

УДК 541(135+64+183)

ГРЕБНЕОБРАЗНЫЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ С КАТИОНАМИ ХИНОЛИНИЯ И ТРИМЕТИЛАММОНИЯ В МИЦЕЛЛЯРНОМ КАТАЛИЗЕ

© 2022 г. П. А. Фетин^{а,*}, В. И. Фетина^а, М. В. Кадников^а,
А. А. Лезов^а, И. М. Зорин^а

^а Санкт-Петербургский государственный университет.
Институт химии, Физический факультет
199034 Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9, Россия
^{*}*e-mail.* p.fetin@spbu.ru

Поступила в редакцию 05.04.2022 г.

После доработки 08.06.2022 г.

Принята к публикации 18.07.2022 г.

Получены гомо- и сополимеры поли-11-акрилоилоксиундецилтриметиламмоний бромиды и поли-11-акрилоилоксиундецилхинолиний бромиды. Определены молекулярные характеристики и солюбилизационные свойства этих полиэлектролитов. Исследована их каталитическая активность в модельной реакции щелочного гидролиза *n*-нитрофенилбутирата. Введение звеньев с хинолиновым фрагментом приводит к последовательному росту солюбилизационной емкости сополимера в отношении гидрофобного красителя Оранжевый-ОТ. Полученные гребнеобразные полиэлектролиты способны к солюбилизации во всем концентрационном диапазоне; для этих соединений отсутствует критическая концентрация мицеллообразования, характерная для низкомолекулярных ПАВ. В присутствии гребнеобразных полиэлектролитов наблюдается ускорение реакции щелочного гидролиза модельного сложного эфира в 2–3 раза даже при низких концентрациях полиэлектролита. Синтезированные полимерные ПАВ не кристаллизуются при понижении температуры раствора в отличие от их мономеров и других катионных низкомолекулярных ПАВ.

DOI: 10.31857/S2308114722700170

Основой функционирования живых систем является их способность к самоорганизации [1]. Общеизвестно, что движущей силой процессов самоорганизации чаще всего служит амфифильная структура молекул. Самые известные амфифилы – поверхностно-активные вещества. Изучение процессов самоорганизации амфифильных соединений, в частности ПАВ, привело к открытиям в биомиметике, к созданию разнообразных сенсорных устройств, разработке защитных покрытий [2–4]. В настоящей работе явления самоорганизации амфифильных полимерных соединений используются для создания каталитических систем, работающих по механизму локального концентрирования субстрата и реагента. В биологических системах их аналог – действие поверхностно-активных желчных кислот в процессах пищеварительного расщепления жиров. При использовании ионных ПАВ можно ожидать синергизма гидрофобных и ионных взаимодействий субстрата и реагента с мицеллами. В литературе представлено много работ по исследованию низкомолекулярных ПАВ для создания мицеллярных каталитических систем. Модельной каталитической реакцией в большинстве исследований

служит реакция гидролиза сложных эфиров [5–7], а также окислительно-восстановительные реакции [8] с УФ-детектированием скорости химической реакции. Проблеме мицеллярного катализа таких реакций посвящены соответствующие обзоры [9], разработаны теоретические подходы к описанию этого явления [10], изучены, в частности, практические аспекты реакций гидролиза эфиров фосфорной кислоты [5].

Исследованию полимерных ПАВ для создания мицеллярных катализаторов уделено недостаточное внимание. В данной работе в качестве полимерных ПАВ используются гребнеобразные полиэлектролиты (полимилла), полученные полимеризацией поверхностно-активных мономеров. Сочетание гидрофобного и электростатического взаимодействия с ковалентными связями мономерных звеньев в макромолекуле – необходимый фактор для формирования новых самоорганизованных структур с отличными от низкомолекулярных ПАВ свойствами.

Цель настоящей работы – синтез и изучение мицеллярно-каталитических систем, сформированных из гребнеобразных полиэлектролитов с

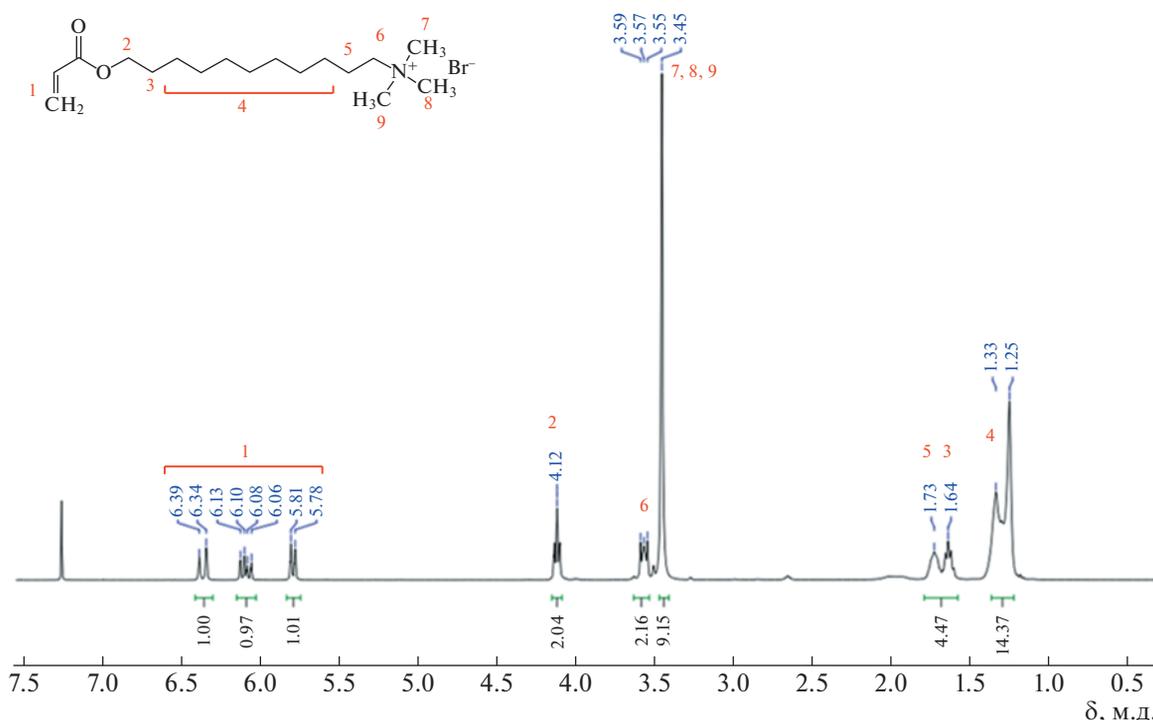


Рис. 1. ЯМР ^1H -спектр АУТА в CDCl_3 . Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

катионными звеньями триметиламмония и хинолина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты

2,2'-азобис-(2-метилпропионамидин)дигидрохлорид, 99% (V-50, "Aldrich"), 11-бромундеканол, 99% ("Aldrich") использовали без дополнительной очистки. Акрилоилхлорид перегоняли над CuCl , метилхлорид, ацетонитрил, гексан, ацетон, метанол ("Вектон") очищали по стандартным методикам. Хинолин перегоняли над CaCl_2 , перед перегонкой выдерживали 24 ч над KOH . Раствор ($\omega = 16\%$) триметиламина в ацетонитриле получали из 25%-ного водного раствора триэтиламина ("Вектон") методом барботирования.

