

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 10

ОКТЯБРЬ — 1973 г.

ТОМ XLII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.128.541.182

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МИЦЕЛЛЯРНОГО КАТАЛИЗА

И. В. Березин, К. Мартинек и А. К. Яцимирский

Кратко рассмотрены строение и свойства мицелл поверхностно-активных веществ в водном растворе. Основное внимание удалено солюбилизации и методам исследования места локализации солюбилизированных молекул. Рассмотрены и сопоставлены кинетические концепции мицеллярного катализа. Анализируется роль различных факторов (концентрирование, ориентация, сдвиг rK_a реагентов, изменение условий среды) в мицеллярных эффектах, наблюдавшихся в органических реакциях.

Библиография — 113 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1729
II. Физико-химические свойства водных растворов поверхностно-активных веществ	1730
III. Кинетика химических реакций в присутствии мицелл поверхностно-активных веществ	1739
IV. Природа мицеллярного катализа	1747
V. Влияние мицелл на равновесие реакции	1753

I. ВВЕДЕНИЕ

Исследования в области влияния поверхностно-активных веществ (ПАВ) * на кинетику органических реакций в водном растворе выделились в последнее время в самостоятельный раздел физической органической химии. Интерес к этой проблеме вызван главным образом тем, что здесь возникают новые возможности как для регулирования скоростей химических реакций, так и для изучения их механизма^{1, 2}.

В присутствии ПАВ происходит обычно 10—100-кратное ускорение или замедление реакции: в отдельных случаях скорости реакций увеличиваются в 10^3 — 10^4 раз^{1—4}. Сейчас уже окончательно установлено, что эти эффекты вызваны присутствием не отдельных молекул, а ассоциатов большого числа молекул ПАВ — мицелл. С этим обстоятельством и связано возникновение термина «мицеллярный катализ».

С другой стороны, мицеллярный катализ представляет определенный интерес для биохимиков по той причине, что некоторые стороны этого явления обнаруживают сходные черты с механизмом действия ферментов^{5—8}.

* Принятые сокращения: ПАВ — поверхностно-активное вещество; ККМ — критическая концентрация мицеллообразования; БЦТА — бромистый цетилtrimетиламмоний; ДСН — додецилсульфат натрия.

Следует обратить внимание также и на возможность использования ПАВ в целях органического синтеза^{1, 2}, например, при проведении реакций между водо-нерасторимыми веществами в водном растворе (наиболее важное приложение этого — эмульсионная полимеризация^{9, 10}). Можно полагать, что мицеллярный катализ играет также некоторую роль в бактерицидном действии ПАВ и смесей ПАВ с другими бактерицидными препаратами. В качестве примера укажем на зависимость времени гибели бактерий *B. coli* под действием раствора фенола (0,54 %) от концентрации анионного ПАВ диалкилсульфосукцината — (аэрозоля МА)¹¹. Эффективность действия фенола резко усиливается при образовании мицелл в растворе ПАВ (при достижении ККМ) и дальше проходит через оптимум. Как будет показано в дальнейшем, обе эти особенности характерны для мицеллярного катализа.

Число работ, посвященных исследованию кинетики химических реакций в присутствии мицелл ПАВ стало резко возрастать после 1960 г. и к настоящему времени (исключая работы по эмульсионной полимеризации) превышает 50. Исчерпывающий обзор работ по мицеллярному катализу (вплоть до 1970 г.) дан в работе Е. Фендлер и Я. Фендлера², которые систематизировали все имеющиеся литературные данные по механизмам катализируемых реакций. В настоящей работе сделана попытка перейти к обсуждению физико-химических основ мицеллярного катализа*. При этом основное внимание будет уделено объяснению кинетических закономерностей химических реакций, протекающих в присутствии мицелл ПАВ, и установлению роли основных факторов, вызывающих изменение скорости реакции в присутствии мицелл: сближение (концентрирование) связанных с мицеллой реагентов, их взаимная ориентация, изменение среды и, для ионных мицелл, воздействие заряда мицеллы на переходное состояние реакции. При анализе этих факторов необходимо учитывать структуру мицелл и закономерности их образования и взаимодействия с другими растворенными веществами. Поэтому в первой части обзора будут изложены необходимые сведения о физико-химических свойствах водных растворов ПАВ.

II. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Среди большого числа вопросов, имеющих отношение к проблеме физико-химических свойств водных растворов ПАВ¹²⁻¹⁵ мы рассмотрим лишь те, которые непосредственно связаны с мицеллярными эффектами в кинетике химических реакций.

1. Образование и строение мицелл в водных растворах ПАВ

Молекулы ПАВ обладают ярко выраженной дифильностью, т. е. включают как гидрофобные, так и гидрофильные группы. Обычно они имеют строение RX, где R — углеводородная цепочка с числом атомов углерода от 8 до 18, алкилароматический радикал или гидрофобный остаток иного строения, а X — гидрофильная группа. В зависимости от природы группы X, ПАВ можно разделить на неионные, анионные и катионные. В случае катионных ПАВ гидрофильным остатком является обычно четвертичная аммониевая, пиридиниевая или фосфониевая группа, у анион-

* Некоторые стороны этой проблемы были ранее затронуты в монографиях^{6, 7} или стали темой отдельных обзоров^{1, 5}, многие выводы из которых будут нами использованы в дальнейшем. Связь мицеллярного катализа с процессами, протекающими с участием макромолекулярных катализаторов (как синтетических полимеров, так и биополимеров — ферментов), подробно рассмотрел Моравец⁵.

ных — сульфатная, сульфонатная, фосфатная или карбоксильная группа; в неионных ПАВ группа X представляет собой полиоксиэтиленовый остаток; особую группу составляют цвиттерионные ПАВ¹³.

Поверхностно-активные вещества характеризуются следующими специфическими особенностями: 1) способностью понижать поверхностное натяжение в растворах вследствие адсорбции и ориентации молекул ПАВ на поверхностях раздела фаз; 2) незначительной величиной максимально возможной концентрации их в растворе в молекулярной форме; 3) образованием мицелл выше определенной, так называемой критической концентрации мицеллообразования (ККМ); 4) способностью к солюбилизации водонерастворимых веществ внутри и на поверхности мицелл. Все эти свойства водных растворов ПАВ тесно взаимосвязаны^{12, 14}. С точки зрения закономерностей мицеллярного катализа представляют интерес последние два свойства и они будут рассмотрены подробнее ниже.

Фактически, образование мицелл происходит в узкой области концентраций ПАВ вблизи ККМ и сопровождается резким изменением ряда свойств раствора (светорассеяние, вязкость, электропроводность, поверхностное натяжение, растворяющая способность в отношении некоторых веществ и др.), что используют для определения ККМ. «Экспериментальное» значение ККМ может существенно зависеть от природы измеряемого свойства и метода измерения, а при использовании третьего компонента (например, красителя) необходимо считаться с тем, что в его присутствии может иметь место сдвиг ККМ¹⁶.

Теоретические молекулярно-статистические модели мицеллообразования^{17, 18} далеки от совершенства и позволяют лишь установить наличие минимума на зависимости свободной энергии системы от числа агрегаций. Все же в рамках этих моделей можно проследить роль ряда факторов, приводящих к образованию мицелл. Основной движущей силой ассоциации молекул ПАВ является гидрофобное взаимодействие их углеводородных цепей.

Мицеллообразование характеризуют следующие закономерности. Чем короче углеводородная цепь, тем меньше понижение свободной энергии системы в результате агрегации и тем выше концентрация, при которой равны химические потенциалы молекул ПАВ в растворенном состоянии и в мицелле, и, следовательно, тем выше ККМ. Факторы, уменьшающие электростатическое отталкивание гидрофильных групп способствуют мицеллообразованию. Так, увеличение концентрации противоионов значительно снижает ККМ ионных ПАВ. В случае неионных ПАВ мицеллообразованию способствует повышение температуры, уменьшающее гидратацию их гидрофильных групп. Высшие спирты также понижают поверхностную плотность заряда ионной мицеллы и снижают ККМ. Напротив, метапол и подобные ему вещества (диоксан, этиленгликоль), в меньшей степени проникающие в мицеллу, слабо влияют на ККМ и повышают ее в больших концентрациях за счет уменьшения энергии гидрофобного взаимодействия углеводородных цепей молекул ПАВ.

Укрупнению мицеллярных агрегатов, т. е. отделению ПАВ в виде макрофазы препятствуют гидратация гидрофильных групп, стерические факторы, потери энтропии и электростатическое отталкивание головных групп в случае ионных ПАВ. С точки зрения общей теории термодинамической устойчивости двухфазных дисперсных систем устойчивость мицелл определяется, по-видимому, двумя факторами: достаточно низким межфазным поверхностным натяжением и быстрым его повышением с уменьшением радиуса частиц¹⁹.

Термодинамически можно рассматривать мицеллообразование как явление, подобное образованию новой фазы, причем ККМ — концентрация насыщения¹². Однако образующиеся в системе мицеллы не сливаются в сплошную фазу, а равномерно распределяются в водной среде, образуя «псевдофазу». Мицеллообразование действительно обладает некоторыми свойствами, характерными для разделения фаз. При ККМ

происходит резкое изменение многих свойств растворов ПАВ (см. выше). Увеличение растворимости некоторых веществ в растворах ПАВ выше ККМ можно рассматривать как процесс, подобный растворению вещества в отдельной фазе. В точке Крафта, то есть при температуре, выше которой возможно мицеллообразование, первая производная растворимости ПАВ по температуре обнаруживает скачок, что также является проявлением одного из видов фазовых переходов. Изменение ККМ под действием различных веществ можно рассматривать в рамках псевдофазной модели мицеллообразования как изменение истинной растворимости ПАВ.

Другой подход состоит в описании мицеллообразования как равновесного процесса с помощью закона действующих масс. В этой модели резкого изменения свойств системы можно ожидать лишь в том случае, если в мицелле будет связываться достаточно большое число молекул^{12, 20}.

Мицеллы — это динамические образования, которые характеризуются временем образования и распада порядка нескольких миллисекунд²¹.

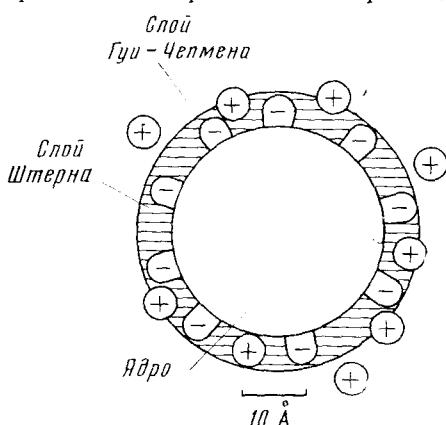


Рис. 1. Схематическое изображение мицеллы ионогенного ПАВ по Стигтеру²² (в качестве примера изображена мицелла ДСН)

вижности, хотя точное значение ζ зависит в некоторой степени от модели, используемой для интерпретации экспериментальных данных. Его значение колеблется обычно в пределах 50—100 мв. Оценка поверхностного потенциала из смещения rK_a адсорбированных на мицелле красителей была критически рассмотрена в²³, где показано, что в этом случае измеряется потенциал несколько больший, чем ζ -потенциал, но меньший полного скачка потенциала между мицеллой и водой.

Поведение ионных ПАВ чрезвычайно осложнено взаимодействием мицелл с противоионами. Вблизи ККМ можно считать, что концентрация противоионов в водной фазе остается практически постоянной и равной концентрации молекулярно-дисперсного ПАВ, то есть, равной ККМ²⁴, однако при дальнейшем увеличении концентрации ПАВ растет также концентрация противоионов в воде. Это приводит к понижению ККМ и поверхностного потенциала мицеллы, а также к увеличению размеров и изменению формы мицелл^{12, 15}.

