

На правах рукописи

Косачева Эльмира Махмутовна



**КОЛЛОИДНЫЕ СВОЙСТВА И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ
АКТИВНОСТЬ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ
АЛКИЛФЕНОЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ**

02.00.11 – коллоидная химия и физико-химическая механика

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Казань - 2003

Работа выполнена в Казанском государственном
технологическом университете и
Институте органической и физической химии
им.А.Е.Арбузова КазНЦ РАН

- Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор Бакеева Роза Фаридовна
- Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор Крупин Станислав Васильевич
- доктор химических наук,
профессор Штыков Сергей Николаевич
- Ведущая организация: Институт биохимии и биофизики КазНЦ РАН

Защита состоится «25» декабря в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.05 в Казанском государственном технологическом университете по адресу: 420015, г. Казань, ул.К.Маркса, 68.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Казанского государственного технологического университета

Автореферат разослан «17» ноября 2003 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.х.н.



Потапова М.В.

2005-А
20177

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы

Интерес к фенолу и его алкильным производным связан с их большой практической значимостью в качестве исходного сырья для получения поверхностно-активных веществ, стабилизаторов, присадок, экстракционных систем с ионообменным и мицеллярным характером действия, а также широким распространением в биологических системах. Явления самоорганизации и самоассоциации играют существенную роль в биологических процессах распознавания, реагирования, транспорта, регуляции и обеспечивают нормальную жизнедеятельность клетки. Экспериментальное моделирование действия биологических структур путем их формирования по типу мицелл, коллоидов и жидких кристаллов на основе амфифильных соединений, в том числе и алкилфенолов и их производных, одна из актуальных проблем химической науки. Относительно новой и мало изученной областью коллоидной химии является выявление каталитической активности надмолекулярных ассоциатов в различных процессах, например, в реакциях нуклеофильного замещения эфиров кислот фосфора, используемых для их детоксикации. Одним из эффективных путей решения этой проблемы представляется создание биомиметических каталитических систем (мицелл, коллоидов и жидких кристаллов) на основе алкилфенолов и их производных, с последующим проведением сравнительного анализа эффектов мицелл и лиомезофаз на их каталитическую активность.

Выявление возможности катализа или ингибирования надмолекулярными ассоциатами, сформированными при совместном присутствии различных амфифилов, является слабо разработанным вопросом. В связи с этим изучение химического поведения ассоциированных фенолов и смешанных ассоциатов на их основе позволит целенаправленно и прогнозируемо управлять важными промышленными процессами, что является весьма актуальным.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с научным направлением постановления Правительства РФ 2727п-П8 и 2728п-П8 от 21.07.96 «Критические технологии федерального уровня. Пункт 3. Новые материалы и химические продукты. Пункт 3.8. Катализаторы»; постановления Президиума РАН от 01.07.03 №233. «Пункт 4.10. Супрамолекулярные и наноразмерные самоорганизующиеся системы для использования в современных высоких технологиях».

Цели и задачи исследования

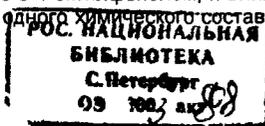
Нахождение взаимосвязи коллоидных свойств агрегатов на основе алкилфенолов с их каталитической и ингибирующей способностью в отношении реакций нуклеофильного замещения эфиров кислот тетракоординированного фосфора. В процессе работы необходимо:

- установить концентрационную область существования каталитически активной или ингибирующей среды протекания реакций путем определения зависимостей наблюдаемых констант их скоростей от концентраций ПАВ.
- определить тип, структуру и характеристики ассоциатов, способных регулировать направление и скорость реакций разложения эфиров кислот тетракоординированного фосфора, определить влияние на них природы и содержания компонентов среды.
- провести сравнительный анализ каталитического и ингибирующего действия различных организованных сред на основе длинноцепных фенолов и оксиэтилированного 4-изонилфенола.

Научная новизна полученных результатов

Впервые проведено систематическое исследование коллоидных свойств (методами тензиометрии, кондуктометрии, электрофореза, потенциометрии) и установлено образование положительно заряженных агрегатов на основе 4-октилфенола и гидроксидов щелочных металлов, оказывающих различный каталитический эффект на реакции перезтерификации и гидролиза эфиров кислот фосфора.

Прослежена морфология процесса образования гексагональной мезофазы в коллоидной, термодинамически устойчивой системе алкилфенол-NaOH-вода, содержащей гептил(4-оксифенил)кетон или его эквимольную смесь с 4-октилфенолом, и влияние степени и типа организации надмолекулярных ассоциатов одного химического состава на их реакционную и каталитическую активность.



Установлено слабое влияние мицелл неионогенного ПАВ - оксигетилированного 4-изононилфенола и ингибирующее действие гексагональной мезофазы, сформированной на основе этого ПАВ. Показана возможность управления скоростью реакции в этих системах на процессы фенолиза эфиров кислот фосфора при добавлении ионогенных ПАВ.

Практическая значимость

Показана возможность регулирования направления и скорости разложения эфиров кислот фосфора при варьировании типа ассоциата по пути реакции переэтерификации или щелочного гидролиза.

Полученные результаты могут быть использованы для развития теоретических представлений о самоорганизующихся системах в живой природе, а также найти практическое применение при решении проблем, связанных с увеличением сроков хранения и детоксикации фосфорорганических соединений.

Апробация работы

Результаты диссертационного исследования докладывались и обсуждались на 2-ой международной конференции «Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии» (С.-Петербург, 1998); на Всероссийской конференции «Химия фосфорорганических соединений и перспективы ее развития на пороге XXI века» (Москва, 1998); на XII международной конференции по химии соединений фосфора (Киев, 1999); на 18-ой международной конференции по жидким кристаллам (Сендай, Япония, 2000); на IV и V международных конференциях по лиотропным жидким кристаллам (Иваново, 2000, 2003); на 44 съезде польских химиков (Катовицы, 2001); на XIII симпозиуме «Современная химическая физика» (Туансе, 2001); на выездной сессии «Химические процессы в коллоидных системах» научного совета по коллоидной химии и физико-химической механике РАН (Казань, 2001); на Международном Форуме «Аналитика и Аналитики» (Воронеж, 2003), на отчетных конференциях Казанского государственного технологического университета в 2000-2001 гг.

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 8 статей, 12 тезисов докладов на конференциях различного уровня.

Объем и структура работы

Данная диссертационная работа состоит из: введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2) и тематически разделенного обсуждения результатов (главы 3 и 4). В главе 3 представлены результаты изучения коллоидных свойств и каталитической активности систем на основе производных фенола в реакциях нуклеофильного замещения эфиров кислот фосфора. В главе 4 рассмотрены системы на основе оксигетилированного-изо-нонилфенола, в которых происходит формирование лиомезофаз, а также их каталитическая активность в реакциях нуклеофильного замещения эфиров кислот фосфора.

Диссертация изложена на 150 страницах, содержит 20 таблиц, 54 рисунка и список литературы из 200 наименований.

Автор выражает благодарность заведующему кафедрой АХСМК КГТУ профессору Сопину В.Ф. и заведующему лабораторией ВОС ИОФХ им. А.Е.Арбузова Кудрявцевой Л.А. за содействие и научную консультацию в выполнении данных исследований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. КОЛЛОИДНЫЕ СВОЙСТВА И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОЛА В РЕАКЦИЯХ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ЭФИРОВ КИСЛОТ ФОСФОРА

Особенности химического строения фенола и его производных порождают многочисленные возможности ассоциации с образованием разнообразных по архитектуре агрегатов. Нами исследованы коллоидные свойства систем алкилфенол-NaOH(KOH)-вода. Спектрофотометрическими методами (ЯМР ^{31}P , УФ-) изучена способность этих систем регулировать скорость и направление реакции нуклеофильного замещения эфиров кислот фосфора на примере разложения: $\text{O}-4$ -нитрофенил- O -этилэтилфосфоната (1), бис($\text{O}-4$ -

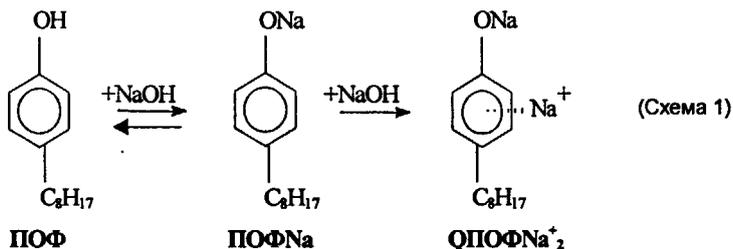
нитрофенилфосфоната (2) и 4-нитрофенилдиэтилфосфата (3).

