

УДК 544.4+541.182

МИЦЕЛЛЯРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В КИНЕТИКЕ РЕАКЦИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МАЛАХИТОВОГО ЗЕЛЕННОГО И БРИЛЛИАНТОВОГО ЗЕЛЕННОГО С ВОДОЙ

А.Н. Лагута, С.В. Ельцов

Спектрофотометрическим методом определены зависимости констант скорости взаимодействия красителей малахитового зелёного (МЗ) и бриллиантового зелёного (БЗ) с водой от концентрации ПАВ разного типа: неионогенного – Бридж-35, анионного – додецилсульфат натрия (ДСН), катионного – цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) и цвиттерионного – 3-(диметилдодециламмоний)-пропансульфонат (ДМДАПС). Установлено влияние мицелл ПАВ на константы скорости реакций описываются в рамках эффекта среды и эффекта концентрирования. Проведено сравнение влияния ПАВ на кинетику реакций данных красителей с водой с ранее изученными реакциями МЗ и БЗ с гидроксид ионом. Количественное описание мицеллярного эффекта проведено на основе модели Пишкевича.

Ключевые слова: поверхностно-активное вещество, мицелла, константа скорости, мицеллярный эффект, малахитовый зелёный, бриллиантовый зелёный.

Введение

Реакцию нуклеофильного присоединения гидроксид иона к трифенилметановым красителям часто используют для изучения кинетических мицеллярных эффектов [1-3], для получения более полного представления о влиянии мицелл необходимо исследование реакций с участием различных нуклеофилов, в том числе воды [4]. В результате присоединения гидроксид иона к ионам красителей наблюдается обесцвечивание раствора, обусловленное образованием неокрашенного карбинола. Обесцвечивание трифенилметановых красителей может протекать также и в кислой среде, однако, в этом случае ионы красителей взаимодействуют с водой. Кинетические и равновесные свойства этого процесса для ряда трифенилметановых красителей достаточно подробно исследованы и описаны в работах [5,6]. Представляется актуальным проведение подобного исследования в мицеллярных растворах ПАВ.

Данная работа является продолжением исследования мицеллярных кинетических эффектов и посвящена определению влияния ПАВ разного зарядного типа: неионогенного – Бридж-35, катионного – цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ), анионного – додецилсульфат натрия (ДСН) и цвиттерионного – 3-(диметилдодециламмоний)-пропансульфонат (ДМДАПС) на константы скорости реакции нуклеофильного присоединения H_2O к малахитовому зелёному (МЗ) и бриллиантовому зелёному (БЗ).

В слабо кислой среде обесцвечивание МЗ и БЗ описывается схемой 1 (где k_1 – константа скорости прямой реакции, k_2 – константа скорости обратной реакции). В соответствии со схемой 1 в общем случае реакция является обратимой. В случае МЗ действительно наблюдается установление равновесия, а для БЗ $k_1 \gg k_2$, следовательно, равновесие реакции смещено в сторону образования продукта и она протекает до полного обесцвечивания раствора.

В работах [5,6] было показано, что определяемая экспериментально константа скорости обесцвечивания красителя за счет взаимодействия с водой зависит от рН. В щелочной среде значение k_1 намного меньше величины константы скорости реакции красителя с гидроксид ионом. Так как со снижением величины рН раствора концентрация гидроксид ионов уменьшается, а константа скорости взаимодействия с водой возрастает, то, можно считать, что в слабокислой среде общая скорость обесцвечивания красителя определяется только взаимодействием его катиона с водой.

Экспериментальная часть

Реактивы, их подготовка к работе и методика проведения эксперимента были такими же, как и в работах [1-3]. Постоянство величины рН растворов создавалось добавками хлоридной кислоты, приготовленной из фиксанала. Ацетонитрил был очищен по стандартной методике [7].