Мицеллярная поверхность не является однородной²⁵. Данные по ядерному магнитному резонансу (ЯМР)²⁶ указывают на то, что часть углеводородных цепочек обращена к растворителю, или по крайней мере периодически вступает с ним в контакт. Наряду с этим следует иметь в виду, что мицеллы содержат значительное количество воды. На-

Обычно ионные мицеллы состоят приблизительно из 50—100 ионов ПАВ. Полагают, что в разбавленных растворах их форма подобна сферической с полярными группами на поверхности и гидрофобными цепочками в центре. Схематическое строение сферической мицеллы представлено на рис. 1. Ионные «головные» группы дифильных молекул ПАВ и часть противоионов образуют компактный слой Штерна (см.²²), в котором нейтрализуется приблизительно 60—70% заряда мицеллы. Остальные противоионы образуют диффузный слой Гуи-Чепмена. Средний поверхностный потенциал (ζ -потенциал) мицеллы может быть оценен из электрофоретической под-

пример, мицеллы додецилсульфата натрия содержат 33—46 об. % воды²⁷. По-видимому, вода находится не только в поверхностном слое мицеллы, но и в ее гидрофобном ядре, причем содержание воды убывает по мере удаления от полярной головной группы вглубь мицеллы^{28, 29}. В целом можно полагать, что мицеллярная поверхность представляет собой полярную среду, отличающуюся по свойствам от самой воды. Например, в работе³⁰ по положению полосы переноса заряда в поверхностных слоях мицелл, образованных иодидом додецилпиридиния, удалось оценить значение эффективной диэлектрической постоянной мицеллярной поверхности. Это значение оказалось равным 36.

Гидрофобное ядро мицеллы по своим свойствам близко к жидкому углеводороду, хотя и имеет, вероятно, несколько большую упорядоченность. Данные, полученные с помощью флюoresцентной «репортерной» группы³¹, указывают на то, что ядро мицеллы по природе близко к жидкому углеводороду, хотя микровязкость в мицеллах значительно выше, чем у углеводородов. Вся мицелла, хотя, по-видимому, и носит в некоторой степени характер твердого тела³², находится скорее в жидком состоянии.

С представлением о жидком состоянии мицелл согласуются следующие факты: а) мицеллообразующие ионы могут образовывать смешанные мицеллы с различными добавками¹²; б) в мицеллярных системах имеет место явление солюбилизации. Этот процесс во многом напоминает экстракцию органических веществ из водной фазы, причем роль второй фазы играют мицеллы.

2. Распределение низкомолекулярных веществ между водной и мицеллярной фазами

Одной из специфических особенностей растворов ПАВ является их способность растворять внутри мицелл мало растворимые в воде вещества с образованием термодинамически устойчивых изотропных растворов^{12, 33, 34}. Этим объясняется резкое увеличение растворимости некоторых веществ при достижении ККМ в растворе ПАВ (явление солюбилизации). При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ растворимость возрастает пропорционально концентрации ПАВ, что связано в основном с ростом общего числа мицелл в единице объема. На солюбилизацию влияют те многочисленные факторы, которые, в свою очередь, оказывают влияние на свойства мицелл (температура, присутствие посторонних неэлектролитов, концентрация противоионов) и, кроме того, она осложнена влиянием на мицеллы самого солюбилизируемого вещества³⁵. Тем не менее, данные по солюбилизации можно с известной осторожностью анализировать с помощью простой модели, которая рассматривает мицеллы как отдельную фазу по отношению к остальному раствору (см., например,³⁶). Допустим, что растворяемое вещество A распределяется между мицеллярной и водной фазами в соответствии с простым законом распределения:

$$[A]_m/[A]_v = P_A \quad (1)$$

Здесь и далее индексами «м» и «в» отмечены величины, относящиеся к мицеллярной и водной фазам соответственно. Если принять во внимание выражение для общей, усредненной по объему всей системы, концентрации вещества A:

$$[A]_0 = [A]_m CV + [A]_v (1 - CV), \quad (2)$$

то из (1) следует, что

$$[A]_0/[A]_v = 1 + (P_A - 1) CV, \quad (3)$$

где C — концентрация ПАВ, уменьшенная на ККМ (в моль/л) и V — мольный объем ПАВ, множители CV и $(1 - CV)$ представляют собой объемные доли мицеллярной и водной фаз соответственно. При условии, что распределение (1) выполняется вплоть до концентрации, равной растворимости вещества A в воде, его растворимость в присутствии ПАВ, равная $S_{m,b}$, связана с растворимостью в чистой воде S_b тем же уравнением (3), которое удобно записать в следующем виде:

$$\frac{S_{m,b}}{S_b} = 1 + K_A C, \quad (4)$$

где константа K_A определяется соотношением:

$$K_A = (P_A - 1)V \quad (5)$$

и, следовательно, имеет размерность обычной константы связывания ($\lambda/\text{моль}$). Однако из общих соображений следует, что уравнение (1) должно выполняться только для разбавленных растворов. Поэтому

уравнение (4) применимо лишь для достаточно плохо растворимых веществ, насыщенные растворы которых можно считать еще разбавленными.

a. Определение констант связывания веществ с мицеллами

Константы связывания типа K_A представляют собой удобный параметр, характеризующий эффективность солюбилизации. Примеры использования данных по солюбилизации различных веществ для определения их констант связывания с мицеллами можно найти в работах³⁶⁻⁴⁰. Типичная зависимость растворимости ряда *p*-нитрофениловых эфиров карбоновых кислот от концентрации ПАВ представлена в координатах уравнения (4) на рис. 2, заимствованном из⁴. Более общим методом, применимым для веществ с любой растворимостью, является определение связывания веществ с мицеллами с помощью гелевой фильтрации⁴⁰. Однако этот метод ограничен довольно большими константами распределения ($P \geq 10$).

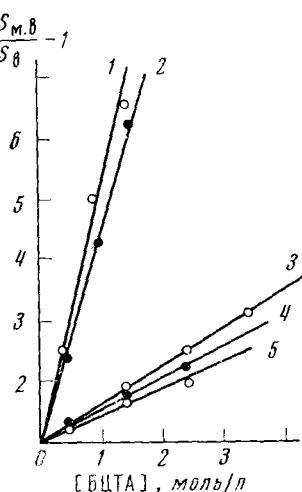
Константу связывания вещества с мицеллами легко найти также и в том случае, когда можно следить за изменением какого-либо свойства его молекулы при переходе из воды в мицеллярную среду. Такими свойствами могут быть видимые и ультрафиолетовые спектры⁴¹, спектры ЯМР⁴² и ЭПР⁴³ или также, например, реакционная способность в процессах сольволиза^{37, 38, 44}. Так как их изменение связано с изменением микросреды вблизи солюбилизируемой молекулы, то данные такого типа можно использовать для решения важного вопроса о характере расположения солюбилизированной молекулы в мицелле.

Рис. 2. Влияние БЦТА на растворимость *p*-нитрофениловых эфиров энантовой (1) гидрокоричной (2), салициловой (3), масляной (4) и триметилуксусной (5) кислот. (см.⁴). На оси отложена концентрация БЦТА, уменьшенная на ККМ

Константу связывания вещества с мицеллами можно следить за изменением какого-либо свойства его молекулы при переходе из воды в мицеллярную среду. Такими свойствами могут быть видимые и ультрафиолетовые спектры⁴¹, спектры ЯМР⁴² и ЭПР⁴³ или также, например, реакционная способность в процессах сольволиза^{37, 38, 44}. Так как их изменение связано с изменением микросреды вблизи солюбилизируемой молекулы, то данные такого типа можно использовать для решения важного вопроса о характере расположения солюбилизированной молекулы в мицелле.

б. Место расположения и ориентация солюбилизированных молекул в мицелле

Растворенное вещество может располагаться в мицелле различным образом: полностью перейти внутрь гидрофобного ядра мицеллы или проникнуть на ту или иную глубину в поверхностный слой, адсорбировавшись на границе раздела фаз.



ваться на поверхности мицеллы или, что наиболее вероятно для молекул, содержащих полярные заместители, ориентироваться таким образом, что полярная часть молекулы будет расположена в поверхностном слое, а неполярная — направлена внутрь мицеллы. Для решения вопроса о том, куда попала солюбилизированная молекула — в гидрофобное ядро или в гидратированный поверхностный слой, принято сопоставлять спектры (УФ, ЭПР, ЯМР), наблюдаемые в присутствии детергента, со спектрами в воде и органическом растворителе (углеводороде; спирте). Однако интерпретация таких результатов осложнена, как правило, тем, что причиной наблюдавшихся эффектов могут быть различные факторы.

Поучительным примером является исследование полярности сорбционного центра фермента *α*-химотрипсина, на котором происходит связывание красителя профлавина. «Красное смещение» видимого спектра поглощения профлавина при взаимодействии его с ферментом было интерпретировано как результат низкой полярности сорбционного участка белковой глобулы на том основании, что такое же смещение происходит в смесях диоксан — вода⁴⁵. Однако, как было показано позднее⁴⁶, смещение $\lambda_{\text{макс.}}$ профлавина определяет не диэлектрическая проницаемость среды, а показатель преломления. Так, в диоксане ($\epsilon=2,4$; $n_D=1,42$) и в формамиде ($\epsilon=109,5$; $n_D=1,44$) происходит одинаковое по отношению к воде ($\epsilon=81$; $n_D=1,33$) смещение $\lambda_{\text{макс.}}$. Подробный анализ спектральных изменений профлавина в различных системах позволил авторам⁴⁶ сделать вывод о наличии ориентационного взаимодействия в комплексе профлавина с химотрипсином при возбуждении молекулы красителя и, следовательно, о высокой полярности сорбционного участка фермента, связывающего данный краситель.

Поэтому особое значение приобретают исследования, где расположение солюбилизованных молекул в мицелле изучалось параллельно несколькими методами^{47, 48} и были получены согласующиеся результаты. В общих чертах, характер расположения солюбилизованных молекул различной структуры можно представить следующим образом. Алифатические молекулы или боковые алифатические цепи молекул погружены в гидрофобное ядро мицеллы^{12, 49}; ароматические молекулы или части молекул, вероятно (но не всегда⁵⁰), располагаются в поверхностном слое катионной⁴⁹, но в гидрофобном ядре анионной и неионной^{50, 51} мицелл. Молекулы с полярными заместителями (спирты, фенолы, кислоты, амины и т. д.) ориентируются в поверхностном слое мицеллы так, что их полярные группы расположены на поверхности, а неполярные части погружены в ядро мицеллы^{12, 47}; ионы адсорбируются на поверхности мицелл^{12, 22}.

Эффективность химического взаимодействия между солюбилизованными молекулами, очевидно, должна сильно зависеть от их взаимной ориентации. Поэтому необходимо рассмотреть вопрос о характере расположения солюбилизованных молекул в мицелле несколько подробнее.

Наибольшее распространение из методов, позволяющих исследовать микроокружение солюбилизованных молекул, получил спектральный метод ЯМР*. Это связано с тем, что химические сдвиги протонов и в особенности атомов ¹⁹F довольно чувствительны к среде. В качестве количественной меры, характеризующей степень близости окружения молекулы к среде жидкого углеводорода, Мюллер и Биркхан⁵² предложили использовать функцию Z , равную

$$Z = (\delta_m - \delta_w) / (\delta_{\text{угл.}} - \delta_w) \quad (6)$$

* Данные по спектрам ЯМР были использованы также для оценки времени жизни солюбилизованных молекул в мицеллах. По уширению полосы в спектре ЯМР бензола, солюбилизованного мицеллами ДСН, время жизни молекулы бензола в мицеллах этого ПАВ было определено⁴² в $\sim 10^{-4}$ сек.

где δ_m , δ_b и $\delta_{\text{урл}}$ — химические сдвиги атомов H или F исследуемой молекулы, солюбилизированной мицеллами или находящейся в водном или, соответственно, углеводородном растворах. Очевидно, величину Z можно вычислить также из данных УФ-, видимой или ЭПР-спектроскопии. Данные для бензола и некоторых производных, найденные в присутствии ряда ПАВ, приведены в таблице. Величину Z можно, по-види-

Значения Z для ароматических молекул солюбилизированных мицеллами различных ПАВ⁵¹

ПАВ	Z	Вещество
Лауриловый эфир полиоксистилена	0,06—0,16	Бензол
Бромистый цетилtrimетиламмоний	0,18	Бензол
Додецилсульфат натрия	0,20—0,22	Радикалы I и II
Додеcanoат натрия	0,52	Бензотрифтормид
Деканоат натрия	0,29—0,33	Бензол
Деканоат натрия + 1M NaCl	0,55	Бензол

мому, достаточно надежно интерпретировать лишь в сравнительных экспериментах при исследовании характера изменения Z в результате варьирования какого-либо параметра данной системы, тогда как абсолютное значение Z, во-первых, может содержать систематическую ошибку²⁸, а, во-вторых, может оказаться нелинейной функцией состава среды.

