

УДК 544.4+541.182

## МИЦЕЛЛЯРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В КИНЕТИКЕ РЕАКЦИИ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА *п*-НИТРОФЕНИЛПАЛЬМИТАТА

Е. В. Рощина, Ю. Л. Литвинова, С. В. Ельцов

Определены константы скорости реакции щелочного гидролиза *п*-нитрофенилпальмитата (PNPP) с гидроксид ионом в системах содержащих: Тритон X-100 (неионогенное ПАВ), 3-(диметилдодециламмоний)-пропан-сульфонат (ДМДАПС, цвиттерионное ПАВ), цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ, катионное ПАВ), додецилсульфат натрия (ДСН, анионное ПАВ). Также было проведено исследование влияния добавок сильного электролита бромида натрия на протекание данной реакции. Установлено, что при увеличении концентрации мицелл неионогенных ПАВ константа скорости реакции практически не меняется, а в присутствии бромида натрия – снижается в несколько раз. Увеличение концентрации мицелл ЦТАБ приводит к незначительному увеличению константы скорости, присутствие в системе бромида натрия приводит к снижению константы скорости на порядок. Цвиттерионное ПАВ по своему действию на скорость реакции подобно ЦТАБ. Присутствие мицелл анионного ПАВ приводит к резкому торможению данной реакции. Полученные зависимости констант скорости реакции от типа ПАВ могут быть объяснены на основе представлений об изменении концентрации  $\text{OH}^-$  ионов в слое Штерна мицелл в зависимости от заряда их поверхности. Снижение константы скорости реакции в присутствии бромида натрия происходит за счет конкуренции гидроксид и бромид ионов в поверхностном слое мицелл.

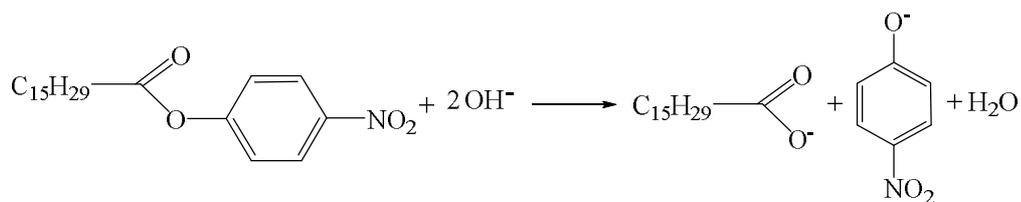
**Ключевые слова:** поверхностно-активное вещество, мицелла, *п*-нитрофенилпальмитат, реакция гидролиза, константа скорости.

### Введение

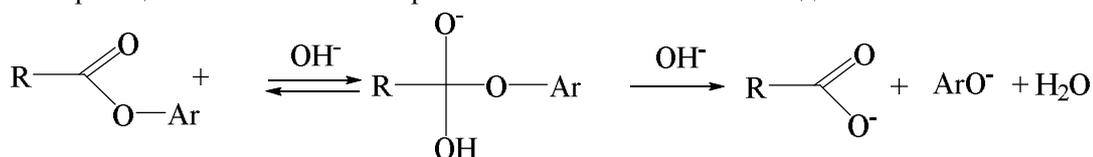
Присутствие в растворе мицелл поверхностно-активных веществ (ПАВ) влияет на положение равновесия, а также скорость химических реакций. Одной из причин огромного интереса исследователей к изучению физико-химических процессов, протекающих в мицеллярных растворах ПАВ, является то, что они, в известной степени, моделируют процессы, наблюдаемые в биологических системах [1,2]. Одним из хорошо известных примеров таких процессов являются реакции гидролиза сложных эфиров карбоновых кислот, которые, с одной стороны, широко распространены в биологических системах, с другой – могут быть легко проведены в растворах, содержащих мицеллы ПАВ [3].

В качестве примера модельного соединения для изучения кинетики реакций гидролиза может быть выбран *п*-нитрофенилпальмитат (PNPP). Это вещество практически нерастворимо в воде, поэтому изучение его гидролиза, как правило, проводят в органических растворителях или в организованных растворах, содержащих агрегаты коллоидных ПАВ. Кинетика щелочного гидролиза PNPP ранее была исследована в системе вода–этанол в присутствии полиэлектролитов и в мицеллярных растворах ЦТАБ [4], каталитический гидролиз PNPP – в растворах ЦТАБ и везикулах дидодецилдиметиламмония бромида [5], а также в *n*-гептане [6]. Данная работа посвящена изучению кинетики реакции гидролиза *п*-нитрофенилпальмитата (PNPP) в щелочной среде в растворах, содержащих поверхностно-активные вещества различного типа: неионные, катионные, анионные и цвиттерионные.

