

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Лагута Анна Миколаївна

УДК 544.47+544.77+541.182

ДИСЕРТАЦІЯ

**«КІНЕТИКА РЕАКЦІЙ ТРИФЕНІЛМЕТАНОВИХ БАРВНИКІВ З
НУКЛЕОФІЛАМИ В ОРГАНІЗОВАНИХ РОЗЧИНАХ»**

Спеціальність 02.00.04 – «Фізична хімія»

(Хімічні науки)

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

А. М. Лагута

Науковий керівник:

Єльцов С. В.,

кандидат хімічних наук, доцент

Харків – 2019

АНОТАЦІЯ

Лагута А. М. **Кінетика реакцій трифенілметанових барвників з нуклеофілами в організованих розчинах.** – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 «Фізична хімія» (Хімічні науки). – Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України, Харків, 2019.

У дисертаційній роботі розширено та обґрунтовано уявлення про вплив організованих розчинів на основі колоїдних поверхнево-активних речовин (ПАР) різного зарядного типу на швидкість реакцій, а також вплив інертних електролітів на кінетичний міцелярний ефект. Проведено порівняння застосовності кінетичних моделей Пішкевича, Березіна та псевдофазної іонообмінної до опису та пояснення кінетичних міцелярних ефектів.

Для дослідження обрано водні розчини колоїдних поверхнево-активних речовин, котрі утворюють гідрофільні прямі міцели шляхом нековалентної взаємодії молекул/іонів ПАР. Міцелярні розчини являють собою прозорі, оптично ізотропні системи, в яких міцели утворюють у розчиннику власну псевдофазу з відмінними фізико-хімічними характеристиками від основного розчинника, і відносяться до організованих розчинів. Вони викликають особливий інтерес завдяки використанню міцел як ефективного інструменту для регулювання швидкості реакцій.

Існує низка робіт присвячених дослідженню прискорення лужного знебарвлення катіонних трифенілметанових барвників міцелами катіонних ПАР, тоді як присутність аніонних ПАР сильно уповільнює ці реакції. У той же час, аніонні барвники взаємодіють з іоном HO^- набагато повільніше, навіть у міцелах катіонних ПАР. Наприклад, як показали Грюнвальд і Дунсті ще в 1959 році, для діаніона бромфенолового синього реакція у присутності катіонної ПАР протікає настільки повільно, що неможливо визначити константу швидкості. Отже, усі закономірності нуклеофільного приєднання іона HO^- в катіонних міцелах досі

вивчалися з використанням катіонних барвників. Виявилось важливим знайти електрофільний аніонний трифенілметановий барвник, придатний для дослідження швидкості його реакції з лугом у присутності катіонних ПАР. З такою метою у рамках даної роботи досліджено спектральні та кінетичні властивості аніонного барвника нітрофенолового фіолетового.

Вперше встановлено, що моноаніони барвників нітрофенолового фіолетового, бромфенолового синього та бромкрезолового пурпурного вступають у реакцію нуклеофільного приєднання з водою у кислому середовищі. Константа швидкості цих реакцій збільшується при зменшенні значення рН розчину. Наведено механізм та кінетичне рівняння, які пояснюють таку рН-залежність. Нітрофеноловий фіолетовий має оптимальне для проведення кінетичного експерименту значення константи швидкості реакції нуклеофільного приєднання як у кислому, так і у лужному середовищі.

Результати розрахунків констант швидкості реакції між нітрофеноловим фіолетовим та іоном HO^- у розчинах поверхнево-активних речовин впроваджено в навчальний процес кафедри фізичної хімії в рамках курсу «Прогнозування поведінки екосистем та кінетика процесів у розчинах» за спеціальністю 102 – «Хімія», що викладається студентам 4 курсу хімічного факультету Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна за освітнім рівнем бакалавр.

При дослідженні міцелярних ефектів у ролі модельних систем часто використовують водно-органічні системи. Доцільним було дослідити ефект таких систем на константу швидкості взаємодії трифенілметанових барвників з гідроксид іоном із залученням кількісної обробки даних. Встановлено, що вплив полярності на швидкість взаємодії гідроксид іона з іонами трифенілметанових барвників підпорядковується правилам Х'юза–Інгольда. Кількісна оцінка одержаних даних показала, що вплив змішаного розчинника на швидкість реакцій в основному визначається внеском специфічної сольватації. Отже, водно-органічні системи не можуть бути застосованими для моделювання кінетичних міцелярних ефектів.

Відомо, що значення критичної концентрації міцелоутворення ПАР залежить від додавання до розчину деяких компонентів. Тому було досліджено вплив

трифенілметанових барвників на міцелоутворення на основі визначення розміру частинок у розчині методом динамічного розсіювання світла. Встановлено, що утворення міцел зі зв'язаним барвником відбувається при значно меншій концентрації катіонної, аніонної та неіонної ПАР, ніж ККМ у чистій воді.

Для дослідження кінетичного ефекту міцел ПАР: неіонної – Бридж-35, аніонної – натрію додецилсульфат (NaДС), катіонної – цетилтриметиламоній бромід (ЦТАБ) та цвітеріонної – 3-(диметилдодециламоній)-пропансульфонат (ДМДАПС) було використано наступні реакції: метилового фіолетового ($M\Phi^+$), фенолфталеїну ($\Phi\Phi^{2-}$) та нітрофенолового фіолетового ($H\Phi\Phi^{2-}$) з іоном HO^- ; нітрофенолового малинового (HFM^{2-}), малахітового зеленого (MZ^+), брильянтового зеленого (BZ^+), нітрофенолового фіолетового ($H\Phi\Phi^-$) з водою.

Встановлено, що при концентрації неіонної ПАР – Бридж-35 вище ККМ відбувається збільшення спостережуваної константи швидкості реакцій $M\Phi^+$ з HO^- , BZ^+ та MZ^+ з H_2O , зменшення – HFM^{2-} та $H\Phi\Phi^-$ з H_2O та $\Phi\Phi^{2-}$ з HO^- , і відсутній вплив на реакцію $H\Phi\Phi^{2-}$ з HO^- у порівнянні із системою, що не містить ПАР. Для цвітеріонної ПАР – ДМДАПС у передміцелярній області відсутній вплив на швидкість, а в міцелярній області спостерігається прискорення нуклеофільного приєднання до катіонних барвників і сповільнення реакцій з аніонними. Аніонна ПАР сповільнює приєднання HO^- до $M\Phi^+$ та $\Phi\Phi^{2-}$; H_2O до HFM^{2-} , прискорює приєднання H_2O до BZ^+ та MZ^+ , та не впливає на швидкість реакції діаніонів HFM^{2-} та $H\Phi\Phi^{2-}$. Катіонна ПАР прискорює реакції між $M\Phi^+$ з HO^- , BZ^+ та MZ^+ з H_2O , і уповільнює – HFM^{2-} та $H\Phi\Phi^-$ з H_2O ; $H\Phi\Phi^{2-}$ та $\Phi\Phi^{2-}$ з HO^- . Встановлені основні закономірності впливу міцел ПАР на константи швидкості реакції дозволяють прогнозувати вплив міцелярних розчинів на швидкість інших реакцій нуклеофільного приєднання та використовувати їх як середовища для проведення реакції, що відповідає принципам зеленої хімії.

Існує низка моделей, які кількісно описують вплив міцел ПАР на швидкість реакцій. Найчастіше використовуваними поміж них є моделі Пішкевича, Березіна та псевдофазна іонообмінна (ПІО) Бантона та Ромстеда. Модель Пішкевича ґрунтується на уявленнях процесу міцелоутворення відповідно до закону дії мас з

утворенням каталітичної міцели, яка складається з n молекул ПАР та барвника. В основі моделі Березіна лежить псевдофазна модель міцелоутворення, а зв'язування реагентів міцелами вважається розподілом речовини між двома фазами. В основі моделі ПШО також лежить псевдофазна модель міцелоутворення, проте зв'язування барвника міцелами розглядається як асоціація у стехіометричному співвідношенні 1:1, а концентрація гідроксид іона виражається через локальну концентрацію, виходячи зі ступеня нейтралізації міцели. До цього часу не було проведено їх порівняння для різних реакцій і різних зарядних типів міцел ПАР. Тому було поставлено задачу кількісно охарактеризувати вплив прямих міцел різного зарядного типу ПАР на константу швидкості досліджуваних реакцій за моделями Пішкевича, Березіна та ПШО; а також вплив інертних 1,1-валентних електролітів на кінетичний міцелярний ефект за моделлю ПШО.

Показано, що для опису одержаних експериментальних даних та пояснення кінетичних міцелярних ефектів є більш придатними кінетичні моделі, основані на псевдофазній моделі міцелоутворення.

Проведений аналіз дозволив виявити нові аспекти впливу міцелярних розчинів на кінетику реакцій. Вперше запропоновано уявлення про те, що катіонні головні групи міцел ПАР зменшують локальну концентрацію реакційно-здатних міцелярно-зв'язаних іонів HO^- внаслідок їх сильної асоціації; введено термін «відволікаючий ефект». Такий ефект повинен враховуватися при поясненні впливу міцел катіонних ПАР, для процесів за участю іона HO^- .

Обговорення міцелярних ефектів проведено на основі моделі Березіна, крім систем «катіонна ПАР – реакція з іоном HO^- », де було залучено модель ПШО. Для систем, у яких барвник практично не зв'язується міцелами, вплив міцел на константу швидкості реакції відсутній. Для систем Бридж-35 та ДМДАПС для реакцій нуклеофільного приєднання HO^- та H_2O до трифенілметанових барвників, а також NaDC та ЦТАБ для реакцій з H_2O зміна спостережуваної константи швидкості, k_{obs} , відбувається за рахунок $P_{Dye} \gg 1$ та відмінності значень константи швидкості реакції, що перебігає в міцелярній псевдофазі, k_m , і константи швидкості реакції у воді, k_w . Останнє є наслідком низької полярності поверхневого шару міцел

у відповідності до правил Х'юза–Інгольда. Спостережуване суттєве уповільнення реакції $M\Phi^+$ з HO^- у системі NaДС обумовлено $P_{Dye} \gg 1$ та $k_m = 0$, що є наслідком відштовхування HO^- від негативно зарядженої поверхні міцели. Для ЦТАБ та ЦТАОН для реакцій з HO^- зміна k_{obs} є наслідком: зв'язування реагентів міцелами, «відволікаючого ефекту», наявності іонного обміну між протиіонами та HO^- , а також різниці у k_m та k_w за рахунок впливу полярності. Одержані за моделлю Березіна значення коефіцієнта розподілу барвника, P_{Dye} , узгоджуються з концепцією гідрофобності барвників: за зменшенням значення P_{Dye} для неіонних міцел, тобто за відсутності електростатичних взаємодій між барвником та міцелою, барвники розміщуються в наступний ряд: $BZ^+ > \Phi\Phi^{2-} > MZ^+ > M\Phi^+ > H\Phi\Phi^- > H\Phi M^{2-} > H\Phi\Phi^{2-}$ (не зв'язується міцелами), який збігається з рядом барвників, розташованих у порядку зменшення гідрофобності.

Відомо, що інертні електроліти можуть впливати на кінетичний міцелярний ефект. Конкурентне зв'язування іонними міцелами протиіонів впливає на значення рН шару Штерна, особливо при використанні буферного розчину завдяки різному розподілу кислотних та основних компонентів буферної системи між водною та міцелярною фазами. Саме тому дослідженню впливу інертних електролітів на міцелярні кінетичні ефекти приділяється особлива увага. Було досліджено вплив ряду інертних електролітів на константу швидкості реакцій катіонного ($M\Phi^+$) та аніонних ($\Phi\Phi^{2-}$ та $H\Phi\Phi^{2-}$) барвників з гідроксид іоном.

За зменшенням каталітичного ефекту катіонних міцел на реакцію $M\Phi^+$ з HO^- , солі розташовуються в ряд: $NaF < NaAc < NaCl < NaBr < NaNO_3 < NaN_3 < NaBnz < NaSal$. Розраховано за моделлю ПІО значення констант іонного обміну: $K_{Ac^-}^{HO^-} = 2,1$, $K_{Cl^-}^{HO^-} = 4,1$, $K_{Br^-}^{HO^-} = 15$, $K_{NO_3^-}^{HO^-} = 16$, $K_{N_3^-}^{HO^-} = 18$, $K_{Bnz^-}^{HO^-} = 23$, $K_{Sal^-}^{HO^-} = 48$, для міцел цетилтриметиламонію. При цьому іони Br^- , Sal^- , Bnz^- та N_3^- зменшують ступінь зв'язування аніонних барвників міцелами ЦТАБ та ДМДАПС за рахунок зменшення поверхневого потенціалу міцели, що приводить до інгібування кінетичного міцелярного ефекту.

Ключові слова: трифенілметановий барвник, поверхнево-активна речовина, константа швидкості реакції, міцела, спектр світлопоглинання, ефект середовища, модель Пішкевича, модель Березіна, псевдофазна іонообмінна модель.

ABSTRACT

Anna M. Laguta. **Kinetics of reactions of triphenylmethane dyes with nucleophiles in organized solutions.** – Qualification scientific paper, manuscript.

The thesis for a Candidate degree in Chemistry: Speciality 02.00.04 – Physical chemistry (Chemistry). – V. N. Karazin Kharkiv National University, the Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkiv, 2019.

The thesis is devoted to the determination of peculiarities of the effect of organized solutions based on colloidal surfactants of various charge type on the reaction rate. The influence of inert electrolytes on kinetic micellar effects was also studied. A comparison of Piszkiwicz, Berezin, pseudophase ion-exchange (PIE) kinetic models was carried out.

Aqueous solutions of colloidal surfactants, which form hydrophilic micelles by the non-covalent association of surfactant molecules/ions, were used for investigation. The micellar solutions are optically isotropic and belong to organized solutions. The micelles form a pseudophase: their physicochemical properties are different from the water phase. Micelles are used as an effective tool for controlling the reaction rate.

The reports by different authors are mainly devoted to the study of the accelerated alkaline fading of cationic triphenylmethane dyes in micelles of cationic surfactants, whereas the presence of anionic surfactants strongly decelerates this reaction. At the same time, anionic dyes interact with hydroxide ion much more slowly even in cationic surfactant micelles. For instance, as shown by Grunwald and Duynstee as early as in 1959, for a sulfonephthalein dye bromophenol blue anion the reaction occurs so slowly that it is impossible to determine the rate constant. Hence, all the regularities of the nucleophilic attack of the hydroxide ion in cationic micelles were until now studied using cationic dyes. Therefore, it seems to be significant to find an anionic triphenylmethane dye, electrophilic enough to examine the rate of its reaction with alkali in the presence of cationic surfactants. Anionic triphenylmethane dye nitrophenol violet has been studied in this thesis.

It was established for the first time that monoanions of dyes: nitrophenol violet, bromophenol blue, and bromocresol purple, interact with water in acidic medium, and the

rate constant of these reactions increases with decreasing pH value of the solution. The mechanism and kinetic equation describing such pH dependence are presented. Nitrophenol violet has been proposed to use for study of kinetic and micellar effects in solutions.

The data on rate constants of the reaction between nitrophenol violet and HO^- ion in surfactant solutions was introduced into educational process in the Department of Physical Chemistry within the course of «Prediction of ecosystem behavior and kinetics of processes in solutions», which is delivered for students of chemical department at School of Chemistry in V. N. Karazin Kharkiv National University.

Water-organic systems are often used as model systems for the study of micellar effects. The effect of such systems on the rate constant of the reaction of triphenylmethane dyes with hydroxide ion was investigated by involving quantitative treatment.

It was established that the effect of polarity on the reaction rate of triphenylmethane dyes with hydroxide ion obeys the Hughes–Ingold rule. Quantitative treatment of obtained results showed that the effect of water-organic solvents on the reaction rate is mainly determined by the contribution of specific solvation. Consequently, water-organic systems can not be used as model systems for the study of kinetic micellar effects.

It is known that the value of the critical micelle concentration, CMC, depends on the addition of some components to the solution. Therefore, the influence of triphenylmethane dyes on micelle formation was investigated, basing on the particles size in solution by the dynamic light scattering method. It was established that micelle formation occurs at a significantly lower concentration of cationic, anionic, and nonionic surfactants, than the CCM value in pure water.

The reactions of methyl violet (MV^+), phenolphthalein (PP^{2-}), and nitrophenol violet (NPV^{2-}) with HO^- ion; nitrophenol crimson (NPG^{2-}), malachite green (MG^+), brilliant green (BG^+), nitrophenol violet (NPV^-) with H_2O were used to study the kinetic micellar effect of nonionic surfactant Brij-35, anionic surfactant sodium dodecylsulfate (SDS), cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), and zwitterionic surfactant 3-(dimethyldodecylammonio)-propanesulfonate (DMDAPS).

It is established that the nonionic, zwitterionic, and cationic micelles increase the observed rate constant of the reaction of cationic dyes with HO^- ion and H_2O , and decrease the reaction of anionic dyes with H_2O and HO^- ion, compared with the surfactant-free system. The micelles of Brij-35 have no effect on the reaction of nitrophenol violet dianion. Cationic micelles strongly accelerate the reaction between cationic dyes and HO^- ion. Anionic micelles decelerate the addition of HO^- ion to cationic and anionic dyes, and H_2O to anionic dyes; and accelerate the addition of H_2O to cationic dyes, and have not affected the reactions of dianions of nitrophenol violet and nitrophenol crimson. The established micellar effect on the reaction rate can predict the influence of micellar solutions on the rate of other nucleophilic addition reactions. This allows use them as a reaction medium in accordance with the principles of green chemistry.

There are many models that quantitatively describe the effect of micellar surfactant on the reaction rate. The most commonly used models are Piszkiwicz, Berezin, and pseudophase ion-exchange (PIE) ones.

The Piszkiwicz model includes the concept of a “catalytic micelle” and is based on the mass action model of micelles formation. The Berezin model is based on the pseudophase model of micellization, and the reagents binding by micelles is considered in terms of partition of the reagents between water phase and micellar pseudophase. PIE model is also based on the pseudophase model of micellization, however, the dye binding by micelles is considered as an association process with 1:1 stoichiometry, and the concentration of hydroxide ion is expressed through the local concentration, which is derived from the degree of neutralization of micelle. However, their general applicability to different “surfactant + substrate” systems is still unclear. The publications where different models are compared using the same experimental data are few in number. Therefore, it is desirable to examine the validity and limitations of these models processing kinetic data in different surfactant systems.

It was shown that the kinetic model based on the pseudophase model of micellization is most appropriate for the description of the obtained kinetic data and explanation of kinetic micellar effects.

A decrease in the local concentration of reactive HO^- ions bound by cationic micelles was established; «revulsive effect» due to their electrostatic association with the cationic head groups is proposed as a possible explanation. This effect should be taken into account to explain the effect of cationic surfactants micelles for processes involving HO^- ion.

The discussion of the micellar effects was carried out based on the Berezin model, except the systems "cationic surfactant – reaction with HO^- ion", where the PIE model was involved. For systems, in which the dye is almost not bonded by micelles, the micellar effect on the reaction rate constant is not observed. The change in the observed rate constant, k_{obs} , occurs due to the difference in the values of the rate constant of reaction in the micellar pseudophase, k_m , and the rate constants of reaction in water, k_w , for the reactions of nucleophilic addition of HO^- and H_2O in Brij-35 and DMDAPS systems, and for reactions with H_2O in SDS and CTAB systems. The differences in k_m , and k_w values are caused the low polarity of the micellar pseudophase in accordance with the Hughes–Ingold rules. Observed deceleration of the reaction of MV^+ with HO^- in SDS is due to $P_{Dye} \gg 1$ and $k_m = 0$, which is the result of repulsion of HO^- from the anionic surface of the micelle.

For CTAB and CTAOH systems, for reactions with HO^- , the change of k_{obs} value is a consequence of the reagents binding by micelles, the "revulsive effect", the ion exchange between counterions and HO^- , and the difference in k_m and k_w values caused by the effect of polarity.

The values of the partition coefficient of the dye, P_{Dye} , obtained according to the Berezin model, are consistent with the concept of dyes hydrophobicity. The dyes are arranged in the order of descending P_{Dye} value for non-ionic micelles: $\text{BG}^+ > \text{PP}^{2-} > \text{MG}^{2-} > \text{MV}^{2-} > \text{NPV}^- > \text{NPG}^{2-} > \text{NPV}^{2-}$ (is not bound by micelles), which coincides with the order of decreasing hydrophobicity.

It is known that inert electrolytes can affect the kinetic micellar effect. In practice, buffer solutions are often used. The competitive binding of buffer ions by ionic micelles affects the pH value of the Stern layer due to the different distribution of the acid and base components of the buffer system between the aqueous and the micellar phases. The study

of the inert electrolytes' influence on the micellar kinetic effects has a special attention. The inert electrolytes' influence on the rate constant of reaction PP^{2-} , NPV^{2-} , and MV^+ with hydroxide ion has been investigated.

The salts are arranged in order by reducing the catalytic effect of cationic micelles on the reaction of MV^+ with HO^- : $NaF < NaAc < NaCl < NaBr < NaNO_3 < NaN_3 < NaBnz < NaSal$. The obtained values of the ion-exchange constants according to the PIE model equal to $K_{F^-}^{HO^-} = 1.0$, $K_{Ac^-}^{HO^-} = 2.1$, $K_{Cl^-}^{HO^-} = 4.1$, $K_{Br^-}^{HO^-} = 15$, $K_{NO_3^-}^{HO^-} = 16$, $K_{N_3^-}^{HO^-} = 18$, $K_{Bnz^-}^{HO^-} = 23$, $K_{Sal^-}^{HO^-} = 48$ for cationic micelles. It is shown that Br^- , Bnz^- , N_3^- , and Sal^- anions can change the concentration of the bounded anionic dyes by micelles, which leads to inhibition of the kinetic micellar effect. The effect of ion-exchange on the kinetic micellar effect is due to the change in the local concentration of the HO^- ion in the micellar pseudophase.

Key words: triphenylmethane dye, surfactant, reaction rate constant, micelle, light absorption spectrum, medium effect, Piskiewicz model, Berezin model, pseudophase ion-exchange model.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ***Наукові праці у наукових фахових виданнях України:***

1. Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В. Мицеллярные эффекты в кинетике реакции взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом. (2) Влияние катионного и цвитерионного ПАВ. *Вісник Харківського національного університету, Серія: "Хімія"* **2013**, 22 (45), 127–135.
Здобувачкою виконано експеримент, аналіз результатів, написання та оформлення статті, сумісно зі співавтором сформульовані підсумки.
2. Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В. Мицеллярные и солевые эффекты в кинетике реакции взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом. *Вісник Харківського національного університету, Серія: "Хімія"* **2014**, 24 (47), 19–30.
Здобувачкою виконано експеримент, оформлення статті, інтерпретовано результати, сумісно зі співавтором сформульовані підсумки.
3. Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В. Влияние растворителя на кинетику нуклеофильного присоединения гидроксид иона к трифенилметановым красителям. *Вісник Харківського національного університету, Серія: "Хімія"* **2016**, 26 (49), 45–57.
Здобувачкою виконано експеримент та обробку даних, написано текст статті, сумісно зі співавтором сформульовано висновки.
4. Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В. Мицеллярные эффекты в кинетике реакции взаимодействия малахитового зеленого и бриллиантового зеленого с водой. *Вісник Харківського національного університету, Серія: "Хімія"* **2017** 28 (51), 96–103.
Здобувачкою виконано експеримент та обробку даних за моделлю Пішкевича, написано текст статті, разом зі співавтором сформульовано висновки.
5. A. N. Laguta; S. V. Eltsov; Mchedlov-Petrosyan, N. O. Quantitative analysis of micellar effect on the reaction rate of alkaline fading of phenolphthalein. *Вісник Харківського національного університету, Серія: "Хімія"* **2018**, 30 (53), 18–26.

Здобувачкою виконано експеримент, обробку даних за моделями Пішкевича, Березіна та псевдофазною іонообмінною, написано текст статті, разом зі співавторами сформульовано висновки.

Наукові праці у зарубіжних наукових фахових виданнях:

6. Mchedlov-Petrosyan, N. O.; Laguta, A. N.; Shekhovtsov, S. V.; Eltsov, S. V.; Cheipesh, T. A.; Omelchenko, I. V.; Shishkin, O. V. 3, 3'-Dinitrophenolsulphonophthalein: an acid–base indicator dye with unusual properties. *Col. Techn.* **2017**, *133* (2), 135–144. (видання входить до міжнародних баз Scopus та Web of Science)

Здобувачкою виконано експеримент щодо дослідження кінетики реакції нуклеофільного приєднання до динітрофенолсульфоталеїну, його кислотно-основних рівноваг у водному розчині та спектральних характеристик; обробку експериментальних даних, разом зі співавторами сформульовані задачі та підсумки дослідження, інтерпретовані результати.

7. Laguta, A. N.; Eltsov, S. V.; Mchedlov-Petrosyan, N. O. Kinetics of alkaline fading of methyl violet in micellar solutions of surfactants: Comparing Piszkievicz's, Berezin's, and pseudophase ion-exchange models. *Int. J. Chem. Kin.* **2019**, *51* (2), 83–94. (видання входить до міжнародних баз Scopus та Web of Science)

Здобувачкою виконано експеримент, кількісну обробку даних; здобувачка брала участь у написанні тексту статті та обговоренні результатів.

8. Laguta, A. N.; Eltsov, S. V.; Mchedlov-Petrosyan, N. O. Micellar rate effects on the kinetics of nitrophenol violet anion reaction with HO^- ion: Comparing Piszkievicz's, Berezin's, and Pseudophase Ion-Exchange models. *J. Mol. Liq.* **2019**, *277*, 70–77. (видання входить до міжнародної бази Scopus)

Здобувачкою виконано експеримент, кількісну обробку даних за кінетичними міцелярними моделями; взято участь у написанні тексту статті та обговоренні результатів.

Наукові праці апробаційного характеру (тези доповідей на наукових конференціях) за темою дисертації:

9. Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В. Влияние поверхностно-активных веществ на скорость взаимодействия ФФ с гидроксид ионом. Хімічні Каразінські читання – 2013 (ХКЧ'2013): V Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів: Тези доповідей, 22–25 квітня 2013 року, ХНУ імені В. Н. Каразіна, Харків, **2013**, с. 256–257.
Здобувачкою одержано експериментальні дані; написано текст тез; сформульовано мету, задачі, основну частину і висновки.
10. Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В.; Золотухин, Ю. А. Влияние среды на кинетику реакции взаимодействия кристаллического фиолетового с азид ионом. Хімічні Каразінські читання – 2014 (ХКЧ'2014): VI Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів: Тези доповідей, 22–24 квітня 2014 року, ХНУ імені В. Н. Каразіна, Харків, **2014**, с. 252.
Здобувачкою одержано експериментальні дані; проведено аналіз результатів; сформульовано зміст тези доповіді.
11. Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В. Мицеллярные и солевые эффекты в кинетике взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом. XIX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних вчених: Тези доповідей, 7–11 вересня 2014 року, ОНУ імені І.І. Мечникова, Одеса, **2014**, с. 135.
Здобувачкою одержано експериментальні дані; проведено аналіз результатів; написано текст тез.
12. Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В. Влияние мицелл ПАВ на кинетику реакции динитрофенолсульфопфталеина с гидроксид ионом. Хімічні Каразінські читання – 2015 (ХКЧ'2015): VII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів: Тези доповідей, 20–22 квітня 2015 року, ХНУ імені В. Н. Каразіна, Харків, **2015**, с. 156.
Здобувачкою одержано експериментальні дані; сформульовано мету, задачі, основну частину і висновки; написано текст тез.

13. Лагута, А. Н. Влияние среды на кинетику реакции взаимодействия трифенилметановых красителей с гидроксид ионом. XIII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії з міжнародною участю: Тези доповідей, 19–21 травня 2015 року, ДНУ імені Олеся Гончара, Дніпропетровськ, **2015**, с. 5.

14. Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В. Солевые эффекты в кинетике взаимодействия динитрофенолсульфоталеина с гидроксид ионом в мицеллярных растворах ПАВ. Сучасні проблеми хімії: Шістнадцята Міжнародна конференція студентів та аспірантів: Тези доповідей, 20–22 травня 2015 року, КНУ імені Тараса Шевченка, Київ, **2015**, с. 90.

Здобувачкою одержано експериментальні дані; написано текст тез; сформульовано мету, задачі, основну частину і висновки.

15. Лагута, А. М.; Ельцов, С. В.; Шеховцов, С. В. Спектральні характеристики, кислотно-основні рівноваги та кінетика знебарвлення динитрофенолсульфоталеїну Львівські хімічні читання – 2015: XV Наукова конференція: Тези доповідей, 24–27 травня 2015 року, ЛНУ імені Івана Франка, Львів, **2015**, с. 161.

Здобувачкою досліджено спектральні характеристики, кислотно-основні рівноваги та кінетику знебарвлення динитрофенолсульфоталеїну; написано текст тез; сформульовано мету, задачі, основну частину і висновки.

16. Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В. Мицеллярные эффекты в кинетике реакций взаимодействия дианионов фенолфталеина и динитрофенолсульфоталеина с гидроксид ионом. ПАВ–2015: III Всероссийский симпозиум (с международным участием) по поверхностно-активным веществам: Тези доповідей, 29 июня – 1 июля 2015 года, Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, **2015**, с. 208–209.

Здобувачкою одержано експериментальні дані; проведено аналіз результатів; написано текст тез; сформульовано мету, задачі, основну частину і висновки.

17. Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В. Влияние растворителя на кинетику нуклеофильного присоединения гидроксид иона к трифенилметановым

красителям. Хімічні Каразінські читання – 2016 (ХКЧ'2016): VIII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів: Тези доповідей, 18–20 квітня 2016 року, ХНУ імені В. Н. Каразіна, Харків, **2016**, с. 170.

Здобувачкою одержано експериментальні дані; проведено аналіз результатів; написано текст тез.

18. Лагута, А. М.; Ельцов, С. В. Мицеллярные эффекты в кинетике реакции нуклеофильного присоединения воды к малахитовому зеленому. XII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії: Тези доповідей, 11–13 травня 2016 року, НТК «Інститут монокристалів», Харків, **2016**, с. 46.

Здобувачкою одержано експериментальні дані; написано текст тез; сформульовано мету, задачі, основну частину і висновки.

19. Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В. Влияние мицелл ПАВ на скорость нуклеофильного присоединения воды к ди- и тетранитрофенолсульфоталеину. Сучасні проблеми хімії: Сімнадцята Міжнародна конференція студентів та аспірантів: Тези доповідей, 18–20 травня 2016 року, КНУ імені Тараса Шевченка, Київ, **2016**, с. 135.

Здобувачкою одержано експериментальні дані; проведено аналіз результатів; написано текст тез; сформульовано мету, задачі, основну частину і висновки.

20. Васильева, О. С.; Парецкая, М. Ю.; Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В. Кинетика щелочного обесцвечивания метилового фиолетового в мицеллярных растворах ПАВ. Хімічні Каразінські читання – 2017 (ХКЧ'2017): IX Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів: Тези доповідей, 18–20 квітня 2017 року, ХНУ імені В. Н. Каразіна, Харків, **2017**, с. 143.

Здобувачкою проведено аналіз одержаних результатів; написано текст тез; сформульовано мету, задачі, основну частину і висновки.

21. Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В.; Шеховцов, С. В. Нитрофеноловый фиолетовый: синтез и исследование кинетики присоединения гидроксид иона в мицеллярных средах. VII Молодежная конференция ИОХ РАН: Тези

доповідей, 17–28 мая 2017 року, Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского, Москва, **2017**, с. 119.

Здобувачкою досліджено кінетику знебарвлення нітрофенолового фіолетового; написано текст тез.

22. Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В. Micellar effects in kinetics of alkaline fading of methyl violet. Київ–Тулуза ІСКТ–9: ІХ Міжнародна конференція з хімії Київ–Тулуза: Тези доповідей, 4–9 червня 2017 року, КНУ імені Тараса Шевченка, Київ, **2017**, с. 77.

Здобувачкою одержано експериментальні дані; написано текст тез; сформульовано мету, задачі, основну частину і висновки.

23. Калмыкова, А. В.; Лагута, А. Н. Ионный обмен в кинетике взаимодействия метилового фиолетового с гидроксид ионом в мицеллах катионных ПАВ. Хімічні Каразінські читання – 2018 (ХКЧ'2018): Х Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів: Тези доповідей, 23–25 квітня 2018 року, ХНУ імені В. Н. Каразіна, Харків, **2018**, с. 172.

Здобувачкою проведено аналіз одержаних результатів; написано текст тез; сформульовано мету, задачі, основну частину і висновки.

24. Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В. Влияние добавок NaBr на скорость реакции метилового фиолетового с гидроксид ионом в мицеллярных растворах ЦТАБ. Сучасні проблеми хімії: Дев'ятнадцята Міжнародна конференція студентів та аспірантів: Тези доповідей, 22–24 травня 2018 року, КНУ імені Тараса Шевченка, Київ, **2018**, с.123.

Здобувачкою одержано експериментальні дані; проведено аналіз результатів; написано текст тез; сформульовано мету, задачі, основну частину і висновки.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ.....	22
ВСТУП	26
РОЗДІЛ 1 ОРГАНІЗОВАНІ РОЗЧИНИ НА ОСНОВІ КОЛОЇДНИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН (літературний огляд).....	32
1.1. Загальна характеристика розчинів та міцел ПАР.....	32
1.1.1. Поверхнево-активні речовини.....	32
1.1.2. Міцелоутворення у водному середовищі.....	33
1.1.3. Будова та фізико-хімічні властивості прямих міцел ПАР.....	37
1.2. Солюбілізація.....	39
1.2.1. Вплив середовища на спектри поглинання барвників.....	41
1.3. Вплив міцел ПАР на швидкість реакцій.....	42
1.3.1. Ефект середовища.....	43
1.3.2. Ефект концентрування.....	47
1.4. Кінетичні моделі.....	47
1.4.1. Модель Пішкевича.....	48
1.4.2. Псевдофазна модель Менгера та Портного.....	51
1.4.3. Модель Березіна.....	54
1.4.4. Псевдофазна іонообмінна модель Бантона та Ромстеда.....	58
Висновки до розділу 1.....	63
РОЗДІЛ 2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	65
2.1. Реактиви.....	65
2.2. Обладнання та прилади.....	67
2.3. Посуд.....	68
2.4. Приготування розчинів та методика вимірювань.....	68
2.5. Виведення основних розрахункових співвідношень для обробки результатів.....	70
2.5.1. Виведення формул для розрахунку констант швидкості.....	70
2.5.1.1. Виведення формул для розрахунку констант швидкості для	

	19
кінетично необоротних реакцій.....	72
2.5.1.2. Виведення формул для розрахунку констант швидкості для кінетично оборотних реакцій.....	73
2.5.2. Визначення константи дисоціації HFF^-	75
Висновки до розділу 2.....	75
РОЗДІЛ 3 СПЕКТРАЛЬНІ, КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ТА КІНЕТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ HFF. ВЗАЄМОДІЯ ТРИФЕНІЛМЕТАНОВИХ БАРВНИКІВ ІЗ НУКЛЕОФІЛАМИ У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ.....	76
3.1. Спектральні, кислотно-основні та кінетичні характеристики динітрофенолсульфогфталейну.....	76
3.1.1. Властивості нітрофенолового фіолетового у органічних розчинниках.....	76
3.1.2. Поведінка нітрофенолового фіолетового у водному розчині.....	77
3.1.3. Кінетика HFF у воді в лужному середовищі.....	82
3.1.4. Кінетика HFF у воді в кислому середовищі.....	86
3.2. Взаємодія трифенілметанових барвників з нуклеофілами.....	91
3.2.1. Взаємодія FK^{2-} , MF^+ , KF^+ , HFM^{2-} та FF^{2-} з гідроксид іоном.....	94
3.2.2. Взаємодія MЗ^+ , БЗ^+ та HFM^{2-} з водою.....	97
3.3. Гідрофобність барвників.....	100
Висновки до розділу 3.....	102
РОЗДІЛ 4 ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СЕРЕДОВИЩА НА КІНЕТИКУ РЕАКЦІЙ ТРИФЕНІЛМЕТАНОВИХ БАРВНИКІВ З ГІДРОКСИД ІОНОМ.....	103
4.1. Вплив складу водно-органічних систем на швидкість нуклеофільного приєднання гідроксид іона до іонів деяких трифенілметанових барвників.....	103
4.1.1. Кількісна оцінка впливу складу водно-органічних систем на швидкість реакції приєднання іона HO^- до трифенілметанових барвників на основі рівняння Скетчарда.....	106
4.1.2. Кількісна оцінка впливу складу водно-органічних систем на швидкість реакції приєднання іона HO^- до трифенілметанових барвників на основі кореляційних рівнянь.....	107

4.1.2.1. Кількісна оцінка впливу складу водно-органічних систем на швидкість реакції приєднання іона HO^- до аніонних барвників.....	109
4.1.2.2. Кількісна оцінка впливу складу водно-органічних систем на швидкість реакції приєднання іона HO^- до катіонних барвників.....	113
Висновки до розділу 4.....	115
РОЗДІЛ 5 ВПЛИВ РОЗЧИНІВ ПАР РІЗНОГО ЗАРЯДНОГО ТИПУ НА КОНСТАНТУ ШВИДКОСТІ РЕАКЦІЙ ДЕЯКИХ ТРИФЕНІЛМЕТАНОВИХ БАРВНИКІВ З НУКЛЕОФІЛАМИ.....	117
5.1. Вплив розчинів ПАР різного зарядного типу на спектри поглинання іонів деяких трифенілметанових барвників.....	117
5.2. Вплив розчинів ПАР різного зарядного типу на константи швидкості реакцій трифенілметанових барвників з нуклеофілами (HO^- та H_2O).....	130
5.3. Вплив ПАР із різною довжиною вуглеводневого радикалу на константу швидкості нуклеофільного приєднання HO^- до МФ.....	136
5.4. Теоретичне обґрунтування впливу міцел ПАР на константу швидкості реакції.....	140
5.5. Міцелоутворення ПАР у присутності у розчині іонів трифенілметанових барвників.....	146
Висновки до розділу 5.....	150
РОЗДІЛ 6 ВПЛИВ ІНЕРТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ НА МІЦЕЛЯРНІ КІНЕТИЧНІ ЕФЕКТИ ДЛЯ РЕАКЦІЙ АНІОННИХ БАРВНИКІВ ФФ ТА НФФ З ГІДРОКСИД ІОНОМ.....	152
6.1. Вплив інертних солей на константу швидкості реакції у розчинах неіонної та аніонної ПАР.....	153
6.2. Вплив 0,01 М інертних солей на константу швидкості реакції у розчинах катіонної та цвітеріонної ПАР.....	155
6.3. Вплив 0,40 М інертних солей на константу швидкості реакції у розчинах катіонної та цвітеріонної ПАР.....	159
6.4. Вплив NaBr , NaN_3 , NaBnz та NaSal на ζ -потенціал міцел ЦТАБ та ДМДАПС.....	162

	21
Висновки до розділу 6.....	164
РОЗДІЛ 7 КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ КІНЕТИЧНИХ МІЦЕЛЯРНИХ ЕФЕКТІВ.....	166
7.1. Кількісний аналіз відповідно до моделі Пішкевича.....	166
7.2. Кількісний аналіз за моделлю Березіна.....	169
7.3. Кількісний аналіз за псевдофазною іонообмінною моделлю.....	175
7.4. Кількісна оцінка впливу інертних електролітів на кінетичний міцелярний ефект: визначення констант іонного обміну за моделлю ПЮ.....	183
7.5. Порівняння моделей Пішкевича, Березіна та ПЮ. Обґрунтування впливу міцел на швидкість реакцій на основі кількісного аналізу експериментальних даних.....	189
Висновки до розділу 7.....	195
ВИСНОВКИ.....	197
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	199
ДОДАТКИ.....	222
Додаток А.....	222
Додаток Б.....	229
Додаток В.....	232
Додаток Д.....	238

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

БЗ	– брильянтовий зелений;
Бридж-35	– поліоксіетиленлауриловий ефір;
ДБУ	– 1,8-дізабицикло[5.4.0]ундец-7-ен;
ДМДАПС	– 3-(диметилдодециламоній)-пропансульфонат;
ДМСО	– диметилсульфоксид
ДНФСФ	– динітрофенолсульфоталеїн;
ДРС	– динамічне розсіювання світла;
I	– іонна сила розчину, інтенсивність світла, яке пройшло через розчин;
I_0	– інтенсивність падаючого світла;
ККМ	– критична концентрація міцелоутворення;
КФ	– кристалічний фіолетовий;
М	– моль/л;
МЗ	– малахітовий зелений;
МФ	– метиловий фіолетовий;
ПАР	– поверхнево-активна речовина;
ПО	– псевдофазний іонний обмін;
ТНФСФ	– тетранітрофенолсульфоталеїн;
ФК	– фуксин кислий;
ФФ	– фенолфалеїн;
ЦТАБ	– цетилтриметиламоній бромід;
ЦТАОН	– цетилтриметиламоній гідроксид;
ЯМР	– ядерний магнітний резонанс;
α	– ступінь іонізації іонних груп ПАР; емпіричний параметр, що описує льюїсову кислотність розчинника як акцептора електронної пари;
β	– частка іонів, зв'язаних із міцелами ($\beta = 1 - \alpha$); емпіричний параметр, що враховує льюїсову основність розчинника як донора електронної пари;
γ	– коефіцієнт активності переносу;
δ	– поправочний коефіцієнт, що дорівнює 0 для аліфатичних розчинників,

0,5 для аліфатичних розчинників, що містять кілька атомів Хлору, і 1 для ароматичних розчинників;

- δ_H^2 – квадрат параметра розчинності Гільдебранда;
- ε – відносна діелектрична проникність розчинника;
- ε_0 – діелектрична проникність вакууму;
- ε_λ – коефіцієнт молярного поглинання;
- λ – довжина хвилі;
- λ_{\max} – довжина хвилі, що відповідає максимуму світлопоглинання барвника;
- μ – дипольний момент молекули;
- π^* – емпіричний параметр, що характеризує полярність і поляризованість розчинника;
- φ – мольна частка;
- Ψ – електричний потенціал міцели;
- A – світлопоглинання; константа теорії сильних електролітів Дебая–Гюккеля;
- A_t – світлопоглинання в момент часу t ;
- A_0 – світлопоглинання розчину до початку реакції;
- A_∞ – світлопоглинання рівноважного розчину;
- АС – активований комплекс;
- a – активність; коефіцієнт, що показує внесок відповідної властивості; відстань найближчого зближення іонів;
- B – константа теорії сильних електролітів Дебая–Гюккеля;
- b – коефіцієнт, що показує внесок відповідної властивості;
- C – концентрація міцелізованої ПАР, яка дорівнює концентрації ПАР, зменшеної на значення ККМ;
- c – молярна концентрація;
- D – поверхнево-активна речовина;
- Дуе – барвник;
- d – коефіцієнт, що показує внесок відповідної властивості;

$[D_n]$	– концентрація міцел;
$E_T(30)$	– емпіричний параметр полярності розчинника Райхардта;
e	– заряд електрона; коефіцієнт, що характеризує внесок $E_T(30)$ у величину константи швидкості;
F	– постійна Фарадея;
f	– коефіцієнт активності;
ΔG_m^0	– стандартна енергія міцелоутворення;
$\Delta_{\text{hyd}}G$	– енергія гідратації;
ΔG^*	– параметр гідратації;
H_0	– функція кислотності (Гаммет);
H_R	– функція кислотності, одержана з рівноваги іонів арилкарбонію (Дено);
ΔH_m^0	– ентальпія міцелоутворення;
h	– коефіцієнт, що показує внесок відповідної властивості;
K	– константа зв'язування;
K_{ass}	– константа асоціації субстрату з міцелами;
K_D	– константа дисоціації каталітичної міцели на субстрат і n мономерів ПАР;
K_X^Y	– константа іонного обміну між Y та X ;
k	– константа швидкості реакції;
k_B	– константа Больцмана;
k_m	– константа швидкості реакції, що перебігає в каталітичній міцелі;
k_{obs}	– константа швидкості, що спостерігається експериментально;
k_w	– константа швидкості реакції у відсутності ПАР у розчині;
k'	– константа швидкості псевдопершого порядку;
l	– товщина поглинаючого шару;
m	– індекс, що відноситься до міцелярної псевдофази;
m_Y	– мольне відношення;
NaДС	– натрію додецилсульфат;

Nu	– нуклеофіл;
n	– кількість мономерів ПАР, що утворюють каталітичну міцелу, $D_n S$;
n'	– деяка додаткова кількість мономерів ПАР, приєднання якої до каталітичної міцели приводить до її інактивування;
P	– коефіцієнт розподілу;
PdI	– індекс полідисперсності;
pH	– показник активності іонів водню;
P_{ow}	– коефіцієнт розподілу між 1-октанолом та водою;
pK_a	– показник константи дисоціації,
R	– універсальна газова постійна;
R^\ddagger	– радіус активованого комплексу;
R^2	– коефіцієнт детермінації;
S	– субстрат;
ΔS_m^0	– ентропія міцелоутворення;
s	– коефіцієнт, що показує внесок відповідної властивості;
T	– абсолютна температура, К;
t	– час; температура, °С;
V	– молярний об'єм ПАР;
V_m	– молярний об'єм шару Штерна міцел ЦТАБ;
v	– швидкість хімічної реакції;
w	– індекс, що відноситься до водної фази;
z	– заряд частинки;
Z -середнє	– середній діаметр частинок у розчині, одержаний обробкою результатів ДРС методом аналізу кумулянтів;
$[\]$	– молярність у перерахунку на загальний об'єм розчину;
$[X]_w, [X]_m$	– концентрації у водній та міцелярній фазах, віднесені до об'єму відповідної фази;
$[X_w], [X_m]$	– концентрації у водній та міцелярній фазах, віднесені до об'єму розчину.

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Організовані розчини являють собою прозорі, оптично ізотропні системи, в яких супрамолекулярні агрегати утворюють у розчиннику власну псевдофазу з фізико-хімічними характеристиками відмінними від основного розчинника. Одним із типів таких систем є розчини гідрофільних прямих міцел колоїдних поверхнево-активних речовин (ПАР). На даний час є багато інформації про принципи формування міцел ПАР, одержано значний обсяг даних щодо їх структури та фізико-хімічних властивостей; це дозволяє підійти до дослідження впливу міцел ПАР на швидкість реакцій більш обґрунтовано.

Кінетичні міцелярні ефекти – зміна констант швидкості реакцій під дією міцел ПАР – викликають особливий інтерес не тільки завдяки використанню міцел як ефективного інструменту для регулювання швидкості реакцій, але і з точки зору застосування при вивченні структури і динаміки нанодисперсних агрегатів у розчинах, а також виявлення факторів, які впливають на швидкість і механізм різних хімічних реакцій. Кінетичні міцелярні ефекти обумовлені зв'язуванням реагентів міцелами, тобто міцели при цьому виступають нанореакторами. Вплив міцел на швидкість бімолекулярних реакцій у розчинах визначається концентрацією обох реагентів у міцелярній псевдофазі, а також властивостями їх мікрооточення.

Відомо, що додавання інертних електролітів може впливати на кінетичний міцелярний ефект. Конкурентне зв'язування іонними міцелами протиіонів впливає на значення рН шару Штерна, особливо при використанні буферного розчину завдяки різному розподілу кислотних та основних компонентів буферної системи між водною та міцелярною фазами. Саме тому дослідженню впливу інертних електролітів на кінетичні міцелярні ефекти привертається особлива увага.

У ролі універсальних зондів для дослідження властивостей організованих розчинів та закономірностей їх впливу на рівновагу та кінетику хімічних реакцій широко застосовуються барвники трифенілметанового ряду. Найбільша кількість робіт присвячена дослідженню кінетики лужного знебарвлення катіонних трифенілметанових барвників у організованих розчинах, тому актуальним є пошук

аніонних трифенілметанових барвників зі зручним для проведення кінетичного експерименту значенням константи швидкості реакції нуклеофільного приєднання. Також, для одержання більш повного уявлення щодо впливу міцел необхідно досліджувати реакції за участю різних нуклеофілів, у тому числі води.

Існує низка моделей, кількісно описуючих вплив міцел ПАР на швидкість реакцій, проте жодна з них не є загально визнаною. Найчастіше використовуваними є моделі Пішкевича, Березіна та псевдофазна іонообмінна. До цього часу не було проведено їх порівняння для різних реакцій і різних зарядних типів міцел ПАР. Тому актуальною є перевірка їх застосовності для таких систем.

Мета і задачі дослідження. Мета дослідження: виявити закономірності кінетики реакцій трифенілметанових барвників з нуклеофілами в організованих розчинах на основі колоїдних поверхнево-активних речовин, а також кількісно охарактеризувати вплив міцел різного зарядного типу ПАР на константу швидкості реакції.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні **задачі:**

1. Підібрати реакції трифенілметанових барвників з нуклеофілами, константа швидкості яких відповідає оптимальним умовам проведення експерименту. Для раніше не досліджених барвників дослідити спектральні характеристики, кислотно-основні рівноваги та кінетику реакцій нуклеофільного приєднання.

2. Дослідити ефект середовища на кінетику обраних реакцій на підставі значень константи швидкості взаємодії трифенілметанових барвників з гідроксид іоном у водно-органічних розчинниках із залученням кількісної обробки даних на основі рівняння Скетчарда, а також кореляційних рівнянь, основаних на принципі лінійності вільних енергій сольватації.

3. Визначити константи швидкості реакцій катіонних та аніонних барвників трифенілметанового ряду з гідроксид іоном та водою у водних розчинах ПАР та «ПАР – інертний 1,1-електроліт» спектрофотометричним методом.

4. Дослідити вплив барвників на значення критичної концентрації міцелоутворення ПАР у водному розчині методом динамічного розсіювання світла.

5. Кількісно охарактеризувати вплив прямих міцел різного зарядного типу ПАР на константу швидкості реакцій за моделями Пішкевича, Березіна та псевдофазною іонообмінною; вплив інертних 1,1-електролітів на кінетичний міцелярний ефект за псевдофазною іонообмінною моделлю.

Об'єкт дослідження: реакції трифенілметанових барвників з нуклеофілами у міцелярних розчинах ПАР різного зарядного типу, системах «ПАР – інертний 1,1-електроліт» та водно-органічних розчинниках.

Предмет дослідження: вплив організованих розчинів на основі колоїдних поверхнево-активних речовин на константу швидкості реакцій трифенілметанових барвників з нуклеофілами: водою та гідроксид іоном.

Методи дослідження: спектрофотометрія (константи швидкості реакцій та оптичні характеристики барвників), динамічне розсіювання світла (розмір агрегатів у розчинах ПАР) та потенціометрія (значення рН розчинів).

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Вперше встановлено, що аніонні барвники 3,3'-динітрофенолсульфоталеїн і навіть бромфеноловий синій та бромкрезоловий пурпурний вступають у реакцію нуклеофільного приєднання з водою у кислому середовищі, встановлено механізм рН-залежності константи швидкості цих реакцій. 3,3'-Динітрофенолсульфоталеїн має оптимальне для проведення кінетичного експерименту значення константи швидкості нуклеофільного приєднання як у кислому, так і у лужному середовищі.

2. Шляхом дослідження впливу складу водно-органічних систем у широкому діапазоні вмісту органічного компонента на швидкість взаємодії гідроксид іона з іонами трифенілметанових барвників встановлено, що вплив полярності на швидкість цих реакцій підпорядковується правилам Х'юза–Інгольда.

3. Систематичне дослідження впливу прямих міцел різного зарядного типу ПАР на кінетику реакцій катіонних та аніонних барвників з нуклеофілами дістало подальший розвиток за рахунок використання H_2O як нуклеофілу.

4. На основі систематичного дослідження впливу інертних електролітів на кінетичний міцелярний ефект встановлено, що аніони Br^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$, N_3^- та $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})\text{COO}^-$ можуть зменшувати ступінь зв'язування аніонних

трифенілметанових барвників катіонними та цвітеріонними міцелами за рахунок перезарядження поверхні міцел, що приводить до інгібування кінетичного міцелярного ефекту. Одержано значення констант іонного обміну між іоном HO^- та рядом аніонів за моделлю ПЮ, які суттєво доповнили літературні дані.

5. Проведено порівняння застосовності кінетичних моделей Пішкевича, Березіна та псевдофазної іонообмінної до опису міцелярних ефектів катіонних, аніонних, цвітеріонних та неіонних ПАР для реакцій нуклеофільного приєднання до катіонних та аніонних барвників. Проведений аналіз дозволив уточнити існуючі уявлення про кінетичний міцелярний ефект.

6. Вперше запропоновано уявлення про те, що катіонні головні групи міцел ПАР зменшують локальну концентрацію реакційно-здатних міцелярно-зв'язаних іонів HO^- внаслідок їх сильної асоціації (електростатичного притяжіння); введено термін «відволікаючий ефект».

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота є частиною досліджень, що виконуються на кафедрі фізичної хімії хімічного факультету Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна в рамках держбюджетних тем «Наносистеми та нановпорядковані матеріали: дизайн, фізико-хімічні характеристики, оптимізація умов використання у високих технологіях, медицині, аналізі», № д/р 0116U000834, та «Нано- та мікророзмірні ліофільні та ліофілізовані самоасоційовані системи: використання у сучасних технологіях та біомедицині», № д/р 0117U004966.

Практичне значення одержаних результатів:

1. Запропоновано аніонний трифенілметановий барвник – нітрофеноловий фіолетовий – як новий реагент для дослідження міцелярних ефектів у розчинах та факторів, які впливають на швидкість реакцій нуклеофільного приєднання.

2. Встановлено основні закономірності зміни константи швидкості реакції під дією міцел ПАР, які дозволяють прогнозувати вплив міцелярних розчинів на інші реакції нуклеофільного приєднання та використовувати їх як середовища для проведення реакції, що відповідає принципам зеленої хімії.

3. Обробка результатів за моделями Пішкевича, Березіна та ПЮ показала, що для опису одержаних експериментальних даних та пояснення кінетичних міцелярних ефектів є більш придатними кінетичні моделі, основані на псевдофазній моделі міцелоутворення, ніж на моделі міцелоутворення, яка базується на законі дії мас.

4. Показано, що для міцел катіонної ПАР, разом із концентруванням іона NO_2^- у шарі Штерна, відбувається зменшення їх реакційної здатності за рахунок електростатичної взаємодії з головними групами катіонної ПАР. Такий ефект повинен враховуватися при поясненні впливу міцел катіонних ПАР для процесів за участю гідроксид іона.

5. Результати розрахунків констант швидкості реакції між нітрофеноловим фіолетовим та гідроксид іоном у розчинах поверхнево-активних речовин, а також значення константи швидкості реакції в міцелярній фазі, розраховані за моделями Березіна та псевдофазною іонообмінною, а також експериментальні дані, необхідні для таких розрахунків, впроваджено в навчальний процес кафедри фізичної хімії в рамках дисципліни «Прогнозування поведінки екосистем та кінетика процесів у розчинах», що викладається студентам 4 курсу хімічного факультету Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна за освітнім рівнем бакалавр.

Особистий внесок здобувачки полягає в самостійному виконанні експериментальної частини роботи; обробці й інтерпретації усього набору експериментальних результатів; огляді й аналізі літературних даних. Постановка задач, обговорення результатів та формулювання висновків проведено сумісно з науковим керівником к.х.н, доц. С. В. Єльцовим та чл.-кор. НАН України, зав. каф. фізичної хімії, д.х.н., проф. М. О. Мchedловим-Петросяном.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи було представлено на: V, VI, VII, VIII, IX, X Всеукраїнських наукових конференціях студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання» (Харків, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018); XIX Українській конференції з неорганічної хімії за участю закордонних учених (Одеса, 2014); XV Науковій конференції «Львівські хімічні читання – 2015» (Львів, 2015); XVI, XVII, XIV Міжнародних конференціях студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», (Київ, 2015, 2016, 2018); XIII Всеукраїнській конференції

молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії з міжнародною участю (Дніпропетровськ, 2015); III Всеросійському симпозиумі (з міжнародною участю) з поверхнево-активних речовин «ПАР–2015» (Росія, Санкт-Петербург, 2015); XII Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Харків, 2016); VII Молодіжній конференції ІОХ РАН (Росія, Москва, 2017) та IX Міжнародній конференції з хімії Київ–Тулуза ІСКТ-9 (Київ, 2017).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 8 статей у реферованих фахових наукових виданнях, із них 3 – у журналах, що представлені в наукометричній базі Scopus («Coloration Technology», «International Journal of Chemical Kinetics», «Journal of Molecular Liquids»), та 5 – у «Віснику Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна», а також 16 тез доповідей на конференціях.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається з вступу, 7 розділів, висновків, списку використаних літературних джерел (246 найменувань) та 4 додатків. Робота викладена на 240 сторінках (у тому числі додатки на 19 сторінках), містить 62 рисунки та 33 таблиці.

РОЗДІЛ 1

ОРГАНІЗОВАНІ РОЗЧИНИ НА ОСНОВІ КОЛОЇДНИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

1.1. Загальна характеристика розчинів та міцел ПАР

1.1.1. Поверхнево-активні речовини

Організовані розчини являють собою прозорі, оптично ізотропні системи, в яких супрамолекулярні агрегати утворюють у розчиннику власну псевдофазу з фізико-хімічними характеристиками відмінними від основного розчинника [1, 2]. До супрамолекулярних систем відносять ансамблі утворені шляхом нековалентної взаємодії молекул. Характерним для організованих розчинів є: 1) дуже мала концентрація насиченого розчину; 2) рідкий стан розчиненої речовини; 3) нескінченна або велика розчинність води (розчинника); 4) формування міцелярного розчину; 5) активність компонентів залишається майже сталою; 6) термодинамічно стійка дисперсна система; 7) істотна зміна властивостей розчину при зміні гідрофільно-ліпофільного балансу розчиненої речовини [3]. Організовані розчини розрізняють за типом розчиненої речовини та розчинника. У рамках цього дослідження увага привернена до водних розчинів міцел колоїдних поверхнево-активних речовин (ПАР).

Поверхнево-активні речовини – речовини, які викликають зниження поверхневого натягу, концентруючись на поверхні розділу фаз. Молекули ПАР мають у своїй структурі дві частини: гідрофільну і гідрофобну, що визначає їх дифільність. Зазвичай в ролі гідрофобної частини виступає вуглеводневий ланцюг. Залежно від природи гідрофільної групи ПАР можна розділити на неіонні, цвітеріонні, аніонні і катіонні. Зазвичай у катіонних ПАР гідрофільною частиною виступає четвертинна амонієва або піридинієва група; у аніонних – сульфатна, сульфонатна, фосфатна або карбоксильна група; у неіонних ПАР – поліоксіетиленовий ланцюг. Завдяки дифільності ПАР мають досить специфічні особливості у водному розчині: 1) знижують поверхневий натяг за рахунок адсорбції й орієнтації молекул ПАР на поверхні розділу фаз; 2) мають невелике

значення максимально можливої концентрації у водному розчині в молекулярній формі; 3) утворюють міцели вище деякої концентрації, яка називається критична концентрація міцелоутворення (ККМ); 4) мають здатність солюбілізувати деякі речовини на поверхні чи всередині міцел [4].

Усі ці властивості ПАР пов'язані між собою, проте при дослідженні впливу міцел на швидкість реакції представляють інтерес дві останні, саме тому вони будуть розглянуті більш детально.

1.1.2. Міцелоутворення у водному середовищі

Утворення міцел самочинне, енергетично вигідне, $\Delta G_m^0 < 0$, скупчення мономерів ПАР. Значення вільної енергії міцелоутворення неіонних та іонних ПАР визначається рівняннями (1.1) та (1.2), відповідно [5, 6].

$$\Delta G_m^0 = RT \ln \text{ККМ} \quad (1.1)$$

та

$$\Delta G_m^0 = RT(1 + \beta) \ln \text{ККМ}, \quad (1.2)$$

де

R – газова стала;

T – абсолютна температура;

β – частка іонів, зв'язаних із міцелами, або ступінь нейтралізації заряду міцели.

Зміна ентальпії процесу міцелоутворення має невеликі позитивні чи негативні значення за рахунок того, що взаємодії гідрофільної та гідрофобної частин із водою характеризуються різною за знаком зміною ентальпії: гідрофільна – з виділенням теплоти, гідрофобна – з поглинанням [7].

Зміна ентропії при розчиненні ПАР має негативне значення. Навколо вуглеводневих радикалів мономерів ПАР утворюється льодоподібна структура води, що значно зменшує рухливість молекул води, й, як наслідок, зменшує ентропію системи в цілому. Проте зміна ентропії міцелоутворення має позитивні значення за рахунок збільшення рухливості молекул води, які вивільняються при агрегації мономерів ПАР у міцели [8].

Наприклад, для процесу міцелоутворення цетилтриметиламоній броміду (ЦТАБ) при 25 °С значення ΔG_m^0 дорівнює $-21,91$ кДж/моль, ентальпії $\Delta H_m^0 = 37,07$ кДж/моль, ентропії $\Delta S_m^0 = 196,77$ Дж/мольК [6], для натрію додецилсульфату (НаДС): $\Delta G_m^0 = -35,0$ кДж/моль, $\Delta H_m^0 = -0,81$ кДж/моль, $\Delta S_m^0 = 115$ Дж/мольК [9]. Вважається, що саме ентропійна складова вносить основну роль при міцелоутворенні, тобто збільшення ентропії – рушійна сила процесу міцелоутворення [8].

Міцели ПАР – динамічні колоїдні термодинамічно стабільні агрегати мономерів ПАР. Їх стабільність, ймовірно, обумовлена достатньо низьким міжфазним поверхневим натягом та швидким його збільшенням зі зменшенням радіусу агрегату. Міцели в залежності від типу ПАР, що їх утворюють, поділяють на неіонні, катіонні, аніонні та цвітеріонні. Міцелоутворення залежить від балансу між гідрофобними та Ван-дер-Ваальсовими взаємодіями [10, 11].

Для того щоб ПАР утворювали міцелу гідрофобний ланцюг повинен мати певну довжину, він повинен містити від 8 до 18 атомів Карбону. Дифіли з довшим ланцюгом зазвичай не розчинні у воді. Дифіли з коротшим ланцюгом не утворюють міцели, проте вони збільшують розчинність гідрофобних сполук у воді, тому їх називають гідротропами. Гідротропи також можуть асоціюватися, проте їх асоціати мають набагато менший розмір, ніж міцели [12].

Відштовхування між іонними групами іонних ПАР компенсується залученням протиіонів до міцелярної поверхні [13, 14]. У полярних розчинниках, таких як вода, мономері агрегуються в міцелу так, щоб їх гідрофобні хвости були відгороджені від води, тобто направлені до ядра міцели, а полярні головні групи назовні – у полярний об'єм розчинника.

Існує два підходи, які моделюють процес міцелоутворення: моделі, основані на законі дії мас та на псевдофазній моделі. Кожен із них використовується як основа для кінетичних міцелярних моделей [15].

Модель, основана на законі дії мас, або рівноважна виражає процес міцелоутворення у вигляді динамічної рівноваги n мономерів із міцелами, D_n , що містять n молекул ПАР, D ,

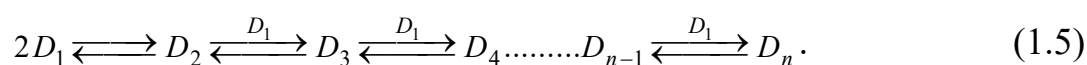


яка описується константою рівноваги K

$$K = [D_n] / [D]^n. \quad (1.4)$$

Значення K можуть бути близькі зі значенням ККМ, якщо значення n не є надто великим. Якщо значення n велике, то зростає невизначеність у значенні K [16].

У моделі *множинних рівноваг* міцелоутворення розглядається як рівновага між мономерами ПАР та поступово зростаючими агрегатами,



Індивідуальна константа рівноваги записується для додавання кожного мономера до міцели та описується наступним рівнянням

$$K_n = \frac{[D_n]}{[D_{n-1}][D_1]}. \quad (1.6)$$

При цьому міцелоутворення дає агрегати з різним розміром, а K_n залежить від числа агрегації [15].

У рамках *псевдофазної моделі* міцели у розчинах розглядаються як псевдофаза. Окремою фазою міцели вважати неможна, бо вони містять у своєму складі кінцеве число молекул і не є абсолютно однорідними. Псевдофазна модель оснований на двох допущеннях:

1) утворення міцел відбувається кооперативно: приблизно 30-100 мономерів об'єднуються спонтанно при концентрації вище ККМ, утворюючи сферичні міцели. Властивості яких, наприклад, полярність, гідратація або ступінь іонізації практично не залежать від збільшення числа агрегації або зміни форми міцели;

2) ПАР входять та виходять з агрегату із швидкістю близькою до швидкості дифузії. Наприклад, для міцел натрію гексилсульфату константи швидкості входу та виходу мономера при 25 °C становлять $132 \cdot 10^{-7} \text{ c}^{-1}$ та $32 \cdot 10^{-8} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ (тут і далі 1 M = 1 моль/л), відповідно; для міцел: натрію октилсульфату – $1 \cdot 10^{-6} \text{ c}^{-1}$ та $77 \cdot 10^{-8} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$;

натрію додецилсульфату – $1 \cdot 10^{-7} \text{ c}^{-1}$ та $12 \cdot 10^{-8} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$; натрію тетрадецилсульфату – $960 \cdot 10^{-7} \text{ c}^{-1}$ та $47 \cdot 10^{-9} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, відповідно [15]. Таким чином, розподіл компонентів у асоціативних колоїдних розчинах перебуває в динамічній рівновазі.

Тобто, псевдофазна модель агрегації ПАР полягає в тому, що у досить розбавлених розчинах молекули дифіла існують як окремі молекули, утворюючи істинні розчини, проте при ККМ починається міцелоутворення. ПАР агрегуються в оборотному процесі контрольованому дифузією з досягненням певного числа агрегації за яким слідує швидке збільшення кількості міцел [12, 17].

У псевдофазній моделі, ККМ – критична точка. Нижче ККМ концентрація ПАР дорівнює концентрації мономеру, яка постійно зростає до ККМ. Після ККМ концентрація істинно розчиненого мономеру залишається постійною і дорівнює ККМ, а вся додаткова кількість ПАР утворює міцелярну псевдофазу.

При утворенні в розчині міцел ПАР відбувається різка зміна властивостей розчину, саме тому ККМ визначають експериментально, побудовою графіка відповідної фізичної властивості розчину ПАР: поверхневого натягу, питомої і молярної електричних провідностей (для іонних міцел), каламутності, показника заломлення та інших, як функції концентрації [18, 19].

Критичні концентрації міцелоутворення у воді при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ для найуживаніших ПАР складають, М: $9,8 \cdot 10^{-4}$ для ЦТАБ [20], $8,2 \cdot 10^{-3}$ для NaДС [20], $3,0 \cdot 10^{-3}$ для 3-(диметилдодециламоній)-пропансульфонату (ДМДАПС) [20], $6,8 \cdot 10^{-5}$ для Бридж-35 [19, 21, 22].

На значення ККМ впливають:

– довжина вуглеводневого ланцюга. Чим коротший вуглеводневий ланцюг, тим менше зменшення вільної енергії системи в результаті агрегування і тим вище ККМ [15].

– температура. Іонні міцели утворюються лише вище деякої критичної температури, яка називається точка Крафта або температура Крафта [18]. У випадку неіонних ПАР існування точки Крафта не характерне. Зазвичай підвищення температури сприяє міцелоутворенню неіонних ПАР, бо зменшує гідратацію їх гідрофільних груп. Значення ККМ іонних ПАР дещо збільшується з підвищенням

температури. Так, для NaДС величина КKM має такі значення: $8,2 \cdot 10^{-3}$ М при 25 °С, $8,5 \cdot 10^{-3}$ М при 30 °С, $8,8 \cdot 10^{-3}$ М при 35 °С, $9,0 \cdot 10^{-3}$ М при 40 °С, а для катіонної ПАР ЦТАБ – $9,4 \cdot 10^{-4}$ М при 25 °С, $9,6 \cdot 10^{-4}$ М при 30 °С, $9,8 \cdot 10^{-4}$ М при 35 °С, $10,0 \cdot 10^{-4}$ М при 40 °С [21-23].

– органічні розчинники слабо впливають на значення КKM, проте, дещо збільшують його, особливо при великих концентраціях. Такий вплив обумовлений зменшенням енергії гідрофобного ефекту вуглеводневих ланцюгів у молекулах ПАР [23]. Так, значення КKM NaДС змінюється наступним чином при додаванні ацетонітрилу, об.‰: 0 – $8,2 \cdot 10^{-3}$ М, 4 – $12 \cdot 10^{-3}$ М, 8 – $14,8 \cdot 10^{-3}$ М, 12 – $19,2 \cdot 10^{-3}$ М, 16 – $25,0 \cdot 10^{-3}$ М, 20 – $32,0 \cdot 10^{-3}$ М, 24 – $44,0 \cdot 10^{-3}$ М, а для катіонної ПАР ЦТАБ: 0 – $9,4 \cdot 10^{-4}$ М, 4 – $11 \cdot 10^{-4}$ М, 8 – $16 \cdot 10^{-4}$ М, 12 – $21 \cdot 10^{-4}$ М, 16 – $25,0 \cdot 10^{-4}$ М, 20 – $31,0 \cdot 10^{-3}$ М, 44 – $144,0 \cdot 10^{-4}$ М, 64 – $144,0 \cdot 10^{-4}$ М [23].

– іонна сила розчину. Збільшення концентрації протиіонів істотно знижує КKM іонних ПАР. Так, для NaДС є відомості про залежність його КKM від концентрації натрію хлориду при 25 °С, М [20]: 0 – $8,2 \cdot 10^{-3}$ М, 0,1 – $1,62 \cdot 10^{-3}$ М; 0,2 М – $8,3 \cdot 10^{-4}$ М; 0,4 М – $5,2 \cdot 10^{-4}$ М, що майже в 16 разів менше, ніж у безсольовій системі. Значення КKM катіонної ПАР додецилпіридиній броміду при 25 °С змінюється наступним чином зі зміною концентрації натрію броміду, М [20]: 0 – $1,1 \cdot 10^{-2}$ М; 0,1 – $2,7 \cdot 10^{-3}$ М; 0,5 – $1,1 \cdot 10^{-3}$ М. Величина КKM цвітеріонної ПАР ДМДАПС приймає значення, що дорівнює $2,6 \cdot 10^{-3}$ М, у розчині, який містить 0,1 М NaCl, у порівнянні з $3,0 \cdot 10^{-3}$ М у безсольовій системі [22].

1.1.3. Будова та фізико-хімічні властивості прямих міцел ПАР

Як було зазначено вище, гідрофобні хвости ПАР направлені в середину міцели, а гідрофільні групи – до води, таким чином, що форма агрегату подібна сфері. Така будова відповідає класичній моделі Хартлі [10] і є справедливою тільки у розбавлених розчинах. При збільшенні концентрації ПАР форма міцел видозмінюється в наступному порядку: еліпсоїди, циліндри та стрічки. Так, наприклад, зі збільшенням концентрації ЦТАБ структура наночастинок змінюється наступним чином: 0–0,008 М – мономери, 0,008–0,27 М – сферичні міцели, 0,27–

0,72 М – циліндричні міцели, >0,72 М – рідкі кристали; для цетилтриметиламоній саліцилату: 0–0,0015 М – мономери, 0,0015–0,72 – циліндричні міцели, >0,72 М – рідкі кристали [24, 25].

Більш сучасною моделлю будови міцел є блочна модель Фромгерца, згідно з якою сферична форма міцел є результатом усереднення рухів її складових частин. У кожен досить короткий проміжок часу міцела має щільноупаковану кубічну структуру, зібрану з блоків [26].

Сферичні міцели зазвичай містять 30–100 мономерів ПАР і мають радіус, який дорівнює довжині витягнутої молекули відповідної ПАР. Так, міцели ЦТАБ мають радіус 2,56 нм, а НаДС – 1,8–2,0 нм [1]. Міцела неіонної ПАР – Бридж-35 має циліндричну форму з радіусом 2 нм та довжиною 18 нм [1]. Число агрегації для міцел НаДС дорівнює 54 при 40 °С, для децилтриметиламонію броміду – 50 при 23 °С, $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_6H$ – 140 при 15 °С [27]. Уся міцела, хоча, ймовірно, носить у деякій мірі характер твердого тіла, знаходиться скоріше в рідкому стані.

Міцелу умовно поділяють на ядро та поверхневий шар для неіонних ПАР або шар Штерна та шар Гуї–Чепмена для іонних ПАР. Ядро складається з вуглеводневих хвостів, а поверхневий шар та шар Штерна – з головних груп та α -метиленової групи вуглеводневого ланцюга. Шар Штерна містить ще і протиіони, які нейтралізують приблизно 60–90 % заряду міцели. Протиіони зменшують відштовхування однаково заряджених головних груп ПАР. Решта протиіонів утворюють дифузійний шар Гуї–Чепмена. Товщина шару Штерна складає доли нанометрів, шар Гуї–Чепмена – десятки нанометрів. Наприклад, для міцел ЦТАБ товщина шару Штерна складає 4–5 Å. Цвітеріонні міцели є електрично нейтральними, а їх поверхневий шар складається з гідратованої біполярної області [16, 22, 28].

Шар Штерна міцел ПАР має характеристики, відмінні від водної та рідкої вуглеводневої фаз. Він може бути розглянутий як сольовий розчин із високою концентрацією іонів (2–6 М) [29, 30] і відносною діелектричною проникністю, як у органічних розчинників, наприклад, спиртів. Так, згідно з даними, наведеними в роботі [29], параметр полярності Райхардта $E_T(30)$, визначений для міцел НаДС, ЦТАБ і неіонної ПАР гептаоксіетилендодецилового ефіру, складає 57,5, 53,4 і 52,8

ккал/моль, відповідно; а у воді, етанолі і 1-пропанолі – 63,1, 51,9 і 50,7, відповідно [31]. Виходячи з експериментів, проведених із використанням спектральних зондів, було розраховано значення ефективної діелектричної проникності шару Штерна міцел ЦТАБ, що дорівнює 36 [4], для аніонних міцел трохи вище – 40. Тому, деякі органічні розчинники і водно-органічні суміші можуть бути використані як модельні системи, що мають властивості подібні до шару Штерна міцел ПАР [29]. Однак слід враховувати, що шар Штерна може бути умовно розділений на ряд зон, в яких як вміст води, так і ефективна діелектрична проникність будуть різними. Отже, значення полярності шару Штерна, одержувані в результаті його оцінки, наприклад, за допомогою індикатора Райхардта, залежать від місця локалізації зонда, і у випадку, коли реагуючі частинки будуть займати іншу зону, ніж спектральний зонд, властивості їх мікрооточення будуть відрізнятися від оцінок, зроблених на основі сольватохромних зсувів [22, 28, 29].

Основні характеристики міцел, які необхідні для подальшого розгляду їх впливу на кінетику: молярний об'єм ПАР складає $1,064 \text{ M}^{-1}$ для Бридж-35 [32], $0,314 \text{ M}^{-1}$ для ДМДАПС [33], $0,364 \text{ M}^{-1}$ для ЦТАБ [34], $0,246 \text{ M}^{-1}$ для НаДС [32]; мікров'язкість міцел ЦТАБ дорівнює 28,8 сР ($c = 0,04 \text{ M}$) та 32 сР ($c = 0,1 \text{ M}$), НаДС – 11,2 сР ($c = 0,04 \text{ M}$) та 14,6 сР ($c = 0,1 \text{ M}$) [35]; поверхневий потенціал іонної міцели коливається зазвичай в межах 50–100 мВ [4].

1.2. Солюбілізація

Одним із важливих властивостей ПАР, безпосередньо пов'язаним з утворенням міцел, є солюбілізація. Важливість цього явища з практичної точки зору полягає в тому, що виникає можливість розчинювати речовини у розчинниках, в яких вони нерозчинні. Солюбілізація полягає у самочинному розчиненні міцелярною фазою речовин, які практично не розчинні чи погано розчиняються у воді. При цьому утворюється термодинамічно стабільний ізотропний розчин. Зв'язування міцелами обумовлено, головним чином, гідрофобними та електростатичними взаємодіями з неполярними і зарядженими групами солюбілізованих молекул [21, 22, 28]. Оскільки в міцелах є області різної

полярності, то міцели можуть зв'язувати як полярні, так і неполярні речовини. Цей процес зазвичай описується на основі псевдофазної моделі міцелоутворення. Максимальна концентрація солюбілізованої речовини у розчині залежить від довжини хвоста ПАР та гідрофобності солюбілізату [20, 27].

На процес солюбілізації впливають численні фактори: температура, присутність сторонніх неелектролітів та електролітів. Солюбілізована речовина, у свою чергу, також може впливати на властивості міцел, наприклад, змінювати значення ККМ [6].

Місце розташування солюбілізованої сполуки в міцелі можна встановити, використовуючи спектроскопічні методи та дані щодо впливу розчинника для даної сполуки. Відомо, що неполярні молекули знаходяться в гідрофобному ядрі. Полярні молекули, наприклад, довголанцюгові спирти або полярні барвники, знаходяться переважно у поверхневому шарі між головними групами та неполярними ланцюгами ПАР. Взаємодія тут, мабуть, пов'язана з водневими зв'язками або диполь-дипольними взаємодіями між полярними групами солюбілізату і ПАР. У цих випадках спектр солюбілізату вказує на те, що принаймні частина молекули знаходиться в полярному середовищі при солюбілізації. Глибина проникнення в поверхневий шар залежить від співвідношення полярних та неполярних груп у молекулі солюбілізату. У неіонних ПАР солюбілізація полярних барвників може змінюватися при зміні довжини поліоксіетиленового ланцюга, при цьому більша частина солюбілізату знаходиться поблизу оксіетиленових груп [20, 36, 37].

Оскільки характеристики міцелярного середовища залишаються практично незмінними зі зміною форми і розміру міцел, вважається, що розташування солюбілізату не залежить від форми і розміру міцел. Проте присутність солей в іонних міцелярних розчинах може змінювати очікуване місцезнаходження солюбілізату в міцелі.

Значення константи швидкості другого порядку, що відповідає асоціації солюбілізату з міцелою для різних типів молекул, знаходяться в діапазоні від 10^9 до $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, тоді як значення константи швидкості першого порядку для виходу

молекули солюбілізату з міцели сильно залежать від молекулярних характеристик солюбілізату і знаходяться в діапазоні від 10^4 до 10^6 с⁻¹ для неіонних молекул [1].

У даній роботі терміни «зв'язування міцелами» і «солюбілізація» приймаються рівноцінними.

1.2.1. Вплив середовища на спектри поглинання барвників

При зміні полярності розчинника чи мікрооточення органічних сполук, які містять хромофор, зазвичай спостерігається зміна положення, інтенсивності і форми смуг поглинання. Це обумовлено тим, що взаємодії між молекулами та їх мікрооточенням (іон-дипольні, диполь-дипольні, водневі зв'язки та інші) змінюють різницю енергій між основним та збудженим станом поглинаючих сполук [31].

Зсув максимуму поглинання під дією зміни полярності середовища називають сольватохромією. Зсув у область коротших хвиль називають гіпсохромним (синім), а зсув у область довших хвиль – батохромним (червоним) [38, 39].

Відомо, що викликаний впливом розчинника значний зсув поглинання спостерігається для молекул із системою π -електронів, у яких в основному та збудженому стані суттєво відрізняється розподіл зарядів. Для багатьох сполук, у тому числі ароматичних, які не містять електронодонорні та електроноакцепторні групи, спостерігається відносно невеликий сольватохромний вплив. Сольватохромний ефект має практичне використання, наприклад, при дослідженні взаємодії між розчиною речовиною та розчинником [31].

Хартлі вперше помітив, що колір індикаторів сульфоталеїнового ряду змінюється у міцелярному розчині ПАР, які заряджені протилежно до барвника [40]. Така поведінка виявилася досить загальною та характерною і для барвників трифенілметанового ряду [41, 42]. Цей факт виявився обумовлений зв'язуванням барвника міцелами, що супроводжується зміною полярності середовища барвника (сольватохромією).