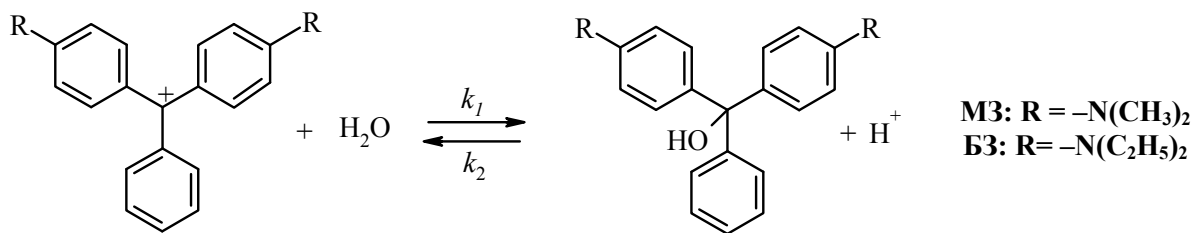


Схема 1. Взаимодействие воды и катионов красителей М3 и Б3

Определение констант скорости. Так как в качестве нуклеофила была выбрана H_2O , то для приготовления рабочих растворов использовали исходный раствор красителя в безводном ацетонитриле. Поэтому в рабочих растворах содержание CH_3CN всегда составляло 1 % по объему. Концентрация красителей во всех рабочих растворах составляла $1 \cdot 10^{-5}$ и $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л для М3 и Б3, соответственно. Для проведения эксперимента выбрано такое значение pH раствора, при котором: а) скорость принимает удобное значение для проведения кинетического эксперимента, б) краситель находится в форме монокатиона. Этим требованиям отвечает значение pH, равное 3, которое создавалось добавлением HCl . Эксперимент проведен при температуре 25°C .

Поскольку обесцвечивание М3 является обратимой реакцией, расчет констант скорости был проведен аналогично, как и для реакции щелочного обесцвечивания фенолфталеина [3]. Для нахождения величины k_c , равной сумме $k_c = k'_1 + k'_2$ (где k'_1 и k'_2 – константы скорости псевдопервого порядка для прямой и обратной реакций, равные $k_1[\text{H}_2\text{O}]$ и $k_2[\text{H}^+]$, соответственно) использовали зависимость в координатах $\ln(A_t - A_\infty)$ от времени (A_t и A_∞ – светопоглощения рабочего раствора в текущий момент времени и после установления равновесия, соответственно). Константа скорости псевдопервого порядка для прямой реакции была рассчитана по формуле

$$k'_1 = \frac{Kk_c}{1 + K}, \quad (1)$$

с использованием выражения для константы равновесия реакции (2)

$$K = \frac{k'_1}{k'_2} \quad (2)$$

Константа скорости псевдопервого порядка обесцвечивания Б3 была определена как тангенс угла наклона зависимости логарифма светопоглощения раствора от времени аналогично, как и для необратимого щелочного обесцвечивания [8].

Относительная погрешность определения константы скорости реакции находится в пределах 5%.

Результаты и их обсуждение

Известно, что в мицеллярном растворе происходит связывание гидрофобных частиц с агрегатами ПАВ. Связывание ионов трифенилметановых красителей с мицеллами ПАВ описано в ряде работ, например, в [9-12]. Процесс связывания происходит за счет гидрофобного взаимодействия, которое усиливается электростатическим притяжением иона красителя к противоположно заряженной поверхности мицеллы в случае ионогенных ПАВ. Так как при $\text{pH} = 3$ красители Б3 и М3 находятся в растворе в виде катионов, то наиболее сильное их связывание будет наблюдаться в случае анионных и цвиттерийонных ПАВ, менее выраженное – в неионных, а наименьшая степень связывания – в катионных ПАВ.

Эти рассуждения подтверждаются видом спектров поглощения красителя в исследованных системах: в мицеллярных растворах наблюдается смещение максимума светопоглощения красителя в красную область: для М3 – от 617 нм до 619 нм для ЦТАБ, Бридж-35 до 624 нм, ДМДАПС до 625 нм и ДСН до 626 нм; для Б3 – от 624 нм до 632 нм для ЦТАБ, Бридж-35, ДМДАПС и до 633 нм для ДСН.

На рисунке 1 представлены результаты эксперимента по определению констант скорости реакции взаимодействия воды с МЗ и БЗ от концентрации ПАВ разного зарядного типа: ДСН, Бридж-35, ЦТАБ и ДМДАПС. Экспериментальные данные свидетельствуют, что константа скорости возрастает с ростом $c(\text{ПАВ})$, по сравнению с системой, не содержащей ПАВ, с выходом на плато в мицеллярной области, а в случае ДСН постоянство значения k достигается уже в предмицеллярной области. При этом отношение k_{plateau}/k_w (где k_{plateau} – константа скорости, соответствующая плато, k_w – константа скорости в воде) равно для БЗ: 1.17, 1.28, 1.69 и 2.00 для Бридж-35, ЦТАБ, ДМДАПС и ДСН, соответственно; для МЗ: 1.30, 1.56, 1.87 и 2.11 для Бридж-35, ЦТАБ, ДМДАПС и ДСН, соответственно.

