

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

ЛАГУТА АННА МИКОЛАЇВНА

УДК 544.47+544.77+541.182

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

02.00.04 – фізична хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Харків – 2019

Дисертацією є рукопис.

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

Науковий керівник:

кандидат хімічних наук, доцент
Єльцов Сергій Віталійович,
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна МОН України,
доцент кафедри фізичної хімії

Офіційні опоненти:

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

кандидат хімічних наук, доцент
Малишева Марія Львівна,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка МОН України,
доцент кафедри фізичної хімії

Захист відбудеться **02 липня 2019 р.** о **12-00** год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.14 Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна (Україна, 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4, ауд. 7-79).

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

Автореферат розісланий **28 травня 2019 р.**

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради
доктор хімічних наук

О. В. Кириченко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. 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 загальноновизнаною. 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.

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.

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, оснований 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 притягіння); введено термін «відволікаючий ефект».

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 HO^- 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.

Автор висловлює подяку С. В. Шеховцову (Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна) за синтез та очищення 3,3'-динітрофенолсульфоталеїну та цетилтриметиламонію гідроксиду.

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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету і задачі дослідження, наукову новизну та практичне значення роботи.

У **першому розділі** розглянуто та проаналізовано літературні дані стосовно розчинів та міцел ПАР, сольобілізації, сольватохромії у розчинах ПАР, кінетичних міцелярних ефектів, основних кінетичних міцелярних моделей.

Другий розділ (експериментальна частина) містить інформацію про використані реактиви та їх очистку, обладнання та посуд; описано методики фізико-хімічних вимірювань та приготування розчинів, а також приведено основні розрахункові співвідношення, застосовані для обробки експериментальних даних.

Для дослідження обрано процес нуклеофільного приєднання до центрального атома Карбону трифенілметанових барвників (рис. 1), а саме реакції діаніонів: нітрофенолового фіолетового (НФФ^{2-}), фуксину кислого (ФК^{2-}), нітрофенолового малинового (НФМ^{2-}), фенолфталеїну (ФФ^{2-}), катіонів: кристалічного фіолетового (КФ^+) та метилового фіолетового (МФ^+) з іоном НО^- ; моноаніона НФФ , діаніона НФМ , катіонів: брильянтового зеленого (БЗ^+) та малахітового зеленого (МЗ^+) з водою.

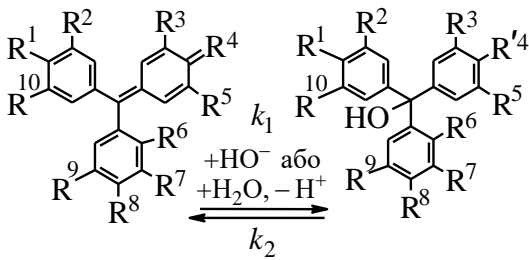
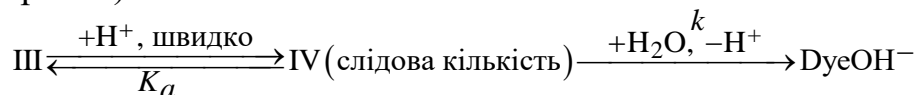


Рис. 1. Нуклеофільне приєднання HO^- та H_2O до центрального атома Карбону трифенілметанових барвників.

Назва	R^1, R^4	R^2, R^3	R^4	$\text{R}^5, \text{R}^{10}$	R^6	R^8	R^9, R^7
$\text{MФ}^+(\text{Cl}^-)$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	H	$\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$	H	H	$\text{NH}(\text{CH}_3)$	H
$\text{МЗ}^+(\text{Cl}^-)$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	H	$\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$	H	H	H	H
$\text{БЗ}^+(\text{HSO}_3^-)$	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	H	$\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	H	H	H	H
$\text{КФ}^+(\text{Cl}^-)$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	H	$\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$	H	H	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	H
$\text{НФФ}^{2-}(\text{Na}^+)$	O^-	H	O	NO_2	SO_3^-	H	H
$\text{НФФ}^-(\text{Na}^+)$	OH, O^-	H	O	NO_2	SO_3^-	H	H
$\text{НФМ}^{2-}(\text{Na}^+)$	O^-	NO_2	O	NO_2	SO_3^-	H	H
$\text{ФФ}^{2-}(\text{Na}^+)$	O^-	H	O	H	COO^-	H	H
$\text{ФК}^{2-}(\text{Na}^+)$	NH_2	$\text{CH}_3, \text{SO}_3^-$	NH_2^+	H, SO_3^-	H	NH_2	H, SO_3^-

Кінетику нуклеофільного приєднання вивчали спектрофотометричним методом за зменшенням поглинання на довжині хвилі максимуму (λ_{max}) відповідного іона барвника ($c = 1-2 \cdot 10^{-5}$ М, тут і далі 1 М = 1 моль/л) у часі на спектрофотометрах НІТАСНІ U-2000 та U-2001 з термостатованою кюветою. Експеримент проведено при 25 °С, за винятком реакцій НФФ^{2-} та ФФ^{2-} з HO^- , де підтримувалося 35 °С; при значенні рН, створюваному додаванням буферного розчину або розчину NaOH чи HCl . Термодинамічне значення рН, розраховане з урахуванням іонного добутку води при відповідній температурі, дорівнювало 1,30, 9,18, 11,63, 11,64, 11,70 та 12,31 для НФФ^- , ФК , МФ , КФ , НФФ^{2-} та ФФ , відповідно; 3,00 для МЗ та БЗ ; 2,30 та 9,18 для НФМ з H_2O та HO^- , відповідно. При такому концентраційному співвідношенні реагентів спостережували константи швидкості реакції (k_{obs}) визначали за кінетичним рівнянням для оборотних (ФФ^{2-} з HO^- ; МЗ^+ з H_2O) та необоротних (МФ^+ , КФ^+ , НФФ^{2-} , НФМ^{2-} , ФК^{2-} з HO^- ; НФФ^- , НФМ^{2-} , БЗ^+ з H_2O) реакцій першого порядку, при цьому одержували константу швидкості псевдопершого порядку (k'). Стандартна похибка визначення k' завжди була менше 5%. Константи швидкості прямої реакції другого порядку (k) були розраховані як $k = k'[\text{Nu}]$, де $[\text{Nu}]$ – концентрація нуклеофільного реагенту. Розмір агрегатів у розчинах ПАР визначено за допомогою приладу Zetasizer Nano ZS Malvern Instrument.

У третьому розділі досліджено кінетику реакцій у водному середовищі, а також кислотно-основні та спектральні характеристики НФФ . Спектри поглинання в метанолі, DMCO , ацетонітрилі та воді при різних значеннях рН було приписано молекулярній та аніонним формам (рис. 2). Константу дисоціації НФФ^- у воді визначено за стандартною фотометричною методикою. Одержане термодинамічне значення $\text{p}K_{a,2} = 4,38$ близьке до значення для тетрабромфенолсульфогфталейну. Проте заміна чотирьох атомів Br двома електроноакцепторними NO_2 групами приводить до вираженої тенденції до утворення карбінолу за рахунок збільшення електрофільності центрального атома Карбону барвника. Встановлено, що у кислих водних розчинах НФФ^- повільно перетворюється у безбарвний карбінол DyeOH^- поряд із реакцією $\text{НФФ}^{2-} + \text{HO}^- = \text{НФФОН}^{3-}$ у лужному розчині, при цьому k_{obs} залежить від рН як у лужному, так і в кислому середовищах. Запропоновано механізм реакції у кислому середовищі (див. рис. 2):



та кінетичне рівняння, що пояснює цей рН-залежний процес: $\log k_{\text{obs}} = \log k + \text{p}K_a - \text{pH}$. Особливий інтерес представляє встановлений нами факт, що у діапазоні рН, де

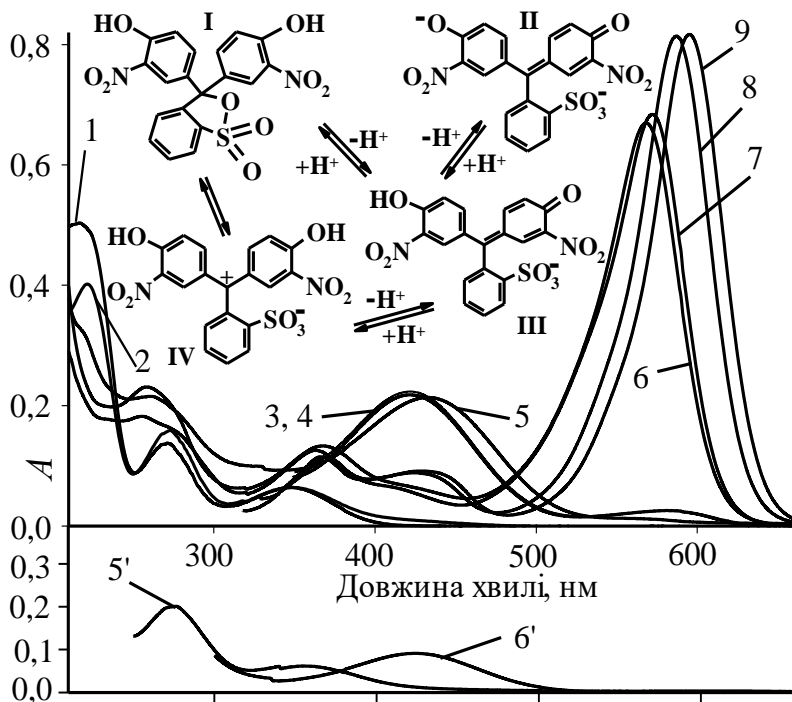


Рис. 2. Спектри поглинання та структурні формули НФФ у: (1) ацетонітрилі, 0,01 М НСІО₄; (2) ацетонітрилі; (3) ДМСО, 0,01 М НВnz; (4) ДМСО; (5) воді, рН=2, (5') через 1 год; (6) воді, рН = 12, (6') через 2 год; (7) метанолі; (8) ацетонітрилі, 0,01 М ДБУ (1,8-діазабіцикло[5.4.0]ундец-7-ен, як депротонуючий агент); (9) ДМСО, 0,01М ДБУ.

