



УДК 541.127+547.833.220

**AN ATTEMPT OF QUANTIFICATION OF THE SOLVENT PARAMETERS' IMPACT TO THE RATES OF UNIMOLECULAR HETEROLYSIS REACTIONS****СПРОБА КІЛЬКІСНОЇ ОЦІНКИ ВКЛАДУ ПАРАМЕТРІВ РОЗЧИННИКА У ВПЛИВ НА ШВИДКІСТЬ РЕАКЦІЙ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО ГЕТЕРОЛІЗУ****Popomarev M.E. / Пономарьов М.Є.***s.ch.s., as.prof. / к.х.н., доц.*

ORCID: 0000-0002-2736-2269

**Drozd D.M. / Дрозд Д.М.***stud. / студ.***Kamenska T.A. / Каменська Т.А.***s.ch.s., as.prof. / к.х.н., доц.*

ORCID: 0000-0001-9216-0201

**Shendryk A.M. / Шендрік А.М.***stud. / студ.**National technical university of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv polytechnic institute", Kyiv, Peremogy ave. 37, 03056**Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, просп. Перемоги 37, 03056*

**Анотація.** В роботі розглядається вплив параметрів розчинника, що впливають на швидкість реакцій мономолекулярного гетеролізу у розчинах та здійснено спробу кількісної оцінки вкладу параметрів розчинника (електрофільність, полярність) у прискорення реакцій. Розрахунки велись для реакцій дегідрогалогенування 4-бромо-2-пентену та 4-хлоро-2-пентену для розчинників різної природи (протонні, апротонні) та різної іонізуючої сили. Встановлено, що вклад електрофільності є переважаючим лише для протонних розчинників з великою іонізуючою здатністю, для інших типів розчинників переважаючим є вплив полярності. Нуклеофільність розчинника не впливає на швидкість реакцій.

**Ключові слова:** реакції мономолекулярного гетеролізу, вплив розчинника, параметри розчинника, електрофільність, полярність, вклад у прискорення реакції.

**Вступ.**

Кількісна оцінка реакційної здатності в органічних реакціях завжди була і нині залишається актуальною задачею фізичної органічної хімії. Чемпіонами з чутливості реакційної здатності до впливу середовища є реакції мономолекулярного гетеролізу. Вплив природи розчинника на реакційну здатність таких реакцій (механізми  $S_N1$ ,  $E1$ ,  $F1$ , мономолекулярний сольволиз) надзвичайно могутній, залишаючи позаду по ефективності (прискорення на 10 порядків) всі хімічні каталітичні системи. На швидкість таких реакцій можуть мати вплив різні властивості розчинника – полярність та поляризованість (неспецифічна сольватація) і електрофільність та нуклеофільність (специфічна сольватація).

**Основний текст**

Кількісну оцінку впливу параметрів розчинника на швидкість реакцій здійснюють за допомогою кореляційних рівнянь лінійності вільних енергій (ЛВЕ) [1]. Використовують одно- і двопараметрові рівняння Грюнвальда – Вінштейна, порівнюючи реакційну здатність сполуки, що вивчається з



аналогічною характеристикою для модельної сполуки; застосовують однопараметрові рівняння, де реакційна здатність (логарифм константи швидкості реакції) корелюють з сольватохромними параметрами іонізуючої здатності розчинника Косовера  $Z$  або Дімрота – Райхардта  $E_T$ . Однак для кількісної оцінки різних властивостей розчинника найкраще підходять багатопараметрові рівняння ЛВЕ Камлета – Тафта та особливо Коппеля – Пальма. Останнє зі згаданих рівнянь (1) включає всі можливі параметри природи розчинника, здатні вплинути на швидкість реакцій – полярність  $f(\epsilon)$ , поляризованість  $f(n)$ , нуклеофільність  $V$  та електрофільність  $E$ :

$$\log k = a_0 + a_1 \frac{\epsilon-1}{\epsilon+1} + a_2 \frac{n^2-1}{n^2+2} + a_3 V + a_4 E \quad (1)$$