Отже, спектральні зміни, що супроводжують солюбілізацію барвників, можуть виступати індикатором зв'язування барвника міцелами [21, 22, 28]. Збільшення зсуву поглинання речовини зі зміною концентрації ПАР свідчить про збільшення

концентрації міцелярно-зв'язаної речовини. Було запропоновано спектрофотометричний метод оцінки констант зв'язування забарвлених речовин міцелами, оснований на сольватохромному ефекті [43, 44].

1.3. Вплив міцел ПАР на швидкість реакцій

Амфифільні сполуки, у тому числі ПАР, знаходять широке застосування, наприклад, у генній терапії, для доставки лікарських засобів та в ролі каталізаторів, що моделюють основні чинники каталітичної дії ферментів. Одним із найважливіших напрямків фундаментальних і прикладних досліджень розчинів амфифільних сполук, що мають практичний інтерес, є вивчення їх впливу на швидкість реакцій. Особливості хімічних і біохімічних процесів, що перебігають у системах на основі ПАР, обумовлюються нано-розмірами реакційної зони і розвиненою площею міжфазного шару, які визначають специфіку поведінки реагентів [12, 23, 45, 46].

Теоретичний та практичний інтерес до дослідження кінетики органічних реакцій в міцелах був представлений у 1959 р. Грюнвальдом [47]. Кількість робіт присвячених дослідженню впливу міцел ПАР на швидкість реакцій стало різко збільшуватися після 1960 р. [48, 49]. Незважаючи на те, що кінетичний міцелярний ефект досліджується достатньо довго, деякі моменти залишаються досі не розглянутими.

Вплив міцел на швидкість органічних реакцій викликає особливий інтерес не тільки завдяки використанню міцел як ефективного інструменту для регулювання швидкості реакцій, але й з точки зору застосування при вивченні структури і динаміки нанодисперсних агрегатів у розчинах, а також виявлення факторів, які впливають на швидкість і механізм різних хімічних реакцій; практичним використанням, наприклад, в органічному синтезі, і т.д. [22, 28, 50].

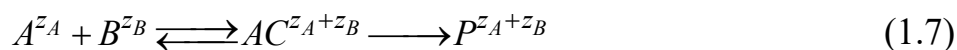
Кінетичні методи дослідження та дані про сольобілізацію субстрату свідчать, що ПАР впливають на швидкість реакцій шляхом зв'язування субстрату міцелою, а не шляхом зміни властивостей розчинника – води. Тобто, міцели виступають «нанореакторами» [12, 24, 51].

Як вже було зазначено, міцели ПАР мають характеристики, які відрізняються від властивостей водного середовища, і при солюбілізації речовин міцелами їх локальне мікрооточення змінюється. Серед цих характеристик полярність, іонна сила, мікров'язкість, орієнтація реагентів, а також зміна концентрації реагентів при переході від водної фази до міцелярної можуть впливати на швидкість та константу швидкості реакції. Отже, вплив міцел на швидкість реакції може бути охарактеризований з точки зору двох складових частин: ефекту середовища та ефекту концентрування [16].

1.3.1. Ефект середовища

Природа розчинника впливає на швидкість гомогенних хімічних реакцій за рахунок зміни енергії Гіббса активації, яка, передусім, обумовлена різним ступенем сольватації вихідних реагентів та активованого комплексу. Ці фактори впливу міцел ПАР поєднуються в ефект середовища – зміна реакційної здатності реагентів, що відбувається при перенесенні їх із водної фази до міцелярної псевдофази [31, 52].

Пояснення природи ефекту розчинника можна зробити на основі теорії перехідного стану, згідно з якою реакція між іонами A та B проходить через рівноважне утворення активованого комплексу (AC), який потім розкладається у продукт реакції, P (рівняння (1.7)). Кількісна оцінка цього ефекту запропонована Бренстедом і Б'єррумом [53-56].



Першу стадію рівняння (1.7) можна вважати термодинамічно рівноважною з константою рівноваги, K , яка виражається рівнянням

$$K = \frac{a_{AC^{z_A+z_B}}}{a_{A^{z_A}} a_{B^{z_B}}} = \frac{c_{AC^{z_A+z_B}} f_{AC^{z_A+z_B}}}{c_{A^{z_A}} f_{A^{z_A}} c_{B^{z_B}} f_{B^{z_B}}}, \quad (1.8)$$

де

$a_{A^{z_A}}, a_{B^{z_B}}$ та $a_{AC^{z_A+z_B}}$ – активності реагентів та активованого комплексу;

$c_{A^{z_A}}, c_{B^{z_B}}$ та $c_{AC^{z_A+z_B}}$ – концентрації реагентів та активованого комплексу;

$f_{A^{z_A}}$, $f_{B^{z_B}}$ та $f_{AC^{z_A+z_B}}$ – коефіцієнти активності реагентів та активованого комплексу.

Оскільки швидкість, v , пропорційна концентрації активованого комплексу, то виразивши її з рівняння (1.8), отримуємо рівняння (1.9). Останній множник рівняння (1.9) являє собою поправку в класичне рівняння для швидкості реакції.

$$v = k''c_{AC^{z_A+z_B}} = k_0c_{A^z}c_{B^z} \frac{f_{A^z}f_{B^z}}{f_{AC^{z_A+z_B}}}, \quad (1.9)$$

де

$$k_0 = k''K = \text{const}.$$

Отже, спостережувана константа швидкості визначається рівнянням (1.10) і не може розглядатись як незалежна від значення діелектричної проникності та іонної сили середовища.

$$k = k_0 \frac{f_{A^z}f_{B^z}}{f_{AC^{z_A+z_B}}}, \quad (1.10)$$

де

k_0 – константа швидкості в стандартному стані у тому ж розчиннику при заданій температурі, коли коефіцієнти активності реагентів і активованого комплексу дорівнюють одиниці.

Слід також зазначити, що Бренстед обмежив границі застосовності цієї теорії розбавленими розчинами, оскільки у концентрованому розчині нетермодинамічні фактори можуть мати вплив на швидкість реакції.

Зміну швидкості реакції при зміні полярності середовища на якісному рівні описують емпіричні правила Х'юза та Інгольда [31]:

а) підвищення полярності розчинника приводить до збільшення швидкості реакцій, у яких активований комплекс має більшу густину заряду, ніж вихідна молекула (або молекули);

б) підвищення полярності розчинника приводить до зниження швидкості реакцій, у яких густина заряду активованого комплексу менше, ніж у вихідній молекулі (або молекулах);

в) зміна полярності розчинника не впливає або практично не впливає на швидкість реакцій, у яких густина заряду вихідних речовин і активованого комплексу залишається постійною або незначно змінюється.

Скетчард, виходячи з рівняння (1.10), і підставляючи в нього коефіцієнти активності переносу, γ_i , виражені рівнянням (1.11), одержав рівняння (1.12), яке описує вплив діелектричної проникності на константу швидкості реакції між іонами [31, 52, 57, 58].

$$\ln \gamma_i = \frac{z_i^2 e^2}{2r_i k_B T} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r} - 1 \right), \quad (1.11)$$

де

z_i – заряд частинки;

e – заряд електрона;

r_i – радіус іона;

k_B – константа Больцмана;

ϵ_0 – діелектрична проникність вакууму;

ϵ_r – відносна діелектрична проникність розчинника.

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_A z_B e^2}{k_B Tr_{AB}} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r} \right), \quad (1.12)$$

де

z_A і z_B – заряди реагуючих частинок;

k – константа швидкості в середовищі з діелектричною проникністю ϵ_r ;

R^\ddagger – радіус активованого комплексу.

Вплив діелектричної проникності на константу швидкості реакції між іоном (A) та нейтральною молекулою (B) описується рівнянням Аміса

$$\ln k = \ln k_{\infty} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{z_A e \mu_B}{k_B T \epsilon_r r_{AB}^2} \right), \quad (1.13)$$

де

μ_B – дипольний момент молекули;

r_{AB} – відстань між реагуючими частинками, яка забезпечує їх взаємодію.

У випадку іонних міцел та реакцій між реагентами, які при сольобілізації розташовуються у поверхневому шарі міцели, також слід враховувати вплив високої іонної сили шару Штерна. Іонна сила розчину впливає на швидкість реакції за рахунок первинного та вторинного сольового ефекту, а також специфічного і неспецифічного. Первинний сольовий ефект визначається зміною коефіцієнтів активності реагентів, вторинний сольовий ефект – зміною ефективної концентрації одного з реагентів. Для реакцій за участю іонів трифенілметанових барвників із гідроксид іоном вплив іонної сили визначається первинним сольовим ефектом [59-61].

Найпростіший кількісний опис первинного сольового ефекту можна зробити, виходячи з рівняння Бренстеда–Б'єррума (1.10) та рівняння залежності концентраційного коефіцієнта активності іона від іонної сили розчину. Останнє може бути визначено відповідно до теорії сильних електролітів Дебая–Гюкеля. Так, наприклад, для розчинів з іонною силою до 0,1 М залежність константи швидкості реакції від іонної сили описується рівнянням (1.14) [59, 62].

$$\log k = \log k_0 + 2Az_A z_B \frac{\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}, \quad (1.14)$$

де

I – іонна сила розчину;

A та B – константи теорії сильних електролітів Дебая–Гюкеля;

a – відстань найближчого зближення іонів.

Інший механізм впливу розчинника – за рахунок динамічних чи в'язкісних ефектів. Оскільки мікров'язкість міцел набагато вище, ніж в'язкість води, у зв'язаних

міцелами молекул менше поступальної й обертальної свободи, що також відображається на їх реакційній здатності та стереоселективності. Проте в'язкість впливає зазвичай на ті процеси, які лімітовані дифузією реагуючих частинок на відстані взаємодії, наприклад, процеси гасіння флуоресценції та коагуляції [57].

1.3.2. Ефект концентрування

Зв'язування субстрату міцелярною псевдофазою приводить до концентрування його у невеликому об'ємі міцел та може зблизити його з реагентом, який також концентрується у міцелах. Тому, всі фактори, що впливають на ступінь солюбілізації субстрату та зв'язування реагуючого іона, також впливають на швидкість реакції в міцелярних розчинах.

Для бімолекулярних реакцій ефект міцел залежить в основному від ступеня зв'язування обох реагуючих частинок міцелами. У випадках, коли міцели зв'язують обидва реагенти, частота молекулярних зіткнень збільшується внаслідок тісного розташування двох реагуючих частинок у відносно невеликому об'ємі міцелярної псевдофази. У випадках, коли міцели зв'язують субстрат, але відштовхують реагуючий іон або зв'язують його не ефективно, реагуючі речовини не можуть взаємодіяти і в результаті реакції гальмуються, при цьому чим ближче до ядра міцели розташовується субстрат, тим сильніше уповільнюється реакція [16, 21, 28, 50].

Для більш повного розуміння різних вкладів у міцелярний ефект необхідно передусім розділити концентраційні ефекти й ефекти середовища, після чого інтерпретувати спостережувану зміну константи швидкості.

1.4. Кінетичні моделі

Константи швидкості різних міцелярно-зв'язаних реакцій, що спостерігаються експериментально, монотонно збільшуються чи зменшуються зі збільшенням концентрації ПАР у розчині [63]. Зазвичай у присутності ПАР відбувається 10–100 кратне прискорення або уповільнення реакції, у окремих випадках швидкості реакцій збільшуються в 10^3 – 10^4 разів [48].

Використання рівнянь, які описують експериментальні залежності, дозволяє визначити константи швидкості реакції у міцелярній псевдофазі та оцінити зв'язування реагентів міцелами, що дозволяє аналізувати механізм міцелярних ефектів. Найуживанішими моделями є Пішкевича, псевдофазна Менгера та Портного, Березіна та псевдофазна іонообмінна Бантона та Ромстеда [64-68].

1.4.1. Модель Пішкевича

Виходячи з моделі міцелоутворення, оснований на законі дії мас, Пішкевич запропонував досить просту модель для опису впливу міцел ПАР на константу швидкості реакції [69-71]. У ній використовується уявлення про каталітичну міцелу, яка являє собою агрегат, що складається з декількох мономерів ПАР, D , що оточують реагент і змінюють властивості його локального мікрооточення.

Відповідно до моделі Пішкевича для мономолекулярних реакцій в розчині, що містить ПАР, перебігають наступні процеси [69]

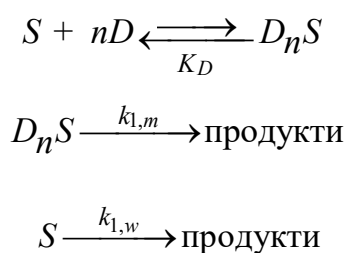


Рис. 1.1 Схема моделі Пішкевича для мономолекулярної реакції,

де

S – субстрат;

n – кількість мономерів ПАР, що утворюють каталітичну міцелу, D_nS , або коефіцієнт кооперативності;

$k_{1,w}$ – константа швидкості реакції першого порядку у відсутності ПАР у розчині;

$k_{1,m}$ – константа швидкості реакції першого порядку, що перебігає в каталітичній міцелі;

K_D – константа дисоціації каталітичної міцели на субстрат і n мономерів ПАР, яка визначається рівнянням (1.15).

$$K_D = \frac{[S][D]^n}{[D_n S]} \quad (1.15)$$

Згідно зі схемою, представленою на рис. 1.1, для мономолекулярної реакції залежність константи швидкості, що спостерігається експериментально, від загальної концентрації ПАР описується рівнянням (1.16) [69].

$$k_{1,obs} = \frac{k_{1,w}K_D + k_{1,m}[D]^n}{K_D + [D]^n}, \quad (1.16)$$

де

$k_{1,obs}$ – спостережувана константа швидкості першого порядку;

$[D]$ – загальна концентрація ПАР у розчині.

У випадку бімолекулярних реакцій константи швидкості часто зменшуються при високих концентраціях ПАР. Тому, загальна схема реакції, що описує бімолекулярні реакції, дещо відрізняється від тієї, що представлена на рис. 1.1. У цьому випадку, згідно з уявленнями Пішкевича, між стадіями утворення каталітичної міцели та утворення продуктів, можливий процес інактивування каталітичної міцели шляхом приєднання додаткової кількості мономерів ПАР (рис. 1.2) [70, 71].

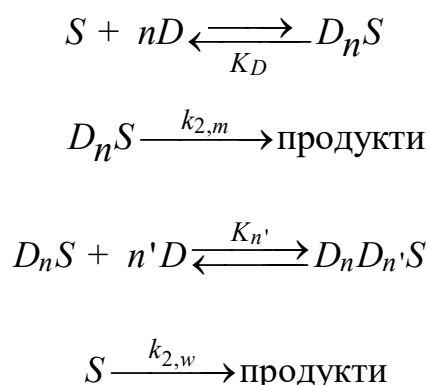


Рис. 1.2 Схема моделі Пішкевича для бімолекулярної реакції,

де

n' – деяка додаткова кількість мономерів ПАР, приєднання якої до каталітичної

міцели приводить до її інактивування;

$k_{2,w}$ – константа швидкості реакції другого порядку у відсутності ПАР у розчині;

$k_{2,m}$ – константа швидкості реакції другого порядку, що перебігає в каталітичній міцелі;

$K_{n'}$ – константа рівноваги процесу взаємодії каталітичної міцели з мономерами ПАР, яка визначається рівнянням (1.17).

$$K_{n'} = \frac{[D_n D_{n'} S]}{[D_n S][n' D]} \quad (1.17)$$

Відповідно до схеми на рис. 1.2, константа швидкості другого порядку для бімолекулярної реакції залежить від концентрації ПАР за рівнянням (1.18) [71].

$$k_{2,obs} = \frac{k_{1,w} K_D + k_{1,m} [D]^n}{K_D + [D]^n + K_{n'} [D]^n [D]^{n'}} \quad (1.18)$$

де

$k_{2,obs}$ – спостережувана константа швидкості другого порядку.

При низьких концентраціях ПАР рівняння (1.18) зводиться до рівняння (1.16), при високих – до рівняння (1.19).

$$k_{2,obs} = \frac{k_{1,m}}{1 + K_{n'} [D]^{n'}} \quad (1.19)$$

Розраховані за рівняннями (1.16) та (1.18) значення n зазвичай менші, ніж значення числа агрегації міцел, визначеного різними некінетичними фізичними методами [28, 64, 66, 72-75]. Велике значення коефіцієнта кооперативності може бути очікуваним лише в області ККМ для субстрату зі значною гідрофобністю, але значно меншою, ніж гідрофобність ПАР. За таких умов залежність k_{obs} від концентрації ПАР може не описуватися рівняннями (1.16) та (1.18) [67, 68, 70, 71]. Перевага цієї моделі полягає у тому, що вона здатна описати вплив ПАР у

передміцелярній області концентрацій, оскільки за моделлю міцелоутворення відповідно до закону дії мас не має чіткої межі між істинним розчином ПАР та колоїдним у порівнянні з моделлю псевдофази, де використовується уявлення про ККМ.

1.4.2. Псевдофазна модель Менгера та Портного

Водний розчин при концентрації ПАР вище ККМ є прозорим в ультрафіолетовому та видимому діапазонах спектру, отже, виглядає як однорідна фаза, із цієї причини міцели не можуть бути віднесені до реальної фази, вважається, що міцели являють собою псевдофазу. Серед кінетичних моделей, оснований на уявленнях про утворення міцел, як окремої псевдофази, найпростішою є псевдофазна модель Менгера та Портного, яка пояснює зміни швидкості реакції першого порядку в присутності міцел ПАР, на основі схеми, представленої на рис. 1.3 [76-78].

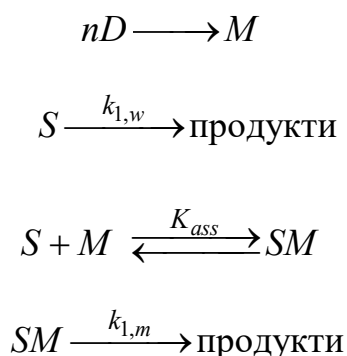


Рис. 1.3 Схема псевдофазної моделі для мономолекулярної реакції,

де

D – ПАР;

M – міцела, яка містить n молекул ПАР;

$[S]$ та $[SM]$ – рівноважні концентрації субстрату та міцелярно-зв'язаного субстрату;

$[M]$ – концентрація міцел;

K_{ass} – константа асоціації субстрату з міцелою, яка визначається рівнянням (1.20).

$$K_{ass} = \frac{[SM]}{[S][M]} \quad (1.20)$$

Концентрація міцел у розчині, $[M]$, може бути розрахована, виходячи із загальної концентрації ПАР у розчині, за рівнянням (1.21).

$$[M] = [D] - \text{ККМ} \quad (1.21)$$

Псевдофазна модель Менгера та Портного основана на наступних допущеннях:

- 1) міцели і водна фаза розглядаються як окремі середовища, в яких одночасно перебігають хімічні реакції;
- 2) константи зв'язування реагентів не залежать одна від одної;
- 3) субстрат не вступає в реакцію з мономерах ПАР;
- 4) субстрат не впливає на процес міцелоутворення та не змінює значення ККМ;
- 5) субстрат зв'язується з міцелами у співвідношенні 1:1;
- 6) для бімолекулярних реакцій неможлива взаємодія міцелярно-зв'язаного реагенту з іншим реагентом, який знаходиться у водній фазі, тобто міжфазні реакції не перебігають [23].

Згідно із цією моделлю, швидкість утворення продукту, v_{obs} , дорівнює добутку експериментальної (спостережуваної) константи швидкості реакції та загальної концентрації реагенту, і у загальному випадку залежить від концентрації міцел ПАР

$$v_{obs} = k_{1,obs}[S]_{total} \quad (1.22)$$

Враховуючи зв'язування реагенту міцелярною фазою, загальну концентрацію реагенту можна записати наступним чином

$$[S]_{total} = [S] + [SM], \quad (1.23)$$

а швидкості в міцелярній та водній фазі представити як

$$v_w = k_{1,w}[S], \quad (1.24)$$

$$v_m = k_{1,m}[SM], \quad (1.25)$$

де

v_w та v_m – швидкість утворення продукту у воді та в міцелярній псевдофазі, відповідно.

Тоді

$$v_{obs} = v_w + v_m = k_{1,w}[S] + k_{1,m}[SM], \quad (1.26)$$

звідки спостережувана константа швидкості реакції залежить від концентрації ПАР за рівнянням

$$k_{1,obs} = \frac{k_{1,w}[S] + k_{1,m}[SM]}{[S] + [SM]} = \frac{k_{1,w}[S] + k_{1,m}K_{ass}[S][M]}{[S] + K_{ass}[S][M]} \quad (1.27)$$

або

$$k_{1,obs} = \frac{k_{1,w} + k_{1,m}K_{ass}[M]}{1 + K_{ass}[M]}. \quad (1.28)$$

Рівняння (1.28) містить два невідомі параметри: $k_{1,m}$ та K_{ass} , для розрахунку яких зазвичай використовують лінійне рівняння (1.29).

$$\frac{1}{k_{1,obs} - k_{1,w}} = \frac{1}{k_{1,m} - k_{1,w}} + \frac{1}{(k_{1,m} - k_{1,w})K_{ass}[M]} \quad (1.29)$$

Останнє рівняння формально подібне до рівняння Лайнуївера–Берка, що використовується при описанні швидкості реакцій у присутності ферментів [23].

Відповідно до рівняння (1.28) значення k_{obs} монотонно знижується або збільшується із зростанням загальної концентрації міцел у розчині, виходячи на плато при повному зв'язуванні субстрату міцелами ПАР.

З цієї моделі слідує, що кожна міцела діє як нанореактор, який виступає новим реакційним середовищем і змінює розподіл реагентів у розчині. Величини експериментально визначених констант швидкості в присутності міцел залежать від

значень константи асоціації субстрату з міцелою і константи швидкості реакції, що відбувається в міцелярній псевдофазі.

Схема Менгера та Портного добре узгоджується з експериментальними даними для деяких реакцій гідролізу у присутності міцел іонних ПАВ [79-81].

1.4.3. Модель Березіна

Враховуючи положення про те, що зв'язування реагентів міцелами за своїм фізичним змістом є розподілом речовини між двома фазами, а не асоціацією у стехіометричному співвідношенні 1:1, Березін та ін., базуючись на основних допущеннях псевдофазної моделі, запропонували дещо модифіковану модель [4, 82, 83]. Відповідно до цієї моделі розподіл речовин між міцелярною псевдофазою і водною фазою визначається їх коефіцієнтами розподілу (рис. 1.4). Додатковим допущенням моделі Березіна є те, що рівноважний розподіл реагентів між фазами не зміщується при перебігу реакції.

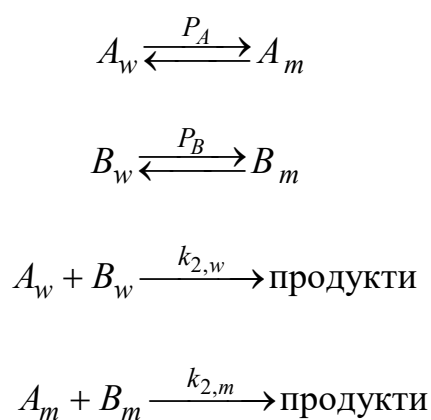


Рис. 1.4 Схема моделі Березіна для бімолекулярної реакції,

де

$[A]_m$, $[A]_w$, $[B]_m$ та $[B]_w$ – концентрації реагентів у кожній фазі, де індекси m та w відносяться до міцелярної та водної фаз, відповідно;

P_A , P_B – коефіцієнти розподілу реагентів, які визначаються виразами (1.30) та (1.31).

$$P_A = [A]_m/[A]_w \quad (1.30)$$

$$P_B = [B]_m/[B]_w \quad (1.31)$$

Згідно з моделлю Березіна, спостережувану швидкість реакції можна виразити через швидкості реакцій в обох фазах

$$v_{obs} = v_m CV + v_w(1 - CV) = k_{2,obs}[A]_0[B]_0, \quad (1.32)$$

де

V – молярний об'єм ПАР;

C – концентрація міцелізованої ПАР, яка дорівнює концентрації ПАР, зменшеної на значення ККМ;

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

Швидкість реакції в міцелярній псевдофазі визначається рівнянням (1.33).

$$v_m = k_{2,m}[A]_m[B]_m \quad (1.33)$$

Швидкість реакції у водній фазі визначається рівнянням (1.34).

$$v_w = k_{2,w}[A]_w[B]_w \quad (1.34)$$

Загальні концентрації реагентів виражаються наступним чином

$$[A]_0 = [A]_m CV + [A]_w(1 - CV), \quad (1.35)$$

$$[B]_0 = [B]_m CV + [B]_w(1 - CV). \quad (1.36)$$

Враховуючи рівняння (1.32) – (1.36) загальне рівняння теорії Березіна для бімолекулярної реакції записується у формі

$$k_{2,obs} = \frac{(k_{2,m} / V)P_A P_B C + k_{2,w}}{(1 + K_A C)(1 + K_B C)}, \quad (1.37)$$

де

K_A та K_B – константи зв'язування реагентів, які пов'язані з коефіцієнтами розподілу співвідношеннями (1.38) та (1.39).

$$K_A = (P_A - 1)V, \quad (1.38)$$

та

$$K_B = (P_B - 1)V. \quad (1.39)$$

Слід зазначити, що рівняння зв'язку коефіцієнта та константи розподілу записані відповідно до виразу, запропонованого в [4], хоча інший спосіб виведення співвідношення між K і P приводить до $K = PV$.

Рівняння (1.37) можна спростити, у залежності від ступеня зв'язування реагентів міцелами. Так, у випадку $P_A \ll 1$ та $P_B \ll 1$, і за умови $k_{2,m} \ll k_{2,w}$ чи $k_{2,m} \gg k_{2,w}$ рівняння (1.37) має вигляд

$$k_{2,obs} = k_{2,m} P_A P_B C V + k_{2,w}, \quad (1.40)$$

при $P_A \gg 1$ та $P_B \approx 1$

$$k_{2,obs} = \frac{k_{2,m} P_A C V + k_{2,w}}{1 + P_A C V}, \quad (1.41)$$

при $P_A \gg 1$ та $P_B \ll 1$, за умови $k_{2,m} \approx 0$

$$k_{2,obs} = \frac{k_{2,w}}{1 + P_A C V}, \quad (1.42)$$

при $P_A \gg 1$ та $P_B \gg 1$

$$k_{2,obs} = \frac{(k_{2,m} / V)K_A K_B C + k_{2,w}}{(1 + K_A C)(1 + K_B C)}. \quad (1.43)$$

Одержавши з незалежного експерименту значення P_A та P_B і передбачивши співвідношення $k_{2,m}/k_{2,w}$ на основі теоретичних уявлень, можна прогнозувати характер залежності $k_{2,obs}$ від концентрації ПАР. На рис. 1.5 показані деякі можливі випадки залежностей, прогнозовані моделлю Березіна.

У деяких випадках залежність спостережуваної константи швидкості від концентрації ПАР має вигляд кривої з максимумом. Наявність максимуму пояснюється впливом двох протилежних факторів. По-перше, збільшення кількості міцел приводить до збільшення кількості міцелярно-зв'язаної речовини, що прискорює реакцію завдяки збільшенню частки реагентів більш швидкої міцелярно-зв'язаної реакції. По-друге, при цьому знижується концентрація цієї речовини в міцелярній фазі, що уповільнює реакцію. Перший фактор переважає при малих концентраціях ПАР, другий – при великих.

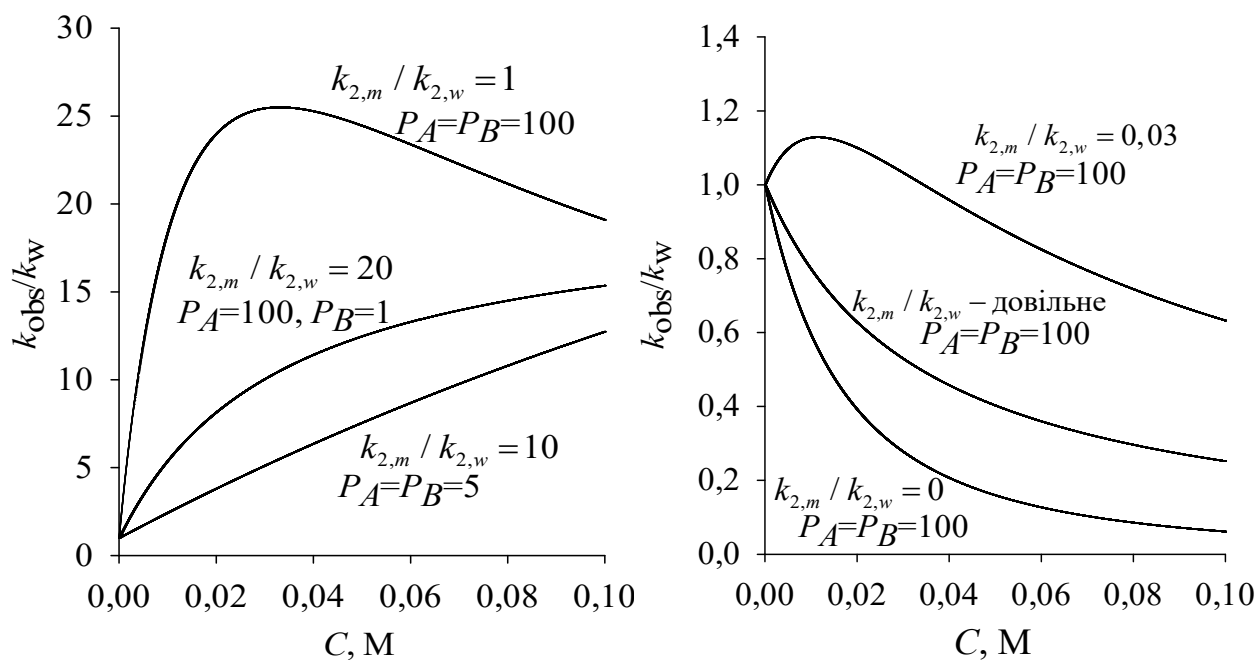


Рис. 1.5 Теоретичні графіки залежності спостережуваної константи швидкості другого порядку від концентрації міцелізованої ПАР, побудовані відповідно до рівняння (1.37) при різних значеннях P_A, P_B та $k_{2,m}/k_{2,w}$ (з використанням $V = 0,3 M^{-1}$). Рисунок взято з роботи [83].

Значення коефіцієнта розподілу іона, P_i , можна оцінити за допомогою електростатичного підходу, використовуючи рівняння (1.44) [84].

$$P_i = \frac{a_i^m}{a_i^w} = \frac{[i_m]f_i^m}{[i_w]f_i^w} = \gamma_i^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{z_i F \Psi}{RT}\right), \quad (1.44)$$

де

a_i^m – активність іона в міцелярній псевдофазі;

a_i^w – активність іона у водній фазі;

f_i^m та f_i^w – концентраційні коефіцієнти активності в міцелярній і водній фазах, відповідно;

γ_i – коефіцієнт активності переносу з води в міцелярну фазу, який пов'язаний з адсорбційним потенціалом Штерна, Φ_i , співвідношенням

$$\gamma_i = \exp\left(\frac{\Phi_i}{RT}\right), \quad (1.45)$$

$[i]$ – рівноважна концентрація;

індекси, m та w відповідають міцелярній і водній фазі, відповідно.

Повідомлялося про задовільну відповідність між експериментальними та теоретичними залежностями, розрахованими за рівняннями (1.37) і (1.40), що підтверджує справедливість використання рівняння (1.37) для реакцій у міцелярному середовищі [67, 84-86].

1.4.4. Псевдофазна іонообмінна модель Бантона та Ромстеда

Псевдофазна іонообмінна (ПІО) модель базується на псевдофазній моделі Менгера та Портного, але тут увага зосереджена на реакціях між субстратом та іоном, які при зв'язуванні іонними міцелями знаходяться у шарі Штерна. Ці типи реакцій є важливими, оскільки вони ілюструють загальні відмінності міцелярного

впливу на мономолекулярні та бімолекулярні реакції, а також те, як специфічний вплив протиіона впливає на спостережуваний міцелярний ефект [87, 88].

Модель ППО пояснює наявність максимуму на залежності спостережуваної константи швидкості від концентрації ПАР на основі іонного обміну між реагуючим іоном та протиіоном іонної міцели [89].

У даній моделі використовуються основні допущення псевдофазної моделі, а також наступні:

1) ступінь дисоціації ПАР залишається сталим незалежно від її концентрації та доданого протиіона в розчині, і знаходиться у діапазоні 0,6–0,9 [15]. Це допущення основане на великій кількості експериментальних даних, у яких показано, що ступінь дисоціації знижується зі збільшенням температури, розміру головних груп ПАР, тиску та концентрації неелектролітів; та зі зменшенням довжини вуглеводневого ланцюга [90];

2) поверхня міцели розглядається аналогічно іонообмінній смолі, яка може обмінюватись іонами з розчином. Вважається, що протиіони, які асоційовані з поверхнею міцели, вільно переміщуються по поверхні;

3) селективність різних протиіонів до міцелярної поверхні можна описати константою іонного обміну [91].

Виходячи із цих припущень, можна розрахувати локальну концентрацію реакційно-здатного іона, якщо константа іонообмінної рівноваги відома. Ця величина використовується разом із загальним рівнянням псевдофазної моделі Менгера та Портного для розрахунку констант швидкості другого порядку для бімолекулярної реакції [23].

Вважаючи, що концентрації реакційно-здатного іона у водній і міцелярній фазах сталі, константи швидкості псевдопершого порядку виражають наступним чином

$$k'_w = k_{2,w}[Y]_w = k_{2,w}[Y_w] \quad (1.46)$$

та

$$k'_m = k_{2,m}[Y]_m = k_{2,m}[Y_m] / (V_m[D_n]) = k_{1,m}[Y_m] / [D_n] = k_{1,m}m_Y, \quad (1.47)$$

де

k'_w та k'_m – константи швидкості псевдопершого порядку у водній та в міцелярній фазах, відповідно, с^{-1} ;

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

$[Y]_w$ та $[Y]_m$ – концентрації реагуючого іона у водній та в міцелярній фазах, відповідно, віднесені до об'єму відповідної фази;

$[Y_w]$ та $[Y_m]$ – концентрації реагуючого іона у водній та в міцелярній фазах, відповідно, віднесені до об'єму всього розчину;

$[D_n]$ – концентрація ПАР, зменшена на значення ККМ;

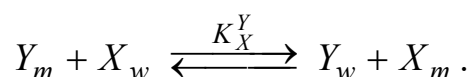
m_Y – мольне відношення, яке визначається рівнянням (1.48).

$$m_Y = [Y_m] / [D_n] \quad (1.48)$$

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

$$k_{1,obs} = \frac{k_{2,w}[Y_w] + k_{2,m}[Y]_m K_{ass}[D_n]}{1 + K_{ass}[D_n]} = \frac{k_{2,w}[Y_w] + k_{1,m}m_Y K_{ass}[D_n]}{1 + K_{ass}[D_n]}. \quad (1.49)$$

Значення $[Y]_m$ у присутності протиіона розраховують, виходячи з іонообмінної рівноваги на поверхні міцели за участю реагуючого із субстратом іона (Y) і протиіона (X) міцел ПАР [88]. Наприклад, у випадку катіонної ПАР ЦТАБ та реакції взаємодії аніона зі субстратом встановлюється рівновага між аніонним реагентом НО^- та протиіоном Вr^- або у загальному випадку



При цьому концентрації іонів Y і X у водній фазі і міцелярній псевдофазі визначаються константою іонного обміну, K_X^Y ,

$$K_X^Y = \frac{[Y_w][X_m]}{[Y_m][X_w]}. \quad (1.50)$$

Очевидно, що при цьому виконуються наступні рівності

$$[Y_{total}] = [Y_w] + [Y_m] \quad (1.51)$$

та

$$[X_{total}] = [X_w] + [X_m]. \quad (1.52)$$

З іншого боку можна записати

$$[X_m] = m_X [D_n], \quad (1.53)$$

$$[Y_m] = m_Y [D_n]. \quad (1.54)$$

Тоді

$$[Y_{total}] = [Y_w] + m_Y [D_n] \quad (1.55)$$

та

$$[X_{total}] = [X_w] + m_X [D_n], \quad (1.56)$$

та

$$m_X + m_Y = \frac{[X_m] + [Y_m]}{[D_n]} = \beta. \quad (1.57)$$

Значення β пов'язане зі ступенем іонізації іонних груп ПАР, α , рівнянням

$$\beta = 1 - \alpha. \quad (1.58)$$

Виразивши концентрації частинок, що входять у вираз для константи рівноваги іонного обміну, через величини β , m_Y , $[Y]_{total}$ та $[X]_{total}$

$$[Y_m] = m_Y [D_n], \quad (1.59)$$

$$[X_m] = m_X [D_n] = (\beta - m_Y) [D_n], \quad (1.60)$$

$$[Y_w] = [Y_{total}] - [Y_m] = [Y_{total}] - m_Y[D_n], \quad (1.61)$$

$$[X_w] = [X_{total}] - [X_m] = [X_{total}] - (\beta - m_Y)[D_n] \quad (1.62)$$

та підставляючи ці рівняння в рівняння для константи іонообмінної рівноваги, маємо

$$K_X^Y = \frac{([Y]_{total} - m_Y[D_n])(\beta - m_Y)[D_n]}{m_Y[D_n]([X]_{total} - (\beta - m_Y)[D_n])}. \quad (1.63)$$

Рішення одержаного рівняння (1.63) щодо величини m_Y дає рівняння

$$m_Y^2 + m_Y \left(\frac{K_X^Y[X_{total}] + [Y_{total}]}{(K_X^Y - 1)[D_n]} - \beta \right) - \frac{\beta[Y_{total}]}{(K_X^Y - 1)[D_n]} = 0, \quad (1.64)$$

корні якого дорівнюють

$$m_{Y(1,2)} = (-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}) / 2a, \quad (1.65)$$

де

$$a = 1;$$

$$b = \frac{K_X^Y[X_{total}] + [Y_{total}]}{(K_X^Y - 1)[D_n]} - \beta;$$

$$c = -\frac{\beta[Y_{total}]}{(K_X^Y - 1)[D_n]}.$$

Одержувані за таким підходом значення $k_{1,m}$ мають розмірність с^{-1} , тобто не можуть бути напряму порівняні з константою швидкості другого порядку у водній фазі. Для порівняння вони повинні бути перетворені в значення, із одиницями вимірювання $-\text{M}^{-1}\text{с}^{-1}$, що відповідають константам швидкості другого порядку, $k_{2,m}$, за допомогою рівняння (1.66) [15, 91-93].

$$k_{2,m} = 0,14k_{1,m} \quad (1.66)$$

Тут $0,14 \text{ M}^{-1}$ являє собою молярний об'єм шару Штерна міцели ЦТАБ, який розраховали за допомогою моделі сферичної міцели і припущення про те, що міцелярна густина дорівнює 1, довжина ланцюга – 22 \AA , а товщина шару Штерна – $4,1 \text{ \AA}$ [94]. Молярний об'єм шару Штерна можна оцінити іншими способами. Наприклад, у роботі [95], використовуючи сфероїдальну замість сферичної міцелярної моделі, оцінено площу поверхні головних груп для міцелізованої катіонної ПАР як $60\text{--}65 \text{ \AA}^2$. Якщо товщина головної групи становить приблизно $4,2 \text{ \AA}$, тоді об'єм шару Штерна для 1 моль міцелізованої ПАР становить від 0,15 до 0,16 л. Одержана таким способом величина близька до значення оціненого для сферичної міцели, що свідчить про справедливість використання останньої у рівнянні (1.66) [89].

Модель ПЮ часто засовується при кількісному аналізі кінетичних даних у присутності прямих іонних міцел для реакцій, у яких один із реагентів є іоном [96-98]. Її використання також було застосовано для реакцій в присутності обернених міцел, мікроемульсій і везикул [99]. Успіх моделі ПЮ зазвичай підкреслюється високими значеннями коефіцієнта кореляції між теоретичними та експериментальними залежностями і здатністю прогнозувати максимуми на залежностях константи швидкості від концентрації ПАР, які псевдофазна модель не може передбачити [49, 88, 89, 92]. Проте модель ПЮ непридатна при досить високій концентрації іонів, і у випадках, коли конкуруючі іони мають дуже різну спорідненість до іонної міцели. Хоча припущення про те, що обмін між протиіонами відбувається суворо 1:1, як відомо, несправедливе для багатьох систем, модель ПЮ залишається популярною для аналізу.

Висновки до розділу 1

1. Міцелярні розчини колоїдних ПАР відносяться до організованих розчинів та належать до гідрофільних дисперсних систем. У розбавлених міцелярних розчинах форма агрегату подібна сфері.

2. Міцелярна псевдофаза має фізико-хімічні характеристики, що відрізняються від водної фази. Однак слід враховувати, що міцела не є однорідною та може бути умовно розділена на ряд зон, які дещо відрізняються за характеристиками поміж собою.

3. Зсув максимуму поглинання речовини у міцелярному розчині може бути індикатором солюбілізації речовини міцелою. При зв'язуванні неполярні молекули знаходяться в гідрофобному ядрі, полярні молекули та молекули, які містять гідрофобні та гідрофільні групи, – переважно у поверхневому шарі міцел ПАР.

4. Кінетичні методи дослідження та дані про солюбілізацію субстрату свідчать, що розчини ПАР впливають на швидкість реакції за рахунок зв'язування субстрату міцелою, а не шляхом зміни властивостей розчинника. Тобто, міцели виступають нанореакторами. Вплив міцел на швидкість реакції може бути охарактеризований з точки зору двох складових частин: ефекту середовища та ефекту концентрування.

5. Найуживанішими моделями, які описують вплив міцел ПАР на константу швидкості реакції, є модель Пішкевича, псевдофазна модель Менгера та Портного, модель Березіна та псевдофазна іонообмінна модель Бантона та Ромстеда.

Основні положення цього розділу викладено в публікаціях автора [21, 22, 28, 52].

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Даний розділ містить інформацію про використані реактиви та їх очищення, обладнання, прилади та посуд, які використовувалися при проведенні експерименту; описано методики приготування розчинів і фізико-хімічних вимірювань, а також виведення основних розрахункових співвідношень, які були використані для обробки результатів експерименту.

2.1. Реактиви

Використані в роботі барвники, кваліфікації «чистий для аналізу»: фенолфталеїн (ФФ), фуксин кислий (ФК), кристалічний фіолетовий (КФ), метиловий фіолетовий (МФ), малахітовий зелений (МЗ), брильянтовий зелений (БЗ) були взяті з колекції кафедри фізичної хімії Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна і були використані без попереднього очищення. 3,3'-Динітрофенолсульффталеїн (нітрофеноловий фіолетовий, НФФ) і 3,3',5,5'-тетранітрофенолсульффталеїн (нітрофеноловий малиновий, НФМ) були синтезовані та очищені співробітниками кафедри фізичної хімії Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Їх синтез описаний в роботах [100, 101], ідентифікація барвників проведена за допомогою рентгеноструктурного аналізу, а також ¹H ЯМР спектроскопії. Чистота цих барвників підтверджена даними елементного аналізу [100, 101].

Для підтримання сталого значення рН розчинів використовували без попереднього очищення натрію гідроксид, безводну сульфатну та хлоридну кислоти кваліфікації «чистий для аналізу», а також стандартні буферні розчини: боратний рН = 9,18, фосфатний рН = 6,68, фталатний рН = 4,01, тетраоксалатний рН = 1,68, і буферні розчини, які були приготовані на основі оцтової та ортофосфатної кислот кваліфікації «чистий для аналізу».

1,8-діазабіцикло[5,4,0]ундец-7-ен (ДБУ, Aldrich) був використаний без попереднього очищення.

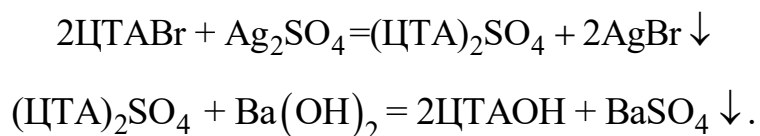
Трифтороцтова кислота була очищена перегонкою, бензойна кислота – сублімацією.

Органічні розчинники: етанол (95,5%–ний) був очищений за стандартною методикою; ацетон та метанол (Merck) були використані без попереднього очищення; ацетонітрил (Merck) був витриманий над P_4O_{10} , потім перегнаний над безводним K_2CO_3 . Вміст води не перевищував 0,005%, що визначено за методом Карла Фішера.

Вода для приготування розчинів використовувалася дистильована, чи бідистильована.

Поверхнево-активні речовини: цетилтриметиламоній бромід (99% чистої речовини, Merck Schuchardt OHG), натрію додецилсульфат (99 % чистої речовини, Merck Schuchardt OHG), 3-(диметилдодециламоній)-пропансульфонат (97 % чистої речовини, Fluka Chemie), і поліоксіетиленлауриловий ефір (Бридж-35, 97 % чистої речовини, Merck Schuchardt OHG), були використані без попереднього очищення.

Цетилтриметиламоній гідроксид (ЦТАОН) був приготовлений за методикою наведеною у роботі [102], обробкою цетилтриметиламоній броміду Ag_2SO_4 та $Ba(OH)_2$ у дві стадії



Спочатку до ЦТАБ додали 50%-вий надлишок Ag_2SO_4 («чистий для аналізу») у метанолі та обробляли ультразвуком протягом 2 годин, потім декантацією відділили рідку фазу, до якої додали додаткову кількість Ag_2SO_4 (25%) та знову обробляли ультразвуком. Відфільтрований розчин був випарений під вакуумом. Одержаний сухий залишок повторно розчиняли в метанолі та перекристалізували за допомогою $(C_2H_5)_2O$.

Одержаний таким способом водний розчин $(ЦТА)_2SO_4$ обробляли еквівалентною кількістю $Ba(OH)_2$ («чистий для аналізу») без доступу CO_2 . $BaSO_4$ вилучали декантацією. Розчин перевіряли на присутність Ba^{2+} та SO_4^{2-} стандартними методами. Розчин ЦТАОН зберігали в ексікаторі захищеним від CO_2 .

Солі: натрію фторид, натрію хлорид, натрію бромід, натрію саліцилат, натрію бензоат кваліфікації «чистий» очищали перекристалізацією. Натрію азид (99 % чистої речовини, Merck) додатково висушували нагрівом під вакуумом при температурі 80 °С до постійної маси, натрій нітрат «чистий» – при 60 °С. Натрій ацетат, натрій перхлорат, натрій іодид кваліфікації «чистий для аналізу» були використані без попереднього очищення.

2.2. Обладнання та прилади

Для вимірювання світлопоглинання розчинів використовували спектрофотометри Hitachi U2000 та U2001 з термостатованим кюветним відділенням. Перед початком роботи спектрофотометри були відкалібровані за дейтерієвою лампою. Використовувалися кварцові та скляні кювети з товщиною поглинаючого шару, рівною 1 см.

Дзетасайзер Nano ZS Malvern був використаний для вимірювання розмірів та ζ -потенціалу частинок у розчинах ПАР методом динамічного розсіювання світла (ДРС) при $25,0 \pm 0,01$ °С. Довжина хвилі лазера приладу становить 632,8 нм, потужність – 4 мВт, кут детектування розсіяного світла – 173 °С. Для вимірювання використовувалася кварцова кювета з товщиною поглинаючого шару, що дорівнює 1 см, а також занурювальний електрод. Час урівноважування системи становив 120 с, кількість вимірювань – 6–10 разів; кожне вимірювання складалося з 10–20 пробігів, що автоматично встановлюється програмним забезпеченням.

Для зважування застосовувались аналітичні ваги ВЛА-200 (невизначеність зважування $2 \cdot 10^{-4}$ г).

Значення рН розчинів визначали потенціометричним методом. Електрорушійну силу (ЕРС) вимірювали компенсаційним методом при термостатуванні ($t = 25,0 \pm 0,01$ °С) з використанням кола з переносом:

скляний електрод (H^+) | робочий розчин || KCl | AgCl, Ag.

Рідинним з'єднанням служить водний розчин KCl з концентрацією 1 М. Перед вимірюванням перевіряли водневу функцію скляного електрода за допомогою

стандартних буферних розчинів ($\text{pH} = 1,68, 3,56, 4,01, 6,86, 9,18$), значення pH робочих розчинів розраховували із значень ЕРС на підставі даних градування.

Для підтримки сталої температури робочих розчинів при проведенні експерименту використовували ультратермостат УТ-15, робоча рідина – дистильована вода. Точність термостатування $\pm 0,1$ °С.

2.3. Посуд

При проведенні експерименту було використано мірні колби на 10, 25, 50 та 100 мл, піпетки Мора, градуйовані піпетки, бюретки, бюкси, лійки та шпателі.

2.4. Приготування розчинів та методика вимірювань

Вихідні розчини ПАР, солей та барвників готували ваговим методом: наважку розчиняли у відповідному розчиннику доведенням до риски в мірних колбах. У ролі розчинника для ПАР, МФ, КФ, ФК та солей використовувалася вода. Вихідні розчини МЗ, БЗ, НФФ і НФМ були приготовлені на основі ацетонітрилу, оскільки іони цих барвників вступають у реакцію нуклеофільного приєднання з водою [28, 100, 101]. Внаслідок цього в робочих розчинах, що містять вище вказані барвники, був присутній ацетонітрил; його об'ємна частка становила 1%. Оскільки ФФ є досить гідрофобним, то для приготування його розчину як розчинник використовували етанол, тому в робочих розчинах вміст спирту становив $\approx 1,2\%$ за об'ємом. Не зважаючи на такий малий вміст спирту, ці розчини навіть без додавання ПАР були досить стійкими у часі.

Розчин натрію гідроксиду готували на основі води, що не містить вуглекислого газу: дистильовану воду енергійно кип'ятили протягом 40 хвилин, після чого закривали колбу гумовою пробкою й охолоджували. Потім вносили аліквоту водного насиченого розчину NaOH , щоб утворився розчин із концентрацією приблизно 0,1 М. Точну концентрацію NaOH у розчині визначали титруванням за калієм біфталатом і адипіновій кислоті. Розчин зберігали ізольованим від контакту з повітрям. Розчини HCl та стандартних буферних розчинів готували з фіксаналу.

Робочі розчини готували об'ємним методом шляхом відбору аліквот вихідного розчину при термостатуванні. Усі реагенти у відповідних пропорціях змішувалися в мірній колбі.

Експеримент проведено при 25 °С, і винятком реакцій ФФ^{2-} та НФФ^{2-} з гідроксид іоном, де підтримувалося 35 °С, що обумовлено зручністю проведення кінетичного експерименту при вивченні змін швидкості реакції (як прискорення, так і сповільнення), які відбуваються при додаванні ПАР у розчин [21, 22].

Концентрація барвника у всіх робочих розчинах була сталою, і в залежності від молярного коефіцієнта поглинання барвника становила $(1-2) \cdot 10^{-5}$ М. Для проведення кінетичного експерименту обрано таке значення рН розчину, при якому: а) швидкість приймає зручне значення для проведення кінетичного експерименту, б) барвник повністю знаходиться в одній формі, в) концентрація НО^- набагато перевищує концентрацію барвника (для реакцій за участю гідроксид іона). Цим вимогам відповідає значення рН, що дорівнює 11,63 для МФ, 11,64 для КФ, 11,70 для НФФ^{2-} , 1,30 для НФФ^- , 12,31 для ФФ, 2,30 і 9,18 для НФМ, 9,18 для ФК, та 3,00 для МЗ та БЗ, які створювалися додаванням NaOH , буферного розчину та HCl . Значення рН для систем, у яких температура експерименту становила 35 °С, тобто для розчинів НФФ та ФФ , було розраховано з урахуванням показника іонного добутку води в молярній шкалі, $pK_w = 13,685$ [103], і густини води, що дорівнює $0,9939 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ [104], за рівнянням $\text{pH} = 13,7 + \lg[\text{H}^+]$.

Досліджувалися системи, в яких концентрація ПАР змінювалася від 10^{-5} до 10^{-2} М. Вихідні розчини ПАР були приготовлені у такий спосіб, щоб їх концентрація в робочому розчині охоплювала діапазон до ККМ і вище ККМ.

Одержаний таким способом розчин термостатували, і спектрофотометрували на максимумі поглинання барвника, використовуючи кювету з товщиною поглинаючого шару, що дорівнює 1 см. При цьому підтримувалася стала температура.

Розчини ПАР і барвників, а також робочі розчини при температурі експерименту були прозорі, явно вираженої каламутності не спостерігалось.

2.5. Виведення основних розрахункових співвідношень для обробки результатів

2.5.1. Виведення формул для розрахунку констант швидкості

Скорочено досліджувані реакції можуть бути записані у вигляді



де

Dye^z – іон барвника із зарядом, рівним z ;

k_1 – константа швидкості прямої реакції;

k_2 – константа швидкості зворотної реакції.

Досліджувані реакції за своїм механізмом є бімолекулярними, причому порядок реакції за кожним реагентом дорівнює одиниці [47, 105]. Відповідно до основного постулату хімічної кінетики для цих реакцій швидкість визначається рівняннями

$$v = -\frac{d[\text{Dye}]}{dt} = k_1[\text{Dye}][\text{HO}^-] - k_2[\text{DyeOH}], \quad (2.1)$$

$$v = -\frac{d[\text{Dye}]}{dt} = k_1[\text{Dye}][\text{H}_2\text{O}] - k_2[\text{DyeOH}][\text{H}^+], \quad (2.2)$$

де

$[\text{Dye}]$, $[\text{HO}^-]$, $[\text{H}_2\text{O}]$ та $[\text{H}^+]$ – концентрації іона барвника, іона HO^- , H_2O та іона H^+ , відповідно.

Експериментально встановлено, що для реакцій між ФФ з гідроксид іоном та МЗ з водою дійсно спостерігається встановлення кінетичної рівноваги [21, 22, 28]. Проте для взаємодії НФФ, ФК, НФМ, МЗ, КФ, МФ з гідроксид іоном та БЗ, НФФ, НФМ з водою рівновага реакції зміщена в бік утворення продукту і вони перебігають до повного перетворення іона барвника у відповідний карбінол, отже, $k_1 \gg k_2$ [28, 52, 100]. Тому, для реакцій НФФ, ФК, НФМ, МЗ, КФ, МФ з гідроксид іоном та БЗ, НФФ, НФМ з водою рівняння (2.1) та (2.2) можна записати у вигляді (2.3), яке відповідає кінетичному рівнянню для необоротних реакцій.

$$v = -\frac{d[\text{Dye}]}{dt} = k_1[\text{Dye}][\text{Nu}], \quad (2.3)$$

де

$[\text{Nu}]$ – концентрація нуклеофілу (HO^- , H_2O).

Експериментальні значення рН розчинів обумовлюють надлишок концентрації гідроксид іона чи H^+ іона, тому їх зміною в ході реакції можна знехтувати та вважати сталими величинами, що дозволяє об'єднати їх зі значенням константи швидкості

$$k'_1 = k_1[\text{Nu}] = \text{const} \text{ та } k'_2 = k_2[\text{H}^+] = \text{const}. \quad (2.4)$$

Константу k' називають константою швидкості псевдопершого порядку. Замінивши добутки (2.4) на k'_1 і k'_2 у виразах (2.1), (2.2) і (2.3), одержуємо

$$v = -d[\text{Dye}] / dt = k'_1[\text{Dye}] - k_2[\text{DyeOH}], \quad (2.5)$$

$$v = -d[\text{Dye}] / dt = k'_1[\text{Dye}] - k'_2[\text{DyeOH}], \quad (2.6)$$

$$v = -d[\text{Dye}] / dt = k'[\text{Dye}]. \quad (2.7)$$

Отже, у цих умовах розрахунок константи швидкості реакцій можна провести на основі кінетичних рівнянь реакцій першого порядку [105, 106].

Для визначення константи швидкості необхідно встановити залежність концентрації іона барвника від часу. Враховуючи те, що досліджувані реакції перебігають зі зменшенням поглинання на довжині хвилі максимуму поглинання, λ_{max} , відповідного іона барвника та ґрунтуючись на законі Бугера–Ламберта–Бера (2.8) значення k'_1 були знайдені спектрофотометричним методом [107]. Значення довжини хвилі, що відповідає максимуму світлопоглинання іона барвника у водному середовищі, дорівнюють: 546 [108], 568 [100], 558 [101], 553 [108], 584 [108], 590 [108], 614 [108] та 625 [108] нм для ФК^{2-} , НФФ^{2-} , НФМ^{2-} , ФФ^{2-} , МФ^+ , КФ^+ , МЗ^+ та БЗ^+ , відповідно.

$$A = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot l, \quad (2.8)$$

де

A – світлопоглинання, $A = \log(I_0 / I)$;

I_0 – інтенсивність падаючого світла;

I – інтенсивність світла, яке пройшло через розчин;

ε_λ – коефіцієнт молярного поглинання забарвленої форми барвника;

l – товщина поглинаючого шару.

Константа швидкості прямої бімолекулярної реакції може бути розрахована за рівнянням

$$k_1 = k'_1 / [\text{Nu}]. \quad (2.9)$$

2.5.1.1. Виведення формул для розрахунку констант швидкості для кінетично необоротних реакцій

Згідно з уявленнями хімічної кінетики, величина k'_1 для кінетично необоротних реакцій може бути розрахована за рівнянням

$$k'_1 = (1/t) \ln([\text{Dye}]_0 / [\text{Dye}]_t), \quad (2.10)$$

де

$[\text{Dye}]_0$ – концентрація іона барвника до початку реакції;

$[\text{Dye}]_t$ – концентрація іона барвника в момент часу t ;

t – час.

або у лінійній формі

$$\ln[\text{Dye}]_t = \ln[\text{Dye}]_0 - k'_1 \cdot t. \quad (2.11)$$

Відповідно до закону Бугера–Ламберта–Бера концентрацію іона барвника можна замінити на відповідне значення світлопоглинання при λ_{max} іона барвника

$$\ln A_t = \ln A_0 - k'_1 \cdot t, \quad (2.12)$$

де

A_0 – світлопоглинання розчину до початку реакції;

A_t – світлопоглинання в момент часу t .

Лінійна залежність $\ln A_t$ від t дозволяє знайти величину k'_1 як тангенс кута нахилу відповідно до рівняння (2.12) [28, 50, 52, 107, 109].

2.5.1.2. Виведення формул для розрахунку констант швидкості для кінетично оборотних реакцій

Величина k'_1 для кінетично оборотних реакцій може бути розрахована за рівнянням

$$k'_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{[\text{DyeOH}]_\infty}{[\text{DyeOH}]_\infty - [\text{DyeOH}]_t}, \quad (2.13)$$

де

$[\text{DyeOH}]_\infty$ – рівноважна концентрація продукту реакції (карбінолу барвника);

$[\text{DyeOH}]_t$ – концентрація продукту реакції в момент часу t .

Позначивши $[\text{Dye}]_\infty$ рівноважну концентрацію іона барвника та $[\text{Dye}]_t$ – концентрацію іона барвника в момент часу t , можемо записати матеріальний баланс у системі як

$$[\text{Dye}]_\infty + [\text{DyeOH}]_\infty = [\text{Dye}]_0 \quad \text{та} \quad [\text{Dye}]_t + [\text{DyeOH}]_t = [\text{Dye}]_0, \quad (2.14)$$

де

$[\text{Dye}]_0$ – початкова концентрація іона барвника.

Тоді

$$[\text{DyeOH}]_\infty - [\text{DyeOH}]_t = ([\text{Dye}]_0 - [\text{Dye}]_\infty) - ([\text{Dye}]_0 - [\text{Dye}]_t) = [\text{Dye}]_t - [\text{Dye}]_\infty. \quad (2.15)$$

З урахуванням виразів (2.14) та (2.15), рівняння (2.13) приймає вигляд

$$k'_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{[\text{Dye}]_t - [\text{Dye}]_\infty}{[\text{Dye}]_0 - [\text{Dye}]_\infty}, \quad (2.16)$$

замінивши концентрації на відповідні значення світлопоглинання, отримуємо рівняння

$$k'_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{A_t - A_\infty}{A_0 - A_\infty} \quad (2.17)$$

$$\ln(A_t - A_\infty) = \ln(A_0 - A_\infty) - (k'_1 + k_2)t, \quad (2.18)$$

де

A_∞ – світлопоглинання рівноважного розчину.

Лінійна залежність $\ln(A_t - A_\infty)$ від t дозволяє знайти величину $(k'_1 + k_2) = k_c$ як тангенс кута нахилу [105, 106, 110]. Окремо значення констант швидкості k'_1 і k_2 можна знайти, використовуючи константу рівноваги K , проте такий розрахунок буде

дещо відрізнятися для реакції приєднання гідроксид іона та для взаємодії з водою [28, 52].

У випадку реакції приєднання гідроксид іона (2.1) K визначається виразом

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{DyeOH}]}{[\text{Dye}][\text{OH}^-]}, \quad (2.19)$$

де в дужках записані рівноважні концентрації іонів. Використовуючи раніш введені позначення, можемо записати

$$K = \frac{[\text{DyeOH}]_\infty}{[\text{Dye}]_\infty[\text{HO}^-]} = \frac{A_0 - A_\infty}{A_\infty[\text{HO}^-]}, \quad (2.20)$$

що дозволяє розрахувати значення K з експериментальних даних.

З іншого боку, у відповідності зі законом дії мас, величина K дорівнює відношенню k_1/k_2 . Тому

$$k_1 = \frac{k'_1}{[\text{HO}^-]} = \frac{k_c - k_2}{[\text{HO}^-]} = \frac{k_c - k_1 / K}{[\text{HO}^-]}. \quad (2.21)$$

Звідки

$$k_1 = \frac{k_c}{[\text{HO}^-] + 1 / K}. \quad (2.22)$$

У випадку взаємодії барвника з водою константа рівноваги дорівнює

$$K = \frac{[\text{DyeOH}][\text{H}^+]}{[\text{Dye}][\text{H}_2\text{O}]}. \quad (2.23)$$

Враховуючи, що $c(\text{H}^+) \gg c(\text{Dye})$, можемо вважати значення $[\text{H}^+]$ сталим, і об'єднати його з константою швидкості зворотної реакції $k'_2 = k_2[\text{H}^+]$, тоді

$$K = k'_1 / k'_2, \quad (2.24)$$

звідки

$$k'_1 = Kk_c / (1 + K) \quad (2.25)$$

Встановлено, що експериментальні дані щодо знебарвлення ФФ підпорядковуються рівнянню (2.18) як у водних розчинах, так і в обернених мікроемульсіях на основі АОТ [7]. Це дозволяє припустити, що механізм і порядок досліджуваних реакцій не змінюється при переході від водних до водно-органічних розчинів і міцелярних систем.

Аналіз кінетичних даних щодо впливу складу водно-органічного розчинника та розчинів ПАР буде проведений на основі значень констант швидкості прямої

реакції, тому надалі для зручності індекс «1» у k_1 і k'_1 буде опущений. Стандартна похибка визначення констант швидкості та рівноваг реакції не перевищувала 5 %.

2.5.2. Визначення константи дисоціації HFF^-

Константу дисоціації HFF^- визначали за стандартною фотометричною методикою. Готували розчини барвника з різним значенням рН (від 1,3 до 11). Для приготування розчинів зі значенням рН в інтервалі від 1,3 до 3,8 використовували вихідний розчин HCl ; від 3,8 до 5,4 – ацетатні буферні розчини; 6,68 – стандартний фосфатний буферний розчин; 9,18 – стандартний боратний буферний розчин; від 10 до 12 – розчин NaOH . Стале значення іонної сили (0,05 М) створювали добавками NaCl [100]. Показник константи дисоціації розраховували за формулою [1, 111]

$$\text{p}K_a = \text{pH}_w + \log \frac{A_{R^{z-1}} - A}{A - A_{HR^z}}, \quad (2.26)$$

де

$\text{p}K_a$ – показник константи дисоціації;

pH_w – значення рН, що відповідає перетворенню індикатора з однієї форми в іншу;

$A_{R^{z-1}}$ і A_{HR^z} – світлопоглинання при обраній довжині хвилі, що відповідає перетворенню індикатора в одну з крайніх форм;

A – світлопоглинання робочого розчину при відповідному значенні рН.

Висновки до розділу 2

1. Наведено інформацію щодо використаних реактивів та їх очистки, обладнання та посуду; описано методики фізико-хімічних вимірювань та приготування розчинів, а також приведено основні розрахункові співвідношення, застосовані для обробки експериментальних даних.

2. Оскільки обрані реакції перебігають зі зменшенням інтенсивності поглинання розчину на довжині хвилі, що відповідає максимуму поглинання барвника, для визначення констант швидкості реакції може бути використаний спектрофотометричний метод.

Основні положення цього розділу викладено в публікаціях автора [21, 22, 28, 52, 100].

РОЗДІЛ 3

СПЕКТРАЛЬНІ, КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ТА КІНЕТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НФФ. ВЗАЄМОДІЯ ТРИФЕНІЛМЕТАНОВИХ БАРВНИКІВ ІЗ НУКЛЕОФІЛАМИ У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

3.1. Спектральні, кислотно-основні та кінетичні характеристики динітрофенолсульфогфталейну

У ролі універсальних зондів для дослідження властивостей організованих розчинів і особливостей їх впливу на кінетику реакцій широко застосовуються барвники трифенілметанового ряду [109, 112-117]. Найбільшу кількість робіт присвячено дослідженню кінетики лужного знебарвлення катіонних трифенілметанових барвників у організованих розчинах, тому актуальним є пошук аніонних барвників зі зручним для проведення кінетичного експерименту значенням константи швидкості реакції нуклеофільного приєднання [47, 63, 64, 72, 94, 117-121]. Наприклад, для аніонного барвника – бромфенолового синього спостерігається практично повне гальмування реакції знебарвлення при додаванні 0,01 М ЦТАБ, це обмежує його використання при дослідженні міцелярних кінетичних ефектів [47].

З такою метою співробітниками кафедри фізичної хімії Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна синтезований барвник 3,3'-динітрофенолсульфогфталейн або нітрофеноловий фіолетовий (НФФ). У рамках цієї роботи було досліджено його спектральні, кислотно-основні та кінетичні характеристики [100].

3.1.1. Властивості нітрофенолового фіолетового у органічних розчинниках

Спектри поглинання НФФ у протонних і апротонних розчинниках, визначені при відповідному складі розчину, представлено на рис. 3.1. Спектр поглинання НФФ в ацетонітрилі відповідає нейтральній формі; у ДМСО – моноаніону; у ДМСО в присутності 0,01 М ДБУ, ацетонітрилі в присутності 0,01 М ДБУ і метанолі – діаніону. Відповідні значення довжини хвилі, що відповідає максимуму поглинання барвника, та коефіцієнта молярного поглинання, ϵ_{\max} ,

наведено в табл. 3.1. У випадку іонів HR^- значення ϵ_{max} було розраховано з врахуванням наявності слідів R^{2-} у робочих розчинах [100].

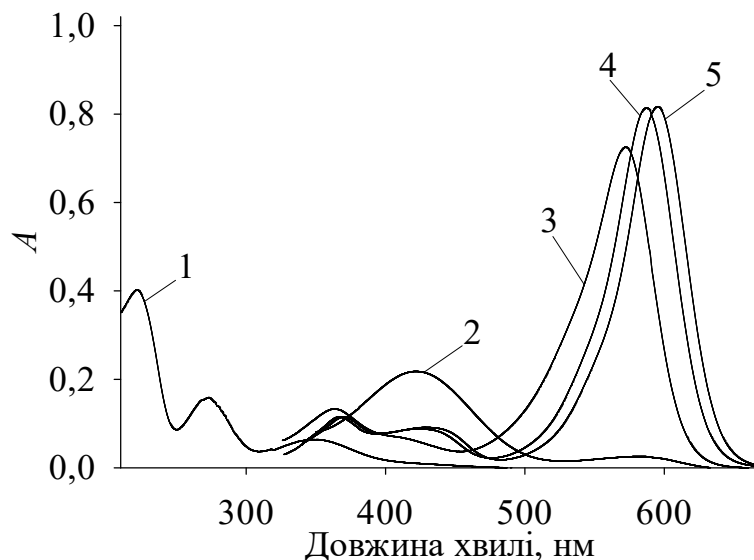


Рис. 3.1 Спектр поглинання НФФ, $c = 1,0 \cdot 10^{-5}$ М, у різних розчинниках: (1) ацетонітрилі, і ацетонітрилі у присутності 0,01 М H_2SO_4 ; (2) ДМСО, і ДМСО у присутності 0,02 М бензойної кислоти; (3) метанолі у присутності 0,01 М ДБУ; (4) ацетонітрилі у присутності 0,01 М ДБУ; (5) ДМСО у присутності 0,01 М ДБУ. Розчини у метанолі та ДМСО містять 4 об.% ацетонітрилу.

3.1.2. Поведінка нітрофенолового фіолетового у водному розчині

Спектри поглинання у водних розчинах при різних значеннях рН, представлені на рис. 3.2а та 3.3а, свідчать, що у водному розчині НФФ існує переважно в одній із двох форм: моноаніона чи діаніона. Максимум спектра поглинання, який відповідає діаніону, спостерігається при 568 нм, тоді як смуга поглинання моноаніона має максимум при 434 нм. Відповідні значення коефіцієнта молярного поглинання наведено у табл. 3.1. На відміну від кольору в органічних розчинниках, у воді діаніон НФФ фіолетовий, а не синій.

Хоча безпосередньо після приготування розчинів спектри стабільні, порівняння спектрів поглинання розчинів знятих відразу після приготування та через 72 годин (рис. 3.2 та 3.3) показало, що інтенсивність при λ_{max} поступово зменшується не тільки в лужному середовищі, що характерно для фталейнів і сульфопталейнів, але і в кислих розчинах, де процес відбувається ще швидше.

Діапазон значень рН розчину, де переважають безбарвні форми барвника дуже тривалий. Поява помаранчево забарвленої форми спостерігається лише у більш кислих областях, приблизно 70 мас.% H_2SO_4 , де з'являється нова стабільна у часі

Таблиця 3.1

Максимум поглинання та значення коефіцієнта молярного поглинання НФФ

Склад розчину	Форма	λ_{max} , нм	$\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^{-3}$, $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$
ацетонітрил	H_2R	221, 273, 351	43,38, 17,16, 6,90
ацетонітрил, 0,01 М H_2SO_4	H_2R	221, 273, 351	43,10, 12,55, 6,67
ДМСО	HR^-	422	24,28 ¹
ДМСО, 0,02 М бензойна кислота	HR^-	422	24,89 ¹
ДМСО, 0,01 М ДБУ	R^{2-}	595	81,70 ²
ацетонітрил, 0,01 М ДБУ	R^{2-}	587	87,93
метанол, 0,01 М ДБУ	R^{2-}	572	78,34 ³
вода, рН = 6,86	R^{2-}	568	72,33
вода, рН = 12,0 через 48 годин	ROH^{3-}	422	10,05
вода, рН = 2,40	R^{2-}	434	27,27 ¹
вода, рН = 2,40 через 48 годин	HROH^{2-}	356	5,84
94 мас.% H_2SO_4	H_4R^{2+}	505	65,12

Примітки:

¹ розраховано, враховуючи присутність слідів діаніона;

² через 3 дні, $83,61 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$;

³ через 1 день, $63,03 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

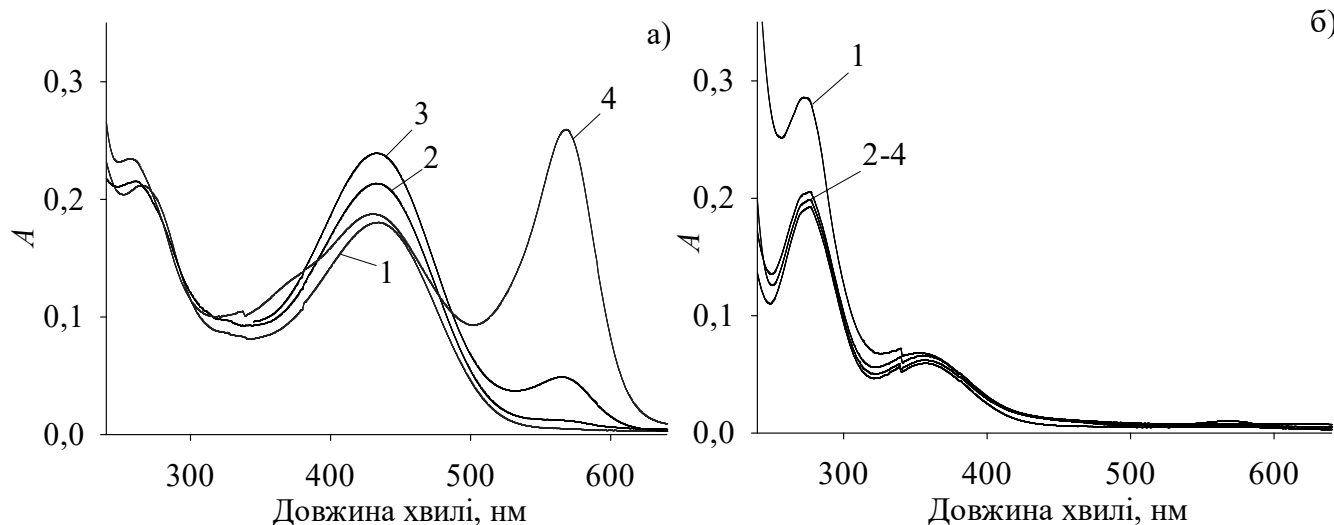


Рис. 3.2 Спектри поглинання розчинів НФФ у залежності від рН: (1) 1, (2) 2, (3) 3, (4) 4, (а) відразу після приготування та (б) через 48 годин.

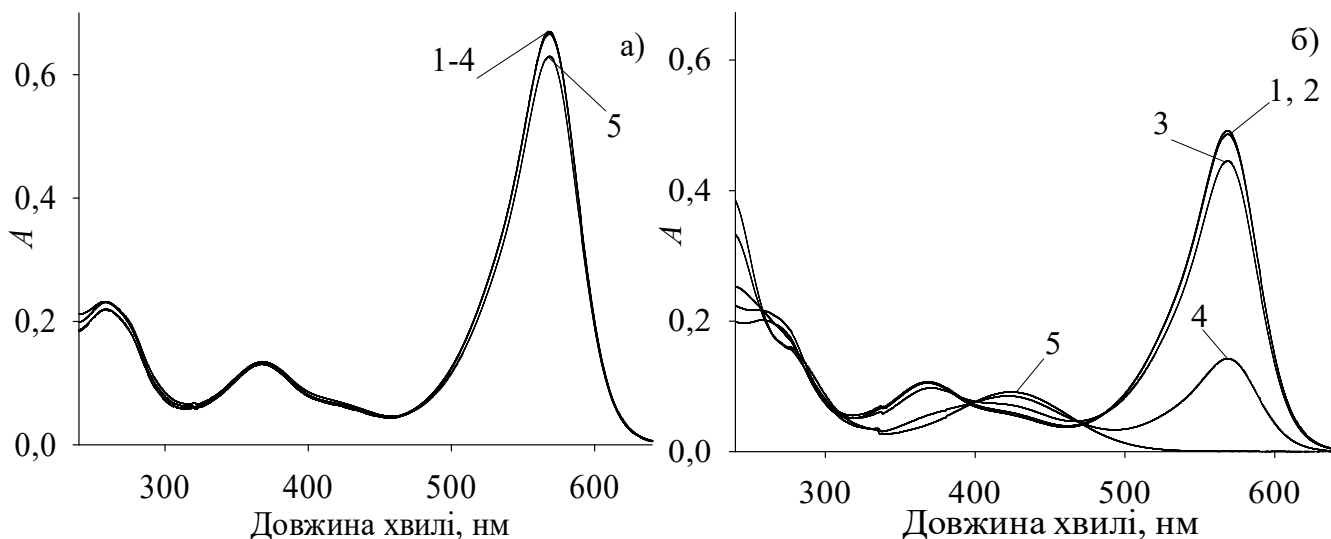


Рис. 3.3 Спектри поглинання розчинів НФФ у залежності від рН: (1) 6,86, (2) 9,18, (3) 10, (4) 11, (5) 12; (а) відразу після приготування та (б) через 48 годин.

смуга з $\lambda_{\max} = 503$ нм (рис. 3.4). У 80 мас.% H_2SO_4 поглинання збільшується, навіть деяке збільшення інтенсивності світлопоглинання, близько 2–4 %, спостерігається через 1–3 дні. При переході до 94 мас.% H_2SO_4 смуга зміщується до 505 нм, а значення ϵ_{\max} досягає $65,12 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (див. табл. 3.1).

Слід відзначити, що значення $pK_{a,1}$ *p*-толуолсульфонової та бензолсульфонової кислот дорівнюють $-(1,06-1,34)$ та $-2,28$, відповідно [122, 123]. Тому можна стверджувати, що при $\text{H}_0 = -4$, тобто в 55 мас.% H_2SO_4 , сульфонатна група протонувана (рис. 3.5). Її протонування приводить до появи забарвленого катіона (рис. 3.6).

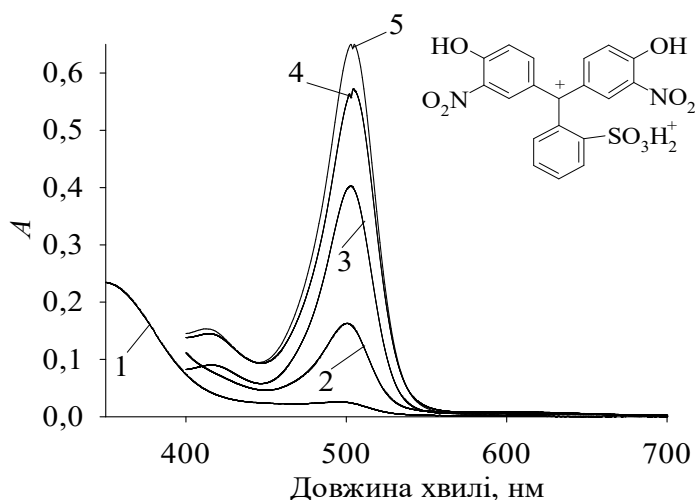


Рис. 3.4 Спектри поглинання НФФ у розчинах, які містять H_2SO_4 , мас. %: (1) 50; (2) 70; (3) 80; (4) 90 та (5) 94.

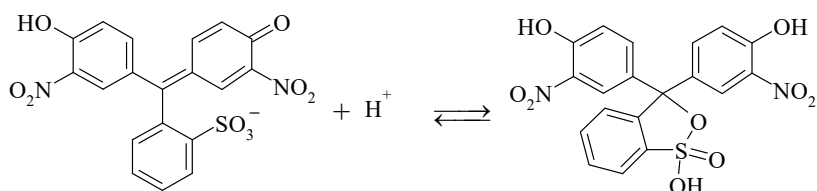


Рис. 3.5 Схема протонування моноаніона НФФ.

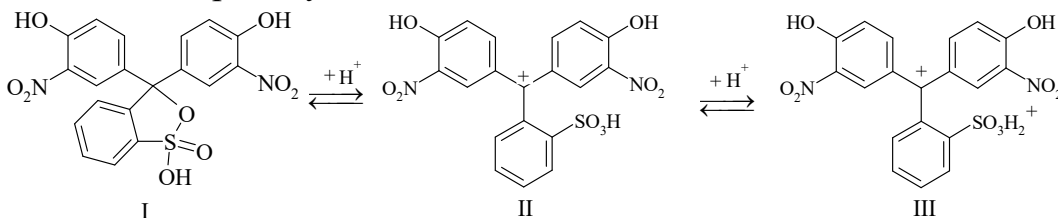


Рис. 3.6 Схема протонування НФФ у сильно кислому середовищі.

