

ГИДРОЛИЗ *п*-НИТРОФЕНИЛОВОГО ЭФИРА КАРБОБЕНЗОКСИГЛИЦИНА, КАТАЛИЗИРУЕМЫЙ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМ ВЕЩЕСТВОМ— ОКСАМИНОМ С-60

Г. Д. АКОПЯН, Г. П. АЛЕБЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН и М. Е. ЗУРНАДЖЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 11 VI 1980

Изучен гидролиз *п*-нитрофенилового эфира карбобензоксиглицина (ПНФЭ), катализированный мицеллами N-октадецил-N,N-ди(полиэтиленгликоль)амин (ОКА)—оксамин С-60.

Показано, что структурные изменения мицелл ОКА отражаются на кинетических закономерностях гидролиза ПНФЭ. Мицеллы ОКА замедляют гидролиз ПНФЭ. Влияние структуры мицелл на этот процесс обусловлено изменением как коэффициента распределения ПНФЭ между мицеллами и водой, так и эффективной константы скорости гидролиза ПНФЭ в слоях мицелл.

Рассчитаны константа скорости гидролиза ПНФЭ в слоях мицелл и коэффициент его распределения между мицеллами и водой при различных структурах мицелл.

Рис. 5, библи. ссылок 7.

Для понимания топохимии и кинетических закономерностей химических реакций, протекающих в присутствии мицелл поверхностно-активного вещества (ПАВ), большое значение имеет выявление роли основных факторов, вызывающих изменение скорости реакции, одним из которых является структура мицелл.

Ранее нами было показано, что при изменении концентрации ОКА в водно-мицеллярных растворах в области концентраций 0,9–1,2% происходят структурные изменения мицелл [1], влияющие на кинетику полимеризации стирола в эмульсиях, стабилизированных ОКА [1, 2].

В данной работе исследовано влияние структурного фактора мицелл на щелочной гидролиз *п*-нитрофенилового эфира карбобензоксиглицина.

Экспериментальная часть

ОКА очищали по [3]. Применяли и ПНФЭ фирмы «Reanal» триэтилового производства марки «х. ч.», перекристаллизованный из водного раствора, соляная кислота—фиксанал, вода—бидистиллирован-

ная. рН растворов измеряли на приборе рН-121. Кинетические измерения проводились на спектрофотометре СФ-4А в термостатированной кювете при длине волны 400 нм (соответствующей максимуму поглощения *л*-нитрофенолят-иона). Константу скорости реакции гидролиза псевдопервого порядка рассчитывали модифицированным методом Гутенгейма [4].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена зависимость начальной скорости накопления продукта гидролиза ПНФЭ—*л*-нитрофенолят-иона, от концентрации ОКА в системе. Во всех опытах исходная концентрация ПНФЭ равна $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а концентрация ОКА варьировалась от 0,2 до 6%. Как видно из рисунка, при увеличении концентрации ОКА скорость гидролиза возрастает, однако в области $[ОКА]_0 \approx 1\%$ происходит изменение функции зависимости скорости гидролиза от $[ОКА]_0$, причем излом на кривой зависимости $W_0 \sim [ОКА]_0$ наблюдается при концентрации ОКА, при которой изменяется структура мицелл [1]. Это указывает на влияние изменения структуры мицелл на кинетику гидролиза ПНФЭ.

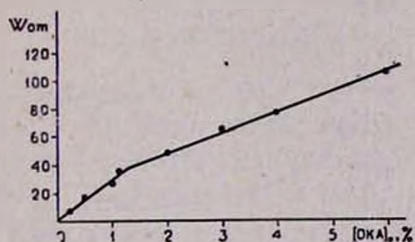


Рис. 1. Зависимость начальной скорости гидролиза ПНФЭ от концентрации ОКА в системе при $T=25^\circ$.

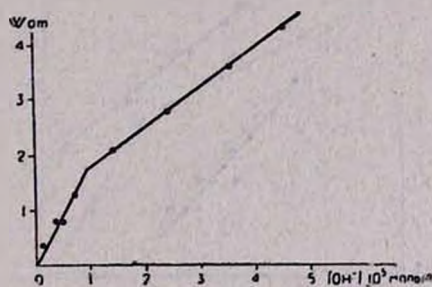
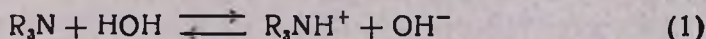


Рис. 2. Зависимость начальной скорости гидролиза ПНФЭ от концентрации $ОН^-$ в системе при $T=25^\circ$.