Застосування рівняння Коппеля – Пальма до дослідження кінетики гетеролітичних реакцій алкілгалогенідів та споріднених сполук дало можливість виявити ряд нових сольватаційних ефектів, найважливішим із яких є негативний ефект нуклеофільної сольватації при реакціях мономолекулярного гетеролізу [2]. Цей ефект проявляється при реакціях третинних сполук (коли реакційний центр просторово затруднений і/або блокований з тилу) і переважно у протонних розчинниках. Навпаки, реакції мономолекулярного гетеролізу для активованих вторинних субстратів (переважно алільних, бензильних чи бензгідрильних) перебігають без такого ефекту і швидкість цих реакцій не залежить від впливу нуклеофільності розчинника (як позитивного, так і негативного). У цих випадках швидкість реакцій залежить зазвичай від полярності розчинника  $f(\epsilon)$  та його електрофільності  $E$ , часом також і від поляризованості  $f(n)$ . Досліджуючи кінетику дегідробромовання 4-бromo-2-пентену у великому наборі розчинників різної природи (13 протонних і 22 апротонних, всього 35 розчинників), ми виявили, що картина сольватаційних ефектів є на диво простою і однорідною для всіх груп розчинників, швидкість реакції залежить лише від полярності та електрофільності розчинника, і зовсім не залежить від його поляризованості та нуклеофільності (рівняння 2)[3].

Для всього набору розчинників

$$\lg k = -9,80 \pm 0,27 + (0,064 \pm 0,004)E + (3,681 \pm 0,361)f(\epsilon); \quad R = 0,979 \quad S = 0,340 \quad (2)$$

тут і далі  $R$  – коефіцієнт кореляції,  $S$  – середньоквадратичне відхилення.

Однорідність і простота сольватаційних ефектів дає підставу запропонувати дегідробромовання 4-бromo-2-пентену для оцінки вкладу різних параметрів розчинника у прискорення процесу. Наскільки нам відомо, такі оцінки до цього часу робились виключно на основі парних коефіцієнтів кореляції у багатопараметрових рівняннях ЛВЕ, ніхто не робив спроби визначити внесок окремих параметрів за простою формулою (3):

$$W(Y_i) = \frac{a_i \cdot Y_i}{\sum_i (a_i \cdot Y_i)} \cdot 100\% \quad (3)$$

Крім дегідробромовання 4-бromo-2-пентену, у якості модельної реакції ми використали також дегідрохлорування 4-хлоро-2-пентену[4], щоб порівняти вклади параметрів розчинника для двох близьких за природою процесів, але з різною природою нуклеофугів – чутливість хлорид-іону до електрофільного



сприяння має бути більшою, ніж у бромід-іона.

Вклад електрофільності та полярності розчинника у процес гетеролізу ковалентних зв'язків С – Br у 4-бromo-2-пентені та С – Cl у 4-хлоро-2-пентені відповідно було оцінено з кореляційних рівнянь для усього набору розчинників (рівняння (2) для 4-бromo-2-пентену та рівняння (4) для 4-хлоро-2-пентену (табл. 1 і табл. 2 відповідно)).

$$\lg k = -9,57 \pm 0,24 + (0,075 \pm 0,004)E + (1,49 \pm 0,34)f(\epsilon); \quad R = 0,983 \quad S = 0,299 \quad (4)$$

Таблиця 1

**Відносний вклад параметрів розчинника у прискорення гетеролізу  
4-бromo-2-пентену**

Розчинник	Вклад E	Вклад E, %	Вклад f(ε)	Вклад f(ε), %
1	2	3	4	5
Метанол	3,968	53,4	3,46	46,6
Ацетонітрил	1,344	27,9	3,48	72,1
PhBr	0,134	5,0	2,56	95,0
Циклогексан	0	0	1,24	100

Авторська розробка

Таблиця 2

**Відносний вклад параметрів розчинника у прискорення гетеролізу  
4-хлоро-2-пентену**

Розчинник	Вклад E	Вклад E, %	Вклад f(ε)	Вклад f(ε), %
1	2	3	4	5
Метанол	4,65	76,5	1,430	23,5
Ацетонітрил	1,575	52,3	1,438	47,7
PhBr	0,158	13	1,056	87
Циклогексан	0	0	0,514	100

Авторська розробка

Електрофільне сприяння гетеролізу ковалентних зв'язків С – Hal домінує у протонних розчинниках (за приклад взято метанол), вклад електрофільності у прискорення перевищує 50%. У апротонних розчинниках переважає диполярна сольватація, вклад полярності зазвичай перевищує 50%, із абсолютним домінуванням у малополярних (бромобензол) та неполярних (циклогексан) розчинниках.

Вклад електрофільності помітно вищий для гетеролізу 4-хлоро-2-пентену порівняно з гетеролізом 4-бromo-2-пентену як у протонних (метанол), так і в апротонних (полярний ацетонітрил та малополярний бромобензол) розчинниках. Це вказує на помітно вищу чутливість хлорид-аніона до електрофільної сольватації порівняно з бромід-аніоном.

