

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. Б. НЕЙМАН, Ю. М. ШАПОВАЛОВ и В. Б. МИЛЛЕР

**ВЛИЯНИЕ ЗАМЕНЫ АТОМОВ ВОДОРОДА В МОЛЕКУЛЕ CH_3Br
АТОМАМИ БРОМА НА СКОРОСТЬ ИОННОГО ИЗОТОПНОГО
ОБМЕНА**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 27 III 1954)

Со времени появления классической диссертации В. В. Марковникова⁽¹⁾ было опубликовано большое число работ, посвященных исследованию взаимного влияния атомов на реакционную способность молекул. К сожалению, большинство работ в этой области носит качественный характер.

В настоящей работе мы провели количественное исследование влияния замещения атомов водорода в молекуле CH_3Br атомами брома на константу скорости и энергию активации реакции изотопного обмена бромозамещенных метана с ионами брома в 90% спиртовом растворе. Модельная реакция изотопного обмена, избранная нами для изучения реакционной способности, имеет ряд преимуществ перед применявшимися для подобной цели Б. В. Троновым⁽²⁾ реакциями омыления и этерификации. В самом деле, тепловой эффект реакций изотопного обмена равен нулю, а следовательно, константа равновесия не зависит от температуры. Кроме того, эти реакции полностью обратимы и их протекание не сопровождается образованием побочных продуктов. Поэтому экспериментальный материал, получаемый при исследовании реакций изотопного обмена, сравнительно просто обрабатывается, причем легко могут быть определены константы скорости и энергии активации этих реакций^(3, 4).

Применявшиеся для исследования CH_3Br , CH_2Br_2 , CHBr_3 и CBr_4 очищались перегонкой или перекристаллизацией, после чего их физические константы в пределах погрешности совпали с табличными данными.

Реакции изотопного обмена



проводились в запаянных ампулах, помещенных в термостат. Во всех опытах концентрация обоих компонентов была равна 0,1 экв/л. В различные моменты времени ампулы охлаждались и вскрывались. В случае опытов с CH_2Br_2 и CHBr_3 разделение компонентов производилось путем добавки воды и циклогексана, как было описано ранее⁽⁵⁾. В случае опытов с CH_3Br последний вместе со спиртом отгонялся из ловушки при пониженном давлении, после чего определялась активность оставшегося в ловушке NaBr^* . В случае опытов с CBr_4 растворитель также отгонялся из ловушки при пониженном давлении и температуре ниже нуля, т. е. при таких условиях, когда изотопным обменом можно пренебречь. Из твердого остатка CBr_4 экстрагировался эфиром, после чего NaBr растворялся в воде.

Для измерения активности во всех случаях бром переводился в осадок AgBr^* , как было описано в предыдущих работах.

При каждой температуре проводилась серия опытов, причем константы скорости рассчитывались по формуле:

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

Эта формула приложима к случаю молекулярно-ионного механизма реакций изотопного обмена, по которому протекают реакции $RBr + Br^*$, как было нами показано раньше (6).

Таблица 1

Константы скорости изотопного обмена $RBr + Br^*$ при $a = b = 0,1$ экв/л

RBr	T, °C	K · 10 ⁵	RBr	T, °C	K · 10 ⁵
CH ₃ Br	19,7	9,4	CHBr ₃	100	3,1
	37,0	97,0		110	13,1
	50,8	199,0		120	24,0
CH ₂ Br ₂	115,8	19,0	CBr ₄	140	130,0
	130	71		100	23
	152	348		110	53
				120	79
				140	330

Таблица 2

Кинетические характеристики реакций изотопного обмена $CH_nBr_{4-n} + Br^*$

RBr	K _{100°} · 10 ⁵ , л · моль ⁻¹ · сек ⁻¹	E, кал/моль
CH ₃ Br . . .	5420	17500
CH ₂ Br ₂ . . .	3,1	26600
CHBr ₃ . . .	3,2	28000
CBr ₄ . . .	16	20300

Результаты наших опытов приведены в табл. 1. В таблице приведены средние значения констант в л · моль⁻¹ · сек⁻¹. Во всех случаях f — коэффициент активности NaBr — принимался равным 0,7, как следует из наших измерений (6).