Синтез мономеров

Бромиды 11-акрилоилоксиундецилтриметиламмония (АУТА) и 11-акрилоилоксиундецилхинолина (АУХИ) получали по двустадийной методике. На первой стадии проводили реакцию этерификации 11-бромундеканола акрилоилхлоридом при 25°C в течение 4 суток в хлористом метиле в двукратном избытке акрилоилхлорида, NaHCO_3 , Na_2SO_4 по отношению к 11-бромундеканолу. Реакционную смесь декантировали, упа-

ривали досуха, растворяли в гексане, промывали органическую фазу 5%-ным водным раствором соды. Сушили над безводным Na_2SO_4 . Выход целевого продукта 11-бромундецилакрилата составил 95% (прозрачное масло). На второй стадии к раствору 11-бромундецилакрилата (1 экв.) в ацетонитриле добавляли при охлаждении по каплям пригитовленный раствор триметиламина (1.3 экв.). Реакционную смесь оставляли на 1 сутки. Белые кристаллы АУТА многократно промывали гексаном. Целевое вещество очищали перекристаллизацией из ацетона с добавками метанола. Выход продукта 85%. Структуру вещества подтверждали методом ЯМР ^1H (рис. 1). В случае синтеза АУХИ к раствору 11-бромундецилакрилата (1 экв.) добавляли хинолин. Смесь помещали в запаянную ампулу и термостатировали при 80°C в течение 72 ч. После удаления растворителя и растирания продукта с гексаном получали целевое вещество в виде красного порошка, который очищали перекристаллизацией из ацетона с добавкой метанола. Выход 70%. Структуру вещества подтверждали методом ЯМР ^1H (рис. 2).

Полимеризация

Полимеризацию АУТА и АУХИ проводили в воде при концентрации мономеров 0.27 моль/л с инициатором V-50 (1 г/дл), при 60°C в течение 1 и 24 ч соответственно. Смесь перед синтезом барботировали аргоном. Полимер очищали диали-

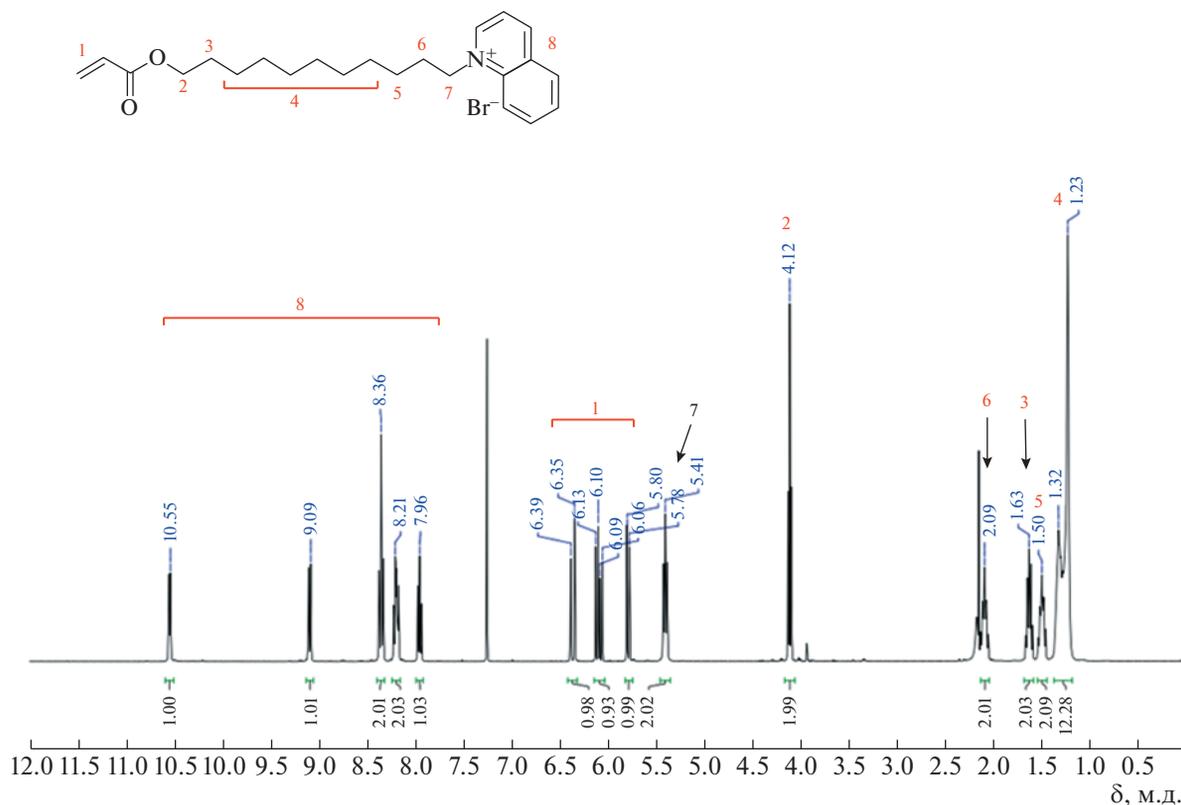


Рис. 2. ЯМР ^1H -спектр АУХИ в CDCl_3 .

зом против воды и выделяли лиофильной сушкой, перед исследованием хранили в эксикаторе над CaCl_2 . Синтез сополимеров осуществляли при аналогичных условиях в течение 24 ч. Концентрация АУТА—0.27 М, навеску АУХИ рассчитывали из мольного соотношения к сомономеру $n(\text{АУХИ}) : n(\text{АУТА}) = 1 : 1$ и $1 : 10$. Полимеры очищали диализом против воды, выделяли лиофильной сушкой.