В принципе, гидролиз сложных эфиров карбоновых кислот является обратимой реакцией, которая ускоряется как ионами водорода, так и гидроксид ионами. Положение равновесия в кислой среде определяется соотношением начальных концентраций реагентов и продуктов реакции, в то время как в щелочной среде реакция протекает практически необратимо из-за нейтрализации образующейся кислоты. Если эфир образован фенолом, то кроме соли карбоновой кислоты в щелочной среде также образуется и фенолят ион, что приводит к необратимому протеканию реакции [7]. Поэтому уравнение реакции омыления *п*-нитрофенилпальмитата может быть записано в виде



Механизм реакций гидролиза сложных эфиров ранее был предметом весьма обширных исследований [8–10]. Установлено, что в водных растворах в большинстве случаев кинетическое уравнение реакции омыления имеет первый порядок по каждому реагенту. Наиболее вероятный механизм реакции омыления PNPP кратко может быть записан в виде схемы



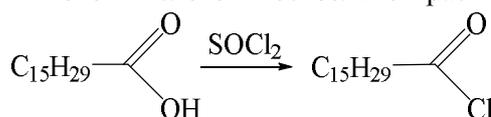
в которой стадия образования тетраэдрического интермедиата протекает медленно, а стадия его преобразования в продукты реакции – быстро. В соответствии с этой схемой, общая скорость процесса определяется наиболее медленной стадией присоединения иона  $\text{OH}^-$  к дипольной молекуле эфира.

В ряде работ, например, [4,11–13] было установлено, что экспериментальные данные по скорости реакций омыления различных сложных эфиров жирных кислот в условиях избытка щелочи подчиняются кинетическому уравнению псевдопервого порядка в растворах, содержащих мицеллы ПАВ различного типа. Это позволяет предположить, что механизм и порядок реакции омыления данных соединений не изменяется при переходе от водных растворов к мицеллярным системам.

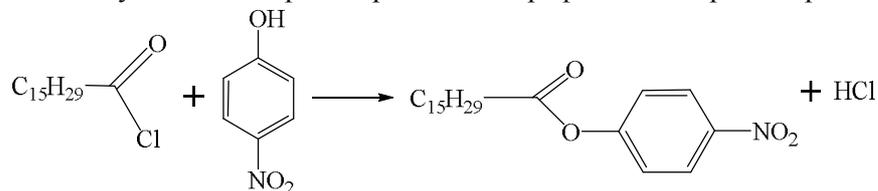
### Экспериментальная часть

*Реагенты.* Для приготовления растворов ПАВ использовали навески чистых сухих препаратов (98-99% чистого вещества), производства "Sigma" и "Merk", которые были использованы без предварительной очистки. Взятые навески растворялись доведением бидистиллированной водой до метки в мерных колбах. Раствор гидроксида натрия готовили и хранили так, как описано нами ранее [14].

*Синтез *n*-нитрофенилпальмитата.* PNPP был синтезирован по двухстадийной схеме, включающей следующие реакции: 1) получение хлорангидрида пальмитиновой кислоты по реакции хлористого тионила с пальмитиновой кислотой в бензольном растворе



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



Полученный продукт дважды очищали перекристаллизацией из метанола. По внешнему виду эфир представлял собой светло-бежевые перламутровые чешуйки. Идентификация полученного вещества и проверка его чистоты были проведены по спектрам ЯМР  $^1\text{H}$ . Синтез эфира был проведен С. В. Шеховцовым (кафедра физической химии ХНУ имени В. Н. Каразина), которому авторы выражают свою искреннюю признательность.

*Определение констант скорости.* Кинетическое исследование реакции щелочного гидролиза PNPP проведено в рабочих растворах, которые готовили из исходного раствора эфира в ацетонитриле, что обусловлено его крайне низкой растворимостью в воде; вследствие этого в рабочих растворах содержание ацетонитрила составляло 4 % по объему. Концентрация всех

ПАВ в рабочих растворах всегда превышала величины их ККМ, концентрация PNPP в этих растворах составляла  $\approx 4 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Концентрация щелочи в растворах, содержащих Тритон X-100, ДМДАПС и ДСН составляла  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л, что соответствует концентрационному значению рН 11.7, в растворах ЦТАБ значение рН = 9.5 поддерживалось боратным буферным раствором.

