

УДК 547.514+547-326+542.61+311.16

Наталя КАРП'ЯК, Роман МАКІТРА, Галина МАРШАЛОК

ВПЛИВ СЕРЕДОВИЩА НА СТЕРЕОРЕГУЛЯРНІСТЬ ЦИКЛОПРИЄДНАННЯ ЦИКЛОПЕНТАДІєНУ ДО ЕСТЕРІВ НЕНАСИЧЕНИХ КИСЛОТ

Національний університет „Львівська політехніка”

Вплив розчинників на співвідношення ендо- і екзоформ у реакції приєднання циклопентадієну до акрилатних естерів можна узагальнити за допомогою багатопараметричних рівнянь типу Котеля – Пальма. Визначаючим фактором є здатність розчинників до електрофільної сольватації.

Спочатку вважали, що реакція циклоприєднання за Дільсом – Альдером відбувається тільки з утворенням ендо-адукту, що в пізніших працях не знайшло підтвердження. Детально це питання вивчили Берсон і співавтори [1] на прикладі взаємодії циклопентадієну із метиловими естерами трьох ненасичених кислот: акрилової, кротонової та метакрилової. Хроматографічне вивчення одержаних адуктів засвідчило, що в усіх трьох випадках утворюються продукти як ендо-, так і екзобудови, і їхні співвідношення залежать від температури і від природи середовища. Зі збільшенням температури загалом зменшується кількість ендоформи. Складнішим є вплив природи розчинника. Враховуючи, що фактором, який впливає на процес, є зміна вільної енергії активації утворення реакційного комплексу, автори припустили, що згідно з теорією Кірквуда – Онзагера ця зміна визначатиметься дипольним моментом цієї перехідної форми, який повинен залежати від полярності розчинника. Але спроба одержати лінійну залежність між логарифмом співвідношення ендо- (N) та екзо- (X) форм і функцією Кірквуда розчинників не дала задовільних результатів. Кращі результати одержали при додатковому врахуванні об'єму цього перехідного комплексу, який прийнято приблизно рівним мольному об'ємові розчинника V_M . Між $\lg N/X$, який даліше позначатимемо Ω , та функцією $(1/V_M)(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$ для апротонних розчинників, що нездатні бути донорами водневого зв'язку, існує задовільна лінійна залежність, від якої відхиляються дані одержані в декаліні та триетиламіні. Це свідчить, що вплив розчинників на стереоспецифічність реакції Дільса – Альдера складніший, ніж це описують прийняті авторами теоретичні припущення, передусім у результаті можливих специфічних взаємодій, що засвідчують відхилення даних для протонних розчинників.

Тепер загальноприйнято, що вплив розчинників на кінетику хемічних реакцій, здебільшого, визначається різними взаємозалежними сольватаційними процесами, сумарний ефект яких можна узагальнити на підставі принципу лінійності вільних енергій за допомогою лінійних багато-параметричних рівнянь [2 – 4]. Тому що співвідношення різних стереоформ визначається співвідношенням швидкостей їхнього утворення, можна було сподіватись, що той самий принцип можна буде застосувати і в цьому випадку, оскільки позитивні результати з узагальнення даних впливу розчинників на співвідношення двох стереоформ одержали, опрацьовуючи дані з [5] з приєднання циклопентадієну до акролеїну. Для такого опрацювання ми використали розширений варіант рівняння Коппеля–Пальма

$$\lg k = a_0 + a_1 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + a_2 \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} + a_3 B + a_4 E_T + a_5 \delta^2 + a_6 V_M, \quad (1)$$

де n і ε — показник заломлення світла і діелектрична постійна розчинників, які визначають їхню поляризацію і полярність, та відповідають за неспецифічну сольватацію; B — основність за Пальмом [2] і E_T — електрофільність за Райхардтом [3], характеризують здатність розчинників до кислотно-основної взаємодії, тобто специфічну сольватацію; δ — параметр розчинності Гільдебрандта, квадрат якого пропорційний енергії когезії середовища; V_M — мольний об'єм розчинників, який враховує можливий вплив структурних факторів. Характеристики розчинників взято з [2] і оглядів [6, 7], методика розрахунків — відповідно до рекомендацій Групи з кореляційного аналізу в хемії при ІЮПАК [8].

