

УДК 544.4+541.182

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КРАСИТЕЛЕЙ ФУКСИНА ОСНОВНОГО И ФУКСИНА КИСЛОГО С ГИДРОКСИД ИОНОМ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ ПАВ РАЗЛИЧНОГО ТИПА

Е.В. Рощина, И.В. Кульбачная, С.В. Ельцов, Н.О. Мчедлов-Петросян

Определены константы скорости реакции взаимодействия красителей фуксина кислого (FA) и фуксина основного (FB) с гидроксид ионом в растворах ПАВ разного типа: Бридж-35 и Тритон X-100 (неионогенные ПАВ), додецилсульфата натрия (ДСН, анионное ПАВ), цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ, катионное ПАВ) и 3-(диметилдодециламмоний)-пропансульфоната (ДМДАПС, цвиттерионное ПАВ). Установлено, что при увеличении концентрации мицелл неионогенных ПАВ константа скорости реакции обесцвечивания FA практически не изменяется, в то время как FB – уменьшается. Увеличение концентрации ДСН в растворе приводит к резкому замедлению реакции FB, но не влияет на скорость реакции FA. Рост содержания ЦТАБ в растворе приводит к снижению скорости реакции FA и не влияет на скорость реакции FB. Эффект цвиттерионного ПАВ на скорость реакции FA близок к таковому, наблюдаемому для ЦТАБ, в то время как для реакции FB – к эффекту неионогенных ПАВ. Полученные зависимости констант скорости реакции FA и FB от типа ПАВ обсуждены на основе представлений о зависимости степени связывания красителей мицеллами от их знака заряда их поверхности, заряда и гидрофильности ионов красителей, а также изменении концентрации OH^- ионов в слое Штерна мицелл в зависимости от заряда их поверхности.

Ключевые слова: поверхностно-активное вещество, мицелла, фуксин кислый, фуксин основной, реакция обесцвечивания, кинетический мицеллярный эффект.

Введение

В растворах коллоидных поверхностно-активных веществ (ПАВ) при определённой концентрации самопроизвольно образуются мицеллы – ультрамикрорегетерогенные агрегаты, состоящие из нескольких десятков ионов или молекул. В присутствии мицелл ПАВ, как правило, наблюдается изменение констант равновесий и скоростей реакций, протекающих в растворах [1–4]. Это обусловлено тем, что в мицеллярных растворах ПАВ происходит распределение реагирующих частиц между водой и мицеллярной псевдофазой, в результате чего реагенты превращаются в продукты реакции одновременно в двух фазах. При этом экспериментально определяемая константа скорости реакции, получаемая в виде отношения общей скорости процесса, усредненной по всему объему раствора, к общей концентрации реагентов, зависит от степени связывания красителя с мицеллами, типа ПАВ и знака заряда мицеллярной поверхности, а также концентрации ПАВ в растворе. Такие константы скорости реакции представляют собой эффективные величины, поскольку являются функциями от констант скорости в каждой из фаз раствора. Также их иногда называют «кажушимися» константами скорости [5].

Способность ПАВ изменять скорость реакций, протекающих в растворе, находит как теоретическое применение при изучении механизмов реакций, структуры и динамики нанодисперсных агрегатов в растворах, так и практическое использование, например, в органическом синтезе, в промышленности [1–3]. Одним из хорошо известных примеров подобных процессов являются реакции щелочного обесцвечивания трифенилметановых красителей. Именно для этих реакций было проведено первое кинетическое исследование в мицеллярных растворах ПАВ [6]. Наиболее исследованными с этой точки зрения являются красители, образующие в растворе катионы, например, кристаллический фиолетовый, малахитовый зеленый, бриллиантовый зеленый, в то время как число работ, посвященных красителям, существующим в растворе в виде анионов – бромфеноловый синий, фенолфталеин и др. – гораздо меньше.

Данная работа является продолжением работ [7–9] и посвящена исследованию скорости реакции взаимодействия красителей фуксина кислого (FA) и фуксина основного (FB) с гидроксид ионом в растворах ПАВ разного типа: Бридж-35 и Тритон X-100 (неионогенные ПАВ), додецилсульфата натрия (ДСН, анионное ПАВ), цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ, катионное ПАВ) и 3-(диметилдодециламмоний)-пропансульфоната (ДМДАПС, цвиттерионное ПАВ).

Эксперимент и обсуждение результатов

В работе были использованы красители из коллекции кафедры физической химии ХНУ имени В. Н. Каразина. Использованный препарат фуксина основного представлял собой смесь хлоридов розанилина и парарозанилина, препарат фуксина кислого – натриевую соль. Структурные формулы красителей показаны на Схеме I. Все растворы готовились с использованием бидистиллированной воды. Для приготовления растворов ПАВ использовались навески чистых сухих препаратов (98–99 % чистого вещества), производства "Sigma" и "Merk", которые были использованы без предварительной очистки. Раствор гидроксида натрия готовили и хранили так, как описано ранее [7].

Для измерения светопоглощения использовался спектрофотометр Hitachi U-2000 с термостатируемой кюветой. Температура исследуемых растворов составляла 25.0 ± 0.1 °С.

