

УДК 544.4

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КИНЕТИКУ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ ГИДРОКСИД ИОНА К ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫМ КРАСИТЕЛЯМ**А. Н. Лагута, С. В. Ельцов**

Спектрофотометрическим методом определены константы скорости реакций нуклеофильного присоединения гидроксид иона к ионам некоторых трифенилметановых красителей: динитрофенолсульфофталеина, тетранитрофенолсульфофталеина, фенолфталеина, фуксина кислого и кристаллического фиолетового в смешанных водно-органических растворителях, содержащих этанол, ацетон или ацетонитрил. Определено, что влияние растворителя на скорость исследованных реакций в целом согласуется с правилом Хьюза–Ингольда. Количественная оценка полученных зависимостей скорости реакции была проведена по уравнению Скетчарда, учитывающего только влияние диэлектрической проницаемости растворителя, а также на основе принципа линейности свободных энергий сольватации (ЛСЭС) с учетом сольватохромных параметров полярности растворителя Райхардта или Камлета–Тафта. Результаты расчетов свидетельствуют, что для описания влияния состава смешанного растворителя на скорость реакции одной лишь диэлектрической проницаемости, как характеристики полярности растворителя, учитывающей только неспецифическую сольватацию, недостаточно. Установлено, что полученные зависимости констант скорости удовлетворительно описываются корреляционными уравнениями, построенными по принципу ЛСЭС. Анализ коэффициентов этих уравнений показал, что влияние состава смешанного растворителя на скорость реакций в основном определяется вкладом специфической сольватации.

Ключевые слова: трифенилметановый краситель, константа скорости, водно-органический растворитель, сольватация, правило Хьюза–Ингольда, параметр Райхардта, параметры Камлета–Тафта.

Введение

Эффекты растворителя в кинетике химических реакций обусловлены изменением энергии Гиббса активации, которая меняется за счет изменения энергии сольватации реагентов и активированного комплекса, происходящего при замене растворителя [1]. В ряде работ [1–4] показано, что изменение константы скорости реакций между ионами, наблюдающееся при увеличении содержания органического компонента в водно-органической системе, описывается линейной зависимостью логарифма константы скорости реакции от обратной диэлектрической проницаемости растворителя. Однако, в других работах [5–8] указывается, что для количественного описания влияния растворителя на скорость реакций использование только диэлектрической проницаемости является недостаточным и необходимо учитывать также и специфическую сольватацию. В общем случае, в соответствии с принципом линейности свободных энергий сольватации, для количественного описания влияния смешанного растворителя на константу скорости реакции (k) необходимо нахождение коэффициентов уравнения [1, 9, 10]

$$\lg k = \lg k_0 + yY + pP + eE + bB + \dots, \quad (1)$$

где k_0 – константа скорости в стандартном растворителе; Y, P, E, B – параметры, характеризующие свойства среды; y, p, e, b – коэффициенты, показывающие вклад соответствующего свойства растворителя в значение константы скорости.

Данная работа посвящена изучению влияния состава водно-органических систем на скорость нуклеофильного присоединения гидроксид иона к ионам некоторых трифенилметановых красителей (фенолфталеин, фуксин кислый, кристаллический фиолетовый, динитрофенолсульфофталеин и тетранитрофенолсульфофталеин). В качестве органического компонента смешанного растворителя были использованы этанол, ацетон и ацетонитрил.

Результаты работы актуальны не только с точки зрения изучения влияния растворителя на скорость реакций, но и при объяснении кинетических закономерностей, наблюдаемых в присутствии мицелл поверхностно-активных веществ, где полярность микроокружения реагентов является одним из ключевых параметров, определяющих скорость реакции [11, 12].

Экспериментальная часть

Реагенты. Использованные в работе красители фенолфталеин (ФФ), фуксин кислый (ФК), кристаллический фиолетовый (КФ) были взяты из коллекции кафедры физической химии Харьковского Национального Университета имени В. Н. Каразина. Динитрофенолсульфопфталеин (ДНФСФ) и тетранитрофенолсульфопфталеин (ТНФСФ) были синтезированы сотрудниками кафедры физической химии Харьковского Национального Университета имени В. Н. Каразина. Синтез ТНФСФ описан в работе [13], ДНФСФ был синтезирован по аналогичной методике. Идентификация синтезированных нами красителей проведена при помощи рентгеноструктурного анализа, а также ^1H ЯМР спектроскопии. Чистота этих красителей подтверждена данными элементного анализа.

Исходные растворы ДНФСФ и ТНФСФ были приготовлены в ацетонитриле, так как анионы этих красителей вступают в реакцию нуклеофильного присоединения с водой. Вследствие этого в рабочих растворах, содержащих эти красители, присутствовал ацетонитрил; его объемная доля составляла 4 %.

Использованные органические растворители были очищены по стандартным методикам [14].

Определение констант скорости. В щелочной среде красители ДНФСФ, ТНФСФ, ФФ и ФК существуют в растворе в виде двухзарядных анионов, а КФ – в виде однозарядного катиона. Реакция взаимодействия ионов красителей $(\text{ДНФСФ})^{2-}$, $(\text{ТНФСФ})^{2-}$, $(\text{ФК})^{2-}$, $(\text{КФ})^+$ с гидроксид ионом протекает необратимо, причем порядок реакции по каждому реагенту равен единице [15–19]. Поэтому в условиях избытка гидроксид ионов константу скорости реакции можно рассчитать, исходя из уравнения

$$k' = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{[\text{R}]_0}{[\text{R}]_t} \right), \quad (2)$$

где k' – константа скорости реакции псевдопервого порядка, равная $k' = k[\text{OH}^-]$; k – константа скорости реакции второго порядка; $[\text{OH}^-]$ – концентрация гидроксид ионов; $[\text{R}]_0$ – концентрация иона красителя до начала реакции; $[\text{R}]_t$ – концентрация иона красителя в момент времени t .

Протекание этих реакций сопровождается снижением интенсивности светопоглощения раствора. Исходя из закона Бугера–Ламберта–Бера, уравнение (2) можно преобразовать к виду

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

где A_0 – оптическое поглощение раствора до начала реакции, A_t – оптическое поглощение в момент времени t .

Реакция взаимодействия иона красителя ФФ^{2-} с OH^- протекает обратимо, порядок по каждому реагенту также равен единице [20–23], поэтому в условиях избытка гидроксид ионов константу скорости можно рассчитать, исходя из уравнения

$$\ln(A_t - A_\infty) = \ln(A_0 - A_\infty) - (k'_1 + k_2)t, \quad (4)$$

где A_∞ – оптическое поглощение равновесного раствора; k'_1 – константа скорости прямой реакции псевдопервого порядка, $k'_1 = k_1[\text{OH}^-]$; k_1 , k_2 – константа скорости прямой и обратной реакции, соответственно.

Для расчета k_1 необходимо использовать константу равновесия изучаемой реакции K , которая определяется выражением

$$K = \frac{A_0 - A_\infty}{A_\infty [\text{OH}^-]}. \quad (5)$$

Откуда

$$k_1 = \frac{k'_1 + k_2}{[\text{OH}^-] + 1/K}. \quad (6)$$

Постоянное значение концентрации ионов OH^- в рабочих растворах КФ, ДНФСФ, ФФ создавалось добавками гидроксида натрия, а в случае ТНФСФ и ФК стандартным боратным буферным раствором, значение рН которого в воде равно 9.18. Концентрация щелочи в рабочих растворах составляла $4.57 \cdot 10^{-3}$, $1.77 \cdot 10^{-2}$, $4.11 \cdot 10^{-2}$ моль/л в случае КФ, ДНФСФ, ФФ, соответственно. Постоянство концентрации OH^- во время протекания реакции в случае использования раствора щелочи справедливо при допущении о полной диссоциации щелочи во всех водно-органических смесях.

