

УДК 541.122.3

Г.С. СИМОНЯН

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ С ПОМОЩЬЮ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ УРАВНЕНИЙ

Проанализированы литературные данные, касающиеся эмпирических и полуэмпирических корреляционных уравнений и параметров, характеризующих растворители, полученные кинетическими, спектроскопическими (УФ, ИК, ЯМР) и термодинамическими методами. Найдено, что корреляции между некоторыми параметрами, оцененными различными методами и для различных реакционных серий, хорошо согласуются друг с другом. Обсуждаются возможности применения многопараметровых корреляционных уравнений в радикальных и нерадикальных процессах.

Показано, что параметры, характеризующие растворители, могут быть использованы не только для количественной характеристики специфической и неспецифической сольватации, но и для их классификации.

Введение. 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, π -комплексов, комплекса с переносом заряда (КПЗ), координационных комплексов и др.) иногда нивелирует влияния полярности (диэлектрической проницаемости и показателя преломления) среды на кинетику реакций или на изменение физико-химических свойств растворенного вещества [1, 2].

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

Параметры растворителя, полученные кинетическими методами. Первой работой по созданию корреляционных уравнений, относящейся к влиянию растворителя, является исследование Грюнвальда и Уинстейна [3], посвященное кинетике и механизму сольволиза алкил- и арилгалогенидов в различных средах. "Ионизирующей силой" растворителя (Y) предложено

называть разницу логарифмов констант скорости сольволиза хлористого третбутила при 25°C в данном растворителе и стандартной среде (80% C₂H₅OH):

$$\lg K = \lg k_0 + mY. \quad (1)$$

Значения Y лежит в пределах от -3 до 4 .

Величине Y авторы присвоили смысл суммарной "ионизирующей силы" растворителя, что обусловлено как его диэлектрическим свойством, так и способностью к образованию водородных связей типа $R - Cl \dots HOR$.

В работе [4] Уинстейн и др. при сольволизе адамантилтосилата с учетом условий работы [3] получили новый ряд "ионизирующей силы" растворителя.

Уинстейном и Слеемом [5, 6] предложено в целях количественной оценки вклада электрофильной сольватации в общий эффект среды для сольволиза CH_3Br рассматривать Y как более сложный параметр, включающий в себя два члена:

$$Y = N + Y_1, \quad \lg K = \lg K_0 + mN + iY_1, \quad (2)$$

где N — нуклеофильность, а Y_1 — ионизирующая сила растворителя, обусловленная его полярными свойствами.

Другой чисто эмпирической мерой "полярности" растворителя является параметр Ω , предложенный Берсоном, Хамилетом и сотр. [7], изучившими кинетику присоединения цикlopentадичена к метилакрилату в различных растворителях (реакция Дильса—Альдера). В ходе этой реакции образуются в различных соотношениях эндо- и экзо-изомеры продуктов присоединения, причем само соотношение этих изомеров существенно зависит от природы растворителя:

$$\Omega = \lg[\text{эндо-изомер}] - \lg[\text{экзо-изомер}]. \quad (3)$$

Параметры Ω были успешно использованы [7] для нахождения корреляции данных о сольволизе некоторых арилсульфонатов и данных о перегруппировке бензоилазидов в различных средах с природой растворителя.

В 1960 г. Броунстейном [8] предложено эмпирическое уравнение, связывающее эффекты среды с ее свойствами:

$$\lg K = \lg K_0 + rS, \quad (4)$$

где K — константа скорости реакции, константа равновесия или величина, характеризующая сдвиг полосы спектра поглощения в данном растворителе, K_0 — соответствующая величина в 100% этиловом спирте, S — константа, характеризующая данный растворитель или смесь растворителей (в 100% этаноле $S=0$).

В отличие от уравнения Уинстейна—Грюнвальда уравнение Броунстейна описывает более широкий круг физико-химических явлений, протекающих в растворах. Для корреляции сдвигов частот в ИК- или УФ-спектрах под влиянием растворителя уравнение (4) несколько видоизменяется в свя-

зи с тем, что сдвиг частоты является линейной функцией разности энергий исходного и возбужденного уровней молекул или групп атомов:

$$(\nu - \nu_0)/\nu_0 = r S, \quad (5)$$

где ν – частота максимума полосы поглощения молекулы или групп атомов в данном растворителе, ν_0 – соответственная величина в 100% этиловом спирте.