Кинетическое исследование реакций щелочного обесцвечивания проведено в рабочих растворах, концентрация красителей FA и FB составляла, соответственно, $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л и $1 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹. Для создания определенного значения pH рабочих растворов использовали гидроксид натрия в концентрации $4.50 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹, что соответствует концентрационному значению pH = 11.6, а также боратный буферный раствор с pH = 9.18. Таким образом, в рабочих растворах в ходе протекания реакции всегда поддерживалось постоянство значения pH и, соответственно, концентрации гидроксильных ионов, в первом случае – за счёт избытка концентрации щелочи по сравнению с красителем, во втором – за счёт применения буферной системы.

Концентрация всех ПАВ в рабочих растворах изменялась от $1 \cdot 10^{-5}$ до 10^{-2} моль·л⁻¹. Критические концентрации мицеллообразования (ККМ) использованных в работе ПАВ в воде при 25 °С составляют (моль·л⁻¹): ЦТАБ – $9.8 \cdot 10^{-4}$ [10], ДСН – $8.2 \cdot 10^{-3}$ [10], Тритон X-100 – $3.15 \cdot 10^{-4}$ [10], ДМДАПС – $3.0 \cdot 10^{-3}$ [10], Бридж-35 – $6.8 \cdot 10^{-5}$ [11]. Таким образом, диапазон использованных концентраций ПАВ охватывал как предмицеллярную область, так и область выше ККМ.

Реакция взаимодействия красителей фуксина кислого (R1 = SO₃⁻, R2 = CH₃) и фуксина основного (R1 = H; R2 = H для парарозанилина, R2 = CH₃ для розанилина) с гидроксид-ионом протекает в соответствии со схемой I:

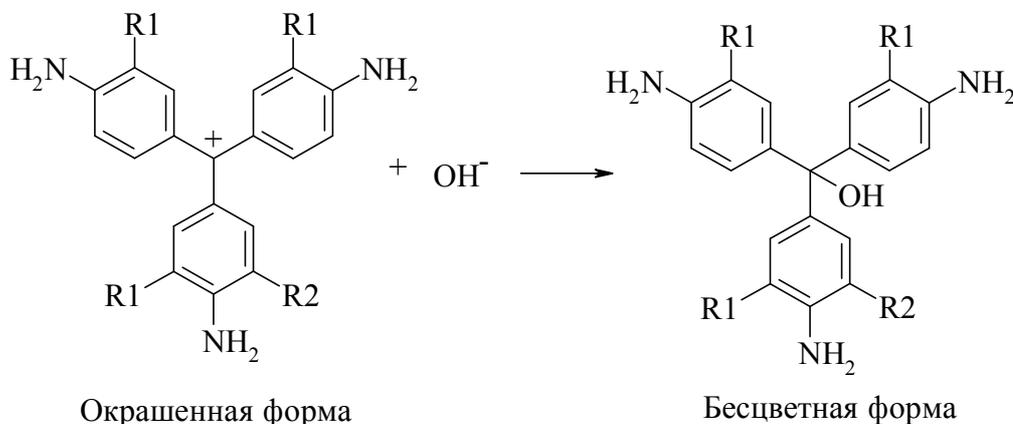


Схема I. Взаимодействие фуксина кислого и фуксина основного с гидроксид ионом

Использованные в работе красители имеют подобную структуру, однако, благодаря различным заместителям, фуксин кислый существует в растворе в виде двухзарядного аниона, а фуксин основной – в виде однозарядного катиона. Это даёт возможность изучить влияние заряда реагирующего иона на константы скорости реакций обесцвечивания в присутствии ПАВ разного типа.

Окрашенная форма красителя FA имеет интенсивную окраску с максимумом полосы поглощения на длине волны 546 нм, красителя FB – 543 нм [12]. Спектры поглощения FA и FB в растворах с различной концентрацией ДСН приведены на рис. 1. Вид спектров поглощения свидетельствует о различии в знаках заряда ионов, образуемых красителями FA и FB в растворе. Так, для FA с ростом концентрации ДСН наблюдается лишь постепенное снижение светопоглощения и незначительное смещение максимума полосы поглощения. В то же время для FB в предмицеллярной области наблюдается уширение полосы поглощения, а при переходе к ми-

целлярным растворам (рис. 3б, спектры 7 и 8) наблюдается полоса поглощения красителя, претерпевшая батохромный сдвиг по сравнению со спектром в чистой воде.

