

Пономарьов М.Є.<https://orcid.org/0000-0002-2736-2269>

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

НОВИЙ МЕТОД КІЛЬКІСНОЇ ОЦІНКИ ВКЛАДУ ПАРАМЕТРІВ РОЗЧИННИКА У ВПЛИВ НА ШВИДКІСТЬ РЕАКЦІЙ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО ГЕТЕРОЛІЗУ

Розглянуто вплив параметрів розчинника на швидкість деяких реакцій мономолекулярного гетеролізу (дегідробромовання 4-бромо-2-пентену і бензоату 7 α -бромохолестеролу, дегідрохлорування 4-хлоро-2-пентену) і запропоновано новий метод кількісної оцінки вкладу параметрів розчинника (полярність, поляризованість, електрофільність та нуклеофільність) у прискорення реакцій в розчинниках різної природи (протонні, апротонні) і різної іонізуючої здатності. Цей новий метод полягає в порівнянні величин інкрементів в кореляційних рівняннях, які кількісно описують вплив параметрів на швидкість реакції. Доцільно порівнювати не лише абсолютні, а й відносні вклади інкрементів. Для оцінки вкладів параметрів розчинників використовувалось рівняння Коппеля – Пальма. Всі розглянуті реакції прискорюються під дією полярності і електрофільності розчинників, для бензоату 7 α -бромохолестеролу реакцію прискорює також поляризованість розчинника. В протонному розчиннику (метанол) переважає вклад електрофільності, в полярному апротонному (ацетонітрил) – вклад полярності. Для бензоату 7 α -бромохолестеролу в неполярному апротонному циклогексані суттєвий вклад зафіксовано для поляризованості розчинника. Сильний вплив електрофільності в метанолі пояснюється ефективністю електрофільної сольватації нуклеофугів, що зумовлена утворенням водневих зв'язків між іоном нуклеофуга та молекулами спирту. Теоретично обґрунтовано і експериментально доведено ефективність нового методу кількісної оцінки вкладу параметрів розчинника у вплив на швидкість реакцій. Перевагою нового методу є також конкретизація вкладів параметрів розчинників для кожного конкретного розчинника. Важливим обмеженням методу є необхідність застосування кореляційних рівнянь з тісним зв'язком між значимими параметрами і логарифмом константи швидкості – коефіцієнт кореляції повинен бути якомога вищим, бажано не нижчим 0,975. Метод може бути використаний для всіх типів реакцій при оцінці вкладів різних чинників, що викликають прискорення процесів в хімічній технології.

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

Постановка проблеми. Кількісна оцінка впливу різноманітних чинників (структура реагентів, природа замісників, природа середовища, температура та ін.) на перебіг органічних реакцій є одною з головних задач фізичної органічної хімії. Вплив природи розчинника на перебіг органічних реакцій, в першу чергу на швидкість реакцій, є надзвичайно потужним, особливо для реакцій мономолекулярного гетеролізу (мономолекулярний сольволиз, реакції за механізмами E1, S_N1). Різні властивості розчинників – полярність, поляризованість, густина енергії когезії, нуклеофільність та електрофільність розчинника – мають різний вплив не тільки на різні реакції чи

реакційні серії, але і в межах однієї реакції вклад різних властивостей розчинника у прискорення (чи сповільнення) реакції може суттєво змінюватись залежно від природи розчинника (протонні і апротонні, полярні чи неполярні розчинники).

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Для кількісної оцінки впливу параметрів розчинника на швидкість реакцій застосовують рівняння лінійності вільних енергій (ЛВЕ) [1, с. 120; 2, с. 140; 3, с. 1541]. Найбільш коректними є оцінки, виконані за допомогою багатопараметрових рівнянь ЛВЕ Камлета – Тафта і, особливо, Коппеля – Пальма (1), адже останнє рівняння містить найбільш вичерпний набір пара-



метрів розчинника, що можуть впливати на швидкість реакцій – параметри полярності $f(\epsilon)$, полярності $f(n)$, основності (нуклеофільності) B та електрофільності E :