На рис. 1 представлена зависимость определенных нами констант скорости изотопного обмена от температуры. Как видно из рисунка, при переходе от CH₃Br к CH₂Br₂ скорость изотопного обмена резко уменьшается. Введение в молекулу еще одного атома брома, т. е. переход к CHBr₃, почти не влияет на скорость изотопного обмена. Наконец, переход к CBr₄ не только не замедляет изотопный обмен, но приводит даже к его ускорению.

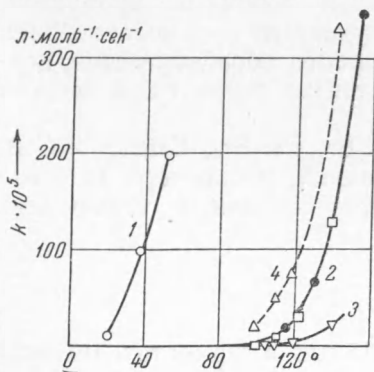


Рис. 1. Зависимость от температуры констант скорости изотопного обмена ионов брома: 1 — с CH₃Br; 2 — с CH₂Br₂ (точки) и CHBr₃ (квадратики); 4 — с CBr₄. Кривая 3 показывает зависимость от температуры константы K' обмена CBr₄ по ионизационному механизму

Для определения энергии активации изученных реакций изотопного обмена мы на рис. 2 изобразили результаты наших опытов в координатах $\lg K$ и $1/T$. Вычисленные методом наименьших квадратов значения энергий активации и констант скорости изотопного обмена сопоставлены в табл. 2.

Как видно из таблицы, при переходе от CH₃Br к CHBr₃ скорость изотопного обмена убывает, а энергия активации возрастает. При введении в молекулу четвертого атома брома эта закономерность нарушается, что в случае других реакций уже раньше было замечено, но оставлено без объяснения П. И. Петренко-Критченко (7) и Б. В. Троновым (2).

Можно предположить, что в случае CBr₄ + Br⁻ изотопный обмен идет по другому механизму.

Как нами было доказано, изотопный обмен $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ с ионами Br^- идет по молекулярно-ионному механизму (6). Реакция сопровождается инверсией конфигурации и константа ее скорости должна рассчитываться по формуле (1).

Весьма возможно, что в случае полигалогидозамещенных взаимное расталкивание атомов галоида может привести к значительному ускорению процесса ионизации молекулы, в результате чего процесс изотопного обмена будет происходить по ионизационному механизму. В этом случае константу скорости обмена следовало бы рассчитывать не по формуле (1), а по формуле (2):

$$K' = -\frac{2,3b}{(a+b)t} \lg \left[1 - \left(1 + \frac{b}{a} \right) \frac{x}{c} \right]. \quad (2)$$

Для проверки этого предположения мы поставили серию опытов по изучению кинетики изотопного обмена $\text{CBr}_4 + \text{NaBr}^*$ в спиртовых растворах при 100° . Концентрация реагирующих веществ изменялась в широких пределах. Результаты наших опытов приведены в табл. 3.

Константа K рассчитывалась по формуле (1), константа K' — по формуле (2), а константа K'' — по следующей формуле (3):

$$K'' = -\frac{2,3}{(a+b)t} \lg \left[1 - \left(1 + \frac{b}{a} \right) \frac{x}{c} \right], \quad (3)$$

которая относится к случаю молекулярного механизма протекания реакции.

Как видно из таблицы, при изменении концентрации NaBr в 60 раз константы K и K'' изменяются в 100—200 раз, в то время как константа K' изменяется только в 4 раза.

Из наших опытов следует, что для реакции изотопного обмена $\text{CBr}_4 + \text{Br}^-$ наиболее вероятным является ионизационный механизм.