Методы исследования

Динамическое и статическое рассеяние света измеряли на установке “PhotoCor Complex” (“Фотокор”, Россия) с коррелятором реального времени “PhotoCor-FC”, содержащим 288 каналов в диапазоне углов рассеяния θ от 30° до 130° при 298 К. Образец освещали линейно поляризованным светом He-Ne-лазера с длиной волны $\lambda_0 = 632.8$ нм, мощность которого составляла 25 мВт. Использовали стеклянную цилиндрическую кювету диаметром 1 см, которую погружали в растворитель декан, имеющий тот же показатель преломления, что и стекло кюветы. Автокорреляционные функции интенсивности обрабатывали с помощью программы “ДунаLS”, что позволило получить функции распределения $\Psi(\tau)$ для исследованных гребнеобразных полиэлектролитов по

временам релаксации. Коэффициент поступательной диффузии D находили из наклона линейной зависимости обратного времени релаксации

$$1/\tau \text{ от квадрата вектора рассеяния } q = \frac{4\pi n_0}{\lambda_0} \sin(\theta/2) \quad [11]$$

$$\frac{1}{\tau} = Dq^2 \quad (1)$$

Гидродинамический радиус R_h рассчитывали по формуле Стокса—Эйнштейна [12]:

$$R_h = \frac{kT}{6\pi\eta_0 D} \quad (2)$$

Функции распределения $\Psi(\tau)$ являются взвешенными по интенсивности рассеянного света, и вес каждого пика ω_i зависит не только от концентрации частиц в растворе, но и от их гидродинамического радиуса R_{hi} . Чтобы оценить массовую долю X_i частиц каждого размера в полидисперсной системе использовали выражение [13]

$$X_i = \omega_i R_{hi}^2 / \sum_i \omega_i R_{hi}^2 \quad (3)$$

Исследованные системы демонстрировали мультимодальное распределение интенсивности рассеянного света по гидродинамическим радиу-

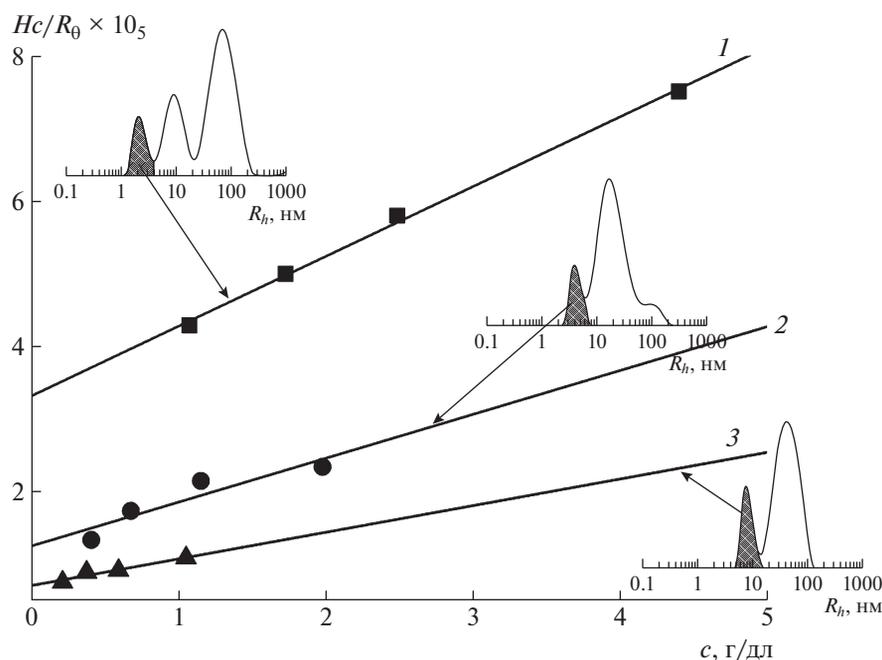


Рис. 3. Построения Дебая для гребнеобразных полимеров: 1 – ПАУХИ, 2 – сополимер 1, 3 – сополимер 2. На вставках приведено распределение интенсивности рассеянного света по гидродинамическим радиусам соответствующих образцов (показано стрелками).

сам, однако согласно сделанным оценкам доли компонент в растворе, быстрая мода рассеяния соответствовала более чем 90% от всей массы растворенного вещества.

Молекулярную массу исследованных полимеров определяли методом статического рассеяния света согласно соотношению (рис. 3, табл. 1):

$$Hc/R_0|_{\theta \rightarrow 0} = 1/M_w + 2A_2c \quad (4)$$

Здесь $H = \frac{4\pi^2 n_0^2}{N_A \lambda_0^4} (dn/dc)^2$, R_0 – отношение Рэля, A_2 – второй вириальный коэффициент, c – кон-

центрация раствора, dn/dc – инкремент показателя преломления, N_A – число Авогадро [14]. Величины инкремента показателя преломления определяли на рефрактометре “Mettler Toledo RM40”. Интенсивность рассеянного света нормировали на вклад соответствующей моды рассеяния, определенный методом динамического рассеяния.

Для изучения солюбилизационной емкости использовали растворы полимера с разной концентрацией полиэлектролита. Для расчетов использовали концентрацию мономерных звеньев, выраженную в моль/л. При исследовании сопо-

Таблица 1. Молекулярные характеристики исследованных полимеров в водном растворе NaCl ($c = 0.05$ моль/л)

Образец	$n(\text{АУХИ})/n(\text{АУТА})$	dn/dc , см ³ /г	$[\eta]$, дл/г	$D \times 10^7$, см ² /с	$M_w \times 10^{-3}$	$A_2 \times 10^4$	$A_0 \times 10^{10}$ эрг/К моль ^{1/3}
ПАУТА [18]	–	0.14	1.4	2.1	210	7	4.2
ПАУХИ	–	0.18	0.1	5.4	31	5	3.2
Сополимер 1	1 : 1.05 (УФ) 1 : 1 (ЯМР ¹ H)	0.16	0.5	2.4	81	3	3.0
Сополимер 2	1 : 10.4 (УФ) 1 : 14 (ЯМР H)	0.21	0.2	5.8	143	2	3.2

Примечание. dn/dc – инкремент показателя преломления, $[\eta]$ – характеристическая вязкость, D – коэффициент диффузии макромолекулы, A_2 – второй вириальный коэффициент, A_0 – гидродинамический инвариант (определяли, используя соотношение $A_0 = \sqrt[3]{M_w [\eta] \frac{n_0 D}{T}}$).

