

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

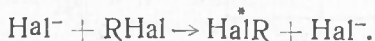
М. Б. НЕЙМАН, М. Г. ГОНИКБЕРГ, В. Б. МИЛЛЕР,  
Ю. М. ШАПОВАЛОВ и В. С. ЗВЕЗДКИН

**ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА СКОРОСТЬ ИОННЫХ РЕАКЦИЙ  
ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 17 VI 1953)

Вопрос о влиянии давления на скорость реакций изотопного обмена, представляющий интерес для суждения о механизме обменных реакций, до сих пор не исследовался.

Как было показано в работе (1), обменная реакция галоидалкилов с галоидными солями щелочных металлов в спиртовых растворах идет по молекулярно-ионному механизму:



Можно предположить, что ион галоида подходит к дипольной молекуле галоидалкила со стороны, противоположной расположению атома галоида. Обмен сопровождается передачей электрона и инверсией углеродного тетраэдра, что связано с преодолением энергетического барьера порядка 15—25 Кал/моль.

Если это так, что в активированном комплексе  $\text{HalRHal}^-$  атом углерода находится на одной линии с атомами галоида, причем оба расстояния  $\text{C} - \text{Hal}$  равны между собой.

Путем исследования зависимости скорости ионного изотопного обмена от давления можно выяснить, сопряжено ли образование активированного комплекса с увеличением объема или этот процесс сопровождается сжатием.

В самом деле, как следует из теории активированного комплекса (2), константа скорости реакции  $k$  следующим образом зависит от давления:

$$\frac{d \ln k}{dp} = - \frac{\Delta v^\ddagger}{RT}. \quad (1)$$

Здесь  $\Delta v^\ddagger$  — разность объемов активированного комплекса  $v_a$  и начальных продуктов  $v_i$ . Определив значения  $k$  при различных давлениях, можно по формуле (1) вычислить  $\Delta v^\ddagger$ .

Исследование влияния давления на скорость реакции изотопного обмена представляет особый интерес для теории активированного комплекса, так как эти реакции характеризуются полным равенством молекулярных объемов и коэффициентов сжатия начальных и конечных продуктов.

Имея в виду изложенные выше соображения, мы исследовали в настоящей работе влияние давления на скорость реакций изотопного обмена иодистого пропила с ионами иода и бромистого пропила с ионами брома.

Кинетика реакции изотопного обмена  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{J} + \text{J}^-$  в спиртовых растворах при атмосферном давлении в интервале температур  $35-100^\circ$  исследовалась в работе (3). Авторы этой работы для константы скорости нашли значение  $k = 1,6 \cdot 10^9 e^{-19000/RT}$ . Константа скорости изотопного обмена  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} + \text{Br}^-$  в спиртовых растворах оказалась равной (4)  $k = 1,3 \cdot 10^8 e^{-18000/RT}$ .

В настоящей работе была изучена кинетика изотопного обмена при  $19^\circ$  и давлениях 1, 1500 и 2400 атм.

Применявшиеся для опытов *n*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$ , *n*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  очищались перегонкой. Температуры кипения и показатели преломления этих продуктов хорошо совпали с табличными данными.

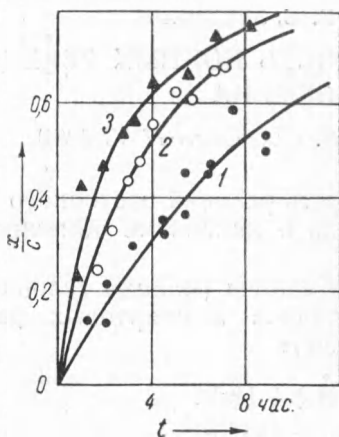


Рис. 1. Кинетика изотопного обмена  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{J} + \text{J}^-$ ,  $a = 0,6$  М/л;  $b = 0,1$  М/л;  $T = 19^\circ$ . 1—1 атм, 2—1500 атм, 3—2400 атм

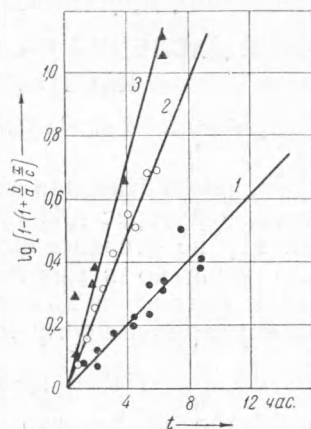


Рис. 2. Экспериментальные данные по изотопному обмену иодистого пропила с ионами иода. 1—1 атм, 2—1500 атм, 3—2400 атм

