

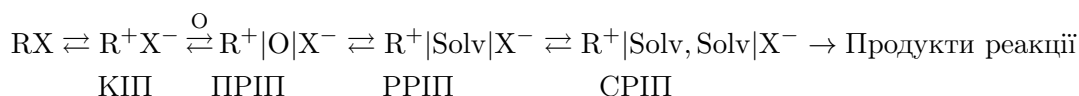
Г. Ф. Дворко, М. Є. Пономарьов, Е. О. Пономарьова

Універсальна мінімальна швидкість реакцій мономолекулярного гетеролізу

(Представлено академіком НАН України В. П. Кухарем)

Швидкість реакцій мономолекулярного гетеролізу в циклогексані не залежить від будови субстрату. Для 15 субстратів середня величина $k_{25} \approx 10^{-10} \text{ c}^{-1}$, $\tau_{1/2} = 220$ років.

Швидкість реакцій мономолекулярного гетеролізу (S_N1 , $E1$, $F1$, сольволіз) у полярних розчинниках сильно залежить від будови субстрату [1, 2]. Ці реакції проходять через утворення чотирьох іонних пар: контактної (КІП), просторово-розділеної (ПРІП), розділеної одною молекулою розчинника (РРІП) та сольватно-розділеної (СРІП). Остання є асоціатом двох сольватованих протилежно заряджених іонів [1, 3]:



У лімітувальній стадії КІП взаємодіє з порожниною розчинника. Утворюється ПРІП, яка зі швидкістю, більшою в ~ 100 разів, ніж дифузія, утворює РРІП.

Швидкість таких реакцій описується кінетичним рівнянням першого порядку і не залежить від концентрації та природи нуклеофілу:

$$v = k[\text{RX}].$$

Ми знайшли, що в циклогексані швидкість гетеролізу мало залежить від будови субстрату, $k_{25} \approx 10^{-10} \text{ c}^{-1}$. У табл. 1 наведено значення k_{25} гетеролізу 1-метил-1-хлороциклопентану (I) [1], *n*-метоксибензотрихлориду (II) [4], 1-метил-1-хлороциклогексану (III) [1], бензоату 7 α -бромохолестерину (IV) [5], 2-бромо-2-метиладамантану (V) [1] і 1-бромо-1-метилциклогексану (VI) [1] у циклогексані, які знайдено прямим визначенням k_{25} або екстраполяцією залежності $\lg k - 1/T$ у зіставленні зі значеннями, обчисленими з залежності

Таблиця 1. Експериментальні та визначені з залежності $\lg k - f(\varepsilon, E)$ значення $\lg k_{25}$ у циклогексані

Субстрат	Експеримент*, $-\lg k_{25}$	$\lg k - f(\varepsilon, E)$			
		$-\lg k_{25}$	<i>R</i>	<i>S</i>	<i>N</i>
II	9,83	10,4	0,952	0,49	20
I	9,87	10,4	0,957	0,30	21
III	9,88	10,1	0,939	0,24	21
IV	9,54	9,70	0,969	0,36	26
V	9,37	9,70	0,984	0,28	24
VI	9,56	10,0	0,962	0,36	21

*Похибка визначення $k \pm 3-5\%$.

