

УДК 544.4+541.182

МИЦЕЛЛЯРНЫЕ И СОЛЕВЫЕ ЭФФЕКТЫ В КИНЕТИКЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФЕНОЛФТАЛЕИНА С ГИДРОКСИД ИОНОМ

А.Н. Лагута, С.В. Ельцов

Фотоколориметрическим методом определены константы скорости взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом в водных растворах, содержащих этанол (1.2 % об.) и переменные концентрации (от $1 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л) ПАВ различного типа: неионогенное ПАВ Бридж-35, анионное ПАВ додецилсульфат натрия, катионное ПАВ цетилтриметиламмоний бромид и цвиттерионное ПАВ 3-(диметилдодециламмоний)-пропансульфонат в присутствии бромида и салицилата натрия, как инертного электролита. Полученные зависимости констант скорости реакции фенолфталеина с гидроксид ионом в мицеллярных растворах ПАВ разного типа в присутствии инертных солей обсуждаются в контексте представлений о распределении индикатора между водной фазой и мицеллярной псевдофазой; более низкой полярности среды в месте локализации индикатора в мицеллах; изменении концентрации OH^- ионов в слое Штерна мицелл в зависимости от заряда их поверхности, а также за счет ионообменного равновесия между OH^- ионом и анионом добавляемой соли; первичном солевом эффекте, воздействующем на ионы индикатора, находящиеся в водной фазе.

Ключевые слова: поверхностно-активное вещество, мицелла, мицеллярный эффект, солевой эффект, фенолфталеин, реакция обесцвечивания, константа скорости.

Введение

Мицеллярные поверхностно-активные вещества (ПАВ) влияют на скорость реакций, протекающих в растворах. Это свойство ПАВ уже 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]. В научной литературе часто используется название «мицеллярный катализ», означающее изменение скорости реакций под действием мицелл ПАВ. Однако, данный термин не совсем справедлив, поскольку при значительном сходстве с действием катализаторов, феномен влияния ПАВ на скорость реакций характеризуется и существенными отличиями [4–6]. В целом, влияние поверхностно-активных веществ на скорость реакций в растворах определяется следующими факторами [1,2]: 1) связыванием реагирующих частиц мицеллами ПАВ с изменением свойств их локального микроокружения; 2) концентрированием реагентов внутри или на поверхности мицелл с их специфической ориентацией; 3) типом используемого ПАВ; 4) добавками инертных солей.

Добавление инертного электролита в растворы, содержащие агрегаты мицеллообразующих ПАВ, как правило, влияет на скорость протекания реакций. Связано это, с одной стороны, с проявлением первичного солевого эффекта, который изменяет скорость химического превращения, протекающего в водной фазе, за счёт изменения ионной силы раствора; этот эффект описывается уравнением Бренстеда–Бьеррума [5,7–9]. С другой стороны, это обусловлено конкуренцией одного из ионов добавляемого электролита с реагирующими ионами в слое Штерна на поверхности мицеллы; изменение скорости реакции в этом случае описывается в рамках модели псевдофазного ионного обмена [10–12]. Также добавляемый электролит может изменять скорость реакции, протекающей в присутствии мицелл, за счет изменения их формы и размеров [13].

Данная работа является продолжением работ [14,15] и посвящена исследованию скорости реакции взаимодействия фенолфталеина (ФФ) с гидроксид ионом в растворах ПАВ разного типа – неионогенного ПАВ Бридж-35, анионного ПАВ додецилсульфата натрия (ДСН), катионного ПАВ цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) и цвиттерионного ПАВ 3-(диметилдодециламмоний)-пропансульфоната (ДМДАПС) в присутствии добавок солей: бромида и салицилата натрия.

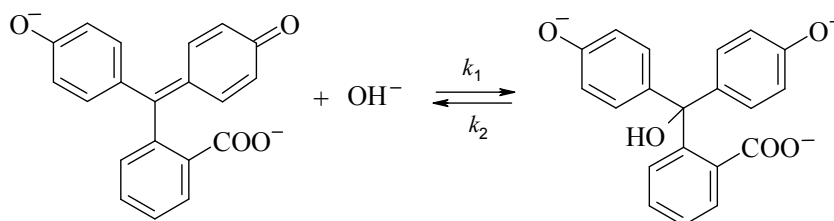
Экспериментальная часть

Реактивы, их подготовка к работе и методика проведения эксперимента были такими же как и в работах [14,15].

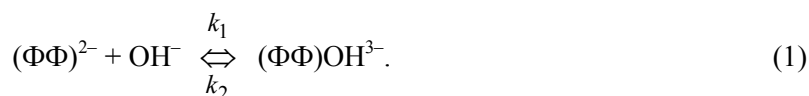
Определение констант скорости. Так как ФФ не растворим в воде, то для приготовления его рабочих растворов использовали исходный раствор в этиловом спирте (96 % об.), поэтому в водных рабочих растворах содержание спирта составляло ≈ 1.2 % по объему. Не смотря на столь малое содержание спирта, эти растворы даже без добавления ПАВ были весьма устойчивыми во времени. Концентрация ФФ во всех рабочих растворах составляла $1.8 \cdot 10^{-5}$ моль/л, концентрация щелочи – 0.041 моль/л, что соответствует концентрационному значению pH 12.6.

Кинетический эксперимент проведен при температуре 35 °С, поскольку при этой температуре время достижения равновесного состояния в системе без добавок ПАВ составляет около 1 часа, что весьма удобно для изучения изменений скорости реакции – как ускорения, так и замедления – происходящих при добавлении поверхностно-активных веществ в раствор.

Фенолфталеин, в отличие от ряда других красителей (кристаллического фиолетового, малахитового зеленого, бромфенолового синего и др.), взаимодействует с гидроксид ионом обратимо [16, 17]:



где k_1 – константа скорости прямой реакции, k_2 – константа скорости обратной реакции. Кратко реакция обратимого взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом может быть записана в виде



Анион $(\text{ФФ})^{2-}$ имеет интенсивную окраску с максимумом поглощения на длине волны 553 нм, в то время как анион $(\text{ФФ})\text{OH}^{3-}$ не поглощает в видимой области. В ходе протекания реакции интенсивность окраски раствора уменьшается, поэтому она относится к реакциям щелочного обесцвечивания.