1.1. Коллоидные свойства и структура агрегатов в системе 4-октилфенол-NaOH-вода

Наличие длинноцепного алкильного радикала делает 4-октилфенол (ПОФ) практически нерастворимым в воде, и в системе ПОФ-вода наблюдается макрофазное расслоение: ПОФ не диспергирует в воде. При добавлении щелочи его растворимость увеличивается за счет образования ПОФNa, причем получается мутный раствор, что свидетельствует о микрофазном расслоении. Нами тензиометрическим, потенциометрическим и кондуктометрическим методами показано формирование ассоциатов в системе ПОФ-NaOH-вода при различных мольных соотношениях NaOH:ПОФ = n и определены величины критических концентраций ассоциации (ККА). На рис. 1 в качестве примера приведены данные по определению ККА указанными методами при $n=3$, а в табл.1 даны значения ККА при различных соотношениях n .

Следует отметить неплохую сходимость ККА, определенных разными способами. Из рис. 2 видно, что при переходе от $n=1$ к $n=2$ величины ККА, полученные методом тензиометрии, резко снижаются (~ на порядок), а затем слабо растут с выходом на плато. Этот факт, вероятно, связан со структурными перестройками агрегатов.

В системе ПОФ-NaOH-вода возможно два типа взаимодействия ПОФ с гидроксидом натрия: процесс образования 4-октилфенолята натрия (ПОФNa) и формирование поверхностно-активного катиона квази-4-октилфенолята натрия (QПОФNa₂⁺) за счет π -катион взаимодействия (схема 1). В результате первого процесса должны образоваться анионные или смешанные анион-нейтральные ассоциаты, содержащие ПОФNa и ПОФ. В результате второго процесса должны формироваться положительно заряженные агрегаты на основе QПОФNa₂⁺.



Электрофоретические исследования показали, что дисперсная фаза является положительно заряженной при всех значениях n (табл.2), что предполагает включение в смешанные агрегаты, кроме ПОФNa и ПОФ, мономеров с избыточным содержанием ионов натрия ПОФNa₂⁺. В табл.1 приведены размеры посадочных площадок для мономеров с избыточным содержанием ионов Na⁺ при различных n , рассчитанные по формуле $S = 1/N \cdot \Gamma_{\infty}$, где: Γ_{∞} - предельная адсорбция; N - число Авагадро.

На основании данных спектра мутности в приближении Рэлея-Дебая при условии оптически мягких частиц, нами рассчитаны и приведены в табл.2 характеристические размеры частиц (R) дисперсной фазы. Можно видеть, что размеры коллоидных частиц в изученной системе значительно превышают длину углеводородного радикала ПОФ.

Зависимость $R = f(n)$ носит экстремальный характер, причем минимальный размер частиц достигается при 30-кратном избытке щелочи (табл.2). На основании экспериментальных данных можно сделать вывод о наличии нескольких концентрационных областей содержания щелочи, в которых характер зависимостей электрофоретической подвижности (В), характеристического радиуса R (табл.2) и ККА (рис.2) существенно отличаются.

Эти данные подтверждают предположение о возможности структурных перестроек агрегатов, ведущих к уменьшению их размеров при $n=30-40$ и увеличению каталитической активности.

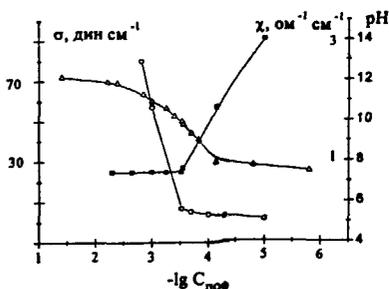


Рис.1 - Зависимость pH, поверхностного натяжения σ и удельной электропроводности χ от $\lg C_{\text{поф}}$ при $n=3$: Δ - pH, \circ - σ , \blacksquare - χ .

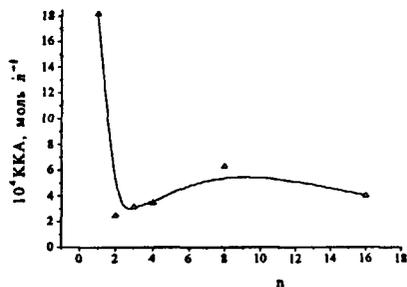


Рис.2 - Изменение критических концентраций ассоциации в зависимости от соотношения $n=C_{\text{наон}}:C_{\text{поф}}$, $C_{\text{поф}}=5 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$, 40 °С (метод тензиометрии)

Таблица 1 - Значения ККА, определенные разными методами в системе ПОФ-NaOH-вода, 40°С

n	S, нм²	ККА из зависимости		n	S, нм²	ККА из зависимости	
		$\sigma=f(\lg C_{\text{поф}})$	pH=f($\lg C_{\text{поф}}$)			$\sigma=f(\lg C_{\text{поф}})$	pH=f($\lg C_{\text{поф}}$)
0.5	-	$6.31 \cdot 10^{-4}$	$1.50 \cdot 10^{-3}$	4	0.179	$3.46 \cdot 10^{-4}$	-
1	0.261	$1.82 \cdot 10^{-3}$	$1.25 \cdot 10^{-3}$	8	0.128	$6.30 \cdot 10^{-4}$	$7.08 \cdot 10^{-4}$ *
2	0.319	$2.48 \cdot 10^{-4}$	$3.19 \cdot 10^{-4}$	16	0.227	$3.98 \cdot 10^{-4}$	$1.00 \cdot 10^{-4}$
3	0.767	$3.16 \cdot 10^{-4}$	$3.16 \cdot 10^{-4}$	-	-	-	-

*ККА из зависимости $\chi=f(\lg C_{\text{поф}})$

Таблица 2 - Изменение коллоидных свойств агрегатов в системе ПОФ-NaOH-вода при различных соотношениях n, $C_{\text{поф}}=5 \cdot 10^{-3}$, 40 °С

n	1	2	3	4	5	6	7	8	16	30	40	50	60
$10^4 \text{В} \cdot \text{см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$	+3.7	+3.2	+1.8	+1.5	+1.2	-	+1.3	+1.4	+2.5	+3.6	-	-	-
R, нм	640	680	768	680	704	696	560	560	200	80	102	133	248

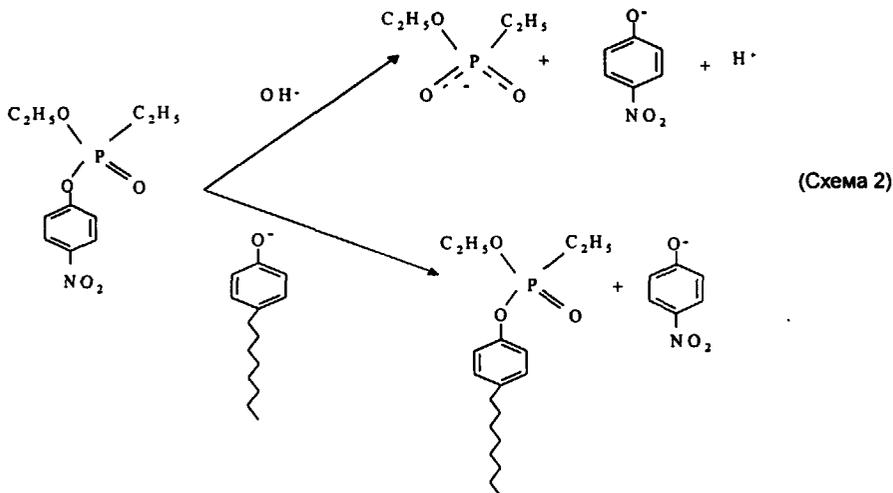
1.2. Каталитическая активность систем 4-октилфенол-NaOH(КОН)-вода

Реакции эфиров кислот тетракоординированного фосфора с фенолами и гидроксид-ионом в водной среде протекают как реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения у атома фосфора, S_N2P , с выделением 4-нитрофенолят-иона и характеризуются линейными зависимостями наблюдаемых констант скоростей от концентрации реагентов. Зависимости наблюдаемых констант скорости (k_n , с^{-1}) разложения соединений 1 и 2 в системе ПОФ-NaOH-вода от концентрации фенола при различных значениях n имеют нелинейные профили (рис.3, 4), аналогичные мицеллярно-катализируемым реакциям.

В системе ПОФ-NaOH-вода при разложении субстратов возможно прохождение процесса фенолиза и щелочного гидролиза. В качестве примера для субстрата 1 представлена схема реакции (2).

Направление и скорость реакции в системе ПОФ-NaOH-вода зависят от соотношения $\text{NaOH}:\text{ПОФ}=n$. Анализ данных ЯМР ^{31}P -спектроскопии показал, что при постоянной концентрации ПОФ ($5 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$) и $n=1$ или 2 протекает реакция фенолиза, и образуется продукт перэтерификации О-4-октилфенил-О-этилэтилфосфонат ($\delta^{31}\text{P}$ 35.53-35.77 м.д.). Начиная с $n=3$ осуществляется гидролиз субстрата 1 и единственным продуктом реакции

является О-этилэтилфосфоновая кислота ($\delta^{31}\text{P}$ 30.09-30.50 м.д.), как и в системе NaOH-вода. Увеличение содержания щелочи и накопление гидроксид-ионов приводит к изменению направления процесса, реакция разложения субстрата 1 протекает по пути гидролиза. Таким образом, варьирование соотношения компонентов системы ПОФ-NaOH-вода влияет на направление процесса.