розчин 50 мас. % етанолу. Оскільки полярність є одним з основних факторів впливу міцел на кінетику реакцій, доцільним було дослідження її впливу для обраних

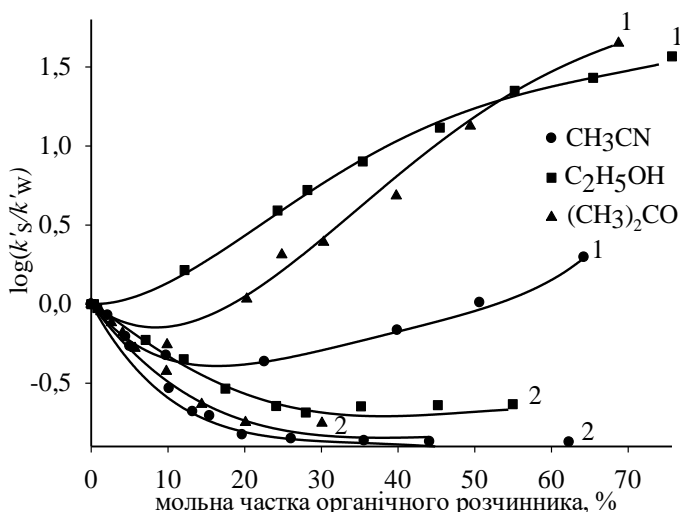
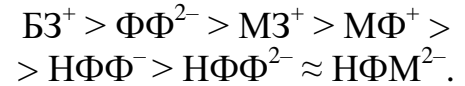


Рис. 3. Залежність $\log(k'_s/k'_w)$ від мольної частки органічного розчинника для реакцій між NO^- та (1) KF^+ , (2) FF^{2-} . Лінії проведено відповідно до рівняння Камлета–Тафта.

переважає моноаніон, поглинання розчину зменшується у часі також і у випадку дибромдиметил- та тетрабром-фенолсульфоталеїну, проте, не настільки виражено, як для динітро-похідного.

Проведена оцінка гідрофобності барвників на основі розрахунків коефіцієнта розподілу між водою та октанолом, відповідно до яких їх можна розмістити в ряд за зменшенням їх гідрофобності (збільшенням гідрофільності):



При дослідженні кислотно-основних рівноваг та спектральних характеристик у мицелярних розчинах ПАР у ролі модельних систем, подібних за полярністю до поверхневого шару міцел, часто використовують водний

розчин, чому присвячено **четвертий** розділ. Досліджено вплив водно-органічних систем на k взаємодії іона NO^- з KF^+ , FF^{2-} , FK^{2-} , НФФ^{2-} і НФМ^{2-} (рис. 3 на прикладі FF^{2-} та KF^+ , де k'_s та k'_w – константи швидкості реакції у водно-органічній системі та воді, відповідно). Аналіз даних показав, що вплив полярності розчинника підпорядковується правилам Х'юза–Інгольда. 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, свідчить, що вплив складу змішаного розчинника на

константу швидкості головним чином визначається внеском специфічної сольватації. Враховуючи останнє, водно-органічні системи зі значенням відносної діелектричної проникності, що відповідає поверхневому шару міцел, не можуть бути використані для моделювання кінетичного міцелярного ефекту.

У п'ятому розділі наведено результати дослідження впливу міцел ПАР: катіонної – цетилтриметиламоній бромід (ЦТАБ), аніонної – натрію додецилсульфат (НаДС), цвітеріонної – 3-(диметилдодециламоній)-пропансульфонат (ДМДАПС) та неіонної – Бридж-35 на константу швидкості реакцій трифенілметанових барвників з нуклеофільними реагентами (HO^- та H_2O). Для цього було встановлено залежності $k_{obs} - c(\text{ПАР})$ семи реакцій: НФФ^{2-} , ФФ^{2-} і МФ^+ з іоном HO^- ; НФФ^- , НФМ^{2-} , МЗ^+ і БЗ^+ з водою. Спільним для одержаних залежностей $k_{obs} - c(\text{ПАР})$ є вихід на плато значень k_{obs} у міцелярному середовищі, при якому подальша їх зміна практично не спостерігається, за винятком систем: МФ^+ з HO^- у ЦТАБ, де залежність має максимум; НФМ^{2-} з H_2O у НаДС, та НФФ^{2-} з HO^- у НаДС та Бридж-35, де вплив ПАР практично відсутній. Відношення констант швидкості k_{pl}/k_w наведено у таблиці 1, де k_{pl} – константа швидкості, яка відповідає плато. Також у таблиці 1 показано різницю довжин хвилі максимуму поглинання іона барвника ($\Delta\lambda_{\max}$) між системою з доданою ПАР ($6 \cdot 10^{-3}$ М, $6 \cdot 10^{-2}$ М, $2 \cdot 10^{-2}$ М та $6 \cdot 10^{-2}$ М для Бридж-35, НаДС, ЦТАБ та ДМДАПС, відповідно) та без неї. Слід також відмітити, що у випадку неіонної, катіонної та аніонної ПАР поступова зміна k_{obs} та зсув максимуму світлопоглинання барвника спостерігається, починаючи з передміцелярної області. Дані таблиці 1 дозволяють розділити реакції на чотири типи за характером впливу ПАР:

1) взаємодія протилежно заряджених реагентів – МФ^+ з HO^- (рис. 4). Значення k_{obs} збільшується в розчинах Бридж-35, ДМДАПС та ЦТАБ, при цьому найбільше прискорення реакції спостерігається у випадку ЦТАБ. Вплив НаДС протилежний: спостерігається уповільнення реакції, аж до її припинення.

2) взаємодія реагентів з однаковим зарядом (двох аніонів) – НФФ^{2-} та ФФ^{2-} з HO^- (рис. 5). Значення k_{obs} зменшується в розчинах ПАР, за винятком систем НаДС та Бридж-35 для реакції НФФ^{2-} , де вплив практично відсутній, навіть відбувається деяке прискорення у випадку аніонної ПАР.

3) взаємодія катіонних барвників з нейтральною молекулою – МЗ^+ , БЗ^+ з H_2O (рис. 6). Для всіх досліджених ПАР відбувається збільшення значення k_{obs} у порівнянні з k_w .

Таблиця 1

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	$\Delta\lambda_{\max}$, нм	k_{pl}/k_w	$\Delta\lambda_{\max}$, нм	k_{pl}/k_w	$\Delta\lambda_{\max}$, нм	k_{pl}/k_w	$\Delta\lambda_{\max}$, нм
$\text{НФФ}^{2-} + \text{HO}^-$	1,00	0	1,15	0	0,13	14	0,062	14
$\text{ФФ}^{2-} + \text{HO}^-$	0,74	2	0,81	1	0,57	7 ¹	0,075	7 ¹
$\text{НФФ}^- + \text{H}_2\text{O}$	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
$\text{МФ}^+ + \text{HO}^-$	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

¹ Супроводжується зміщенням таутомерної рівноваги забарвленої форми ФФ^{2-} у безбарвний лактон.