лимеров АУХИ – АУТА для определения концентрации брали среднюю по мольной доле молекулярную массу мономерного звена $M_{зв}$. Для сополимера 1 она составила 399.39, для сополимера 2 – 368.92. В каждый образец помещали по 5 мг модельного красителя Оранже-ОТ и растворы выдерживали 14 суток при 25°C. Перед записью УФ-спектров раствор фильтровали через ватно-марлевый фильтр. Величину S рассчитывали по формуле

$$S = \frac{B}{\epsilon_{\text{ext}} L}, \quad (5)$$

где S – солубилизационная емкость, B – угол наклона концентрационной зависимости оптической плотности, ϵ_{ext} – коэффициент экстинкции Оранже-ОТ на длине волны 495 нм (18720 л/моль см [15]), L – толщина кюветы 1 см.

Для изучения каталитической активности использовали модельную реакцию гидролиза n -нитрофенилбутирата ($c = 1 \times 10^{-4}$) в щелочной среде ($c_{\text{NaOH}} = 1 \times 10^{-3}$). За кинетикой гидролиза следили по росту оптической плотности на длине волны 400 нм (соответствует максимуму поглощения пара-нитрофенолят аниона). Эффективную константу скорости гидролиза $k_{\text{эф}}$ рассчитывали, применяя кинетическое уравнение реакции псевдопервого порядка

$$\ln(A_k - A) = -k_{\text{эф}} \times t + \text{const}, \quad (6)$$

в котором A_k – поглощение раствора по окончании реакции (выход на плато), A – поглощение в момент времени t .

Концентрационную зависимость эффективной константы скорости гидролиза анализировали согласно модели Березина [10], используя программу Origin:

$$k_{\text{эксп}} = \frac{k_m K_s K_{\text{OH}} (C_{\text{ПАВ}} - \text{ККМ}) + k_w}{(1 + K_s C_{\text{ПАВ}})[1 + K_{\text{OH}} (C_{\text{ПАВ}} - \text{ККМ})]}, \quad (7)$$

где $k_{\text{эксп}}$ – экспериментально определенная константа скорости, k_m – константа гидролиза субстрата, солубилизованного в мицелле, V – мольный объем ПАВ; K_s – константа солубилизации, K_{OH} – константа связывания мицеллы с реагентом, $c_{\text{ПАВ}}$ – мольная концентрация ПАВ (в случае гребнеобразных полиэлектролитов мольная концентрация мономерных звеньев), ККМ – критическая концентрация мицеллообразования (в случае гребнеобразных ПАВ она равна нулю), k_w – скорость реакции гидролиза субстрата в воде ($k_w = 0.014 \text{ с}^{-1}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ УФ-спектров полученных образцов

Наличие хромофорной группы в мономере АУХИ позволяет использовать метод УФ-спектроскопии для исследования особенностей самоорганизации мономеров и полимеров в водном растворе. Водный раствор АУХИ в коротковолновой области имеет полосы поглощения $\lambda = 236$ нм ($\epsilon_{\text{ext}} = 34080 \pm 170$ л/моль см) и $\lambda = 316$ нм ($\epsilon_{\text{ext}} = 7460 \pm 30$ л/моль см) (рис. 4а). Выше критической концентрации мицеллообразования для АУХИ (ККМ 0.027 моль/л (кондуктометрия), 0.016 моль/л (солубилизация красителя)) наблюдается широкая полоса поглощения при длине волны $\lambda = 457$ нм ($\epsilon_{\text{ext}} = 14.2 \pm 0.1$ л/моль см), что обуславливает окраску его водного раствора при формировании мицелл (рис. 4б). После полимеризации водные растворы гребнеобразного полиэлектролита ПАУХИ сохраняют поглощение в коротковолновом диапазоне длины волн при незначительном уменьшении коэффициента экстинкции $\lambda = 236$ нм ($\epsilon_{\text{ext}} = 31300 \pm 290$ л/моль см) и $\lambda = 316$ нм ($\epsilon_{\text{ext}} = 7244 \pm 52$ л/моль см), в то время как максимум поглощения в видимом диапазоне смещается в коротковолновую область $\lambda = 416$ нм, коэффициент экстинкции при этом увеличивается в 5 раз ($\epsilon_{\text{ext}} = 72.0 \pm 0.7$ л/моль см). Подобный гипсохромный сдвиг может быть связан с коллективным характером полосы поглощения при $\lambda = 416$ нм, вызванной образованием димеров и N-меров, сформированных катионами хинолиния в боковых звеньях гребнеобразного полиэлектролита за счет π - π -взаимодействий. С течением времени для растворов ПАУХИ наблюдается батохромный сдвиг полосы поглощения с $\lambda = 416$ нм к $\lambda = 510$ нм. Визуально раствор при этом с темно-красного цвета становится малиноватым (рис. 5а). Никаких изменений в положении химических сдвигов в спектрах ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C гребнеобразного полиэлектролита при этом процессе обнаружено не было, что свидетельствует об отсутствии изменения химической структуры мономерного звена. Можно предположить, что смещение максимума полосы поглощения на 94 нм связано с медленной перестройкой самоорганизованной структуры гребнеобразного полиэлектролита ПАУХИ в растворе, вызванной набуханием. Разбавление хинолиновых мономерных звеньев триметиламмонийными в сополимерах ПАУХИ–ПАУТА сводит к минимуму дрейф полосы поглощения. Через 24 ч после приготовления раствора сополимер, содержащий минимальное количество катионов хинолиния, имеет максимум поглощения $\lambda = 510$ нм (рис. 5б). Смещение максимумов поглощения в коротковолновой области 236 нм, 316 нм для гомополимера ПАУХИ и сополимеров с течением времени не было обнаружено. По поглощению сополимеров на длине