Важную информацию о характере солюбилизации можно получить, сопоставляя просто положение химического сдвига солюбилизированной молекулы с положением ее химического сдвига в водном и углеводородном растворах. В результате таких исследований⁴⁹ представляется вероятным, что ароматические молекулы располагаются в поверхностном слое катионных мицелл бромистого цетилtrimетиламмония, в то время как алифатические молекулы или боковые алифатические цепи ароматических молекул входят в углеводородное ядро. Исследования констант экранирования ядер атомов F пара-замещенных фторбензолов (заместители: COH, COCH₃, OCH₃, C(OCH₃)₃, CH(OCH₂H₅)₂) показали, что молекулы этих соединений располагаются в мицеллах додецилсульфата натрия таким образом, что сохраняют при этом водородные связи с водой⁵³. На этом основании можно было бы заключить, что эти молекулы расположены в поверхностном слое мицеллы, однако, если учесть, что вода частично может включаться и во внутренние области мицеллы (см. выше), то нельзя исключить, что они все-таки в какой-то мере погружены в гидрофобное ядро.

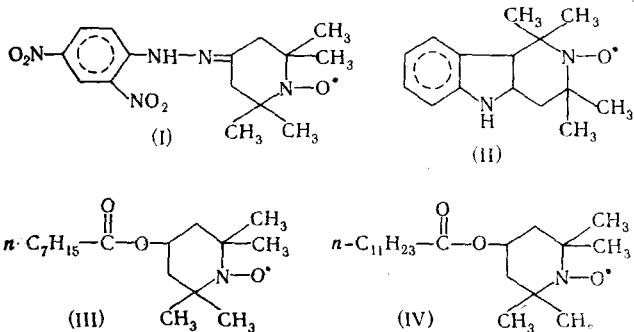
Спектры ЯМР фтора, включенного в молекулу ПАВ (12,12,12-трифтордодецилсульфат натрия) позволили изучить вопрос о проницаемости мицелл по отношению к молекулам веществ, не обладающих ярко выраженным гидрофобными свойствами⁵⁴. Молекулы глицерина, глицина и мочевины практически не проникают в углеводородное ядро мицеллы; метанол и ацетамид входят туда лишь в небольшой степени; этанол, ацетон и диоксан свободно включаются во внутренние области мицелл.

Метод, основанный на исследовании УФ- и видимых спектров солюбилизированных молекул, ограничен лишь ароматическими веществами. Рейгельман и сотр. в своей пионерской работе⁵⁰ впервые поставили проблему определения места расположения солюбилизированной молекулы в мицелле. Согласно их представлениям, следует различать четыре способа солюбилизации: проникновение в углеводородное ядро, глубокое погружение в поверхностный слой, неглубокое погружение в поверхность

ный слой и адсорбция на поверхности мицеллы. Ими был исследован характер солюбилизации в мицеллах трех типов ПАВ: анионного — лаурат калия, катионного — хлорид додециламмония и неионного — Brij35 (оксиэтилированный лауриловый спирт). Анализируя тонкую структуру и положения максимумов в спектрах ряда ароматических соединений они заключили, что солюбилизованные молекулы расположены в мицеллах всех трех типов одинаковым образом: этилбензол проникает в углеводородное ядро; нафталин, антрацен и *транс*-азобензол глубоко погружены в поверхностный слой; *o*-нитроанилин неглубоко проникает в поверхностный слой и диметилфталат адсорбируется на поверхности мицелл.

Более количественный результат получил Рехфельд⁴¹, который изучал солюбилизацию бензола в присутствии додецилсульфата натрия. Спектр солюбилизированного бензола, концентрация которого в мицелле составляет 0,47 м. д., оказался примерно эквивалентным спектру раствора бензола в углеводородах и 1-додеканоле или метаноле при концентрации равной 0,5 м. д. Некоторые различия в спектрах обусловлены, по мнению автора, тем, что молекулы бензола находятся в мицелле в различных неэквивалентных положениях, между которыми существует быстро устанавливающееся динамическое равновесие.

При исследованиях с помощью ЭПР необходимо ввести в солюбилизируемую молекулу «paramагнитную метку». Широкое распространение в качестве таких метод получили иминоксильные радикалы⁵⁵. Спектры ЭПР «метки» позволяют получить по крайней мере следующую информацию: концентрацию радикалов, полярность растворителя, окружающего радикал, вращательную подвижность радикала и степень агрегации радикалов*.



Солюбилизация радикалов (I—IV) мицеллами додецилсульфата натрия исследована Ваггонером и др.⁵⁷. Так как в радикалах (I) и (II) можно следить за обоими концами молекул (по спектрам ЭПР за одним и по УФ-спектрам за другим концом), авторы попытались различить с их помощью следующие три ситуации: адсорбцию на поверхности мицеллы, радиальную ориентацию в мицелле и погружение в ее углеводородное ядро. Полученные результаты не согласуются ни с одной из этих статических моделей солюбилизации. Поэтому авторы заключили, что наблюдаемые параметры являются усредненными в результате быстрого обмена радикалов между различными положениями, а в среднем радикалы находятся в довольно полярном окружении. Данные по радикалам

* Критическое рассмотрение осложняющих факторов при интерпретации спектров ЭПР солюбилизованных радикалов дано в работе⁵⁶.

(III) и (IV) также указывают на то, что солюбилизированные молекулы находятся в относительно быстром вращательном движении.

Сведения о характере связывания солюбилизированных молекул мицеллами были получены также при изучении влияния солей на солюбилизацию. Добавки солей уменьшают степень солюбилизации октилового спирта и бензальдегида цетилпиридинием⁵⁸, и диметилфталата лауратом калия и Тритоном X⁵⁹ (оксиэтилированным октилфенолом). Это указывает на то, что солюбилизированные молекулы этих веществ взаимодействуют с полярными группами молекул ПАВ. Напротив, солюбилизируемость октана и бензола цетилпиридинием возрастает в присутствии солей⁵⁸, что объясняют изменением строения мицелл под действием солей, хотя, вероятно, это явление можно объяснить обычным эффектом выталкивания.

Как видно из приведенного краткого обзора, вопрос о взаимоотношении между строением молекул органических соединений и их расположением и ориентацией в мицелле при солюбилизации пока еще нельзя считать достаточно изученным. Не исключено, что в дальнейшем выяснению тонких эффектов строения мицелл и ориентации солюбилизованных молекул может способствовать изучение кинетики органических реакций, протекающих в мицеллах.

в. Природа взаимодействий при солюбилизации и свободная энергия переноса из воды в мицеллу

Связывание с мицеллами обусловлено гидрофобными и ионными взаимодействиями с неполярными и заряженными группами солюбилизируемых молекул^{12, 33, 34, 60}. В случае ароматических молекул также играет роль взаимодействие заряженных групп поверхности мицеллы с π-электронной системой ароматического кольца⁴⁹. Приведем некоторые, весьма приближенные, оценки ожидаемых для различного типа молекул констант распределения P . При этом будем исходить из обычного соотношения (7) для константы равновесия:

$$P = e^{-\frac{\Delta \mu_0}{RT}} \quad (7)$$

где $\Delta \mu_0$ — изменение стандартного химического потенциала распределяемого вещества при переносе его из воды в мицеллу.

Если связывание молекулы с мицеллой осуществляется главным образом за счет гидрофобных взаимодействий, величину $\Delta \mu_0$ можно вычислить теоретически^{61, 62} или оценить из данных по свободной энергии переноса молекулы исследуемого соединения из воды в неводный растворитель, например, октанол^{60, 63}. Справедливость такой оценки подтверждают в частности данные работы³⁶, в которой показано, что константы распределения ряда красителей между мицеллами неионного ПАВ (Тритон X-100) и водой близки к константам распределения этих красителей между октанолом и водой. Нами найдено, что инкремент свободной энергии переноса алифатической или фенилалкильной группы из воды в мицеллу катионного ПАВ (БЦТА) практически равен инкременту переноса этой же группы из воды в среду *n*-октанола⁴. Эти величины соответственно равны 0,6—0,7 ккал/моль для метиленовой группы и 2,9 ккал/моль для бензола. Последнее значение приводит к величине P для бензола равной ~100; из экспериментальных данных можно рассчитать значения $P=75$ для ДСН⁴¹ и $P=280$ для БЦТА⁶⁴.

Вклад электростатического взаимодействия иона или ионной группы в молекуле с зарядом мицеллы ионогенного ПАВ можно оценить, исходя из выражения для свободной электростатической энергии, равной $Ze\psi$,

где Z — заряд иона, e — заряд электрона и Ψ — поверхностный потенциал мицеллы¹². Если величину Ψ выразить, как это обычно принято в мв, то вклад электростатического взаимодействия в константу распределения можно представить в виде $e^{-\frac{Z\Psi}{25.2}}$ (при 20°)⁶⁵.

При обычных значениях ζ -потенциала 50—100 мв (см. выше) этот множитель равен 10—50. В действительности, однако, фактический потенциал в месте расположения солюбилизированной молекулы, как правило, больше ζ -потенциала²³.

Энергия взаимодействия с дипольными молекулами, даже обладающими большими дипольными моментами (например, цвиттерионами аминокислот), по-видимому, незначительна и для систем подобного типа (взаимодействие аминокислот с макроионами) соизмерима с величиной RT ⁶⁶.

III. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ПРИСУТСТВИИ МИЦЕЛЛ ПАВ

При рассмотрении кинетики мицеллярных реакций чаще всего мицеллу M рассматривают² как дополнительную частицу, которая связываясь с реагентом A , может изменять его реакционную способность как в мономолекулярной реакции, так и при

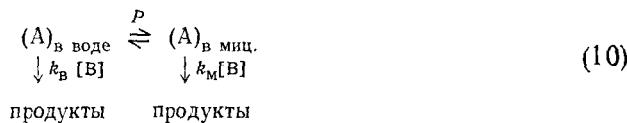


взаимодействии его с другим, растворенным в воде веществом B (схема 8). В схеме (8) константа ассоциации имеет обычный смысл: $K = [AM]/[M][A]$, а k_B и k_M — константы скорости превращения A в воде и в мицелле. Эффективная константа скорости реакции, измеряемая на опыте (в виде отношения скорости процесса к общей концентрации реагента, $k_{\text{эксп.}} = v/[A]_0$), зависит в данном случае от концентрации ПАВ следующим образом:

$$k_{\text{эксп.}} = \frac{k_B + k_M[M]}{1 + K[M]} \quad (9)$$

при условии, что $[M] \gg [AM]$. Концентрация мицелл определяется соотношением $[M] = C/N$, где N — число агрегаций.

Однако, в соответствии с положениями, рассмотренными в предыдущем разделе, связывание молекул реагента мицеллами представляет собой по своему физическому смыслу скорее распределение вещества между мицеллярной и водной фазами, чем ассоциацию в стехиометрическом отношении 1:1. Иными словами, кинетическую схему реакции следует записать в другом виде:



где константа распределения P дается уравнением (1). В условиях, когда концентрация ПАВ намного превышает концентрацию реагента, оба эти подхода приводят к формально неразличимым кинетическим уравнениям. Выражение для эффективной константы скорости в рамках схемы (10) было, по-видимому, впервые дано Грюнвальдом⁶⁷:

$$k_{\text{эксп.}} = \frac{k_B + k_M P \Phi_M}{1 + P \Phi_M} \quad (11)$$

где объемная доля мицеллярной фазы $\varphi_m \ll 1$. Связь между равновесными константами уравнений (9) и (11) легко установить, если учесть, что $\varphi_m = [M]NV$. Тогда

$$K = P \cdot N \cdot V \quad (12)$$

В случае реакций первого порядка уравнения (9) и (11) вполне корректны, однако их применение к реакциям более высокого порядка вызывает принципиальные возражения. Действительно, в случае бимолекулярной реакции константа k_m в уравнениях (9) и (11) имеет смысл константы скорости взаимодействия одного из реагентов, связанного с мицеллой, с другим реагентом, не связанным, равномерно распределенным по обеим фазам. Однако последнее условие в общем случае вряд ли выполняется, так как второй реагент также может взаимодействовать с мицеллой и тогда концентрации его в водной и мицеллярной фазах не будут равны. Более того, в этом случае доли второго реагента в водной и мицеллярной фазах должны зависеть от концентрации мицелл и, следовательно, уравнения (9) и (11) в принципе неправильно передают зависимость $k_{\text{эксп.}}$ от концентрации ПАВ. Это видно из того, что в соответствии с уравнением (9) значение $k_{\text{эксп.}}$ должно было бы монотонно возрастать с увеличением объемной доли мицеллярной фазы. На самом же деле зависимость $k_{\text{эксп.}}$ от C , наблюдаемая на опыте для бимолекулярной реакции, проходит, как правило, через максимум¹. Наличие оптимальной концентрации ПАВ легко объяснить (см. ниже), если учесть распределение второго компонента реакции.