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

В рівнянні Коппеля – Пальма ϵ – діелектрична стала розчинника за температури 20°C, n – показник заломлення розчинника за температури 20°C, k – константа швидкості реакції в певному розчиннику. Раніше для оцінки відносного вкладу параметрів розчинника у загальну швидкість (або ефективність) процесу використовували коефіцієнти парної кореляції – вважалось, що чим більший парний коефіцієнт кореляції, тим тісніший зв'язок між швидкістю (ефективністю) процесу і тим більший вплив даної властивості на хід процесу. Такий підхід має дві хиби. Першу – далеко не завжди тісна кореляція пов'язана з сильним впливом. Другу – такий підхід не дозволяє визначити, як відносяться між собою вклади різних параметрів в різних розчинниках з різним набором величин цих параметрів.

Запропонований в даній статті новий підхід до проблеми оцінки вкладу параметрів у загальну скорбничку процесу є вільним від цих хиб. Однак, він також має певні обмеження – він добре працює лише для кореляційних рівнянь, де коректно встановлено набір значимих параметрів і відсіяні незначимі параметри.

Постановка завдання. Метою статті є розробка і застосування на прикладах нового методу кількісної оцінки вкладу параметрів розчинника в прискорення реакцій. Оскільки в рівнянні Ейрінга між десятковим логарифмом константи швидкості реакції $\log k$ і вільною енергією активації реакції ΔG^\ddagger є лінійна залежність [4, с. 158], то логічно зробити висновок, що інкременти відповідних параметрів в кореляційному рівнянні (наприклад, добутки $a_1 f(\epsilon)$, $a_2 f(n)$, $a_3 B$, $a_4 E$ в рівнянні Коппеля – Пальма) є пропорційними зниженню вільної енергії активації реакції ΔG^\ddagger , якщо перед інкрементом стоїть знак «+», або підвищенню ΔG^\ddagger , якщо перед інкрементом стоїть знак «-». Порівнюючи абсолютні величини добутків $a_1 f(\epsilon)$, $a_2 f(n)$, $a_3 B$, $a_4 E$ в кореляційному рівнянні для певної реакції, стає можливим оцінити відносний вклад відповідних параметрів у загальну зміну вільної енергії активації реакції ΔG^\ddagger в конкретному розчиннику і в загальне прискорення реакції. Якщо всі значимі для процесу параметри розчинника пришвидшують реакцію, зменшуючи

ΔG^\ddagger реакції, то можна адекватно оцінити відносний вклад кожного з параметрів для кожного з використаних розчинників за простою формулою (2):

$$W(Y_i) = \frac{a_i \cdot Y_i}{\sum_i (a_i \cdot Y_i)} \cdot 100\% \quad (2)$$

Для перевірки дієвості запропонованого методу оцінки вкладу параметрів розчинника у вплив на швидкість реакцій доцільно вибрати реакції мономолекулярного гетеролізу. Ці реакції надзвичайно чутливі до впливу природи розчинників, для них є багато даних щодо кореляцій в літературних джерелах [1, с. 126; 2, с. 140; 3, с. 1541–1542; 5, с. 829].

Виклад основного матеріалу. Всі кінетичні вимірювання виконувались за допомогою вердазильного методу [5, с. 826], середні значення констант швидкості реакцій розраховувались з 2-8 паралельних кінетичних дослідів за температури 25 °C, точність термостатування в кюветках спектрофотометрів становила $\pm 0,1$ °C. Для оцінки вкладу параметрів розчинника у вплив на швидкість реакцій нами було обрано 3 реакції: перша – дегідробромовання 4-бromo-2-пентену (Рис. 1), є дані у 35 розчинниках, з них 13 протонних і 22 апротонних [6, с. 79].

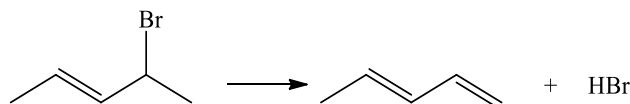


Рис. 1. Реакція дегідробромовання 4-бromo-2-пентену

Дані кінетичних дослідів для дегідробромовання 4-бromo-2-пентену наведені в Табл. 1.

