

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

**КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ЩЕЛОЧНОГО ОБЕСЦВЕЧИВАНИЯ  
БРИЛЛИАНТОВОГО ЗЕЛЕННОГО И МАЛАХИТОВОГО ЗЕЛЕННОГО  
В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ РАЗЛИЧНОГО ТИПА**

При помощи спектрофотометрического метода исследовано влияние поверхностно-активных веществ (ПАВ) на константу скорости взаимодействия трифенилметановых катионных красителей бриллиантового зеленого и малахитового зеленого с ионом  $\text{OH}^-$  в водных растворах. Установлено, что константа скорости значительно изменяется даже при концентрациях ПАВ, существенно меньших критических концентраций мицеллообразования — снижается при малых добавках анионного додецилсульфата натрия и повышается в присутствии как катионного ПАВ бромида цетилтриметиламмония, так и неионного — Тритона X-100.

*ВВЕДЕНИЕ.* Скорость химических реакций, протекающих в растворах, зависит от многих факторов. Одним из них является присутствие в растворе поверхностно-активных веществ (ПАВ) и их агрегатов [1]. Явление изменения скорости реакций в присутствии мицелл ПАВ часто называют мицеллярным катализом. Хотя такое название и не является вполне корректным, однако оно прочно закрепилось в научной литературе благодаря определенному сходству этого явления с механизмом действия ферментов [2]. Первыми системами, для которых исследовали влияние ПАВ на константу скорости, были реакции взаимодействия трифенилметановых красителей с гидроксид-ионом, называемые реакциями обесцвечивания [3]. Наибольшее число работ по кинетике обесцвечивания трифенилметановых красителей посвящено исследованию кристаллического фиолетового. Данный краситель широко представлен в кинетических исследованиях, в том числе и в мицеллярных системах [4]. Это обусловлено тем, что значение константы скорости его взаимодействия с  $\text{OH}^-$  оказалось наиболее удобным для проведения кинетического эксперимента со спектрофотометрическим контролем. Другими трифенилметановыми красителями, используемыми в подобных исследованиях, являются бриллиантовый зеленый (БЗ) и малахитовый зеленый (МЗ), однако число соответствующих работ гораздо меньше, чем для кристаллического фиолетового [5—9].

В настоящее время считается установленным, что влияние ПАВ на скорость реакций в

растворах в основном обусловлено следующими факторами [1]: связыванием реагентов мицеллами ПАВ, при этом свойства микроокружения молекул могут заметно отличаться от свойств водного раствора; концентрированием реагентов на поверхности мицелл и их ориентацией в слое Штерна; типом используемого ПАВ. Существенное влияние на скорость реакций в присутствии мицелл ПАВ могут оказывать добавки электролитов, однако работы, посвященные таким исследованиям для трифенилметановых красителей, в известной нам литературе отсутствуют.

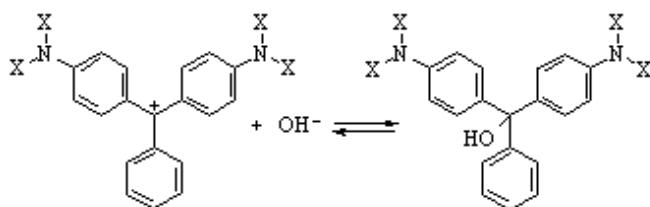
Нами проведено исследование влияния ПАВ в широком диапазоне их концентраций на константы скорости реакций обесцвечивания БЗ и МЗ при 25 °С. Были использованы катионное, анионное и неионное ПАВ цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ), додецилсульфат натрия (ДСН) и Тритон X100 (ТХ-100) соответственно. Влияние добавок индифферентной соли (NaBr) на константу скорости данных реакций исследовано в растворах, содержащих ДСН.

*ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.* Использованы красители из коллекции кафедры физической химии ХНУ им. В.Н.Каразина. Для приготовления растворов применяли ПАВ производства Sigma и Merk, не подвергавшиеся дополнительной очистке. Раствор гидроксида натрия готовили на основе воды, не содержащей углекислого газа: дистиллированную воду энергично кипятили на протяжении 40 мин, после чего закрывали колбу чистой резино-

вой пробкой и охлаждали. Затем в эту воду вносили водный насыщенный раствор NaOH в таком количестве, чтобы образовался раствор с концентрацией примерно  $0.1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ . Точную концентрацию раствора определяли титрованием по бифталату калия и адипиновой кислоте и хранили его защищенным от контакта с воздухом.

Кинетический эксперимент проведен при  $25^\circ\text{C}$ . Оптическое поглощение измеряли на спектрофотометре СФ-46 с термостатированной кюветой, точность поддержания температуры исследуемых растворов составляла  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ . Рабочие концентрации красителей в исследуемых системах всегда были около  $1\cdot 10^{-5} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ . Взаимодействие бриллиантового зеленого ( $X=\text{C}_2\text{H}_5$ ) и малахитового зеленого ( $X=\text{CH}_3$ ) с ионом  $\text{OH}^-$  протекает в соответствии со схемой:

Исходный катион  $\text{R}^+$  интенсивно поглоща-



ет в видимой области, в то время как образующийся карбинол — нет. Данный процесс является обратимым, однако при использованных в работе значениях pH равновесие настолько сильно смещено вправо, что в конце эксперимента наблюдалось полное обесцвечивание.

Известно, что в данных реакциях порядок по каждому реагенту равен единице. Но поскольку концентрация щелочи в растворах значительно превышает концентрацию красителя, их скорость может быть описана уравнением псевдопервого порядка:

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

где  $[\text{R}^+]$ ,  $[\text{OH}^-]$  — текущие концентрации реагирующих ионов в растворе в момент времени  $t$ ;  $k$ ,  $k'$  — константы скорости реакции второго и псевдопервого порядка;  $k' = k[\text{OH}^-]$ .

Из уравнения (1) следует, что

$$\ln[\text{R}^+]_0 - \ln[\text{R}^+] = k't, \quad (2)$$

где  $[\text{R}^+]_0$  — начальная концентрация красителя в растворе.

Объединение уравнения (2) и закона Бугера–Ламберта–Бера дает:

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

где  $A_t$  и  $A_0$  — оптическое поглощение раствора в момент времени  $t$  и до начала реакции соответственно.

Как видно из уравнения (3), зависимость  $\ln A_t$  является линейной функцией  $t$ . Эта линейность наблюдалась для всех полученных нами экспериментальных зависимостей  $A_t$  от времени, что дало возможность вначале рассчитать константу  $k'$  как угловой коэффициент прямой, а затем и значение  $k$ .

Значения константы скорости образования карбинола в воде,  $k_w$ , при концентрации NaOH  $6.94\cdot 10^{-3} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  для БЗ и МЗ были найдены равными соответственно  $0.69$  и  $0.87 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ . Это качественно согласуется с литературными данными, полученными при других значениях pH и ионных силах [3, 5, 9].

На рис. 1 представлены зависимости констант скоростей реакций БЗ и МЗ с гидроксид-ионом от концентрации ЦТАБ и ТХ-100. Эти