Так как образующийся в результате взаимодействия красителей с гидроксид ионом карбинол не поглощает в видимой области, то в ходе протекания реакций присоединения гидроксид иона светопоглощение раствора уменьшается. Именно поэтому подобные реакции и получили своё название – реакции обесцвечивания. Известно, что реакции щелочного обесцвечивания трифенилметановых красителей [6–9,13,14], в том числе и фуксина кислого, описываются кинетическим уравнением второго порядка, в котором порядок по каждому из реагентов равен единице

$$v = -\frac{d[\text{Dye}]}{dt} = k[\text{Dye}][\text{OH}^-] = k'[\text{Dye}] \quad (1)$$

где $[\text{Dye}]$, $[\text{OH}^-]$ – текущие концентрации ионов красителя и гидроксид ионов в растворе, соответственно; k и k' – константы скорости реакции второго и псевдопервого порядка, соответственно. В условиях постоянства величины рН раствора две последние величины связаны соотношением

$$k' = k[\text{OH}^-] \quad (2)$$

В ходе кинетического эксперимента определялась зависимость светопоглощения рабочих растворов от времени. Для всех исследованных систем, как для фуксина кислого, так и для фуксина основного, наблюдалась линейность зависимости логарифма светопоглощения от времени. Это свидетельствует о том, что протекание реакции подчиняется кинетическому уравнению первого порядка

$$\ln A_t = \ln A_0 - k't \quad (3)$$

где A_t и A_0 – оптическое поглощение раствора в момент времени t и до начала реакции, соответственно. Уравнение (3) даёт возможность определять константу k' , как угловой коэффициент получаемой прямой. Значение константы скорости реакции второго порядка затем может быть рассчитано по уравнению (2).

Полученное нами значение константы скорости реакции щелочного обесцвечивания в воде, k_w , при концентрации NaOH, равной $0.0045 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, для FA составляет $2.31\cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, для FB – $2.35\cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, что соответствует 0.51 и $0.52 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$. При рН = 9.18 константа скорости реакции FA равна $1.68\cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ или $112 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$. Таким образом, несмотря на различие в знаках заряда обоих красителей, скорость их обесцвечивания в воде примерно одинакова.

В известной нам литературе отсутствуют данные по скорости обесцвечивания FB. Для красителя FA в работе [14] определены константы скорости обесцвечивания в водном растворе с концентрацией NaOH $4.67\cdot 10^{-4} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ (рН = 10.67) равные: 463.19 и 720.81 $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$, соответственно, при 20 и 30 °С, что при переводе единиц измерения даёт 7.72 и 12.01 $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$, а также $3.6\cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и $5.6\cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. В другой статье этих же авторов, [13], приводятся несколько иные величины константы скорости обесцвечивания FA, полученные в таких же условиях, при переводе единиц измерения значения k_w при 20 и 30 °С равны $4.0\cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и $6.1\cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, соответственно.

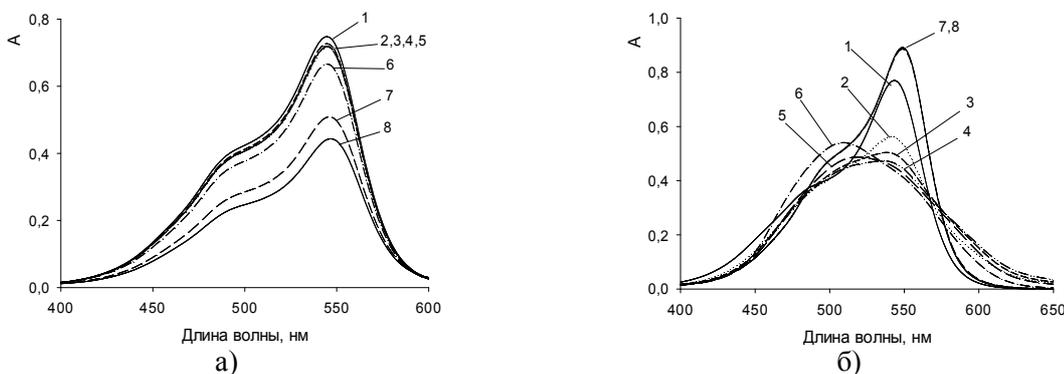


Рисунок 1. Спектры поглощения красителей FA (а) и FB (б) в растворах с различной концентрацией ДСН ($c\cdot 10^4$, $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$): 1 – 0.0; 2 – 0.4; 3 – 0.8; 4 – 1; 5 – 2; 6 – 10; 7 – 60; 8 – 100.

На рисунке 2 представлены зависимости константы скорости реакции красителя FB с гидроксид ионом от концентрации ПАВ различного типа (ЦТАБ, ДСН, ДМДАПС, ТХ-100 и Бридж-35). Эти данные получены при $\text{pH} = 11.6$ в растворе, содержащем $4.50 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ гидроксида натрия.