Друга реакція – дегідрохлорування 4-хлоро-2-пентену (Рис. 2), є дані у 32 розчинниках, 11 протонних і 21 апротонному. Вона взята для виявлення ролі нуклеофуга при порівнянні даних для субстратів, що відрізняються лише природою нуклеофуга [7, с. 14].

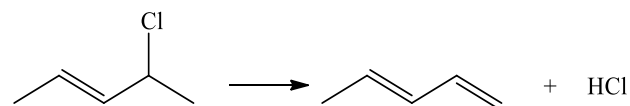


Рис. 2. Реакція дегідрохлорування 4-хлоро-2-пентену

Дані кінетичних дослідів для дегідрохлорування 4-хлоро-2-пентену наведені в Таблиці 2.

Таблиця 1

Дані кінетичних дослідів дегідробромування 4-бромо-2-пентену

№	Розчинник	k, c^{-1}	$-\lg k$	№	Розчинник	k, c^{-1}	$-\lg k$
1	MeOH	$(2,19 \pm 0,04) \cdot 10^{-3}$	2,66	19	Бензонітрил	$(1,02 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$	5,99
2	EtOH	$(4,90 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$	3,31	20	1,2-Дихлороетан	$(6,03 \pm 0,12) \cdot 10^{-7}$	6,22
3	PrOH	$(1,69 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$	3,77	21	Дихлорометан	$(8,13 \pm 0,03) \cdot 10^{-7}$	6,09
4	<i>n</i> -BuOH	$(1,38 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$	3,86	22	Хлоробензол	$(1,55 \pm 0,03) \cdot 10^{-8}$	7,81
5	<i>i</i> -PrOH	$(7,24 \pm 0,14) \cdot 10^{-5}$	4,14	23	Бромобензол	$(1,41 \pm 0,02) \cdot 10^{-8}$	7,85
6	2-BuOH	$(5,13 \pm 0,10) \cdot 10^{-5}$	4,29	24	Ацетофенон	$(5,01 \pm 0,03) \cdot 10^{-7}$	6,3
7	<i>n</i> -HexOH	$(7,08 \pm 0,14) \cdot 10^{-5}$	4,15	25	Циклогексан	$(2,57 \pm 0,05) \cdot 10^{-9}$	8,59
8	<i>n</i> -OctOH	$(5,62 \pm 0,11) \cdot 10^{-5}$	4,25	26	Тетрахлорометан	$(1,10 \pm 0,02) \cdot 10^{-8}$	7,96
9	<i>i</i> -BuOH	$(1,48 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$	3,83	27	Тетрагідрофуран	$(6,76 \pm 0,13) \cdot 10^{-8}$	7,17
10	Циклогексанол	$(3,63 \pm 0,07) \cdot 10^{-5}$	4,44	28	Толуол	$(1,44 \pm 0,03) \cdot 10^{-8}$	7,84
11	<i>n</i> -AmOH	$(4,47 \pm 0,09) \cdot 10^{-5}$	4,35	29	Бензол	$(2,75 \pm 0,04) \cdot 10^{-8}$	7,56
12	<i>t</i> -AmOH	$(4,68 \pm 0,09) \cdot 10^{-6}$	5,33	30	<i>o</i> -Ксилол	$(1,22 \pm 0,05) \cdot 10^{-8}$	7,92
13	<i>t</i> -BuOH	$(1,49 \pm 0,03) \cdot 10^{-5}$	4,83	31	Циклогексанон	$(2,63 \pm 0,05) \cdot 10^{-7}$	6,58
14	Пропілен карбонат	$(2,69 \pm 0,05) \cdot 10^{-5}$	4,57	32	Диметоксиетан	$(3,63 \pm 0,07) \cdot 10^{-7}$	6,44
15	Ацетонітрил	$(1,05 \pm 0,02) \cdot 10^{-5}$	4,98	33	Етилацетат	$(4,17 \pm 0,08) \cdot 10^{-8}$	7,38
16	γ -Бутиролактон	$(7,94 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	5,1	34	Нітробензол	$(8,51 \pm 0,11) \cdot 10^{-7}$	6,07
17	Ацетон	$(7,08 \pm 0,14) \cdot 10^{-7}$	6,15	35	<i>o</i> -Дихлоробензол	$(1,91 \pm 0,04) \cdot 10^{-8}$	7,72
18	Етилметилкетон	$(5,75 \pm 0,11) \cdot 10^{-7}$	6,24				