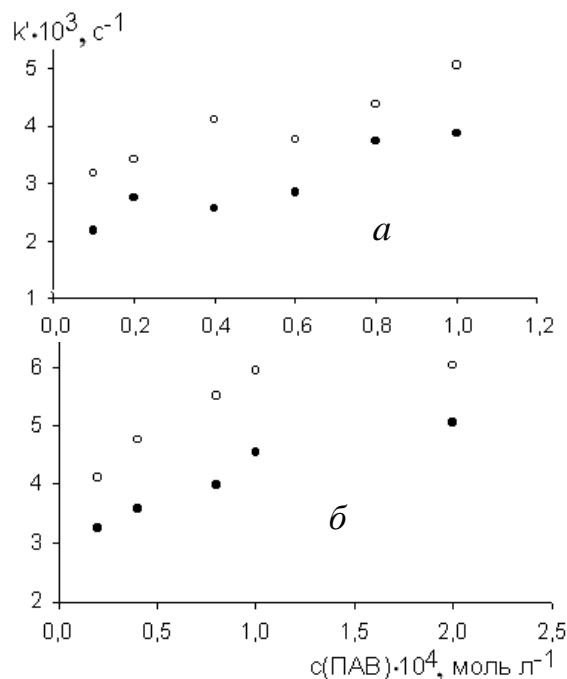


Рис. 1. Зависимости константы скорости реакции бриллиантового зеленого (а) и малахитового зеленого (б) с гидроксид-ионом от концентрации ТХ-100 (•) и ЦТАБ (о).

данные получены при pH 10 в боратном буферном растворе, содержащем тетраборат натрия и щелочь (ионная сила  $0.04 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ). При концентрации ПАВ свыше  $2 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  наблюдается обесцвечивание рабочего раствора в момент его приготовления при перемешивании, что делает невозможным применение использованной нами экспериментальной методики.

На рис. 2 приведены зависимости констант скоростей реакций БЗ и МЗ с  $\text{OH}^-$  от концентрации ДСН в растворе, при концентрации щелочи, равной  $6.94 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ , что соответствует концентрационному значению  $\text{pH} \approx 11.8$ . Там же даны результаты в присутствии  $0.4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  бромида натрия.

Анализ данных может быть проведен на основании следующих положений.

Реакции обесцвечивания МЗ и БЗ — это реакции между противоположно заряженными ионами  $\text{R}^+$  и  $\text{OH}^-$ , поэтому снижение диэлектрической проницаемости локального микроокружения катиона красителя должно приводить к ускорению реакции [10].

Если скорость реакции при добавлении ПАВ изменяется, то это свидетельствует о связывании красителя с мономерами или агрегатами ПАВ; при этом протекают две параллельные реакции — в воде и в мицеллах, константы скорости которых различаются [1].

При связывании агрегатами ионного ПАВ катиона красителя последний локализуется в

поверхностном слое мицеллы; при увеличении концентрации ПАВ степень связывания красителя мицеллами возрастает [11].

Ионы  $\text{OH}^-$  распределяются между объемной фазой раствора и местом локализации катионов красителя в мицелле. В общем случае при равновесном распределении заряженных частиц между мицеллярной и водной фазами соотношение их концентраций в двух фазах определяется выражением [11]:

$$\frac{c_{i,m}}{c_{i,w}} = \frac{f_{i,w}}{f_{i,m}} \cdot \gamma_i \cdot \exp\left(-\frac{z_i F \Psi}{RT}\right), \quad (4)$$

где  $\gamma_i$  — коэффициент активности переноса частицы из воды в мицеллярную фазу;  $f_{i,m}$  и  $f_{i,w}$  — концентрационные коэффициенты активности частицы в мицеллярной и водной фазах соответственно;  $z_i$  — заряд распределяющейся частицы;  $\Psi$  — разность потенциалов фаз;  $T$  — абсолютная температура;  $F$  — число Фарадея;  $R$  — универсальная газовая постоянная.