Картина является более простой в частном случае, когда второй реагент взят в очень большой концентрации (по сравнению с ПАВ) или является компонентом буферного раствора. Тогда его концентрации в мицеллярной и водной фазах остаются практически постоянными независимо от концентрации ПАВ, но не равными друг другу. Вследствие этого уравнения (9) и (11) с формальной точки зрения правильно описывают зависимость $k_{\text{эксп.}}$ от концентрации ПАВ, однако сопоставляя найденные с их помощью константы k_m с константами k_b следует иметь в виду, что величины k_m являются эффективными, поскольку в них входит отношение концентраций второго компонента в воде и в мицелле.

Качественно влияние мицелл на кинетику бимолекулярных реакций с учетом связывания обоих реагентов рассмотрено Хейтманом⁶⁸; количественная трактовка этой концепции и ее экспериментальная проверка были проведены в наших исследованиях^{4, 69} и ее подробное изложение дано ниже.

1. Кинетическая концепция мицеллярных эффектов в бимолекулярной реакции

Рассматривая, в соответствии со сказанным выше, раствор ПАВ выше ККМ как двухфазную систему, наблюдаемую скорость реакции v , усредненную по объему всей системы, можно выразить через скорости реакции в мицеллярной (v_m) и водной (v_b) фазах в виде:

$$v = v_m CV + v_b (1 - CV) = k_{\text{эксп.}} [A]_0 [B]_0. \quad (13)$$

Полагая, что в каждой из фаз выполняется закон действующих масс, получаем:

$$\left. \begin{aligned} v_m &= k_m [A]_m [B]_m \\ v_b &= k_b [A]_b [B]_b \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Связь между общими концентрациями реагентов, $[A]_0$ и $[B]_0$, и их истинными концентрациями в соответствующих фазах устанавливается:

с помощью уравнений (1) и (2) для каждого реагента. При этом делается допущение, что равновесное распределение реагентов между фазами не смещается из-за протекания химической реакции. Это оправдывается тем, что обмен молекул между фазами происходит очень быстро (см. выше). Из уравнений (1), (2), (13), (14) следует, что:

$$k_{\text{эксп.}} = \frac{k_m P_A P_B C V + k_b (1 - CV)}{(1 + K_A C)(1 + K_B C)} \quad (15)$$

где константы K_A и K_B определяются соотношением (5).

В общем случае молекулы одного и того же сорта могут быть по разному расположены и ориентированы в мицелле (см. выше). Поэтому наблюдаемый эффективный кинетический параметр k_m является фактически «усредненным» по объему мицеллы. Как предельный случай рассмотрим ситуацию, когда наблюдаемая скорость реакции складывается не только из скоростей в мицеллярной и водной фазах, но также из скорости реакции, протекающей между солюбилизированным и несолюбилизированным реагентами:

$$v = k_m [A]_M [B]_M C V + k'_m [A]_M [B]_B C V + k''_m [A]_B [B]_M C V + k_b [A]_B [B]_B (1 - CV)$$

Отсюда получаем:

$$k_{\text{эксп.}} = \frac{(k_m P_A P_B + k'_m P_A + k''_m P_B) C V + k_b (1 - CV)}{(1 + K_A C)(1 + K_B C)}$$

Это уравнение по форме сходно с (15), а при P_A и $P_B \gg 1$ (сильное связывание реагентов) и $k_m \approx k'_m \approx k''_m$ выражает приблизительно ту же зависимость $k_{\text{эксп.}}$ от P_A , P_B и C , что и уравнение (15).

В случае разбавленных растворов ПАВ, где объемная доля мицеллярной фазы мала, уравнение (15) можно упростить:

$$k_{\text{эксп.}} = \frac{k_m P_A P_B C V + k_b}{(1 + K_A C)(1 + K_B C)} \quad (16)$$

Это уравнение*, впервые приведенное в⁶⁹, позволяет проанализировать характер мицеллярных эффектов в зависимости от соотношения «элементарных» констант скорости в той или другой фазе и в зависимости от констант связывания реагентов. Рассмотрим некоторые важные частные случаи.

1. Оба реагента связываются слабо или отталкиваются от мицеллы, то есть, P_A и $P_B \leq 1$. Тогда K_A и K_B изменяются в пределах от 0 до $-V$ и при $C < 0,1$ моль/л (что соответствует области разбавленных растворов ПАВ) справедливо:

$$k_{\text{эксп.}} \approx k_m P_A P_B C V + k_b \quad (17)$$

В этом случае заметное увеличение $k_{\text{эксп.}}$ по сравнению с k_b возможно лишь при $k_m \gg k_b$, поскольку $CV \ll 1$. Однако в редких случаях k_m превышает k_b в 100 раз, а как правило $k_m \approx k_b$ (см. ниже). Поэтому даже в наиболее благоприятном случае (когда $P_A \approx P_B \approx 1$ и при больших концентрациях ПАВ $\sim 0,1 M$) величина $k_{\text{эксп.}}$ может превышать k_b лишь в ~ 4 раза, так как V для обычных ПАВ имеет порядок 0,3 л/моль^{4, 6, 70}. Как видно, рассматриваемый случай не представляет в общем особого интереса.

* В условиях, когда концентрации реагентов намного меньше, чем концентрация ПАВ, представление о распределении реагентов между мицеллярной и водной фазами или менее строгое предположение об ассоциации реагентов с мицеллами приводят к одинаковым результатам. В этом мы уже убедились на примере реакции первого порядка. Для реакции второго порядка выкладки являются аналогичными.

2. Один из реагентов сильно связывается с мицеллой, а другой слабо или отталкивается от нее. Это означает, что $P_A \gg 1$, а $P_B \leq 1$. В этом случае уравнение (16) можно упростить:

$$k_{\text{эксп.}} = \frac{k_m P_A P_B C V + k_b}{1 + P_A C V} \quad (18)$$

поскольку согласно (5) имеем $K_A \approx P_A V$. Если реагент B очень сильно отталкивается от мицеллы, $P_B \approx 0$, или константа скорости реакции в мицелле мала, $k_m \approx 0$, то мицеллы ингибируют реакцию, поскольку в этом случае величина $k_{\text{эксп.}}$ должна падать с ростом C :

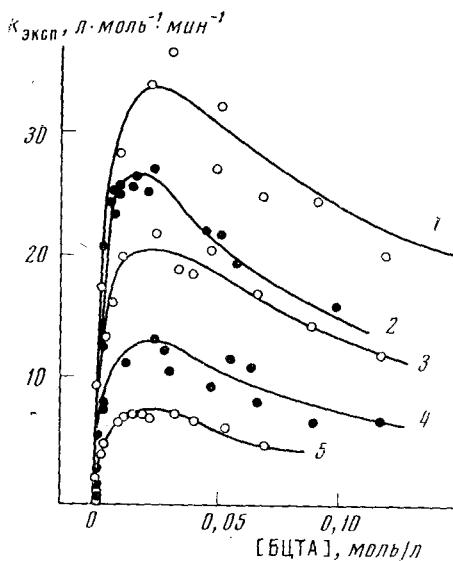


Рис. 3. Зависимость экспериментальной константы скорости реакции между 2,4-динитрофторбензолом и метиловым эфиром *N*-бензоил-*L*-гистидина от концентрации БЦТА при различных температурах ($^{\circ}\text{C}$): 1 — 55, 2 — 48, 3 — 40, 4 — 32, 5 — 25 (см.^{71})

рения реакции в присутствии мицелл для любого специфического их влияния на скорость реакции. Причина ускорения заключается в концентрировании реагентов в мицеллярной фазе. При условии, что $P_A \gg 1$ и $P_B \gg 1$, уравнение (16) можно представить в виде:

$$k_{\text{эксп.}} = \frac{\bar{k}_m K_A K_B C + k_b}{(1 + K_A C)(1 + K_B C)} \quad (21)$$

где

$$\bar{k}_m = k_m / V. \quad (22)$$

Если реакция в мицелле практически не идет, $k_m \approx 0$, то мицеллы оказывают ингибирующее влияние, поскольку $k_{\text{эксп.}}$ монотонно падает с ростом C :

$$k_{\text{эксп.}} \approx \frac{k_b}{(1 + K_A C)(1 + K_B C)} \quad (23)$$

Во всех остальных случаях, когда в присутствии мицелл происходит ускорение реакции, зависимость $k_{\text{эксп.}}$ от C имеет вид кривой с максимумом. Типичная зависимость такого рода представлена на рис. 3. Физический смысл наличия оптимума заключается в следующем. С ростом

Если же $P_B \sim 1$, то в отсутствие специфического влияния мицелл на реакцию, то есть при $k_m \sim k_b$, из (18) следует, что $k_{\text{эксп.}} \approx k_b$ и поэтому скорость реакции практически не зависит от присутствия ПАВ. Однако в случае, когда $k_m > k_b$, или, наоборот, $k_m < k_b$, величина $k_{\text{эксп.}}$ с увеличением C растет или соответственно падает по уравнению:

$$k_{\text{эксп.}} \approx \frac{k_m P_A C V + k_b}{1 + P_A C V} \quad (20)$$

и достигает в обоих случаях предельного значения, равного k_m .

3. Особый интерес вызывает случай, когда оба реагента сильно связываются с мицеллами. Именно здесь возможны значительные ускорения реакции в присутствии мицелл ПАВ даже при отсутствии какого-

либо специфического их влияния на скорость реакции. Причина ускорения заключается в концентрировании реагентов в мицеллярной фазе. При условии, что $P_A \gg 1$ и $P_B \gg 1$, уравнение (16) можно представить в виде:

объема мицеллярной фазы, с одной стороны, увеличивается количество перешедшего в нее из воды вещества, а с другой стороны,— концентрация этого вещества в мицеллярной фазе падает. Первый процесс приводит к ускорению реакции из-за увеличения доли более быстрой мицеллярной реакции и преобладает при малых концентрациях ПАВ, пока количество вещества, перешедшего в мицеллы, мало. Второй процесс, разбавление реагентов в мицеллярной фазе, замедляет реакцию и преобладает при больших концентрациях ПАВ, когда реагенты в основном находятся в мицеллярной фазе. Проанализируем этот вопрос более подробно для наиболее важного частного случая, когда скоростью реакции в водной фазе можно пренебречь. Тогда, полагая $\bar{k}_m K_A K_B C \gg k_b$, уравнение (21) можно упростить и для оптимальной концентрации ПАВ, соответствующей максимальному значению $k_{\text{эксп.}}$, найти⁴ следующее выражение:

$$C_{\text{опт.}} = (K_A K_B)^{-1/2} \quad (24)$$

В этом случае максимальное ускорение реакции равно:

$$(k_{\text{эксп.}}/k_b)_{\text{макс.}} = \frac{k_m}{k_b} \frac{K_A K_B}{V(V\bar{K}_A + V\bar{K}_B)^2} \quad (25)$$

Отношение k_m/k_b характеризует изменение реакционной способности при переносе реагентов из воды в мицеллу и, следовательно, отражает специфическое влияние мицелл на переходное состояние реакции. Последующий множитель в правой части уравнения (25) отражает «тривиальный» эффект ускорения реакции за счет концентрирования реагентов в мицелле.