Більш того, при $H_0 = -6$, подальше протонування аренсульфонової кислоти, як відомо, приводить до утворення групи $-\text{SO}_3\text{H}_2^+$ [122]. Так, виходячи з даних pK_a інших похідних трифенілметану та враховуючи електроноакцепторні властивості нітрогруп, можна оцінити відповідне значення pK_a для динітропохідного. Так, для трис(4-нітрофеніл)-карбінолу і хлор-біс(4-нітрофеніл)-фенілметану в концентрованій H_2SO_4 значення pK_a відповідних карбокатионів дорівнюють $-16,27$ і $-12,90$, відповідно, у H_R шкалі [124]. Тоді, оцінені значення pK_a для рівноваги між безбарвною (рис. 3.6 (I)) і помаранчевою формами НФФ становлять $\approx -7,9$ і $-12,1$ у шкалі H_0 і H'_R , відповідно. Така висока стабільність проти протонування може бути пояснена з урахуванням високих електроноакцепторних властивостей нітрогруп. Оскільки ми розглядаємо поведінку НФФ у 94 мас.% H_2SO_4 , що відповідає кислотності $H_0 = -9,67$ [125], $H_R = -17,78$ [124] або $H'_R = -13,53$ [125] у відповідних шкалах, то утворення H_4R^{2+} (рис. 3.6 (III)) все ж таки слід враховувати. Отже, забарвлена форма в надзвичайно кислому середовищі (94 мас.% сірчаної кислоти), ймовірно, може бути навіть двозарядним катіоном H_4R^{2+} . Проте цей процес важко визначити, виходячи тільки зі спектрів поглинання. Якщо протонування сульфогрупи відбувається до утворення карбокатиона, то позитивний заряд катіона H_4R^{2+} повинен перешкоджати подальшому протонуванню.

Слід також відзначити, що помаранчева форма з'являється не тільки при розбавленні розчину барвника концентрованою H_2SO_4 , а й після перетворення барвника в трианіон ROH^{3-} , що підтверджує оборотність кислотно-основного

перетворення, $H_4R^{2+} \rightleftharpoons ROH^{3-}$, що буде показано нижче.

Послідовна дисоціація НФФ у водному розчині відповідає рівнянням, представленим на рис. 3.7.

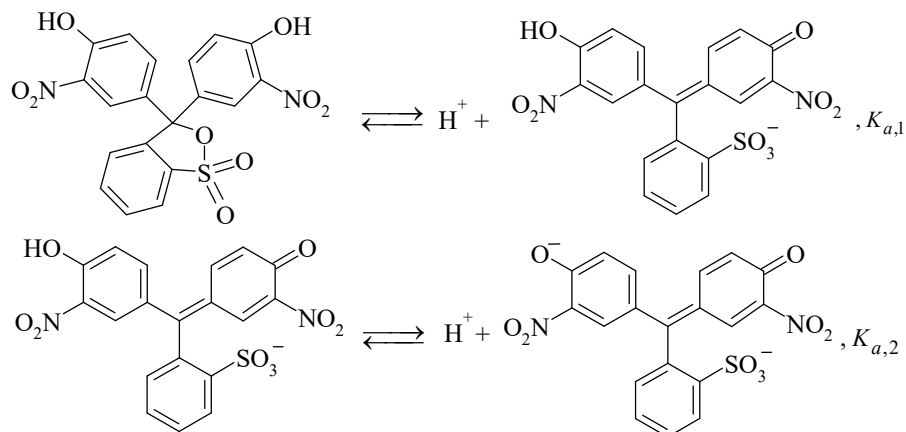


Рис. 3.7 Схема послідовної дисоціації НФФ.

Константу дисоціації $HФФ^-$ у воді визначено за фотометричною методикою, одержано значення $pK_{a,2} - \log \gamma_1 + \log \gamma_2 = 4,12 \pm 0,02$ ($I = 0,05$ М, $t = 25$ °С), термодинамічне значення $pK_{a,2} = 4,38$ [100]. Залежність значення поглинання розчину на довжині хвилі 568 нм, яка відповідає λ_{max} аніона $HФФ^{2-}$, від рН розчину, представлено на рис. 3.8. Оскільки значення $K_{a,2}$ БФС у воді дорівнює 4,20 [126], слід відзначити, що константи іонізації НФФ та бромфенолового синього (БФС), тобто барвників із двома групами NO_2 та чотирма атомами Br, досить близькі.

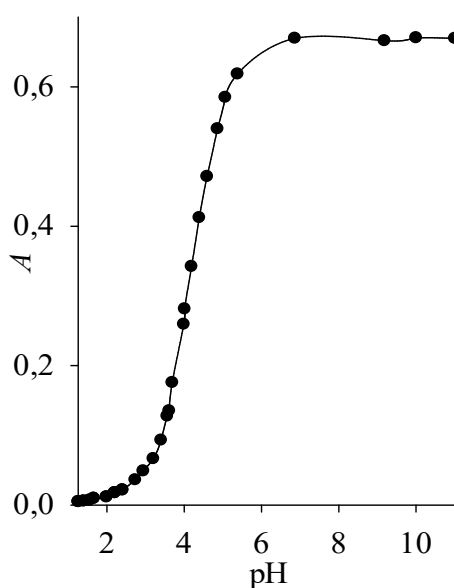


Рис. 3.8 Залежність поглинання розчину на довжині хвилі 568 нм, яка відповідає максимуму світлопоглинання аніона $HФФ^{2-}$, від рН розчину.

3.1.3. Кінетика НФФ у воді в лужному середовищі

У лужному середовищі зниження інтенсивності поглинання на довжині хвилі, яка відповідає діаніону НФФ, обумовлене перебігом реакції нуклеофільного приєднання гідроксид іона до карбокатиона барвника, характерною для багатьох трифенілметанових барвників (рис. 3.9) [50, 100]. Нуклеофільне приєднання води до НФФ²⁻ менш вірогідне за відсутності вираженої кінетики у діапазоні рН від 7 до 8.

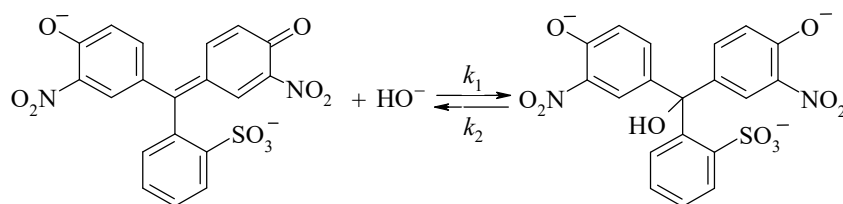


Рис. 3.9 Схема реакції нуклеофільного приєднання гідроксид іона до НФФ²⁻.

Проте на відміну від інших трифенілметанових барвників [47], утворений карбінол, незважаючи на sp^3 -гібридизацію центрального атома Карбону, має жовтий колір. Молярний коефіцієнт поглинання карбінолу, ϵ_{\max} , при 422 нм становить $10,05 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, що одержано при рН = 12 через 72 години при перетворенні 99,7% НФФ²⁻ у карбінол; невелике поглинання при 568 нм свідчить про наявність 0,3 % барвника у вигляді діаніона (рис. 3.3). Порівняння цих значень з аналогічними для о-нітрофеноляту у воді, $\lambda_{\max} = 414 \text{ нм}$ та $\epsilon_{\max} = 4,63 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [127], дає змогу стверджувати, що жовтий колір карбінолу обумовлений поглинанням двох нітрофенолятних груп [100].

Реакція приєднання іона HO^- була досліджена на оборотність. Для цього було створено наступні умови: реакцію проведено при 300 кратному надлишку нуклеофілу до повного переходу хіноїдної форми барвника в жовтий карбінол, і додано 80 мас.% сульфатної кислоти. Спектри такого розчину представлено на рис. 3.10.

Згідно зі значенням поглинання на довжині хвилі 503 нм, відразу після приготування процент відновлення хіноїдної форми становить 65 %, через 30 хвилин – 66 %, через три дні – 69 %. Аналізуючи результати експерименту, можливо стверджувати, що в цілому реакція є оборотною, проте в умовах надлишку нуклеофілу перебігає до кінця.

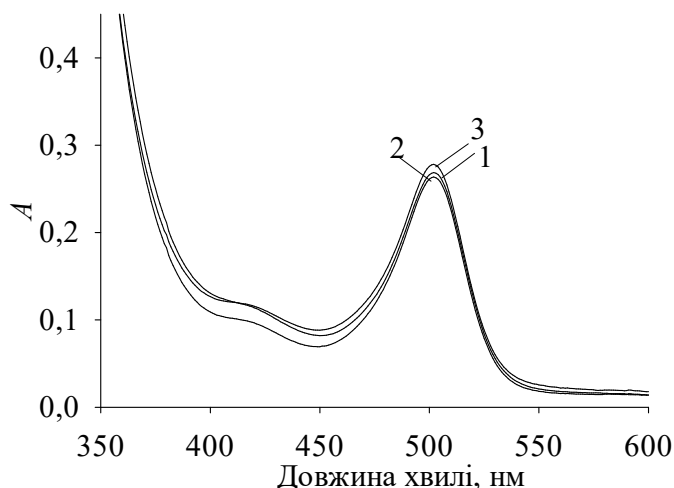


Рис. 3.10 Спектри поглинання розчину НФФ після двостадійної обробки: $3 \cdot 10^{-3}$ М натрієм гідроксидом та 80 мас.% сульфатною кислотою: (1) – відразу після приготування; (2) – через 30 хвилин; (3) – через 3 дні.

Для визначення порядку реакції за барвником, в умовах надлишку гідроксид іона, було використано метод графічного підбору [100]. Для цього було одержано залежність світлопоглинання від часу розчину, який містив $1 \cdot 10^{-5}$ М НФФ, $1,7 \cdot 10^{-2}$ М NaOH та $1,7 \cdot 10^{-2}$ М NaCl (для підтримання сталого значення іонної сили розчину). Використовуючи дані світлопоглинання розчину одержано графіки залежностей $\ln A$, $1/A$ та $1/A^2$ від часу (рис. 3.11). Порівнюючи значення їх коефіцієнтів кореляції, а саме 0,999, 0,978 та 0,916 для залежностей $\ln A - t$, $1/A - t$ та $1/A^2 - t$, відповідно, і беручи до уваги вигляд залежностей можна зробити висновок, що експериментальні дані найкраще описуються залежністю $\ln A - t$, яка відповідає першому порядку. Рівняння цієї залежності має вигляд $\ln A = -(0,489 \pm 0,001) - (4,94 \pm 0,01) \cdot 10^{-4} t$, згідно з рівнянням (2.11) кутовий коефіцієнт цієї залежності дорівнює k'_1 при значенні $I = 3,4 \cdot 10^{-2}$ М.

Проводячи аналогічний експеримент, але збільшуючи концентрацію луку в два рази, одержано залежність $\ln A = -(0,456 \pm 0,002) - (9,88 \pm 0,01) \cdot 10^{-4} t$ ($R^2 = 0,999$), яка дозволяє знайти порядок реакції за барвником, розв'язавши систему рівнянь

$$\begin{cases} 0,000494 = k \cdot 0,017^n \\ 0,000988 = k \cdot 0,034^n \end{cases}$$

звідки $n = 1$.

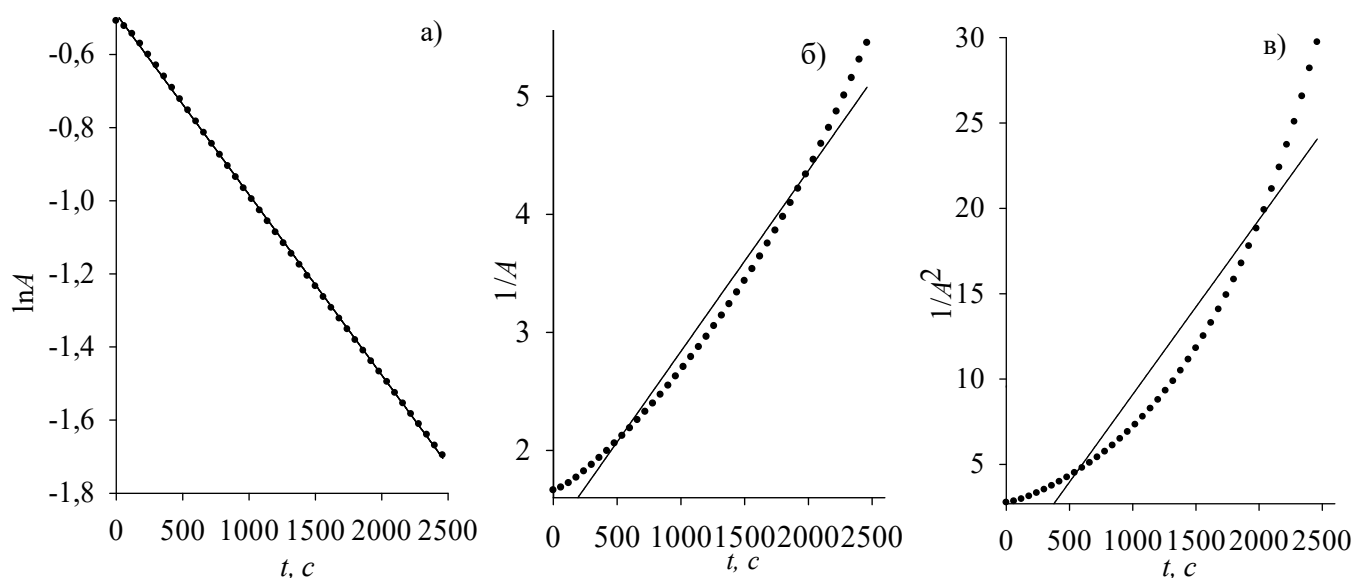


Рис. 3.11 Залежності $\ln A$, $1/A$ та $1/A^2$ від часу для реакції HFF^{2-} з іоном HO^- .

Порядок реакції за гідроксид іоном було визначено, використовуючи рівняння

$$k' = k[\text{HO}^-]^m, \quad (3.1)$$

чи у вигляді

$$\log k' = \log k - m\text{pOH}, \quad (3.2)$$

оскільки кутовий коефіцієнт залежності $\log k'$ від рН дорівнює порядку реакції за HO^- [110]. Константи швидкості реакції псевдопершого порядку, k' , визначені при різних значеннях рН із фіксованим значенням іонної сили розчину ($I = 0,05 \text{ M}$), що підтримувалося додаванням NaCl , представлено на рис. 3.12.

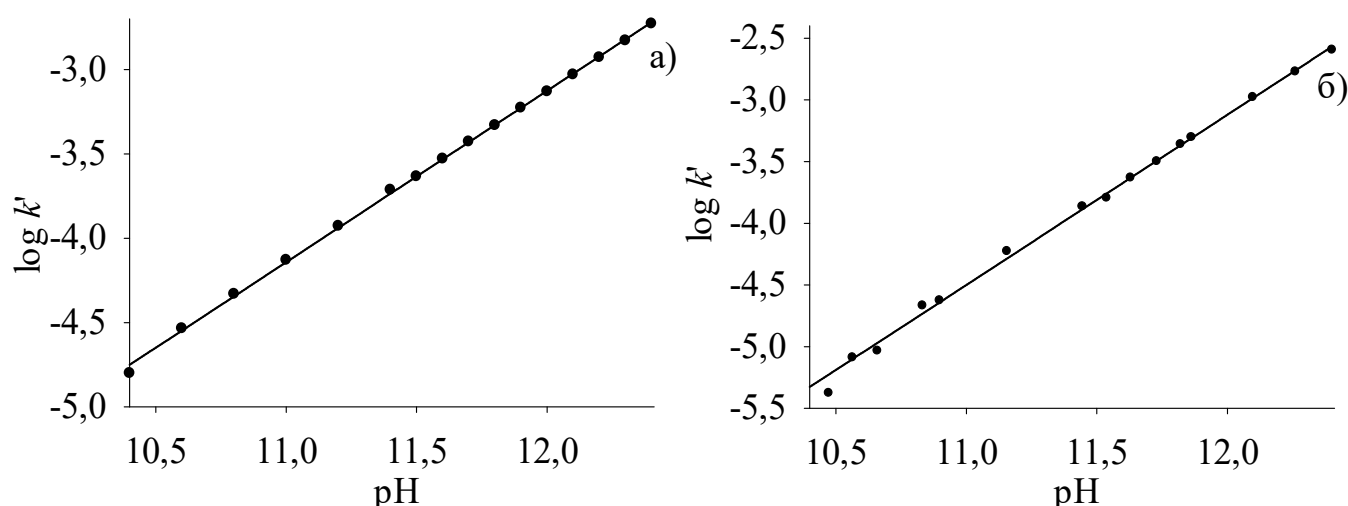


Рис. 3.12 Залежність константи швидкості реакції псевдопершого порядку від значення рН у водних розчинах NaOH : (а) з фіксованим значенням іонної сили розчину ($I = 0,05 \text{ M}$), створюваному додаванням NaCl ; (б) $I \neq \text{const}$.

Значення рН розраховано з врахуванням термодинамічного значення іонного добутку води при 35 °С, $K_w = 2,06 \cdot 10^{-14}$ [103], та значення коефіцієнта активності іона, розрахованого використовуючи другий підхід теорії Дебая–Гюккеля. Швидкість переходу кольору від фіолетового ($\lambda_{\max} = 568$ нм) до жовтого ($\lambda_{\max} = 422$ нм) збільшується разом із підвищенням рН вище 7, що сприяє утворенню трьохзарядного триарилкарбінолу.

При сталій іонній силі залежність величини $\log k'$ від рН має вигляд

$$\log k' = -(15,31 \pm 0,08) + (1,02 \pm 0,01)\text{pH}, R^2=0,999.$$

Кутовий коефіцієнт, визначений таким способом, має значення 1,02, що відповідає першому порядку за іоном HO^- .

Константа швидкості бімолекулярної реакції не залежить від рН (рис. 3.13) і дорівнює $k = (3,55 \pm 0,03) \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ при $I = 0,05 \text{ M}$, $t = 35$ °С.

Також було проведено аналогічний експеримент із $I \neq \text{const}$ (рис. 3.126). У цьому випадку значення k' збільшується стрімкіше разом із зростанням концентрації NaOH, наприклад, від 0,0185 до 0,0369 $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ при зміні рН від 11,56 до 12,40 [100]. Відповідна залежність

$$\log k' = -(19,8 \pm 0,2) + (1,39 \pm 0,02)\text{pH}, R^2 = 0,999.$$

Зміна константи швидкості другого порядку при зміні іонної сили розчину обумовлена первинним сольовим ефектом.

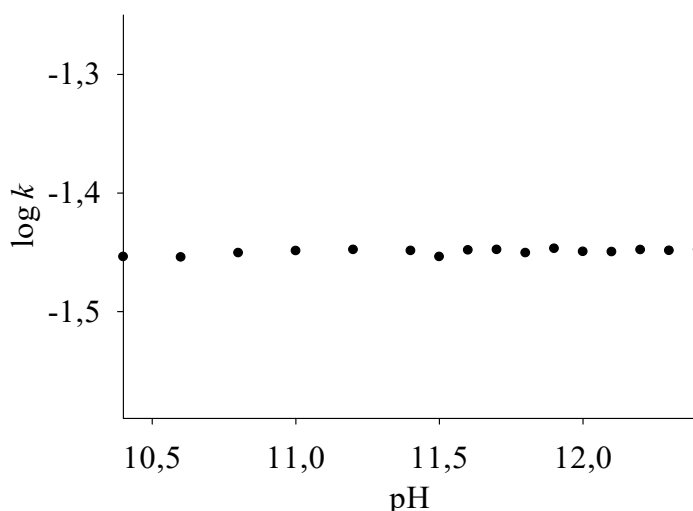


Рис. 3.13 Залежність константи швидкості бімолекулярної реакції псевдопершого порядку від значення рН у водних розчинах NaOH ($I = 0,05 \text{ M}$).

Для дослідження первинного сольового ефекту одержано залежність k від I , яку змінювали додаванням NaCl (від $2 \cdot 10^{-3}$ до 0,1 М), при сталому значенні рН розчину, що дорівнює 11,93. Одержана залежність задовільно ($R^2=0,999$) описується в координатах $\log k$ від $\sqrt{I} / (1 + \sqrt{I})$, згідно з рівнянням Бренстеда–Б'єррума та другим наближенням теорії Дебая–Гюккеля (рівняння (1.14)), допускаючи, що добуток коефіцієнта B і параметра зближення іонів, a , приблизно дорівнює одиниці (рис. 3.14). Залежність описується лінійним рівнянням

$$\log k = -(1,83 \pm 0,01) + (2,08 \pm 0,07) \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I}), R^2 = 0,991,$$

кутовий коефіцієнт якого збігається з теоретичним значенням, $2Az_{\text{НФФ}^2} \cdot z_{\text{НО}^-}$, враховуючи, що для води при 35 °С коефіцієнт A дорівнює 0,5211 [100].

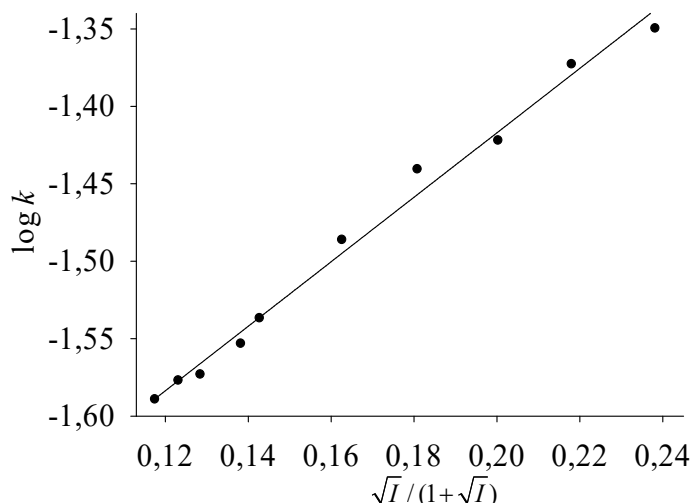


Рис. 3.14 Залежність логарифма константи швидкості реакції другого порядку НФФ з гідроксид іоном від $\sqrt{I} / (1 + \sqrt{I})$.

3.1.4. Кінетика НФФ у воді в кислому середовищі

Активність гідроксид іонів у слабо кислому середовищі незначна, проте й для моноаніона спостерігається зниження інтенсивності на довжині хвилі 434 нм, що приводить до появи нової смуги поглинання з $\lambda_{\text{max}} = 356$ нм (рис. 3.2).

Найвірогідіша структура безбарвної форми з $\lambda_{\text{max}} = 356$ нм є продуктом гідратації моноаніона НФФ (рис. 3.15), тобто двозарядним карбінолом. Дійсно, для о-нітрофенолу у воді, $\lambda_{\text{max}} = 350$ нм та $\epsilon_{\text{max}} = 3,09 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [13].

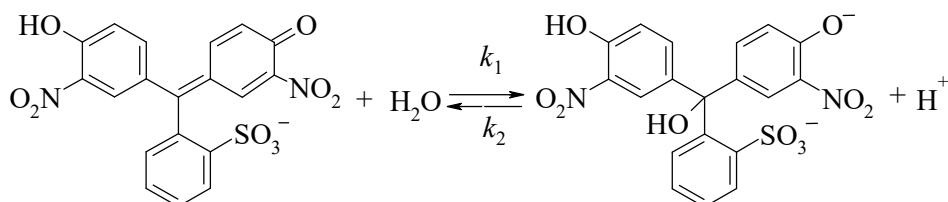


Рис. 3.15 Схема взаємодії моноаніона НФФ з водою.

Одержана залежність світлопоглинання розчину від часу задовільно ($R^2=0,999$) описується в координатах $\ln A$ від часу, при цьому згідно з рівнянням (2.12) кутовий коефіцієнт дає змогу одержати значення k'_1 , що дорівнює $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ при $\text{pH} = 1,30$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 3.16).

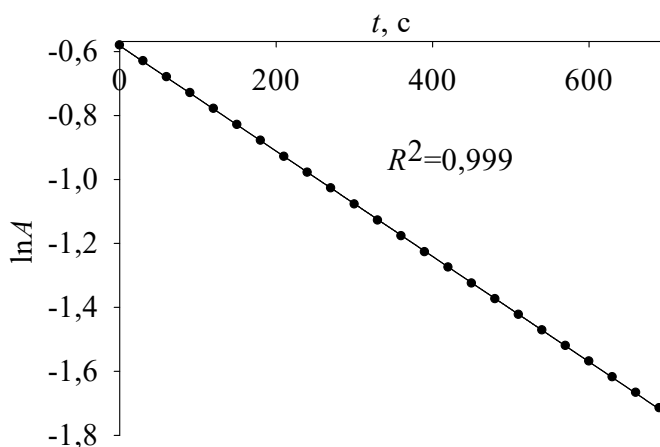


Рис. 3.16 Залежність $\ln A$ від часу на $\lambda_{\text{max}} = 434 \text{ нм}$, $\text{pH} = 1,30$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 0,05 \text{ М}$.

При цьому логарифм спостережуваної константи швидкості k' суттєво лінійно збільшується разом із зменшенням значення pH розчину (рис. 3.17), незалежно від природи кислоти (HCl , HClO_4 , H_2SO_4). Так, при використанні хлоридної кислоти одержана залежність описується рівнянням

$$\log k' = (1,57 \pm 0,02) - (0,93 \pm 0,01)\text{pH}, R^2 = 0,999.$$

Проте залежність швидкості взаємодії моноаніона НФФ з молекулою води від pH формально неможливо пояснити. Звичайно, вузловий атом Карбону в структурі НФФ^- є сильнішою кислотою Льюїса в порівнянні із структурою НФФ^{2-} , тому моноаніон активніше вступає в реакцію нуклеофільного приєднання з водою, ніж діаніон (рис. 3.9). При цьому сформований НФФОН^{2-} негайно протонується в кислих середовищах, оскільки значення $\text{p}K_a$ о-нітрофенолу становить 7,23 [13]. Проте будь-які спроби пояснити pH -залежність константи швидкості таким чином не дали результату, тому що друга реакція, тобто протонування нітрофеноляту,

належить переважно до реакцій, швидкість яких визначається швидкістю процесу дифузії [128, 129].

Однак залежність константи швидкості від рН (рис. 3.17) може бути пояснена схемою, наведеною на рис. 3.18. При незначному збільшенні кислотності, $\text{pH} < 4$, надзвичайно мала частка моноаніона HFF^- зазнає швидкого протонування з утворенням цвітеріонної форми. Остання повільно реагує з водою, що також приводить до перетворення барвника у безбарвний карбінол.

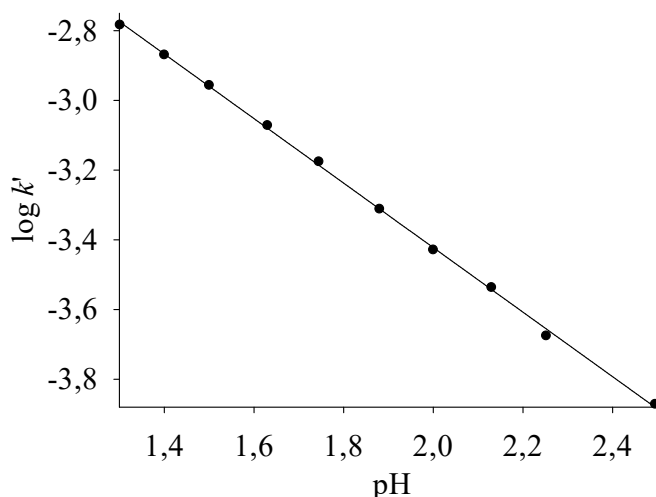


Рис. 3.17 Залежність $\log k'$ від рН для реакції знебарвлення НФФ у кислому середовищі, створюваному додаванням HCl , $I = 0,05 \text{ M}$.

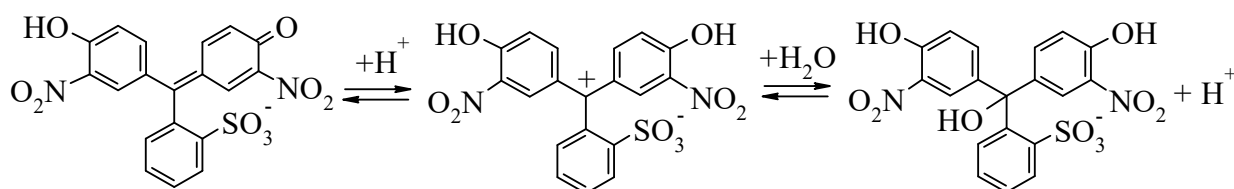


Рис. 3.18 Схема знебарвлення НФФ у кислому середовищі.

Аналогічне знебарвлення помаранчевої форми барвника не спостерігається у сильно кислому середовищі (рис. 3.10), оскільки у цих умовах активність води досить низька, $\log a_{\text{H}_2\text{O}} = -4,28$ [125].

Чим нижче значення рН, тим вище концентрація цвітеріона. Звідки можна одержати наступне рівняння [100]

$$\log k'_{obs} = \log k + pK_a - \text{pH}.$$

Цей механізм нагадує реакції малахітового зеленого і його похідних у водних

кислих середовищах, які розглядались у великій кількості робіт Гінзбурга, Цигена [130, 131] і їх послідовників. Триарилметилкатіон малахітового зеленого піддається нуклеофільній атаці тільки при високих значеннях рН. Однак після протонування диметиламіногрупи, коли ефективний позитивний заряд на вузловому атомі Карбону збільшується, стає можливим навіть реакція з водою, набагато слабшим нуклеофілом у порівнянні з гідроксид іоном. Слід зазначити, що в рамках цього дослідження відтворено результати, одержані групами Гінзбурга та Цигена з барвниками малахітовим зеленим та брильянтовим зеленим у кислих розчинах, що буде показано нижче. Протонування диметиламіногрупи спостерігається у змінах спектра поглинання МЗ. Проте у випадку НФФ неможливо спостерігати проміжний цвітеріон у слабокислому розчині через його надзвичайно малу концентрацію, про що свідчать спектри поглинання розчину НФФ, який містить 1 М HClO_4 та 13 об.% CH_3CN (рис. 3.19). Навіть при $\text{pH} = 0$, спектр HR^- збігається із спектральною ділянкою, де може бути знайдено поглинання цвітеріона, тобто близько 500 нм.

Дані, представлені на рис. 3.20, знаходяться в діапазоні значень рН розчину до 5. Лінійність залежності спостерігається до $\text{pH} = 4,0$, проте тангенс кута нахилу прямої дещо зменшується до 0,88, що вказує на внесок іншого механізму;

$$\log k' = -(1,65 \pm 0,04) - (0,88 \pm 0,02)\text{pH}, R^2 = 0,998.$$

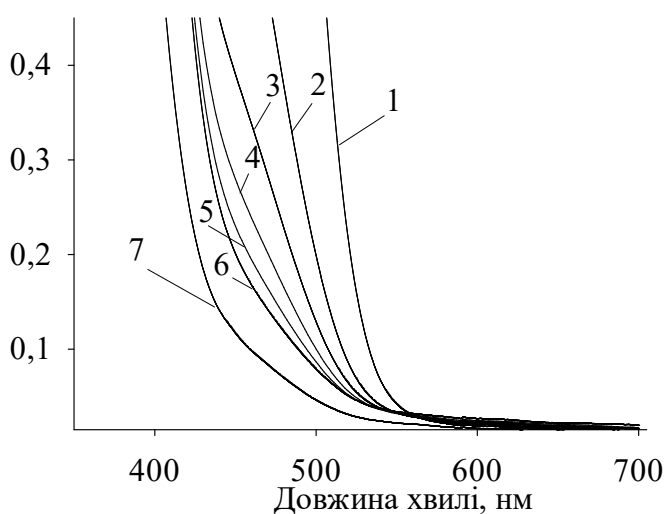


Рис. 3.19 Спектри поглинання розчину $1 \cdot 10^{-4}$ М НФФ, 1 М HClO_4 , 13 об.% CH_3CN : (1) відразу після приготування; (2) через 1 хв.; (3) через 2 хв.; (4) через 3 хв.; (5) через 4 хв.; (6) через 5 хв. та (7) через 6 хв.

Останнє може бути викликане, наприклад, одночасним перетворенням діаніона НФФ у карбінол (рис. 3.9), оскільки при значенні рН розчину у діапазоні 3,5–4,0, час спостереження зростає до декількох годин (рис. 3.21).

Характер залежності в межах рН 1,3–2,5 майже не змінюється при більшій іонній силі $I = 0,40 \text{ M}$ (HCl + NaBr)

$$\log k' = -(1,75 \pm 0,02) - (0,95 \pm 0,01)\text{pH}, R^2 = 0,999.$$

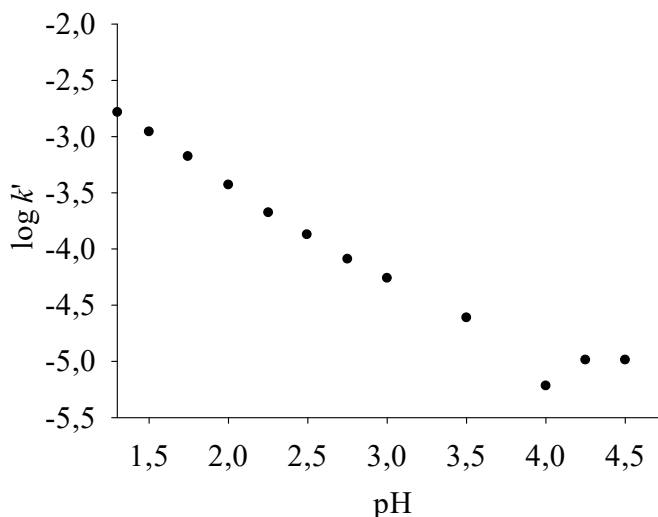


Рис. 3.20 Залежність $\log k'_1$ від рН (у діапазоні значень рН розчину від 1,3 до 5) для реакції знебарвлення НФФ у кислому середовищі, створюваному додаванням HCl, $I = 0,05 \text{ M}$, створюваній додаванням NaBr.

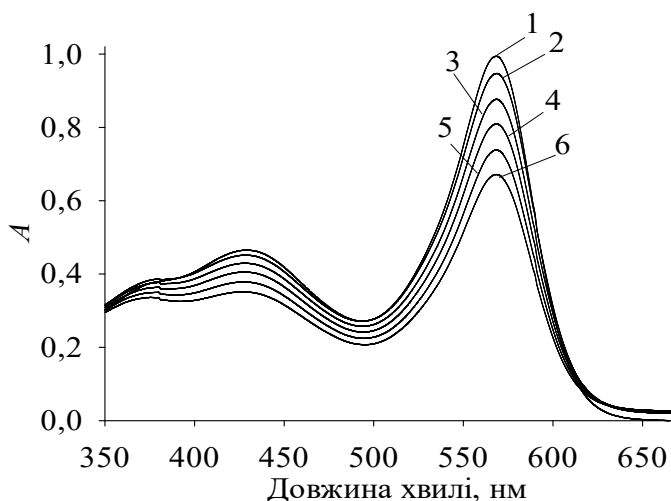


Рис. 3.21 Спектри поглинання НФФ, $c = 3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, рН = 4,01, $t = 35 \text{ }^\circ\text{C}$: (1) відразу після приготування, (2) через 1 годину, (3) через 2 години, (4) через 3 години, (5) через 4 години та (6) через 5 годин.

Особливий інтерес представляє той факт, що при рН, де переважає моноаніон, поглинання розчину зменшується в часі також і у випадку БФС, проте, не настільки виражено, як для динітро-похідного (рис. 3.22). Наскільки нам відомо, це явище ще не розглянуто. Незважаючи на те, що тут знебарвлення є невеликим, і, очевидно, досягається рівновага (рис. 3.22 (б) та (г)), цей ефект відтворюється і досягає 3–15 % при 35 °С. Подібне явище також спостерігається для іншого сульфоталеїну – бромкрезолового пурпурного (БКП), проте, ще менш виражене. Знебарвлення БФС та БКП у кислій області також залежить від значення рН (рис. 3.22 (а) та (в)).

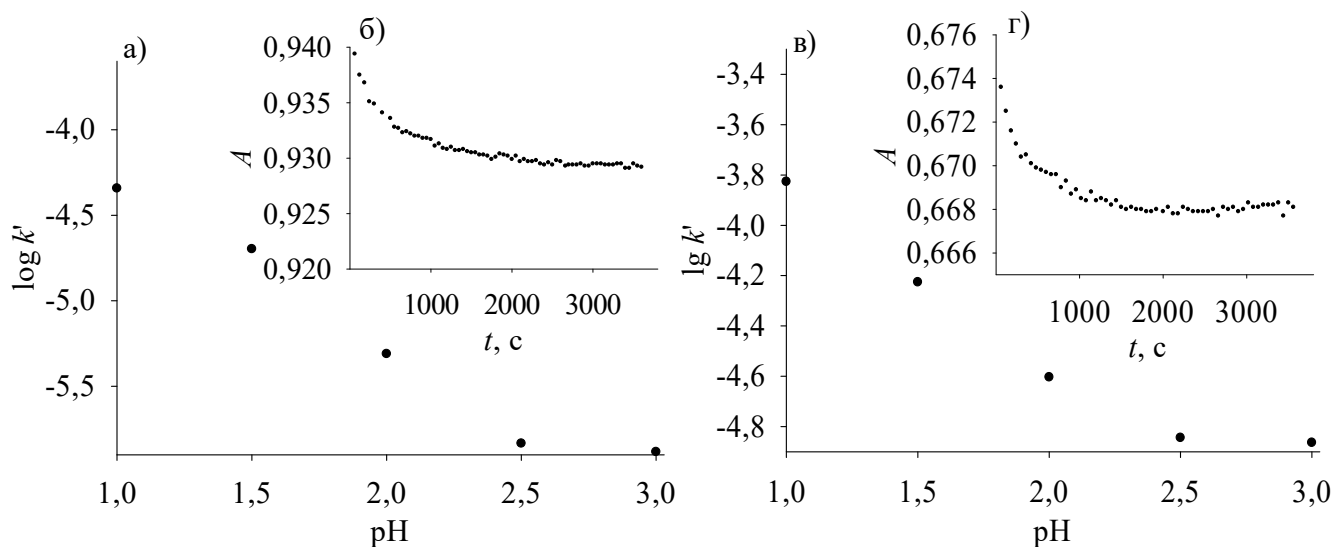
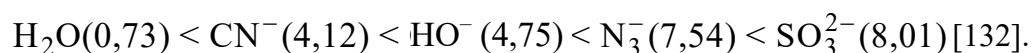


Рис. 3.22 Залежність $\log k'$ від рН для реакції знебарвлення (а) БФС та (в) БКП у кислому середовищі, створюваному додаванням НСІ, $t = 35$ °С, 1 об.% CH_3CN . Залежність A від часу розчину (б) БФСФ та (г) БКП, рН = 3, створюваному додаванням НСІ, $t = 35$ °С, 1 об.% CH_3CN .

3.2. Взаємодія трифенілметанових барвників з нуклеофілами

Для одержання більш повного уявлення про кінетичний міцелярний ефект необхідно дослідження реакцій за участю різних нуклеофілів, тому було проведено пошук нуклеофілів, які вступають у реакцію з трифенілметановими барвниками. У роботі [132] проведено спробу співвіднести нуклеофільність деяких аніонів та нейтральних молекул по відношенню до Ar_3C^+ . У результаті їхнього дослідження, нуклеофіли були розміщені в наступний ряд за зростанням параметра $N^+ = \log(k_n/k_0)$ (де k_n – константа швидкості реакції катіона барвника з даним нуклеофілом у даному

розчиннику, k_0 – константа, що характеризує тільки катіон барвника, N^+ – параметр, характерний для даного нуклеофіла, незалежно від катіона барвника):



Найуживанішими у літературі нуклеофілами при дослідженні міцелярних ефектів є гідроксид та ціанід іони. Використання SO_3^{2-} ускладнено досить високим значенням $pK_{a,2}$ відповідної кислоти та здатністю до гідролізу. Тому вибір пав на дослідження взаємодії барвників з іонами HO^- та N_3^- та H_2O , а також фторид іоном.

Проведено кінетичне дослідження взаємодії кристалічного фіолетового з азид іоном у воді та водно-органічних розчинниках із різним вмістом органічного компонента – диметилсульфоксиду (ДМСО), ацетонітрилу, ацетону, бутанолу, етанолу (табл. 3.2).

При дослідженні реакції $K\Phi^+$ з азид іоном підтримувалося стале значення рН розчину, що дорівнює 6,86, яке створювалося стандартним буферним розчином. Необхідність використання буферної системи обумовлена гідролізом натрію азиду, у результаті якого знижується концентрація іонів N_3^- і зростає концентрація іонів HO^- , які також здатні взаємодіяти з $K\Phi$. Встановлено, що у воді при використаному значенні рН приєднання азид іона до карбокатиона $K\Phi$ не перебігає, також як і у водно-органічних сумішах, що містять: ацетон (80 об.%),

Таблиця 3.2

Вплив водно-органічних розчинів на константу швидкості реакції

КФ з азид іоном

Система	A_∞	A_0	K, M^{-1}	$k_1 \cdot 10^3, M^{-1}c^{-1}$	$k'_1 \cdot 10^4, c^{-1}$	$k_2 \cdot 10^3, c^{-1}$
0,1 M N_3^- , рН = 6,86	реакція не перебігає					
0,1 M N_3^- , 40 об.% ДМСО	0,772	0,796	0,32	0,96	0,96	3,06
0,01 M N_3^- , 80 об.% ДМСО	0,711	0,816	14,75	24,4	2,44	1,66
0,05 M N_3^- , 80 об.% ДМСО	0,736	0,858	3,31	4,50	2,25	1,36
0,1 M N_3^- , 80 об.% ДМСО	0,366	0,807	12,05	3,47	3,47	0,29
0,1 M N_3^- , 80 об.% бутанол	0,710	0,910	2,76	1,00	1,00	0,30
0,1 M N_3^- , 80 об.% ацетонітрил	реакція практично не перебігає					
0,1 M N_3^- , 80 об.% ацетон						
0,1 M N_3^- , 80 об.% етанол						

¹ ± 5 %.

етанол (50 об.%) і ацетонітрил (від 10 до 80 об.%). Однак ця реакція починає перебігати як кінетично оборотна з помітною швидкістю в розчині, що містить 40 об.% ДМСО, а подальше збільшення вмісту ДМСО приводить до її прискорення. Також реакція перебігає у водному розчині, що містить 80 об.% бутанолу. Наведені дані показують, що рівновага реакції у воді повинна бути сильно зміщена у бік вихідних речовин.

Одержані дані узгоджуються з даними для малахітового зеленого і його нітропохідного [133], де зміна константи рівноваги утворення трифенілметиазиду при переході від метанолу до диметилсульфоксиду пояснюється зміною коефіцієнта активності не тільки азид іона, а й карбокатиона барвника. Також у роботі зазначено, що швидкість реакції малахітового зеленого і його нітропохідного з азид іоном у водному розчині не можливо визначити, оскільки рівновага утворення триарилметилазиду сильно зміщена у бік вихідних речовин.

Лише для три-*p*-анізилметилкарбокатиона наводяться відомості щодо констант швидкості реакції взаємодії з азид іоном у воді [134]. Константа швидкості прямої реакції другого порядку становить $5 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, а константа швидкості зворотної реакції першого порядку – 75 s^{-1} при $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

Дослідження реакції MФ^+ з фторид іоном було проведено за наступних умов: $1,25 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ МФ та $0,1 \text{ M}$ NaF при значенні рН розчину, що дорівнює 6,86, створеному додаванням стандартного буферного розчину. Експериментальні дані (рис. 3.23) свідчать, що поглинання розчину не змінюється у часі, отже, фторид іон не вступає в реакцію нуклеофільного приєднання з метиловим фіолетовим.

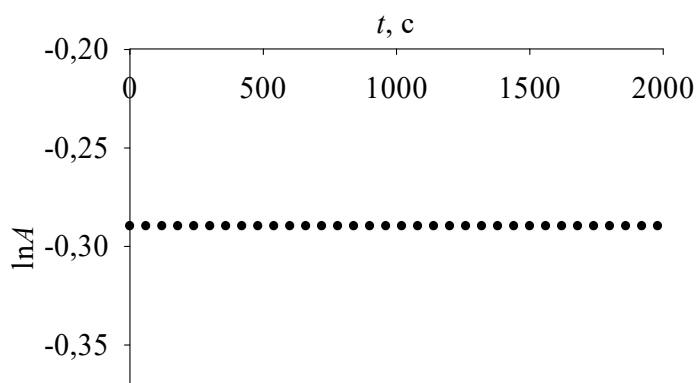


Рис. 3.23 Залежність $\ln A$ від часу для системи, що містить $1,25 \cdot 10^{-5} \text{ МФ}$ та $0,1 \text{ M NaF}$, рН = 6,86.

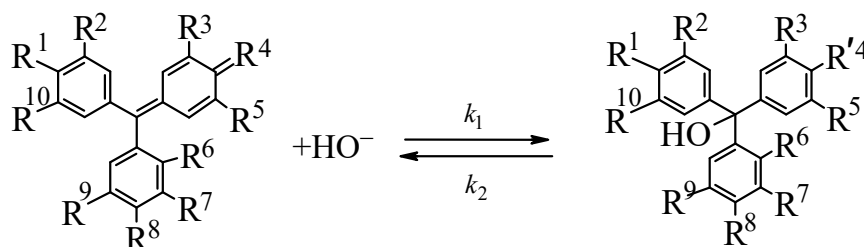
3.2.1. Взаємодія ΦK^{2-} , $\text{M}\Phi^+$, $\text{K}\Phi^+$, HFM^{2-} та $\Phi\Phi^{2-}$ з гідроксид іоном

Барвники ΦK^{2-} , $\text{M}\Phi^+$, $\text{K}\Phi^+$, HFM^{2-} та $\Phi\Phi^{2-}$ взаємодіють з гідроксид іоном відповідно до схеми, представленій на рис. 3.24, аналогічно реакції $\text{H}\Phi\Phi$ з HO^- .

На основі значень $pK_{a1} = 8,97$ та $pK_{a2} = 9,73$ для $\Phi\Phi$ [135], $pK_{a2} \approx 0$ (у ДМСО) для HFM [100], $pK_a = 0,8$ для $\text{K}\Phi$ [136] при 25°C , можна стверджувати, що при експериментальному значенні рН розчину барвники практично повністю перебувають у відповідній формі.

Відповідно до рівнянь (2.12) та (2.18) спостерігається лінійна залежність логарифма світлопоглинання від часу для реакції між гідроксид іоном та HFM^{2-} , $\text{K}\Phi^+$, $\text{M}\Phi^+$, ΦK^+ , а також лінійна залежність у координатах $\ln(A-A_\infty)$ від часу для реакції за участю $\Phi\Phi$, що дає можливість визначити значення константи швидкості та підтверджує псевдоперший порядок досліджуваних реакцій.

Графіки залежностей $\ln A$ від часу для взаємодії HFM^{2-} , $\text{K}\Phi^+$, $\text{M}\Phi^+$, ΦK^{2-} з гідроксид іоном та $\ln(A-A_\infty)$ від часу для $\Phi\Phi^{2-}$ наведено на рис. 3.25.



Барвник	R^1, R^4	R^2, R^3	R^4	R^5, R^{10}	R^6	R^8	R^7, R^9
$\text{M}\Phi^+(\text{Cl}^-)$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$, NHCH_3	H	NH^+CH_3	H	H	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	H
$\text{K}\Phi^+(\text{Cl}^-)$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	H	$\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$	H	H	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	H
$\text{H}\Phi\Phi^{2-}(\text{Na}^+)$	O^-	H	O	NO_2	SO_3^-	H	H
$\text{HFM}^{2-}(\text{Na}^+)$	O^-	NO_2	O	NO_2	SO_3^-	H	H
$\Phi\Phi^{2-}(\text{Na}^+)$	O^-	H	O	H	COO^-	H	H
$\Phi\text{K}^{2-}(\text{Na}^+)$	NH_2	$\text{CH}_3, \text{SO}_3^-$	NH_2^+	HSO_3^-	H	NH_2	SO_3^-, H

Рис. 3.24 Схема нуклеофільного приєднання HO^- до карбокатиона трифенілметанових барвників.

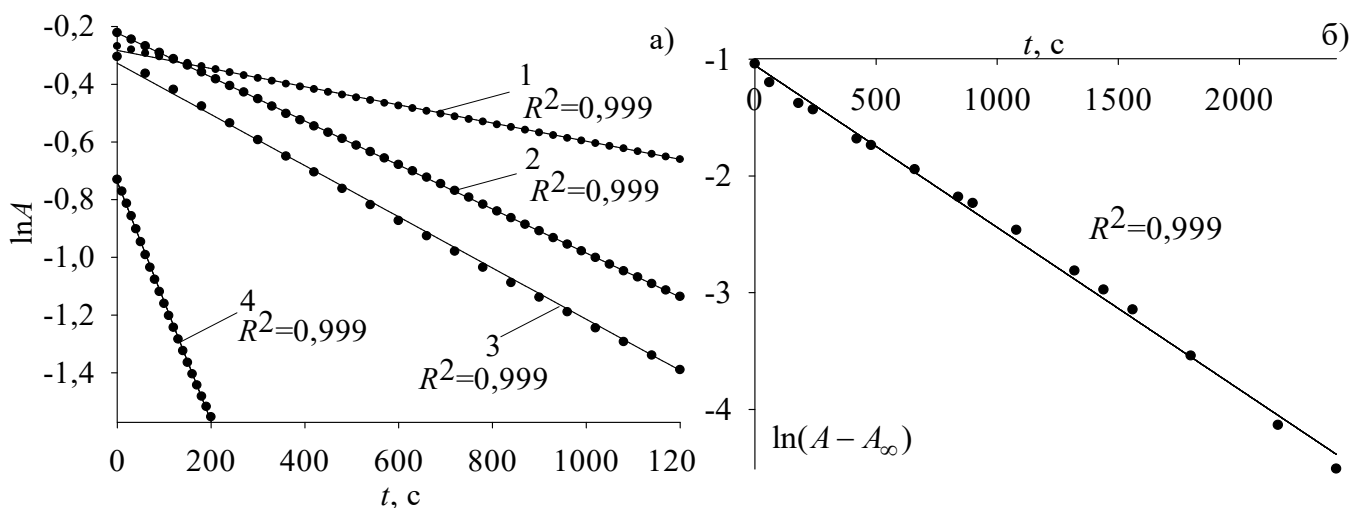


Рис. 3.25 Залежності а) $\ln(A)$ від часу взаємодії (1) НФМ²⁻; (2) КФ⁺; (3) МФ⁺; (4) ФК²⁻ та б) $\ln(A-A_{\infty})$ від часу для ФФ²⁻ з гідроксид іоном.

Порядок реакції за гідроксид іоном визначено на основі залежності константи швидкості реакції псевдопершого порядку МФ⁺ з НО⁻ від концентрації натрію гідроксиду при постійному значенні іонної сили розчину при 30 °С. Одержана залежність описується рівнянням $k' = -(0,5 \pm 3,4) \cdot 10^{-5} + (0,229 \pm 0,006)c(\text{НО}^-)$, $R^2=0,996$, чи $k' = (0,228 \pm 0,003)c(\text{НО}^-)$, $R^2=0,998$, або у вигляді $\log k' = -(15,1 \pm 0,3) + (1,03 \pm 0,02)\text{pH}$, $R^2=0,996$, відповідно до яких порядок реакції за гідроксид іоном дорівнює 1, а також можна стверджувати, що у лужному середовищі барвник не вступає в реакцію з водою [137].

У присутності ПАР порядок реакції за кожним із реагентів не змінюється, про що свідчать лінійні залежності відповідної функції $\ln A$ чи $\ln(A-A_{\infty})$ від часу, і k' від $c(\text{НО}^-)$ з тангенсом кута нахилу прямої, що дорівнює 1. Наприклад, для реакції МФ⁺ з НО⁻ у розчині 0,01М ЦТАБ при 30 °С відповідні залежності описуються рівняннями: $\ln A = -(0,934 \pm 0,002) - (1,484 \pm 0,001) \cdot 10^{-2}t$, $R^2 = 0,999$; $k' = (4,9 \pm 0,1)c(\text{НО}^-)$, $R^2=0,999$ та $\log k' = -(14,3 \pm 0,5) + (1,09 \pm 0,04)\text{pH}$, $R^2 = 0,996$; для реакції НФФ²⁻ з НО⁻ у розчині 0,01 М ЦТАБ при 35 °С: $\ln A = -(0,132 \pm 0,002) - (6,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}t$, $R^2 = 0,989$; $k' = (2,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}c(\text{НО}^-)$, $R^2=0,974$ та $\log k' = -(17 \pm 1) + (1,07 \pm 0,08)\text{pH}$, $R^2 = 0,974$.

Пряме визначення константи швидкості реакції ФФ^{2-} з гідроксид іоном у воді неможливе, оскільки у чистій воді фенолфталеїн практично не розчинний, а його вихідний розчин був приготовлений на основі етанолу. Для визначення константи швидкості реакції ФФ^{2-} з гідроксид іоном у воді було проведено наступний експеримент: визначено значення константи швидкості другого порядку змішаному розчиннику вода–етанол із різним вмістом спирту, що буде детальніше розглянуто у четвертому розділі. На підставі цих даних і рівняння Скетчарда одержано рівняння (3.3), яке зв'язує константу швидкості реакції з діелектричною проникністю для системи вода–етанол у діапазоні вмісту 1–20 об.% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

$$\ln k = -(0,9 \pm 0,3) - (2,06 \pm 0,05) \cdot 10^2 / \epsilon_r, R^2 = 0,999 \quad (3.3)$$

Значення діелектричної проникності, необхідні для розрахунків, було взято з роботи [138]. Одержані значення коефіцієнта кореляції, а також величини стандартних відхилень свідчать про виконання рівняння Скетчарда в дослідженому діапазоні вмісту етилового спирту в розчині. За рівнянням (3.3) розраховано значення константи швидкості реакції в середовищі з діелектричною проникністю 74,86, що відповідає значенню у воді при 35 °С, $k_w = 0,026 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$. Слід зазначити, що у робочому розчині з вмістом етанолу 1 об.% значення константи швидкості, що дорівнює $0,022 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$, досить близьке до значення у чистій воді. Отже, присутність етанолу у робочих розчинах не має суттєвого впливу на значення константи швидкості [22].

Одержані значення константи швидкості другого порядку у водному середовищі, що дорівнюють [21, 22, 28, 52]:

$272 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$ для взаємодії ФК^{2-} з НО^- при $\text{pH} = 9,18$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 1 \cdot 10^{-2} \text{ М}$;

$0,201 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$ для взаємодії МФ^+ з НО^- при $\text{pH} = 11,70$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ М}$;

$0,168 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$ для взаємодії КФ^+ з НО^- при $\text{pH} = 11,66$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ М}$;

$25,38 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$ для взаємодії НФМ^{2-} з НО^- при $\text{pH} = 9,18$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 1 \cdot 10^{-2} \text{ М}$;

$0,026 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$ для взаємодії ФФ^{2-} з НО^- при $\text{pH} = 12,31$, $t = 35 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 4,1 \cdot 10^{-2} \text{ М}$;

знаходяться у відповідності з літературними даними (табл. 3.3), враховуючи відмінність в умовах проведення реакції.

Для взаємодії ФФ^{2-} з НО^- у воді константа швидкості зворотної реакції

Літературні значення констант швидкості реакцій **ФК**, **МФ**, **КФ**, **НФМ** та **ФФ** з
гідроксид іоном

Реагенти	Умови	k' чи k
$\text{ФК}^{2-} + \text{НО}^-$	$c(\text{NaOH}) = 4,82 \cdot 10^{-4} \text{ M}, t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$	$463,19 \text{ M}^{-1}\text{хв}^{-1}$ [139]
	$c(\text{NaOH}) = 4,88 \cdot 10^{-4} \text{ M}, t = 30 \text{ }^\circ\text{C}$	$720,81 \text{ M}^{-1}\text{хв}^{-1}$ [139]
	$c(\text{NaOH}) = 4,88 \cdot 10^{-4} \text{ M}, t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$	$510 \text{ M}^{-1}\text{хв}^{-1}$ [140]
	$c(\text{NaOH}) = 4,82 \cdot 10^{-4} \text{ M}, t = 30 \text{ }^\circ\text{C}$	$781 \text{ M}^{-1}\text{хв}^{-1}$ [140]
$\text{МФ}^+ + \text{НО}^-$	$c(\text{NaOH}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}, t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	$1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ [141]
	$c(\text{NaOH}) = 5,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}, t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	$0,05 \text{ с}^{-1}$ [142]
$\text{КФ}^+ + \text{НО}^-$	$t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	$0,205 \text{ M}^{-1}\text{с}^{-1}$ [133]
	$c(\text{NaOH}) = 4,46 \cdot 10^{-4}, t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$	$7 \text{ M}^{-1}\text{хв}^{-1}$ [140]
$\text{НФМ}^{2-} + \text{НО}^-$	$\text{pH} = 11 (\text{NaOH}), t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	$5,1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ [143]
	$\text{pH} = 9,2 (\text{боратний буфер}), t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	$1,7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ [143]
$\text{ФФ}^{2-} + \text{НО}^-$	$c(\text{NaOH}) = 6 \cdot 10^{-3} \text{ M}, t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	$0,34 \text{ хв}^{-1}$ [105]
	$c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ M}$	$0,11 \text{ хв}^{-1}$ [110]

дорівнює $6,5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, а значення константи рівноваги, що визначається рівнянням (2.19), дорівнює 34,6 при $35 \text{ }^\circ\text{C}$, 1,2 об.% етанолу та $I = 0,041 \text{ M}$. Використовуючи термодинамічне значення іонного добутку води при $35 \text{ }^\circ\text{C}$ $2,06 \cdot 10^{-14}$ [103] та розраховуючи коефіцієнти активності за рівнянням другого наближення теорії Дебая–Гюккеля, оцінено термодинамічне значення $\text{p}K_{\text{a}3} = 12,37$, яке може бути порівняно зі значенням одержаним у роботі [135]. У роботі [135] значення $\text{p}K_{\text{a}3} = 11,73$ визначали спектрофотометрично в умовах рівноваги для реакції $\text{ФФ}^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{ФФОН}^{3-} + \text{H}^+$ при $I = 0,2 \text{ M}$ (KCl) при $25 \text{ }^\circ\text{C}$, використовуючи значення pH у шкалі активності [104]. Перерахунок до термодинамічного значення шляхом оцінки коефіцієнтів активності за допомогою рівняння Девіс приводить до $\text{p}K_{\text{a}3} = 12,42$.

3.2.2. Взаємодія МЗ^+ , БЗ^+ та НФМ^{2-} з водою

На основі термодинамічних значень при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ $\text{p}K_{\text{a}} = 1,2$ для МЗ [144], $\text{p}K_{\text{a}} = 1,5$ для БЗ [145] можна стверджувати, що при експериментальному значенні pH розчину, барвники переважно знаходяться у формі монокатіона.

Як було зазначено при розгляді кінетики НФФ, знебарвлення

трифенілметанових барвників може перебігати також і в кислому середовищі, однак у цьому випадку іони барвників приєднують гідроксид іон від молекули води. У слабо кислому середовищі знебарвлення MZ^+ , BZ^+ та HFM^{2-} описується схемою, представленою на рис. 3.26.

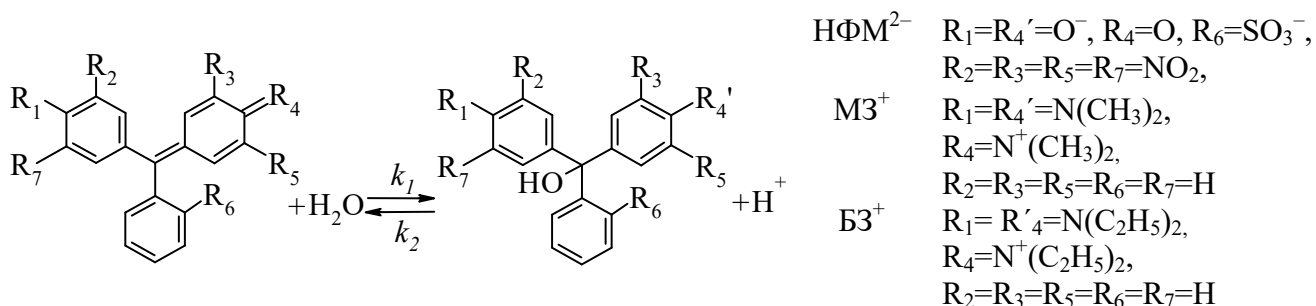


Рис. 3.26 Схема взаємодії трифенілметанових барвників з водою.

Кінетичні та рівноважні властивості цього процесу для ряду катіонних трифенілметанових барвників досить ґрунтовно досліджено й описано в роботах [130, 131]. Так, згідно [130, 131] у слабо кислому середовищі знебарвлення малахітового зеленого характеризується константою швидкості, яка залежить від рН середовища відповідно до рівняння (3.4), що до речі було відтворено нами експериментально (рис. 3.27 а).

$$k^{obs} = k_1 + \frac{k_2 K_1 [H^+]}{[H^+]^2 + [H^+] K_1 + K_1 K_2}, \quad (3.4)$$

де

$$K_1 = \frac{[MЗОН^+][H^+]}{[MЗОН^{2+}]},$$

$$K_2 = \frac{[MЗОН][H^+]}{[MЗОН^+]}.$$

Взаємодія HFM^{2-} з водою майже не залежить від рН середовища (рис. 3.27 б), що може бути пояснено тим, що утворення форми H_4R^{2+} для тетранітропохідного сульфогфталейну відбувається в ще більш кислому середовищі, ніж для динітропохідного.

Графіки залежностей у координатах $\ln(A)$ від часу для взаємодії HFM^{2-} , BZ^+ з водою та $\ln(A-A_\infty)$ від часу – MZ^+ , побудовані відповідно до рівнянь (2.12) та (2.18),

наведено на рис. 3.28. Лінійність залежності у відповідних координатах характеризується високим значенням коефіцієнта кореляції та дозволяє одержати значення константи швидкості псевдопершого порядку як тангенс кута нахилу прямої.

Одержані значення константи швидкості псевдопершого порядку дорівнюють: $3,45 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ для взаємодії БЗ^+ з H_2O при $\text{pH} = 3$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$;
 $3,29 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ для взаємодії НФМ^{2-} з H_2O при $\text{pH} = 2,3$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$;
 $2,47 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ для взаємодії МЗ^+ з H_2O при $\text{pH} = 3$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ [28].

Одержане значення для взаємодії МЗ^+ з H_2O узгоджується з літературним значенням: $2,11 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ [133].

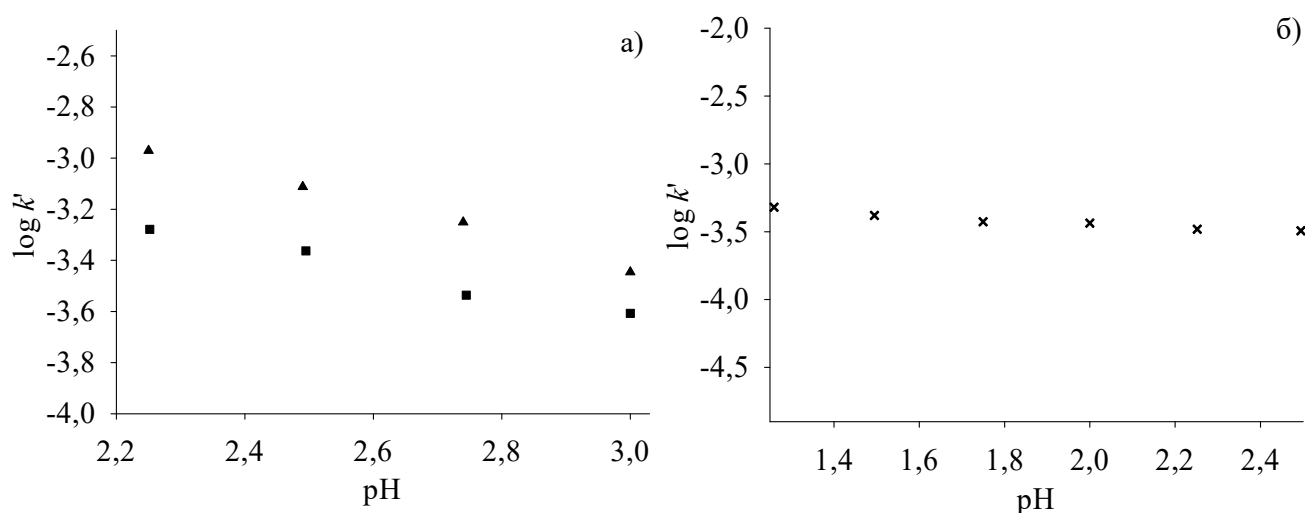


Рис. 3.27 Залежність $\log k'_1$ від pH для реакції знебарвлення КФ (▲) БЗ (■) МЗ (×) НФМ у кислому середовищі, створюваному додаванням HCl , $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

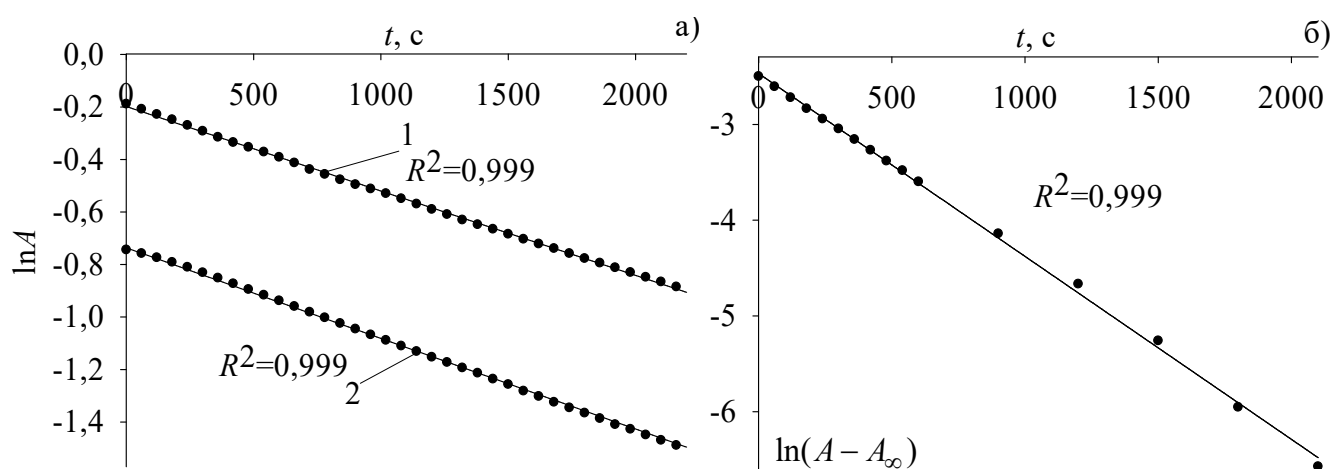


Рис. 3.28 Залежності а) $\ln(A)$ від часу для реакцій (1) НФМ та (2) БЗ з водою та б) $\ln(A - A_\infty)$ від часу для реакції МЗ з водою.

3.3. Гідрофобність барвників

Як зазначено у підрозділі 1.2 зв'язування органічних молекул міцелами обумовлено, головним чином, гідрофобними взаємодіями. Чим менш гідрофільною є молекула, тим більше ступінь її зв'язування міцелами, тим більш глибоко вона проникає у міцелу.

Згідно з рекомендаціями ІЮПАК, для оцінки гідрофобності сполуки використовується її розподіл у двофазній системі, наприклад, коефіцієнт розподілу між 1-октанолом та водою, P_{ow} , що визначається рівнянням (3.5) [146].

$$P_{ow} = [S]_o / [S]_w, \quad (3.5)$$

де

$[S]_o$ – концентрація певної форми сполуки в октанолі;

$[S]_w$ – концентрація певної форми сполуки у воді.

Значення коефіцієнта розподілу може бути визначено експериментально або розраховано за рядом алгоритмів із використанням деяких допущень. Серед розрахункових методів найбільшого поширення набули ті, що ґрунтуються на адитивності атомних і групових вкладів компонентів молекули в загальне значення коефіцієнта розподілу. У роботі [147] проведено порівняння найвідоміших програм, призначених для подібного розрахунку: ClogP (BioByte Corporation), ACD / logP (Advanced Chemistry Development Inc.) і KowWin (Syracuse Research Corporation). Показано, що в цілому ці програми дають задовільну відповідність розрахованих значень й експериментальних даних. У роботі [148] зазначено, що ці програми не є досить ефективними для розрахунку значень для цвітеріонних, таутомерних та заряджених сполук, проте для напівкількісної оцінки все ж таки можуть бути використаними.

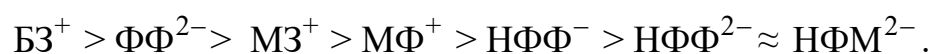
Розрахунок логарифма коефіцієнта розподілу проведено за допомогою програми KowWin (Syracuse Research Corporation). Одержані значення логарифма коефіцієнта розподілу між водою та октанолом наведено у табл. 3.4.

**Значення логарифма коефіцієнта розподілу барвника і його карбінолу між
ВОДОЮ ТА ОКТАНОЛОМ**

Барвник	$\log P_{ow}$	$\log P_{ow}^1$	Карбінол	$\log P_{ow}$
БЗ ⁺ (Cl ⁻)	2,77		БЗОН	6,70
МЗ ⁺ (Cl ⁻)	0,80	0,62 [149]	МЗОН	4,74
МФ ⁺ (Cl ⁻)	0,43	0,5 [149]	МФОН	4,37
НФФ ⁻ (Na ⁺)	-0,86		НФФОН ²⁻ (2Na ⁺)	-4,00
ФФ ²⁻ (2Na ⁺)	-3,44	2,41 [149]	ФФОН ³⁻ (3Na ⁺)	-4,86
НФФ ²⁻ (2Na ⁺)	-4,12		НФФОН ³⁻ (3Na ⁺)	-5,91
НФМ ²⁻ (2Na ⁺)	-4,12		НФМОН ³⁻ (3Na ⁺)	-6,28

¹ експериментальні дані.

Оскільки в ряду досліджуваних катіонних і аніонних барвників змінюються лише замісники або їх кількість, та враховуючи адитивну схему розрахунку, одержані дані можна використовувати для порівняння їх гідрофобності. Значна розбіжність розрахованих та експериментальних даних для ФФ, ймовірно, пов'язана з тим, що при розрахунку за адитивною схемою не враховується розподіл інших співіснуючих форм барвника; для ФФ такою формою є лактон. Згідно з розрахованими значеннями $\log P_{ow}$ та враховуючи експериментальні дані (табл. 3.4) барвники можна розмістити в ряд за зменшенням їх гідрофобності (збільшенням гідрофільності):



Розрахунок значень коефіцієнта розподілу для відповідного карбінолу барвника дозволяє стверджувати, що карбінол (продукт реакції нуклеофільного приєднання) менш полярний за відповідний катіонний барвник, і більш полярний, ніж відповідний аніонний барвник. Вважаючи, що структура активованого комплексу подібна до відповідного карбінолу, то цей результат можна використовувати при обговоренні впливу полярності розчинника відповідно до правил Х'юза–Інгольда [150-152].

Далі буде показано, що у міцелах катіонних та цвітеріонних ПАР

фенолфталеїн знаходиться переважно у формі лактону. Для пояснення такого зміщення таутомерної рівноваги незайвим буде порівняти гідрофобність діаніона ФФ та відповідного лактону. Для лактону $\text{ФФ}^{2-}(2\text{Na}^+)$ розраховано значення $\log P_{\text{ow}}$, що дорівнює $-0,96$, це дозволяє стверджувати (порівнюючи зі значенням $-3,44$ для ФФ^{2-}), що лактонна форма діаніона фенолфталеїну більш гідрофобна за відповідний діаніон.

Висновки до розділу 3

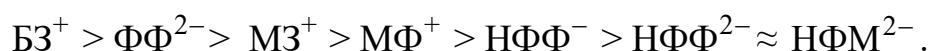
1. Введення двох електроноакцепторних нітрогруп у молекулу фенолсульфопфталеїну приводить до швидшого перебігу реакції нуклеофільного приєднання за рахунок збільшення позитивного заряду на центральному атомі Карбону барвника.

2. Аніонні барвники вступають у реакцію нуклеофільного приєднання води в слабкислому середовищі. Такий процес є рН-залежним.

3. Динітрофенолсульфопфталеїн може ефективно використовуватися для дослідження факторів, які впливають на швидкість реакцій нуклеофільного приєднання.

4. Встановлено, що азид та фторид іони у водному середовищі не вступають у реакцію нуклеофільного приєднання до КФ та МФ. Ймовірно, перебіг цих реакцій не спостерігається оскільки рівновага сильно зміщена у бік вихідних речовин. Перебіг реакції з азид іоном у присутності ДМСО або бутанолу, ймовірно, обумовлений стабілізацією продукту реакції; на користь цього припущення свідчить збільшення константи рівноваги реакції.

5. За зменшенням гідрофобності (збільшенням гідрофільності) барвники можна розмістити в ряд:



Основні положення цього розділу викладено в публікаціях автора [21, 22, 28, 52, 100, 137, 150-152].

РОЗДІЛ 4

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СЕРЕДОВИЩА НА КІНЕТИКУ РЕАКЦІЙ ТРИФЕНІЛМЕТАНОВИХ БАРВНИКІВ З ГІДРОКСИД ІОНОМ

4.1. Вплив складу водно-органічних систем на швидкість нуклеофільного приєднання гідроксид іона до іонів деяких трифенілметанових барвників

Особлива увага привернена до дослідження ефекту середовища тому, що, по-перше, він, як буде показано далі, є одним із основних факторів впливу міцел ПАР на кінетику реакцій, по-друге, за рядом подібних властивостей водно-органічні системи можуть виступати модельними системами при дослідженні міцелярної псевдофази, у той же час міцелярні системи можуть виступати альтернативою водно-органічних і органічних розчинників як середовища для проведення реакцій.

Було досліджено вплив складу водно-органічних систем на швидкість нуклеофільного приєднання гідроксид іона до іонів деяких трифенілметанових барвників (фенолфталеїн, фуксин кислий, кристалічний фіолетовий, динітрофенолсульфопфталеїн і тетранітрофенолсульфопфталеїн). У ролі органічного компонента змішаного розчинника було використано етанол, ацетон і ацетонітрил.

Стале значення концентрації іонів HO^- у робочих розчинах КФ, НФФ, ФФ створювалося добавками натрію гідроксиду, а у випадку НФМ і ФК стандартним боратним буферним розчином, значення рН якого у воді дорівнює 9,18. Концентрація луку в робочих розчинах становила $4,57 \cdot 10^{-3}$, $1,77 \cdot 10^{-2}$, $4,11 \cdot 10^{-2}$ М у випадку КФ, НФФ, ФФ, відповідно. Постійність концентрації HO^- під час перебігу реакції в разі використання розчину луку справедлива при допущенні про повну дисоціацію луку в усіх водно-органічних сумішах.

У буферному розчині значення концентрації іона HO^- у змішаному водно-органічному розчиннику визначається як величиною іонного добутку води, так і значенням константи дисоціації кислоти, використаної для приготування буфера. Грунтуючись на тому, що зміни величини K_w і значення рК кислоти, що відбуваються при зміні складу водно-органічного розчинника, досить близькі [153, 154], можна вважати, що й при використанні буферного розчину концентрація гідроксид іона

буде сталою при зміні складу змішаного розчинника в кожній водно-органічній системі. Однак точне значення концентрації іона HO^- залишається при цьому невизначеним. Тому, аналіз впливу розчинника на швидкість досліджених реакцій проведено на підставі значень константи швидкості реакції псевдопершого порядку.

Дані щодо впливу зміни складу водно-органічних розчинників, що містять ацетонітрил, етанол або ацетон, на константу швидкості реакції псевдопершого порядку приєднання гідроксид іона до карбокатиона барвників представлено на рис. 4.1, де k'_s – константа швидкості реакції псевдопершого порядку, що перебігає у водно-органічній системі, k'_w – константа швидкості реакції псевдопершого порядку у воді.

Експериментальні дані свідчать про те, що при зростанні вмісту органічного компонента у суміші до мольної частки $\approx 20\%$ спостерігається різке зниження константи швидкості реакції нуклеофільного приєднання HO^- до аніонних барвників. При подальшому збільшенні вмісту органічного розчинника константа швидкості практично не змінюється. Винятком із цієї закономірності є система вода–ацетон для реакції за участю HFF^{2-} , де спостерігається прискорення при збільшенні вмісту ацетону.

У випадку взаємодії катіона KF^+ з гідроксид іоном константа швидкості реакції в цілому збільшується при зростанні частки неводного компонента у суміші. Однак у системах, що містять ацетон і ацетонітрил, спостерігається деякий локальний мінімум при невеликому їх вмісті. Одержані залежності для лужного знебарвлення KF якісно узгоджуються з результатами, наведеними в роботі [155].

Згідно з правилами Х'юза–Інгольда [31] та даними щодо гідрофобності барвників (див. підрозділ 3.3), при збільшенні вмісту органічного компонента в змішаному розчиннику для реакції приєднання іона HO^- до аніонних барвників (HFF^{2-} , HFM^{2-} , FF^{2-} , FK^{2-}) має спостерігатись уповільнення, а до катіонного (KF^+) – прискорення, що в цілому і спостерігається для одержаних залежностей. Однак залежність для реакції HFF^{2-} з гідроксид іоном у системі вода–ацетон не підкоряється цій закономірності.

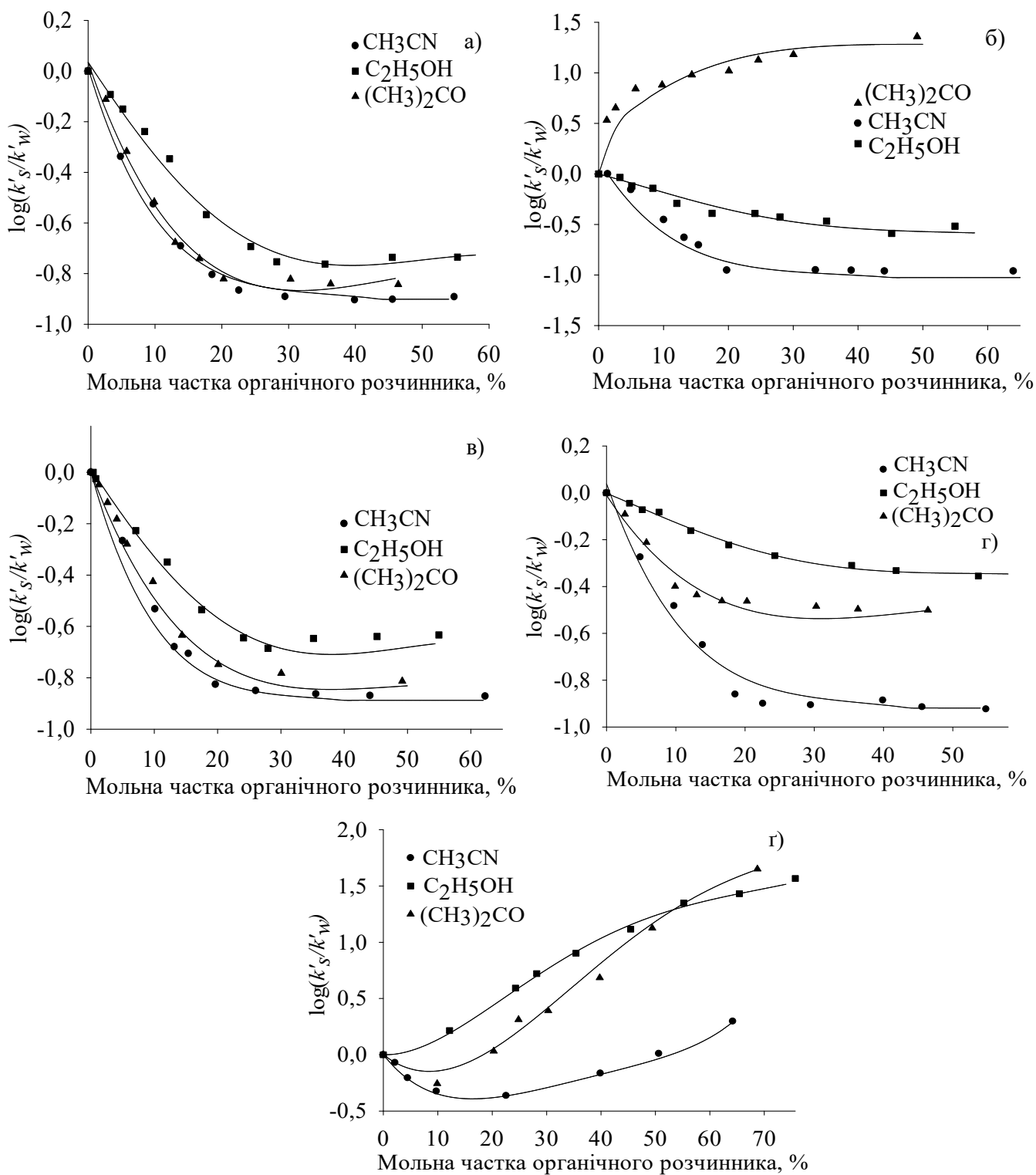


Рис. 4.1 Залежність $\log(k'_s/k'_w)$ від мольної частки органічного розчинника для реакцій нуклеофільного приєднання HO^- до карбокатиона барвника: (а) ФК^{2-} , (б) НФФ^{2-} , (в) ФФ^{2-} , (г) НФМ^{2-} , (е) КФ^+ . Лінії проведено по точкам, розрахованим за кореляційним рівнянням із використанням параметрів Камлета–Тафта.