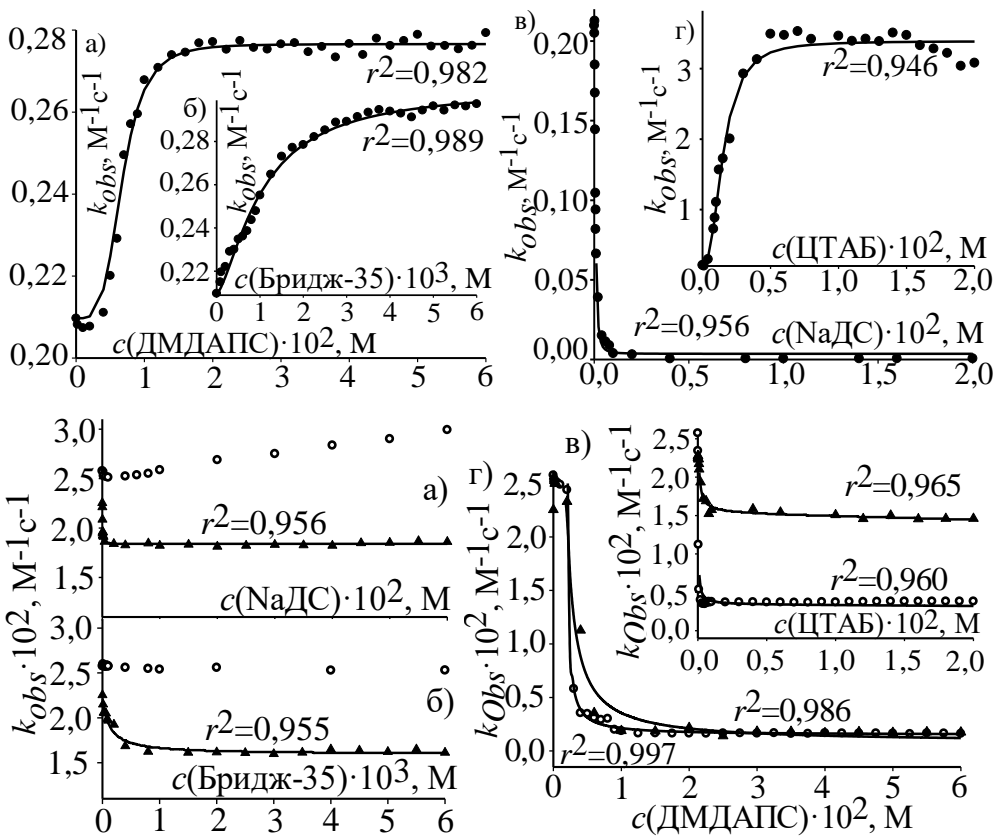


Рис. 4. Залежність k_{obs} взаємодії $M\Phi^+$ з NO^- від $c(PAR)$: а) ДМДАПС, б) Бридж-35, в) НаДС та г) ЦТАБ. Лінії проведено відповідно до моделі Березіна.

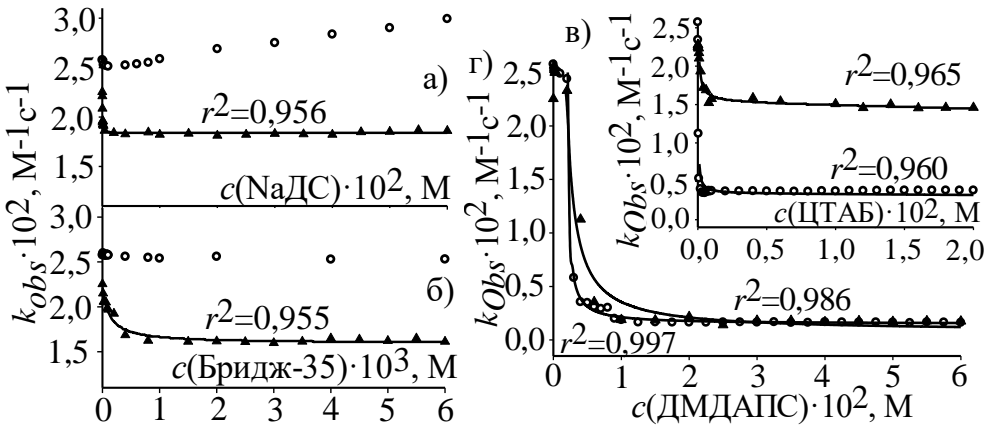


Рис. 5. Залежність k_{obs} взаємодії (\circ) $N\Phi^{2-}$ та (\blacktriangle) $\Phi\Phi^{2-}$ з NO^- від $c(PAR)$: а) НаДС, б) Бридж-35, в) ЦТАБ та г) ДМДАПС. Лінії проведено відповідно до моделі Березіна.

4) взаємодія аніонних барвників з нейтральною молекулою – $N\Phi\Phi^-$, $N\Phi M^{2-}$ з H_2O (рис. 6). Значення k_{obs} зменшується в розчинах усіх досліджених ПАР, за винятком системи $N\Phi M^{2-}$ у НаДС, де вплив відсутній. При цьому в розчині ЦТАБ для реакцій з H_2O відношення k_{pl}/k_w є на порядок меншим, ніж у випадку приєднання іона NO^- .

На основі дослідження впливу 0,02 М розчинів аніонних ПАР із кількістю атомів Карбону від 4 до 10 на константу швидкості взаємодії $M\Phi^+$ з NO^- встановлено, що неколоїдні ПАР не проявляють специфічного впливу на k_{obs} , аналогічного до колоїдних ПАР, проте, змінюють її значення за рахунок первинного сольового ефекту.

Теоретичне обґрунтування впливу міцел ПАР:

1. Зсув максимуму поглинання барвників у міцелярному розчині ПАР свідчить, що вони зв'язуються з міцелами ПАР, за винятком $N\Phi M^{2-}$ міцелами НаДС та $N\Phi\Phi^{2-}$ – НаДС та Бридж-35, де $\Delta\lambda_{max} = 0$. Найімовірнішим місцем розташування іонів барвника є шар Штерна іонних міцел та поверхневий шар неіонних.

2. Нуклеофільні реагенти (NO^- , H_2O) також розподіляються між об'ємною фазою і міцелярною псевдофазою. Область Штерна та поверхневий шар міцел ПАР досить гідратовані. Локальна концентрація води тут все ж нижча, ніж в об'ємній водній фазі, але її реакційна здатність залишається практично такою ж. Зазвичай, у міцелах іонних ПАР від 60 до 90 % поверхнево-активних іонів нейтралізовано протиіонами. Таким чином, для катіонних міцел відбувається концентрування іонів NO^- у шарі Штерна; аніонні міцели, навпаки, відштовхують NO^- . Для цвітеріонної ПАР характерне низьке значення поверхневого потенціалу обумовлює нижчу поверхневу концентрацію NO^- , ніж для катіонних міцел. У той час як для міцел всіх зарядних типів ПАР концентрація H_2O у поверхневому шарі лише дещо знижується у порівнянні з об'ємною фазою.

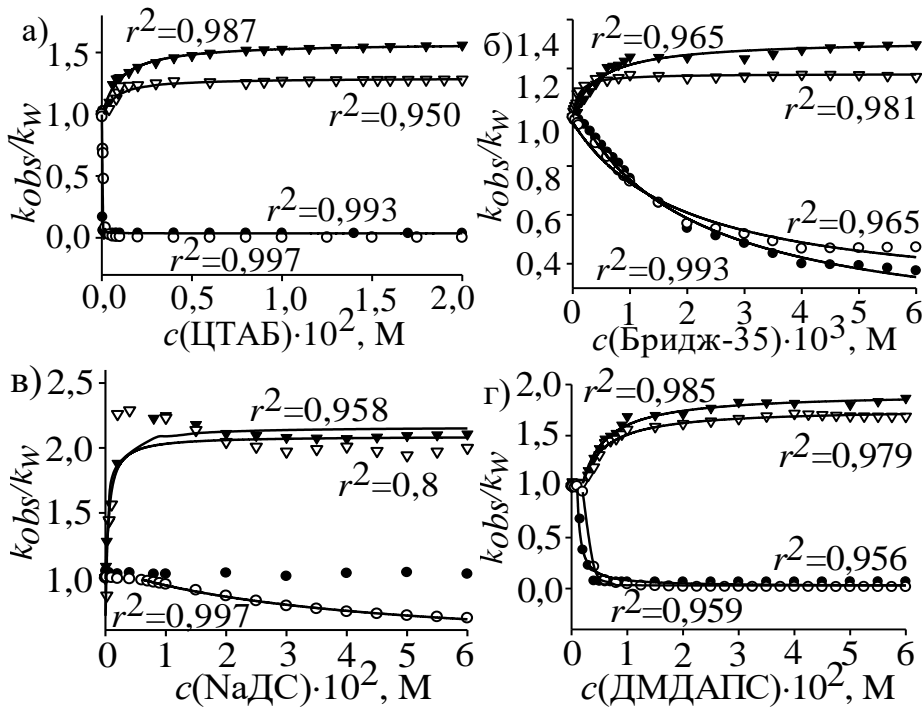


Рис. 6. Залежність k_{obs}/k_w реакцій (∇) $M3^+$, (Δ) $B3^+$, (\bullet) NFM^{2-} та (\circ) NFF^- з H_2O від $c(ПАР)$: а) ЦТАБ, б) Бридж-35, в) $NaДС$ та г) ДМДАПС. Лінії проведено відповідно до моделі Березіна.

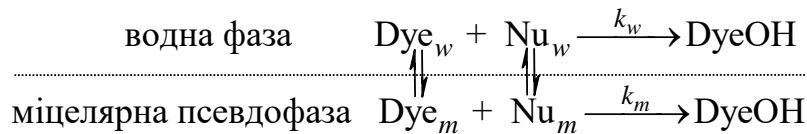


Рис.7.Схема реакції барвника з нуклеофілом (HO^- , H_2O) у міцелярному розчині ПАР.

$v = d[DyeOH]/dt = k_w[Dye_w][Nu_w] + k_m[Dye_m][Nu_m]$ та $v = k_{obs}[Dye_{total}][Nu_{total}]$, (1)
де k_w і k_m – константи швидкості у водній фазі та міцелярній псевдофазі; $[Dye]$, $[Nu]$ і $[DyeOH]$ – молярності реагентів і продукту в перерахунку на об'єм розчину; індекси w і m відносяться до водної фази і міцелярної псевдофази, відповідно, $total$ – до загальної концентрації реагентів у розчині, $[Nu_w] + [Nu_m] = [Nu_{total}]$, $[Dye_w] + [Dye_m] = [Dye_{total}]$.

