



**אפקטים איזוטופיים של חמצן ושל פחמן  
בראקציות דקרבונילציה**

**חבור לשם קבלת תואר  
דוקטור לפילוסופיה**

**מאת**

**צפרא (יעקבי) מרגולין**

# אפקטים איזוטופיים של חמצן ושל פחמן בראקציות דקרבונילציה

חבור לשם קבלת תואר  
דוקטור לפילוסופיה

מאת

צפרא (יעקבי) מרגולין

מס' מערכת  
SYSTEM NO. 138/68-11

מס' מערכת 138/68-11

מס' מערכת 138/68-11

מס' מערכת 138/68-11

לזכרו של אבי, ליפא יעקבי,  
אשר ליווה עבודת מחקר זו,  
מראשיתה ודרך כל שלבי התגבשותה,  
ולא זכה לדאותה בסיומה.

עבודה זו בוצעה בהדרכתו  
של פרופ' דוד סמואל,  
במחלקה לחקר איזוטופים,  
של מכון ויצמן למדע, רחובות.

תודה מקרב לב לפרופ' דוד סמואל,  
שהדריכני בעבודת מחקר זו, על  
שעמד לצידי לאורך כל הדרך -  
בעצה, עזרה ועידוד.

לפרופ' פריץ קליין - תודה עבור  
עזרתו המועילה בשלביה הראשונים  
של העבודה.

לפרופ' אמיתי הלוי - בתובה תודתי  
על שסייע לי בידיעתו העמוקה והרחבה.

לפרופ' אהרון קופרמן - עבור השיחות  
המאלפות שקיים עמי.

תודה גם לכל חברי המחלקה לחקר  
איזוטופים אשר עזרו לי בבצוע עבודה זו.

ת כ נ ה ע נ י נ י ם  
=====

עמוד

1	פרק א' - הקדמה
1	1. ריאקצית הדקרבונילציה
2	1.1 מנגנון הדקרבונילציה
4	1.2 דקרבונילציה של חומצה בנזואיל פורמית
6	2. אפקטים איזוטופיים
6	2.1 אפקט איזוטופי קינטי
9	2.2 הפתוח התיאורטי
	2.3 אפקט איזוטופי אינטרמולקולרי (בין מולקולרי)
14	ואינטראמולקולרי (תוך מולקולרי)
16	2.4 אפקט איזוטופי של חמצן
20	פרק ב' - מבוא
20	1. חישוב האפקט האיזוטופי של חמצן
21	1.1 הגדרת הקבועים המופיעים בנוסחאות
	1.2 הנוסחאות הדיפרנציאליות לחישוב האפקט
22	האיזוטופי של חמצן
	1.3 הנוסחאות האינטגרליות לחישוב האפקט
27	האיזוטופי של חמצן
	2. חישוב האפקט האיזוטופי של הפחמן הקרבונילי
40	בחומצה הבנזואיל פורמית
46	פרק ג' - חלק נסיוני
46	1. הכנת הריאגנטים
46	1.1 סינתיזה של חומצה בנזואיל פורמית
47	1.2 חומצה בנזואיל פורמית מסומנת בחמצן-17
47	1.3 חומצה בנזואית מסומנת בחמצן-17
48	1.4 הכנת חומצה גופריתנית מרוכזת

ת כ ן ה ע נ י נ י ם (המסך)

עמוד

	1.5	הכנת חומצה גופריתנית למדידת הספקטרום
49		האולטרא סגול של החומצה הבנזואיל פורמית
50	1.6	חומצה גופריתנית מסומנת בחמצן-17 . . . . .
50	1.7	חומצה גופריתנית מסומנת בחמצן-18 . . . . .
51	.2	מדידת תהודה מגנטית גרעינית . . . . .
52	.3	מדידות באור אולטרא סגול . . . . .
	.4	מדידות חילוף איזוטופי בתמיסת חומצה גופריתנית
54		מרוכזת . . . . .
54	4.1	חומצה בנזואית . . . . .
56	4.2	חומצה פורמית . . . . .
58	4.3	חומצה אוכסלית . . . . .
59	4.4	חומצה בנזואיל פורמית . . . . .
59	.5	תאור מערכת הריאקציה . . . . .
62	.6	מדידת מהירות הריאקציה . . . . .
62	.7	מדידת אפקט איזוטופי של פחמן . . . . .
63	.8	מדידת אפקט איזוטופי של חמצן . . . . .
64	.9	הפיכת CO ל- CO <sub>2</sub> . . . . .
67	.10	דקרבוכסילציה של חומצה בנזואיל פורמית . . . . .
68	.11	המדידה בספקטרוגרף המסות . . . . .
68	11.1	מדידת CO . . . . .
68	11.2	מדידת CO <sub>2</sub> . . . . .
70	.12	מדידת האפקט האיזוטופי של הפחמן הקרבונילי . . . . .
70	12.1	פרוק כללי של החומצה הבנזואיל פורמית . . . . .
71	12.2	פרוק חלקי של החומצה הבנזואיל פורמית . . . . .
71	12.3	דקרבוכסילציה של החומצה הבנזואית . . . . .



ת כ ון ה ע נ י נ י מ (המסך)

עמוד

73	פרק ד' - תוצאות . . . . .
73	1. מדידת תהודה מגנטית גרעינית . . . . .
74	2. מדידות באור אולטרא סגול . . . . .
	3. מדידת החילוף האיזוטופי בחומצה גופריתנית . . . . .
76	מרוכזת מסומנת בחמצן-18 . . . . .
76	3.1 חילוף איזוטופי של חמצן-18 בחומצה בנזואית . . . . .
78	3.2 מדידת החילוף התמצני בחומצה פורמית. . . . .
	3.3 מדידת החילוף בחומצה אוכלית בתוך חומצה . . . . .
80	גופריתנית מרוכזת . . . . .
	3.4 מדידת החילוף התמצני בחומצה בנזואיל . . . . .
81	פורמית . . . . .
82	4. מדידת קבוע מהירות הריאקציה. . . . .
85	5. אפקט איזוטופי של פחמן . . . . .
86	6. דקרבוכלציה של חומצה בנזואיל פורמית. . . . .
87	7. האפקט האיזוטופי של חמצן . . . . .
88	8. האפקט האיזוטופי של הפחמן הקרבונילי. . . . .
89	פרק ה' - דיון . . . . .
102	נספחים . . . . .
102	א. חישוב האפקט האיזוטופי של פחמן . . . . .
105	ב. חישוב רכוז חמצן-18 בדו-תחמוצת הפחמן . . . . .
107	ג. חישוב שפוע הקו בשיטת הרבועים המינימליים . . . . .
109	ד. חישוב הרכוז של חמצן-18 בדוגמא של CO <sub>2</sub> בשיטת δ . . . . .
123	רשימת ספרות . . . . .

ה ק ד ה  
=====

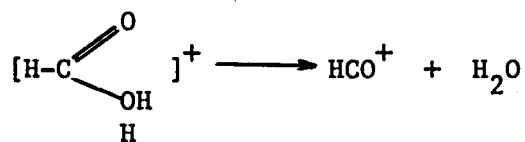
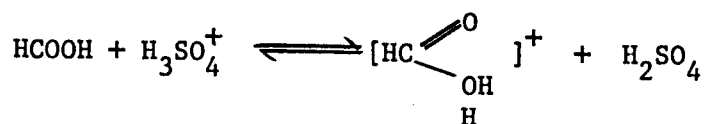
לאפקטים איזוטופיים קינטיים חשיבות רבה בחקר מנגנוני הריאקציה. בהתמרה באטומים קלים, כמו המימן והאיזוטופים שלו, השפעת ההתמרה האיזוטופית על מהירות הריאקציה הינה ניכרת גם כאשר ההתמרה נעשית במקום מרוחק יותר ממרכז הריאקציה. עם התפתחות שיטות המדידה בספקטרוגרף המסות ניתן לעבוד גם באיזוטופים של אטומים כבדים יותר, כגון: פחמן, חמצן, חנקן וכד', ועל ידי כך לחקור בדיוק רב יותר את שלבי מנגנון הריאקציה והשנויים החלים במעבר מן התוצרים למצב המעבר בגורמים כגון קבועי כח, זוויות וכד'.

1. ריאקצית הדקרבונילציה

בשם דקרבונילציה, מוגדרת סדרת ריאקציות בהן מסתחררת מולקולת CO במשך הריאקציה. הדקרבונילציה של חומצות אורגניות מלווה לרב בדהידרטציה, כלומר איבוד מולקולת מים בנוסף לאיבוד מולקולת ה-CO. רק קבוצה קטנה של חומצות אורגניות עוברת דקרבונילציה בנוכחות חומצה חזקה כגון  $H_2SO_4$ . קבוצה זו כוללת את החומצות: פורמית (Hammett 1940), אוכסלית (Lichty 1907) טרי פניל אצטית (Dittmar 1929),  $\alpha$  הדרוכסי חומצות (Whitford 1925),  $\alpha$  קטו חומצות הכוללות את החומצה הבנזואיל פורמית, אשר עיקר העבודה הנוכחית נעשתה על חומצה זו (Elliott 1951).

1.1 מנגנון הדקרבונילציה

לראשונה הוצע מנגנון הדקרבונילציה על ידי המס לדקרבונילציה של חומצה פורמית בחומצה גופריתנית מרוכזת. הוא הניח את שלבי הריאקציה הבאים :

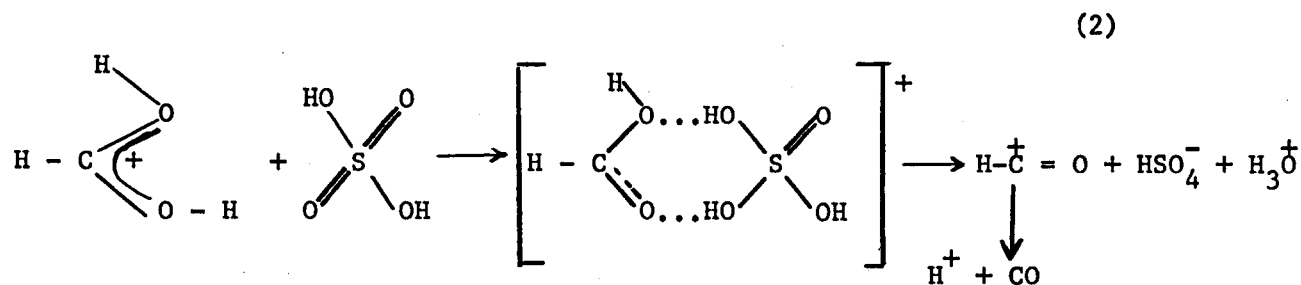


(1)



המס לא ציין מהו השלב האיטי וקובע המהירות של הריאקציה, אך הנחתו היתה שהפרמגנט הקשור לקבוצה הקרבונילית חייב להשתחרר בצורת יון חיובי, ולכן רק חומצות אשר בהן משתחרר יון חיובי שיכול לקבל יציבות מסוימת, תוכלנה לעבור דקרבונילציה. עבודות רבות נעשו לקביעת מנגנון הריאקציה של חומצות אלו. תלות קבוע מהירות הריאקציה,  $k$ , בפונקציה החומציות של המס,  $\text{H}_0$ , נמדדה עבור כל אחת מן החומצות העוברות דקרבונילציה (Hine 1956), בעלת המבנה הפשוט ביותר, ולכן נחקרה חומצה זו רבות הן מבחינת המבנה והן מבחינת הריאקציות החלות עם חומצה זו. לכן גם נעשתה עבודה רבה בריאקציה הדקרבונילציה של החומצה הפורמית. העובדות הנסיוניות תמכו בהצעת המנגנון של המס.

בעבודה איזוטופית נמדד האפקט האיזוטופי של הפחמן C-14 (Ropp 1951) , אפקט איזוטופי זה הראה תלות בטמפרטורה והיה מסדר גודל של 12%. אפקט איזוטופי כה גדול של פחמן מצביע על קריעת קשר C-O בשלב הקובע את מהירות הריאקציה. התלות בטמפרטורה של האפקט האיזוטופי של הפחמן בחומצה פורמית נמדד גם בשביל  $C^{13}$  והראה תלות חזקה בטמפרטורה (Bigeleisen 1962) . חישובים תיאורטיים לקריעת הקשר C-O הראו התאמה טובה עם הנסיון (Melander 1960, Eyring 1952) , אך כל נסיון לראות את קיומו של החלקיק  $HCO^+$  , בתנאים שיוני אציליום של חומצות אחרות נראו, לא העלה תוצאות. עבודה בתהודה מגנטית גרעינית עם חומצה פורמית בנוכחות חומצה גופריתנית מרוכזת (1967) (Hogveen) נעשתה כדי לראות את חשיבותה של החומצה הגופריתנית בריאקציה הדקרבונילציה וכדי לראות את היון  $HCO^+$  , התוצאות הראו שהדהידרציה של החומצה הפורמית בחומצות חזקות, כגון:  $HF-BF_3$  ו-  $HF-S_6F_5$  היא איטית בהרבה מאשר ב-  $H_2SO_4$  מרוכזת, דבר אשר אינו תלוי בחומציות התמיסה, הואיל ושתי חומצות אלו חומציות יותר מאשר  $H_2SO_4$  מרוכזת. לכן הועלתה ההשערה כי דרושה מולקולת חומצה גופריתנית ליצירת קומפלקס מופעל העובר אחר כך ליון  $HCO^+$  שאותו לא ניתן לראות בגלל התפרקות מידית עם הוצרתו לתת את מולקולת ה-  $CO$  . כפי שמתואר במסוואה מס. (2)



1.2 דקרבונילציה של חומצה בנזואיל פורמית

באופן דומה נחקר גם מנגנון הדקרבונילציה של החומצה הבנזואיל פורמית. להלן מסוכמות העובדות הנסיוניות שנתקבלו בחקר מנגנון זה. (Elliott 1951).

(א) הריאקציה הנה מסדר ראשון ביחס לחומצה הבנזואיל פורמית.

(ב) ה-CO שנוצר מכיל את כל הפחמן הקרבוכסילי של החומצה הבנזואיל פורמית ואינו בא מן הפחמן הקרבונילי. עובדה זו הוכחה בנסיונות עם פחמן-14. כאשר סמנו את הפחמן הקרבוכסילי הופיע הסמון במולקולת ה-CO, בעוד שכאשר היה הפחמן הקרבונילי מסומן בפחמן-14, לא היתה מולקולת ה-CO מסומנת.

(ג) התקבל אפקט איזוטופי גדול של הפחמן הקרבוכסילי כאשר האחרון סומן בפחמן-14. גודל האפקט היה  $k_{12}/k_{14} = 1.1$  כלומר מאותו סדר גודל של האפקט האיזוטופי של פחמן במקרה של החומצה הפורמית (Fingerman 1958).

(ד) על ידי הוספת מומסים בסיסיים כגון  $K_2SO_4$  לריאקציה, היתה האטה נכרת במהירות הריאקציה. החוקרים של עבודה זו (Elliott 1951) הסיקו מכך את המסקנה שנוצרים חלקיקים טעונים חיובית, או חלקיקים חומציים החיוניים באחד משלבי הריאקציה.