Учитывая, что скорость гидролиза зависит от рН среды, а ОКА является третичным амином, находящимся в равновесии с соответствующей сопряженной кислотой в воде.



изменение рН среды может привести, с одной стороны, к смещению равновесия (1), а с другой—к изменению структуры мицелл ОКА.

Однако, как видно из рис. 2, при $[ОН^-] = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л излом сохраняется, кривая зависимости построена на основе данных рис. 1 и с помощью определения концентрации $ОН^-$ -ионов в растворе, соответствующей данной концентрации ОКА. Следовательно, влияние структур мицелл на кинетику гидролиза следует отнести к изменению других

факторов, определяющих кинетику гидролиза. Более вероятны изменения коэффициента распределения (Р) ПНФЭ между мицеллами и средой и константы скорости гидролиза ПНФЭ в мицеллярной фазе.

Что касается структурного изменения мицелл, то можно предположить, что оно является следствием изменения рН среды, происходящего при изменении концентрации ОКА.

Чтобы исключить изменение рН среды в зависимости от $[ОКА]_0$, гидролиз проводили в 0,1 *н* буферном растворе *трис*—HCl (рН 9,53). В таких условиях обеспечивается псевдопервый порядок реакции по ПНФЭ как в присутствии, так и в отсутствие ОКА, поскольку $[ОН_{миц}] = const$. Подтверждением того, что реакция псевдопервого порядка по ПНФЭ, служит и тот факт, что кинетические данные, обработанные по модифицированному методу Гугенгейма, дают хорошие линейные зависимости как в присутствии, так и в отсутствие ОКА (рис. 3). Во втором случае при рН 9,53 константа скорости реакции гидролиза ПНФЭ $K_{эфф} = K_s = 78 \cdot 10^{-4} c^{-1}$, где K_s —константа скорости реакции гидролиза в водной фазе.

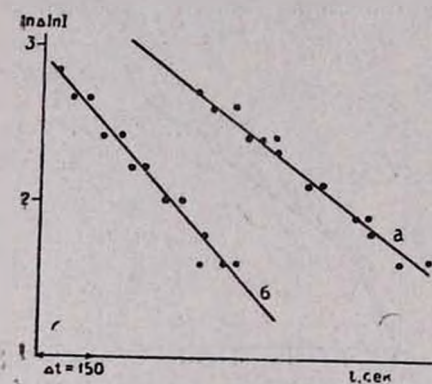


Рис. 3. Определение константы скорости реакции гидролиза псевдопервого порядка с помощью модифицированного метода Гугенгейма; а — $[ОКА]_0 = 2\%$, б — $[ОКА]_0 = 6\%$.

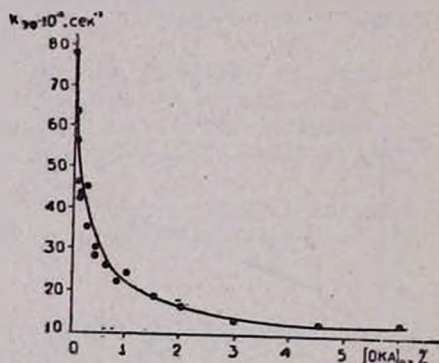
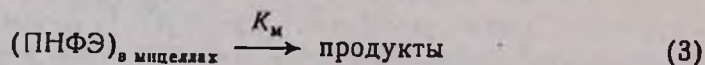
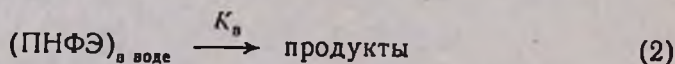


Рис. 4. Зависимость эффективности константы скорости щелочного гидролиза ПНФЭ от концентрации ОКА. рН=9,53, буфер—трис : HCl.