Для інтерпретації міцелярного ефекту необхідно визначити константу швидкості реакції у міцелярній псевдофазі та оцінити ступінь зв'язування реагентів міцелями. Для цієї мети було використано моделі Пішкевича, Березіна та псевдофазну іонообмінну (ПІО) Бантона та Ромстеда.

4. Зміна швидкості реакції і зсув λ_{max} барвника в передміцелярній області обумовлені утворенням агрегатів солі «барвник–ПАР» із розміром від десятків до сотень нм, чи змішаних міцел «барвник–ПАР» із розміром 1–6 нм, дія яких аналогічна впливу міцел: відбувається зміна сольватної оболонки барвника, а, отже, і поступова зміна властивостей мікрооточення реагентів. Методом динамічного розсіювання світла встановлено, що у присутності $\sim 10^{-5}$ М барвника утворення міцел ЦТАБ, Бридж-35 та $NaДС$ відбувається при $c(ПАР) < KKM$ (рис. 7). При цьому $c(ПАР)$, при якій починають відбуватися зміни k_{obs} , приймають за «кінетичну ККМ» при розрахунках за моделями Березіна та ПІО. Також у розчинах присутні

3. Розподіл реагентів між водною фазою і міцелярною псевдофазою приводить до того, що утворення продукту відбувається одночасно в обох фазах (схема на рис. 7), а загальна швидкість процесу визначається рівняннями (1).

Очевидно, що k_{obs} є ефективною величиною, яка визначається значеннями концентрації реагентів та констант швидкості у кожній із фаз. Відмінність у k_w і k_m відбиває ефект середовища, зміна $[Dye]$ та $[Nu]$ – ефект концентрування.

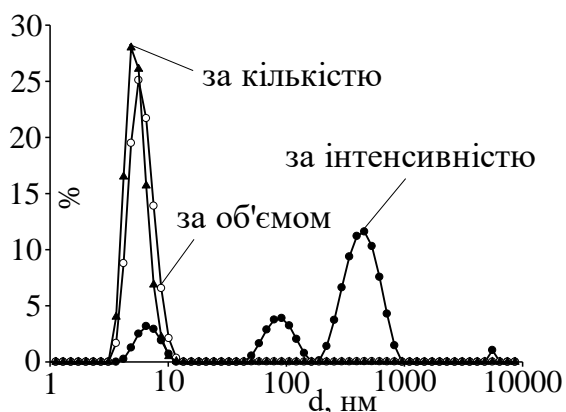


Рис. 7 Розподіл розміру частинок за кількістю, об'ємом та інтенсивністю у розчині $1 \cdot 10^{-5}$ М НФФ, $4 \cdot 10^{-5}$ М ЦТАБ.

бульбашки повітря, стабілізовані ПАР.

5. Наявність максимуму на залежності $k_{obs} - c(\text{ПАР})$ трактується по-різному в моделях Пішкевича, ПЮ чи Березіна: у моделі Пішкевича – процесом інактивування «каталітичної міцели»; у моделі ПЮ – іонним обміном між реагуючим іоном та протиіоном іонної міцели у шарі Штерна (див. розділ 6); у моделі Березіна – зниженням концентрації речовин у міцелярній фазі за рахунок збільшення кількості міцел або/та зміни значення поверхневого потенціалу.

Шостий розділ присвячено дослідженню впливу інертних електролітів: NaBr, NaN_3 , натрію саліцилату (NaSal) та калію бензоату (KBnz) на швидкість реакцій ФФ^{2-} та НФФ^{2-} з НО^- у розчинах ПАР різного зарядного типу (табл. 2).

Встановлено, що додавання інертних електролітів до систем Бридж-35 і NaДС приводить до прискорення цих реакцій у $\sim 1,03$ – $1,19$ та $\sim 1,76$ – $1,90$ разів при внесенні 0,01 та 0,4 М солі, відповідно. Оскільки ФФ^{2-} , НФФ^{2-} та НО^- слабо зв'язуються міцелами Бридж-35 і NaДС, то вочевидь, що прискорення відбувається внаслідок прояву первинного сольового ефекту (рівн. (2)), який поширюється на незв'язані міцелами іони барвника та НО^- . Величина даного ефекту тим вище, чим більше концентрація інертного електроліту.

Для ЦТАБ та ДМДАПС у присутності 0,01 М солі спостерігається прискорення реакцій у передміцелярній області та уповільнення після досягнення певної концентрації ПАР у порівнянні з безсольовою системою. Ймовірно, при цій концентрації ПАР відбувається повне зв'язування барвника міцелами. Двокий вплив пояснено тим, що доданий до розчину електроліт, з одного боку, за рахунок первинного сольового ефекту впливає на швидкість реакції, що перебігає у водній фазі (тобто прискорює її). З іншого боку, збільшення концентрації протиіонів у розчині приводить до витіснення іонів НО^- із шару Штерна (рівн. (3)), що уповільнює реакцію в міцелярній псевдофазі. У міцелярному середовищі додавання 0,01 М солі дає менш виражене чи зовсім відсутнє зниження k_{obs} взаємодії ФФ^{2-} з НО^- , $c(\text{НО}^-) = 0,041$ М, у порівнянні з реакцією НФФ^{2-} , де $c(\text{НО}^-) = 0,018$ М. Очевидно, що у випадку, коли концентрація аніона солі у розчині є нижчою, ніж іона НО^- , помітного витіснення останнього із шару Штерна може і не відбуватися.

Додавання 0,40 М NaBr до ЦТАБ та ДМДАПС, 0,40 М NaN_3 до ЦТАБ має більш виражений вплив на швидкість реакції з НФФ у порівнянні з додаванням 0,01 М відповідної солі. Особливий випадок являють собою системи для НФФ: ЦТАБ – 0,4 М KBnz, NaSal, та ДМДАПС – 0,40 М NaN_3 , KBnz, NaSal; для ФФ: ДМДАПС та ЦТАБ – 0,4 М NaSal, NaN_3 , NaBr; для яких характерно прискорення реакції в міцелярному середовищі. Такий ефект виявився пов'язаним із надмірною адсорбцією аніонів цих солей на поверхні міцели в області локалізації позитивного заряду, яка приводить до зменшення значення поверхневого потенціалу та навіть до перезарядки міцели, що було встановлено на основі визначення дзета-потенціалу

Залежність $k_{\text{сіль}}/k_{\text{ПАР}}$ від концентрації ЦТАБ та ДМДАПС, де $k_{\text{сіль}}$ та $k_{\text{ПАР}}$ – константи швидкості реакції між НФФ^{2-} і НО^- у розчині ПАР у присутності солі

$c \cdot 10^3, \text{ М}$ (ЦТАБ)	$k_{\text{сіль}}/k_{\text{ПАР}}$				та без неї, відповідно Первинний сольовий ефект $\log \frac{k}{k_{I \rightarrow 0}} = \frac{z_{\text{Dye}} z_{\text{НО}^-} A \sqrt{I}}{1 + B a \sqrt{I}}, (2)$ де z – заряд іона; A та B – параметри теорії Дебая–Гюккеля; a – відстань найбільшого зближення іонів; I – іонна сила розчину. Іонообмінна рівновага $\text{НО}_m^- + \text{X}_w^- \xrightleftharpoons{K_{\text{X}^-}^{\text{НО}^-}} \text{НО}_w^- + \text{X}_m^-$ $K_{\text{X}^-}^{\text{НО}^-} = \frac{[\text{НО}_w^-][\text{X}_m^-]}{[\text{НО}_m^-][\text{X}_w^-]}, (3)$ де $K_{\text{X}^-}^{\text{НО}^-}$ – константа іонного обміну.	$c \cdot 10^2, \text{ М}$ (ДМДАПС)	$k_{\text{сіль}}/k_{\text{ПАР}}$			
	NaBr	NaSal	KBnz	NaN ₃			NaBr	NaSal	KBnz	NaN ₃
	0,01 М						0,01 М			
0	1,18	1,19	1,19	1,16	}	0	1,18	1,19	1,19	1,16
0,08	1,70	4,31	1,63	0,58		0,1	1,20	1,22	1,24	1,24
0,2	1,00	4,75	0,50	0,59		0,2	1,16	1,04	1,24	1,16
0,8	0,95	1,79	0,63	0,47		0,4	1,14	1,99	1,46	0,94
1	0,95	1,23	0,58	0,40		0,6	0,77	2,97	0,48	0,48
4	0,97	0,76	0,57	0,45		1	0,64	1,15	0,35	0,24
8	0,97	0,60	0,65	0,45		2	0,62	0,53	0,40	0,25
20	0,95	0,74	0,61	0,47		6	0,57	0,49	0,44	0,30
0,40 М						0,40 М				
0	1,76	1,77	1,30	1,73		0	1,76	1,77	1,30	1,73
0,08	0,87	8,50	6,17	1,10	0,4	4,14	13,0	8,49	4,03	
0,8	0,13	11,9	5,37	0,14	0,8	1,50	15,2	7,80	1,67	
20	0,019	11,8	5,39	0,016	6	0,44	28,1	5,31	0,88	

методом динамічного розсіювання світла. Внаслідок чого зменшується зв'язування аніонів барвника міцелами ЦТАБ та ДМДАПС, що підтверджено спектральними даними: зсув λ_{max} барвників та таутомерний перехід забарвленої форми ФФ^{2-} у безбарвний лактон спостерігаються меншою мірою чи зовсім не спостерігаються. Зростання k_{obs} при цьому обумовлено впливом первинного сольового ефекту на реакцію за участю незв'язаних міцелами реагентів. Вивільнення аніона барвника при перезарядці поверхні міцели, підкреслює те, що електростатичні сили відіграють значну роль у зв'язуванні барвника, зберігаючи його у міцелі або поблизу неї. Не виключено, що цей ефект проявляється і при $c(\text{солі}) < 0,4 \text{ М}$, проте, менш виражено.