В воде при концентрации щелочи во много раз превышающей содержание красителя реакция обесцвечивания фенолфталеина протекает как обратимая реакция нуклеофильного присоединения гидроксид иона к карбокатиону, и имеет псевдопервый порядок [14–17]. Поэтому, кинетическое уравнение можно преобразовать к виду

$$\ln(A_t - A_\infty) = \ln(A_0 - A_\infty) - k_c t, \quad (2)$$

где A_∞ – оптическое поглощение равновесного раствора; A_0 – начальное оптическое поглощение раствора; A_t – оптическое поглощение в момент времени t ; константа k_c равна сумме $k_1' + k_2$, где k_1' – константа скорости псевдопервого порядка для прямой реакции, равная $k_1[\text{OH}^-]$.

Уравнение (2) позволяет определить константу скорости второго порядка для прямой реакции с использованием константы равновесия реакции (1)

$$k_1 = \frac{k_c}{[\text{OH}^-] + 1/K} \quad (3)$$

где в скобках записана равновесная концентрация OH^- ионов, а K – константа равновесия, определяемая выражением

$$K = \frac{[(\text{ФФ})\text{OH}^{3-}]}{[(\text{ФФ})^{2-}][\text{OH}^-]} \quad (4)$$

Также как и ранее [14, 15] для всех исследованных систем ход зависимостей $\ln(A_t - A_\infty)$ от времени имеет линейный характер. Это свидетельствует о том, что изучаемая реакция подчиняется кинетическим уравнениям псевдопервого порядка для обратимой реакции. Относительная погрешность определения константы скорости реакции находится в пределах 5%.

Результаты и их обсуждение

Критические концентрации мицеллообразования (ККМ) использованных в работе ПАВ в воде при 25 °С составляют (моль/л): ЦТАБ – $9.8 \cdot 10^{-4}$ [18], ДСН – $8.2 \cdot 10^{-3}$ [18], ДМДАПС – $3.0 \cdot 10^{-3}$ [18], Бридж-35 – $6.8 \cdot 10^{-5}$ [19]. Данные о значениях ККМ этих ПАВ при использованной температуре 35 °С в известной нам литературе отсутствуют. Однако, исходя из общих тенденций о влиянии температуры на значения ККМ [18, 20], можно предположить, что при переходе от 25 до 35 °С ККМ использованных ПАВ меняются незначительно. Так, для ДСН при 40 °С ККМ составляет $8.6 \cdot 10^{-3}$ моль/л [18], а для близкого по строению к ЦТАБ поверхностно-активного вещества $C_{14}H_{29}N(CH_3)_3Br$ величина ККМ имеет такие значения: 25 °С – $3.6 \cdot 10^{-3}$, 40 °С – $4.2 \cdot 10^{-3}$, 60 °С – $5.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л [18].

В присутствии солей величины ККМ обычно снижаются. Так, для ДСН имеются сведения о зависимости его ККМ от концентрации хлорида натрия при 25 °С [18]: при $c(NaCl) = 0.1$ моль/л, ККМ = $1.62 \cdot 10^{-3}$ моль/л; при $c(NaCl) = 0.2$ моль/л, ККМ = $8.3 \cdot 10^{-4}$ моль/л; при $c(NaCl) = 0.4$ моль/л, ККМ = $5.2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, что почти в 16 раз меньше, чем в бессолевой системе. Значение ККМ катионного ПАВ додецилпиридиний бромид при 25 °С изменяется следующим образом с изменением концентрации бромида натрия [18]: без соли – $1.1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; при $c(NaBr) = 0.1$ моль/л, ККМ = $2.7 \cdot 10^{-3}$ моль/л; при $c(NaBr) = 0.5$ моль/л, ККМ = $1.1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Величина ККМ цвиттерионного ПАВ ДМДАПС принимает значение, равное $2.6 \cdot 10^{-3}$ моль/л в растворе, содержащем 0.1 моль/л NaCl. Исходя из этих данных, можно утверждать, что в растворе, содержащем 0.01 моль/л NaBr, величина ККМ использованных ПАВ будет близка к её значению в бессолевой системе, а при содержании в системе 0.4 моль/л NaBr, образование агрегатов ПАВ будет начинаться при значительно меньших концентрациях, чем в чистой воде.

На рисунке 1 (а, б) представлены результаты эксперимента по определению констант скорости реакции взаимодействия ФФ с гидроксид ионом в водно-этанольных растворах с различным содержанием Бридж-35 и ДСН, взятые из работы [14], а также константы скорости, определенные в этих же системах в присутствии NaBr (0.01 и 0.4 моль/л) при $t = 35$ °С. Экспериментальные данные по константам скоростей свидетельствуют, что увеличение содержания неионогенного ПАВ Бридж-35 и анионного ПАВ ДСН приводят к незначительному уменьшению константы скорости прямой реакции.

На рисунке 1 (в, г) представлены константы скорости реакции взаимодействия ФФ с гидроксид ионом в растворах с различным содержанием ЦТАБ и ДМДАПС, взятые из работы [15], а также константы скорости, полученные нами в этих же системах в присутствии NaBr (0.01 и 0.4 моль/л) и салицилата натрия (0.4 моль/л) при $t = 35$ °С. Из приведенных зависимостей следует, что эффекты ЦТАБ и ДМДАПС на скорость прямой реакции во многом аналогичны. Увеличение концентрации этих поверхностно-активных веществ в растворе резко снижает константу скорости реакции обесцвечивания при концентрациях, близких к значению ККМ добавляемого ионогенного ПАВ, а после достижения их ККМ она остаётся постоянной.

Следует отметить, что во всех изученных системах на зависимостях константы скорости обесцвечивания фенолфталеина наблюдается выход на плато, когда дальнейшее увеличение концентрации ПАВ уже практически не изменяет скорости реакции. Добавки сильного электролита бромида натрия во всех изученных системах (рисунк 1) приводят к увеличению константы скорости реакции: незначительному при $c(NaBr) = 0.01$ моль/л, заметному – при $c(NaBr) = 0.4$ моль/л. При этом ход зависимостей константы скорости от концентрации ПАВ в системах, содержащих ДСН и Бридж-35, практически не изменяется, а в системах с ЦТАБ и ДМДАПС достижение области постоянства значений констант скорости наблюдаются при более высоких концентрациях, чем в системах без добавок соли. В общем, можно сказать, что для всех типов ПАВ зависимости констант скорости от концентрации ПАВ, определенные в присутствии NaBr, идут практически параллельно зависимостям, полученным в растворах без соли.