Таким образом, константа скорости реакции $\text{CBr}_4 + \text{Br}^-$, согласно нашим экспериментальным данным, должна описываться формулой:

$$K' = 1,3 \cdot 10^7 \cdot e^{-203000/RT}. \quad (4)$$

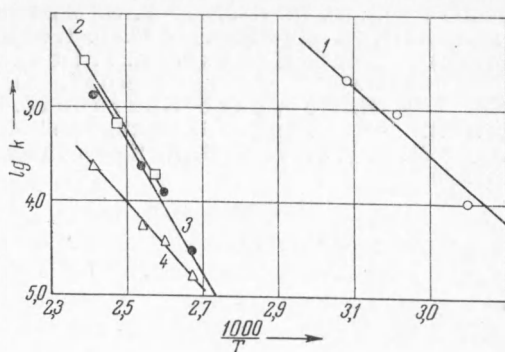


Рис. 2. Зависимость от температуры $\lg K$ ионной реакции изотопного обмена CH_2Br (1), CH_2Br_2^* (2), CHBr_3 (3) и CBr_4 (4).

Рассчитанная по этой формуле зависимость K' от температуры изображена на рис. 1, 3, где на оси ординат в прежнем масштабе отложены значения константы в сек^{-1} .

Наши опыты приводят к заключению, что изотопный обмен галоид-алкилов с ионами галоидов может происходить по молекулярно-ионному механизму, сопровождающемуся инверсией конфигурации, и по ионизационному механизму. В большинстве случаев один из этих механизмов превалирует. В случае постепенного замещения атомов водорода в молекуле CH_3Br атомами брома потенциальный барьер, затрудняющий инверсию конфигурации, монотонно возрастает. Однако одновременно снижается потенциальный барьер, затрудняющий распад молекул на отрицательный ион брома и положительный карбоний-ион.

Благодаря этому обстоятельству конкуренция молекулярно-ионного и ионизационного механизмов в случае CH_3Br приводит к резкому превалированию первого, а в случае CBr_4 — второго механизма. Сходные представления о механизме некоторых других ионных реакций высказывает Ингольд (6).

Таблица 3
Константы изотопного обмена
 $\text{CBr}_4 + \text{NaBr}^*$

$a, \frac{\text{моль}}{\text{л}}$	$b, \frac{\text{моль}}{\text{л}}$	$K \cdot 10^3, \text{ л} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$K' \cdot 10^3, \text{ сек}^{-1}$	$K'' \cdot 10^3, \text{ л} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$
0,5	0,6	3	0,8	1,4
0,9	0,1	20	1,3	13
0,99	0,01	330	3	300

В одной из наших работ (9) было показано, что изменения структуры, вызывающие замедление ионных реакций, в то же время ускоряют атомные реакции изотопного обмена. С этой точки зрения следует ожидать ускорения изотопного обмена $\text{CH}_n\text{Br}_{4-n}$ с атомами брома по мере уменьшения n .

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
27 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. В. Марковников, Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях, Казань, 1869. ² Б. В. Тронов, А. И. Гершевич, ЖРФХО (хим.), 59, 727 (1927). ³ В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Ю. М. Шаповалов, ДАН, 75, 419 (1950). ⁴ М. Б. Нейман, Ю. М. Шаповалов, ДАН, 77, 423 (1951). ⁵ М. Б. Нейман, М. Г. Гоникберг и др., ДАН, 92, 365 (1953). ⁶ М. Б. Нейман, Г. В. Максимова, Ю. М. Шаповалов, ДАН, 85, 1289 (1952). ⁷ П. И. Петренко-Критченко, В. Опоцкий, ЖРФХО (хим.), 59, 305 (1927). ⁸ С. К. Ingold, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, N. Y., 1953. ⁹ М. Б. Нейман, Б. А. Кузнецов, Ю. М. Шаповалов, ДАН, 92, 611 (1953).