Параметры растворителя, полученные спектроскопическими методами.

а) УФ-спектроскопические параметры. Косовером [9] была предложена эмпирическая мера полярности растворителей, основанная на количественной оценке их влияния на электронные спектры поглощения 1-этил-4-карбометоксипиперидиний 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 выражены в единицах энергии электронного перехода – Z (ккал/моль).

При исследовании спектров поглощений углеводородных растворителей трудность заключается в ограниченной растворимости в них исследуемого вещества, поэтому для определения Z в углеводородах в качестве стандартного вещества была взята N-окись пиперидина [9, 10].

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 [11, 12] параметр E_T , который ничем не отличается от параметра Z , получен с использованием стандартного соединения 4-(2,4,6-трифенилпиридино)-2,6-дифенилфенолата. В литературе принято также обозначение E_T (30):

$$E_T = \nu_{\text{макс}} \cdot 2,859 \cdot 10^{-3} \approx Z \text{ (ккал/моль)}. \quad (6)$$

Для некоторых растворителей значение E_T приведено в табл. 1.

Таблица 1

Растворитель	Ph-O-Ph	Ph-OCH ₃	CH ₃ COOH	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ OH	H ₂ O
$\lambda_{\text{макс}}$	810	769	677	550	515	453
E_T (ккал/моль)	35,3	37,1	42,2	51,9	55,4	63,1

Шкалу E_T используют также в следующем виде:

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

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 найдены для большого числа растворителей (свыше 300). В последние

годы определены также E_T для различных смесей растворителей [13–15]. Корреляция кинетических данных некоторых реакций с параметром E_T растворителей вполне удовлетворительная [14–18].

В результате исследования спектров ряда мероциан-ионов [19] в различных растворителях создана еще одна шкала для характеристики растворителей (χ_B, χ_R), которая может вполне конкурировать со шкалами Z и E_T . χ_B и χ_R – значения энергий электронного перехода (ккал/моль) в спектрах мероцианинов в различных средах.

В работе [20] для создания новой корреляционной шкалы использованы закономерности смещения полос поглощения в УФ-спектрах алифатических кетонов:

$$\nu - \nu_0 = \Phi (\nu - \nu_1), \quad (8)$$

где ν – частота поглощения в растворителе SH, ν_0 – соответствующая величина в гексане, $\nu_1 = 33374 \text{ см}^{-1}$ – удельная частота поглощения. Сопоставление значений Φ и Z для соответствующих растворителей показывает, что между ними существует линейная зависимость.

Исходя из спектров поглощения сольватохромных соединений в УФ и видимом диапазоне, с помощью метода сольватохромного сравнения Камлет и Тафт предложили параметры α и β [21, 22], где β характеризует основность растворителей (акцепторов водородной связи), а α – кислотность растворителей (доноров водородной связи). β – разница сдвигов $\Delta\nu$ в спектрах 4-нитроанилина относительно N, N-диэтил-4-нитроанилина, α – разница сдвигов 4-нитроанизола относительно бетаинового красителя. Ими предложен также параметр π^* (электронный переход $\pi \rightarrow \pi^*$). Для создания шкалы параметров π^* использованы эффекты растворителей на отношение величин $\nu_{\max}$ различных нитроароматических соединений (напр., 4-нитроанизол, N-метил-2-нитро-п-толуидин и т.д.) [21, 22].

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 [20, 23]. Эти работы послужили основанием для создания еще одной корреляционной шкалы, в основу которой положены результаты исследования влияния растворителя на положение частоты поглощений группы $C=O$ ДМФ, бензофенона [24], ацетона [20], $S=O$ ДМСО [24]. Предложенное Аллерхандом [24] уравнение качественно аналогично уравнению Броунштейна:

$$(\nu_0 - \nu) / \nu = \alpha G, \quad (9)$$

где ν_0 и ν – частоты соответствующих групп $C=O$ в газовой фазе и в растворе, G – параметр, характеризующий растворитель.

