

М. Б. НЕЙМАН и Ю. М. ШАПОВАЛОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА БРОМОМ МЕЖДУ
БРОМИСТЫМ НАТРИЕМ И БРОМИСТЫМ АЛЛИЛОМ
В СПИРТОВОМ РАСТВОРЕ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 18 I 1951)

Сравнительную подвижность галоидов в органических соединениях можно оценивать по скоростям реакции замещения этих атомов подходящими радикалами. Этим методом было качественно показано, что двойная связь в β -положении к атому галоида ослабляет связь последнего с углеродом.

Б. В. Тронов, например, показал, что бромистый аллил реагирует с пиридином в 300 раз и с CH_3ONa в 72 раза быстрее, чем бромистый пропилен (1). П. Петренко-Критченко, изучив скорость реакции галоидопроизводных с AgNO_3 , пришел к выводу, что бромистый аллил реагирует в 5—8 раз быстрее, чем бромистый метил и бромистый этил (2). Конант с сотрудниками показал, что хлористый аллил реагирует с ионами иода в 80 раз быстрее, чем хлористый пропилен (3).

Как видно из приведенных примеров, ускорение реакции в результате введения двойной связи в молекулу зависит от природы реагента.

Представляет большой интерес исследование подвижности атомов галоида в молекуле методом изотопного обмена, так как тепловой эффект этой реакции равен нулю и константы скоростей прямой и обратной реакции имеют одинаковое значение.

Метод изотопного обмена был применен для решения интересующей нас задачи Юлиусбургером, Топли и Вейсом, которые исследовали обмен радиоактивного иодистого натрия с иодистым пропиленом и иодистым аллилом в спиртовом растворе (4). В указанной работе качественно было показано, что иодид натрия быстрее обменивается радиоиодом с иодистым аллилом, чем с иодистым пропиленом.

В настоящей работе мы поставили перед собой задачу количественно изучить кинетику изотопного обмена бромом между NaBr и $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$ в спиртовом растворе и сравнить полученные данные с величинами, найденными нами ранее при исследовании обмена NaBr с $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ (5).

Бромистый аллил, применявшийся нами для экспериментов, после тщательной разгонки с дефлегматором имел температуру кипения при атмосферном давлении $71-71,4^\circ$, $d_4^{20} = 1,3978$ и $n_D^{20} = 1,4652$.

Эти величины очень близки к литературным данным ($T = 71^\circ$, $d_4^{20} = 1,398$ и $n_D^{20} = 1,4655$ (6)), что свидетельствует о чистоте нашего продукта.

Приготовление NaBr^{82} и методика проведения экспериментов описаны в нашей предыдущей работе (5).

Чтобы полностью устранить возможность испарения аллилбромидов во время отбора пробы, мы применяли для опытов новую установку, схематически изображенную на рис. 1.

Реакционный сосуд 1 был впаян в колбу 2, через которую циркулировала вода из ультратермостата. Температура, отмечаемая по термометру 3, поддерживалась постоянной с точностью $\pm 0,1^\circ$.

Бромистый аллил хранился в атмосфере азота и во время опыта также не соприкасался с воздухом, что исключало возможность его окисления. Перед началом опыта в реакционный сосуд вводилось 95 мл этилового спирта, в котором было растворено 10 ммол. NaBr. Далее из воронки 4 приливалось 10 ммол. аллибромида в 5 мл спирта. Перемешивание жидкости производилось при помощи магнитной мешалки 5.

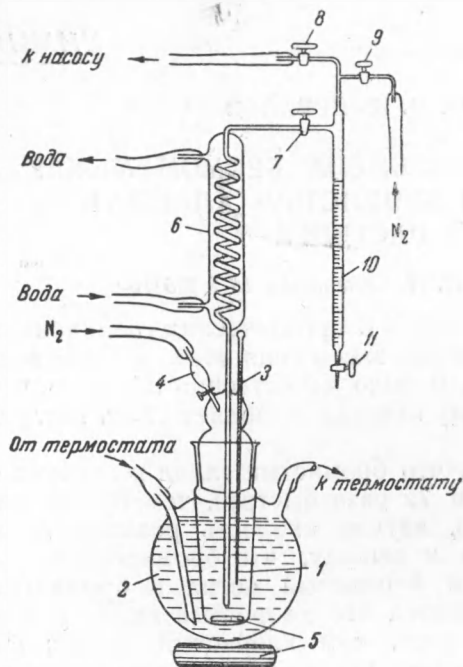


Рис. 1. Схема установки для изучения изотопного обмена

Пробы по ходу реакции отсасывались из реакционного сосуда в бюретку 10, для чего достаточно было закрыть кран 9 и открыть краны 7 и 8. Всего отбиралось 5 мл жидкости, которая охлаждалась, проходя через змеевиковый холодильник 6. Далее кран 8 закрывался и оставшаяся в змеевике жидкость давлением азота, поступавшего через кран 9, вытеснялась в сосуд 1. После этого кран 7 закрывался и отобранная проба выливалась через кран 11 в делительную воронку. Отделение бромистого натрия от аллилбромиды мы производили методом, описанным в работе (5).