4.1.1. Кількісна оцінка впливу складу водно-органічних систем на швидкість реакції приєднання іона HO^- до трифенілметанових барвників на основі рівняння Скетчарда

Для кількісної оцінки впливу діелектричної проникності розчинника на швидкість реакцій між іонами часто використовують рівняння Скетчарда (1.12), згідно з яким повинна спостерігатися лінійна залежність логарифма константи швидкості від величини, оберненої до значення діелектричної проникності [31].

Було проведено обробку одержаних експериментальних даних за рівнянням (1.12). Значення діелектричної проникності використаних змішаних водно-органічних розчинників взято з [138, 156]. На залежностях $\log k'$ від $1/\epsilon_r$ для аніонних барвників при вмісті органічного компонента більш ≈ 20 мольних % спостерігається відхилення від лінійності з виходом на плато, де подальшої зміни константи швидкості практично не відбувається (додаток Б, рис. Б.1). Кутовий коефіцієнт лінійних ділянок цих залежностей для кожного барвника в різних водно-органічних системах відрізняється (додаток Б, табл. Б.1). Звідки значення R^\ddagger змінюється від 2 до 5 Å та у середньому складає 4 Å.

Для взаємодії KF^+ з HO^- у системі вода–етанол лінійна залежність $\log k'$ від $1/\epsilon_r$ спостерігається у всій області складу змішаного розчинника, а для систем вода–ацетон і вода–ацетонітрил рівняння (1.12) не виконується навіть в області низьких значень діелектричної проникності (додаток Б, рис. Б1.г) [52].

У роботі [155] аналіз залежностей швидкості реакції KF від складу змішаних водно-органічних розчинників, проведений на основі рівняння Скетчарда, також показав, що для опису ефекту розчинника недостатньо урахування тільки електростатичних взаємодій між розчинником та розчиненою речовиною. Очевидно, що при кількісній обробці впливу водно-органічних розчинників на кінетику інших досліджених реакцій цей підхід також є недостатнім. Отже, необхідно враховувати специфічну сольватацію, а також можливість вибіркової сольватації реагентів і активованого комплексу одним із компонентів змішаного розчинника.

4.1.2. Кількісна оцінка впливу складу водно-органічних систем на швидкість реакції приєднання іона NO^- до трифенілметанових барвників на основі кореляційних рівнянь

Серед параметрів, що описують вплив розчинника на швидкість реакцій та враховують як специфічну, так і неспецифічну сольватацію, широке застосування одержали спектроскопічні емпіричні параметри полярності розчинників, а саме параметр полярності Райхардта і параметри Камлета–Тафта [31]. Слід зауважити, що ці параметри характеризують не стільки полярність об'ємної фази розчину, а, скоріше, полярність мікрооточення спектральних зондів, використаних для їх визначення. Оскільки склад мікрооточення може відрізнитися від складу об'ємної фази, то значення параметрів полярності обумовлені також і можливістю вибіркової сольватації молекули–зонда [157-164].

При кількісній оцінці впливу розчинника на швидкість реакцій за допомогою параметра Райхардта зазвичай використовують рівняння (4.1) [165].

$$\log k = \log k_0 + eE_T(30), \quad (4.1)$$

де

$E_T(30)$ – параметр полярності Райхардта, який характеризує полярність та льюїсову кислотність (акцептор електронних пар) органічних розчинників;

e – коефіцієнт, що характеризує внесок $E_T(30)$ у величину константи швидкості.

У багатьох випадках використання простого однопараметричного рівняння (4.1) виявляється достатнім для задовільного опису впливу розчинника на різні процеси [31]. Це виявляється можливим, оскільки параметр $E_T(30)$ одночасно враховує декілька складових загальної взаємодії розчиненої речовини з розчинником. Використання рівняння (4.1) дає деяку первісну оцінку впливу розчинника на досліджуваний процес, оскільки не дозволяє виділити окремо внесок кожної складової процесу сольватації. Для детальнішого аналізу ефектів розчинника використовують мультипараметричні рівняння, що містять певну кількість параметрів, які враховують окремо специфічні і неспецифічні взаємодії розчинника з розчиненою речовиною [165].

Камлет і Тафт, відповідно до принципу лінійності вільних енергій, запропонували використовувати кореляційне рівняння (4.2), яке дозволяє описувати залежність константи швидкості від властивостей розчинника [31].

$$\log k = \log k_0 + s(\pi^* + d\delta) + a\alpha + b\beta + h\delta_H^2, \quad (4.2)$$

де

π^* – параметр, що характеризує полярність і поляризованість розчинника;

α – параметр, що описує льюїсову кислотність розчинника як акцептора електронної пари;

β – параметр, що враховує льюїсову основність розчинника як донора електронної пари;

δ – поправочний коефіцієнт, що дорівнює 0 для аліфатичних розчинників, 0,5 для аліфатичних розчинників, що містять кілька атомів Хлору, і 1 для ароматичних розчинників;

δ_H^2 – квадрат параметра розчинності Гільдебранда;

s, d, a, b, h – коефіцієнти, що показують внесок відповідної властивості.

Залежно від типу досліджуваного процесу і розчинника деякі коефіцієнти рівняння (4.2) можуть прирівнюватися нулю. Наприклад, у більшості випадків аналіз експериментальних даних констант швидкості дає $h \approx 0$; це означає, що впливом параметра δ_H^2 можна знехтувати [31, 161]. При використанні тільки аліфатичних розчинників коефіцієнт δ також дорівнює нулю. Отже, для опису одержаних експериментальних даних рівняння (4.2) можна спростити до вигляду

$$\log k = \log k_0 + s\pi^* + a\alpha + b\beta. \quad (4.3)$$

Також, вибір необхідних параметрів полярності розчинника зазвичай залежить від властивостей розчинника. Для опису впливу етанолу як розчинника, що є акцептором електронної пари, і не виявляє здатності бути її донором, необхідно враховувати параметри, що характеризують полярність і льюїсову кислотність розчинника: π^* і α . У той же час, для ацетону й ацетонітрилу як розчинників – донорів електронної пари, необхідно враховувати параметри, що характеризують

полярність і льюїсову основність, тобто π^* і β . У подібних випадках рівняння (4.3) можна спростити до рівняння з одним або двома параметрами [162].

Значення параметрів полярності водно-органічних сумішей, необхідні для проведення аналізу кінетичних даних за рівняннями (4.1) і (4.3), були взяті з робіт [166-168]. Значення параметрів, що відповідають складам змішаних розчинників, використаним в експерименті, знайдено інтерполяцією відповідних залежностей параметрів від мольної частки органічного розчинника у суміші.

4.1.2.1. Кількісна оцінка впливу складу водно-органічних систем на швидкість реакції приєднання іона NO^- до аніонних барвників

Опис залежності константи швидкості псевдопершого порядку від складу змішаного розчинника за допомогою параметра полярності Райхардта. У табл. 4.1 наведено результати застосування рівняння (4.1) для обробки спостережуваних констант швидкості взаємодії аніонних барвників із гідроксид іоном. Здебільшого між $\log k'$ і параметром $E_T(30)$ спостерігається задовільна кореляція, про що свідчать значення коефіцієнтів кореляції і відносно невеликі стандартні відхилення одержаних коефіцієнтів рівняння. Аналіз даних табл. 4.1 свідчить, що у всіх випадках, за винятком взаємодії HFF^{2-} у системі вода–ацетон, одержано позитивне значення коефіцієнта e рівняння (4.1), що відповідає уповільненню реакції при зменшенні параметра Райхардта. Негативне значення коефіцієнта e у випадку HFF^{2-} вказує на зростання швидкості реакції при зниженні значення параметра $E_T(30)$.

Опис ефектів розчинника на швидкість реакції за допомогою сольватохромних параметрів Камлета–Тафта. Сольватохромні параметри Камлета–Тафта застосовувалися для опису експериментальних залежностей констант швидкості від складу змішаного розчинника в кореляційному рівнянні (4.3), що містить одну, дві або три змінні. Для всіх експериментальних залежностей рівняння, що представляють $\log k'$ залежним тільки від одного з параметрів Камлета–Тафта, характеризуються коефіцієнтами кореляції нижчими за 0,90 (додаток Б, табл. Б.3). Отже, для опису одержаних залежностей одного із цих параметрів полярності

розчинника недостатньо.

У табл. 4.2–4.4 представлено параметри рівняння (4.3), що враховує два або три параметра полярності розчинника. Порівняння коефіцієнтів кореляції дво- і трьох-параметричних рівнянь свідчить, що вони мають високі коефіцієнти кореляції (за винятком ряду випадків для реакції $\text{H}\Phi\Phi^{2-}$), однак стандартні відхилення одержаних коефіцієнтів трьохпараметричних рівнянь у більшості випадків перевищують самі значення. Отже, для опису одержаних залежностей $\log k'$ достатньо використовувати двопараметричні рівняння.

Дані табл. 4.2 показують, що система вода–етанол краще описується рівнянням, що враховує параметри π^* і α . Для рівнянь, що містять параметри π^* і β , а також α і β спостерігаються високі значення коефіцієнтів кореляції, але стандартні відхилення деяких параметрів здебільшого перевищують самі значення. У системах вода–ацетон і вода–ацетонітрил (табл. 4.3 і 4.4) результати розрахунків для всіх двопараметричних рівнянь – коефіцієнти кореляції і стандартні відхилення коефіцієнтів регресії – не дозволяють виділити одне з рівнянь, яке краще за інші описує експериментальні дані.

Таблиця 4.1

Параметри рівняння (4.1) для залежності k' реакцій аніонних барвників з гідроксид іоном від складу водно-органічних сумішей

Розчинник	Барвник	Коефіцієнти рівняння (4.1)	R^2
Вода–ацетонітрил	$\text{H}\Phi\Phi^{2-}$	$\log k' = -(12,3 \pm 0,7) + (0,14 \pm 0,01) \cdot E_T(30)$	0,948
	$\text{H}\Phi\text{M}^{2-}$	$\log k' = -(11,3 \pm 0,5) + (0,12 \pm 0,01) \cdot E_T(30)$	0,960
	ΦK^{2-}	$\log k' = -(9,9 \pm 0,5) + (0,12 \pm 0,01) \cdot E_T(30)$	0,963
	$\Phi\Phi^{2-}$	$\log k' = -(10,4 \pm 0,6) + (0,11 \pm 0,01) \cdot E_T(30)$	0,946
Вода–етанол	$\text{H}\Phi\Phi^{2-}$	$\log k' = -(7,2 \pm 0,2) + (0,062 \pm 0,004) \cdot E_T(30)$	0,960
	$\text{H}\Phi\text{M}^{2-}$	$\log k' = -(5,97 \pm 0,07) + (0,039 \pm 0,001) \cdot E_T(30)$	0,993
	ΦK^{2-}	$\log k' = -(8,1 \pm 0,4) + (0,091 \pm 0,007) \cdot E_T(30)$	0,951
	$\Phi\Phi^{2-}$	$\log k' = -(8,1 \pm 0,4) + (0,080 \pm 0,007) \cdot E_T(30)$	0,950
Вода–ацетон	$\text{H}\Phi\Phi^{2-}$	$\log k' = (2,8 \pm 0,9) - (0,09 \pm 0,02) \cdot E_T(30)$	0,83
	$\text{H}\Phi\text{M}^{2-}$	$\log k' = -(6,4 \pm 0,4) + (0,047 \pm 0,007) \cdot E_T(30)$	0,947
	ΦK^{2-}	$\log k' = -(7,7 \pm 0,5) + (0,084 \pm 0,009) \cdot E_T(30)$	0,910
	$\Phi\Phi^{2-}$	$\log k' = -(8,3 \pm 0,4) + (0,083 \pm 0,006) \cdot E_T(30)$	0,954

Параметри рівняння (4.3) для залежності k' реакцій аніонних барвників з гідроксид іоном від складу водно-етанольної суміші

Барвник	Коефіцієнти рівняння (4.3)	R^2
НФФ ²⁻	$\log k' = -(6,2 \pm 0,2) + (0,3 \pm 0,2) \cdot \pi^* + (2,2 \pm 0,3) \cdot \alpha$	0,964
	$\log k' = -(3,0 \pm 0,6) + (0,3 \pm 0,3) \cdot \pi^* - (1,6 \pm 0,5) \cdot \beta$	0,828
	$\log k' = -(6,7 \pm 0,7) + (0,3 \pm 0,4) \cdot \beta + (2,8 \pm 0,5) \cdot \alpha$	0,963
	$\log k' = -(6,8 \pm 0,7) + (0,2 \pm 0,2) \cdot \pi^* + (0,4 \pm 0,4) \cdot \beta + (2,7 \pm 0,5) \cdot \alpha$	0,968
НФМ ²⁻	$\log k' = -(9,28 \pm 0,05) + (0,11 \pm 0,04) \cdot \pi^* + (1,40 \pm 0,06) \cdot \alpha$	0,995
	$\log k' = -(3,3 \pm 0,3) + (0,2 \pm 0,2) \cdot \pi^* - (1,1 \pm 0,3) \cdot \beta$	0,897
	$\log k' = -(5,1 \pm 0,3) - (0,2 \pm 0,2) \cdot \beta + (1,4 \pm 0,2) \cdot \alpha$	0,989
	$\log k' = -(5,3 \pm 0,2) + (0,11 \pm 0,04) \cdot \pi^* - (0,003 \pm 0,1) \cdot \beta + (1,4 \pm 0,1) \cdot \alpha$	0,992
ФК ²⁻	$\log k' = -(6,6 \pm 0,1) - (0,2 \pm 0,1) \cdot \pi^* + (3,8 \pm 0,2) \cdot \alpha$	0,990
	$\log k' = -(1,1 \pm 0,6) - (0,1 \pm 0,4) \cdot \pi^* - (3,0 \pm 0,5) \cdot \beta$	0,921
	$\log k' = -(5,6 \pm 0,5) - (0,6 \pm 0,3) \cdot \beta + (3,0 \pm 0,3) \cdot \alpha$	0,997
	$\log k' = -(5,4 \pm 0,3) - (0,24 \pm 0,06) \cdot \pi^* - (0,7 \pm 0,2) \cdot \beta + (3,1 \pm 0,2) \cdot \alpha$	0,999
ФФ ²⁻	$\log k' = -(6,87 \pm 0,09) - (0,23 \pm 0,07) \cdot \pi^* + (3,5 \pm 0,1) \cdot \alpha$	0,994
	$\log k' = -(1,7 \pm 0,7) - (0,2 \pm 0,4) \cdot \pi^* - (2,9 \pm 0,6) \cdot \beta$	0,885
	$\log k' = -(6,6 \pm 0,5) - (0,2 \pm 0,3) \cdot \beta + (3,1 \pm 0,4) \cdot \alpha$	0,989
	$\log k' = -(6,2 \pm 0,3) - (2,64 \pm 0,05) \cdot \pi^* - (0,4 \pm 0,2) \cdot \beta + (3,1 \pm 0,2) \cdot \alpha$	0,997

З рівняння (4.3) випливає, що зміна константи швидкості псевдопершого порядку при переході від води до даного змішаного розчинника визначається виразом (4.4), який дозволяє оцінити вклад кожного параметра Камлета–Тафта у зміну константи швидкості

$$\log k'_s / k'_w = s\Delta\pi^* + a\Delta\alpha + b\Delta\beta, \quad (4.4)$$

де $\Delta\pi^* = \pi^*_s - \pi^*_w$; $\Delta\alpha = \alpha_s - \alpha_w$; $\Delta\beta = \beta_s - \beta_w$; індекси w та s відповідають значенням у воді та змішаному водно-органічному розчиннику, відповідно.

Величини добутоків $s\Delta\pi^*$, $a\Delta\alpha$ та $b\Delta\beta$ у рівнянні (4.4) відповідають вкладом кожного з параметрів полярності розчинника у зміну константи швидкості. У табл. 4.5 наведено відповідні величини, одержані на основі двопараметричних рівнянь при переході від води до систем із максимальним вмістом органічного компонента, використаним в експериментальній роботі. Дані табл. 4.5 свідчать, що у системі

вода–етанол і вода–ацетонітрил внесок параметра α більше, ніж π^* і β . У системі вода–ацетон внесок параметра β завжди більше, ніж π^* і α .

Значення вкладів параметрів, оцінених за рівнянням (4.4), показують, що специфічна сольватація вносить основний вклад у зміну швидкості досліджуваних реакцій аніонних барвників у залежності від складу змішаного розчинника. Для систем вода–етанол і вода–ацетонітрил значення $a\Delta\alpha$ завжди негативне, тобто швидкість реакцій знижується зі зменшенням здатності розчинника виступати в ролі акцептора електронних пар.

Для системи вода–ацетон спостерігається від'ємне значення $b\Delta\beta$ у всіх випадках, крім реакції НФФ²⁻. Знак « \leftarrow » у даному випадку вказує, що швидкість реакцій знижується при збільшенні здатності розчинника виступати в ролі донора електронних пар, позитивне значення у випадку НФФ²⁻ вказує на збільшення швидкості.

Таблиця 4.3

Параметри рівняння (4.3) для залежності k' реакцій аніонних барвників з іоном NO^- від складу суміші вода–ацетон

Барвник	Коефіцієнти рівняння (4.3)	R^2
НФФ ²⁻	$\log k' = -(2\pm 1) + (3,2\pm 2,3)\cdot\pi^* - (4\pm 1)\cdot\alpha$	0,857
	$\log k' = -3,13(\pm 1,54) - (1\pm 1)\cdot\pi^* + (3\pm 1)\cdot\beta$	0,847
	$\log k' = -(3\pm 2) + (2\pm 2)\cdot\beta - (1,1\pm 0,9)\cdot\alpha$	0,847
	$\log k' = -(28\pm 48) - (8\pm 172)\cdot\pi + (67\pm 125)\cdot\beta + (76\pm 151)\cdot\alpha$	0,854
НФМ ²⁻	$\log k' = -(3,4\pm 0,2) - (3,1\pm 0,4)\cdot\pi^* + (2,9\pm 0,3)\cdot\alpha$	0,972
	$\log k' = -(2,6\pm 0,3) + (0,2\pm 0,1)\cdot\pi^* - (2,3\pm 0,2)\cdot\beta$	0,972
	$\log k' = -(2,6\pm 0,3) - (2,2\pm 0,3)\cdot\beta + (0,2\pm 0,1)\cdot\alpha$	0,967
	$\log k' = -(5\pm 2) - (8\pm 6)\cdot\pi^* + (3\pm 4)\cdot\beta + (7\pm 5)\cdot\alpha$	0,964
ФК ²⁻	$\log k' = -(2,6\pm 0,2) - (4,8\pm 0,5)\cdot\pi^* + (4,7\pm 0,3)\cdot\alpha$	0,993
	$\log k' = -(1,0\pm 0,3) + (0,5\pm 0,2)\cdot\pi^* - (3,9\pm 0,2)\cdot\beta$	0,991
	$\log k' = -(1,2\pm 0,4) - (3,6\pm 0,4)\cdot\beta + (0,4\pm 0,2)\cdot\alpha$	0,992
	$\log k' = -(16\pm 6) - (50\pm 21)\cdot\pi^* + (33\pm 15)\cdot\beta + (46\pm 18)\cdot\alpha$	0,995
ФФ ²⁻	$\log k' = -(3,7\pm 0,2) - (3,6\pm 0,5)\cdot\pi^* + (4,0\pm 0,3)\cdot\alpha$	0,989
	$\log k' = -(2,4\pm 0,3) + (1,0\pm 0,2)\cdot\pi^* - (3,3\pm 0,2)\cdot\beta$	0,991
	$\log k' = -(2,7\pm 0,4) - (2,7\pm 0,3)\cdot\beta + (0,8\pm 0,2)\cdot\alpha$	0,986
	$\log k' = -(23\pm 5) - (71\pm 17)\cdot\pi^* + (50\pm 13)\cdot\beta + (63\pm 15)\cdot\alpha$	0,998

Параметри рівняння (4.3) для залежності k' реакцій аніонних барвників з іоном HO^- від складу суміші вода-ацетонітрил

Барвник	Коефіцієнти рівняння (4.3)	R^2
НФФ ²⁻	$\log k' = -(7,0 \pm 0,4) - (3 \pm 2) \cdot \pi^* + (6 \pm 2) \cdot \alpha$	0,894
	$\log k' = -(3,3 \pm 0,6) + (2,3 \pm 0,3) \cdot \pi^* - (5,1 \pm 0,8) \cdot \beta$	0,978
	$\log k' = -(4,5 \pm 0,9) - (3,3 \pm 1,1) \cdot \beta + (2,5 \pm 0,4) \cdot \alpha$	0,938
	$\log k' = -(0,1 \pm 1,4) + (7,5 \pm 2,2) \cdot \pi^* - (9,3 \pm 1,9) \cdot \beta - (5,9 \pm 2,5) \cdot \alpha$	0,968
НФМ ²⁻	$\log k' = -(6,8 \pm 0,3) - (2,4 \pm 0,9) \cdot \pi^* + (5,2 \pm 0,9) \cdot \alpha$	0,952
	$\log k' = -(3,5 \pm 0,4) + (1,9 \pm 0,2) \cdot \pi^* - (4,2 \pm 0,5) \cdot \beta$	0,945
	$\log k' = -(4,8 \pm 0,6) - (2,5 \pm 0,7) \cdot \beta + (2,2 \pm 0,3) \cdot \alpha$	0,967
	$\log k' = (0,8 \pm 1,8) + (8,2 \pm 2,6) \cdot \pi^* - (9,8 \pm 2,3) \cdot \beta - (7,4 \pm 3,1) \cdot \alpha$	0,988
ФК ²⁻	$\log k' = -(5,6 \pm 0,2) - (2,7 \pm 0,7) \cdot \pi^* + (5,3 \pm 0,7) \cdot \alpha$	0,971
	$\log k' = -(2,3 \pm 0,2) + (1,7 \pm 0,1) \cdot \pi^* - (4,2 \pm 0,3) \cdot \beta$	0,991
	$\log k' = -(3,4 \pm 0,4) - (2,7 \pm 0,4) \cdot \beta + (1,9 \pm 0,2) \cdot \alpha$	0,982
	$\log k' = (0,9 \pm 0,6) + (6,3 \pm 0,9) \cdot \pi^* - (8,3 \pm 0,8) \cdot \beta - (5,3 \pm 1,0) \cdot \alpha$	0,998
ФФ ²⁻	$\log k' = -(5,9 \pm 0,3) - (2,8 \pm 0,9) \cdot \pi^* + (5,1 \pm 0,9) \cdot \alpha$	0,933
	$\log k' = -(2,8 \pm 0,3) + (1,7 \pm 0,2) \cdot \pi^* - (4,2 \pm 0,4) \cdot \beta$	0,982
	$\log k' = -(3,8 \pm 0,5) - (2,9 \pm 0,6) \cdot \beta + (1,8 \pm 0,2) \cdot \alpha$	0,971
	$\log k' = -(0,7 \pm 0,8) + (5 \pm 1) \cdot \pi^* - (7 \pm 1) \cdot \beta - (4 \pm 1) \cdot \alpha$	0,992

Порівняння числових значень емпіричних параметрів полярності [166-169], які враховують специфічну сольватацію, свідчить, що найбільша зміна полярності розчинника відбувається в системах, що містять від 0 до ≈ 20 мольних % органічного компонента, а подальше збільшення його вмісту незначно змінює величини цих параметрів. Ймовірно, це й обумовлює наявність зломів на експериментальних залежностях констант швидкості від складу змішаного розчинника при вмісті неводного компонента близько 20 мольних %, оскільки подальше його збільшення практично не змінює полярність мікрооточення реагентів.

4.1.2.2. Кількісна оцінка впливу складу водно-органічних систем на швидкість реакції приєднання іона HO^- до катіонних барвників

Обробка даних щодо впливу розчинника на швидкість приєднання гідроксид іона до катіонного барвника (КФ^+) також була проведена на підставі рівнянь (4.1) і (4.3). Результати розрахунків наведено в табл. 4.6. Дані табл. 4.6 та Б.2 (додаток Б),

**Вклади параметрів Камлета–Тафта в зміну константи швидкості реакції
псевдопершого порядку аніонних барвників з HO^-**

Барвник	$\log(k'_s/k'_w)=s\Delta\pi+a\Delta\alpha$		$\log(k'_s/k'_w)=s\Delta\pi+b\Delta\beta$		$\log(k'_s/k'_w)=a\Delta\alpha+b\Delta\beta$	
	$s\Delta\pi$	$a\Delta\alpha$	$s\Delta\pi$	$b\Delta\beta$	$a\Delta\alpha$	$b\Delta\beta$
вода–етанол						
НФФ ²⁻	-0,040	-0,49	-0,090	-0,29	-0,60	0,054
НФМ ²⁻	-0,036	-0,30	-0,051	-0,20	-0,31	-0,020
ФК ²⁻	0,057	-0,83	0,039	-0,55	-0,64	-0,11
ФФ ²⁻	0,080	-0,75	0,061	-0,55	-0,65	-0,034
вода–ацетон						
НФФ ²⁻	-0,83	1,78	0,34	0,61	0,51	0,43
НФМ ²⁻	0,81	-1,28	-0,060	-0,41	-0,090	-0,38
ФК ²⁻	1,18	-2,04	-0,11	-0,74	-0,18	-0,67
ФФ ²⁻	0,94	-1,77	-0,23	-0,60	-0,35	-0,48
вода–ацетонітрил						
НФФ ²⁻	0,70	-1,88	-0,66	-0,46	-0,86	-0,30
НФМ ²⁻	0,60	-1,68	-0,51	-0,53	-0,75	-0,32
ФК ²⁻	0,70	-1,70	-0,43	-0,52	-0,63	-0,34
ФФ ²⁻	0,77	-1,80	-0,44	-0,52	-0,63	-0,36

показують, що однопараметричні рівняння, що враховують тільки параметр полярності Райхардта або будь-який з параметрів Камлета–Тафта, незадовільно ($R^2 < 0,90$) описують спостережувані залежності константи швидкості від складу розчинника.

Експериментальні залежності $\log k'$ від складу водно-етанольної системи добре описуються двопараметричним рівнянням, що враховує параметри π^* і α . У змішаному розчиннику, що містить ацетон, одержані залежності констант швидкості псевдопершого порядку задовільно описуються рівняннями, які враховують два параметра полярності розчинника в різних їх поєднаннях. Аналізуючи значення коефіцієнтів кореляції рівнянь (4.1) і (4.3), одержаних для системи вода–ацетонітрил, можна стверджувати, що в цьому випадку для опису експериментальної залежності $\log k'$ необхідно враховувати всі три параметра Камлета–Тафта. Значення вкладів параметрів полярності у зміну константи швидкості реакції КФ, розраховані за рівнянням (4.4), наведено в табл. 4.7.

Аналіз величин $s\Delta\pi^*$, $a\Delta\alpha$ та $b\Delta\beta$ (табл. 4.7) свідчить, що в системі вода–

ацетонітрил зміна константи швидкості так же, як і у випадку аніонних барвників обумовлена впливом специфічної сольватації. Однак для систем вода–етанол і вода–ацетон величина $s\Delta\pi^*$ має найбільше значення, що показує переважання вкладу неспецифічної сольватації [170, 171].

Таблиця 4.6

Параметри рівняння (4.1) і (4.3) для залежності k' реакції приєднання іона HO^- до катіона КФ^+ від складу водно-органічних сумішей

Розчинник	Коефіцієнти рівнянь (4.1) і (4.3)	R^2
Вода–етанол	$\log k' = (7 \pm 1) - (0,16 \pm 0,02) \cdot E_T(30)$	0,892
	$\log k' = (2,4 \pm 0,1) - (2,10 \pm 0,07) \cdot \pi^* - (2,7 \pm 0,2) \cdot \alpha$	0,998
	$\log k' = -(1,5 \pm 0,5) - (2,2 \pm 0,2) \cdot \pi^* + (2,1 \pm 0,5) \cdot \beta$	0,979
	$\log k' = (2 \pm 6) + (1 \pm 4) \cdot \beta - (5 \pm 4) \cdot \alpha$	0,739
	$\log k' = (2,4 \pm 0,6) - (2,10 \pm 0,08) \cdot \pi^* - (0,05 \pm 0,4) \cdot \beta - (2,7 \pm 0,4) \cdot \alpha$	0,998
Вода–ацетон	$\log k' = (4 \pm 2) - (0,12 \pm 0,04) \cdot E_T(30)$	0,607
	$\log k' = (4,3 \pm 0,7) - (10 \pm 1) \cdot \pi^* + (3 \pm 1) \cdot \alpha$	0,978
	$\log k' = (4,9 \pm 0,6) - (6,3 \pm 0,3) \cdot \pi^* - (2,6 \pm 0,5) \cdot \beta$	0,988
	$\log k' = (5,3 \pm 0,7) - (5,9 \pm 0,7) \cdot \beta - (4,8 \pm 0,3) \cdot \alpha$	0,984
	$\log k' = (5,1 \pm 0,6) - (4 \pm 3) \cdot \pi^* - (4 \pm 2) \cdot \beta - (2 \pm 3) \cdot \alpha$	0,989
Вода–ацетонітрил	$\log k' = -(3 \pm 2) - (0,004 \pm 0,03) \cdot E_T(30)$	0,003
	$\log k' = -(2,2 \pm 0,6) - (5 \pm 2) \cdot \pi^* + (4 \pm 2) \cdot \alpha$	0,489
	$\log k' = (0,6 \pm 1) - (1,7 \pm 0,5) \cdot \pi^* - (3 \pm 1) \cdot \beta$	0,711
	$\log k' = (2 \pm 1) - (5 \pm 1) \cdot \beta - (2,0 \pm 0,5) \cdot \alpha$	0,791
	$\log k' = (7,3 \pm 0,6) + (9,7 \pm 0,9) \cdot \pi^* - (13,0 \pm 0,8) \cdot \beta - (13 \pm 1) \cdot \alpha$	0,992

Таблиця 4.7

Вклади параметрів Камлета–Тафта в зміну константи швидкості реакції псевдопершого порядку катіонного барвника КФ^+ з HO^-

Вода–етанол		Вода–ацетон				Вода–ацетонітрил				
$\log(k'_s/k'_w) = s\Delta\pi + a\Delta\alpha$		$\log(k'_s/k'_w) = s\Delta\pi + a\Delta\alpha$		$\log(k'_s/k'_w) = s\Delta\pi + b\Delta\beta$		$\log(k'_s/k'_w) = a\Delta\alpha + b\Delta\beta$		$\log(k'_s/k'_w) = s\Delta\pi + a\Delta\alpha + b\Delta\beta$		
$s\Delta\pi$	$a\Delta\alpha$	$s\Delta\pi$	$a\Delta\alpha$	$s\Delta\pi$	$b\Delta\beta$	$a\Delta\alpha$	$b\Delta\beta$	$s\Delta\pi$	$a\Delta\alpha$	$b\Delta\beta$
0,90	0,63	3,37	-1,79	2,06	-0,41	2,71	-0,95	-2,69	-1,58	4,56

Висновки до розділу 4

1. Дослідження впливу водно-органічних систем на швидкість реакції між трифенілметановими барвниками та гідроксид іоном показало, що константа

швидкості цієї реакції залежить від полярності розчинника, а її вплив на якісному рівні підпорядковується правилам Х'юза–Інгольда.

2. Кількісна оцінка одержаних залежностей, проведена за рівнянням Скетчарда, а також на основі кореляційних рівнянь, які враховують внесок сольватохромних параметрів полярності розчинника Райхардта та Камлета–Тафта, показала, що для опису впливу складу змішаного розчинника при вмісті води менше 80 мольних % недостатньо однієї лише діелектричної проникності, як характеристики полярності розчинника.

3. Аналіз результатів розрахунків, проведених із використанням параметрів полярності Камлета–Тафта, свідчить, що в більшості досліджених систем специфічна сольватація вносить основний вклад у зміну констант швидкості в залежності від складу розчинника.

4. Зміна константи швидкості, що відбувається при зміні складу водно-органічного розчинника, обумовлена зміною полярності мікрооточення реагентів і активованого комплексу.

5. У ролі модельних систем, в якій-то мірі подібних за полярністю до поверхневого шару міцел, часто використовують водний розчин 50 мас.% етанолу. Одержані значення відношення константи швидкості у розчині 50 мас.% етанолу до константи швидкості у воді дорівнюють 0,38 для реакції НФФ^{2-} з НО^- , 0,21 для ФФ^{2-} з НО^- та 5,27 для КФ^+ з НО^- .

Основні положення цього розділу викладено в публікаціях автора [52, 170, 171].

РОЗДІЛ 5

ВПЛИВ РОЗЧИНІВ ПАР РІЗНОГО ЗАРЯДНОГО ТИПУ НА КОНСТАНТУ ШВИДРОСТІ РЕАКЦІЙ ДЕЯКИХ ТРИФЕНІЛМЕТАНОВИХ БАРВНИКІВ З НУКЛЕОФІЛАМИ

5.1. Вплив розчинів ПАР різного зарядного типу на спектри поглинання іонів деяких трифенілметанових барвників

Відомо, що в міцелярному розчині відбувається зв'язування гідрофобних частинок з агрегатами ПАР [30]. При концентраціях, нижчих за ККМ, додавання ПАР до розчину барвника може приводити до утворення колоїдних агрегатів або нерозчинних солей барвника [172]. Утворення тієї чи іншої форми в основному залежить від природи барвника, наприклад, розчини бромофенолового синього при низьких концентраціях катіонної ПАР у кислому і лужному середовищі проявляють каламутність; у розчині бромпірогалолу червоного при концентраціях цетилпіридинію броміду, нижчих за ККМ, при рН=2–3 випадає осад – сіль барвник–ПАР [42, 173]. Утворення нерозчинної солі між іонними барвниками і протилежно зарядженими ПАР є досить поширеним явищем, але не є повністю загальним, наприклад, феноловий червоний не викликає каламутності або утворення осаду наряду зі зміною спектра поглинання барвника, викликаною додаванням катіонної ПАР [41].

Слід також відмітити, що МЗ, БЗ, МФ, ФФ, НФФ та НФМ також є амфіфілами: іонні групи приєднані до громіздкого неіонного фрагменту, але оскільки вони не мають довголанцюгових алкільних груп, вони мають слабку поверхневу активність і не утворюють міцели.

Зв'язування іонів деяких трифенілметанових барвників із міцелами ПАР описано в ряді робіт, наприклад, у [174]. У випадку іонних ПАР та субстратів процес зв'язування відбувається за рахунок гідрофобної взаємодії та електростатичних сил. Оскільки при експериментальному значенні рН розчину ФФ, НФФ та НФМ знаходяться у вигляді аніонів, а МФ, МЗ та БЗ – у вигляді катіонів, то їх ступінь зв'язування міцелами буде залежати від зарядного типу ПАР. Так, у

випадку аніонних барвників за рахунок електростатичної взаємодії з поверхнево-активними катіонами ЦТАБ повинно спостерігатись їх сильне зв'язування з поверхнею міцел. У випадку неіонної ПАР Бридж-35 зв'язування ФФ^{2-} , НФФ^- , НФФ^{2-} та НФМ^{2-} міцелами забезпечуватиметься тільки за рахунок гідрофобної взаємодії, тому ступінь зв'язування аніона барвника в цій системі повинен бути менше, ніж у випадку із ЦТАБ. У системі, яка містить міцели NaДС , зв'язування аніонів барвника відбуватиметься за рахунок гідрофобної взаємодії, якій протидіє відштовхування аніонів барвника від однойменно зарядженої поверхні. Тому ступінь зв'язування барвника в цій системі буде ще менше, ніж у випадку з Бридж-35. Зв'язуванню міцелами ДМДАПС повинна сприяти електростатична взаємодія з позитивно зарядженим четвертинним атомом Нітрогену молекули ПАР.

Аналогічні міркування для катіонних барвників дають можливість стверджувати, що для МФ, МЗ та БЗ, навпаки, найсильніше їх зв'язування міцелами повинно спостерігатись в разі аніонних і цвітеріонних ПАР, менш виражене – у неіонних, а найменший ступінь зв'язування – у катіонних. Ці міркування підтверджуються виглядом спектрів поглинання барвників у міцелярних розчинах аніонної, катіонної, неіонної та цвітеріонної ПАР у порівнянні із системою, яка не містить ПАР.

Спектри поглинання НФФ^{2-} та ФФ^{2-} у розчинах при значенні рН, що дорівнює 12,25 та 12,61, відповідно, свідчать, що у присутності NaДС і Бридж-35 (рис. 5.1а) положення максимуму смуги поглинання НФФ^{2-} не змінюється, а для ФФ^{2-} спостерігається батохромний зсув на 1–2 нм (рис. 5.2а). У присутності ЦТАБ вище концентрації, що дорівнює $4 \cdot 10^{-5}$ М, для НФФ та $2 \cdot 10^{-4}$ М для ФФ , і ДМДАПС вище концентрації, що дорівнює $3 \cdot 10^{-3}$ М, спостерігається батохромний зсув: для НФФ^{2-} від 568 до 582 нм (рис. 5.1 та 5.2); для ФФ від 553 до 560 нм, що узгоджується зі значеннями, одержаними в роботі [175].

Початкове значення світлопоглинання ФФ^{2-} сильно зменшується при збільшенні концентрації ЦТАБ та ДМДАПС у розчині, причому при $c(\text{ДМДАПС}) = 3 \cdot 10^{-3}$ М та $c(\text{ЦТАБ}) = 2 \cdot 10^{-4}$ М відбувається найбільш різка його зміна, після чого при подальшому збільшенні концентрації ПАР величина A_0 практично не

змінюється. Це дозволяє припустити, що при досягненні певної концентрації ПАР у цих системах відбувається таутомерне перетворення фенолфталеїну, пов'язане з рівноважним утворенням безбарвного лактону [21].

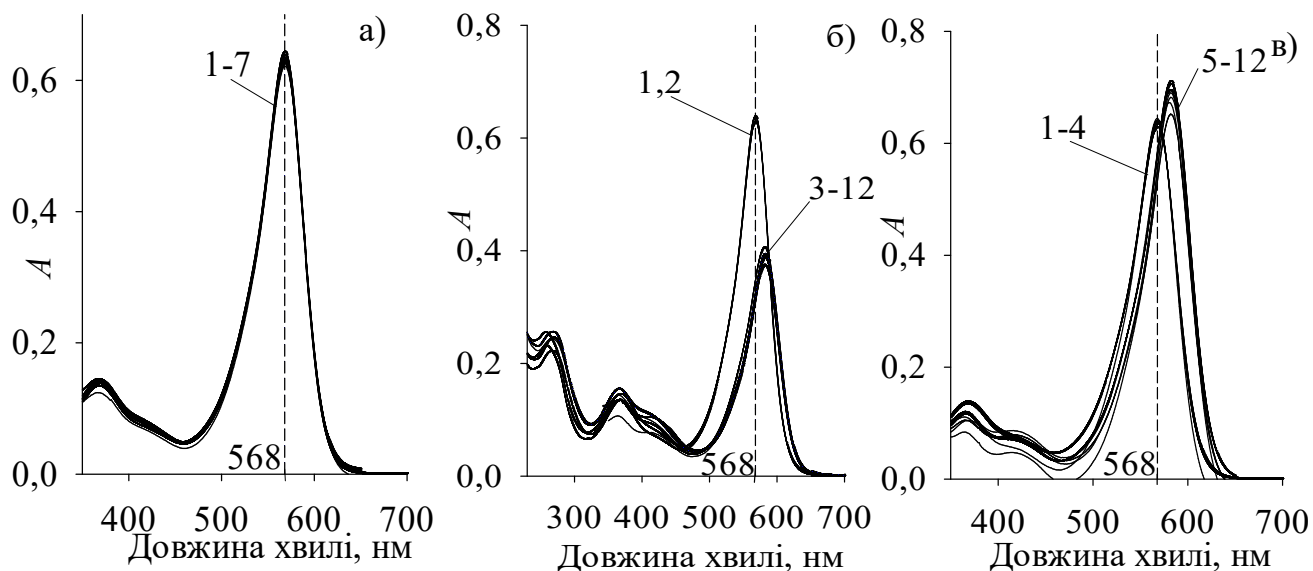


Рис. 5.1 Спектри поглинання НФФ²⁻ при різних концентраціях ПАР, М (рН=12,25, $t=25^{\circ}\text{C}$): а) $c(\text{НаДС}) \cdot 10^2$: (1) 0; (2) 0,02; (3) 4; (4) 6; $c(\text{Бридж-35}) \cdot 10^4$: (5) 0,8; (6) 4; (7) 60; в) $c(\text{ЦТАБ}) \cdot 10^3$: (1) 0; (2) 0,01; (3) 0,04; (4) 0,3; (5) 0,5; (6) 0,7; (7) 0,8; (8) 2; (9) 4; (10) 8; (11) 10; (12) 20; г) $c(\text{ДМДАПС}) \cdot 10^2$: (1) 0; (2) 0,008; (3) 0,02; (4) 0,08; (5) 0,3; (6) 0,4; (7) 0,6; (8) 0,8; (9) 1; (10) 2; (11) 4; (12) 6.

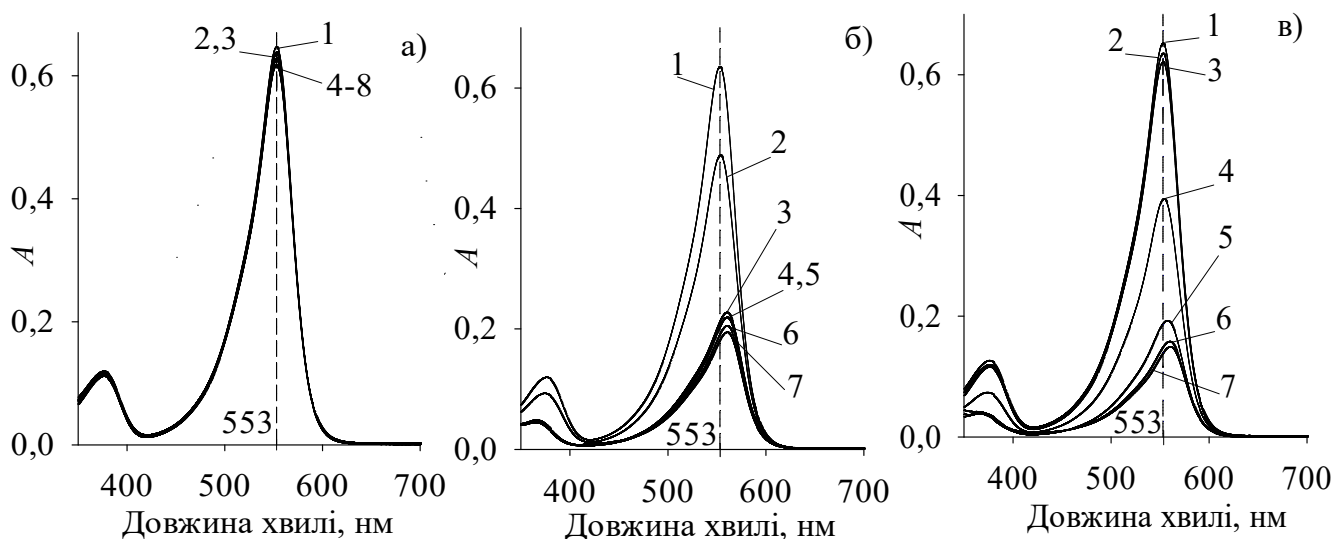


Рис. 5.2 Спектри поглинання ФФ²⁻ при різних концентраціях ПАР, М (рН=12,61, $t=25^{\circ}\text{C}$): а) $c(\text{НаДС}) \cdot 10^2$: (3) 0; (8) 0,04; (4) 0,8; (6) 2; (7) 4; $c(\text{Бридж-35}) \cdot 10^4$: (1) 0,08; (2) 0,8; (5) 20; (8) 60; б) $c(\text{ЦТАБ}) \cdot 10^3$: (1) 0; (2) 0,08; (3) 0,2; (4) 0,8; (5) 2; (6) 4; (7) 8; в) $c(\text{ДМДАПС}) \cdot 10^3$: (1) 0; (2) 0,2; (3) 0,8; (4) 3; (5) 8; (6) 20; (7) 40.

Таутомерне перетворення ФФ^{2-} , що відбувається відповідно до схеми, представленої на рис. 5.3, було розглянуто в роботі [175], а також у [176, 177] спостерігалось для змішаних міцел Тритон Х-100 – ЦТАБ та Тритон Х-100 – ДМДАПС.

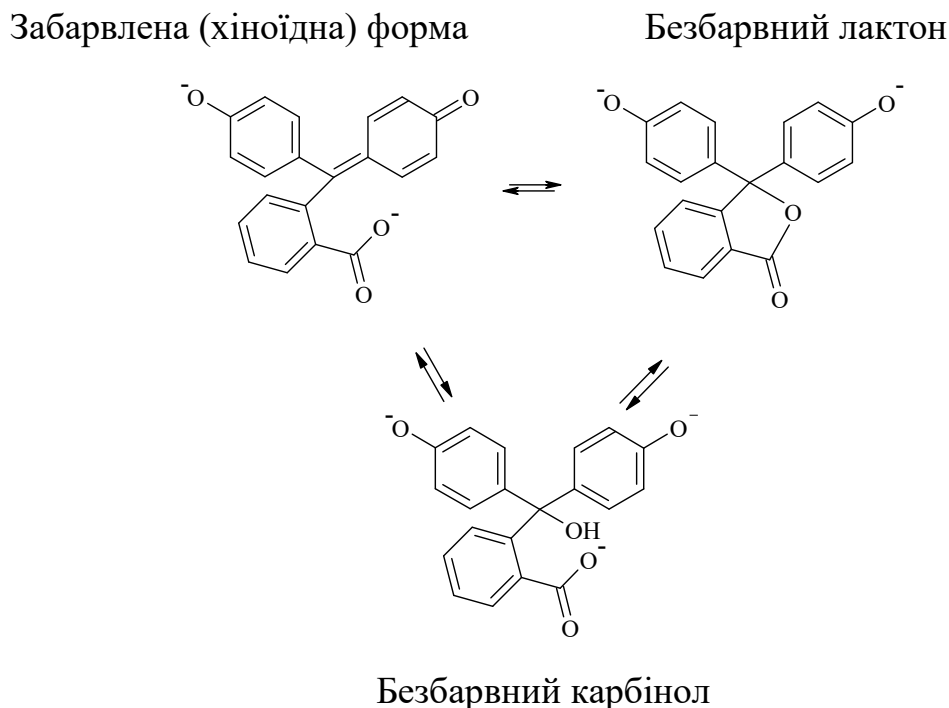


Рис. 5.3 Схема рівноважних форм фенолфталеїну, які існують у лужному середовищі.

У роботі [175] було розраховано частки таутомерів забарвленої форми ФФ^{2-} і безбарвного лактону, що дорівнюють 0,125 і 0,875, відповідно, у міцелярному розчині 0,01 М ЦТАБ, а також 0,451 та 0,549, відповідно, у водному розчині в присутності 7,8 % етанолу за масою. Дані були одержані з припущення, що значення ϵ_{max} забарвленої форми ФФ^{2-} має бути рівним величині ϵ_{max} фенолового червоного – $66,1 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, який на відміну від ФФ не утворює відповідний безбарвний лактон. Дослідження, описане в роботі [175], було проведено при значеннях рН розчину, що лежать в інтервалі 8,62–12,0; також було встановлено, що при таких значеннях рН у присутності $c(\text{ЦТАБ}) \leq 0,01 \text{ M}$, утворення карбінольної форми ФФ не характерно. На відміну від результатів, одержаних Богдановою Л.Н., при використаному нами значенні рН реакція знебарвлення ФФ^{2-} хоч і повільно, але все ж перебігає [21, 22].

Для перевірки припущення про утворення лактону було знято спектри поглинання робочих розчинів, що містять ФФ, NaOH, Бридж-35 і ЦТАБ або ДМДАПС, відразу після приготування, через 10 хвилин і після досягнення рівноваги, рис. 5.4. Присутність Бридж-35 обумовлена поганою розчинністю ФФ у воді, тому вихідний розчин ФФ був приготовлений на основі міцелярного розчину неіонної ПАР; концентрація Бридж-35 у робочих розчинах становила $2,8 \cdot 10^{-4}$ М [21].

Порівняння спектрів поглинання, наведених на рис. 5.4, показує, що в області 553–560 нм зміну інтенсивності світлопоглинання, що відбувається за 10 хвилин, не можна порівняти зі зміною початкової інтенсивності світлопоглинання робочого розчину, яке відбувається при збільшенні концентрації ПАР. Таким чином, зниження вихідної інтенсивності світлопоглинання забарвленої форми обумовлено не перебігом реакції знебарвлення, а швидким таутомерним перетворенням, оскільки збільшення концентрації карбінолу (продукту реакції знебарвлення) приводить до зростання поглинання в області 250 нм, що добре помітно на рис. 5.4 (v_1 і v_2).

Аналізуючи дані, наведені на рис. 5.4 (спектри a_1 , b_1 , v_1), можна відзначити, що при концентрації ЦТАБ до $6 \cdot 10^{-4}$ М максимальне значення світлопоглинання у видимій області зменшується зі збільшенням вмісту катіонної ПАР. При концентрації ЦТАБ, вище $6 \cdot 10^{-4}$ М, значення поглинання розчинів у області 553–560 нм практично однаково. Це відповідає досягненню сталості відношення концентрацій забарвленої форми і лактону.

Аналіз спектрів поглинання, наведених на рис. 5.4 (a_2 , b_2 , v_2), показав, що при збільшенні вмісту ДМДАПС відбувається плавне зменшення початкового значення світлопоглинання у видимій області. Отже, зі збільшенням вмісту ДМДАПС відношення концентрацій забарвленої форми і лактону постійно змінюється в бік збільшення вмісту лактону. Дотримуючись такого ж допущення про величину коефіцієнта поглинання забарвленої форми ФФ, як і в роботі [175], нами було розраховано частки таутомерів ФФ для змішаних міцел Бридж-35 – ЦТАБ і

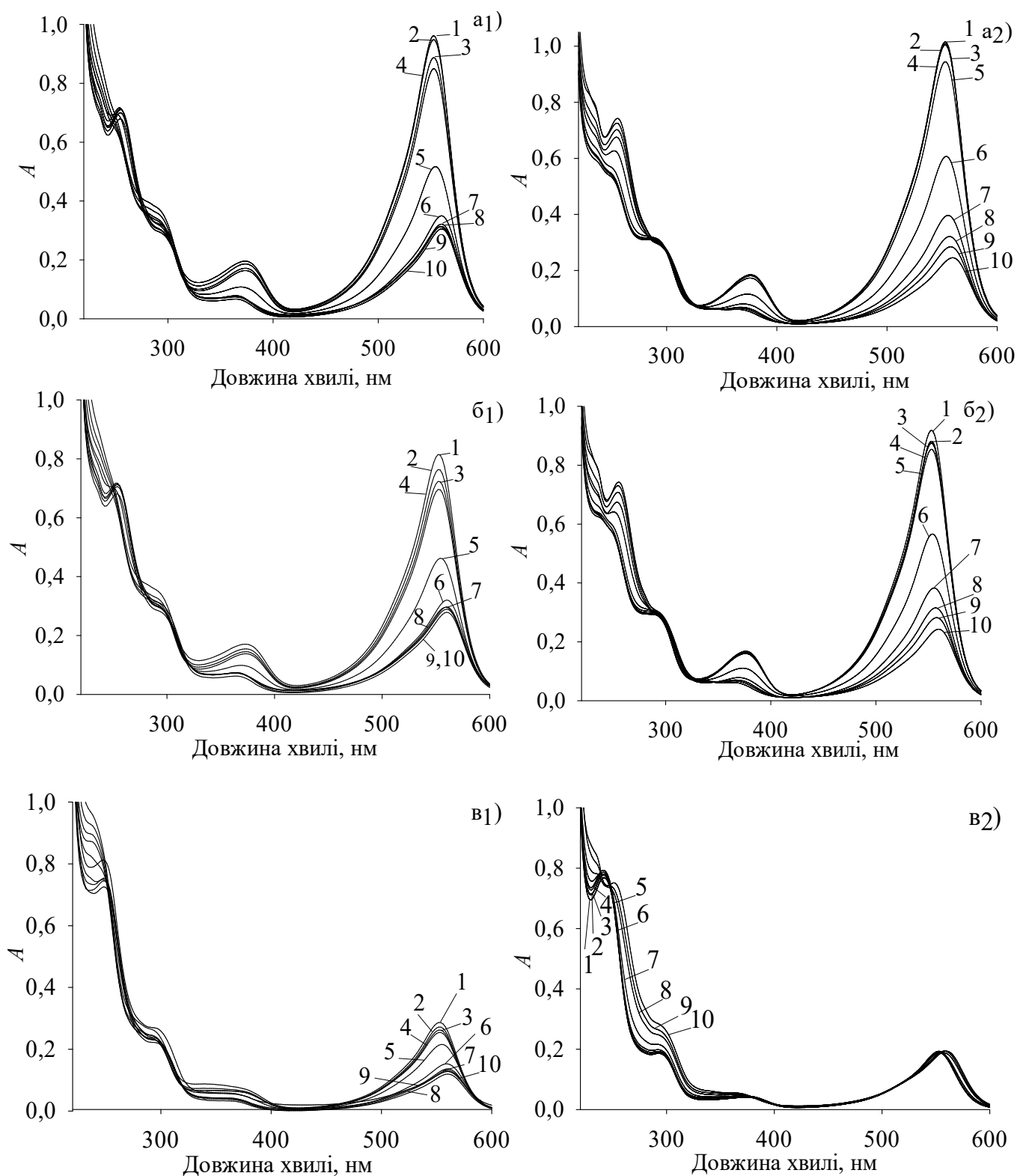


Рис. 5.4 Спектри поглинання ФФ при різних концентраціях:

$c(\text{ЦТАБ}) \cdot 10^3$, М: (1) 0,04; (2) 0,06; (3) 0,08; (4) 0,1; (5) 0,2; (6) 0,4; (7) 0,6; (8) 0,8; (9) 1; (10) 2, у системі Бридж-35 – ЦТАБ: (а₁) – відразу після приготування, (б₁) – через 10 хвилин після приготування, (в₁) – після досягнення рівноваги.

$c(\text{ДМДАПС}) \cdot 10^2$, М: (1) 0,04; (2) 0,2; (3) 0,6; (4) 1; (5) 2; (6) 4; (7) 6; (8) 8; (9) 10; (10) 20, у системі Бридж-35 – ДМДАПС: (а₂) – відразу після приготування, (б₂) – через 10 хвилин після приготування, (в₂) – після досягнення рівноваги.

Бридж-35 – ДМДАПС із різним вмістом катіонної та цвітеріонної ПАР (табл. 5.1). Для водно-етанольної суміші одержані частки таутомерів ФФ – забарвленої форми і безбарвного лактону – дорівнюють 0,76 і 0,24, відповідно; при введенні в дану систему $c(\text{ЦТАБ}) = 2 \cdot 10^{-3}$ М ці величини складають – 0,25 і 0,75, відповідно.

Таблиця 5.1

Частки таутомерів, φ , ФФ у розчинах із різним вмістом ЦТАБ або ДМДАПС

$c(\text{ЦТАБ}),$ М	φ (Забарвлена форма)	φ (Безбарвний лактон)	$c(\text{ДМДАПС}),$ М	φ (Забарвлена форма)	φ (Безбарвний лактон)
$4 \cdot 10^{-5}$	0,48	0,52	$4 \cdot 10^{-5}$	0,52	0,48
$6 \cdot 10^{-5}$	0,48	0,52	$2 \cdot 10^{-4}$	0,51	0,49
$8 \cdot 10^{-5}$	0,45	0,55	$6 \cdot 10^{-4}$	0,51	0,49
$1 \cdot 10^{-4}$	0,43	0,57	$1 \cdot 10^{-3}$	0,51	0,49
$2 \cdot 10^{-4}$	0,26	0,74	$2 \cdot 10^{-3}$	0,48	0,52
$4 \cdot 10^{-4}$	0,16	0,84	$4 \cdot 10^{-3}$	0,31	0,69
$6 \cdot 10^{-4}$	0,16	0,84	$6 \cdot 10^{-3}$	0,20	0,80
$8 \cdot 10^{-4}$	0,16	0,84	$8 \cdot 10^{-3}$	0,16	0,84
$1 \cdot 10^{-3}$	0,15	0,85	$1 \cdot 10^{-2}$	0,14	0,86
$2 \cdot 10^{-3}$	0,18	0,82	$2 \cdot 10^{-2}$	0,12	0,88

Враховуючи те, що шар Штерна має досить низьке значення ефективної діелектричної проникності, а лактонна структура є більш гідрофобною за діаніон ФФ^{2-} (див. підрозділ 3.3) та переважає в середовищах із низькою полярністю, то утворення лактонної форми фенолфталеїну у розчині ЦТАБ та ДМДАПС обумовлено зв'язуванням барвника міцелами та зміною полярності мікрооточення фенолфталеїну, яке відбувається при цьому [178].

Утворення лактону для фенолсульфопфталеїнів нехарактерно, а зниження початкового світлопоглинання у розчинні ЦТАБ для НФФ^{2-} (рис. 5.1), ймовірно, є наслідком утворення асоціатів між аніонним барвником та позитивно зарядженим четвертинним атомом Нітрогену молекули ПАР [179].

У кислому середовищі, при $\text{pH} = 1,30$, НФФ знаходиться у вигляді моноаніона

з максимумом поглинання на довжині хвилі 434 нм [100]. Представлені на рис. 5.5 спектри поглинання НФФ^- у розчинах ПАР показують, що відбувається гіпсохромний зсув максимуму поглинання до 432, 427 та 425 нм, починаючи з концентрації $8 \cdot 10^{-3}$ М НаДС , $8 \cdot 10^{-5}$ М Бридж-35 та $3 \cdot 10^{-3}$ М ДМДАПС, відповідно. У випадку ЦТАБ зміщення максимуму поглинання до 425 нм відбувається поступово, починаючи в передміцелярній області концентрацій при $c = 4 \cdot 10^{-5}$ М.

На відміну від НФФ тетранітрофенолсульфоталеїн у кислому середовищі, при $\text{pH} = 2,30$, знаходиться у вигляді діаніона з максимумом поглинання на довжині хвилі 558 нм (рис. 5.6) [101]. У розчинах ЦТАБ при концентрації, більшій, ніж $4 \cdot 10^{-5}$ М, ДМДАПС – $2 \cdot 10^{-3}$ М та Бридж-35 – $8 \cdot 10^{-5}$ М, спостерігається зсув максимуму світлопоглинання барвника у червону область до 574, 574 та 568 нм, відповідно. У розчині НаДС положення смуги поглинання не змінюється.

Спектри катіонних барвників МФ, МЗ та БЗ у розчинах із різною

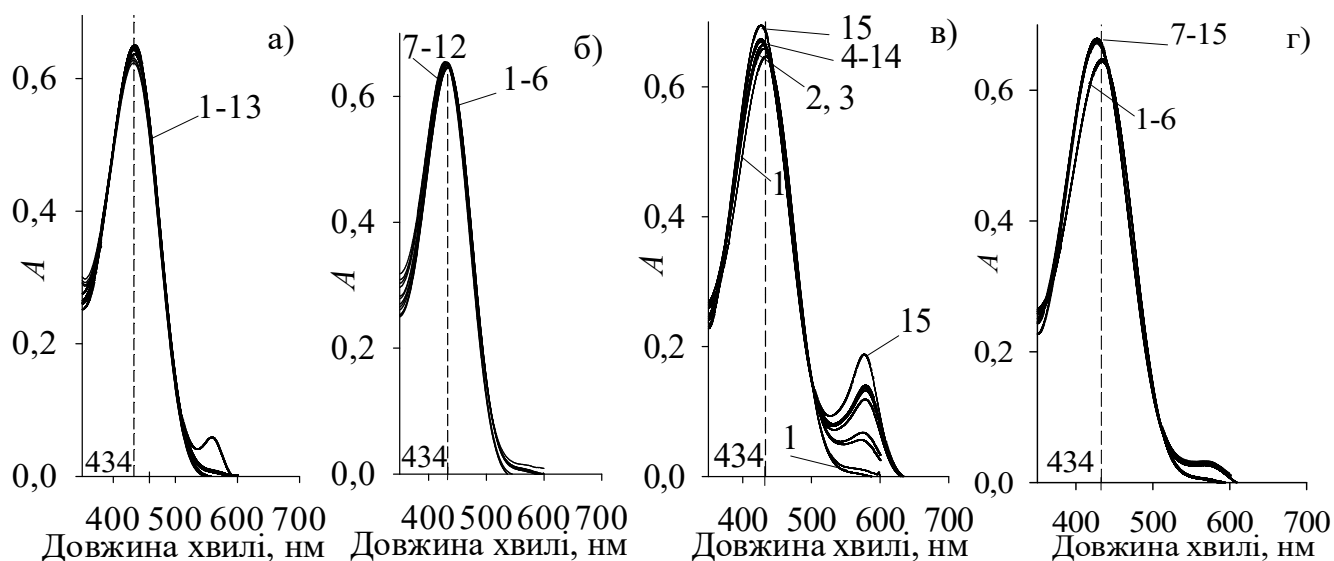


Рис. 5.5 Спектри поглинання НФФ^- при різних концентраціях ПАР, М ($\text{pH}=1,3$, $t=25$ °С): а) $c(\text{НаДС}) \cdot 10^3$: (1) 0; (2) 0,08; (3) 0,2; (4) 0,6; (5) 2; (6) 4; (7) 8; (8) 10; (9) 20; (10) 30; (11) 40; (12) 50; (13) 60; б) $c(\text{Бридж-35}) \cdot 10^3$: (1) 0; (2) 0,04; (3) 0,08; (4) 0,1; (5) 0,4; (6) 0,8; (7) 1; (8) 2; (9) 3; (10) 4; (11) 5; (12) 6; в) $c(\text{ЦТАБ}) \cdot 10^3$: (1) 0; (2) 0,04; (3) 0,06; (4) 0,08; (5) 0,1; (6) 0,2; (7) 0,4; (8) 0,6; (9) 0,8; (10) 1; (11) 2; (12) 4; (13) 8; (14) 10; (15) 20; г) $c(\text{ДМДАПС}) \cdot 10^3$: (1) 0; (2) 0,08; (3) 0,2; (4) 0,6; (5) 1; (6) 2; (7) 4; (8) 6; (9) 8; (10) 10; (11) 20; (12) 30; (13) 40; (14) 50; (15) 60.

концентрацією ПАР представлено на рис. 5.7–5.9. Характерним для них є те, що батохромний зсув спостерігається для мицелярних розчинів усіх типів ПАР. Зсув максимуму поглинання у розчинах ЦТАБ відбувається, починаючи з концентрації, що дорівнює $2 \cdot 10^{-3}$ М, ДМДАПС – $4 \cdot 10^{-3}$ М, НаДС – $2 \cdot 10^{-5}$ М та Бридж-35 – $8 \cdot 10^{-5}$ М. У випадку низьких концентрацій НаДС, $2 \cdot 10^{-5}$ – $6 \cdot 10^{-3}$ М, відбувається розширення смуги поглинання катіона барвника, найбільш виражене для МФ⁺.

Для метилового фіолетового відбувається зсув максимуму поглинання від 584 нм до 588, 590, 586 та 588 нм для Бридж-35, ДМДАПС, НаДС та ЦТАБ, відповідно. Для брильянтового зеленого відбувається зсув від 624 нм до 632 нм для ЦТАБ, ДМДАПС, Бридж-35 і до 633 нм для НаДС. Для малахітового зеленого відбувається зсув від 617 нм до 619, 624, 625 і 626 нм для ЦТАБ, Бридж-35, ДМДАПС і НаДС, відповідно [28].

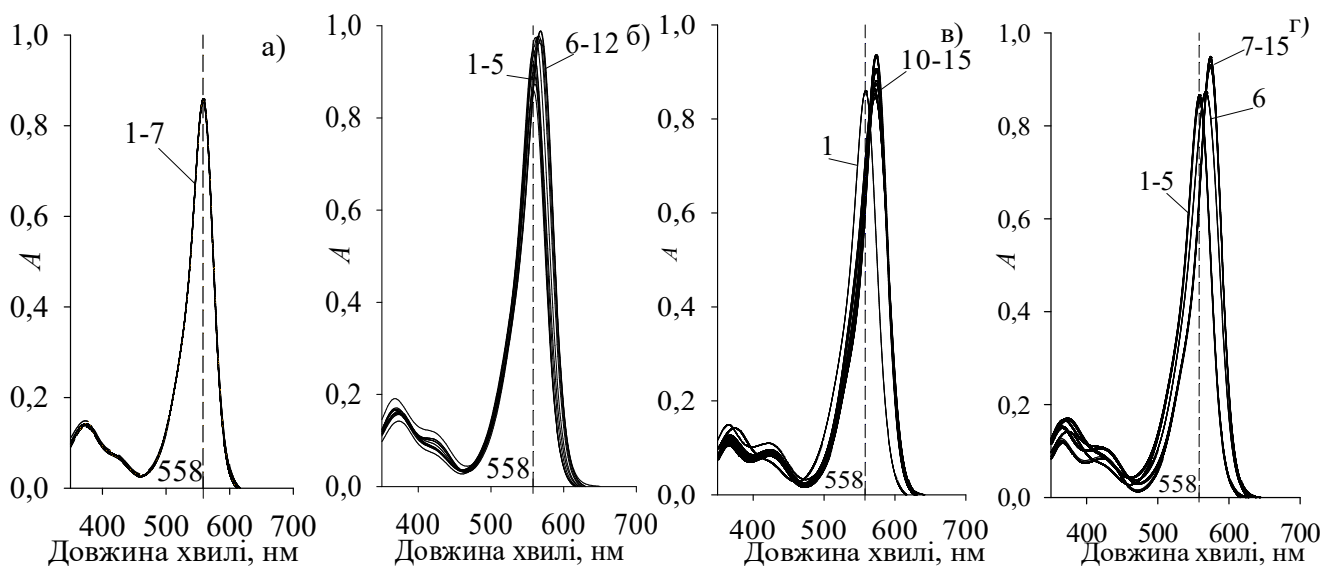


Рис. 5.6 Спектри поглинання НФМ²⁻ при різних концентраціях ПАР, М (рН=2,3, $t=25$ °С): а) $c(\text{НаДС}) \cdot 10^3$: (1) 0; (2) 0,2; (3) 2; (4) 8; (5) 20; (6) 40; (7) 60; б) $c(\text{Бридж-35}) \cdot 10^3$: (1) 0; (2) 0,04; (3) 0,08; (4) 0,1; (5) 0,4; (6) 0,8; (7) 1; (8) 2; (9) 3; (10) 4; (11) 5; (12) 6; в) $c(\text{ЦТАБ}) \cdot 10^3$: (1) 0; (2) 0,04; (3) 0,06; (4) 0,08; (5) 0,1; (6) 0,2; (7) 0,4; (8) 0,6; (9) 0,8; (10) 1; (11) 2; (12) 4; (13) 8; (14) 10; (15) 20; г) $c(\text{ДМДАПС}) \cdot 10^3$: (1) 0; (2) 0,08; (3) 0,2; (4) 0,6; (5) 1; (6) 2; (7) 4; (8) 6; (9) 8; (10) 10; (11) 20; (12) 30; (13) 40; (14) 50; (15) 60.

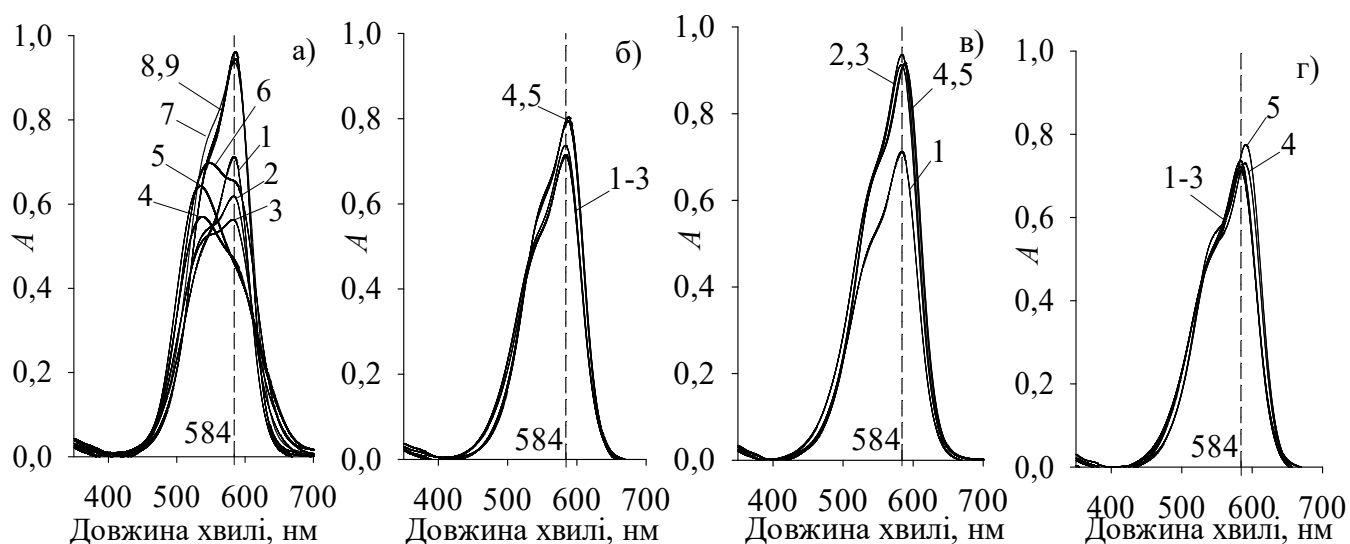


Рис. 5.7 Спектри поглинання MF^+ при різних концентраціях ПАР, М ($\text{pH}=11,63$, $t=25^\circ\text{C}$): а) $c(\text{NaДС}) \cdot 10^3$: (1) 0; (2) 0,06; (3) 0,08; (4) 0,2; (5) 0,6; (6) 2; (7) 6; (8) 10; (9) 20; б) $c(\text{Бридж-35}) \cdot 10^3$: (1) 0; (2) 0,01; (3) 0,04; (4) 0,08; (5) 0,6; в) $c(\text{ЦТАБ}) \cdot 10^3$: (1) 0; (2) 0,01; (3) 0,2; (4) 0,8; (5) 20; г) $c(\text{ДМДАПС}) \cdot 10^3$: (1) 0; (2) 0,08; (3) 0,6; (4) 4; (5) 20.

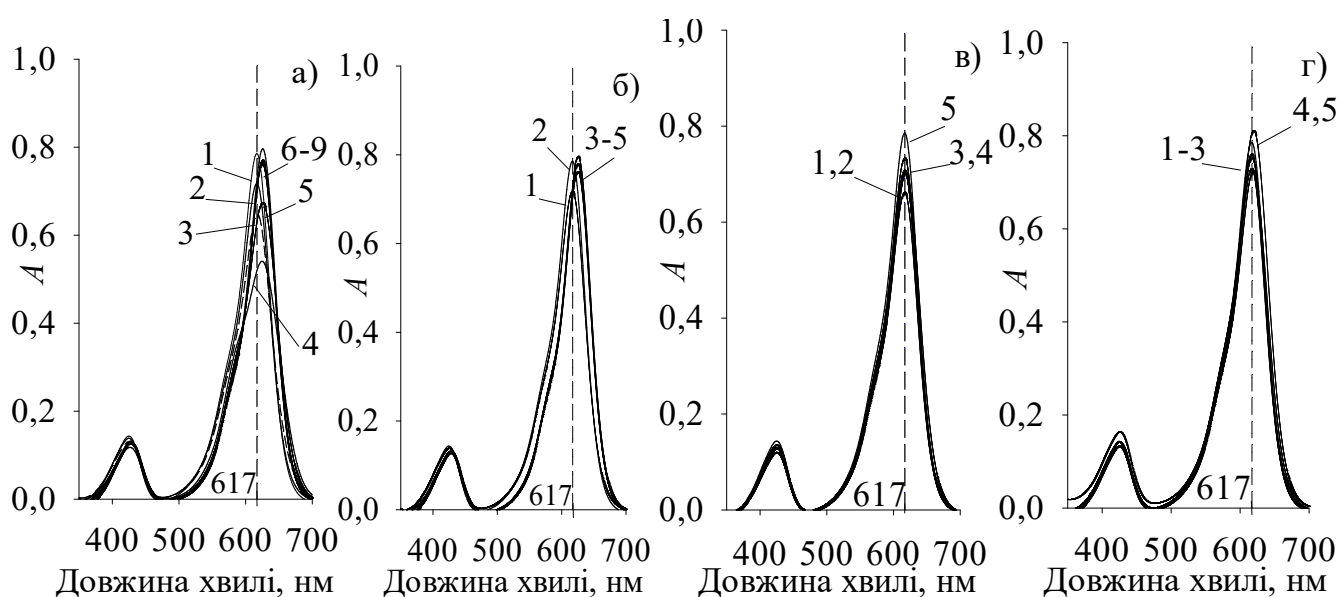


Рис. 5.8 Спектри поглинання MZ^+ при різних концентраціях ПАР, М ($\text{pH}=3,00$, $t=25^\circ\text{C}$): а) $c(\text{NaДС}) \cdot 10^3$: (1) 0; (2) 0,2; (3) 0,6; (4) 2; (5) 4; (6) 8; (7) 20; (8) 40; (9) 50; б) $c(\text{Бридж-35}) \cdot 10^3$: (1) 0; (2) 0,01; (3) 0,04; (4) 0,08; (5) 0,6; в) $c(\text{ЦТАБ}) \cdot 10^3$: (1) 0; (2) 0,01; (3) 0,02; (4) 0,8; (5) 20; г) $c(\text{ДМДАПС}) \cdot 10^3$: (1) 0; (2) 0,08; (3) 0,6; (4) 4; (5) 20.

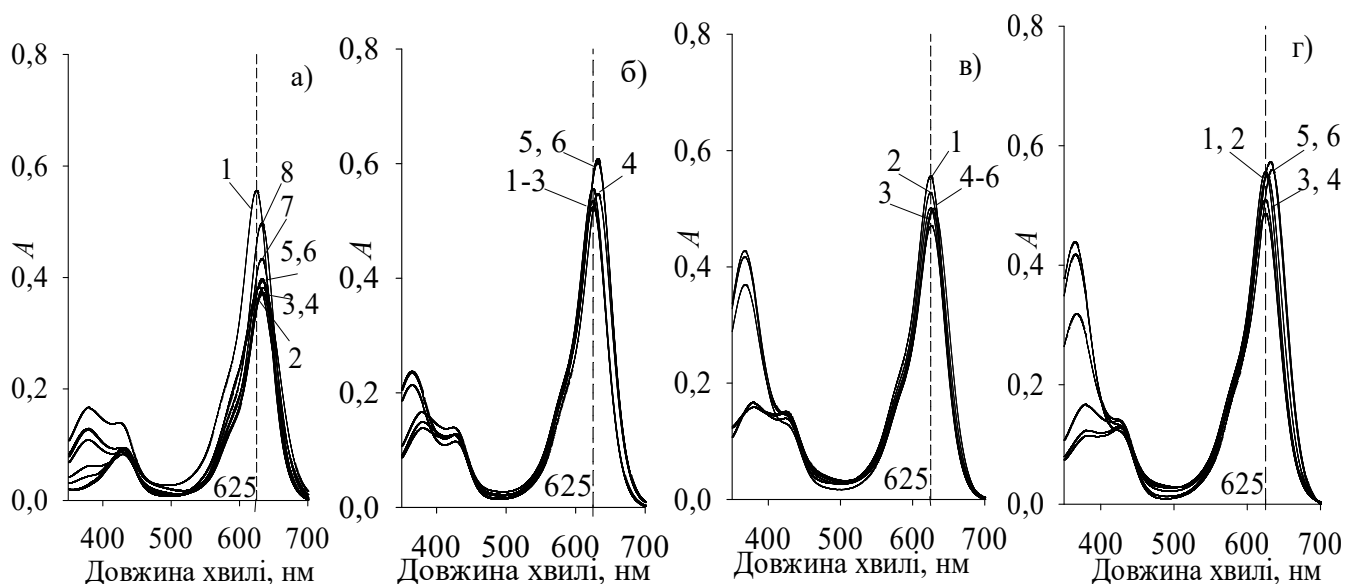


Рис. 5.9 Спектри поглинання BZ^+ при різних концентраціях ПАР, М ($pH=3,00$, $t=25\text{ }^{\circ}C$): а) $c(\text{NaDC}) \cdot 10^3$: (1) 0, (2) 0,06; (3) 0,08; (4) 0,2; (5) 0,6; (6) 2; (7) 6; (8) 20; б) $c(\text{Бридж-35}) \cdot 10^3$: (1) 0; (2) 0,01; (3) 0,04; (4) 0,08; (5) 0,4; (6) 6; в) $c(\text{ЦТАБ}) \cdot 10^3$: (1) 0; (2) 0,01; (3) 0,2; (4) 0,8; (5) 4; (6) 20; г) $c(\text{ДМДАПС}) \cdot 10^3$: (1) 0; (2) 0,08; (3) 0,6; (4) 4; (5) 8; (6) 20.

Поява «плеча» на спектрі поглинання катіонних барвників пояснюється існуванням двох основних ізомерів у рівновазі, один з яких має гвинтову структуру, а інший – пірамідальну, з переважанням вмісту гвинтової структури (рис. 5.10) [180, 181]. Вважається, що зміна мікросередовища барвника може впливати на положення рівноваги між цими ізомерними структурами [180, 181].

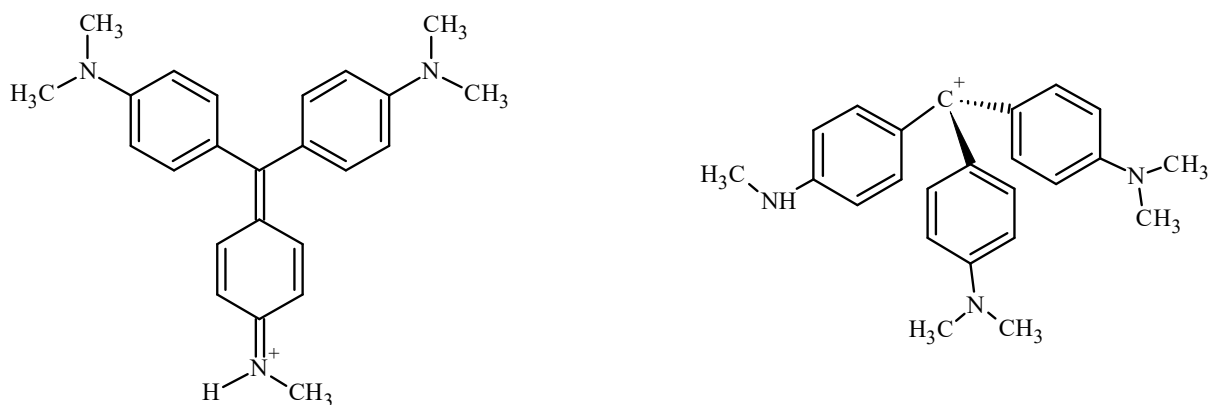


Рис. 5.10 Ізомерні структури катіона метилового фіолетового. Рисунок взято з роботи [180, 181].