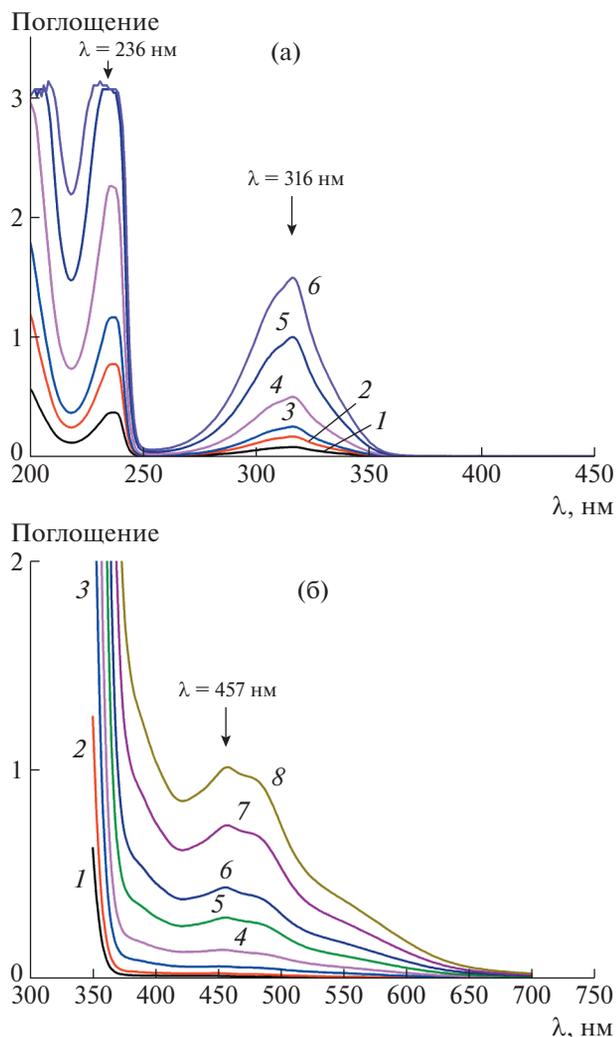


Рис. 4. Спектры поглощения водных растворов АУХИ в коротковолновом диапазоне длин волн (а) и длинноволновом диапазоне (б) при различной концентрации АУХИ. $T = 25^\circ\text{C}$. а: $c_{\text{АУХИ}} = 1.1 \times 10^{-5}$ (1), 2.2×10^{-5} (2), 3.3×10^{-5} (3), 6.7×10^{-5} (4), 1.3×10^{-4} (5) и 2.0×10^{-4} моль/л (6); б: $c_{\text{АУХИ}} = 0.0001$ (1), 0.002 (2), 0.005 (3), 0.01 (4), 0.02 (5), 0.03 (6), 0.05 (7) и 0.07 моль/л (8).

волны 316 нм устанавливали состав сополимера (табл. 1). Полученное значение мольной доли звеньев АУХИ в УФ-эксперименте совпала с найденной из анализа спектров ЯМР ^1H и соответствует мольной доли мономеров при синтезе. Таким образом, можно сделать вывод, что мономеры АУХИ и АУТА обладают близкими к единице константами сополимеризации (r_1 и r_2) и образуют случайный сополимер [16]. Пример спектра ЯМР сополимера 1 приведен на рис. 6.

Обсуждение условий синтеза и молекулярно-массовых характеристик образцов

Присутствие сомономера АУХИ при полимеризации АУТА приводит к резкому уменьшению

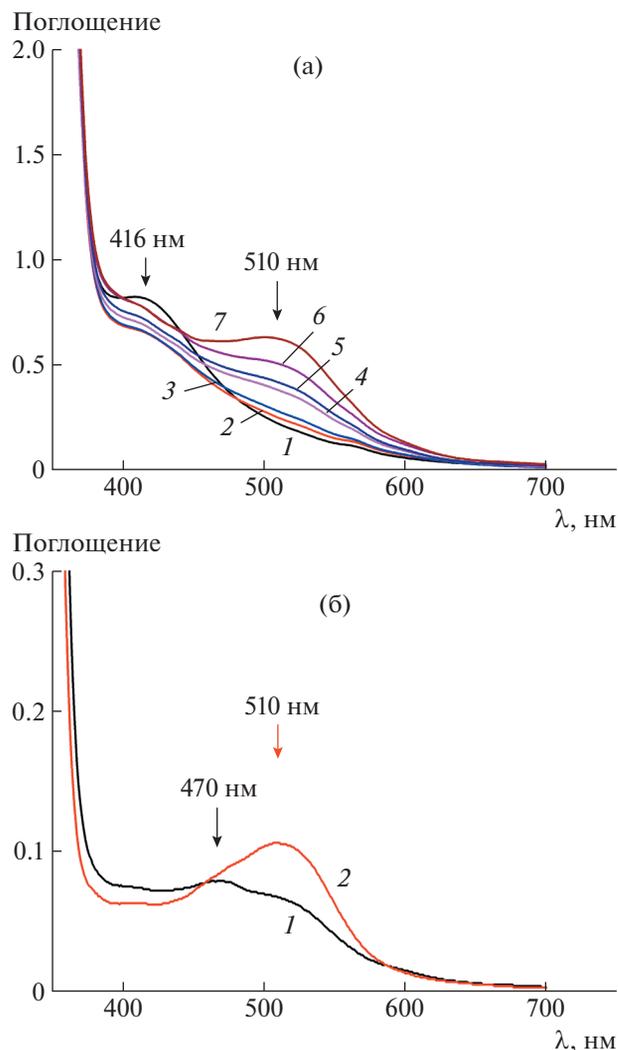


Рис. 5. а – Спектры поглощения водного раствора ПАУХИ ($c = 0.03$ моль/л, 25°C) через 0 (1), 1 (2), 2 (3), 7 (4), 9 (5), 14 (6) и 20 суток (7) после приготовления раствора полиэлектролита; б – спектры поглощения водных растворов сополимеров 1 и 2 ($c = 0.01$ моль/л, рассчитано из усредненной молекулярной массы мономерного звена, 25°C) через 24 ч после приготовления раствора.

конверсии связей $\text{C}=\text{C}$ в ходе синтеза в течение 1.5 ч как в случае образования сополимера (85% и 14% для сополимеров 2 и 1 соответственно), так и при гомополимеризации (15%). Для гомополимеризации АУТА характерна конверсия 98% за первые 10 мин синтеза, что свойственно для мицеллярной полимеризации [17]. Этот эффект может быть связан с возможностью дополнительной ассоциации катионов хинолиния в мицеллах мономера (например, за счет π - π -взаимодействия), что затрудняет обмен мономеров между мицеллами при полимеризации.