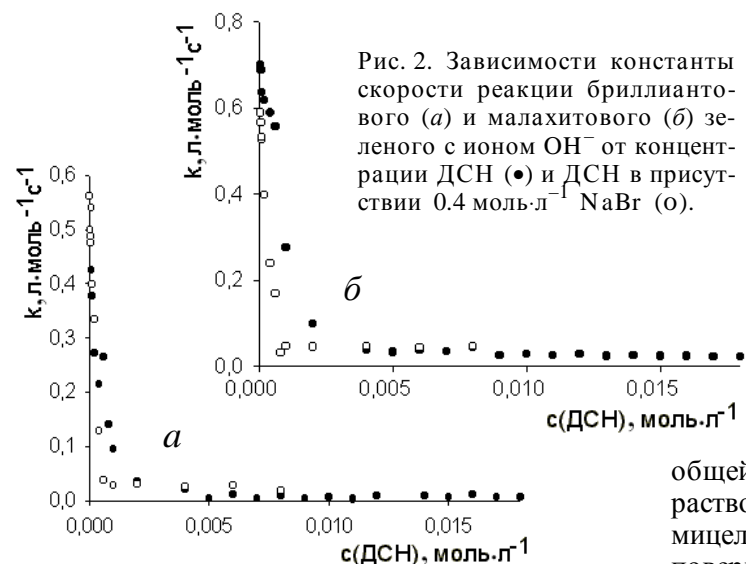
Пренебрегая ради упрощения строгостью, можно допустить, что соотношение концентрационных коэффициентов активности, а также коэффициент активности переноса ионов не зависят от типа ПАВ. Тогда будет выполняться соотношение:

$$\frac{[\text{OH}^-]_m}{[\text{OH}^-]_w} = A \cdot \exp\left(\frac{F\Psi}{RT}\right), \quad (5)$$

$$\text{где } A = \frac{f_{\text{OH}^-}^w \cdot \gamma_{\text{OH}^-}}{f_{\text{OH}^-}^m} = \text{const.}$$

Из уравнения (5) следует, что в зависимости от знака заряда поверхности мицелл возможны три случая: 1) для мицелл неионного ПАВ  $\Psi=0$  и  $[\text{OH}^-]_m/[\text{OH}^-]_w=A$ ; 2) для мицелл анионного ПАВ  $\Psi<0$  и  $[\text{OH}^-]_m/[\text{OH}^-]_w < A$ ; 3) для мицелл катионного ПАВ  $\Psi>0$  и  $[\text{OH}^-]_m/[\text{OH}^-]_w > A$ .

Таким образом, при постоянной общей концентрации гидроксид-ионов в растворе их концентрация на поверхности мицелл катионного ПАВ будет выше, а на поверхности мицелл анионного ПАВ — ниже,



по сравнению с их концентрацией на поверхности мицелл неионогенного ПАВ.

Очевидно, что связывание красителей мицеллами также определяется главным образом двумя факторами: гидрофобностью ионов  $R^+$  и зарядом поверхности мицелл. В случае мицелл ДСН отрицательный заряд коллоидных агрегатов способствует связыванию катионов красителей, в случае ЦТАБ — затрудняет. Но ускорение реакции в присутствии катионного ПАВ говорит о том, что благодаря гидрофобности красителей взаимодействие красителя с ЦТАБ все же происходит и приводит к образованию агрегатов, содержащих как краситель, так и ПАВ.

*Анализ влияния катионного и неионного ПАВ.*

Критические концентрации мицеллообразования (ККМ) ЦТАБ и ТХ-100 в воде при 25 °С составляют соответственно  $9.2 \cdot 10^{-4}$  и  $2.3 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>; при ионной силе 0.04 моль·л<sup>-1</sup> ККМ даже катионного ПАВ не ниже  $1 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>. Данные, приведенные на рис. 1, свидетельствуют о том, что добавление как ЦТАБ, так и ТХ-100 приводит к ускорению изучаемых реакций, причем этот эффект более выражен для ЦТАБ. Различие во влиянии этих двух ПАВ может быть объяснено предположительно тем, что эффективная концентрация ионов  $OH^-$  в области локализации красителей выше в случае агрегатов ЦТАБ, чем ТХ-100. Возрастание скорости процесса при увеличении концентрации ПАВ в растворе обусловлено возрастанием степени связывания красителя. Но в обоих случаях речь идет о существовании агрегатов до ККМ гомомицелл. Иными словами, налицо образование смешанных мицелл краситель—ПАВ.