Характерне розширення смуги поглинання катіона барвника, яке відбувається в передміцелярній області вмісту NaДС, спостережуване також для кристалічного фіолетового [50], можна пояснити утворенням агрегатів різного складу [28, 50, 137, 174] (рис. 5.11).

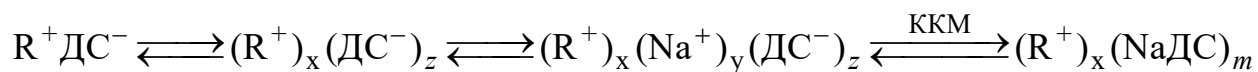


Рис. 5.11 Схема утворення агрегатів різного складу між катіоном барвника й аніоном NaДС,

де

R^+ – катіон барвника;

DC^- – поверхнево-активні аніони;

R^+DC^- – іонні пари;

$(R^+)_x(DC^-)_z$ – агрегати;

$(R^+)_x(Na^+)_y(DC^-)_z$ – змішані міцели барвник–ПАР;

$(R^+)_x(NaDC)_m$ – звичайні міцели NaДС зі зв'язаним барвником.

Смуга поглинання барвника розширюється через множинність станів катіона барвника і взаємодії хромофорних фрагментів одна з одною. Це може бути пояснено на основі явища метахромазії – появи смуги поглинання, з максимумом при менших чи більших довжинах хвиль від основного, спостережуваного при утворенні димерів чи більш складних агрегатів молекул/іонів барвника. Останні поділяють на Н- та J-агрегати в залежності від орієнтації молекул одна відносно одної. Для взаємодіючих перехідних дипольних моментів молекул характерно розщеплення збудженого енергетичного стану на два рівні, при цьому заселеним може бути лише один із них, у залежності від кута θ (див. рис. 5.12). Для J-агрегатів, $\theta < 54,7^\circ$, заселеним є більш низький енергетичний стан, що приводить до батохромного зсуву у порівнянні із смугою поглинання мономеру; тоді як для Н-агрегатів, $\theta > 54,7^\circ$, заселеним є більш високий енергетичний стан, що приводить до гіпсхромного зсуву [182, 183].

Таким чином, спостережуване розширення смуги поглинання катіонних барвників у передміцелярних розчинах NaДС (рис. 5.7–5.9 а) відбувається,

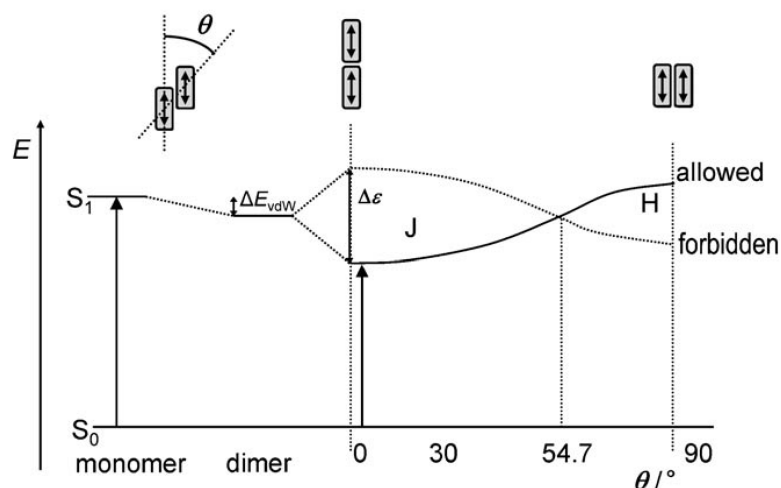


Рис. 5.12 Схема енергетичної діаграми для агрегованих димерів із компланарними перехідними диполями, а також геометрії молекул в агрегаті. ΔE_{vdW} – різниця енергій Ван-дер-Ваальсової взаємодії між основним і збудженим станами. Рисунок взято з роботи [182].

Ймовірно, за рахунок появи нової смуги при менших довжинах внаслідок утворення Н-агрегатів. Слід зазначити, що утворення асоціатів між катіоном барвника й аніоном ПАР не руйнує хромофорний фрагмент молекули барвника [184].

Таким чином можна стверджувати, що катіонні трифенілметанові барвники зв'язуються міцелами ПАР будь-якого зарядного типу, при цьому ступінь зв'язування збільшується у ряду ЦТАБ < Бридж-35 < ДМДАПС < НаДС. Аніонні барвники також зв'язуються міцелами ПАР, проте ступінь зв'язування збільшується в протилежному ряду НаДС < Бридж-35 < ДМДАПС < ЦТАБ, при цьому здебільшого вони практично не зв'язуються міцелами аніонної ПАР.

Для визначення місця розташування солубілізованої молекули у міцелі порівнюють УФ, ЯМР (ядерного магнітного резонансу) чи ЕПР (електронного парамагнітного резонансу) спектри речовини у воді, органічному розчиннику та розчині ПАР. Порівняння літературних даних, одержаних різними методами показує, що при зв'язуванні міцелами ПАР молекул органічних речовин або утворених ними іонів, що містять як гідрофільні, так і гідрофобні фрагменти, зазвичай розташовуються в шарі Штерна іонних міцел та поверхневому шарі неіонних міцел так, що їх полярні групи розміщені на поверхні, а неполярні частини направлені в ядро міцели (рис. 5.13) [4, 185].

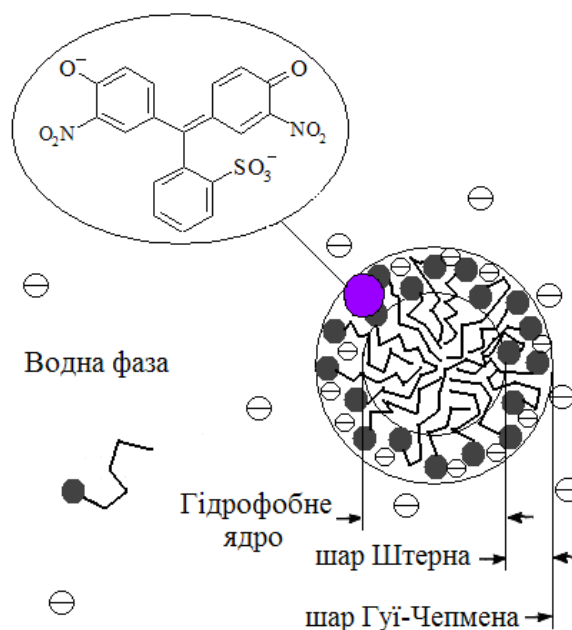


Рис. 5.13 Схематичне зображення міцели катіонної ПАР із зазначенням місця локалізації барвника на прикладі HFF^{2-} і протионів (\ominus).

5.2. Вплив розчинів ПАР різного зарядного типу на константи швидкості реакцій трифенілметанових барвників з нуклеофілами (HO^- та H_2O)

Проведено дослідження впливу міцел ПАР: неіонної – Бридж-35, аніонної – натрію додецилсульфату, катіонної – цетилтриметиламоній броміду та цвітеріонної – 3-(диметилдодециламоній)-пропансульфонату на константу швидкості реакцій трифенілметанових барвників з нуклеофілами (HO^- та H_2O). Для цього було встановлено залежності констант швидкості реакцій HFF^{2-} , FF^{2-} і MF^+ з гідроксид іоном, HFF^- , HFM^{2-} , M^{3+} і B^{3+} з водою від концентрації ПАР у передміцелярному та міцелярному діапазоні.

Одержані залежності дозволяють розділити ці реакції на чотири типи за впливом міцелярних розчинів ПАР: 1) взаємодія протилежно заряджених реагентів – MF^+ з гідроксид іоном, 2) взаємодія двох реагентів із негативним зарядом – HFF^{2-} та FF^{2-} з гідроксид іоном, 3) взаємодія катіонних барвників M^{3+} і B^{3+} з водою та 4) взаємодія аніонних барвників HFF^- та HFM^{2-} з водою.

Спільним для одержаних залежностей є вихід на плато значень константи швидкості у міцелярному розчині, при якому подальша їх зміна практично не спостерігається, за винятком систем: MF^+ з HO^- у ЦТАБ, де залежність має

максимум; НФФ^{2-} з НО^- у НаДС та Бридж-35, та НФМ^{2-} з H_2O у НаДС , де константа швидкості практично не залежить від вмісту ПАР в усьому діапазоні досліджених концентрацій. Слід також відмітити, що у випадку катіонної ПАР – ЦТАБ та аніонної – НаДС поступова зміна константи швидкості спостерігається, починаючи з передміцелярної області концентрацій.

1) Взаємодія протилежно заряджених реагентів – МФ^+ з гідроксид іоном

Результати експериментально визначених констант швидкості реакції другого порядку між МФ^+ та НО^- у залежності від концентрації ДМДАПС, Бридж-35, НаДС та ЦТАБ при $25\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 11,63$ представлено на рис. 5.14 [137].

Залежність константи швидкості від концентрації ДМДАПС та Бридж-35 свідчить про незначне збільшення константи швидкості, починаючи з $4 \cdot 10^{-3}$ М та $8 \cdot 10^{-5}$ М, відповідно, яке досягає плато в міцелярному діапазоні концентрації ПАР. Відношення константи швидкості, яка відповідає плато, до константи швидкості у воді, k_{pl}/k_w (де k_{pl} – константа швидкості, яка відповідає плато, k_w – константа швидкості у відсутності ПАР), становить 1,33 і 1,42 для ДМДАПС та Бридж-35, відповідно. Збільшення концентрації катіонної ПАР – ЦТАБ також прискорює реакцію, починаючи з $4 \cdot 10^{-4}$ М, але воно більш виражене (k_{pl}/k_w становить 16,7), ніж для Бридж-35 та ДМДАПС [137]. Залежність константи швидкості від концентрації ЦТАБ має максимум: коли концентрація ЦТАБ у розчині відносно велика (понад $1,5 \cdot 10^{-2}$ М), значення константи швидкості дещо зменшується (рис. 5.14 в), що узгоджується з раніше опублікованими експериментальними даними [141, 142].

Додавання аніонної ПАР – НаДС має протилежний ефект. Реакція значно сповільнюється, починаючи з $2 \cdot 10^{-5}$ М аніонної ПАР, і практично не перебігає при концентрації вище ККМ (k_{pl}/k_w є близьким до нуля) (рис. 5.14 а) [137].

2) Взаємодія двох реагентів із негативним зарядом – НФФ^{2-} та ФФ^{2-} з гідроксид іоном

Одержані експериментально залежності констант швидкості реакцій НФФ^{2-} ($\text{pH} = 11,70$) та ФФ^{2-} ($\text{pH} = 12,30$) з НО^- від вмісту ПАР у розчині при $35\text{ }^\circ\text{C}$ представлено на рис. 5.15 та 5.16. Залежності константи швидкості від концентрації Бридж-35 та НаДС показують, що збільшення вмісту ПАР, починаючи з $1 \cdot 10^{-5}$ М,

приводить до зниження значення константи швидкості реакції за участю ФФ^{2-} та практично не впливає на реакцію з НФФ^{2-} [186]. У випадку системи NaДС з НФФ^{2-} навіть спостерігається деяке прискорення реакції.

Додавання катіонної ПАР – ЦТАБ сильно зменшує значення констант швидкості у діапазоні вмісту $1 \cdot 10^{-5}$ – $3 \cdot 10^{-4}$ та $6 \cdot 10^{-5}$ – $3 \cdot 10^{-4}$ для НФФ^{2-} та ФФ^{2-} , відповідно; при вищій концентрації ЦТАБ подальшої зміни практично не спостерігається. Цвітеріонна ПАР – ДМДАПС не впливає на константу швидкості

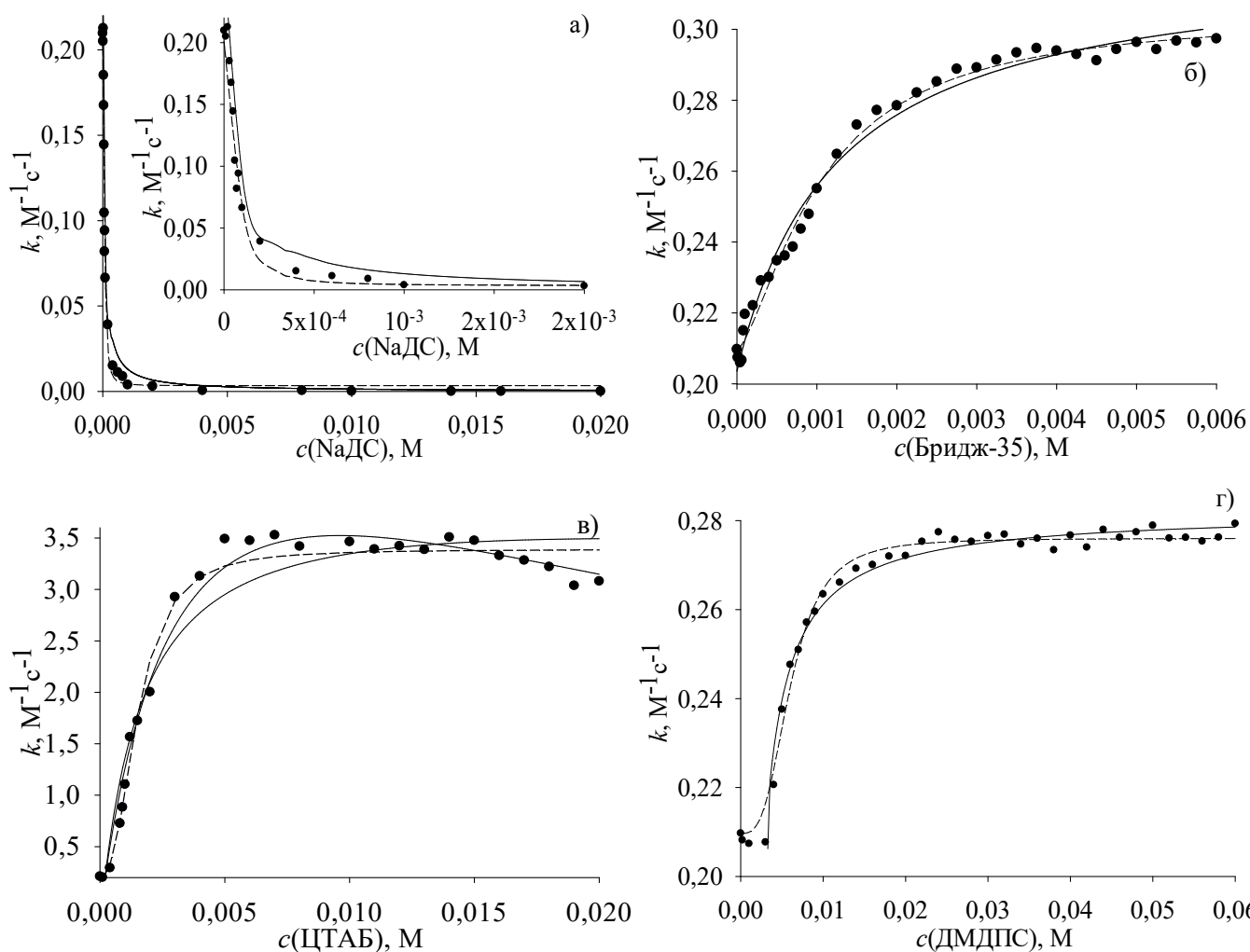


Рис. 5.14 Залежність константи швидкості взаємодії МФ^+ з НО^- від концентрації ПАР: а) ДМДАПС, б) Бридж-35, в) NaДС та г) ЦТАБ, при 25°C , $\text{pH} = 11,63$. Пунктирну лінію проведено по точкам, розрахованим за моделлю Пішкевича, суцільну лінію – за моделлю Березіна, для системи ЦТАБ зі значенням $\Psi = +59$ мВ та $+124$ мВ (див. сьомий розділ).

реакції в передміцелярній області концентрацій, а при концентрації вище ККМ константа швидкості різко знижується і приймає практично постійне низьке значення [186]. Відношення k_{pl}/k_w для НФФ дорівнює: 1,00, 1,15, 0,15 та 0,062 для Бридж-35, НаДС, ЦТАБ і ДМДАПС, відповідно; для ФФ: 0,74, 0,81, 0,57 та 0,075 для Бридж-35, ЦТАБ, ДМДАПС і НаДС, відповідно.

Встановлений характер впливу міцел на реакцію ФФ^{2-} з НО^- подібний до того, що був одержаний у роботах [176, 177] для змішаних міцел із сталою концентрацією Тритон Х-100: Тритон Х-100 – Бридж-35, Тритон Х-100 – НаДС, Тритон Х-100 – ЦТАБ та Тритон Х-100 – ДМДАПС.

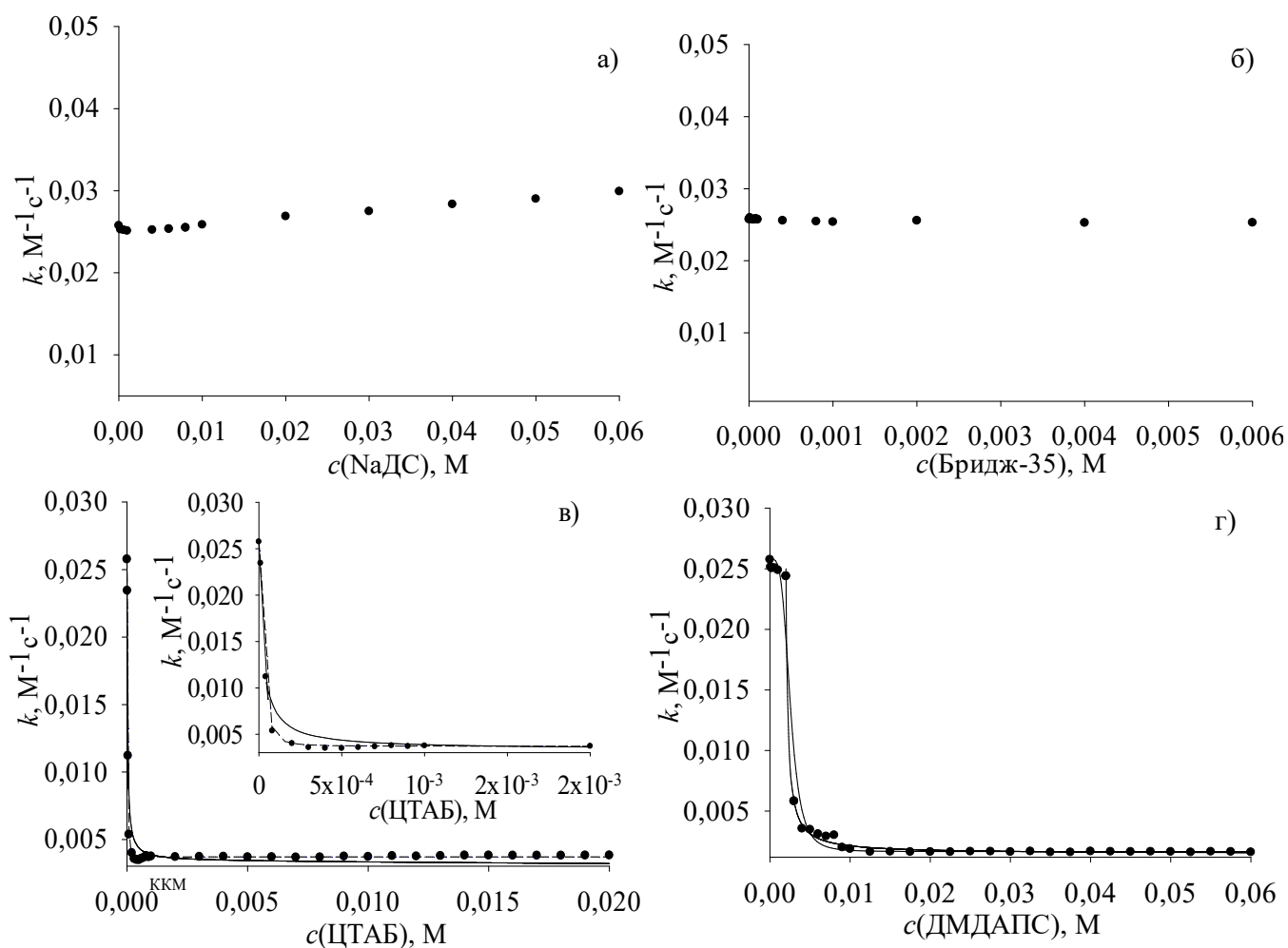


Рис. 5.15 Залежність константи швидкості взаємодії НФФ^{2-} з НО^- від концентрації ПАВ: а) НаДС, б) Бридж-35, в) ЦТАБ та г) ДМДАПС, при 35 °С, рН = 11,70. Пунктирну лінію проведено по точкам, розрахованим за моделлю Пішкевича, суцільну лінію – за моделлю Березіна, для ЦТАБ зі значенням $\Psi = +59$ мВ (див. сьомий розділ).

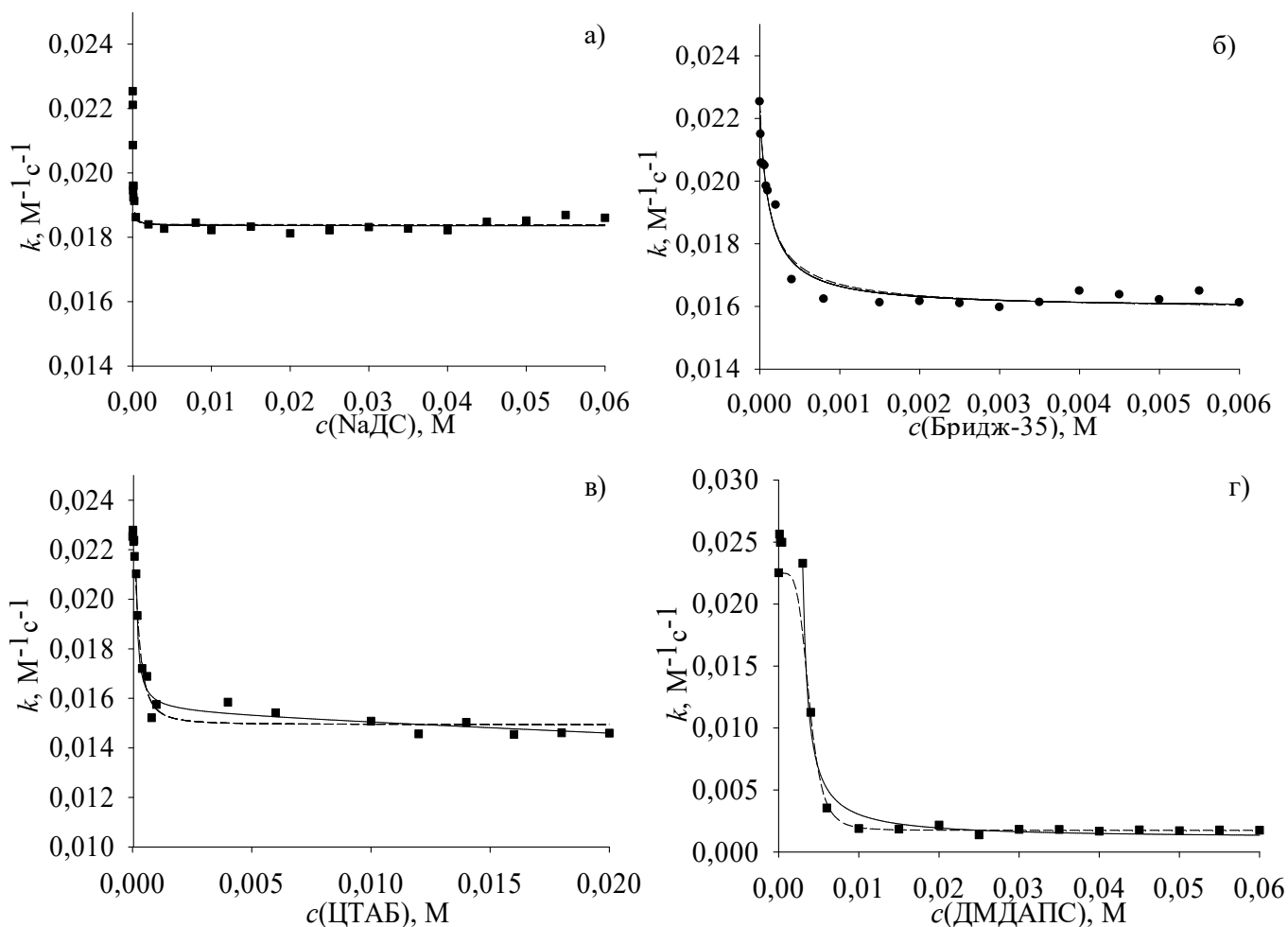


Рис. 5.16 Залежність константи швидкості реакції знебарвлення ФФ^{2-} від концентрації ПАР: а) Бридж-35, б) НаДС, в) ЦТАБ, г) ДМДАПС, при $35\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 12,30$. Пунктирну лінію проведено по точкам, розрахованим за моделлю Пішкевича, суцільну лінію – за моделлю Березіна, для ЦТАБ зі значенням $\Psi = +59\text{ мВ}$ (див. сьомий розділ).

3) Взаємодія катіонних барвників МЗ^+ і БЗ^+ з водою

На рис. 5.17 та 5.18 представлено результати експерименту щодо визначення констант швидкості реакцій взаємодії води з МЗ^+ та БЗ^+ від концентрації НаДС, Бридж-35, ЦТАБ і ДМДАПС.

Експериментальні дані свідчать, що константа швидкості зростає з ростом концентрації ПАР, починаючи з $8 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-5}$, $4 \cdot 10^{-5}$ та $3 \cdot 10^{-4}$ М для НаДС, Бридж-35, ЦТАБ та ДМДАПС, відповідно, з виходом на плато в міцелярній області; у разі НаДС сталість значення константи швидкості досягається вже в предміцелярній області вмісту ПАР. При цьому відношення k_{pl}/k_w дорівнює для БЗ: 1,18, 1,28, 1,69 і

2,03; для МЗ: 1,30, 1,56, 1,87 і 2,11 для Бридж-35, ЦТАБ, ДМДАПС і НаДС, відповідно [28].

4) Взаємодія аніонних барвників НФФ⁻ і НФМ²⁻ з водою

На рис. 5.19 та 5.20 представлено залежності констант швидкості реакції взаємодії води з аніонними барвниками НФФ⁻ та НФМ²⁻ від концентрації НаДС, Бридж-35, ЦТАБ і ДМДАПС.

Експериментальні дані свідчать, що константа швидкості зменшується зі зростанням концентрації ПАВ, починаючи з $8 \cdot 10^{-3}$, $8 \cdot 10^{-5}$, $2 \cdot 10^{-5}$ та $3 \cdot 10^{-4}$ М для НаДС, Бридж-35, ЦТАБ та ДМДАПС, відповідно, з виходом на плато в міцелярній області,

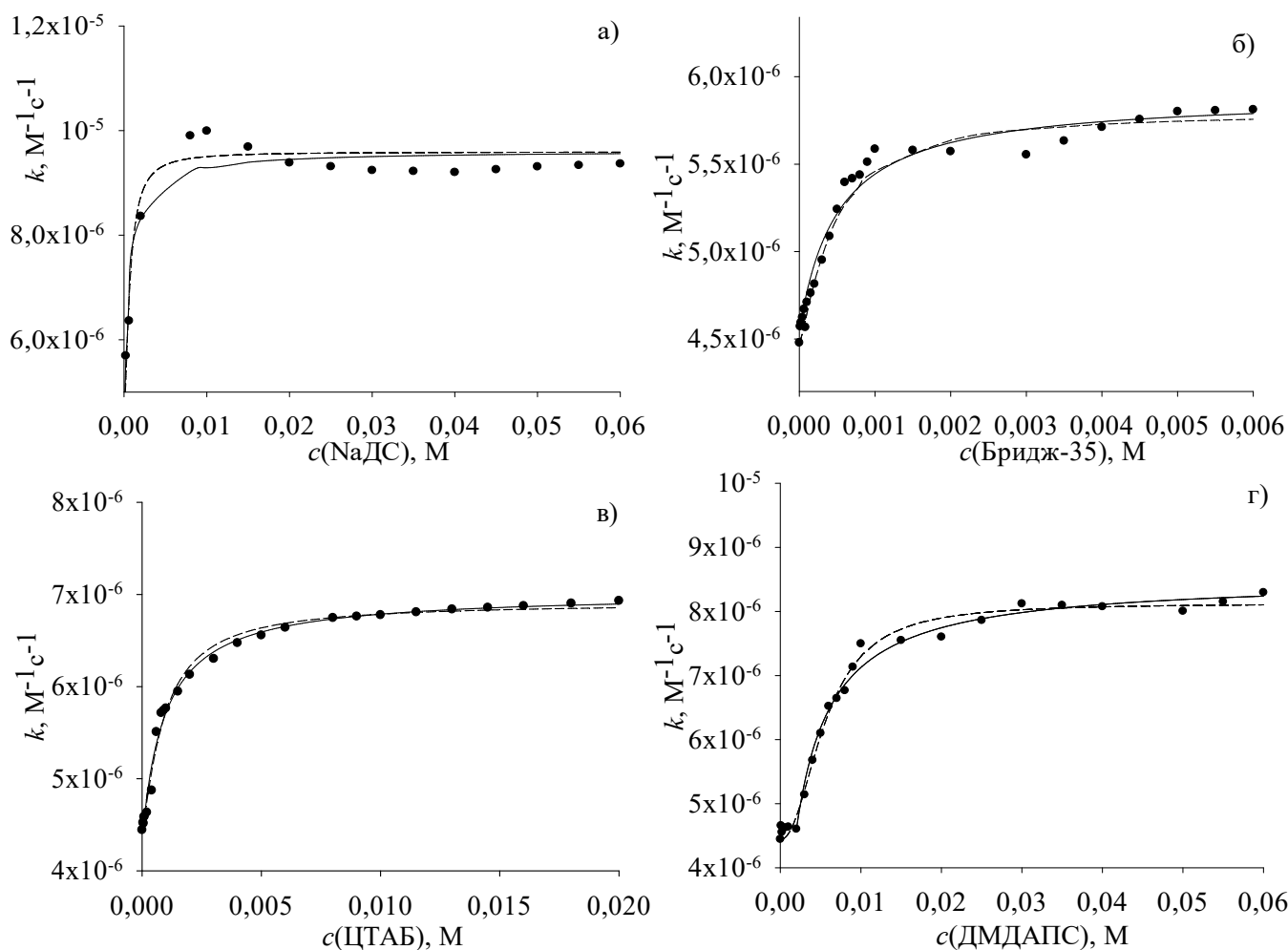


Рис. 5.17 Залежність константи швидкості другого порядку взаємодії МЗ⁺ з Н₂О від концентрації ПАВ: а) ЦТАБ, б) НаДС, в) Бридж-35 та г) ДМДАПС. Пунктирну лінію проведено по точкам, розрахованим за моделлю Пішкевича, суцільну лінію – за моделлю Березіна (див. сьомий розділ).

за винятком системи $\text{НФМ}^{2-} - \text{НаДС}$, де вплив ПАР відсутній. У випадку ЦТАБ сталість значення константи швидкості досягається вже в предміцелярній області вмісту ПАР. При цьому відношення k_{pl}/k_w дорівнює для НФФ^- : 0,47, 0,67, $1,7 \cdot 10^{-3}$ і 0,015; для НФМ^{2-} : 0,37, 1,03, 0,035 і 0,068 для Бридж-35, НаДС, ЦТАБ і ДМДАПС, відповідно.

5.3. Вплив ПАР із різною довжиною вуглеводневого радикалу на константу швидкості нуклеофільного приєднання НО^- до МФ

Було проведено дослідження впливу аніонних ПАР із різною довжиною вуглеводневого радикалу на константу швидкості. Для цього було одержано

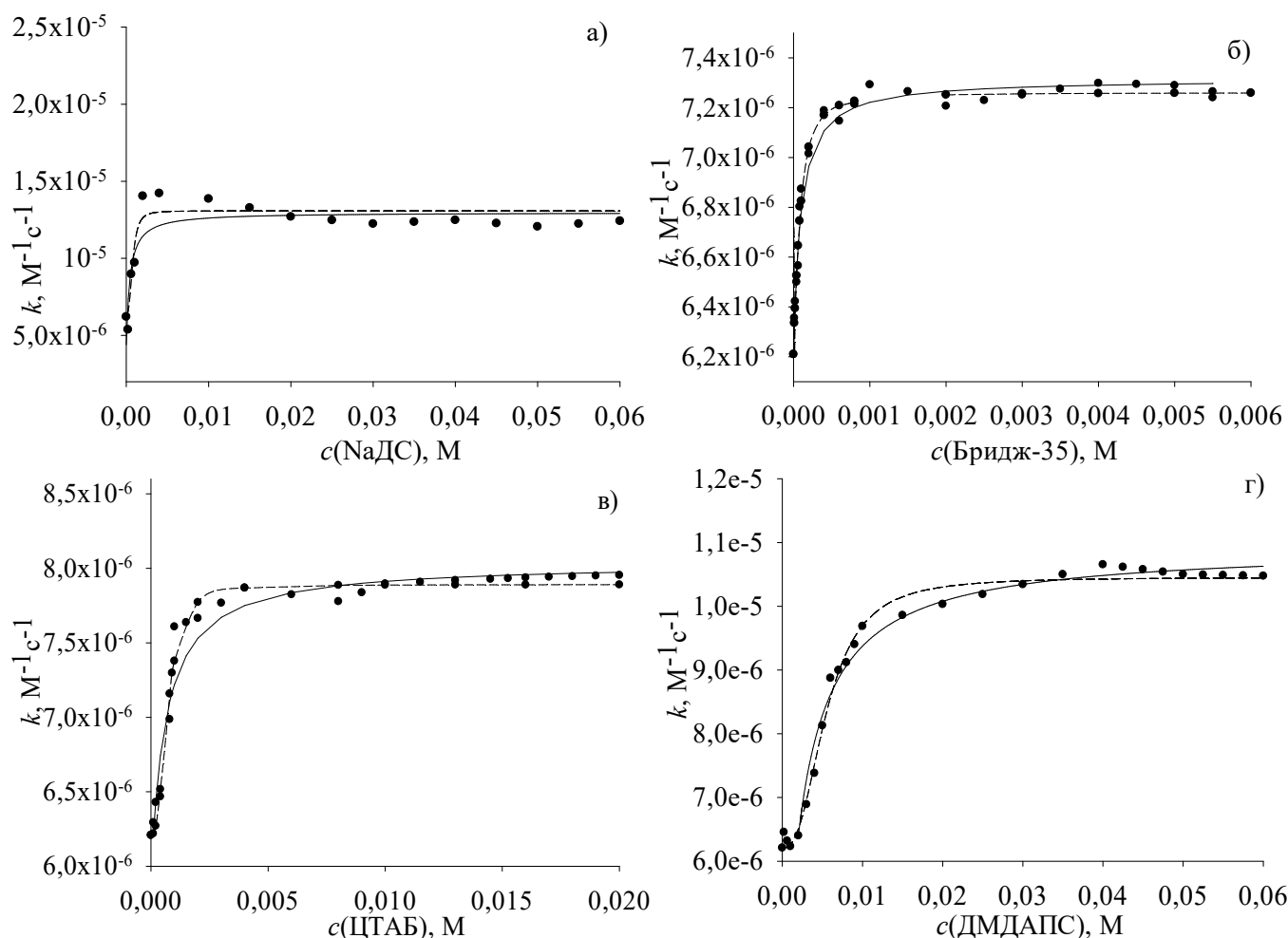


Рис. 5.18 Залежність константи швидкості другого порядку взаємодії БЗ^+ з H_2O від концентрації ПАР: а) ЦТАБ, б) НаДС, в) Бридж-35 та г) ДМДАПС. Пунктирну лінію проведено по точкам, розрахованим за моделлю Пішкевича, суцільну лінію – за моделлю Березіна (див. сьомий розділ).

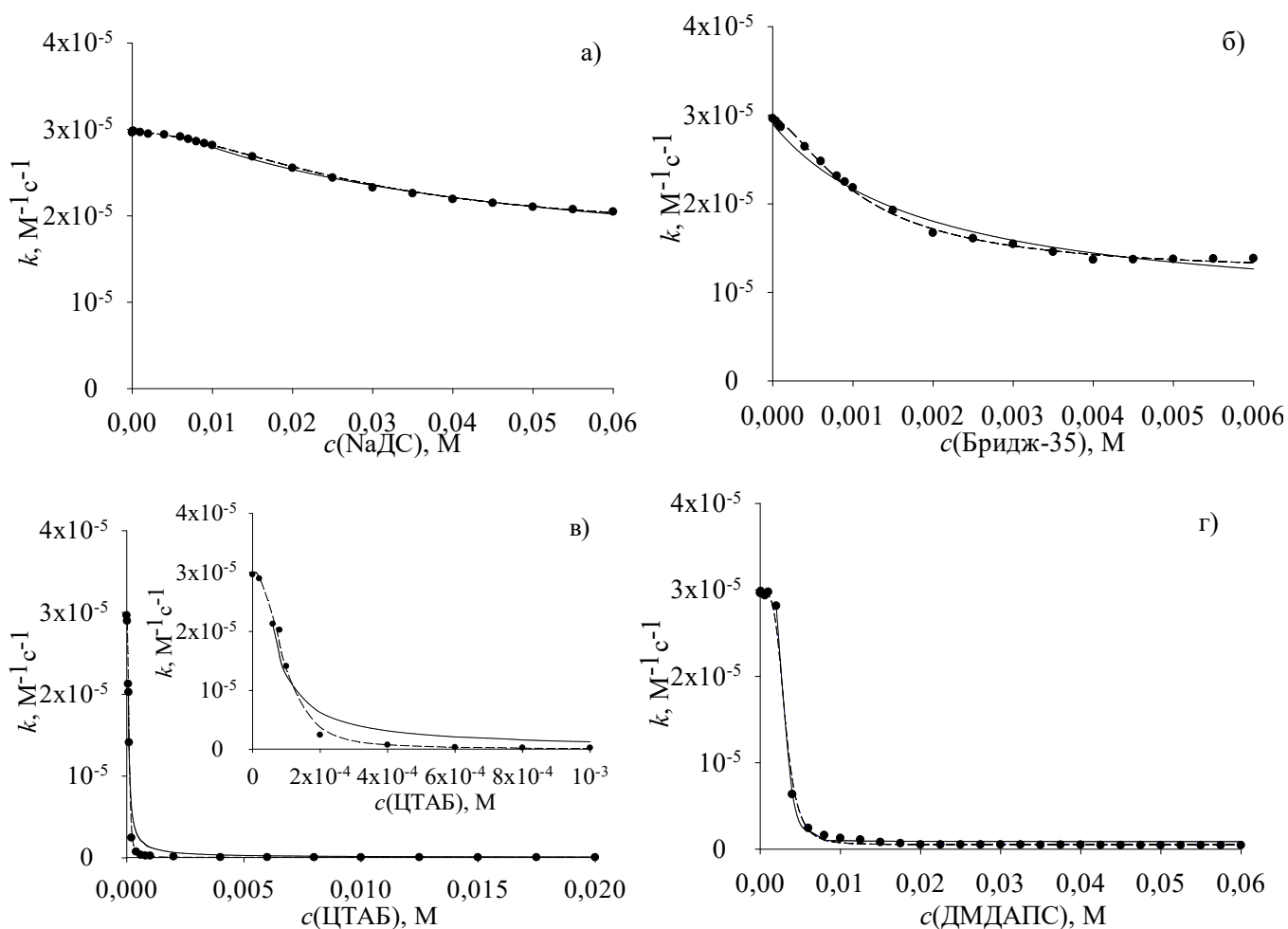


Рис. 5.19 Залежність константи швидкості псевдопершого порядку взаємодії НФФ^- з H_2O від концентрації ПАВ: а) ЦТАБ, б) NaДС , в) Бридж-35 та г) ДМДАПС. Пунктирну лінію проведено по точкам, розрахованим за моделлю Пішкевича, суцільну лінію – за моделлю Березіна (див. сьомий розділ).

значення константи швидкості реакції другого порядку між МФ^+ та НО^- у розчинах 0,02 М аніонних ПАВ із різною довжиною вуглеводневого радикалу: натрію бутилсульфонату, натрію пентилсульфонату, натрію гексилсульфонату, натрію гептилсульфонату, натрію октилсульфонату, натрію нонилсульфонату, натрію децилсульфату та натрію додецилсульфату, а також знято спектри поглинання МФ^+ у розчинах цих ПАВ. Одержані значення максимуму поглинання МФ^+ та константи швидкості другого порядку наведено у табл. 5.2. Аналіз даних табл. 5.2 показав, що зміщення максимуму поглинання МФ^+ відбувається тільки у розчинах натрію децилсульфату та натрію додецилсульфату. Одержані значення константи

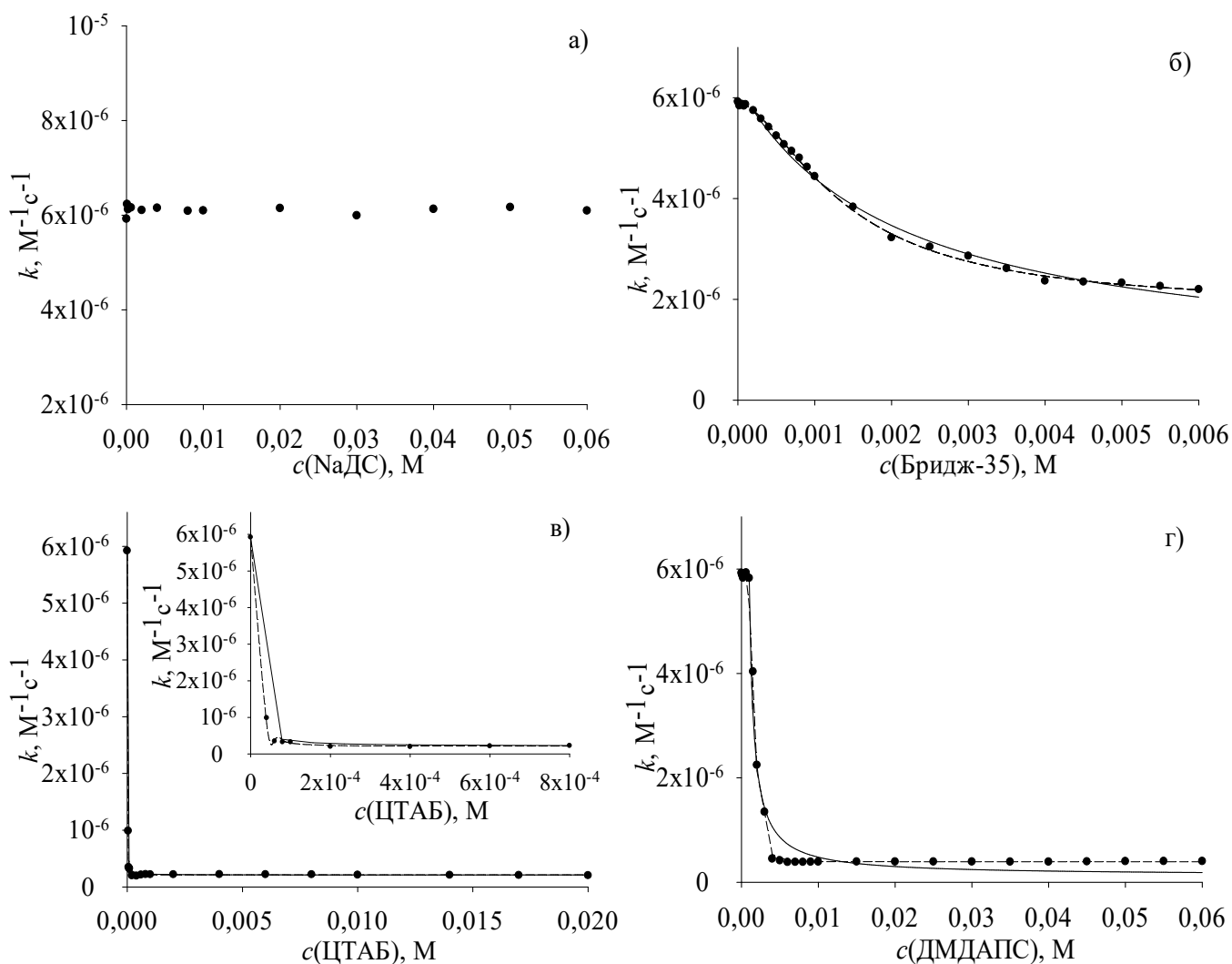


Рис. 5.20 Залежність константи швидкості другого порядку взаємодії НФМ²⁻ з Н₂О від концентрації ПАР: а) ЦТАБ, б) НаДС, в) Бридж-35 та г) ДМДАПС. Пунктирну лінію проведено по точкам, розрахованим за моделлю Пішкевича, суцільну лінію – за моделлю Березіна.

швидкості другого порядку дещо нижчі, ніж у системі без доданої ПАР, для сульфонатів із довжиною вуглеводневого радикалу від 4 до 8, а починаючи з натрію октилсульфату значення константи швидкості стрімко падає, до повного гальмування реакції і випадку натрію додецилсульфату.

Беручи до уваги значення ККМ для аналогічних ПАР: гексил-, октил-, і додецилсульфату при 25 °С – 0,42, 0,13 та $8,2 \cdot 10^{-3}$ М [15], відповідно, можна стверджувати, що зсув максимуму поглинання барвника у розчині натрію децил- та додецилсульфату обумовлений зв'язуванням МФ⁺ міцелами, при цьому

Значення максимуму поглинання $M\Phi^+$ та константи швидкості реакції другого порядку між $M\Phi^+$ та HO^- у розчинах 0,02 М аніонних ПАР із різною довжиною вуглеводневого радикалу при 25 °С, рН = 11,63¹

ПАР, $c = 0,02$ М	λ_{\max} , нм	k_{obs} , $M^{-1}c^{-1}$
натрію бутилсульфонат	584	$0,15 \pm 0,01$
натрію пентилсульфонат	584	$0,16 \pm 0,01$
натрію гексилсульфонат	584	$0,14 \pm 0,01$
натрію гептилсульфонат	584	$0,15 \pm 0,01$
натрію октилсульфонат	584	$0,11 \pm 0,01$
натрію нонилсульфонат	584	$0,088 \pm 0,01$
натрію децилсульфат	587	$(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$
натрію додецилсульфат	585	$(1,17 \pm 0,02) \cdot 10^{-7}$

¹ $k_w = 0,21 M^{-1}c^{-1}$, $I = 4,3 \cdot 10^{-3} M$, $t = 25$ °С.

спостережуване значне зниження константи обумовлено відштовхуванням гідроксид іона від негативно зарядженої поверхні міцел цих ПАР, що буде детально розглянуто нижче.

Зміну значення константи швидкості у 0,67–0,77 разів для розчинів натрію бутил-, пентил-, гексил- та гептил-сульфонату, слід віднести до прояву первинного сольового ефекту на незв'язані молекули барвника та гідроксид іони, оскільки ПАР відносяться до сильних електролітів. Рівняння (1.14) дає можливість оцінити величину первинного сольового ефекту при використаних концентраціях солей. Для води при 25 °С коефіцієнт A дорівнює 0,5115 [62]. Якщо допустити, що добуток коефіцієнта B і параметра зближення іонів, приблизно дорівнює одиниці, то відповідно до рівняння Бренстеда–Б'єррума, при додаванні до розчину, який містить $4,3 \cdot 10^{-3} M$ лугу, 0,02 М солі величина константи швидкості реакції між $M\Phi^+$ та HO^- повинна зменшитись у 1,16 рази.

Також не виключено внесок іншого механізму впливу на константу швидкості за рахунок утворення асоціатів між аніоном ПАР та катіоном барвника.

Отже, неколоїдні ПАР не проявляють специфічного впливу на значення k_{obs} , аналогічного до колоїдних ПАР.

5.4. Теоретичне обґрунтування впливу міцел ПАР на константу швидкості реакції

Відношення констант швидкості k_{pl}/k_w для реакцій між НФФ^{2-} , ФФ^{2-} , МФ^+ та НО^- ; НФФ^- , НФМ^{2-} , МЗ^+ , БЗ^+ та H_2O у системах Бридж-35, НаДС, ЦТАБ та ДМДАПС зібрано в табл. 5.3. Також у табл. 5.3 наведено різницю довжин хвиль, що відповідає максимуму поглинання іона барвника, $\Delta\lambda_{\max}$, у системі з доданою колоїдною ПАР ($c_{\text{Бридж-35}} = 6 \cdot 10^{-3}$ М, $c_{\text{НаДС}} = 0,06$ М, $c_{\text{ЦТАБ}} = 0,02$ М та $c_{\text{ДМДАПС}} = 0,06$ М) та без неї.

1. Аналіз одержаних даних показав, що для міцел із високим ступенем зв'язування спостерігаються більші значення $\Delta\lambda_{\max}$, ніж для систем із низьким. Порівнюючи значення k_{pl}/k_w та $\Delta\lambda_{\max}$, а також результати дослідження впливу ПАР із різною довжиною вуглеводневого радикалу, можна відзначити, що ефект зміни константи швидкості в міцелярних розчинах більш виражений для систем із високим ступенем зв'язування барвника міцелами, а для систем із $\Delta\lambda_{\max} = 0$ відсутній, крім взаємодії НФФ^{2-} та ФФ^{2-} з НО^- у розчинах аніонної ПАР. Прискорення реакції НФФ^{2-} з НО^- у розчинах НаДС, ймовірно, є наслідком впливу первинного сольового

Таблиця 5.3

Відношення k_{pl}/k_w та $\Delta\lambda_{\max}$ іона барвника в системах різного типу ПАР

Реагенти	Бридж-35		НаДС		ЦТАБ		ДМДАПС	
	k_{pl}/k_w	$\Delta\lambda_{\max, \text{нм}}$	k_{pl}/k_w	$\Delta\lambda_{\max, \text{нм}}$	k_{pl}/k_w	$\Delta\lambda_{\max, \text{нм}}$	k_{pl}/k_w	$\Delta\lambda_{\max, \text{нм}}$
$\text{НФФ}^{2-} + \text{НО}^-$	1,00	0	1,15	0	0,13	14	0,062	14
$\text{ФФ}^{2-} + \text{НО}^-$	0,74	2	0,81	1	0,57	7	0,075	7
$\text{НФФ}^- + \text{H}_2\text{O}$	0,47	-7	0,69	-2	0,0017	-9	0,015	-9
$\text{НФМ}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	0,37	10	1,03	0	0,035	16	0,068	16
$\text{МФ}^+ + \text{НО}^-$	1,42	4	≈ 0	2	16,7	4	1,33	6
$\text{МЗ}^+ + \text{H}_2\text{O}$	1,30	7	2,11	9	1,56	2	1,87	8
$\text{БЗ}^+ + \text{H}_2\text{O}$	1,18	8	2,03	9	1,28	8	1,68	8

ефекту на незв'язані іони барвника та гідроксид іони, аналогічно впливу ПАР із довжиною вуглеводневого радикалу від 2 до 8 на швидкість реакції між МФ та гідроксид іоном. Враховуючи останнє та беручи до уваги вихід на плато залежності константи швидкості реакції від концентрації ПАР можливо стверджувати, що зміна константи швидкості реакції пов'язана з переходом іона барвника з водної фази в міцелярну псевдофазу. Таким чином, зміна константи швидкості в присутності міцел ПАР є наслідком зв'язування реагентів міцелярною псевдофазою, а не зміною властивостей об'ємної (водної) фази [21, 22, 28].

2. Нуклеофіли (HO^- , H_2O) також розподіляються між міцелярною псевдофазою і об'ємною фазою. Локальна концентрація води в поверхневому шарі та шарі Штерна оцінюється у 36–40 М за даними молекулярно-динамічного моделювання [187], а її реакційна здатність залишається практично такою ж [92]. Зазвичай в іонних міцелях від 60 до 90 % поверхнево-активних іонів нейтралізовано протиіонами [188]. Таким чином, у випадку міцел катіонних ПАР спостерігається концентрування іона HO^- у шарі Штерна міцел, міцели аніонних ПАР, навпаки, відштовхують іони HO^- . У випадку цвітеріонної ПАР наявність аніонних головних груп обумовлює нижчу поверхневу концентрацію HO^- , ніж для катіонної ПАР. У той час як концентрація H_2O лише дещо знижується в порівнянні з об'ємною фазою [28].

3. Розподіл реагентів між міцелярною псевдофазою і водною фазою приводить до того, що реакція відбувається одночасно в обох фазах (згідно зі схемою, представленою на рис. 5.21), а загальна швидкість процесу визначається виразами (5.2–5.4).

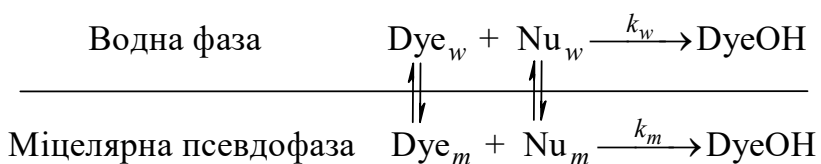


Рис. 5.21 Схема реакції у присутності міцел ПАР.

$$v = \frac{d[\text{DyeOH}]}{dt} = k_w[\text{Dye}_w][\text{Nu}_w] + k_m[\text{Dye}_m][\text{Nu}_m], \quad (5.2)$$

де

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

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

відносяться до водної фази і міцелярної псевдофази, відповідно.

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

$$v = k_{obs}[Dye_{total}][Nu_{total}], \quad (5.3)$$

де

k_{obs} – спостережувана експериментально константа швидкості;

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

$$[Dye_{total}] = [Dye_w] + [Dye_m], \quad [Nu_{total}] = [Nu_w] + [Nu_m].$$

Оскільки концентрація нуклеофілу залишається сталою, то рівняння (5.3) може бути записано у вигляді [21, 22, 28]

$$v = k'_{obs}[Dye_{total}], \quad (5.4)$$

де

k'_{obs} – спостережувана експериментально константа швидкості псевдопершого порядку, $k'_{obs} = k_{obs}[Nu_{total}]$.

Очевидно, що спостережувана константа швидкості реакції є ефективною величиною, яка визначається значеннями констант швидкості в кожній з фаз та констант розподілу реагентів. Слід також враховувати, що реагенти можуть розміщуватися в поверхневому шарі міцели на різній глибині й орієнтуватися по-різному. Отже, константа швидкості k_m фактично є усередненою для всіх станів барвника та гідроксид іона. Відмінність у k_w і k_m відноситься до ефекту середовища, зміна $[Dye_w]$, $[Dye_m]$, $[Nu_w]$ та $[Nu_m]$ до ефекту концентрування [21, 22, 28].

4. Відмінність у k_w та k_m обумовлена зміною властивостей мікрооточення реагентів. Іони трифенілметанових барвників розташовуються в шарі Штерна міцел іонних ПАР і поверхневому шарі міцел неіонних ПАР, які мають властивості відмінні від об'ємної фази, наприклад, діелектрична проникність тут нижча, ніж у воді [4, 16, 189]. Таким чином, зв'язування іона барвника приводить до зниження полярності його мікрооточення, що, у свою чергу, впливає на константу швидкості

реакції [190]. Слід також відмітити, що шар Штерна іонних міцел має досить високу концентрацію іонів (2–6 М), що, у свою чергу, також може впливати на швидкість взаємодії зв'язаних міцелами реагентів за рахунок первинного сольового ефекту [21, 22, 28, 30, 94, 191].

Оскільки для реакцій за участю катіонних барвників активований комплекс є менш полярним, ніж реагенти, а для аніонних, навпаки, більш полярним (див. підрозділ 3.3), то згідно з правилами Х'юза–Інгольда зниження полярності середовища приводить до прискорення реакції у випадку катіонних барвників і до сповільнення для реакцій за участю аніонних барвників [31]. Сольовий ефект, за рівнянням Бренстеда–Б'єррума, має протилежний вплив [57].

Оцінити вплив діелектричної проникності на константу швидкості реакції між двома іонами можна за рівнянням Скетчарда, оскільки вплив специфічної сольватації тут повинен бути незначним. Використовуючи значення діелектричної проникності шару Штерна міцел ЦТАБ, що дорівнює 36 [4, 22], і 4 Å за значення радіусу активованого комплексу реакції барвника з нуклеофілом, при переході від водного середовища до міцелярної псевдофази для реакції між діаніоном барвника та іоном NO^- константа швидкості повинна зменшитись у 0,015 раз при 25 °С, для реакції між катіоном барвника та гідроксид іоном – збільшитись у 8,11 раз.

У роботі [59] наведено відомості про вплив високих значень іонної сили: для реакції між бромфеноловим синім та гідроксид іоном – константа швидкості реакції змінюється від $8,99 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ до $10,85 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ при зміні іонної сили розчину від 0,25 моль/кг до 2 моль/кг, створюваної додаванням KBr . Додавання $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ у діапазоні концентрацій до 4 моль/кг показало, що при збільшенні іонної сили розчину від 0,25 до 0,5 моль/кг значення константи швидкості змінюється від $9,43 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ до $10,00 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, а при збільшенні вмісту солі до 4 моль/кг подальшого прискорення майже не спостерігається: $k = 10,80 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ при 4 моль/кг $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$. При використанні $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ залежність константи швидкості від I проходить через максимум: константа швидкості збільшується від $6,36 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ до $5,74 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ у діапазоні значень I від 0,25 моль/кг до

0,5 моль/кг, а при подальшому збільшенні I до 4 моль/кг значно зменшується до значення, що дорівнює $3,53 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [59].

Таким чином, можна стверджувати, що вплив полярності повинен мати більший ефект на зміну константи швидкості, ніж вплив іонної сили, для досліджуваних реакцій при переході від водної фази до міцелярної псевдофази.

5. Відмінність у ступені зв'язування нуклеофілу наглядно демонструє ще один фактор впливу міцел – ефект концентрування. Наприклад, порівняння одержаних кінетичних залежностей реакції за участю катіонних барвників для двох різних нуклеофілів (HO^- та H_2O) показує, що вплив катіонних, цвітеріонних і неіоногенних ПАВ аналогічний, тільки прискорення в міцелярних розчинах ЦТАБ більш виражене в разі приєднання гідроксид іона. У той же час для аніонної ПАВ спостерігається протилежний ефект: прискорення реакції з водою та уповільнення аж до повного гальмування приєднання HO^- [22, 28].

6. У ролі модельних систем, в якій-то мірі подібних за полярністю (однаковим значенням діелектричної проникності) до поверхневого шару міцел, використовують водний розчин 50 мас.% етанолу [190]. У рамках дослідження було порівняно зміну швидкості реакції при переході від води до водно-етанольної (50 мас.% етанолу) та міцелярної системи. Використовуючи дані, представлені у четвертому розділі, розраховано відношення константи швидкості у розчині 50 мас.% етанолу до константи швидкості у воді. Одержані значення $k_{\text{etanol50\%}}/k_w$ дорівнюють 0,38 для реакції НФФ^{2-} з HO^- , 0,21 для ФФ^{2-} з HO^- та 5,27 для КФ^+ з HO^- . Порівняння цих даних зі значеннями k_{pl}/k_w для аналогічних реакцій, наведеними у табл. 5.3, показало, що зміна спостережуваної константи швидкості лише на якісному рівні узгоджується для цих двох систем. Тобто, водно-органічні системи зі значенням діелектричної проникності, що відповідає поверхневому шару міцел, не можуть бути використані для моделювання кінетики реакцій у міцелярному середовищі. Проте за рядом подібних властивостей міцелярні системи можуть виступати альтернативою водно-органічних і органічних розчинників як середовище для проведення реакцій.

7. Таким чином, у розчинах ЦТАБ та ДМДАПС є ряд факторів, які впливають

на швидкість реакцій: зниження полярності мікрооточення реагентів та локальної концентрації води, а також збільшення іонної сили та локальної концентрації гідроксид іонів. У разі міцел неіонної ПАР Бридж-35, на відміну від міцел катіонної ПАР, іонна сила і концентрація гідроксид іонів у місці локалізації барвника буде практично такою ж, як і без ПАР. У шарі Штерна міцел NaДС локальна концентрація іонів HO^- буде нижча, ніж у водній фазі.

Для інтерпретації міцелярного впливу необхідно визначити константи швидкості реакції в міцелярній псевдофазі та оцінити ступінь зв'язування реагентів міцелями. Для цієї мети було використано моделі Пішкевича, Березіна та псевдофазну іонообмінну (ПІО) Бантона та Ромстеда, що представлено у сьомому розділі.

8. Зміна швидкості реакції і зсув λ_{max} барвника в передміцелярній області концентрацій ПАР, ймовірно, обумовлені утворенням асоціатів між барвником і мономерами ПАР – передміцелярних агрегатів, дія яких аналогічна впливу міцел: утворення асоціатів приводить до поступової зміни сольватної оболонки барвника, а, отже, і до поступової зміни полярності мікрооточення реагентів, а також можливе притягання чи відхтовхування гідроксид іона у залежності від зарядного типу ПАР [192-194]. У деяких системах такі агрегати мають розмір, що в декілька десятків разів перевищує розмір міцел (див. підрозділ 5.5). Методом динамічного розсіювання (див. підрозділ 5.5) встановлено, що у присутності у розчині барвника міцелоутворення відбувається при концентрації, меншій за ККМ [195-200]. При цьому концентрацію, при якій починає відбуватися зміна константи швидкості, приймають за «кінетичну ККМ» у розрахунках за моделями Березіна та ПІО.

9. Наявність максимуму на залежності константи швидкості від концентрації ПАР може бути пояснено на основі кінетичних міцелярних моделей Пішкевича, Березіна чи ПІО, проте кожна з моделей дає різну трактовку. Наприклад, у моделі Пішкевича зменшення константи швидкості після її зростання обумовлено процесом інактивування каталітичної міцели шляхом приєднання додаткової кількості мономерів ПАР [69-71]. У моделі Березіна наявність максимуму пояснюється тим, що збільшення кількості міцел приводить до збільшення кількості міцелярно-

зв'язаної речовини, проте, знижує концентрацію цієї речовини в міцелярній фазі. Інша інтерпретація у моделі Березіна полягає у зміні концентрації гідроксид іона за рахунок зменшення поверхневого потенціалу катіонних міцел при збільшенні концентрації ПАР у міцелярному діапазоні концентрацій [4]. Модель ПІО пов'язує наявність максимуму з іонним обміном між протиіоном іонної міцели та реагуючим іоном, а саме зі зменшенням концентрації міцелярно-зв'язаного гідроксид іона при збільшенні концентрації ЦТАБ [92, 201-208]. Дослідженню іонного обміну присвячено шостий розділ.

5.5. Міцелоутворення ПАР у присутності у розчині іонів трифенілметанових барвників

Кінетичні залежності, представлені у підрозділі 5.2, наводять на думку, що утворення міцел у присутності в розчині іонів трифенілметанових барвників відбувається раніше за ККМ при одних и тих же умовах: температура, іонна сила розчину і т. д.

У статті [6] продемонстровано асоціативну взаємодію аніонного барвника фенолового червоного (ФЧ^{2-}) з катіонною ПАР ЦТАБ у водному розчині, а також його вплив на утворення міцел ЦТАБ. Показано, що зміна спектра поглинання ФЧ ($5 \cdot 10^{-5}$ М) постійно змінюється зі збільшенням концентрації ЦТАБ ($1 \cdot 10^{-5}$ – $2 \cdot 10^{-3}$ М). Значення ККМ, одержані за даними електропровідності, практично збігаються з діапазоном концентрацій зміни положення максимуму поглинання ФЧ^{2-} . Присутність ФЧ^{2-} змінює термодинамічні параметри міцелоутворення ЦТАБ. Наприклад, при 25 °С значення $\Delta G_m^0 = -23,57$ кДж/моль для ЦТАБ у присутності $5 \cdot 10^{-5}$ М ФЧ^{2-} більш негативне, ніж для чистої ПАР; $\Delta H_m^0 = 30,30$ кДж/моль; $\Delta S_m^0 = 180,33$ Дж/мольК, а також змінюється ступінь нейтралізації головних груп міцели $\beta = 0,4132$ [6] у порівнянні із чистим ЦТАБ (див. пункт 1.1.2). Позитивне значення ентропії міцелоутворення вказує на те, що при утворенні міцел ЦТАБ у присутності ФЧ зміна ентропії також є рушійною силою. Ці дані вказують, що на утворення міцел ЦТАБ впливає асоціативна взаємодія між аніонним барвником ФЧ і катіонною ПАР [6].

У даному дослідженні міцелоутворення реєстрували методом динамічного розсіювання світла. Про наявність міцел у розчині свідчить про присутність частинок із розміром 1–10 нм. Дослідження було проведено для систем ЦТАБ; NaДС; ДМДАПС; Бридж-35; НФФ, ФФ та МФ – ЦТАБ; НФФ, ФФ та МФ – Бридж-35; ФФ, ФФ та МФ – ДМДАПС; НФФ, ФФ та МФ – NaДС; одержані дані з розподілу гідродинамічного радіусу частинок за інтенсивністю, об'ємом та кількістю, а також значення Z-середнє наведено у додатку В.

Базовим розподілом, одержаним із вимірювання ДРС, є розподіл розмірів частинок у розчині за інтенсивністю. З нього програмним забезпеченням приладу розраховуються всі інші розподіли: розподіл за інтенсивністю перераховується, з використанням теорії Мі для розсіювання світла сферичними частинками, у розподіл за об'ємом, який перетворюється в розподіл за кількістю. Однак слід враховувати, що невеликі похибки при зборі даних розсіювання світла ведуть до значних похибок у розрахунку розподілу за кількістю.

Для систем із низьким ступенем полідисперсності та вузьким розподілом за інтенсивністю використовують метод аналізу кумулянтів. Значення гідродинамічного діаметру, розраховане таким чином, називають Z-середнє. Дані табл. В.1–В.12 (див. додаток В) щодо індексу полідисперсності показали, що результати кумулянтного аналізу можуть бути недостовірними через значну полідисперсність систем. Тому, аналіз даних проведено на основі розподілу частинок за інтенсивністю, об'ємом та кількістю.

Системи «аніонний барвник – катіонна ПАР». Розподіл розміру частинок за кількістю та об'ємом у системах: « $1 \cdot 10^{-5}$ М НФФ²⁻ та $4 \cdot 10^{-5}$ – $2 \cdot 10^{-2}$ М ЦТАБ» та « $1 \cdot 10^{-5}$ М ФФ²⁻ та $4 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-2}$ М ЦТАБ», показує, що у розчині за кількістю та об'ємом переважають частинки з діаметром 1–10 нм. Розподіл за інтенсивністю показує, що у розчині також існують частинки з розміром у сотні нм, і їх відсоток переважає кількість частинок із діаметром 1–10 нм. Це пов'язано з тим, що великі частинки розсіюють набагато більше світла, ніж дрібні частинки (інтенсивність розсіювання частинки пропорційна шостому ступеню її діаметра). Відсутність більш великих частинок на кривій розподілу за об'ємом свідчить, що об'єм цих частинок

незначний у порівнянні з об'ємом частинок із діаметром декілька нм. Збіг максимуму піків для всіх трьох кривих розподілу при 1–10 нм свідчить про сферичність цих частинок [186].

У системах із меншим вмістом ЦТАБ: « $1 \cdot 10^{-5}$ М НФФ²⁻ та $1 \cdot 10^{-5}$ – $4 \cdot 10^{-5}$ М ЦТАБ» та « $1 \cdot 10^{-5}$ М ФФ²⁻ та $1 \cdot 10^{-5}$ – $4 \cdot 10^{-4}$ М ЦТАБ», присутні лише частинки з діаметром сотні нм [186].

Системи «катионний барвник – аніонна ПАР». Пік на розподілах розміру частинок у системі « $1 \cdot 10^{-5}$ М МФ⁺ – $1 \cdot 10^{-5}$ – $6 \cdot 10^{-3}$ М НаДС» свідчить про наявність 40–100 нм частинок за кількістю, 60–180 нм – об'ємом та 115–190 нм – інтенсивністю. При концентрації НаДС, більшій за $6 \cdot 10^{-3}$ М, з'являються також частинки з діаметром 2–10 нм, які переважають за кількістю та об'ємом [137].

Системи «барвник – цвітеріонна ПАР». Присутність $1 \cdot 10^{-5}$ М МФ⁺, НФФ²⁻ чи ФФ²⁻ у розчині ДМДАПС не впливає на процес міцелоутворення (не змінює значення ККМ); у передміцелярному розчині так само наявні частинки з діаметром 20–60 нм.

Системи «катионний барвник – катионна ПАР», «аніонний барвник – аніонна ПАР» та «барвник – неіонна ПАР». Міцелоутворення ЦТАБ у присутності $1 \cdot 10^{-5}$ М МФ⁺ починається при $2 \cdot 10^{-3}$ М; НаДС – при $4 \cdot 10^{-3}$ М у присутності $1 \cdot 10^{-5}$ М ФФ²⁻ та при $6 \cdot 10^{-3}$ М у присутності $1 \cdot 10^{-5}$ М НФФ²⁻; Бридж-35 – при $2 \cdot 10^{-5}$ М у присутності $1 \cdot 10^{-5}$ М МФ⁺ та при $7 \cdot 10^{-5}$ М у присутності $1 \cdot 10^{-5}$ М ФФ²⁻ чи НФФ²⁻. У передміцелярному розчині також присутні частинки з діаметром 30–90 нм.

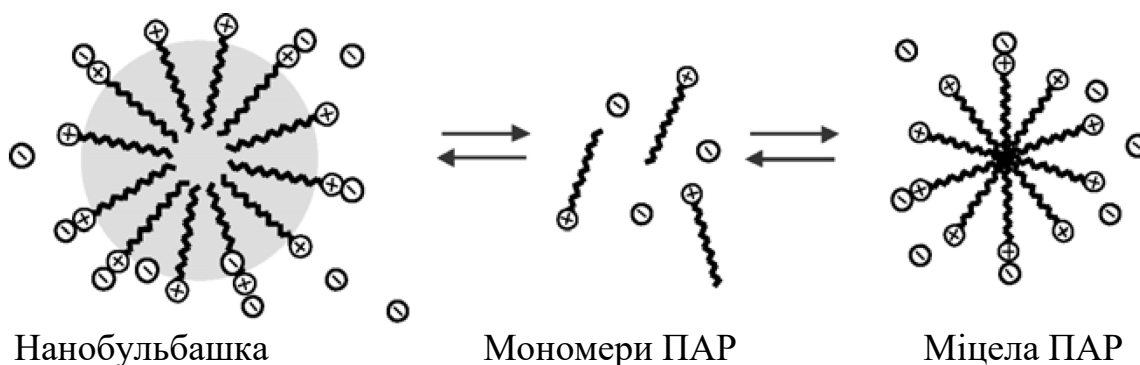
Системи « $1 \cdot 10^{-5}$ – $2 \cdot 10^{-2}$ М НаДС», « $1 \cdot 10^{-5}$ – $2 \cdot 10^{-2}$ М ДМДАПС», « $1 \cdot 10^{-5}$ – $6 \cdot 10^{-3}$ М Бридж-35» та « $1 \cdot 10^{-5}$ – $2 \cdot 10^{-2}$ М ЦТАБ». За відсутності барвника у розчині поява частинок із діаметром 1–10 нм починається при концентрації, що відповідає ККМ у воді, тобто при $9 \cdot 10^{-4}$ М для ЦТАБ, $3 \cdot 10^{-3}$ М для ДМДАПС, $7 \cdot 10^{-5}$ М для Бридж-35, і $8 \cdot 10^{-3}$ М для НаДС. При цьому у всьому дослідженому діапазоні концентрацій ПАР спостерігається наявність частинок 100–400 нм на кривій розсіювання за інтенсивністю, 120–300 нм – за об'ємом та 20–90 нм – за кількістю; у міцелярному діапазоні їх кількість незначна, виходячи з розподілу кількістю та об'ємом, у порівнянні з 1–10 нм частинками.

Аналіз даних, одержаних методом ДРС, показав, що у присутності аніона барвника у розчині міцелоутворення ЦТАБ починається при концентрації, меншій за ККМ у чистій воді. При цьому концентрація при якій починається міцелоутворення збігається з концентрацією при якій починає спостерігатися зсув максимуму поглинання барвника у відповідній системі.

Найімовірною структурою частинок із розміром у сотні нм у системах «NaДС + МФ⁺» та «ЦТАБ + ФФ²⁻ чи НФФ²⁻» є агрегати солі «Dye⁺ДС⁻» та «(ЦТА⁺)₂Dye²⁻», відповідно, спостережувані для МФ⁺ розширенням смуги поглинання барвника (див. підрозділ 5.1). Ці дані знаходяться у відповідності з ідеєю асоціації (агрегації) барвника та ПАР, при концентрації, нижчій за значення ККМ, гомоміцел ПАР [191-194]. Відомо, що у розчині родаміну 6G і NaДС при рівних концентраціях утворюються нерозчинні іонні пари катіона барвника з аніонами ПАР [172]. При подальшому збільшенні концентрації NaДС осад розчиняється, утворюються змішані міцели та гомоміцели NaДС з адсорбованими барвниками, однак ці експерименти не супроводжувалися дослідженням методом ДРС. Отже, результат, одержаний за допомогою методу ДРС, досить типовий, а спостережувані великі колоїдні частинки підтверджують наведені вище дані роботи [172]. У діапазоні концентрацій ПАР, де присутні "звичайні" міцели зі зв'язаним барвником, також є мала частка цих агрегатів солі [137, 186].

Найімовірною структурою частинок із розміром десятки та сотні нм у системах «ЦТАБ + МФ», «NaДС + НФФ чи ФФ» та «ДМДАПС + МФ, ФФ чи НФФ», і у розчинах ПАР без барвника є бульбашка повітря (рис. 5.22) стабілізована ПАР чи/та етанолом, ацетонітрилом (наявні у розчині як вихідний розчинник барвника) [195].

Одержаний результат щодо розмірів міцел узгоджується з літературними даними: спостережуваний радіус міцел зменшується зі збільшенням концентрації ПАР. Такий результат пояснюють зміною значення коефіцієнта дифузії міцел із сталим радіусом. У ряді робіт вважають, що ДРС дає коефіцієнти загальної дифузії для всіх компонентів розчину ПАР: міцел, вільних іонів ПАР та протиіонів [196, 197].



повітря, стабілізована ПАА

Рис. 5.22 Схематичне зображення нанобульбашки повітря, стабілізованої ПАА і її рівноваги з повністю іонізованими мономерами ПАА та частково іонізованою міцелою. Рисунок взято з роботи [195].

Інша інтерпретація зміни коефіцієнта дифузії виходить з визнання впливу міжміцелярних взаємодій [198-200].

Висновки до розділу 5

1. Катіонні трифенілметанові барвники зв'язуються міцелами ПАА будь-якого зарядного типу при цьому ступінь зв'язування збільшується у ряду ЦТАБ < Бридж-35 < ДМДАПС < НаДС. Аніонні барвники також зв'язуються міцелами ПАА, а ступінь зв'язування збільшується в ряду НаДС < Бридж-35 < ДМДАПС < ЦТАБ; при цьому НФФ^{2-} та НФМ^{2-} практично не зв'язуються міцелами аніонної ПАА, НФФ^{2-} – також і міцелами Бридж-35.

2. У міцелярній псевдофазі ЦТАБ та ДМДАПС ФФ^{2-} знаходиться переважно у формі лактону. Зсув таутомерної рівноваги обумовлений нижчою полярністю міцелярної псевдофазу у порівнянні з водою.

3. Дослідження реакцій за участю семи барвників та двох нуклеофілів різного зарядного типу дозволило встановити основні закономірності впливу міцел катіонних, аніонних, цвітеріонних та неіонних ПАА на швидкість реакцій нуклеофільного приєднання. Спільним для одержаних залежностей $k - c(\text{ПАА})$ є вихід на плато значень константи швидкості у міцелярному середовищі, при якому подальша їх зміна практично не спостерігається.

4. Встановлено, що при концентрації неіонної ПАР – Бридж-35 вище певної величини, відбувається збільшення спостережуваної константи швидкості реакцій $M\Phi^+$ з HO^- , BZ^+ та MZ^+ з H_2O , і зменшення – HFM^{2-} та HFF^- з H_2O та $\Phi\Phi^{2-}$ з HO^- , і відсутній вплив на реакцію HFF^{2-} з HO^- у порівнянні із системою, що не містить ПАР. Для цвітеріонної ПАР – ДМДАПС у передміцелярній області відсутній вплив на швидкість, а в міцелярній області спостерігається прискорення нуклеофільного приєднання до катіонних барвників і сповільнення реакцій з аніонними. Аніонна ПАР сповільнює приєднання HO^- до $M\Phi^+$ та $\Phi\Phi^{2-}$; H_2O до HFM^{2-} , прискорює приєднання H_2O до BZ^+ та MZ^+ та не впливає на реакцію з участю діаніонів HFM та HFF . Катіонна ПАР прискорює реакції між $M\Phi^+$ з HO^- , BZ^+ та MZ^+ з H_2O , і уповільнює – HFM^{2-} та HFF^- з H_2O ; HFF^{3-} та $\Phi\Phi^{2-}$ з HO^- . При цьому катіонна й аніонна ПАР змінюють значення константи починаючи в передміцелярній області.

5. За даними динамічного розсіювання світла встановлено, що у присутності $1 \cdot 10^{-5}$ М трифенілметанових барвників, які зв'язуються відповідними міцелами, міцелоутворення відбувається при нижчій концентрації ЦТАБ, НаДС та Бридж-35, ніж ККМ у чистій воді. Для ДМДАПС такого ефекту не спостерігається. У передміцелярних системах «катіонний барвник – аніонна ПАР» та «аніонний барвник – катіонна ПАР» присутні частинки дисперсної фази зі значним розміром, які являють собою агрегати солі «барвник–ПАР».

6. Неколоїдні ПАР не проявляють специфічного впливу на k_{obs} , аналогічного до колоїдних ПАР.

7. Водно-органічні системи зі значенням діелектричної проникності, що відповідає поверхневому шару міцел, не можуть бути використані для моделювання кінетики реакцій у міцелярному середовищі. Проте за рядом подібних властивостей міцелярні системи можуть виступати альтернативою водно-органічних і органічних розчинників як середовища для проведення реакцій.

Основні положення цього розділу викладено в публікаціях автора [21, 22, 28, 137, 186, 201-208].

РОЗДІЛ 6

**ВПЛИВ ІНЕРТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ НА МІЦЕЛЯРНІ КІНЕТИЧНІ ЕФЕКТИ
ДЛЯ РЕАКЦІЙ АНІОННИХ БАРВНИКІВ ФФ ТА НФФ
З ГІДРОКСИД ІОНОМ**

Розділ присвячено результатам дослідження впливу інертних електролітів на кінетичний міцелярний ефект. Було досліджено вплив інертних електролітів на константу швидкості реакцій аніонних барвників ФФ²⁻ та НФФ²⁻ з гідроксид іоном. Для дослідження обрано солі, які містять менш гідрофільні аніони, ніж гідроксид іон: NaBr, NaN₃, NaSal та KBnz, де Sal=C₆H₅(OH)COO⁻, Bnz=C₆H₅COO⁻. Для оцінки гідрофільності аніонів були використані значення енергії гідратації іонів.