Критические концентрации мицеллообразования (ККМ) использованных в работе ПАВ в воде при 25 °С составляют (моль/л): ЦТАБ –  $9.8 \cdot 10^{-4}$  [15], ДСН –  $8.2 \cdot 10^{-3}$  [15], Тритон X-100 –  $2.4 \cdot 10^{-4}$  [16], ДМДАПС –  $2.7 \cdot 10^{-3}$  [17].

В соответствии с приведенной выше схемой механизма реакции омыления PNPP, скорость этого процесса будет определяться выражением

$$v = k [PNPP][OH^-], \quad (1)$$

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

Если эта реакция протекает в условиях  $[OH^-] \gg [PNPP]$ , то её скорость будет описываться кинетическим уравнением псевдопервого порядка

$$v = k' [PNPP], \quad (2)$$

где  $k'$  – константа скорости реакции псевдопервого порядка,

$$k' = k [OH^-]. \quad (3)$$

В этих условиях кинетическое уравнение реакции имеет вид

$$-\frac{d[PNPP]}{dt} = k' [PNPP], \quad (4)$$

а его решением является

$$k' = \frac{1}{t} \ln \frac{[PNPP]_0}{[PNPP]_t} = \frac{1}{t} \ln \frac{[PNPP]_0}{[PNPP]_0 - [PNP]_t}, \quad (5)$$

где  $[PNPP]_0$  и  $[PNPP]_t$  – начальная и текущая концентрации эфира в растворе,  $[PNP]_t$  – текущая концентрация *n*-нитрофенолята.

Так как в результате реакции весь эфир переходит в нитрофенолят, то  $[PNPP]_0 = [PNP]_\infty$ , где  $[PNP]_\infty$  – концентрация PNP после окончания реакции. Это позволяет записать выражение (5) в виде

$$k' = \frac{1}{t} \ln \frac{[PNP]_\infty}{[PNP]_\infty - [PNP]_t}, \quad (6)$$

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

Значения концентрации нитрофенолят иона в различные моменты времени могут быть определены исходя из закона Бугера–Ламберта–Бера

$$[PNP] = A/(\varepsilon l) \quad (7)$$

где  $A$  – оптическое поглощение раствора,  $\varepsilon$  – молярный коэффициент поглощения PNP,  $l$  – длина поглощающего слоя раствора.

Подстановка выражения (7) в уравнение (6) позволяет преобразовать уравнение (6) к виду

$$\ln(A_\infty - A_t) = \ln A_\infty - k't, \quad (8)$$

где  $A_\infty$  – оптическое поглощение раствора после окончания реакции,  $A_t$  – оптическое поглощение в момент времени  $t$ . Из уравнения (8) видно, что величина  $\ln(A_\infty - A_t)$  является линейной функцией от времени, причем тангенс угла наклона графика в координатах  $\ln(A_\infty - A_t) - t$ , равен  $-k'$ . Это дает возможность рассчитать величину константы скорости реакции псевдопервого порядка.

Для измерения светопоглощения использовался спектрофотометр Hitachi U-2000 с термостатируемой кюветой. В ходе эксперимента поддерживалась постоянная температура 25 °С. При измерениях использовалась кювета с толщиной поглощающего слоя 1 см.

По результатам эксперимента было установлено, что во всех исследованных системах зависимости  $\ln(A_\infty - A_t)$  от времени имеют линейный характер. Это свидетельствует о том, что изучаемая реакция подчиняется кинетическому уравнению псевдопервого порядка для необратимой реакции. Константы скорости псевдопервого порядка были найдены, как угловой коэффициент полученных зависимостей в координатах  $\ln(A_\infty - A_t) - t$ .

Относительная погрешность определения констант скорости реакции находится в пределах 5 %.

### Результаты и их обсуждение

Константы скорости реакции, полученные в работе, определены в растворах в присутствии мицелл ПАВ и являются эффективными константами, поскольку получены в виде отношения общей скорости процесса, усредненной по всему объему раствора, к общей концентрации эфира. Такие константы скорости могут быть также названы «кажущимися» [18]. Подобные константы скорости в общем случае зависят от степени связывания красителя с мицеллами, типа ПАВ и знака заряда мицеллярной поверхности, а также концентрации ПАВ в растворе. В случае реакции омыления PNPP, протекающей в мицеллярных средах, связывание молекул эфира является полным, поскольку данное соединение практически нерастворимо в воде.

