

## QUANTITATIVE CHARACTERISTICS OF THE REACTION ENVIRONMENT

G. Simonian, Candidate of Chemistry, Associate Professor  
Yerevan State University, Armenia

The parameters characterizing solvents, obtained by the kinetic, spectroscopic or thermodynamic methods are discussed. The comparison of parameters, obtained using different methods, shows that there is a linear dependence among some of them. It means that parameters obtained using different methods for different reaction series, reflect changes of the same micro-properties of the environment in terms of replacement of one solvent by another. A new parameter of the solvent nucleophilicity (U) is offered.

**Keywords:** parameters of solvents, electrophilicity, nucleophilicity, Simonian's parameter – U.

Conference participants, National championship in scientific analytics, Open European and Asian research analytics championship


## КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ

Симонян Г.С., канд. хим. наук, доцент  
Ереванский государственный университет, Армения

Обсуждаются параметры, характеризующие растворители, полученные кинетическими, спектроскопическими или термодинамическими методами. Сравнение параметров, полученные разными методами, показывает, что между некоторыми из них существует линейная зависимость, которая говорит о том, что параметры, полученные разными методами и для разных реакционных серий, отражают изменения тех же микросвойств среды при замене одного растворителя другим. Предложен новый параметр нуклеофильности растворителя – U

**Ключевые слова:** параметры растворителя, электрофильность, нуклеофильность, параметр Симоняна – U.

Участники конференции, Национального первенства по научной аналитике, Открытого Европейско-Азиатского первенства по научной аналитике

 <http://dx.doi.org/10.18007/gisap:pmc.v0i5.1041>

Одним из направлений в кинетике жидкофазных реакций является создание различных эмпирических и полуэмпирических корреляционных уравнений, связывающих кинетические или термодинамические параметры жидкофазных процессов со свойствами среды. Появление такого направления вполне закономерно, так как наличие всевозможных химических взаимодействий между растворенным веществом и средой (образование водородных связей, комплексов с переносом заряда p-комплексов, координационных комплексов и др.) иногда нивелирует влияние полярности (диэлектрической проницаемости и показателя преломления среды на кинетику реакции или на изменение физико-химических свойств растворенного вещества [1].

Здесь будут рассмотрены основные параметры, описывающие зависимость реакционной способности от растворителя, которые с большей или меньшей степенью используются при количественном рассмотрении органических реакций в растворах. Все параметры, характеризующие растворители, получены кинетическими, спектроскопическими или термодинамическими методами.

1. Параметры растворителя, полученные кинетическими методами.

Первой работой по созданию корреляционных уравнений, относящихся к влиянию растворителя, является исследование Грюнвальда и Уинстейна [2], посвященное кинетике и механизму сольволиза алкил- и арилгалогенидов в различных средах.

“Ионизирующей силой” растворителя (Y) предложено называть разницу логарифмов констант скорости сольволиза хлористого трет-бутила при 25°C в данном растворителе и стандартной среды (80% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH);

$$\lg k = \lg k_0 + mY.$$

Значение Y лежит в пределах от -3 до 4.

Величине Y авторы придали смысл суммарной “ионизирующей силы” растворителя, что обусловлено как его диэлектрическим свойством, так и способностью к образованию водородных связей типа R – Cl...HOR.

Другой чисто эмпирической мерой “полярности” растворителя является параметр W, предложенный Берсоном, Хамилетом и сотр. [3], изучившими кинетику присоединения циклопентадиена к метилакрилату в различных растворителях (реакция Дильс–Альдера). В ходе этой реакции образуется в различных соотношениях эндо- и экзо-изомеры продуктов присоединения, причем соотношение этих изомеров существенно зависит от природы растворителя;

$$\Omega = \lg[\text{эндо-изомер}] - \lg[\text{экзо-изомер}].$$

Параметры Ω были успешно использованы [3] для нахождения корреляции данных о сольволизе некоторых арилсульфонатов и данных о перегруппировке бензоилазидов в различных средах с природой растворителя.

2. Параметры растворителя, полученные спектроскопическими методами.