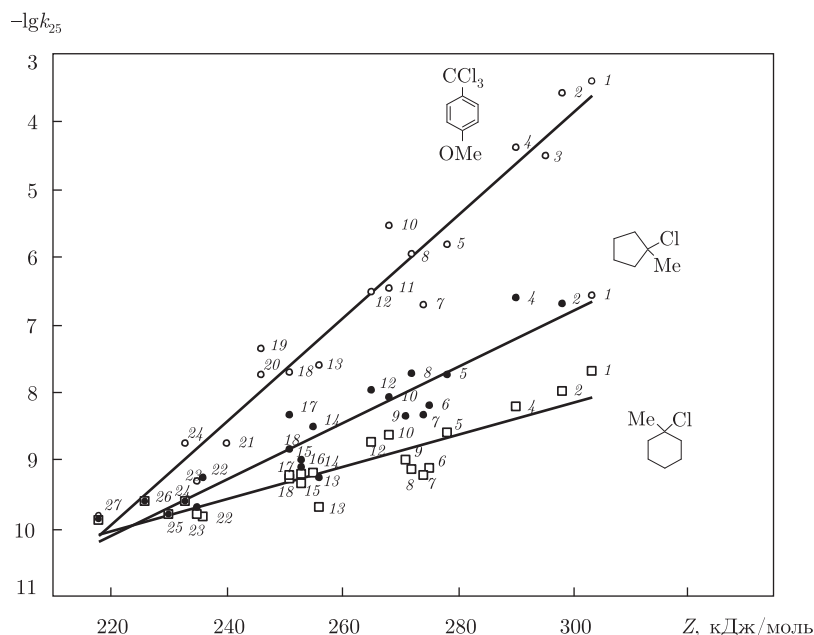


Рис. 1. Залежності $\lg k - Z$ для 1-метил-1-хлороциклопентану (I), *n*-метоксибензотрихлориду (II) та 1-метил-1-хлороциклогексану (III) в апротонних розчинниках, 25 °С:

1 — пропіленкарбонат; 2 — MeCN; 3 — сульфолан; 4 — γ -бутиролактон; 5 — PhNO₂; 6 — ацетон; 7 — PhCOMe; 8 — PhCN; 9 — циклогексанон; 10 — EtCOMe; 11 — MeCOOEt; 12 — CH₂ClCH₂Cl; 13 — PhCOOEt; 14 — PhI; 15 — PhBr; 16 — PhCl; 17 — PhOMe; 18 — 1,2-дихлоробензол; 19 — ТГФ; 20 — PhOEt; 21 — Ph₂O; 22 — Et₂O; 23 — *o*-ксилол; 24 — PhMe; 25 — *n*-ксилол; 26 — C₆H₆; 27 — циклогексан

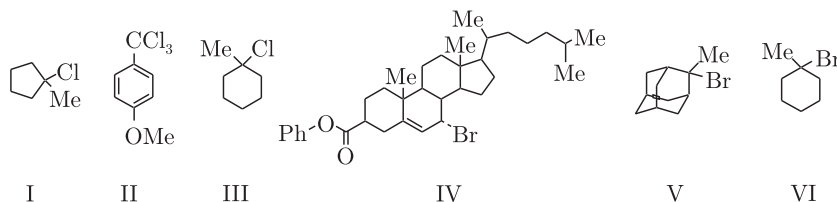
$\lg k - f(\varepsilon, E)$. Тут $f(\varepsilon) = (\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)$ — параметр полярності розчинника; E — параметр електрофільності розчинника. Наприклад:

$$\lg k_{\text{I}} = -11,8 + 7,30f(\varepsilon) + 0,0718E; \quad R \ 0,957, \quad S \ 0,30, \quad N \ 21; \quad (1)$$

$$\lg k_{\text{III}} = -10,8 + 3,61f(\varepsilon) + 0,0542E; \quad R \ 0,939, \quad S \ 0,25, \quad N \ 21; \quad (2)$$

$$\lg k_{\text{VI}} = -11,8 + 9,66f(\varepsilon) + 0,0744E; \quad R \ 0,962, \quad S \ 0,30, \quad N \ 21. \quad (3)$$

У циклогексані $E = 0$, тому швидкість реакції залежить тільки від полярності $f(\varepsilon)$. Розрахунки за рівняннями (1)–(3) приводять до значень $\lg k_{\text{I}} = -10,4$; $\lg k_{\text{III}} = -10,4$; $\lg k_{\text{VI}} = -10,0$.



Кінетику реакції вивчали вердазильним методом [1, 6], який дає змогу визначати швидкість реакції при дуже низьких ступенях перетворення субстрату — до 0,001%.

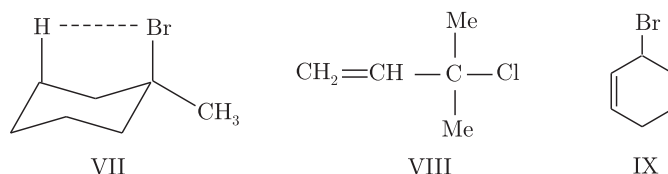
На рис. 1 наведено залежності $\lg k - Z$ для хлоридів (I)–(III) (іонізуюча здатність розчинника Z задовільно описується параметрами полярності та електрофільності). У MeCN швидкості гетеролізу сильно залежать від природи субстрату: $\lg k_{\text{II}} = -3,59$; $\lg k_{\text{I}} = -6,70$;

$\lg k_{III} = -7,98$, при зниженні Z швидкості зближуються і в циклогексані стають практично однаковими (див. табл. 1), $\lg k_{сер} = -9,86 \pm 0,02$. Чим активніший субстрат, тим сильніше швидкість залежить від іонізуючої здатності розчинника [2]. Це зумовлено тим, що при зниженні активності субстрату зменшується вплив як полярності, так і електрофільності розчинника. З рівнянь (1)–(3) видно, що при переході від хлориду (I) до хлориду (III) чутливість швидкості до полярності знижується в 2,0 раза, до електрофільності в 1,3 раза, а при переході від броміду (VI) до хлориду (III) у 2,7 і 1,4 раза відповідно.