Спиртовые растворы иодида и бромиды натрия готовились из химически чистых  $\text{NaJ}$  и  $\text{NaBr}$  путем прибавления практически невесомых количеств  $\text{NaJ}^{131}$  и  $\text{NaBr}^{82}$  высокой удельной активности. Радиохимическая чистота этих продуктов проверялась путем определения кривой распада галоидов в течение 4—5 периодов полураспада, причем были получены значения  $T_{1/2}$  для иода 8,0 суток и для брома 34 часа.

Растворы  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NaI}$  и  $\text{NaNaI}$  в 90%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  готовились с таким расчетом, чтобы после их смешения получался раствор с намеченной для опыта концентрацией около 0,5 М/л галоидалкила и 0,1 М/л галоидной соли. Этот раствор вводился в стальной реакционный цилиндрический сосуд, снабженный тщательно пришлифованным поршнем, манометром и вентилем, через который можно было отбирать пробы. Требуемое давление создавалось перемещением поршня и поддерживалось в течение опыта на постоянном уровне с точностью порядка 2—3%.

В различные моменты времени отбирались пробы объемом 5—10 мл, которые немедленно подвергались обработке с целью разделения галоидалкила и галогенида натрия. Для этой цели к раствору прибавлялся двойной объем воды и галоидалкил экстрагировался циклогексаном. Опыты показали, что для количественного отделения галоидалкила достаточно провести экстрагирование 3 раза. Более подробно метод разделения описан в цитированной выше работе (4).

Из водно-спиртового раствора ионы галоида осаждались в виде серебряных солей, которые переносились на фильтр, после чего их активность определялась на счетчике. Растворы галоидалкилов после добавления раствора NaOH запаивались в ампулы и нагревались при 100° в течение 4 час. для омыления. После охлаждения и удаления растворителя галоидные ионы осаждались в виде серебряных солей, которые переносились на фильтр, после чего их активность также определялась на счетчике.

Исходный раствор галоидно-натриевой соли служил для приготовления «свидетеля», активность которого также определялась на счетчике. Во всех случаях вводились поправки на самопоглощение, неполноту омыления и на распад.

Результаты наших опытов по исследованию кинетики изотопного обмена  $C_3H_7J + J^-$  при 1, 1500 и 2400 атм приведены на рис. 1.

Константы скорости реакций определялись графически и вычислялись по формуле

$$k = \frac{1}{(a+b)\alpha t} \ln \left[ 1 - \left( 1 + \frac{b}{a} \right) \frac{x}{c} \right]^{-1}. \quad (2)$$

Здесь  $c$  — активность «свидетеля»,  $x$  — активность галоидалкила,  $b$  и  $a$  — концентрации галоидной соли и галоидалкила,  $\alpha$  — степень диссоциации галоидной соли.

Для графического определения константы скорости результаты опытов наносились на график в координатах  $\lg \left[ 1 - \left( 1 + \frac{b}{a} \right) \frac{x}{c} \right]$  и  $t$ , как

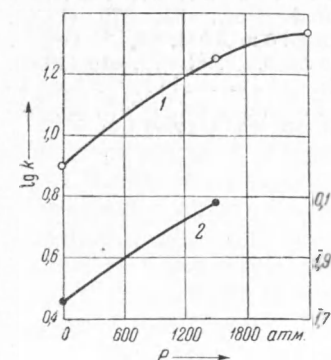


Рис. 4. Зависимость от давления скорости изотопного обмена  $CH_3CH_2CH_2J + J^- (1)$  и  $CH_3CH_2CH_2Br + Br^- (2, \text{ шкала справа})$

в связи со сжатием растворов бромистого и иодистого пропила в этиловом спирте мало отличаются от коэффициентов сжатия спирта. Коэффициент сжатия спирта мы взяли из работ <sup>(5,6)</sup> и предположили, что коэффициенты сжатия растворов бромистого и иодистого пропила в этиловом спирте мало отличаются от коэффициентов сжатия спирта.