Таблиця 2

Дані кінетичних дослідів дегідрохлорування 4-хлоро-2-пентену

№	Розчинник	k, c^{-1}	$-\lg k$	№	Розчинник	k, c^{-1}	$-\lg k$
1	MeOH	$(1,74 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$	3,76	17	1,2-Дихлороетан	$(9,55 \pm 0,01) \cdot 10^{-9}$	8,02
2	EtOH	$(2,51 \pm 0,03) \cdot 10^{-5}$	4,60	18	Дихлорометан	$(8,91 \pm 0,04) \cdot 10^{-9}$	8,05
3	PrOH	$(1,38 \pm 0,06) \cdot 10^{-5}$	4,86	19	Хлоробензол	$(4,90 \pm 0,06) \cdot 10^{-9}$	8,31
4	<i>n</i> -BuOH	$(7,59 \pm 0,10) \cdot 10^{-6}$	5,12	20	Бромобензол	$(6,76 \pm 0,10) \cdot 10^{-9}$	8,17
5	<i>i</i> -PrOH	$(1,00 \pm 0,08) \cdot 10^{-5}$	5,00	21	Ацетофенон	$(1,55 \pm 0,14) \cdot 10^{-8}$	7,81
6	<i>n</i> -HexOH	$(6,31 \pm 0,12) \cdot 10^{-6}$	5,20	22	Циклогексан	$(1,29 \pm 0,05) \cdot 10^{-9}$	8,89
7	<i>n</i> -OctOH	$(4,37 \pm 0,12) \cdot 10^{-6}$	5,36	23	Тетрахлорометан	$(1,74 \pm 0,08) \cdot 10^{-9}$	8,76
8	<i>i</i> -BuOH	$(9,12 \pm 0,05) \cdot 10^{-6}$	5,04	24	Тетрагідрофуран	$(4,68 \pm 0,13) \cdot 10^{-9}$	8,33
9	Циклогексанол	$(3,47 \pm 0,03) \cdot 10^{-6}$	5,46	25	Толуол	$(3,02 \pm 0,01) \cdot 10^{-9}$	8,52
10	2-BuOH	$(2,63 \pm 0,04) \cdot 10^{-6}$	5,58	26	Бензол	$(2,34 \pm 0,04) \cdot 10^{-9}$	8,63
11	<i>t</i> -BuOH	$(9,12 \pm 0,08) \cdot 10^{-7}$	6,04	27	<i>o</i> -Ксилол	$(3,55 \pm 0,07) \cdot 10^{-9}$	8,45
12	Пропіленкарбонат	$(1,07 \pm 0,11) \cdot 10^{-7}$	6,97	28	Циклогексанон	$(1,95 \pm 0,08) \cdot 10^{-8}$	7,71
13	Ацетонітрил	$(7,41 \pm 0,15) \cdot 10^{-8}$	7,13	29	Диметоксиетан	$(6,46 \pm 0,03) \cdot 10^{-9}$	8,19
14	γ -Бутиролактон	$(4,47 \pm 0,09) \cdot 10^{-8}$	7,35	30	Етилацетат	$(8,13 \pm 0,13) \cdot 10^{-9}$	8,09
15	Ацетон	$(2,29 \pm 0,06) \cdot 10^{-8}$	7,64	31	Нітробензол	$(1,41 \pm 0,04) \cdot 10^{-8}$	7,85
16	Хлороформ	$(1,23 \pm 0,03) \cdot 10^{-8}$	7,91	32	<i>o</i> -Дихлоробензол	$(6,31 \pm 0,07) \cdot 10^{-9}$	8,2