У табл. 1 наведено взяті з [1] дані по $\lg N/X$ в реакції приєднання циклопентадієну до метилакрилату при температурах 3, 30 і 66 °С. Опрацювання цих даних за допомогою рівняння (1) для всіх трьох температур приводить до виразів з високим значенням множинного коефіцієнта кореляції R . Для 3 °С одержали вираз

$$\begin{aligned} \lg N/X &= 0.616 + (0.41 \pm 0.26) f(n^2) - (1.06 \pm 0.22) f(\varepsilon) - \\ &- (0.025 \pm 0.031) \cdot 10^{-3} B + (1.21 \pm 0.29) 10^{-2} E_T + \\ &+ (0.20 \pm 0.06) \cdot 10^{-3} \delta^2 - (2.49 \pm 0.87) 10^{-3} V_M \\ R &= 0.990, s \pm 0.018. \end{aligned} \quad (2)$$

Адекватність цього рівняння (як і в наступних) підтверджується критерієм Фішера при степені достовірності $\alpha = 0.95$. Фактор, який визначає величину $\lg N/X$, є здатність розчинників до електрофільної сольватації E_T , парний коефіцієнт кореляції з цим фактором $r = 0.958$. Вплив інших сольватаційних ефектів має лише незначне корегуюче значення, про що свідчать низькі значення парних коефіцієнтів з ними в межах 0.3 – 0.8 і достатньо великі середньоквадратичні відхилення коефіцієнтів при відповідних членах регресії.

Для визначення дійсної значимості впливу поодиноких членів рівняння, та впливу відповідних сольватаційних процесів, ми провели, згідно з рекомендаціями [8], почергове виключення поодиноких членів з кожноразовим визначенням R одержаних рівнянь з меншою їх кількістю. Отож, виявилось, що залежність величини $\lg N/X$ від розчинника можна задовільно описати впливом всього двох факторів, а саме здатності розчинни-

ка до електрофільної сольватації E_T , яка збільшує вихід ендорми та полярності розчинника, яка протидіє цьому процесу

$$\lg N/X = -0.026 - (0.41 \pm 0.14) f(\epsilon) + (2.05 \pm 0.17) \cdot 10^{-2} E_T \quad (3)$$

$$R = 0.977, s \pm 0.027.$$

Обчислені за рівнянням (3) значення $\lg N/X$ та їхні розходження з експериментом наведено в табл. 1.

Подібні результати отримали при узагальненні величин для 30 і 66°C. В першому випадку одержали шестипараметричне рівняння з $R = 0.980$ і $s \pm 0.023$ та парним коефіцієнтом з $E_T = 0.951$. Задовільним є і двопараметричне рівняння, що також враховує лише полярність та електрофільність.

$$\lg N/X = 0.023 \cdot 10^{-2} - (0.29 \pm 0.15) f(\epsilon) + (1.75 \pm 0.19) \cdot 10^{-2} E_T \quad (4)$$

$$R = 0.963, s \pm 0.031.$$

Дані, одержані при 66°C, подібно описуються для всіх 12 розчинників шестипараметричним рівнянням з $R = 0.990$, $s \pm 0.013$ та парним коефіцієнтом з $E_T = 0.951$. У цьому випадку задовільним буде двопараметричне рівняння з $R = 0.959$ і $s \pm 0.025$.

$$\lg N/X = 0.085 - (0.19 \pm 0.13) f(\epsilon) + (1.13 \pm 0.16) \cdot 10^{-2} E_T \quad (5)$$