Результаты эксперимента по определению констант скорости реакции омыления PNPP в растворах, содержащих мицеллы Тритон X-100, ДМДАПС и ЦТАБ при  $t = 25$  °С представлены на рисунках 1 и 2. Присутствие мицелл анионного ПАВ ДСН приводит к практически полному торможению реакции гидролиза *n*-нитрофенилпальмитата. Скорость данной реакции настолько мала, что делает невозможным точное определение константы скорости.

Сравнение констант скорости реакции, полученных для мицеллярных растворов ПАВ разного типа без добавок сильного электролита, свидетельствует, что наибольшая скорость наблюдается в мицеллярных растворах катионного ПАВ, наименьшая – в растворах анионного ПАВ, тогда как в растворах неионогенного и цвиттерионного ПАВ имеют промежуточное значение. Добавки бромида натрия к изученным мицеллярным растворам ( $c = 0.2$  моль/л), во всех случаях, кроме ДСН, где точные данные отсутствуют, приводят к снижению скорости реакции гидролиза PNPP.

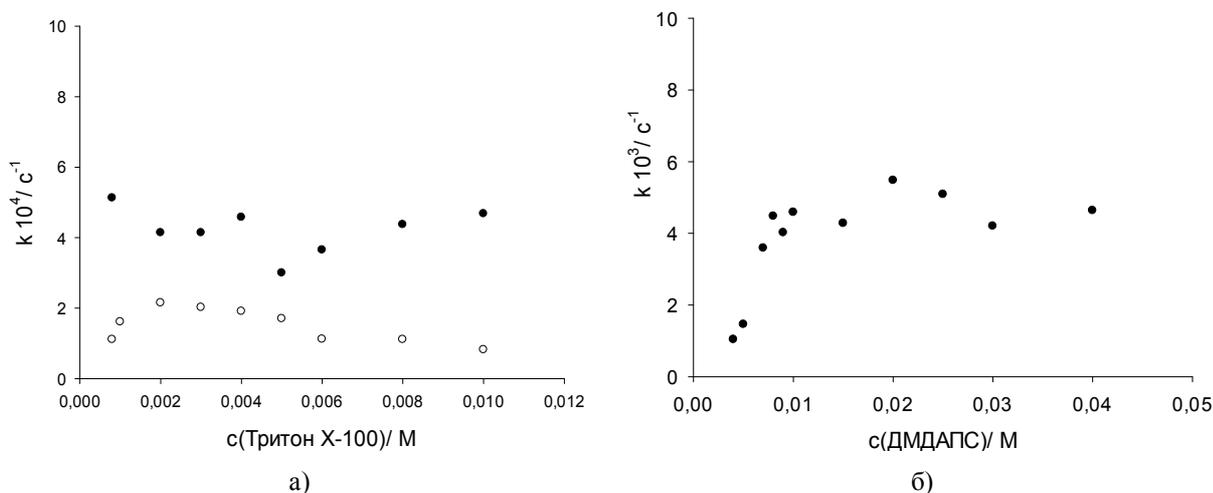
Анализ полученных кинетических данных может быть проведен на основании следующих положений.

1) Реакция омыления PNPP – это реакция между полярной молекулой эфира и ионом  $\text{OH}^-$ . Так как переходное состояние в этом процессе образуется в результате присоединения иона к молекуле, то здесь заряд иона будет распределен в большем объеме по сравнению с исходными частицами, следовательно, активированный комплекс будет менее полярным, чем исходные вещества. Согласно правилу Хьюза–Ингольда [19], снижение диэлектрической проницаемости локального микроокружения молекулы эфира должно приводить к незначительному ускорению реакции. Этот вывод также следует и из уравнения, полученного Лейдлером и Эйрингом для константы скорости реакций молекул с ионами [20].

2) Так как PNPP нерастворим в воде, то в мицеллярном растворе он будет полностью связан с мицеллами ПАВ. При связывании молекулы эфира она локализуется в слое Штерна на поверхности мицеллы [21]. Взаимодействие молекулы с гидроксид ионом происходит в месте локализации молекулы эфира. При увеличении концентрации ПАВ в растворе концентрация мицелл возрастает, а количество молекул эфира, приходящееся на одну мицеллу, – снижается.