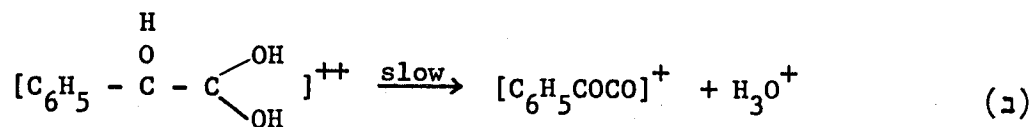
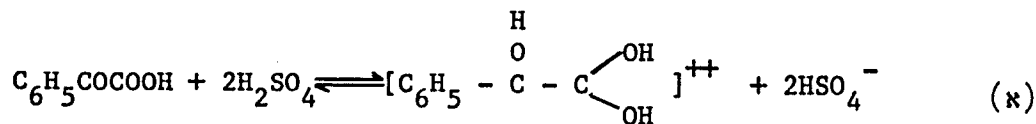
(ה) בצירור גרף המתאר את לוגריתמוס קבוע מהירות הריאקציה כנגד הערך Ho, פונקצית החומציות של המס, מתקבל קו ישר עם שפוע של -2.1.

(ו) לא נתקבל חלוף איזוטופי של החמצנים של החומצה הבנזואיל פורמית כאשר הריאקציה בוצעה במדיום של חומצה גופריתנית מרוכזת מועשרת בחמצן-18. (Ropp 1960).

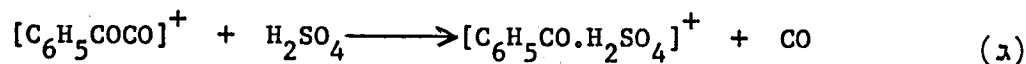
(ז) כאשר סומן הפחמן הקרבונילי בפחמן-14 התקבל אפקט איזוטופי של 3.9% (Ropp 1960). כל הסבר לא נמצא עבור אפקט איזוטופי זה בספרות.

לאור כל העובדות אשר הוזכרו לעיל, הוצע מנגנון עבור ריאקצית הדקרבונילציה של חומצה בנזואיל פורמית. מנגנון זה הנו בהתאמה לכל התוצאות הנסיוניות שנתקבלו בעבודות שבוצעו עד כה, לרבות חוסר החילוף האיזוטופי של החמצן בחומצה הבנזואיל פורמית. (נקודה שנסתרה בעבודתנו הנוכחית). מנגנון זה לא יכול היה להסביר אך ורק את האפקט האיזוטופי של הפחמן הקרבונילי שהיה 3.9% (Hammett 1940).

שלבי הריאקציה מובאים במסוואה מס' (3).



(3)



מנגנון זה דומה בשלביו למנגנון שהוצע בשביל הפרוק של החומצה הפורמית. כדי לאשר מנגנון זה דרושה היתה מדידה של האפקטים האיזוטופיים הבאים: חמצן, פחמן קרבוניסלי, ופחמן קרבונילי, הוכחה לקיום הגוף  $[C_6H_5COCO]^+$  הסעון חיובי, ובדיקה חוזרת בקשר לחילוף האיזוטופי של החמצנים בחומצה הבנזואיל פורמית.

## 2. אפקטים איזוטופיים

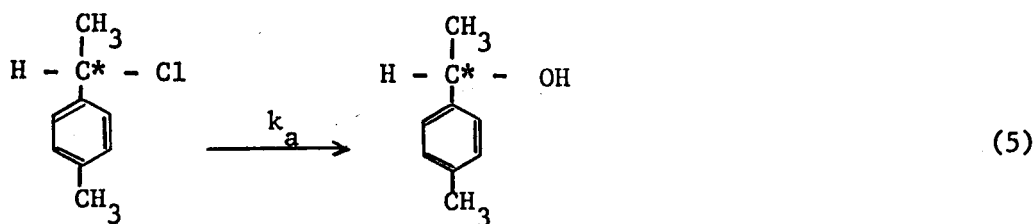
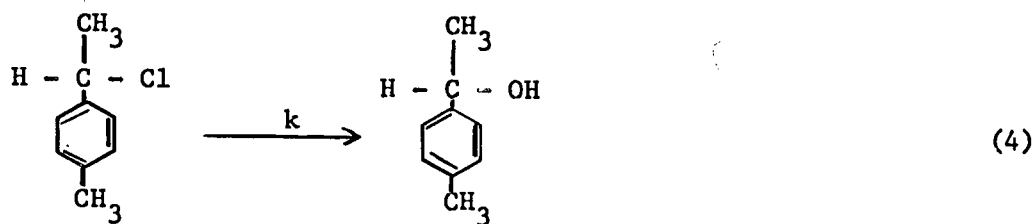
אפקטים איזוטופיים הנם שנויים כימיים או פיסיקליים בתכונות של שתי מולקולות הזרות ביניהן בכל מלבד בהתמרת אטום אחד או יותר במולקולה באיזוטופ שלו, כלומר אלה שנויים הנובעים מן ההבדל במסה האטומית. גודל האפקט הנו תלוי ביחסי המסות של האיזוטופים, ולכן אפקטים איזוטופיים גדולים ביותר מתקבלים במולקולות בהן האטום המותמר באיזוטופ שלו הנו מימן. במקרה זה יחסי המסות בין האיזוטופים השונים הנו הגדול ביותר.

### 2.1 אפקט איזוטופי קינטי

בהגדרה זו מתבטאות ההשפעות על קבועי מהירות הריאקציה של שתי מולקולות הזרות בכל מלבד בהתמרה האיזוטופית. ניתן להבחין בסוגים שונים של אפקט איזוטופי קינטי. השוני בין סוג לסוג נובע במידת השתתפות הקשר לאטום האיזוטופי כאשר עוברים מן התוצרים למצב המעבר. ככל שהשנויים בקשר זה גדולים יותר, גדול גם האפקט יותר.

אפקט איזוטופי ראשוני מתקבל כאשר קשר לאטום האיזוטופי נשבר או נוצר בשלב הקובע את מהירות הריאקציה, למשל בריאקציה ההידרוליזה הבאה שבה נשבר קשר C-Cl בשלב הקובע את מהירות הריאקציה מתקבל אפקט איזוטופי ראשוני כאשר מתמירים את הפחמן C באיזוטופ שלו (C\*).

ריאקציה ההידרוליזה מודגמת על ידי המשוואה:

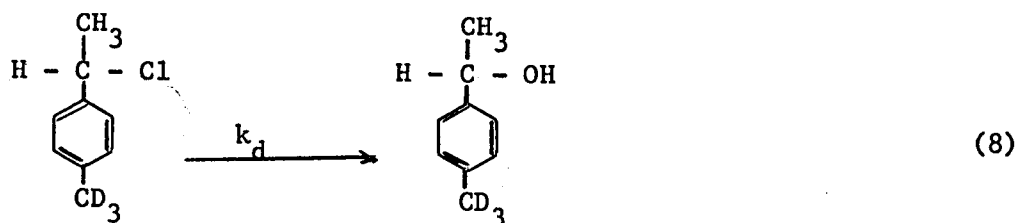
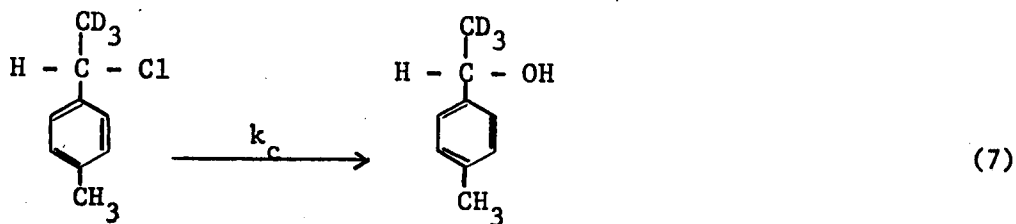
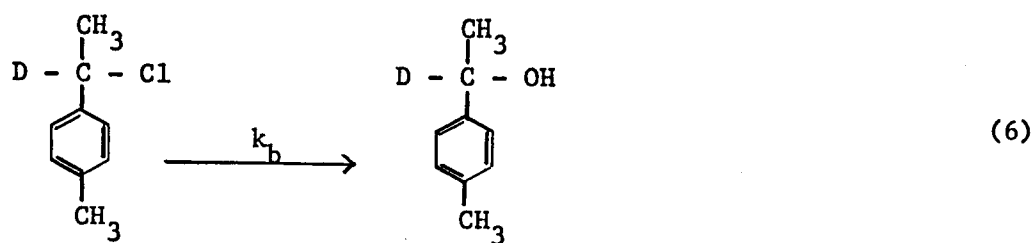


היחס  $k_a/k$  הנור האפקט האיזוטופי הראשוני של פחמן בריאקציה זו, הואיל והקשר אל פחמן זה נקרע במעבר מן הריאקטנטים למצב המעבר.

אפקט איזוטופי קינטי משני מתקבל כאשר ישנה השפעה על קבוע מהירות הריאקציה על ידי התמרה איזוטופית של אטום אשר הקשר אליו אינו נקרע או נוצר בזמן הריאקציה. התמרה זו הנה מרוחקת יותר ממרכז הריאקציה, ולכן גם אפקט זה הנור מסדר גודל קטן יותר מאשר האפקט האיזוטופי הראשוני. הקשר לאטום האיזוטופי מופיע באותה צורה גם בריאקטנטים וגם בתוצרים, אלא יתכן וחלים שנויים בתדירויות של קשר זה כתוצאה מסדור גיאומטרי שונה של מצב המעבר.

גם את האפקט האיזוטופי המשני המתחלק אף הוא לכמה סוגים ניתן להדגים בריאקציה ההידרוליזה אשר נכתבה לעיל, על ידי שנויים בהתמרה האיזוטופית.





השלב הקובע את מהירות הריאקציה בסדרת הריאקציות הללו,

הינה קריעת הקשר C-Cl. היחס  $k_a/k$  מוגדר כאפקט האיזוטופי הראשוני. היחס  $k_b/k$  מוגדר כאפקט איזוטופי קינטי מסני  $\alpha$  הואיל והאטום הסותמר נמצא במצב  $\alpha$  למרכז הריאקציה. אפקט זה נובע בעיקרו מסנוי תדירות הכיפוף אל האטום האיזוטופי כאשר עוברים מן המגיבים לקומפלקס המופעל. סדר הגודל של אפקט זה כאשר ההתמרה היא בדרטריום הנו 15% (Streitwieser 1958).

$k_c/k$  מוגדר כאפקט איזוטופי מסני  $\beta$ , והוא מרוחק עוד

יותר ממרכז הריאקציה. הסבות לקיום אפקט איזוטופי מסוג זה עלולות להיות שונות ממקרה למקרה. הסברים שונים נתנו לאפקט זה וסקירה מקיפה על הנושא נתנה על ידי (E.A. Halevi 1963).

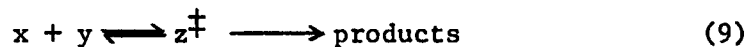
$k_d/k$  הנו אפקט איזוטופי מסני המועבר דרך טבעת ארומטית כמו במקרים של מתמיר בעל תכונות אלקטרוניות שונות (Lewis, E.S. 1954).

2.2 הפתוח התיאורטי

סקר מקיף על אפקטים איזוטופיים נעשה על ידי (Melander 1960),

בהסתמך על התיאוריה של (Wiberg 1955, Bigeleisen 1958), לפי תיאוריה זאת מתוארת מערכת הריאקציה על ידי משטח של אנרגיה פוטנציאלית, (מסטח המתאר אנרגיה פוטנציאלית כפונקציה של מרחקים בין אטומיים), והריאקציה מתוארת על ידי תנועה על פני משטח זה. בריאקציה רגילה קיים מחסום בין האזור של משטח הפוטנציאל המתאים למגיבים לבין זה המתאים לתוצרים, והריאקציה מתרחשת לאורך הדרך שבה המחסום הפוטנציאלי הנו הנמוך ביותר. האזור בקרבת פסגת מחסום הפוטנציאל מוגדר כמצב המעבר, והוא מאופיין על ידי יציבות לאורך כל הקווא-דינטות פרט לזו שלאורכה חל המעבר ממצב של מגיבים למצב של תוצרים. תיאוריה זו מניחה מצב של שווי משקל בין המגיבים לבין מצב המעבר.

עבור הריאקציה



שבה  $z^\ddagger$  מציין את מצב המעבר, נתן קבוע מהירות הריאקציה על ידי הנוסחה

$$k = \frac{\bar{k}T}{h} K^\ddagger \kappa \quad (10)$$

$\bar{k}$  - קבוע בולצמן,  $h$  - קבוע פלנק,  $T$  - טמפרטורה אבסולוטית,  $\kappa$  - קבוע תדירות,  $K^\ddagger$  - קבוע שווי המשקל בין מצב המעבר למגיבים.

קבוע שווי המשקל נתן לפי המכניקה הסטטיסטית על ידי

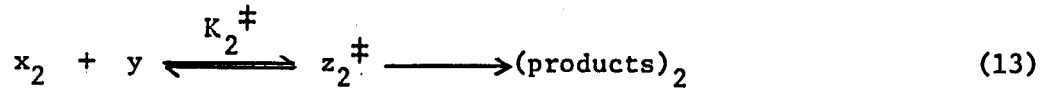
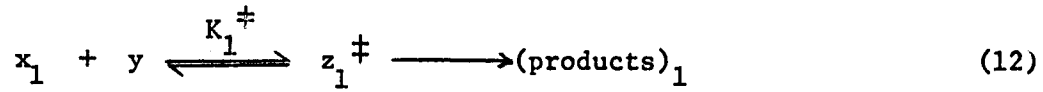
$$k^\ddagger = \frac{Q^\ddagger}{Q_x Q_y} \quad (11)$$

$Q_x$  ו-  $Q_y$  הן פונקציות החלוקה של המגיבים א ו-  $y$ , ו-  $Q^\ddagger$  היא פונקצית החלוקה של מצב המעבר שאינה כוללת את תרומת הויברציה לאורך קואורדינטת הריאקציה.