На уменьшение скорости полимеризации реакционной смеси, содержащей сомономер АУХИ,

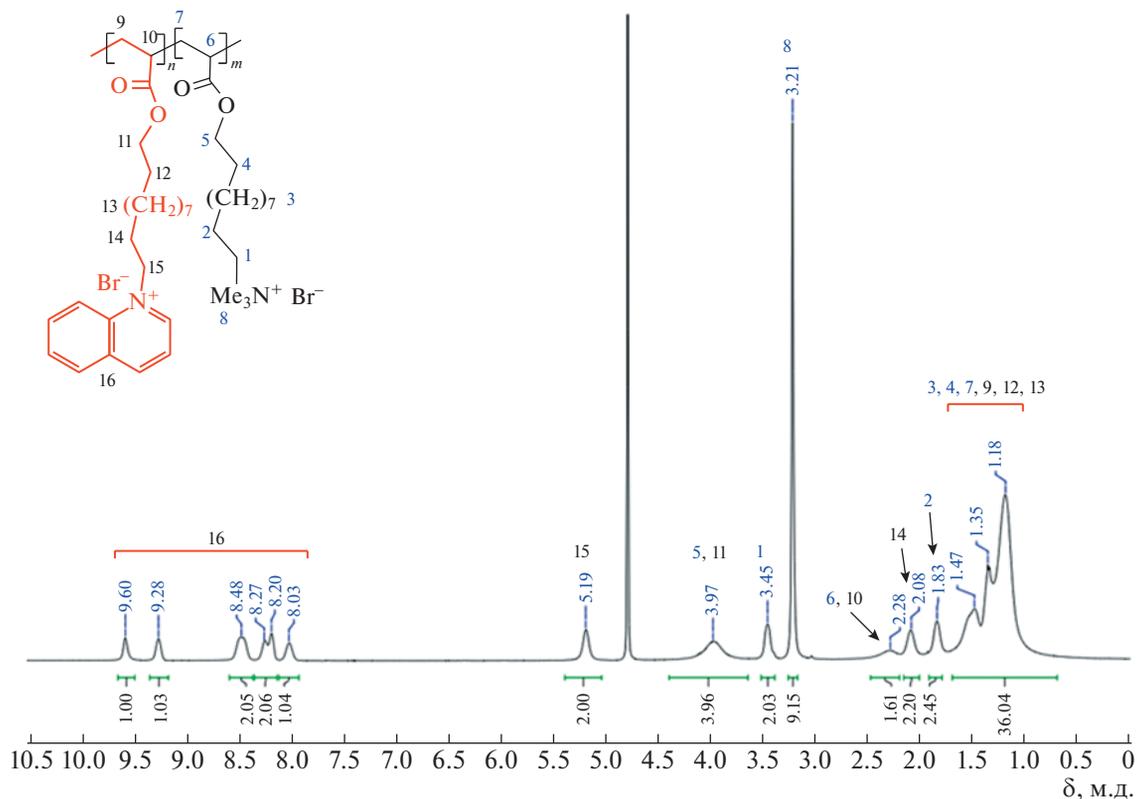


Рис. 6. Спектр ЯМР ^1H сополимера 1 в D_2O .

также указывает медленный спад удельной электропроводности σ , фиксируемый при синтезе (рис. 7). Зависимость σ от времени полимеризации для мономера АУТА имеет характерный для мицеллярной полимеризации вид в отличие от смесей, содержащих дополнительно АУХИ: начальный рост σ (первые 1–2 минуты) связан с разогревом реакционной смеси до температуры синтеза (60°C), который сопровождается дальнейшим резким уменьшением σ с выходом на плато. Уменьшение удельной электропроводности при полимеризации, во-первых, связано с изменением количества ионизированных частиц в растворе, так как бромид-ионы конденсируются на растущей полимерной цепи. Во-вторых, с повышением в растворе концентрации макромолекул уменьшается подвижность носителей заряда за счет значительной вязкости среды. При последовательном увеличении доли хинолиновых звеньев в мономерной смеси спад электропроводности в ходе полимеризации становится более плавным (рис. 7).

Молекулярные характеристики исследованных полимеров определяли методами динамического, статического рассеяния света и вискозиметрии. Было установлено, что для всех исследованных систем наблюдается линейная зависимость приведенной вязкости от концентрации, что свидетельствует, по крайней мере, о частичном подавлении

полиэлектролитного эффекта. Зависимости коэффициента поступательной диффузии также имели линейный характер. Основные результаты этих исследований представлены в табл. 1. Полученные значения характерны для гибких и уме-

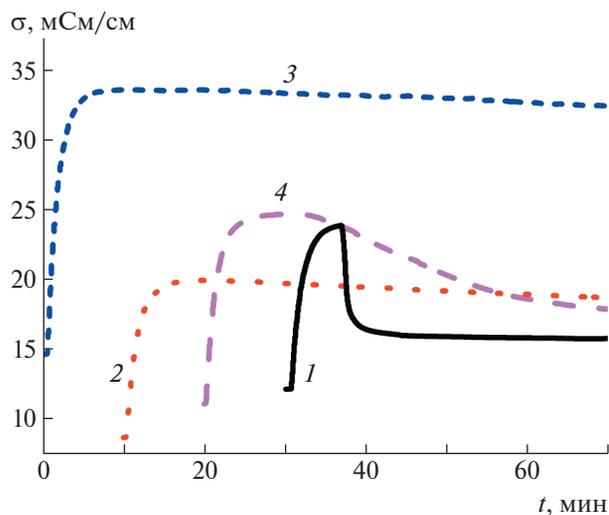


Рис. 7. Зависимость удельной электропроводности раствора при полимеризации σ от времени синтеза. 1 – полимеризация АУТА, 2 – полимеризация АУХИ, 3 – полимеризация сополимера 1, 4 – полимеризация сополимера 2. Для наглядности данные приведены со смещением на 10 мин вдоль оси времени.