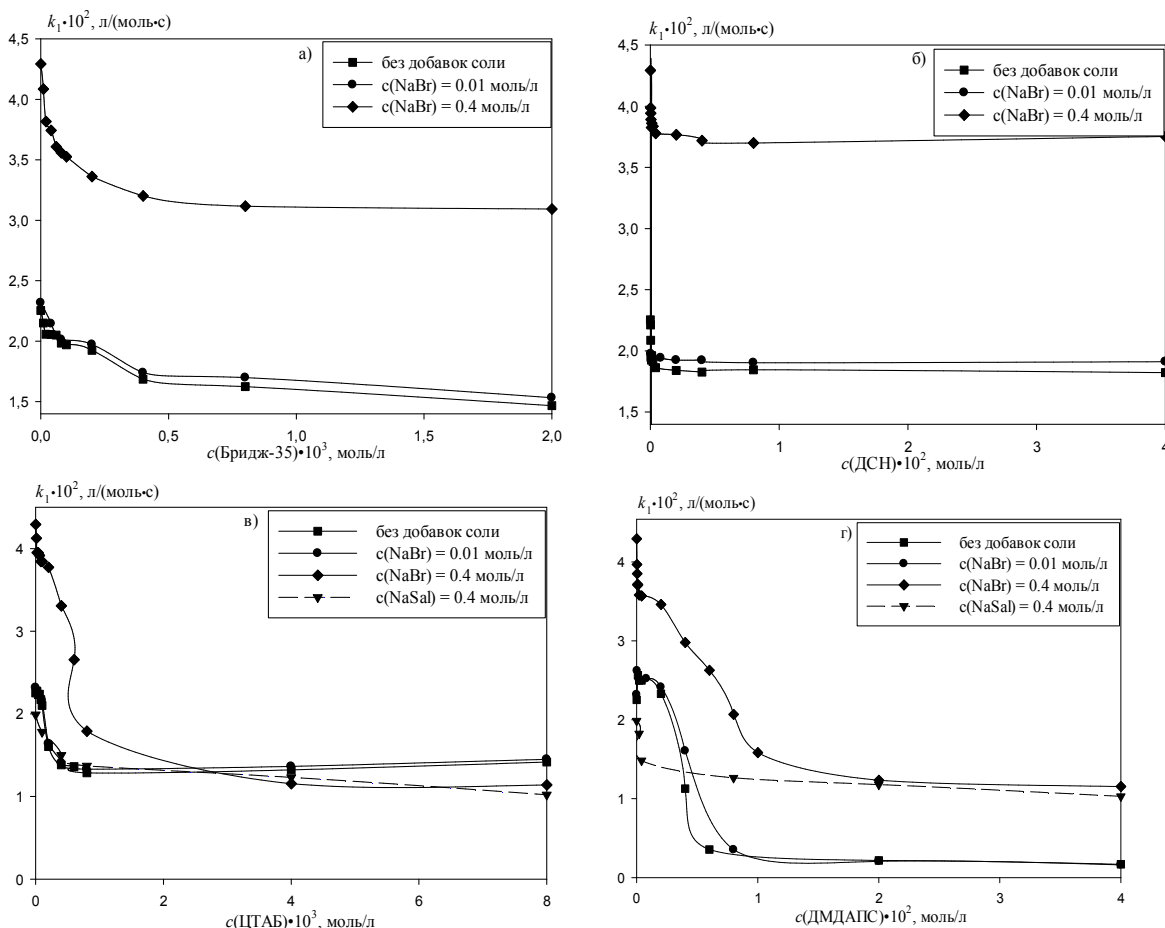


Рисунок 1. Зависимость константы скорости реакции обесцвечивания ФФ при 35 °С в растворе, содержащем 1.2 % об. этанола от концентрации ПАВ: а) Бридж-35, б) ДСН, в) ЦТАБ, г) ДМДАПС.

При связывании мицеллами ПАВ молекул органических веществ или образуемых ими ионов, содержащих как гидрофильные, так и гидрофобные фрагменты они, как правило, располагаются в слое Штерна [21]. Очевидно, что фенолфталеин, который плохо растворим в воде, в присутствии мицелл ПАВ будет связываться последними, а его концентрация в водной фазе – уменьшаться. Слой Штерна мицелл ПАВ обладает характеристиками, отличными от водной и углеводородной жидкой фазы. Он может быть рассмотрен как солевой раствор с высокой концентрацией ионов (2–6 моль/л) [21] и эффективной диэлектрической проницаемостью, как у органических растворителей, например, спиртов. Так, согласно данным, приведенным в работе [21], параметр полярности Райхардта $E_T(30)$, определенный в растворах, содержащих мицеллы ДСН, ЦТАБ и неионного ПАВ гептаоксиэтилендодецилового эфира составляют 57.5, 53.4 и 52.8 ккал/моль, соответственно. В то время, как в воде, этаноле и 1-пропаноле эта величина равна 63.1, 51.9 и 50.7, соответственно [22]. Исходя из экспериментов, проведенных с использованием спектральных зондов, было рассчитано значение эффективной диэлектрической проницаемости слоя Штерна мицелл ЦТАБ, равное 36 [23]. Поэтому, некоторые органические растворители и водно-органические смеси могут быть использованы для моделирования растворов, обладающих свойствами слоя Штерна мицелл ПАВ [21]. Следует, однако, учитывать, что слой Штерна может быть условно разделен на ряд зон, в которых как содержание воды, так и эффективная диэлектрическая проницаемость будут различными. Следовательно, значения полярности слоя Штерна, получаемые в результате его оценки, например, с помощью индикатора Райхардта зависят от места его локализации, и в случае, если реагирующие частицы будут занимать иную зону, чем спектральный зонд, свойства их микроокружения будут отличаться от оценок, произведенных на основе сольватохромных сдвигов [21].

Влияние диэлектрической проницаемости на скорость реакций в растворах описывается уравнением Скотчарда [22], в соответствии с которым логарифм константы скорости линейно зависит от обратной диэлектрической проницаемости

$$\frac{\partial \ln k}{\partial(1/D)} = -\frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 k_B T R^\ddagger}, \quad (5)$$

где k – константа скорости, D – диэлектрическая проницаемость растворителя, z_A и z_B – заряды реагирующих частиц, e – заряд электрона, ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, k_B – константа Больцмана, T – абсолютная температура, R^\ddagger – радиус активированного комплекса.

