

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕСТА И СТЕПЕНИ ЛОКАЛИЗАЦИИ  
ДИФЕНИЛАМИНА И ТЕТРАФЕНИЛГИДРАЗИНА  
В МИЦЕЛЛАХ ПЕНТАДЕЦИЛСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ

М. Г. ГЕВОРКЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН и В. С. КИШОЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 24 I 1978

Спектрофотометрическим методом установлено, что дифениламин в водно-этанольных растворах Е-30 локализуется на поверхности, а первый продукт его окисления персульфатом—тетрафенилгидразин—в углеводородном ядре мицелл Е-30.

Различное место локализации указанных веществ объяснено различной полярностью их молекул.

Определена степень локализации дифениламина и тетрафенилгидразина непосредственно с помощью УФ спектров, а также на основании кинетических данных по влиянию Е-30 на скорость окисления дифениламина персульфатом калия.

Рис. 4, табл. 3, библиографические ссылки 8.

Ранее нами было показано [1], что скорость реакции дифениламина (А) с персульфатом калия (Р) в водно-этанольных растворах уменьшается в присутствии мицелл анионноактивного пентадецилсульфоната натрия (Е-30). Уменьшающую скорость реакции влияние мицелл объяснено различным местом локализации окислителя Р и восстановителя А (или 1 продукта его окисления—тетрафенилгидразина—ТФГ [2]). Предполагается, что восстановитель преимущественно локализуется в углеводородном ядре мицелл, куда проникновение Р маловероятно. Для проверки этого предположения спектрофотометрически (прибор СФ-4А) определено место локализации в мицеллах Е-30 А и синтезированного нами по методике [3] ТФГ.

Применение этого метода основано на изменении положения максимума УФ спектров солюбилизаторов в зависимости от полярности растворителя [4].

Место и степень локализации А и ТФГ в мицеллах Е-30 определяли после достижения равновесного при данных условиях распределения солюбилизаторов в мицеллярных растворах. Приготовленные растворы в ампулах с притертыми пробками укрепляли на держателе несколько видоизмененного аппарата Варбурна и встряхивали в водяном термостате при  $t=25\pm 0,05^\circ$  до достижения постоянного значения оптической плотности при выбранной для данного солюбилизатора длине волны.

В качестве неполярного растворителя для обоих солюбилизаторов был выбран гексан, а в качестве полярного для А—50% водно-этанольный,

для ТФГ—33% водно-диоксидный растворы (% по объему). Следует указать, что диэлектрическая проницаемость этих растворов одинакова [5].

Длины волн, соответствующие максимумам поглощения А и ТФГ в изученных системах, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Солюбилизатор	Среда			
	$\lambda_{\text{max}}, \text{нм}$			
	гексан	этанол—вода	диоксан—вода	Е-30—водно-этанольн.
А	280	285	—	285
ТФГ	290	—	295	290

На основании полученных данных заключаем, что NH-группа молекулы А находится в полярном окружении, а молекула ТФГ—в неполярной среде, т. е. А и ТФГ локализируются на различных участках мицелл Е-30. Это, очевидно, связано с их различной полярностью: ТФГ по сравнению с А, являясь более гидрофобным, локализуется в неполярной части, а А, по-видимому, находится на поверхности мицелл, ориентируясь полярной NH-группой в полярную среду.

Степень локализации А и ТФГ в мицеллах Е-30 определяли с помощью разностных УФ спектров [6] по формуле

$$\Delta D = \frac{\Delta \epsilon K_A C}{1 + K_A C} [A]_0 l$$

$\Delta D$ —разность оптических плотностей,  $\Delta \epsilon$ —разность коэффициентов экстинкции раствора солюбилизатора в присутствии и в отсутствие мицелл Е-30 при данной длине волны,  $A_0$ —исходная концентрация солюбилизатора,  $l$ —длина кюветы (в нашем случае  $l=1 \text{ см}$ ),  $K_A$ —константа связывания солюбилизатора с мицеллой ПАВ,  $C$ —концентрация ПАВ.