В присутствии мицелл (при постоянном рН) с увеличением концентрации ОКА $K_{эфф}$ уменьшается (рис. 4),

Катализируемую мицеллами реакцию схематически представляем [5, 6]:



Суммарную скорость реакции можно выразить так:

$$W = K_{эфф} [ПНФЭ]_0 = W_m \varphi + W_s (1 - \varphi) \quad (4)$$

где $K_{эф}$ — наблюдаемая константа скорости реакции, φ — объемная доля мицелл, $[ПНФЭ]_0$ — общая концентрация ПНФЭ в системе, которая выражается уравнением

$$[ПНФЭ]_0 = \varphi [ПНФЭ]_м + (1 - \varphi) [ПНФЭ]_в \quad (5)$$

$W_м$, $W_в$ — скорости реакции в мицеллярной и водной фазах, соответственно (здесь и далее индексами «м» и «в» отмечены величины, относящиеся к мицеллярной и водной фазам, соответственно).

Так как обмен молекулами солюбилизатора между водой и мицеллами происходит достаточно быстро [5], то можно принять, что равновесное распределение реагентов не смещается в результате протекания химической реакции. Тогда из (4), (5) и с учетом $P = \frac{[ПНФЭ]_м}{[ПНФЭ]_в}$ для $K_{эф}$ можно получить

$$K_{эф} = \frac{K_м P \varphi + K_в}{1 + P \varphi} = \frac{K_м P C \bar{V} + K_в}{1 + P C \bar{V}} \quad (6)$$

где C — концентрация ОКА с вычетом ККМ, $\bar{V}$ — удельный парциальный объем, рассчитываемый из зависимости плотности водно-мицеллярного раствора от концентрации ОКА с помощью уравнения

$$\rho = \rho_0 + C(1 - \rho_0 \bar{V}) \quad (7)$$

приведенного в работе [7], где ρ — плотность водно-мицеллярного раствора, ρ_0 — плотность раствора при ККМ, C — концентрация ПАВ, г/мл.

Рассчитанные таким образом $\bar{V}$ для областей $[ОКА] > 1,2\%$ и $[ОКА] < 1,2\%$ равны 0,939 и 0,905 см³/г, соответственно.

Из уравнения (6) получаем

$$\frac{1}{K_в - K_{эф}} = \frac{1}{K_в - K_м} + \frac{1}{(K_в - K_м) P C \bar{V}} \quad (8)$$

что дает возможность определить $K_м$ и P из зависимости $\frac{1}{K_в - K_{эф}}$ от $\frac{1}{C}$.

Как видно из рис. 5, при рН 9,53 тоже наблюдается изменение структуры мицелл, чем и объясняется излом на графике вблизи $[ОКА]_0 \approx 0,01$ г/мл. Отсутствие изменения области концентрации, в которой наблюдается изменение структуры мицелл (излома), дает основание полагать, что последнее не связано с рН среды.

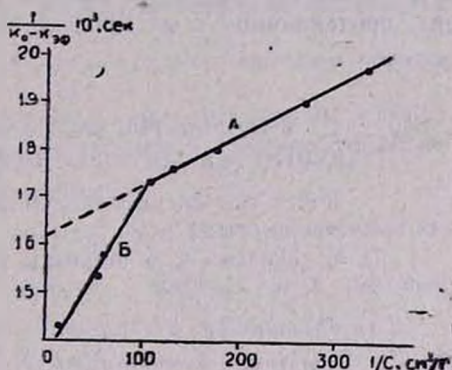


Рис. 5. Соотношение между скоростью гидролиза ПНФЭ и концентрацией мицелл ОКА при рН 9,53 и $T = 25^\circ$.

При экстраполяции прямых А и Б до $1/C \rightarrow 0$ можно вычислить два значения констант скорости реакции гидролиза ПНФЭ в мицеллах ОКА, относящихся к его двум различным структурам. Из значений тангенсов углов тех же прямых определены коэффициенты распределения ПНФЭ между мицеллярной и водной фазами. Полученные значения K и P для различных структур мицелл ОКА следующие: при $[ОКА] < 1,2\%$ $K_m = 19,6 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, $P = 2400$, при $[ОКА] > 1,2\%$, $K_m = 9,5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, $P = 440$.

Приведенные данные показывают, что влияние структуры мицелл ОКА на скорость гидролиза ПНФЭ обусловлено изменениями коэффициента распределения ПНФЭ и эффективной константы скорости гидролиза в слоях мицелл ОКА.