Аналогічну картину спостерігаємо і для бромідів (IV)–(VI). У MeCN $\lg k_{IV} = -3,62$; $\lg k_V = -4,07$; $\lg k_{VI} = -6,01$. У циклогексані $\lg k_{сер} = -9,49 \pm 0,08$.

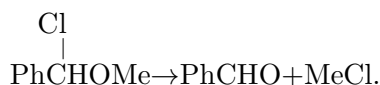
Оскільки циклогексан — один з найменш полярних розчинників, можна вважати, що константи швидкості гетеролізу в цьому розчиннику є мінімальними. Це нижня межа швидкості гетеролізу. Ми прийняли її рівною швидкостям гетеролізу хлоридів (I)–(III), $k_{25} \approx 10^{-10} \text{ с}^{-1}$. Ці субстрати реагують за механізмами $E1$ та S_N1 з утворенням лінійного перехідного стану R^+Cl^- без будь-якого внутрішньомолекулярного сприяння.

Перевищення мінімальної швидкості гетеролізу в циклогексані може бути зумовлене наявністю внутрішньомолекулярної взаємодії. Швидкість гетеролізу бромідів (IV)–(VI) у циклогексані трохи вища, ніж гетеролізу хлоридів (див. табл. 1). Бром має значно більший атомний радіус, ніж хлор, і більшу поляризованість. Це може приводити до взаємодії броду з α - або β -воднем у перехідному стані і таким чином сприяти іонізації ковалентного зв'язку в реакції $E1$. Наприклад, у субстраті (VI) бром в аксіальному положенні [7] взаємодіє з аксіальним воднем у положенні 3 з утворенням комплексу (VII):



У пошуках підтвердження існування мінімальної константи швидкості гетеролізу було проаналізовано залежності $\lg k - f(\epsilon, E)$ та $\lg k = E_T(Z)$ субстратів, для яких є достатньо даних в апротонних розчинниках (N 20–35), і отримано такі величини для гетеролізу в циклогексані: $\lg k_{1-AdOTs} = -9,60 \pm 0,46$ [8]; $\lg k_{1-AdOPic} = -10,0 \pm 0,25$ [9]; $\lg k_{PhCMe_2Cl} = -10,4 \pm 0,27$ [1]; $\lg k_{Ph_2CHBr} = -9,80 \pm 0,50$ [8]; $\lg k_{t-BuBr} = -10,4 \pm 0,30$ [1]; $\lg k_{Ph_2CCl_2} = -9,80 \pm 0,27$ [1]. Для диметилалілхлориду (VIII) і 3-бромциклогексену (IX) отримано: $\lg k_{VIII} = -10,4 \pm 0,34$ [10] і $\lg k_{IX} = -9,60 \pm 0,26$ [11]. Усі ці дані визначали вердазильним методом [6].

Кварт і Сильвер [12] вивчили методом ЯМР кінетику гетеролізу α -хлоробензилметилового етеру в 7 апротонних розчинниках (реакція F1):



Вони знайшли, що значення $\lg k_{25}$ у MeCN, сульфолані, PhNO_2 , CHCl_3 , PhCl , PhMe й CCl_4 відмінно корелюють з параметром іонізуючої здатності розчинника E_T , R 0,992. Екстраполяція залежності $\lg k - E_T$ на циклогексан дає $\lg k_{25} = -10,2 \pm 0,2$.

Наведені дані підтверджують висновок про існування мінімальної швидкості гетеролізу. Середнє значення констант швидкості гетеролізу в циклогексані, обчислених з залежностей

$\lg k - f(\varepsilon, E)$ та $\lg k - E_T(Z)$, для 15 субстратів дорівнює $\lg k_{\text{сер}} = -10,0 \pm 0,3$, період напівперетворення $\tau_{1/2} = 220$ років. Цю величину можна вважати універсальною мінімальною константою швидкості гетеролізу.