У сьомому розділі проведено кількісну оцінку одержаних залежностей $k_{\text{obs}} - c(\text{ПАР})$ та впливу інертних електролітів на міцелярний ефект на основі найпоширеніших у літературі моделей: Пішкевича, Березіна та ПЮ.

Модель Пішкевича базується на уявленнях про утворення каталітичної міцели, відповідно до моделі міцелоутворення, основаної на законі дії мас. Відповідно до цієї моделі k_{obs} залежить від $c(\text{ПАР})$ за рівнянням (4), де K_D – константа дисоціації каталітичної міцели $D_n \text{Dye}$; n – кількість молекул ПАР (D), які її утворюють.

$$k_{\text{obs}} = (k_w K_D + k_m [D]^n) / (K_D + [D]^n) \quad (4)$$

Моделі Березіна та ПЮ основано на псевдофазній моделі міцелоутворення. У рамках моделі Березіна залежність $k_{\text{obs}} - c(\text{ПАР})$ описується рівнянням (5), де V – молярний об'єм ПАР; P_{Dye} , P_{Nu} – коефіцієнти розподілу реагентів між водною та міцелярною фазами; $[D_n] = c(\text{ПАР}) - \text{ККМ}$. Одержані параметри рівняння (5) наведено у таблиці 3.

$$k_{\text{obs}} = (k_m P_{\text{Dye}} P_{\text{Nu}} [D_n] / V + k_w) / \{(1 + (P_{\text{Dye}} - 1) V [D_n]) (1 + (P_{\text{Nu}} - 1) V [D_n])\} \quad (5)$$

Відношення k_m до k_w , та P_{Dye} , розраховані за моделлю Березіна

ПАР Реагенти	Бридж-35		ДМДАПС		ЦТАБ		НаДС		k_w , $M^{-1}c^{-1}$
	k_m/k_w	$P_{Dye} \cdot 10^{-2}$	k_m/k_w	$P_{Dye} \cdot 10^{-3}$	k_m/k_w	$P_{Dye} \cdot 10^{-4}$	k_m/k_w	$P_{Dye} \cdot 10^{-2}$	
НФФ ²⁻ +НО ⁻	—	—	0,057	13,3 ± 0,7	0,015	11,5 ± 0,1	—	—	2,58 · 10 ⁻²
ФФ ²⁻ +НО ⁻	0,71	84 ± 1	0,049	4,7 ± 0,6	0,083	3,0 ± 0,6	0,80	1400 ± 20	2,25 · 10 ⁻²
НФФ ⁻ +H ₂ O	0,27	4,8 ± 0,6	0,018	7,1 ± 0,6	0,0016	4,7 ± 0,9	0,46	0,88 ± 0,01	2,96 · 10 ⁻⁵
НФМ ²⁻ +H ₂ O	0,10	4,2 ± 0,4	0,022	5,4 ± 0,8	0,036	100 ± 27	—	—	5,92 · 10 ⁻⁶
МФ ⁺ +НО ⁻	1,52	8,7 ± 0,8	1,33	1,12 ± 0,07	2,10	0,20 ± 0,03	0	621 ± 70	2,10 · 10 ⁻¹
МЗ ⁺ +H ₂ O	1,34	21 ± 2	1,94	0,72 ± 0,05	1,60	0,26 ± 0,02	2,18	41 ± 9	4,44 · 10 ⁻⁶
БЗ ⁺ +H ₂ O	1,18	10,3 ± 0,9	1,76	0,76 ± 0,06	1,29	0,38 ± 0,06	1,62	78 ± 36	6,21 · 10 ⁻⁶

Значення $P_{НО^-}$ розраховували за рівнянням (6) (де $\gamma_{НО^-}$ – коефіцієнт активності переносу іона $НО^-$ з води до псевдофази; Ψ – поверхневий потенціал; T – абсолютна температура; R – газова стала; F – стала Фарадея), використовуючи літературні значення Ψ : +59, +37 та -58 мВ для мицел ЦТАБ, ДМДАПС та НаДС, відповідно.

$$P_{НО^-} = \gamma_{НО^-}^{-1} \exp(F\Psi / RT) \quad (6)$$

Хоча, як було зазначено Березіним, розрахунок $P_{НО^-}$ для мицел катіонної ПАР із постійним значенням потенціалу для всього мицелярного діапазону концентрації не є цілком коректним, оскільки зміна концентрації протиіонів змінює значення Ψ .

У моделі **ПЮ** зміну концентрації мицелярно-зв'язаного іона $НО^-$ зі зміною c (ЦТАБ) виражено в термінах іонного обміну: залежність $k'_{obs} - c$ (ПАР) описується з використанням локальної концентрації мицелярно-зв'язаних іонів $НО^-$, $[НО^-]_m = m_{НО^-} / V_m = [НО^-] / \{V_m[D_n]\}$, рівнянням (7), де K_{Dye} – константа асоціації барвника з мицелями; V_m – молярний об'єм шару Штерна, що дорівнює $0,14 M^{-1}$; $m_{НО^-}$ – мольне відношення, яке розраховується за рівнянням (8), де β – частка іонів,

зв'язаних із мицелями (зазвичай, $\beta = 0,8$). Одержані параметри рівняння (7) наведено у таблиці 4.

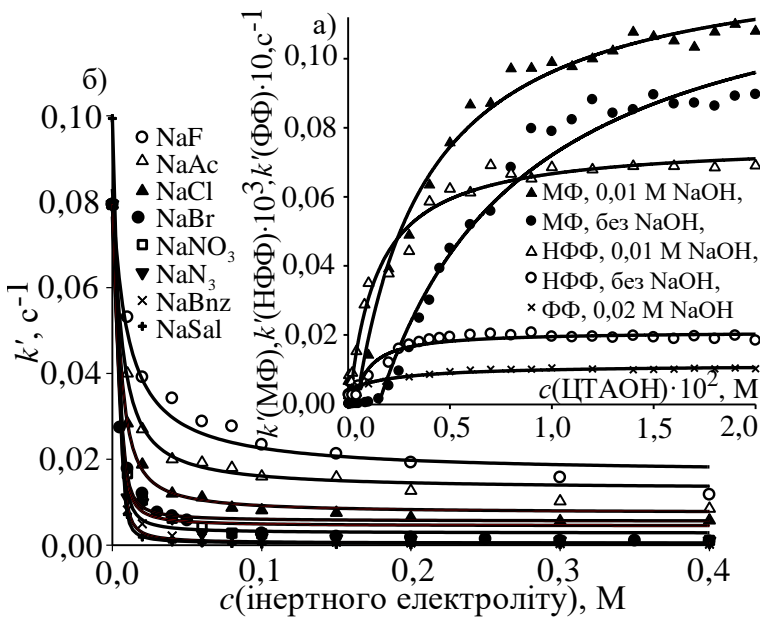


Рис. 8. Залежності: а) k'_{obs} від c (ЦТАОН); б) k'_{obs} реакції $МФ^+$ з $НО^-$ від c (інертного електроліту) при 0,01 М ЦТАОН; 25 °С. Лінії проведено відповідно до моделі ПЮ.

$$k'_{obs} = \frac{k_w[НО^-]_w + k_m[НО^-]_m K_{Dye}[D_n]}{1 + K_{Dye}[D_n]} \quad (7)$$

$$m_{НО^-}^2 + m_{НО^-} \left[\frac{[НО^-]_{total} + K_{Br^-}^{HO^-} [Br^-]_{total}}{(K_{Br^-}^{HO^-} - 1)[D_n]} - \beta \right] - \frac{\beta[НО^-]_{total}}{(K_{Br^-}^{HO^-} - 1)[D_n]} = 0 \quad (8)$$

У рамках моделі **ПЮ** досліджено вплив на швидкість реакцій $МФ^+$, $НФФ^{2-}$, $ФФ^{2-}$ з іоном $НО^-$ цетилтриметиламонію гідроксиду, ЦТАОН, як ПАР із

реакційно-здатними протиіонами, $m_{\text{HO}^-} = \beta$ (рис. 8а). Відношення k'_{pl}/k'_w у системах із доданим NaOH дорівнює 53, 10 та 2 для MФ^+ , НФФ^{2-} та ФФ^{2-} , відповідно. Порівняння впливу ЦТАОН із доданим NaOH та без нього показує, що значення k'_{obs} в області плато відрізняються поміж собою, що не узгоджується з уявленнями моделі ПЮ про сталість значення $[\text{HO}^-]_m \approx 5,7$ М. Такий ефект NaOH пояснено збільшенням локальної концентрації іона HO^- за рахунок стискання дифузної частини подвійного електричного шару міцел з урахуванням локалізації барвника у міцелярній псевдофазі. Однак, така трактовка виходить за рамки моделі ПЮ. Особливий інтерес викликає той факт, що при високій локальній концентрації міцелярно-зв'язаного HO^- ($\sim 5,7$ М) реакція перебігає не миттєво, оскільки у водному розчині з таким вмістом NaOH барвники відразу перетворюються у карбінол.

