

## ВПЛИВ ПРИРОДИ РОЗЧИННИКА НА КІНЕТИКУ СОЛЬВОЛІЗУ 1-ФЕНІЛ-3-ХЛОРОПРОПЕНУ

Сокольніков О.О., Пономарьов М.Є.

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут"  
sokolnikov@ukr.net

Вивчення сольватаційних ефектів у реакціях мономолекулярного гетеролізу постачає важливу інформацію про механізм цих процесів, про природу інтермедіатів та про засоби керування швидкістю і напрямком перебігу цих реакцій. За мономолекулярним механізмом перебігають реакції гетеролізу третинних та активованих вторинних субстратів. Щоб з'ясувати природу гетеролізу мало вивчених первинних активованих сполук та вплив природи розчинника на ці процеси, ми дослідили кінетику сольволізу 1-феніл-3-хлоропропену в 13 спиртах (метанол, етанол, пропанол-1, пропанол-2, аліловий, бутанол-1, бутанол-2, трет-бутанол, пентанол-1, трет-пентанол, гексанол-1, циклогексанол, октанол-1) та провели кореляційний аналіз сольватаційних ефектів з використанням даних для води та трифтороетанолу. Кінетичні досліді виконані при 5 температурах за допомогою вердазильного методу, похибки констант швидкості не перевищували 5%. Швидкість сольволізу 1-феніл-3-хлоропропену в усіх спиртах підпорядковується кінетичному рівнянню першого порядку  $v = k[PhCH=CHCH_2Cl]$ , індикатор трифенілвердазил не впливає на швидкість процесу.

Незважаючи на широкий діапазон значень кінетичних параметрів сольволізу 1-феніл-3-хлоропропену ( $\Delta H^\ddagger$  від 46 до 106 кДж/моль,  $\Delta S^\ddagger$  від -231 до -6 Дж/(моль·К)), спостерігається відмінна кореляція для компенсаційної залежності  $\Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger$ .

$$\Delta H^\ddagger = (106 \pm 2) + (0.264 \pm 0.014) \Delta S^\ddagger \quad R = 0.986, S = 3.0, N = 12$$

При порівнянні отриманих даних з аналогічними даними для t-BuCl у 12 розчинниках за рівнянням Грюнвальда-Вінштейна  $\lg k = mY + b$ , де k – константа швидкості реакції для 1-феніл-3-хлоропропену,  $Y = \lg k_{t-BuCl}$ , отримано:

$$\lg k = 0.894Y + 0.248, R = 0.995, S = 0.202, N = 12$$

Відмінна кореляція між даними для t-BuCl та 1-феніл-3-хлоропропену, близькість параметра m (чутливість до іонізуючої дії розчинника) до одиниці однозначно вказують на те, що сольволиз 1-феніл-3-хлоропропену перебігає за мономолекулярним механізмом  $S_N1$ .

Щоб оцінити вклад параметрів розчинника на сольволиз 1-феніл-3-хлоропропену, ми провели кореляційний аналіз сольватаційних ефектів за допомогою рівняння Камлета-Тафта:

$$\lg k = a_0 + a_1\pi^* + a_2\alpha + a_3\beta + a_4\delta^2$$

де  $\pi^*$  - диполлярність розчинника,  $\alpha$  і  $\beta$  - його електрофільність та нуклеофільність,  $\delta^2$  - густина енергії когезії розчинника.

Для 14 розчинників (перелічені за винятком пентанолу-1) отримано відмінну залежність:

$$\lg k = (-8.44 \pm 1.37) + (7.27 \pm 2.54)\pi^* + (0.48 \pm 0.66)\alpha - (2.16 \pm 0.84)\beta + (0.0026 \pm 0.0773)\delta^2$$

$$R = 0.991, S = 0.31, N = 14$$

при вилученні незначимих параметрів  $\alpha$  і  $\delta^2$  якість кореляції не змінюється:

$$\lg k = (-7.87 \pm 0.58) + (7.52 \pm 0.58)\pi^* - (2.55 \pm 0.43)\beta \quad R = 0.990, S = 0.29, N = 14$$

На швидкість сольволізу 1-феніл-3-хлоропропену ефективно впливають лише диполлярність розчинника та його нуклеофільність. Диполлярність збільшує швидкість процесу (за рахунок зменшення сили притягання між різнойменними зарядами в іонних парах інтермедіатів), а нуклеофільність зменшує швидкість сольволізу. Щоб оцінити відносну важливість впливу диполлярності та нуклеофільності на процес гетеролізу, ми обчислили парні коефіцієнти кореляції: для  $\pi^*$  R 0.961 (задовільний), для  $\beta$  R 0.83 (кореляція відсутня). Отже, головний внесок в сприяння гетеролітичному процесу при сольволизі 1-феніл-3-хлоропропену вносить диполлярність розчинника, нуклеофільність не сприяє процесу гетеролізу ковалентного зв'язку, а навпаки, утруднює його. Це узгоджується з висновком про механізм  $S_N1$  для сольволізу первинного 1-феніл-3-хлоропропену і доводить невірність уявлень про нуклеофільне сприяння мономолекулярному гетеролізу для будь-якої сполуки.