Водно-спиртовой слой, полученный при разделении, титровался 0,1 N раствором AgNO_3 по Кольтгофу (7), после чего осадок AgBr переносился на фильтр и его активность определялась на счетчике. Бензольный раствор аллибромиды омылялся спиртовой щелочью при 100° и количество брома определялось титрованием. Затем осадок AgBr переносился на фильтр для определения активности.

Параллельно готовился „свидетель“ путем получения осадка AgBr из 5 мл исходного спиртового раствора NaBr.

Описанным методом были проведены опыты по изучению кинетики реакции изотопного обмена, протекающей по уравнению:

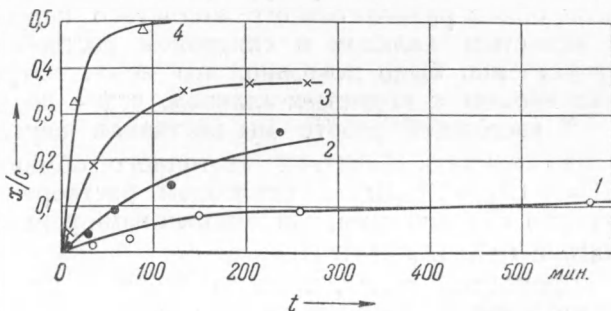
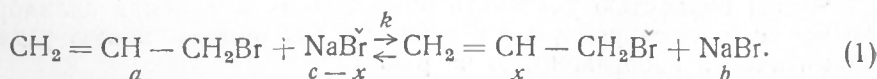


Рис. 2. Кинетические кривые изотопного обмена $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br} + \text{NaBr}$ при 10° (1), 20° (2), 40° (3) и 61° (4)

Результаты наших экспериментов при четырех температурах приведены в табл. 1.

Таблица 1

Кинетика изотопного обмена бромом между C_3H_5Br и $NaBr$

Т-ра в°	t в мин.	Активность в импульсах в мин.				$K \cdot 10^4 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{сек}}$
		C_3H_5Br	$NaBr$	ΣBr	свидетель	
10	7	5	2070	2075	2080	0,6
	35	14	2060	2074	2080	
	75	34	2040	2074	2080	
	150	162	1910	2072	2080	
	261	186	1890	2076	2080	
	376	228	1860	2088	2080	
20	10	2	92	94	93	2,6
	30	4	86	90	93	
	60	9	82	91	93	
	120	13	78	91	93	
	240	25	70	95	93	
40	5	48	840	888	900	12,5
	35	173	742	915	900	
	135	320	588	908	900	
	205	327	570	897	900	
	265	332	562	892	900	
61	16	122	250	372	370	46
	90	183	190	373	370	
	266	185	190	375	370	

Как видно из таблицы, сумма активностей образцов, полученных из $NaBr$ и C_3H_5Br , в пределах погрешности равна активности „свидетеля“.

Из кинетических кривых 1, 2 и 4 (рис. 2) видно, что отношение x/c при возрастании t стремится к 0,5, что отвечает равновесному распределению Br^{82} между $NaBr$ и C_3H_5Br . В случае кривой 3 равновесному распределению Br^{82} отвечает $x/c = 0,37$, так как в этом опыте (C_3H_5Br): ($NaBr$) было равно 0,59.

Если обмен происходит по уравнению (1), то, в согласии с нашими прежними работами (8), кинетика реакции должна описываться уравнением

$$K = - \frac{2,3}{(a+b)t} \lg \left[1 - \frac{x}{c} \left(1 + \frac{b}{a} \right) \right]. \quad (2)$$

Результаты наших опытов изображены на рис. 3 в координатах $-\lg \left[1 - \frac{x}{c} \left(1 + \frac{b}{a} \right) \right]$ и t . По наклону прямых вычислены константы скорости реакций изотопного обмена, приведенные в последнем столбце табл. 1.