Выход на плато в предмицеллярной области в случае ДСН вероятно обусловлен высокой степенью сродства красителя и мономеров ПАВ, которое приводит к мицеллообразованию до его ККМ или взаимодействию с предмицеллярными агрегатами [13].

Анализируя полученные данные, можно отметить, что эффект повышения константы скорости в мицеллярных растворах более выражен для систем с высокой степенью связывания красителя мицеллами. Можно утверждать, что изменение константы скорости реакции обусловлено переходом иона красителя из водной фазы в мицеллярную псевдофазу. Известно, что ионы трифенилметановых красителей при связывании находятся в слое Штерна мицелл ионогенных ПАВ и поверхностном слое мицелл неионогенного ПАВ (рисунок 2), которые имеют свойства, отличные от свойств объемной фазы. Например, диэлектрическая проницаемость здесь ниже, чем в воде; так для слоя Штерна мицелл ЦТАБ в литературе приводится значение, равное 36 [14]. Таким образом, связывание катиона красителя приводит к снижению полярности его микроокружения, что в свою очередь влияет на константу скорости реакции в соответствии с правилом Хьюза-Ингольда [15].

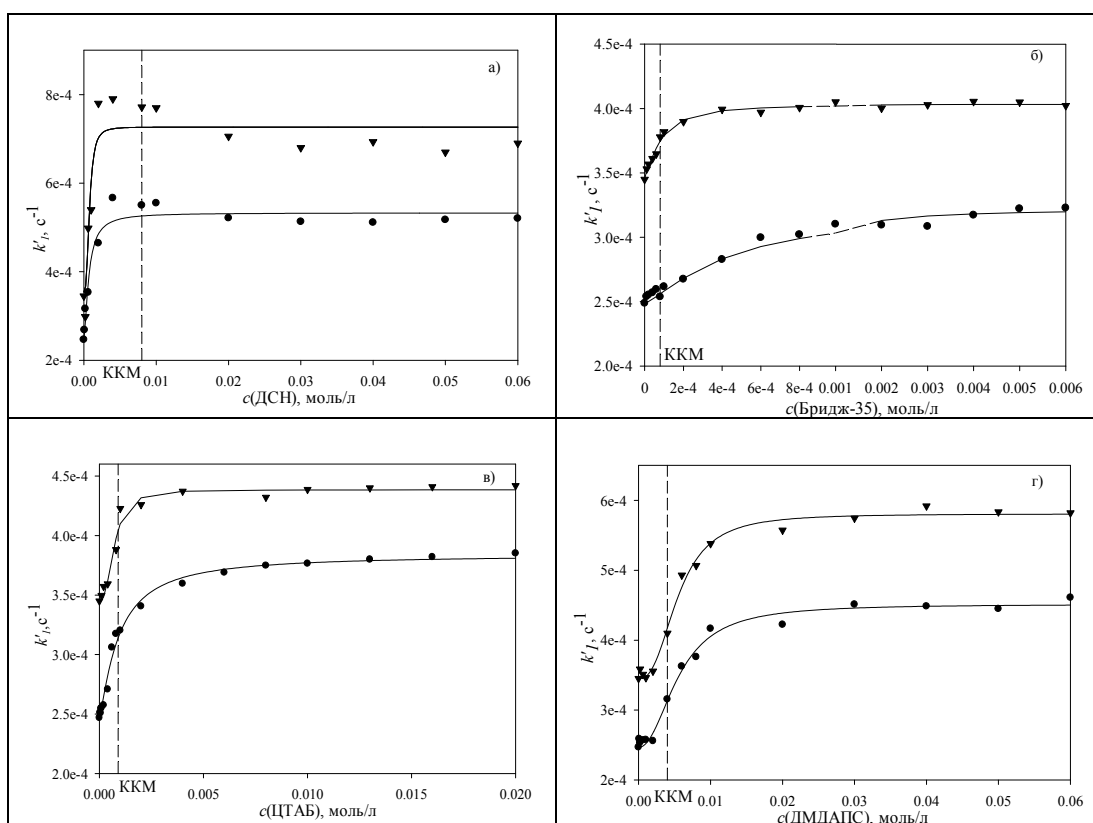


Рисунок 1. Зависимость константы скорости псевдопервого порядка взаимодействия МЗ (●) и БЗ (▼) с водой от концентрации ПАВ: а) ДСН, б) Бридж-35, в) ЦТАБ, г) ДМДАПС, $t = 25$ °С, $\text{pH} = 3$, раствор содержит 1.0 % об. ацетонитрила. На рисунке б) абсцисса имеет различный масштаб до 0.001 моль/л и после этого значения. Линии проведены в соответствии с уравнением модели Пишкевича. Пунктиром обозначена область ККМ соответствующего ПАВ.