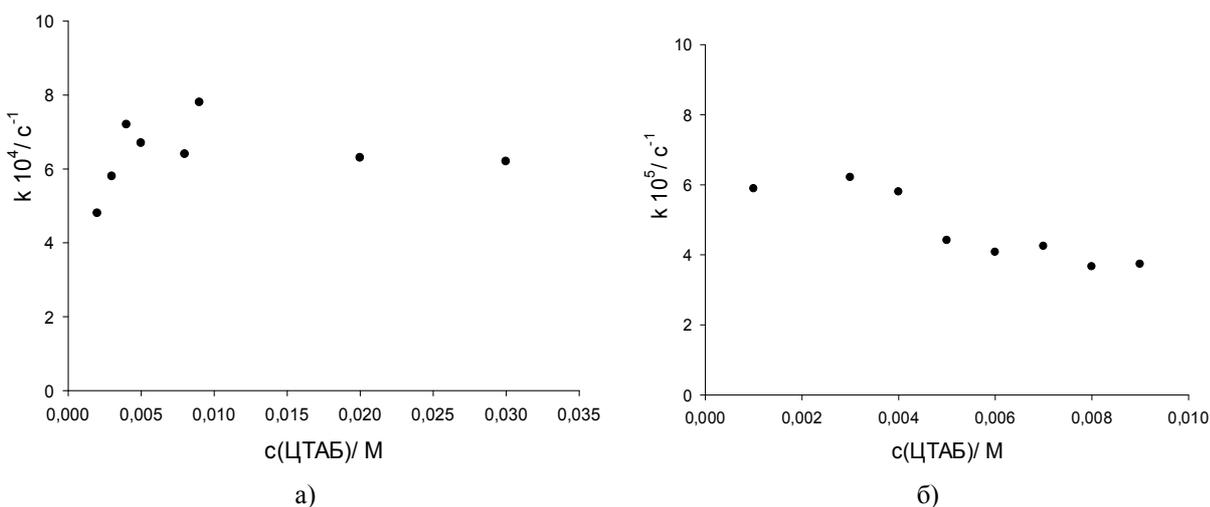
3) Ионы  $\text{OH}^-$  распределяются между объемной фазой раствора и слоем Штерна в мицелле ионогенного ПАВ. При постоянной общей концентрации гидроксид ионов в растворе их концентрация на поверхности мицелл анионного ПАВ ДСН будет ниже, чем их концентрация на поверхности мицелл неионогенного ПАВ Тритон X-100 вследствие отталкивания от одноименно заряженной поверхности. В то же время, вследствие притяжения ионов  $\text{OH}^-$  к положительно

заряженной поверхности мицелл ЦТАБ здесь их локальная концентрация будет выше, чем в объёмной фазе раствора или на поверхности мицелл неионогенного ПАВ.



**Рисунок 1.** Зависимость констант скорости реакции омыления *n*-нитрофенилпальмитата от концентрации ПАВ при pH 11.7:

а) система с Тритон X-100(● – без добавок соли, ○ – в присутствии NaBr 0.2 M), б) система с ДМДАПС.



**Рисунок 2.** Зависимость констант скорости реакции омыления *n*-нитрофенилпальмитата от концентрации ПАВ при pH 9.5: а) система с ЦТАБ, б) система с ЦТАБ с добавлением NaBr ( $c = 0.2$  моль/л).

4) Добавление сильного электролита в раствор, содержащий мицеллы ионогенного ПАВ, будет приводить к экранированию поверхностного потенциала мицеллы и сжатию двойного электрического слоя, что в свою очередь, будет снижать абсолютное значение потенциала поверхности в месте локализации молекулы эфира. В соответствии с этим концентрация  $\text{OH}^-$  ионов в слое Штерна мицелл катионного ПАВ будет уменьшаться. С другой стороны, в соответствии с теорией солевых эффектов Бренстеда–Бьеррума, добавление сильного электролита в раствор увеличивает его ионную силу, что способствует стабилизации реагирующих  $\text{OH}^-$  ионов и дестабилизации менее полярного переходного состояния.

5) Влияние цвиттерионного ПАВ на скорость данной реакции зависит от знака заряда фрагмента поверхности мицеллы в месте локализации красителя в слое Штерна.

*Влияние неионогенного ПАВ.* Данные, приведенные на рисунке 1а свидетельствуют, что при увеличении концентрации мицелл Тритон X-100 константа скорости реакции практически не меняется. В присутствии бромида натрия наблюдается снижение константы скорости реакции в 2-3 раза, что согласуется с теорией солевых эффектов Бренстеда–Бьеррума.