Кількісна оцінка впливу інертних електролітів на міцелярний ефект проведена шляхом визначення значень $K_{\text{X}^-}^{\text{HO}^-}$ за моделлю ПЮ на основі експериментальних даних (рис. 8б, де $\text{Ac} = \text{CH}_3\text{COO}^-$). За зменшенням каталітичного ефекту 0,01 М ЦТАОН на реакцію MФ^+ з HO^- солі розташовуються в ряд: $\text{NaF} < \text{NaAc} < \text{NaCl} < \text{NaBr} < \text{NaNO}_3 < \text{NaN}_3 < \text{NaBnz} < \text{NaSal}$. Одержані значення:

$$K_{\text{Ac}^-}^{\text{HO}^-} = 2,1 \pm 0,3, K_{\text{Cl}^-}^{\text{HO}^-} = 4,1 \pm 0,5, K_{\text{Br}^-}^{\text{HO}^-} = 15 \pm 7, K_{\text{NO}_3^-}^{\text{HO}^-} = 16 \pm 7, K_{\text{N}_3^-}^{\text{HO}^-} = 18 \pm 5, K_{\text{Bnz}^-}^{\text{HO}^-} = 23 \pm 3, K_{\text{Sal}^-}^{\text{HO}^-} = 48 \pm 3,$$

свідчать про більшу спорідненість аніонів солі до міцелярної поверхні у порівнянні з іоном HO^- ; значення $K_{\text{F}^-}^{\text{HO}^-} = 1,0 \pm 0,1$ свідчить про однакову спорідненість F^- і HO^- . Одержані значення констант іонного обміну для F^- , Cl^- , Br^- та NO_3^- узгоджуються з літературними даними, одержаними іншими методами.

Обробка результатів за моделями Пішкевича, Березіна та ПЮ показала, що кінетичні моделі, основані на псевдофазній моделі міцелоутворення, є більш придатними для опису та пояснення кінетичних міцелярних ефектів. Одержані величини параметра n моделі Пішкевича знаходяться у діапазоні 1–5 та здебільшого є нецілочисельними. При $c(\text{ПАР}) \sim 10^{-5}$ це число повинно відповідати кількості ПАР в одному агрегаті, однак присутність у такому розчині агрегатів солі «барвник–ПАР» з істотним розміром свідчить, що такий підхід не може застосовуватися для цих систем.

Обговорення міцелярних ефектів проведено на основі моделі Березіна, окрім систем «катионна ПАР – реакція з іоном HO^- ». Одержані за рівнянням (5) значення P_{Dye} узгоджуються з концепцією гідрофобності барвників: за зменшенням P_{Dye} для Бридж-35, тобто за відсутності електростатичних взаємодій між барвником та міцелюю, барвники розміщуються в ряд, який співпадає з рядом за зменшенням їх гідрофобності. Одержані залежності $k_{obs} - c(\text{ПАР})$ пояснено наступним чином:

– для систем, у яких барвник практично не зв'язується міцелами, $P_{\text{Dye}} < 1$, тобто НФФ^{2-} у Бридж-35 та НаДС , НФМ^{2-} у НаДС , вплив міцел відсутній. Прискорення реакції НФФ^{2-} з HO^- у розчинах аніонної ПАР є наслідком первинного сольового ефекту, який поширюється на незв'язані міцелами реагенти.

– для систем Бридж-35 та ДМДАПС для всіх типів реакцій, а також НаДС та ЦТАБ для реакцій з водою зв'язування барвника міцелами, $P_{\text{Dye}} \gg 1$, приводить до зміни k_{obs} за рахунок відповідної різниці у значеннях k_m та k_w , оскільки, для цих систем $P_{\text{Nu}} \approx 1$. Одержані значення $k_m > k_w$ для реакцій за участю катіонних барвників та $k_m < k_w$ за участю аніонних пояснено впливом низької полярності поверхневого шару міцел у відповідності до правил Х'юза–Інгольда.

Відношення k_m до k_w , та K_{Dye} , розраховані за моделлю ПЮ

Реагенти	ЦТАОН			«ЦТАОН + NaOH»			ЦТАБ		
	r^2	k_m/k_w	K_{Dye}, M	r^2	k_m/k_w	K_{Dye}, M	r^2	k_m/k_w	K_{Dye}, M
$M\Phi^+ + HO^-$	0,967	0,11	137 ± 2	0,980	0,10	284 ± 2	0,971	0,52	44 ± 4
$H\Phi\Phi^{2-} + HO^-$	0,944	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^3$	0,972	$1,0 \cdot 10^{-3}$	600 ± 80	0,8	—	—
$\Phi\Phi^{2-} + HO^-$	реакція практично не перебігає			0,961	$1,7 \cdot 10^{-2}$	370 ± 60	0,1	—	—

– для NaДС спостережуване уповільнення реакцій $\Phi\Phi^{2-}$ та $M\Phi^+$ з HO^- обумовлено $P_{HO^-} \ll 1$, $P_{Dye} \gg 1$ та $k_w > k_m$; значення $k_m = 0$ для реакції $M\Phi^+$ з HO^- є наслідком відштовхування HO^- від негативно-зарядженої поверхні міцели.

Особливим випадком є система «катионна ПАР – реакція з іоном HO^- », де значення k_m , розраховані з використанням постійної величини P_{HO^-} , можуть бути недостовірними. Модель ПЮ є альтернативним способом обробки кінетичних даних у таких системах; проте вона виявилась непридатною для опису залежності $k_{obs} - c(\text{ЦТАБ})$ для взаємодії $H\Phi\Phi^{2-}$ та $\Phi\Phi^{2-}$ з HO^- . Розрахунок за моделлю ПЮ дає значення $k_m < k_w$ для реакцій за участю як аніонних, так і катионних барвників (табл. 3), що не може бути пояснено в рамках впливу низької полярності та високої іонної сили шару Штерна. Враховуючи експеримент із ЦТАОН, такий результат був пояснений зменшенням концентрації реакційно-здатного міцелярно-зв'язаного іона HO^- за рахунок його електростатичної асоціації з катионними головними групами ПАР; такому впливу запропоновано спеціальний термін «*відволікаючий ефект*». Також нами була запропонована кількісна оцінка відволікаючого ефекту на основі принципу лінійності вільних енергій; $\ln(k_m/k_w) = \Delta \ln k$ можна представити як суму двох складових: електростатичного вкладу – рівняння Скетчарда ($z_{Dye}X$) та відволікаючого ефекту (Y).

$$\ln(k_m / k_w) = (z_{Dye} z_{HO^-} e^2) / (4\pi\epsilon_0 k_B T R^\ddagger) (1/\epsilon_w - 1/\epsilon_m) + Y = z_{Dye} X + Y,$$

де ϵ_w і ϵ_m – відносна діелектрична проникність водної фази та міцелярної псевдофази, відповідно; R^\ddagger – радіус активованого комплексу; k_B – стала Больцмана; e – заряд електрона; ϵ_0 – діелектрична проникність вакууму; k_m – константа швидкості реакції другого порядку в міцелярній фазі, розрахована за моделлю ПЮ.

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, величини k_m , розраховані за моделлю ПЮ, зменшені в 45–67 разів за рахунок відволікаючого ефекту. Звідки, значення k_m реакцій $M\Phi^+$ та $H\Phi\Phi^{2-}$ з HO^- для міцел ЦТАОН дорівнює 1,1–1,7 та $(2-5) \cdot 10^{-4} M^{-1} s^{-1}$, відповідно; якщо прийняти $R^\ddagger = 4-5 \text{ \AA}$, то $\epsilon_m = 37-41$. Оцінено локальну концентрацію реакційно-здатних іонів HO^- : $[HO^-]_m = \exp(Y)\beta/V_m = 5,7 \exp(Y) = 0,085-0,13$ моль на 1 л шару Штерна міцел ЦТАОН.

Для ЦТАБ та ЦТАОН залежність $k_{obs} - c(\text{ПАР})$ для реакції з іоном HO^- пояснено $k_m > k_w$ для реакцій за участю катионних барвників та $k_m < k_w$ – за участю аніонних, за рахунок нижчої полярності шару Штерна; а також зміною концентрації іона HO^- у шарі Штерна за рахунок концентрування, відволікаючого ефекту та іонного обміну між HO^- та протиіоном міцели.