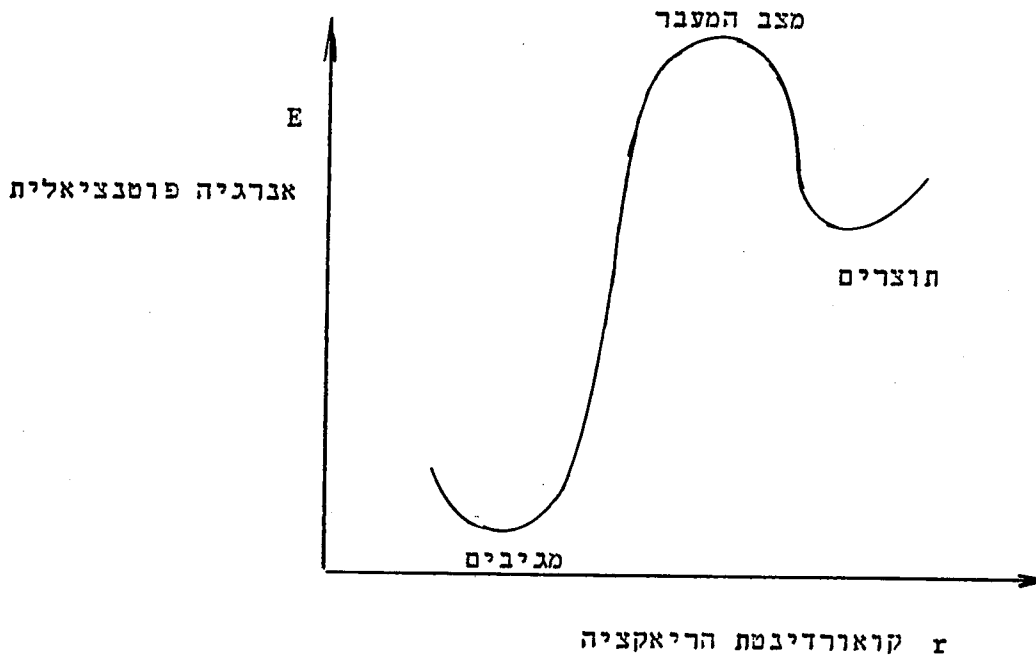
הגורם  $z$  במשוואה הנו גורם תקון קוונטי עבור תדירות המחסום. באופן קלסי ידוע שאם למגיבים ישנה אנרגיה העולה על גובה המחסום תרחש הריאקציה ואם לאו, לא תרחש. חישובים קוונטים מראים כי יש צורך להכניס גורם תקון המביא בחשבון שתי אפשרויות: (א) מערכת שאין לה האנרגיה הקלסית הדרושה ובכל זאת יכולה לקרות ריאקציה על ידי חדירה דרך המחסום. (ב) למרות שלמערכת יש האנרגיה הקלסית המספקת, היא מוחזרת למצב של מגיבים. גורמים אלה מוכללים במונח "חדירות" (Tunnelling Effect). רק בריאקציות שבהן יש העברה של אטום מימן בשלב הקובע מהירות, אזי יש חשיבות גדולה מאד לחדירות, ובשאר המקרים היא ניתנת להזנחה.

בדיקה טובה לתיאורית מצב המעבר היתה אפשרית לו ניתן היה לחשב באופן מדויק את פונקצית החלוקה של המגיבים ושל מצב המעבר, ומתוך כך את קבוע מהירות הריאקציה, אך בעוד שמנתונים ספקטרוסקופיים ניתן לעשות חישובים מסוג זה בשביל הריאקטנטים, אי אפשר לעשות חישוב מדויק עבור מצב המעבר. את האפקט האיזוטופי, כלומר את יחסי קבוע המהירות בין מולקולות איזוטופיות ניתן לחשב באופן מדויק יותר מאשר כל מהירות בפני עצמה, ולכן יעיל יותר לטפל באפקטים איזוטופיים על מהירויות ריאקציה, מאשר במהירויות עצמן, כדי להבין את השנויים במעבר למצב המעבר.

עבור שתי ריאקציות איזוטופיות ניתן לכתוב את המשוואות הבאות:



$x_1$  ו-  $x_2$  הן שתי מולקולות השונות ביניהן אך ורק בהתמרת אחד האטומים באיזוטופ שלו. פיתוח המשוואות עבור האפקט האיזוטופי הקינטי נעשה על ידי ביגלאייזן (Bigeleisen 1949) בדומה לפיתוח שנעשה על ידו עבור האפקט האיזוטופי על קבוע שווי המשקל (Bigeleisen 1947). הפיתוח נעשה בהנחה שהויברציות של המגיבים ושל מצבי המעבר מתנהגות באופן הרמוני, והתנהגות הרוטציות והטרנסלציות הנה קלסית.  $K_1^\ddagger$  ו-  $K_2^\ddagger$  הנם קבועי שווי משקל תרמודינמיים בין המגיבים לבין מצב המעבר הנמצא באזור פסגת העקומה הפוטנציאלית כפי שניתן לראות מן הציור הבא:



היחס בין קבועי המהירות מתקבל כיחס בין פונקציות חלוקה בהנחה  
 $\tau_1 = \tau_2$  . חישוב האפקט האיזוטופי בעזרת פונקצית החלוקה  
 נעשה לראשונה לגבי ריאקציות חילוף בגזים על ידי ביגלאייזן  
 (Bigeleisen 1947) . מניחים כי פונקצית החלוקה ניתנת לפרוק  
 למכפלה של פונקציות החלוקה הבאות :

$$Q = Q_{el} \times Q_{trans} \times Q_{vib} \times Q_{rot} \quad (14)$$

כאשר :

- $Q_{el}$  - פונקצית החלוקה האלקטרונית.
- $Q_{trans}$  - פונקצית החלוקה הטרנסלטורית.
- $Q_{vib}$  - פונקצית החלוקה הויברטורית.
- $Q_{rot}$  - פונקצית החלוקה הרוטציונית.

פונקצית החלוקה האלקטרונית זהה בקרוב גדול לכל זוג  
 מולקולות השונות ביניהן אך ורק בהתמרה האיזוטופית ולכן ניתן  
 לכתוב את היחס בין פונקציות החלוקה עבור המולקולות האיזוטופיות  
 בצורה של משואה מס' (15)

(15)

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{S_1}{S_2} \left( \frac{I_{A_2} I_{B_2} I_{C_2}}{I_{A_1} I_{B_1} I_{C_1}} \right)^{1/2} \left( \frac{M_2}{M_1} \right)^{3/2} \prod_{i=1}^{3n-6} e^{[v_i(1) - v_i(2)] hc / 2kT} \left( \frac{1 - e^{-hc v_i(1) / kT}}{1 - e^{-hc v_i(2) / kT}} \right)$$

כאשר  $I_A, I_B, I_C$  הם מומנטי האינרציה סביב שלשת הצירים,  
 $M$  - המסקל המולקולרי,  $v$  - התדירויות במספרי גל, ו- $S$  הם  
 מספרי הסמטריה של המולקולה. המספרים (1) ו- (2) מתייחסים  
 לאיזוטופ הקל והכבד בהתאמה. בשמוש בחוק המכפלות של סלר רדליק  
 (Redlich 1935) החל על מולקולות המתנהגות באופן קלסי והמבטא  
 יחסי מסקלים מולקולריים ומומנטי אינרציה על ידי יחסי מסות  
 אטומיות ותדירות. כמו כן, בהנחה שמספרי הסמטריה מצטמצמים,

ותדירות אחת בקומפלקס המופעל עוברת לתדירות דמיונית מתקבל הבטוי:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\prod_{i=1}^{3n-6} \frac{U_i(2)}{U_i(1)} \times \frac{e^{-1/2 U_i(2)}}{e^{-1/2 U_i(1)}} \times \frac{1-e^{-U_i(1)}}{1-e^{-U_i(2)}}}{\frac{v_1^\ddagger}{v_2^\ddagger} \prod_{i=1}^{3n-7} \frac{U_i(2)^\ddagger}{U_i(1)^\ddagger} \times \frac{e^{-1/2 U_j(2)^\ddagger}}{e^{-1/2 U_j(1)^\ddagger}} \times \frac{1-e^{-U_j(1)^\ddagger}}{1-e^{-U_j(2)^\ddagger}}} \quad (16)$$

$$U_{i,j} = hc \nu_{i,j} / kT \quad \text{כאשר}$$

h - הוא קבוע פלנק.

$\bar{k}$  - הוא קבוע בולצמן.

T - הטמפרטורה במעלות קלוין.

c - היא מהירות האור.

$\nu_{i,j}$  - היא תדירות הוירציה במספרי גל.

$\nu_1^\ddagger$  ו- $\nu_2^\ddagger$  הן התדירויות הדמיוניות לאורך קואורדינטת הריאקציה.

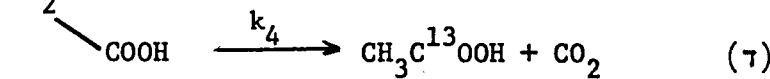
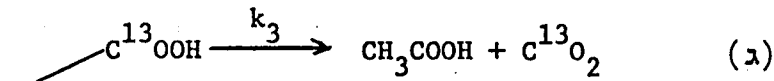
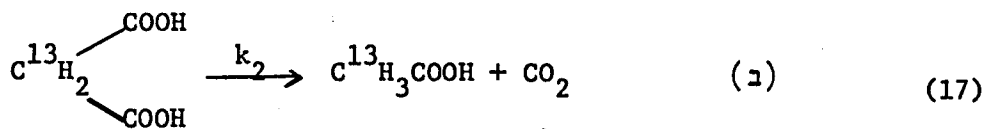
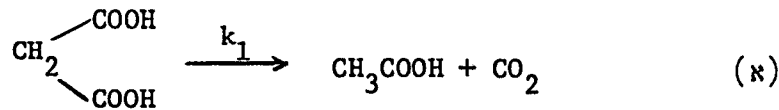
המונה במשוואה זו כולל את התדירויות של המולקולה המגיבה,

ולכן המכפלה מבוצעת על כל התדירויות של המולקולה, בעוד אשר המבנה מאפיין את מצב המעבר, ולכן מבוצעת המכפלה על כל התדירויות פרט לאחת  $\nu^\ddagger$  שהיא תדירות ההתפרקות. נוסחה מס' (16) הנה הנוסחה הכללית לחישוב האפקט האיזוטופי, נוסחה הדורשת אנליזה ויברטורית מדויקת הן של התוצרים והן של מצב המעבר, דבר שאינו בר בצוע. אך היא ניתנת להפסדות שונות בהתאם למקרה ולדיוק הנדרש בחישוב האפקט האיזוטופי. בטמפרטורות נמוכות ובתדירויות גבוהות, פתוח הנוסחה מביא אותה לצורה הפשוטה של תלות באנרגיות רמת האפס, אך היום בשטוש במחשבים אלקטרוניים ניתן להשתמש בנוסחה מבלי לערוך הזנחות מרובות.

2.3 אפקט איזוטופי אינטרמולקולרי (בין מולקולרי)

ואינטראמולקולרי (תוך מולקולרי)

רוב העבודה על אפקטים איזוטופיים של פחמן נעשתה בריאקציות דקרבוכסילציה של חומצות ובעיקר חומצות דו בסיסיות כגון חומצה מלונית. העבודות בטוח זה נעשו גם על אפקט איזוטופי של פחמן כאשר נעשתה התמרה בפחמן-14 וגם אפקט איזוטופי של פחמן-13 ברכוז הטבעי. כדי להדגים את סוגי האפקט האיזוטופי המתקבלים במקרה של חומצה מלונית, יש צורך להסתכל על סדרת המשוואות הבאה:



במשוואה (א) המולקולה הנה סימטרית, כל הפחמנים הנם פחמן-12, ולכן קריעת הקשר תהיה  $\text{C}^{12} - \text{C}^{12}$ . במשוואה (ב) מופיע פחמן-13 בפחמן המתילני לכן התוצרים יהיו חומצה אצטית אשר הפחמן המתילי שלה מסומן בפחמן-13 ומולקולת  $\text{CO}_2$  עם פחמן-12. קריעת הקשר הנה בין שני פחמנים לא זהים, כלומר קריעה  $\text{C}^{13} - \text{C}^{12}$ .

היחס  $k_1/k_2$  מראה את היחס בין קבועי מהירות הריאקציה של שתי מולקולות שונות אשר באחת מהן ישנה התמרה איזוטופית של הפחמן. לכן  $k_1/k_2$  מאפשר למדוד את האפקט האיזוטופי האינטרמולקולרי, כלומר אפקט איזוטופי המתקבל כתוצאה מהשוואת קבועי מהירות ריאקציה בין שתי מולקולות שונות. במשוואות (ג) ו-(ד) מתפרקת אותה המולקולה בשני אופנים שונים, הואיל וזו מולקולה בלתי-סימטרית של חומצה מלונית. אחד משני הפחמנים הקרבוכסיליים הוא פחמן-12 והשני פחמן-13. פירוק ראשון הנו לפי משוואה (ג) המצביעה על קריעת קשר  $C^{12} - C^{13}$ , ובמקרה זה מופיע הפחמן הכבד במולקולת ה- $CO_2$ . לפי משוואה (ד) המראה קריעת קשר  $C^{12} - C^{12}$  כאשר המולקולה מכילה גם  $C^{13}$  בתוכה ובמקרה זה יהיו התוצרים  $CO_2$  המכיל פחמן-12 וחומצה אצטית המכילה פחמן-13 בפחמן הקרבוכסילי שלה. קבוע מהירות הריאקציה במשוואה (ג)  $k_3$  מתאים לקריעת קשר  $C^{13} - C^{12}$ , קבוע מהירות הריאקציה במשוואה (ד)  $k_4$  מתאים לקריעת קשר  $C^{12} - C^{12}$  כאשר המולקולה מכילה גם  $C^{13}$  בתוכה. היחס  $k_4/k_3$  מראה את האפקט האיזוטופי האינטרמולקולרי (תוך מולקולרי) של פחמן.

השוואה בין משוואה (א) למשוואה (ג), כלומר  $k_1/k_3$  מראה את האפקט האינטרמולקולרי (בין מולקולרי) של הפחמן הקרבוכסילי. חישובים תיאורטיים לאפקטים אלה נעשו על ידי ביגלאייזן ווולפסברג (Bigeleisen 1953). מדידת האפקטים האיזוטופיים של הפחמן בחומצה מלונית המכילה רכוז טבעי של פחמן-13 נעשתה על ידי מספר חוקרים (Yankwich 1953, Lindsay 1951). חומצה מלונית מסומנת בפחמן-14 נחקרה על ידי Ropp (Ropp 1952). נחקרו גם החומצות נפטיל מלונית ופניל מלונית (Fry 1952a) וכמו כן החומצה האוכסלית (Fry 1952b). עיקר העבודה על אפקטים איזוטופיים אינטר ואינטרא מולקולריים נעשתה באפקטים איזוטופיים של פחמן.