Из уравнения (5) следует, что при переходе от воды к органическим растворителям для исследуемой реакции должно наблюдаться замедление. Прямое определение константы скорости реакции в воде невозможно, так как в чистой воде ФФ практически не растворим. Нами проведено определение константы скорости реакции ФФ с гидроксид ионом в ряде смесей вода–этанол с различным содержанием спирта (1–10 % об.) при значении pH раствора, равном 12.6. На основании этих данных и уравнения (5) получено уравнение, связывающее константу скорости реакции с диэлектрической проницаемостью (D) в системе вода–этанол

$$\ln k = 12.82 - 1.232 \cdot 10^3 / D. \quad (6)$$

Значения диэлектрической проницаемости, необходимые для расчетов, были взяты из работы [24]. График зависимости $\ln k_1$ от $1/D$ приведен на рисунке 2. Коэффициент корреляции для этой зависимости равен 0.999, стандартные отклонения параметров уравнения – 0.65 для свободного члена и 47.06 для углового коэффициента. Полученные значения коэффициента корреляции, а также величины стандартных отклонений свидетельствуют о выполнении уравнения Скотчарда в исследованном диапазоне содержаний этилового спирта в растворе. По уравнению (6) нами рассчитано значение константы скорости реакции в среде с диэлектрической проницаемостью 74.86, что соответствует воде при 35 °С. Оно составляет 0.026 л/(моль·с). Если предположить, что уравнение (6) выполняется и для систем с большим содержанием спирта, можно оценить скорость реакции при значении эффективной диэлектрической проницаемости среды, как в слое Штерна мицелл, например, равном 36. Такой расчет даёт для константы скорости значение, равное $7.6 \cdot 10^{-10}$ л/(моль·с), что соответствует практически полному торможению реакции. На практике, однако, настолько сильное торможение не наблюдается. Сравнение величин констант скорости реакций второго порядка в водной и мицеллярной фазах, как правило, свидетельствует о не столь значительном их различии, что, в свою очередь, говорит о локализации реагирующих частиц в той части слоя Штерна, которая близка к водной фазе [12].

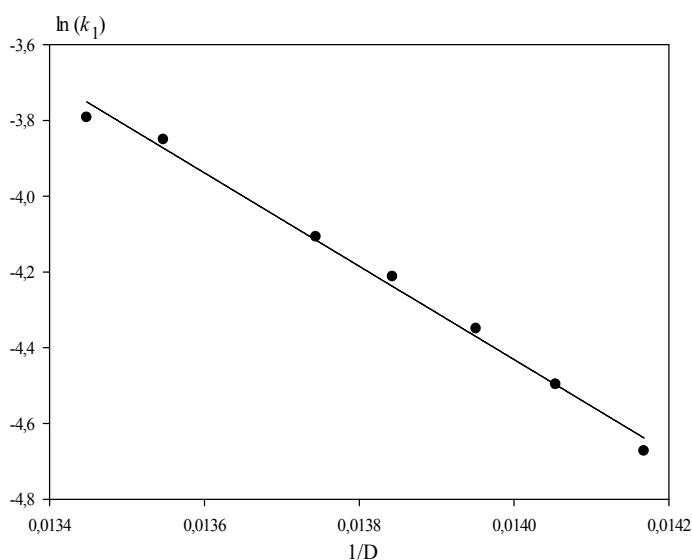


Рисунок 2. Зависимость логарифма константы скорости прямой реакции щелочного обесцвечивания ФФ от обратной диэлектрической проницаемости для водно-этанольных растворов с различным содержанием спирта.

Изменение константы скорости реакции под действием добавленного инертного электролита – первичный солевой эффект – количественно описывается уравнением Бренстеда–Бьеррума [7–9, 25]

$$\lg k = \lg k_0 + \frac{2Az_A z_B \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} + CI \quad (7)$$

где k_0 – константа скорости в растворе с нулевой ионной силой, A и B – коэффициенты теории растворов сильных электролитов Дебая–Хюккеля, a – параметр сближения ионов, I – ионная сила раствора, C – эмпирическая константа.

Знак величины солевого эффекта, также как и эффекта растворителя, определяется знаками заряда реагирующих ионов. В случае изучаемой реакции обесцвечивания ФФ константа скорости должна увеличиваться с ростом ионной силы раствора. Это имеет экспериментальное подтверждение для данной реакции [26]. Уравнение (7) даёт возможность оценить величину первичного солевого эффекта при использованных нами концентрациях солей. Для воды при 35 °С коэффициент A равен 0.5211 [27]; учёт последнего слагаемого в уравнении (7) необходим только при больших ионных силах в несколько моль/л. Если предположить, что произведение коэффициента B и параметра сближения ионов, примерно равно единице, то в соответствии с уравнением Бренстеда–Бьеррума при добавлении к раствору, содержащему 0.041 моль/л щелочи, 0.01 моль/л бромид натрия величина константы скорости реакции должна возрастать в 1.08 раза, а при добавлении 0.4 моль/л NaBr – в 3.03 раза. Очевидно, что в присутствии мицелл ПАВ, изменение ионной силы раствора, вызванное добавлением NaBr в указанных концентрациях, будет преимущественно влиять на скорость процесса, протекающего в воде. Скорость же реакции с участием ионов ФФ, расположенных в слое Штерна, при этом будет практически неизменной, поскольку здесь относительное изменение ионной силы будет незначительным.

Влияние типа ПАВ на константу скорости реакции. При нахождении фенолфталеина в мицеллярном растворе ПАВ он распределяется между водной фазой и мицеллярной псевдофазой. В этих условиях наблюдаемая скорость образования продукта реакции будет определяться уравнением

$$v = \frac{d[(\text{ФФ})\text{ОН}^{3-}]}{dt} = k_w [(\text{ФФ})^{2-}]_w [\text{ОН}^-]_w + k_m [(\text{ФФ})^{2-}]_m [\text{ОН}^-]_m = [(\text{ФФ})^{2-}]_t [\text{ОН}^-]_t \quad (8)$$

где k_w , k_m и k_{obs} – константа скорости в водной фазе, константа скорости в мицеллярной псевдофазе и наблюдаемая экспериментально константа скорости, соответственно; $[(\text{ФФ})^{2-}]_w$ и $[\text{ОН}^-]_w$, $[(\text{ФФ})^{2-}]_m$ и $[\text{ОН}^-]_m$ – концентрации реагирующих ионов в водной фазе и мицеллярной псевдофазе, соответственно; $[(\text{ФФ})^{2-}]_t$ и $[\text{ОН}^-]_t$ – общие концентрации фенолфталеина и щелочи в растворе, соответственно.

Так как при pH = 12.6 фенолфталеин находится в растворе в виде двухзарядного аниона, то наиболее сильное его связывание будет наблюдаться в случае катионных ПАВ и цвиттерионных ПАВ, менее выраженное – в неионных, а наименьшая степень связывания – в анионных ПАВ. Эти рассуждения подтверждаются видом спектров поглощения красителя в щелочном растворе: в растворах ДСН и Бридж-35 положение максимума полосы поглощения красителя не меняется, в то время как в присутствии ЦТАБ и ДМДАПС при достижении концентрации ПАВ определенного значения наблюдается смещение максимума поглощения ФФ в красную область с 553 до 560 нм (рисунок 3).