В буферном растворе значение $[\text{OH}^-]$ в смешанном водно-органическом растворителе определяется как величиной ионного произведения воды (K_w), так и значением константы диссоциации кислоты, использованной для приготовления буфера. Основываясь на том, что изменения величины K_w и значения рК кислоты, происходящее при изменении состава в водно-органического растворителя, достаточно близки [24, 25], можно считать, что и при использовании буферного раствора концентрация гидроксид иона будет постоянной при изменении состава смешанного растворителя в каждой водно-органической системе. Однако, точное значение $[\text{OH}^-]$ остаётся при этом неопределённым. Поэтому, анализ влияния растворителя на скорость исследованных реакций проведен на основании значений k' .

Для измерения светопоглощения использовался спектрофотометр Hitachi U-2000 с термостатируемой кюветой. Кинетический эксперимент проведен при 25 ± 0.1 °С для ФК, ТНФСФ, КФ и 35 ± 0.1 °С для ДНФСФ и ФФ, выбор температуры обусловлен оптимальным значением скорости взаимодействия данных красителей с гидроксид в исследуемых средах. Относительная погрешность определения константы скорости реакции находится в пределах 5%.

Результаты и их обсуждение

Данные по влиянию изменения состава водно-органических растворителей, содержащих ацетонитрил, этанол или ацетон, на константу скорости псевдопервого порядка реакции присоединения гидроксид иона к карбокатиону красителей представлены на рисунке 1, где k'_s – константа скорости псевдопервого порядка реакции, протекающей в водно-органической системе, k'_w – константа скорости псевдопервого порядка реакции в воде.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при возрастании содержания органического растворителя в смеси до мольной доли ≈ 20 % наблюдается резкое снижение константы скорости реакции нуклеофильного присоединения OH^- к анионным красителям. При дальнейшем увеличении содержания органического растворителя константа скорости практически не меняется. Исключением из этой закономерности является система вода–ацетон для реакции с участием $(\text{ДНФСФ})^{2-}$, где наблюдается ускорение при увеличении содержания ацетона.

В случае взаимодействия катиона КФ^+ с гидроксид ионом константа скорости реакции в целом увеличивается при возрастании доли неводного компонента в смеси. Однако, в системах, содержащих ацетон и ацетонитрил, наблюдается некоторый локальный минимум при небольшом их содержании. Полученные зависимости для щелочного обесцвечивания КФ качественно согласуются с результатами, приведенными в работе [26].

Согласно правилу Хьюза–Ингольда [1], при увеличении содержания органического компонента в смешанном растворителе для реакции присоединения иона OH^- к анионным красителям (ДНФСФ, ТНФСФ, ФФ, ФК) должно наблюдаться замедление, а к катионному (КФ) – ускорение, что в целом, и наблюдается для полученных нами зависимостей. Однако, очевидно, что зависимости для реакции ДНФСФ²⁻ с гидроксид ионом в системе вода–ацетон, и КФ^+ с OH^- в системах вода–ацетон и вода–ацетонитрил не подчиняются этой закономерности.

Для количественной оценки влияния диэлектрической проницаемости растворителя на скорость реакций между ионами используют уравнение Скетчарда (7), согласно которому должна наблюдаться линейная зависимость логарифма константы скорости от обратной диэлектрической проницаемости [1]

$$\frac{\partial \ln k}{\partial (1/D)} = -\frac{z_A z_B e^2}{4\pi \epsilon_0 k_B T R^\ddagger}, \quad (7)$$

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.

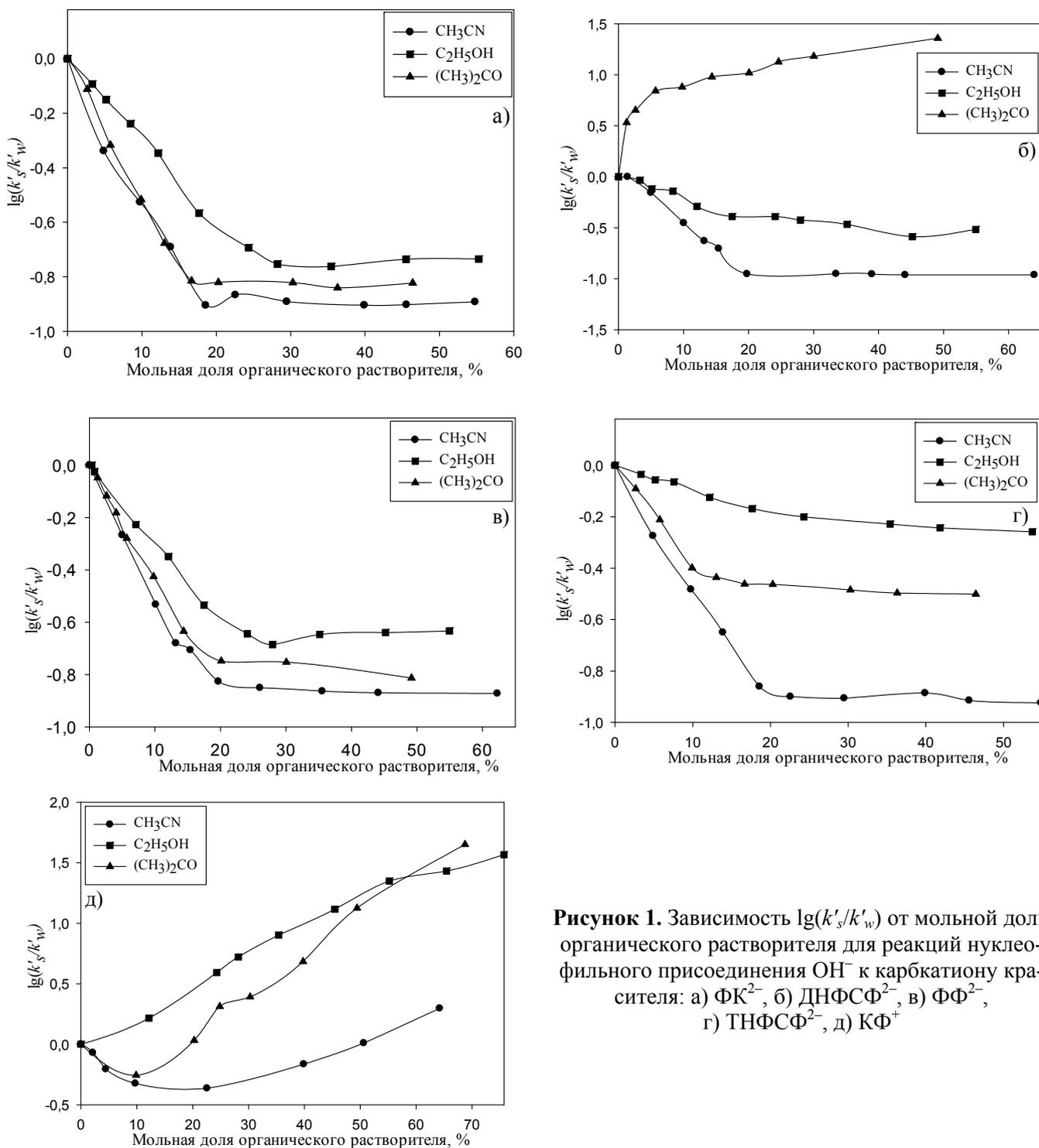


Рисунок 1. Зависимость $\lg(k'_s/k'_w)$ от мольной доли органического растворителя для реакций нуклеофильного присоединения OH^- к карбокатиону красителя: а) FK^{2-} , б) ДНФСФ^{2-} , в) ФФ^{2-} , г) ТНФСФ^{2-} , д) КФ^+

Была проведена обработка полученных экспериментальных данных по уравнению (7). Значения диэлектрической проницаемости использованных смешанных водно-органических растворителей взяты из справочника [27]. На зависимостях $\lg k' - 1/D$ для анионных красителей при содержании органического компонента более ≈ 20 мольных % наблюдается отклонение от ли-

нейности с выходом на плато, и дальнейшего изменения константы скорости практически не происходит. При этом угловой коэффициент линейных участков этих зависимостей для каждого красителя в разных водно-органических системах отличается.