בהקדמה הדנה באפקטים איזוטופיים הוזכרה העובדה שבראש וראשונה אפקטים אלה הנם אפקטים של מסה, ולכן הנם גדולים ביותר במקרה של מימן, ששם היחסים בין האיזוטופים השונים הם 1:2:3. אפקטים איזוטופיים של פחמן נחקרו רבות בעשר השנים האחרונות, ובעיקר אפקטים הנובעים מהתמרת הפחמן בפחמן-14 שהוא פחמן רדיואקטיבי. החמצן, שהנו אחד האלמנטים החשובים במערכות אורגניות, ביוכימיות וביוולוגיות, כמעט נשמט מן השטח הנקרא אפקטים איזוטופיים. רק מספר עבודות מצומצם דן באפקטים איזוטופיים של חמצן. הסבה לכך נעוצה בעובדה שדרושה אנליזה מס ספקטרומטרית מדויקת מאד כדי למדוד אפקטים אלה שהנם קטנים יחסית ומסדר גודל של אחוזים בודדים, וכמו כן מקשה על העבודה בחמצן העובדה שכרב הריאקציות האורגניות, בתמיסה, בהן נקרע קשר לחמצן, קיים גם חילוף איזוטופי של החמצן עם המדיום. בריאקציות אנאורגניות, רדיקליות ופרוקים תרמיים של מולקולות אורגניות נעשתה עבודה באפקטים איזוטופיים של חמצן. העבודה הראשונה בשטח זה הכוללת גם התאמה בין התיאוריה לנסיון נעשתה על ידי פרידמן וביגלאייזן (Friedman 1950). חוקרים אלה מדדו את האפקט האיזוטופי של חנקן ושל חמצן בפירוק תרמי של אמוניום ניטרט, וכתוצאה מעבודה זו הציעו מנגנון דו שלבי לריאקציה זו



(18)



רופ חקר את הפרוק הפוטוכימי של חומצה פורמית עם כלור בפזה גזית וקבל אפקט איזוטופי של חמצן  $k_{16}/k_{18} = 1.002$  (Ropp 1961).

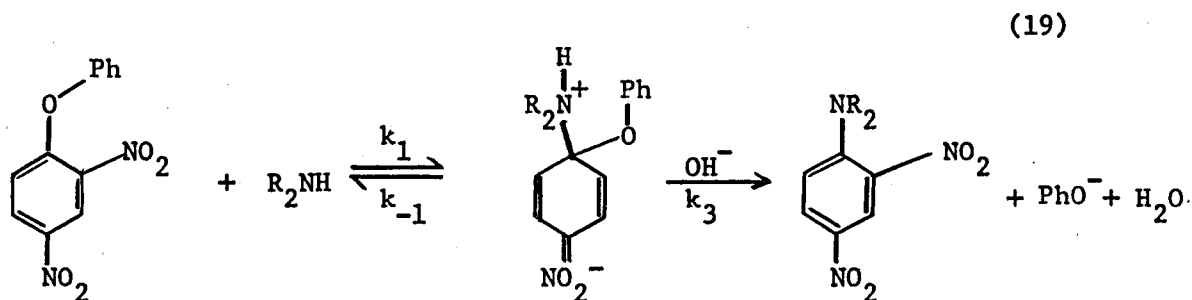
נעשה נסיון לקבוע את מנגנון הפרוק התרמי של די בנזוהידריל אוכסלט בעזרת האפקט האיזוטופי של פחמן ושל חמצן (Warkentin 1967) נתקבל פזור גדול בתוצאות, דבר שהקשה לקבוע בודאות את גודל האפקט האיזוטופי. הממוצע בשביל האפקט האיזוטופי של פחמן-13 היה 2.8% ושל חמצן 1.6%. כתוצאה מכך הניחו שהקשר C-C האמצעי ואחד מקשרי ה- C-O נקרעים ביחד בזמן הפירוק.

בריאקציות אורגניות ישנו מספר מצומצם של עבודות הדנות באפקט איזוטופי של חמצן, אחת מהן הנה הפירוק של אצטיל פרוקסיד שנמדד על ידי גולדסטיין (Goldstein 1964). האפקטים המדוורים שנתקבלו עבור חמצן ועבור פחמן הנם:

$$k_{12}/k_{13} = 1.023 \pm 0.003$$

$$k_{16}/k_{18} = 1.023 \pm 0.07$$

גולדסטיין חישב את האפקט האיזוטופי בסיסת  $\bar{Y}$  (Bigeleisen 1958) והערכים המחושבים שנתקבלו הנם 1.027 עבור חמצן ו-1.004 עבור פחמן. גולדסטיין הניח קבועי כח שונים למצב המעבר בריאקציה זו והגיע למסקנה שהשלב הקובע מהירות בריאקציה, הנו קריעת קשר C-C המלווה בקריעת C-O. כדי לקבוע מנגנון ריאקציה אורגנית נמדד האפקט האיזוטופי של חמצן גם בריאקציה הבאה: (Hart 1966)



השלב הקובע את מהירות הריאקציה יכול להיות או הווצרות האינטרמדיט או התפרקותו. נמצא שהדבר תלוי ברכוז יוני ההדרוכסיל. כאשר האינטרמדיט מתפרק לריאקטנטים ברובו, יהיה  $k_3$  השלב האיטי של הריאקציה ואז צפוי אפקט איזוטופי של חמצן. התוצאות שנתקבלו הן:

$$k_3^{16}/k_3^{18} = 1.0124 \quad (\text{OH}^-) \quad 0.005N \quad \text{ברכוז:}$$

$$k_3^{16}/k_3^{18} = 1.0133 \quad (\text{OH}^-) \quad 0.033N$$

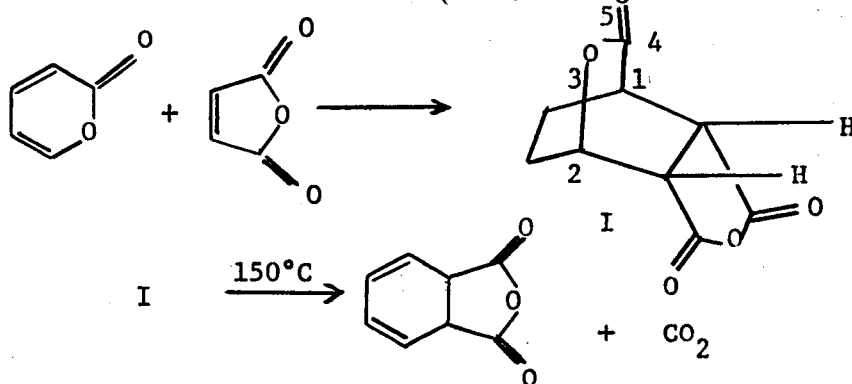
מה שניתן לראות מעבודות אלו היא העובדה שהאפקט של החמצן הוא קטן מאד, ובדרך כלל בסדר גודל של 2%.

ישנה עבודה הדנה באפקט איזוטופי מסני של חמצן (1968)

(Mitton). עבודה זו עוסקת במתנוליזה של האסטר  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O}^*)\text{OAr}$  בנגוד למקובל בעבודה באפקטים איזוטופיים של חמצן, נעשתה עבודה זו בשיטה נפרדת לגבי האסטר המכיל חמצן-16 ונסיון נפרד לאסטר המכיל חמצן-18 ברכוז 98.8 אחוז, עובדה המורידה מדיוק המדידה. טענת המחברים היא שהתקבל אפקט איזוטופי מסני של חמצן  $k_{16}/k_{18} = 1.024 \pm 0.013$ , סדר גודל שהתקבל בכל המקרים בשביל אפקט ראשוני.

גולדשטיין חקר את האפקט האיזוטופי של חמצן ופחמן בריאקציה הפרוק

של תוצר דילס אלדר (Goldstein 1965 a,b).



האפקט של  $C^{13}$  (4) ו- $O^{18}$  (3) נמדד ונמצא 1.030 לפחמן ו- 1.014 לחמצן.  
שני מנגנונים אפשריים הוצעו במקרה זה: (א) קריעת קשר אחת בשלב  
קובע מהירות. (ב) קריעה סימולטנית של שני קשרים.

בעזרת התוצאות של האפקט האיזוטופי נקבע כי הקשר C(1)-C(4)  
נקרע ואחריו C(4) - O(5). חישובים תיאורטיים נעשו כדי לקבוע  
את קבועי הכח המתאימים לאפקטים האיזוטופיים שנתקבלו, ועל ידי כך  
נקבע המבנה הסביר של הקומפלקס המופעל.

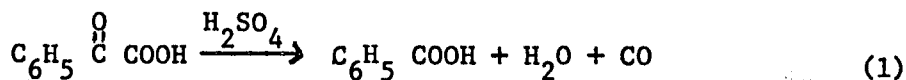
המספר המועט של העבודות שנעשו בשטח של האפקט האיזוטופי  
של חמצן, וסדר הגודל של האפקט, מצביעים על הקושי הרב בעבודה עם  
חמצן, אך ברוב המקרים כדי לקבל תמונה מושלמת על מנגנון הריאקציה  
ניתן לעשות זאת אך ורק בידיעה ובמידה גם של האפקט האיזוטופי  
של חמצן.

סקר ספרות על העבודות בשטח זה ניתן למצוא בסקר של

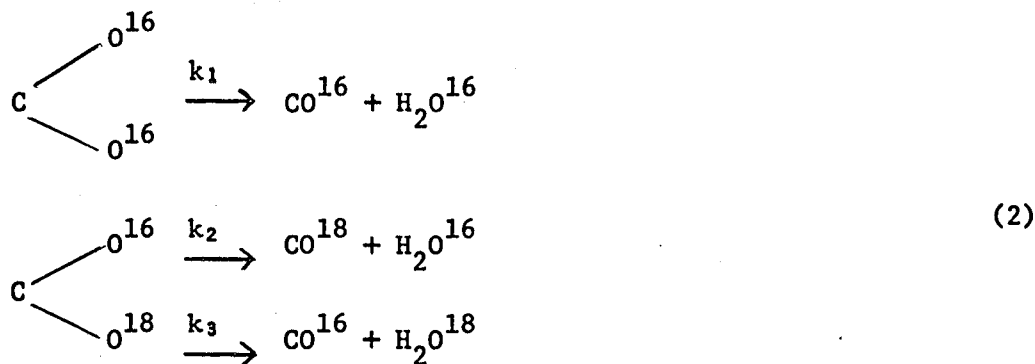
סמואל ושטקל (Samuel 1968).

מ ב ר א

1. חישוב האפקט האיזוטופי של חמצן



החומצה הבנזואיל פורמית מתפרקת בנוכחות חומצה גופריתנית מרוכזת לחומצה בנזואית, מים ו-CO, כפי שמתואר במשוואה מס (1). ברכוז טבעי של חמצן-18 קיימת תחרות בריאקציה בין מולקולות המכילות חמצן אחד חמצן-18, ושאר החמצנים חמצן-16, לבין מולקולות המכילות רק חמצן-16. ברכוז הטבעי של חמצן-18 ניתן להזניח את מספר המולקולות המכילות שני חמצנים חמצן-18 אשר מספרם קטן מאד. בהנחה שקיים שלב בו שני החמצנים איזנטיים, לאחר שהחומצה הבנזואיל פורמית עוברת פרוטונציה, ניתן לתאר את המולקולות העוברות ריאקציה בדרך הבאה:



אטום החמצן המשתחרר בזמן הריאקציה, ואשר הרכבו האיזוטופי הנו הגורם הקובע בחישוב האפקט האיזוטופי של חמצן, נבלע בתור מולקולת מים בתוך החומצה הגופריתנית המרוכזת. אין כל אפשרות לבודד מולקולת מים זו ולמדוד את ההרכב האיזוטופי של החמצן בה. הואיל ושני החמצנים של הקבוצה הקרבוכסילית בחומצה הבנזואיל פורמית זהים ביניהם בשלב מסוים של הריאקציה, כפי שהוזכר קודם לכן,

ניתן לפתח נוסחאות לפיהן אפשר לחשב את האפקט האיזוטופי של החמצן המסתחרר בזמן הריאקציה, מתוך ידיעת ההרכב האיזוטופי של החמצן הנותר במולקולה. החמצן הנותר מסתחרר בתור מולקולת CO, אשר בה ניתן למדוד את היחס האיזוטופי של החמצן-18 לחמצן-16 באופן מדויק.

האפקט האיזוטופי של פחמן (הפחמן הקרבוכסילי) במולקולה זו, חושב בדרך דיפרנציאלית המבוססת על לקיחת אינקרימנטים קטנים של תוצר בפרקי זמן שונים של הריאקציה, כפי שמוסבר בנספח מס' א'.

בעבודה זו פותחו נוסחאות לחישוב האפקט האיזוטופי של החמצן, המבוססות גם כן על לקיחת אינקרימנטים קטנים של תוצר. נוסחאות אלו אינן מאפשרות לחשב את האפקט האינטראמולקולרי (תוך מולקולרי) של החמצן. לכן פותחו נוסחאות אינטגרליות המאפשרות לחשב גם את האפקט האינטרמולקולרי (הבין מולקולרי) וגם את האפקט האינטראמולקולרי (תוך מולקולרי) של חמצן.

### 1.1 הגדרת הקבועים המופיעים בנוסחאות

התאור הסכמטי של המולקולות העוברות ריאקציה מתואר במשוואה מס' (2).

- $k_1$  - קבוע מהירות הריאקציה לקריעת הקשר  $C-O^{16}$  כאשר כל החמצנים במולקולה הנם חמצן-16.
- $k_2$  - קבוע מהירות הריאקציה לקריעת הקשר  $C-O^{16}$  במולקולה המכילה גם חמצן-18 כחמצן קרבוכסילי.
- $k_3$  - קבוע מהירות הריאקציה לקריעת הקשר  $C-O^{18}$ .
- $f$  - מציין את החלק של המולים שעבר ריאקציה.
- $t$  - הזמן שעבר מהתחלת הריאקציה.

$M_2$  - מציין את מספר המולקולות המכילות חמצן-18 בזמן  $t$  מסוים.  
 $M_1$  - מציין את מספר המולקולות המכילות רק חמצן-16 בזמן  $t$  מסוים.