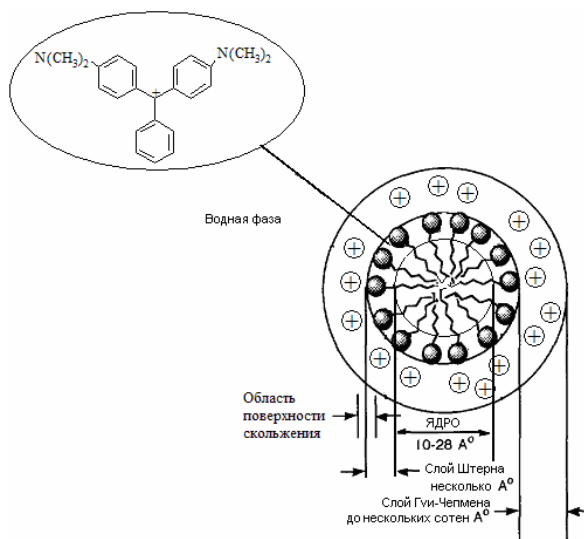


Рисунок 2. Схематическое изображение мицеллы анионного ПАВ с указанием места локализации красителя на примере МЗ и противоионов (\oplus).

Для изученных реакций активированный комплекс является менее полярным, чем реагенты, поэтому, согласно правилу Хьюза–Ингольда, снижение полярности среды и приводит к наблюдаемому ускорению процесса.

Ускорение реакции и сдвиг максимума поглощения красителя в предмицеллярной области концентраций ПАВ вероятно обусловлены образованием ассоциатов между красителем и мономерами ПАВ – предмицеллярных агрегатов, которое приводит к изменению сольватной оболочки красителя, а, следовательно, и к постепенной смене полярности микроокружения реагентов.

Сравнение полученных кинетических зависимостей с таковыми, полученными для реакции нуклеофильного присоединения OH^- к карбкатиону соответствующего красителя в щелочной среде [8], показывает, что влияние катионных и неионогенных ПАВ для двух изученных реакций аналогичное, только отношение k_{plateau}/k_w в мицеллярных растворах ЦТАБ больше в случае присоединения гидроксид иона, где обесцвечивание рабочего раствора происходит уже во время его приготовления. В то же время для анионного ПАВ наблюдается противоположный эффект: ускорение реакции с водой и замедление вплоть до полного торможения присоединения OH^- . Такое различие наглядно демонстрирует еще один фактор влияния мицелл – эффект центрирования, который, как правило, налагается на эффект среды, описанный выше.

В мицеллярном растворе нуклеофилы (OH^- , H_2O) распределяются между объемной фазой и мицеллярной псевдофазой. В рамках электростатической модели распределение между объемной (водной) и псевдофазой (мицеллярной фазой) ионов и молекул описывается константой распределения P_i :

$$P_i = \frac{a_i^m}{a_i^w} = \frac{[i_m]f_i^m}{[i_w]f_i^w} = \gamma_i^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{z_i F \Psi}{RT}\right) \quad (3)$$

где f_i^m и f_i^w – концентрационные коэффициенты активности частицы в мицеллярной и водной фазах, соответственно; z_i – заряд распределяющейся частицы; Ψ – электрический потенциал в области локализации данной частицы; T – абсолютная температура; F – постоянная Фарадея; R – универсальная газовая постоянная; γ_i – коэффициент активности переноса частицы из воды в мицеллярную фазу, который связан с адсорбционным потенциалом Штерна, Φ_i , соотношением $\gamma_i = \exp\left(\frac{\Phi_i}{RT}\right)$; $[i]$ – равновесная концентрация; индексы, m и w обозначают принадлежность частицы к мицеллярной и водной фазам, соответственно [9].