Таким чином, у циклогексані швидкість гетеролізу визначається тільки діелектричною сталою розчинника, вплив якої на швидкість не залежить від будови субстрату. В цьому розчиннику відсутні специфічні сольватаційні ефекти, що забезпечують сильну залежність швидкості від природи субстрату. В циклогексані головне значення мають неспецифічні дисперсійні ефекти, які приблизно однаково стабілізують катіоніодні інтермедіати та перехідний стан субстратів різної активності. В цьому випадку проявляється тільки слабкий вплив діелектричного поля, який практично не залежить від природи субстрату.

1. Дворко Г. Ф., Пономарева Э. А., Пономарев Н. Е. и др. Природа сольватационных эффектов и механизм гетеролиза трет-алкилгалогенидов // Журн. общ. химии. – 2007. – **77**, вып. 9. – С. 1462–1483.
2. Dvorko G. F., Ponomareva E. A., Ponomarev M. E. Role of Nucleophilic Solvation and the Mechanism of Covalent Bond Heterolysis // J. Phys. Org. Chem. – 2004. – **17**, No 3. – P. 825–836.
3. Dvorko G. F., Ponomareva E. A., Ponomarev M. E., Stambirsky M. V. Nature of Salt Effects and Mechanism of Covalent Bond Heterolysis // Prog. React. Kinet. Mech. – 2007. – **32**, No 2. – P. 73–118.
4. Дворко Г. Ф., Жовтяк В. Н., Ештушенко Н. Ю. Корреляционный анализ сольватационных эффектов при гетеролизе *n*-метоксibenзотрихлорида // Журн. общ. химии. – 1989. – **59**, вып. 7. – С. 1600–1614.
5. Пономарев Н. Е., Яхимович Р. И., Кулик Н. И. Корреляционный анализ сольватационных эффектов в реакциях дегидробромирования бензоата 7 α -бромхолестерина // Там же. – 1988. – **58**, вып. 3. – С. 1106–1116.
6. Дворко Г. Ф., Пономарева Э. А. Вердазильный метод исследования кинетики и механизма реакций мономолекулярного гетеролиза органических соединений // Успехи химии. – 1991. – **60**, № 10. – С. 2089. – 2112.
7. Ковтушенко В. Загальна стереохімія. – Київ: ЗАТ “Невтес”, 2001. – С. 212–223.
8. Дворко Г. Ф., Первизко Т. Л., Головки Н. Н. и др. Сопоставительный и корреляционный анализ сольватационных эффектов при ионизации 1-адамантилтозилата и дифенилбромметана // Журн. орган. химии. – 1993. – **29**, вып. 9. – С. 1805–1815.
9. Пономарева Э. А., Яворская И. Ф., Дворко Г. Ф. и др. Корреляционный анализ сольватационных эффектов при гетеролизе 1-адамантилпикрата // Там же. – 1990. – **26**, вып. 3. – С. 589–598.
10. Пономарев Н. Е., Зализный В. В., Дворко Г. Ф. Влияние растворителя на активационные параметры дегидрохлорирования 3-метил-3-хлор-1-бутена. Корреляционный анализ сольватационных эффектов // Журн. общ. химии. – 2007. – **77**, вып. 7. – С. 1120–1130.
11. Пономарев Н. Е., Стамбирский М. В., Дворко Г. Ф., Базильчук А. В. Влияние растворителя на скорость гетеролиза 3-бромциклогексена. Корреляционный анализ сольватационных эффектов // Журн. орган. химии. – 2004. – **40**, вып. 4. – С. 520–527.
12. Kwart H., Silver P. A. Mechanism of Thermolysis of α -Chloro Ethers in Aprotic Solvents // J. Org. Chem. – 1975. – **40**, No 21. – P. 3019–3026.

НТУ України “Київський політехнічний інститут”

Надійшло до редакції 20.03.2009

G. F. Dvorko, M. E. Ponomarev, E. A. Ponomareva

Universal minimal rate of unimolecular heterolysis reactions

The rate of unimolecular heterolysis reactions in cyclohexane does not depend on the structure of substrates. For 15 substrates, the mean reaction rate constant $k_{25} \approx 10^{-10} \text{ s}^{-1}$, $\tau_{1/2} = 220 \text{ yr}$.