а) УФ спектроскопические параметры. Косовером [4] была предложена эмпирическая мера полярности растворителей, основанная на количественной оценке их влияния на электронные спектры поглощения 1-этил-4-карбометоксипиридиний йодида. Показано, что положение максимума полосы переноса заряда этого соединения сильно зависит от химической природы и состава растворителя. Длины волн максимумов поглощения в ряду растворителей были перечислены в энергии электронного перехода – Z (ккал/моль). При исследовании спектров поглощений углеводородных растворителей трудность представляет собой ограниченная растворимость в них исследуемого вещества, поэтому для определения Z в углеводородах в качестве стандартного вещества была взята N-окись пиперидина [4].

Надо отметить, что при сопоставлении Z и Ω для различных растворителей оказалось, что между ними существует строгая корреляция с r = 0,971.

Предложенный Димротом и Райхардом [5,6] параметр E<sub>T</sub>, который ничем не отличается от параметра Z, но для соединения 4-(2,4,6-трифенилпиридино)-2,6-дифенилфенолат (бетаин). В литературе принято также обозначение E<sub>T</sub> (30);

$$E_T = v_{\text{макс}} - 2,859 \cdot 10^3 \approx Z \text{ (ккал/моль)}.$$

**Табл. 1.**
**Константа скорости реакции АН-МФ(к) и параметры растворителя**

Растворитель	$E_t$ [5]	$V$ [10]	$AN$ [12]	$k$ [14]	$U$	$DN$ [13]
H <sub>2</sub> O	63,1	123	54,8	$3,0 \times 10^{-2}$	3,824	18,0
ФА	56,6	155	39,8	$3,2 \times 10^{-3}$	2,852	-
CH <sub>3</sub> OH	55,5	-	41,5	$3,1 \times 10^{-3}$	2,838	19,0
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	51,9	-	37,9	$1,0 \times 10^{-3}$	2,346	18,5
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	50,2	160	36,8	$4,2 \times 10^{-4}$	1,970	18,0
Ацетонитрил	46,0	101	18,9	$1,4 \times 10^{-4}$	1,493	14,1
ДМСО	45,0	195	19,3	$1,1 \times 10^{-4}$	1,387	29,8
ДМФ	43,8	159	16,0	$8,5 \times 10^{-5}$	1,276	26,6
1,4-диоксан	36,0	129	10,8	$1,0 \times 10^{-5}$	0,305	14,8
Бензол	34,5	52	8,2	$4,5 \times 10^{-6}$	0	0,1

Шкалу  $E_t$  используют также в следующем виде:

$$E_t^N = E_t(\text{раств.}) - E_t(\text{ТМС}) / E_t(\text{H}_2\text{O}) - E_t(\text{ТМС}) = E_t(\text{раств.}) - 30,7/32,4$$

Используя  $E_t = 30,7$  для тетраметилсилана (ТМС) и  $E_t = 63,1$  для воды, получаем  $E_t^N = 0$  для ТМС и  $E_t^N = 1,0$  для воды. В отличие от  $Z$  значения  $E_t$  определены для большого числа растворителей (свыше 360). Корреляция кинетических данных некоторых реакций с параметром  $E_t$  растворителей вполне удовлетворительная.

Исходя из спектров поглощения сольватохромных соединений в УФ и видимом диапазоне, с помощью метода сольватохромного сравнения, Камлет и Тафт предложили параметры  $\alpha$  и  $\beta$  [7,8], где  $\beta$  — характеризует основность растворителей как акцепторы водородной связи, а  $\alpha$  — кислотности растворителей как доноры водородной связи.  $\beta$  — разница сдвигов  $DDn$  в спектрах 4-нитроанилина относительно  $N,N$ -диэтил-4-нитроанилина,  $\alpha$  — это разница сдвигов 4-нитроанизола относительно бетаинового красителя. Ими предложен также параметр  $\pi^*$  (электронный переход  $\pi \rightarrow \pi^*$ ). Для создания шкалы параметров  $\rho^*$  использованы эффекты растворителей на отношение величин  $\rho$  различных нитроароматических соединений (напр., 4-нитроанизол,  $N$ -метил-2-нитроп-толуидин и т.д.).

б) ИК спектроскопические параметры. В литературе по колебательным спектрам молекул имеется значительное число работ, посвященных корреляциям между частотами валентных

колебаний карбоксильной группы кетонов и свойствами растворителя [9]. Эти работы послужили основанием для создания еще одной корреляционной шкалы, в основу которой положены результаты исследований влияния растворителя на положение частоты поглощений группы  $C=O$  ДМФ, бензофенона, ацетона,  $S=O$  ДМСО.