### Висновки.

Здійснено спробу кількісної оцінки вкладу параметрів розчинника (електрофільність, полярність) у прискорення реакцій мономолекулярного



гетеролізу - дегідрогалогенування 4-бромо-2-пентену та 4-хлоро-2-пентену для розчинників різної природи (протонні, апротонні) та різної іонізуючої сили за допомогою кореляційних рівнянь лінійності вільних енергій (рівняння Коппеля – Пальма). Встановлено, що вклад електрофільності є переважаючим лише для протонних розчинників з великою іонізуючою здатністю, для інших типів розчинників переважаючим є вплив полярності. Відносний вплив полярності порівняно з електрофільністю розчинника суттєво зростає зі зменшенням іонізуючої здатності розчинника. Нуклеофільність розчинника не впливає на швидкість розглянутих реакцій.

### Література:

1. Advances in Linear Free Energy Relationships / Ed. N.B. Chapman, J. Shorter. – London – N.Y. – Plenum Press. – 1972. – 486p.
2. Dvorko G.F., Ponomareva E.A., Ponomarev M.E. *Role of nucleophilic solvation and the mechanism of covalent bond heterolysis.* // Journ. Phys. Org. Chem.-2004.- V.17, N3.- P.825-836. DOI: 10.1002/poc.757
3. Пономарьов М.Є., Дрозд Д.М., Каменська Т.А. Вибір оптимального модельного субстрата для рівняння Грюнвальда – Вінстейна у дослідженнях мономолекулярного сольволізу // Сборник научных трудов SWorld «Перспективные инновации в науке, образовании, производстве и транспорте '2013» . - 2013. - Т.5, вып. 4. – С. 78-79.
4. Пономарьов М.Є., Дрозд Д.М., Каменська Т.А. Кореляційний аналіз сольватаційних ефектів при сольволізі 4-хлоро-2-пентену // Сборник научных трудов SWorld. - 2016. – Т. 10. - Вып. 1 (42). - С. 83-87.

### **Abstract.**

#### **Introduction**

*The effects of a solvent's nature on the rates of unimolecular heterolysis reactions ( $S_N1$ ,  $E1$ , solvolysis) are highly strong. Different solvent properties – polarity and polarizability (non-specific solvation), as well as electrophilicity and nucleophilicity (specific solvation), can affect the reaction rates.*

#### **Main text**

*Quantitative evaluation of solvent effects on the reaction rates is usually carried out with help of correlation analysis of free linear energy equations and the magnitude of the effects of certain properties is estimated by the value of corresponding correlation coefficient.*

*Now we have proposed to evaluate an impact of the properties to the rate acceleration and calculated the impacts of solvent polarity and electrophilicity to the rates of 4-bromo-2-pentene and 4-chloro-2-pentene dehydrohalogenations.*

#### **Conclusions**

*It has been established that the contribution of electrophilicity is predominant only for protic solvents with high ionizing power; for other types of solvents, the influence of polarity is predominant. The relative effect of polarity compared with solvent electrophilic significantly increases with decreasing solvent ionizing power. Solvent nucleophilicity does not affect the reactions' rates.*

**Key words:** *unimolecular heterolysis reactions, solvent effect, solvent parameters, electrophilicity, polarity, impact in reaction acceleration.*

**References:**

1. Ed. N.B. Chapman, J. Shorter (1972) *Advances in Linear Free Energy Relationships*. London – N.Y: Plenum Press. 486p.
2. Dvorko G.F., Ponomareva E.A., Ponomarev M.E. (2004) *Role of nucleophilic solvation and the mechanism of covalent bond heterolysis*. Journ. Phys. Org. Chem. V.17, N 3 pp.825-836. DOI: 10.1002/poc.757
3. Ponomarev M.E., Drozd D.M., Kamenska T.A. (2013). Vybir optimal'nogo model'nogo substrata dla rivnyannya Grunvalda – Winsteina u doslidsennyah monomolekulyarnogo sol'volizu [The choice of optimal reference substrate for Grunwald – Winstein equation in the studies of unimolecular solvolysis] in *Naučnye trudy SWorld* [Scientific works SWorld], issue 4, vol.5, pp. 78-79
4. Ponomarev M.E., Drozd D.M., Kamenska T.A. (2016). Korelyatsiynyy analiz solvatatsiynyh effektiv pry sol'volizi 4-hloro-2-pentenu [Correlation analysis of solvation effects under 4-chloro-2-pentene solvolysis] in *Naučnye trudy SWorld* [Scientific works SWorld], issue 1(42), vol.10, pp. 83-87

Научный руководитель: к.х.н., доц. Пономарёв Н.Е.

Статья отправлена: 6.04.2018 г.

© Пономарёв Н.Е.