Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 3

ХИМИЯ

В. Б. МИЛЛЕР, М. Б. НЕЙМАН, А. В. САВИЦКИЙ и В. Ф. МИРОНОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННОГО ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА α-ИОДАЛКИЛТРИАЛКИЛСИЛАНОВ С ИОНАМИ ИОДА

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 23 X 1954)

В ранее опубликованных работах были изучены кинетика и механизм реакций изотопного обмена в 90% C_2H_5OH: $н$-$C_3H_7Br + \check{B}r^-$ (1), $C_2H_5J + \check{J}^-$ (2), $н$-$C_3H_7J + \check{J}^-$ (3) и изо-$C_3H_7J + \check{J}^-$ (3). Опыты, поставленные при разных концентрациях реагентов (4) и при разных давлениях (5), подтвердили правильность предположения о молекулярно-ионном механизме этих реакций. Нуклеофильная атака галоиданиона, вероятно, направляется на атом углерода, связанный с галоидом, и ведет к „выворачиванию" тетраэдра (6). Эта гипотеза нашла экспериментальное подтверждение в работе Хьюса и сотр. (7), показавших, что скорость обмена оптически активных алкилиодидов равна скорости их рацемизации.

До сих пор систематически изучались реакции ионного обмена лишь в случае простейших галоидалкилов. Между тем, представляется интересным дополнить ряд изученных галоидалкилов такими соединениями, в которых атакуемый атом углерода связан с гетероатомом. Объектами такого исследования, нам послужили $(CH_3)_3SiCH_2J$, $(C_2H_5)_3SiCH_2J$ и $(C_2H_5)_3SiCHJCH_3$, недавно полученные одним из авторов (8). Изотопный обмен этих соединений с иодистым натрием изучался в 90% C_2H_5OH.

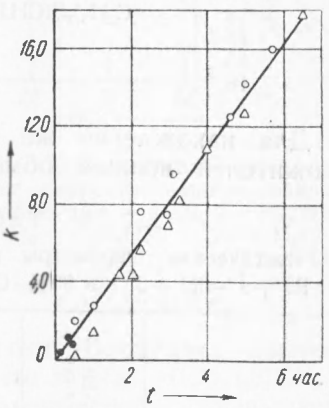


Рис. 1. Инвариантность константы скорости K, рассчитываемой по формуле (1)

В качестве меченого атома применялся радиоизотоп J^{131} с периодом полураспада 8,0 дней. Подробное описание методики эксперимента было дано в работах (1,9).

Правильность ионного механизма при изотопном обмене α-иодалкилтриалкилсиланов была показана нами на примере $(C_2H_5)_3SiCH_2J$, галоидный обмен которого изучался при постоянной температуре и при разных концентрациях NaJ. Как сообщалось ранее (4), в случае протекания реакции по ионному механизму константа скорости рассчитывается по формуле:

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

где f — коэффициент активности галоидной соли; a и b — концентрации галоидалкила и галоидной соли; t — время; x/c — доля J^{131}, вступившего в реакцию обмена. Как видно из рис. 1, величина $K = K't$

сохраняет свою пропорциональность по отношению к t при изменении концентрации NaJ от 0,01 до 0,5 M (см. табл. 1, оп. 9—11).

Таблица 1

Ионный обмен α-иодалкилтриалкилсиланов в 90% C_2H_5OH

№ опыта	RJ	[RJ] (моль·л$^{-1}$)	[NaJ] (моль·л$^{-1}$)	T (°C)	$K\cdot10^5$ (моль$^{-1}$·л·сек$^{-1}$)
1	$(CH_3)_3SiCH_2J$	0,08	0,08	20,0	3,9±0,2
2		0,08	0,08	30,0	8,6±0,7
3		0,08	0,08	40,9	45±3
4		0,08	0,08	50,0	103±5
5		0,08	0,08	60,0	172±4
6	$(C_2H_5)_3SiCH_2J$	0,1	0,1	3,00	4,6±0,2
7		0,1	0,1	40,0	12,8±1,2
8		0,1	0,1	50,0	18,5±0,8
9		0,1	0,1	60,0	63±3
10		0,01	0,01	60,0	100±6
11		0,1	0,5	60,0	98±23
12		0,1	0,1	65,4	145±8
13	$(C_2H_5)_3SiCHJCH_3$	0,1	0,1	65,0	6,6±0,8
14		0,1	0,1	75,0	13,8±1,1
15		0,1	0,1	85,0	36±2
16		0,1	0,1	100,0	89±7

Для нахождения же энергии активации и предэкспоненциальных множителей ионный обмен α-иодалкилтриалкилсиланов изучался при

Таблица 2

Кинетические параметры реакций $RJ + J^- \rightarrow RJ + J^-$ в 90% C_2H_5OH

	$K_{15}\cdot10^5$ (моль$^{-1}$·л·сек$^{-1}$)	E (кал·моль$^{-1}$)	K_0 (моль$^{-1}$·л·сек$^{-1}$)
CH_3J ([10])	—1100	—	—
C_2H_5J	28	19 000	$2\cdot10^{10}$
н-C_3H_7J	13	19 000	10^{10}
$(CH_3)_3SiCH_2J$	6,0	19 200	$8\cdot10^9$
$(C_2H_5)_3SiCH_2J$	2,0	18 500	$8\cdot10^8$
изо-C_3H_7J	1,2	20 500	10^{10}
$(C_2H_5)_3SiCHJCH_3$	0,09	20 000	$3\cdot10^8$