$M_2^0$  - מציין את מספר המולקולות המכילות חמצן-18 בזמן  $t = 0$   
 $M_1^0$  - מציין את מספר המולקולות המכילות רק חמצן-16 בזמן  $t = 0$

1.2 הנוסחאות הדיפרנציאליות לחישוב האפקט האיזוטופי של חמצן

בשביל אינקרימנט קטן של זמן  $t$  המצויין על ידי  $dt$  מבוטא מספר המולקולות של  $CO$  המכילות חמצן-18 על ידי  $d(CO^{18})$  והמשוואה המתאימה ל-  $d(CO^{18})$  הנה:

$$d(CO^{18}) = k_2 M_2 dt \quad (3)$$

בשביל אותו פרק זמן  $dt$  יהיה מספר המולקולות של  $CO$  המכילות חמצן-16 נתון במשוואה מס' (4)

$$d(CO^{16}) = (k_3 M_2 + k_1 M_1) dt \quad (4)$$

והואיל והריאקציה הנה מסדר ראשון, כפי שהוסבר קודם לכן, ניתן לבטא את  $M_2$  ו-  $M_1$  בעזרת

$$M_2 = M_2^0 e^{-(k_2 + k_3)t} \quad (5)$$

$$M_1 = M_1^0 e^{-k_1 t}$$

על ידי הצבת הערכים של  $M_2$  ו-  $M_1$  במשוואות (3) ו-(4) בהתאמה יתקבלו המשוואות (6) ו-(7)

$$d(CO^{18}) = k_2 M_2^0 e^{-(k_3 + k_2)t} dt \quad (6)$$

$$d(CO^{16}) = [k_3 M_2^0 e^{-(k_3 + k_2)t} + k_1 M_1^0 e^{-k_1 t}] dt \quad (7)$$

כדי לקבל את היחס האיזוטופי בין המולקולות המכילות חמצן-18 ובין המולקולות המכילות חמצן-16, מחלקים את משוואה (7) במשוואה (6) ומתקבלת משוואה (8):

$$\frac{\Delta(\text{CO}^{16})}{\Delta(\text{CO}^{18})} = \frac{k_3}{k_2} + \frac{k_1}{k_2} \frac{M_1^{\circ}}{M_2^{\circ}} e^{-k_1 t (1 - \frac{k_3 + k_2}{k_1})} \quad (8)$$

הסמון  $\Delta(\text{CO}^{16})$  ו-  $\Delta(\text{CO}^{18})$  בא להראות שהמדובר הוא באינקרמנטים של חומר ולא בכל הכמות של CO שהשתחררה מהתחלת הריאקציה עד לזמן t. את t, הזמן, ניתן לבטא בעזרת f כפי שמוסבר בנספח מס' א'.

$$\ln(1 - f) = -k_1 t. \quad (9)$$

על ידי הצבת הערך של t במשוואה מס' (8) מתקבלת משוואה (10)

$$\frac{\Delta(\text{CO}^{16})}{\Delta(\text{CO}^{18})} = \frac{k_3}{k_2} + \frac{k_1}{k_2} \frac{M_1^{\circ}}{M_2^{\circ}} e^{[\ln(1 - f)](1 - \frac{k_3 + k_2}{k_1})} \quad (10)$$

$\Delta(\text{CO}^{16})/\Delta(\text{CO}^{18})$  הנו מספר מסדר גודל של 500, הוא הדין

לגבי הבטוי

$$\frac{k_1}{k_2} \frac{M_1^{\circ}}{M_2^{\circ}} (1-f)^{[1 - (k_3 + k_2)/k_1]} = \frac{k_1}{k_2} \frac{M_1^{\circ}}{M_2^{\circ}} e^{[\ln(1 - f)](1 - \frac{k_3 + k_2}{k_1})}$$

שהנו גם כן מסדר גודל של 500, עובדה זו הנה הסיבה שאי אפשר לקבל מתוך משוואה זו את  $\frac{k_3}{k_2}$ , שזהו האפקט האינטראמולקולרי

(תוך מולקולרי), שהנו מסדר גודל של אחד, ומבוטא כהפרש בין

שני מספרים מסדר גודל של 500. לכן  $k_3/k_2$  הנו זניח במשוואה

זו. על ידי ציור גרף המבטא את  $\ln[\Delta(\text{CO}^{16})/\Delta(\text{CO}^{18})]$

כנגד  $\ln(1 - f)$  מתקבל קו ישר אשר שפועו יהיה  $1 - [(k_2 + k_3)/k_1]$ .

ניתן לראות שמתוך נוסחה זו אפשר לקבל את היחס בין קבועי

מהירות הריאקציה של מולקולות המכילות רק חמצן-16 והמבוטא



על ידי  $k_1$  לבין המולקולות המכילות גם חמצן-16 וגם חמצן-18 והמבוטא על ידי  $(k_2 + k_3)$ . יתרונה של שיטה זו היא האפשרות לקבוע באותו נסיון ומאותן דוגמאות של CO גם את האפקט האיזוטופי של החמצן וגם של הפחמן. כמו כן קביעת האפקט האיזוטופי כשפוע של קו ישר, מגדילה את דיוק החישוב.

בעזרת משוואה (10) ובהנחה ש-  $M_1/M_2$  הוא 500, צוירו עקומות המתארות את  $\Delta(CO^{16})/\Delta(CO^{18})$  כפונקציה של  $f$  בשביל ערכים משוערים של  $(k_2 + k_3)/k_1$  מ- 0.90 עד 0.98. ל-  $k_3/k_2$  הנחנו ערך של 0.96 שהנו ערך תיאורטי מחושב ממודל של מולקולה דו אטומית C-O. גרפים אלה מאפשרים לקבוע את האפקט האיזוטופי של חמצן בריאקציות תחרותיות, מתוך ידיעת  $f$  והיחס  $\Delta(CO^{16})/\Delta(CO^{18})$ . קובץ עקומות בשביל פחמן-14 מופיע בספרות (Collins 1964, Ropp 1960). העקומות המופיעות בספרות מאפשרות לקבוע את האפקט האיזוטופי של פחמן-14 מתוך ידיעת הפעילות הרדיואקטיבית של התוצר ב-  $f$  מסוים. עתה מאפשרות העקומות של החמצן לקבוע בדרך דומה גם את האפקט האיזוטופי של חמצן.

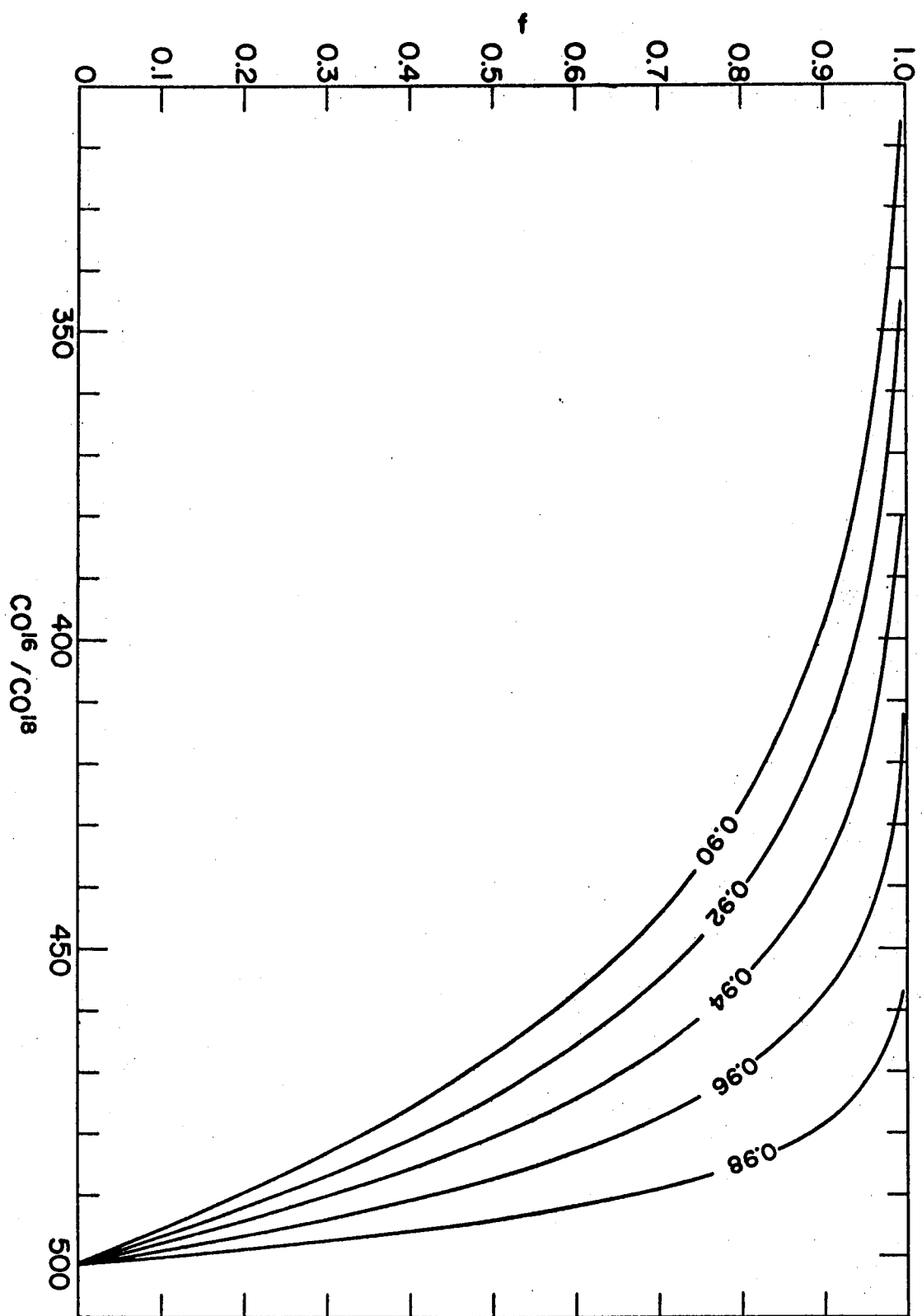
טבלה מס' 1

חישוב ההרכב האיזוטופי  $\Delta(\text{CO}^{16})/\Delta(\text{CO}^{18})$  לפי הנוסחה הדיפרנציאלית

f	הערכים המחושבים של $\Delta(\text{CO}^{16})/\Delta(\text{CO}^{18})$ כאשר $(k_2+k_3)/k_1$				
	הם הערכים הבאים:				
	0.9	0.92	0.94	0.96	0.98
0.01	500.46	500.56	500.66	500.76	500.86
0.10	495.74	496.88	497.82	498.86	499.91
0.20	489.91	492.14	494.35	496.53	498.76
0.30	483.47	486.91	490.37	493.91	497.47
0.40	476.05	480.92	485.89	490.86	495.89
0.50	467.48	474.01	480.59	487.30	494.06
0.60	457.19	465.62	474.20	482.99	491.89
0.70	444.24	455.06	466.13	477.46	488.09
0.80	426.65	440.58	454.92	469.77	485.12
0.90	398.11	415.88	436.47	456.97	478.48
0.95	371.52	394.43	418.72	444.51	471.89
0.99	316.44	346.88	380.25	416.84	456.97

הגרפים המתארים את ההשתנות של  $\Delta(\text{CO}^{16})/\Delta(\text{CO}^{18})$  כפונקציה של f עבור ערכים שונים של  $(k_3 + k_2)/k_1$  מצוירים בציר מס' 1. מתוך העקומות נראה שההשתנות ביחס האיזוטופי באינקרימנטים השונים הנה סדירה גם כאשר האפקט האיזוטופי הנו רק 2%.

צירור מס' 1: העקומות המתארות את היחס האיזוטופי  $CO^{16}/CO^{18}$   
המחושב לפי משוואה מס' (10) כפונקציה של  $f$  בשביל  
חמישה ערכים שונים של האפקט האינטרמולקולרי  
כאשר  $k_3/k_2 = 0.96$ .



1.3 הנוסחאות האינטגרליות לחישוב האפקט האיזוטופי של חמצן

3.א המשוואות המתארות את ההרכב האיזוטופי כפונקציה של t

לאחר הסתכלות בסדרת מאמרים הדנה באפקט האיזוטופי של פחמן,

ואשר במקרה זה חושב האפקט האיזוטופי בשיטה אינטגרלית ( 1951

Bigeleisen 1949, Bothner-by), פותחה סדרת משוואות אשר תתאים

למקרה של אפקט איזוטופי של חמצן. סדרת משוואות זו מאפשרת חשוב

של האפקט האיזוטופי האינטרמולקולרי (בין מולקולרי) וכמו כן

האינטראמולקולרי (תוך מולקולרי) של חמצן בהתגבר על העובדה

שהחמצן אינו ניתן למדידה מס-ספקטרומטרית. סדרת משוואות זו

מאפשרת את חישוב האפקט האיזוטופי של החמצן בדומה למשוואות

הדיפרנציאליות, מתוך מדידת ההרכב האיזוטופי של החמצן הנותר

במולקולה והמשתחרר בצורה של CO.

כפי שהוזכר קודם לכן ומתואר במשוואה מס' (2), מציין  $k_2$  את

קבוע מהירות הריאקציה כאשר הקשר בין פחמן לחמצן-16 נקרע

והמולקולה CO מכילה את החמצן הכבד, חמצן-18. בעוד ש- $k_3$

מציין את קבוע מהירות הריאקציה כאשר הקשר בין פחמן לחמצן-18

נקרע, חמצן זה מופיע במולקולת המים, ואילו מולקולת ה-CO

שבה ניתן למדוד את ההרכב האיזוטופי של החמצן, מכילה חמצן-16.

רכוז מולקולות המים בזמן t מבוטא ע"י המשוואה:

$$\frac{d(H_2O)}{dt} = k_3 M_2 \quad (11)$$

על ידי הצבת הערך של  $M_2$  במשוואה מתקבל:

$$\frac{d(H_2O^{18})}{dt} = k_3 M_2^0 e^{-(k_2 + k_3)t} \quad (12)$$

כדי לקבל את כמות המים הכבדים שהתקבלה החל מ-  $t = 0$  עד ל-  $t$  מסוים מבצעים אינטגרציה של משוואה (12) ומתקבלת משוואה (13)

$$\int_0^t d(\text{H}_2\text{O}^{18}) = k_3 M_2^{\circ} \int_0^t e^{-(k_2 + k_3)t} dt \quad (13)$$

כמות המים הכבדים שהתקבלה מהתחלת הריאקציה עד לזמן  $t$  מופיעה במשוואה (14)

$$(\text{H}_2\text{O}^{18})_t = \frac{k_3}{k_2 + k_3} M_2^{\circ} [1 - e^{-(k_2 + k_3)t}] \quad (14)$$

אילו ניתן היה למדוד את ההרכב האיזוטופי של החמצן במולקולת המים, הרי שבעזרת משוואה (14) ובעזרת המשוואה האנלוגית בשביל  $\text{H}_2\text{O}^{16}$  אפשר היה לחשב את האפקט האיזוטופי של חמצן. כפי שהוסבר קודם לכן, אין אפשרות להשתמש במשוואות אלו אלא במשוואות המבוססות על רכוז המולקולות CO כפי שמתואר להלן. בדומה למשוואה (14) המראה את רכוז מולקולות המים המכילות חמצן-18, מתקבלת משוואה (15) המראה את רכוז מולקולות ה-CO המכילות חמצן-18.

$$(\text{CO}^{18})_t = \frac{k_2}{k_2 + k_3} M_2^{\circ} [1 - e^{-(k_2 + k_3)t}] \quad (15)$$

רכוז מולקולות ה-CO אשר החמצן בהן מסומן בחמצן-16, ואשר השתחררו מתחילת הריאקציה עד לזמן  $t$  מסוים, מתקבל כסכום של מספר המולקולות CO המסומנות בחמצן-16 והמשתחררות מתוך המולקולה המכילה גם חמצן-18, כמובן שמספר זה זהה עם מספר המולקולות של מים  $\text{H}_2\text{O}$  המסומנות בחמצן-18, כפי שמתואר במשוואה מס' (15), ומספר המולקולות CO המשתחררות מן המולקולה

שכל חמצניה הנם חמצן-16.

$$(\text{CO}^{16})_t = M_1^{\circ} (1 - e^{-k_1 t}) + \frac{k_3}{k_2 + k_3} M_2^{\circ} [1 - e^{-(k_2+k_3)t}] \quad (16)$$