Мы предполагаем, что реакция протекает в объеме растворителя и в ассоциате, поэтому для количественной обработки данных рис.3 и 4. воспользовались уравнением, аналогичным принятому в мицеллярном катализе, которое для реакций первого порядка имеет вид:

$$k_n = \frac{k_B + k_{ac} K_S (C_{ПAB} - KKA)}{1 + K_S (C_{ПAB} - KKA)} \quad (1)$$

где k_n – наблюдаемая константа скорости первого порядка, с^{-1} ;

k_B и k_{ac} – константы скорости реакции в массе растворителя и в ассоциате, с^{-1} ;

K_S – константа связывания субстрата с ассоциатом, $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}$;

$C_{ПAB}$ – концентрация ПАВ, $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$;

KKA – критическая концентрация ассоциации, $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$.

Вычисленные по этому уравнению значения кинетических параметров (k_n , K_S) реакций разложения субстратов 1 и 2 в системе ПОФ-NaOH-вода при различных значениях n приведены в табл. 3. Следует отметить, что при $n = 1$ и 2 скорость реакции в ассоциате меньше, чем при высоких значениях n , то есть скорости гидролиза субстрата 1 выше скорости его фенолиза.

Кинетические и электрофоретические данные позволяют говорить о различии формируемых коллоидных структур в зависимости от количества щелочи. При $n < 3$ существуют смешанные ион-неионные агрегаты, состоящие из мономеров QPOFNa_2^+ , POFNa и POF . Как показали кинетические исследования при $n = 1$ и 2, головные группы POFNa проявляют нуклеофильные свойства и участвуют в реакции перэтерификации (табл.3). Начиная с $n = 3$, головные группы мономеров POFNa становятся недоступными, а электрофоретическая подвижность падает, при $4 < n < 8$ наблюдается увеличение электропроводности (рис 5) при постоянстве электрофоретической подвижности (табл 2).

При значениях $8 < n < 20$ добавление щелочи практически не вызывает изменения электропроводности (рис.5), что указывает на интенсивное связывание переносчиков

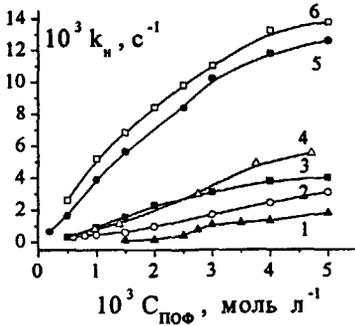


Рис.3 - Изменение наблюдаемых констант скорости разложения субстрата 1 от концентрации ПОФ при различных n , 40 °С: 1- $n=1$, 2- $n=2$, 3- $n=3$, 4- $n=4$, 5- $n=8$, 6- $n=16$

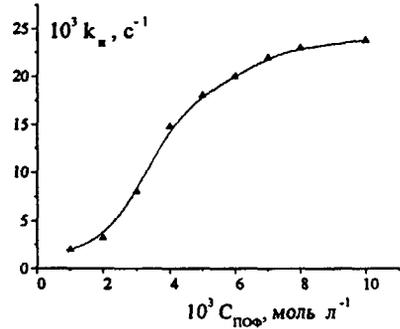


Рис.4 - Зависимость констант скорости реакции разложения субстрата 2 в системе ПОФ-NaOH-H₂O от концентрации ПОФ при $n=1$, 40°С

Таблица 3 - Кинетические параметры катализируемых ассоциатами реакций разложения О-4-нитрофенил-О-этилэтилфосфоната (1) и бис(О-4-нитрофенил)метилфосфоната (2) в системе ПОФ-NaOH-вода при различных значениях n , 40 °С

n	10^4 ККА, моль·л ⁻¹	$10^3 k_{ac}$, с ⁻¹	$K_S, л·моль^{-1}$	k_{ac}/k_0
1	17.20	4.06	104.23	30.29
2	1.39	4.59	127.70	13.58
3	4.68	7.81	287.90	11.57
4	7.58	11.90	219.14	7.70
8	2.62	22.81	268.72	6.90
16	1.00	27.20	259.45	4.31
0.5*	19.70	7.48	180.30	0.88
1*	17.00	31.90	215.39	0.94

*для субстрата 2.

заряда. Относительное содержание катионоактивных мономеров в ассоциате растет, что приводит к уменьшению чисел агрегации, размера агрегатов и увеличению электрофоретической подвижности (табл.2). При этом сильно уплотняется противоионный слой коллоидного ассоциата, поскольку имеется значительный градиент распределения гидроксид-иона и ионов Na^+ между дисперсной фазой и дисперсионной средой. Головные группы мономеров ПОФNa, начиная с $n = 3$, экранируются и становятся недоступными для протекания реакции перэтерификации, и в системе наблюдается гидролиз субстрата 1.

При $n \approx 20$, вероятно, завершается формирование однородного катионоактивного коллоидного ассоциата, состоящего из квазифенолята натрия $QPOFNa_2^+$, и при $n > 30$ происходит уменьшение степени его ионизации, вследствие чего агрегаты несколько укрупняются (табл. 2). Это можно объяснить тем, что щелочь является электролитом и ее добавление уменьшает степень ионизации ПАВ ($QPOFNa_2^+OH^-$). Когда доля противоионов, связанных с поверхностью мицелл, увеличивается, и заряд мицелл как и силы электростатического отталкивания между головными группами ПАВ на поверхности мицелл уменьшаются, мицеллы укрупняются.

Была изучена система ПОФ-KOH-вода, включающая более крупный катион калия K^+ . Результаты электрофоретических исследований указанных систем представлены на рис. 6. Электрофоретические исследования показали, что образующиеся в системе.

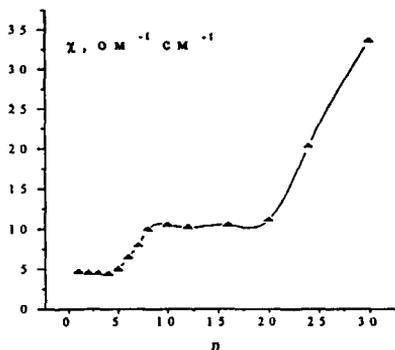


Рис.5 - Зависимость удельной электропроводности (χ , $\Omega^{-1} \text{см}^{-1}$) от n при $C_{\text{ПФ}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, 40°C

ПОФ-КОН-вода агрегаты положительно заряжены также, как и в системе ПОФ-NaOH-вода. Прослеженная нами перестройка ассоциатов от смешанных (рыхлых) к более плотным (катионным), наблюдаемая для натриевых систем, имеет место и для систем с гидроксидом калия, но переход к катионным агрегатам в случае последних наблюдается уже при $n=6 \div 7$, т.е. гораздо раньше, чем для системы ПОФ-NaOH-вода,

где этот переход происходит в области $n \approx 30$. Об этом свидетельствует рост электрофоретической подвижности и заряда (рис.6). По-видимому, насыщение агрегатов катионами K^+ , в силу их большего радиуса, наступает раньше, при $n=6$. Нами были определены по данным спектра мутности размеры агрегатов, образуемых в системе ПОФ-КОН-вода при $n=16$ и $n=30$, характеристические радиусы которых равны 265 нм и 94 нм соответственно, что больше по сравнению с системой ПОФ-NaOH-вода (табл. 2).

Была исследована каталитическая активность системы ПОФ-КОН-вода в реакции разложения субстрата 1. Зависимость k_n реакции разложения субстрата 1 от концентрации ПОФ при $n=16$ носит нелинейный характер. Сопоставление кинетических параметров реакции показывает, что $k_{\text{вс}}$ ($4.75 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$) в присутствии КОН в 2 раза выше, а K_s ($162 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$) почти в 2 раза ниже, чем для систем, содержащих NaOH (табл.3). На рис.7 представлена зависимость наблюдаемой константы скорости реакции разложения субстрата 1 в системе ПОФ-КОН-вода от n . Из зависимости видно, что при малом значении n (≤ 5) влияние количества щелочи незначительное, но оно становится существенным, начиная с $n=6 \div 7$, что согласуется с электрофоретическими данными (рис.7).

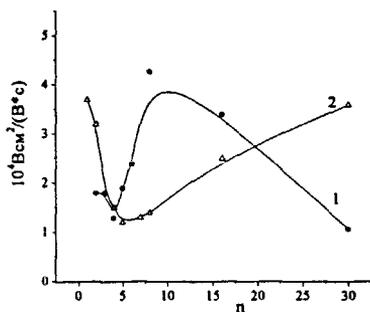


Рис.6 - Зависимость электрофоретической подвижности $\text{Всм}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ от n , $C_{\text{ПФ}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$: 1 - для системы ПОФ-КОН-вода, 2 - для системы ПОФ-NaOH-вода

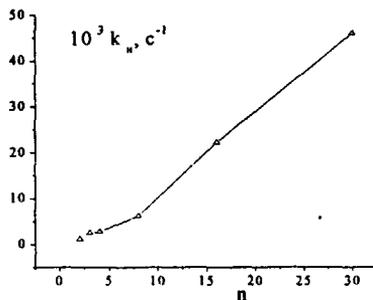


Рис.7 - Зависимость наблюдаемой константы скорости реакции разложения субстрата 1 в системе ПОФ-КОН-вода от n , $C_{\text{ПФ}} = 5 \cdot 10^{-3}$, 40°C

1.3. Влияние структуры ассоциатов и образования ЖК-мезофазы на реакционную способность алкилфенолов

Методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии и поли-

термической поляризационной микроскопии нами прослежено изменение фазового состояния систем алкилфенол- NaOH -вода от мицеллярной фазы (М1) до лиотропной жидкокристаллической (ЛЖК) мезофазы и показано влияние изменения структуры ассоциатов фенолов и фазовых переходов на их каталитическую активность в процессах нуклеофильного замещения эфиров кислот фосфора на примере реакций с субстратами 1 и 3. В качестве фенола нами использованы ПОФ, гептил(4-оксифенил)кетон (ГОФК) или их эквимольная смесь, в которой формируется ЛЖК.