*Анализ спектров поглощения БЗ и МЗ при различных концентрациях ДСН.* Значение ККМ ДСН составляет  $8.3 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>. Спектры поглощения красителей в присутствии различных концентраций ДСН представлены на рис. 3.

Спектры поглощения БЗ и МЗ в растворах ДСН (рис. 3) носят типичный для подобных систем характер. В области концентраций ПАВ ниже ККМ образуются ассоциаты  $R^+$  с анионами додецилсульфата, а затем — смешанные мицеллы  $(R^+)_x(Na^+)_y(DS^-)_z$  с преобладанием поверхностно-активных катионов, и, в конечном счете — обычные мицеллы, так называемые гомомицеллы ДСН с адсорбированными на них ионами красителей, изолированными друг от

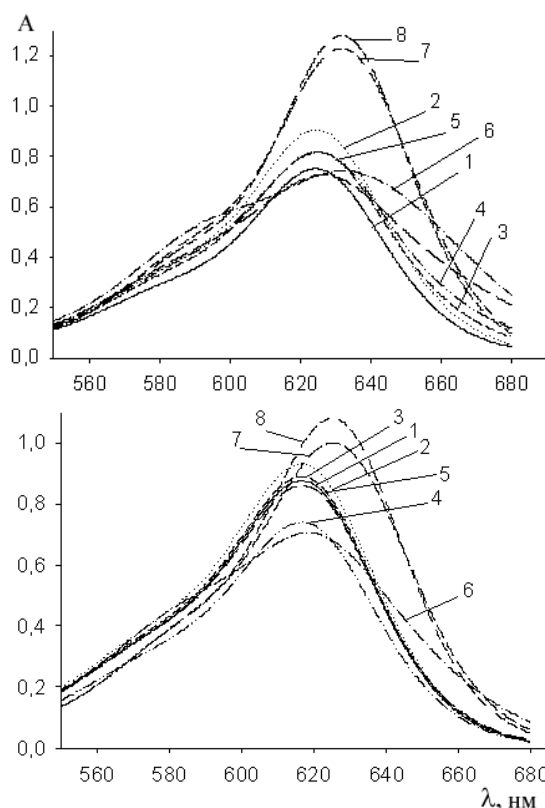
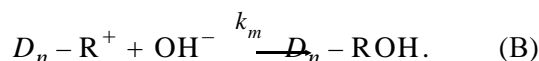
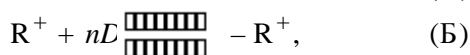


Рис. 3. Спектры поглощения БЗ (а) и МЗ (б) при различных концентрациях ДСН ( $c \cdot 10^4$ , моль·л<sup>-1</sup>): 1 — 0.0; 2 — 0.4; 3 — 0.8; 4 — 1; 5 — 2; 6 — 10; 7 — 60; 8 — 100.

друга [11, 12]. Полоса поглощения вначале уширяется из-за множественности состояний ионов красителей и взаимодействия их хромофорных систем друг с другом, а при переходе к мицеллярным растворам наблюдается полоса красителя, претерпевшая сольватохромный эффект по сравнению со спектром в воде.

*Анализ влияния анионного ПАВ на скорость реакций.* Данные рис. 2 свидетельствуют о том, что добавление ДСН приводит к резкому замедлению изучаемых реакций. Причем снижение констант скорости происходит в предмицеллярной области, а по достижении ККМ дальнейшие изменения практически отсутствуют. Интерпретация зависимости констант скорости реакций БЗ и МЗ от концентрации ДСН может быть проведена на основании модели мицеллярного катализа Пишкевича. Основные стадии механизма этой модели в приложении к изучаемым бимолекулярным реакциям представлены далее [13]:



Кинетический механизм взаимодействия красителя  $R^+$  с ионом  $OH^-$  в растворе в присутствии ПАВ ( $D$ ) включает три стадии. Стадия (А) отражает взаимодействие  $R^+$  и  $OH^-$  в воде;  $k_w$  — константа скорости реакции второго порядка для этого процесса. Стадия (Б) соответствует равновесному связыванию субстрата с несколькими мономерами ПАВ ( $n$ ) с образованием “каталитической мицеллы” ( $D_n - R^+$ );  $K_D$  — константа диссоциации каталитической мицеллы. Уравнение (В) отражает взаимодействие связанного каталитической мицеллой красителя с  $OH^-$  с образованием того же самого продукта;  $k_m$  — константа скорости реакции второго порядка, соответствующая этому процессу. Если начальная концентрация гидроксид-ионов много больше концентрации красителя, то наблюдаемая скорость образования продукта реакции будет определяться уравнением :

$$v = \frac{d[ROH]}{dt} = k_w[R^+][OH^-] + k_m[D_n - R^+][OH^-] = k_{obs}[R^+]_t[OH^-], \quad (6)$$

где  $k_{obs}$  — наблюдаемая константа скорости 2-го порядка;  $[R^+]_t$  — общая концентрация красителя в растворе.

Поскольку

$$K_D = [R^+][D]^n/[D_n - R^+], \quad (7)$$

то, сокращая на  $[OH^-]$  и преобразуя выражение, имеем:

$$k_{obs} = \frac{k_m[D]^n + k_w K_D}{K_D + [D]^n}. \quad (8)$$

В литературе имеются примеры использования модели Пишкевича для описания зависимости констант скорости БЗ и МЗ от концентрации различных ПАВ [5, 7, 9]. В данной работе уравнение (8) использовалось в линеаризованном виде :

$$\lg \frac{k_{obs} - k_w}{k_m - k_{obs}} = n \lg[D] - \lg K_D. \quad (9)$$

Для применения уравнения (9) необходимо предварительно определить величину константы скорости процесса в мицеллах. В качестве  $k_m$  взяты минимальные значения  $k_{obs}$ , полученные в эксперименте: 0.0028 моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> для БЗ и 0.0224 моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> для МЗ. Рассчитанные по уравнению (9) в диапазоне концентраций ДСН до 0.01 моль·л<sup>-1</sup> значения параметров  $n$  и  $K_D$ , а также коэффициенты корреляции приведены ниже.

Краситель	$k_m$ , моль·л <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	$K_D$ , моль·л <sup>-1</sup>	$n$	$r^2$
МЗ	0.0224	$1 \cdot 10^{-5}$	1.4	0.86
БЗ	0.0028	$2 \cdot 10^{-5}$	1.1	0.72

Обращает на себя внимание очень низкое значение коэффициента корреляции, по-видимому, это связано с тем, что взаимодействие красителей с ПАВ не является строго стехиометрическим и значение  $n$  зависит от концентрации ПАВ в растворе. Это подтверждается характером спектров на рис. 3.

*Анализ влияния анионного ПАВ в присутствии бромида натрия.* Сравнение данных, полученных в отсутствие и присутствии соли (рис. 2), показывает, что добавление NaBr приводит к понижению константы скорости в области концентраций ДСН ниже ККМ гомомицелл и к увеличению — вблизи и выше ККМ.

В общем случае добавление солей к раствору ионного ПАВ приводит к снижению ККМ, в соответствии с известным уравнением [14]:

$$\lg K_{KM} = -a \lg C_i + b, \quad (10)$$

где  $a$  и  $b$  — константы, зависящие от вида ПАВ и температуры;  $C_i$  — концентрация противоионов (в данном случае — ионов  $Na^+$ ) в объемной фазе.