Для взаимодействия $K\Phi^+$ с OH^- в системе вода–этанол линейная зависимость $\lg k'$ от $1/D$ наблюдается во всей области составов смешанного растворителя, а для систем вода–ацетон и вода–ацетонитрил уравнение (7) не выполняется вообще.

В работе [26] анализ зависимостей скорости реакции $K\Phi$ от состава смешанных водно-органических растворителей, проведенный на основе уравнения Скетчарда, также показал, что для описания эффекта растворителя не достаточно учета только электростатических взаимодействий. Очевидно, что при описании влияния водно-органических растворителей на кинетику исследованных нами реакций этот подход также является недостаточным. Следовательно, необходим учёт специфической сольватации, а также возможности избирательной сольватации реагентов и активированного комплекса одним из компонентов смешанного растворителя.

Среди параметров, описывающих влияние растворителя на скорость реакций, учитывающих как специфическую, так и неспецифическую сольватацию, широкое применение получили спектроскопические эмпирические параметры полярности растворителей, такие как параметр полярности Райхардта и параметры Камлета–Тафта. Следует заметить, что эти параметры характеризуют не столько полярность объемной фазы раствора, а, скорее, полярность микроокружения спектральных зондов, использованных для их определения. Так как состав микроокружения может отличаться от состава объемной фазы, то значения параметров полярности обусловлены также и возможностью избирательной сольватации молекулы-зонда [1, 5–8, 28–32].

При описании влияния растворителя на скорость реакций с помощью $E_T(30)$, как правило, используют уравнение [33]

$$\lg k = \lg k_0 + cE_T(30), \quad (8)$$

где $E_T(30)$ – параметр полярности Райхардта; c – коэффициент, характеризующий вклад $E_T(30)$ в величину константы скорости.

Во многих случаях использование простого однопараметрического уравнения (8) оказывается достаточным для удовлетворительного описания влияния растворителя на различные процессы [1]. Это оказывается возможным, так как параметр $E_T(30)$ одновременно учитывает несколько составляющих общего взаимодействия растворенного вещества с растворителем. Использование уравнения (8) даёт некоторую первоначальную оценку влияния растворителя на изучаемый процесс, поскольку не позволяет выделить отдельно вклад каждой составляющей процесса сольватации. Для более детального анализа эффектов растворителя лучше использовать мультипараметрические уравнения, включающие определенное число параметров, учитывающих раздельно специфические и неспецифические взаимодействия растворителя с растворенным веществом [30].

Камлет и Тафт в соответствии с принципом линейности свободных энергий, предложили рассчитывать константу скорости как сумму отдельных составляющих, описываемых эмпирическими параметрами растворителя

$$\lg k = \lg k_0 + s(\pi^* + d\delta) + a\alpha + b\beta + h\delta_H^2, \quad (9)$$

где π^* – параметр, характеризующий полярность и поляризуемость растворителя, α – параметр, описывающий льюисову кислотность растворителя как акцептора электронной пары, β – параметр, учитывающий льюисову основность растворителя как донора электронной пары; δ – поправочный коэффициент, равный 0 для алифатических растворителей, 0.5 для алифатических растворителей, содержащих несколько атомов хлора, и 1 для ароматических растворителей; δ_H^2 – квадрат параметра растворимости Гильдебранда; s, d, a, b, h – коэффициенты, показывающие вклад соответствующего свойства.

В зависимости от типа исследуемого процесса и растворителя некоторые коэффициенты уравнения (9) могут быть равны нулю. Например, в большинстве случаев анализ экспериментальных данных по константам скорости даёт $h \approx 0$; это означает, что влиянием параметра δ_H^2 можно пренебречь [1, 32]. При использовании только алифатических растворителей коэффициент δ также равен нулю. Следовательно, для описания полученных экспериментальных данных уравнение (9) можно упростить к виду

$$\lg k = \lg k_0 + s\pi^* + a\alpha + b\beta. \quad (10)$$

Для описания влияния этанола, как растворителя, являющегося акцептором электронной пары, и не проявляющего способности быть её донором, необходимо учитывать параметры, характеризующие полярность и льюисову кислотность растворителя: π^* и α . В то же время, для ацетона и ацетонитрила, как растворителей – доноров электронной пары, необходим учёт параметров, характеризующих полярность и льюисову основность, то есть π^* и β . В подобных случаях уравнение (10) можно упростить до уравнения с одним, двумя или тремя параметрами [30].

Значения параметров полярности чистых растворителей и водно-органических смесей, необходимые для проведения анализа кинетических данных по уравнениям (8) и (10), были взяты из работ [34–37]. Значения параметров, соответствующие составам смешанных растворителей, использованным в эксперименте, найдены интерполяцией соответствующих зависимостей параметров от мольной доли органического растворителя в смеси.

Нуклеофильное присоединение OH^- к анионным красителям

1. *Описание зависимости константы скорости псевдопервого порядка от состава смешанного растворителя с помощью параметра полярности Райхардта.* В таблице 1 приведены результаты применения уравнения (8) для описания экспериментальных данных по константам скорости взаимодействия анионных красителей с гидроксид ионом. В большинстве случаев между $\lg k'$ и параметром $E_T(30)$ наблюдается удовлетворительная корреляция, о чём свидетельствуют значения коэффициентов корреляции (R) и относительно небольшие стандартные отклонения полученных коэффициентов уравнения. Анализ данных таблицы 1 свидетельствует, что во всех случаях, за исключением взаимодействия ДНФСФ²⁻ в системе вода–ацетон, получено положительное значение коэффициента c , соответствующее замедлению реакции при уменьшении параметра Райхардта. Отрицательное значение коэффициента c в случае ДНФСФ²⁻ указывает на возрастание скорости реакции при снижении значения параметра $E_T(30)$.

2. *Описание эффектов растворителя на скорость реакции с помощью сольватохромных параметров Камлета – Тафта.* Сольватохромные параметры Камлета – Тафта применялись для описания экспериментальных зависимостей констант скорости от состава смешанного растворителя в корреляционном уравнении (10), включающем одну, две или три переменные. Для всех экспериментальных зависимостей уравнения, представляющие $\lg k'$ зависящим только от одного из параметров Камлета–Тафта, характеризуются коэффициентами корреляции ниже 0.90. Следовательно, для описания полученных зависимостей одного из этих параметров полярности растворителя не достаточно.