Данные по ИК-спектрам дейтерометанола  $CH_3OD$  были использованы Коппелем и Пальмом для построения шкалы нуклеофильной способности растворителей [10]. В качестве меры нуклеофильной способности среды принята величина;

$$V = n_{OD}^0 - n_{OD}$$

где  $n_{OD}^0$  и  $n_{OD}$  — частоты валентных колебаний связи  $OD$  в  $CH_3OD$ , газовой фазе и данном растворителе.

Пальмом [10] для характеристики нуклеофильной способности растворителя использован также сдвиг ИК-частоты  $OH$ -группы в молекуле фенола;

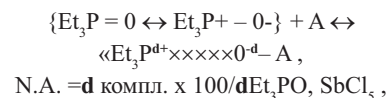
$$V_{\text{PhOH}} = n_{\text{PhOH}}^0 - n_{\text{PhOH}}$$

где  $n_{\text{PhOH}}^0$  и  $n_{\text{PhOH}}$  — частоты валентных колебаний  $OH$ -группы свободного и связанного с растворителем фенола в среде  $CCl_4$ .  $V$  и  $V_{\text{PhOH}}$  хорошо коррелируют между собой ( $r=0,9708$ ).

в) ЯМР-спектроскопические параметры. Под влиянием растворителя происходит также сдвиг в спектрах ЯМР. Например, химические сдвиги  $^{19}F$ ,  $^{13}C$ ,  $^{17}O$ ,  $^{31}P$ ,  $^{119}Sn$ .

С помощью измерения химического сдвига  $^{31}P$  в молекуле окси триметилфосфина при комплексообразовании, где фосфин выступает

как донор, а в роли акцептора — растворитель, Майером и Гутманом предложен новый параметр растворителя — акцепторное число  $NA$  [11,12];



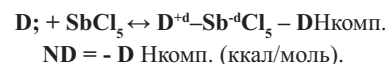
где  $SbCl_5$  является эталонным растворителем.

Получается удовлетворительная корреляция между  $NA$  и  $d^{13}C$  и  $d^{17}O$ :

$$NA = (13,46554 \pm 5,7536) + (6,22967 \pm 1,04918)d^{13}C, r=0,94768, \\ NA = (14,03062 \pm 5,62962) - (1,48449 \pm 0,24715)d^{17}O, r=0,94878.$$

3. Параметры, полученные термодинамическими методами.

В работе [13] при исследовании калориметрическим методом энтальпии комплексообразования  $SbCl_5$  (кислота Льюиса) с растворителями в 1,2-дихлорэтаноле (эталонный растворитель) при  $T = 293$  К Маркусом предложен новый параметр растворителя — донорное число  $ND$ ;



Для стандартизации шкалы  $ND$ , донорные числа растворителей разделяют на  $ND$  гексаметилфосфотриамида (38,8 ккал/моль);  $ND^N = ND / 38,8$  ккал/моль.

Для характеристики электрофильности растворителей нами предлагается очень простой и доступный параметр —  $U$ :

$$U = \lg(k_s/k_o) = \lg k_s - \lg k_o,$$

Где  $k_s$  и  $k_o$  — константы скоростей реакции акрилонитрила с морфолином при 293К, соответственно в растворителе  $S$  и в бензоле [14]. Значение  $U$  лежит в интервале 0 (для бензола) и 3,82238 (для воды).

Сравнение параметров, характеризующих растворители, полученными разными методами, пока зывает, что между некоторыми из них существует линейная зависимость. Так,  $Et$ , который характеризует электро-

фильность растворителя, коррелирует с Z, NA, Ω;

$$E_1 = (-0,385 \pm 1,841) + (0,647 \pm 0,026)Z, r=0,9779,$$

$$E_1 = (33,228 \pm 0,985) + (0,573 \pm 0,038)NA, r=0,9741,$$

$$E_1 = (9,438 \pm 4,038) + (53,871 \pm 5,938)\Omega, r=0,9547.$$

Параметр B, который характеризует нуклеофильность растворителя, хорошо коррелирует с ND;

$$B = (42,733 \pm 6,169) + (4,845 \pm 0,273)DN, r = 0,9829.$$

Следует отметить, что получается хорошая корреляция между параметром Симоняна-U и другими параметрами электрофильности растворителей

$$U = (-4,78 \pm 0,30) + (0,139 \pm 0,006)E_1, r = 0,974$$

$$U = (-5,24 \pm 0,33) + (0,094 \pm 0,004)Z, r = 0,987$$

$$U = (-0,24 \pm 0,21) + (0,073 \pm 0,006)NA, r = 0,970$$

Данные корреляции говорят о том, что параметры, полученные разными методами и для разных реакционных серий, отражают изменения тех же микросвойств среды при замене одного растворителя другим.