В цих двох реакціях швидкість залежить лише від полярності та електрофільності розчинника (рівняння 3 і 4 відповідно).

$$\lg k = -9,80 + 3,681f(\varepsilon) + 0,064E, R = 0,979 \quad (3)$$

Тут і нижче в рівняннях (3 – 5) R – коефіцієнт множинної кореляції

$$\lg k = -9,57 + 1,49f(\varepsilon) + 0,075E, R = 0,983 \quad (4)$$

Третя обрана реакція – це дегідробромування бензоату 7 α -бромохолестеролу, вона є ключо-

вою стадією в промисловому синтезі вітаміну D₃ (Рис. 3).

Дегідробромування бензоату 7 α -бромохолестеролу досліджене мною в 26 апротонних розчинниках різної іонізуючої сили – і в полярних, і в неполярних, реакцію прискорюють аж 3 параметри – електрофільність, полярність і поляризованість розчинника (рівняння 5).

$$\lg k = -11,92 + 4,80f(\varepsilon) + 5,61f(n) + 0,064E, R = 0,977 \quad (5)$$

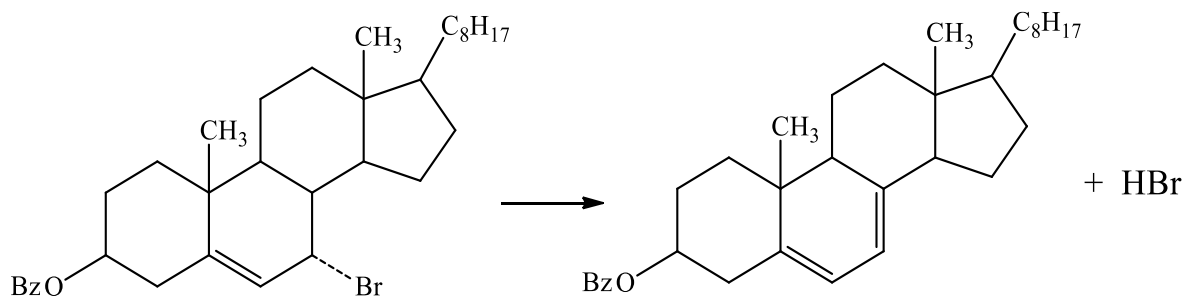


Рис. 3. Реакція дегідробромовання бензоату 7α-бромохолестеролу

Нуклеофільність розчинника взагалі не впливає на швидкість всіх трьох наведених реакцій, параметр основності розчинника в рівнянні Коппеля-Пальма для всіх трьох реакцій є незначимим, його видалення не змінює якості кореляцій і не зменшує коефіцієнти множинної кореляції.

Для оцінки вкладів параметрів у прискорення обраних реакцій було вибрано чотири апротонних розчинники різної полярності – сильнополярний ацетонітрил, середньополярні бромобензол або хлоробензол та неполярний циклогексан для всіх трьох субстратів, а для дегідрогалогенування 4-бromo-2-пентену і 4-хлоро-2-пентену – також протонний і сильнополярний метанол. Вибір розчинників різної полярності та різної іонізуючої сили зумовлений необхідністю показати суттєву різницю впливу параметрів розчинника для однієї і тої ж реакції у випадках різної іонізуючої сили розчинника.

Результати розрахунків за рівнянням (2) для оцінки вкладу параметрів розчинників у реакції дегідрогалогенування 4-бromo-2-пентену і 4-хлоро-2-пентену та величини $\lg k$ наведено в таблицях 3 і 4 відповідно.