Если допустить, что соотношение концентрационных коэффициентов активности, а также коэффициент активности переноса гидроксид ионов не зависят от типа ПАВ, то из уравнения

(3) следует, что при постоянной общей концентрации гидроксид ионов в растворе в зависимости от знака заряда поверхности мицелл возможны три случая [1]:

а) для мицелл неионогенного ПАВ $\Psi = 0$ и $\frac{[i_m]}{[i_w]} = \gamma_i^{-1} f_i^w / f_i^m = const$,

б) для мицелл катионного ПАВ $\Psi > 0$ и $\frac{[i_m]}{[i_w]} > \gamma_i^{-1} f_i^w / f_i^m$,

в) для мицелл анионного ПАВ $\Psi < 0$ и $\frac{[i_m]}{[i_w]} < \gamma_i^{-1} f_i^w / f_i^m$.

Область Штерна мицелл ионных ПАВ достаточно гидратирована. Локальная концентрация воды здесь всё же ниже, чем в объемной водной фазе, но её реакционная способность остаётся практически такой же [10]. Обычно в мицеллах ионогенных ПАВ от 50 до 80 % поверхностно-активных ионов нейтрализовано противоионами [9]. Таким образом, в случае мицелл катионных ПАВ наблюдается концентрирование гидроксид иона в слое Штерна мицелл, в то время как, концентрация H_2O несколько снижается в сравнении с объемной фазой, поэтому в первом случае мы наблюдаем более существенное ускорение. Мицеллы анионных ПАВ наоборот отталкивают OH^- , что затрудняет протекание реакции, и наблюдается снижение константы скорости реакции присоединения гидроксид иона, а в мицеллярном растворе ДСН скорость реакции с H_2O не зависит от этого фактора.

Распределение реагентов между водной фазой и мицеллярной псевдофазой приводит к тому, что образование продукта происходит одновременно в обеих фазах, а общая скорость процесса определяется выражением

$$v = \frac{d[ROH]}{dt} = k_w[R^+]_w[H_2O]_w + k_m[R^+]_m[H_2O]_m \quad (4a)$$

где k_w и k_m – константы скорости реакции в водной фазе и в мицеллярной псевдофазе, соответственно; $[R^+]$, $[H_2O]$ и $[ROH]$ – текущие концентрации реагентов и продукта, индексы w и m – относятся к водной фазе и мицеллярной псевдофазе, соответственно.

С другой стороны, кинетическое уравнение реакции может быть записано через текущие общие концентрации реагентов в растворе

$$v = k_{obs}[R^+]_t[H_2O]_t \quad (4б)$$

где k_{obs} – константа скорости, наблюдаемая экспериментально; $[R^+]_t$, $[H_2O]_t$ – общие концентрации реагентов в растворе; $[R^+]_t = [R^+]_w + [R^+]_m$, $[H_2O]_t = [H_2O]_w + [H_2O]_m$.

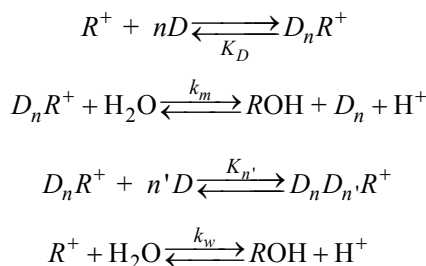
Так как концентрация воды остается постоянной, то уравнение (4б) может быть записано в виде:

$$v = k'_{obs}[R^+]_t, \quad (4в)$$

где k'_{obs} – константа скорости псевдопервого порядка, наблюдаемая экспериментально; $k'_{obs} = k_{obs}[H_2O]_t$.

Очевидно, что определяемая экспериментально константа скорости реакции k_{obs} является эффективной величиной, определяемой значениями констант скорости k_w и k_m в каждой из фаз, а также констант распределения реагентов, и зависящей от общих концентраций реагентов в растворе.

Анализ зависимости наблюдаемой константы скорости реакции от концентрации ПАВ в растворе, с целью определения величины k_m , может быть произведен на основе различных моделей. Простейшей из них является модель Пишкевича [16–18], в которой используется представление о каталитической мицелле, которая представляет собой агрегат, состоящий из n мономеров ПАВ (D), окружающих молекулу реагента и изменяющих свойства его локального микроокружения. Согласно этой модели в растворе, содержащем ПАВ, схема реакции может быть записана в виде



где R^+ – катион красителя, K_D – константа диссоциации каталитической мицеллы на катионы красителя и n мономеров ПАВ; n' – некоторое дополнительное количество мономеров ПАВ, присоединение которого к каталитической мицелле приводит к её инактивированию; $K_{n'}$ – константа равновесия процесса взаимодействия каталитической мицеллы с n' мономерами ПАВ.