Теоретичні значення $\lg N/X$, обчислені за наведеними двопараметричними рівняннями (3 - 5), а тим більше за шестипараметричними рівняннями, здебільшого вкладаються в коридор похибок $\pm \Delta s$ і тільки в деяких випадках його незначно перевищують. Одержані рівняння мають відповідну прогноуючу здатність і дають змогу зі значним ступенем надійності обчислити $\lg N/X$ досліджуваної реакції і для інших середовищ, в яких експеримент не проводили. Водночас аналіз рівнянь заперечує думку автора [1] про визначаючий і позитивний вплив на вихід ендорми фактора полярності — як видно, вплив його малозначущий і негативний. Головним сольватаційним фактором, який сприяє утворенню ендорми, є електрофільність розчинників. Очевидно, протонні розчинники, в яких швидкість реакції максимальна, утворюють водневий зв'язок з киснем карбонільної групи естеру, в результаті чого відбувається відповідне стягування електронів подвійного зв'язку з групи $C=CH_2$, що полегшує приєднання циклопентадієну. Протоновміщуючі розчинники характеризуються високою полярністю, тому, мабуть, автори [1] дійшли не зовсім коректного висновку. Якщо розглядати наведену в роботі [1] залежність $\lg N/X$ від функції полярності, то бачимо, що значення для гідроксилівміщуючих розчинників відхиляються від проведеної лінійної залежності для апротонних розчинників на 0.1 - 0.2 логарифмічної одиниці в бік збільшення.

Зі збільшенням температури відбувається приблизно лінійне зменшення виходу ендорми і збільшення екзоформи на $\sim 0.1 - 0.2$ логарифмічної одиниці. У досліджуваному температурному діапазоні зміни E_T і функції Кірквуда лише незначні, тому ця особливість пов'язана зі зміною співвідношення відповідних швидкостей реакції. Зіставляючи рівняння (3 - 5), видно, що суттєво зменшується коефіцієнт при E_T , тобто зі збільшенням температури послаблюється електрофільна сольватація проміжного реакційного комплексу. Водночас характер змін вільного члена (тобто співвід-

ношення швидкостей при відсутності сольватації) та знака $f(\varepsilon)$, який відображає неспецифічну сольватацію, протилежний, але порівняно мало-значущий.

Таблиця 1

Експериментальні та обчислені за допомогою рівнянь (3 – 5) для температур 3, 30 і 66°C значення $\lg N/X$ та їхні відхилення від експерименту $\Delta \lg N/X$ для реакції приєднання циклопентадієну до метилакрилату

| Розчинник | $\lg N/X_{\text{експ}}$ | $\lg N/X_{\text{розра}}$ | $\Delta \lg N/X$ |
|-----------------|-------------------------|--------------------------|------------------|
| | 3°C | | |
| Триетиламін | 0.5080 | 0.5237 | 0.0157 |
| Декалін | 0.5650 | 0.5311 | -0.0339 |
| Діметоксиетан | 0.6020 | 0.6275 | 0.0255 |
| Диметилформамід | 0.6520 | 0.6729 | 0.0209 |
| Піридин | 0.6400 | 0.6214 | -0.0186 |
| Нітрометан | 0.7380 | 0.7239 | -0.0141 |
| Ацетонітрил | 0.7600 | 0.7098 | -0.0502 |
| Ацетон | 0.6200 | 0.6462 | 0.0262 |
| 1,2-Дихлоретан | 0.6410 | 0.6536 | 0.0126 |
| Етанол | 0.8070 | 0.8428 | 0.0358 |
| Оцтова кислота | 0.8700 | 0.8728 | 0.0028 |
| Метанол | 0.9340 | 0.9114 | -0.0226 |
| 30°C | | | |
| Триетиламін | 0.4450 | 0.4854 | 0.0404 |
| Декалін | 0.5370 | 0.4898 | -0.0472 |
| Діметоксиетан | 0.5430 | 0.5771 | 0.0341 |
| Диметилформамід | 0.6200 | 0.6262 | 0.0062 |
| Піридин | 0.5950 | 0.5799 | -0.0151 |
| Нітрометан | 0.6800 | 0.6698 | -0.0102 |
| Ацетонітрил | 0.6920 | 0.6577 | -0.0343 |
| Ацетон | 0.6020 | 0.6026 | 0.0006 |
| 1,2-Дихлоретан | 0.6000 | 0.6068 | 0.0068 |
| Етанол | 0.7180 | 0.7706 | 0.0526 |
| Оцтова кислота | 0.8230 | 0.7912 | -0.0318 |
| Метанол | 0.8320 | 0.8297 | -0.0023 |
| 66°C | | | |
| Триетиламін | 0.4200 | 0.4637 | 0.0437 |
| Декалін | 0.5080 | 0.4659 | -0.0421 |
| Діметоксиетан | 0.5280 | 0.5353 | 0.0073 |
| Диметилформамід | 0.5730 | 0.5783 | 0.0053 |
| Піридин | 0.5400 | 0.5416 | 0.0016 |
| Нітрометан | 0.6420 | 0.6115 | -0.0305 |
| Ацетонітрил | 0.6340 | 0.6022 | -0.0318 |
| Ацетон | 0.5470 | 0.5597 | 0.0127 |
| 1,2-Дихлоретан | 0.5520 | 0.5619 | 0.0099 |
| Етанол | 0.6590 | 0.6879 | 0.0289 |
| Оцтова кислота | 0.7140 | 0.7008 | -0.0132 |
| Метанол | 0.7250 | 0.7332 | 0.0082 |