В метанолі, як і в інших протонних розчинниках, вклад електрофільності є вищим, ніж вклад полярності завдяки інтенсивній електрофільній сольватації нуклеофугів. Вища концентрація негативного заряду на хлорид-іоні порівняно з бромід-іоном спричиняє більш інтенсивну електрофільну сольватацію 4-хлоро-2-пентену і відчутно полегшує гетероліз ковалентного зв'язку C – Cl,

тому вклад електрофільності в прискорення реакції мономолекулярного дегідрогалогенування відчутно більший для 4-хлоро-2-пентену відносно 4-бromo-2-пентену, особливо в полярних метанолі та ацетонітрилі. Зі зменшенням іонізуючої здатності розчинника і зменшенням $\lg k$ відчутно зростає переважний вклад полярності $f(\epsilon)$ в прискорення реакцій дегідрогалогенування, а, отже, і загалом реакцій мономолекулярного гетеролізу. При переході від метанолу до бромобензолу вклад полярності змінюється від слабкого (23 %) до потужного (87 %) для 4-хлоро-2-пентену і від помірного (47 %) до домінуючого (95%) для 4-бromo-2-пентену.

Дані кінетичних дослідів для дегідробромовання бензоату 7α-бромохолестеролу в апротонних розчинниках наведені в Таблиці 5.

Результати розрахунків за рівнянням (2) для оцінки вкладу параметрів розчинників у реакцію дегідробромовання бензоату 7α -бромохолестеролу та величини $\lg k$ наведено в таблиці 6.

Для дегідробромовання бензоату 7α-бромохолестеролу характерними є високі (53-64%) вклади полярності в усіх наведених розчинниках, малі (в ацетонітрилі) і практично відсутні (в хлоробензолі і циклогексані) вклади електрофільності і значні вклади поляризованості в малополярних хлоробензолі і циклогексані. Значний вклад поляризованості в малополярних розчинниках пояснюється характером утворюваних при гетеролізі зв'язку C – Br великих іонів, що робить малоефективною електрофільну сольватацію іонів.

Таблиця 3

Абсолютні та відносні вклади параметрів розчинників у прискорення дегідробромовання 4-бromo-2-пентену

Розчинник	$\lg k$	Вклад $f(\epsilon)$ в $\lg k$	Вклад $f(\epsilon)$, %	Вклад E в $\lg k$	Вклад E, %
Метанол	-2,66	3,46	46,6	3,97	53,4
Ацетонітрил	-4,98	3,48	72,1	1,34	27,9
Бромобензол	-7,85	2,56	95,0	0,134	5,0
Циклогексан	-8,59	1,24	100	0	0

Таблиця 4

Абсолютні та відносні вклади параметрів розчинників у прискорення дегідрохлорування 4-хлоро-2-пентену

Розчинник	lg k	Вклад f(ε) в lg k	Вклад f(ε), %	Вклад E в lg k	Вклад E, %
Метанол	-3,76	1,43	23,5	4,65	76,5
Ацетонітрил	-7,13	1,438	47,7	1,575	52,3
Бромобензол	-8,17	1,056	87,0	0,158	13,0
Циклогексан	-8,89	0,514	100	0	0