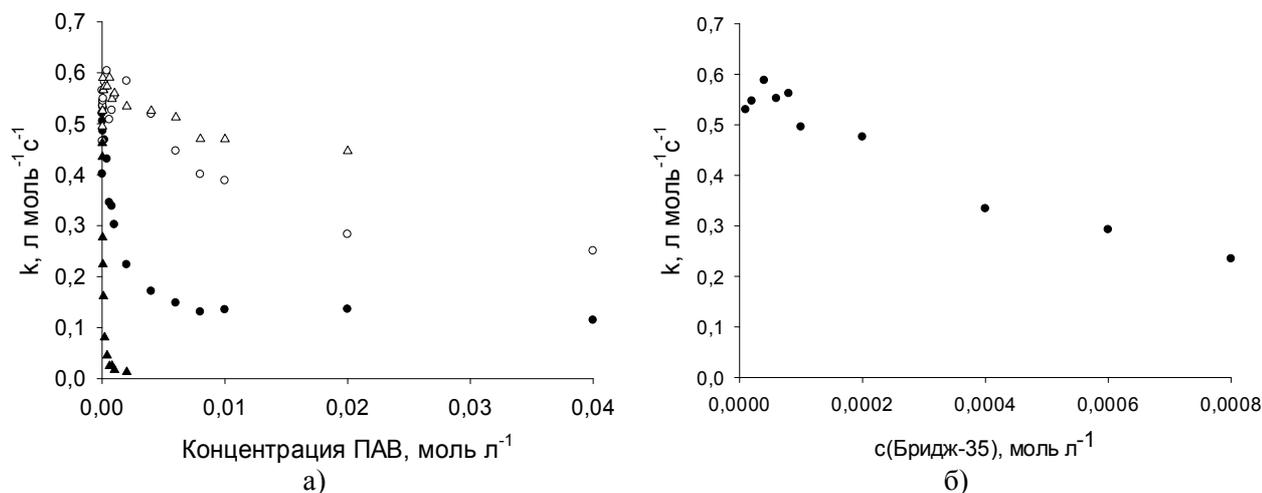


Рисунок 2. Зависимость константы скорости реакции фуксина основного с гидроксид ионом от концентрации ПАВ различного типа: а) \blacktriangle – ДСН, \bullet – ТХ-100, \circ – ДМДАПС, Δ – ЦТАБ; б) \bullet – Бридж-35.

На рисунке 3а приведены зависимости константы скорости реакции красителя FA с гидроксид ионом от концентрации ПАВ различного типа (ДМДАПС, ДСН, ТХ-100 и Бридж-35), полученные при $\text{pH} = 11.6$.

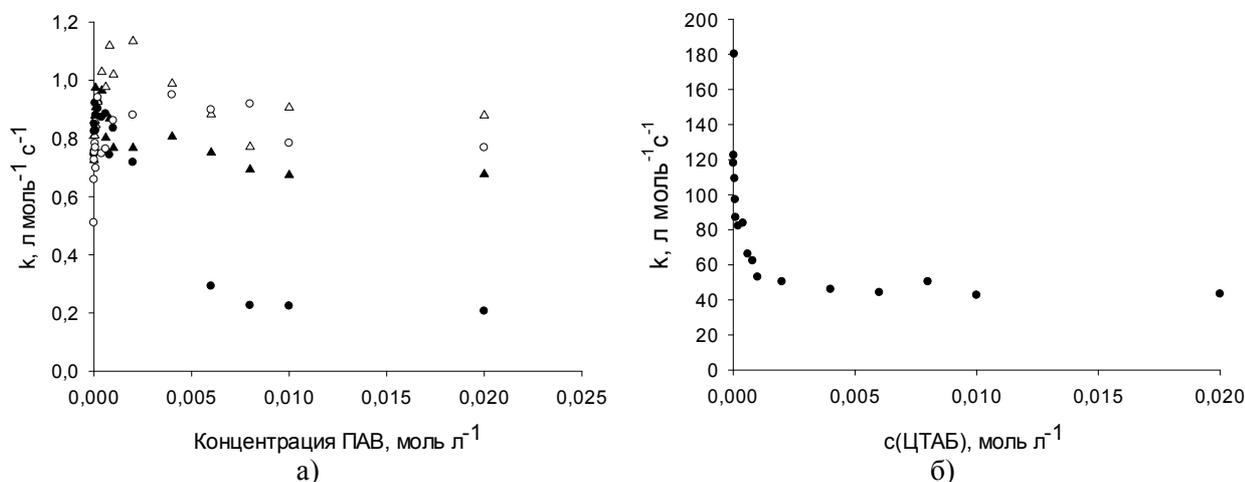
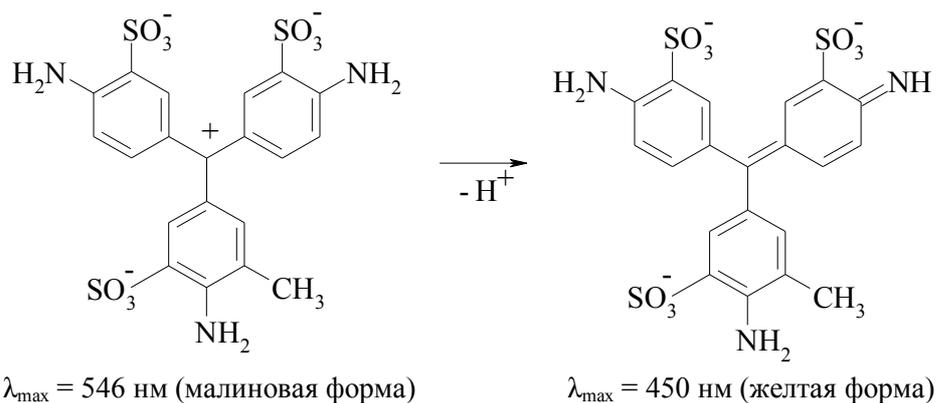


Рисунок 3. Зависимость константы скорости реакции фуксина кислого с гидроксид ионом от концентрации ПАВ различного типа: а) $\text{pH} = 11.6$, \circ – ДСН, \bullet – ДМДАПС, \blacktriangle – ТХ-100, Δ – Бридж-35; б) $\text{pH} = 9.18$, \bullet – ЦТАБ.