Подібні результати одержано і для двох інших естерів. Для метилкротонату (табл. 2) при 3°C одержано шестипараметричне рівняння з $R = 0.978$, $s \pm 0.022$ і парним коефіцієнтом r з $E_T = 0.928$. Дані можна задовільно описати двопараметричним рівнянням

Таблиця 2

Експериментальні та обчислені за допомогою рівнянь (6 – 8) для температур 3, 30 і 66°C значення $\lg N/X$ та їхні відхилення від експерименту $\Delta \lg N/X$ для реакції приєднання циклопентадієну до метилкротонату

| Розчинник | $\lg N/X_{\text{експ}}$ | $\lg N/X_{\text{розрах}}$ | $\Delta \lg N/X$ |
|-----------------|-------------------------|---------------------------|------------------|
| | 3°C | | |
| Триетиламін | 0.0210 | 0.0292 | 0.0082 |
| Декалін | 0.0450 | 0.0395 | -0.0055 |
| Діметоксиетан | 0.0880 | 0.1134 | 0.0254 |
| Диметилформамід | 0.1200 | 0.1333 | 0.0133 |
| Піридин | 0.1080 | 0.0931 | -0.0149 |
| Нітрометан | 0.2120 | 0.1777 | -0.0343 |
| Ацетонітрил | 0.1720 | 0.1654 | -0.0066 |
| Ацетон | 0.1240 | 0.1119 | -0.0121 |
| 1,2-Дихлоретан | 0.1040 | 0.1221 | 0.0181 |
| Етанол | 0.2640 | 0.2822 | 0.0182 |
| Оцтова кислота | 0.3730 | 0.3180 | -0.0550 |
| Метанол | 0.2960 | 0.3411 | 0.0451 |
| | 30°C | | |
| Триетиламін | -0.0440 | -0.0049 | 0.0391 |
| Декалін | 0.0370 | 0.0068 | -0.0302 |
| Діметоксиетан | 0.0420 | 0.0816 | 0.0396 |
| Диметилформамід | 0.1040 | 0.0975 | -0.0065 |
| Піридин | 0.0950 | 0.0565 | -0.0385 |
| Нітрометан | 0.1510 | 0.1438 | -0.0072 |
| Ацетонітрил | 0.1300 | 0.1310 | 0.0010 |
| Ацетон | 0.0870 | 0.0755 | -0.0115 |
| 1,2-Дихлоретан | 0.0780 | 0.0871 | 0.0091 |
| Етанол | 0.2170 | 0.2533 | 0.0363 |
| Оцтова кислота | 0.3670 | 0.2932 | -0.0738 |
| Метанол | 0.2720 | 0.3146 | 0.0426 |
| | 66°C | | |
| Триетиламін | -0.0760 | -0.0606 | 0.0154 |
| Декалін | 0.0220 | -0.0117 | 0.0337 |
| Діметоксиетан | -0.0130 | 0.0341 | 0.0471 |
| Диметилформамід | 0.0870 | 0.0857 | -0.0013 |
| Піридин | 0.0740 | 0.0729 | -0.0011 |
| Нітрометан | 0.1260 | 0.1168 | -0.0092 |
| Ацетонітрил | 0.1070 | 0.0822 | -0.0248 |
| Ацетон | 0.0620 | 0.0229 | -0.0391 |
| 1,2-Дихлоретан | 0.0350 | 0.0782 | 0.0432 |
| Етанол | 0.2080 | 0.2366 | 0.0286 |
| Оцтова кислота | 0.3350 | 0.2858 | -0.0492 |
| Метанол | 0.2680 | 0.2921 | 0.0241 |

$$\lg N/X = -0.418 - (0.48 \pm 0.14)f(\varepsilon) + (1.78 \pm 0.17) \cdot 10^{-2} E_T \quad (6)$$