Таблиця 5

Дані кінетичних дослідів для дегідробромування бензоату 7α-бромохолестеролу

№	Розчинник	k, с ⁻¹	-lg k	№	Розчинник	k, с ⁻¹	-lg k
1	2	3	4	1	2	3	4
1	Ацетонітрил	(2,40±0,10)·10 ⁻⁴	3,62	14	Тетрагідрофуран	(8,5±1,1)·10 ⁻⁸	7,07
2	Пропіленкарбонат	(1,24±0,13)·10 ⁻⁴	3,91	15	o-Дихлоробензол	(5,94±0,09)·10 ⁻⁸	7,23
3	γ-Бутиролактон	(4,83±0,37)·10 ⁻⁵	4,32	16	Етилацетат	(5,11±0,34)·10 ⁻⁸	7,29
4	Бензонітрил	(6,01±0,14)·10 ⁻⁶	5,23	17	Фенетол	(5,10±0,01)·10 ⁻⁸	7,29
5	Дихлорометан	(5,14±0,27)·10 ⁻⁶	5,29	18	1,4-Діоксан	(4,89±0,46)·10 ⁻⁸	7,31
6	Ацетон	(4,68±0,16)·10 ⁻⁶	5,34	19	Метилхлороформ	(2,88±0,05)·10 ⁻⁸	7,54
7	Хлороформ	(3,50±0,11)·10 ⁻⁶	5,46	20	Бензол	(2,60±0,12)·10 ⁻⁸	7,59
8	Нітробензол	(3,48±0,15)·10 ⁻⁶	6,92	21	Дифеніловий етер	(2,11±0,07)·10 ⁻⁸	7,68
9	1,2-Дихлороетан	(1,77±0,12)·10 ⁻⁶	5,75	22	o-Ксилол	(1,43±0,09)·10 ⁻⁸	7,85
10	2-Бутанон	(1,18±0,04)·10 ⁻⁶	5,93	23	Дибутіловий етер	(6,31±0,11)·10 ⁻⁹	8,20
11	Циклогексанон	(7,22±0,35)·10 ⁻⁷	6,14	24	Толуол	(5,12±0,32)·10 ⁻⁹	8,29
12	Хлоробензол	(1,19±0,06)·10 ⁻⁷	6,92	25	Діетіловий етер	(3,6±0,36)·10 ⁻⁹	8,44
13	Етилбензоат	(1,06±0,07)·10 ⁻⁷	6,97	26	Циклогексан	(2,88±0,1)·10 ⁻¹⁰	9,54

Таблиця 6

Абсолютні та відносні вклади параметрів розчинників у прискорення дегідробромування бензоату 7α-бромохолестеролу

Розчинник	lg k	Вклад f(ε) в lg k	Вклад f(ε), %	Вклад f(n) в lg k	Вклад f(n), %	Вклад E в lg k	Вклад E, %
Ацетонітрил	-3,62	4,55	63,9	1,18	16,6	1,395	19,5
Хлоробензол	-6,92	3,35	64,5	1,71	32,9	0,134	2,6
Циклогексан	-9,54	1,62	52,8	1,438	47,2	0	0

Запропонований метод дозволяє порівнювати не лише відносні, але і абсолютні вклади параметрів розчинників у прискорення реакцій. Так, порівнюючи абсолютні вклади електрофільності в дегідробромування 4-бромо-2-пентену та в дегідрохлорування 4-хлоро-2-пентену в ацетонітрилі (1,34 та 1,575 відповідно), можемо зробити висновок про те, що чутливість до впливу електрофільності в дегідрохлорування 4-хлоро-2-пентену є значно вищою, ніж у дегідробромування 4-бромо-2-пентену.

Висновки. Запропоновано, теоретично обґрунтовано і апробовано на декількох об'єктах новий метод кількісної оцінки вкладу параметрів розчинника у вплив на швидкість реакцій на прикладі реакцій мономолекулярного гетеролізу – дегідро-

галогенування 4-бромо-2-пентену, 4-хлоро-2-пентену та бензоату 7α-бромохолестеролу. В протонному розчиннику – метанолі – найбільшим є вклад електрофільності, що пояснюється ефективною електрофільною сольватацією нуклеофугів внаслідок утворення водневих зв'язків між негативно зарядженим нуклеофугом і гідроксильними групами спирту. Проте в апротонних розчинниках (і полярних, і неполярних) суттєво більшим є вклад полярності розчинника. Для бензоату 7α-бромохолестеролу в апротонних розчинниках, де і проводять реакцію в промислових умовах, суттєвим є також вклад поляризованості розчинника, який наростає зі зменшенням полярності, а вклади електрофільності в малополярних апротонних розчинниках стають незначними.