На рис.8 в качестве примера представлена зависимость $k_n = f(C_{\text{фенола}})$ реакции разложения 1 в присутствии ГОФК (кривая 2) и эквимольной смеси ПОФ и ГОФК (кривая 1), проведенной в системе фенол- NaOH -вода при 40°C , $n=8$. Концентрационные изменения наблюдаемых констант скорости разложения субстрата 1 в изученных системах однотипны и при малых концентрациях фенолов аналогичны мицеллярно - катализируемым реакциям. Анализ кинетических данных проводили с использованием уравнения (1), результаты представлены в табл. 4. Константа скорости для субстрата 1 при $n=8$ в агрегированной среде (k_{ac}) в случае ГОФК ~ в 2 раза выше по сравнению с таковой для агрегатов ПОФ, в то время как константа связывания (K_S) в 4 раза выше для ПОФ (табл.3 и 4). Повидимому, это связано с тем, что в процессах агрегирования этих фенолов задействованы различные межмолекулярные силы. При соотношении $n=16$ тенденции сохраняются, и k_{ac} для агрегатов ГОФК уже в 23 раза превосходит значение для ПОФ, несмотря на то, что величина K_S для агрегатов ПОФ в 17 раз выше. Для эквимольной смеси ГОФК и ПОФ константа скорости в агрегированной среде при $n=8$ сопоставимы с ПОФ, а K_S имеет промежуточное значение.

Таблица 4 - Величины ККА и кинетические параметры катализируемых реакций разложения (40°C) *o*-*n*-нитрофенил-*O*-этилэтилфосфоната (1) в системе алкилфенол- NaOH -вода при $n=8$ и $n=16$

Фенол	n	10^4ККА_1 , моль·л ⁻¹ (кинетич. метод)	$10^2 k_{ac}$, с ⁻¹	K_S , моль ⁻¹ ·л	10^4ККА_1 , моль·л ⁻¹ (поверх. натяж.)
ГОФК	8	3.15	5.34	67	3.9
ПОФ+ГОФК	8	1.97	2.79	165	-
ГОФК	16	1.21	47.0	15	0.9

Величины ККА в изученных системах фенол- NaOH -вода были получены независимыми методами: по удельной электропроводности (χ) и по поверхностному натяжению (σ). На рис.9 представлена зависимость σ от $-\lg(C_{\text{фенола}})$ для систем фенол- NaOH -вода ($n=8$ и 16) при 40°C .

Величины ККА_1 , определенные по σ , близки с кинетическими данными (табл.4), незначительное отличие объясняется возможным влиянием субстрата на процесс мицеллообразования. ККА, определенные методами кондуктометрии и тензиометрии сопоставимы (табл.5).

Таблица 5 - Значения ККА, определенные тензиометрическим и кондуктометрическим методами, 40°C

Фенол	n	$10^3 \cdot \text{ККА}_2$, моль·л ⁻¹		$10^3 \cdot \text{ККА}_3$, моль·л ⁻¹		$10^2 \cdot \text{ККА}_4$, моль·л ⁻¹	
		по σ	по χ	по σ	по χ	по σ	по χ
ГОФК	8	2.0	2.0	8.9	7.1	4.5	4.0
ГОФК	16	3.9	3.1	8.1	5.6	-	2.1
ГОФК+ПОФ	8	-	2.1	-	7.6	-	5.5

На зависимости удельной электропроводности от $-\lg(C_{\text{фенола}})$ мы не фиксируем ККА_1 , а определяем лишь переломы, соответствующие перестройке уже образованных мицелл в более сложные структуры (ККА_2 , ККА_3 , ККА_4) (табл.5).

Нами прослежена морфология процесса образования гексагональной жидкокристаллической мезофазы в коллоидной, термодинамически устойчивой системе, содержащей ГОФК или эквимольную смесь ГОФК-ПОФ ($n=2, 8, 16$) и влияние степени и типа орга-

низации надмолекулярных ассоциатов одного химического состава на их реакционную и каталитическую активность.

Анализ электронных микрофотографий растворов при эквимольном соотношении ПОФ и ГОФК ($C_{\text{смеси}}=0.1$ моль·л⁻¹) при $n=2$ показывает, что молекулы образуют агрегаты эллипсоидной или с небольшим искажением сферической формы размером от 30 нм до 1.5 мкм. Эти агрегаты склонны к вторичному структурообразованию в виде бусовидных агрегатов – мицелл с пространственно развитой структурой, плотность упаковки которых различна.

При концентрации смеси фенолов 0.3 моль·л⁻¹ ассоциаты становятся более крупными от 0.08 до 2 мкм. Вытянутые вторичные структуры достигают размеров 3.5-5 мкм. При концентрации смеси фенолов 0.9 моль·л⁻¹ появляются ассоциаты размером от 0.3 до 2 мкм, которые имеют эллиптическую или близкую к цилиндрической форму. Поляризационная микрофотография показывает наличие на темном фоне оптически анизотропных частиц. При медленном испарении воды в системе при $C_{\text{смеси}}=0.9$ моль·л⁻¹ высаждаются домены "fanlike" текстуры, что указывает на появление взаимодействующих цилиндрических бислоев, которые являются предшественником гексагональной мезофазы. По данным политермической поляризационной микроскопии при $C_{\text{смеси}}=1.1$ моль·л⁻¹ в системе появляется гексагональная мезофаза с "fanlike" текстурой (рис.10).

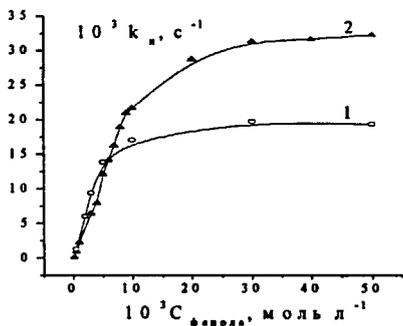


Рис. 8 - Зависимость наблюдаемых констант скорости ($K_{\text{набл}}$) реакции разложения 1 в системе фенол- NaOH -вода ($n=8$) при 40°C от концентрации фенола, где 1 – смесь ПОФ+ГОФК, 2 – ГОФК.

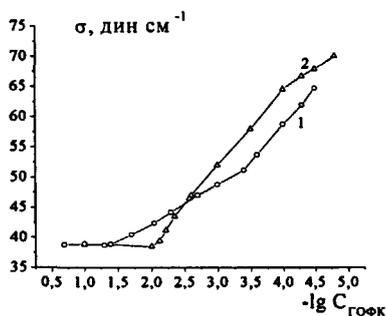


Рис.9 - Зависимость поверхностного натяжения (σ) от $-\lg C_{\text{ГОФК}}$ для системы ГОФК- NaOH - H_2O , 40°C : 1 – $n=8$; 2 – $n=16$

Для всей изученной методом электронной микроскопии области суммарных концентраций эквимольной смеси ПОФ и ГОФК при $n=1$ и 2 была исследована кинетика разложения субстрата 4-нитрофенилдиэтилфосфата (3) при $25^\circ - 45^\circ\text{C}$ (рис.11).

В области концентраций от 0.2 до 0.6 моль·л⁻¹ скорость реакции перэтерификации субстрата 3 практически не зависит от концентрации смеси фенолов, но выше, чем скорость фенолиза этого субстрата в M_i -фазе, где возможно формирование сферических мицелл (< 0.1 моль·л⁻¹). Константа скорости перэтерификации субстрата 3 при концентрации фенолов 0.9 моль·л⁻¹, для которой показано образование цилиндрических агрегатов, ~ в 2-3 раза выше, чем при $C_{\text{смеси}} = 0.3$ моль·л⁻¹. При формировании гексагональной жидкокристаллической мезофазы скорость разложения 3 продолжает расти (рис.11).

Результаты количественного обсчета по уравнению (1) приведены в табл. 6.