### Литература:

1. Raikhard K. Rastvoriteli i efekty sredy v organicheskoi khimii [Solvents and effects of the environment in organic chemistry]. - Moscow., Mir [World], 1991. - 763 p.

2. Grunwald E., Winstein S. The Correlation of Solvolysis Rates., Journal of the American Chemical Society., 1948, Vol. 70, No. 2, pp. 846-850.

<http://dx.doi.org/10.1021/ja01182a117>

3. Berson J.A., Hamlet Z., Mueller W.A. 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., Journal of the American Chemical Society., Vol. 84, No. 2, pp. 297-304.

<http://dx.doi.org/10.1021/ja00861a033>

4. Kosower E.N. The Effect of Solvent on Spectra. I. A New Empirical Measure of Solvent Polarity: Z-Values., Journal of the American Chemical Society., 1958, Vol. 80, No. 13, pp. 3253-3260.

<http://dx.doi.org/10.1021/ja01546a020>

5. Dimroth K., Reichardt C., Siepmann T., Bohlmann E. Uber Pyridinium-N-phenol-betaine und ihre Verwendung Zur Charakterisierung der Polarität von Lösungsmitteln., Justus Liebig's Annalen der Chemie., 1963, B. 661, pp. 1-37.

6. Dimroth K., Reichardt C. Erweiterung der Lösungsmittelpolaritätsskala durch Verwendung Alkyl-substituierter Pyridinium-N-phenol-betaine., Justus Liebig's Annalen der Chemie., 1969, B.727, pp. 93-105.

7. Kamlet M.J., Abbott J.I., Taft R.W. The solvatochromic comparison method. 6. The  $\pi^*$  scale of solvent polarities., Journal of the American Chemical Society., 1977, Vol. 99, No. 18, pp. 6027-6038.

<http://dx.doi.org/10.1021/ja00460a031>

8. Kamlet M.J., Abbott J.I., Abraham M.H., Taft R.W. Linear solvation energy relationships. 23. A comprehensive collection of the solvatochromic parameters,  $\pi^*$ ,  $\alpha$  and  $\beta$ , and some methods for simplifying the generalized solvatochromic equation., The Journal of Organic Chemistry., 1993, Vol. 48, No. 17, pp. 2877-2887.

<http://dx.doi.org/10.1021/jo00165a018>

9. Bellamy L.J. Solvent effect on infrared group frequencies., Spectrochimica Acta, 1959, Vol. 14, pp. 192-197.

[http://dx.doi.org/10.1016/0371-1951\(59\)80228-9](http://dx.doi.org/10.1016/0371-1951(59)80228-9)

10. Pal'm V.A. Osnovy kolichestvennoj teorii organicheskikh reakcij [Fundamentals of the quantitative theory of organic reactions]. - Leningrad., Chemistry., 1977, p. 88.

11. Mayer U., Gutmann V., Gerger W. The acceptor number. A quantitative empirical parameter for the electrophilic properties of solvents., Chemical Monthly., 1975, Vol. 106, pp. 1235-1257.

<http://dx.doi.org/10.1007/BF00913599>

12. Mayer U., Gutmann V. Phenomenological approach to cation - solvent interactions., Structure and Bonding, 1972, Vol. 12, pp. 113-140. <http://dx.doi.org/10.1007/BFb0117542>

13. Marcus Y. Ionic radii in aqueous solution., Journal of Solution Chemistry., 1983, Vol. 12, No. 4, pp. 132-135. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00646201>

14. Simonian G.S., Beylerian N.M. The solvent action on Michaelis reaction rate., Oxidation Communication, 2003, Vol. 26, No. 4, pp. 485-491.

### Information about author:

1. Geworg Simonian - Candidate of Chemistry, Associate Professor, Yerevan State University; address: Armenia, Yerevan city; e-mail: sim-gev@mail.ru