היחס האיזוטופי הנמדד במולקולות ה-CO יהיה מבוטא על ידי משוואה (17)

$$\frac{\text{CO}^{16}}{\text{CO}^{18}} = \frac{M_1^{\circ} [1 - e^{-k_1 t}] + \frac{k_3}{k_2 + k_3} M_2^{\circ} [1 - e^{-(k_2+k_3)t}]}{\frac{k_2}{k_2 + k_3} M_2^{\circ} [1 - e^{-(k_2 + k_3)t}]} \quad (17)$$

כאשר כל החומצה הבנזואיל פורמית מתפרקת, כלומר על ידי הצבת  $t \rightarrow \infty$  במשוואה (17) מתקבלת משוואה (18)

$$\left(\frac{\text{CO}^{16}}{\text{CO}^{18}}\right)_{t \rightarrow \infty} = \frac{M_1^{\circ} + \frac{k_3}{k_2 + k_3} M_2^{\circ}}{\frac{k_2}{k_2 + k_3} M_2^{\circ}} \quad (18)$$

$$\left(\frac{\text{CO}^{16}}{\text{CO}^{18}}\right)_{t \rightarrow \infty} = \frac{k_3}{k_2} + \left(1 + \frac{k_3}{k_2}\right) \frac{M_1^{\circ}}{M_2^{\circ}} \quad (19)$$

הואיל והיחס  $\text{CO}^{16}/\text{CO}^{18}$  הנו מסדר גודל של 500 וגם הביטוי  $(1 + k_3/k_2) \times (M_1^{\circ}/M_2^{\circ})$  הנו מסדר גודל של 500, הרי שאת האבר  $k_3/k_2$  שהנו מסדר גודל של אחד ניתן להזניח במשוואה (19) ואזי מתקבל הבטוי:

$$\left(\text{CO}^{16}/\text{CO}^{18}\right)_{t \rightarrow \infty} = \left(M_1^{\circ}/M_2^{\circ}\right) \times (1 + k_3/k_2) \quad (20)$$

מתוך ביטוי זה ניתן לבדוד את האפקט האינטראמולקולרי (תוך מולקולרי) המבוטא על ידי:

$$(k_3/k_2 + 1) = \frac{(CO^{16}/CO^{18})_{t \rightarrow \infty}}{M_1^\circ/M_2^\circ} \quad (21)$$

מתוך משוואה (21) ניתן לראות כי על ידי מדידת היחס האיזוטופי ב-CO המתקבל מפירוק טוטלי של החומצה הבנזואיל פורמית, ומתוך ידיעת  $M_1^\circ/M_2^\circ$  אפשר לקבל את האפקט האינטראמולקולרי (תוך מולקולרי) של החמצן.

כדי לקבל את האפקט האינטראמולקולרי (בין מולקולרי)

של החמצן, בוצעו פעולות מתימטיות נוספות. על ידי פיתוח החלק האקספוננציאלי של משוואה (17) לטור טיילור והצבת הערך  $t \rightarrow 0$  מתקבלת משוואה (22)

$$(CO^{16}/CO^{18})_{t \rightarrow 0} = \frac{k_1 M_1^\circ + k_3 M_2^\circ}{k_2 M_2^\circ} \quad (22)$$

$$(CO^{16}/CO^{18})_{t \rightarrow 0} = \frac{k_3}{k_2} + \frac{k_1}{k_2} \frac{M_1^\circ}{M_2^\circ} \quad (23)$$

וכמו שהוסבר קודם לכן לגבי משוואה (19) הרי גם במקרה של משוואה (23) מאותם השקולים ניתן להזניח את  $k_2/k_3$

$$(CO^{16}/CO^{18})_{t \rightarrow 0} = (k_1/k_2) \times (M_1^\circ/M_2^\circ) \quad (24)$$

ניתן לציין כי היחס  $k_1/k_2$  מתאר את האפקט האיזוטופי המסני של החמצן, הואיל ו- $k_1$  הנו קבוע מהירות הריאקציה לקריעת הקשר בין פחמן וחמצן-16, כאשר כל החמצנים במולקולה הנם חמצן-16, בעוד אשר  $k_2$  מתאר את קבוע מהירות הריאקציה לקריעת הקשר בין



פחמן וחמצן-16 כאשר המולקולה מכילה גם חמצן-18 בתוכה. יחס בין קבועים מן הסוג המתואר לעיל מוגדר כאפקט איזוטופי מסני. האפקט האינטרמולקולרי (בין מולקולרי) מבוטא על ידי ההרכב האיזוטופי של החמצן במים בזמן  $t \rightarrow 0$ , כפי שניתן לראות ממשוואה (25):

$$\left( \frac{H_2O^{16}}{H_2O^{18}} \right)_{t \rightarrow 0} = \frac{k_1}{k_3} \frac{M_1^0}{M_2^0} \quad (25)$$

הנו האפקט האינטרמולקולרי המבוטא. הואיל ואין אפשרות לקבלו מתוך מדידות במים, מתקבל האפקט האינטרמולקולרי (בין מולקולרי) כיחס בין ההרכב האיזוטופי של החמצן ב-CO לאחר פירוק טוטלי של החומצה לבין ההרכב האיזוטופי של החמצן ב-CO לאחר פירוק של פחות מאחוז אחד של החומצה הבנזואיל פורמית.

$$\frac{(CO^{16}/CO^{18})_{t \rightarrow \infty}}{(CO^{16}/CO^{18})_{t \rightarrow 0}} = \frac{(1 + k_3/k_2) \times (M_1^0/M_2^0)}{k_1/k_2 \times (M_1^0/M_2^0)} \quad (26)$$

ומתוך משוואה (26) מתקבל הבטוי:

$$\frac{(CO^{16}/CO^{18})_{t \rightarrow \infty}}{(CO^{16}/CO^{18})_{t \rightarrow 0}} = \frac{k_2 + k_3}{k_1} \quad (27)$$

וכדי לקבל את  $k_3/k_1$  שזהו האפקט האינטרמולקולרי (בין מולקולרי) המוגדר, מחסירים ממשוואה (27) את משוואה (24) ומתקבלת משוואה (28)

$$\frac{k_3}{k_1} = \frac{\left( \frac{CO^{16}}{CO^{18}} \right)_{t \rightarrow \infty} - \frac{M_1^0}{M_2^0}}{\left( \frac{CO^{16}}{CO^{18}} \right)_{t \rightarrow 0}} \quad (28)$$

משואה (28) מבטאת את האפקט האינטרמולקולרי (בין מולקולרי) המבוקש.

סדרת משואות זו אשר פותחה אפשרה לחשב את האפקט האיזוטופי האינטרמולקולרי (בין מולקולרי) והאינטראמולקולרי (תוך מולקולרי) של החמצן. מתוך הנוסחאות ניתן לראות שהדוגמאות אשר נדרש למדוד בהן את ההרכב האיזוטופי של החמצן הן: (א) CO המתקבל כתוצאה של פירוק טוטלי של החומצה הבנזואיל פורמית על ידי חומצה גופריתנית מרוכזת. (ב) CO המתקבל לאחר שאחוז אחד של החומצה הבנזואיל פורמית התפרקה. (ג) CO<sub>2</sub> המתקבל מדקרבוכסילציה של החומצה הבנזואיל פורמית, וזאת כדי לקבוע את היחס  $M_1^{\circ}/M_2^{\circ}$ .

הדרך המעשית לקבלת דוגמאות אלו ומדידתן בצורה מדויקת בספקטרוגרף המסות, מתוארת בחלק הנסיוני של העבודה. כמו כן מודגשות בחלק זה הבעיות אשר עמדו בפנינו בבצוע מדידות אלו.

3. ב היחס האיזוטופי  $CO^{16}/CO^{18}$  כפונקציה של f

המשואות המתארות את היחס  $CO^{16}/CO^{18}$  כפונקציה של t בוטאו גם כפונקציה של f, שזהו החלק שעבר ריאקציה בזמן אסוף התוצר. את משואה (17) ניתן לכתוב בצורה אחרת, כפי שמתואר במשואה (29)

$$\frac{CO^{16}}{CO^{18}} = \frac{k_3}{k_2} + \frac{M_1^{\circ}}{M_2^{\circ}} \left(1 + \frac{k_3}{k_2}\right) \times \frac{1 - e^{-k_1 t}}{1 - e^{-(k_2+k_3)t}} \quad (29)$$

כפי שהוסבר בנספח מס' א' הדין בחישוב האפקט האיזוטופי של פחמן ניתן לבטא את t כפונקציה של f בדרך הבאה:

$$t = \frac{-\ln(1-f)}{k_1} \quad (30)$$

על ידי הצבת הערך של  $t$  כפי שהוא מבוטא במשוואה (30) לתוך משוואה (29) מתקבלת משוואה (31):

$$\frac{CO^{16}}{CO^{18}} = \frac{k_3}{k_2} + \frac{M_1^0}{M_2^0} \left(1 + \frac{k_3}{k_2}\right) \frac{f}{1 - e^{[\ln(1-f)] \times (k_2+k_3)/k_1}} \quad (31)$$

$$\frac{CO^{16}}{CO^{18}} = \frac{k_3}{k_2} + \frac{M_1^0}{M_2^0} \left(1 + \frac{k_3}{k_2}\right) f / [1 - (1-f)^{(k_2+k_3)/k_1}]$$

1.3 חישוב העקומות התיאורטיות

בשביל פחמן, כפי שהוזכר קודם לכן, ישנן עקומות מחושבות המאפשרות מתוך ידיעת  $f$  וההרכב האיזוטופי בדוגמא המתאימה ל- $f$  לחשב את האפקט האיזוטופי של הפחמן. ישנם מקרים שזוהי הדרך הנוחה ביותר מבחינה נסיונית למדידת האפקט האיזוטופי של פחמן. בעבודה זו נעשו חישובים כדי לקבוע עקומות מסוג זה גם לחמצן, ובעזרת עקומות אלו ניתן לקבוע את האפקט האיזוטופי של החמצן. בפרק זה בוצעו החישובים בעזרת הנוסחאות האינטגרליות גם במטרה לראות האם ההסתנות בהרכב האיזוטופי של הדוגמאות הינה מחוץ לתחום השגיאה של המדידות בספקטרוגרף המסות. ואמנם גם כאשר האפקט האיזוטופי האינטרמולקולרי (בין מולקולרי) והאינטראמולקולרי (תוך מולקולרי) הנם בסדר גודל של 2%, ההסתנות בהרכב האיזוטופי ניתנת למדידה. החישוב בוצע בעזרת נוסחא (31). הערך  $M_1^0/M_2^0$  היה 500. בשביל ערך של  $k_3/k_2 = 0.98$  ו-  $k_3/k_1 = 0.98$  חושבו הערכים של  $CO^{16}/CO^{18}$  כפונקציה של  $f$ . ערכים אלה תארו עקומה אחת. לערך של  $k_3/k_2 = 0.98$  חושבו עוד ארבע עקומות נוספות כאשר  $k_3/k_1$  מקבל את הערכים 0.92, 0.94, 0.96, 0.90. כל חמשת העקומות הללו אשר המשותף בהן הוא האפקט האיזוטופי האינטראמולקולרי (תוך מולקולרי) נפגשות בנקודה  $f = 1$ .

חישוב דומה בוצע לגבי  $k_3/k_2 = 0.96$  ושוב נתקבלו חמש עקומות המתאימות כל אחת לערך קבוע של  $k_3/k_1$ . חישוב

דומה נעשה בשביל ערכים  $k_3/k_2$  0.94, 0.92 ו-0.90. נתקבלו חמש משפחות של עקומות ובכל משפחה היו חמש עקומות, כפי שמתואר בציור מס' 2. ניתן לראות מתוך העקומות הללו שכאשר  $f = 1$ , כלומר פירוק טוטלי של החומצה הבנזואיל פורמית, נפגשות חמש העקומות בנקודה אחת כאשר יש להן אפקט אינטראמולקולרי (תוך מולקולרי) משותף, מבלי תלות באפקט האינטראמולקולרי (בין מולקולרי). התוצאות המחושבות של  $CO^{16}/CO^{18}$  כפונקציה של  $f$ , מופיעות בטבלאות מס' 2-6. כפי שרואים הן מהציור והן מן הטבלאות, הרי שההשתנות בהרכב האיזוטופי הינה מסדר גודל הניתן למדידה מס ספקטרומטרית גם כאשר האפקט האיזוטופי האינטר-מולקולרי (בין מולקולרי) והאינטראמולקולרי (תוך מולקולרי) הנם בסביבות של 2%.

טבלה מס' 2

חישוב ההרכב האיזוטופי  $CO^{16}/CO^{18}$  כאשר האפקט האינטראמולקולרי (תוך מולקולרי)  $k_3/k_2 = 0.98$

f	הערכים המחושבים של $CO^{16}/CO^{18}$				
	0.90	0.92	0.94	0.96	0.98
0.01	553.43	541.37	529.82	518.76	508.15
0.10	548.24	536.92	526.12	515.74	505.77
0.20	545.14	534.38	524.29	514.71	504.95
0.30	541.80	531.88	522.25	513.15	504.43
0.40	538.25	529.06	520.18	511.78	503.72
0.50	534.21	525.89	517.90	510.30	502.97
0.60	529.78	522.40	515.35	508.62	502.14
0.70	524.68	518.41	512.39	506.67	501.19
0.80	518.57	513.58	508.85	504.34	500.06
0.90	510.57	507.36	504.26	501.34	498.58
0.95	505.25	503.13	501.16	499.31	497.58
0.99	498.92	498.21	497.58	496.99	496.46

טבלה מס' 3

חישוב ההרכב האיזוטופי  $CO^{16}/CO^{18}$  כאשר האפקט האינטראמולקולרי

$$k_3/k_2 = 0.96 \text{ (תוך מולקולרי)}$$

f	הערכים המחושבים של $CO^{16}/CO^{18}$				
	0.90	0.92	0.94	0.96	0.98
0.01	547.83	535.89	524.46	513.51	503.01
0.10	542.69	531.49	520.79	510.52	500.65
0.20	539.62	528.97	518.98	509.20	499.33
0.30	536.32	526.49	516.96	507.95	499.32
0.40	532.80	523.71	514.92	506.60	498.63
0.50	528.80	520.57	512.66	505.13	497.88
0.60	524.42	517.12	510.14	503.46	497.06
0.70	519.37	513.17	507.21	501.53	496.12
0.80	513.32	508.38	503.69	499.23	495.00
0.90	505.47	502.22	499.16	496.26	493.55
0.95	500.14	498.04	496.09	494.25	492.55
0.99	493.87	493.17	492.54	491.96	491.44

טבלה מס' 4

חישוב האפקט האיזוטופי  $CO^{16}/CO^{18}$  כאשר האפקט  
האינטראמולקולרי (תוך מולקולרי)  $k_3/k_2 = 0.94$

f	$CO^{16}/CO^{18}$ הערכים המחושבים של				
	0.90	0.92	0.94	0.96	0.98
0.01	542.23	530.41	519.09	508.53	497.86
0.10	537.15	526.05	515.47	505.30	495.53
0.20	534.11	523.53	513.68	503.99	494.73
0.30	530.83	521.12	511.68	502.76	494.22
0.40	527.35	518.35	509.65	501.43	493.52
0.50	523.39	515.25	507.42	499.97	492.79
0.60	519.06	511.82	504.92	498.32	492.02
0.70	514.06	507.92	502.02	496.41	491.05
0.80	508.07	503.18	498.54	494.13	489.94
0.90	500.30	497.08	494.05	491.19	488.49
0.95	495.02	492.95	491.01	489.20	487.51
0.99	488.82	488.12	487.50	486.92	486.41