Согласно модели Пишкевича зависимость наблюдаемой константы скорости от общей концентрации поверхностно-активного вещества, $[D]$, при низких концентрациях ПАВ описывается уравнением

$$k_{obs} = \frac{k_w K_D + k_m [D]^n}{K_D + [D]^n} \quad (5)$$

Для нахождения параметров уравнения (5) был использован нелинейный метод наименьших квадратов, реализованный в компьютерной программе SigmaPlot 12.0. Данные, полученные обработкой зависимости констант скорости реакции псевдопервого порядка от концентрации ПАВ в растворе, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры уравнения (5)*

Реакция	ПАВ	R^2	$k'_m \cdot 10^4, c^{-1}$	K_D	n
$MZ^+ + H_2O = MZOH + H^+$, $k'_w = 2.45 \cdot 10^{-4} c^{-1}$	Бридж-35	0.96	3.22 ± 0.04	$(4.56 \pm 8.70) \cdot 10^{-5}$	1.29 ± 0.23
	ЦТАБ	0.99	3.84 ± 0.04	$(1.71 \pm 1.53) \cdot 10^{-4}$	1.24 ± 0.18
	ДМДАПС	0.99	4.52 ± 0.05	$(1.53 \pm 2.25) \cdot 10^{-5}$	2.14 ± 0.28
	ДСН	0.96	5.33 ± 0.11	$(1.78 \pm 5.47) \cdot 10^{-5}$	1.50 ± 0.41
$BZ^+ + H_2O = BZOH + H^+$, $k'_w = 3.45 \cdot 10^{-4} c^{-1}$	Бридж-35	0.99	4.03 ± 0.01	$(0.90 \pm 1.35) \cdot 10^{-6}$	1.49 ± 0.02
	ЦТАБ	0.99	4.38 ± 0.03	$(1.01 \pm 1.63) \cdot 10^{-8}$	2.54 ± 0.14
	ДМДАПС	0.99	5.80 ± 0.05	$(1.71 \pm 2.62) \cdot 10^{-6}$	2.55 ± 0.32
	ДСН	0.90	7.27 ± 0.20	$(2.24 \pm 9.40) \cdot 10^{-9}$	2.78 ± 0.16

* – в таблице приведены также и стандартные отклонения параметров

Среди результатов, приведенных в таблице 1, обращает на себя внимание весьма высокое значение коэффициентов корреляции (за исключением системы БЗ – ДСН), а также хорошее соответствие линий, проведенных на рисунке 1 по рассчитанным значениям параметров, и экспериментальных точек. Это свидетельствует, что формально уравнение (5) хорошо описывает экспериментальные данные.

Приведенные в таблице 1 величины K_D свидетельствуют об устойчивости каталитических мицелл, при этом их значения для БЗ ниже, чем для МЗ, что согласуется с представлениями о большей гидрофобности бриллиантового зелёного по сравнению с малахитовым зеленым. Стандартные отклонения величин констант диссоциации каталитических мицелл превышают значения K_D , что свидетельствует о статистической незначимости влияния данного параметра на скорость реакции.

Для каждого красителя рассчитанные значения k'_m больше, чем соответствующие величины k'_w . Эффект ускорения реакции под действием каталитических мицелл возрастает в ряду Бридж-35 < ЦТАБ < ДМДАПС < ДСН.

Значения параметра n лежат в пределах от 1 до 3, что значительно меньше, чем числа агрегации ПАВ. При этом найденные значения n не являются целочисленными, что противоречит модельным представлениям о стехиометрическом взаимодействии реагента с мономерами ПАВ при образовании каталитической мицеллы. Этот факт был отмечен и обсужден нами ранее при

анализе зависимости констант скорости взаимодействия трифенилметановых красителей с гидроксид ионом [1]. Таким образом, результаты применения модели Пишкевича для описания зависимости константы скорости обесцвечивания красителей МЗ и БЗ от концентрации ПАВ в кислой среде являются аналогичными к таковым, установленным ранее для процесса щелочного обесцвечивания трифенилметановых красителей.