Для вычисления  $\Delta v^\ddagger$  мы изображили на рис. 4 найденные нами значения констант в координатах  $\lg k$  и  $p$ . По наклону кривых в об-

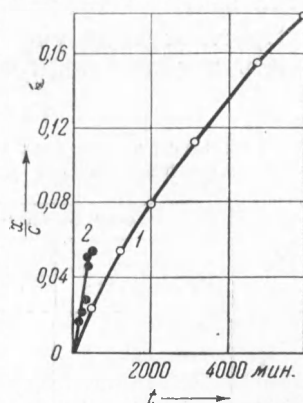


Рис. 3. Кинетика изотопного обмена  $CH_3CH_2CH_2Br + Br^-$ .  $a = 0,6$  М/л;  $b = 0,1$  М/л;  $T = 19^\circ$ . 1—1 атм, 2—1500 атм

показано на рис. 2. Экспериментальные точки в пределах погрешности опытов ложатся на прямые, по наклону которых можно определить константы скорости изотопного обмена при различных давлениях.

Из рассмотрения рис. 1 и 2 следует, что при повышении давления скорость изотопного обмена пропилиодида с ионами иода сильно возрастает.

При таких же условиях мы провели опыты по изотопному обмену пропилибромидом с ионами брома. Результаты наших опытов при 1 и 1500 атм изображены на рис. 3. Как видно из рассмотрения рисунка, и в этом случае повышение давления приводит к ускорению изотопного обмена.

Константы скорости ионного изотопного обмена, вычисленные по нашим экспериментальным данным, сопоставлены в табл. 1. При расчете констант учитывалось возрастание концентраций обменивающихся веществ раствора. Коэффициент сжатия спирта мы взяли из работ <sup>(5,6)</sup> и предположили, что коэффициенты сжатия растворов бромистого и иодистого пропила в этиловом спирте мало отличаются от коэффициентов сжатия спирта.

Для вычисления  $\Delta v^\ddagger$  мы изображили на рис. 4 найденные нами значения констант в координатах  $\lg k$  и  $p$ . По наклону кривых в об-

ласти изменения давлений от 1 до 1500 атм можно определить  $\Delta v^\ddagger$ . Как следует из уравнения (1),

$$-\Delta v^\ddagger = \frac{d \lg k}{dp} 2,3RT. \quad (3)$$

Используя данные, приведенные на рис. 4, согласно уравнению (3), легко найти  $-\Delta v_J^\ddagger \cong 13$  мл и  $-\Delta v_{Br}^\ddagger \cong 12$  мл.

Приближенный учет влияния давления на ионное равновесие  $NaJ$  и  $NaBr$  в водно-спиртовых растворах приводит к уменьшению абсолютных величин  $-\Delta v^\ddagger$  не более, чем на 3—4 см<sup>3</sup>/моль.

Таблица 1  
Зависимость констант изотопного обмена от давления

p, атм	$k \cdot 10^3$ л·моль <sup>-1</sup> ·сек <sup>-1</sup>	
	$CH_3CH_2CH_2J + J^{*-}$	$CH_3CH_2CH_2Br + Br^{*-}$
1	8	0,46
1500	18	1,2
2400	22	—

Таким образом, полученные нами данные показывают, что образование активированного комплекса из исходных веществ при исследованных ионных реакциях изотопного обмена связано с таким уменьшением объема, которым обычно характеризуются нормальные бимолекулярные реакции. Так как изученная нами реакция не является реакцией присоединения, к ней,

разумеется, неприменимо приближенное правило<sup>(7,8)</sup>, согласно которому  $\Delta v^\ddagger \cong v_1 - v_2$ .

Институт химической физики и  
Институт органической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
17 VI 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. Б. Нейман, Г. В. Максимова, Ю. М. Шаповалов, ДАН, **85**, 1289 (1952). <sup>2</sup> M. G. Evans, M. Polanyi, Trans. Farad. Soc., **31**, 875 (1935). <sup>3</sup> М. Б. Нейман, Б. А. Кузнецов, Ю. М. Шаповалов, ДАН, **92**, 581 (1953). <sup>4</sup> В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Ю. М. Шаповалов, ДАН, **75**, 419 (1950). <sup>5</sup> P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Sci., **49**, 3 (1913). <sup>6</sup> W. Seitz, G. Lechner, Ann. Phys., **49**, 93 (1916). <sup>7</sup> М. Г. Гоникберг, Г. С. Повх, ЖФХ, **23**, 383 (1949). <sup>8</sup> М. Г. Гоникберг, Л. Ф. Верещагин, ЖФХ, **23**, 1447 (1949).