*Влияние катионного ПАВ.* Присутствие мицелл ЦТАБ при  $\text{pH} = 11.7$  приводило к настолько резкому ускорению реакции гидролиза, что пожелтение растворов, свидетельствующее о протекании реакции, наблюдалось уже в момент их приготовления. Поэтому при исследовании этой системы был использован боратный буфер с  $\text{pH} = 9.5$ . На рисунке 2а показана зависимость константы скорости реакции от концентрации ЦТАБ. Данные свидетельствуют, что с ростом концентрации ПАВ наблюдается увеличение константы скорости реакции, однако при больших концентрациях ЦТАБ происходит незначительное ее снижение. Полученная нами зависимость качественно подобна зависимостям скорости гидролиза *n*-нитрофенилгексаноата и *n*-нитрофениллаурата в растворах различных катионных ПАВ [11]. Снижение скорости реакции, наблюдаемое при больших концентрациях ЦТАБ, связано с конкуренцией  $\text{OH}^-$  и  $\text{Br}^-$  ионов в слое Штерна мицелл. Присутствие бромида натрия в данной системе (рис. 2б) приводит к снижению константы скорости на порядок. Эти данные могут быть объяснены конкуренцией гидроксильных и бромид ионов, а также стабилизацией  $\text{OH}^-$  ионов при такой ионной силе  $c(\text{NaBr}) = 0.2 \text{ M}$ .

*Влияние анионного ПАВ.* Наблюдаемое полное торможение реакции гидролиза PNPP в мицеллах ДСН, вероятно, связано с наличием отрицательного заряда на поверхности мицелл, приводящего к снижению гидроксильных ионов в месте локализации молекулы эфира.

*Влияние цвиттерионного ПАВ.* Зависимость константы скорости от концентрации ДМДАПС (рис. 1б) свидетельствует, что при увеличении концентрации мицелл цвиттерионного ПАВ константа скорости реакции увеличивается. В присутствии бромида натрия наблюдается резкое снижение константы скорости реакции вплоть до полного торможения. Этот факт согласуется с результатами исследований кислотно-основных равновесий индикаторов в мицеллах цвиттерионного ПАВ цетилдиметиламмонийпропансульфоната (ЦДАПС), где было установлено, что в присутствии солей, содержащих объёмные анионы ( $\text{Br}^-$ ,  $\Gamma^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ), характеризующиеся высоким сродством к поверхности мицелл, эффект ЦДАПС на константы диссоциации индикаторов подобен таковому, наблюдаемому для мицелл анионных ПАВ [22,23].

### Литература

1. Savelli G., Germani R., Brinchi L. Reactivity control by aqueous amphiphilic self-assembling systems. // In: Reactions and synthesis in surfactant systems / ed. by J. Texter. N.Y.: Marcel Dekker, 2001. P. 188–259.
2. Dwars T., Paetzold E., Oehme G. // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. Vol. 44. P.7174–7199.
3. Fendler J. H., Fendler E. J. Catalysis in micellar and macromolecular systems. N.Y.: Academic press, 1975. 545 p.
4. Okubo T., Ise N. J. // J. Org. Chem. 1973. Vol. 38, No. 18. P.3120–3122.
5. Kunitake T., Sakamoto T. // J. Am. Chem. Soc. 1978. Vol. 100, No. 14. P.4615–4617.
6. Pencreac'h G., Baratti J. C. // Enzyme and Microbial Technology. 1996. Vol. 18, No. 6. P. 417–422.
7. Carey F.A., Sundberg R.J. Advanced organic chemistry. Part A: Structure and mechanisms. 5th edition. N. Y.: Springer, 2007. 1199 p.
8. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973. 1055 с.
9. Johnson S. L. General base and nucleophilic catalysis of ester hydrolysis and related reactions. // Adv. Phys. Org. Chem. Vol. 5. Academic Press, 1967. P.237–330.
10. Bruckner R. Advanced organic chemistry. Reaction mechanisms. Elsevier, 2002. 636 p.
11. Romsted L. R., Cordes E. H. // J. Am. Chem. Soc. 1968. Vol. 90, No. 16. P. 4404–4409.
12. Correia V. R., Cuccovia I. M., Chaimovich H. // J. Phys. Org. Chem. 1991. Vol. 4, No. 1. P. 13-18.
13. Funasaki N. // J. Phys. Org. Chem. 1979. Vol. 83, No. 15. P.1998–2003.
14. Рощина Е. В., Ельцов С. В. // Вісник Харківського національного університету. 2013. №1085. Хімія. Вип. 22 (45). С.119–126.
15. Rosen M. J., Kunjappu J. T. Surfactants and interfacial phenomena. 4th ed. John Wiley & Sons, 2012. 600 p.
16. Zhang X., Jackson J. K., Burt H. M. // J. Biochem. Biophys. Methods. 1996. Vol. 31. P. 145-150.
17. McLachlan A. A., Marangoni D. G. // J. Coll. Interface Sci. 2006. Vol. 295. P. 243–248.