Таблица 1. Параметры уравнения (8) для зависимости константы скорости псевдопервого порядка реакций анионных красителей с гидроксид ионом от состава водно-органических смесей

Растворитель	Реакция	Коэффициенты уравнения (8)	R^2
Вода–ацетонитрил	$\text{ДНФСФ}^{2-} + \text{OH}^-$	$\lg k' = -12.34(\pm 0.69) + 0.14(\pm 0.01) \cdot E_T(30)$	0.948
	$\text{ТНФСФ}^{2-} + \text{OH}^-$	$\lg k' = -11.33(\pm 0.52) + 0.12(\pm 0.01) \cdot E_T(30)$	0.960
	$\text{ФК}^{2-} + \text{OH}^-$	$\lg k' = -9.87(\pm 0.47) + 0.12(\pm 0.01) \cdot E_T(30)$	0.963
	$\text{ФФ}^{2-} + \text{OH}^-$	$\lg k' = -10.37(\pm 0.57) + 0.11(\pm 0.01) \cdot E_T(30)$	0.946
Вода–этанол	$\text{ДНФСФ}^{2-} + \text{OH}^-$	$\lg k' = -7.19(\pm 0.24) + 0.062(\pm 0.004) \cdot E_T(30)$	0.960
	$\text{ТНФСФ}^{2-} + \text{OH}^-$	$\lg k' = -5.97(\pm 0.07) + 0.039(\pm 0.001) \cdot E_T(30)$	0.993
	$\text{ФК}^{2-} + \text{OH}^-$	$\lg k' = -8.10(\pm 0.40) + 0.091(\pm 0.007) \cdot E_T(30)$	0.951
	$\text{ФФ}^{2-} + \text{OH}^-$	$\lg k' = -8.11(\pm 0.41) + 0.080(\pm 0.007) \cdot E_T(30)$	0.950
Вода–ацетон	$\text{ДНФСФ}^{2-} + \text{OH}^-$	$\lg k' = 2.84(\pm 0.86) - 0.092(\pm 0.015) \cdot E_T(30)$	0.827
	$\text{ТНФСФ}^{2-} + \text{OH}^-$	$\lg k' = -6.44(\pm 0.40) + 0.047(\pm 0.007) \cdot E_T(30)$	0.947
	$\text{ФК}^{2-} + \text{OH}^-$	$\lg k' = -7.71(\pm 0.53) + 0.084(\pm 0.009) \cdot E_T(30)$	0.910
	$\text{ФФ}^{2-} + \text{OH}^-$	$\lg k' = -8.25(\pm 0.37) + 0.083(\pm 0.006) \cdot E_T(30)$	0.954

В таблицах 2–4 представлены параметры уравнения (10), учитывающего два или три параметра растворителя. Сравнение коэффициентов корреляции двух- и трехпараметрических уравнений свидетельствует, что они имеют высокие коэффициенты корреляции (за исключением ряда случаев для реакции ДНФСФ²⁻), однако стандартные отклонения полученных коэффици-

ентов трехпараметрических уравнений в большинстве случаев превышают сами значения. Следовательно, для описания полученных зависимостей $\lg k'$ достаточно использовать двухпараметрическое уравнение.

Таблица 2. Параметры уравнения (10) для зависимости константы скорости псевдопервого порядка реакций анионных красителей с гидроксид ионом от состава водно-этанольной смеси

Реакция	Коэффициенты уравнения (10)	R^2
ДНФСФ ²⁻ +ОН ⁻	$\lg k' = -6.23(\pm 0.19) + 0.33(\pm 0.15) \cdot \pi^* + 2.15(\pm 0.26) \cdot \alpha$	0.964
	$\lg k' = -3.04(\pm 0.55) + 0.26(\pm 0.32) \cdot \pi^* - 1.57(\pm 0.45) \cdot \beta$	0.828
	$\lg k' = -6.67(\pm 0.71) + 0.29(\pm 0.40) \cdot \beta + 2.75(\pm 0.48) \cdot \alpha$	0.963
	$\lg k' = -6.83(\pm 0.73) + 0.15(\pm 0.15) \cdot \pi^* + 0.403(\pm 0.41) \cdot \beta + 2.69(\pm 0.48) \cdot \alpha$	0.968
ТНФСФ ²⁻ +ОН ⁻	$\lg k' = -9.28(\pm 0.05) + 0.11(\pm 0.04) \cdot \pi^* + 1.40(\pm 0.06) \cdot \alpha$	0.995
	$\lg k' = -3.26(\pm 0.31) + 0.15(\pm 0.18) \cdot \pi^* - 1.08(\pm 0.26) \cdot \beta$	0.897
	$\lg k' = -5.13(\pm 0.26) - 0.11(\pm 0.15) \cdot \beta + 1.43(\pm 0.18) \cdot \alpha$	0.989
	$\lg k' = -5.28(\pm 0.20) + 0.11(\pm 0.04) \cdot \pi^* - 0.003(\pm 0.12) \cdot \beta + 1.40(\pm 0.13) \cdot \alpha$	0.992
ФК ²⁻ +ОН ⁻	$\lg k' = -6.64(\pm 0.13) - 0.17(\pm 0.11) \cdot \pi^* + 3.82(\pm 0.18) \cdot \alpha$	0.990
	$\lg k' = -1.05(\pm 0.58) - 0.12(\pm 0.35) \cdot \pi^* - 3.00(\pm 0.46) \cdot \beta$	0.921
	$\lg k' = -5.61(\pm 0.47) - 0.58(\pm 0.26) \cdot \beta + 2.96(\pm 0.31) \cdot \alpha$	0.997
	$\lg k' = -5.36(\pm 0.28) - 0.24(\pm 0.06) \cdot \pi^* - 0.73(\pm 0.16) \cdot \beta + 3.06(\pm 0.19) \cdot \alpha$	0.999
ФФ ²⁻ +ОН ⁻	$\lg k' = -6.87(\pm 0.09) - 0.23(\pm 0.07) \cdot \pi^* + 3.50(\pm 0.11) \cdot \alpha$	0.994
	$\lg k' = -1.65(\pm 0.66) - 0.17(\pm 0.38) \cdot \pi^* - 2.91(\pm 0.56) \cdot \beta$	0.885
	$\lg k' = -6.55(\pm 0.53) - 0.18(\pm 0.31) \cdot \beta + 3.06(\pm 0.35) \cdot \alpha$	0.989
	$\lg k' = -6.23(\pm 0.26) - 2.64(\pm 0.05) \cdot \pi^* - 0.39(\pm 0.16) \cdot \beta + 3.14(\pm 0.17) \cdot \alpha$	0.997

Данные таблицы 2 показывают, что для системы вода–этанол зависимости лучше описываются уравнением, учитывающим параметры π^* и α . Для уравнений, содержащих параметры π^* и β , а также α и β наблюдаются высокие значения коэффициентов корреляции, но стандартные отклонения некоторых параметров в большинстве случаев превышают сами значения. В системах вода–ацетон и вода–ацетонитрил (таблицы 3 и 4) результаты расчетов для всех двухпараметрических уравнений – коэффициенты корреляции и стандартные отклонения коэффициентов регрессии – не позволяют выделить одно из уравнений, которое лучше других описывало бы экспериментальные данные.

Так как в уравнении (10) неспецифические и специфические взаимодействия между смешанным растворителем и реагентами и активированным комплексом рассматриваются раздельно, то это позволяет оценить вклады каждого параметра Камлета–Тафта в изменение константы скорости. Из уравнения (10) следует, что изменение константы скорости псевдопервого порядка при переходе от воды к данному смешанному растворителю определяется выражением

$$\lg \frac{k'_s}{k'_w} = s\Delta\pi^* + a\Delta\alpha + b\Delta\beta, \quad (11)$$

где $\Delta\pi = \pi_s^* - \pi_w^*$, $\Delta\alpha = \alpha_s - \alpha_w$, $\Delta\beta = \beta_s - \beta_w$; нижний индекс w указывает на значение в воде, индекс s указывает на смешанный водно-органический растворитель.

Величины произведений $s\Delta\pi^*$, $a\Delta\alpha$, $b\Delta\beta$ в уравнении (11) соответствуют вкладам каждого из параметров полярности растворителя в изменение константы скорости.