За счет электростатического взаимодействия анионов $(\text{ФФ})^{2-}$ с поверхностно-активными катионами ЦТАБ обеспечивается сильное их связывание с поверхностью мицелл, причём положительный знак заряда поверхности способствует концентрированию ОН^- ионов вблизи места локализации красителя. Таким образом, в растворах ЦТАБ имеется ряд факторов, противоположным образом воздействующих на скорость реакции: снижение локальной диэлектрической проницаемости вокруг аниона $(\text{ФФ})^{2-}$, с одной стороны, и увеличение ионной силы, а также локальной концентрации гидроксильных ионов, с другой стороны. Эксперимент свидетельст-

ует о том, что первый фактор превалирует, поэтому с увеличением концентрации ЦТАБ в растворе и наблюдается уменьшение константы скорости реакции.

В случае неионного ПАВ Бридж-35 связывание анионов $(\text{ФФ})^{2-}$ с мицеллами обеспечивается только за счет гидрофобного взаимодействия, поэтому степень связывания красителя в этой системе будет меньше, чем в случае с ЦТАБ. Причем, в отличие от мицелл катионного ПАВ ионная сила и концентрация гидроксильных ионов в месте локализации красителя будет практически такой же, как и без ПАВ.

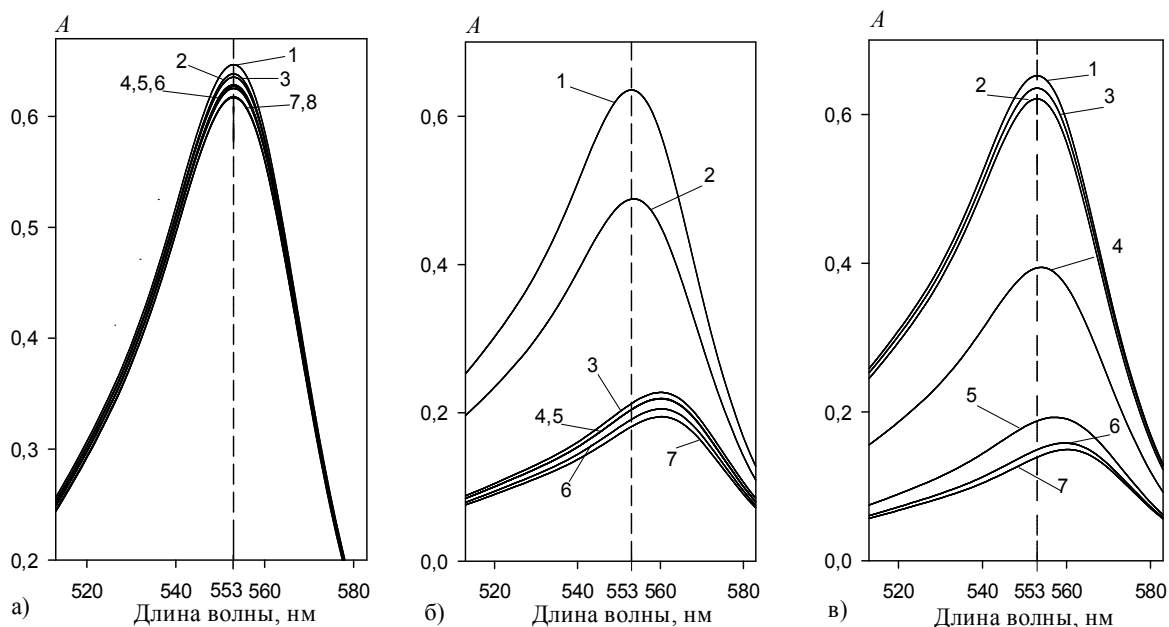
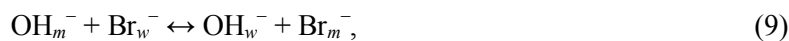


Рисунок 3. Спектры поглощения ФФ при pH 12.6 при различных концентрациях ПАВ, моль/л: а) ДСН: (3) – 0, (8) – $8 \cdot 10^{-4}$, (4) – $8 \cdot 10^{-3}$, (6) – $2 \cdot 10^{-2}$, (7) – $4 \cdot 10^{-2}$; Бридж-35: (2) – $8 \cdot 10^{-6}$, (1) – $8 \cdot 10^{-5}$, (5) – $2 \cdot 10^{-3}$. б) ЦТАБ: (1) – 0, (2) – $8 \cdot 10^{-5}$, (3) – $4 \cdot 10^{-4}$, (4) – $8 \cdot 10^{-4}$, (5) – $2 \cdot 10^{-3}$, (6) – $4 \cdot 10^{-3}$, (7) – $8 \cdot 10^{-3}$. в) ДМДАПС: (1) – 0, (2) – $2 \cdot 10^{-4}$, (3) – $8 \cdot 10^{-4}$, (4) – $4 \cdot 10^{-3}$, (5) – $8 \cdot 10^{-3}$, (6) – $2 \cdot 10^{-2}$, (7) – $4 \cdot 10^{-2}$.

В системе, содержащей мицеллы ДСН, связывание анионов $(\text{ФФ})^{2-}$ происходит за счет гидрофобного взаимодействия, которому противодействует отталкивание анионов $(\text{ФФ})^{2-}$ от одноименно заряженной поверхности. Поэтому степень связывания красителя в этой системе будет ещё меньше, чем в случае с Бридж-35. Локальная концентрация OH^- ионов в слое Штерна здесь будет ниже, чем в водной фазе. Следовательно, в отличие от мицелл катионного ПАВ, здесь одновременно действуют два фактора, снижающих скорость реакции в мицеллярной фазе: низкая полярность и низкая концентрация гидроксильных ионов.

В бессолевой системе, содержащей ДМДАПС, наблюдается снижение константы скорости реакции, подобное наблюдаемому с ЦТАБ, причём даже более выраженное. Это замедление реакции начинает появляться при концентрациях данного ПАВ, близких к ККМ и, после достижения последней, проявляется более резко. Подобное влияние ДМДАПС на скорость реакции, вероятно, связано с тем, что анионы $(\text{ФФ})^{2-}$ в силу электростатического взаимодействия локализуются в области расположения положительно заряженного четвертичного атома азота в молекуле ПАВ.