Следует заметить, что между S и G имеется линейная зависимость для ряда растворителей и газовой фазы. Нами получена хорошая корреляция между G и S :

$$G = (124,16 \pm 6,86) + (221,85 \pm 65,52)S, \quad r = 0,92759. \quad (10)$$

Данные по ИК-спектрам дейтерометанола CH_3OD [25, 26] были использованы Коппелем и Пальмом для построения шкалы нуклеофильной способности растворителей [2]. В качестве меры нуклеофильной способности среды принята величина;

$$B = \nu_{OD}^0 - \nu_{OD}, \quad (11)$$

где ν_{OD}^0 и ν_{OD} – частоты валентных колебаний связи OD в CH_3OD , газовой фазе и данном растворителе.

Пальмом и Пайюем [2] для характеристики нуклеофильной способности растворителя использован также сдвиг ИК-частоты OH-группы в молекуле фенола:

$$B = \nu_{PhOH}^0 - \nu_{PhOH}, \quad (12)$$

где ν_{PhOH}^0 и ν_{PhOH} – частоты валентных колебаний OH-группы свободного и связанного с растворителем фенола в среде CCl_4 . В и B хорошо коррелируют между собой ($r=0,9708$).

Таким образом, изменение $\nu_{C=O}$ характеризует акцепторные свойства (электрофильность) растворителей, а ν_{OD} и ν_{PhOH} – донорные свойства (нуклеофильность) растворителей.

в) ЯМР-спектроскопические параметры. Под влиянием растворителя происходит также сдвиг в спектрах ЯМР. Например, химические сдвиги ^{19}F [27], ^{13}C , ^{17}O [28], ^{31}P [29, 30], ^{199}Hg [31], ^{119}Sn [32] или константы спин-спинового взаимодействия $^1\text{J}(\text{Hg}-\text{C})$, $^1\text{J}(\text{Sn}-\text{C})$ под влиянием растворителей дают возможность для построения новых шкал. Химические сдвиги ^{13}C и ^{17}O в молекуле $(\text{CH}_3)_2\text{C}^{13}=\text{O}^{17}$ под влиянием растворителя даны в табл. 2 [28].

Таблица 2

Растворитель	C_6H_6	ацетон	ДМФ	CH_3OH	H_2O	HCOOH
$\delta^{13}\text{C}$	-0,8	0	+0,7	+3,7	+9,1	+9,1
$\delta^{17}\text{O}$	0	0	-0,2	-12	-37	-40
NA	8,2	12,5	16	41,5	54,8	83,6

С помощью измерения химического сдвига ^{31}P в молекуле окиси триметилфосфина при комплексообразовании, где фосфин выступает как донор, а в роли акцептора – растворитель, Майером и Гутманом предложен новый параметр растворителя – акцепторное число NA [29, 30]:

$$\{Et_3P = 0 \leftrightarrow Et_3P^+ - O^-\} + A \leftrightarrow Et_3P^{\delta+} \dots O^{\delta-} - A, \\ NA = \frac{\delta_{\text{комплекс}}}{\delta Et_3PO, SbCl_5} \times 100, \quad (13)$$

где SbCl_5 является эталонным растворителем.

Получается удовлетворительная корреляция между NA и $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{17}\text{O}$:

$$NA = (13,46554 \pm 5,7536) + (6,22967 \pm 1,04918) \delta^{13}\text{C}, \quad r = 0,94768, \quad (14)$$

$$NA = (14,03062 \pm 5,62962) - (1,48449 \pm 0,24715) \delta^{17}\text{O}, \quad r = 0,94878. \quad (15)$$

Параметры, полученные термодинамическими методами. В работах [33, 34] при исследовании калориметрическим методом энтальпии комплексообразования SbCl_5 (кислота Льюиса) с растворителями в 1,2-дихлорэтано (эталонный растворитель) при $T = 293\text{K}$ Маркусом предложен новый параметр растворителя – донорное число ND:

$$\begin{aligned} D: + \text{SbCl}_5 &\leftrightarrow D^+ - \text{SbCl}_5 - \Delta H_{\text{комп}}, \\ \text{ND} &= -\Delta H_{\text{комп}} (\text{ккал/моль}). \end{aligned} \quad (16)$$