Список літератури:

1. Katritzky A.R., Topsom R.D. Linear Free Energy Relationships and Optical Spectroscopy. P. 119-137. In: *Advances in Linear Free Energy Relationships.* / ed. by N.B. Chapman, J. Shorter. Springer. Boston, MA. 1972. 486 p. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8660-9_3
2. Catalán J. Solvatochromic Correlation Analysis of Monomolecular SN1/E1 Heterolysis Reactions of Tertiary Haloalkanes. *Journal of Molecular Liquids.* 2021. Vol. 324. P. 114–699. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114699>.
3. Streidl N., Denegri D., Kronja O., Mayr H. A Practical Guide for Estimating Rates of Heterolysis Reactions. *Accounts of Chemical Research.* 2010. Vol.43, No 12. P. 1537–1549. <https://doi.org/10.1021/ar100091m>
4. Gordon A., Ford R. *The Chemist's Companion.* (1972). N.Y. – London – Sydney – Toronto: John Wiley & Sons. 541p.
5. Dvorko G.F., Ponomareva E.A., Ponomarev M.E. Role of Nucleophilic Solvation and the Mechanism of Covalent Bond Heterolysis. *Journal of Physical Organic Chemistry.* 2004. Vol. 17, No 1. P. 825–836. <https://doi.org/10.1002/poc.757>
6. Пономарьов М.Є., Дрозд Д.М., Каменська Т.А. Вибір оптимального модельного субстрата для рівняння Грюнвальда – Вінстейна у дослідженнях мономолекулярного сольволізу. *Scientific works SWorld.* 2013. Т.5, Вип. 4. С. 78–79.
7. Пономарьов М.Є., Дрозд Д.М., Каменська Т.А. Порівняльний аналіз впливу природи розчинника на кінетику гетеролізу 4-бромо-2-пентену та 4-хлоро-2-пентену *Scientific papers SWorld.* 2016. Т. 7. Вип. 2 (43). С. 11–15.

Ponomarev M.E. NOVEL METHOD FOR QUANTIFICATION OF THE IMPACT OF SOLVENT PARAMETERS TO THE EFFECT ON THE RATES OF UNIMOLECULAR HETEROLYSIS REACTIONS

The effect of solvent parameters on the rates of some reactions of unimolecular heterolysis (4-bromo-2-pentene and 7 α -cholesterol benzoate dehydrobromination and 4-chloro-2-pentene dehydrochlorination) is studied and novel method for quantification of the impact of solvent parameters (polarity, polarizability, nucleophilicity and electrophilicity) to acceleration of the rates of unimolecular heterolysis reactions in the solvents of different nature (protic, aprotic) and different ionizing power is proposed. This new method compares the values of the increments in the correlation equations, which quantitatively describe the influence of parameters on the reaction rate. It is advisable to compare not only the absolute, but also the relative contributions of the increments. The Koppel-Palm equation was used to estimate the contributions of the solvent parameters. Solvent polarity and electrophilicity accelerate all considered reactions, 7 α -cholesterol benzoate dehydrobromination is also accelerated by solvent polarizability. The impact of electrophilicity to the processes dominates in protic solvent (methanol) while in polar aprotic solvent (acetonitrile) dominates the impact of solvent polarity. For 7 α -cholesterol benzoate dehydrobromination the impact of solvent polarizability is very essential. Strong influence of electrophilicity in methanol is explained by the efficiency of electrophilic solvation of nucleofuges, caused by formation of hydrogen bonds between the nucleofuge ion and alcohol molecules. Efficiency of novel method for quantifying the impact of solvent parameters to the rates of unimolecular heterolysis reactions has been justified theoretically and proved experimentally. An advantage of the new method is also the specification of the contributions of solvent parameters for each solvent separately. An important limitation of the method is the need to use correlation equations with close relationship between significant parameters and the logarithm of the rate constant – the correlation coefficient should be as high as possible, preferably higher than 0,975. The method can be used for all types of reactions when the contributions of various factors that cause the acceleration of processes in chemical technology are assessed.

Keywords: solvent effect, solvent parameters, polarity, polarizability, electrophilicity, impact to reaction's acceleration, correlation equations, unimolecular heterolysis reactions.

Дата першого надходження статті до видання: 25.01.2026

Дата прийняття статті до друку після рецензування: 26.02.2026

Дата публікації (оприлюднення) статті: 08.04.2026