2. Сдвиг pK_a ионогенного реагента в присутствии мицелл ПАВ

Дополнительным источником ускорения или замедления реакции может служить смещение pK_a ионогенного реагента в присутствии мицелл. В общем виде кинетика бимолекулярной реакции, в которой принимает участие ионогенный реагент, была рассмотрена в⁴. Принимая во внимание диссоциацию реагента:



и полагая, что реакционной формой является, например, анион:



эффективную константу скорости реакции можно записать в виде:

$$k_b = k_b^0 / (1 + [\text{H}^+]_b / K_a) \quad (28)$$

В присутствии ПАВ имеет место формально та же зависимость:

$$k_{\text{эксп.}} = k_{\text{эксп.}}^0 / (1 + [\text{H}^+]_b / K_{a,\text{эксп.}}), \quad (29)$$

где

$$k_{\text{эксп.}}^0 = \frac{\bar{k}_m' K_A' K_B C + k_b^0}{(1 + K_A' C)(1 + K_B C)} \quad (30)$$

и

$$K_{a,\text{эксп.}} = K_a \frac{1 + K_A' C}{1 + K_A C} \quad (31)$$

Здесь K_A , K_A' — константы связывания недиссоциированной и ионной форм реагента А, K_B — константа связывания реагента В. Анализируя

уравнение (29) можно найти⁴ выражение для максимального ускорения реакции:

$$(k_{\text{эксп.}}/k_b)_{\text{макс.}} = \frac{k_m}{k_b} \frac{K_A K_B}{V(\sqrt{K_A} + \sqrt{K_B})^2} \frac{K'_A}{K_A} \quad (32)$$

Как и в случае более простого уравнения (25), второй множитель в правой части уравнения (32) отражает концентрирование реагентов (вещества В и неионной формы А) в мицеллярной фазе. Последний множитель в правой части уравнения (32) отражает эффект сдвига pK_a ионогенного реагента в присутствии мицелл. Это видно из уравнения (31), откуда следует, что $K_{a,\text{эксп.}}/K_a$ при достаточно больших значениях C стремится к K'_A/K_A . В случае катионной мицеллы, которая, очевидно, должна обладать большей связывающей способностью по отношению к аниону A^- , чем к неионной форме А, имеем $K'_A > K_A$ и, следовательно, сдвиг pK_a служит дополнительным источником ускорения реакции под действием мицелл (более подробно см. в⁴).

3. Определение констант связывания реагентов с мицеллами из кинетических данных. Экспериментальное определение константы скорости реакции второго порядка в мицеллярной фазе

Анализ зависимости скорости реакции первого порядка от C является простым. Для этого преобразуем уравнение (11) к следующему виду:

$$k_{\text{эксп.}} = \frac{k_m P_A CV + k_b}{1 + P_A CV} \quad (33)$$

полагая $\varphi_m = CV$. Тогда значение k_m можно найти как предельное значение зависимости $k_{\text{эксп.}}$ от C , а характеристику связывания реагента, величину PV , как обратное значение абсциссы половины предельного значения ($k_{\text{эксп.}} - k_b$). Для определения значений k_m и PV используют обычно² графические методы, основанные на линеаризации уравнения (33).

Константы связывания реагентов с мицеллами и истинная константа скорости реакции в мицеллярной фазе могут быть найдены и в случае бимолекулярной реакции. Рассмотрим это для одного из наиболее важных частных случаев мицеллярного катализа*, когда $\bar{k}_m K_A K_B C \gg k_b$.

Для этой цели преобразуем (21) к следующему виду:

$$C/k_{\text{эксп.}} = \alpha + \beta C + \gamma C^2, \quad (34)$$

где

$$\begin{aligned} \alpha &= 1/\bar{k}_m K_A K_B \\ \beta &= \alpha(K_A + K_B) \\ \gamma &= \alpha K_A K_B \end{aligned} \quad (35)$$

Для определения значений α , β и γ из экспериментальных данных удобно воспользоваться графическим методом. При этом значение α — это отрезок, который отсекает на оси ординат согласно уравнению (34) кривая зависимости $C/k_{\text{эксп.}}$ от C . Определив α , результаты эксперимента удобно представить в координатах линейного уравнения:

$$\frac{C/k_{\text{эксп.}} - \alpha}{C} = \beta + \gamma C \quad (36)$$

* Анализ уравнения (21) в общем виде дан в работе⁷¹. Общее уравнение (16) анализируется так же, как (21).

которое следует из (34). Очевидно, значения β и γ — это отрезок отсекаемый на оси ординат и наклон соответствующей прямой. В итоге, зная α , β и γ , с помощью уравнений (35) можно вычислить искомые величины K_A , K_B и k_m .

В работе⁷¹ изучено влияние катионных мицелл бромистого цетилтри-метиламмония на реакцию аминолиза 2,4-динитрофторбензола N-бензоил-L-гистидином. Оказалось, что константы связывания реагентов с мицеллами, K_A и K_B , найденные описанным выше методом из кинетических данных, согласуются с величинами, измеренными в независимом опыте при изучении солюбилизации реагентов мицеллами. Такое совпадение доказывает справедливость рассмотренной выше кинетической концепции мицеллярных эффектов в бимолекулярных реакциях.

Для того, чтобы вычислить истинную константу скорости k_m бимолекулярной (но не мономолекулярной) реакции в мицеллярной фазе из эффективной величины k_m , измеряемой на опыте, необходимо знать мольный объем ПАВ, то есть, значение V . Этот независимый параметр необходимо знать также и при вычислении констант распределения P из экспериментальных констант связывания K . Это обстоятельство создает определенные затруднения, поскольку мольный объем V , входящий в уравнения (5) или (22), является на самом деле эффективным и он отражает объем той части молекулы ПАВ, которая формирует некоторую область мицеллы, где фактически солюбилизированы реагенты и происходит химическая реакция. Трудности, однако, возникают уже при оценке полного мольного объема ПАВ. Обычно^{4, 6, 40} при оценке исходят из плотности мицелл, вычисляемой из парциального удельного объема ПАВ выше ККМ. Эта величина меняется для различных ПАВ в пределах от 0,9 до 1,1 г/мл⁷⁰. На этом основании можно было бы считать вполне приемлемой оценку полного мольного объема ПАВ в мицеллах, которая исходила бы из величины плотности $\sim 1,0$ г/мл. Однако эта плотность относится к «сухому» ПАВ и не учитывает гидратации мицелл, которая весьма значительна (см. выше). Все же использование такого значения плотности мицелл, по-видимому, не приводит к существенным ошибкам. В качестве примера проведем оценку размеров мицелл хорошо изученного додецилсульфата натрия^{22, 25}. Вероятные размеры сферических мицелл этого ПАВ: радиус углеводородного ядра 16,6 Å, толщина слоя Штерна 4,6 Å, число агрегации $N=62$. Отсюда следует объем всей мицеллы $4,0 \cdot 10^4$ Å³ или мольный объем ПАВ в мицеллах 0,4 л/моль. Используя молекулярный вес 288 и плотность «сухого» ПАВ в мицеллах 1,1 г/мл⁷⁰, можно найти мольный объем «сухого» ПАВ в мицеллах 0,26 л/моль. Учитывая, что мицеллы додецилсульфата натрия содержат 33 об.% воды²⁷, находим мольный объем гидратированного ПАВ в мицеллах равным 0,39 л/моль. Эта величина практически совпадает с оценкой, полученной выше из размеров мицелл. Более сложной является оценка эффективного мольного объема. Все изученные к настоящему времени реакции в присутствии мицелл происходят с участием полярных молекул, которые при солюбилизации вероятно локализованы в поверхностных слоях мицелл. Полагают, что в большинстве случаев реакция протекает в некоторой поверхностной области мицеллы, которая охватывает слой Штерна и еще 3—4 метиленовые группы углеводородной цепи молекулы ПАВ¹. В случае додецилсульфата натрия это означает, что толщину слоя Штерна 4,6 Å следует увеличить еще на ~ 4 Å. Объем такого слоя равен $3,16 \cdot 10^3$ Å³, что дает мольный объем, равный 0,32 л/моль. Это лишь немногим меньше полного мольного объема ПАВ, оцененного выше. Можно надеяться, что и в остальных случаях эта разница также невелика.

4. Мицеллярный катализ в реакциях n -го порядка

Вклад концентрирования реагентов в ускорение реакции должен возрастать с увеличением кинетического порядка реакции. Покажем это на примере реакции n -го порядка:



Когда концентрирование реагента в мицеллярной фазе выражено сильно ($P_A \gg 1$), а концентрация ПАВ не слишком велика ($CV \ll 1$), для эффективной константы скорости реакции, равной $k_{\text{эксп.}} = v/[A]_0^n$, следует⁸ выражение:

$$k_{\text{эксп.}} = \frac{k_m P_A^n CV + k_b}{(1 + P_A CV)^n} \quad (38)$$

При $n=1$ зависимость $k_{\text{эксп.}}$ от концентрации ПАВ стремится к предельному значению, равному k_m . При других значениях n эта функция имеет максимум. В случае достаточно больших ускорений, когда можно преобречь скоростью реакции в водной фазе, $k_m P_A^n CV \gg k_b$, оптимальная концентрация ПАВ равна *:

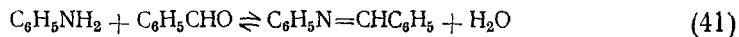
$$C_{\text{опт.}} = 1/P_A V (n - 1) \quad (39)$$

При этой концентрации ПАВ максимальное ускорение реакции достигает значения, равного (см.⁸):

$$(k_{\text{эксп.}}/k_b)_{\text{макс.}} = \frac{k_m}{k_b} \cdot \frac{(n-1)^{n-1}}{n^n} P_A^{n-1} \quad (40)$$

Как видно из равенства (40), ускорение реакции определяется двумя факторами: изменением реакционной способности вещества A при переходе его из воды в мицеллярную фазу, и концентрированием вещества A в мицелле. Первый фактор, k_m/k_b , зависит от механизма реакции и ориентации реагентов в мицелле, второй определяется только константой распределения вещества между мицеллой и водой, а также порядком реакции. Обычно значения для констант P лежат в пределах от 10^2 до 10^3 . Тогда максимальное ускорение, возникающее только за счет концентрирования, то есть при $k_m/k_b=1$, составляет, как это следует из уравнения (40) $10-10^2$ для бимолекулярной и 10^3-10^5 для тримолекулярной реакции.

Поскольку в уравнении (40) множитель $(n-1)^{n-1}/n^n$ зависит от n слабо, то включение в реакцию каждой новой частицы (то есть увеличение порядка реакции на единицу), приводит к увеличению эффективности мицеллярного катализа приблизительно в P раз. Для подтверждения этой концепции было изучено влияние мицелл додецилсульфата натрия на кинетику гидролиза и синтеза бензилиденанилина⁸:



При значениях $pH < 9$ эта реакция является кислотно-катализируемой, в то время как при $9 < pH < 12$ протекание ее не зависит от pH . Следовательно, изучая в различных областях pH скорость прямой и обратной реакции можно было следить за эффективностью мицеллярного катали-

* Уравнения, по существу эквивалентные (38) и (39), по-видимому, впервые были приведены в работе⁹, в связи с рассмотрением кинетики эмульсионной полимеризации.

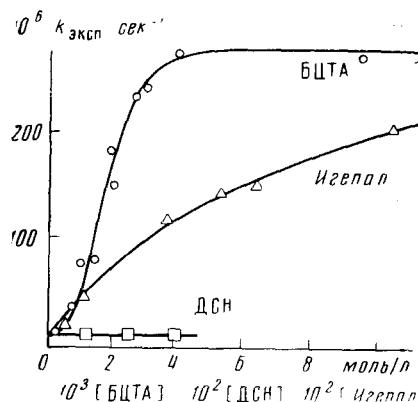
за при изменении порядка реакции от 1 до 3. Найдено, что влияние мицелл додецилсульфата натрия на псевдомономолекулярный (pH -независимый) гидролиз бензилиденамилина приводит к трехкратному торможению реакции, в то время как в случае псевдобимолекулярной реакции (кислотно-катализируемый гидролиз) имеет место 20-кратное ускорение. В свою очередь, влияние мицелл на бимолекулярную реакцию синтеза бензилиденамилина приводит к трехкратному ускорению, а тримолекулярная (кислотно-катализируемая) реакция ускоряется в 125 раз. Как видно, с увеличением кинетического порядка реакции на единицу, эффективность мицеллярного катализа возрастает в 40—60 раз. Это согласуется с изложенной выше кинетической концепцией, поскольку величины P для реагентов находятся в этом же интервале (от 30 до 80)⁸.

Приведенные в этом обзоре факты, а также детальное исследование влияния мицелл ПАВ на кинетику ряда других реакций^{1, 2}, доказывают, что развитая к настоящему времени кинетическая концепция мицеллярного катализа позволяет: 1) правильно описать зависимость скорости реакции от концентрации ПАВ для реакций различного кинетического порядка; 2) рассчитать из кинетических данных константы связывания реагентов с мицеллой и с удовлетворительной точностью оценить константу скорости реакции в мицеллярной фазе; 3) предсказать и теоретически рассчитать эффект ускорения реакции за счет концентрирования реагентов в мицелле.