На рис. 3б приведены данные по константам скорости обесцвечивания FA в присутствии ЦТАБ, полученные в боратном буферном растворе при значении $\text{pH} = 9.18$. Выбор такой величины pH обусловлен заметным протеканием кислотно-основного превращения красителя при значении pH раствора, равном 10 и выше. В этих условиях наблюдается смещение максимума полосы поглощения красителя с 546 нм до 450 нм, при этом растворы приобретают желтую окраску. На рис. 4 приведены спектры поглощения FA в растворе ЦТАБ при $\text{pH} = 9.18$ и $\text{pH} = 10.0$. Это может быть объяснено диссоциацией аминогруппы красителя, происходящей по схеме



На возможность подобного превращения у трифенилметановых красителей указывается в книге [15]. Образующийся в результате этого анион также способен обесцвечиваться, о чём свидетельствуют спектры поглощения, приведенные на рис. 4. Таким образом, присутствие мицелл ЦТАБ при значениях pH выше 10 приводит к сдвигу кислотно-основных равновесий фуксина кислого.

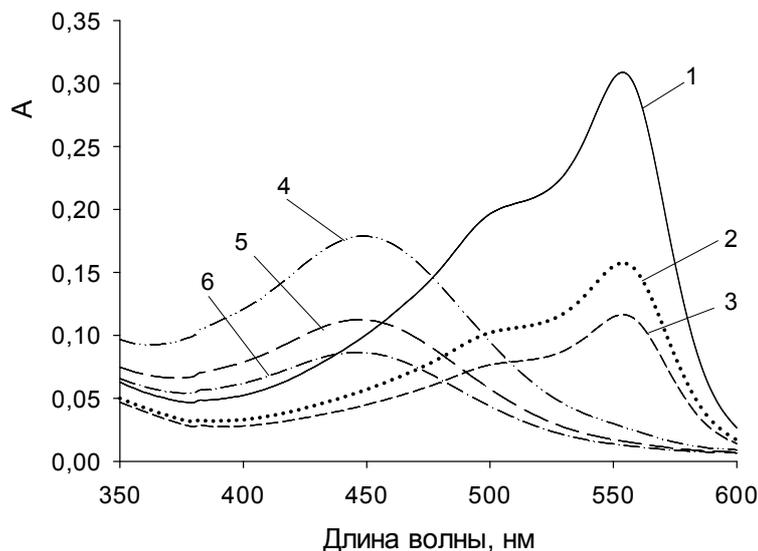


Рисунок 4. Спектры поглощения фуксина кислого в мицеллярном растворе ЦТАБ ($c = 2 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹) при pH = 9.18 (боратный буфер), а также при pH = 10.0: 1, 4 – сразу после приготовления раствора, 2, 5 – через 2 минуты после приготовления раствора, 3, 6 – через 5 минут после приготовления раствора.

Полученные зависимости констант скорости реакции от концентрации ПАВ можно объяснить на основе представлений о распределении реагентов между водой и мицеллярной псевдофазой, в результате чего химическое превращение с образованием продуктов реакции происходит одновременно как в водной непрерывной фазе, так и в мицеллах. Так как в изученных системах оба реагента – гидроксид ион и ионы красителя – могут распределяться между водной и мицеллярной фазами, то при протекании реакции в присутствии мицелл ПАВ её схема включает в себя следующие стадии [16]



В уравнениях (А)–(Г) индексы w и m указывают на водную фазу и мицеллярную псевдофазу, соответственно; M – мицеллы ПАВ; k_w и k_m – константа скорости в водной фазе, константа скорости в мицеллярной псевдофазе, соответственно.

Стадия (А) – это равновесное распределение красителя между водой и мицеллами, количественно эта стадия описывается константой связывания

$$K = \frac{[\text{Dye}_m]}{[\text{Dye}_w][M]} \quad (4)$$

где $[\text{Dye}]_m$ и $[\text{Dye}]_w$ – равновесные концентрации красителя в мицеллярной и водной фазах, соответственно; $[M]$ – равновесная концентрация мицелл. В общем случае величина K тем больше, чем меньше растворимость красителя в воде.