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, основані 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 NaDC 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 NaDC спостережуване уповільнення реакцій FF^{2-} та MF^+ з HO^- обумовлено $P_{\text{HO}^-} \ll 1$, $P_{Dye} \gg 1$ та $k_w > k_m$, значення $k_m = 0$ для реакції MF^+ 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 MF^+ 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, NaДС та Бридж-35, ніж ККМ у чистій воді; для ДМДАПС такого ефекту не спостерігається. Підтверджено наявність дисперсної фази зі значним розміром у передміцелярних системах «катионний барвник – аніонна ПАР» та «аніонний барвник – катионна ПАР».

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці у наукових фахових виданнях України:

1. **Лагута А. Н.** Мицеллярные эффекты в кинетике реакции взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом. (2) Влияние катионного и цвиттерионного ПАВ / А. Н. Лагута, С. В. Ельцов // Вісник Харківського національного університету, Серія: «Хімія». – 2013. – Т. 1085, № 22 (45). – С. 127–135. *Здобувачкою виконано експеримент, аналіз результатів, написання та оформлення статті, сумісно зі співавтором сформульовані підсумки.*
2. **Лагута А. Н.** Мицеллярные и солевые эффекты в кинетике реакции взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом / А. Н. Лагута, С. В. Ельцов // Вісник Харківського національного університету, Серія: «Хімія». – 2014. – Т. 1136, № 24 (47). – С. 19–30. *Здобувачкою виконано експеримент, оформлення статті, інтерпретовано результати, сумісно зі співавтором сформульовані підсумки.*
3. **Лагута А. Н.** Влияние растворителя на кинетику нуклеофильного присоединения гидроксид иона к трифенилметановым красителям / А. Н. Лагута, С. В. Ельцов // Вісник Харківського національного університету, Серія: «Хімія». – 2016. – № 26 (49). – С. 45–57. *Здобувачкою виконано експеримент та обробку даних, написано текст статті, сумісно зі співавтором сформульовано висновки.*
4. **Лагута А. Н.** Мицеллярные эффекты в кинетике реакции взаимодействия малахитового зеленого и бриллиантового зеленого с водой / А. Н. Лагута, С. В. Ельцов // Вісник Харківського національного університету, Серія: «Хімія». – 2017. – № 28 (51). – С. 96–103. *Здобувачкою виконано експеримент та обробку даних за моделлю Пішкевича, написано текст статті, разом зі співавтором сформульовано висновки.*
5. **Laguta A. N.** Quantitative analysis of micellar effect on the reaction rate of alkaline fading of phenolphthalein / A. N. Laguta, S. V. Eltsov, N. O. Mchedlov-Petrossyan // Вісник Харківського національного університету, Серія: «Хімія». – 2018. – № 30 (53). – С. 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. 3,3-Dinitrophenolsulfonephthalein: An acid-base indicator dye with unusual properties / N. O. Mchedlov-Petrossyan, **A. N. Laguta**, S. V. Shekhovtsov, S. V. Eltsov, T. A. Cheipesh, I. V. Omelchenko, O. V. Shishkin // Coloration Technology. – 2017. – Vol. 133(2). – P. 135–144. (видання входить до міжнародних баз Scopus та Web of Science) *Здобувачкою виконано експеримент щодо дослідження кінетики реакції нуклеофильного приєднання до динітрофенолсульфофталеїну, 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.** Kinetics of alkaline fading of methyl violet in micellar solutions of surfactants: Comparing Piszkiwicz's, Berezin's, and Pseudophase Ion-Exchange models // A. N. Laguta, S. V. Eltsov, N. O. Mchedlov-Petrossyan // Int. J. Chem. Kin. – 2019. – Vol. 51(2). – P. 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.** Micellar rate effects on the kinetics of nitrophenol violet anion reaction with HO⁻ ion: Comparing Piszkiwicz's, Berezin's, and Pseudophase Ion-Exchange models // A. N. Laguta, S. V. Eltsov, N. O. Mchedlov-Petrossyan // J. Mol. Liq. – 2019. – Vol. 277. – P. 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.** Влияние поверхностно-активных веществ на скорость взаимодействия ФФ с гидроксид ионом / А. Н. Лагута, С. В. Ельцов // Хімічні Каразінські читання – 2013 (ХКЧ'2013) : V Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів, 22-25 квітня 2013 р. : тези доп. – Харків, 2013. – С. 256-257. *Здобувачкою одержано експериментальні дані; написано текст тез; сформульовано мету, задачі, основну частину і висновки.*
10. **Лагута А. Н.** Влияние среды на кинетику реакции взаимодействия кристаллического фиолетового с азид ионом / А. Н. Лагута, С. В. Ельцов, Ю. А. Золотухин // Хімічні Каразінські читання – 2014 (ХКЧ'2014) : VI Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів, 22-24 квітня 2014 р. : тези доп. – Харків, 2014. – С. 252. *Здобувачкою одержано експериментальні дані; проведено аналіз результатів; сформульовано зміст тези доповіді.*
11. **Лагута А. Н.** Мицеллярные и солевые эффекты в кинетике взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом / А. Н. Лагута, С. В. Ельцов // XIX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних вчених, 7-11 вересня 2014 р. : тези доп. – Одеса, 2014. – С. 135. *Здобувачкою одержано експериментальні дані; проведено аналіз результатів; написано текст тез.*
12. **Лагута А. Н.** Влияние мицелл ПАВ на кинетику реакции динитрофенолсульфопфталеина с гидроксид ионом / А. Н. Лагута, С. В. Ельцов // Хімічні Каразінські читання – 2015 (ХКЧ'2015) : VII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів, 20-22 квітня 2015 р. : тези доп. – 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 / А. Н. Лагута // XIII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії з міжнародною участю, 19-21 травня 2015 р. : тези доп. – Дніпропетровськ, 2015. – С. 5.

14. **Лагута А. Н.** Солевые эффекты в кинетике взаимодействия динитрофенолсульфоталеина с гидроксид ионом в мицеллярных растворах ПАВ / **А. Н. Лагута, С. В. Ельцов** // Сучасні проблеми хімії : Шістнадцята Міжнародна конференція студентів та аспірантів, 20-22 травня 2015 р. : тези доп. – Київ, 2015. – С. 90. *Здобувачкою одержано експериментальні дані; написано текст тез; сформульовано мету, задачі, основну частину і висновки.*
15. **Лагута А. М.** Спектральні характеристики, кислотно-основні рівноваги та кінетика знебарвлення динітрофенолсульфоталеїну / **А. М. Лагута, С. В. Єльцов, С. В. Шеховцов** // Львівські хімічні читання – 2015 : XV Наукова конференція, 24-27 травня 2015 р. : тези доп. – Львів, 2015. – С. 161. *Здобувачкою досліджено спектральні характеристики, кислотно-основні рівноваги та кінетику знебарвлення динітрофенолсульфоталеїну; написано текст тез; сформульовано мету, задачі, основну частину і висновки.*
16. **Лагута А. Н.** Мицеллярные эффекты в кинетике реакций взаимодействия дианионов фенолфталеина и динитрофенолсульфоталеина с гидроксид ионом / **А. Н. Лагута, С. В. Ельцов** // ПАВ–2015: III Всероссийский симпозиум (с международным участием) по поверхностно-активным веществам, 29 июня – 1 июля 2015 г. : тезисы док. – 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.** Влияние растворителя на кинетику нуклеофильного присоединения гидроксид иона к трифенилметановым красителям / **А. Н. Лагута, С. В. Ельцов** // Хімічні Каразінські читання – 2016 (ХКЧ'2016) : VIII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів, 18-20 квітня 2016 р. : тези доп. – Харків, 2016. – С. 170. *Здобувачкою одержано експериментальні дані; проведено аналіз результатів; написано текст тез.*
18. **Лагута А. М.** Мицеллярные эффекты в кинетике реакции нуклеофильного присоединения воды к малахитовому зеленому / **А. М. Лагута, С. В. Єльцов** // XII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 11-13 травня 2016 р. : тези доп. – Харків, 2016. – С. 46. *Здобувачкою одержано експериментальні дані; написано текст тез; сформульовано мету, задачі, основну частину і висновки.*
19. **Лагута А. Н.** Влияние мицелл ПАВ на скорость нуклеофильного присоединения воды к ди- и тетранитрофенолсульфоталеину / **А. Н. Лагута, С. В. Ельцов** // Сучасні проблеми хімії : Сімнадцята Міжнародна конференція студентів та аспірантів, 18-20 травня 2016 р. : тези доп. – Київ, 2016. – С. 135. *Здобувачкою одержано експериментальні дані; проведено аналіз результатів; написано текст тез; сформульовано мету, задачі, основну частину і висновки.*
20. Кинетика щелочного обесцвечивания метилового фиолетового в мицеллярных растворах ПАВ / **О. С. Васильева, М. Ю. Парецкая, А. Н. Лагута, С. В. Ельцов** // Хімічні Каразінські читання – 2017 (ХКЧ'2017) : IX Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів, 18-20 квітня 2017 р. : тези доп. – Харків, 2017. – С. 143. *Здобувачкою проведено аналіз одержаних результатів; написано текст тез; сформульовано мету, задачі, основну частину і висновки.*
21. **Лагута А. Н.** Нитрофеноловый фиолетовый: синтез и исследование кинетики