Тот факт, что $K_m < K_n$, можно объяснить уменьшением K_m вследствие более низкой $[ОН^-]$ в мицеллярной фазе по сравнению с водной и изменением реакционной способности ПНФЭ в мицеллярной фазе. Однако более вероятно последнее, потому что мицеллы ОКА частично заряжены положительно и коэффициент распределения $ОН^-$ между мицеллами и водой ($P_{ОН^-}$) должен быть $P \gg 1$. Таким образом, можно заключить, что структура мицелл играет определяющую роль в процессах, протекающих в их присутствии.

ՄԱԿԵՐՆՍՈՐՆԸ ԱԿՏԻՎ ՆՅՈՒԹ ՕՔՍԱՄԻՆ Շ-60-ՈՎ ԿԱՏԱԼԻԶՎԱԾ ԿԱՐՐՈՐԵՆԶՕՔՍԻԳԼԻՑԻՆԻ ԱՆԻՏՐՈՖԵՆԻԼԱՅԻՆ ԵԹԵՐԻ ՀԻԴՐՈԼԻԶԸ

Հ. Դ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Ղ. Պ. ՀԱԼԻՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ և Մ. Ն. ԶՈՒՌԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է կարբոբենզօքսիդիցինի ալ-նիտրոֆենիլային եթերի (ՊՆՖԵ) հիդրոլիզը՝ կատալիզված N -օկտադեցիլ- N,N -դի(պոլիէթիլենգլիկոլ)-ամինի—օքսամինի (ՕՔԱ) միցելներով:

Ցույց է տրված, որ ՕՔԱ-ի միցելների կառուցվածքային փոփոխությունը անդրադառնում է ՊՆՖԵ-ի՝ հիդրոլիզի կինետիկական օրինաչափությունների վրա: Քանի որ հաստատուն pH -ի պայմաններում միցելների կառուցվածքային փոփոխության էֆեկտը մնում է, արված է ենթադրություն, որ միցելների կառուցվածքային փոփոխությունը կախված չէ միջավայրի pH -ից: Ցույց է տրված, որ միցելների կառուցվածքային փոփոխության ազդեցությունը ՊՆՖԵ-ի հիդրոլիզի վրա պայմանավորված է ինչպես ՊՆՖԵ-ի բաշխման գործակցի փոփոխությամբ, այնպես էլ էֆեկտիվ արագության հաստատունի փոփոխությամբ:

THE HYDROLYSIS OF *p*-NITROPHENYLESTER OF CARBOBENZOXYGLYCINE IN THE PRESENCE OF OXAMINE C-60 MICELLES

G. D. AKOPIAN, G. P. ALEBIAN, N. M. BEYLERIAN and M. Ye. ZOURNAJIAN

It has been established that the rate of hydrolysis of the carbo-benzoxyglycine *p*-nitrophenylester (PNPE) depends on the structural changes of oxamine C-60 micelles. It has been concluded that hydrolysis occurs in the layers of the micelles.

The overall rate constant of the hydrolysis has been determined. It has been concluded that structural changes in the micelles do not depend on the pH of the medium. It has been shown that the effect of structural changes in the micelles upon the hydrolysis of PNPE is conditioned by the distribution coefficient of the latter, as well as by the changes in the over-all rate constant.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Д. Акопян, Тезисы докл. респ. научно-тех. конференции аспирантов общественной аспирантуры, Ереван, 1977, стр. 153.
2. Г. Д. Акопян, Тезисы докл. респ. конференции молодых ученых «Кинетика и механизм химических процессов», Ереван, 1977, стр. 48.
3. Дж. М. Налбандян, Г. Д. Акопян, Н. М. Бейлсрян, Арм. хим. ж., 30, 817 (1977).
4. И. В. Березин, А. А. Клесов, Практический курс химической и ферментативной кинетики, М., Изд. МГУ, 1976, стр. 20.
5. И. В. Березин, К. Мартинек, А. К. Яцемирский, Усп. хим., 42, 1729 (1973).
6. Е. Фендлер, Дж. Фендлер, в сб. «Методы и достижения в физико-органической химии», Изд. «Мир», М., 1973, стр. 223.
7. А. А. Шагинян, О. М. Айвазян, Ю. Е. Налбандян, Л. Г. Мелконян, Ш. А. Маркарян, Колл. ж., 3 605 (1977).