Стадия (Б) – равновесное распределение гидроксид ионов и противоионов, в качестве которых в случае ЦТАБ выступают бромид ионы, между водой и слоем Штерна мицелл, описывается константой ионообменного равновесия

$$K_{\text{OH}^-}^{\text{Br}^-} = [\text{OH}^-]_w [\text{Br}^-]_m / ([\text{OH}^-]_m [\text{Br}^-]_w), \quad (5)$$

где $[\text{OH}^-]_w$ и $[\text{Br}^-]_w$, $[\text{OH}^-]_m$ и $[\text{Br}^-]_m$ – равновесные концентрации ионов в водной фазе и мицеллярной псевдофазе, соответственно. Эта величина, по разным оценкам, лежит в пределах 10–30 [1,4], что свидетельствует о большем сродстве бромид ионов к мицеллярной поверхности, по сравнению с гидроксильными ионами.

Стадии (В) и (Г) – образование продукта реакции в воде и мицеллах, соответственно. Из приведенной схемы следует, что общая скорость реакции, определяемая в соответствии с уравнением (1), является сложной величиной, зависящей как от скоростей процесса в каждой фазе, так и от распределения реагентов между фазами

$$v = k[\text{Dye}][\text{OH}^-] = k_w[\text{Dye}]_w[\text{OH}^-]_w + k_m[\text{Dye}]_m[\text{OH}^-]_m \quad (6)$$

При связывании мицеллами ПАВ молекул органических веществ и образуемых ими ионов, содержащих как гидрофильные, так и гидрофобные фрагменты они, как правило, располагаются в слое Штерна [16]. Слой Штерна мицелл ПАВ обладает характеристиками, отличными как от водной, так и углеводородной жидкой фазы. Он может быть рассмотрен как солевой раствор с ионной силой в несколько моль·л⁻¹ и эффективной диэлектрической проницаемостью, близкой к таковой для спиртов [16].

Из приведенной схемы реакции следует, что основными факторами, определяющими величину константы скорости бимолекулярной реакции в присутствии мицелл ПАВ, являются: 1) концентрирование реагентов в слое Штерна на поверхности мицелл с их специфической ориентацией; 2) изменение свойств локального микроокружения реагирующих частиц – снижение относительной диэлектрической проницаемости и высокая ионная сила в месте их локализации; 3) знак заряда мицеллярной поверхности; 4) добавки инертных веществ – солей или органических растворителей.

Анализ влияния ПАВ на скорость реакции фуксина кислого с гидроксид ионом. Фуксин кислый существует в растворе в виде аниона, поэтому реакция его обесцвечивания – это реакция между ионами, заряженными одноименно. Скорость таких реакций снижается при снижении относительной диэлектрической проницаемости среды [17]. Поэтому при переходе анионов красителя из воды в мицеллы неионного ПАВ должно наблюдаться снижение константы скорости. Это снижение должно быть еще более выраженным в случае анионного ПАВ вследствие отталкивания гидроксид ионов от отрицательно заряженной поверхности мицелл. Однако экспериментальные данные (рис. 3а) свидетельствуют, скорее, о постоянстве величины константы скорости, в области концентраций ПАВ после ККМ, как для ТХ-100 и Бридж-35, так и для ДСН. Вероятно, это вызвано малой степенью связывания анионов FA, которые вследствие наличия трёх групп $-\text{SO}_3^-$ должны быть весьма гидрофильными. Цвиттерионное ПАВ ДМДАПС в данном случае даёт более выраженный эффект снижения скорости реакции, чем анионные и неионные ПАВ. Зависимости, приведённые на рис. 3, свидетельствуют о том, что влияние этого ПАВ на константу скорости реакции близко к влиянию ЦТАБ. Это может быть вызвано преимущественной локализацией анионов красителя в области положительно заряженных фраг-

ментов молекулы ДМДАПС. В случае катионного ПАВ ЦТАБ связывание красителя FA с мицеллами должно быть более выраженным благодаря электростатическому взаимодействию его анионов с положительно заряженной поверхностью. Увеличение концентрации ЦТАБ в этом случае приводит к возрастанию количества связанного мицеллами красителя, скорость взаимодействия которого с OH⁻ ионами ниже, чем в водной фазе.

Анализ влияния ПАВ на скорость реакции фуксина основного с гидроксид ионом. Фуксин основной, подобно таким хорошо исследованным трифенилметановым красителям, как кристаллический фиолетовый (КФ) и малахитовый зеленый (МЗ), существует в растворе в виде катионов. Поэтому реакция его обесцвечивания протекает между ионами, заряженными противоположно. Скорость подобных реакций возрастает при снижении относительной диэлектрической проницаемости среды, что подтверждается экспериментально для обесцвечивания КФ и МЗ в щелочной среде [7]. Таким образом, для реакции FB с OH⁻ следует ожидать возрастания константы скорости с увеличением концентрации как неионного, так и катионного ПАВ в растворе. Однако, результаты многократно повторённого эксперимента (рис. 2а) свидетельствуют о снижении скорости реакции FB с ростом концентрации как неионного, так и цвиттерионного ПАВ. Этот необычный эффект может быть вызван такими особенностями локализации ионов красителя FB в слое Штерна мицелл данных ПАВ, когда они пространственно разделены с реагирующими гидроксид ионами. В растворах, содержащих ЦТАБ, увеличение концентрации ПАВ практически не влияет на константу скорости реакции FB, что, вероятно, связано с незначительной степенью связывания катионов этого красителя на положительно заряженной мицеллярной поверхности. В случае мицелл ДСН наблюдается настолько сильное снижение константы скорости, что при достижении ККМ реакция практически полностью тормозится. Этот факт может быть объяснён взаимодействием поверхностно-активных анионов с катионами красителя с образованием ассоциатов, в которых происходит перераспределение электронной плотности, снижающее реакционную активность карбокатиона.