присоединения гидроксид иона в мицеллярных средах / А. Н. Лагута, С. В. Ельцов, С. В. Шеховцов // VII Молодежная конференция ИОХ РАН, 17-28 мая 2017 г. : тезисы док. – Москва, 2017. – С. 119. *Здобувачкою досліджено кінетику знебарвлення нітрофенолового фіолетового; написано текст тез.*

22. **Лагута А. Н.** Micellar effects in kinetics of alkaline fading of methyl violet / А. Н. Лагута, С. В. Ельцов // Київ–Тулуза ІСКТ-9 : IX Міжнародна конференція з хімії, 4-9 червня 2017 р. : тези доп. – Київ, 2017. – С. 77. *Здобувачкою одержано експериментальні дані; написано текст тез; сформульовано мету, задачі, основну частину і висновки.*
23. Калмыкова А. В. Ионный обмен в кинетике взаимодействия метилового фиолетового с гидроксид ионом в мицеллах катионных ПАВ / А. В. Калмыкова, **А. Н. Лагута** // Хімічні Каразінські читання – 2018 (ХКЧ'2018): X Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів, 23-25 квітня 2018 р. : тези доп. – Харків, 2018. – С. 172. *Здобувачкою проведено аналіз одержаних результатів; написано текст тез; сформульовано мету, задачі, основну частину і висновки.*
24. **Лагута А. Н.** Влияние добавок NaBr на скорость реакции метилового фиолетового с гидроксид ионом в мицеллярных растворах ЦТАБ / А. Н. Лагута, С. В. Ельцов // Сучасні проблеми хімії: Дев'ятнадцята Міжнародна конференція студентів та аспірантів, 22-24 травня 2018 р. : тези доп. – Київ, 2018. – С. 123. *Здобувачкою одержано експериментальні дані; проведено аналіз результатів; написано текст тез; сформульовано мету, задачі, основну частину і висновки.*

АНОТАЦІЯ

Лагута А. М. Кінетика реакцій трифенілметанових барвників з нуклеофілами в організованих розчинах. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. – Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна МОН України, Харків, 2019.

Дисертаційна робота присвячена встановленню закономірностей впливу організованих розчинів на основі колоїдних ПАР на константу швидкості реакцій трифенілметанових барвників з нуклеофільними реагентами, а також впливу інертних електролітів на кінетичний міцелярний ефект. У рамках роботи досліджено нітрофеноловий фіолетовий, запропоновано його використання при дослідженні кінетичних міцелярних ефектів.

На основі впливу водно-органічних систем на значення константи швидкості встановлено, що вплив полярності на швидкість реакцій трифенілметанових барвників з іоном HO^- підпорядковується правилам Х'юза–Інгольда.

Дослідження семи реакцій за участю катіонних та аніонних барвників, та двох нуклеофільних реагентів (HO^- та H_2O) дозволило розширити та обґрунтувати уявлення про закономірності впливу міцел різного типу ПАР на швидкість реакцій нуклеофільного приєднання. Кількісна оцінка кінетичних міцелярних ефектів проведена за моделями Пішкевича, Березіна та псевдофазною іонообмінною Бантона та Ромстеда. Вперше виявлено зменшення локальної концентрації реакційно-здатних зв'язаних іонів HO^- катіонними міцелами; як можливе пояснення запропоновано уявлення про «відволікаючий ефект» за рахунок їх

електростатичної асоціації з катіонними головними групами.

Досліджено іонний обмін між іоном HO^- та F^- , Ac^- , Cl^- , Br^- , Bnz^- , NO_3^- , N_3^- , Sal^- у шарі Штерна міцел; одержано значення констант іонного обміну. Показано, що аніони Br^- , Bnz^- , N_3^- та Sal^- зменшують ступінь зв'язування аніонних барвників.

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

АННОТАЦІЯ

Лагута А. Н. Кинетика реакций трифенилметановых красителей с нуклеофилами в организованных растворах. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. – Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина МОН Украины, Харьков, 2019.

Диссертационная работа посвящена установлению закономерностей влияния организованных растворов на основе коллоидных ПАВ на константу скорости реакций трифенилметановых красителей с нуклеофильными реагентами, а также влияния инертных электролитов на кинетический мицеллярный эффект. В рамках работы исследован нитрофеноловый фиолетовый, предложено его использование при исследовании кинетических мицеллярных эффектов.

На основе влияния водно-органических систем на значение константы скорости установлено, что эффект полярности на скорость реакций трифенилметановых красителей с HO^- ионом подчиняется правилам Хьюза–Ингольда.

Исследование семи реакций с участием катионных и анионных красителей, и двух нуклеофильных реагентов (HO^- и H_2O) позволило расширить и обосновать представление о закономерностях влияния мицелл разного типа ПАВ на скорость реакций нуклеофильного присоединения. Количественная оценка кинетических мицеллярных эффектов проведена по моделям Пишкевича, Березина и псевдофазной ионообменной Бантона и Ромстеда. Впервые выявлено уменьшение локальной концентрации реакционно-способных связанных HO^- ионов катионными мицеллами; как возможное объяснение предложено понятие об «отвлекающем эффекте» за счет их электростатической ассоциации с катионными головными группами.

Исследован ионный обмен между HO^- ионом и F^- , Ac^- , Cl^- , Br^- , Bnz^- , NO_3^- , N_3^- , Sal^- в слое Штерна мицелл; получены значения констант ионного обмена. Показано, что анионы Br^- , Bnz^- , N_3^- и Sal^- снижают степень связывания анионных красителей.

Ключевые слова: трифенилметановый краситель, поверхностно-активное вещество, константа скорости реакции, мицелла, спектр светопоглощения, эффект среды, модель Пишкевича, модель Березина, псевдофазная ионообменная модель.

SUMMARY

Laguta A. M. Kinetics of reactions of triphenylmethane dyes with nucleophiles in organized solutions. – Manuscript.

The thesis for the Candidate's degree in Chemical Sciences, speciality 02.00.04 – physical chemistry. – V. N. Karazin Kharkiv National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkiv, 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 constant of triphenylmethane dyes with nucleophiles. The influence of inert electrolytes on kinetic micellar effects, and the influence of mixed solvents on the rate constant were also studied. Anionic triphenylmethane dye nitrophenol violet has been studied and proposed to use it for study of kinetic, and micellar effects in solutions.

The polarity effect on the reaction rate of triphenylmethane dyes with hydroxide ion was established on the basis of the influence of water-organic systems on the value of the rate constant over a wide range of the organic component. It was established that the polarity effect obeys the Hughes–Ingold rule. The effect of water-organic solvents on the reaction rate is mainly determined by the contribution of specific solvation.

Investigation of seven reactions involving cationic and anionic dyes and two nucleophiles (HO^- and H_2O) made it possible to establish the main regularities of the effect of cationic, anionic, zwitterionic and nonionic micelles on the rate of nucleophilic addition reactions. 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 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 reduce 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.

Quantitative estimation of kinetic micellar effects was carried out on the basis of the Piskiewicz, Berezin, pseudophase ion-exchange (PIE) Bunton and Romsted models. The value of the obtained parameters is discussed. The obtained results are explained taking into account the following factors: 1) a distribution of the dyes between the water phase and the micellar pseudophase; 2) a lower polarity of the medium at the location of the dyes in the micelle; 3) a change in the concentration of HO^- ions in the surface layer of micelles; 4) the primary salt effect, which affects the indicator ions in the water phase.

For the first time, a decrease was established in the local concentration of reactive HO^- ions bound by cationic micelles; «revulsive effect» due to their electrostatic association with the cationic head groups is proposed as a possible explanation.

The ion-exchange between the HO^- ion and the F^- , Ac^- , Cl^- , Br^- , Bnz^- , NO_3^- , N_3^- , Sal^- in the Stern layer of cationic and zwitterionic micelles was studied. The salts are arranged in order by reducing the catalytic effect of CTAOH on the reaction of methyl violet cation with HO^- : $\text{NaF} < \text{NaAc} < \text{NaCl} < \text{NaBr} < \text{NaNO}_3 < \text{NaN}_3 < \text{NaBnz} < \text{NaSal}$. The obtained values of the ionexchange constants according to the PIE model equal to $K_{\text{F}^-}^{\text{HO}^-} = 1,0$, $K_{\text{Ac}^-}^{\text{HO}^-} = 2,1$, $K_{\text{Cl}^-}^{\text{HO}^-} = 4,1$, $K_{\text{Br}^-}^{\text{HO}^-} = 15$, $K_{\text{NO}_3^-}^{\text{HO}^-} = 16$, $K_{\text{N}_3^-}^{\text{HO}^-} = 18$, $K_{\text{Bnz}^-}^{\text{HO}^-} = 23$, $K_{\text{Sal}^-}^{\text{HO}^-} = 48$ for cationic micelles. 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. It is shown that Br^- , Bnz^- , N_3^- , and Sal^- anions change the concentration of the micellar-bound anionic dyes under the condition of a large excess of the inert electrolyte.

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