Константа скорости при $n=2$ ~ в 4-6 раз выше по сравнению с таковой для агрегатов при $n=1$. Величины констант связывания (K_S) субстрата 3 с агрегатами во всех случаях небольшие, что характерно для жидкокристаллических систем

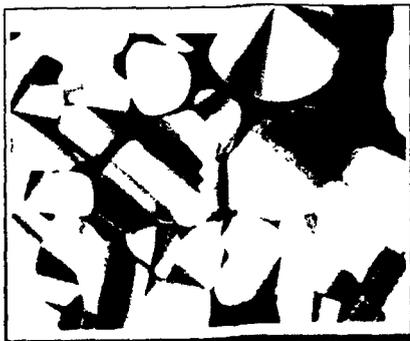


Рис.10 - Поляризационная микрофотография единиц "fanlike" текстуры, осаждающихся из системы (ПОФ+ГОФК)-NaOH-вода при $C_{(POF+GOFK)}=1.1$ моль·л⁻¹

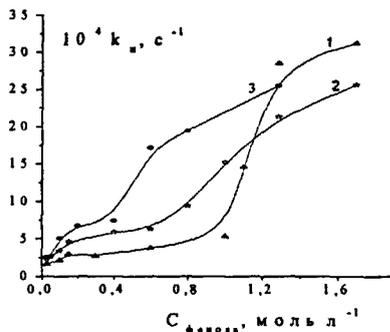


Рис.11 - Зависимость наблюдаемых константы скорости k_{ac} разложения 3 в системе (ПОФ+ГОФК)-NaOH-H₂O ($n=2$) от концентрации $C_{(POF+GOFK)}$ при разных температурах: 25°C (1), 35°C (2), 45°C (3).

Таблица 6 - Кинетические параметры реакций разложения 4-нитрофенилдиэтилфосфата (3) в гексагональной фазе системы (ПОФ+ГОФК)-NaOH-вода при $n=1$ и $n=2$

n	$t^{\circ}C$	ККА, моль·л ⁻¹ (кинетич.метод)	$10^3 k_{ac}$, с ⁻¹	K_s , моль ⁻¹ ·л
1	40	0.964	0.56	4.7
2	45	0.371	3.05	4.1
2	35	0.495	2.71	2.3
2	25	1.05	3.78	9.0

Таким образом, нами прослежена морфология процесса образования гексагональной мезофазы в системе ПОФ+ГОФК-NaOH-вода при соотношении $n=2$. В реакции фенолиза участвуют полимолекулярные ансамбли – смешанные мицеллы, а затем более упорядоченные супраструктуры, предшественники лиотропных жидких кристаллов, которые содействуют ускорению разложения эфиров кислот фосфора.

1.4. Каталитическая активность супрамолекулярных систем на основе 4-октилфенолята натрия и цетилтриметиламмоний бромида

Нами исследована каталитическая активность систем ПОФ-ЦТАБ-NaOH-вода в реакции разложения 1 при $n=2$ и 8. Зависимости наблюдаемых констант скорости от концентрации ПОФ в присутствии постоянного количества ЦТАБ ($4 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹), имеют нелинейные профили с выходом на плато (рис.12, 13). Рассчитанные по уравнению (1) кинетические параметры k_{ac} и K_s приведены в табл.8. ЯМР ³¹P подтверждает прохождение реакции фенолиза при $n=2$ ($\delta^{31}P$ продукта реакции 35 м.д.) и гидролиза при $n=8$ ($\delta^{31}P$ продукта реакции 30 м.д.) для субстрата 1 в системе ПОФ-ЦТАБ-NaOH-вода (схема 2).

Резкое уменьшение ККА (табл.8) по сравнению с системами ПОФ-NaOH-вода (табл.3) подтверждает формирование смешанных агрегатов ЦТАБ-ПОФ. Различное влияние ЦТАБ в системе с соотношением $n=2$ и $n=8$, вероятно, можно объяснить образованием смешанных супрамолекулярных агрегатов различной структуры.

Влияние изменения концентрации ЦТАБ при постоянном содержании ПОФ ($4 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹) при $n=2$ на реакцию с субстратом 1 описывается кривой с выходом на плато (рис.14). Расчет по уравнению (1) позволил получить следующие параметры $k_{ac}=4.66 \cdot 10^3$ с⁻¹, $K_s=705$ моль⁻¹, $ККА=2.4 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹. В системе ЦТАБ-NaOH-вода: $k_{ac}=8.9 \cdot 10^{-2}$ с⁻¹,

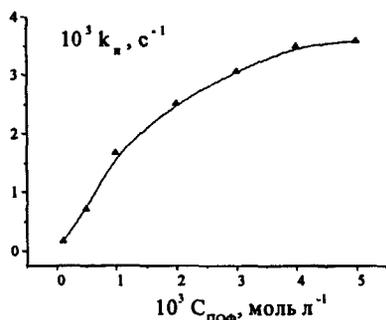


Рис.12 - Зависимость наблюдаемой константы скорости реакции разложения субстрата 1 к системе ПОФ-ЦТАБ- NaOH-вода от концентрации ПОФ при $n=2$, $C_{\text{ЦТАБ}}=4 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹, 40°C

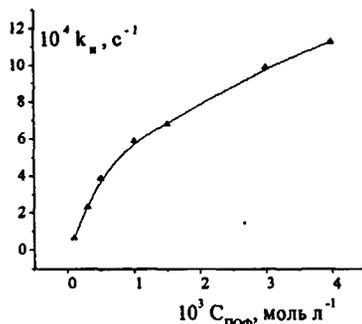


Рис.13 - Зависимость наблюдаемой константы скорости реакции разложения субстрата 1 к системе ПОФ-ЦТАБ- NaOH-вода от концентрации ПОФ при $n=8$, $C_{\text{ЦТАБ}}=4 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹, 40°C

Таблица 8 - Кинетические параметры реакции разложения субстрата 1 в системе ПОФ-ЦТАБ-NaOH-вода, $C_{\text{ЦТАБ}}=4 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹, 40°C

n	10^4ККА , моль·л ⁻¹	$10^3 k_{\text{вс}}$, с ⁻¹	K_0 , л·моль ⁻¹	$k_{\text{вс}}/k_0$
2	0.8	5.47	425	16.16
8	0.3	1.60	594	0.48

$K_0=1750$ моль⁻¹, $\text{ККА}=8 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹. Это говорит о том, что в присутствии ПОФ резко снижается $k_{\text{вс}}$ и константа связывания субстрата.

Электрофоретическим методом для системы с $n=2$ при $C_{\text{ПФ}}=4 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ показано изменение заряда смешанных мицелл в зависимости от концентрации ЦТАБ от отрицательного ($C_{\text{ЦТАБ}} 5 \cdot 10^{-4}$ – $3 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹) до положительного ($C_{\text{ЦТАБ}} > 4 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹) (рис.15). В отсутствие катионного ПАВ заряд агрегатов в системе ПОФ-NaOH-вода положителен при всех значениях n (табл.2). Вероятно, присутствие молекул ЦТАБ в составе смешанных мицелл затрудняет формирование коллоидных частиц с большим содержанием квазифенолятов QПФNa⁺2.

Для системы ПОФ-ЦТАБ-NaOH-вода по спектру мутности в приближении Рэлея-Дебая рассчитаны характеристические размеры этих агрегатов R , которые при $n=3$ и 4 составляют 514-519 нм. В противоположность системе ПОФ-NaOH-вода, в которой формирование наночастиц с $R \sim 100$ нм происходит только при $n=30$ (табл.2), в присутствии ЦТАБ размер частиц с $R=103$ нм наблюдается при $n=8$.

В отсутствие ЦТАБ формируются агрегаты квазифенолята натрия, образованные в результате π -катион взаимодействия между ионом металла и бензольным кольцом. Значение поверхностного потенциала и размер таких агрегатов зависят от количества образованного квазифенолята и ионной силы раствора. Добавление ЦТАБ при фиксированном $n=2$ приводит к разрушению квазифенолятной сэндвичной оболочки из-за локализации аммонийной группы цетилтриметиламмония вблизи бензольных колец в результате образования более устойчивых смешанных ассоциатов между ЦТАБ и обычным фенолятом натрия. Заряд таких частиц может меняться от отрицательных до положительных значений, что сильно зависит от соотношения между ЦТАБ и ПОФ (рис.15). При избытке ПОФ над ЦТАБ образуются отрицательно заряженные частицы. В противном случае бромид-ионы составляют слой противоионов за счет потенциал определяющих аммонийных групп.

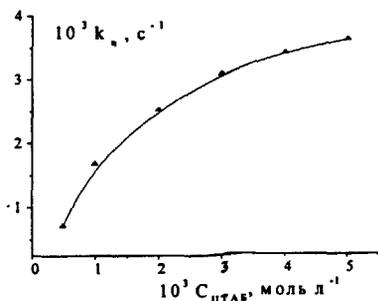


Рис.14 - Зависимость наблюдаемой константы скорости реакции разложения субстрата 1 к системе ПОФ-ЦТАБ- NaOH-вода от концентрации ЦТАБ при $n=2$, $C_{\text{ПОФ}}=4 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹, 40°C.