IV. ПРИРОДА МИЦЕЛЛЯРНОГО КАТАЛИЗА

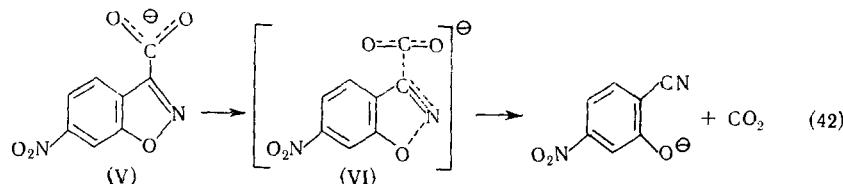
Рассматривая физико-химическую природу тех факторов, которые обеспечивают эффективность мицеллярного катализа, можно разделить их на два типа: 1) изменение реакционной способности реагентов при переносе их из воды в мицеллярную фазу, и 2) в случае реакции второго и более высоких порядков, концентрирование реагентов в мицеллярной фазе [см. уравнение (25)]. Выделенный выше эффект сдвига pK_a ионогенного реагента по существу относится ко второму типу, так как он отражает преимущественное концентрирование одной ионной формы по сравнению с другой. Эффекты первого типа характеризуются отношением констант скоростей k_m/k_b и могут быть вызваны влиянием среды

Рис. 4. Влияние различных ПАВ на скорость декарбоксилирования 6-нитробензизоксазол-3-карбоксилатного аниона по данным работы⁷², см. реацию (42)



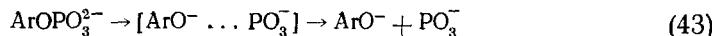
(в том числе электростатическим взаимодействием переходного состояния реакции с поверхностным зарядом мицеллы) и ориентацией реагентов в мицелле. Вклад концентрирования реагентов в ускорение реакции определяется главным образом силой ионных и гидрофобных взаимодействий между молекулами реагентов и мицеллами (величинами констант распределения реагентов).

Наиболее надежную информацию относительно влияния мицелл на истинную константу скорости реакции в мицеллярной фазе дает изучение мономолекулярных реакций. Здесь k_m может быть найдено без каких-либо предположений относительно V (см. выше). К сожалению, таких реакций изучено очень мало. Данные Бантона и Минх⁷² по влиянию БЦТА, неионного ПАВ Игепала (оксиэтилированного алкилфенола) и ДСН на кинетику декарбоксилирования аниона (V) представлены на рис. 4.



Авторы⁷² полагают, что причина каталитического действия БЦТА заключается в стабилизации под действием положительного заряда мицеллы анионного переходного состояния (VI), в котором заряд делокализован в большей степени, чем в исходном (V). На наш взгляд эта интерпретация не вполне удовлетворительна, так как, во-первых, не объясняет каталитического действия неионного ПАВ, а во-вторых, не вполне ясно, почему более делокализованный заряд субстрата должен испытывать более сильное электростатическое взаимодействие с мицеллой. По-видимому, прямое электростатическое взаимодействие с зарядом мицеллы проявляется в данном случае лишь в связывании реагента с мицеллами. На это указывает проведенная нами с помощью уравнения (33) обработка кинетических данных (рис. 4). Значения k_m оказались для обоих ПАВ близкими и равными $2,9 \cdot 10^{-4}$ сек.⁻¹ и $3,0 \cdot 10^{-4}$ сек.⁻¹ для БЦТА и Игепала, соответственно. С другой стороны, константы связывания исходного реагента с соответствующими мицеллами действительно существенно различаются, будучи равными $1,4 \cdot 10^3$ л/моль и 20 л/моль для БЦТА и Игепала, соответственно. Отсутствие влияния ДСН на реакцию явно обусловлено электростатическим отталкиванием реагента от анионной мицеллы. В случае катионной либо неионной мицеллы наиболее вероятная, на наш взгляд, причина, способствующая увеличению k_m по сравнению с k_b — это замена водной среды сравнительно неполярной средой мицеллы. Направление и величина наблюдаемого эффекта ($k_m/k_b \sim 100$) вполне соответствуют значениям, ожидаемым для процессов, идущих с делокализацией заряда, и могут быть обусловлены как более сильной гидратацией локализованного заряда в воде, так и более сильным дисперсионным взаимодействием делокализованного заряда со своим окружением в мицелле^{73, 74}.

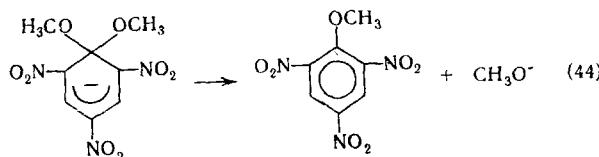
Распад дианиона 2,6-динитрофенилфосфата⁷⁵ — это аналогичный процесс:



В присутствии БЦТА реакция ускоряется, причем $k_m/k_b = 29$ и $K = 1,25 \cdot 10^3$ л/моль. Субстрат практически не связывается с мицеллами неионного ПАВ, не говоря уже об анионном; этим можно объяснить отсутствие влияния некатионных ПАВ на скорость реакции. Отсутствие связывания можно объяснить тем, что вклад электростатического притяжения в эффективность связывания двухзарядного иона является значительным (см. выше). Однако, как и в предыдущем примере, электростатическое взаимодействие реагента с зарядом мицеллы оказывает

лишь весьма слабое влияние на реакцию в мицеллярной фазе. На это указывает тот факт, что введение противоионов, приводящее к нейтрализации поверхностного заряда мицеллы вызывает ингибирование мицеллярного катализа, которое имеет «конкурентный» характер, то есть при этом уменьшается константа связывания, но остается практически постоянной константа скорости k_m . Интересно, что мицеллы не катализируют гидролизmonoаниона *p*-нитрофенилфосфата и дианиона глюкоза-6-фосфата, гидролиз которых включает перенос протона на возникающий отрицательный заряд и, следовательно, не сопровождается делокализацией заряда в переходном состоянии.

Э. Фендлер и Я. Фендлер изучили влияние ПАВ на кинетику мономолекулярной реакции распада комплексов Мейзенгеймера⁷⁶. Наиболее подробно изученная ими реакция (44):



тормозится в присутствии БЦТА и Игепала, а ДСН не влияет на ее скорость. Последнее обстоятельство легко объяснить электростатическим отталкиванием реагента от анионной мицеллы. Хотя приведенных в работе⁷⁶ данных, к сожалению, недостаточно для детального анализа кинетики этой реакции, тем не менее, даже качественное сопоставление эффектов, наблюдавшихся для разных ПАВ, указывает на то, что взаимодействие субстрата с зарядом мицеллы здесь также не оказывает решающего влияния на константу скорости реакции в мицелле, k_m .

Рассмотренные факты наводят на мысль, что вообще, когда единственным различием исходного и переходного состояний является степень делокализации заряда, на константу скорости k_m оказывает влияние главным образом лишь изменение реакционной среды при переносе реагента в мицеллярную фазу. Какого-либо специфического влияния заряда мицеллы на скорость мономолекулярной реакции можно ожидать, по-видимому, лишь в том случае, когда в переходном состоянии реакции происходит ионизация, как, например, при гидролизе *трет*-бутилхлорида⁷³.

Большинство бимолекулярных реакций, изученных к настоящему времени, представляют собой взаимодействие нейтральных молекул, обладающих заметной гидрофобностью, с ионами. Это в основном кислотный и щелочный гидролиз сложных эфиров, эфиров фосфорной и серной кислот, ацеталей и ортоэфиров, Шиффовых оснований, арил- и алкилгалогенидов, а также реакции нуклеофильного замещения последних соединений с анионами. Данные по влиянию мицелл на кинетику этих реакций собраны в². К этому же типу реакций относятся исследованные недавно реакции восстановления иминоксильных радикалов ионами Fe^{II}^{77,78} и реакции бензола с гидратированным электроном⁷⁹. Мицеллярные эффекты в этих процессах обладают рядом характерных общих черт, хотя и имеются исключения^{1,2,80}. Как правило, ускорение реакции наблюдается под действием ПАВ, мицеллы которого обладают зарядом, противоположным по знаку заряду иона-реагента; в случае, когда мицеллы и реагирующий ион заряжены одноименно, реакция тормозится. Неионные ПАВ, как правило, не оказывают существенного влияния на скорость этих реакций. В свою очередь, эффективность ионных ПАВ сильно уменьшается при увеличении концентрации противоионов. Проще всего

наблюдаемые закономерности можно объяснить следующим образом. Гидрофобный реагент связывается с мицеллой независимо от ее заряда за счет гидрофобных взаимодействий. Если второй реагент — ион заряжен противоположно мицелле, он также связывается с ней и таким образом происходит концентрирование реагентов, которое и обуславливает ускорение реакции. Если же ион заряжен одноименно с мицеллой, он отталкивается от нее и реакция тормозится из-за разделения реагентов, см. уравнение (19). Так как связывание ионов определяется величиной поверхностного потенциала мицеллы, то уменьшение его при увеличении концентрации противоионов способствует уменьшению связывания иона-реагента и, следовательно, приводит к понижению эффективности мицеллярного катализа.

Применение уравнения (16) к анализу кинетики этих реакций наталкивается на принципиальное затруднение. Дело в том, что с ростом концентрации ПАВ происходит увеличение концентрации противоионов и тем самым падение поверхностного потенциала, что приводит к умень-

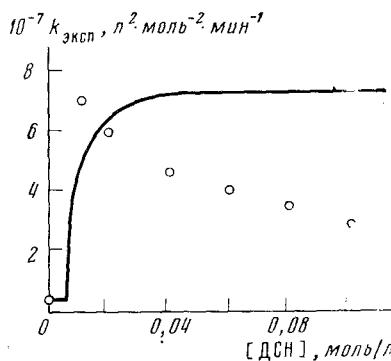
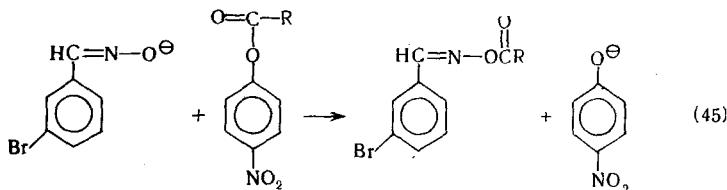


Рис. 5. Зависимость экспериментальной константы скорости кислотного гидролиза бензилиденанилина от концентрации ДСН (см.⁸). Кривая проведена теоретически при условии, что с увеличением концентрации ПАВ сохраняется постоянным значение поверхностного потенциала мицеллы

шению константы связывания ионного реагента и, следовательно, к расходжению между теоретическими и экспериментальными зависимостями $k_{\text{эксп.}}$ от C (см. рис. 5). При больших значения C этот неучтенный эффект может быть весьма значительным⁸. Следует отметить, что используемый иногда метод поддерживания постоянной общей концентрации противоиона⁸¹ не вполне корректен, так как противоионы связываются с мицеллами и их концентрация в водной фазе, которая и должна была бы поддерживаться постоянной, падает с ростом C .

В рамках изложенной выше кинетической концепции мицеллярного катализа наиболее подробно была изучена⁴ реакция ацилирования ароматических оксимов *p*-нитрофениловыми эфирами карбоновых кислот в присутствии БЦТА:



При анализе результатов эксперимента с помощью уравнения (29) показано, что ускорение реакции за счет сдвига pK_a оксима достигает примерно 15. Эффект концентрирования реагентов, эфира и недиссоциированной формы оксима, в мицеллярной фазе колеблется в пределах от 60 для ацетата до 2000 в случае гептаноата. Оба эти эффекта позволяют достигать существенных ускорений, вплоть до $1,7 \cdot 10^4$ в случае *o*-салицилата.