Литература

1. Savelli G., Germani R., Brinchi L. Reactivity control by aqueous amphiphilic self-assembling systems. // In: Reactions and synthesis in surfactant systems / Ed. by J. Texter. N.Y.: Marcel Dekker, 2001. P.188–259.
2. Reinsborough V.C. Micellar catalysis. // In: Interfacial catalysis / Ed. by A.G. Volkov. N.Y.: Marcel Dekker, 2003. P.383–396.
3. Dwars T., Paetzold E., Oehme G. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. Vol.44. P.7174–7199.
4. Romsted R.S. Introduction to surfactant self-assembly. // In: Supramolecular chemistry: from molecules to nanomaterials / Ed. by J. W. Steed, P. A. Gale. Vol.1. J. Wiley & Sons, 2012. P.181–204.
5. Martinek K., Yatsimirski A. K., Levashov A. V., Berezin I. V. The kinetic theory and the mechanism of micellar effects on chemical reactions. // In: Micellization, solubilization, and microemulsions. / Ed. by K. L. Mittal. Vol.2. N.Y.: Plenum press, 1977. P.489–508.
6. Duynstee E. F. G., Grunwald E. // *J. Am. Chem. Soc.* 1959. Vol.81, No.17. P.4540–4542.
7. Рощина Е. В., Ельцов С. В., Мчедлов-Петросян Н. О. // *Укр. Хим. Журн.* 2013. Т.79, № 9. С.25–30.
8. Рощина Е. В., Ельцов С. В. // *Вісник Харківського національного університету.* 2013. №1085. Хімія. Вип. 22 (45). С.119–126.
9. Лагута А. Н., Ельцов С. В. // *Вісник Харківського національного університету.* 2013. №1085. Хімія. Вип. 22 (45). С.127–135.
10. Rosen M. J., Kunjappu J. T. Surfactants and interfacial phenomena. 4 th ed. Hoboken: J. Wiley & Sons, 2012. 600 p.
11. Patist A., Bhagwat S. S., Penfield K. W., Aikens P., Shah D. O. // *J. Surfactants and Deterg.* 2000. Vol.3, No.1. P.53–58.
12. Sabnis R. W. Handbook of biological dyes and stains. Synthesis and industrial application. J. Wiley & Sons, 2010. 521 p.
13. Samiey B., Dalvand Z. // *Int. J. Chem. Kinet.* 2014. Vol.46, No.1. P.60–70.
14. Samiey B., Dalvand Z. // *Int. J. Chem. Kinet.* 2014. Vol.46, No.11. P.651–661.

15. Landolt–Börnstein. Zahlenwerte und Funktionen aus Physic, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technic. Bd.1. Atom- und Molekularphysic. T.3. Molekeln II. Berlin: Springer Verlag, 1951. S.287.
16. Buurma N. J. // Adv. Phys. Org. Chem. 2009. Vol.43. P.1–37.
17. Reichardt C., Welton T. Solvents and solvent effects in organic chemistry. 4 th ed. WILEY-VCH, 2011. 692 p.

References

1. Savelli G., Germani R., Brinchi L. Reactivity control by aqueous amphiphilic self-assembling systems. // In: Reactions and synthesis in surfactant systems / Ed. by J. Texter. N.Y.: Marcel Dekker, 2001. P.188–259.
2. Reinsborough V.C. Micellar catalysis. // In: Interfacial catalysis / Ed. by A.G. Volkov. N.Y.: Marcel Dekker, 2003. P.383–396.
3. Dwars T., Paetzold E., Oehme G. // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. Vol.44. P.7174–7199.
4. Romsted R.S. Introduction to surfactant self-assembly. // In: Supramolecular chemistry: from molecules to nanomaterials / Ed. by J. W. Steed, P. A. Gale. Vol.1. J. Wiley & Sons, 2012. P.181–204.
5. Martinek K., Yatsimirski A. K., Levashov A. V., Berezin I. V. The kinetic theory and the mechanism of micellar effects on chemical reactions. // In: Micellization, solubilization, and microemulsions. / Ed. by K. L. Mittal. Vol.2. N.Y.: Plenum press, 1977. P.489–508.
6. Duynstee E. F. G., Grunwald E. // J. Am. Chem. Soc. 1959. Vol.81, No.17. P.4540–4542.
7. Roshchina E.V., Eltsov S. V., Mchedlov–Petrossyan N. O. // Ukr. Khim. Zh. 2013. Vol.79, No.9. P.25–30. (In Russian)
8. Roshchina E. V., Eltsov S. V. // Visn. Hark. nac. univ. 2013. №1085. Ser. Him. Issue 22 (45). P.119–126. (In Russian)
9. Laguta A. N., Eltsov S. V. // Visn. Hark. nac. univ. 2013. №1085. Ser. Him. Issue 22 (45). P.127–135. (In Russian)
10. Rosen M. J., Kunjappu J. T. Surfactants and interfacial phenomena. 4 th ed. Hoboken: J. Wiley & Sons, 2012. 600 p.
11. Patist A., Bhagwat S. S., Penfield K. W., Aikens P., Shah D. O. // J. Surfactants and Deterg. 2000. Vol.3, No.1. P.53–58.
12. Sabnis R. W. Handbook of biological dyes and stains. Synthesis and industrial application. J. Wiley & Sons, 2010. 521 p.
13. Samiey B., Dalvand Z. // Int. J. Chem. Kinet. 2014. Vol.46, No.1. P.60–70.
14. Samiey B., Dalvand Z. // Int. J. Chem. Kinet. 2014. Vol.46, No.11. P.651–661.
15. Landolt–Börnstein. Zahlenwerte und Funktionen aus Physic, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technic. Bd.1. Atom- und Molekularphysic. T.3. Molekeln II. Berlin: Springer Verlag, 1951. S.287.
16. Buurma N. J. // Adv. Phys. Org. Chem. 2009. Vol.43. P.1–37.
17. Reichardt C., Welton T. Solvents and solvent effects in organic chemistry. 4 th ed. WILEY-VCH, 2011. 692 p.

