

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. Б. НЕЙМАН, Б. А. КУЗНЕЦОВ и Ю. М. ШАПОВАЛОВ

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ АЛКИЛИОДИДОВ НА СКОРОСТЬ ИХ
ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА С ИОНАМИ И АТОМАМИ ИОДА

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

В ранее опубликованных работах была изучена кинетика изотопного обмена $C_2H_5J + J^-$ (1), $CH_3CH_2CH_2Br + Br^-$ (2) и $CH_2=CHCH_2Br + Br^-$ (3). Далее было показано, что наблюдаемая зависимость константы скорости изотопного обмена пропилобромида с NaBr от концентрации реагентов хорошо объясняется предположением о молекулярно-ионном механизме реакции (4). Поэтому константа скорости должна рассчитываться по формуле:

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

где a и b — концентрации галоидалкила и NaX, соответственно; c — суммарная радиоактивность; x — радиоактивность галоидалкила; α — степень диссоциации NaX.

Как известно, согласно современным воззрениям, реакции в растворах идут либо по ионному либо по радикально-цепному механизму (5).

В некоторых случаях механизм процесса определяет направление реакции. Так, в случае протекания реакции $CH_3CH=CH_2 + HBr$ по радикальному механизму (в присутствии перекисей) образуется $CH_3CH_2CH_2Br$. Если же реакция идет по ионному механизму, HBr присоединяется в согласии с правилом Марковникова, причем получается изопропилбромид (6).

Можно предположить, что справедлива и обратная зависимость, а именно, что изменение структуры молекулы по-разному влияет на скорость ионных и радикально-цепных реакций. Подтверждение этой гипотезы углубило бы, как нам кажется, учение Бутлерова о влиянии структурных элементов молекулы на скорость ее реакций с различными веществами (7).

Настоящее исследование является первой попыткой экспериментальной разработки этого вопроса.

В качестве объекта исследования мы выбрали реакции изотопного обмена алкилиодидов с ионами и атомами иода:



В настоящей работе мы ограничились простейшим изменением структуры радикала R, а именно, мы изучили влияние замены нормального пропила изопропилом на скорость реакций изотопного обмена.

Применявшиеся для опытов *n*-C₃H₇I и *i*-C₃H₇I очищались разгонкой на колонке, причем для исследования были отобраны фракции, кипевшие в пределах 1°. Нормальный C₃H₇I при 760 мм имел т. кип. 102° и n_D^{20} 1,5035; *i*-C₃H₇I кипел при 89,6° и имел n_D^{20} 1,4968. Эти величины отвечают табличным данным и характеризуют чистоту исходных веществ.

Таблица 1

Кинетика изотопного обмена *n*-C₃H₇I с I⁻ ($a = b = 0,05$ М/л; $\alpha = 0,8$; $c = 7630$ имп/мин)

T, °	t, час	x, имп/мин	x/c	Вес определения	k · 10 ³ л/М·сек	
					k	\bar{k}
35,9	3,5	1440	0,19	0,8	47	46,3
	6,68	2140	0,28	1,0	43,6	
	8,0	2570	0,34	0,98	48,3	
55	0,35	1030	0,135	0,6	311	304
	0,45	1220	0,16	0,69	298	
	0,75	1830	0,24	0,91	304	
80,6	0,117	2130	0,28	1,0	2440	2460
	0,167	2660	0,35	0,97	2480	

Скорость ионного обмена мы исследовали в растворе 90% C₂H₅OH. Разделение мы производили путем добавки циклогексана и воды, причем C₃H₇I переходил в циклогексановый, а NaI — в водный слой. В качестве меченого иода применялся изотоп I¹³¹. Детали методики описаны в наших прежних работах (2, 3). Константы рассчитывались по формуле (1), причем среднее \bar{k} вычислялось с учетом веса отдельных определений.

Результаты наших опытов по изотопному обмену пропилиодида приведены в табл. 1, а изопропилиодида — в табл. 2.

Как видно из табл. 1 и 2, в области исследованных температур изотопный обмен между C₃H₇I и I⁻ идет сравнительно быстро.

На рис. 1 в координатах lg k и (1/T) отложены результаты наших опытов. Как видно из рисунка, экспериментальные точки лежат на прямых, по наклону которых можно определить энергии активации обеих реакций изотопного обмена. По нашим данным $E_{n-C_3H_7I} = 19000$ кал/М и $E_{i-C_3H_7I} = 20500$ кал/М.