Весьма интересна найденная в последнем исследовании⁴ зависимость k_m^0/k_b^0 от строения и размеров алифатической части углеводородного радикала R (рис. 6). Поскольку механизм реакции (45) не должен зави-

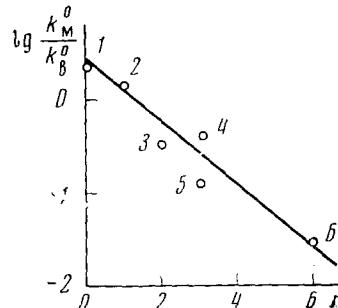


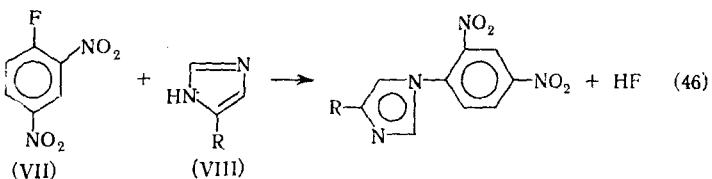
Рис. 6. Зависимость логарифма отношения констант скорости ацилирования *m*-бромбензальдоксимиа *p*-нитрофениловыми эфирами карбоновых кислот в мицеллярной (k_m^0) и водной (k_b^0) фазах от числа *n* метильных и метиленовых групп ацильной части сложного эфира: 1 — *o*-салицилат, 2 — ацетат, 3 — гидроциннамат, 4 — триметилацетат, 5 — бутират, 6 — гептаноат (см.⁴)

сеть от размеров R и, следовательно, эффекты среды или взаимодействия с зарядом мицеллы должны приводить к одному изменению реакционной способности при переносе реагентов в мицеллярную фазу, то наиболее вероятной причиной наблюдаемой зависимости величины k_m^0/k_b^0 от размеров боковой группы R может быть *ориентация реагентов в мицелле*.

Можно дать следующее полуколичественное истолкование этому эффекту. Как уже отмечалось, ионы и ароматические молекулы сорбируются в поверхностном слое мицелл БЦТА, в то время как алифатические цепи при солюбилизации их мицеллой погружаются в гидрофобное ядро. Таким образом, при увеличении размеров алифатической части R будет происходить закрепление такой ориентации молекулы сложного эфира, при которой R, а вместе с ней и сложноэфирная группа будут втянуты вглубь гидрофобного ядра мицеллы. Это, естественно, должно препятствовать ее взаимодействию с ионом оксима. Можно допустить, в качестве первого приближения, что каждая метильная или метиленовая группа вносит в свободную энергию активации реакции в мицеллярной фазе примерно постоянный положительный инкремент, равный инкременту свободной энергии переноса этой группы из гидрофобного ядра в гидратированный поверхностный слой. На справедливость такого представления указывает тот факт, что между величиной $\lg k_m^0/k_b^0$ и числом *n* метильных и метиленовых групп в радикале R существует линейная зависимость (рис. 6), из наклона которой следует инкремент свободной энергии переноса +0,43 ккал/моль (на каждую — CH₂- или CH₃-группу).

Рассмотренное явление замечательно тем, что оно указывает на возможность специфичности в мицеллярном катализе. Действительно, здесь мы имеем случай не «тривиальной» специфичности, обусловленной концентрированием (чем сильнее связывание, тем больше ускорение), а наблюдаем более тонкую «настройку» катализатора, когда для одинаково связывающихся субстратов эффекты ускорения существенно различаются.

Гораздо хуже исследован мицеллярный катализ в бимолекулярных реакциях с участием только незаряженных молекул, хотя именно этот случай гораздо легче поддается теоретическому анализу из-за отсутствия эффектов, связанных с непостоянством поверхностного потенциала. Реакция такого типа, взаимодействие 2,4-динитрофторбензола (VII) с метиловым эфиром N-бензоил-L-гистидина (VIII), была использована для решения важного вопроса об энергии активации в мицеллярном катализе⁷¹. Обычно в литературе используют «экспериментальные»



значения $E_{\text{эксп.}}$, полученные из температурной зависимости при некотором постоянном значении C :

$$E_{\text{эксп.}} = -R \left(\frac{\partial \ln k_{\text{эксп.}}}{\partial (1/T)} \right)_C \quad (47)$$

Однако эта величина равна истинной энергии активации реакции, протекающей в мицеллярной фазе, лишь в случае мономолекулярной реакции, если воспользоваться предельными значениями $k_{\text{эксп}}$, при достаточно больших значениях C . Во всех прочих случаях величина $E_{\text{эксп}}$ является сложной (как будет показано ниже) и поэтому к интерпретации ее значений следует относиться с осторожностью. В работе³⁷, основываясь на понижении $E_{\text{эксп}}$ в присутствии ЦТАБ, катализирующего щелочной гидролиз 2,4-динитрохлорбензола, и повышении $E_{\text{эксп}}$ при ингибиции той же реакции в присутствии ДСН, сделан вывод о стабилизации поверхностным зарядом мицеллы при катализе или, соответственно, дестабилизации при ингибиции переходного состояния реакции. В таком случае, однако, трудно объяснить, почему при катализе БЦТА щелочного гидролиза 2,4-динитробензола $E_{\text{эксп}}$ проходит через минимум с ростом C ³⁸, а при мицеллярном катализе щелочного гидролиза *p*-нитрофенил-дифенилfosфата с ростом C значение $E_{\text{эксп}}$ увеличивается³². Аналогично, понижение $E_{\text{эксп}}$ при кислотном гидролизе ДСН по сравнению с E_b для кислотного гидролиза этилсульфата послужило основанием для вывода о стабилизации переходного состояния анионной мицеллой ДСН (скорость гидролиза ДСН в 60 раз выше скорости гидролиза этилсульфата)³³. Но тогда остается неясным, почему кислотный гидролиз ДСН до и после ККМ характеризуется одинаковым значением $E_{\text{эксп}}$ ³⁴. Вместе с тем все эти факты вполне удовлетворительно можно объяснить, исходя из простых, изложенных выше, представлений о сближении или разделении ионного и гидрофобного реагентов. Из уравнений (21), при условии $\bar{k}_M K_A K_B C \gg k_b$, и (47) следует, что:

$$E_{\text{эксп.}} = E_{\text{M}} + \frac{\Delta H_{\text{A}}}{1 + K_{\text{A}}C} + \frac{\Delta H_{\text{B}}}{1 + K_{\text{B}}C} \quad (48)$$

Как видно, сложная величина $E_{\text{эксп.}}$ включает также значения теплот связывания реагентов мицеллами и зависит от C . Для реакции (46) между незаряженными реагентами было найдено, что $E_m \sim E_b$ и наблюдаемое весьма значительное понижение $E_{\text{эксп.}}$ обусловлено отрицательными теплотами связывания реагентов⁷¹.

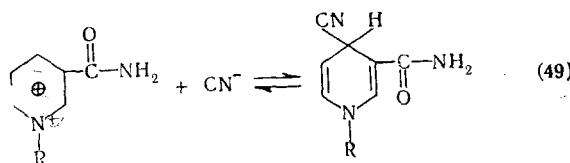
Связывание мицеллами реагентов, не имеющих заряженных групп, обусловлено главным образом гидрофобными взаимодействиями. Поэтому катализитическим действием должны обладать и катионные, и анионные и неионные ПАВ, причем концентрация противоионов не должна существенно влиять на катализ ионными ПАВ. Именно так и происходит в случае реакции (46)⁷¹, а также при взаимодействии анилина с 2,4-дinitрохлорбензолом или 2,4-динитрофторбензолом⁸⁵.

Однако, при реакциях между незаряженными молекулами все же возможны весьма значительные специфические электростатические эффекты

в мицеллярном катализе. Примером служит взаимодействие VIII или других производных имидазола с *p*-нитрофениловыми эфирами карбоновых кислот⁷¹. Эти реакции ускоряются БЦТА, тормозятся ДСН и слабо зависят от концентрации неионного ПАВ. Катализ под действием БЦТА резко снижается в присутствии противоионов. В настоящее время трудно установить, связаны ли эти эффекты с ориентацией реагентов в мицелле или с непосредственным влиянием поверхностного заряда мицеллы на переходное состояние реакции. Во всяком случае, наличие таких эффектов указывает на существование весьма нетривиальных путей воздействия мицелл ПАВ на кинетику органических реакций.

V. ВЛИЯНИЕ МИЦЕЛЛ НА РАВНОВЕСИЕ РЕАКЦИИ

Влияние мицелл на ионные равновесия хорошо известно. Наиболее полно изучено влияние мицелл ПАВ на константы диссоциации кислот и оснований^{2, 23}. В общем, явление сдвига pK_a под действием ионных ПАВ удовлетворительно можно описать, исходя из простых электростатических представлений, типа использованных нами для рассмотрения кинетики ион-молекулярных реакций. Смещение pK_a обычно достигают 1—2 единиц^{2, 23}, что соответствует наблюдаемым 10—100-кратным ускорениям ион-молекулярных реакций. По-видимому, наиболее значительные изменения констант ионного равновесия были обнаружены в реакции (49):



где в присутствии ПАВ строения $R'N(CH_3)_3Br$ (R' =гексадецил) константа равновесия увеличивается в 25 000 раз⁸⁶.

Пример сдвига неионного равновесия приведен в работе⁸, где исследовано влияние ДСН на константу равновесия образования бензилиден-анилина — реакция (41). Зависимость экспериментальной константы равновесия от концентрации ПАВ представлена на рис. 7. При обсуждении этих результатов авторы исходили из представления о быстроустанавливающемся распределении реагентов между водной и мицеллярной фазами. В рамках данной концепции экспериментальная константа равновесия

$$K_{\text{эксп.}} = \frac{[AB]_0}{[A]_0 [B]_0} \quad (50)$$

связана⁸ с концентрацией ПАВ следующим выражением:

$$K_{\text{эксп.}} = K_b \frac{1 + K_{AB}C}{(1 + K_AC)(1 + K_B C)} \quad (51)$$

где K_A , K_B и K_{AB} — константы связывания реагентов мицеллами и K_b — константа равновесия в воде. Для истинной константы равновесия в мицеллярной фазе справедливо:

$$K_m = \frac{[AB]_m}{[A]_m [B]_m} = \frac{[AB]_0}{[A]_b [B]_b} \cdot \frac{P_{AB}}{P_A P_B} = K_b \frac{P_{AB}}{P_A P_B} \quad (52)$$

Исходя из уравнения (51), в результате анализа зависимости $K_{\text{эксп.}}$ от C , представленной на рис. 7, были найдены константы связывания

реагентов с мицеллами ДСН. Оказалось, что найденные величины практически совпадают со значениями, измеренными в независимом опыте по гелевой фильтрации реагентов в водном растворе ПАВ⁸. Это доказывает справедливость теоретического уравнения (51). Более того, было найдено, что $K_m \leq K_b$. Таким образом, несмотря на увеличение экспериментальной константы равновесия $K_{\text{эксп}}$ более, чем на порядок (рис. 7), истинная константа равновесия в мицеллярной фазе, K_m , примерно равна величине K_b (или даже меньше ее). Это явление имеет прямую аналогию с ускорением реакций за счет концентрирования реагентов.

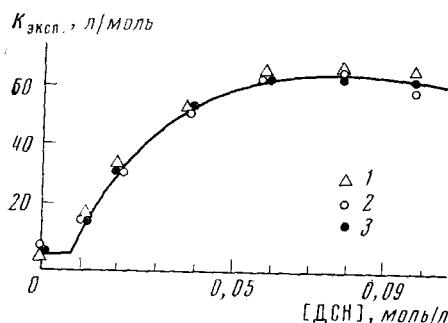


Рис. 7. Влияние ДСН на экспериментальную константу равновесия образования бензилиденанилина: 1 — значения, рассчитанные из равновесной концентрации бензилиденанилина; 2 и 3 — значения, равные отношению констант скоростей прямой и обратной реакции соответственно при pH 7 и 10 (см.⁸)

В связи с этими фактами термин «мицеллярный катализ» следует признать не вполне корректным, так как «истинный» катализатор не должен смещать равновесия в заметной степени⁸⁷. Все же этот привившийся в литературе термин довольно удачен, так как он отражает те обстоятельства, что, во-первых, ПАВ существенно влияет на скорости реакций при добавлении его в небольших концентрациях ($\leq 0,01 M$) и, во-вторых, оно не расходуется в реакции.