В таблице 5 приведены соответствующие вклады каждого из параметров Камлета–Тафта в изменение константы скорости псевдопервого порядка реакции анионных красителей с ОН⁻, полученные на основе двухпараметрических уравнений при переходе от воды к системам с максимальным содержанием органического компонента, использованным в экспериментальной работе. Данные таблицы показывают, что в системе вода–этанол и вода–ацетонитрил вклад параметра α больше, чем π^* и β . В системе вода–ацетон вклад параметра β всегда больше, чем π^* и α . Значения вкладов параметров, оцененных по уравнению (11), показывают, что специфическая сольватация вносит основной вклад в изменение скорости исследуемых реакций анионных красителей в зависимости от состава смешанного растворителя. Анализ полученных вкла-

дов для систем вода–этанол и вода–ацетонитрил показывает, что значение $a\Delta\alpha$ всегда отрицательно. Это свидетельствует, что скорость реакций снижается с уменьшением способности растворителя выступать в качестве акцептора электронных пар. Для системы вода–ацетон наблюдается отрицательное значение $b\Delta\beta$ во всех случаях кроме реакции ДНФСФ²⁻. Знак «←» в данном случае указывает, что скорость реакций снижается при увеличении способности растворителя выступать в качестве донора электронных пар, положительное значение в случае ДНФСФ²⁻ указывает на увеличение скорости.

Таблица 3. Параметры уравнения (10) для зависимости константы скорости псевдопервого порядка реакций анионных красителей с гидроксид ионом от состава смеси вода–ацетон

Реакция	Коэффициенты уравнения (10)	R^2
ДНФСФ ²⁻ +ОН ⁻	$\lg k' = -1.84(\pm 1.20) + 3.23(\pm 2.27) \cdot \pi^* - 3.99(\pm 1.25) \cdot \alpha$	0.857
	$\lg k' = -3.13(\pm 1.54) - 1.31(\pm 1.01) \cdot \pi^* + 3.32(\pm 1.04) \cdot \beta$	0.847
	$\lg k' = -2.77(\pm 1.82) + 2.37(\pm 1.66) \cdot \beta - 1.15(\pm 0.89) \cdot \alpha$	0.847
	$\lg k' = -27.65(\pm 48.69) - 7.79(\pm 171.65) \cdot \pi + 66.52(\pm 125.44) \cdot \beta + 75.93(\pm 150.71) \cdot \alpha$	0.854
ТНФСФ ²⁻ +ОН ⁻	$\lg k' = -3.40(\pm 0.18) - 3.11(\pm 0.40) \cdot \pi^* + 2.88(\pm 0.25) \cdot \alpha$	0.972
	$\lg k' = -2.55(\pm 0.26) + 0.21(\pm 0.16) \cdot \pi^* - 2.34(\pm 0.22) \cdot \beta$	0.972
	$\lg k' = -2.61(\pm 0.30) - 2.18(\pm 0.30) \cdot \beta + 0.19(\pm 0.13) \cdot \alpha$	0.967
	$\lg k' = -4.64(\pm 1.48) - 7.88(\pm 5.68) \cdot \pi^* + 3.38(\pm 4.03) \cdot \beta + 7.01(\pm 4.92) \cdot \alpha$	0.964
ФК ²⁻ +ОН ⁻	$\lg k' = -2.59(\pm 0.23) - 4.84(\pm 0.46) \cdot \pi^* + 4.70(\pm 0.27) \cdot \alpha$	0.993
	$\lg k' = -1.00(\pm 0.33) + 0.46(\pm 0.21) \cdot \pi^* - 3.93(\pm 0.24) \cdot \beta$	0.991
	$\lg k' = -1.15(\pm 0.39) - 3.59(\pm 0.36) \cdot \beta + 0.41(\pm 0.18) \cdot \alpha$	0.992
	$\lg k' = -16.06(\pm 6.20) - 49.70(\pm 20.65) \cdot \pi^* + 33.35(\pm 15.30) \cdot \beta + 45.50(\pm 18.30) \cdot \alpha$	0.995
ФФ ²⁻ +ОН ⁻	$\lg k' = -3.71(\pm 0.23) - 3.64(\pm 0.45) \cdot \pi^* + 3.97(\pm 0.25) \cdot \alpha$	0.989
	$\lg k' = -2.43(\pm 0.31) + 0.98(\pm 0.20) \cdot \pi^* - 3.30(\pm 0.22) \cdot \beta$	0.991
	$\lg k' = -2.69(\pm 0.37) - 2.65(\pm 0.34) \cdot \beta + 0.78(\pm 0.18) \cdot \alpha$	0.986
	$\lg k' = -22.90(\pm 4.85) - 71.42(\pm 17.11) \cdot \pi^* + 49.52(\pm 12.50) \cdot \beta + 63.47(\pm 15.01) \cdot \alpha$	0.998

Таблица 4. Параметры уравнения (10) для зависимости константы скорости псевдопервого порядка реакций анионных красителей с гидроксид ионом от состава смеси вода–ацетонитрил

Реакция	Коэффициенты уравнения (10)	R^2
ДНФСФ ²⁻ +ОН ⁻	$\lg k' = -7.03(\pm 0.41) - 2.51(\pm 1.73) \cdot \pi^* + 5.60(\pm 1.74) \cdot \alpha$	0.894
	$\lg k' = -3.27(\pm 0.63) + 2.32(\pm 0.27) \cdot \pi^* - 5.10(\pm 0.83) \cdot \beta$	0.978
	$\lg k' = -4.53(\pm 0.93) - 3.33(\pm 1.14) \cdot \beta + 2.54(\pm 0.38) \cdot \alpha$	0.938
	$\lg k' = -0.09(\pm 1.43) + 7.52(\pm 2.21) \cdot \pi^* - 9.34(\pm 1.91) \cdot \beta - 5.89(\pm 2.49) \cdot \alpha$	0.968
ТНФСФ ²⁻ +ОН ⁻	$\lg k' = -6.77(\pm 0.26) - 2.44(\pm 0.90) \cdot \pi^* + 5.18(\pm 0.86) \cdot \alpha$	0.952
	$\lg k' = -3.53(\pm 0.40) + 1.94(\pm 0.21) \cdot \pi^* - 4.18(\pm 0.48) \cdot \beta$	0.945
	$\lg k' = -4.80(\pm 0.62) - 2.51(\pm 0.67) \cdot \beta + 2.23(\pm 0.28) \cdot \alpha$	0.967
	$\lg k' = 0.84(\pm 1.83) + 8.23(\pm 2.62) \cdot \pi^* - 9.80(\pm 2.32) \cdot \beta - 7.35(\pm 3.05) \cdot \alpha$	0.988
ФК ²⁻ +ОН ⁻	$\lg k' = -5.55(\pm 0.20) - 2.74(\pm 0.67) \cdot \pi^* + 5.26(\pm 0.65) \cdot \alpha$	0.971
	$\lg k' = -2.27(\pm 0.23) + 1.72(\pm 0.12) \cdot \pi^* - 4.21(\pm 0.27) \cdot \beta$	0.991
	$\lg k' = -3.41(\pm 0.39) - 2.72(\pm 0.43) \cdot \beta + 1.99(\pm 0.18) \cdot \alpha$	0.982
	$\lg k' = 0.89(\pm 0.62) + 6.28(\pm 0.88) \cdot \pi^* - 8.27(\pm 0.79) \cdot \beta - 5.32(\pm 1.03) \cdot \alpha$	0.998
ФФ ²⁻ +ОН ⁻	$\lg k' = -5.86(\pm 0.28) - 2.78(\pm 0.95) \cdot \pi^* + 5.10(\pm 0.90) \cdot \alpha$	0.933
	$\lg k' = -2.80(\pm 0.31) + 1.65(\pm 0.16) \cdot \pi^* - 4.23(\pm 0.36) \cdot \beta$	0.982
	$\lg k' = -3.75(\pm 0.51) - 2.91(\pm 0.56) \cdot \beta + 1.82(\pm 0.24) \cdot \alpha$	0.971
	$\lg k' = -0.56(\pm 0.79) + 5.18(\pm 1.21) \cdot \pi^* - 7.23(\pm 1.05) \cdot \beta - 4.01(\pm 1.37) \cdot \alpha$	0.992

Сравнение числовых значений эмпирических параметров полярности [34–37], учитывающих специфическую сольватацию, показывает, что наибольшее изменение полярности растворителя происходит в системах, содержащих от 0 до ≈ 20 мольных % органического компонента, а дальнейшее увеличение его содержания незначительно изменяет величины этих параметров.