Следует отметить, что кинетику ионного обмена исследованных нами пропилиодидов изучали также Мак-Кей (8) и Силиг и Хал (9). Данные этих авторов практически совпадают с нашими, как видно из рис. 1, где для сравнения нанесены данные Мак-Кея.

Наши опыты показали, что замена пропильного радикала изопропильным приводит к уменьшению скорости ионного изотопного обмена в 20—25 раз.

Скорость атомного обмена мы изучали в циклогексановом растворе C₃H₇I и элементарного иода. При освещении раствора видимым светом образуются атомы иода, которые вступают в цепную реакцию с пропилиодидами по схеме:



Эти элементарные реакции приводят к изотопному обмену иода. Применявшаяся для опытов установка изображена на рис. 2. Источ-

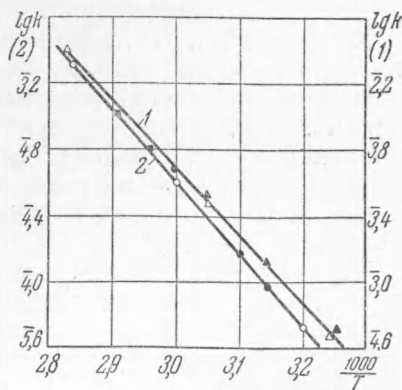


Рис. 1. Зависимость от температуры скорости ионного изотопного обмена *n*-C₃H₇I (1) и *i*-C₃H₇I (2). Черными точками и треугольниками показаны данные Мак-Кея

ником света служила ртутная лампа 1, излучение которой проходило через стеклянные фильтры 2, поглощавшие ультрафиолетовую часть спектра, и инициировало реакцию в колбе, где находился раствор C_3H_7J и J_2 .

Как показали специальные опыты, прошедшее через стеклянные фильтры излучение ртутной лампы не разлагает алкилиодиды. Ртутная лампа охлаждалась струей воздуха от вентилятора 3 (рис. 2). Вся установка помещалась в светонепроницаемом ящике 5.

Опыты проводились с неактивным иодом и активными алкилиодидами, которые получались путем обмена C_3H_7J с NaJ при 100° . Специальными опытами было показано, что скорость изотопного обмена $C_3H_7J + J_2$ в темноте пренебрежимо мала.

Атомный изотопный обмен начинался при включении и прекращался при выключении ртутной лампы. Останавливая процесс в различные моменты времени, мы экстрагировали элементарный иод водным раствором Na_2SO_3 . Образовавшиеся ионы иода при помощи $AgNO_3$ переводились в AgJ , активность которого определялась на счетчике. Концентрации C_3H_7J и J_2 были равны 0,01 и 0,0025 М/л соответственно.

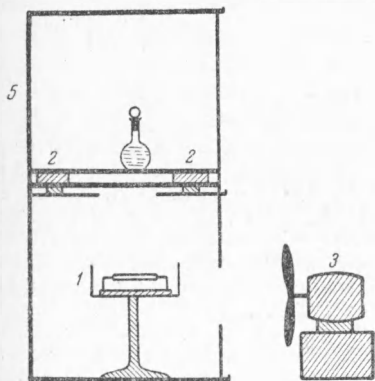


Рис. 2. Схема установки для исследования атомного обмена

структуры молекулы по-разному влияют на скорость ионных и атомных реакций. В изученном нами случае замена нормального пропила изопропилем приводит к резкому уменьшению скорости ионного обмена и к значительному возрастанию скорости атомного обмена. Очевидно, что элементарные механизмы этих реакций резко отличаются друг от друга. Ионный обмен идет, вероятно, по механизму „выворачивания“ тетраэдра⁽¹⁰⁾. Эта гипотеза подтверждается тем, что скорость изотопного обмена активных алкилиодидов равна скорости их рацемизации⁽¹¹⁾. При таком механизме энергия активации процесса определяется барьером, который необходимо преодолеть атому углерода

Таблица 2*

Кинетика изотопного обмена
 $i-C_3H_7J + J_2$ ($a = b = 0,1$ М/л; $\alpha = 0,7$;
 $c = 670$ имп/мин)

T, °	t, час	x, имп/мин	x/c	Вес определения	k · 10 ⁴ л/М·сек	
					k	\bar{k}
40	4	34	0,05	0,2	5,3	5,52
	11,6	94	0,14	0,52	5,6	
60	3,1	180	0,27	0,88	49,7	50,3
	4,4	227	0,34	0,99	50,9	
80	1,07	228	0,34	0,99	210	208
	1,5	257	0,38	0,97	206	

* Эта серия опытов выполнена при участии Г. В. Максимовой.