Відомо, що додавання інертних електролітів може пригнічувати каталітичний ефект міцел, обумовлений концентруванням нуклеофілу у шарі Штерна катіонних міцел [209]. На практиці для створення необхідного значення рН часто використовують буферні розчини і конкурентне зв'язування міцелами іонів буферного розчину впливає на швидкість реакції у міцелярній псевдофазі, а також на значення рН шару Штерна завдяки різному розподілу кислотних та основних компонентів буферу між водною фазою та міцелярною поверхнею. Саме тому дослідженню такого впливу інертних електролітів на кінетичний міцелярний ефект приділяється особлива увага.

Дослідження проведено при двох концентраціях солей: 0,01 та 0,40 М. Відомо, що міцелярні агрегати можуть змінювати число агрегації та збільшувати ступінь зв'язування протиіона міцелами зі збільшенням концентрації електроліту, що приводить до збільшення концентрації аніонів навколо міцел. Наприклад, гідродинамічний радіус міцел, що відображає їх загальний розмір, для міцел цетилпіридинію броміду ($6 \cdot 10^{-3}$ М) постійно росте із зростанням концентрації NaBr: 4 нм у відсутності солі, 10 нм при 0,2 М, 25 нм при 0,4 М, утворюючи продовгуваті напівгнучкі стержні; тоді як при додаванні натрію хлориду до 1 М зберігається незмінним [210]. Проте інша інтерпретація спостережуваної зміни діаметру частинок методом динамічного розсіювання світла виходить з визнання впливу

міжміцеллярних взаємодій на дифузію міцел та, як наслідок, постійності істинного радіусу міцели [199]. Слід враховувати, що у присутності солей величини ККМ зазвичай знижуються, отже, утворення агрегатів ПАР буде починатися при менших концентраціях, ніж у чистій воді. Незважаючи на значення $pK_{a2} = 13,82$ для саліцилової кислоти при обговоренні результатів приймаємо, що у системах з доданим натрієм саліцилатом присутня переважно моноаніона форма, враховуючи вплив міцел на значення pK_a .

6.1. Вплив інертних солей на константу швидкості реакції у розчинах неіонної та аніонної ПАР

У табл. 6.1 та 6.2 представлено результати експерименту визначення констант швидкості реакції взаємодії НФФ^{2-} та ФФ^{2-} з гідроксид іоном у розчинах із різним вмістом Бридж-35 і NaДС , а також константи швидкості, у цих системах у присутності інертного електроліту. Аналіз даних табл. 6.1 та 6.2 показав, що добавки сильного електроліту у системах Бридж-35 і NaДС приводять до збільшення константи швидкості реакції: незначного при концентрації 0,01 М, помітного при 0,40 М. При цьому хід залежностей константи швидкості від концентрації ПАР у системах NaДС та Бридж-35 практично не

Таблиця 6.1

Значення констант швидкості реакції між НФФ^{2-} та НО^- у залежності від концентрацій Бридж-35 та NaДС у присутності інертних електролітів

$c \cdot 10^3, \text{M}$ (Бридж-35)	$(k \pm 0,01) \cdot 10^2, \text{M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$				$c \cdot 10^2, \text{M}$ (NaДС)	$(k \pm 0,01) \cdot 10^2, \text{M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$				
	без солі	0,01 М		0,40 М		без солі	0,01 М			0,40М
		NaBr	NaN_3	NaBr			NaBr	NaN_3	KBz	NaBr
0	2,58	3,07	3,00	4,54	0	2,58	3,07	3,00	3,08	4,54
0,01	2,60	3,07	3,07	4,63	0,02	2,53	3,06	3,01	3,07	4,51
0,02	2,58	3,06	3,09	4,55	0,06	2,52	3,08	3,02	3,07	4,51
0,04	2,57	3,04	3,05	4,60	0,1	2,51	3,07	3,03	3,07	4,53
0,06	2,57	3,07	3,06	4,58	0,4	2,52	3,09	3,08	3,08	4,54
0,08	2,58	3,05	3,08	4,54	0,6	2,54	3,14	3,09	3,10	4,52
0,1	2,57	3,03	3,09	4,60	0,8	2,55	3,16	3,10	3,10	4,51
0,4	2,56	3,06	3,06	4,56	1	2,59	3,19	3,11	3,11	4,52
0,8	2,55	3,05	3,09	4,58	2	2,69	3,30	3,23	3,25	4,54
1	2,54	3,06	3,07	4,54	3	2,76	3,46	3,47	3,45	4,63
2	2,56	3,06	3,10	4,56	4	2,84	3,55	3,64	3,66	4,71
4	2,53	3,10	3,08	4,57	5	2,91	3,65	3,86	3,83	4,76
6	2,53	3,08	3,10	4,55	6	2,99	3,75	3,95	3,99	4,85

змінюється, можна сказати, що залежності констант швидкості від концентрації ПАР у присутності солі проходять практично паралельно залежностям, одержаним у розчинах без доданого інертного електроліту [22].

Для досліджуваних реакцій константа швидкості повинна збільшуватися зі зростанням іонної сили розчину. Це має експериментальне підтвердження для аналогічних реакцій [59, 61, 105]. Рівняння (1.14) дає можливість оцінити величину первинного сольового ефекту для досліджуваних концентрацій солей, використовуючи значення коефіцієнта A теорії Дебая–Гюккеля, що дорівнює 0,5211 для води при 35 °С [62], і допущення, розглянуті у підрозділі 5.3. Відповідно до рівняння Бренстеда–Б'єррума при додаванні 0,01 М натрію броміду до розчину ФФ^{2-} , який містить 0,041 М луку, величина константи швидкості реакції повинна збільшитися в 1,08 рази, а при додаванні інертного електроліту в концентрації 0,40 М – у 3,03 рази; при додаванні до розчину НФФ^{2-} , який містить 0,018 М луку, 0,01 М солі – у 1,13 рази, 0,40 М – у 3,73 рази. Очевидно, що в присутності міцел ПАР зміна

Таблиця 6.2

Значення констант швидкості реакції між ФФ^{2-} та НО^- у залежності від концентрацій Бридж-35 та NaDC у присутності інертних електролітів

$c \cdot 10^3, \text{ M}$ (Бридж-35)	$(k \pm 0,01) \cdot 10^2, \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$				$c \cdot 10^2, \text{ M}$ (NaDC)	$(k \pm 0,01) \cdot 10^2, \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$				
	без солі	0,01 М		0,40 М NaBr		без солі	0,01 М		0,40 М	
		NaBr	NaN_3				NaBr	NaN_3	NaBr	NaN_3
0	2,25	2,32	2,30	4,29	0,00	2,25	2,32	2,30	4,29	3,71
0,01	2,15	2,30	2,33	4,09	0,001	2,21	2,20	2,39	3,99	3,71
0,02	2,06	2,22	2,36	3,82	0,002	2,09	2,08	2,35	3,94	3,75
0,04	2,06	2,15	2,30	3,74	0,004	1,95	1,98	2,30	3,89	3,78
0,06	2,05	2,10	2,28	3,61	0,008	1,92	1,96	2,22	3,83	3,81
0,08	1,98	2,01	2,26	3,56	0,01	1,96	1,96	2,00	3,86	3,83
0,1	1,97	1,98	2,28	3,53	0,02	1,91	1,95	1,98	3,84	3,83
0,2	1,92	1,97	2,19	3,36	0,04	1,86	1,94	1,96	3,78	3,81
0,4	1,69	1,74	2,13	3,20	0,2	1,84	1,92	1,90	3,77	3,80
0,8	1,62	1,70	2,22	3,12	0,4	1,83	1,92	1,89	3,72	3,80
2	1,47	1,53	2,20	3,09	0,8	1,85	1,90	1,83	3,70	3,82
–	–	–	–	–	4	1,82	1,91	1,79	3,75	3,81

іонної сили розчину, викликана додаванням інертного електроліту у зазначених концентраціях, буде переважно впливати на швидкість процесу, що перебігає у водному середовищі. Швидкість же реакції у міцелярній псевдофазі при цьому буде практично незмінною, оскільки тут відносна зміна іонної сили буде незначною чи зовсім не спостерігатиметься [22].

Враховуючи те, що для цих систем спостерігається низький ступінь зв'язування аніонних барвників, прискорення реакції може бути пояснено проявом первинного сольового ефекту, який поширюється на незв'язані поверхнею міцел іони барвника. Величина даного сольового ефекту тим вище, чим більша концентрація інертного електроліту в розчині [22].

6.2. Вплив 0,01 М інертних солей на константу швидкості реакції у розчинах катіонної та цвітеріонної ПАР

У табл. 6.3 – 6.6 представлено константи швидкості реакції взаємодії HFF^{2-} та FF^{2-} з гідроксид іоном у розчинах із різним вмістом ЦТАБ і ДМДАПС, а також константи швидкості, одержані в цих же системах у присутності 0,01 М інертних електролітів.

У випадку реакції за участю HFF^{2-} з HO^- ($c(\text{NaOH}) = 0,018 \text{ М}$) у присутності 0,01 М солі у розчині катіонної та цвітеріонної ПАР спостерігається прискорення у передміцелярній області та уповільнення після певної концентрації ПАР у порівнянні з безсольовою системою (табл. 6.3 та 6.4). Ймовірно, при цій концентрації ПАР відбувається повне зв'язування барвника міцелами.

У випадку реакції за участю FF^{2-} з HO^- ($c(\text{NaOH}) = 0,041 \text{ М}$) додавання солі у концентрації 0,01 М також дещо прискорює реакцію у передміцелярній області, проте, практично не впливає на значення константи швидкості в міцелярному діапазоні концентрацій у порівнянні з безсольовою системою (табл. 6.5 та 6.6).

Одержані дані впливу 0,01 М інертного електроліту для систем, що містять ЦТАБ та ДМДАПС, можуть бути пояснені наступним чином: доданий до розчину інертний електроліт, з одного боку, за рахунок первинного сольового ефекту прискорює реакцію аніонів барвника з гідроксид іоном, що знаходяться у водній

фазі; з іншого боку, у рамках моделі Березіна: знижує поверхневий потенціал міцел й, як наслідок, зменшує коефіцієнт розподілу гідроксид іона; або у рамках моделі ПЮ: приводить до витіснення іонів HO^- із шару Штерна внаслідок встановлення іонообмінної рівноваги (рівняння (1.50), обмінна адсорбція з еквівалентним обміном) між іонами солі X^- і HO^- , що уповільнює реакцію.

Порівнюючи вплив 0,01 М інертного електроліту на обидві реакції з HFF^{2-} та FF^{2-} , слід відзначити, що додавання солі в концентрації нижчій, ніж NaOH, не знижує значення константи швидкості реакції в міцелярному діапазоні, тобто не приводить до помітного витіснення гідроксид іонів із шару Штерна.

Слід також враховувати, що у випадку ЦТАБ з доданим електролітом іонний обмін гідроксид іона відбувається як з аніоном доданої солі, так і з бромід іоном – протиіоном міцел ЦТАБ. Аналіз даних табл. 6.3–6.6 показує, що досліджені інертні електроліти можуть бути розташовані в наступному порядку за зменшенням

Таблиця 6.3

Значення констант швидкості реакції між HFF^{2-} та HO^- ($c(\text{NaOH}) = 0,018 \text{ М}$) у залежності від концентрації ЦТАБ у присутності інертних електролітів

$c(\text{ЦТАБ}) \cdot 10^2$, М	$(k \pm 0,01) \cdot 10^2, \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$								
	без солі	0,01 М				0,40 М			
		NaBr	NaN ₃	NaSal	KBnz	NaBr	NaN ₃	KBnz	NaSal
0	2,58	3,07	3,00	3,06	3,08	4,54	4,47	3,36	4,56
0,001	2,34	2,81	2,11	3,02	3,03	4,23	4,17	3,26	4,53
0,004	1,12	1,92	1,18	2,74	2,22	3,18	3,54	3,22	4,55
0,008	0,54	0,92	0,30	2,33	0,88	2,24	2,84	3,33	4,59
0,02	0,40	0,40	0,23	1,90	0,20	1,02	1,40	3,09	4,54
0,06	0,36	0,35	0,18	0,94	0,25	0,39	0,48	3,07	4,57
0,08	0,38	0,36	0,18	0,68	0,24	0,34	0,35	3,06	4,54
0,1	0,38	0,36	0,15	0,42	0,22	0,40	0,31	2,95	4,59
0,2	0,37	0,36	0,16	0,31	0,21	0,19	0,16	2,40	4,57
0,4	0,37	0,36	0,18	0,30	0,21	0,14	0,10	2,21	4,51
0,6	0,37	0,36	0,20	0,28	0,21	0,084 ¹	0,070 ¹	2,04	4,53
0,8	0,37	0,36	0,21	0,25	0,24	0,078 ¹	0,052 ¹	2,04	4,56
1	0,38	0,36	0,22	0,26	0,23	0,065 ¹	0,051 ¹	2,04	4,52
2	0,38	0,36	0,22	0,30	0,23	0,051 ¹	0,041 ¹	2,05	4,48

¹ $\pm 1 \cdot 10^{-5}$.

константи швидкості реакції, яка відбувається при додаванні 0,01 М солі до ЦТАБ: без солі < NaBr < NaSal < KBnz < NaN₃. Аналогічний ефект для натрієвих солей бромиду й азиду спостерігався для реакції етилового фіолетового із ціанід іоном у міцелярному середовищі ЦТАБ [209]. Очевидна роль у іонному обміні належить розміру іона, оскільки відповідно до одержаних даних більша спорідненість до міцелярної поверхні виражена для іонів із меншим радіусом гідратованого іона, тобто з більшим власним радіусом не гідратованого іона [7].

Для систем, що містять цвітеріонну ПАР, ці солі розташовуються в дещо інший ряд: без солі < KBnz < NaBr < NaN₃ < NaSal. Відмінність такого результату для систем ЦТАБ та ДМДАПС, ймовірно, обумовлена зміною ступеня зв'язування аніона барвника міцелами при додаванні NaN₃ та KBnz, про що йдеться мова в наступному підрозділі.

Таблиця 6.4

Значення констант швидкості реакції між НФФ²⁻ та НО⁻ ($c(\text{NaOH}) = 0,018 \text{ М}$) у залежності від концентрації ДМДАПС у присутності інертних електролітів

$c \cdot 10^2, \text{ М}$ (ДМДАПС)	$(k \pm 0,01) \cdot 10^2, \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$								
	без солі	0,01 М				0,40 М			
		NaBr	NaN ₃	NaSal	KBnz	NaBr	NaN ₃	KBnz	NaSal
0	2,58	3,05	3,00	3,06	3,08	4,54	4,47	3,36	4,56
0,008	2,52	3,03	3,09	3,02	3,07	4,53	4,45	3,34	4,56
0,02	2,50	3,05	3,05	3,08	3,03	4,39	4,46	3,33	4,55
0,06	2,51	3,03	3,03	3,07	3,08	4,35	4,46	3,33	4,51
0,1	2,49	2,99	3,08	3,07	3,08	4,26	4,44	3,38	4,53
0,2	2,44	2,82	2,84	2,59	3,03	4,06	4,35	3,25	4,52
0,4	0,35	0,40	0,33	0,76	0,51	1,45	1,41	2,97	4,55
0,6	0,31	0,13	0,15	0,54	0,15	0,75	0,70	2,41	4,57
0,8	0,30	0,088 ¹	0,11	0,35	0,081 ¹	0,45	0,50	2,34	4,56
1	0,19	0,071 ¹	0,045 ¹	0,24	0,067 ¹	0,39	0,42	2,01	4,57
2	0,16	0,066 ¹	0,040 ¹	0,093 ¹	0,064 ¹	0,15	0,21	1,69	4,52
3	0,16	0,065 ¹	0,041 ¹	0,031 ¹	0,065 ¹	0,13	0,19	1,46	4,55
4	0,17	0,064 ¹	0,046 ¹	0,033 ¹	0,069 ¹	0,10	0,17	1,22	4,57
5	0,16	0,065 ¹	0,044 ¹	0,031 ¹	0,071 ¹	0,086 ¹	0,15	1,05	4,54
6	0,16	0,067 ¹	0,048 ¹	0,024 ¹	0,071 ¹	0,071 ¹	0,14	0,85	4,50

¹ ±1·10⁻⁵.

Кількісну оцінку іонного обміну між аніоном доданого інертного електроліту та гідроксид іоном за моделлю ПІО представлено у підрозділі 7.4.

Таблиця 6.5

Значення констант швидкості реакції між FF^{2-} та HO^- ($c(\text{NaOH}) = 0,041 \text{ M}$) у залежності від концентрації ЦТАБ у присутності інертних електролітів

$c \cdot 10^3, \text{ M}$ (ЦТАБ)	$(k \pm 0,01) \cdot 10^2, \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$						
	без солі	0,01 M		0,40 M			
		NaBr	NaN ₃	NaBr	NaSal	KBnz	NaN ₃
0	2,25	2,32	2,30	4,29	1,99	4,33	3,71
0,04	2,23	2,25	2,21	3,95	1,87	3,78	3,59
0,1	2,10	2,16	2,13	3,85	1,78	3,36	3,42
0,2	1,93	1,64	1,56	3,77	1,67	3,01	3,36
0,4	1,72	1,41	1,40	3,31	1,50	2,73	2,41
0,6	1,69	1,38	1,36	2,66	1,45	2,63	2,05
0,8	1,52	1,33	1,36	1,79	1,37	2,50	1,71
4	1,58	1,36	1,31	1,15	1,23	2,82	1,29
8	1,54	1,45	1,24	1,14	1,02	2,14	1,21
10	1,51	1,33	1,27	0,94	0,63	0,93	0,69
20	1,46	1,40	1,09	0,76	0,61	0,65	0,51

Таблиця 6.6

Значення констант швидкості реакції між FF^{2-} та HO^- ($c(\text{NaOH}) = 0,041 \text{ M}$) у залежності від концентрації ДМДАПС у присутності інертних електролітів

$c \cdot 10^2, \text{ M}$ (ДМДАПС)	$(k \pm 0,01) \cdot 10^2, \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$					
	без солі	0,01 M		0,40 M		
		NaBr	NaN ₃	NaBr	NaSal	NaN ₃
0	2,25	2,32	2,30	4,29	1,99	3,71
0,01	2,58	2,62	2,31	3,71	1,90	3,65
0,02	2,50	2,51	2,33	3,58	1,82	3,62
0,04	2,50	2,52	2,37	3,57	1,48	3,58
0,2	2,33	2,41	2,36	3,46	1,45	3,52
0,4	1,13	1,61	1,56	2,98	1,33	3,31
0,6	0,36	0,37	0,90	2,63	1,30	3,00
0,8	0,24	0,35	0,80	2,07	1,26	2,40
1	0,19	0,22	0,25	1,58	1,22	2,27
2	0,22	0,21	0,20	1,23	1,18	1,55
4	0,17	0,16	0,15	1,15	1,03	1,06

6.3. Вплив 0,40 М інертних солей на константу швидкості реакції у розчинах катіонної та цвітеріонної ПАР

Додавання солі у концентрації 0,40 М у розчини катіонної ПАР – ЦТАБ має більш виражений вплив у порівнянні з додаванням 0,01 М (табл. 6.3 та 6.5): більш виражене прискорення реакції в передміцелярній області; після ж досягнення ККМ, це прискорення вже менш виражено, а після певної концентрації ПАР константа швидкості стає навіть менше, ніж у системі з 0,01 М відповідної солі. За винятком систем «ЦТАБ – KBnz чи NaSal» для реакції за участю HFF^{2-} , де характерно помітне прискорення реакції в усьому діапазоні концентрацій ЦТАБ у порівнянні з безсольовою системою.

Для систем ДМДАПС із доданим 0,40 М інертним електролітом характерно помітне прискорення реакції у передміцелярній області концентрації ПАР у порівнянні з безсольовою системою (табл. 6.4 та 6.6). У міцелярній області для реакції за участю:

- HFF^{2-} : NaBr знижує значення константи швидкості у порівнянні з безсольовою системою, проте, менше, ніж додавання цієї солі у концентрації 0,01 М; NaN_3 майже не змінює значення константи швидкості у порівнянні з безсольовою системою; KBnz та NaSal збільшують значення константи швидкості у порівнянні з безсольовою системою;
- FF^{2-} : NaBr, NaSal та NaN_3 збільшують значення константи швидкості у порівнянні з безсольовою системою.

Більш виражене прискорення реакції у передміцелярному діапазоні концентрацій у порівнянні з додаванням 0,01 М обумовлено проявом первинного сольового ефекту у більшій концентрації інертного електроліту.

Більш виражене зменшення константи швидкості в міцелярному розчині у порівнянні з впливом 0,01 М відповідної солі може бути пояснено на основі іонного обміну, який при цьому спостерігається й у випадку реакції за участю FF^{2-} у ЦТАБ.

Збільшення константи швидкості у міцелярному діапазоні концентрацій систем «ЦТАБ – KBnz та NaSal», «ДМДАПС – NaBr, NaSal, KBnz та NaN_3 » може бути пов'язано з надмірною адсорбцією аніонів солі (надеквівалентним обміном) на

поверхні міцели в області локалізації позитивного заряду, що приводить до зменшення поверхневого потенціалу міцели [22]. Внаслідок цього зменшується зв'язування за рахунок електростатичних взаємодій аніонів барвника міцелами ДМДАПС та ЦТАБ, що в результаті забезпечує зростання константи швидкості реакції знебарвлення у порівнянні з безсольовою системою ПАР. Зміну концентрації міцелярно-зв'язаного аніона барвника також можна розглядати як іонний обмін між аніоном барвника та солі, проте, у нееквівалентному співвідношенні. У випадку цвітеріонної ПАР цей ефект проявляється більш виражено, оскільки значення поверхневого потенціалу ДМДАПС нижче, ніж для катіонної ПАР, і його зниження більш суттєво відображається на ступені зв'язування HFF^{2-} та FF^{2-} .

Подібний ефект, описаний в роботі [211], де вказується, що додавання електроліту (0,2 М NaCl, 0,01 М KBnz) може приводити до такої зміни властивостей цвітеріонної ПАР, що її вплив на константи дисоціації індикаторів стає подібним ефектам аніонної ПАР. Це пояснено тим, що внаслідок надмірної адсорбції іонів Br^- поверхня міцел цвітеріонної ПАР набуває надлишкового негативного заряду, що робить її, у деякій мірі, подібній до поверхні міцел аніонної ПАР.

Раніше наведені дані у п'ятому розділі про те, що в міцелярних розчинах ЦТАБ і ДМДАПС спостерігається таутомерний перехід забарвленої форми FF^{2-} у безбарвний лактон, що супроводжується зниженням початкової інтенсивності забарвлення розчину, а також батохромний зсув спектра поглинання діаніонів HFF^{2-} та FF^{2-} . Слід зазначити, що в міцелярних розчинах цих ПАР для FF^{2-} у присутності 0,40 М NaN_3 , NaSal та NaBr, для HFF^{2-} – KBnz та NaSal, зміщення максимуму смуги поглинання та ефект зниження вихідного поглинання у випадку FF^{2-} спостерігаються в меншій мірі чи зовсім не спостерігаються (табл. 6.7 та 6.8; додаток Д, рис. Д.1–Д.5), що також вказує на зменшення ступеня зв'язування барвника міцелами. При цьому зсув максимуму поглинання барвника (його зв'язування) спостерігається при більших концентраціях ПАР [22, 202]; оскільки при збільшенні концентрації ПАР число міцел збільшується, що сприяє зв'язуванню барвника.

Тобто, як і інші ароматичні іони, аніони барвників можна вважати великими

органічними протиіонами, що мають високу спорідненість до міцел катіонних та цвітеріонних ПАР [211, 212].

У роботі [1] солі були розділені на три групи за їх здатністю викликати батохромний зсув смуги поглинання бетаїнових барвників у розчині $1 \cdot 10^{-3}$ М ЦТАБ та 0,01 М солі. Відповідно до цієї класифікації саліцилат та бензоат належать до II групи, для якої витіснення барвника з міцелярної псевдофази носить проміжний характер між зв'язаним станом та повним витісненням із міцели. Бромід іони належать до I групи аніонів, які викликають деякі зміни в структурі міцел, проте, не приводять до витіснення барвника. Одержані нами дані знаходяться у відповідності з такою класифікацією.

Таблиця 6.7

**Значення λ_{\max} НФФ²⁻ у розчинах ЦТАБ та ДМДАПС
у присутності 0,40 М KBnz та NaSal**

Система	λ_{\max} , нм		
	без солі	KBnz	NaSal
вода	568	568	572
$c(\text{ЦТАБ}) = 6 \cdot 10^{-5}$ М	568	570	571
$c(\text{ЦТАБ}) = 2 \cdot 10^{-4}$ М	568	571	571
$c(\text{ЦТАБ}) = 8 \cdot 10^{-4}$ М	582	573	571
$c(\text{ЦТАБ}) = 1 \cdot 10^{-2}$ М	582	581	572
$c(\text{ЦТАБ}) = 2 \cdot 10^{-2}$ М	582	581	572
$c(\text{ДМДАПС}) = 8 \cdot 10^{-5}$ М	568	569	571
$c(\text{ДМДАПС}) = 2 \cdot 10^{-4}$ М	568	571	572
$c(\text{ДМДАПС}) = 4 \cdot 10^{-3}$ М	582	576	573
$c(\text{ДМДАПС}) = 1 \cdot 10^{-2}$ М	582	580	572
$c(\text{ДМДАПС}) = 6 \cdot 10^{-2}$ М	582	582	574

Таблиця 6.8

**Значення λ_{\max} ФФ²⁻ у розчині ЦТАБ та ДМДАПС у присутності 0,40 М NaSal,
NaN₃, NaBr та без доданого інертного електроліту**

Система	λ_{\max} , нм			
	без солі	NaSal	NaN ₃	NaBr
вода	553	553	553	553
$c(\text{ЦТАБ}) = 4 \cdot 10^{-3}$ М	560	554	554	554
$c(\text{ЦТАБ}) = 8 \cdot 10^{-3}$ М	560	554	556	555
$c(\text{ДМДАПС}) = 1 \cdot 10^{-2}$ М	560	554	554	554
$c(\text{ДМДАПС}) = 2 \cdot 10^{-2}$ М	560	554	555	554

6.4. Вплив NaBr, NaN₃, NaBnz та NaSal на ζ -потенціал міцел ЦТАБ та ДМДАПС

Досліджено вплив інертних електролітів на значення ζ -потенціалу міцел катіонної та цвітеріонної ПАР. Було визначено значення ζ -потенціалу міцел ЦТАБ та ДМДАПС у присутності 0,01 та 0,40 М NaBr, NaN₃, NaBnz та NaSal методом ДРС. Одержані дані, наведені в табл. 6.9, свідчать, що значення ζ -потенціалу зменшуються при додаванні солі, при цьому при однаковій концентрації у ряду: NaBr < NaN₃ < NaBnz < NaSal, збільшується спостережуваний ефект. У присутності 0,40 М NaBnz та NaSal значення ζ -потенціалу міцел ЦТАБ змінює знак. Одержані дані для натрію саліцилату знаходяться у відповідності з літературними значеннями, одержаними при 0,015 М ЦТАБ [213]. Відомо, що NaSal, наряду зі зменшенням значення ζ -потенціалу міцел ЦТАБ, викликає структурні зміни сферичних міцел у продовгуваті, що відображається у значному збільшенні в'язкості розчину [214, 215]. Іони солі екранують електростатичне відштовхування однаково заряджених головних груп ПАР у міцелах, завдяки чому полярні групи молекул ПАР ближче підходять одна до одної, збільшуючи густину упаковки, що сприяє утворенню

Таблиця 6.9

Значення ζ -потенціалу міцел ЦТАБ та ДМДАПС у присутності у розчині 0,01 та 0,40 М NaBr, NaN₃, NaBnz та NaSal, а також значення β для міцел ЦТАБ у присутності інертних електролітів, розраховані за рівнянням (6.1)

c(солі)	0,01 М ЦТАБ			0,02 М ДМДАПС + 0,018 М NaOH	
	ζ , мВ ¹	$\nu \cdot 10^{-8}$ м ² с ⁻¹ В ⁻¹ 2	β	ζ , мВ ¹	$\nu \cdot 10^{-8}$ м ² с ⁻¹ В ⁻¹ 2
–	44,0 ± 0,4	2,30 ± 0,03	0,80	–(11,6 ± 0,4)	–(1,39 ± 0,05)
0,01 М NaBr	39,8 ± 0,3	2,07 ± 0,01	0,82	–(19,1 ± 0,8)	–(0,99 ± 0,06)
0,01 М NaN ₃	36,9 ± 0,2	1,93 ± 0,01	0,83	–(27,2 ± 0,5)	–(1,41 ± 0,01)
0,01 М NaBnz	32,6 ± 0,5	1,70 ± 0,04	0,85	–(35,1 ± 0,3)	–(1,83 ± 0,02)
0,01 М NaSal	22,7 ± 0,5	1,18 ± 0,04	0,90	–(52,4 ± 0,4)	–(2,73 ± 0,04)
0,40 М NaBr	16,8 ± 0,8	0,86 ± 0,06	0,93	–(23,4 ± 0,4)	–(1,20 ± 0,03)
0,40 М NaN ₃	13,53 ± 0,09	0,69 ± 0,09	0,94	–(30,9 ± 0,6)	–(1,58 ± 0,05)
0,40 М NaBnz	–(8,36 ± 0,01)	–(0,44 ± 0,01)	1,04	–(25,4 ± 0,7)	–(1,18 ± 0,05)
0,40 М NaSal	–(18,9 ± 0,3)	–(0,97 ± 0,02)	1,09	–(37,2 ± 0,9)	–(1,91 ± 0,07)

Примітки:

¹ за рівнянням Генрі, коефіцієнт $f = 1$;

² електрофоретична рухливість.

циліндричних міцел. За літературними даними залежність в'язкості розчину ЦТАБ та NaSal від концентрації натрію саліцилату має максимум при складі розчину, який відповідає ізоелектричній точці міцел.

Для цвітеріонної ПАР такого ефекту (суттєвої зміни в'язкості розчину) при додаванні NaSal не спостерігається, ймовірно, це пов'язано з тим, що значення дзета-потенціалу тут збільшується за абсолютною величиною, на відміну від ЦТАБ.

Зміна дзета потенціалу при додаванні електроліту може бути обумовлена процесами, які відбуваються як у внутрішній обкладинці (поверхневий шар, з боку міцели) подвійного електричного шару, так і у зовнішній (поверхневий шар, з боку води): стисканням подвійного електричного шару; адсорбцією іона солі у внутрішній обкладинці; можливістю специфічної адсорбції протиіонів у зовнішній обкладинці під дією не кулонівських (Ван-дер-Ваальсових) сил у результаті чого подвійний електричний шар приймає більш складну трьохшарову структуру.

У роботі [216] продемонстровано специфіку відносного розташування тозилат іона до ланцюга ПАР у адсорбційному моношарі на границі розділу вода/повітря (див. рис. 6.1). Таке розташування протиіона є незвичним, як правило, іони Br^- або Cl^- розташовуються у водному середовищі поблизу головних груп ПАР [217].

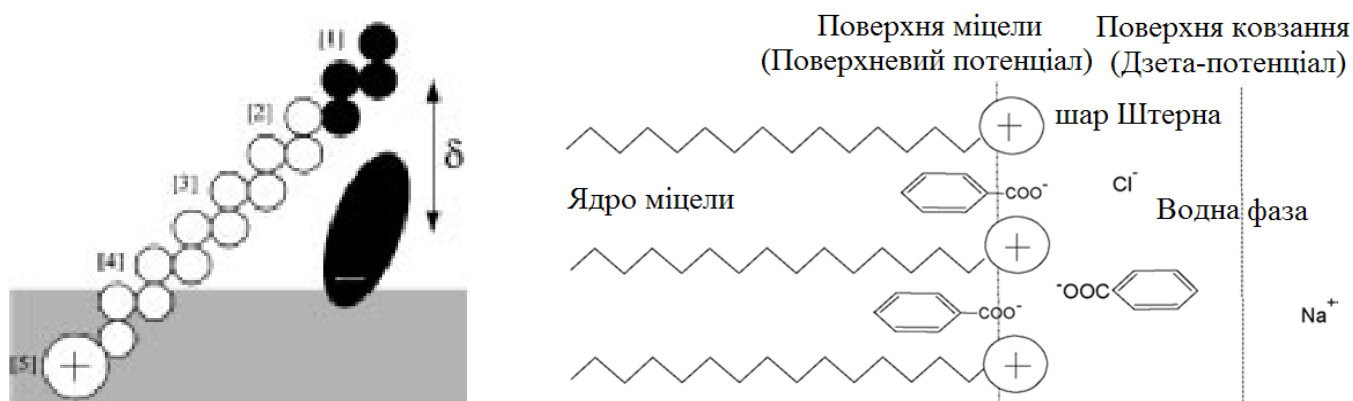


Рис. 6.1. Схема положення тозилат іона в моношарі ПАР на границі розподілу вода/повітря. ПАР умовно розділена на п'ять блоків: чотири блоки містять по чотири атоми Карбону та п'ятий – головна група. Один блок дейтерований (чорний). Тозилат іон (чорний) повністю дейтерований. Рисунок взято з роботи [216].

Рис. 6.2. Схема міцелярної поверхні ЦТАСІ, що показує можливі місця розташування ароматичних протиіонів. Рисунок взято з роботи [215].

На основі визначення значень поверхневого потенціалу катіонних міцел у присутності натрію саліцилату у роботі [218] дійшли до висновку, що у міцелі ароматичні аніони мають два типа/місця розташування: шар Штерна (як і прості іони, як-от галогеніди) за рахунок електростатичних сил, і завдяки гідрофобним взаємодіям бензолне кільце аніона розташовується певною мірою в гідрофобній частині міцели (рис. 6.2).

У роботі [215] було запропоновано розрахунок ступеня нейтралізації міцели, у присутності інертного електроліту у розчині, на основі значень ζ -потенціалу за рівнянням (6.1), приймаючи $\zeta(\text{ЦТА}^+)$ за значення ζ -потенціалу міцели, що складається винятково з катіонів ЦТА^+ .

$$\beta = \frac{\zeta(\text{ЦТА}^+) - \zeta}{\zeta(\text{ЦТА}^+)} \quad (6.1)$$

У відсутності добавки електроліту дзета-потенціал міцел у 0,01 М розчині ЦТАБ становить 44 мВ (див. табл. 6.9), а ступінь зв'язування – 0,8 [30, 92], звідки з рівняння (6.1) отримуємо $\zeta(\text{ЦТА}^+) = 220$ мВ. Одержані значення β , розраховані за рівнянням (6.1), наведено в табл. 6.9 [219-221]. Зауважимо, що коли величини β перевищують 1, потрібно використовувати альтернативне визначення β .

Висновки до розділу 6

1. Присутність аніонів інертного електроліту в розчині приводить до витіснення гідроксид іонів із шару Штерна катіонних та цвітеріонних міцел внаслідок встановлення іонообмінної рівноваги між гідроксид іоном і аніоном доданого інертного електроліту.

2. Аналіз експериментальних даних розділу показав, що інертні електроліти мають різний вплив на міцелярно-зв'язані та незв'язані реакції НФФ^{2-} та ФФ^{2-} з НО^- .

3. Вплив інертного електроліту на кінетичний міцелярний ефект може бути пов'язаний не тільки з витісненням гідроксид іона з міцелярної псевдофази, а й зі зміною ступеня зв'язування барвника. Такий ефект виявився пов'язаним із надмірною адсорбцією аніонів солі на поверхні міцели в області локалізації позитивного заряду ПАР, яка приводить до зменшення значення поверхневого

потенціалу або навіть до перезарядження міцели, що було встановлено на основі значень дзета-потенціалу, визначених методом динамічного розсіювання світла. Однак здебільшого досліджені протиіони мають незначний вплив на розподіл барвника між міцелярною й об'ємною фазами.

4. Зменшення ступеня зв'язування аніонів барвника міцелами ЦТАБ та ДМДАПС відображається й на спектральних даних: зміщення λ_{\max} та таутомерний перехід забарвленої форми ФФ^{2-} у безбарвний лактон спостерігаються в меншій мірі чи зовсім не спостерігаються.

5. Одержані закономірності для констант швидкості реакції ФФ^{2-} та НФФ^{2-} з гідроксид іоном у міцелярних розчинах ПАР різного типу в присутності інертних солей можуть бути пояснені з урахуванням наступних факторів: 1) розподіл барвника між водною фазою і міцелярною псевдофазою; 2) зміна концентрації іонів НО^- у шарі Штерна міцел за рахунок іонообмінної рівноваги між іоном НО^- і аніоном солі; 3) первинний сольовий ефект, що впливає на швидкість реакції за участю іонів барвника, що знаходяться у водній фазі; 4) зменшення концентрації міцелярно-зв'язаних ФФ^{2-} та НФФ^{2-} у присутності великого надлишку доданого інертного електроліту.

6. Зменшення ступеня зв'язування аніона барвника катіонними та цвітеріонними міцелами при додаванні інертних електролітів (а саме їх аніонів), говорить про те, що електростатичні сили відіграють значну роль у зв'язуванні ФФ^{2-} та НФФ^{2-} міцелами.

Основні положення цього розділу викладено в публікаціях автора [22, 202, 219-221].

РОЗДІЛ 7

КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ КІНЕТИЧНИХ МІЦЕЛЯРНИХ ЕФЕКТІВ

Аналіз залежності спостережуваної константи швидкості реакції від концентрації ПАР у розчині, як було зазначено в першому розділі, може бути проведений на основі різних моделей. У даній роботі аналіз проведено на основі найбільш вживаних у літературі моделей: Пішкевича, Березіна та псевдофазної іонообмінної Бантона та Ромстеда [64, 67, 74, 84, 222]. Для кількісного аналізу впливу інертних електролітів на константу швидкості у присутності міцел ПАР була застосована модель ПЮ. Для знаходження параметрів рівнянь відповідної моделі було використано нелінійний метод найменших квадратів, реалізований в комп'ютерній програмі SigmaPlot 12.0.

7.1. Кількісний аналіз відповідно до моделі Пішкевича

Значення констант швидкості реакції другого порядку, що перебігає в каталітичній міцелі, і параметри рівняння (1.16) для реакцій між барвником та гідроксид іоном, одержані обробкою залежності констант швидкості реакції другого порядку від концентрації ПАР у розчині згідно з моделлю Пішкевича, представлено в табл. 7.1.

Значення констант швидкості реакції псевдопершого порядку, що перебігає в каталітичній міцелі, та параметри рівняння (1.16) для реакцій між барвником та водою, одержані обробкою залежності констант швидкості реакції псевдопершого порядку від концентрації ПАР у розчині за моделлю Пішкевича, наведено в табл. 7.2 [28]. Серед результатів, наведених у табл. 7.1 та 7.2, звертають на себе увагу досить високі значення коефіцієнтів кореляції (за винятком взаємодії BZ^+ з H_2O у $NaDC$), а також задовільна відповідність точок, розрахованих за рівнянням (1.16), і експериментальних точок, представлених на рис. 5.14-5.20. Це свідчить, що формально рівняння (1.16) добре описує експериментальні дані. У випадку взаємодії $M\Phi^+$ з HO^- у розчині, що містить ЦТАБ, спостережуваний максимум не описується рівнянням (1.16). Це, мабуть, пов'язано з тим, що модель Пішкевича не враховує

розподілу гідроксид іона між водною фазою та міцелярною псевдофазою ЦТАБ [137, 186].

Наведені в табл. 7.1 та 7.2 значення K_D свідчать про стійкість каталітичних міцел. Проте стандартні відхилення величин K_D здебільшого перевищують значення, що свідчить про статистичну незначущість впливу даного параметра на константу швидкості реакції.

Для катіонних барвників розраховані значення k_m більші, ніж відповідні величини k_w , за винятком взаємодії $M\Phi^+$ з HO^- у $NaДС$, де $k_m < k_w$. Ефект прискорення реакції взаємодії з водою під дією каталітичних міцел зростає в ряду Бридж-35 < ЦТАБ < ДМДАПС < $NaДС$, реакції взаємодії з гідроксид іоном – $NaДС < ДМДАПС < Бридж-35 < ЦТАБ$.

Таблиця 7.1

Значення констант швидкості реакції другого порядку, що перебігає в каталітичній міцелі, і параметри рівняння (1.16) моделі Пішкевича для реакцій між барвником та гідроксид іоном¹

ПАР	R^2	$k_m, M^{-1}c^{-1}$	K_D	n
взаємодія $M\Phi^+$ з HO^- , $k_w = 0,21 M^{-1}c^{-1}$, $pH = 11,70$, $t = 25\text{ }^\circ C$, $I = 4,3 \cdot 10^{-3} M$				
Бридж-35	0,995	$0,30 \pm 0,01$	$(3,9 \pm 2,9) \cdot 10^{-5}$	$1,5 \pm 0,1$
ДМДАПС	0,991	$0,28 \pm 0,01$	$(1,2 \pm 1,1) \cdot 10^{-7}$	$3,1 \pm 0,2$
ЦТАБ	0,972	$3,39 \pm 0,05$	$(1,1 \pm 1,4) \cdot 10^{-7}$	$2,5 \pm 0,2$
$NaДС$	0,983	$0,003 \pm 0,003$	$(4,4 \pm 3,4) \cdot 10^{-9}$	$2,01 \pm 0,03$
взаємодія $H\Phi\Phi^{2-}$ з HO^- , $k_w = 0,026 M^{-1}c^{-1}$, $pH = 11,70$, $t = 35\text{ }^\circ C$, $I = 1,8 \cdot 10^{-2} M$				
Бридж-35	не впливає			
ДМДАПС	0,981	$(1,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	$(1 \pm 5) \cdot 10^{-10}$	$4,01 \pm 0,03$
ЦТАБ	0,998	$(3,49 \pm 0,04) \cdot 10^{-3}$	$(3 \pm 2) \cdot 10^{-10}$	$2,11 \pm 0,01$
$NaДС$	не впливає			
взаємодія $\Phi\Phi^{2-}$ з HO^- , $k_w = 0,023 M^{-1}c^{-1}$, $pH = 12,31$, $t = 35\text{ }^\circ C$, $I = 4,1 \cdot 10^{-2} M$				
Бридж-35	0,967	$(1,58 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$	$(3 \pm 4) \cdot 10^{-4}$	$0,9 \pm 0,1$
ДМДАПС	0,985	$(1,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	$(1 \pm 77) \cdot 10^{-11}$	$4,7 \pm 0,05$
ЦТАБ	0,987	$(1,49 \pm 0,01) \cdot 10^{-2}$	$(5 \pm 7) \cdot 10^{-7}$	$1,8 \pm 0,2$
$NaДС$	0,959	$(1,84 \pm 0,01) \cdot 10^{-2}$	$(3 \pm 5) \cdot 10^{-6}$	$1,2 \pm 0,2$

¹ наведені стандартні похибки параметрів.

Для реакції за участю аніонних барвників розраховані значення k_m менші, ніж відповідні величини k_w . Ефект уповільнення реакції взаємодії з водою зростає в ряду $\text{НаДС} \approx \text{Бридж-35} < \text{ДМДАПС} \approx \text{ЦТАБ}$.

Зміна значення константи швидкості може бути пояснена впливом низької полярності міцелярної псевдофази за винятком деяких систем.

Значення параметра n лежать у межах від 1 до 5, тобто $n > 1$, що відбиває позитивну кооперативність. Ці величини набагато менші, ніж кількість молекул

Таблиця 7.2

Значення констант швидкості реакції псевдопершого порядку, що перебігає в каталітичній міцелі, і параметри рівняння (1.16) моделі Пішкевича для реакцій між барвником та водою¹

ПАР	R^2	k'_m, c^{-1}	K_D	n
взаємодія BZ^+ з H_2O , $k'_w = 3,45 \cdot 10^{-4} \text{c}^{-1}$, $\text{pH} = 3$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$				
Бридж-35	0,999	$(4,03 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$	$(0,9 \pm 1,4) \cdot 10^{-6}$	$1,49 \pm 0,02$
ЦТАБ	0,998	$(4,38 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$	$(1 \pm 2) \cdot 10^{-8}$	$2,5 \pm 0,1$
ДМДАПС	0,997	$(5,80 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$	$(2 \pm 3) \cdot 10^{-6}$	$2,6 \pm 0,3$
НаДС	0,908	$(7,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	$(2 \pm 9) \cdot 10^{-9}$	$2,8 \pm 0,2$
взаємодія M3^+ з H_2O , $k'_w = 2,45 \cdot 10^{-4} \text{c}^{-1}$, $\text{pH} = 3$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$				
Бридж-35	0,969	$(3,22 \pm 0,04) \cdot 10^{-4}$	$(5 \pm 9) \cdot 10^{-5}$	$1,3 \pm 0,2$
ЦТАБ	0,996	$(3,84 \pm 0,04) \cdot 10^{-4}$	$(2 \pm 1) \cdot 10^{-4}$	$1,2 \pm 0,2$
ДМДАПС	0,998	$(4,52 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$	$(1 \pm 2) \cdot 10^{-5}$	$2,1 \pm 0,3$
НаДС	0,965	$(5,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	$(2 \pm 5) \cdot 10^{-5}$	$1,5 \pm 0,4$
взаємодія HFM^{2-} з H_2O , $k'_w = 3,29 \cdot 10^{-4} \text{c}^{-1}$, $\text{pH} = 2,3$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$				
Бридж-35	0,999	$(1,03 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$	$(2 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	$1,65 \pm 0,07$
ДМДАПС	0,997	$(2,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	$(1 \pm 34) \cdot 10^{-11}$	$4,14 \pm 0,02$
ЦТАБ	0,999	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(1 \pm 13) \cdot 10^{-12}$	$2,31 \pm 0,01$
НаДС		не впливає		
взаємодія HFF^- з H_2O , $k'_w = 1,65 \cdot 10^{-3} \text{c}^{-1}$, $\text{pH} = 1,3$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$				
Бридж-35	0,997	$(6,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	$(3 \pm 4) \cdot 10^{-5}$	$1,5 \pm 0,1$
ДМДАПС	0,996	$(3 \pm 3) \cdot 10^{-5}$	$(1 \pm 5) \cdot 10^{-10}$	$4,16 \pm 0,03$
ЦТАБ	0,995	$(1 \pm 2) \cdot 10^{-5}$	$(1 \pm 4) \cdot 10^{-10}$	$2,57 \pm 0,01$
НаДС	0,999	$(9,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	$(1,8 \pm 0,8) \cdot 10^{-3}$	$1,8 \pm 0,1$

¹ наведені стандартні похибки параметрів.

ПАР, яка міститься в одній міцелі (80–100), як і було прогнозовано на основі рівняння (1.16) (див. пункт 1.4.1). У рамках використаної моделі значення n розглядаються як кількість мономерів ПАР, що утворюють каталітичну міцелу. При низькій концентрації ПАР ($\sim 10^{-5}$) це число повинно відповідати одному агрегату. Однак у випадку систем «ФФ–ЦТАБ», «НФФ–ЦТАБ» та «МФ–НаДС» присутність агрегатів ПАР–барвник з істотним розміром при такій концентрації ПАР, виявлених методом ДРС (див. підрозділ 5.5), свідчить, що така інтерпретація не може застосовуватися для цих систем [137, 186].

Одержане нецілочисельне значення параметра n є звичайним результатом при використанні рівняння (1.16). Літературні значення n для катіонних барвників аналогічної структури дорівнюють для міцел ЦТАБ: 1,07 [75], 3,5 [74], 3,98 [64], 4,03 [72], 4,45 [73] та для міцел НаДС 0,8 [72], 1,3 [75], 1,46 [73] і 1,68–1,78 [66]. Цей факт був відзначений і розглянутий нами також у роботі [50]. У роботах Пішкевича [69–71], нецілочисельні значення пояснені існуванням множинних рівноваг при формуванні каталітичної міцели. Проте це викликає сумніви щодо обґрунтованості застосування формалізму, використаного при виведенні рівняння (1.16).

7.2. Кількісний аналіз за моделлю Березіна

Залежність константи швидкості від концентрації ПАР у моделі Березіна описується рівнянням (1.37) [83]. Виходячи зі ступеня зв'язування реагентів міцелами, розглянутого у підрозділі 3.1, можна допустити, що у випадку неіонної та цвітеріонної ПАР – Бридж-35 та ДМДАПС – для реакцій за участю MF^+ , FF^{2-} , HFF^{2-} з HO^- та HFM^{2-} , HFF^- , MЗ^+ , БЗ^+ з H_2O коефіцієнт розподілу барвника набагато більший за одиницю, а коефіцієнт розподілу нуклеофілу близький до одиниці. Отже, для опису залежності спостережуваної константи швидкості від концентрації ПАР цих систем слід використовувати спрощене рівняння (1.41). За винятком системи «Бридж-35 – HFF^{2-} », де $P_{Dye} \ll 1$ й, як наслідок, спостережувана константа швидкості не залежить від концентрації ПАР.

Для міцел катіонної ПАР – ЦТАБ коефіцієнт розподілу барвника та гідроксид іона повинен бути набагато більший за одиницю, $P_{Dye} \gg 1$ та $P_{\text{HO}^-} \gg 1$, коефіцієнт

розподілу води близький до одиниці $P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$, отже, для взаємодії MФ^+ , ФФ^{2-} , НФФ^{2-} з НО^- слід використовувати рівняння (1.43), а для взаємодії НФМ^{2-} , НФФ^- , МЗ^+ , БЗ^+ з H_2O – рівняння (1.41).

Для міцел аніонної ПАР – NaДС коефіцієнти розподілу аніонних барвників (НФФ^{2-} та НФМ^{2-}) та іона НО^- повинні бути набагато менші за одиницю, $P_{\text{Dye}} \ll 1$ та $P_{\text{НО}^-} \ll 1$, коефіцієнт розподілу катіонних барвників набагато більший за одиницю, $P_{\text{Dye}} \gg 1$, а коефіцієнт розподілу води близький до одиниці, $P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$, таким чином для реакцій за участю МФ^+ з НО^- , і НФФ^- , МЗ^+ , БЗ^+ з H_2O необхідно використовувати рівняння (1.41), ФФ^{2-} з НО^- – рівняння (1.40). Для реакцій НФМ^{2-} з H_2O та НФФ^{2-} з НО^- , які не перебігають у міцелярній псевдофазі аніонної ПАР, вплив ПАР відсутній.

При застосуванні рівняння моделі Березіна хоча б одне зі значень коефіцієнта розподілу реагентів повинно бути відомим. Значення $P_{\text{НО}^-}$ можна оцінити за рівнянням (1.44) [82-84]. При цьому у рівнянні (1.44) коефіцієнт переносу гідроксид іона з водної фази до міцелярної псевдофази приймається рівним одиниці з урахуванням достатньої гідратації міцелярного поверхневого шару. Така практика є досить вживаною [84], проте, не зовсім справедлива у загальному випадку. Деталі, що стосуються оцінки $\gamma_{\text{НО}^-}$, описано у [223].

Для розрахунку значень $P_{\text{НО}^-}$ за рівнянням (1.44) необхідні значення поверхневих потенціалів міцел ПАР. Ці значення можуть бути визначені різними експериментальними способами зазвичай за допомогою констант дисоціації кислот або основ. Значення Ψ залежать від іонної сили розчину та характеру зондів, використовуваних при його визначенні. Для розрахунків були використані літературні значення поверхневого потенціалу, а саме для міцел ЦТАБ: +124 мВ [84], +118 мВ [224] та +59 мВ [225]; для NaДС : -76 мВ [224] та -58 мВ [225]; для міцел ДМДАПС Ψ прийнято як значення, одержане для диметилцетиламонійпропансульфонату, що дорівнює 37 мВ [224].

У розрахунках були використані молярні об'єми ПАР: Бридж-35 – $1,064 \text{ M}^{-1}$ [32], ДМДАПС – $0,314 \text{ M}^{-1}$ [33], ЦТАБ – $0,364 \text{ M}^{-1}$ [34], NaДС – $0,246 \text{ M}^{-1}$ [32].

Розраховані значення $P_{\text{НО}^-}$ наведено у табл. 7.3 та 7.4. Ці значення узгоджуються з попередніми припущеннями і дозволяють використовувати рівняння (1.41)–(1.43) для відповідних систем.

Для розрахунку значень концентрації міцелізованої ПАР, яка дорівнює концентрації ПАР, зменшеної на значення ККМ, була проведена спроба використання значення ККМ, що відповідає чистій воді. Проте такий розрахунок показав невідповідність між теорією та експериментом для систем, у яких зміна константи швидкості починалася в передміцелярному діапазоні концентрацій; одержані значення R^2 менші за 0,8. Тому, для цих систем, у ролі значення ККМ для розрахунку концентрації міцелізованої ПАР було використано значення «кінетичної ККМ», тобто концентрацію ПАР при якій починають відбуватися зміни константи швидкості. Для систем, у яких зміна константи швидкості відбувається відразу, за значення концентрації міцелізованої ПАР приймалася концентрація мономерів ПАР. Слід зазначити, що така практика є досить вживаною [226, 227], її справедливість у деякій мірі підтверджена на основі даних ДРС (див. підрозділ 5.5), де встановлено, що у присутності барвника у розчині міцелоутворення відбувається раніше, ніж у чистій воді.

Параметри, що використовуються для обробки експериментальних даних за рівняннями моделі Березіна, і одержані параметри моделі наведено в табл. 7.3.

Застосування рівняння (1.41) до систем, що містять Бридж-35, ДМДАПС для реакцій за участю НО^- і H_2O ; ЦТАБ та NaДС для реакцій за участю H_2O показує задовільну відповідність експериментальних точок та точок, розрахованих за рівнянням (1.41), за винятком реакції БЗ з водою у розчині NaДС . Ймовірно, така невідповідність експериментальної та теоретичної залежності обумовлена можливістю збільшення кислотності у шарі Штерна міцел аніонної ПАР за рахунок електростатичного притягання H^+ іонів, що в свою чергу додатково прискорює взаємодію барвника з водою, оскільки константа швидкості цієї реакції збільшується зі зменшенням рН середовища (рівняння (3.4)).

У випадку NaДС для реакції МФ^+ з НО^- застосування рівняння (1.41) привело до значення константи швидкості в міцелярній псевдофазі, що дорівнює $2 \cdot 10^{-18} \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$,

Значення констант швидкості реакції другого порядку, що перебігає в міцелі, параметри рівняння (1.37) моделі Березіна та значення P_{HO^-} , розраховані за рівнянням (1.44), для реакцій між барвником та гідроксид іоном ¹

ПАР	Ψ, mV	P_{HO^-}	$K_{\text{HO}^-}, \text{M}^{-1}$	R^2	$k_m \cdot 10^3, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$P_{\text{dye}} \cdot 10^{-3}$	$K_{\text{dye}} \cdot 10^{-3}, \text{M}^{-1}$
взаємодія MФ^+ з HO^- , $k_w = 0,21 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $\text{pH} = 11,70$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$							
Бридж-35	–	–	–	0,983	320 ± 10	$0,87 \pm 0,08$	$0,93^2$
ДМДАПС	+ 37	4,2	1,2	0,982	280 ± 10	$1,12 \pm 0,07$	$0,37^2$
ЦТАБ	+ 59	9,9	3,2	0,946	440 ± 10	$1,9^2$	$0,7 \pm 0,1$
	+118	98,8	35,6	0,988	62 ± 2	$1,0^2$	$0,35 \pm 0,02$
	+124	124,8	45,1	0,990	55 ± 1	$0,8^2$	$0,30 \pm 0,02$
НаДС ³	– 124	0,0081	–	0,957	$2 \cdot 10^{-15} \pm 6$	49 ± 7	$12,0^2$
	–76	0,052	–				
НаДС ⁴	– 58	0,1	–	0,956	0	62 ± 7	$15,3^2$
	–76	0,052	–				
взаємодія НФФ^{2-} з HO^- , $k_w = 0,026 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $\text{pH} = 11,70$, $t = 35 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ M}$							
Бридж-35	не впливає						
ДМДАПС	+ 37	4,0	1,1	0,997	$1,48 \pm 0,05$	$13,3 \pm 0,7$	$4,2^2$
ЦТАБ	+ 59	9,2	3,0	0,960	$0,39 \pm 0,03$	116^2	$42,10 \pm 0,06$
	+118	85	30,5	0,946	$0,044 \pm 0,004$	124^2	$45,30 \pm 0,07$
	+124	109	39,5	0,941	$0,035 \pm 0,003$	126^2	$46,00 \pm 0,08$
НаДС	не впливає						
взаємодія ФФ^{2-} з HO^- , $k_w = 0,023 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $\text{pH} = 12,31$, $t = 35 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 4,1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$;							
Бридж-35	–	–	–	0,944	16 ± 1	$8,4 \pm 0,1$	$8,9^2$
ДМДАПС	+ 37	4,0	1,1	0,986	$1,1 \pm 0,3$	$4,7 \pm 0,6$	$1,5^2$
ЦТАБ	+ 59	9,2	3,0	0,965	$1,87 \pm 0,02$	30^2	11 ± 2
	+118	85	30,5	0,574	$0,22 \pm 0,01$	82^2	30 ± 41
	+124	109	39,5	0,332	$0,18 \pm 0,01$	118^2	43 ± 92
НаДС ³	– 58	0,1	–	0,956	18 ± 1	140 ± 2	34^2
	–76	0,05	–				

Примітки:

¹ наведені стандартні похибки параметрів;

² розраховано за рівнянням (1.39);

³ розраховано за рівнянням (1.37);

⁴ розраховано за рівнянням (1.42).

яке характеризується високим значенням стандартного відхилення. Тому, ця залежність була оброблена за рівнянням (1.42), яке застосовується для систем із $k_m \approx 0$. У випадку NaДС для реакції ФФ^{2-} з НО^- рівняння (1.40) виявилось не спроможним описати одержану залежність, тому було застосовано рівняння (1.37). Для розчинів ЦТАБ для взаємодії ФФ^{2-} та НФФ^{2-} з НО^- використання значень $\Psi = +118$ мВ та $+124$ мВ дає значення R^2 нижче, ніж 0,95, а теоретичні точки у міцелярному діапазоні концентрацій ПАР розташовані нижче експериментальних. Використання значення потенціалу поверхні, що дорівнює $+59$ мВ, дає задовільну відповідність між експериментальними точками та розрахованими за моделлю Березіна [137, 186].

Таблиця 7.4

Значення констант швидкості реакції другого порядку, що перебігає в міцелі, і параметри рівняння (1.37) моделі Березіна для реакцій барвників з водою ¹

ПАР	R^2	$k_m, \text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$	P_{dye}
взаємодія МЗ^+ з H_2O , $k_w = 4,44 \cdot 10^{-6} \text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$, $\text{pH} = 3$, $t = 25$ °C, $I = 1 \cdot 10^{-3} \text{M}$			
Бридж-35	0,965	$(5,88 \pm 0,04) \cdot 10^{-6}$	$(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^3$
ДМДАПС	0,985	$(8,52 \pm 0,08) \cdot 10^{-6}$	$(7,2 \pm 0,6) \cdot 10^2$
ЦТАБ	0,987	$(7,02 \pm 0,04) \cdot 10^{-6}$	$(2,6 \pm 0,2) \cdot 10^3$
NaДС ^B	0,958	$(9,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$(4,1 \pm 0,9) \cdot 10^3$
взаємодія БЗ^+ з H_2O , $k_w = 6,21 \cdot 10^{-6} \text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$, $\text{pH} = 3$, $t = 25$ °C, $I = 1 \cdot 10^{-3} \text{M}$			
Бридж-35	0,981	$(7,32 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$	$(1,03 \pm 0,09) \cdot 10^4$
ДМДАПС	0,979	$(1,09 \pm 0,08) \cdot 10^{-5}$	$(7,6 \pm 0,7) \cdot 10^2$
ЦТАБ	0,950	$(8,04 \pm 0,05) \cdot 10^{-6}$	$(3,8 \pm 0,6) \cdot 10^3$
NaДС	0,780	$(1,01 \pm 0,01) \cdot 10^{-5}$	$(7,8 \pm 3,6) \cdot 10^3$
взаємодія НФФ^- з H_2O , $k_w = 2,96 \cdot 10^{-5} \text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$, $\text{pH} = 1,3$, $t = 25$ °C, $I = 5 \cdot 10^{-2} \text{M}$			
Бридж-35	0,985	$(7,3 \pm 1,1) \cdot 10^{-6}$	$(4,8 \pm 0,6) \cdot 10^2$
ДМДАПС	0,959	$(4,8 \pm 0,9) \cdot 10^{-7}$	$(7,1 \pm 0,6) \cdot 10^3$
ЦТАБ	0,941	$(4,8 \pm 0,9) \cdot 10^{-8}$	$(4,7 \pm 0,9) \cdot 10^4$
NaДС	0,997	$(1,25 \pm 0,09) \cdot 10^{-5}$	$(8,8 \pm 0,82) \cdot 10^1$
взаємодія НФМ^{2-} з H_2O , $k_w = 5,92 \cdot 10^{-6} \text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$, $\text{pH} = 2,3$, $t = 25$ °C, $I = 5 \cdot 10^{-3} \text{M}$			
Бридж-35	0,993	$(6,0 \pm 1,8) \cdot 10^{-7}$	$(4,2 \pm 0,4) \cdot 10^2$
ДМДАПС	0,956	$(1,3 \pm 0,9) \cdot 10^{-7}$	$(5,4 \pm 0,8) \cdot 10^3$
ЦТАБ	0,993	$(2,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$	$(1,0 \pm 0,3) \cdot 10^6$
NaДС		не впливає	

¹ наведені стандартні похибки параметрів.

Для реакції між $M\Phi^+$ та HO^- у розчині ЦТАБ розрахунки, проведені за допомогою трьох значень P_{HO^-} , одержаних із використанням різних значень поверхневого потенціалу, характеризуються високими значеннями R^2 у кожному випадку. Однак максимум на експериментальній залежності (рис. 5.14 в) не описується при використанні значення потенціалу, що дорівнює +59 мВ. Ця проблема при застосуванні моделі не є новою, її вже розглядав раніше Березін [4]. Це було пояснено тим, що константа зв'язування гідроксид іона, розрахована з використанням значення поверхневого потенціалу, не є сталою, оскільки Ψ залежить від концентрації протиіонів. Останнє, знаходить емпіричне підтвердження у роботі [228]: при визначенні заряду міцел додецилтриметиламонію броміду, використовуючи метод ДРС встановлено, що додавання натрію броміду дещо впливає на ступінь зв'язування бромід іонів (також див. підрозділ 6.4). Отже, рівняння (1.43), ймовірно, буде задовільно описувати експериментальну залежність для реакції з гідроксид іоном у системі ЦТАБ, якщо при розрахунку значення коефіцієнта розподілу за рівнянням (1.44) врахувати значення γ_{HO^-} та зміну значення потенціалу міцел, що відбувається при зміні концентрації ЦТАБ [4].

Одержані значення k_m для реакцій $M\Phi^+$ з HO^- та MZ^+ , BZ^+ з H_2O вищі, а для $\Phi\Phi^{2-}$, $H\Phi\Phi^{2-}$ з HO^- , і HFM^{2-} , $H\Phi\Phi^-$ з H_2O нижчі, ніж значення константи швидкості в системі без ПАР, за винятком реакції між $M\Phi^+$ з HO^- у $NaДС$ та ЦТАБ. Одержані значення k_m узгоджуються з концепцією кінетичного ефекту середовища та можуть бути пояснені низьким значенням відносної діелектричної проникності міцелярного середовища. Значення константи швидкості у міцелах $NaДС$ для реакції між $M\Phi^+$ з HO^- , $k_m \approx 0$, може бути пояснено відштовхуванням іонів HO^- від негативно-зарядженої поверхні міцели, $P_{HO^-} \ll 1$.

Для реакції між $M\Phi^+$ з HO^- у ЦТАБ значення k_m , розраховані з використанням різних значень поверхневого потенціалу, дають результати, які відрізняються поміж собою інтерпретацією впливу середовища міцел. Використання значень $\Psi = +118$ мВ та +124 мВ дає значення k_m нижчі, ніж у воді, що не може бути пояснено на основі впливу полярності мікрооточення реагентів. Використання значення

поверхневого потенціалу +59 мВ приводить до $k_m > k_w$, що відповідає ідеї впливу середовища з нижчою полярністю на константу швидкості [137, 186, 229].

Одержані значення коефіцієнта розподілу барвника знаходяться у відповідності з теоретичними уявленнями про їх ступінь зв'язування міцелами різного типу заряду. По-перше, використовуючи одержані значення коефіцієнта розподілу барвника між водною фазою та міцелами Бридж-35, тобто за відсутності електростатичних взаємодій між барвником та міцелами, барвники можна розмістити в наступний ряд: $P_{BZ^+} > P_{\Phi\Phi^{2-}} > P_{M3^+} > P_{M\Phi^+} > P_{H\Phi\Phi^-} > P_{HFM^{2-}} > (H\Phi\Phi^{2-}$, не зв'язується міцелами), який збігається з рядом барвників, розташованих у порядку збільшення їх гідрофільності (див. підрозділ 3.3): $BZ^+ > \Phi\Phi^{2-} > M3^+ > M\Phi^+ > H\Phi\Phi^- > HFM^{2-} \approx H\Phi\Phi^{2-}$. По-друге, значення коефіцієнтів розподілу катіонних барвників, у цілому, зростає в ряду ДМДАПС \approx Бридж-35 < ЦТАБ < НаДС, для аніонних – НаДС < Бридж-35 < ДМДАПС < ЦТАБ, що узгоджується з уявленнями про вплив електростатичних взаємодій на ступінь зв'язування барвника міцелами.

7.3. Кількісний аналіз за псевдофазною іонообмінною моделлю

Серед досліджуваних реакцій в рамках моделі ПІО можна розглядати взаємодію барвника з гідроксид іоном у розчинах катіонних ПАР. Для таких реакцій рівняння (1.49) залежності спостережуваної константи швидкості псевдопершого порядку від концентрації ПАР записується в термінах локальної концентрації міцелярно-зв'язаного іона HO^- , $[HO^-]_m = [HO^-] / (V[D_n])$, яка залежить від концентрації іншого протиіона за рівнянням (1.64).

Першим кроком аналізу залежності спостережуваної константи швидкості реакції за участю гідроксид іона від концентрації ЦТАБ у рамках моделі ПІО є дослідження впливу ЦТАОН як поверхнево-активної речовини з реакційно-здатними протиіонами. Для такого типу ПАР величина $m_{HO^-} = [HO^-] / [D_n]$ дорівнює β .

Залежності констант швидкості псевдопершого порядку від реакції між $M\Phi^+$, $H\Phi\Phi^{2-}$, $\Phi\Phi^{2-}$ та гідроксид іоном від концентрації ЦТАОН (без та в присутності NaOH) наведено на рис. 7.1. Відсутність даних для $\Phi\Phi^{2-}$ у системі ЦТАОН без

доданого NaOH обумовлено тим, що реакція практично не перебігає в такій системі. Одержані залежності (рис. 7.1) показують, що збільшення концентрації ЦТАОН приводить до збільшення константи швидкості реакції псевдопершого порядку з виходом на плато у міцелярному діапазоні концентрації. Слід також відмітити, що спостережуване прискорення більш виражене для катіонного барвника, ніж для аніонних. Відношення k_{pl}/k_w у системах із доданим NaOH дорівнює 53, 10 та 2 для $M\Phi^+$, $H\Phi\Phi^{2-}$ та $\Phi\Phi^{2-}$, відповідно. При цьому на відміну від перебігу реакції за участю $M\Phi^+$ у розчині ЦТАБ (рис. 5.14в), максимум не спостерігається на залежності константи швидкості псевдопершого порядку від концентрації ПАР [137, 186, 229].

Залежності на рис. 7.1 демонструють різні значення концентрації ЦТАОН, де спостерігається початок змін констант швидкості, з доданим NaOH та без нього. Це може бути викликано зміною ККМ, пов'язаною зі зміною концентрації сильного електроліту (NaOH) у розчині. Значення локальної концентрації міцелярно-зв'язаного іона HO^- для міцел ЦТАОН за моделлю ПЮ стає та оцінюється як $\beta/V = \sim 5,7$ М [102]. З огляду на це постійне значення незрозуміло, чому значення k'_{obs} в області плато відрізняються для систем із доданим NaOH та без нього, а також, чому реакція з $\Phi\Phi^{2-}$ практично не відбувається в системі «ЦТАОН без доданого NaOH».

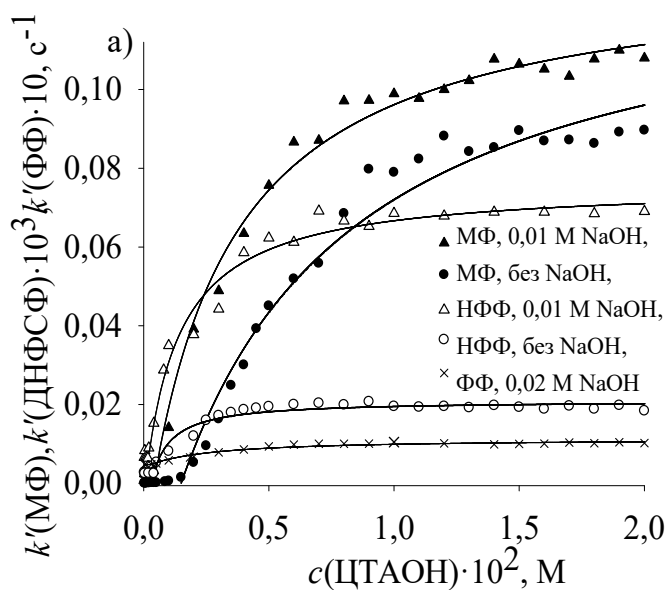


Рис. 7.1 Залежність k'_{obs} реакції між барвником та HO^- від $c(\text{ЦТАОН})$ при 25 °С. Лінії були проведені по точкам, розрахованим за рівнянням (1.49).

Такий результат можна пояснити за рахунок модифікації міцелярної структури або, що більш, ймовірно, за рахунок додаткового зв'язування іонів HO^- у шарі Штерна. Однак таке пояснення виходить за рамки моделі ПЮ. Додаткове зв'язування гідроксид іона може бути обумовлено стисканням дифузної частини подвійного електричного шару навколо міцели ЦТАОН при додаванні NaOH . Таким чином, збільшення локальної концентрації іонів HO^- є можливою причиною збільшення швидкості реакції при додаванні NaOH до міцелярного розчину ЦТАОН з урахуванням розташування барвника в міцелі. Бантон і Савеллі [92] навіть припускають, що гідрофільний іон HO^- може фактично не проникати в поверхневий шар міцел, а взаємодія із субстратом відбувається в дифузному шарі. Також привертає увагу, що при такій високій концентрації лугу реакція не перебігає миттєво, оскільки у водному розчині 6 М NaOH барвники відразу перетворюються у відповідний карбінол, що було підтверджено експериментально.

Для систем «ЦТАОН» та «ЦТАОН + NaOH » рівняння (1.49) містить два невідомі параметри, які були розраховані методом нелінійних найменших квадратів. Для систем, у яких зміна константи швидкості починалася в передміцелярному діапазоні концентрацій в ролі значення ККМ було використано значення «кінетичної ККМ». Одержані параметри рівняння (1.49) наведено у табл. 7.5. Лінії проведені по точкам, розрахованим за рівнянням (1.49), проходять через експериментальні точки та характеризуються високим значенням коефіцієнта кореляції. Високі значення K_{ass} вказують на сильне зв'язування барвників міцелами ЦТАОН.

Наступним кроком використання моделі ПЮ є знаходження значення константи іонного обміну між протиіоном ПАР та реакційно-здатним іоном. Один із методів визначення констант іонного обміну базується на дослідженні залежності швидкості реакції від концентрації інертної солі, що містять такий же аніон, що й у використовуваній катіонній ПАР [109]. У нашому експерименті константи швидкості реакції між MФ^+ та HO^- визначали при сталій концентрації ЦТАОН (0,01 М) та різних концентраціях (0–0,40 М) NaBr (рис. 7.2). Результати показують, що константа швидкості зменшується експоненціально зі збільшенням вмісту NaBr у

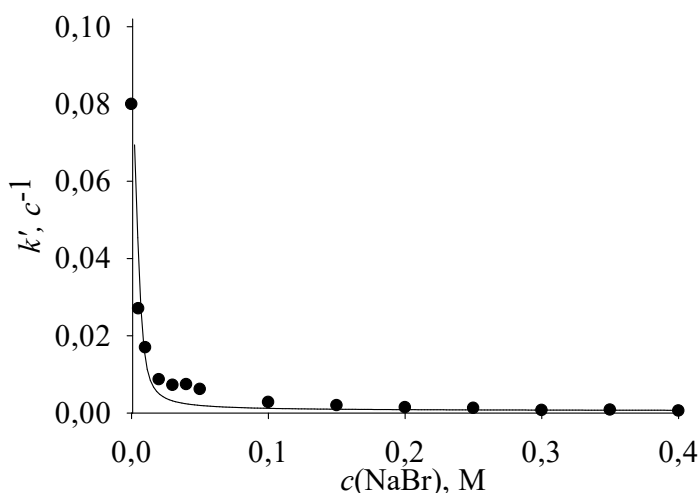


Рис. 7.2 Залежність константи швидкості реакції між MФ^+ та гідроксид іоном від концентрації NaBr при $25\text{ }^\circ\text{C}$, концентрація ЦТАОН дорівнює $0,01\text{ M}$. Лінію проведено по точкам, розрахованим відповідно до рівнянь (1.49) та (1.64).

розчині. Цей факт узгоджується з уявленнями про конкуренцію між іонами НО^- та Br^- у шарі Штерна та більшою спорідненістю Br^- до міцелярної поверхні.

Знайдені в попередніх розрахунках значення K_{ass} для MФ (137 M^{-1} та 284 M^{-1}) були використані для опису експериментальної залежності константи швидкості від концентрації NaBr у $0,01\text{ M}$ розчині ЦТАОН згідно з рівняннями (1.49) та (1.64). Одержані з використанням методу нелінійних найменших квадратів значення k_m та $K_{\text{Br}^-}^{\text{HO}^-}$ наведено в табл. 7.5. Значення константи іонного обміну узгоджується з літературними даними [230, 231].

Залежності констант швидкості реакцій псевдопершого порядку MФ^+ , НФФ^{2-} , ФФ^{2-} з НО^- від концентрації ЦТАБ були описані за рівняннями (1.49) та (1.64), використовуючи значення $K_{\text{Br}^-}^{\text{HO}^-}$, що дорівнює 15. Спроби використати значення K_{ass} , одержані зі залежностей k'_{obs} від концентрації ЦТАОН, дали незадовільні результати. Таким чином, при розрахунку значення K_{ass} та $k_{l,m}$ приймалися як невідомі. Результати розрахунку наведено у табл. 7.5.

Для реакції за участю катіонного барвника рівняння (1.49) задовільно описує експериментальну залежність (рис. 7.3). Проте значення R^2 дуже низькі для реакції за участю НФФ^{2-} та ФФ^{2-} , що показує розбіжність між експериментальною

Параметри рівняння (1.49) моделі ШО для реакцій між барвником та гідроксид іоном для міцел ЦТА⁺ 1

Система	R^2	$k_{l,m}, \text{с}^{-1}$	$K_{ass} \cdot 10^{-3}, \text{M}^{-1}$	$K_{\text{Br}^-}^{\text{HO}^-}$	$k_{2,m}, \text{M}^{-1} \text{с}^{-1} 2$
взаємодія МФ ⁺ з гідроксид іоном, $k_w = 0,21 \text{ M}^{-1} \text{с}^{-1}$, pH = 11,70, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$					
ЦТАОН ($c \neq const$) ³	0,967	$0,17 \pm 0,01$	$0,137 \pm 0,002$	–	0,0238
ЦТАОН ($c \neq const$) + NaOH (0,01 M) ³	0,980	$0,16 \pm 0,01$	$0,28 \pm 0,02$	–	0,0224
ЦТАОН (0,01 M) + NaBr ($c \neq const$) ^{3,4}	0,966	$0,16 \pm 0,01$	–	$15,4 \pm 7,3$	0,0224
ЦТАОН (0,01 M) + NaBr ($c \neq const$) ^{3,5}	0,966	$0,21 \pm 0,01$	–	$15,7 \pm 7,5$	0,0294
ЦТАБ ($c \neq const$) ³	0,970	$0,79 \pm 0,05$	$0,044 \pm 0,004$	–	0,110
взаємодія НФФ ²⁻ з гідроксид іоном, $k_w = 0,013 \text{ M}^{-1} \text{с}^{-1}$, pH = 12,25, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ $k_w = 0,026 \text{ M}^{-1} \text{с}^{-1}$, pH = 11,70, $t = 35 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ M}$					
ЦТАОН ($c \neq const$) ³	0,944	$(2,62 \pm 0,06) \cdot 10^{-5}$	$1,2 \pm 0,2$	–	$3,67 \cdot 10^{-6}$
ЦТАОН ($c \neq const$) + NaOH (0,01 M) ³	0,972	$(9,6 \pm 0,25) \cdot 10^{-5}$	$0,60 \pm 0,08$	–	$1,3 \cdot 10^{-5}$
ЦТАБ ($c \neq const$) ⁶	0,830	–	–	–	–
взаємодія ФФ ²⁻ з гідроксид іоном, $k_w = 0,012 \text{ M}^{-1} \text{с}^{-1}$, pH = 12,30, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ $k_w = 0,023 \text{ M}^{-1} \text{с}^{-1}$, pH = 12,31, $t = 35 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 4,1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$					
ЦТАОН ($c \neq const$) + NaOH (0,02 M) ³	0,961	$(1,42 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$	$0,37 \pm 0,06$	–	$1,99 \cdot 10^{-4}$
ЦТАБ ($c \neq const$) ⁶	0,14	–	–	–	–

Примітки:

¹ наведено стандартні похибки параметрів;

² розраховано за рівнянням (1.66);

³ 25 °C;

⁴ розраховано з використанням $K_{ass} = 284 \text{ M}^{-1}$;

⁵ розраховано з використанням $K_{ass} = 137 \text{ M}^{-1}$;

⁶ 35 °C.

залежністю і теоретично передбаченою рівняннями (1.49) та (1.64). В обох випадках розраховані значення спостережуваних констант швидкості значно нижчі експериментальних точок при $c(\text{ПАР})$ вище ККМ [137, 186, 229].

Значення константи асоціації барвника з міцелами ЦТА⁺, одержані для трьох серій експериментальних даних: для ЦТАБ, ЦТАОН з добавкою NaOH та без неї, відрізняються поміж собою для кожного барвника, що не може бути пояснено в

рамках моделі ПЮ. Подібні результати були одержані іншими авторами для інших субстратів [102].

Наведені в табл. 7.5 значення $k_{1,m}$ мають розмірність с^{-1} , тому не можуть бути порівняні з константою швидкості другого порядку у воді. Вони були перетворені у константи з розмірністю, як у константи швидкості другого порядку $k_{2,m}$ ($\text{M}^{-1}\text{с}^{-1}$), використовуючи рівняння (1.66) [102, 232]. Взагалі, це перетворення констант швидкості не зовсім справедливе, оскільки вживаний коефіцієнт – молярний об'єм міцелізованої ПАР – повинен залежати від розміру протиіона [233]. Розраховані значення констант швидкості другого порядку у міцелярній псевдофазі, за рівнянням (1.66), наведено в табл. 7.5.

Одержані константи швидкості $k_{2,m}$ для ЦТА⁺ міцел відрізняються для різних систем (табл. 7.5) для кожної реакції, що також не може бути пояснено в рамках моделі ПЮ. Це, ймовірно, пов'язано з припущенням про сталість значення β та молярного об'єму міцел. Наприклад, у випадку міцел ЦТАОН значення β може змінюватися залежно від зміни концентрації реакційно-здатних гідроксид іонів у розчині, викликаного додаванням лугу. У випадку реакції в міцелах ЦТАБ збільшення $c(\text{ПАР})$ при сталій концентрації лугу також може змінити значення β [137].