Влияние добавок солей на константу скорости реакции. В системе, содержащей ЦТАБ, добавляемый к раствору бромид натрия, с одной стороны, воздействует посредством первичного солевого эффекта на скорость реакции анионов красителя, находящихся в водной фазе, с другой стороны, увеличение концентрации бромид ионов в растворе приводит к вытеснению гидроксильных ионов из слоя Штерна, что замедляет реакцию. Это вытеснение происходит вследствие установления ионообменного равновесия между ионами Br^- и OH^- в слое Штерна на поверхности мицеллы



где индексы w и m указывают на нахождение ионов в водной и мицеллярной фазе, соответственно. Это равновесие описывается константой ионного обмена, которая определяется выражением

$$K_{\text{OH}^-}^{\text{Br}^-} = [\text{OH}^-]_w [\text{Br}^-]_m / ([\text{OH}^-]_m [\text{Br}^-]_w). \quad (10)$$

Эта величина, по разным оценкам, лежит в пределах 10–30 [2,11,12,28], что свидетельствует о большем сродстве бромид ионов к мицеллярной поверхности, по сравнению с гидроксильными ионами.

Интересно отметить, что добавление NaBr в более низкой концентрации (0.01 моль/л), чем NaOH (0.041 моль/л), всегда приводит к небольшому ускорению реакции по сравнению с бессолевой системой. Добавление же NaBr в высокой концентрации (0.4 моль/л) приводит к заметному ускорению реакции в предмицеллярной области, после же достижения ККМ, это ускорение уже менее выражено, а при концентрациях ЦТАБ больших, чем $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л константа скорости становится даже меньше, чем в бессолевой системе. Вероятно при этой концентрации ПАВ происходит полное связывание красителя мицеллами и присутствие NaBr приводит только к замедлению реакции в слое Штерна за счет вытеснения оттуда реагирующих OH^- ионов.

В системе, содержащей ЦТАБ и салицилат натрия в концентрации 0.4 моль/л, наблюдается более сильное замедление скорости реакции, чем в случае бромида натрия с такой же концентрацией. Это согласуется с тем фактом, что салицилат ион связывается мицеллами ЦТАБ более сильно, чем бромид ион [30].

Добавление NaBr к системам, содержащим Бридж-35 и ДСН всегда приводит к ускорению реакции по сравнению с бессолевой системой. Очевидно, что это происходит вследствие проявления первичного солевого эффекта, который распространяется на ионы фенолфталеина, не связанные с поверхностью мицелл. Величина данного солевого эффекта тем выше, чем больше бромида натрия присутствует в растворе.

В системе, содержащей мицеллы ДМДАПС, добавление бромида натрия в концентрации 0.01 моль/л всегда приводит к незначительному ускорению реакции по сравнению с бессолевой системой. Очевидно, что в этом случае, когда концентрация бромид ионов в растворе ниже, чем ионов гидроксида, заметного вытеснения последних из слоя Штерна не происходит.

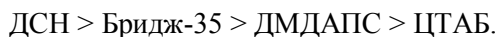
Добавление же NaBr в высокой концентрации, в отличие от системы с ЦТАБ, приводит к заметному ускорению реакции. Это может быть связано с избыточной адсорбцией бромид ионов на поверхности мицеллы в области локализации положительного заряда, по сравнению с адсорбцией ионов натрия в области расположения сульфонатных групп. Подобный эффект описан в работе [29], где указывается, что добавление сильного электролита может приводить к такому изменению свойств цвиттерионного ПАВ, что его влияние на константы диссоциации индикаторов становится подобным эффекту анионного ПАВ. Это объясняется тем, что вследствие избыточной адсорбции ионов Br^- поверхность мицелл цвиттерионного ПАВ приобретает избыточный отрицательный заряд, что делает её, в некоторой степени, подобной поверхности мицелл анионного ПАВ. Вследствие этого уменьшается как связывание ионов $(\text{ФФ})^{2-}$ мицеллами ДМДАПС, так и концентрация OH^- ионов в области локализации индикатора, что в итоге и обеспечивает возрастание константы скорости реакции обесцвечивания ФФ.

В системе, содержащей мицеллы ДМДАПС и салицилат натрия (0.4 моль/л), зависимость скорости реакции близка по виду к таковой, наблюдаемой в этой системе с NaBr (0.4 моль/л), а значения константы скорости реакции, несколько меньше. Очевидно, что здесь, как и в случае системы ЦТАБ – NaBr салицилат ион адсорбируется мицеллами ДМДАПС сильнее, чем бромид ион.

Ранее было установлено, что в мицеллярных растворах ЦТАБ и ДМДАПС наблюдается таутомерный переход окрашенной хиноидной формы ФФ в бесцветную лактонную, что сопровождается снижением исходной интенсивности окраски раствора [15]. Следует отметить, что в мицеллярных растворах этих ПАВ в присутствии салицилата натрия ни эффект снижения исходного поглощения, ни смещение максимума полосы поглощения не наблюдаются. Вероятно, это связано с изменением формы и размеров мицелл, вызванных добавлением салицилата натрия [31].

В таблице 1 приведены значения констант скорости изучаемой реакции, соответствующие плато на их зависимостях от концентрации ПАВ. Анализ данных таблицы 1 показывает, что

исследованные в работе ПАВ могут быть расположены в следующем порядке по возрастанию величины, равной изменению константы скорости реакции, происходящей при добавлении 0.4 моль/л NaBr:



Очевидно, что этот ряд совпадает с рядом, составленным в порядке возрастания степени связывания ФФ мицеллами ПАВ. Это может служить подтверждением того, что основной причиной возрастания скорости реакции в присутствии NaBr является первичный солевой эффект, воздействующий на не связанные с мицеллами ионы ФФ.

Таблица 1. Значения констант скорости реакции ($k_1 \cdot 10^2$, л/(моль·с)), соответствующие плато на их зависимости от концентрации ПАВ

Система	Бридж-35	ДСН	ЦТАБ	ДМДАПС
Без соли	1.47	1.82	1.41	0.17
0.01 моль/л NaBr	1.53	1.91	1.45	0.16
0.4 моль/л NaBr	3.09	3.75	1.13	1.15
0.4 моль/л NaSal	—	—	1.02	1.03

Таким образом, полученные закономерности изменения константы скорости реакции фенолфталеина с гидроксид ионом в мицеллярных растворах ПАВ разного типа в присутствии инертных солей могут быть объяснены на основе учета следующих факторов: 1) распределения индикатора между водной фазой и мицеллярной псевдофазой; 2) более низкой полярности среды в месте локализации индикатора в мицелле (в сравнении с водой); 3) изменения концентрации OH^- ионов в слое Штерна мицелл в зависимости от заряда их поверхности, а также за счет ионообменного равновесия между OH^- ионом и анионом добавляемой соли; 4) первичного солевого эффекта, воздействующего на ионы индикатора, находящиеся в водной фазе.