Вероятно, это и обуславливает наличие изломов на экспериментальных зависимостях констант скорости от состава смешанного растворителя при содержании неводного компонента около 20 мольных %, так как дальнейшее его увеличение практически не изменяет полярность микроокружения ионов красителя.

Нуклеофильное присоединение OH⁻ к катионному красителю КФ

Описание влияния растворителя на скорость присоединения гидроксид иона к катионному красителю (КФ⁺) также было проведено на основании уравнений (8) и (10). Результаты расчетов приведены в таблице 6. Данные таблицы показывают, что однопараметрические уравнения, учитывающие только параметр полярности Райхардта или любой из параметров Камлета–Тафта, неудовлетворительно ($R < 0.90$) описывают наблюдаемые зависимости константы скорости от состава растворителя.

Таблица 5. Вклады параметров Камлета–Тафта в изменение константы скорости псевдопервого порядка реакции анионных красителей с OH⁻

Анион красителя	$\lg(k'_s/k'_w)=s\Delta\pi+a\Delta\alpha$		$\lg(k'_s/k'_w)=s\Delta\pi+b\Delta\beta$		$\lg(k'_s/k'_w)=a\Delta\alpha+b\Delta\beta$	
	$s\Delta\pi$	$a\Delta\alpha$	$s\Delta\pi$	$b\Delta\beta$	$a\Delta\alpha$	$b\Delta\beta$
Вода–этанол						
ДНФСФ ²⁻	-0.040	-0.49	-0.090	-0.29	-0.60	0.054
ТНФСФ ²⁻	-0.036	-0.30	-0.051	-0.20	-0.31	-0.020
ФК ²⁻	0.057	-0.83	0.039	-0.55	-0.64	-0.11
ФФ ²⁻	0.080	-0.75	0.061	-0.55	-0.65	-0.034
Вода–ацетон						
ДНФСФ ²⁻	-0.83	1.78	0.34	0.61	0.51	0.43
ТНФСФ ²⁻	0.81	-1.28	-0.060	-0.41	-0.090	-0.38
ФК ²⁻	1.18	-2.04	-0.11	-0.74	-0.18	-0.67
ФФ ²⁻	0.94	-1.77	-0.23	-0.60	-0.35	-0.48
Вода–ацетонитрил						
ДНФСФ ²⁻	0.70	-1.88	-0.66	-0.46	-0.86	-0.30
ТНФСФ ²⁻	0.60	-1.68	-0.51	-0.53	-0.75	-0.32
ФК ²⁻	0.70	-1.70	-0.43	-0.52	-0.63	-0.34
ФФ ²⁻	0.77	-1.80	-0.44	-0.52	-0.63	-0.36

Таблица 6. Параметры уравнения (8) и (10) для зависимости константы скорости псевдопервого порядка реакции присоединения гидроксид иона к катиону КФ⁺ от состава водно-органических смесей

Растворитель	Коэффициенты уравнений (8) и (10)	R^2
Вода–этанол	$\lg k' = 6.60(\pm 1.17) - 0.16(\pm 0.02) \cdot E_T(30)$	0.892
	$\lg k' = 2.36(\pm 0.14) - 2.10(\pm 0.07) \cdot \pi^* - 2.70(\pm 0.18) \cdot \alpha$	0.998
	$\lg k' = -1.52(\pm 0.51) - 2.24(\pm 0.24) \cdot \pi^* + 2.13(\pm 0.54) \cdot \beta$	0.979
	$\lg k' = 2.24(\pm 6.17) + 1.04(\pm 3.75) \cdot \beta - 5.14(\pm 3.98) \cdot \alpha$	0.739
	$\lg k' = 2.43(\pm 0.58) - 2.10(\pm 0.08) \cdot \pi^* - 0.05(\pm 0.36) \cdot \beta - 2.74(\pm 0.38) \cdot \alpha$	0.998
Вода–ацетон	$\lg k' = 4.30(\pm 2.28) - 0.12(\pm 0.04) \cdot E_T(30)$	0.607
	$\lg k' = 4.34(\pm 0.65) - 10.30(\pm 1.49) \cdot \pi^* + 3.18(\pm 0.95) \cdot \alpha$	0.978
	$\lg k' = 4.92(\pm 0.55) - 6.29(\pm 0.33) \cdot \pi^* - 2.56(\pm 0.52) \cdot \beta$	0.988
	$\lg k' = 5.26(\pm 0.65) - 5.89(\pm 0.72) \cdot \beta - 4.82(\pm 0.29) \cdot \alpha$	0.984
	$\lg k' = 5.05(\pm 0.62) - 4.31(\pm 3.22) \cdot \pi^* - 3.63(\pm 1.82) \cdot \beta - 1.53(\pm 2.47) \cdot \alpha$	0.989
Вода–ацетонитрил	$\lg k' = -3.03(\pm 1.76) - 0.0039(\pm 0.0301) \cdot E_T(30)$	0.003
	$\lg k' = -2.19(\pm 0.56) - 4.64(\pm 2.24) \cdot \pi^* + 3.54(\pm 2.20) \cdot \alpha$	0.489
	$\lg k' = 0.56(\pm 1.11) - 1.72(\pm 0.52) \cdot \pi^* - 3.69(\pm 1.27) \cdot \beta$	0.711
	$\lg k' = 1.80(\pm 1.17) - 5.31(\pm 1.33) \cdot \beta - 2.01(\pm 0.48) \cdot \alpha$	0.791
	$\lg k' = 7.29(\pm 0.59) + 9.70(\pm 0.94) \cdot \pi^* - 13.03(\pm 0.80) \cdot \beta - 12.68(\pm 1.04) \cdot \alpha$	0.992

Экспериментальные зависимости $\lg k'$ от состава водно-этанольной системы хорошо описываются двухпараметрическим уравнением, учитывающим параметры π^* и α . В смешанных растворителях, содержащих ацетон, полученные зависимости констант скорости псевдопервого порядка удовлетворительно описываются уравнениями, учитывающими два параметра полярности растворителя в различных их сочетаниях. Анализируя значения коэффициентов корреляции уравнений (8) и (10), полученных для системы вода-ацетонитрил, можно утверждать, что в этом случае для описания экспериментальной зависимости $\lg k'$ необходим учет всех трех параметров Камлета-Тафта. Значения вкладов параметров полярности в изменение константы скорости реакции КФ, рассчитанные по уравнению (11), приведены в таблице 7. Анализ величин $s\Delta\pi^*$, $a\Delta\alpha$ и $b\Delta\beta$ (таблица 7) показывает, что в системе вода-ацетонитрил изменение константы скорости так же, как и в случае анионных красителей, обусловлено влиянием специфической сольватации. Однако, для систем вода-этанол и вода-ацетон величина $s\Delta\pi^*$ имеет наибольшее значение, что показывает преобладание вклада неспецифической сольватации.