טבלה מס' 5

חישוב ההרכב האיזוטופי  $CO^{16}/CO^{18}$  כאשר האפקט  
האינטראמולקולרי (תוך מולקולרי)  $k_3/k_2 = 0.92$

f	הערכים המחושבים של $CO^{16}/CO^{18}$				
	0.90	0.92	0.94	0.96	0.98
0.01	536.63	524.93	513.73	503.01	492.79
0.10	531.59	520.62	510.15	500.08	490.41
0.20	528.59	518.16	508.37	498.79	489.62
0.30	525.35	515.73	506.39	497.57	489.12
0.40	521.91	512.99	504.39	496.24	488.43
0.50	517.99	509.93	502.18	494.81	487.70
0.60	513.70	506.54	499.71	493.17	486.89
0.70	508.76	502.67	496.84	491.28	485.97
0.80	502.83	497.98	493.39	489.03	484.88
0.90	495.13	491.95	488.95	486.11	483.44
0.95	489.91	487.86	485.94	484.15	482.47
0.99	483.76	483.08	482.46	481.89	481.38

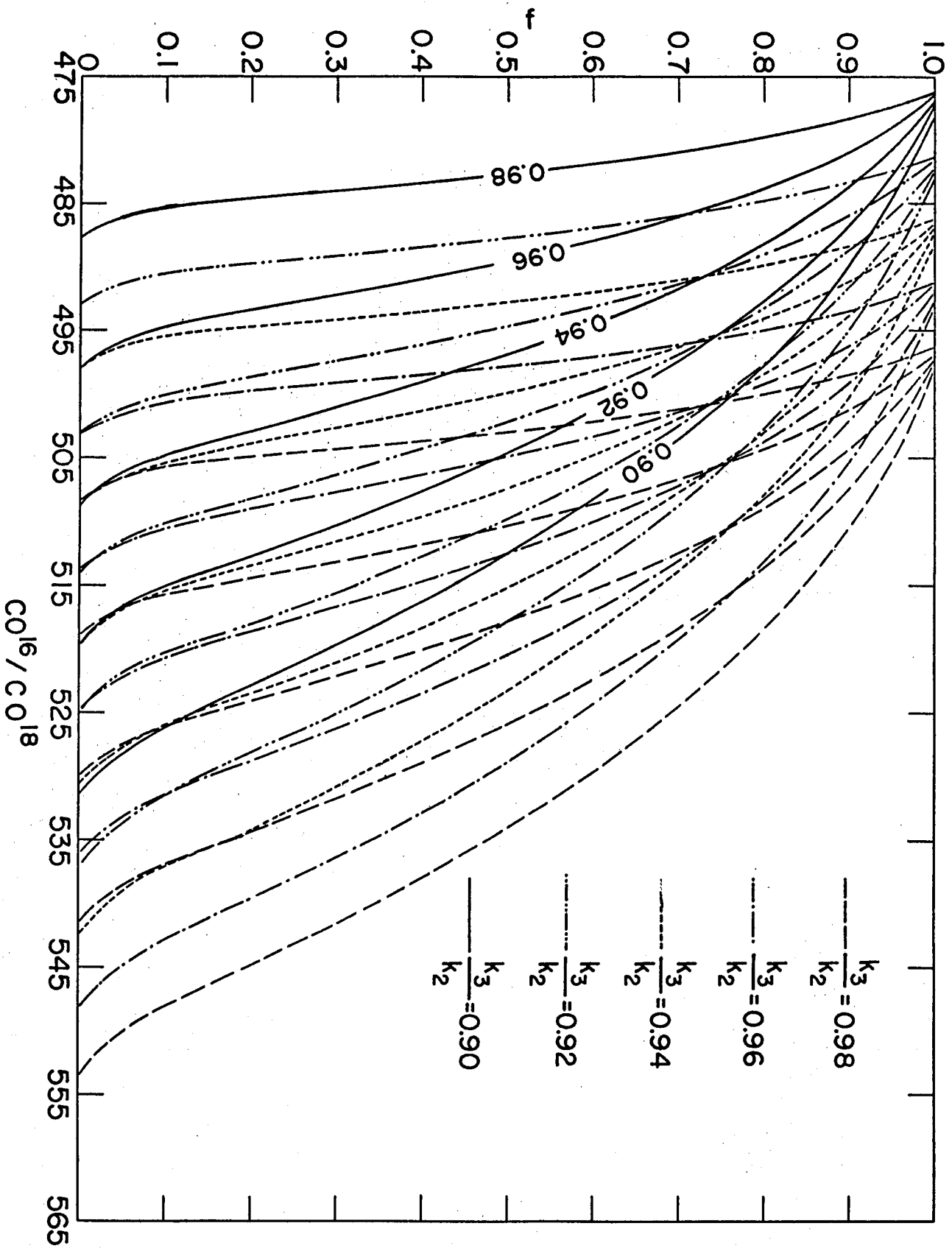
טבלה מס' 6

חישוב ההרכב האיזוטופי  $CO^{16}/CO^{18}$  כאשר האפקט  
 האינטראמולקולרי (תוך מולקולרי)  $k_3/k_2 = 0.90$

f	$CO^{16}/CO^{18}$ הערכים המחושבים של				
	0.90	0.92	0.94	0.96	0.98
0.01	531.03	519.46	508.38	497.76	487.58
0.10	526.05	515.18	504.82	494.86	485.29
0.20	523.08	512.75	503.06	493.58	484.50
0.30	519.87	510.35	501.11	492.38	484.01
0.40	516.46	507.64	499.13	491.07	483.33
0.50	512.58	504.61	496.94	489.64	482.61
0.60	508.34	501.26	494.49	488.03	481.81
0.70	503.45	497.43	491.66	486.16	480.90
0.80	497.57	492.79	488.24	483.92	479.82
0.90	489.96	486.82	483.85	481.04	478.39
0.95	484.79	482.76	480.87	479.09	477.44
0.99	478.72	478.04	477.43	476.87	476.36



ציור מס' 2: העקומות המתארות את היחס האיזוטופי המחושב של  $CO^{16}/CO^{18}$  כפונקציה של  $f$  לפי משוואה מס' (31).  
לכל ערך של  $k_3/k_2$  הוצבו חמישה ערכים של  $k_3/k_1$ .

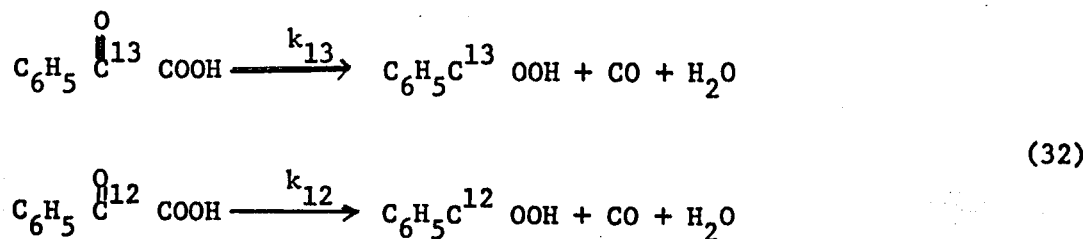


2. חישוב האפקט האיזוטופי של הפחמן הקרבונילי

בחומצה הבנזואיל פורמית

כדי לקבל תמונה שלמה על השנויים החלים במצב המעבר, נמדד גם האפקט האיזוטופי של הפחמן הקרבונילי. פחמן זה מופיע כפחמן קרבוכסילי בחומצה הבנזואית, המתקבלת כתוצר פרוק של החומצה הבנזואיל פורמית. חומצה זו נשארת בתוך תמיסת החומצה הגופריתנית המרוכזת ויש צורך לבודדה ולנקותה כדי לקבוע את היחס האיזוטופי בפחמן הקרבוכסילי. השיטות הנסיוניות תוארנה בחלק הנסיוני. האפקט האיזוטופי של הפחמן המבוטא על ידי  $k_{13}/k_{12}$  נמדד בחומר בעל רכוז טבעי של פחמן-13.

המולקולות המתחרות ביניהן בריאקציה הן:



- $M_{13}$  - מציין את מספר המולקולות המכילות פחמן-13 כפחמן קרבונילי, בזמן  $t$  מסוים.
- $M_{12}$  - מציין את מספר המולקולות המכילות פחמן-12 כפחמן קרבונילי, בזמן  $t$  מסוים.
- $M_{13}^0$  - מציין את מספר המולקולות המכילות פחמן-13 כפחמן קרבונילי, בזמן  $t = 0$ .
- $M_{12}^0$  - מציין את מספר המולקולות המכילות פחמן-12 כפחמן קרבונילי, בזמן  $t = 0$ .
- $k_{12}$  - קבוע מהירות הריאקציה כאשר הפחמן הקרבונילי הוא פחמן-12.
- $k_{13}$  - קבוע מהירות הריאקציה כאשר הפחמן הקרבונילי הוא פחמן-13.

הריאקציה הנה מסדר ראשון, כפי שכבר הוזכר קודם לכן. רכוז המולקולות של חומצה בנזואית המכילות פחמן-12 מבוטא על ידי המשוואה:

$$\frac{d(C_6H_5 C^{12} OOH)}{dt} = k_{12} M_{12}^0 = k_{12} M_{12}^0 e^{-k_{12}t} \quad (33)$$

רכוז המולקולות של חומצה בנזואית המכילות פחמן-13 מבוטא על ידי המשוואה הבאה:

$$\frac{d(C_6H_5 C^{13} OOH)}{dt} = k_{13} M_{13}^0 = k_{13} M_{13}^0 e^{-k_{13}t} \quad (34)$$

כדי לקבל את כמות החומצה הבנזואית שהתקבלה החל מ-  $t = 0$  עד ל-  $t$  מסוים, מבצעים אינטגרציה.

$$\int_0^t d(C_6H_5 C^{12} OOH) = \int_0^t k_{12} M_{12}^0 e^{-k_{12}t} dt \quad (35)$$

לאחר האינטגרציה מתקבל הבטרי הבא:  
עבור מולקולות המכילות  $C^{12}$

$$(C_6H_5 C^{12} OOH)_t = M_{12}^0 (1 - e^{-k_{12}t}) \quad (36)$$

ועבור מולקולות המכילות  $C^{13}$

$$(C_6H_5 C^{13} OOH)_t = M_{13}^0 (1 - e^{-k_{13}t}) \quad (37)$$

היחס האיזוטופי יתקבל על ידי החילוק של משוואה (37) במשוואה (36):

$$\left( \frac{C_6H_5 C^{13} OOH}{C_6H_5 C^{12} OOH} \right)_t = \frac{M_{13}^0 (1 - e^{-k_{13}t})}{M_{12}^0 (1 - e^{-k_{12}t})} \quad (38)$$

וכדי לקבל את היחס האיזוטופי כפונקציה של  $f$ , שזהו החלק שעבר ריאקציה, מבטאים את  $t$  כפונקציה של  $f$  כפי שמוסבר בנספח מס' א'.

$$e^{-k_{12}t} = (1 - f) \quad (39)$$

$$t = \frac{-\ln(1 - f)}{k_{12}} \quad (40)$$

על ידי הצבת הערך של  $t$  במשוואה (38) מתקבל הבטוי:

$$\left( \frac{C_6H_5 C^{13} OOH}{C_6H_5 C^{12} OOH} \right)_t = \frac{M_{13}^{\circ} (1 - e^{(k_{13}/k_{12}) \times [\ln(1 - f)]})}{M_{12}^{\circ} f} \quad (41)$$

את המשוואה (41) ניתן לכתוב גם בצורה הבאה:

$$\left( \frac{C_6H_5 C^{13} OOH}{C_6H_5 C^{12} OOH} \right)_t \bigg/ \frac{M_{13}^{\circ}}{M_{12}^{\circ}} = \frac{1 - e^{(k_{13}/k_{12}) \times \ln(1 - f)}}{f} \quad (42)$$

נסמן ב-  $f$  את הבטוי המצין את ההרכב האיזוטופי של הפחמן, כאשר חלק מהחומצה הבנזואיל פורמית התפרק, חלקי ההרכב האיזוטופי כאשר כל החומצה התפרקה.

$$f = \left( \frac{C_6H_5 C^{13} OOH}{C_6H_5 C^{12} OOH} \right)_t \bigg/ \frac{M_{13}^{\circ}}{M_{12}^{\circ}} \quad (43)$$

$$f = \frac{1 - e^{(k_{13}/k_{12}) \times \ln(1 - f)}}{f} \quad (44)$$

$$\rho = \frac{1 - (1-f)^{k_{13}/k_{12}}}{f} \quad (45)$$

גם במקרה זה חושבו וצוירו העקומות המתארות את  $f$  כפונקציה של  $f$ . נקבעו עשרה ערכים בשביל  $K_{13}/k_{12}$  בתחום שבין 0.90 עד 0.99. התוצאות המחושבות בשביל  $f$  מסוכמות בטבלה מס' (7).