Литература

1. Reinsborough V. C. Micellar catalysis. // In: Interfacial catalysis / Ed. by A. G. Volkov. N.Y.: Marcel Dekker, 2003. P.383–396.
2. 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.
3. Holmberg K., Hager M. Organic synthesis in microemulsions: an alternative or a complement to phase transfer catalysis. // In: Adsorption and aggregation of surfactants in solution / Ed. by K. L. Mittal, D. O. Shah. N.Y.: Marcel Dekker, 2002. P.327–342.
4. Martinek K., Yatsimirski A. K., Levashov A. V., Berezin I.V. The kinetic theory and the mechanisms of micellar effects on chemical reaction. // In: Micellization, solubilization, and microemulsions / Ed. by K. L. Mittal. Vol.2. N. Y.: Plenum Press, 1977. P.489–508.
5. Romsted L. S., Bunton C. A., Yao J. // Curr. Opin. Colloid. Interface Sci. 1997. Vol.2, No.6. P.622–628.
6. Robinson B. H., Rogerson M. Reaction processes in self-assembly systems. // In: Dynamics of surfactants self-assemblies. Micelles, microemulsions, vesicles and lyotropic phases / Ed. by R. Zana. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005. P.475–507.
7. Lopez Cornejo P., Jimenez R., Moya M. L., Sanchez F. // Langmuir. 1996. Vol.12, No.21. P.4090–4094.
8. Sanchez F., Moya M. L., Rodrigues A., Jimenez R., Gomez-Herrera C., Yanes C., Lopez Cornejo P. // Langmuir. 1997. Vol.13, No.12. P.3084–3089.
9. Munoz M., Rodrigues A., Graciani M. M., Moya M. L. // Langmuir. 1999. Vol.15, No.7. P.2254–2258.
10. Fendler J. H., Fendler E. J. Catalysis in micellar and macromolecular systems. N.Y.: Academic press, 1975. 545 p.
11. Bunton C.A. Reactions in micelles and similar self-organized aggregates. // The chemistry of enzyme action / Ed. by M. I. Page. Elsevier, 1984. P.461–504.
12. Bunton C.A. Organic reactivity in aqueous micelles and similar assemblies. // Adv. Phys. Org. Chem. Vol.22. Academic Press, 1986. P.213–309.

13. Das A.K. // *Coord. Chem. Rev.* 2004. Vol.248. P.81–99.
14. Рощина Е. В., Ельцов С. В. // *Вісник Харківського національного університету.* 2013. №1085. Хімія. Вип. 22 (45). С.119–126.
15. Лагута А. Н., Ельцов С. В. // *Вісник Харківського національного університету.* 2013. №1085. Хімія. Вип. 22 (45). С.127–135.
16. Chen D T. Y., Laidler K J. // *Can. J. Chem.* 1959. Vol.37, No.3. P.599-642.
17. Mao Sh., Chen Zh., An X., Shen W. // *J. Phys. Chem A.* 2011. Vol.115, No.22. P.5560–5567.
18. Rosen M. J., Kunjappu J. T. *Surfactants and interfacial phenomena.* 4 th ed. John Wiley & Sons, 2012. 600 p.
19. Patist A., Bhagwat S. S., Penfield K. W., Aikens P., Shah D. O. // *J. Surfactants and Deterg.* 2000. Vol.3. P.53–58.
20. Mayers D. *Surfactant science and technology.* 3 th ed. John Wiley & Sons, 2006. 380 p.
21. Buurma N. J. *Kinetic medium effects on organic reactions in aqueous colloidal solutions.* // *Adv. Phys. Org. Chem.* Academic Press, 2009. Vol.43. P.1–37.
22. Reichardt C., Welton T. *Solvents and solvent effects in organic chemistry.* 4 th ed. WILEY-VCH, 2011. 692 p.
23. Березин И.В., Мартинек К., Яцимирский А.К. *Успехи химии.* 1973. Т.42, Вып.10. С.1729–1756.
24. Akerlof G. // *J. Am. Chem. Soc.* 1932. Vol.54, No.11. P.4125–4139.
25. Connors K. A. *Chemical kinetics. The study of reaction rates in solutions.* VCH Publishers, 1990. 480 p.
26. Barnes M. D., LaMer V. K. // *J. Am. Chem. Soc.* 1942. Vol.64. No.10. P.2312–2316.
27. Робинсон Р., Стокс Р. *Растворы электролитов.* М.: Инлит, 1963. 646 с.
28. Romsted R. S. *Introduction to surfactant self-assembly.* // *Supramolecular chemistry: from molecules to nanomaterials* / Ed. by J. W. Steed, P. A. Gale. J. Wiley & Sons, 2012. P.181–204.
29. Mchedlov-Petrossyan N. O., Vodolazkaya N. A., Kamneva N. N. *Acid-base equilibrium in aqueous micellar solutions of surfactants.* // In: *Micelles: Structural biochemistry, formation and functions and usage.* 2013. N. Y.: Nova Publishers, 2013. P.1–71.
30. Bachofer S. J., Simonis U. // *Langmuir.* 1996. Vol.12. P.1744–1754.
31. Mchedlov-Petrossyan N. O., Vodolazkaya N. A., Kornienko A. A., Karyakina E. L., Reichardt C. // *Langmuir.* 2005. Vol.21. P.7090–7096.

References

1. Reinsborough V. C. *Micellar catalysis.* // In: *Interfacial catalysis* / Ed. by A. G. Volkov. N.Y.: Marcel Dekker, 2003. P.383–396.
2. 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.
3. Holmberg K., Hager M. *Organic synthesis in microemulsions: an alternative or a complement to phase transfer catalysis.* // In: *Adsorption and aggregation of surfactants in solution* / Ed. by K. L. Mittal, D. O. Shah. N.Y.: Marcel Dekker, 2002. P.327–342.
4. Martinek K., Yatsimirski A. K., Levashov A. V., Berezin I.V. *The kinetic theory and the mechanisms of micellar effects on chemical reaction.* // In: *Micellization, solubilization, and microemulsions* / Ed. by K. L. Mittal. Vol.2. N. Y.: Plenum Press, 1977. P.489–508.
5. Romsted L. S., Bunton C. A., Yao J. // *Curr. Opin. Colloid. Interface Sci.* 1997. Vol.2, No.6. P.622–628.
6. Robinson B. H., Rogerson M. *Reaction processes in self-assembly systems.* // In: *Dynamics of surfactants self-assemblies. Micelles, microemulsions, vesicles and lyothropic phases* / Ed. by R. Zana. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005. P.475–507.
7. Lopez Cornejo P., Jimenez R., Moya M. L., Sanchez F. // *Langmuir.* 1996. Vol.12, No.21. P.4090–4094.
8. Sanchez F., Moya M. L., Rodrigues A., Jimenez R., Gomez-Herrera C., Yanes C., Lopez Cornejo P. // *Langmuir.* 1997. Vol.13, No.12. P.3084–3089.
9. Munoz M., Rodrigues A., Graciani M. M., Moya M. L. // *Langmuir.* 1999. Vol.15, No.7. P.2254–2258.