Как известно, константа скорости бимолекулярной реакции может быть рассчитана по формуле

$$K = PZ e^{-E/RT}, \quad (3)$$

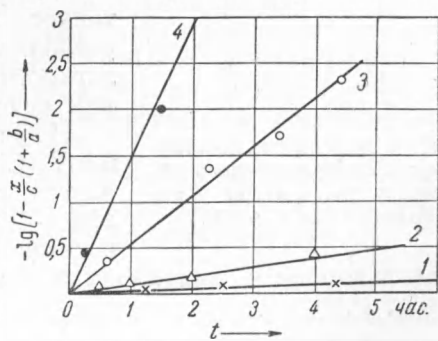


Рис. 3. Кривые рис. 2 в координатах $-\lg \left[1 - \frac{x}{c} \left(1 + \frac{b}{a} \right) \right]$ и t

где P — стерический фактор, а величина Z , пропорциональная числу столкновений, рассчитывается следующим образом:

$$Z = 6 \cdot 10^{20} \cdot \sigma^2 \sqrt{\frac{8\pi RT (M_1 + M_2)}{M_1 M_2}} \quad (4)$$

На рис. 4 результаты наших расчетов констант скорости обмена при различных температурах изображены в координатах $\lg K$ и $1000/T$.

По наклону прямой, проведенной через экспериментальные точки, мы нашли, что в этом случае энергия активации реакции обмена $E = 15\,500$ кал/моль.

Полученные нами данные показывают, что в случае изотопного обмена NaBr с $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ $Z \cong 6,5 \cdot 10^{10}$ и $P \cong 1 \cdot 10^{-3}$. В нашей работе по исследованию изотопного обмена бромом между NaBr и $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ кинетические характеристики имели следующие значения: $E = 18\,000$ кал/моль, $Z \cong 6,5 \cdot 10^{10}$ и $P \cong 2 \cdot 10^{-3}$.

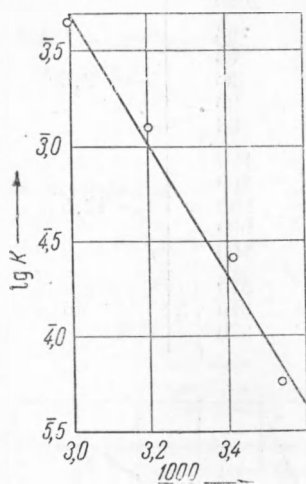


Рис. 4. Зависимость константы скорости изотопного обмена от температуры в координатах $\lg K$ и $1000/T$

Таким образом, наши опыты показывают, что в двух исследованных случаях числа столкновений и стерические факторы практически равны, в то время как энергии активации отличаются на 2500 кал/моль. Благодаря снижению энергии активации, вызванному введением в молекулу двойной связи в β -положении к галоиду, обмен в случае аллилбромидов происходит в 25—30 раз быстрее, чем в случае пропилбромидов.

Интересно отметить, что скорость изотопного обмена в случае алкилбромидов различного строения изменяется параллельно легкости их электровосстановления на ртутном капельном катоде.

Наши измерения показали, что на фоне $0,1 N (\text{CH}_3)_4\text{NJ}$ бромистый аллил восстанавливается при $-0,6$ в, а бромистый пропил при $-1,2$ в. Сравнительная легкость электровосстановления на ртутном капельном катоде аллилхлорида и аллилиодида была показана также в ряде других работ (^{9,10}).

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
10 I 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. В. Тронов и А. И. Гершевич, ЖРФХО, 59, 727 (1927). ² П. Петренко-Критченко, ЖРФХО, 61, 1777 (1929). ³ J. V. Conant, W. R. Kirner and R. E. Hussey, JACS, 47, 488 (1925). ⁴ F. Juliusburger, B. Topley and J. Weiss, Journ. Chem. Phys., 3, 437 (1935). ⁵ В. Б. Миллер, М. Б. Нейман и Ю. М. Шаловалов, ДАН, 75, 419 (1950). ⁶ Справочн. физ., хим. и техн. величин, 8, 46, М., 1932. ⁷ J. M. Kolthoff, Pharm. Weekbl., 54, 761 (1917). ⁸ К. Б. Заборенко, М. Б. Нейман и В. И. Самсонов, ДАН, 64, 761 (1949). ⁹ М. Б. Нейман, А. В. Рябов и Е. М. Шеянова, ДАН, 68, 1065 (1949). ¹⁰ M. V. Stackelberg u. W. Stracke, Zs. Elektrochem., 53, 118 (1949).