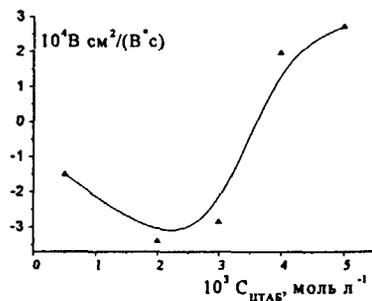


Рис.15 - Зависимость электрофоретической подвижности $V \text{ см}^2 / (V^2 c)$ от концентрации ЦТАБ для системы ПОФ-ЦТАБ-NaOH-вода. при $n=2$, $C_{\text{ПОФ}}=5 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹

Малые размеры частиц (~100 нм) при $n = 8$ могут быть связаны с изменением структуры агрегатов и переходом к квазифенолятным образованиям.

2. Формирование гексагональной жидкокристаллической мезофазы в системах на основе окситилированного 4-изо-нонилфенола

Действие лиотропных жидких кристаллов (ЛЖК), сформированных неионогенных ПАВ, на реакции нуклеофильного замещения эфиров кислот фосфора не изучено, хотя эти системы могут моделировать эффект незаряженных биологических надмолекулярных структур. Исследование фазового состояния системы окситилированный 4-изононилфенол (АФ₉-12)-вода (I) проводили методом поляризационной микроскопии в интервале приемлемых для кинетических измерений температур (24+95°). При высоких концентрациях АФ₉-12 в системе (I) при скрещенных николях появляется ЛЖК-фаза с "веерной" (fanlike) текстурой, что означает структурирование раствора с образованием гексагонально упакованных цилиндрических мицелл (Е-фаза). На рис.16 представлены бинарные фазовые диаграммы состав-температура для систем (I) и АФ₉-12-NaOH-вода (II), из которых можно видеть область существования гексагональной (Е) фазы. Введение в систему NaOH (0.01 моль·л⁻¹) и дальнейшее увеличение концентрации щелочи вызывает снижение температуры фазового перехода, то есть уменьшение области существования Е-фазы. Для системы (II) с 35% вес. содержанием АФ₉-12 это отражено в табл.9. Таким образом, увеличение концентрации щелочи приводит к уменьшению стабильности Е-фазы.

Таблица 9 - температура фазового перехода Е→J для системы АФ₉-12 (35%вес.)-NaOH-вода при различных C_{NaOH}

$C_{\text{NaOH}}, \text{ моль л}^{-1}$	0	0.01	0.1	0.3	0.6	1.0
$T, \text{ °C}$	57	45	47	43	37	30

2.1. Влияние надмолекулярных ассоциатов системы АФ₉-12-NaOH-вода на гидролиз эфиров кислот тетракоординированного фосфора

Нами изучена кинетика реакций щелочного гидролиза О-4-нитрофенил-О-этилэтилфосфоната (1), 4-нитрофенилдиэтилфосфата (3) и 4-нитрофенилдиметилтиофосфата (4) в Mi- и E-фазах системы (II) На рис.17 представлено изменение наблюдае-

мых констант скорости разложения субстратов 3 и 4 в указанных фазах в зависимости от концентрации АФ₉-12.

Из данных рис.17 можно видеть, что мицеллярные растворы АФ₉-12 практически не влияют на скорость щелочного гидролиза исследуемых субстратов, а ЛДЖК-системы ингибируют этот процесс в 3-5 раз. Одной из причин ингибирования реакции в организованных средах может быть разобщение реагентов (субстрата и нуклеофила). Для проверки последнего предположения мы воспользовались методом ИК-Фурье спектроскопии.

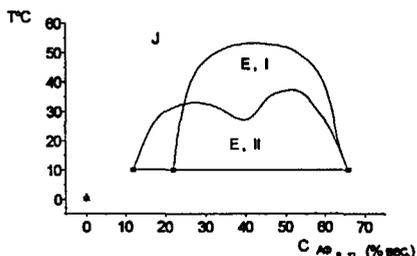


Рис. 16 - Бинарная фазовая диаграмма состав-температура для систем АФ_{9,12}-вода (I) и АФ_{9,12}-NaOH(0,1 моль·л⁻¹)-вода (II)

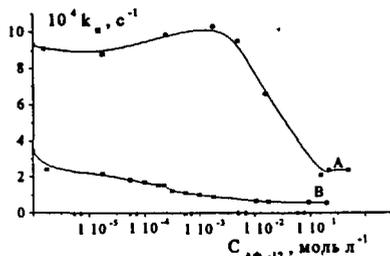


Рис. 17 - Изменение наблюдаемых констант скоростей щелочного гидролиза 3 (A) и 4 (B) от C АФ_{9,12} в Mi- и E-фазах системы АФ_{9,12}-NaOH-вода (II), 25°C, где: C_{NaOH}=0,1 моль л⁻¹

Для решения вопроса о месте локализации субстрата наибольший интерес представляет область частот валентных симметричных колебаний нитрогруппы $\nu(\text{NO}_2)=1350\pm 1290 \text{ см}^{-1}$, поскольку эти колебания чувствительны к особенностям микроокружения. Субстраты 1, 3, 4 в таблетках КВг, неполярном растворителе (CCl_4) и в Е-фазе имеют сильную по интенсивности полосу поглощения $\nu_s(\text{NO}_2)$ при 1347 см^{-1} , что служит косвенным доказательством нахождения NO_2 -группы в неполярной углеводородной области, т.е. субстраты локализуются в углеводородной области цилиндрических мицелл, составляющих Е-фазу.

Исследование влияния концентрации щелочи на скорость разложения субстрата 3 (рис.18) показало, что в водной фазе наблюдается линейная зависимость $k_n = f(C_{\text{NaOH}})$, тогда как в Mi- и E-фазах концентрационные кривые имеют тенденцию к насыщению. Отклонение от линейности при увеличении содержания щелочи (электролита) можно объяснить уменьшением растворимости субстрата в водной фазе за счет ее "высаливающего" действия, приводящего к увеличению связывания субстрата с мицеллами. В Е-фазе зависимость $k_n = f(C_{\text{NaOH}})$ аналогична таковой в Mi-фазе, однако ингибирующий эффект проявляется более ярко и при меньших концентрациях щелочи, что можно видеть из рис.18.

Гидроксид-ионы слабо солибилизируются в неионогенных ПАВ и в основном находятся в водном слое между "цилиндрами". Это разобщение реагентов может быть причиной ингибирования реакции. Нельзя исключить также возможность потери подвижности субстратов за счет их радиального расположения в «цилиндрах» Е-мезофазы.

Однако скорость реакции не зависит от концентрации субстрата в Е-фазе, что свидетельствует об отсутствии промежуточного комплекса или об очень малом времени его существования. Следовательно, можно предположить, что ингибирование щелочного гидролиза изучаемых субстратов вызвано упорядочиванием среды.

Нами подробно (с интервалом в 5°C) исследовано изменение наблюдаемой константы скорости гидролиза субстрата 3 в широком диапазоне температур (10–60°C) в Mi- и E-фазах системы (II). Зависимость $\lg k_n = f(10^3 \cdot T^{-1})$ для щелочного гидролиза субстрата 3 в воде линейна, энергия активации (E_a) равна $54.0 \pm 2.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Аналогично линейность регрессионной кривой показана для Mi-фазы системы (II), концентрация NaOH $5 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, ($\alpha < 0.000001$, $r = -0.999$), то есть для Аррениусовской зависимости не наблюдается отклонений. Процесс характеризуется несколько более высокими значениями E_a по

сравнению с водным щелочным гидролизом (60.6 ± 1.0 кДж·моль⁻¹·л). Зависимость $\lg k_{\text{н}} = f(10^3 \cdot T^{-1})$ для ЛЖК- фазы системы (II) при концентрации щелочи 0.1 моль·л⁻¹, несмотря на существование в ней фазового перехода Е→J при температуре 47°C (табл.9), линейна в интервале температур $13^\circ\text{C} + 60^\circ\text{C}$. Величины энергии активации близки к значениям в воде $52.8 + 2.0$ кДж·моль⁻¹·л.

Отклонение от линейности отмечено для Е-фазы системы (II) при концентрации NaOH 0.6 моль·л⁻¹ (рис.19). Изменение наклона происходит в области температуры фазового перехода Е→J при 37°C (табл.9). В этом случае прослеживаются особенности, наблюдаемые для термотропных жидких кристаллов - неаррениусовский характер зависимости вблизи фазового перехода мезофаза → изотроп.