Для стандартизации шкалы ND донорные числа растворителей разделяют на ND гексаметилфосфотриамида (38,8 ккал/моль):

$$\text{ND}^N = \text{ND} / 38,8 \text{ ккал/моль}. \quad (17)$$

Сравнение параметров, полученных разными методами, показывает, что между некоторыми из них существует линейная зависимость. Так, E_T , который характеризует электрофильность растворителя, коррелируется с Z , NA , Ω , Φ и χ_B :

$$E_T = (-0,385 \pm 1,841) + (0,647 \pm 0,026)Z, \quad r = 0,9779, \quad (18)$$

$$E_T = (33,228 \pm 0,985) + (0,573 \pm 0,038)\text{NA}, \quad r = 0,9741, \quad (19)$$

$$E_T = (9,438 \pm 4,038) + (53,871 \pm 5,938)\Omega, \quad r = 0,9547, \quad (20)$$

$$E_T = (37,150 \pm 1,486) + (49,548 \pm 9,858)\Phi, \quad r = 0,9049, \quad (21)$$

$$E_T = (-10,332 \pm 2,396) + (1,051 \pm 0,043)\chi_B, \quad r = 0,9923. \quad (22)$$

С помощью корреляционных уравнений (18)–(22) можно рассчитать эти параметры по E_T , известному для большого числа растворителей.

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

$$B = (42,733 \pm 6,169) + (4,845 \pm 0,273)\text{ND}, \quad r = 0,9829. \quad (23)$$

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.

Для учета сольватационных эффектов на кинетику реакций и физико-химические свойства молекул предложены разные многопараметрические уравнения:

$$\lg K = a_0 + a_1(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1) + a_2 E_T \quad [35], \quad (24)$$

$$\lg K = a_0 + a_1 E_T^N + a_2 \beta \quad [21], \quad (25)$$

$$\lg K = a_0 + a_1 E_T + a_2 \text{ND} \quad [36], \quad (26)$$

$$\lg K = a_0 + a_1 \pi^* + a_2 \beta \quad [22], \quad (27)$$

$$\lg K = a_0 + a_1 \pi^* + a_2 \alpha + a_3 \beta \quad [22]. \quad (28)$$

Наиболее общее уравнение для учета сольватационных эффектов предложено Коппелем и Пальмом [2]. Уравнение имеет вид

$$\lg K = \lg K_0 + a_1(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1) + a_2(n^2 - 1)/(n^2 + 2) + a_3 E_T + a_4 B, \quad (29)$$

где $(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$ (полярность среды) и $(n^2-1)/(n^2+2)$ (поляризуемость среды) отражают влияние неспецифической сольватации, а E_T и V – специфическую сольватацию. Уравнение (29) было использовано для нахождения корреляции большого числа кинетических, спектральных и др. данных с природой растворителя. Более поздние работы показывают, что уравнение (29) успешно применяется и к радикальным процессам, например, при распаде ПБ системы ПБ – третичный амин [37], каталитическом окислении масляного альдегида, акролеина, стирола, кумола, тетраолеина и при димеризации феноксильных радикалов [38]. Применение уравнения (29) оказалось эффективным также при рассмотрении влияния растворителя на скорость реакции амин – α, β -ненасыщенное соединение [18, 39].

Параметры, характеризующие растворители, используются не только для отдельных классов реакций, но и для получения новых параметров, а также для классификации самих растворителей. Так, Свенон [40] путем математической обработки 1080 наборов данных для 61 растворителя и 77 зависящих от растворителя реакций и физико-химических характеристик и параметров получены новые дескрипторы A_j и B_j , которые характеризуют способность растворителя сольватировать анионы и катионы, и названы ацильностью и базитностью растворителей соответственно. A_j хорошо коррелируется с E_T с $r = 0,98$. А в работе [41] проведен факторный анализ массива данных, представленных 16 параметрами, характеризующими 61 растворитель. В обработку были включены $1/\epsilon$, ND Маркуса, основные шкалы Маркуса [34], Коппеля–Пальма [2], акцепторное число NA Гутмана [29, 30], E_T [11, 12], параметры полярности – поляризуемости – π^* , α и β Тафта [21, 22], химические сдвиги ^{199}Hg для Et_2Hg ($\delta_1 Hg$) и $MeHgCl$ ($\delta_2 Hg$), $^1J(Hg-C)$ для Et_2Hg [31], ^{119}Sn (δSn) и $^1J(Sn-C)$, $Sn(CH_3)_4$ [32], n_D , $T_{кип}$. На основе этого анализа растворители располагаются по 12 группам.