Для определения константы связывания А мицеллами Е-30 спектрофотометрические измерения проводили при  $\lambda=285 \text{ нм}$ , соответствующей наибольшей разности оптических плотностей его безмицеллярных и мицеллярных водно-этанольных растворов.

Полученные данные сведены в табл. 2.

На основании данных таблицы построен график (рис. 1) зависимости  $1/\Delta D$  от  $1/C$ .

Как видно из вышеприведенной формулы, отрезок, отсекаемый от оси ординат соответствует  $OK = \frac{1}{\Delta \epsilon A_0}$ , а тангенс угла наклона

$$\text{прямой } \text{tg } \varphi = \frac{1}{\Delta \epsilon K_A A_0}.$$

Таблица 2

$C_{\text{ПАВ}}$ , моль/л	$D_c$	$\Delta D$	$1/C$	$1/\Delta D$
0,0127	0,96	0	79,00	—
0,0254	0,96	0	39,00	—
0,0371	1,00	0,04	27,00	25,00
0,0508	0,98	0,02	19,70	12,50
0,0541	1,01	0,05	18,50	20,00
0,0573	1,08	0,12	17,45	8,33
0,0605	1,00	0,04	16,50	25,00
0,0635	1,00	0,04	15,00	25,00
0,0762	1,02	0,06	13,10	16,67

Из графика видно, что  $OK = 5$ . Находим значение  $\Delta c$  ( $A_0 = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л,

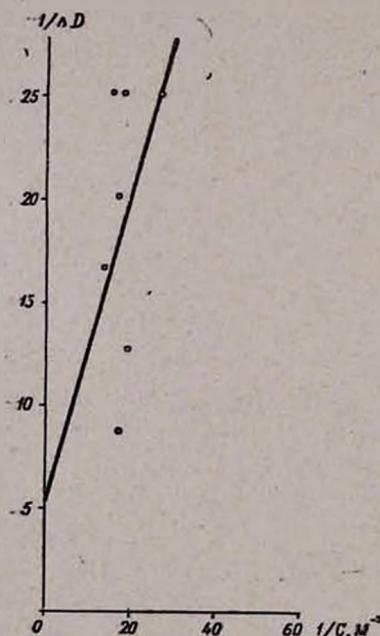


Рис. 1. Зависимость обратной величины разностной оптической плотности растворов А в присутствии и в отсутствие ПАВ от обратной величины концентрации ПАВ при  $\lambda = 285$  н.м.

$$\Delta c = \frac{1}{5,5 \cdot 10^{-4}} = 400$$

Рассчитанное таким образом значение  $\Delta c$  совпадает с его значением, полученным непосредственными спектрофотометрическими измерениями (рис. 2).

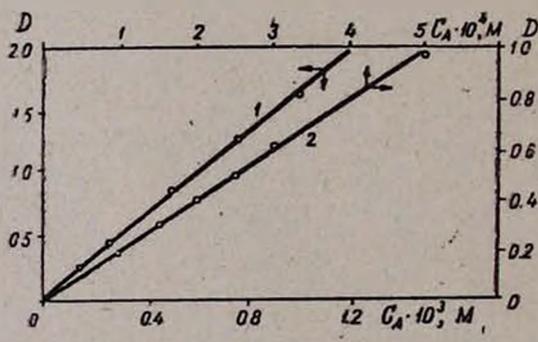


Рис. 2. Зависимость оптической плотности водно-этанольных растворов А в отсутствие и в присутствии добавок Е-30: 1 —  $[E-30] = 0$ ; 2 —  $[E-30] = 0,052$  моль/л при  $\lambda = 285$  н.м.

Из значения тангенса угла наклона прямой  $\text{tg } \varphi = 0,75$  находим константу связывания А мицеллами Е-30.

$$0,75 = \frac{1}{\Delta c \cdot K_A \cdot A_0}; \quad K_A = 6,67 \text{ л/моль}$$

Степень солюбилизации А мицеллами Е-30 определяли также на основании кинетических данных по влиянию ПАВ на скорость окисления А персульфатом калия.

На рис. 3 приведены кинетические кривые накопления окрашенного продукта изучаемой реакции в присутствии различных добавок Е-30.