18. Martinek K., Yatsimirski A. K., Levashov A. V., Berezin I. V. The kinetic theory and the mechanism of micellar effects on chemical reactions. // In: Micellization, solubilization, and microemulsions. / Ed. by K. L. Mittal. Vol. 2. N.Y.: Plenum press, 1977. P.489–508.
19. Connors K. A. Chemical kinetics. The study of reaction rates in solutions. – VCH Publishers, 1990. – 480 p.
20. Reichardt C., Welton T. Solvents and solvent effects in organic chemistry. 4th ed. WILEY-VCH, 2011. 692 p.
21. Buurma N. J. Kinetic medium effects on organic reactions in aqueous colloidal solutions. // Adv. Phys. Org. Chem. Academic Press, 2009. Vol. 43. P. 1–37.
22. 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. 2013. N. Y.: Nova Publishers, 2013. P.1–71.
23. Водолазкая Н. А., Мчедлов-Петросян Н. О. Кислотно-основные равновесия индикаторных красителей в организованных растворах. Харьков: ХНУ имени В. Н. Каразина, 2014. 460 с.

### References

1. Savelli G., Germani R., Brinchi L. Reactivity control by aqueous amphiphilic self-assembling systems. // In: Reactions and synthesis in surfactant systems / Ed. by J. Texter. N.Y.: Marcel Dekker, 2001. P. 188–259.
2. Dwars T., Paetzold E., Oehme G. // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. Vol. 44. P. 7174–7199.
3. Fendler J. H., Fendler E. J. Catalysis in micellar and macromolecular systems. N.Y.: Academic press, 1975. 545 p.
4. Okubo T., Ise N. J. // J. Org. Chem. 1973. Vol. 38, No. 18. P. 3120–3122.
5. Kunitake T., Sakamoto T. // J. Am. Chem. Soc. 1978. Vol. 100, No. 14. P. 4615–4617.
6. Pencreac'h G., Baratti J. C. // Enzyme and Microbial Technology. 1996. Vol. 18, No. 6. P. 417–422.
7. Carey F.A., Sundberg R.J. Advanced organic chemistry. Part A: Structure and mechanisms. 5th edition. N. Y.: Springer, 2007. 1199 p.
8. Ingold C. K. Structure and mechanism in organic chemistry. 2nd ed. N. Y.: Cornell University Press, 1969. (Russian translation)
9. Johnson S. L. General base and nucleophilic catalysis of ester hydrolysis and related reactions. // Adv. Phys. Org. Chem. Vol. 5. Academic Press, 1967. P. 237–330.
10. Bruckner R. Advanced organic chemistry. Reaction mechanisms. Elsevier, 2002. 636 p.
11. Romsted L. R., Cordes E. H. // J. Am. Chem. Soc. 1968. Vol. 90, No. 16. P. 4404–4409.
12. Correia V. R., Cuccovia I. M., Chaimovich H. // J. Phys. Org. Chem. 1991. Vol. 4, No. 1. P. 13-18.
13. Funasaki N. // J. Phys. Org. Chem. 1979. Vol. 83, No. 15. P.1998–2003.
14. Roshchyna K. V., Eltsov S. V. // Kharkov University Bulletin. 2013. № 1085. Chemical Series. Issue 22 (45). P. 119–126.
15. Rosen M. J., Kunjappu J. T. Surfactants and interfacial phenomena. 4th ed. John Wiley & Sons, 2012. 600 p.
16. Zhang X., Jackson J. K., Burt H. M. // J. Biochem. Biophys. Methods. 1996. Vol. 31. P. 145-150.
17. McLachlan A. A., Marangoni D. G. // J. Coll. Interface Sci. 2006. Vol. 295. P. 243–248.
18. Martinek K., Yatsimirski A. K., Levashov A. V., Berezin I. V. The kinetic theory and the mechanism of micellar effects on chemical reactions. // In: Micellization, solubilization, and microemulsions. / Ed. by K. L. Mittal. Vol. 2. N.Y.: Plenum press, 1977. P. 489–508.
19. Connors K. A. Chemical kinetics. The study of reaction rates in solutions. VCH Publishers, 1990. 480 p.
20. Reichardt C., Welton T. Solvents and solvent effects in organic chemistry. 4th ed. WILEY-VCH, 2011. 692 p.
21. Buurma N. J. Kinetic medium effects on organic reactions in aqueous colloidal solutions. // Adv. Phys. Org. Chem. Academic Press, 2009. Vol. 43. P. 1–37.