Таблица 7. Вклады параметров Камлета-Тафта в изменение константы скорости псевдопервого порядка реакции катионного красителя КФ⁺ с ОН⁻

Вода-этанол		Вода-ацетон						Вода-ацетонитрил		
$\lg(k'_s/k'_w)=s\Delta\pi+a\Delta\alpha$		$\lg(k'_s/k'_w)=s\Delta\pi+a\Delta\alpha$		$\lg(k'_s/k'_w)=s\Delta\pi+b\Delta\beta$		$\lg(k'_s/k'_w)=a\Delta\alpha+b\Delta\beta$		$\lg(k'_s/k'_w)=s\Delta\pi+a\Delta\alpha+b\Delta\beta$		
$s\Delta\pi$	$a\Delta\alpha$	$s\Delta\pi$	$a\Delta\alpha$	$s\Delta\pi$	$b\Delta\beta$	$a\Delta\alpha$	$b\Delta\beta$	$s\Delta\pi$	$a\Delta\alpha$	$b\Delta\beta$
0.90	0.63	3.37	-1.79	2.06	-0.41	2.71	-0.95	-2.69	-1.58	4.56

Влияние полярности среды на константу скорости является одним из основных факторов, обуславливающих мицеллярные эффекты в кинетике реакций нуклеофильного присоединения гидроксид иона к ионам трифенилметановых красителей, наблюдаемые при связывании ионов трифенилметановых красителей мицеллами [11, 12]. Полученные в работе результаты можно использовать для объяснения влияния среды в кинетическом мицеллярном эффекте. Тогда можно утверждать, что он обусловлен не только диэлектрической проницаемостью в месте локализации иона красителя, но и возможностью специфических взаимодействий.

Выводы

Проведенный корреляционный анализ показал, что использование сольватохромных параметров полярности растворителей позволяет удовлетворительно описывать экспериментальные данные по зависимости констант скорости реакций трифенилметановых красителей с гидроксид ионом от состава смешанного растворителя.

Анализ результатов расчетов, проведенных с использованием параметров полярности Камлета-Тафта, свидетельствует, что в большинстве изученных систем специфическая сольватация вносит основной вклад в изменение констант скорости в зависимости от состава растворителя.

Так как сольватохромные параметры полярности растворителя учитывают как специфическую, так и избирательную сольватацию, то полученная корреляция показывает, что изменение константы скорости, происходящее при изменении состава водно-органического растворителя, обусловлено изменением полярности микроокружения реагентов и активированного комплекса.

Литература

1. Reichardt C., Welton T. Solvents and solvent effects in organic chemistry. 4th ed. WILEY-VCH, 2011. 692 p.
2. Amis E. S., La Mer V. K. // J. Am. Chem. Soc. 1939. Vol.61, No.4. P.905-913.
3. Amis E. S., Price J. B. // J. Phys. Chem. 1943. Vol.47, No.4. P.338-348.
4. Quinlan J. E., Amis E. S. // J. Am. Chem. Soc. 1955. Vol.71, No.16. P.4187-4191.
5. Katiyar S. S. // Trans. Faraday Soc. 1970. Vol.66. P.2305-2312.
6. Fathalla M. F. // J. Solut. Chem. 2011. Vol.40, No.7. P.1258-1270.
7. Ghosh K. K., Patle S. K. // Indian J. Chem. 2002. Vol.41A. P.758-762.

8. Bhuvaneshwari D. S., Elango K. P. // *International J. Chem. Kinetics*. 2007. Vol.39, No.12. P.657–663.
9. Katritzky A. R., Fara D. C., Yang H., Tamm K. // *Chem. Rev.* 2004. Vol.104, No.1. P.175-198.
10. Marcus Y. // *Chem. Soc. Rev.* 1993. Vol.22, No.6. P.409–416.
11. Березин И.В., Мартинек К., Яцимирский А.К. *Успехи химии*. 1973. Т.42, Вып.10. С.1729–1756.
12. 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.
13. Mchedlov-Petrosyan N. O., Roshchyna K. V., Shekhovtsov S. V., Eltsov S. V., Zozulia O. S., Omelchenko I. V., Shishkin O. V. // *Color. Technol.* 2015. Vol.131. P.1–9.
14. Armarego W. L. F., Christina C. L. L. *Purification of laboratory chemicals*, 7 th ed. Elsevier, 2013. 1002 p.
15. Duynstee E. F. G., Grunwald E. // *J. Am. Chem. Soc.* 1959. Vol.81, No.17. P.4540–4542.
16. Рощина Е. В., Ельцов С. В., Мчедлов-Петросян Н. О. // *Укр. Хим. Журн.* 2013. Т.79, № 9. С.25–30.
17. Samiey B., Dalvand Z. // *Int. J. Chem. Kinet.* 2014. Vol.46, No.1. P.60–70.
18. Samiey B., Dalvand Z. // *Int. J. Chem. Kinet.* 2014. Vol.46, No.11. P.651–661.
19. Roshchyna K. V., Eltsov S. V., Laguta A. N., Mchedlov-Petrosyan N. O. // *J. Molecular Liquids*. 2015. Vol.201. P.77–82.
20. Chen D. T. Y., Laidler K. J. // *Can. J. Chem.* 1959. Vol.37, No.3. P.599–642.
21. Mao Sh., Chen Zh., An X., Shen W. // *J. Phys. Chem A*. 2011. Vol.115, No.22. P.5560–5567.
22. Лагута А. Н., Ельцов С. В. // *Вісник Харківського національного університету*. 2013. №1085. Хімія. Вип. 22 (45). С.127–135.
23. Лагута А. Н., Ельцов С. В. // *Вісник Харківського національного університету*. 2014. №1136. Хімія. Вип. 24 (47). С.19–30.
24. Panichajakul C. C., Woolley E. M. // *Anal. Chem.* 1975. Vol. 47, No.11. P.1861–1863.
25. Gutbezahl B. B., Grunwald E. // *J. Am. Chem. Soc.* 1953. Vol.75, No.3. P.565–574.
26. Mandal U., Sen S., Das K., Kundu K.K. // *Can. J. Chem.* 1986. Vol.64, No.2. P.300–307.
27. Афанасьев В. Н., Ефремова Л. С., Волкова Т. В. *Физико-химические свойства бинарных растворителей. Водосодержащие системы. Часть I. Иваново, 1988. 216 с.*
28. Marcus Y. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*. 1994. Vol.5. P.1015–1021.
29. Marcus Y. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*. 1994. Vol.8. P.1571–1758.
30. Reichardt C. // *Chem. Rev.* 1994. Vol.94, No.8. P.2319–2358.
31. Ghosh K. K., Satnami M. L., Sinha D., Vaidya J. // *J. Molecular Liquids*. 2005. Vol.116. P.55–60.
32. Kamlet M. J., Abboud J. L. M., Abraham M. H., Taft R. W. // *J. Org. Chem.* 1983. Vol.48, No.17. P. 2877–2887.
33. Reichardt C. // *Pure Appl. Chem.* 1982. Vol.54, No.10. P.1867–1884.
34. Park J. H., Jang M. D., Kim D. S., Carr P. W. // *J. Chromatogr.* 1990. Vol.513. P.107–116.
35. Schneider H., Badrieh Y., Migron Y., Marcus Y. // *Z. Phys. Chem.* 1992. Bd.177. S.143–156.
36. Marcus Y., Migron Y. // *J. Phys. Chem.* 1991. Vol.95, No.1. P.400–406.
37. Krygowski T. M., Wrona P. K., Zielkowska U., Reichardt C. // *Tetrahedron*. 1985. Vol.41, No.20. P.4519–4527.

References

1. Reichardt C., Welton T. *Solvents and solvent effects in organic chemistry*. 4th ed. WILEY-VCH, 2011. 692 p.
2. Amis E. S., La Mer V. K. // *J. Am. Chem. Soc.* 1939. Vol.61, No.4. P.905–913.
3. Amis E. S., Price J. B. // *J. Phys. Chem.* 1943. Vol.47, No.4. P.338–348.
4. Quinlan J. E., Amis E. S. // *J. Am. Chem. Soc.* 1955. Vol.71, No.16. P.4187–4191.
5. Katiyar S. S. // *Trans. Faraday Soc.* 1970. Vol.66. P.2305–2312.
6. Fathalla M. F. // *J. Solut. Chem.* 2011. Vol.40, No.7. P.1258–1270.
7. Ghosh K. K., Patle S. K. // *Indian J. Chem.* 2002. Vol.41A. P.758–762.
8. Bhuvaneshwari D. S., Elango K. P. // *International J. Chem. Kinetics*. 2007. Vol.39. No.12. P.657–663.