10. Fendler J. H., Fendler E. J. Catalysis in micellar and macromolecular systems. N.Y.: Academic press, 1975. 545 p.
11. Bunton C.A. Reactions in micelles and similar self-organized aggregates. // The chemistry of enzyme action / Ed. By M. I. Page. Elsevier, 1984. P.461–504.
12. Bunton C.A. Organic reactivity in aqueous micelles and similar assemblies. // Adv. Phys. Org. Chem. Vol. 22. Academic Press, 1986. P.213–309.
13. Das A.K. // Coord. Chem. Rev. 2004. Vol.248. P.81–99.
14. Roshchina E.V., Eltsov S.V. // Visn. Hark. nac. univ. 2013. №1085. Ser. Him. Issue 22 (45). P.119–126. (In Russian)
15. Laguta A.N., Eltsov S.V. // Visn. Hark. nac. univ. 2013. №1085. Ser. Him. Is-sue 22 (45). P.127–135. (In Russian)
16. Chen D T. Y., Laidler K J. // Can. J. Chem. 1959. Vol.37, No.3. P.599-642.
17. Mao Sh., Chen Zh., An X., Shen W. // J. Phys. Chem A. 2011. Vol.115, No.22. P.5560–5567.
18. Rosen M. J., Kunjappu J. T. Surfactants and interfacial phenomena. 4 th ed. John Wiley & Sons, 2012. 600 p.
19. Patist A., Bhagwat S. S., Penfield K. W., Aikens P., Shah D. O. // J. Surfactants and Deterg. 2000. Vol.3. P.53–58.
20. Mayers D. Surfactant science and technology. 3 th ed. John Wiley & Sons, 2006. 380 p.
21. Buurma N. J. Kinetic medium effects on organic reactions in aqueous colloidal solutions. // Adv. Phys. Org. Chem. 2009. Vol.43. P.1–37.
22. Reichardt C., Welton T. Solvents and solvent effects in organic chemistry. 4 th ed. WILEY-VCH, 2011. 692 p.
23. Berezin I. V., Martinek K., Yatsimirskiy A. K. // Uspehi khimii. 1973. Vol.52, No.10. P.1729–1756. [in Russian]
24. Akerlof G. // J. Am. Chem. Soc. 1932. Vol.54, No.11. P.4125–4139.
25. Connors K. A. Chemical kinetics. The study of reaction rates in solutions. VCH Publishers, 1990. 480 p.
26. Barnes M. D., LaMer V. K. // J. Am. Chem. Soc. 1942. Vol.64. No.10. P.2312–2316.
27. Robinson R., Stokes R. Electrolyte solutions. London: Butterworths, 1959. (Russian translation)
28. Romsted R. S. Introduction to surfactant self-assembly. // Supramolecular chemistry: from molecules to nanomaterials / Ed. by J. W. Steed, P. A. Gale. J. Wiley & Sons, 2012. P.181–204.
29. Mchedlov-Petrosyan N. O., Vodolazkaya N. A., Kamneva N. N. Acid-base equilibrium in aqueous micellar solutions of surfactants. // In: Micelles: Structural biochemistry, formation and functions and usage. 2013. N. Y.: Nova Publishers, 2013. P.1–71.
30. Bachofer S. J., Simonis U. // Langmuir. 1996. Vol.12. P.1744–1754.
31. Mchedlov-Petrosyan N. O., Vodolazkaya N. A., Kornienko A. A., Karyakina E. L., Reichardt C. // Langmuir. 2005. Vol.21. P.7090–7096.

Поступила в редакцію 8 августа 2014 г.

А. М. Лагута, С. В. Ельцов. Міцелярні та сольові ефекти в кінетиці реакції взаємодії фенолфталеїну з гідроксид іоном.

Фотоколориметричним методом визначено константи швидкості взаємодії фенолфталеїну з гідроксид іоном у розчинах, що містять етанол (1.2 % об.) і змінні концентрації (від $1 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л) ПАР різного типу: неіонна ПАР Брідж-35, аніонна ПАР додецилсульфат натрію, катіонна ПАР цетилтриметіламоній бромід та цвіттеріонна ПАР 3-(диметілдодециламоній)-пропансульфонат у присутності броміду та саліцилату натрію, як інертного електроліту. Отримані залежності констант швидкості реакції фенолфталеїну з гідроксид іоном у міцелярних розчинах ПАР різного типу в присутності інертних солей обговорюються в контексті уявлень про розподіл індикатора між водною фазою та міцелярною псевдофазою; більш низьку полярність середовища в місці локалізації індикатора в міцелі; зміну концентрації OH^- іонів у шарі Штерна міцел залежно від заряду їх поверхні, а також за рахунок іонообмінної рівноваги між OH^- іоном та аніоном солі, що додається; первинний сольовий ефект, що впливає на іони індикатора, які знаходяться у водній фазі.

Ключові слова: поверхнево-активна речовина, міцела, сольовий ефект, міцелярний ефект, фенолфталеїн, реакція знебарвлення, константа швидкості.

A. N. Laguta, S. V. Eltsov. Micellar and salt effects in kinetics of the reaction between phenolphthalein and hydroxyl ion.

Photocolorimetric method have been used for the determination of the effect of additions of NaBr (0.01 and 0.4 mol/l) and NaSal (0.4 mol/l) on the rate constants of the interaction between phenolphthalein and hydroxide ion in solutions containing ethanol (1.2 % vol.) and variable concentration ($1 \cdot 10^{-5}$ – 10^{-2} mol/l) of various surfactants: Brij-35 (nonionic surfactant), sodium dodecyl sulfate (anionic surfactant), cetyltrimethylammonium bromide (cationic surfactants) and 3-(dimethyldodecylammonio)-propane sulfonate (zwitterionic surfactant) in the presence of sodium bromide as inert electrolyte. The regularities of the rate constants obtained in micellar solutions of surfactants of various types in the presence of inert salts can be explained on the base of the following ideas: the distribution of the indicator between the aqueous phase and the micellar pseudo-phase; lower polarity of the medium at the locus of the indicator in the micelle; changing of the concentration of OH^- ions in the Stern layer of the micelle depending on the charge on their surface, as well as by ion exchange equilibrium between the OH^- ion and the anion of the added salt; primary salt effect, that influences the ions of the indicator located in the aqueous phase.

Key words: surfactant, micelle, salt effect, micellar effect, phenolphthalein, fading reaction, rate constant.

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