Выводы

Обнаруженные закономерности влияния мицелл ПАВ на константы скорости взаимодействия трифенилметановых красителей бриллиантового зелёного и малахитового зелёного с водой в кислой среде являются следствием действия двух факторов: 1) эффект среды, обусловленный связыванием ионов красителей с мицеллами ПАВ, что ведёт к снижению полярности микроокружения реагентов и приводит к возрастанию скорости изученных реакций; 2) эффект концентрирования, обусловленный увеличением или снижением локальных концентраций реагентов на границе между объемной фазой раствора и мицеллярной псевдофазой, что приводит к ускорению, или наоборот к замедлению реакции в зависимости от знаков заряда реагентов и мицеллярной поверхности.

Анализ результатов применения модели Пишкевича для описания мицеллярных эффектов в изученных системах свидетельствует, что формально её основное уравнение хорошо описывает экспериментальные зависимости констант скорости от концентрации ПАВ в растворе. Однако, получаемые при этом значения параметра n не являются целочисленными, что противоречит используемым в модели представлениям о стехиометричности взаимодействия ПАВ – реагент, а величины стандартных отклонений констант диссоциации каталитических мицелл превышают значения соответствующих величин, что говорит о статистической незначимости этого параметра.

Литература

1. Roshchyna K. V., Eltsov S. V., Laguta A. N., Mchedlov-Petrossyan N. O. // *J. Mol. Liq.* – 2015. – Vol.201, P.77–82.
2. Mchedlov-Petrossyan N. O., Laguta A. N., Shekhovtsov S. V., Eltsov S. V., Cheipesh T. A., Omelchenko I. V., Shishkin O. V. // *Coloration Technology.* – 2017. Vol.133, No.2. P.135–144.
3. Лагута А. Н., Ельцов С. В. // *Вісник Харківського національного університету.* 2014. №1136. Хімія. Вип. 24 (47). С.19–30.
4. Bunton C. A., Huang S. K. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1972. Vol.94, No.10. – P.3536 – 3544.
5. Cigen R. // *Acta Chem. Scand.* – 1961. – Vol.15, P.1892–1904.
6. Cigen R., Ekstrom C-G. // *Acta Chem. Scand.* – 1963. Vol.17, P.2091–2103
7. Armarego W. L. F., Christina C. L. L. *Purification of laboratory chemicals*, 7 th ed. Elsevier, 2013.1002 p.
8. Рощина Е. В., Ельцов С. В., Мчедлов-Петросян Н. О. // *Укр. Хим. Журн.* 2013. Т.79, № 9. С.25–30.
9. Мчедлов-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. Харьков: изд-во ХНУ им. В.Н.Каразина, 2004. 326 с.
10. Bunton C.A., Savelli G. // *Adv. Phys. Org. Chem.* – 1986. Vol. 22. – P.213–309.
11. Samiey B., Cheng C.-H., Wu J. // *J. Chem.* – 2014. Vol.2014 – P.1–14
12. Tasciologly S. // *Tetrahedron.* – 1996. – Vol.52. – P.11113–11152.
13. Bunton C.A. Reactions in micelles and similar self-organized aggregates // In: *The chemistry of enzyme action* / Ed. by M. I. Page. Elsevier science publishers, 1984. P. 461–504.
14. Martinek K., Yatsimirski A. K., Levashov A. V., Berezin I.V. // In: *Micellization, solubilization, and microemulsions* / Ed. by K. L. Mittal. Vol.2. N. Y.: Plenum Press, 1977. P.489–508.
15. Reichardt C., Welton T. *Solvents and solvent effects in organic chemistry.* 4 th ed. WILEY-VCH, 2011. 692 p.
16. Piszkiwicz D. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1976. Vol.98, No.10. – P.3053–3055.
17. Piszkiwicz D. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1977. Vol.99, No.23. – P.1550–1557.
18. Piszkiwicz D. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1977. Vol.99, No.5. – P.7695–7697.