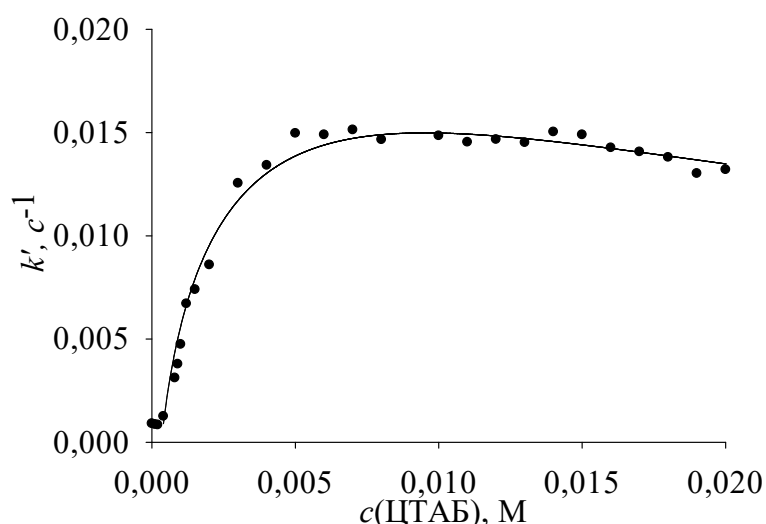


Рис. 7.3 Залежність констант швидкості псевдопершого порядку від концентрації ЦТАБ для реакції між МФ⁺ та гідроксид іоном ($4,3 \cdot 10^{-3}$ М NaOH) при 25 °С. Лінію проведено по точкам, розрахованим за рівняннями (1.49) та (1.64).

Одержані значення $k_{2,m}$ менші, ніж значення константи у системі, що не містить ПАР. Такий результат вказує на те, що відповідно до моделі ПЮ спостережуване прискорення реакції за участю $M\Phi^+$ у ЦТАОН та ЦТАБ; $H\Phi\Phi^{2-}$ та $\Phi\Phi^{2-}$ у ЦТАОН (рис. 7.1 та 7.3) обумовлено концентруванням реагентів у шарі Штерна, але міцелярне середовище знижує швидкість взаємодії барвника з гідроксид іоном:

- «МФ – ЦТАОН – 0,01 NaOH»: $[HO^-]_m / [HO^-]_w = 570, k_{2,m} / k_w = 1/8,8$;
- «МФ – ЦТАОН»: $[HO^-]_m / [HO^-]_w = 5700, k_{2,m} / k_w = 1/9,3$;
- «МФ – ЦТАБ – $4,3 \cdot 10^{-3}$ NaOH»: $[HO^-]_m / [HO^-]_w = 1325, k_{2,m} / k_w = 1/1,9$;
- «ФФ – ЦТАОН – 0,02 NaOH»: $[HO^-]_m / [HO^-]_w = 285, k_{2,m} / k_w = 1/60$;
- «НФФ – ЦТАОН – 0,01 NaOH»: $[HO^-]_m / [HO^-]_w = 570, k_{2,m} / k_w = 1/1000$;
- «НФФ – ЦТАОН»: $[HO^-]_m / [HO^-]_w = 5700, k_{2,m} / k_w = 1/3542$;

за значення $[HO^-]_w$ у системі ЦТАОН без доданого NaOH взято значення ККМ. Концентрація барвника в міцелярній псевдофазі, розрахована на об'єм шару Штерна та за умови, що на 1 міцелу приходить 1 барвник, становить 0,089 М, тобто $[Dye]_m / [Dye]_w = 8900$.

Аналогічний результат щодо відношення $k_{2,m} / k_w$ був одержаний для реакції MZ^+ з HO^- [94], і для $K\Phi^+$ з HO^- [63] (табл. 7.6), але модель ПЮ не дає чіткого пояснення причини зміни константи швидкості.

Зниження константи швидкості, $k_{2,m} < k_w$, для аніонних барвників узгоджується з ефектом зменшення полярності при переході реагентів із води до міцелярної псевдофазі відповідно до правил Х'юза–Інгольда для реакцій між реагентами однакового знаку заряду. Проте таке пояснення не може бути застосоване для реакції за участю катіонних барвників з гідроксид іоном, оскільки в цьому випадку значення $k_{2,m}$ повинно бути більше, ніж k_w [137].

Бантон такий результат для МЗ [94] пояснив впливом високої іонної сили шару Штерна міцел ЦТАБ відповідно до рівняння Бренстеда–Б'еррума для реакції між іонами з протилежним знаком заряду, наряду із припущенням про незначний вплив зміни полярності мікросередовища реагентів. Проте останнє не справедливе для реакції трифенілметанових барвників із гідроксид іоном; як показано у четвертому розділі, зміна полярності середовища має значний ефект на лужне

знебарвлення трифенілметанових барвників [52]. Також слід відзначити, що первинний сольовий ефект не може пояснити $k_{2,m} < k_w$ для реакцій $\text{H}\Phi\Phi^{2-}$ та $\Phi\Phi^{2-}$ з гідроксид іоном, які відбуваються між двома аніонами, оскільки у цьому випадку збільшення іонної сили має збільшувати константу швидкості.

Такий результат, $k_{2,m} < k_w$, носить систематичний характер незалежно від природи субстрату (табл. 7.6).

При цьому, у загальному випадку значення $k_{2,m}/k_w$ значно нижчі для реакції за участю аніонних барвників, ніж для катіонних, тобто простежується прихований ефект полярності на значення константи швидкості у міцелярній псевдофазі відповідно до рівняння Скетчарда. Можливою причиною розрахованого за моделлю ПО зменшення константи швидкості реакції другого порядку при переході від водної фази до міцел є різниця між реакційною здатністю гідроксид іона у водній фазі та в шарі Штерна. Для пояснення такого впливу нами запропоновано "відволікаючий" ефект катіонних головних груп: протиіони ПАР електростатично зв'язані з головними групами міцели. Доданий NaOH до системи ЦТАОН приводить до стискання дифузної частини подвійного електричного шару навколо міцели ЦТАОН і, таким чином, до збільшення локальної концентрації іонів HO^- «вільних»

Таблиця 7.6

Значення параметрів рівнянь (1.49) та (1.64) деяких реакцій для катіонних міцел ПАР, що наведені в літературі

пос.	Реагенти	Система	k_w , $\text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$	β	$K_{X^-}^{\text{HO}^-}$	K_{ass} , M^{-1}	$k_{2,m}$, $\text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$
[96]	$\text{Me}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOMe}$, HO^-	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NMe}_3\text{Cl}+0,1\text{NaCl}$	77	0,75	4	–	22
		$\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{NMe}_3\text{Cl} +0,1\text{NaCl}$		0,75	4	–	18
	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$, HO^-	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NMe}_3\text{Cl}$	79	0,75	4	19	25
		$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NMe}_3\text{Cl} +0,1\text{NaCl}$		0,75	4	22	22
		$\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{NMe}_3\text{Cl}$		0,75	4	26	18
[94]	M^3+ , HO^-	ЦТАБ	1,7	0,8	4	8,7	0,7
[63]	$\text{K}\Phi^+$, HO^-	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NMe}_3\text{Cl}$	0,162	0,8	11,3	110	0,0312
		ЦТАОН		0,8	–	101	0,0297
[222]	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{NO})$, HO^-	$\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{NMe}_3\text{Cl}$	0,083	–	10	–	0,0098

від взаємодії з головними групами ПАР, здатних реагувати з барвником. Можливо, за цієї причини, розраховані за моделлю ПЮ спостережувані константи швидкості мають нижчі значення за експериментальні для НФФ та ФФ у ЦТАБ, де дослідження проведено при досить високій концентрації гідроксид іона у водному середовищі (0,018 М та 0,041 М для НФФ та ФФ, відповідно) [137, 186, 229]. Проте такий підхід виходить за рамки моделі ПЮ та буде розвинутий у підрозділі 7.5.

7.4. Кількісна оцінка впливу інертних електролітів на кінетичний міцелярний ефект: визначення констант іонного обміну за моделлю ПЮ

На сьогоднішній день існує два підходи, що найчастіше використовуються для аналізу зв'язування іонів міцелами ПАР, на основі: електростатичного підходу з використанням рівняння (1.44) або іонного обміну у рамках моделі ПЮ, який відбувається між реагуючим іоном та протиіоном міцели у шарі Штерна міцел, використовуючи припущення, що ступінь дисоціації іонної міцели вважається сталим. Для застосування електростатичного підходу необхідний набір даних значень поверхневого потенціалу міцел у залежності від концентрації доданого електроліту. Відомі методи експериментального визначення поверхневого потенціалу супроводжуються значною похибкою одержаних значень [224, 225]. Тому кількісну оцінку впливу інертних електролітів на швидкість міцелярно-зв'язаних реакцій між барвником та гідроксид іоном проведено на основі моделі ПЮ.

Слід відразу відзначити, що наведені у шостому розділі залежності константи швидкості від концентрації ПАР у присутності інертного електроліту не можуть бути кількісно описані. У випадку ЦТАБ наявність власного протиіона (Br^-) обумовлює обмін гідроксид іона як з аніоном доданої солі, так і з бромід іоном, а у випадку цвітеріонної ПАР – ДМДАПС – відсутні дані щодо значення β , це обмежує застосовність даної моделі для опису цих систем.

Для визначення констант іонного обміну було встановлено залежності константи швидкості реакції MФ^+ з гідроксид іоном при сталій концентрації ЦТАОН (0,01 М) від концентрації (від 0 до 0,40 М) інертних електролітів, за

аналогією визначення $K_{Br^-}^{HO^-}$ [219]. Для дослідження обрано катіонний барвник, який є більш гідрофобним за аніонні барвники, за даними зазначеними у підрозділі 3.3. Отже, його ступінь зв'язування не повинен залежати від доданого інертного електроліту у досліджуваному діапазоні концентрацій, на відміну від аніонних барвників (див. підрозділ 6.3). Специфічні ефекти солі або специфічні структурні зміни міцели у цьому дослідженні не розглядаються, бо на практиці такий вплив може бути не суттєвим [209], оскільки для кінетики розмір міцел сам по собі не є домінуючим фактором міцелярного ефекту, ймовірно, тому що він незначно впливає на властивості мікрооточення реагентів.

Константи іонного обміну було визначено між гідроксид іоном і аніонами: фторидом, хлоридом, нітратом, ацетатом, азидом, бензоатом та саліцилатом, а також бромідом (див. підрозділ 7.3), при 25 °С, за винятком саліцилату, де експеримент проведено при 35 °С, враховуючи значну в'язкість розчинів [214].

Залежності константи швидкості реакції псевдопершого порядку від концентрації інертних електролітів – натрієвих солей: фториду, хлориду, нітрату, ацетату, азиду, бензоату та саліцилату; при сталій концентрації ЦТАОН (0,01 М) наведено на рис. 7.4. Результати показують, що константи швидкості зменшуються зі збільшенням концентрації солі в розчині з виходом на плато, де подальше додавання солі практично не впливає на значення константи швидкості, що узгоджується з уявленнями моделі ПЮ про конкуренцію між гідроксид іонами та іонами інертного електроліту в шарі Штерна. За зниженням константи швидкості солі розташовуються в ряд: натрію фторид < натрію ацетат < натрію хлорид < натрію бромід < натрію нітрат < натрію азид < натрію бензоат < натрію саліцилат. Цей ряд у загальному випадку збігається з багатьма ліотропними рядами [234-236].

Залежності бути описані згідно з рівняннями (1.49) та (1.64) із використанням значення K_{ass} для МФ (137 M^{-1}), знайденого в попередніх розрахунках (табл. 7.5). Зазвичай при застосуванні рівняння (1.49) використовують величину 0,8 як значення ступеня нейтралізації міцел. За різними оцінками значення β знаходяться у діапазоні від 0,6 до 0,9 та залежить від розміру протиіона міцели [92]. Тому, розрахунок

проведено для різних значень β , рівних 0,6, 0,7, 0,8 та 0,9. Значення $k_{1,m}$ та $K_{X^-}^{\text{HO}^-}$, одержані із використанням $\beta = 0,8$, а також значення $k_{2,m}$, розраховані за рівнянням (1.66), наведено в табл. 7.7. Аналогічні результати, одержані з використанням значення β , що дорівнює 0,6, 0,7 та 0,9, наведено у додатку Д (табл. Д.1).

Аналіз даних, представлених на рис. 7.4, показав, що при концентрації інертного електроліту більшій за 0,1 М спостерігаються відхилення між експериментальними точками та теоретично прогнозованими за моделлю ПЮ. Ймовірно, це пов'язано з факторами, які знехтувані у моделі ПЮ, а саме можливість зміни стехіометрії іонного обміну та стискання дифузної частини.

Значення константи іонного обміну у цілому узгоджуються зі значеннями одержаними іншими методами (табл. 7.8). Проте значення $K_{\text{Cl}^-}^{\text{HO}^-}$, одержане із залежності константи швидкості від концентрації NaCl при сталій концентрації ЦТАСІ, використовуючи рівняння (1.49) та (1.64), а саме $K_{\text{Cl}^-}^{\text{HO}^-} = 10$ [222] і $K_{\text{Cl}^-}^{\text{HO}^-} = 11,3$ [63] відрізняються від тих, що одержані в даній роботі. Це може бути пов'язано з різною зміною значення β міцел ЦТАОН і ЦТАСІ, що відбувається при додаванні NaCl.

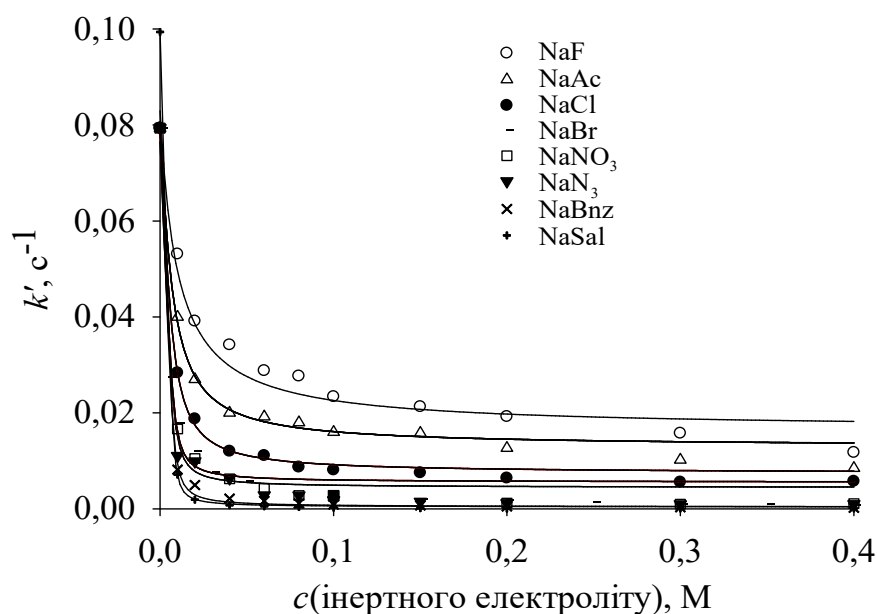


Рис. 7.4 Залежність константи швидкості реакції між $\text{M}\Phi^+$ та гідроксид іоном від концентрації інертних електролітів у 0,01 М розчині ЦТАОН. Лінії проведені по точкам, розрахованим відповідно до рівнянь (1.49) та (1.64).

Значення $k_{1,m}$ та $k_{2,m}$ для взаємодії МФ⁺ з гідроксид іоном для міцел ЦТАОН та значення $K_{X^-}^{\text{HO}^-}$, розраховані за рівняннями (1.49) та (1.64) з

використанням значення $\beta = 0,8$ ¹

Інертний електроліт	R^2	$k_{1,m}, \text{с}^{-1}$	$k_{2,m} \cdot 10^{22}, \text{М}^{-1}\text{с}^{-1}$	$K_{X^-}^{\text{HO}^-}$
NaF	0,969	$0,145 \pm 0,007$	2,03	$1,0 \pm 0,2$
NaAc	0,988	$0,146 \pm 0,005$	2,04	$2,1 \pm 0,3$
NaCl	0,996	$0,157 \pm 0,003$	2,20	$4,1 \pm 0,5$
NaBr	0,970	$0,158 \pm 0,007$	2,21	15 ± 7
NaNO ₃	0,982	$0,161 \pm 0,007$	2,25	16 ± 7
NaN ₃	0,992	$0,168 \pm 0,004$	2,35	18 ± 5
NaBnz	0,999	$0,172 \pm 0,002$	2,41	23 ± 3
NaSal	0,999	$0,217 \pm 0,001$	3,04	48 ± 3

Примітки:

¹ наведено стандартні похибки параметрів;

² розраховано за рівнянням (1.66).

Значення $K_{X^-}^{\text{HO}^-}$, що наведені в літературі

Аніон	$K_{X^-}^{\text{HO}^-}$			
	$1,0$ ¹	$1,0$ ²	$1,0$ ³	$1,0$ ⁴
HO ⁻	$1,0$ ¹	$1,0$ ²	$1,0$ ³	$1,0$ ⁴
F ⁻	$0,98$ ¹	—	$1,2$ ³	$1,0$ ⁴
Cl ⁻	$4,2$ ¹	4 ²	$3,2$ ³	11 ⁴
Br ⁻	21 ¹	12 ²	7 ³	31 ⁴
NO ₃ ⁻	23 ¹	14 ²	49 ³	42 ⁴
C ₆ H ₅ SO ₃ ⁻	230 ¹	—	—	—
CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻	480 ¹	—	—	—

Примітки:

¹ одержано шляхом спектрофотометричного визначення кількості аніонів паратолуолсульфонату або бензолсульфонату, десорбованих із міцели [230];

² одержано обробкою даних щодо уявних констант основності [237];

³ одержано для моношарів октилполівінілпіридиній броміду [238];

⁴ одержано для іонообмінних смол із триметилбензиламонієвими головними групами [231].

Одержані значення $K_{X^-}^{\text{HO}^-}$ свідчать про більшу спорідненість хлорид, нітрат, ацетат, бромід, азид, саліцилат та бензоат іонів до міцелярної поверхні у порівнянні з гідроксид іоном. Враховуючи, що у ряду $\text{F}^- < \text{HO}^- < \text{Ac}^- < \text{Cl}^- < \text{Bnz}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{N}_3^- < \text{Sal}^-$ та, наприклад: $\text{I}^- < 4\text{-нітрофенолят}^- < \text{ClO}_4^- < \text{бромтимоловий синій}$ (табл. 7.9) збільшується значення енергії гідратації іонів, то можна стверджувати, що менш гідратовані аніони зв'язуються міцелами сильніше. При цьому більша спорідненість бензоату, ніж у броміду, нітрату й азиду, ймовірно, пов'язана з геометрією іона (див. підрозділ 6.4) [239]; можна стверджувати, що бензоат абсорбуються на міцелярній поверхні.

Додавання аніонів, таких як йодид, 4-нітрофенолят та перхлорат до розчину 0,01 М ЦТАОН приводить до випадання в осад їх солей, ЦТАХ, у воді при концентрації 4-нітрофенолу – ~0,02 М; NaI та NaClO_4 – $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ М. Крім того, як уже було зазначено вище, додавання аніонних трифенілметанових барвників до

Таблиця 7.9

**Значення енергії гідратації, $\Delta_{\text{hyd}}G$ та параметра гідратації, ΔG^* ,
що наведені в літературі**

Аніон	$\Delta_{\text{hyd}}G$, кДж/моль ¹	ΔG^* , Дж/моль ²
F^-	-465	-377
HO^-	-430	-395
Ac^-	-365	-362
Cl^-	-340	-330
Bnz^-	–	-319
Br^-	-315	-304
NO_3^-	-300	-294
N_3^-	-295	–
Sal^-	–	-282
I^-	-275	-268
4-нітрофенолят	–	-271
ClO_4^-	-430	-242
бромтимоловий синій моноаніон	–	-170

Примітки:

¹ експериментальні значення, взяті з роботи [240];

² розраховані на основі масиву даних щодо констант екстракції; взяті з роботи [241].

катіонної ПАР у предміцелярній концентрації, тобто за умови рівних концентрацій барвника та ПАР ($\sim 10^{-5}$ М), приводить до утворення нерозчинної у воді солі $(\text{ЦТА}^+)_2\text{Dye}^{2-}$.

Таким чином, експериментальні залежності (рис. 7.4) можна пояснити на основі моделі ПЮ: при додаванні інертного електроліту його аніони заміщують гідроксид іони в шарі Штерна міцел, що знижує значення концентрації міцелярно-зв'язаного іона HO^- , що відповідно до рівняння (1.49) приводить до гальмування реакції. Цей ефект тим більш виражений, чим більше солі додано у систему.

Значення константи іонного обміну для фторид іона, що дорівнює одиниці, свідчить про однакову спорідненість фторид іона та гідроксид іона до міцелярної поверхні, слід зазначити, що їх значення енергії гідратації близькі. Спостережуване зменшення константи швидкості при додаванні натрію фториду (рис. 7.4) обумовлене іонним обміном за рахунок переважання концентрації фторид іона над гідроксид іоном.

Одержаний результат у цьому підрозділі підтверджує справедливність пояснення експериментальних даних, наведених у шостому розділі при дослідженні впливу інертних електролітів на міцелярний ефект із використанням реакції за участю аніонних барвників. Враховуючи дані табл. 7.7 та 7.9 щодо значень енергій гідратації досліджуваних аніонів солей та аніона бромтимолового синього (близького за будовою до досліджуваних барвників) можна прогнозувати, що константа іонного обміну між аніоном солі й аніонними барвниками повинна бути набагато більша за одиницю. Саме тому, суттєве витіснення аніона барвника з міцел спостерігається лише при концентрації солі, що дорівнює 0,40 М (див. підрозділ 6.3).

Встановлений вплив інертних електролітів на міцелярно-модифіковані реакції узгоджується з експериментальними даними, наведеними в літературі, де за зменшенням константи швидкості натрієві солі розташовуються в ряд: $\text{F}^- < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^-$ для реакції між етиловим фіолетовим і HO^- при $3 \cdot 10^{-3}$ М ЦТАБ [235]; та $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^-$ для реакції 1,1,1-трихлор-2,2-біс(пара-хлорфеніл)етану з HO^- при 0,02 М ЦТАБ і тетрадецилтриметиламоній броміду (ТТАБ) [236]; $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^-$ для реакції 1,1-дихлор-2,2-біс(пара-хлорфеніл)етану з

НО⁻ при 0,02 М ТТАБ [242]. Проте присутність бромід іона, в ролі протиіона ЦТАБ і ТТАБ, у цих системах викликає іонний обмін гідроксид іона як з аніоном солі, так і з іонами Br⁻. Одержані нами значення констант іонного обміну можуть бути застосовано для пояснення спостережуваного зниження константи швидкості для таких систем.

7.5. Порівняння моделей Пішкевича, Березіна та ПЮ. Обґрунтування впливу міцел на швидкість реакцій на основі кількісного аналізу експериментальних даних

Кожна з кінетичних моделей, що застосовувалася для обробки експериментальних даних, має певні власні припущення і дає результати, які дещо відрізняються за своїм фізичним змістом. Порівняння придатності моделей проведено на основі значень стандартних відхилень параметрів, розрахованих як невідомі, та значень коефіцієнта кореляції. У цьому відношенні модель Березіна дає кращі результати, ніж застосування моделі Пішкевича.

Придатність підходу Пішкевича про формування каталітичної міцели з *n* молекул ПАР та субстрату обмежена у випадку передміцелярної області, де спостерігається утворення агрегатів з істотним розміром, виявлених методом ДРС. Отже, рівняння цієї моделі описує експериментальну залежність для таких систем лише формально [137, 186].

Використання моделі Березіна дає задовільні результати для опису впливу неіонних, аніонних і цвітеріонних ПАР, а також катіонних у випадку взаємодії з водою. Проте модель має принципову складність у випадку реакції за участю гідроксид іона в катіонних міцелах, де для достовірних обчислень коефіцієнта розподілу гідроксид іона за рівнянням (1.44) необхідно використовувати змінне значення поверхневого потенціалу Ψ , а також використовувати при розрахунку точне значення коефіцієнта переносу іона НО⁻ з водної фази до міцелярної. Таким чином, модель Березіна не використовувалася для обговорення кінетичного міцелярного ефекту в цій системі [137, 186, 229].

Модель ПЮ є альтернативним способом обробки кінетичних ефектів у міцелярних системах, де спостерігається зміна зв'язування реакційно-здатних іонів міцелярною поверхнею. Проте модель ПЮ виявилася не придатною для опису залежності константи швидкості реакцій ФФ^{2-} та НФФ^{2-} з НО^- від концентрації ЦТАБ, а також не спроможна пояснити одержуваний результат, щодо зниження константи швидкості реакції приєднання гідроксид іона при переході від водної фази до міцелярної псевдофази катіонних міцел [137, 186, 229].

Обговорення міцелярних ефектів неіонних, аніонних і цвітеріонних ПАР, а також катіонних у випадку взаємодії з водою проведено на основі моделі Березіна. Відповідно до моделі Березіна, одержані залежності спостережуваної константи швидкості від концентрації ПАР можуть бути пояснені наступним чином:

- для систем, у яких барвник практично не зв'язується міцелами, $P_{Dye} < 1$, тобто НФМ^{2-} у НаДС , НФФ^{2-} у НаДС та Бридж-35, вплив міцел відсутній. Прискорення реакції НФФ^{2-} з НО^- у розчинах аніонної ПАР є наслідком впливу первинного сольового ефекту на незв'язані реагенти за рахунок внесення в систему сильного електроліту НаДС ;
- для всіх типів реакцій у системах Бридж-35 та ДМДАПС, а також для реакцій з водою у системах НаДС та ЦТАБ зв'язування барвника міцелами, $P_{Dye} \gg 1$, приводить до зміни спостережуваної константи швидкості за рахунок відповідної зміни k_m , враховуючи, що для цих систем $P_{Nu} \approx 1$. Відсутність концентрування нуклеофілу в цих системах пояснює, чому значення k_p/k для міцелярних розчинів ЦТАБ на порядок вище для приєднання гідроксид іона як у порівнянні з реакцією з водою, так і з реакцією з гідроксид іоном у системі ДМДАПС. Для ФФ^{2-} у системі НаДС спостережуване зменшення константи швидкості відбувається за рахунок $P_{Dye} \gg 1$, $k_w > k_m$ та $P_{\text{НО}^-} < 1$. Зміна константи швидкості в міцелярних розчинах більш виражена для систем із високим ступенем зв'язування барвника міцелами. Одержані за моделлю Березіна значення k_m більші за значення k_w для реакцій за участю катіонних барвників, менші – для аніонних. Значення k_m можуть бути пояснені впливом низької полярності місця локалізації реагентів у міцелі у відповідності до правил Х'юза–Інгольда; враховуючи, що значення іонної сили неіонних та

цвітеріонних міцел не суттєво відрізняється від водного середовища, а для реакції з водою вплив первинного сольового ефекту може бути взагалі відсутнім. Хоча для реакцій барвників із водою, також невиключений вплив зміни концентрації гідроген катіона при переході від водної до міцелярної фази, оскільки ці реакції є рН-залежними у кислому середовищі.

З одержаних за моделлю Березіна значень k_m для реакцій барвника з гідроксид іоном розраховано за рівнянням Скетчарда (1.12), приймаючи $R^\ddagger = 4 \text{ \AA}$, значення відносної діелектричної проникності як міри полярності міцелярного мікрооточення реагентів (табл. 7.10); вважаючи, що вплив специфічної сольватації, спостережуваної у водно-органічних розчинниках (див. розділ 4), тут буде незначним. Аналогічні розрахунки для реакцій з водою було проведено на основі рівняння Аміса (1.13), приймаючи $r_{AB} = 2 \text{ \AA}$ (беручи до уваги значення суми Ван-дер-Ваальсівських радіусів Карбону та Оксигену, що дорівнює 3 \AA , і довжини зв'язку С–О, що дорівнює $1,4 \text{ \AA}$).

Таблиця 7.10

Значення відносної діелектричної проникності міцелярного мікрооточення реагентів для реакції барвника з гідроксид іоном, розрахованих зі значень k_m за рівнянням Скетчарда (1.12) та Аміса (1.13)¹

Реагенти, умови	Значення діелектричної проникності			
	Бридж-35	ДМДАПС	НаДС	ЦТАБ
МФ ⁺ та НО ⁻ , $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	63 (61)	67 (65)	–	–
НФФ ²⁻ та НО ⁻ , $t = 35 \text{ }^\circ\text{C}$	–	43 (39)	–	–
ФФ ²⁻ та НО ⁻ , $t = 35 \text{ }^\circ\text{C}$	71 (69)	42 (37)	73 (72)	–
МЗ ⁺ та Н ₂ О, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	56 (71)	41 (64)	37 (61)	47 (67)
БЗ ⁺ та Н ₂ О, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	63 (74)	43 (65)	46 (66)	57 (71)
НФФ ⁻ та Н ₂ О, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	26 (52)	11 (31)	35 (59)	8 (23)
НФМ ²⁻ та Н ₂ О, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	29 (55)	21 (46)	–	23 (49)

¹ у дужках наведено значення, одержане з використанням: $R^\ddagger = 5 \text{ \AA}$ для рівняння (1.12) (див. пункт 4.1.1); $r_{AB} = 1 \text{ \AA}$ (часто одержуване при застосуванні рівняння Аміса [243]) для рівняння (1.13).

Одержані значення діелектричної проникності відрізняються від відповідних значень, визначених із використанням бетаїну Райхарда, це може бути пов'язано з різним місцем розташування бетаїну Райхарда та досліджуваних трифенілметанових барвників у міцелах цих ПАР; оскільки, як показано в недавній роботі [187], вирішальним чинником, який визначає полярність мікрооточення, є кількість води навколо молекули зонда. Шар Штерна однаково гідратований для міцел різного типу [187]. Іони барвника, які електростатично притягуються до головних груп ПАР, є дещо екранованими від води; тому мікрооточення у них буде малополярним. Також гідратованість барвника буде визначатися наявними замісниками.

Оцінена полярність мікрооточення (приймаючи тут за кількісну міру полярності діелектричну проникність) реагентів у міцелярній псевдофазі узгоджується зі спектральними даними для цих систем (табл. 5.3). Так, для ФФ незначна зміна полярності у системах НаДС та Бридж-35 не приводить до суттєвого зсуву спектра поглинання. Зниження полярності майже у два рази у системі ДМДАПС приводить до значного батохромного зсуву на 7 нм для ФФ^{2-} та на 14 нм для НФФ^{2-} . Для МФ навіть при зміні діелектричної проникності від водного середовища до 67 та 63 приводить до батохромного зсуву на 2 та 4 нм, відповідно;

- для НаДС спостережуване суттєве уповільнення реакції МФ^+ з НО^- за умови $P_{\text{Dye}} \gg 1$ обумовлене значенням $k_m = 0$, що є наслідком $P_{\text{НО}^-} < 1$; на відміну від випадку реакції з H_2O , де швидкість реакції не залежить від цього фактора.

Аналіз систем катіонних ПАР для реакції з гідроксид іоном проведено на основі моделі ПЮ. Розрахунок за цією моделлю дає значення $k_{2,m}$ нижче, ніж k_w , для реакцій за участю як аніонних барвників, так і катіонних (табл. 7.5), що не може бути пояснено в рамках впливу полярності, і навіть із залученням поняття про високу іонну силу шару Штерна. Враховуючи експеримент із ЦТАОН такий результат був пояснений зменшенням концентрації реакційно-здатного міцелярно-зв'язаного гідроксид іона за рахунок «відволікаючого ефекту» катіонних головних груп ПАР (див. підрозділ 7.3). Запропонована кількісна оцінка цього ефекту на основі принципу лінійності вільних енергій. Значення $\ln(k_{2,m}/k_w) = \Delta \ln k$ можна представити, як

суму двох складових: електростатичний вклад – рівняння Скетчарда ($z_{Dye}X$) та відволікаючий ефект (Y) [137, 186, 229].

$$\ln(k_{2,m} / k_w) = (z_{Dye}z_{HO^-}e^2) / (4\pi\epsilon_0k_BTR^\ddagger)(1/\epsilon_w - 1/\epsilon_m) + Y = z_{Dye}X + Y, \quad (7.1)$$

де ϵ_w і ϵ_m – відносна діелектрична проникність водної та міцелярної фази, відповідно; $k_{2,m}$ – значення константи швидкості реакції другого порядку у міцелярній фазі, розраховане за моделлю ПЮ; Y відображає зміну значення $k_{2,m}$, викликану відволікаючим ефектом.

Використовуючи експериментальні дані для $M\Phi^+$ та $H\Phi\Phi^{2-}$ у системах ЦТАОН і «ЦТАОН + 0,01 М NaOH» одержано $X = +(1,6-2,0)$ і $Y = -(3,8-4,2)$. Таким чином, значення $k_{2,m}$, розраховані за моделлю ПЮ, зменшені в 45–67 разів за рахунок відволікаючого ефекту; наряду з електростатичним вкладом, який має протилежний вплив для катіонних і аніонних електрофілів. Звідки, оцінено значення локальної концентрації реакційно-здатних іонів HO^- , $[HO^-]_m$, у шарі Штерна міцел ЦТАОН з урахуванням вкладу відволікаючого ефекту ($[HO^-]_m = (\beta/V)e^Y = 5,7e^Y$, див. рівняння (1.49)), що дорівнює 0,085–0,13 моль на 1 л шару Штерна, а не 5,7 моль, як приймається в моделі ПЮ.

Ступінь нейтралізації міцел ЦТАОН дорівнює 0,8, тоді як відношення концентрації реакційно-здатних іонів HO^- до кількості ПАР у міцелі зменшено у 45–67, тобто становить 0,012–0,018, якщо міцела містить 80 молекул ПАР, то на одну міцелу приходиться у середньому 1–1,5 реакційно-здатних іонів HO^- .

Значення k_m реакцій $M\Phi^+$ та $H\Phi\Phi^{2-}$ з HO^- для міцел ЦТАОН, розраховані з вирахуванням відволікаючого ефекту, дорівнюють 1,1–1,7 та $(2-5) \cdot 10^{-4} \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$, відповідно. Виходячи з того, що значення R^\ddagger дорівнює 4–5 Å, розраховано за рівнянням (7.1) значення відносної діелектричної проникності шару Штерна катіонних міцел як 37–41. Нехтуючи при цьому впливом іонної сили шару Штерна, оскільки за своїми характеристиками він відрізняється від розчинів електролітів, для яких застосовно рівняння Бренстеда–Б'єррума. Значення іонної сили шару Штерна іонних міцел оцінюється, виходячи зі ступеня нейтралізації заряду міцел протиіонами, β , і використовуючи об'єм шару Штерна. Наприклад, для міцел ЦТАБ значення β дорівнює 0,8, а об'єм шару Штерна оцінюється як $0,14 \text{ М}^{-1}$, отже,

значення іонної сили становить 5,7 М. Відносна діелектрична проникність концентрованих водних розчинів нижча, ніж у чистій воді, а її суттєва зміна починає відбуватися при концентрації 0,5 М. Наприклад, для концентрованих розчинів натрій хлориду відносна діелектрична проникність змінюється зі збільшенням концентрації наступним чином: 75 для 0,5 М, 69 для 1 М, 59 для 2 М, 50 для 4 М, 45 для 6 М [244], для натрій бромиду: 0,33 моль/г – 72, 0,66 моль/кг – 66,8, 1 моль/кг – 63,3 [245].

Таким чином, залежності спостережуваної константи швидкості від концентрації ЦТАОН можуть бути пояснені збільшенням концентрації гідроксид іона до 0,085–0,13 М та зменшенням відносної діелектричної проникності мікрооточення до 37–41, яка у свою чергу збільшує значення константи швидкості реакції MF^+ з HO^- у міцелярній псевдофазі та зменшує – для реакції HFF^{2-} та FF^{2-} з HO^- .

Залежності константи швидкості реакції з HO^- від концентрації ЦТАБ також можуть бути пояснені збільшенням концентрації гідроксид іона та зменшенням діелектричної проникності мікрооточення, що відбувається при зв'язуванні реагентів міцелами. Проте наявність протиіона ПАР – бромід іона вносить свій вклад у значення локальної концентрації гідроксид іона у міцелярній псевдофазі. Максимум на залежності константи швидкості реакції MF^+ з HO^- від концентрації ЦТАБ пояснено наявністю іонного обміну між гідроксид та бромід (протиіони ЦТАБ) іонами в шарі Штерна міцел зі $K_{\text{Br}^-}^{\text{HO}^-} = 15$ (табл. 7.7). Відповідно до рівняння (1.64) концентрація гідроксид іона зменшується зі збільшенням концентрації бромід іонів (ЦТАБ), тобто при концентрації $1,5 \cdot 10^{-2}$ М ЦТАБ бромід іонів достатньо для помітного витіснення гідроксид іонів, що приводить до зниження спостережуваної константи швидкості відповідно до рівняння (1.49).

Звичайно, відволікаючий ефект справедливий і для міцел ЦТАБ, оскільки не залежно від наявності бромід іонів як протиіонів, гідроксид іони залишаються асоційованими з катіонними головними групами. Проте кількісна оцінка $[\text{HO}^-]_m$ з урахуванням вкладу відволікаючого ефекту для міцел ЦТАБ ускладнена наявним іонним обміном між бромід та гідроксид іоном. Не виключено, що бромід іони

також є асоційованими з головними групами міцел ЦТАБ, проте такий висновок важко зробити виходячи лише з одержаних нами даних. Можливо саме з цієї причини модель ПЮ не спроможна описати залежності швидкості реакції аніонних барвників з гідроксид іоном від концентрації ЦТАБ.

Наприклад, у роботі [246] показано, що реакції за участю бромід іона мають значення $k_{2,m}/k_w$ вище, ніж за участю гідроксид іона; а також те, що збільшення розміру триалкіламонієвих груп ПАР приводить до збільшення значення відношення $k_{2,m}/k_w$. Ці дані знаходяться у відповідності зі запропонованим нами відволікаючим ефектом. Зв'язування гідроксид іона, ймовірно, обумовлено кулонівськими взаємодіями, тоді як бромід іона – переважно дисперсійними взаємодіями, оскільки його заряд більш делокалізований та він менш гідратований за іон HO^- . Отже, іон HO^- повинен бути сильніше асоційованим з катіонними головними групами ПАР, при цьому збільшення розміру головних груп приводить до зменшення такого ефекту. Отже, відволікаючий ефект справедливий для різних нуклеофілів та тетраалкіламонієвих головних груп ПАР.

Висновки до розділу 7

1. Аналіз результатів застосування моделі Пішкевича для опису міцелярних ефектів у вивчених системах свідчить, що її основне рівняння лише формально описує експериментальні залежності констант швидкості від концентрації ПАР у розчині. Одержані значення параметра n здебільшого не є цілочисельними, що суперечить використуванню у моделі уявленням про стехіометричність взаємодії ПАР – реагент, а величини стандартних відхилень констант дисоціації каталітичних міцел перевищують значення відповідних величин, що говорить про статистичну незначущість цього параметра.

2. Аналіз моделей показав, що для опису одержаних кінетичних даних краще придатні ті, що основані на уявленнях псевдофазної моделі міцелоутворення.

3. Вперше, виявлено зменшення реакційної здатності зв'язаних іонів HO^- катіонними міцелами, що містять тетраалкіламонієві групи; як можливе пояснення

запропоновано "відволікаючий ефект" за рахунок їх електростатичної асоціації з катіонними головними групами. Такий ефект повинен враховуватися при поясненні впливу катіонних міцел на процеси за участю іона HO^- , особливо при інтерпретації значення k_m , одержуваного за моделлю ПЮ.

4. Оцінено значення локальної концентрації реакційно-здатних гідроксид іонів у шарі Штерна міцел ЦТАОН як 0,085–0,13 моль на 1 л шару Штерна.

5. Встановлено, що для систем, у яких барвник практично не зв'язується міцелами, вплив міцел відсутній; для систем Бридж-35 та ДМДАПС для реакцій з HO^- та H_2O , а також NaДС та ЦТАБ для реакцій з H_2O зв'язування барвника міцелами, $P_{Dye} \gg 1$, приводить до зміни спостережуваної константи швидкості за рахунок відповідної зміни k_m , що є наслідком низької полярності поверхневого шару міцел у відповідності до правил Х'юза–Інгольда; для ФФ^{2-} у системі NaДС спостережуване зменшення константи швидкості відбувається за рахунок $P_{Dye} \gg 1$, $k_w > k_m$ та $P_{\text{HO}^-} < 1$; для NaДС спостережуване суттєве уповільнення реакції МФ^+ з HO^- обумовлено значенням $k_m = 0$, що є наслідком відштовхування іонів HO^- від негативно-зарядженої поверхні міцели; для ЦТАБ та ЦТАОН для реакцій з HO^- зміна спостережуваної константи швидкості є наслідком зміни k_m за рахунок ефекту полярності, "відволікаючого ефекту", концентрування іонів HO^- у шарі Штерна катіонних міцел, а також наявності іонного обміну між протиіонами та іонами HO^- .

6. Одержано значення констант іонного обміну $K_{\text{F}^-}^{\text{HO}^-} = 1,0$, $K_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^{\text{HO}^-} = 2,1$, $K_{\text{Cl}^-}^{\text{HO}^-} = 4,1$, $K_{\text{Br}^-}^{\text{HO}^-} = 15$, $K_{\text{NO}_3^-}^{\text{HO}^-} = 16$, $K_{\text{N}_3^-}^{\text{HO}^-} = 18$, $K_{\text{Bnz}^-}^{\text{HO}^-} = 23$, $K_{\text{Sal}^-}^{\text{HO}^-} = 48$ для міцел цетилтриметиламонію за моделлю ПЮ. Додавання аніонів, таких як йодид, 4-нітрофенолят та перхлорат до розчину 0,01 М ЦТАОН приводить до випадання в осад їх ЦТА^+ солей у воді при концентрації 4-нітрофенолу $\sim 0,02$ М; NaI та NaClO_4 $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ М.

Основні положення цього розділу викладено в публікаціях автора [28, 137, 186, 219, 229].

ВИСНОВКИ

На основі спектрофотометричного дослідження реакцій нуклеофільного приєднання HO^- та H_2O до катіонних та аніонних трифенілметанових барвників розширено та обґрунтовано уявлення про вплив організованих розчинів на основі колоїдних ПАР різного зарядного типу на швидкість реакцій та впливу інертних електролітів на кінетичний міцелярний ефект. Проведено порівняння застосовності кінетичних моделей Пішкевича, Березіна та псевдофазної іонообмінної до опису експериментальних даних.

1. Аніонний трифенілметановий барвник 3,3'-динітрофенолсульфоталеїн (нітрофеноловий фіолетовий) є ефективним інструментом для вивчення як кінетичних ефектів, так і властивостей організованих розчинів.

2. Використовуючи дані щодо впливу складу водно-органічних систем на константу швидкості реакції встановлено, що вплив полярності розчинника на константу швидкості реакції нуклеофільного приєднання до трифенілметанових барвників підпорядковується правилам Х'юза–Інгольда. Кількісна оцінка одержаних залежностей показала, що для опису впливу складу змішаного розчинника недостатньо однієї лише діелектричної проникності, як характеристики полярності розчинника; а вплив передусім визначається внеском специфічної сольватації.

3. Аналіз кінетичних міцелярних моделей показав, що для опису одержаних кінетичних даних краще придатні моделі, ґрунтовані на псевдофазній моделі міцелоутворення, ніж на моделі міцелоутворення, яка базується на законі дії мас.

4. Для систем, у яких барвник практично не зв'язується міцелами, вплив міцел на константу швидкості реакції відсутній; для систем Бридж-35 та ДМДАПС для реакцій нуклеофільного приєднання HO^- та H_2O до трифенілметанових барвників, а також НаДС та ЦТАБ для реакцій з H_2O зміна спостережуваної константи швидкості відбувається за рахунок $P_{Dye} \gg 1$ та відмінності у k_m та k_w , що є наслідком низької полярності поверхневого шару міцел у відповідності до правил Х'юза–Інгольда; для НаДС спостережуване уповільнення реакцій FF^{2-} та MF^+ з HO^- обумовлено

$P_{\text{HO}^-} \ll 1$, $P_{\text{Dye}} \gg 1$ та $k_w > k_m$, значення $k_m = 0$ для реакції $\text{M}\Phi^+$ з HO^- є наслідком відштовхування HO^- від негативно-зарядженої поверхні міцели; для ЦТАБ та ЦТАОН для реакцій з HO^- зміна k_{obs} є наслідком: зв'язування реагентів міцелами, «відволікаючого ефекту», наявності іонного обміну між протиіонами та HO^- та різниці у k_m та k_w за рахунок впливу полярності.

5. За зменшенням каталітичного ефекту ЦТАОН на реакцію $\text{M}\Phi^+$ з HO^- солі розташовуються в ряд: $\text{NaF} < \text{NaAc} < \text{NaCl} < \text{NaBr} < \text{NaNO}_3 < \text{NaN}_3 < \text{NaBnz} < \text{NaSal}$.
Значення констант іонного обміну: $K_{\text{F}^-}^{\text{HO}^-} = 1,0$, $K_{\text{Ac}^-}^{\text{HO}^-} = 2,1$, $K_{\text{Cl}^-}^{\text{HO}^-} = 4,1$, $K_{\text{Br}^-}^{\text{HO}^-} = 15$, $K_{\text{NO}_3^-}^{\text{HO}^-} = 16$, $K_{\text{N}_3^-}^{\text{HO}^-} = 18$, $K_{\text{Bnz}^-}^{\text{HO}^-} = 23$, $K_{\text{Sal}^-}^{\text{HO}^-} = 48$, для міцел цетилтриметиламонію за моделлю ПЮ. Показано, що іони Br^- , Sal^- , Bnz^- та N_3^- зменшують ступінь зв'язування аніонних барвників міцелами ЦТАБ та ДМДАПС за рахунок зменшення поверхневого потенціалу міцели, що приводить до інгібування кінетичного міцелярного ефекту.

6. Вперше виявлено зменшення концентрації реакційно-здатних зв'язаних іонів HO^- міцелами цетилтриметиламонію; як можливе пояснення запропоновано "відволікаючий ефект" за рахунок їх електростатичної асоціації з катіонними головними групами. Оцінено значення концентрації реакційно-здатних зв'язаних іонів HO^- міцелами ЦТАОН як 0,085–0,13 моль на 1 л шару Штерна.

7. За даними динамічного розсіювання світла встановлено, що у присутності досліджуваних трифенілметанових барвників у робочих концентраціях ($\sim 10^{-5}$ М), які зв'язуються міцелами, міцелоутворення відбувається при нижчій концентрації ЦТАБ, НаДС та Бридж-35, ніж ККМ у чистій воді; для ДМДАПС такого ефекту не спостерігається. Підтверджено наявність дисперсної фази зі значним розміром у передміцелярних системах «катіонний барвник – аніонна ПАР» та «аніонний барвник – катіонна ПАР».

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Водолазкая, Н. А.; Мчедлов-Петросян, Н. О. *Кислотно-основные равновесия индикаторных красителей в организованных растворах*; ХНУ імені В.Н. Каразіна: Харків, 2014.
2. Friberg, S. *Organized solutions: surfactants in science and technology*; Marcel Dekker: New York, 1992.
3. Shinoda, K. The significance and characteristics of organized solutions. *J. Phys. Chem.* **1985**, 89 (11), 2429–2431.
4. Березин, И. В.; Мартинек, К.; Яцимирский, А. К. Физико-химические основы мицеллярного катализа. *Успехи химии* **1973**, 42 (10), 1729–1756.
5. Mukerjee, P. The thermodynamics of micelle formation in association colloids. *J. Phys. Chem.* **1962**, 66 (7), 1375–1376.
6. Wang, N.; Su, C.; Xiao, S. Interaction of phenol red with cetyltrimethylammonium bromide in aqueous solution. *Col. Techn.* **2015**, 131 (6), 434–438.
7. Фролов, Ю. Г. *Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – Учебник для вузов. – 3-е изд., стер. и испр.*; Альянс: Москва, 2004.
8. Русанов, А. И. *Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ*; Лань: Санкт Путербург, 1992.
9. Chatterjee, A.; Moulik, S. P.; Sanyal, S. K.; Mishra, B. K.; Puri, P. M. Thermodynamics of micelle formation of ionic surfactants: a critical assessment for sodium dodecyl sulfate, cetyl pyridinium chloride and dioctyl sulfosuccinate (Na Salt) by microcalorimetric, conductometric, and tensiometric measurements. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105 (51), 12823–12831.
10. Hartley, G. S. State of solution of colloidal electrolytes. *Q. Rev. Chem. Soc.* **1948**, 2 (2), 152–183.
11. Tanford, C. *The hydrophobic effect: formation of micelles and biological membranes*; John Wiley & Sons: New York, 1980.
12. Dwars, T.; Paetzold, E.; Oehme, G. Reactions in micellar systems. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44 (44), 7174–7199.

13. Stigter, D. On the adsorption of counterions at the surface of detergent micelles. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68* (12), 3603–3611.
14. Stigter, D. On the invariance of the charge of electrical double layers under dilution of the equilibrium electrolyte solution. In *Progress in Colloid & Polymer Science*; Springer: New York, 1978; pp. 45–52.
15. Romsted, L. S. Introduction to Surfactant Self-Assembly. In *Supramolecular chem.: from molecules to nanomaterials*; John Wiley & Sons: New York, 2012; pp. 181–203.
16. Tascioglu, S. Micellar solutions as reaction media. *Tetrahedron* **1996**, *52* (34), 11113–11152.
17. Mittal, K. L. *Micellization, solubilization, and microemulsions*; Springer Science & Business Media: New York, 2012.
18. Kunieda, H.; Shinoda, K. Krafft points, critical micelle concentrations, surface tension, and solubilizing power of aqueous solutions of fluorinated surfactants. *J. Phys. Chem.* **1976**, *80* (22), 2468–2470.
19. Patist, A.; Bhagwat, S. S.; Penfield, K. W.; Aikens, P.; Shah, D. O. On the measurement of critical micelle concentrations of pure and technical-grade nonionic surfactants. *J. Surfactants Detergents* **2000**, *3* (1), 53–58.
20. Rosen, M. J.; Kunjappu, J. T. *Surfactants and interfacial phenomena*; John Wiley & Sons: New York, 2012.
21. Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В. Мицеллярные эффекты в кинетике реакции взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом. (2) Влияние катионного и цвитерионного ПАВ. *Вісник Харківського національного університету, Серія: "Хімія"* **2013**, *22* (45), 127–135.
22. Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В. Мицеллярные и солевые эффекты в кинетике реакции взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом. *Вісник Харківського національного університету, Серія: "Хімія"* **2014**, *24* (47), 19–30.
23. Khan, M. N. *Micellar catalysis*; CRC Press: Boca Raton, 2006.
24. Khan, M. N.; Fagge, I. I. Kinetics and mechanism of cationic micelle/flexible nanoparticle catalysis: a review. *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism* **2018**, *43* (1), 1–20.

25. Rao, U. R. K.; Manohar, C.; Valaulikar, B. S.; Iyer, R. M. Micellar chain model for the origin of the viscoelasticity in dilute surfactant solutions. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91* (12), 3286–3291.
26. Fromherz, P. Micelle structure: a surfactant-block model. *J. Chem. Phys. Lett.* **1981**, *77* (3), 460–466.
27. Myers, D. *Surfactant science and technology*; John Wiley & Sons: New York, 2005.
28. Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В. Мицеллярные эффекты в кинетике реакции взаимодействия малахитового зеленого и бриллиантового зеленого с водой. *Вісник Харківського національного університету, Серія: "Хімія"* **2017** *28* (51), 96–103.
29. Buurma, N. J. Kinetic medium effects on organic reactions in aqueous colloidal solutions. In *Adv. Phys. Org. Chem.*; Academic Press: New York, 2009; pp. 1–37.
30. Buurma, N. J.; Herranz, A. M.; Engberts, J. B. The nature of the micellar Stern region as studied by reaction kinetics. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, *1*, 113–120.
31. Reichardt, C.; Welton, T. *Solvents and solvent effects in organic chemistry*; John Wiley & Sons: New York, 2011.
32. Berthod, A.; Garcia-Alvarez-Coque, C. *Micellar liquid chromatography*; CRC Press: New York, 2000.
33. Sesta, B. Physicochemical properties of decyldimethylammonium propanesulfonate and its homologous compounds in aqueous medium. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93* (22), 7677–7680.
34. Mittal, K. L.; Lindman, B. *Surfactants in solution*; Plenum Press: New York, 1984.
35. Bahri, M. A.; Hoebeke, M.; Grammenos, A.; Delanaye, L.; Vandewalle, N.; Seret, A. Investigation of SDS, DTAB and CTAB micelle microviscosities by electron spin resonance. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2006**, *290* (1), 206–212.
36. Tokiwa, F. Solubilization behavior of a poly(oxyethylene) sulfate type of surfactant in connection with the micellar charge. *J. Phys. Chem.* **1968**, *72* (12), 4331–4333.
37. Schwuger, M. J. Kinetics of adsorption of surfactants and organic acids on activated charcoal. *Chem. Ing. Tech.* **1970**, *42* (7), 433–438.

38. Buncl, E.; Rajagopal, S. Solvatochromism and solvent polarity scales. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23* (7), 226–231.
39. Liptay, W. Electrochromism and solvatochromism. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, *8* (3), 177–188.
40. Hartley, G. S. The effect of long-chain salts on indicators: the valence-type of indicators and the protein error. *Trans. Faraday Soc.* **1934**, *30*, 444–450.
41. Rosendorfova, J.; Cermakova, L. Spectrophotometric study of the interaction of some triphenylmethane dyes and 1-carbethoxypentadecyltrimethylammonium bromide. *Talanta* **1980**, *27* (9), 705–708.
42. Colichman, E. L. Spectral study of long chain quaternary ammonium salts in brom phenol blue solutions. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73* (7), 3385–3388.
43. Hirose, C.; Sepulveda, L. Transfer free energies of p-alkyl-substituted benzene derivatives, benzene, and toluene from water to cationic and anionic micelles and to n-heptane. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85* (24), 3689–3694.
44. Kawamura, H.; Manabe, M.; Miyamoto, Y.; Fujita, Y.; Tokunaga, S. Partition coefficients of homologous ω -phenylalkanols between water and sodium dodecyl sulfate micelles. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93* (14), 5536–5540.
45. Gebhart, C. L.; Sriadibhatla, S.; Vinogradov, S.; Lemieux, P.; Alakhov, V.; Kabanov, A. V. Design and formulation of polyplexes based on pluronic-polyethyleneimine conjugates for gene transfer. *Bioconjugate Chem.* **2002**, *13* (5), 937–944.
46. Sethuraman, V. A.; Na, K.; Bae, Y. H. pH-responsive sulfonamide/PEI system for tumor specific gene delivery: an in vitro study. *Biomacromolecules* **2006**, *7* (1), 64–70.
47. Duynstee, E. F. J.; Grunwald, E. 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. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81* (17), 4540–4542.
48. Fendler, E. J.; Fendler, J. H. Micellar catalysis in organic reactions: kinetic and mechanistic implications. In *Adv. Phys. Org. Chem.*; Academic Press: New York, 1970; pp. 271–406.

49. Bunton, C. A.; Robinson, L. Micellar effects upon nucleophilic aromatic and aliphatic substitution. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90* (22), 5972–5979.
50. Roshchyna, K. V.; Eltsov, S. V.; Laguta, A. N.; Mchedlov-Petrosyan, N. O. Micellar rate effects in the alkaline fading of crystal violet in the presence of various surfactants. *J. Mol. Liq.* **2015**, *201*, 77–82.
51. Fendler, J. *Catalysis in micellar and macromoleular systems*; Academic Press: New York, 1975.
52. Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В. Влияние растворителя на кинетику нуклеофильного присоединения гидроксид иона к трифенилметановым красителям. *Вісник Харківського національного університету, Серія: "Хімія"* **2016**, *26* (49), 45–57.
53. Bjerrum, N. Zur theorie der chemischen reaktionsgeschwindigkeit. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1924**, *108U* (1), 82–100.
54. Bjerrum, N. Zur theorie der chemischen reaktionsgeschwindigkeit. II. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1925**, *118U* (1), 251–254.
55. Brönsted, J. N. Zur theorie der chemischen reaktionsgeschwindigkeit. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1922**, *102U* (1), 169–207.
56. Brönsted, J. N. Zur theorie der chemischen reaktionsgeschwindigkeit. II. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1925**, *115U* (1), 337–364.
57. Амис, Э. А. *Влияние растворителей на скорость и механизм органических реакций*; Мир: Москва, 1968.
58. Scatchard, G. Statistical mechanics and reaction rates in liquid solutions. *Chem. Rev.* **1932**, *10* (1), 229–240.
59. Blandamer, M. J.; Burgess, J.; Cottrell, M. R.; Hakin, A. W.; Horn, I. M.; Sanchez, F. Kinetics of reaction between bromophenol blue and hydroxide ions in aqueous salt solutions at 298.15 K. Application of Pitzer's equations for ionic activity coefficients to kinetic salt effects. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1: Phys. Chem. Condensed Phases* **1989**, *85* (7), 1809–1819.
60. Dakkouri, M.; Bodenmuller, W. Effect of dielectric constant and ionic strength variation on the fading of N,N-dimethylaminophenolphthalein in alkaline medium. *J. Chem. Ed.* **1997**, *74* (5), 556–559.

61. Katiyar, S. S. Kinetic investigations of the reaction of brilliant green with alkalies. Influence of ionic strength. *Bull. Chem. Soc. Japan* **1970**, *43* (3), 601–608.
62. Робинсон, Р.; Стокс, Р. *Растворы электролитов*; ИЛЛИТ: Москва, 1963.
63. Garcia-Rio, L.; Leis, J. R.; Mejuto, J. C.; Navarro-Vazquez, A.; Perez-Juste, J.; Rodriguez-Dafonte, P. Basic hydrolysis of crystal violet in β -cyclodextrin/surfactant mixed systems. *Langmuir* **2004**, *20* (3), 606–613.
64. Olanrewaju, O.; Ige, J.; Soriyan, O.; Grace, O.; Esan, O. S.; Olanrewaju, O. Kinetics and mechanism of the alkaline fading of brilliant green in aqueous solutions of a double-tailed and some single-tailed cationic surfactants. *Acta Chim. Slov.* **2007**, *54* (2), 370–374.
65. Panigrahi, G. P.; Mishra, S. K. Micellar-catalysis: Effect of sodium lauryl sulphate in the oxidation of lactic acid by chromic acid. *J. Mol. Cat.* **1993**, *81* (3), 349–362.
66. Samiey, B.; Dargahi, M. R. Kinetics of brilliant green fading in the presence of TX-100, DTAB and SDS. *Reaction Kin. Mech. Catal.* **2010**, *101* (1), 25–39.
67. Cheong, M.-Y.; Ariffin, A.; Khan, M. N. A comparative analysis of pseudophase ion-exchange (PIE) model and berezin pseudophase (BPP) model: Analysis of kinetic data for ionic micellar-mediated semi-ionic bimolecular reaction. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2007**, *28* (7), 1135–1140.
68. Khan, M. N.; How, G. K. Effects of cationic micelles on the rate of alkaline hydrolysis of N-(2-methoxyphenyl)phthalimide. *J. Dispersion Sci. Techn.* **2009**, *30* (9), 1296–1302.
69. Piszkiwicz, D. Micelle catalyzed reactions are models of enzyme catalyzed reactions which show positive homotropic interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98* (10), 3053–3055.
70. Piszkiwicz, D. Positive cooperativity in micelle-catalyzed reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99* (5), 1550–1557.
71. Piszkiwicz, D. Cooperativity in bimolecular micelle-catalyzed reactions. Inhibition of catalysis by high concentrations of detergent. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99* (23), 7695–7697.
72. Raducan, A.; Olteanu, A.; Puiu, M.; Oancea, D. Influence of surfactants on the

- fading of malachite green. *Open Chem.* **2008**, *6* (1), 89–92.
73. Singh, R. K. L.; Srivastava, S. K.; Luwang, M. N. Applicability of positive cooperativity model in surfactant mediated chemical reaction. *Asian J. Chem.* **2010**, *22* (4), 2704–2710.
74. Dasmandal, S.; Mandal, H. K.; Kundu, A.; Mahapatra, A. Kinetic investigations on alkaline fading of malachite green in the presence of micelles and reverse micelles. *J. Mol. Liq.* **2014**, *193*, 123–131.
75. Singh, R. K. Micellar effects on nucleophilic addition reaction and applicability of enzyme catalysis model. *J. Chem.* **2012**, *9* (3), 1181–1187.
76. Menger, F. M. Remembrances of self-assemblies past. *Langmuir* **2011**, *27* (9), 5176–5183.
77. Menger, F. M.; Portnoy, C. E. Chemistry of reactions proceeding inside molecular aggregates. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89* (18), 4698–4703.
78. Menger, F. M.; Portnoy, C. E. The effect of urea and other reagents on the reactivity of associated p-nitrophenyl laurate. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90* (7), 1875–1878.
79. Das, A. K.; Mondal, S. K.; Mukherjee, G. Micellar effect on chromium(VI) oxidation of ethanol and propan-1-ol in aqueous acid media. *Reaction Kin. Catal. Lett.* **2001**, *73* (2), 257–265.
80. Ahmad, N.; Kumar, P.; Hashmi, A. A.; Khan, Z. Effect of cationic micelles of cetyltrimethylammonium bromide on the oxidation of thiourea by permanganate. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2008**, *315* (1), 226–231.
81. Lee, J.-J.; Ford, W. T.; Moore, J. A.; Li, Y. Reactivity of organic anions promoted by a quaternary ammonium ion dendrimer. *Macromolecules* **1994**, *27* (16), 4632–4634.
82. Berezin, I. V.; Martinek, K.; Yatsimirskii, A. K. Physicochemical foundations of micellar catalysis. *Russ. Chem. Rev.* **1973**, *42* (10), 787–802.
83. Martinek, K.; Yatsimirski, A. K.; Levashov, A. V.; Berezin, I. V. The kinetic theory and the mechanisms of micellar effects on chemical reactions. In *Micellization, Solubilization, and Microemulsions*; Springer: Boston, 1977; pp. 489–508.
84. Zakharova, L.; Valeeva, F.; Zakharov, A.; Ibragimova, A.; Kudryavtseva, L.; Harlampidi, H. Micellization and catalytic activity of the cetyltrimethylammonium

- bromide–Brij 97–water mixed micellar system. *J. Coll. Interface Sci.* **2003**, *263* (2), 597–605.
85. Almgren, M.; Rydholm, R. Influence of counterion binding on micellar reaction rates. Reaction between p-nitrophenyl acetate and hydroxide ion in aqueous cetyltrimethylammonium bromide. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83* (3), 360–364.
86. Davies, K. M.; Hussam, A.; Rector, B. R. J.; Owen, I. M.; King, P. Redox reactions of lipophilic cobalt complexes in aqueous surfactant media. Correlation of rate and electrochemical behavior. *Inorganic Chem.* **1994**, *33* (9), 1741–1747.
87. Bunton, C. A. Reactivity in aqueous association colloids. Descriptive utility of the pseudophase model. *J. Mol. Liq.* **1997**, *72*, 231–249.
88. Bunton, C. A. The dependence of micellar rate effects upon reaction mechanism. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, *123*, 333–343.
89. Bunton, C. A.; Romsted, L. S.; Savelli, G. Tests of the pseudophase model of micellar catalysis: its partial failure. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101* (5), 1253–1259.
90. Romsted, L. S. Micellar effects on reaction rates and equilibria. In *Surfactants in solution*; Plenum Press: New York, 1984; pp. 32–45.
91. Romsted, L. S. Surfactants in Solution. In *Surfactants in Solution*; Plenum Press: New York, 1984; pp. 1015–1098.
92. Bunton, C. A.; Savelli, G. Organic reactivity in aqueous micelles and similar assemblies. In *Adv. Phys. Org. Chem.*; Academic Press: New York, 1986; pp. 213–309.
93. Romsted, L. S.; Bunton, C. A.; Yao, J. Micellar catalysis, a useful misnomer. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1997**, *2* (6), 622–628.
94. Bunton, C. A.; Carrasco, N.; Huang, S. K.; Paik, C. H.; Romsted, L. S. Reagent distribution and micellar catalysis of carbocation reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100* (17), 5420–5425.
95. Tanford, C. The hydrophobic effect and the organization of living matter. *Science* **1978**, *200* (4345), 1012–1018.
96. Al-Lohedan, H.; Bunton, C. A.; Romsted, L. S. Micellar effects upon the reaction of betaine esters with hydroxide ion. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85* (14), 2123–2129.

97. Bacaloglu, R.; Blasko, A.; Bunton, C. A.; Cerichelli, G.; Ortega, F. Micellar effects upon rates of SN2 reactions of chloride ion. I. Effects of variations in the hydrophobic tails. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94* (12), 5062–5068.
98. Khan, M. N.; Ismail, E. An apparent weakness of the pseudophase ion-exchange (PIE) model for micellar catalysis by cationic surfactants with nonreactive counterions. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, *8*, 1346–1350.
99. Bunton, C. A.; Romsted, L. S. Organic reactivity in microemulsions. In *Handbook of Microemulsion Science and Technology*; Marcel Dekker: New York, 1999; pp. 457–481.
100. Mchedlov-Petrosyan, N. O.; Laguta, A. N.; Shekhovtsov, S. V.; Eltsov, S. V.; Cheipesh, T. A.; Omelchenko, I. V.; Shishkin, O. V. 3, 3'-Dinitrophenolsulphonophthalein: an acid–base indicator dye with unusual properties. *Col. Techn.* **2017**, *133* (2), 135–144.
101. Mchedlov-Petrosyan N. O.; Roshchyna K. V.; Shekhovtsov S. V.; Eltsov S. V.; Zozulia O. S.; Omelchenko I. V.; V., S. O. Revisiting tetranitrophenolsulfonephthalein. *Col. Techn.* **2015**, *131* (3), 236–244.
102. Bunton, C. A.; Gan, L. H.; Moffatt, J. R.; Romsted, L. S.; Savelli, G. Reactions in micelles of cetyltrimethylammonium hydroxide. Test of the pseudophase model for kinetics. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85* (26), 4118–4125.
103. Dean, J. A. *Lange's chemistry handbook*; McGraw-HILL: New York, 1999.
104. Барон, Н. *Краткий справочник физико-химических величин*; Химия: Москва, 1965.
105. Barnes, M. D.; LaMer, V. K. Kinetics and equilibria of the carbinol formation of phenolphthalein. *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64* (10), 2312–2316.
106. Chen, D. T. Y.; Laidler, K. J. Pressure and temperature effects on the kinetics of the alkaline fading of organic dyes in aqueous solution. *Canadian J. Chem.* **1959**, *37* (3), 599–612.
107. Corsaro, G. Colorimetric chemical kinetics experiment. *J. Chem. Ed.* **1964**, *41* (1), 48–50.
108. Sabnis, R. W. *Handbook of biological dyes and stains: synthesis and industrial*

applications; John Wiley & Sons: New York, 2010.

109. García-Río, L.; Hervella, P.; Mejuto, J. C.; Parajó, M. Spectroscopic and kinetic investigation of the interaction between crystal violet and sodium dodecylsulfate. *J. Chem. Phys.* **2007**, *335* (2), 164–176.
110. Nicholson, L. Kinetics of the fading of phenolphthalein in alkaline solution. *J. Chem. Ed.* **1989**, *66* (9), 725–726.
111. Золотов, Ю. А. *Основы аналитической химии. - Учебник для вузов. – 5-е изд., стер.*; Академия: Москва, 2012.
112. Chen, J.; Мао, J.; Мо, X.; Hang, J.; Yang, M. Study of adsorption behavior of malachite green on polyethylene glycol micelles in cloud point extraction procedure. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2009**, *345* (1), 231–236.
113. Revillod, G.; Russier-Antoine, I.; Benichou, E.; Jonin, C.; Brevet, P.-F. Investigating the interaction of crystal violet probe molecules on sodium dodecyl sulfate micelles with hyper-rayleigh scattering. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (11), 5383–5387.
114. Valiente, M.; Rodenas, E. Benzene, toluene, and cyclohexane incorporation into hexadecyltrimethylammonium bromide micelles: Effect on the basic hydrolysis of crystal violet. *J. Colloid Int. Sci.* **1990**, *138* (2), 299–306.
115. Mukhopadhyay, L.; Mitra, N.; Bhattacharya, P. K.; Moulik, S. P. Thermodynamics of formation of biological microemulsion (with cinnamic alcohol, aerosol OT, Tween 20, and water) and kinetics of alkaline fading of crystal violet in them. *J. Coll. Interface Sci.* **1997**, *186* (1), 1–8.
116. Ikushima, Y.; Shervani, Z.; Saito, N.; Arai, M. The promotion of alkaline fading of crystal violet by AOT micelles dispersed in supercritical ethane medium. *J. Coll. Interface Sci.* **1997**, *191* (1), 177–183.
117. Valiente, M.; Rodenas, E. Influence of CTAB/1-butanol micelles on crystal violet basic hydrolysis. *J. Coll. Interface Sci.* **1989**, *127* (2), 522–531.
118. Valiente, M.; Rodenas, E. Reverse cetyltrimethylammonium bromide micelles in alkanols: influence on the basic hydrolysis of crystal violet. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95* (8), 3368–3370.
119. Albrizzio, J.; Archila, J.; Rodulfo, T.; Cordes, E. H. Secondary valence force

- catalysis. XIII. Kinetics of the alkaline fading of crystal violet in the presence of cationic surfactants. *J. Org. Chem.* **1972**, 37 (6), 871–874.
120. Zhang, Y.; Li, X.; Liu, J.; Zeng, X. Micellar catalysis of composite reactions — the effect of SDS micelles and premicelles on the alkaline fading of crystal violet and malachite green. *J. Dispersion Sci. Techn.* **2002**, 23 (4), 473–481.
121. Samiey, B.; Toosi, A. R. Kinetics study of malachite green fading in the presence of TX-100, DTAB and SDS. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2009**, 30 (9), 2051–2056.
122. Albert, A. *The determination of ionization constants: a laboratory manual*; Chapman and Hall: London, 1984.
123. Guthrie, J. P. Hydrolysis of esters of oxy acids: pK_a values for strong acids; Brønsted relationship for attack of water at methyl; free energies of hydrolysis of esters of oxy acids; and a linear relationship between free energy of hydrolysis and pK_a holding over a range of 20 pK units. *Canadian J. Chem.* **1978**, 56 (17), 2342–2354.
124. Deno, N. C.; Jaruzelski, J. J.; Schriesheim, A. Carbonium ions. I. An acidity function (C₀) derived from arylcarbonium ion equilibria. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77 (11), 3044–3051.
125. Hammett, L. P. *Physical organic chemistry*; McGraw-Hill: New York, 1970.
126. Бишоп, Э. *Индикаторы*; Мир: Москва, 1976.
127. Robinson, R. A.; Peiperl, A. The ionization constants of o-nitrophenol and 4-nitro-m-cresol from 5 to 60°. *J. Phys. Chem.* **1963**, 67 (8), 1723–1724.
128. Eyring, E. M.; Bennion, B. C. Fast reactions in solution. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1968**, 19 (1), 129–160.
129. Eigen, M. Proton transfer, acid-base catalysis, and enzymatic hydrolysis. Part I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, 3 (1), 1–19.
130. Cigén, R. Studies on derivatives of malachite green. Protolytic equilibria and reaction rate constants of m-hydroxy and m-methoxy malachite green. *Acta Chem. Scand.* **1961**, 15, 1892–1904.
131. Cigén, R.; Bengtsson, C. Studies on a furane analogue of malachite green. Protolytic equilibria and reaction rate constants of furane green in aqueous solutions. *Acta Chem. Scand.* **1963**, 17 (7), 2091–2100.

132. Ritchie, C. D. Cation–anion combination reactions: a review. *Canadian J. Chem.* **1986**, *64* (12), 2239–2250.
133. Ritchie, C. D.; Skinner, G. A.; Badding, V. G. Solvent effects on the reactions of stabilized carbonium ions with nucleophiles. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89* (9), 2063–2071.
134. Bunton, C. A.; Huang, S. K. Reactions of the tri-*p*-anisylmethyl carbonium ion with nucleophiles. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94* (10), 3536–3544.
135. Mchedlov-Petrosyan, N. O.; Romanenko, A. V.; Nikishina, L. E. Acid–base equilibria of phenolphthalein in aqueous solutions. *J. Anal. Chem.* **1984**, *39* (8), 1395–1403.
136. Yurdakoc, M.; Akcay, M.; Tonbul, Y.; Yurdakoc, K. Acidity of silica-alumina catalysts by amine titration using Hammett indicators and FT-IR study of pyridine adsorption. *Turkish J. Chem.* **1999**, *23* (3), 319–328.
137. Laguta, A. N.; Eltsov, S. V.; Mchedlov-Petrosyan, N. O. Kinetics of alkaline fading of methyl violet in micellar solutions of surfactants: Comparing Piszkiwicz's, Berezin's, and pseudophase ion-exchange models. *Int. J. Chem. Kin.* **2019**, *51* (2), 83–94.
138. Akerlof, G. Dielectric constants of some organic solvent - water mixtures at various temperatures. *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54* (11), 4125–4139.
139. Samiey, B.; Dalvand, Z. Study of fuchsin acid fading in micellar media. *Int. J. Chem. Kin.* **2014**, *46* (11), 651–661.
140. Samiey, B.; Dalvand, Z. Kinetics of fading of some triphenylmethane dyes: effects of electric charge, substituent, and aqueous binary mixtures of dimethyl sulfoxide and 2-propanol. *Int. J. Chem. Kin.* **2014**, *46* (1), 60–70.
141. Singh, N. A.; Srivastava, S. K. Influence of nonionic surfactant on alkaline hydrolysis of methyl violet catalyzed by cetyltrimethylammonium bromide. *J. Dispersion Sci. Techn.* **2012**, *33* (7), 1071–1076.
142. Singh, L. P.; Luwang, M. N.; Lunkim, K.; Srivastava, S. K. Quantitative analysis of cationic micelle catalyzed hydrolysis of methyl violet. *Reaction Kin. Mech. Catal.* **2012**, *105* (2), 261–270.

143. Mchedlov-Petrosyan, N. O.; Cheipesh, T. A.; Roshal, A. D.; Doroshenko, A. O.; Vodolazkaya, N. A. Fluorescence of aminofluoresceins as an indicative process allowing one to distinguish between micelles of cationic surfactants and micelle-like aggregates. *Methods Appl. Fluoresc.* **2016**, *4* (3), 1–10.
144. Cigén, R.; Ekstrom, C. G. Equilibrium and kinetic studies on halide derivatives of malachite green. 2. Omicron-bromo and omicron-iodo malachite green. *Acta Chem. Scand.* **1963**, *17* (7), 1843–1851.
145. Syrkov, A. G.; Silivanov, M. O.; Kabirov, V. R.; Pleskunov, I. V. Influence of acid-base and adsorptive characteristics of disperse aluminum modified by ammonium compounds on antifriction effect in lubricant. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2018**, *387* (1), 1–6.
146. Waterbeemd, H.; Carter, R. E.; Grassy, G.; Kubinyi, H.; Martin, Y. C.; Tute, M. S.; Willett, P. Glossary of terms used in computational drug design (IUPAC Recommendations 1997). *Pure Appl. Chem.* **1997**, *69* (5), 1137–1152.
147. Machatha, S. G.; Yalkowsky, S. H. Comparison of the octanol/water partition coefficients calculated by ClogP, ACDlogP and KowWin to experimentally determined values. *Int. J. Chem. Kin.* **2005**, *294* (1), 185–192.
148. Edward, J. T.; Chubb, F. L.; Sangster, J. Iron chelators of the pyridoxal isonicotinoyl hydrazone class. Relationship of the lipophilicity of the apochelator to its ability to mobilize iron from reticulocytes in vitro: reappraisal of reported partition coefficients. *Canadian J. Physiology Pharmacology* **1997**, *75* (12), 1362–1368.
149. Hansch, C.; Leo, A.; Hoekman, D. *Exploring QSAR. Hydrophobic, electronic, and steric constants*; American Chemical Society: Washington, 1995.
150. Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В.; Золотухин, Ю. А. Влияние среды на кинетику реакции взаимодействия кристаллического фиолетового с азид ионом. Хімічні Каразінські читання – 2014 (ХКЧ'2014): VI Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів: Тези доповідей, 22–24 квітня 2014 року, ХНУ імені В. Н. Каразіна, Харків, **2014**, с. 252.
151. Лагута, А. М.; Єльцов, С. В.; Шеховцов, С. В. Спектральні характеристики, кислотно-основні рівноваги та кінетика знебарвлення

динітрофенолсульфопфталеїну Львівські хімічні читання – 2015: XV Наукова конференція: Тези доповідей, 24–27 травня 2015 року, ЛНУ імені Івана Франка, Львів, **2015**, с. 161.

152. Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В.; Шеховцов, С. В. Нитрофеноловый фиолетовый: синтез и исследование кинетики присоединения гидроксид иона в мицеллярных средах. VII Молодежная конференция ИОХ РАН: Тези доповідей, 17–28 мая 2017 року, Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского, Москва, **2017**, с. 119.
153. Gutbezahl, B.; Grunwald, E. The acidity and basicity scale in the system ethanol—water. The evaluation of degenerate activity coefficients for single ions. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75 (3), 565–574.
154. Panichajakul, C. C.; Woolley, E. M. Potentiometric method for determination of acid ionization constants in aqueous organic mixtures. *J. Anal. Chem.* **1975**, 47 (11), 1860–1863.
155. Mandal, U.; Sen, S.; Das, K.; Kundu, K. K. Kinetic solvent effects on alkaline decolorization of crystal violet in some aquo-organic solvents. *Canadian J. Chem.* **1986**, 64 (2), 300–307.
156. Афанасьев, В. Н.; Ефремова, Л. С.; Волкова, Т. В. *Физико-химические свойства бинарных растворителей. Водосодержащие системы*; ИХР РАН: Иваново, 1988.
157. Katiyar, S. S. Kinetic investigations of the reaction of brilliant green with alkalies. Influence of permittivity and temperature. *Trans. Faraday Soc.* **1970**, 66, 2305–2312.
158. Fathalla, M. F. Kinetics of the reaction of 2-chloro-quinoline with hydroxide ion in ACN–H₂O and DMSO–H₂O Binary Solvent Mixtures. *J. Sol. Chem.* **2011**, 40 (7), 1258–1270.
159. Bhuvaneshwari, D. S.; Elango, K. P. Solvent hydrogen bonding and structural effects on nucleophilic substitution reactions: Part 3. Reaction of benzenesulfonyl chloride with anilines in benzene/propan-2-ol mixtures. *Int. J. Chem. Kin.* **2007**, 39 (12), 657–663.
160. Marcus, Y. Use of chemical probes for the characterization of solvent mixtures. Part

1. Completely non-aqueous mixtures. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1994**, 5, 1015–1021.
161. Marcus, Y. The use of chemical probes for the characterization of solvent mixtures. Part 2. Aqueous mixtures. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1994**, 8, 1751–1758.
162. Reichardt, C. Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators. *Chem. Rev.* **1994**, 94 (8), 2319–2358.
163. Ghosh, K. K.; Lal Satnami, M.; Sinha, D.; Vaidya, J. Solvent effects on the nucleophilic substitution reactions of p-nitrophenyl acetate with hydroxamate ions. *J. Mol. Liq.* **2005**, 116, 55–60.
164. Kamlet, M. J.; Abboud, J. L. M.; Abraham, M. H.; Taft, R. W. A comprehensive collection of solvatochromic parameters, π , α , and β and some methods for simplifying the generalized solvatochromic equation. *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 2877–2887.
165. Reichardt, C. Solvent effects on chemical reactivity. *Pure Appl. Chem.* **1982**, 54 (10), 1867–1884.
166. Park, J. H.; Jang, M. D.; Kim, D. S.; Carr, P. W. Solvatochromic hydrogen bond donor acidity of aqueous binary solvent mixtures for reversed-phase liquid. *J. Chromatography A* **1990**, 513, 107–116.
167. Schneider, H.; Badrieh, Y.; Migron, Y.; Marcus, Y. Hydrogen bond donation properties of organic solvents and their aqueous mixtures from ^{13}C NMR data of pyridine-N-oxide. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1992**, 177 (2), 143–156.
168. Marcus, Y.; Migron, Y. Polarity, hydrogen bonding, and structure of mixtures of water and cyanomethane. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95 (1), 400–406.
169. Krygowski, T. M.; Wrona, P. K.; Zielkowska, U.; Reichardt, C. Empirical parameters of lewis acidity and basicity for aqueous binary solvent mixtures. *Tetrahedron* **1985**, 41 (20), 4519–4527.
170. Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В. Влияние растворителя на кинетику нуклеофильного присоединения гидроксид иона к трифенилметановым красителям. Хімічні Каразінські читання – 2016 (ХКЧ'2016): VIII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів: Тези доповідей, 18–20 квітня 2016 року, ХНУ імені В. Н. Каразіна, Харків, **2016**, с. 170.