$R = 0.966, s \pm 0.027.$

Також для 30°C одержано шестипараметричне рівняння з $R = 0.975$, $s \pm 0.025$ та r з $E_T = 0.903$. Деяко гірші результати простежуються при виключенні поодиноких параметрів, хоча в двопараметричному рівнянні (7) зберігається визначаюча роль E_T .

$$\lg N/X = -0.465 - (0.53 \pm 0.18)f(\varepsilon) + (1.86 \pm 0.23) \cdot 10^{-2} E_T \quad (7)$$

Це рівняння характеризується R лише 0.946 при $s \pm 0.036$, а $R \geq 0.95$ тільки для рівнянь з більшою кількістю членів, позаяк для рівняння $\lg N/X = f(n, \varepsilon, E_T)$ $R = 0.961$. Подібно і для температури 66°C для шестипараметричного рівняння $R = 0.965$ з $s \pm 0.031$ та r з $E_T = 0.907$, для $\lg N/X = f(n, \varepsilon, E_T)$ $R = 0.960$, але для двопараметричного рівняння (8) $R \leq 0.950$

$$\lg N/X = -0.524 - (0.51 \pm 0.19)f(\varepsilon) + (1.92 \pm 0.24) \cdot 10^{-2} E_T \quad (8)$$

з $R = 0.944, s \pm 0.039.$

У табл. 2 наведено значення $\lg N/X$ розраховані за спрощеними рівняннями (6–8) та їхнє відхилення від експерименту. Простежується зменшення величин $\lg N/X$ зі збільшенням температури, але менш суттєве чим у випадку метакрилату, відповідно 0.03–0.01, та 0.1–0.2. Воно спричинене іншими факторами, тобто, зменшенням величини a_0 , тоді як коефіцієнт при E_T незначно зростає, з чого можна зробити висновки про іншу структуру й інший характер сольватації реакційного комплексу.

У випадку метилметакрилату (табл. 3) для одержання рівнянь з задовільно високим R треба виключити з обчислень один–два розчинники. Для 3°C та 12 розчинників $R = 0.824$ і лише після виключення даних для дихлоретану й етанолу одержали рівняння з $R = 0.971$ та $s \pm 0.055$. Цікаво, що в цьому випадку простежується доволі низький коефіцієнт парної кореляції з E_T – всього 0.232. Задовільну кореляцію можна одержати лише для трипараметричного рівняння, яке, на відміну від двох попередніх випадків, враховує, крім полярності, ще і вплив основності та енергії когезії при незначущості електрофільності.

$$\lg N/X = 0.472 + (2.79 \pm 0.33)f(\varepsilon) - (0.72 \pm 0.12) \cdot 10^{-3} - (1.82 \pm 0.17) \cdot 10^{-3} \delta^2 \quad (9)$$

Основний вплив тут має параметр δ^2 — незважаючи на невелике значення парного коефіцієнта кореляції $r = 0.383$, при його виключенні R знижується до 0.229, але значущими є і два інші члени.

Узагальнення при 30°C та усіх 12 розчинників приводить до виразу з R лише 0.555, але після виключення даних для метанолу R стає 0.955 з $s \pm 0.063$. Низьким є також парний коефіцієнт з $E_T = 0.583$. Узагальнення можливе тільки за допомогою чотирипараметричного рівняння; на відміну від попереднього випадку, параметри специфічної сольватації незначущі, визначаючим є вплив полярності

$$\lg N/X = 0.449 + (2.13 \pm 0.50)f(n^2) - (2.82 \pm 0.35) f(\varepsilon) + (0.74 \pm 0.12) \cdot 10^{-3} \delta^2 - (6.39 \pm 0.94) \cdot 10^{-3} V_M \quad (10)$$