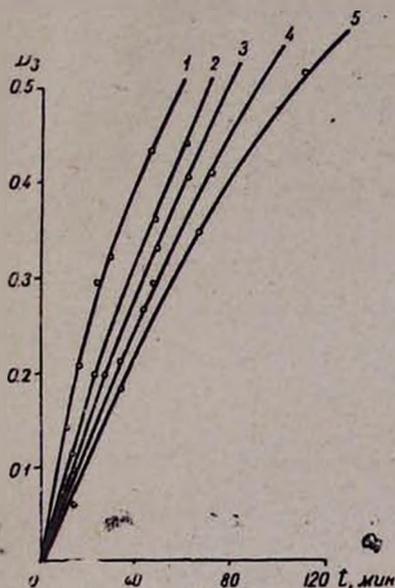


Рис. 3. Кинетические кривые оптической плотности реакционных смесей А с Р в присутствии различных концентраций Е-30. ( $[A]=[P]=0,005$  моль/л,  $t=25^{\circ}\text{C}$ ,  $\lambda=400$  н.м.).

Таблица 3

$C_{\text{ПАВ}}$ , моль/л	$\lg \varphi \cdot 10$	$K_{\text{экс}}$	$1/K_{\text{экс}}$
0	0,19	0,22 [2]	4,55
0,0157	0,16	0,18	5,40
0,0315	0,14	0,16	6,25
0,0473	0,12	0,14	7,15
0,0630	0,10	0,12	8,33
0,0764	0,09	0,10	10,00
0,0945	0,08	0,09	11,11

Проведением касательных к начальным участкам кинетических кривых, представленных на рис. 3, рассчитано во сколько раз начальная скорость реакции в присутствии данной добавки ПАВ уменьшается по сравнению с безмицеллярным водно-этанольным раствором.

На основании этих данных, а также известного [2] значения константы скорости накопления продукта реакции в водно-этанольных средах определены значения констант скоростей реакции при различных концентрациях ПАВ. Полученные данные сведены в табл. 3.

Поскольку с мицеллами ПАВ связывается только один реагент—А (анион будет отталкиваться от мицелл анионоактивного Е-30), то зависимость экспериментальной константы скорости реакции от концентрации ПАВ выразится уравнением [7]

$$\frac{1}{K_{\text{экс}}} = \frac{1}{K_{\text{в}}} + \frac{P_{\text{А}}}{K_{\text{в}}} C_{\text{в}}$$

где  $K_{\text{экс}}$  — значение константы скорости реакции в присутствии ПАВ, полученное опытным путем;  $K_{\text{в}}$  — аналогичная величина для безмицеллярных растворов (в нашем случае в водно-этанольной среде);

$C$  — концентрация ПАВ в моль/л,  $v$  — его мольный объем;  $P_A$  — коэффициент распределения вещества между мицеллярной и гомогенной фазами ( $P_A = \frac{[A]_{\text{м}}}{[A]_{\text{в}}}$ ).

Зависимость  $1/K_{\text{экс}}$  от концентрации Е-30 представлена на рис. 4. Из тангенса угла наклона полученной прямой определяется значение  $P_A \cdot \operatorname{tg} \varphi = 65$ .

$$P_A = \frac{\operatorname{tg} \varphi \cdot K_s}{v} = \frac{65 \cdot 0,22}{0,4} = 35,8$$

Значение мольного объема Е-30 взято равным мольному объему додецилсульфоната натрия (0,4 моль/л) [7].

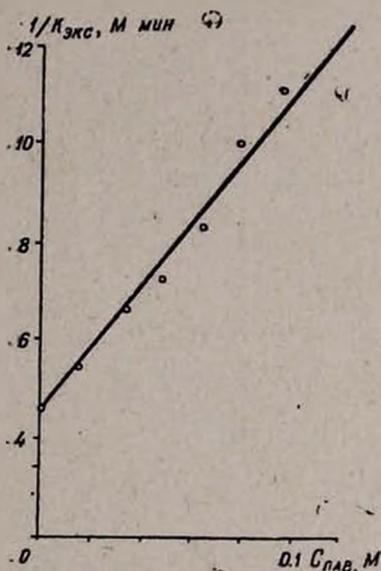


Рис. 4. Зависимость обратной величины эффективной константы скорости реакции от концентрации Е-30. ( $[A] = [P] = 0,005$  моль/л,  $t = 25^\circ\text{C}$ ): 1— $[E-30] = 0$ ; 2— $[E-30] = 0,5$ ; 3— $[E-30] = 1,0$ ; 4— $[E-30] = 1,5$ ; 5— $[E-30] = 2,0\%$ .