References

1. Roshchyna K. V., Eltsov S. V., Laguta A. N., Mchedlov-Petrossyan N. O. // *J. Mol. Liq.* – 2015. – Vol.201, P.77–82.

2. Mchedlov-Petrosyan N. O., Laguta A. N., Shekhovtsov S. V., Eltsov S. V., Cheipesh T. A., Omelchenko I. V., Shishkin O. V. // *Coloration Technology*. – 2017. Vol.133, No.2. P.135–144.
3. Laguta A. N., Eltsov S. V. // *Visn. Hark. nac. univ.* 2014. №1136. Ser. Him. Issue 24 (47). P.19–30. (In Russian).
4. Bunton C. A., Huang S. K. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1972. Vol.94, No.10. – P.3536 – 3544.
5. Cigen R. // *Acta Chem. Scand.* –1961. – Vol.15, P.1892–1904.
6. Cigen R., Ekstrom C-G. // *Acta Chem. Scand.* – 1963. Vol.17, P.2091–2103
7. Armarego W. L. F., Christina C. L. L. *Purification of laboratory chemicals*, 7 th ed. Elsevier, 2013. 1002 p.
8. Roshchina E.V., Eltsov S.V., Mchedlov-Petrosyan N. O. // *Ukrain. Chem. J.* 2013. Vol.79, № 9. С.25–30. (In Russian)
9. Mchedlov-Petrosyan N. O. *Differencirovanie sily' organicheskikh kislot v istinn'h i organizovanny'h rastvorah. H. : HNU imeni V. N. Karazina*, 2014. – 460 s.
10. Bunton C.A., Savelli G. // *Adv. Phys. Org. Chem.* – 1986.Vol. 22. – P.213–309.
11. Samiey B., Cheng C.-H., Wu J. // *J. Chem.* – 2014. Vol.2014 – P.1–14
12. Tasciologly S. // *Tetrahedron*. – 1996. – Vol.52. – P.11113–11152.
13. Bunton C.A. *Reactions in micelles and similar self-organized aggregates // In: The chemistry of enzyme action / Ed. by M. I. Page. Elsevier science publishers, 1984. P. 461–504.*
14. Martinek K., Yatsimirski A. K., Levashov A. V., Berezin I.V. // *In: Micellization, solubilization, and microemulsions / Ed. by K. L. Mittal. Vol.2. N. Y.: Plenum Press, 1977. P.489–508.*
15. Reichardt C., Welton T. *Solvents and solvent effects in organic chemistry.* 4 th ed. WILEY-VCH, 2011. 692 p.
16. Piszkiwicz D. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1976. Vol.98, No.10. – P.3053–3055.
17. Piszkiwicz D. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1977. Vol.99, No.23. – P.1550–1557.
18. Piszkiwicz D. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1977. Vol.99, No.5. – P.7695–7697.

Поступила до редакції 21 березня 2017 р.

А.М. Лагута, С.В. Ельцов. Міцелярні ефекти в кінетиці реакцій взаємодії малахітового зеленого та брильянтового зеленого з водою.

Спектрофотометричним методом визначено залежності констант швидкості взаємодії барвників малахітового зеленого (МЗ) і брильянтового зеленого (БЗ) з водою від концентрації ПАР різного типу: неіонна ПАР – Бридж-35, аніонна ПАР – додецилсульфат натрію (ДСН), катіонна ПАР – цетилтриметиламмоній бромід (ЦТАБ) і цвітеріонна ПАР – 3-(диметилдодециламоній)-пропансульфонат. Встановлений вплив міцел ПАР на константи швидкості реакцій описуються в рамках ефекту середовища і ефекту концентрування. Проведено порівняння впливу ПАР на кінетику реакцій даних барвників з водою з раніше вивченими реакціями МЗ та БЗ з гідроксид іоном. Кількісний опис міцелярного ефекту проведено на основі моделі Пішкевича.

Ключові слова: поверхнево-активна речовина, міцела, константа швидкості, міцелярний ефект, малахітовий зелений, брильянтовий зелений.

A.N. Laguta, S.V. Eltsov. Micellar effects in kinetics of interaction of malachite green and brilliant green with water.

The dependences of the rate constants for the interaction of the dyes of the malachite green (MG) and brilliant green (BG) with water on the concentration of surfactants of various types were determined spectrophotometrically: Brij-35 (nonionic surfactant), sodium dodecylsulfate (anionic surfactant), cetyltrimethylammonium bromide (cationic surfactants) and 3-(dimethyldodecylammonio)-propansulfonate (zwitterionic surfactant). The influence of surfactant micelles on reaction rate constants is described in terms of the medium effect and the concentration effect. The influence of surfactants on the kinetics of the reactions of these dyes with water with the previously studied reactions of MG and BG with hydroxide ion was compared. A quantitative description of the micellar effect is based on Piszkiwicz's model.

Keywords: surfactant, micelle, rate constant, micellar effect, malachite green, brilliant green.