Кафедра физической и коллоидной химии

Поступила 15.06.2001

ЛИТЕРАТУРА

1. Райхард К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991.
2. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977.
3. Grunwald E., Winstein S. – J. Am.Chem.Soc., 1948, v. 70, № 2, p. 846.
4. Smith S.G., Fainberg A.H., Winstein S.C. – J.Am.Chem.Soc., 1961, v. 83, № 2, p. 618.
5. Winstein S., Grunwald E., Jones H.W. – J.Am.Chem.Soc., 1951, v. 73, № 6, p. 2700.
6. Bently T.W., Schadt F.L., Schleyer P.R. – J.Am.Chem.Soc., 1972, v. 94, № 3, p. 992.
7. Berson J.A., Hamlet Z., Mueller W.A. – J.Am.Chem.Soc., 1962, v. 84, № 2, p. 297.
8. Browstein S. – Can. J.Chem., 1960, v. 38, p. 1590.
9. Kosower E.N. – J.Am.Chem.Soc., 1958, v. 80, № 13, p. 3261.
10. Kosower E.N. – J.Am.Chem.Soc., 1958, v. 80, № 13, p. 3253.
11. Dimroth K., Reichardt C., Siepmann T., Bohlmann E. – Annal., 1963, v. 661, p. 1.
12. Dimroth K., Reichardt C. – Liebigs Ann.Chem., 1969, v. 727, p. 93.
13. Krigowski T.M., Wrona P.K., Zielkowska U., Reichard C. – Tetrahedron, 1985, v. 41, p. 4519.
14. Marcini P.M.E., Terenzani A., Gasparri G., Vottero L.R. – J.Phys.Org.Chem., 1995, v. 8, №9, p. 617.
15. Marcini P.M.E., Terenzani A., Adam C., Perer A., Vottero L.R. – J.Phys.Org. Chem., 1999, v. 12, № 3, p. 207.

16. Dilois J.E., Goetz E., Bienvenue A. – Spectrochem. acta., 1964, v. 20, p. 1815.
17. Tavadyan L.A., Mardoyan V.A., Musaelyan M.V. – Int.J.of Chem.Kin., 1986, v. 23, p. 555.
18. Симонян Г.С., Бейлерян Н.М., Пирумян Э.Г., Рок Ж.П., Буае Б. – Кинетика и катализ, 2001, т. 42, № 4, с.1.
19. Broker L.G.S., Craig A.S., Heseltine D.W., Jenkins P.W., Linkoln L.L. – J.Am.Chem.Soc., 1965, v. 87, № 6, p. 2443.
20. Bellamy L.J. – Spectrochem. acta. 1959, v. 14, p. 192.
21. Kamlet M.J., Abbout J.L., Taft R.W. – J.Am.Chem.Soc., 1977, v. 99, p. 6028.
22. Kamlet M.J., Abbout J.L., Taft R.W. – Progr.Phys.Org.Chem., 1981, № 13, p. 485.
23. Symons M.C.R., Eaton G. – J.Chem.Soc., Faraday Trans., 1989, № 181, p. 1963.
24. Allerhand A., Schleyer P.R. – J.Am.Chem.Soc., 1968, v. 85, p. 371.
25. Kagiya T., Sumida Y., Inoue T. – Bull. Chem.Soc.Japan, 1968, v. 41, p. 773.
26. Burden A.G., Collier G., Shorter J. – J.Chem.Soc. Perkin Trans, 1976, v.11, p.1627.
27. Taft R.W., Price E., Fox I.R., Lewis I.C., Andersen K.K., Davis G.T. – J.Am.Chem.Soc., 1963, v. 85, p. 3146.
28. Maciel G.E., James R.V. – J.Am.Chem.Soc., 1964, v. 86, № 18, p. 3893.
29. Mayer U., Gutmann V. – Structure and Bonding, 1972, v. 12, p.113.
30. Mayer U., Gutmann V., Gerger W. – Monatsh Chem., 1975, v. 106, p. 1235.
31. Баженов Д.В., Ярных В.Я., Гришин Ю.К., Устынюк Ю.А. – Вестн. Моск. ун-та, сер. 2, Химия, 1991, т. 32, с. 590.
32. Гришин Ю.К., Лещева И.Ф., Воеводская Т.И. – Вестн. Моск. ун-та., сер. 2, Химия, 1996, т. 37, с. 387.
33. Marcus Y. – J.Sol.Chem., 1983, № 12, p.135.
34. Marcus Y. – J.Sol.Chem., 1984, № 13, p. 599.
35. Fewler F.W., Katritzky A.R., Rutherford R.J.D. – J.Chem.Soc., 1971, B, p. 460.
36. Krygowski T.M., Fawsett W.R. – J.Am.Chem.Soc., 1975, v. 97, p. 2143.
37. Саруханян Э.Р., Симонян Г.С., Есаян Г.Л., Бейлерян Н.М. Сб. тезисов: Ениколоповские чтения. Ер., 2001, с. 44.
38. Макитра Р.Г., Пириг Я.Н. Тезисы докладов Всесоюзного совещания; Кинетика радикальных реакций в жидкой фазе. Горький, 1987, с. 72.
39. Макитра Р.Г., Васютин Я.М., Пирич Я.Н. – ЖОХ, 1996, вып. 6, т. 32, с. 861.
40. Swen C.G., Swen M.S., Powell A.L., Aluni S. – J.Am.Chem.Soc., 1983, v. 105, p. 502.
41. Гришин Ю.К., Лещева И.Ф., Воеводская Т.И. – Вестн. Моск.ун-та, сер.2, Химия, 1997, т. 38, №1, с. 65.