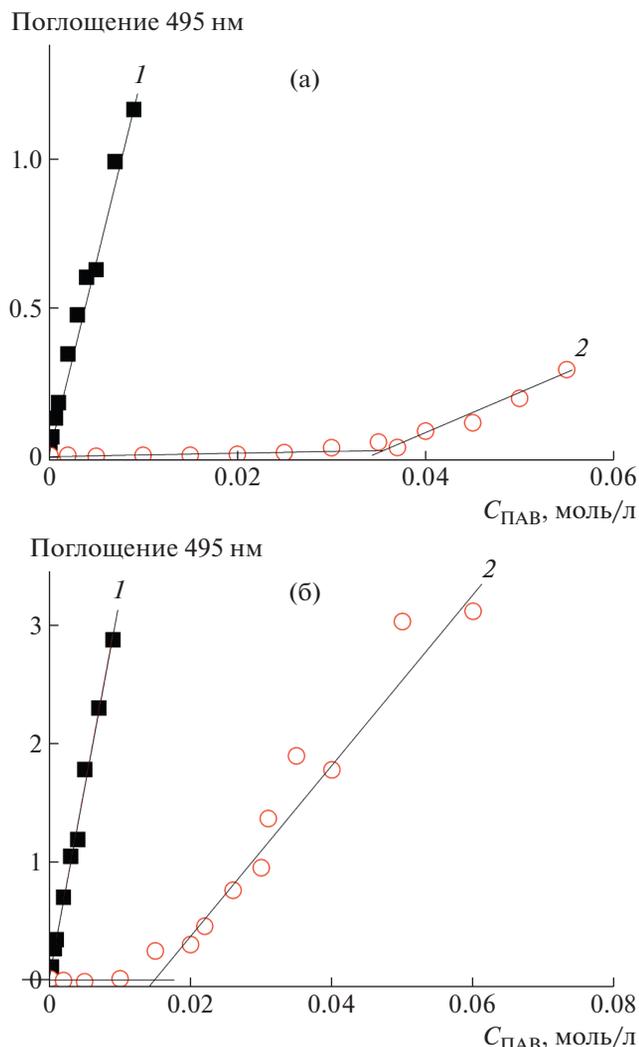


Рис. 8. Зависимость поглощения насыщенного раствора Оранж-ОТ ($\lambda = 495$ нм) от концентрации ПАВ. Черные квадраты (0.05 М водный NaCl, 25°C), пустые красные круги (вода, 25°C): а – гребнеобразный полиэлектролит ПАУТА (1) и его мономер (2), б – гребнеобразный полиэлектролит ПАУХИ (1) и его мономер (2).

ренно жестких полимеров. Подобные значения гидродинамических инвариантов получали для гребнеобразных полимеров близкой структуры [18–20].

Достаточно большие значения вторых вириальных коэффициентов, полученные для исследованных систем, свидетельствуют о том, что раствор, содержащий 0.05 М NaCl, является хорошим растворителем для данных систем.

Изучение мицеллярно-каталитических свойств полученных гребнеобразных полимеров

Полученные в работе гребнеобразные полиэлектролиты способны сольбилизовать малополярные вещества во всем диапазоне концентраций, включая крайне низкие концентрации. Для этих соединений отсутствует критическая концентрация мицеллообразования, характерная для низкомолекулярных ПАВ (рис. 8). В отличие от мицелл, образуемых низкомолекулярными ПАВ, мицеллы гребнеобразных полиэлектролитов стабилизированы ковалентными связями, соединяющими мономерные звенья в полимерную цепь. Фактически одна молекула полиэлектролита даже при бесконечном разбавлении должна быть способна к сольбилизации. Значение сольбилизационной емкости, определенной относительно красителя Оранж-ОТ, значительно выше, чем аналогичная величина, детектируемая для соответствующих мономеров (табл. 2, $S_{\text{АУТА}} = (0.7 \pm 0.1) \times 10^{-3}$ и $S_{\text{АУХИ}} = (3.9 \pm 0.3) \times 10^{-3}$). Возрастание мольной доли хинолиновых звеньев в сополимерах ПАУХИ–ПАУТА приводит к увеличению сольбилизационной емкости. Можно предположить, что катионы хинолиния способны к дополнительным взаимодействиям с молекулами Оранж-ОТ за счет наличия ароматических фрагментов как в красителе, так и в боковых группах гребнеобразного полиэлектролита. Сольбилизация катионными мицеллами красителей, содержащих ароматические звенья, реализуется преимущественно во внешнем слое мицеллы [10, 21].

Учитывая способность к сольбилизации гребнеобразными полиэлектролитами при крайне низких концентрациях, эти соединения могут стать перспективными катализаторами мицеллярно-каталитических реакций. В настоящей работе их каталитическую активность исследовали на модельной реакции гидролиза *n*-нитрофенилбутирата в щелочной среде.

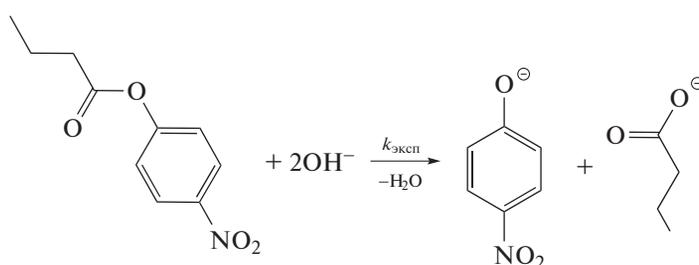


Таблица 2. Мицеллярно-каталитические свойства гребнеобразных полиэлектролитов

Образец	Гидролиз модельного субстрата				Солюбилизация Оранж-ОТ
	k_m/V	K_s	K_{OH}	$K_{эксп}/k_w$	$S \times 10^3$ (Orange-ОТ)
ПАУТА	0.0012	150 ± 14	540 ± 90	5.9	9.1 ± 0.2
ПАУХИ	0.0012	87 ± 19	318 ± 137	3.9	17.2 ± 0.4
Сополимер 1	0.0014	118 ± 15	367 ± 75	5.1	13.0 ± 0.5
Сополимер 2	0.0017	164 ± 28	483 ± 126	8.0	9.5 ± 0.1

Примечание. k_m – константа скорости гидролиза, солюбилизированного в мицелле субстрата, V – мольный объем ПАВ; K_s – константа солюбилизации, K_{OH} – константа связывания мицеллы с реагентом. $K_{эксп}$ – определенная константа скорости гидролиза. $K_{эксп}/k_w$ – ускоряющий эффект, S – солюбилизационная емкость относительно Оранж-ОТ.

Ускорение химической реакции в таком случае в основном связано с локальным увеличением концентрации субстрата и реагента в мицеллярной фазе по механизму солюбилизации и ионного притяжения. Анализируя экспериментальные данные согласно кинетической модели химической реакции псевдопервого порядка, были получены зависимости экспериментальных констант гидролиза $k_{эксп}$ от концентрации гребнеобразного полиэлектролита (рис. 9). Эти зависимости характеризуются экстремумом, соответствующим максимальной каталитической эффективности. Уменьшение величины эффективной константы скорости гидролиза при высоких концентрациях ПАВ связано с разбавлением субстрата и реагента в

мицеллярной псевдофазе и может быть нивелировано повышением концентраций последних. Обработка полученных зависимостей ($k_{эксп}$ vs t) согласно мицеллярно-каталитической модели Березина (уравнение (2)), позволила оценить константы солюбилизации K_s и константы связывания аниона OH^- с полимерной цепью K_{OH} (табл. 2). Введение звеньев с хинолиновым фрагментом приводит к закономерному снижению констант связывания с анионом OH^- , что отражается в уменьшении каталитического эффекта. Константы солюбилизации также изменяются, для сополимера 2 наблюдаются максимальные значения константы солюбилизации. В совокупности с сохранением высоких значений констант связывания OH^- этот образец проявляет максимальный из исследованных гребнеобразных полиэлектролитов каталитический эффект. Для сополимера 2 установлено ускорение реакции ($k_{эксп}/k_w$) в 8 раз по сравнению с гидролизом в отсутствие ПАВ (k_w).