Константа связывания А мицеллами Е-30 в водно-этанольном растворе будет равна:

$$K_A = (P_A - 1) v = 34,8 \cdot 0,4 = 13,9 \text{ л/моль}$$

Полученное на основании кинетических измерений значение  $K_A$  в два раза превосходит его значение, полученное спектрофотометрически.

Очевидно, это связано с последовательным механизмом изучаемой реакции: мицеллы Е-30 способны солюбилизовать не только исходный А, но также и первый продукт его окисления—ТФГ, который после бензидиновой перегруппировки подвергается дальнейшему окислению в тетрафенилбензидинвиолет [2]. Чтобы выявить роль мицелл Е-30 в дальнейших актах реакции, пытались колориметрически [8] определить степень солюбилизации ТФГ. Однако оказалось, что в процессе солюбилизации ТФГ подвергается дальнейшему окислению, что, естественно, мешает его колориметрическому определению в мицеллярных растворах Е-30.

**ԴՖԱ-ի եվ ՏՖՁ-ի ՏԵՂԱՅՆԱՑՄԱՆ ԵՎ ԱՍՏԻՃԱՆԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ  
ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՊԵՆՏԱԴԵՑԻԼՍՈՒԼՖՈՆԱՏԻ ՄԻՑԵԼՈՒՄ**

Մ. Գ. ԴԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ և Վ. Ս. ԿԻՇՈՅԱՆ

*Սպեկտրոֆոտոմետրիկ եղանակով ցույց է տրված, որ E-30-ի շուր-էթա-նոլային լուծույթում ԴՖԱ-ը տեղայնացվում է E-30-ի միցելների մակերեսի վրա, իսկ օքսիդացման առաջին պրոդուկտը՝ միցելների ածխաջրածնական միջավայրում: Որոշված է ԴՖԱ-ի և ՏՖՁ-ի տեղայնացման աստիճանը ՈՒՄ սպեկտրների միջոցով և E-30-ի ներկայությամբ ԴՖԱ-ի կալիումի պերսուլֆատով օքսիդացման ռեակցիայի արագության կինետիկ տվյալների հիման վրա:*

**DETERMINATION OF DIPHENYLAMINE AND  
TETRAPHENYLHYDRAZINE LOCALIZATION IN SODIUM  
PENTADECYLSULPHONATE MICELLES**

M. G. GUEVORKIAN, N. M. BEYLERIAN and V. S. KISHOYAN

It was shown by the spectrophotometric method that diphenylamine (DPA) is localized on the surface of E-30 micelles, while its oxidation product tetraphenylhydrazine (TPH) enters into their hydrocarbon regions. The localisation degrees of DPA and TPH were determined both by UV spectra and kinetic methods.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. М. Г. Геворкян, Н. М. Бейлерян, А. П. Аштян, Арм. хим. ж., 31, 291 (1978).
2. М. Г. Геворкян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим., ж., 23, 978 (1970).
3. Л. Гаттерман, Г. Виланд, Практические работы по органической химии, Госхимиздат, М.—Л., 1948.
4. S. Riegelman, N. A. Allawala, M. K. Hrenoff, L. A. Stralt, J. Coll. Sci., 13, 208 (1958).
5. J. Nall, J. Am. Chem. Soc., 75, 193 (1953).
6. А. К. Яцимирский, А. П. Осипов, К. Мартинек, И. В. Березин, Колл. ж., 37, 526 (1975).
7. И. В. Березин, К. Мартинек, А. К. Яцимирский, Усп. хим., 42, 1729 (1973).
8. Практикум по коллоидной химии латексов и поверхностно-активных веществ, под ред. М. Р. Неймана, Изд. «Высшая школа», М., 1972.