171. Лагута, А. Н. Влияние среды на кинетику реакции взаимодействия трифенилметановых красителей с гидроксид ионом. XIII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії з міжнародною участю: Тези доповідей, 19–21 травня 2015 року, ДНУ ім. Олеса Гончара, Дніпропетровськ, **2015**, с. 5.
172. Micheau, J. C.; Zakharova, G. V.; Chibisov, A. K. Reversible aggregation, precipitation and re-dissolution of rhodamine 6G in aqueous sodium dodecyl sulfate. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6 (9), 2420–2425.
173. García, M. E. D.; González, E. B.; Sanz-Medel, A. On the surfactant-sensitized analytical reaction of titanium with bromopyrogallol red. *Microchemical J.* **1984**, 30 (2), 211–220.
174. Garcia, M. E. D.; Sanz-Medel, A. Dye-surfactant interactions: a review. *Talanta* **1986**, 33 (3), 255–264.
175. Богданова, Л. М. Взаємодія барвників з макроциклічними реагентами у водних розчинах. Дисертація, Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна, Харків, 2011.
176. Рощина, Е. В.; Ельцов, С. В. Мицеллярные эффекты в кинетике реакции взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом. (1) Влияние неионогенных и анионных ПАВ. *Вісник Харківського національного університету, Серія: "Хімія"* **2013**, 22 (45), 119–127.
177. Рощина, К. В. Міцеллярні ефекти в кінетиці реакцій нуклеофільного приєднання до карбонієвих іонів трифенілметанових барвників. Дисертація, Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна, Харків, 2015.
178. Мчедлов-Петросян, Н. О. Флуоресцеиновые красители в растворах—хорошо изученные системы? *Вісник Харківського національного університету, Серія: "Хімія"* **2004**, 11 (34), 221–312.
179. Mersol, I. E. The effect of tetraethylammonium ion on the spectra of certain sulfonphthalein indicators. Ph.D. Thesis, University Chicago, 1961.
180. Korppi-Tommola, J.; Yip, R. W. Solvent effects on the visible absorption spectrum of crystal violet. *Canadian J. Chem.* **1981**, 59 (2), 191–194.

181. Moore, S. A.; Glenn, K. M.; Palepu, R. M. Spectroscopic investigations on the interaction of crystal violet with nonionic micelles of Brij and Igepal surfactants in aqueous media. *J. Sol. Chem.* **2007**, *36* (5), 563–571.
182. Wurthner, F.; Kaiser, T. E.; Saha-Moller, C. R. J-aggregates: From serendipitous discovery to supramolecular engineering of functional dye materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (15), 3376–3410.
183. Mchedlov-Petrossyan, N. O.; Shapovalov, S. A.; Koval, V. L.; Shakhverdov, T. A.; Bochkaryov, Y. A. The surfactant-induced formation of J- and H-aggregates in aqueous pseudoisocyanine solutions. *Dyes and Pigments* **1992**, *19* (1), 33–40.
184. Savvin, S. B.; Marov, I. N.; Chernova, R. K.; Shtykov, S. N.; Sokolov, A. B. The electrostatic and hydrophobic effects in the formation of associates of organic reagents with cationic surfactants. *J. Anal. Chem.* **1981**, *36* (5), 850–860.
185. Шинода, К.; Накагава, Т.; Тамамуси, Б.; Исемура, Т. *Коллоидные поверхностно-активные вещества. Физико-химические свойства*; Мир: Москва, 1966.
186. Laguta, A. N.; Eltsov, S. V.; Mchedlov-Petrossyan, N. O. Micellar rate effects on the kinetics of nitrophenol violet anion reaction with HO⁻ ion: Comparing Piszkievicz's, Berezin's, and Pseudophase Ion-Exchange models. *J. Mol. Liq.* **2019**, *277*, 70–77.
187. Фарафонов, В. С. Локалізація та гідратація органічних барвників в міцелах поверхнево-активних речовин за даними молекулярно-динамічного моделювання. Дисертація, Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна, Харків, 2018.
188. Мчедлов-Петросян, Н. О. *Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах*; ХНУ имени В.Н. Каразина: Харьков, 2004.
189. Steed, J. W.; Atwood, J. L. *Supramolecular chemistry*; John Wiley & Sons: New York, 2013.
190. Чейпеш, Т. А.; Таранец, Ю. В.; Мчедлов-Петросян, Н. О. Кинетика щелочного гидролиза дилаурилфлуоресцеина в водно-этанольной смеси и мицеллярном растворе цетилтриметиламмоний бромида. *Вісник Харківського національного університету, Серія: "Хімія"* **2014**, *23* (46), 5–13.

191. Hiskey, C. F.; Downey, T. A. The colloid error of indicators. *J. Phys. Chem.* **1954**, *58* (10), 835–840.
192. Mukerjee, P.; Mysels, K. J. A re-evaluation of the spectral change method of determining critical micelle concentration. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77* (11), 2937–2943.
193. Buwalda, R. T.; Engberts, J. B. Aggregation of dicationic surfactants with methyl orange in aqueous solution. *Langmuir* **2001**, *17* (4), 1054–1059.
194. Pereira, R. V.; Gehlen, M. H. Fluorescence of acridinic dyes in anionic surfactant solution. *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectroscopy* **2005**, *61* (13), 2926–2932.
195. Cho, S.-H.; Kim, J.-Y.; Chun, J.-H.; Kim, J.-D. Ultrasonic formation of nanobubbles and their zeta-potentials in aqueous electrolyte and surfactant solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2005**, *269* (1), 28–34.
196. Sutherland, E.; Mercer, S. M.; Everist, M.; Leaist, D. G. Diffusion in solutions of micelles. What does dynamic light scattering measure? *J. Chem. Eng. Data* **2009**, *54* (2), 272–278.
197. Weinheimer, R. M.; Evans, D. F.; Cussler, E. L. Diffusion in surfactant solutions. *J. Coll. Interface Sci.* **1981**, *80* (2), 357–368.
198. Dorshow, R. B.; Briggs, J.; Bunton, C. A.; Nicoli, D. F. Dynamic light scattering from cetyltrimethylammonium bromide micelles. Intermicellar interactions at low ionic strengths. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86* (13), 2388–2395.
199. Dorshow, R. B.; Bunton, C. A.; Nicoli, D. F. Comparative study of intermicellar interactions using dynamic light scattering. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87* (8), 1409–1416.
200. Galantini, L.; Giampaolo, S. M.; Mannina, L.; Pavel, N. V.; Viel, S. Study of intermicellar interactions and micellar sizes in ionic micelle solutions by comparing collective diffusion and self-diffusion coefficients. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (15), 4799–4805.
201. Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В. Влияние поверхностно-активных веществ на скорость взаимодействия ФФ с гидроксид ионом. Хімічні Каразінські читання – 2013 (ХКЧ'2013): V Всеукраїнська наукова конференція студентів та

- аспірантів: Тези доповідей, 22–25 квітня 2013 року, ХНУ імені В. Н. Каразіна, Харків, **2013**, с. 256–257.
202. Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В. Мицеллярные и солевые эффекты в кинетике взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом. XIX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних вчених: Тези доповідей, 7–11 вересня 2014 року, ОНУ імені І.І. Мечникова, Одеса, **2014**, с. 135.
203. Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В. Влияние мицелл ПАВ на кинетику реакции динитрофенолсульффталеина с гидроксид ионом. Хімічні Каразінські читання – 2015 (ХКЧ'2015): VII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів: Тези доповідей, 20–22 квітня 2015 року, ХНУ імені В. Н. Каразіна, Харків, **2015**, с. 156.
204. Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В. Мицеллярные эффекты в кинетике реакций взаимодействия дианионов фенолфталеина и динитрофенолсульффталеина с гидроксид ионом. ПАВ–2015: III Всероссийский симпозиум (с международным участием) по поверхностно-активным веществам: Тези доповідей, 29 июня – 1 июля 2015 года, Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, **2015**, с. 208–209.
205. Лагута, А. М.; Ельцов, С. В. Мицеллярные эффекты в кинетике реакции нуклеофильного присоединения воды к малахитовому зеленому XII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії: Тези доповідей, 11–13 травня 2016 року, НТК «Інститут монокристалів», Харків, **2016**, с. 46.
206. Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В. Влияние мицелл ПАВ на скорость нуклеофильного присоединения воды к ди- и тетранитрофенолсульффталеину. Сучасні проблеми хімії: Сімнадцята Міжнародна конференція студентів та аспірантів: Тези доповідей, 18–20 травня 2016 року, КНУ імені Тараса Шевченка, Київ, **2016**, с. 135.
207. Васильева, О. С.; Парецкая, М. Ю.; Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В. Кинетика щелочного обесцвечивания метилового фиолетового в мицеллярных растворах ПАВ. Хімічні Каразінські читання – 2017 (ХКЧ'2017): IX Всеукраїнська

наукова конференція студентів та аспірантів: Тези доповідей, 18–20 квітня 2017 року, ХНУ імені В. Н. Каразіна, Харків, **2017**, с. 143.

208. Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В. Micellar effects in kinetics of alkaline fading of methyl violet. Київ–Тулуза ІСКТ–9: ІХ Міжнародна конференція з хімії Київ–Тулуза: Тези доповідей, 4–9 червня 2017 року, КНУ імені Тараса Шевченка, Київ, **2017**, с. 77.
209. Srivastava, S. K.; Katiyar, S. S. Quantitative treatment of the effect of counterions on ctab-catalyzed reactions of stabilized carbonium ions with cyanide ion. *Int. J. Chem. Kin.* **1982**, *14* (9), 1007–1015.
210. Porte, G.; Appell, J.; Poggi, Y. Experimental investigations on the flexibility of elongated cetylpyridinium bromide micelles. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84* (23), 3105–3110.
211. Mchedlov-Petrosyan, N. O.; Vodolazkaya, N. A.; Kamneva, N. N. Acid-base equilibrium in aqueous micellar solutions of surfactants. In *Micelles: Structural biochemistry, formation and functions and usage*; Nova Publishers: New York, 2013; pp. 1–71.
212. Buurma, N. J. Aggregation and reactivity in aqueous solutions of cationic surfactants and aromatic anions across concentration scales. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2017**, *32*, 69–75.
213. Shukla, A.; Rehage, H. Zeta potentials and debye screening lengths of aqueous, viscoelastic surfactant solutions (cetyltrimethylammonium bromide/sodium salicylate system). *Langmuir* **2008**, *24* (16), 8507–8513.
214. Гога, С. Т. Асоціація та сольватація у розчинах тетраалкіламонієвих і N-алкілпіридинієвих солей з гідрофобними аніонами. Дисертація, Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна, Харків, 2017.
215. Ge, W.; Kesselman, E.; Talmon, Y.; Hart, D. J.; Zakin, J. L. Effects of chemical structures of para-halobenzoates on micelle nanostructure, drag reduction and rheological behaviors of dilute CTAC solutions. *J. Non-Newtonian Fluid Mechanics* **2008**, *154* (1), 1–12.
216. Bell, G. R.; Bain, C. D.; Li, Z. X.; Thomas, R. K.; Duffy, D. C.; Penfold, J. Structure

of a monolayer of hexadecyltrimethylammonium p-tosylate at the air–water interface. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (42), 10227–10228.

217. Mchedlov-Petrosyan, N. O.; Kamneva, N. N.; Kharchenko, A. Y.; Vodolazkaya, N. A.; Alekseeva, V. I. Determination of interfacial electrostatic potentials of surfactant micelles using acid-base indicators: results and limitations. *Вісник Харківського національного університету, Серія: "Хімія"* **2013**, *22* (45), 67–77.
218. Cassidy, M. A.; Warr, G. G. Surface potentials and ion binding in tetradecyltrimethylammonium bromide/sodium salicylate micellar solutions. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (8), 3237–3240.
219. Калмыкова, А. В.; Лагута, А. Н. Ионный обмен в кинетике взаимодействия метилового фиолетового с гидроксид ионом в мицеллах катионных ПАВ. Хімічні Каразінські читання – 2018 (ХКЧ'2018): X Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів: Тези доповідей, 23–25 квітня 2018 року, ХНУ імені В. Н. Каразіна, Харків, **2018**, с. 172.
220. Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В. Солевые эффекты в кинетике взаимодействия динитрофенолсульфоталеина с гидроксид ионом в мицеллярных растворах ПАВ. Сучасні проблеми хімії: Шістнадцята Міжнародна конференція студентів та аспірантів: Тези доповідей, 20–22 травня 2015 року, КНУ імені Тараса Шевченка, Київ, **2015**, с. 90.
221. Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В. Влияние добавок NaBr на скорость реакции метилового фиолетового с гидроксид ионом в мицеллярных растворах ЦТАБ. Сучасні проблеми хімії: Дев'ятнадцята Міжнародна конференція студентів та аспірантів: Тези доповідей, 22–24 травня 2018 року, КНУ імені Тараса Шевченка, Київ, **2018**, с. 123.
222. Fernández, I.; Pérez-Juste, J.; Hervés, P. Cationic mixed micelles as reaction medium for hydrolysis reactions. *J. Sol. Chem.* **2015**, *44* (9), 1866–1874.
223. Mchedlov-Petrosyan, N. O. Protolytic equilibrium in lyophilic nanosized dispersions: Differentiating influence of the pseudophase and salt effects. *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80* (7), 1459–1510.
224. Mchedlov-Petrosyan, N. O.; Vodolazkaya, N. A.; Yakubovskaya, A. G.;

- Grigorovich, A. V.; Alekseeva, V. I.; Savvina, L. P. A novel probe for determination of electrical surface potential of surfactant micelles: N,N'-di-n-octadecylrhodamine. *J. Phys. Org. Chem.* **2007**, *20* (5), 332–344.
225. Ельцов, С. В.; Барсова, З. В. Ионизация длинноцепочечных жирных кислот в мицеллах ПАВ. *Вісник Харківського національного університету, Серія: "Хімія"* **2008**, *16* (39), 292–298.
226. Bunton, C. A.; Moffatt, J. R. Ionic competition in micellar reactions: a quantitative treatment. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90* (4), 538–541.
227. Bunton, C. A.; Robinson, L. B. Micellar effects upon the reaction of P-nitrophenyl diphenyl phosphate with hydroxide and fluoride ions. *J. Org. Chem.* **1969**, *34* (4), 773–780.
228. Larsen, J. W.; Magid, L. J. Calorimetric and counterion binding studies of the interactions between micelles and ions. Observation of lyotropic series. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96* (18), 5774–5782.
229. A. N. Laguta; S. V. Eltsov; Mchedlov-Petrosyan, N. O. Quantitative analysis of micellar effect on the reaction rate of alkaline fading of phenolphthalein. *Вісник Харківського національного університету, Серія: "Хімія"* **2018**, *30* (53), 18–26.
230. Bartet, D.; Gamboa, C.; Sepulveda, L. Association of anions to cationic micelles. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84* (3), 272–275.
231. Samuelson, O. Ion exchange separations in analytical chemistry. *Soil Sci.* **1963**, *96* (5), 361–370.
232. Bunton, C. A.; Mhala, M. M.; Moffatt, J. R. Nucleophilic reactions in zwitterionic micelles of amine oxide or betaine sulfonate surfactants. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93* (2), 854–858.
233. Bunton, C. A. Reaction kinetics in aqueous surfactant solutions. *Catal. Rev.* **1979**, *20* (1), 1–56.
234. Lyklema, J. Simple Hofmeister series. *J. Chem. Phys. Lett.* **2009**, *467* (4), 217–222.
235. Reddy, I. A. K.; Katiyar, S. S. Micellar effects on the reaction of ethyl violet carbocation with hydroxide ion. In *Solution behavior of surfactants*; Springer: New York, 1982; pp. 1017–1032.

236. Munoz-Perez, M.; Rodriguez, A.; Graciani, M. d. M.; Mozo, J. D.; Moya, M. L. Dehydrochlorination of 1,1,1-trichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)ethane in cationic micellar systems. *Langmuir* **1998**, *14* (13), 3524–3530.
237. Bunton, C. A.; Hong, Y. S.; Romsted, L. S. Reactive Counterion Surfactants. In *Solution Behavior of Surfactants*; Plenum Press: New York, 1982; pp. 975–1137.
238. Plaisance, M.; Ter-Minassian-Saraga, L. Spread insoluble cationic polysoap monolayers. I. specificity of counterion binding and surface potential. *J. Coll. Interface Sci.* **1976**, *56* (1), 33–41.
239. Bachofer, S. J.; Simonis, U. Determination of the ion exchange constants of four aromatic organic anions competing for a cationic micellar interface. *Langmuir* **1996**, *12* (7), 1744–1754.
240. Marcus, Y. Thermodynamics of solvation of ions. Part 5. Gibbs free energy of hydration at 298.15 K. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, *87* (18), 2995–2999.
241. Шмидт, В. С.; Реймаров, Г. А.; Межов, Є. А.; Ханашвили, Н. Л.; Рубисов, В. Н. Анализ ошибок и проверка точности прогноза значений констант анионообменной экстракции на основании ЛСЭ. *Радиохимия* **1988**, *30* (4), 463–475.
242. Rodríguez, A.; Muñoz, M.; del Mar Graciani, M.; Moyá, M. L. Kinetic micellar effects in tetradecyltrimethylammonium bromide–pentanol micellar solutions. *J. Coll. Interface Sci.* **2002**, *248* (2), 455–461.
243. Quinlan, J. E.; Amis, E. S. The alkaline hydrolysis of methyl propionate in acetone-water mixtures and solutions of different ionic strength. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77* (16), 4187–4191.
244. Collie, C. H.; Hasted, J. B.; Ritson, D. M. Dielectric properties of aqueous ionic solutions *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 1–21.
245. Haggis, G. H.; Hasted, J. B.; Buchanan, T. J. The dielectric properties of water in solutions. *J. Chem. Phys.* **1952**, *20* (9), 1452–1465.
246. Brinchi, L.; Di Profio, P.; Germani, R.; Marte, L.; Savelli, G.; Bunton, C. A. Micellar SN₂ Reaction of Methyl Naphthalene-2-Sulfonate and Its 6-Sulfonate Derivative: Effect of the Negative Charge. *J. Coll. Interf. Sci.* **2001**, *243* (2), 469–475.

ДОДАТКИ

Додаток А

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи було представлено на: V, VI, VII, VIII, IX, X Всеукраїнських наукових конференціях студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання» (Харків, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018); XIX Українській конференції з неорганічної хімії за участю закордонних учених (Одеса, 2014); XV Науковій конференції «Львівські хімічні читання – 2015» (Львів, 2015); XVI, XVII, XIV Міжнародних конференціях студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», (Київ, 2015, 2016, 2018); XIII Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії з міжнародною участю (Дніпропетровськ, 2015); III Всеросійському симпозиумі (з міжнародною участю) з поверхнево-активних речовин «ПАР–2015» (Росія, Санкт-Петербург, 2015); XII Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Харків, 2016); VII Молодіжній конференції ІОХ РАН (Росія, Москва, 2017) та IX Міжнародній конференції з хімії Київ–Тулуза ІСКТ-9 (Київ, 2017).

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці у наукових фахових виданнях України:

1. Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В. Мицеллярные эффекты в кинетике реакции взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом. (2) Влияние катионного и цвитерионного ПАВ. *Вісник Харківського національного університету, Серія: "Хімія"* **2013**, 22 (45), 127–135.

Здобувачкою виконано експеримент, аналіз результатів, написання та оформлення статті, сумісно зі співавтором сформульовані підсумки.

2. Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В. Мицеллярные и солевые эффекты в кинетике реакции взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом. *Вісник Харківського національного університету, Серія: "Хімія"* **2014**, 24 (47), 19–30.

Здобувачкою виконано експеримент, оформлення статті, інтерпретовано результати, сумісно зі співавтором сформульовані підсумки.

3. Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В. Влияние растворителя на кинетику нуклеофильного присоединения гидроксид иона к трифенилметановым красителям. *Вісник Харківського національного університету, Серія: "Хімія"* **2016**, 26 (49), 45–57.

Здобувачкою виконано експеримент та обробку даних, написано текст статті, сумісно зі співавтором сформульовано висновки.

4. Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В. Мицеллярные эффекты в кинетике реакции взаимодействия малахитового зеленого и бриллиантового зеленого с водой. *Вісник Харківського національного університету, Серія: "Хімія"* **2017** 28 (51), 96–103.

Здобувачкою виконано експеримент та обробку даних за моделлю Пішкевича, написано текст статті, разом зі співавтором сформульовано висновки.

5. A. N. Laguta; S. V. Eltsov; Mchedlov-Petrosyan, N. O. Quantitative analysis of micellar effect on the reaction rate of alkaline fading of phenolphthalein. *Вісник Харківського національного університету, Серія: "Хімія"* **2018**, 30 (53), 18–26.

Здобувачкою виконано експеримент, обробку даних за моделями Пішкевича, Березіна та псевдофазною іонообмінною, написано текст статті, разом зі співавторами сформульовано висновки.

Наукові праці у зарубіжних наукових фахових виданнях:

6. Mchedlov-Petrosyan, N. O.; Laguta, A. N.; Shekhovtsov, S. V.; Eltsov, S. V.; Cheipesh, T. A.; Omelchenko, I. V.; Shishkin, O. V. 3, 3'-Dinitrophenolsulphonophthalein: an acid–base indicator dye with unusual properties. *Col. Techn.* **2017**, 133 (2), 135–144. (видання входить до міжнародних баз Scopus та Web of Science)

Здобувачкою виконано експеримент щодо дослідження кінетики реакції нуклеофільного присєднання до динітрофенолсульфоталеїну, його кислотно-основних рівноваг у водному розчині та спектральних характеристик; обробку

експериментальних даних, разом зі співавторами сформульовані задачі та підсумки дослідження, інтерпретовані результати.

7. Laguta, A. N.; Eltsov, S. V.; Mchedlov-Petrosyan, N. O. Kinetics of alkaline fading of methyl violet in micellar solutions of surfactants: Comparing Piszkievicz's, Berezin's, and pseudophase ion-exchange models. *Int. J. Chem. Kin.* **2019**, *51* (2), 83–94. (видання входить до міжнародних баз Scopus та Web of Science)

Здобувачкою виконано експеримент, кількісну обробку даних; здобувачка брала участь у написанні тексту статті та обговоренні результатів.

8. Laguta, A. N.; Eltsov, S. V.; Mchedlov-Petrosyan, N. O. Micellar rate effects on the kinetics of nitrophenol violet anion reaction with HO⁻ ion: Comparing Piszkievicz's, Berezin's, and Pseudophase Ion-Exchange models. *J. Mol. Liq.* **2019**, *277*, 70–77. (видання входить до міжнародної бази Scopus)

Здобувачкою виконано експеримент, кількісну обробку даних за кінетичними міцелярними моделями; взято участь у написанні тексту статті та обговоренні результатів.

Наукові праці апробаційного характеру (тези доповідей на наукових конференціях) за темою дисертації:

9. Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В. Влияние поверхностно-активных веществ на скорость взаимодействия ФФ с гидроксид ионом. Хімічні Каразінські читання – 2013 (ХКЧ'2013): V Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів: Тези доповідей, 22–25 квітня 2013 року, ХНУ імені В. Н. Каразіна, Харків, **2013**, с. 256–257.

Здобувачкою одержано експериментальні дані; написано текст тез; сформульовано мету, задачі, основну частину і висновки.

10. Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В.; Золотухин, Ю. А. Влияние среды на кинетику реакции взаимодействия кристаллического фиолетового с азид ионом. Хімічні Каразінські читання – 2014 (ХКЧ'2014): VI Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів: Тези доповідей, 22–24 квітня 2014 року, ХНУ імені В. Н. Каразіна, Харків, **2014**, с. 252.

Здобувачкою одержано експериментальні дані; проведено аналіз результатів; сформульовано зміст тези доповіді.

11. Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В. Мицеллярные и солевые эффекты в кинетике взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом. XIX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних вчених: Тези доповідей, 7–11 вересня 2014 року, ОНУ імені І.І. Мечникова, Одеса, **2014**, с. 135.

Здобувачкою одержано експериментальні дані; проведено аналіз результатів; написано текст тез.

12. Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В. Влияние мицелл ПАВ на кинетику реакции динитрофенолсульфофталеина с гидроксид ионом. Хімічні Каразінські читання – 2015 (ХКЧ'2015): VII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів: Тези доповідей, 20–22 квітня 2015 року, ХНУ імені В. Н. Каразіна, Харків, **2015**, с. 156.

Здобувачкою одержано експериментальні дані; сформульовано мету, задачі, основну частину і висновки; написано текст тез.

13. Лагута, А. Н. Влияние среды на кинетику реакции взаимодействия трифенилметановых красителей с гидроксид ионом. XIII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії з міжнародною участю: Тези доповідей, 19–21 травня 2015 року, ДНУ імені Олеся Гончара, Дніпропетровськ, **2015**, с. 5.

14. Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В. Солевые эффекты в кинетике взаимодействия динитрофенолсульфофталеина с гидроксид ионом в мицеллярных растворах ПАВ. Сучасні проблеми хімії: Шістнадцята Міжнародна конференція студентів та аспірантів: Тези доповідей, 20–22 травня 2015 року, КНУ імені Тараса Шевченка, Київ, **2015**, с. 90.

Здобувачкою одержано експериментальні дані; написано текст тез; сформульовано мету, задачі, основну частину і висновки.

15. Лагута, А. М.; Ельцов, С. В.; Шеховцов, С. В. Спектральні характеристики, кислотно-основні рівноваги та кінетика знебарвлення

динітрофенолсульфогфталейну Львівські хімічні читання – 2015: XV Наукова конференція: Тези доповідей, 24–27 травня 2015 року, ЛНУ імені Івана Франка, Львів, **2015**, с. 161.

Здобувачкою досліджено спектральні характеристики, кислотно-основні рівноваги та кінетику знебарвлення динітрофенолсульфогфталейну; написано текст тез; сформульовано мету, задачі, основну частину і висновки.

16. Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В. Мицеллярные эффекты в кинетике реакций взаимодействия дианионов фенолфталеина и динитрофенолсульфогфталейна с гидроксид ионом. ПАВ–2015: III Всероссийский симпозиум (с международным участием) по поверхностно-активным веществам: Тези доповідей, 29 июня – 1 июля 2015 года, Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, **2015**, с. 208–209.

Здобувачкою одержано експериментальні дані; проведено аналіз результатів; написано текст тез; сформульовано мету, задачі, основну частину і висновки.

17. Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В. Влияние растворителя на кинетику нуклеофильного присоединения гидроксид иона к трифенилметановым красителям. Хімічні Каразінські читання – 2016 (ХКЧ'2016): VIII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів: Тези доповідей, 18–20 квітня 2016 року, ХНУ імені В. Н. Каразіна, Харків, **2016**, с. 170.

Здобувачкою одержано експериментальні дані; проведено аналіз результатів; написано текст тез.

18. Лагута, А. М.; Ельцов, С. В. Мицеллярные эффекты в кинетике реакции нуклеофильного присоединения воды к малахитовому зеленому. XII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії: Тези доповідей, 11–13 травня 2016 року, НТК «Інститут монокристалів», Харків, **2016**, с. 46.

Здобувачкою одержано експериментальні дані; написано текст тез; сформульовано мету, задачі, основну частину і висновки.

19. Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В. Влияние мицелл ПАВ на скорость нуклеофильного присоединения воды к ди- и

тетранитрофенолсульфогфалеину. Сучасні проблеми хімії: Сімнадцята Міжнародна конференція студентів та аспірантів: Тези доповідей, 18–20 травня 2016 року, КНУ імені Тараса Шевченка, Київ, **2016**, с. 135.

Здобувачкою одержано експериментальні дані; проведено аналіз результатів; написано текст тез; сформульовано мету, задачі, основну частину і висновки.

20. Васильева, О. С.; Парецкая, М. Ю.; Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В. Кинетика щелочного обесцвечивания метилового фиолетового в мицеллярных растворах ПАВ. Хімічні Каразінські читання – 2017 (ХКЧ'2017): IX Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів: Тези доповідей, 18–20 квітня 2017 року, ХНУ імені В. Н. Каразіна, Харків, **2017**, с. 143.

Здобувачкою проведено аналіз одержаних результатів; написано текст тез; сформульовано мету, задачі, основну частину і висновки.

21. Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В.; Шеховцов, С. В. Нитрофеноловый фиолетовый: синтез и исследование кинетики присоединения гидроксид иона в мицеллярных средах. VII Молодежная конференция ИОХ РАН: Тези доповідей, 17–28 мая 2017 року, Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского, Москва, **2017**, с. 119.

Здобувачкою досліджено кінетику знебарвлення нітрофенолового фіолетового; написано текст тез.

22. Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В. Micellar effects in kinetics of alkaline fading of methyl violet. Київ–Тулуза ІСКТ–9: IX Міжнародна конференція з хімії Київ–Тулуза: Тези доповідей, 4–9 червня 2017 року, КНУ імені Тараса Шевченка, Київ, **2017**, с. 77.

Здобувачкою одержано експериментальні дані; написано текст тез; сформульовано мету, задачі, основну частину і висновки.

23. Калмыкова, А. В.; Лагута, А. Н. Ионный обмен в кинетике взаимодействия метилового фиолетового с гидроксид ионом в мицеллах катионных ПАВ. Хімічні Каразінські читання – 2018 (ХКЧ'2018): X Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів: Тези доповідей, 23–25 квітня 2018 року, ХНУ імені В. Н. Каразіна, Харків, **2018**, с. 172.

Здобувачкою проведено аналіз одержаних результатів; написано текст тез; сформульовано мету, задачі, основну частину і висновки.

24. Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В. Влияние добавок NaBr на скорость реакции метилового фиолетового с гидроксид ионом в мицеллярных растворах ЦТАБ. Сучасні проблеми хімії: Дев'ятнадцята Міжнародна конференція студентів та аспірантів: Тези доповідей, 22–24 травня 2018 року, КНУ імені Тараса Шевченка, Київ, **2018**, с. 123.

Здобувачкою одержано експериментальні дані; проведено аналіз результатів; написано текст тез; сформульовано мету, задачі, основну частину і висновки.

Додаток Б

Залежність $\ln k'$ від $1/\epsilon_r$ для реакцій нуклеофільного приєднання HO^- до карбокатиона барвника, а також параметри однопараметричних рівнянь

Камлета–Тафта

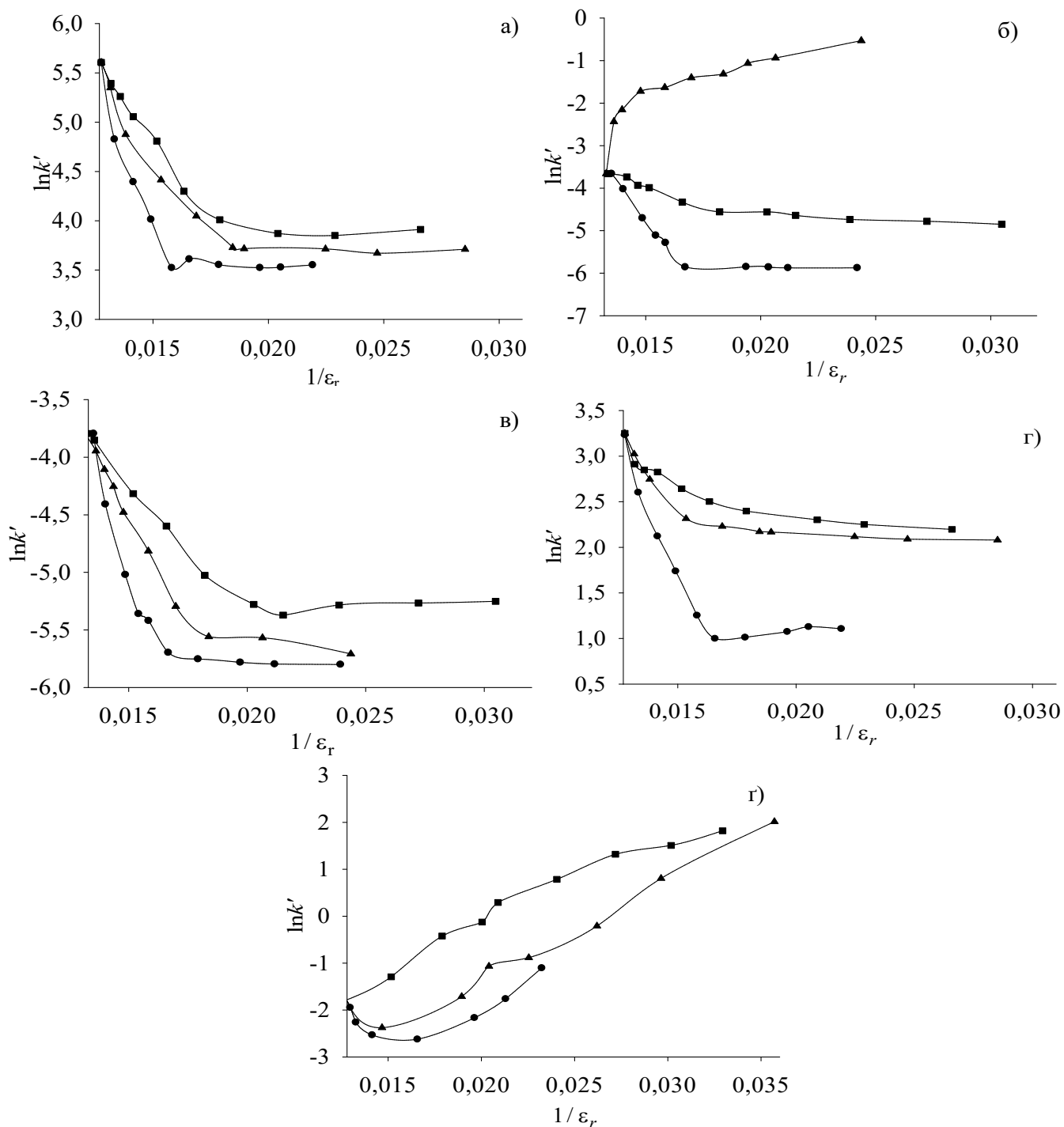


Рис. Б.1 Залежність $\ln k'$ від $1/\epsilon_r$ (● – CH_3CN , ■ – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ▼ – $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) для реакцій нуклеофільного приєднання HO^- до карбокатиона барвника: (а) FK^{2-} , (б) HFF^{2-} , (в) FF^{2-} , (г) HFM^{2-} , (г) KF^+ . Лінії проведено як сплайн.

Залежності значення натурального логарифма k' від величини, оберненої до значення діелектричної проникності для систем із мольною часткою органічного розчинника до $\approx 15\text{--}30$ мольних %

Розчинник	Барвник	Коефіцієнти рівняння (1.12)	R^2
Вода–ацетонітрил	НФФ ²⁻	$\ln k = (5,6 \pm 0,4) - (689 \pm 27) / \varepsilon_r$	0,994
	ФК ²⁻	$\ln k = (14 \pm 1) - (639 \pm 77) / \varepsilon_r$	0,958
	ФФ ²⁻	$\ln k = (4 \pm 1) - (593 \pm 82) / \varepsilon_r$	0,930
	НФМ ²⁻	$\ln k = (10,3 \pm 0,7) - (568 \pm 46) / \varepsilon_r$	0,974
	КФ ⁺	нелінійна залежність	–
Вода–етанол	НФФ ²⁻	$\ln k = -(0,9 \pm 0,1) - (205 \pm 10) / \varepsilon_r$	0,993
	ФК ²⁻	$\ln k = (9,5 \pm 0,2) - (313 \pm 16) / \varepsilon_r$	0,986
	ФФ ²⁻	$\ln k = -(0,9 \pm 0,3) - (206 \pm 5) / \varepsilon_r$	0,982
	НФМ ²⁻	$\ln k = (5,9 \pm 0,5) - (209 \pm 33) / \varepsilon_r$	0,953
	КФ ⁺	$\ln k = -(4,3 \pm 0,2) + (210 \pm 9) / \varepsilon_r$	0,988
Вода–ацетон	НФФ ²⁻	нелінійна залежність	–
	ФК ²⁻	$\ln k = (9,5 \pm 0,6) - (319 \pm 36) / \varepsilon_r$	0,951
	ФФ ²⁻	$\ln k = (1,4 \pm 0,1) - (395 \pm 9) / \varepsilon_r$	0,997
	НФМ ²⁻	$\ln k = (7,7 \pm 0,5) - (350 \pm 38) / \varepsilon_r$	0,977
	КФ ⁺	нелінійна залежність	–

Таблиця Б.2

Параметри однопараметричних рівнянь Камлета–Тафта для залежності k' реакції присєднання HO^- до катіона КФ^+ від складу водно-органічних сумішей

Розчинник	Коефіцієнти рівнянь (4.1) і (4.3)	R^2
Вода–етанол	$\log k' = (2,7 \pm 0,3) - (2,9 \pm 0,3) \cdot \pi$	0,924
	$\log k' = -(3,3 \pm 0,9) + (5,5 \pm 1,5) \cdot \beta$	0,667
	$\log k' = (6,2 \pm 1,4) - (6,2 \pm 1,4) \cdot \alpha$	0,736
Вода–ацетон	$\log k' = (4,9 \pm 0,6) - (5,5 \pm 0,6) \cdot \pi$	0,928
	$\log k' = -(1,8 \pm 2,3) + (2,4 \pm 3,6) \cdot \beta$	0,072
	$\log k' = (2,5 \pm 0,6) - (3,2 \pm 0,7) \cdot \alpha$	0,764
Вода–ацетонітрил	$\log k' = -(0,08 \pm 0,6) - (0,8 \pm 0,6) \cdot \pi$	0,225
	$\log k' = -(0,3 \pm 0,9) - (1 \pm 2) \cdot \beta$	0,069
	$\log k' = -(0,4 \pm 0,6) - (0,5 \pm 0,6) \cdot \alpha$	0,121

Параметри однопараметричних рівнянь Камлета–Тафта для залежності k' реакцій аніонних барвників з гідроксид іоном від складу водно-органічних сумішей

Розчинник	Барвник	Коефіцієнти рівняння (4.1)	R^2
$\log k' = \log k_0 + s\pi^*$			
Вода–ацетонітрил	HФФ ²⁻	$\log k' = -(5,1 \pm 0,6) + (2,9 \pm 0,6) \cdot \pi$	0,736
	HФМ ²⁻	$\log k' = -(1,9 \pm 0,6) + (2,7 \pm 0,6) \cdot \pi$	0,703
	ФК ²⁻	$\log k' = -(0,7 \pm 0,6) + (2,5 \pm 0,6) \cdot \pi$	0,678
	ФФ ²⁻	$\log k' = -(4,6 \pm 0,6) + (2,3 \pm 0,6) \cdot \pi$	0,625
Вода–етанол	HФФ ²⁻	$\log k' = -(3,0 \pm 0,3) + (1,1 \pm 0,3) \cdot \pi$	0,566
	HФМ ²⁻	$\log k' = -(0,3 \pm 0,2) + (0,8 \pm 0,2) \cdot \pi$	0,643
	ФК ²⁻	$\log k' = (0,3 \pm 0,6) + (1,6 \pm 0,5) \cdot \pi$	0,489
	ФФ ²⁻	$\log k' = -(3,4 \pm 0,6) + (1,3 \pm 0,6) \cdot \pi$	0,394
Вода–ацетон	HФФ ²⁻	$\log k' = (3 \pm 1) - (4 \pm 1) \cdot \pi$	0,624
	HФМ ²⁻	$\log k' = -(0,6 \pm 0,5) + (1,6 \pm 0,5) \cdot \pi$	0,528
	ФК ²⁻	$\log k' = -(1,1 \pm 0,9) + (3,0 \pm 0,8) \cdot \pi$	0,618
	ФФ ²⁻	$\log k' = -(5,3 \pm 0,8) + (3,1 \pm 0,7) \cdot \pi$	0,691
$\log k' = \log k_0 + b\beta$			
Вода–ацетонітрил	HФФ ²⁻	$\log k' = (2,2 \pm 1) - (7 \pm 2) \cdot \beta$	0,725
	HФМ ²⁻	$\log k' = (4,3 \pm 0,9) - (6 \pm 2) \cdot \beta$	0,678
	ФК ²⁻	$\log k' = (5,2 \pm 0,8) - (6 \pm 1) \cdot \beta$	0,671
	ФФ ²⁻	$\log k' = (1,0 \pm 0,8) - (5,6 \pm 1,3) \cdot \beta$	0,706
Вода–етанол	HФФ ²⁻	$\log k' = -(0,9 \pm 0,2) - (1,8 \pm 0,3) \cdot \beta$	0,813
	HФМ ²⁻	$\log k' = (1,81 \pm 0,09) - (1,2 \pm 0,2) \cdot \beta$	0,887
	ФК ²⁻	$\log k' = (3,6 \pm 0,2) - (2,9 \pm 0,3) \cdot \beta$	0,917
	ФФ ²⁻	$\log k' = -(0,5 \pm 0,2) - (2,7 \pm 0,4) \cdot \beta$	0,872
Вода–ацетон	HФФ ²⁻	$\log k' = -(3,3 \pm 0,4) + (4,3 \pm 0,7) \cdot \beta$	0,811
	HФМ ²⁻	$\log k' = (2,59 \pm 0,09) - (2,5 \pm 0,2) \cdot \beta$	0,972
	ФК ²⁻	$\log k' = (4,5 \pm 0,1) - (4,3 \pm 0,2) \cdot \beta$	0,984
	ФФ ²⁻	$\log k' = (0,3 \pm 0,2) - (4,0 \pm 0,3) \cdot \beta$	0,965
	КФ ⁺	$\log k' = -(1,8 \pm 2,3) + (2,4 \pm 3,6) \cdot \beta$	0,072
$\log k' = \log k_0 + a\alpha$			
Вода–ацетонітрил	HФФ ²⁻	$\log k' = -(5,3 \pm 0,4) + (3,2 \pm 0,5) \cdot \alpha$	0,862
	HФМ ²⁻	$\log k' = -(2,2 \pm 0,3) + (2,9 \pm 0,4) \cdot \alpha$	0,900
	ФК ²⁻	$\log k' = -(0,9 \pm 0,3) + (2,8 \pm 0,3) \cdot \alpha$	0,897
	ФФ ²⁻	$\log k' = -(4,8 \pm 0,4) + (2,6 \pm 0,4) \cdot \alpha$	0,850
Вода–етанол	HФФ ²⁻	$\log k' = -(4,4 \pm 0,2) + (2,4 \pm 0,2) \cdot \alpha$	0,961
	HФМ ²⁻	$\log k' = -(0,49 \pm 0,06) + (1,55 \pm 0,06) \cdot \alpha$	0,988
	ФК ²⁻	$\log k' = -(1,8 \pm 0,1) + (3,6 \pm 0,1) \cdot \alpha$	0,988
	ФФ ²⁻	$\log k' = -(5,5 \pm 0,1) + (3,3 \pm 0,1) \cdot \alpha$	0,989
Вода–ацетон	HФФ ²⁻	$\log k' = (1,5 \pm 0,4) - (2,3 \pm 0,4) \cdot \alpha$	0,803
	HФМ ²⁻	$\log k' = -(0,04 \pm 0,2) + (1,1 \pm 0,2) \cdot \alpha$	0,788
	ФК ²⁻	$\log k' = -(0,08 \pm 0,3) + (2,0 \pm 0,3) \cdot \alpha$	0,857
	ФФ ²⁻	$\log k' = -(4,1 \pm 0,2) + (2,0 \pm 0,2) \cdot \alpha$	0,912

Додаток В

Розміри частинок у розчинах ПАР у присутності барвника та без нього

Таблиця В.1

Діаметр частинок та індекс полідисперсності розчину $1 \cdot 10^{-5}$ М НФФ²⁻ та різної концентрації ЦТАБ

c(ЦТАБ), М	Діаметр, нм					Z- середнє	PdI
	середній						
	за кількістю	за об'ємом	за інтенсивністю				
$1 \cdot 10^{-5}$	95 ± 28	652 ± 148	669 ± 138	97 ± 18	–	973 ± 78	0,72 ± 0,09
$2 \cdot 10^{-5}$	86 ± 20	799 ± 230	467 ± 55	106 ± 20	5237 ± 4509	365 ± 47	0,54 ± 0,09
$4 \cdot 10^{-5}$	5,2 ± 0,2	8,4 ± 0,6	474 ± 19	108 ± 34	6,7 ± 0,2	277 ± 62	0,50 ± 0,11
$6 \cdot 10^{-5}$	4,9 ± 0,3	6,3 ± 0,8	202 ± 34	6,4 ± 0,3	1994 ± 2696	171 ± 65	0,41 ± 0,13
$1 \cdot 10^{-4}$	4,3 ± 0,4	5,8 ± 0,4	6,2 ± 0,2	293 ± 67	86,4 ± 7,3	204 ± 55	0,33 ± 0,06
$4 \cdot 10^{-4}$	6,1 ± 0,8	10 ± 2	164 ± 22	8,0 ± 0,9	4926 ± 464	132 ± 44	0,28 ± 0,05
$8 \cdot 10^{-4}$	5,3 ± 0,5	10 ± 1	385 ± 82	83 ± 12	7,7 ± 0,2	151 ± 12	0,38 ± 0,08
$2 \cdot 10^{-3}$	2,5 ± 0,2	3,2 ± 0,2	315 ± 23	3,6 ± 0,1	4303 ± 2126	345 ± 93	0,43 ± 0,04
$4 \cdot 10^{-3}$	1,3 ± 0,2	1,6 ± 0,1	218 ± 28	2,2 ± 0,1	5006 ± 350	209 ± 37	0,32 ± 0,03
$1 \cdot 10^{-2}$	1,3 ± 0,1	1,4 ± 0,1	395 ± 74	1,4 ± 0,1	78 ± 8	538 ± 64	0,61 ± 0,05

Таблиця В.2

Діаметр частинок та індекс полідисперсності розчину $1 \cdot 10^{-5}$ М ФФ²⁻ та різної концентрації ЦТАБ

c(ЦТАБ), М	Діаметр, нм					Z-середнє	PdI
	середній						
	за кількістю	за об'ємом	за інтенсивністю				
$1 \cdot 10^{-5}$	230 ± 23	953 ± 106	324 ± 15	–	–	322 ± 16	0,32 ± 0,04
$4 \cdot 10^{-5}$	206 ± 19	625 ± 85	258 ± 17	5472 ± 65	–	275 ± 10	0,34 ± 0,04
$1 \cdot 10^{-4}$	235 ± 40	618 ± 80	462 ± 90	5460 ± 90	–	606 ± 80	0,59 ± 0,01
$4 \cdot 10^{-4}$	5,6 ± 0,7	7,3 ± 0,9	270 ± 80	80 ± 9	6,7 ± 0,9	410 ± 100	0,53 ± 0,09
$1 \cdot 10^{-3}$	4,9 ± 0,2	6,8 ± 0,6	410 ± 30	6,1 ± 0,2	5200 ± 200	276 ± 33	0,60 ± 0,08
$4 \cdot 10^{-3}$	4,1 ± 0,1	4,6 ± 0,1	4,9 ± 0,1	511 ± 62	5000 ± 100	263 ± 200	0,56 ± 0,01
$8 \cdot 10^{-3}$	3,1 ± 0,1	3,6 ± 0,1	3,9 ± 0,1	465 ± 55	4998 ± 300	31 ± 9	0,45 ± 0,01
$2 \cdot 10^{-2}$	2,9 ± 0,1	3,3 ± 0,1	3,7 ± 0,1	579 ± 90	4691 ± 400	36 ± 8	0,40 ± 0,02

Діаметр частинок та індекс полідисперсності розчину $1,25 \cdot 10^{-5}$ М МФ⁺ та різної концентрації ЦТАБ

c(ЦТАБ), М	Діаметр, нм					Z- середнє	PdI
	середній						
	за кількістю	за об'ємом	за інтенсивністю				
$1 \cdot 10^{-5}$	57 ± 3	130 ± 10	305 ± 15	63 ± 2	–	424 ± 50	0,79 ± 0,03
$4 \cdot 10^{-5}$	83 ± 7	575 ± 90	627 ± 100	107 ± 7	–	538 ± 90	0,63 ± 0,09
$1 \cdot 10^{-4}$	35 ± 4	155 ± 23	173 ± 52	325 ± 25	61 ± 4	293 ± 28	0,37 ± 0,08
$4 \cdot 10^{-4}$	31 ± 3	1073 ± 500	227 ± 16	1010 ± 100	40 ± 8	246 ± 36	0,60 ± 0,09
$8 \cdot 10^{-4}$	14 ± 2	63 ± 9	522 ± 70	75 ± 9	17 ± 3	512 ± 100	0,65 ± 0,09
$2 \cdot 10^{-3}$	3,1 ± 0,1	3,4 ± 0,2	276 ± 10	3,4 ± 0,2	40 ± 6	1019 ± 129	0,83 ± 0,05
$4 \cdot 10^{-3}$	1,5 ± 0,2	1,9 ± 0,2	460 ± 92	2,3 ± 0,1	4983 ± 300	354 ± 62	0,5 ± 0,1
$8 \cdot 10^{-3}$	0,9 ± 0,1	1,1 ± 0,1	302 ± 29	1,6 ± 0,1	62 ± 8	422 ± 64	0,66 ± 0,05
$2 \cdot 10^{-2}$	1,2 ± 0,1	1,3 ± 0,1	182 ± 23	54 ± 6	1,4 ± 0,1	348 ± 110	0,40 ± 0,08

Таблиця В.4

Діаметр частинок та індекс полідисперсності розчину $1,25 \cdot 10^{-5}$ М МФ⁺ та різної концентрації НаДС

c(НаДС), М	Діаметр, нм					Z-середнє	PdI
	середній						
	за кількістю	за об'ємом	за інтенсивністю				
$1 \cdot 10^{-5}$	29 ± 5	68 ± 3	116 ± 4	–	–	96 ± 1	0,19 ± 0,01
$4 \cdot 10^{-5}$	28 ± 4	122 ± 32	151 ± 33	–	–	98 ± 3	0,40 ± 0,03
$8 \cdot 10^{-5}$	29 ± 10	62 ± 11	117 ± 8	–	–	85 ± 2	0,26 ± 0,01
$1 \cdot 10^{-4}$	44 ± 3	83 ± 5	142 ± 4	–	–	104 ± 2	0,24 ± 0,01
$4 \cdot 10^{-4}$	94 ± 4	174 ± 5	187 ± 4	–	–	156 ± 1	0,16 ± 0,01
$8 \cdot 10^{-4}$	89 ± 8	184 ± 9	196 ± 7	–	–	159 ± 2	0,18 ± 0,01
$2 \cdot 10^{-3}$	77 ± 7	167 ± 7	189 ± 7	–	–	150 ± 2	0,20 ± 0,01
$6 \cdot 10^{-3}$	11 ± 2	154 ± 17	167 ± 15	–	–	153 ± 3	0,26 ± 0,04
$8 \cdot 10^{-3}$	6,0 ± 0,1	10 ± 1	106 ± 6	68 ± 10	7,9 ± 0,5	141 ± 2	0,45 ± 0,02
$1 \cdot 10^{-2}$	2,5 ± 0,6	3,0 ± 0,4	214 ± 22	61 ± 17	3,6 ± 0,1	249 ± 47	0,37 ± 0,07
$2 \cdot 10^{-2}$	2,5 ± 0,1	3,0 ± 0,2	219 ± 33	58 ± 15	2,9 ± 0,1	167 ± 33	0,4 ± 0,1

Діаметр частинок та індекс полідисперсності розчину $1 \cdot 10^{-5}$ М НФФ²⁻ та різної концентрації NaДС

$c(\text{NaДС}),$ М	Діаметр, нм					Z-середнє	PdI
	середній						
	за кількістю	за об'ємом	за інтенсивністю				
$1 \cdot 10^{-4}$	74 ± 9	635 ± 100	197 ± 25	5289 ± 300	–	247 ± 84	$0,45 \pm 0,04$
$4 \cdot 10^{-3}$	55 ± 2	438 ± 90	89 ± 6	320 ± 16	–	359 ± 80	$0,57 \pm 0,01$
$8 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \pm 0,9$	$4,8 \pm 0,8$	190 ± 32	$5,1 \pm 0,9$	5224 ± 170	164 ± 33	$0,50 \pm 0,07$
$2 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \pm 0,2$	$4,8 \pm 0,6$	232 ± 18	$4,7 \pm 0,1$	4842 ± 400	128 ± 44	$0,72 \pm 0,09$

Таблиця В.6

Діаметр частинок та індекс полідисперсності розчину $1 \cdot 10^{-5}$ М ФФ²⁻ та різної концентрації NaДС

$c(\text{NaДС}),$ М	Діаметр, нм					Z-середнє	PdI
	середній						
	за кількістю	за об'ємом	за інтенсивністю				
$1 \cdot 10^{-5}$	80 ± 5	315 ± 60	450 ± 75	80 ± 3	–	768 ± 200	$0,84 \pm 0,09$
$4 \cdot 10^{-5}$	120 ± 17	766 ± 100	226 ± 8	5427 ± 45	–	235 ± 1	$0,44 \pm 0,04$
$1 \cdot 10^{-4}$	52 ± 9	153 ± 50	285 ± 66	52 ± 9	–	1231 ± 390	$0,9 \pm 0,1$
$4 \cdot 10^{-4}$	38 ± 7	840 ± 100	210 ± 70	97 ± 1	–	277 ± 4	$0,63 \pm 0,9$
$1 \cdot 10^{-3}$	51 ± 8	177 ± 25	300 ± 10	78 ± 16	–	605 ± 200	$0,67 \pm 10$
$4 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \pm 0,9$	$5,8 \pm 0,9$	210 ± 9	$5,6 \pm 0,1$	5254 ± 22	170 ± 2	$0,46 \pm 0,01$
$8 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \pm 0,1$	$4,6 \pm 0,5$	222 ± 54	$4,6 \pm 0,2$	4534 ± 3	84 ± 10	$0,83 \pm 0,04$
$2 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \pm 0,2$	$4,2 \pm 0,5$	620 ± 90	84 ± 10	$4,2 \pm 0,2$	630 ± 200	$0,9 \pm 0,1$

Діаметр частинок та індекс полідисперсності розчину $1 \cdot 10^{-5}$ М НФФ²⁻ та різної концентрації ДМДАПС

$c(\text{ДМДАПС}),$ М	Діаметр, нм					Z-середнє	PdI
	середній						
	за кількістю	за об'ємом	за інтенсивністю				
$1 \cdot 10^{-5}$	83 ± 7	306 ± 31	387 ± 58	104 ± 13	–	395 ± 30	$0,50 \pm 0,07$
$4 \cdot 10^{-5}$	196 ± 20	290 ± 25	266 ± 14	5319 ± 81	–	321 ± 28	$0,461 \pm 0,09$
$8 \cdot 10^{-5}$	62 ± 9	150 ± 36	267 ± 41	85 ± 21	–	374 ± 102	$0,48 \pm 0,09$
$2 \cdot 10^{-4}$	222 ± 60	343 ± 64	306 ± 43	–	–	285 ± 29	$0,29 \pm 0,05$
$4 \cdot 10^{-4}$	65 ± 24	96 ± 17	153 ± 36	42 ± 38	–	273 ± 64	$0,33 \pm 0,07$
$8 \cdot 10^{-4}$	44 ± 5	1041 ± 47	253 ± 34	852 ± 1779	4071 ± 22	253 ± 46	$0,46 \pm 0,05$
$2 \cdot 10^{-3}$	25 ± 6	373 ± 77	194 ± 11	3663 ± 2421	1304 ± 25	148 ± 14	$0,44 \pm 0,07$
$3 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \pm 0,4$	9 ± 2	324 ± 47	3925 ± 270	$5,3 \pm 0,2$	230 ± 44	$0,5 \pm 0,1$
$4 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \pm 0,3$	$4,9 \pm 0,5$	235 ± 33	$4,9 \pm 9,2$	4090 ± 45	135 ± 25	$0,4 \pm 0,2$
$6 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \pm 0,2$	$4,9 \pm 0,3$	269 ± 46	$5,1 \pm 0,2$	5238 ± 143	191 ± 19	$0,31 \pm 0,06$
$8 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \pm 0,1$	$4,0 \pm 0,1$	$4,9 \pm 0,1$	267 ± 46	2620 ± 23	8 ± 1	$0,36 \pm 0,02$

Таблиця В.8

Діаметр частинок та індекс полідисперсності розчину $1 \cdot 10^{-5}$ М ФФ²⁻ та різної концентрації ДМДАПС

$c(\text{ДМДАПС}),$ М	Діаметр, нм					Z-середнє	PdI
	середній						
	за кількістю	за об'ємом	за інтенсивністю				
$1 \cdot 10^{-5}$	33 ± 2	544 ± 68	247 ± 35	48 ± 6	4848 ± 139	170 ± 15	$0,52 \pm 0,07$
$4 \cdot 10^{-5}$	34 ± 1	635 ± 59	174 ± 6	4527 ± 20	24 ± 5	142 ± 2	$0,48 \pm 0,03$
$1 \cdot 10^{-4}$	34 ± 7	73 ± 7	167 ± 20	39 ± 7	–	304 ± 40	$0,49 \pm 0,07$
$4 \cdot 10^{-4}$	51 ± 3	580 ± 85	178 ± 37	4494 ± 674	–	136 ± 5	$0,37 \pm 0,01$
$1 \cdot 10^{-3}$	50 ± 14	631 ± 196	230 ± 24	876 ± 196	60 ± 16	337 ± 31	$0,63 \pm 0,03$
$2 \cdot 10^{-3}$	52 ± 12	703 ± 332	256 ± 32	4975 ± 724	–	199 ± 54	$0,5 \pm 0,1$
$3 \cdot 10^{-3}$	43 ± 3	1035 ± 562	207 ± 29	2803 ± 2853	621 ± 796	277 ± 69	$0,7 \pm 0,1$
$4 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \pm 0,4$	$4,6 \pm 0,3$	174 ± 17	$4,9 \pm 0,1$	4487 ± 342	45 ± 7	$0,8 \pm 0,1$
$8 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \pm 0,1$	$4,5 \pm 0,1$	$4,9 \pm 0,1$	238 ± 22	4662 ± 77	14 ± 2	$0,61 \pm 0,01$

Діаметр частинок та індекс полідисперсності розчину $1,25 \cdot 10^{-5}$ М МФ⁺ та різної концентрації ДМДАПС

$c(\text{ДМДАПС}),$ М	Діаметр, нм					Z-середнє	PdI
	середній				Z-середнє		
	за кількістю	за об'ємом	за інтенсивністю				
$4 \cdot 10^{-5}$	110 ± 7	420 ± 84	230 ± 24	–	–	186 ± 4	$0,22 \pm 0,01$
$1 \cdot 10^{-4}$	252 ± 30	605 ± 130	380 ± 29	–	–	317 ± 30	$0,23 \pm 0,03$
$8 \cdot 10^{-4}$	15 ± 1	33 ± 8	228 ± 15	30 ± 6	–	217 ± 35	$0,36 \pm 0,07$
$2 \cdot 10^{-3}$	76 ± 7	581 ± 90	156 ± 23	4735 ± 180	–	137 ± 14	$0,24 \pm 0,03$
$3 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \pm 0,7$	$4,1 \pm 0,7$	290 ± 24	60 ± 4	$4,2 \pm 0,6$	482 ± 82	$0,58 \pm 0,09$
$4 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \pm 0,1$	$4,3 \pm 0,1$	305 ± 47	$4,7 \pm 0,2$	60 ± 9	785 ± 150	$0,75 \pm 0,09$
$8 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \pm 0,9$	$3,8 \pm 0,9$	$4,7 \pm 0,1$	354 ± 38	–	150 ± 90	$0,36 \pm 0,07$

Таблиця В.10

Діаметр частинок та індекс полідисперсності розчину $1,25 \cdot 10^{-5}$ М МФ⁺ та різної концентрації Бридж-35

$c(\text{Бридж-35}),$ М	Діаметр, нм					Z-середнє	PdI
	середній				Z-середнє		
	за кількістю	за об'ємом	за інтенсивністю				
$1 \cdot 10^{-5}$	30 ± 4	41 ± 7	160 ± 30	30 ± 5	–	508 ± 107	$0,50 \pm 0,07$
$2 \cdot 10^{-5}$	34 ± 3	55 ± 6	193 ± 16	40 ± 5	–	477 ± 71	$0,49 \pm 0,03$
$4 \cdot 10^{-5}$	$9,3 \pm 0,1$	$10,5 \pm 0,2$	179 ± 9	$9,7 \pm 0,1$	–	1338 ± 200	$0,89 \pm 0,02$
$6 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \pm 0,7$	$9,3 \pm 0,9$	287 ± 10	48 ± 9	8 ± 1	662 ± 185	$0,63 \pm 0,09$
$8 \cdot 10^{-5}$	$6,7 \pm 0,9$	$7,1 \pm 0,9$	118 ± 14	$6,9 \pm 0,9$	–	1527 ± 363	$0,97 \pm 0,03$
$1 \cdot 10^{-4}$	$7,7 \pm 0,7$	$8,2 \pm 0,9$	153 ± 22	$8,4 \pm 0,9$	–	1047 ± 40	$0,85 \pm 0,03$
$1 \cdot 10^{-3}$	$7,9 \pm 0,9$	$8,6 \pm 0,9$	160 ± 24	$8,8 \pm 0,9$	–	1164 ± 265	$0,88 \pm 0,07$
$4 \cdot 10^{-3}$	$7,7 \pm 0,4$	$8,9 \pm 0,6$	$9,7 \pm 0,3$	503 ± 98	–	217 ± 50	$0,33 \pm 0,05$
$8 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \pm 0,1$	$7,2 \pm 0,1$	$8,3 \pm 0,2$	326 ± 79	–	124 ± 44	$0,19 \pm 0,04$

Діаметр частинок та індекс полідисперсності розчину $1,25 \cdot 10^{-5}$ М НФФ²⁻ та різної концентрації Бридж-35

$c(\text{Бридж-35}), \text{ М}$	Діаметр, нм					Z-середнє	PdI
	середній						
	за кількістю	за об'ємом	за інтенсивністю				
$1 \cdot 10^{-5}$	123 ± 11	124 ± 12	125 ± 13	–	–	2183 ± 320	$0,9 \pm 0,1$
$2 \cdot 10^{-5}$	110 ± 4	110 ± 6	110 ± 6	–	–	1878 ± 275	$0,90 \pm 0,01$
$4 \cdot 10^{-5}$	25 ± 3	95 ± 9	253 ± 18	31 ± 4	–	505 ± 10	$0,48 \pm 0,08$
$6 \cdot 10^{-5}$	15 ± 3	121 ± 6	332 ± 54	27 ± 5	–	861 ± 47	$0,66 \pm 0,02$
$8 \cdot 10^{-5}$	12 ± 1	16 ± 3	165 ± 17	13 ± 3	–	768 ± 30	$0,64 \pm 0,09$
$1 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \pm 0,9$	11 ± 1	391 ± 77	77 ± 9	$9,1 \pm 0,9$	681 ± 90	$0,61 \pm 0,08$
$1 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \pm 0,6$	$9,3 \pm 0,9$	310 ± 86	$9,6 \pm 0,8$	–	680 ± 100	$0,64 \pm 0,09$
$4 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \pm 0,3$	$7,8 \pm 0,2$	205 ± 34	$8,2 \pm 0,2$	–	575 ± 150	$0,57 \pm 0,09$
$8 \cdot 10^{-3}$	$7,1 \pm 0,2$	$7,9 \pm 0,3$	$8,8 \pm 0,3$	407 ± 120	–	173 ± 53	$0,27 \pm 0,04$

Таблиця В.12

Діаметр частинок та індекс полідисперсності розчину $1,25 \cdot 10^{-5}$ М ФФ²⁻ та різної концентрації Бридж-35

$c(\text{Бридж-35}), \text{ М}$	Діаметр, нм					Z-середнє	PdI
	середній						
	за кількістю	за об'ємом	за інтенсивністю				
$1 \cdot 10^{-5}$	160 ± 15	2103 ± 290	465 ± 95	3382 ± 237	484 ± 44	$0,62 \pm 0,09$	
$2 \cdot 10^{-5}$	17 ± 1	32 ± 1	180 ± 17	24 ± 4	812 ± 233	$0,70 \pm 0,09$	
$4 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \pm 0,9$	$6,7 \pm 0,9$	113 ± 24	$6,3 \pm 0,9$	1164 ± 215	$0,88 \pm 0,06$	
$6 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \pm 0,8$	$6,9 \pm 0,9$	117 ± 6	$6,8 \pm 0,8$	1315 ± 344	$0,93 \pm 0,06$	
$8 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \pm 0,8$	$5,6 \pm 0,9$	108 ± 11	$5,5 \pm 0,9$	1759 ± 275	$0,99 \pm 0,01$	
$1 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \pm 0,7$	$6,7 \pm 0,9$	145 ± 77	$7,3 \pm 0,8$	1426 ± 575	$0,9 \pm 0,1$	
$1 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \pm 0,4$	$7,6 \pm 0,3$	114 ± 15	$8,6 \pm 0,4$	471 ± 135	$0,48 \pm 0,08$	
$4 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \pm 0,7$	$6,7 \pm 0,6$	$7,2 \pm 0,4$	61 ± 6	794 ± 20	$0,75 \pm 0,09$	
$8 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \pm 0,2$	$7,1 \pm 0,2$	$7,0 \pm 0,2$	270 ± 61	114 ± 5	$0,21 \pm 0,02$	

Додаток Д

Спектри поглинання розчину барвника у присутності солі при різних концентраціях ПАР, а також значення параметрів рівнянь (1.49) та (1.64) з використанням значення β , рівного 0,6, 0,7 та 0,9

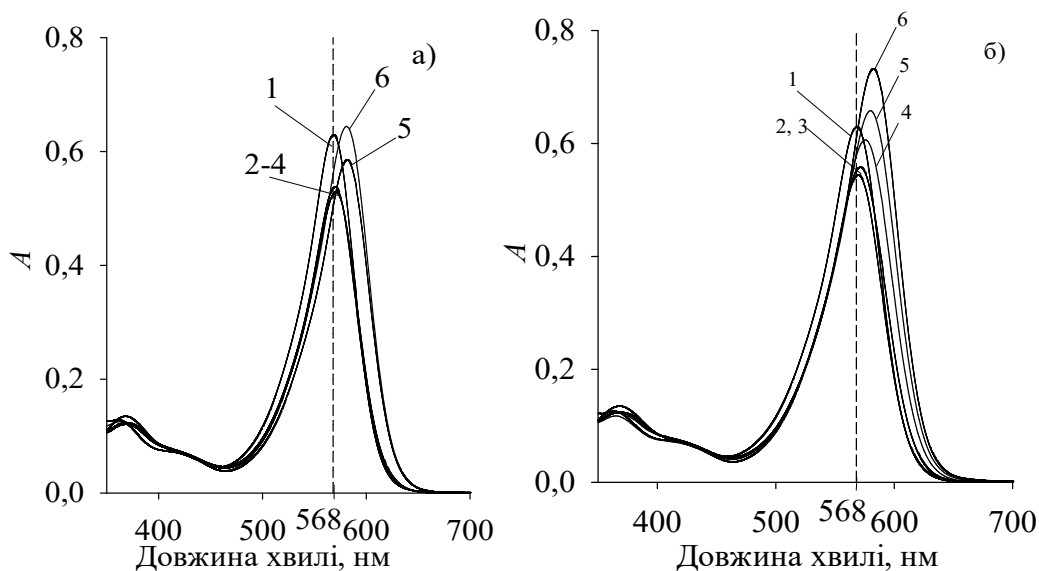


Рис. Д.1 Спектри поглинання НФФ^{2-} у присутності 0,4 М натрію бензоату при різних концентраціях ПАР, М ($\text{pH} = 11,70$, $t = 25$ °С): а) $c(\text{ЦТАБ}) \cdot 10^3$: (1) 0; (2) 0,08; (3) 0,2; (4) 0,8; (5) 10; (6) 20; та б) $c(\text{ДМДАПС}) \cdot 10^3$: (1) 0; (2) 0,01; (3) 0,2; (4) 4; (5) 10; (6) 60.

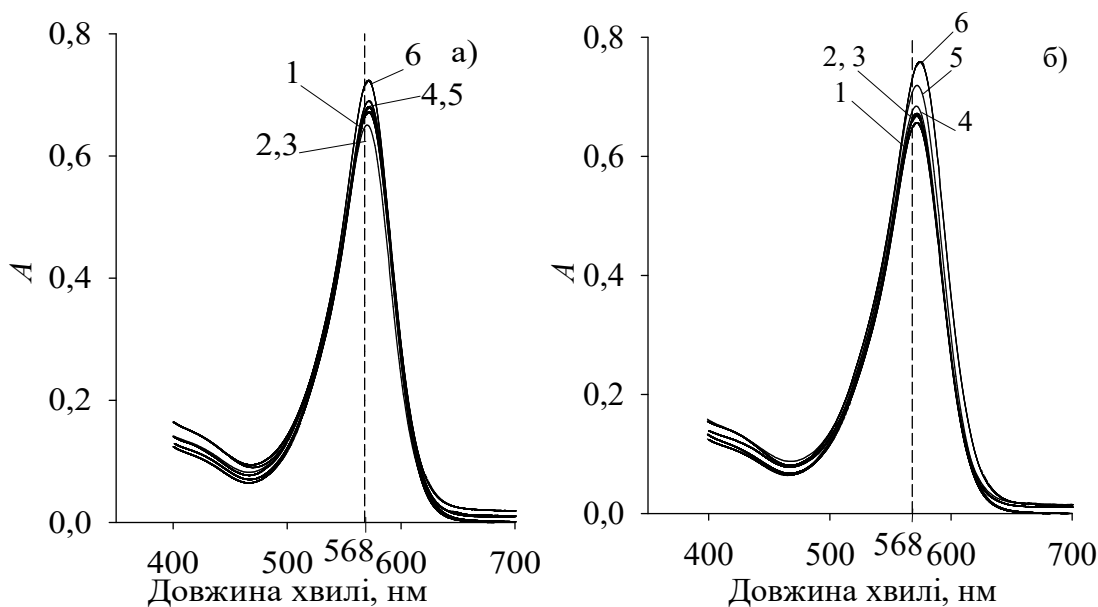


Рис. Д.2 Спектри поглинання НФФ^{2-} у присутності 0,4 М натрію саліцилату при різних концентраціях ПАР, М ($\text{pH} = 11,70$, $t = 25$ °С): а) $c(\text{ЦТАБ}) \cdot 10^3$: (1) 0; (2) 0,01; (3) 0,2; (4) 0,8; (5) 10; (6) 20; та б) $c(\text{ДМДАПС}) \cdot 10^3$: (1) 0; (2) 0,08; (3) 0,2; (4) 4; (5) 10; (6) 60.

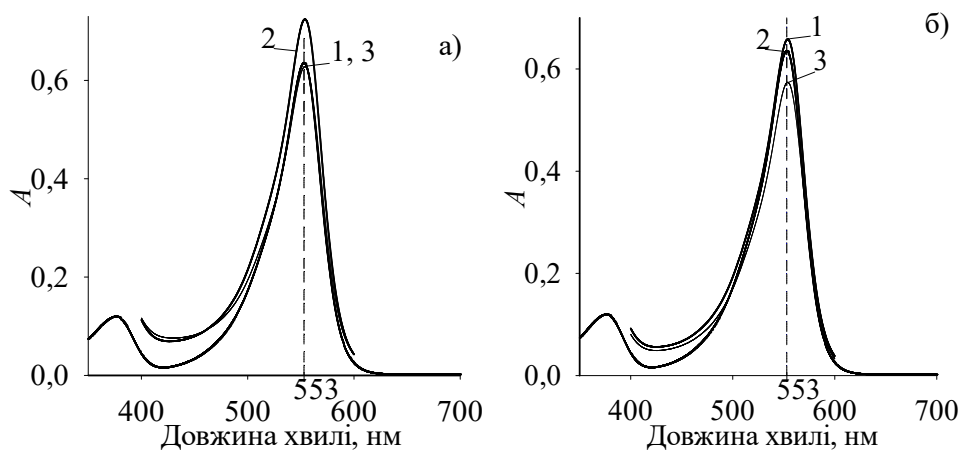


Рис. Д.3 Спектри поглинання FF^{2-} у присутності 0,4 М натрію саліцилату при різних концентраціях ПАР, М ($\text{pH} = 12,60$, $t = 25^\circ\text{C}$): а) $c(\text{ЦТАБ}) \cdot 10^3$: (1) 0; (2) 4; (3) 8 та б) $c(\text{ДМДАПС}) \cdot 10^2$: (1) 0; (2) 1; (3) 2.

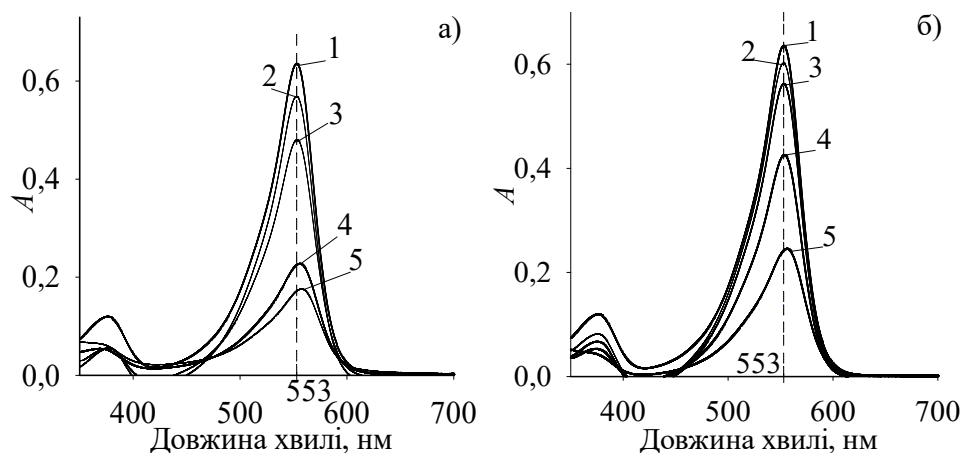


Рис. Д.4 Спектри поглинання FF^{2-} у присутності 0,4 М натрію азиду при різних концентраціях ПАР, М ($\text{pH} = 12,60$, $t = 25^\circ\text{C}$): а) $c(\text{ЦТАБ}) \cdot 10^3$: (1) 0; (2) 0,2; (3) 0,8; (4) 8; (5) 20, і б) $c(\text{ДМДАПС}) \cdot 10^3$: (1) 0; (2) 0,2; (3) 4; (4) 10; (5) 40.

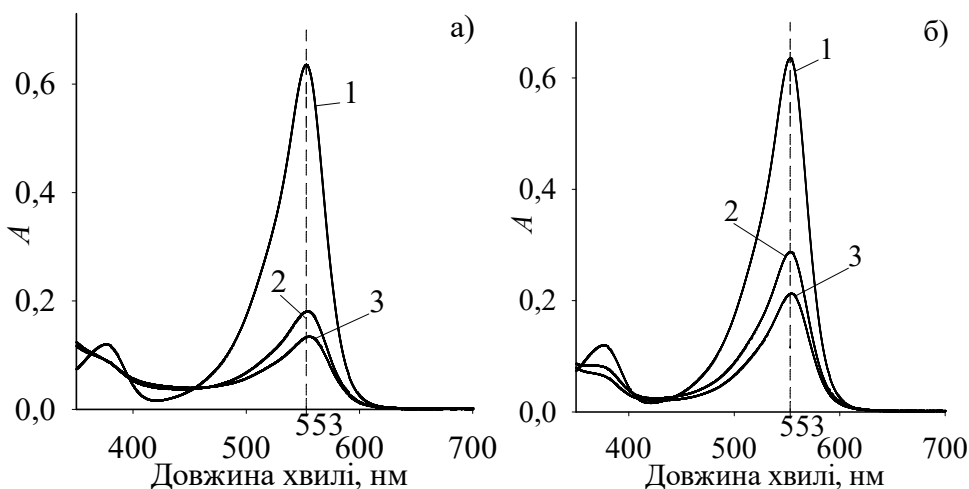


Рис. Д.5 Спектри поглинання FF^{2-} у присутності 0,4 М натрію броміду при різних концентраціях ПАР, М ($\text{pH} = 12,60$, $t = 25^\circ\text{C}$): а) $c(\text{ЦТАБ})$: (1) 0; (2) $4 \cdot 10^{-3}$; (3) $8 \cdot 10^{-3}$ та б) $c(\text{ДМДАПС})$: (1) 0; (2) $1 \cdot 10^{-2}$; (3) $2 \cdot 10^{-2}$.

Значення $k_{1,m}$ та $k_{2,m}$ для взаємодії МФ⁺ з гідроксид іоном для міцел ЦТАОН та значення $K_X^{\text{HO}^-}$, розраховані за рівняннями (1.49) та (1.64) з використанням значення β , що дорівнює 0,9, 0,7 та 0,6.

Інертний електроліт	R^2	$k_{1,m}, \text{с}^{-1}$	$k_{2,m} \cdot 10^{21}, \text{М}^{-1}\text{с}^{-1}$	$K_X^{\text{HO}^-}$
$\beta = 0,9$				
NaF	0,969	$0,129 \pm 0,007$	1,81	$1,0 \pm 0,2$
NaAc	0,989	$0,130 \pm 0,005$	1,82	$2,2 \pm 0,4$
NaCl	0,996	$0,140 \pm 0,003$	1,96	$4,4 \pm 0,5$
NaBr	0,961	$0,138 \pm 0,007$	1,93	17 ± 10
NaNO ₃	0,982	$0,144 \pm 0,006$	2,06	20 ± 10
NaN ₃	0,991	$0,149 \pm 0,004$	2,09	24 ± 8
NaBnz	0,998	$0,154 \pm 0,002$	2,16	31 ± 6
NaSal	0,999	$0,193 \pm 0,001$	2,70	69 ± 4
$\beta = 0,7$				
NaF	0,969	$0,166 \pm 0,008$	2,32	$1,0 \pm 0,2$
NaAc	0,987	$0,167 \pm 0,006$	2,34	$2,0 \pm 0,3$
NaCl	0,996	$0,180 \pm 0,003$	2,52	$3,8 \pm 0,4$
NaBr	0,977	$0,184 \pm 0,001$	2,58	13 ± 5
NaNO ₃	0,981	$0,185 \pm 0,009$	2,59	14 ± 6
NaN ₃	0,993	$0,191 \pm 0,005$	2,67	15 ± 4
NaBnz	0,999	$0,198 \pm 0,002$	2,77	19 ± 2
NaSal	0,999	$0,248 \pm 0,001$	3,47	31 ± 3
$\beta = 0,6$				
NaF	0,969	$0,19 \pm 0,01$	2,6	$1,0 \pm 0,2$
NaAc	0,987	$0,195 \pm 0,007$	2,73	$1,9 \pm 0,3$
NaCl	0,995	$0,211 \pm 0,004$	2,95	$3,6 \pm 0,3$
NaBr	0,981	$0,217 \pm 0,008$	3,04	11 ± 3
NaNO ₃	0,981	$0,22 \pm 0,01$	3,8	12 ± 5
NaN ₃	0,993	$0,223 \pm 0,006$	3,12	13 ± 3
NaBnz	0,999	$0,231 \pm 0,002$	3,23	16 ± 1
NaSal	0,999	$0,289 \pm 0,001$	4,05	31 ± 3

¹ розраховано за рівнянням (1.66).