Գ.Ս. ՄԻՄՆՅԱՆ

ՌԵԱԿՑԻՆՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐԻ ՔԱՆԱԿԱԿԱՆ ԲՆՈՒԹԱԳՐՈՒՄԸ ԿԻՍԱՓՈՐՁԱՐԱՐԱԿԱՆ ԿՈՌԵԼՅԱՑԻՈՆ ՀԱՎԱՍԱՐՈՒՄՆԵՐԻ ՄԻՋՈՑՈՎ

Ամփոփում

Հոդվածում քննարկված է կինետիկական, սպեկտրոսկոպիական և թերմոդինամիկական մեթոդներով որոշված, լուծիչը բնութագրող փորձարարական և կիսափորձարարական կոռելյացիոն հավասարումներին և պարամետրերին վերաբերող գրականությունը:

Ցույց է տրված, որ գծային կախում գոյություն ունի տարբեր մեթոդներով ստացված լուծիչը բնութագրող որոշ պարամետրերի միջև: Այս փաստից հետևում է, որ այդ պարամետրերը մնան ձևով և համեմատելի չափերով են արտահայտում միջավայրի միկրոհատկությունների փոփոխությունները, երբ մի լուծիչը փոխարինվում է մի այլ լուծիչով:

Հոդվածի վերջում քննարկվում է յուրահատուկ և ոչ յուրահատուկ սուլվատացնող էֆեկտներն արտահայտող բազմապարամետր հավասարումների կիրառման հնարավորությունը ռադիկալային և ոչ ռադիկալային պրոցեսներում: Ցույց է տրված, որ լուծիչը բնութագրող պարամետրերը կարելի է օգտագործել նաև բուն լուծիչների դասակարգման համար:

G.S. SIMONIAN

QUANTITATIVE CHARACTERIZATION OF THE REACTIONARY MEDIUM BY MEANS OF SEMIEMPIRICAL CORRELATION EQUATIONS

Summary

Literature data concerning empirical and semiempirical correlation equations and parameters obtained by kinetic, spectroscopic (UV, IR, NMR) and thermodynamic methods which characterize the solvent and which are being used to discuss different reaction series have been analysed. Correlations between considered parameters have been established.

In the present communication the application of multiparametric correlation equations to analyse radical and nonradical reactions has been discussed.

It has been shown that parameters characterizing the solvents may be used to examine the action of specific as well as nonspecific solvation's effect, but also to classify the solvents.