Так, при 25 °С ККМ додецилсульфата натрия в растворе, содержащем 0.4 моль·л<sup>-1</sup> хлорида натрия, составляет  $5.2 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup> [14], что почти в 16 раз меньше, чем в бессолевой системе. Аналогично можно утверждать, что в растворе, содержащем 0.4 моль·л<sup>-1</sup> NaBr, образование агрегатов ПАВ начинается при гораздо меньших концентрациях, чем в отсутствие соли. Поэтому и снижение скорости обесцвечивания в предмицеллярной области концентраций в присутствии соли оказывается более выраженным.

При концентрациях ДСН, превышающих

ККМ, наличие в растворе фонового электролита будет вызывать экранирование поверхностного потенциала мицеллы и сжатие двойного электрического слоя. Это приводит к снижению абсолютного значения потенциала поверхности в месте локализации красителя и некоторому увеличению концентрации  $\text{OH}^-$  ионов в слое Штерна в соответствии с уравнением (5). Естественно, что последний эффект налагается на результаты во всей области существования мицелл в присутствии соли.

**РЕЗЮМЕ.** За допомогою спектрофотометричного методу досліджено вплив поверхнево-активних речовин (ПАР) на константу швидкості взаємодії трифенілметанових катіонних барвників брильянтового зеленого та малахітового зеленого з гідроксид-іоном у водних розчинах. Встановлено, що константа швидкості суттєво змінюється навіть при концентраціях ПАР, значно менших за критичні концентрації міцелювання: знижується при наявності малих добавок аніонної ПАР додецилсульфату натрію та зростає при наявності як катіонної ПАР броміда цетилдиметиламмонію, так і неіонної — Трітона X-100.

**SUMMARY.** The influence of surfactants on the rate of reaction of cationic triphenylmethane dyes brilliant green and malachite green with the hydroxide ion in aqueous solutions was studied using the spectrophotometric method. It was stated that the values of the rate constants change significantly even at surfactant concentrations well below the CMC. Namely, they decrease on

small additions of the anionic surfactant sodium dodecylsulfate and increase in the presence of the cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide and nonionic Triton X-100.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Khan M.N. Micellar catalysis. -Boca Raton: CRC Press, 2007.
2. Kunitake T., Shinkai S. // Adv. Phys. Org. Chem. -1980. -**17**. -P. 435—487.
3. Duynstee E.F.G., Grunwald E. // J. Amer. Chem. Soc. -1959. -**81**, № 17. -P. 4540—4542.
4. Garcia-Rio L., Leis J.R., Mejuto J.C. et al. // Langmuir. -2004. -**20**, № 3. -P. 606—613.
5. Owoyomi O., Jide I., Oladega S. et al. // Acta Chim. Slov. -2007. -**54**, № 2. -P. 370—374.
6. Oladega S., Owoyomi O., Ogguniyi A. // Ibid. -2008. -**55**, № 3. -P. 613—616.
7. Raducan A., Olteanu A., Puiu M., Oancea D. // Cent. Eur. J. Chem. -2008. -**6**, № 1. -P. 89—92.
8. Samiey B., Toosi A.R. // Bull. Korean Chem. Soc. -2009. -**30**, № 9. -P. 2051—2056.
9. Samiey B., Dargahi M.R. // Reac. Kinet. Mech. Cat. -2010. -**101**, № 1. -P. 25—39.
10. Connors K.A. Chemical kinetics. The study of reaction rates in solutions. -New York: VCH Publ., 1990.
11. Mchedlov-Petrosyan N.O. // Pure Appl. Chem. -2008. -**80**, № 7. -P. 1459—1510.
12. Michean J.C., Zakharova G.V., Chibisov A.K. // Phys. Chem. Chem Phys. -2004. -**6**, № 9. -P. 2420—2425.
13. Piszkiwicz D. // J. Amer. Chem. Soc. -1977. -**99**, № 5. -P. 1550—1557.
14. Rosen M.J. Surfactants and interfacial phenomena. 3rd ed. -Hoboken: John Wiley & Sons, 2004.

Харьковский национальный университет  
им. В.Н.Каразина

Поступила 24.07.2013