9. Katritzky A. R., Fara D. C., Yang H., Tamm K. // Chem. Rev. 2004. Vol.104, No.1. P.175-198.
10. Marcus Y. // Chem. Soc. Rev. 1993. Vol.22, No.6. P.409-416.
11. Berezin I. V., Martinek K., Yatsimirskiy A. K. // Uspehi khimii. 1973. Vol.52, No.10. P.1729-1756. [in Russian]
12. 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.
13. Mchedlov-Petrosyan N. O., Roshchyna K. V., Shekhovtsov S. V., Eltsov S. V., Zozulia O. S., Omelchenko I. V., Shishkin O. V. // Color. Technol. 2015. Vol.131. P.1-9.
14. Armarego W. L. F., Christina C. L. L. Purification of laboratory chemicals, 7 th ed. Elsevier, 2013.1002 p.
15. Duynstee E. F. G., Grunwald E. // J. Am. Chem. Soc. 1959. Vol.81, No.17. P.4540-4542.
16. Roshchina E.V., Eltsov S.V., Mchedlov-Petrosyan N. O. // Ukrain. Chem. J. 2013. Vol.79, № 9. С.25-30. (In Russian)
17. Samiey B., Dalvand Z. // Int. J. Chem. Kinet. 2014. Vol.46, No.1. P.60-70.
18. Samiey B., Dalvand Z. // Int. J. Chem. Kinet. 2014. Vol.46, No.11. P.651-661.
19. Roshchyna K. V., Eltsov S. V., Laguta A. N., Mchedlov-Petrosyan N. O. // J. Molecular Liquids. 2015. Vol.201. P.77-82.
20. Chen D. T. Y., Laidler K. J. // Can. J. Chem. 1959. Vol.37, No.3. P.599-642.
21. Mao Sh., Chen Zh., An X., Shen W. // J. Phys. Chem A. 2011. Vol.115, No.22. P.5560-5567.
22. Laguta A. N., Eltsov S. V. // Visn. Hark. nac. univ. 2013. №1085. Ser. Him. Issue 22 (45). P.127-135. (In Russian)
23. Laguta A. N., Eltsov S. V. // Visn. Hark. nac. univ. 2014. №1136. Ser. Him. Issue 24 (47). P.19-30. (In Russian).
24. Panichajakul C. C., Woolley E. M. // Anal. Chem. 1975. Vol. 47, No.11. P.1861-1863.
25. Gutbezahl B. B., Grunwald E. // J. Am. Chem. Soc. 1953. Vol.75, No.3. P.565-574.
26. Mandal U., Sen S., Das K., Kundu K.K. // Can. J. Chem. 1986. Vol.64, No.2. P.300-307.
27. Afanasyev V. N. Efremova L. S., Volkova T. V. Physico-chemical properties of the binary solvent. Aqueous-based systems. Part I. Ivanovo, 1988. 216 p. (In Russian).
28. Marcus Y. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1994. Vol.5. P.1015-1021.
29. Marcus Y. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1994. Vol.8. P.1571-1758.
30. Reichardt C. // Chem. Rev. 1994. Vol.94, No.8. P.2319-2358.
31. Ghosh K. K., Satnami M. L., Sinha D., Vaidya J. // J. Molecular Liquids. 2005. Vol.116. P.55-60.
32. Kamlet M. J., Abboud J. L. M., Abraham M. H., Taft R. W. // J. Org. Chem. 1983. Vol.48, No.17. P. 2877-2887.
33. Reichardt C. // Pure Appl. Chem. 1982. Vol.54, No.10. P.1867-1884.
34. Park J. H., Jang M. D., Kim D. S., Carr P. W. // J. Chromatogr. 1990. Vol.513. P.107-116.
35. Schneider H., Badrieh Y., Migron Y., Marcus Y. // Z. Phys. Chem. 1992. Bd.177. S.143-156.
36. Marcus Y., Migron Y. // J. Phys. Chem. 1991. Vol.95, No.1. P.400-406.
37. Krygowski T. M., Wrona P. K., Zielkowska U., Reichardt C. // Tetrahedron. 1985. Vol.41, No.20. P.4519-4527.

Поступила до редакції 11 лютого 2016 р.

А. М. Лагута, С. В. Ельцов. Вплив розчинника на кінетику нуклеофільного приєднання гідроксид іона до трифенілметанових барвників.

Спектрофотометричним методом визначено константи швидкості реакцій нуклеофільного приєднання гідроксид іона до іонів деяких трифенілметанових барвників: динітрофенолсульфоталеїну, тетранітрофенолсульфоталеїну, фенолфталейну, фуксину кислого та кристалічного фіолетового у змішаних водно-органічних розчинниках, що містять етанол, ацетон або ацетонітрил. Визначено, що ефекти розчинника на швидкість досліджених реакцій в цілому узгоджуються з правилом Х'юза-Інгольда. Кількісна оцінка отриманих залежностей швидкості реакції була проведена за рівнянням Скетчарда, що враховує тільки діелектричну проникність розчинника, а також на основі принципу лінійності вільних енергій сольватації (ЛВЕС) з

урахуванням сольватохромних параметрів полярності розчинника Райхардта або Камлета–Тафта. Результати розрахунків свідчать, що для опису впливу складу змішаного розчинника на швидкість реакції однієї лише діелектричної проникності, як характеристики полярності розчинника, що враховує тільки неспецифічну сольватацію, недостатньо. Встановлено, що отримані залежності констант швидкості задовільно описуються кореляційними рівняннями, побудованими за принципом ЛВЕС. Аналіз коефіцієнтів цих рівнянь показав, що вплив складу змішаного розчинника на швидкість реакцій в основному визначається внеском специфічної сольватації.

Ключові слова: трифенілметановий барвник, константа швидкості, водно-органічний розчинник, сольватація, правило Х'юза–Інгольда, параметр Райхардта, параметри Камлета–Тафта.

A. N. Laguta, S. V. Eltsov. Solvent effect on the kinetics of nucleophilic addition of hydroxide ion to triphenylmethane dyes.

Spectrophotometric method has been used for the determination of the rate constants of reactions of nucleophilic addition of hydroxide ion to ions of certain triphenylmethane dyes: dinitrophenolsulfophthalein, tetranitrophenolsulfophthalein, phenolphthalein, acid fuchsin and crystal violet in a mixed aqueous–organic solvents containing ethanol, acetone or acetonitrile. It has been determined that the solvent effects on the rate of the reactions are generally consistent with the Hughes–Ingold rule. Quantitative treatment of the rate constants dependence was carried out by Scatchard equation that takes into account only the influence of the dielectric constant of the solvent, as well as the principle of the linear solvation energy relationships (LSER), taking into account Reichardt or Kamlet–Taft solvatochromic parameters of solvent polarity. Results of calculations show that the using of the solvent dielectric constant (DC) only is not sufficient for the describing of the kinetic effect of the mixed solvent composition. This is observed because DC takes into account only nonspecific solvation. It has been found that the dependences of the rate constants are satisfactorily described by the correlation equations based on the LSES principle. An analysis of the coefficients of these equations shows that the influence of the mixed solvent composition on the reaction rate is mainly determined by the contribution of the specific solvation.

Keywords: triphenylmethane dye, rate constant, aqueous–organic solvent, solvation, Hughes–Ingold rule, Reichardt parameter, Kamlet–Taft parameters.

Kharkov University Bulletin. Chemical Series. Issue 26 (49), 2016