Поступила в редакцію 8 августа 2014 г.

К.В. Рощина, І.В. Кульбачна, С.В. Єльцов, Н.О. Мchedlov–Петросян. Кінетика взаємодії барвників фуксина основного та фуксина кислого з гідроксидом іоном у мицелярних розчинах ПАР різного типу.

Визначено константи швидкості реакції взаємодії барвників фуксина кислого (FA) і фуксину основного (FB) з гідроксид іоном в розчинах ПАР різного типу: Брідж 35 і Тритон X-100 (неіоногенні ПАР), додецилсульфату натрію (ДСН, аніонна ПАР), цетилтриметиламоній броміда (ЦТАБ, катіонна ПАР) і 3-(діметілдодециламоній)-пропансульфоната (ДМДАПС, цвіттеріонна ПАР). Встановлено, що при збільшенні концентрації мицел неіоногенних ПАР константа швидкості реакції знебарвлення FA практично не змінюється, в той час як FB – зменшується. Збільшення концентрації ДСН в розчині призводить до різкого уповільнення реакції FB, але не впливає на швидкість реакції FA. Зростання вмісту ЦТАБ в розчині призводить до зниження швидкості реакції FA і не впливає на швидкість реакції FB. Ефект цвіттеріонної ПАР на швидкість реакції FA близький до такого, що спостерігається для ЦТАБ, в той час як для реакції FB – до ефекту неіо-

ногенних ПАВ. Залежності констант швидкості реакції FA та FB від типу ПАВ обговорені на основі уявлень про залежність ступеня зв'язування барвників міцелами від знаку заряду їх поверхні, заряду і гідрофільності іонів барвників, а також зміни концентрації OH^- іонів в шарі Штерна міцел в залежності від заряду їх поверхні.

Ключові слова: поверхнево-активна речовина, міцела, фуксин кислий, фуксин основний, реакція знебарвлення, кінетичний міцелярний ефект.

K.V. Roshchyna, I.V. Kulbachnaya, S.V. Eltsov, N.O. Mchedlov-Petrossyan. Kinetics of interaction of fuchsin basic and fuchsin acid dyes with hydroxide ion in micellar solutions of surfactants of various types.

The rate constants of reaction between dyes fuchsin acid (FA) and fuchsin basic (FB) with hydroxide ion have been determined in solutions of surfactants of various types: Brij 35 and Triton X-100 (nonionic surfactants), sodium dodecylsulfate (SDS, anionic surfactant) cetyltrimethylammonium bromide (CTAB, cationic surfactant) and 3-(dimetildodecylammonio)-propanesulfonate (DMDAPS, zwitterionic surfactant). It has been found that, the increase in concentration of the nonionic surfactants practically does not influence the rate constant for the FA reaction, while in case of the FB – the rate constant decreases. The increase in SDS concentration in solution leads to a sharp inhibition of the FB reaction, but has no effect on the reaction rate of FA. The increase in CTAB concentration in solution cause a decrease in reaction rate of FA but does not affect the reaction rate of FB. The effect of zwitterionic surfactant on FA reaction rate is similar to that observed for CTAB, while in case of FB it is close to the effect of nonionic surfactants. The dependencies of the rate constants of the FA and FB on the type of surfactant have been considered taking into account the dependence of degree of binding of dyes by micelles on the sign of charge of their surface, the charge and the hydrophilicity of the dyes ions, and varying the concentration of OH^- ions in the Stern layer of the micelles depending on the charge of the micellar surface.

Key words: surfactant, micelle, fuchsin acid, fuchsin basic, fading reaction, micellar kinetic effect.

Kharkov University Bulletin. 2014. № 1136. Chemical Series. Issue 24 (47).