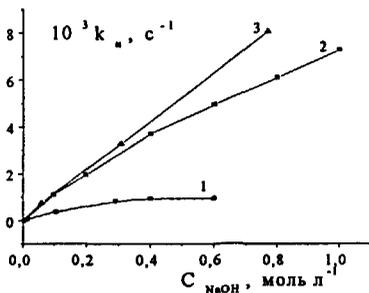


Рис.18 - Влияние концентрации NaOH на скорость разложения субстрата 3 в системе AF₉-12- NaOH-вода (II): 1 – в Е-фазе, 2 – в Mi-фазе, 3 – в водной щелочи, 25°C

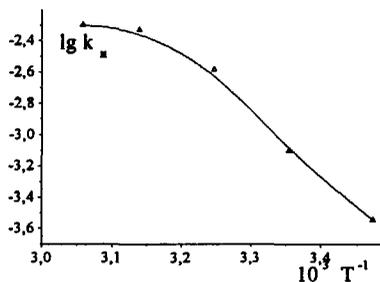


Рис.19 - Зависимость $\lg k_{\text{н}}$ от $10^3 T^{-1}$ для щелочного гидролиза 4-нитрофенилдиэтилфосфата (3) в Е-фазе системы AF₉-12(35%в.в.)-NaOH(0.6 моль·л⁻¹)-вода

Таким образом, в системах на основе AF₉-12 при определенных соотношениях концентраций ПАВ-вода и ПАВ-NaOH-вода формируется гексагональная мезофаза, область существования которой зависит от температуры, концентрации ПАВ и щелочи.

2.2. Смешанные системы на основе оксипропилированного 4-изо-нонилфенола и ионогенных ПАВ

Нами исследована реакция нуклеофильного замещения 4-нитрофениловых эфиров кислот тетракоординированного фосфора в мицеллярных системах на основе AF₉-12, содержащих КПАВ: AF₉-12- ЦТАБ-NaOH-вода (III), AF₉-12-цетилпиридиний хлорид (ЦПХ)-NaOH-вода (IV). В качестве модельного процесса использована реакция щелочного гидролиза субстрата 3, а также исследовано разложение 1 и бис(4-нитрофенил)метилфосфоната (2) в системе (V): AF₉-12-ПОФ-NaOH-вода (рис.20, 21).

С использованием данных рис. 20 и уравнения (1) псевдофазной модели нами рассчитаны константы скорости щелочного гидролиза в Mi- фазе (k_m) и константы связывания субстрата (K_s). Величины k_m для системы AF₉-12-ЦТАБ-NaOH-вода и системы ЦТАБ-NaOH-вода (II) близки и равны соответственно $5.19 \cdot 10^{-3}$ и $5.54 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹. Для смешанных мицелл системы (III) константа связывания ($K_s = 141$ моль⁻¹·л) ~ в 10 раз меньше, чем в системе ЦТАБ-NaOH-вода ($K_s = 1450$ моль⁻¹·л), очевидно, за счет более низкого положительного заряда поверхности мицелл системы (III). ККМ в системе (III) со смешанными мицеллами на порядок выше, чем для AF₉-12-вода (I) $2 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹ (кинетические данные) и $3.5 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹ соответственно.

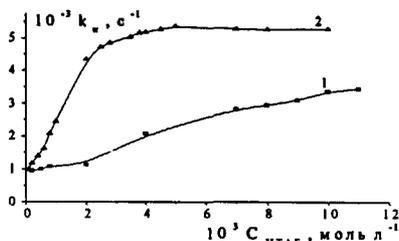


Рис.20 - Зависимость наблюдаемых констант скоростей щелочного гидролиза субстрата (3) от концентрации ЦТАБ в системе АФ₉-12-ЦТАБ- NaOH -вода (III) - 1 и в системе ЦТАБ- NaOH -вода - 2

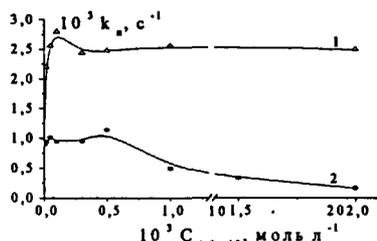
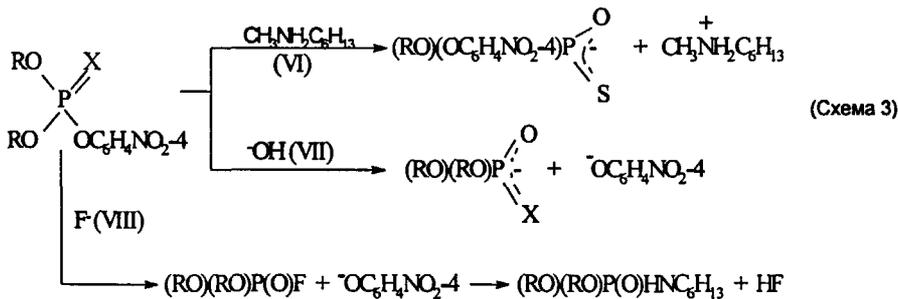


Рис.21 - Зависимость k_n щелочного гидролиза субстрата (1) от $C_{\text{АФ9-12}}$ в Мi-фазе систем АФ₉-12- NaOH ($6 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹)-вода (II) -1 и АФ₉-12-ПОФ($6 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹)- NaOH ($6 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹)-вода (V) - 2, 40°C

2.3. Реакции нуклеофильного замещения в эфирах кислот фосфора в лиотропных жидких кристаллах на основе цетилтриметиламмоний бромида

Нами изучен ряд новых систем на основе ЦТАБ и *n*-гексиламина, в которых возможно формирование ЛЖК-мезофаз: ЦТАБ-*n*-гексиламина-вода (VI), ЦТАБ-*n*-гексиламина- NaOH -вода (VII), ЦТАБ-*n*-гексиламина-КФ (VIII). В системе VII формируется ламеллярная мезофаза, а в системах VI и VIII – гексагональная.

В системах на основе ЦТАБ в присутствии амина, КФ и NaOH возможно протекание ряда химических процессов (схема 3): а) атака амина на атом фосфора субстратов 3 и 4, б) активация амином молекулы воды и атака последней на атом фосфора, в) атака амина на атом углерода метильной группы в субстрате 4:



где: R=CH₃, C₂H₅; X=O, S.

Изучение реакций разложения субстратов 3 и 4 в ЛЖК-системе VI показало, что разложения 3 не происходит, а реакция с 4 идет в одну стадию с выделением аниона 4-нитрофенилдиметилтиофосфата (33500 см^{-1}) (схема 3). Образование 4-нитрофенолята не наблюдается, т.е. реакция по атому фосфора в этой системе ингибируется. В мицеллярной системе ЦТАБ-*n*-гексиламин-вода при сохранении соотношения $C_{\text{ЦТАБ}}:C_{\text{амин}}$, как в системе VI, наблюдается нелинейный профиль зависимости $k_n=f(C_{\text{ЦТАБ}})$ (рис.22). Параметры мицеллярно катализируемой реакции разложения 4, определенные по уравнению (1): $k_m=1.5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $K_s=120 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л}$, $\text{KKM}=9.6 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$

Разложение эфиров кислот фосфора происходит путем атаки на атом фосфора для субстратов 3 и 4 в системах VII и VIII и на атом углерода метильной группы для субстрата 4 в системе VIII (рис.23). Изменение k_n щелочного гидролиза кислот эфиров фосфора от

концентрации гидроксид-иона в ламеллярной мезофазе системы VII носит нелинейный характер с выходом на плато, что, очевидно, вызвано концентрированием этого иона на поверхности ламелл.

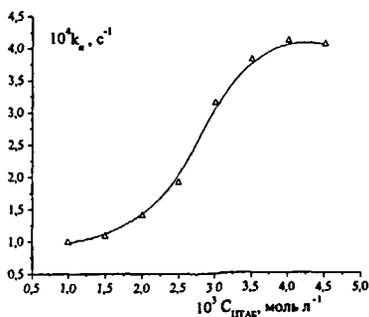


Рис.22 - Зависимость k_n реакции разложения 4-нитрофенилдиметилтиофосфата (4) от концентрации ЦТАБ в системе ЦТАБ-н-гексилламин-вода, 30°C.

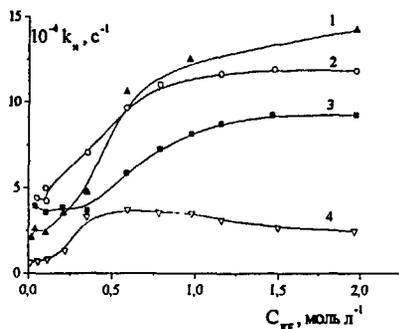


Рис.23 - Изменение k_n разложения субстратов от концентрации KF в системе VIII: 1 - 4-нитрофенилдиэтилфосфата(3); 2 - 4- нитрофенилдиметилтиофосфата (4); 3 - 4 по атому углерода; 4 - 4 по атому фосфора, 25°C.

В системе VIII наблюдается фазовый контроль реакции. Гидролиз субстрата 3 в гексагональной мезофазе протекает в 6 раз, а субстрата 4 в 2.5 раза быстрее, чем в насыщенной мицеллярной фазе (рис.23). В упорядоченных системах наблюдается инверсия реакционной способности по сравнению с водными и мицеллярными растворами.