Таблица 3

Тормозящее влияние атомных групп при инверсии тетраэдра

R	$\lg(K_H/K_R)$: Обмен бромидов в 90% C_2H_5OH	$\lg(K_H/K_R)$: Обмен бромидов в 90% C_2H_5OH
H	0	
CH_3	1,59; 1,35; 1,36; средн. 1,4	1,10; 0,91 ([10]) средн. 1,0
C_2H_5	1,9	1,3 ([10])
$(CH_3)_3Si$	2,3	
$(C_2H_5)_3Si$	2,49; 2,72; средн. 2,6	

разных температурах в интервале 20—100°. Кинетические кривые, полученные в случае изотопного обмена $(CH_3)_3SiCH_2J$, изображены на рис. 2. В табл. 1 приведены значения константы скорости, рассчитанные по формуле (1). Результаты наших опытов отложены на рис. 3 в координатах $\lg K$ и $1000/T$. Как видно из рисунка, экспериментальные точки лежат вблизи прямых, по наклону которых может быть рассчитана энергия активации. Предэкспоненциальные множители и энергия

активации, рассчитанные методом наименьших квадратов по уравнению $K=K_0e^{-E/RT}$, сопоставлены в табл. 2 с ранее найденными значениями этих величин для ионного обмена других алкилиодидов в 90% C_2H_5OH.

Как видно из табл. 2, последовательное замещение в молекуле метилиодида атомов водорода группами CH_3, C_2H_5, $(CH_3)_3Si$ и $(C_2H_5)_3Si$ приводит к значительному уменьшению скорости обмена. Для оценки этой тенденции целесообразно ввести аддитивную величину $\lg(K_H/K_R)$, показывающую уменьшение скорости ионного обмена, наблюдаемое при замещении группировки $H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-X$ на $R-\overset{|}{\underset{|}{C}}-X$. Найденные значения $\lg(K_H/K_R)$ сопоставлены в табл. 3. Как видно из таблицы, тормозящее влияние гетероатома мало отличается от влияния углерода.

Ранее ([3]) было высказано предположение, что скорость ионного обмена определяется энергетическим барьером, который необходимо преодолеть атому углерода при прохождении через грань тетраэдра, вершины которого заняты тремя заместителями. Последние опыты с α-иодалкилтриалкилсиланами показывают, что в ряде $(CH_3)_3SiCH_2J \rightarrow (C_2H_5)_3SiCH_2J \rightarrow (C_2H_5)_3SiCHJCH_3$ K_0 закономерно уменьшается и что здесь, следовательно, могут иметь значение стерические эффекты. Однако вследствие некоторой погрешности эксперимента ($\Delta E \sim 1000$ кал·моль$^{-1}$, $\Delta \lg K_0 \sim 0{,}7$) трудно сделать окончательный вывод о том, какая величина существенно влияет на изменение скорости обмена — энергия или энтропия активации.

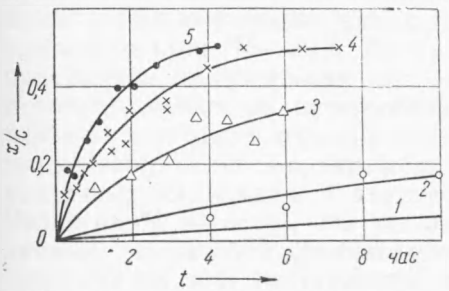


Рис. 2. Кинетические кривые, полученные для реакции $(CH_3)_3SiCH_2J + J^- \rightarrow (CH_3)_3SiCH_2J + J^-$ в 90% C_2H_5OH при разных температурах: *1* — 20,0°; *2* — 30,0°; *3* — 40,9°; *4* — 50,0°; *5* — 60°

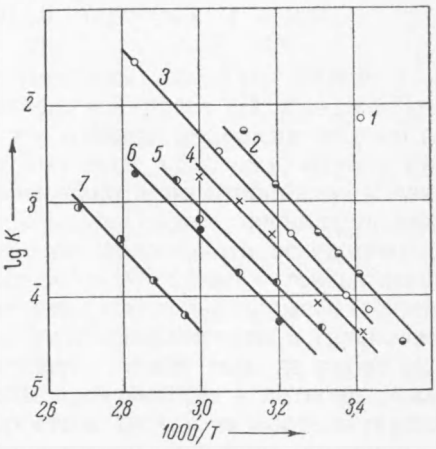


Рис. 3. Температурная зависимость констант скорости ионного обмена в координатах $\lg K - 1000/T$. Растворитель 90% C_2H_5OH. *1* — CH_3J; *2* — C_3H_5J; *3* — *н*-C_2H_7J; *4* — $(CH_3)_3SiCH_2J$; *5* — $(C_2H_5)_3SiCH_3J$; *6* — изо-C_3H_7J; *7* — $(C_2H_5)_3SiCHJCH_3$

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
23 X 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. Б. Нейман, М. Б. Нейман, Ю. М. Шаповалов, ДАН, **75**, 419 (1950). [2] М. Б. Нейман, В. В. Проценко, ДАН, **71**, 327 (1950). [3] М. Б. Нейман, Б. А. Кузнецов, Ю. М. Шаповалов, ДАН, **92**, 611 (1953). [4] М. Б. Нейман, Г. В. Максимова, Ю. М. Шаповалов, ДАН, **85**, 1289 (1952). [5] М. Б. Нейман, М. Г. Гоникберг и др., ДАН, **92**, 365 (1953). [6] E. Bergmann, M. Polanyi, A. Szabo, Trans. Farad. Soc., **32**, 843 (1936). [7] E. Hughes, F. Juliusburger, J. Chem. Soc., 1525 (1935). [8] В. А. Пономаренко, В. Ф. Миронов, ДАН, **94**, 485 (1954). [9] М. Б. Нейман, Ю. М. Шаповалов, ДАН, **77**, 423 (1951). [10] Ю. М. Шаповалов, Диссертация, М., 1953.