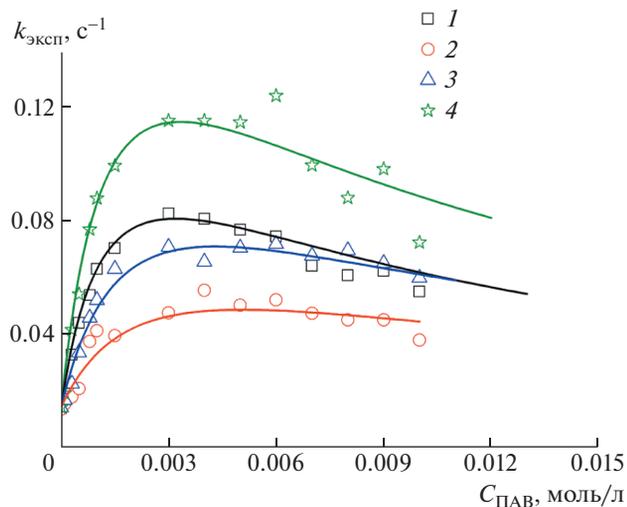


Рис. 9. Зависимость экспериментальной константы гидролиза $k_{эксп}$ для модельной реакции (концентрация *n*-нитрофенилбутирата 1×10^{-4} моль/л, $c_{NaOH} = 1 \times 10^{-1}$ моль/л, 25°C) от концентрации гребнеобразного полиэлектролита; кривые – аппроксимация этой зависимости согласно теоретической модели (уравнение (7)): 1 – ПАУТА, 2 – ПАУХИ, 3 – сополимер 1, 4 – сополимер 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения работы были получены новые гребнеобразные полиэлектролиты 11-акрилоилоксиундецилхинолиния бромида и 11-акрилоилоксиундецилтриметиламмония бромида, а также их сополимеры с мольным соотношением звеньев 1 : 1 и 1 : 10 соответственно. Было установлено, что эти полиэлектролиты способны к солюбилизации во всем концентрационном диапазоне, включая крайне низкие концентрации. Анализ солюбилизационной емкости выявил, что введение катионов хинолиния в сополимер увеличивает солюбилизационную емкость. Максимальное значение солюбилизационной емкости характерно для гомополимера, содержащего только хинолиновые звенья в повторающемся звене. Полученные гребнеобразные полиэлектролиты ускоряют реакцию щелочного гидролиза модельного субстрата *n*-нитрофенилбутирата в

воде. Гребнеобразные полиэлектролиты могут быть рекомендованы для разработки новых каталитических систем, функционирующих по механизму локального концентрирования субстрата и реагента.

Авторы выражают благодарность ресурсным центрам Санкт-Петербургского государственного университета: магнитно-резонансные методы исследования и криогенный отдел.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 21-73-10132).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lehn J.M.* // Eur. Rev. 2009. V. 17. № 2. P. 263.
2. *Chakraborty S., Varghese S., Ghosh S.* // Eur. J., Chem. 2019. V. 25. № 72. P. 16725.
3. *Kashapov R.R., Bekmukhametova A.M., Petrov K.A., Nizameev I.R., Kadirov M.K., Zakharova L.Ya.* // Sensors Actuators B. 2018. V. 273. June. P. 592.
4. *Kushnazarova R.A., Mirgorodskaya A.B., Kuznetsov D.M., Tyryshkina A.A., Voloshina A.D., Gumerova S.K., Lenina O.A., Nikitin E.N., Zakharova L.Ya.* // J. Mol. Liq. 2021. V. 336. P. 116318.
5. *Gaynanova G.A., Vagapova G.I., Valeeva F.G., Vasilieva E.A., Galkina I.V., Zakharova L.Ya., Sinyashin O.G.* // Colloids Surf. A. 2016. V. 489. P. 95.
6. *Rahman F., Rafiquee M.Z.A.* // J. Mol. Liq. 2019. V. 291.
7. *Al-Shamary M.N., Al-Lohedan H.A., Rafiquee M.Z.A., El-Ablack F., Issa Z.A.* // J. Saudi Chem. Soc. King Saud Univ. 2017. V. 21. P. S193.
8. *Patel B.K., Mandal H.K., Rudra S. Mahapatra A.* // J. Mol. Liq. 2018. V. 250. P. 103.
9. *Fendler E.J., Fendler J.H.* // Adv. Phys. Org. Chem. 1970. V. 8. P. 271.
10. *Berezin I.V., Martinek K., Yatsimirskii A.K.* // Russ. Chem. Rev. Turpion-Moscow Limited. 1973. V. 42. № 10. P. 787.
11. *Cummins H.Z.* // Photon-correlation and Light-beating Spectroscopy. Plenum Pre. 1974. V. 57. P. 1.
12. *Цветков В.Н.* Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
13. *Litmanovich E.A., Ivleva E.M.* // Polymer Science A. 2010. V. 52. № 6. P. 671.
14. *Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я.* Структура макромолекул в растворах. М.: Наука. 1964.
15. *Schott H.* // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. № 11. P. 3611.
16. *Odian G.* Principles of Polymerization. New York: Wiley, 2004.
17. *Pashirova T.N., Fetin P.A., Kadnikov M.V., Valeeva F.G., Buriilova E.A., Bilibin A.Yu., Zorin I.M.* // Chempluschem. 2020. V. 85. P. 1939.
18. *Lezov A.A., Fetin P.A., Gubarev A.S., Lezova A.A., Vezo O.S., Senchukova A.S., Mikhailova M.E., Mikusheva N.G., Zorin I.M., Tsvetkov N.V.* // J. Polym. Res. 2020. V. 27. № 12. P. 1.
19. *Tsvetkov N.V., Lebedeva E.V., Lezov A.A., Podseval'nikova A.N., Akhmadeeva L.I., Zorin I.M., Bilibin A.Yu.* // Polym. (United Kingdom). 2014. V. 55. № 7. P. 1716.
20. *Tsvetkov N.V., Mikusheva N.G., Lezov A.A., Gubarev A.S., Mikhailova M.E., Podseval'nikova A.N., Akhmadeeva L.I., Lebedeva E.V., Zorin I.M., Shcherbinina T.M., Bilibin A.Yu.* // Eur. Polym. J. 2016. V. 75. P. 251.
21. *Rosen M.J.* Surfactants and Interfacial Phenomena. New Jersey: Wiley, 2004.