ДОПОЛНЕНИЕ

Со времени выхода обзора² появилось значительное количество работ, посвященных изучению мицеллярных эффектов в различных органических реакциях. Часть из них отражена в настоящем обзоре (см. выше), однако ряд исследований, не посвященных специально физико-химическим вопросам, в обзор не вошли. Из них отметим следующие: щелочное обесцвечивание трифенилметановых красителей^{88–90}, гидролиз сложных эфиров карбоновых кислот^{91–93} и простых эфиров⁹⁴, гидролиз и аминолиз фенилсульфатов⁹⁵, ацилирование тиолов⁹⁶, взаимодействие иона гидроксила с тетранитрометаном⁹⁷ и цианидного иона с ионами 3-карбомилпиридиния⁹⁸, реакции азосочетания⁹⁹, дезаминирование аминов¹⁰⁰ и оксиаминов¹⁰¹, декарбоксилирование¹⁰², присоединение цианида к гемину¹⁰³, реакции Cl_2^- и OH-радикалов^{104, 105}, процесс активации комплексных ионов¹⁰⁶ и другие реакции^{107, 108}. Особый интерес вызывает катализ обращенными мицеллами в неводных растворителях. В подобных системах изучены реакции мутаротации 2, 3, 4, 6-тетраметил- α -D-глюкозы в бензоле и в циклогексане¹⁰⁹, акватации комплексных ионов в бензоле¹¹⁰ и др.^{111–113}.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. H. Cordes, R. B. Dunlap, *Accts. Chem. Res.*, **2**, 329 (1969).
2. E. J. Fendler, J. H. Fendler, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **8**, 271 (1970).
3. M. B. Lowe, J. N. Phillips, *Nature*, **190**, 262 (1961).
4. A. K. Yatsimirsky, K. Martinék, I. V. Berezin, *Tetrahedron*, **27**, 2855 (1971).
5. H. Mogawetz, *Adv. Cat.*, **20**, 341 (1969).
6. Т. Брюс, С. Бенкович, *Механизмы биоорганических реакций*, «Мир», М., 1970.
7. В. Дженкс, *Катализ в химии и в энзимологии*, «Мир», М., 1972.
8. K. Martinék, A. K. Yatsimirsky, A. P. Osipov, I. V. Berezin, *Tetrahedron*, **29**, 963 (1973).
9. З. Н. Маркина, П. М. Хомиковский, С. С. Медведев, *ДАН*, **75**, 243 (1950).
10. С. С. Медведев, в кн. *Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул*, «Наука», М., 1968.

11. A. Agar, A. E. Alexander, *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 528 (1949).
12. К. Шинода, Т. Накагава, Б. Тамамуси, Т. Исимура, Коллоидные поверхности-активные вещества, «Мир», М., 1966.
13. А. Шварц, Дж. Перри, Дж. Берч, Поверхностно-активные вещества и моющие средства, ИЛ, М., 1960.
14. П. А. Ребиндер, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **11**, 362 (1966).
15. P. Mukerjee, *Adv. Coll. Int. Sci.*, **1**, 241 (1967).
16. P. Mukerjee, R. J. Mysels, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2937 (1955).
17. C. P. J. Hoeve, C. J. Benson, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1199 (1957).
18. D. C. Polan, N. A. Scheraga, Там же, **69**, 2431 (1965).
19. В. М. Барбай, Ю. М. Глазман, П. А. Ребиндер, Г. И. Фукс, Е. Д. Щукин, Колл. журн., **32**, 480 (1970).
20. J. M. Corkill, I. F. Goodman, T. Walker, J. Wyer, *Proc. Roy. Soc. (London)*, Ser. A, **312**, 243 (1969).
21. B. C. Bennion, L. K. Tong, L. P. Holmes, E. M. Eyring, *J. Phys. Chem.*, **73**, 3280 (1969).
22. D. Stigter, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3603 (1964).
23. P. Mukerjee, K. Banerjee, Там же, **68**, 3567 (1964).
24. P. F. Mijnlieff, *J. Coll. Int. Sci.*, **33**, 255 (1970).
25. D. Stigter, K. Mysels, *J. Phys. Chem.*, **59**, 45 (1955).
26. J. Clifford, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 1276 (1965).
27. W. L. Courchene, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1870 (1964).
28. N. Muller, H. Simsohn, Там же, **75**, 942 (1971).
29. J. M. Corkill, I. F. Goodman, T. Walker, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 768 (1967).
30. P. Mukerjee, A. Ray, *J. Phys. Chem.*, **70**, 2144 (1966).
31. M. Shinitzky, A. C. Dianoux, C. Gitler, *Biochemistry*, **10**, 2106 (1971).
32. P. Mukerjee, *Kolloid-Ztschr., Ztschr. Polym.*, **236**, 76 (1970).
33. H. B. Kleven, *Chem. Revs.*, **47**, 1 (1950).
34. P. H. Elworthy, A. T. Florence, C. B. Macfarlane, Solubilization by Surface Active Agents and its Application in Chemistry and the Biological Sciences, Chapman and Holl, London, 1968.
35. З. Н. Маркина, Н. З. Костова, П. А. Ребиндер, А. Е. Кузьмина, Колл. журн., **33**, 79 (1971).
36. L. K. Tong, M. S. Glezman, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4305 (1957).
37. C. A. Bunton, L. Robinson, Там же, **90**, 5972 (1968).
38. C. A. Bunton, L. Robinson, *J. Org. Chem.*, **34**, 780 (1969).
39. L. J. Winters, E. Grunwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4608 (1965).
40. D. G. Herries, W. Bishop, F. M. Richards, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1842 (1964).
41. S. J. Rehfeld, Там же, **74**, 117 (1970).
42. T. Nakagawa, K. Togi, *Kolloid-Ztschr., Ztschr. Polym.*, **194**, 143 (1964).
43. S. Ohnishi, J. R. Cyr, Theodore, H. Fukushima, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **43**, 673 (1970).
44. I. M. Casilio, E. J. Fendler, J. H. Fendler, *J. Chem. Soc., (B)*, **1971**, 1377.
45. S. A. Bernhard, B. F. Lee, Z. H. Tashian, *J. Mol. Biol.*, **18**, 405 (1966).
46. В. А. Самокиш, Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, *Мол. биол.*, **5**, 711 (1971).
47. M. Dohbrown, C. T. Rhodes, *J. Pharm. Pharmacol.*, **18**, 424 (1966).
48. A. S. Waggoner, O. H. Griffith, C. R. Christianes, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.*, **57**, 1198 (1967).
49. J. C. Eriksson, G. Gilberg, *Acta Chem. Scand.*, **20**, 2016 (1966).
50. S. Reigelman, N. A. Allawala, M. K. Hrenoff, Z. A. Strait, *J. Coll. Sci.*, **13**, 208 (1958).
51. J. E. Gordon, J. C. Robertson, R. L. Thorne, *J. Phys. Chem.*, **74**, 957 (1970).
52. N. Muller, R. H. Birkhahn, Там же, **71**, 957 (1967).
53. P. A. Arrington, A. Clouse, D. Doddrell, R. B. Dunlap, E. H. Cordes, Там же, **74**, 665 (1970).
54. N. Muller, T. W. Johnson, Там же, **73**, 2042 (1969).
55. Э. Г. Розанцев, Свободные иминоксильные радикалы, «Химия», М., 1970.
56. J. Oakes, *Nature*, **231**, 38 (1971).
57. A. S. Waggoner, A. D. Keith, O. H. Griffith, *J. Phys. Chem.*, **72**, 4129 (1968).
58. P. H. Richards, J. W. McBain, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1338 (1948).
59. J. W. McBain, H. J. McNaught, Там же, **70**, 3838 (1948).
60. К. Мартинек, А. В. Левашов, И. В. Березин, *Мол. биол.*, **4**, 517 (1970).
61. G. Nemethy, H. A. Scheraga, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1772 (1962).
62. G. Nemethy, H. A. Scheraga, *J. Chem. Phys.*, **36**, 3382 (1962).
63. A. Leo, C. Hansch, *J. Org. Chem.*, **36**, 1539 (1971).

64. J. B. Brown, R. V. Nauman, *J. Coll. Int. Sci.*, **23**, 302 (1967).
65. J. T. Davis, в кн. «Surface Phenomena in Chemistry and Biology», Pergamon Press, New York — London, 1958, стр. 55.
66. J. Feitelson, *J. Phys. Chem.*, **65**, 975 (1961).
67. E. Grunwald, *Polymer Preprints (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)*, **9**, 1 (1968).
68. P. Heitmann, *Europ. J. Biochem.*, **5**, 305 (1968). (1970).
69. А. К. Яцимирский, К. Мартинек, И. В. Березин, *ДАН*, **194**, 840 (1970).
70. Р. Микегеев, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1733 (1962).
71. А. К. Яцимирский, Кандид. диссерт., МГУ, Хим. фак., 1972.
72. С. А. Buntion, M. J. Minch, *Tetrahedron Letters*, **1970**, 3881.
73. Э. Амис, Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций, «Мир», М., 1968.
74. E. Grunwald, E. Price, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4517 (1964).
75. C. A. Buntion, E. J. Fendler, L. Sepulveda, Kui-Un Yang, Там же, **90**, 5512 (1968).
76. E. J. Fendler, J. H. Fendler, *J. Chem. Soc. (D)*, **1970**, 816.
77. Н. Г. Таганов, М. Г. Гольдфельд, Р. М. Давыдов, Э. Г. Розанцев, *ЖФХ*, **44**, 2402 (1970).
78. М. Г. Гольдфельд, Р. М. Давыдов, Р. М. Маковский, А. Б. Шапиро, Там же, **45**, 2361 (1971).
79. J. H. Fendler, L. K. Patterson, *J. Phys. Chem.*, **74**, 4608 (1970).
80. E. I. Duynstee, E. Grunwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4542 (1959).
81. L. R. Romsted, E. H. Cordes, Там же, **90**, 4404 (1968).
82. C. A. Buntion, L. Robinson, *J. Org. Chem.*, **34**, 773 (1969).
83. J. L. Kurz, *J. Phys. Chem.*, **66**, 2239 (1962).
84. V. A. Motsavage, H. B. Kostenbauder, *J. Coll. Sci.*, **18**, 603 (1963).
85. C. A. Buntion, L. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 356 (1970).
86. J. Baumrucker, M. Calzadilla, M. Centeno, G. Lehmann, P. Lindquist, D. Dunham, M. Price, B. Sears, E. H. Cordes, *J. Phys. Chem.*, **74**, 1152 (1970).
87. П. Ашмор, Катализ и ингибиование химических реакций, «Мир», М., 1966.
88. J. Albrizzi, J. Agchila, T. Rodulfo, E. H. Cordes, *J. Org. Chem.*, **37**, 871 (1972).
89. T. Okubo, N. Ise, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2293 (1973).
90. C. A. Buntion, S. K. Huang, *J. Org. Chem.*, **37**, 1790 (1972).
91. B. M. Dunn, T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6589 (1970).
92. W. Tagaki, M. Chigira, T. Amada, Y. Yano, *J. Chem. Soc. (Chem. Commun.)*, **1972**, 219.
93. G. Meyer, *Tetrahedron Letters*, **1972**, 4581.
94. A. Armas, H. Clemente, E. H. Cordes, *J. Org. Chem.*, **37**, 875 (1972).
95. J. H. Fendler, E. J. Fendler, L. W. Smith, *J. Chem. Soc.*, **1972**, 2097.
96. W. Tagaki, T. Amada, Y. Yamashita, Y. Yano, *J. Chem. Soc. (Chem. Commun.)*, **1972**, 1131.
97. J. H. Fendler, R. R. Liechti, *J. Chem. Soc.*, **1972**, 1041.
98. J. Baumrucker, M. Calzadilla, E. H. Cordes, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8164 (1972).
99. M. Poindexter, B. McKay, *J. Org. Chem.*, **37**, 1674 (1972).
100. R. A. Moss, C. J. Talkowski, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 703.
101. M. Hutchinson, G. Stedman, *J. Chem. Soc.*, **1973**, 93.
102. C. A. Buntion, A. Kamego, M. J. Minch, *J. Org. Chem.*, **37**, 1388 (1972).
103. J. Simplicio, *Biochemistry*, **11**, 2529 (1972).
104. L. K. Patterson, E. J. Fendler, J. H. Fendler, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 9028 (1972).
105. L. K. Patterson, B. Krichan, J. H. Fendler, *J. Chem. Soc. (Chem. Commun.)*, **1971**, 152.
106. J. R. Cho, H. Morawetz, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 375 (1972).
107. M. Cheviou, J. Katzhendler, S. Sarel, *Isr. J. Chem.*, **10**, 975 (1972).
108. Р. М. Давыдов, М. Г. Гольдфельд, *ЖФХ*, **46**, 1001 (1972).
109. J. H. Fendler, E. J. Fendler, R. T. Medary, V. A. Woods, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 7288 (1972).
110. C. J. O'Connorg, E. J. Fendler, J. H. Fendler, Там же, **92**, 600 (1973).
111. J. H. Fendler, *J. Chem. Soc. (Chem. Commun.)*, **1972**, 269.
112. S. Friberg, S. I. Ahmad, *J. Phys. Chem.*, **75**, 2001 (1971).
113. S. I. Ahmad, S. Friberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5196 (1972).