ВЫВОДЫ

1. Впервые в системе 4-октилфенол(ПОФ)-NaOH(КОН)-вода методами тензиометрии, кондуктометрии, электрофореза и потенциометрии показано формирование положительно заряженных ассоциатов, ККА которых зависит от соотношения $\text{NaOH}:\text{ПОФ}=n$. Определены характеристические размеры (R) коллоидных частиц для этих систем и показана экстремальная зависимость R от n .
2. Установлена возможность регулирования скорости и направления разложения 4-нитрофениловых эфиров кислот фосфора в системах ПОФ-NaOH(КОН)-вода при варьировании типа ассоциата: при $n=1+2$ протекает реакция перэтерификации, при больших величинах n - осуществляется гидролиз субстратов, катализируемый агрегатами ПОФ. Реакционная способность ассоциатов зависит от их структурных перестроек и катиона щелочного металла.
3. Прослежена морфология процесса образования гексагональной жидкокристаллической мезофазы в коллоидной системе, содержащей гептил(n -оксифенил)кетон или его эквимольную смесь с ПОФ и влияние степени и типа организации надмолекулярных ассоциатов одного химического состава на их реакционную и каталитическую активность.
4. Показано образование смешанных надмолекулярных ассоциатов в системах, состоящих из противоположно заряженных амфифилов цетилтриметиламмоний бромид(ЦТАБ)-ПОФ-NaOH-вода, определены их характеристические размеры и заряд, меняющийся от отрицательного при $n < 3$ до положительного при $n > 3$. Реакция разложения О-4-нитрофенил-О-этилэтилфосфоната в этой системе при $n < 3$ проходит по

пути фенолиза, а положительно заряженный ассоциат ($n > 3$) ингибирует процесс гидролиза этого субстрата.

5. Методом поляризационной микроскопии изучено фазовое состояние систем на основе оксигетилированного 4-изонилфенола (АФ₉-12) в широком интервале температур. Показано формирование гексагональной жидкокристаллической мезофазы (10°+56°С, 22+66 вес. %), область существования которой зависит от температуры, концентрации ПАВ и щелочи, увеличение содержания последней уменьшает область существования мезофазы. Мицеллярные растворы АФ₉-12 слабо влияют на скорость щелочного гидролиза 4-нитрофениловых эфиров кислот фосфора, а гексагональная мезофаза ингибирует этот процесс в 3÷40 раз. Изучена каталитическая активность смешанных систем, содержащих ионогенные ПАВ и АФ₉-12.
6. Методом поляризационной микроскопии установлено, что в водных системах ЦТАБ-н-гексилламин и ЦТАБ-н-гексилламин-КФ формируются гексагональные жидкокристаллические структуры, а в системе ЦТАБ-н-гексилламин-NaOH – ламеллярная мезофаза. Процессы разложения эфиров кислот фосфора в этих каталитических системах протекают по разным направлениям (атака на атом фосфора или на атом углерода субстрата).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В РАБОТАХ

1. Кудрявцева Л.А., Бакеева Р.Ф., Косачева Э.М. и др. Эффект мицеллярных и жидкокристаллических сред на реакцию щелочного гидролиза эфиров кислот фосфора // В материалах Всеросс. конф. «Химия фосфорорганических соединений и перспективы ее развития на пороге XXI века», сентябрь 1998. – Москва. – С. 99.
2. Бакеева Р.Ф., Кудрявцева Л.А., Косачева Э.М. и др. Эффект образования мицелл и лиомезофаз на реакционную способность эфиров кислот фосфора // В материалах 2-ой Международн. конф. «Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии». – С.-Петербург. – 1998. – С. 76.
3. Бакеева Р.Ф., Кудрявцева Л.А., Косачева Э.М. и др. Реакции нуклеофильного замещения в эфирах кислот фосфора в лиотропных жидких кристаллах на основе цетилтриметиламмоний бромида // Изв. АН. Сер. физ. – 1998. – Т.62, № 8. – С.1652-1657.
4. Kosacheva E., Bakeeva R., Kudryavtseva L. et al. Micellar assemblies of longchaines phenolates in the reactions with phosphorus acid esters // Abst. XII Intern. conf. on chemistry of phosphorus compounds (ICPC – XII), august 1999. -Kyiv. - P.91.
5. Бакеева Р.Ф., Кудрявцева Л.А., Косачева Э.М. и др. Формирование коллоидных ассоциатов в системах, содержащих неионогенное ПАВ, и их влияние на реакционную способность эфиров кислот тетракоординированного фосфора. Сообщение 1 // Вестник Казанского технологического университета. – 1999. – №1-2. – С. 16-23
6. Бакеева Р.Ф., Кудрявцева Л.А., Косачева Э.М. и др. Формирование коллоидных ассоциатов в системах, содержащих неионогенное ПАВ, и их влияние на реакционную способность эфиров кислот тетракоординированного фосфора. Сообщение 2 // Там же. – 2000. – №1-2. С. 29-34
7. Бакеева Р.Ф., Косачева Э.М., Кудрявцева Л.А. и др. Коллоидные ассоциаты парактилфенолята натрия в реакции нуклеофильного замещения О-(пара-нитрофенил)-О-этилэтилфосфоната // Там же. – С. 70-74.
8. Bakeeva R., Kosacheva E., Kudryavtseva L. et al. Colloidal Associates in the p-Octylphenol - NaOH - Water System and their Catalytic Properties in Phosphorus Acid Decomposition // Abst. of the 18-th International Liquid Crystal Conference (ILCC-2000), July 2000. - Sendai, Japan. - P. 24.
9. Бакеева Р.Ф., Косачева Э.М., Кудрявцева Л.А. и др. Лиотропные жидкокристаллические системы на основе неионогенных ПАВ в реакциях нуклеофильного замещения фосфорных эфиров // В материалах IV Международной конференции по лиотропным кристаллам, сентябрь 2000. – Иваново: Изд. Ивановский гос. Университет. – С. 47.

2003-A
20177 : 20177

10. Bakeeva R.F., Kosacheva E.M., Kudrjavitseva L.A. et al. Colloidal properties and catalytic activity of the system on the base of p-octylphenol // Abst. of the IV-th Intern. Meeting on Lyotropic Liquid Crystals, September 25-28, 2000. – Ivanovo. – P.22
11. Bakeeva R., Kosacheva E., Bilalov A. et al. Colloidal Associates in the p-Octylphenol / NaOH / Water System and their Catalytic Properties at the Phosphorus Acid Decomposition // Molecular Crystals Liquid Crystals. – 2001. – Vol. 367. – P. 573.
12. Bakeeva R.F., Kosacheva E.M., Rajewska A. et al. Special features of jointed action of nucleophiles on the geometrical and catalytic properties in the micellar system // Abst. of the XLIV Zjazd Naukowy polsk. towarzystwa chemicznego I stowarzyszenia inzynierow I techników przemyslu chemicznego, 9-13 wrzesnia 2001. – Katowice. – S. 7 - R1.
13. Бакеева Р.Ф., Косачева Э.М., Билалов А.В. и др. Каталитические и физико-химические свойства ассоциатов 4-октилфенола в щелочных растворах // В материалах XIII симпозиума «Совр. хим. физика», 25.09-6.10 2001. – Туансе. - С.192.
14. Бакеева Р.Ф., Косачева Э.М., Кудрявцева Л.А. и др. Использование мицеллярных и жидкокристаллических сред при анализе метафоса // В материалах Поволжской конф. по аналитической химии, 20-22 ноября 2001. – Казань. - С.151.
15. Бакеева Р.Ф., Шмакова О.П., Косачева Э.М. и др. Влияние самоассоциации длинноцепных фенолов на их реакционную способность в процессах нуклеофильного замещения // В материалах V междунар. конф. по лиотропным жидким кристаллам 2003. – Иваново: Изд. Ивановского гос. университета. – 2003. -С.7.
16. Косачева Э.М., Кудрявцева Л.А., Бакеева Р.Ф. и др. Каталитическая активность супрамолекулярных систем на основе п-октилфенола и цетилтриметиламмоний бромида // Там же. - С. 21.
17. Бакеева Р.Ф., Косачева Э.М., Кудрявцева Л.А. и др. Кинетические методы анализа пестицидов в мицеллярных и лиотропных жидкокристаллических средах // В материалах Междунар. Форума «Аналитика и Аналитики», 13-17 июня 2003. – Воронеж. - С.21
18. Бакеева Р.Ф., Шмакова О.П., Косачева Э.М. и др. Влияние самоассоциации длинноцепных фенолов на их реакционную способность в процессах нуклеофильного замещения // Жидкие кристаллы и их практическое использование: Сб. Ивановского гос.университета - 2003 - Вып.2. - С. 26-35.
19. Косачева Э.М., Кудрявцева Л.А., Бакеева Р.Ф. и др. Каталитическая активность супрамолекулярных систем на основе п-октилфенола и цетилтриметиламмоний бромида // Вестник Казанского технологического университета. – 2003. - №1-2. – С. 70-74.
20. Бакеева Р.Ф., Косачева Э.М., Билалов А.В. и др. Особенности коллоидного состояния и каталитической активности системы 4-октилфенол – NaOH – вода в реакциях нуклеофильного замещения эфиров кислот фосфора // Ж. общ. химии. – 2003. - Т.73, Вып.7. - С.1117-1122.

Заказ

тираж 80

Институт органической и физической химии им.А.Е.Арбузова КазНЦ РАН
420088, Казань, Арбузова,8