$R = 0.948, s \pm 0.035.$

Таблиця 3

Експериментальні та обчислені за допомогою рівнянь (9 – 11) для температур 3, 30 і 66°C значення $\lg N/X$ та їхні відхилення від експерименту $\Delta \lg N/X$ для реакції приєднання циклопентадієну до метилметакрилату

| Розчинник | $\lg N/X_{\text{експ}}$ | $\lg N/X_{\text{розн}}$ | $\Delta \lg N/X$ |
|-----------------|-------------------------|-------------------------|------------------|
| | 3°C | | |
| Триетиламін | -0.5260 | -0.5976 | -0.0716 |
| Декалін | -0.3960 | -0.4241 | -0.0281 |
| Діметоксиетан | -0.4600 | -0.3284 | 0.1316 |
| Диметилформамід | -0.4200 | -0.4605 | -0.0405 |
| Піридин | -0.4170 | -0.3567 | 0.0603 |
| Нітрометан | -0.3570 | -0.4078 | -0.0508 |
| Ацетонітрил | -0.3240 | -0.3357 | -0.0117 |
| Ацетон | -0.0200 | -0.0355 | -0.0155 |
| 1,2-Дихлоретан | -0.4150* | -0.0157 | 0.3993 |
| Етанол | -0.2970* | -0.5589 | -0.2619 |
| Оцтова кислота | -0.2510 | -0.2677 | -0.0167 |
| Метанол | -0.9340 | -0.8910 | 0.0430 |
| | 30°C | | |
| Триетиламін | -0.4960 | -0.5010 | -0.0050 |
| Декалін | -0.3450 | -0.3576 | -0.0126 |
| Діметоксиетан | -0.4220 | -0.3825 | 0.0395 |
| Диметилформамід | -0.4020 | -0.3990 | 0.0030 |
| Піридин | -0.3840 | -0.3606 | 0.0234 |
| Нітрометан | -0.3150 | -0.2582 | 0.0568 |
| Ацетонітрил | -0.3080 | -0.3555 | -0.0475 |
| Ацетон | -0.6020 | -0.5743 | 0.0277 |
| 1,2-Дихлоретан | -0.3720 | -0.4268 | -0.0548 |
| Етанол | -0.2620 | -0.2835 | -0.0215 |
| Оцтова кислота | -0.2050 | -0.2139 | -0.0089 |
| Метанол | -0.7250* | -0.0827 | 0.6423 |
| | 66°C | | |
| Триетиламін | -0.4690 | -0.4641 | 0.0049 |
| Декалін | -0.2880 | -0.2871 | 0.0009 |
| Діметоксиетан | -0.4040 | -0.4026 | 0.0014 |
| Диметилформамід | -0.3380 | -0.3349 | 0.0031 |
| Піридин | -0.3620 | -0.3298 | 0.0322 |
| Нітрометан | -0.2810 | -0.3201 | -0.0391 |
| Ацетонітрил | -0.2780* | -0.4170 | -0.1390 |
| Ацетон | -0.5470 | -0.5263 | 0.0207 |
| 1,2-Дихлоретан | -0.3290 | -0.3796 | -0.0506 |
| Етанол | -0.2580 | -0.2199 | 0.0381 |
| Оцтова кислота | -0.1870 | -0.1986 | -0.0116 |
| Метанол | -0.8320* | -0.1214 | 0.7106 |

Подібні результати одержано для температури 66°C; хоча для 12 розчинників $R = 0.579$, але після виключення даних для метанолу і ацетоні-

трилу одержали шестипараметричне рівняння з $R = 0.982$, $s \pm 0.020$ та парним коефіцієнтом з $E_T = 0.537$. Для адекватного узагальнення треба врахувати чотири параметри

$$\begin{aligned} \lg N/X &= -1.393 + (2.33 \pm 0.42)f(n^2) - (1.41 \pm 0.18) f(\varepsilon) + \\ &+ (0.42 \pm 0.11) \cdot 10^{-3} \delta^2 + (2.00 \pm 0.26) \cdot 10^{-2} V_M \\ R &0.964, s \pm 0.028. \end{aligned} \quad (11)$$

Подальше виключення параметрів руйнує кореляцію, особливо це стосується полярності, після виключення якої $R = 0.666$. Параметр електрофільної сольватації виявляється незначимим, на відміну від двох попередніх естерів. Можливо, це пов'язано зі стеричними затрудненнями, які створює α -метильна група для взаємодії розчинника з цим складним ефіром, передусім в утворенні водневого зв'язку з карбонілом.