22. 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. 2013. N. Y.: Nova Publishers, 2013. P. 1–71.
23. Vodolazkaya N. A., Mchedlov-Petrosyan N. O. Acid-base equilibria of indicator dyes in organized solutions. Kharkiv: V. N. Karazin national university, 2014. 460 p.

*Поступила в редакцію 15 мая 2014 г.*

К. В. Рощина, Ю. Л. Литвинова, С. В. Ельцов. Міцелярні ефекти у кінетиці реакції лужного гідролізу *p*-нітрофенілпальмітату.

Визначені константи швидкості реакції лужного гідролізу *p*-нітрофенілпальмітату (PNPP) з гідроксид іоном у системах: Трітон X-100 (неіоногенна ПАР), 3-(диметилдодециламмоній)-пропансульфонат (ДМДАПС, цвиттеріонна ПАР), цетилтриметиламмоній бромід (ЦТАБ, катіонна ПАР), додецилсульфат натрію (ДСН, аніонна ПАР). Також було проведено дослідження впливу сильного електроліту на швидкість даної реакції. Встановлено, що при збільшенні концентрації міцел неіонної ПАР константа швидкості реакції знебарвлення залишається практично не змінною, а у присутності броміду натрію – знижується в декілька разів. Збільшення концентрації міцелл ЦТАБ призводить до незначного збільшення константи швидкості реакції, присутність броміду натрію призводить до зниження константи швидкості на порядок. Цвиттеріонна ПАР за своєю дією на швидкість реакції подібна до катіонної. Наявність міцел аніонної ПАР призводить до різкого зниження швидкості реакції. Залежності констант швидкості реакції від типу ПАР можна об'яснити на основі уявлень про зміну концентрації  $\text{OH}^-$  іонів у шарі Штерна міцел залежно від знаку заряду їх поверхні. Зниження константи швидкості реакції в присутності натрій броміду відбувається за рахунок конкуренції гідроксид та бромід іонів в поверхневому шарі міцел.

**Ключові слова:** поверхнево-активна речовина, міцела, *p*-нітрофенілпальмітат, реакція гідролізу, константа швидкості.

K. V. Roshchyna, U. L. Litvinova, S. V. Eltsov. Micellar effects in kinetics of reaction of alkaline hydrolysis *p*-nitrophenylpalmitate.

Rate constants of the alkaline hydrolysis of *p*-nitrophenylpalmitate (PNPP) have been determined in micellar solutions containing: nonionic surfactant Triton X-100, zwitterionic surfactant 3-(dimetyldodecylammonio)propanesulfonate (DMDAPS), cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), anionic surfactant sodium dodecylsulfate (SDS). Also the influence of the strong electrolyte sodium bromide on the reaction rate has been studied. It has been found that at addition of non-ionic surfactants the rate constant stays almost unchanged, and in presence of sodium bromide it decreases by several times. The increase of concentration of CTAB causes slight increase and then decrease in the rate constant, but in presence of sodium bromide rate constant was reduced by an order. The zwitterionic surfactant acts similarly to the CTAB. Addition of anionic surfactant SDS leads to the sharp inhibition of the reaction. The dependences of rate constants on the type of the surfactant can be explained using the concepts of change in concentration of  $\text{OH}^-$  ions in the Stern layer of the micelles depending on their surface charge. The decrease in the rate of reaction in presence of sodium bromide occurs because of competition between  $\text{OH}^-$  and  $\text{Br}^-$  ions in surface layer of micelles.

**Key words:** surfactant, micelle, *p*-nitrophenylpalmitate, hydrolysis reaction, rate constant.

Kharkov University Bulletin. 2014. № 1123. Chemical Series. Issue 23 (46).