Опыты производились при постоянной интенсивности света, причем их продолжительность выбиралась такой, чтобы глубина превращения не превосходила 7—8%. При этом условии величина изотопного обмена приблизительно пропорциональна продолжительности освещения. Результаты наших опытов, проведенных при 30° , изображены на рис. 3, из которого видно, что скорость атомного изотопного обмена изопропилиодида примерно в 25 раз превосходит скорость атомного изотопного обмена нормального пропилиодида.

Полученные нами результаты показывают, что одинаковые изменения структуры молекулы по-разному влияют на скорость ионных и атомных реакций. В изученном нами случае замена нормального пропила изопропилем приводит к резкому уменьшению скорости ионного обмена и к значительному возрастанию скорости атомного обмена. Очевидно, что элементарные механизмы этих реакций резко отличаются друг от друга. Ионный обмен идет, вероятно, по механизму „выворачивания“ тетраэдра⁽¹⁰⁾. Эта гипотеза подтверждается тем, что скорость изотопного обмена активных алкилиодидов равна скорости их рацемизации⁽¹¹⁾. При таком механизме энергия активации процесса определяется барьером, который необходимо преодолеть атому углерода

при прохождении через грань тетраэдра, вершины которой заняты тремя заместителями. Весьма вероятно, что замена водорода алкильными радикалами повышает этот энергетический барьер. Поэтому энергия активации ионного изотопного обмена растет при переходе от CH_3J к $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{J}$ и $\text{CH}_3\text{CHJCH}_3$. С этой же точки зрения понятно, почему ионный обмен в случае $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{J}$ идет быстрее, чем в случае $\text{CH}_3\text{CHJCH}_3$.

Атомный обмен происходит без „выворачивания“ тетраэдра по схеме (В). Ясно, что скорость этого процесса зависит от прочности связи $\text{C} - \text{J}$.

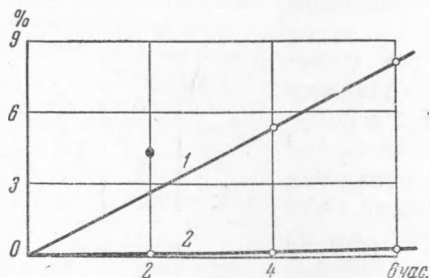


Рис. 3. Скорость изотопного обмена $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{J} + \text{J}$ (1) и $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{J} + \text{J}$ (2)

По кинетическим данным энергия этой связи в $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{J}$ равна 50 ккал, а в $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{J}$ 46 ккал⁽¹²⁾. Примерно к такому же отношению энергий этих связей приводят данные по спектрам комбинационного рассеяния⁽¹³⁾. Ясно поэтому, что скорость атомного обмена должна возрастать при переходе от нормального пропилиодида к его изомеру.

Обнаруженная нами в настоящей работе закономерность дает новый критерий для установления радикально-цепного или ионного механизма реакций.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
17 VI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Б. Нейман, Р. В. Проценко, ДАН, 71, 327 (1950). ² В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Ю. М. Шаповалов, ДАН, 75, 419 (1950). ³ М. Б. Нейман, Ю. М. Шаповалов, ДАН, 77, 423 (1951). ⁴ М. Б. Нейман, Г. В. Максимова, Ю. М. Шаповалов, ДАН, 85, 1289 (1952). ⁵ Н. Н. Семенов, Усп. хим., 20, 673 (1951). ⁶ F. R. Mayo, Ch. Walling, Chem. Rev., 27, 351 (1940). ⁷ А. М. Бутлеров, Избр. работы по органической химии, изд. АН СССР, М., 1951. ⁸ Н. МакКау, J. Am. Chem. Soc., 65, 702 (1943). ⁹ H. Seelig, D. Hull, ibid., 64, 940 (1942). ¹⁰ E. Bergmann, M. Polanyi, A. Szabo, Trans. Farad. Soc., 32, 843 (1936). ¹¹ E. Hughes, F. Juliusburger et al., J. Chem. Soc., 1525 (1935). ¹² M. Szwarc, Chem. Rev., 47, 75 (1950). ¹³ М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, 2, М., 1949, стр. 345.