Ми намагалися застосувати подібний підхід також для узагальнення термодинамічних параметрів активованого стану ΔH^\ddagger та ΔS^\ddagger , проте задовільних результатів не одержали тому, що ці величини одержали в [1] на підставі даних лише для трьох температур, а нами встановлено, що лінійності залежностей $\lg N/X - 1/T$ зберігаються лише приблизно.

Отож, показано, що залежності стереорегулярності реакції Дільса-Альдера від впливу розчинників можна узагальнити на підставі принципу лінійності вільних енергій, як це простежуємо для швидкостей хемічних реакцій. Значення $\lg N/X$ для трьох досліджених естерів залежать від різних сольватаційних факторів, хоча визначним переважно є параметр E_T , що пояснює спостереження Берсона [1] про незадовільну взаємну пропорційність цих величин. Складний характер сольватаційних взаємодій метилакрилату з розчинником та зміна напряду сольватаційних процесів з температурою ставлять під знак питання коректність пропозиції автора про застосування величини $\lg N/X$ цієї сполуки, як так званого параметра полярності розчинників Ω (омега) для визначення їхньої сольватаційної здатності у випадку інших реакцій.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Berson J., Hamlet Z., Muller W.* The Correlation of Solvent Effects on the Stereoselectivities of Diels-Alder Reactions by Means of Linear Free Energy Relationships. A New Empirical Measure of Solvent Polarity // *J. Am. Chem. Soc.* — 1962. — Vol. 84, № 2. — P. 297 – 304.
2. *Koppel I.A., Palm V.A.* Advances in Linear Free Energy Relationships. Ed. Chapman N.B., Shorter J. — London; New York: Plenum Press. 1972. P. 203.
3. *Reichardt Ch.* Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH Verlag. — 2003. P. 178, 284, 294.
4. *Makitra R.G., Turovsky A.A. and Zaikov G.E.* Correlation Analysis in Chemistry of Solutions. — VSP Utrecht Boston, 2004. 319 p.
5. *Blankenburg B., Fiedler H., Hampel M., Hauthal H.G., Just G., Kahlert K., Korn J., Müller K.-H., Pritzkow W., Reinhold Y., Röllig M., Sauer E., Schnurpfeil D., Zimmermann G.* Über die Anwendung linearer Freier-Energie-Beziehungen auf Diels-Alder-Reaktionen // *J. Prakt. Chemie.* — 1974. — Bd. 316, H. 5. — S. 804 – 816.

6. *Макитра Р.Г., Пуриг Я.Н., Кивелюк Р.Б.* Деп. ВИНТИ. М., 1986. № 628 – В86.
7. *Abboud J.L.M., Notario R.* Critical compilation of scales of solvent parameters. Part I. Pure, non-hydrogen bond donor solvents // *Pure Appl. Chem.* — 1999. — Vol. 71, № 4. — P. 645 – 718.
8. Recommendations for Reporting the Results of Correlation Analysis in Chemistry using Regression Analysis // *Quant. Struct. Act. Relat.* — 1985. — Vol. 4, № 1. — P. 29.

SUMMARY

Natalya KАРУАК, Roman МАКІТРА, Halyna MARSHALOK

THE INFLUENCE OF MEDIUM ON THE STEREOREGULARITY IN THE CYCLOADDITION OF CYCLOPENTADIENE TO THE ESTERS OF UNSATURATED ACIDS

National University "Lviv Polytechnic"

It was shown the influence of solvents on the endo- and exoforms ratio in the cycloaddition reaction of cyclopentadiene to the acrylic esters can be generalized by means of multiparameter equations of Koppel – Palm type. The decisive factor is the ability of solvents to electrophilic salvation.