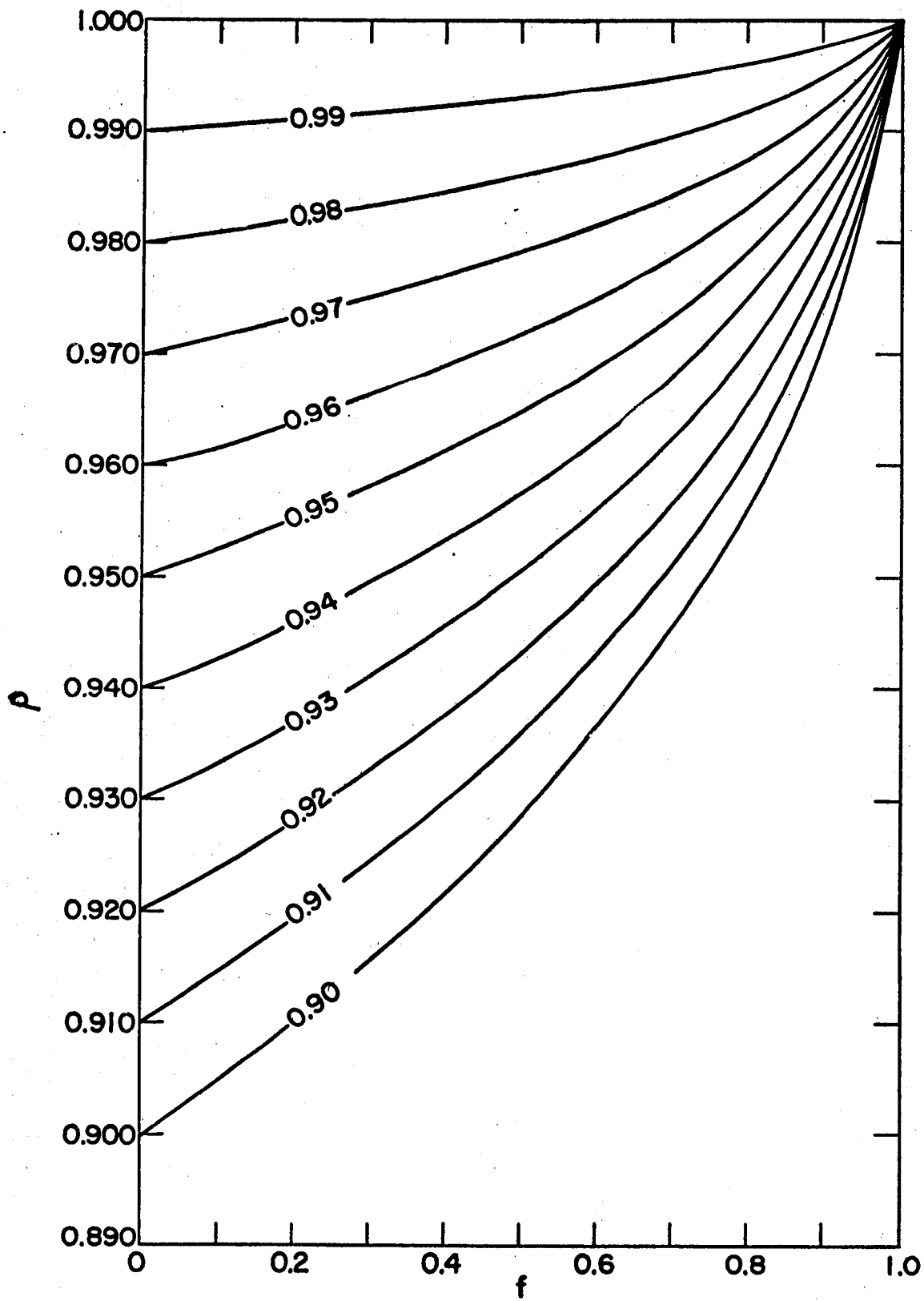
בציר מס' (3) מתוארות עשר העקומות המראות את ההשתנות של  $f$  כפונקציה של  $f$  בשביל עשרת הערכים של  $k_{13}/k_{12}$  שנבחרו. בעזרת עקומות אלו ניתן לקבוע את הערך הנסיוני של  $k_{13}/k_{12}$  כאשר מקבלים את  $f$  עבור דוגמא שה-  $f$  שלה ידוע.

f שותקנבלו כפונקציה של  $k_{13}/k_{12}$  } הערכים המחושבים של

f	הערכים המחושבים של $k_{13}/k_{12}$ כאשר הערכים של $f$ הם הנאים:									
	0.99	0.98	0.97	0.96	0.95	0.94	0.93	0.92	0.91	0.90
0.1	0.9905	0.9810	0.9716	0.9616	0.9526	0.9426	0.9336	0.9236	0.9145	0.9045
0.2	0.9911	0.9822	0.9734	0.9641	0.9552	0.9463	0.9370	0.9280	0.9191	0.9097
0.3	0.9917	0.9832	0.9750	0.9666	0.9579	0.9496	0.9407	0.9324	0.9240	0.9153
0.4	0.9923	0.9846	0.9769	0.9691	0.9612	0.9534	0.9455	0.9375	0.9294	0.9214
0.5	0.9930	0.9861	0.9790	0.9719	0.9648	0.9576	0.9503	0.9430	0.9356	0.9282
0.6	0.9939	0.9876	0.9814	0.9751	0.9688	0.9623	0.9558	0.9493	0.9420	0.9361
0.7	0.9948	0.9896	0.9842	0.9789	0.9733	0.9679	0.9623	0.9566	0.9510	0.9452
0.8	0.9959	0.9918	0.9859	0.9834	0.9791	0.9747	0.9702	0.9657	0.9610	0.9564
0.9	0.9974	0.9948	0.9921	0.9893	0.9865	0.9835	0.9806	0.9775	0.9744	0.9712
0.95	0.9984	0.9968	0.9949	0.9933	0.9915	0.9896	0.9877	0.9857	0.9832	0.9816
0.99	0.9995	0.9991	0.9984	0.9980	0.9974	0.9968	0.9961	0.9955	0.9948	0.9941

ציור מס' 3: העקומות המחושבות לפי נוסחא (44) בשביל האפקט  
האיזוסופי של פחמן-13, והמתארות את  $f$  כפונקציה  
של  $f$  בשביל עשרה ערכים שונים של  $k_{12}/k_{13}$ .





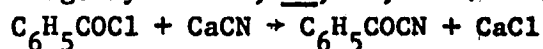
ח ל ק נ ס י ר נ י  
=====

1. הכנת ריאגנטים

1.1 סינתזה של חומצה בנזואיל פורמית

בשלב ראשון סונתז הבנזואיל ציאניד לפי הריאקציה

Org. Syntheses, 24, 14, 16 (1944)



לתוך בקבוק זיקוק של 500 מ"ל, אשר היה בתוכו מרחום שהגיע

קרוב מאד לתחתית הבקבוק, הוכנסו 110 גר' ציאניד הנחשת.

מלח זה יובש במסך שלוש שעות ב-  $110^\circ\text{C}$ . לאחר מכן הוספו

143 גר' של בנזואיל כלוריד. מנענעים את הבקבוק עד אשר

כל ציאניד הנחשת מתערבב עם הבנזואיל כלוריד ואחר כך מחממים

את הגולה, תחילה לטמפרטורה של  $145-150^\circ\text{C}$  ואחר כך מעלים את

הטמפרטורה ל-  $220-230^\circ\text{C}$  ומסאירים את הגולה למשך שעה וחצי.

במשך החימום מוציאים את הגולה מאמבט החימום בכל 15 דקות

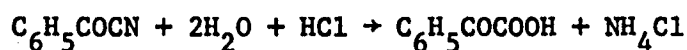
ומנענעים את הבקבוק. לאחר חימום של שעה וחצי מחברים את

הגולה למקרר אויר לזיקוק. מעלים את טמפרטורת האמבט באיטיות

ל-  $305-310^\circ\text{C}$  והזיקוק נמשך עד אשר לא מתקבל יותר תוצר.

סינתזה זו בוצעה במעבדה לכימיה אורגנית של סכון ויצמן.

כדי לקבל את החומצה הבנזואיל פורמית המשכנו לפי הריאקציה:



לתוך גולה בנפח של 1 ליטר הוכנסו 43 גר' של בנזואיל ציאניד

ואליהם הוספו 500 מ"ל של חומצה הידרוכלורית מרוכזת. תמיסה

זו עורבבה עד אשר נמס כל המוצק והושארה בטמפרטורת החדר למשך

חמישה ימים. לאחר חמישה ימים היתה התמיסה צלולה וצהובה.

תמיסה זו הוספה לכלי אשר הכיל 2 ליטר מים והכל נוער. לאחר

מכן נעשה מיצוי אתרי של תמיסה זו. בפעם ראשונה נערך המיצוי

עם 400 מ"ל אתר ובשלת הפעמים הנוספות עם 250 מ"ל אתר

בכל פעם. האתר נודף בעזרת ואקום. לאחר שנודף האתר לא נראו כל גבישים של החומצה ולכן החומר הוכנס לייבוש נוסף לתנור ואקום בטמפרטורה של  $45^{\circ}\text{C}$  למשך 24 שעות. לאחר 24 שעות הופיעו גבישים של החומצה. חומצה זו גובשה מתוך פחמן סטרה כלורי רותח בשתי מנות שונות.

לחלק אחד של התמיסה נתן להתקרר בקרור מהיר והתקבלה אבקה אשר לא היתה נקיה ביותר ונתכה בשתי פרקציות

(1)  $45-55^{\circ}\text{C}$

(2)  $58-63^{\circ}\text{C}$

חלק שני של התמיסה קורר באפן איטי והתקבלו גבישים גדולים אשר נקודת ההיתוך שלהם היתה  $59-62^{\circ}\text{C}$ . נקודת ההיתוך של חומצה בנזואיל פורמית קנויה מ-FLUKA היתה  $57-62^{\circ}\text{C}$ .

### 1.2 חומצה בנזואיל פורמית מסומנת בחמצן-17

300 מ"ג חומצה בנזואיל פורמית אשר סונתזה בדרך שתוארה לעיל הומסו ב-3 מ"ל מים המסומנים בחמצן-17 ברכוז של 10%. תמיסה זו עמדה תחת רפלקס במשך 20 שעות. לאחר מכן הועברה התמיסה למדידת התהודה המגנטית הגרעינית של החמצנים. מחלק מהתמיסה הורתקו המים והחומצה יובשה ונוקתה והתקבלה חומצה בנזואיל פורמית מסומנת בחמצן-17. רכוז החמצן-17 היה מספיק כדי לראות סיגנל בת.מ.ג., אך לא מדדנו בדיוק כמה אחוז חמצן-17 היה.

### 1.3 חומצה בנזואית מסומנת בחמצן-17

200 מ"ג חומצה בנזואית הומסו ב-3 מ"ל מים המסומנים בחמצן-17 ברכוז 10%. לזה הוספו שתי סיפות של חומצה גופריתנית מרוכזת 98%, כדי שתשמש קטליזטור. החומצה עמדה תחת רפלקס

במשך 24 שעות. החומצה הבנזואית התקבלה מגובשת לאחר שהורחקו המים והיא יובשה ונוקתה.

1.4 הכנת חומצה גופריתנית מרוכזת

4.4 א. הכנת החומצה

החומצה הגופריתנית בתחום הרכוזים 99-100% הוכנה ע"י מיהול במים של אולאום  $H_2SO_4 \cdot SO_3$  ברכוז של 15%  $SO_3$  חופשי מתוצרת Fisher Scientific Company. בתחילה נעשתה טיטרציה כדי לקבוע את רכוז ה-  $SO_3$  בחומצה בודאות, ולאחר מכן הוספו מים כדי להביא את רכוז החומצה ל-  $100 \pm 0.2\%$ .

4.4 ב. קביעת רכוז החומצה הגופריתנית

רכוז החומצה הגופריתנית נקבע ע"י שקילה מדויקת שך 1 מ"ל של החומצה, ואחר כך טיטרציה עם נתריום הידרוכסיד ברכוז של 1N שנקנה מחברת B.D.H. נתריום הידרוכסיד זה הגיע מהחברה באמפולת פולי אתילן סגורה ואת הכמות של החומר באמפולה היה צורך לשפוך לבקבוק מדידה של 500 מ"ל ולמהול עד לקו. הטיטרציה נעשתה בעזרת אינדיקטור פנול פטלאין.

חישוב רכוז החומצה נעשה כדלהלן:

לתוך כוסית שקילה עם מכסה הוכנסו 1 מ"ל  $H_2SO_4$  בעזרת

פיפטה. משקל כמות ה-  $H_2SO_4$  שנלקחה בפיפטה - x

מספר המ"ל של 1N NaOH שירדו בטיטרציה - y

משקל החומצה בתוך 1 מ"ל ואשר נסמנו באות - z מחושב בדרך

הבאה:

מסקל אקוירולנטי של חומצה גופריתנית 49.04 גר

$$y \times 1 \times 49.04 \times \frac{1}{1000} = z$$

במקרה  $z < x$  יהיה אחוז החומצה הגופריתנית:

$$\frac{z}{x} \times 100 = M\% \quad H_2SO_4$$

כאשר  $z > x$

במקרה זה מכילה החומצה הגופריתנית  $SO_3$  חופשי והיא מופיעה בצורת אולאום. כדי לחשב את אחוז ה-  $SO_3$  נעשה החישוב הבא:

$$z - x = A$$

$$\frac{A \times 80}{18} = B$$

$$\frac{B}{z} \times 100 = C\% \quad SO_3$$

80 - מסקל מולקולרי של  $SO_3$

18 - מסקל מולקולרי של  $H_2O$

1.5 הכנת חומצה גופריתנית למדידת הספקטרום ה- U.V.

של החומצה בנזואיל פורמית

כדי לראות את שינויי הבליעה בזמן הדקרבונילציה של החומצה הבנזואיל פורמית, הוכנה שורה של רכוזים של חומצה גופריתנית המתאימה לרכוז לפני פרוק החומצה, בזמן הפרוק ואחריו. לא היה צורך לעבוד ברכוז מעל 89.2% הואיל וברכוז זה החומצה התפרקה מיד. לכן כל הרכוזים הוכנו ע"י מיהול חומצה גופריתנית 98%.

רכוז החומצה גופריתנית שהתקבל	מס' מ"ל מים	מס' מ"ל חומצה גופריתנית 98%
69.7%	41.7	58.3
80.8%	28.7	71.3
81.3%	27.0	73.0
82.7%	26.0	74.0
83.2%	25.0	75.0
83.8%	24.0	76.0
84.5%	23.5	76.5
84.9%	23.0	77.0
85.1%	22.0	78.0
89.2%	16.6	83.4

1.6 חומצה גופריתנית מסומנת בחמצן-17

כדי למדוד תהודה מגנטית גרעינית היה צורך להכין חומצה גופריתנית מסומנת בחמצן-17. חומצה מסומנת בחמצן-17 הוכנה ע"י מיהול של אולאום  $H_2SO_4 \cdot SO_3$  - 65% עם מים אשר היו ברכוז של 9.7% חמצן-17.

1.7 חומצה גופריתנית מסומנת בחמצן-18

למדידת החילוף האיזוטופי של החמצנים של החומצות הבאות: בנזואית, אוקסלית, פורמית ובנזואיל פורמית במדיום של חומצה גופריתנית מרוכזת הוכנה חומצה מסומנת בחמצן-18 ברכוז 2.4%.

7.א הכנת חומצה גופריתנית מסומנת בחמצן-18

$H_2O^{18}$  ברכוז של 95% הוסף לאולאום  $H_2SO_4 \cdot SO_3$  15% על מנת לקבל חומצה גופריתנית מרוכזת אשר חמצניה מסומנים בחמצן-18. רכוז החומצה הגופריתנית נקבע בעזרת שקילה וטיטרציה לפי השיטה שתוארה לעיל.

7.ב קביעת אחוז חמצן-18 ב-  $H_2SO_4$  מרוכזת

בשלב ראשון שוקע הסולפט כ-  $BaSO_4$  בעזרת בריום כלוריד שהוסף לחומצה הגופריתנית. הבריום סולפט נשטף היטב כדי להרחיק כל עקבות של חומר אחר המכיל חמצן-18 ולאחר מכן הושם לייבוש בתנור ואקום למשך מספר שעות. כאשר היה המלח יבש ונקי נעשתה בו אנליזה של חמצן-18 לפי שיטת ענבר (Anbar, 1959). החומר היבש הוכנס לאמפולה בתוספת שני מלחי כספית, האחד  $HgCl_2$  והשני מלח הציאניד של כספית  $Hg(CN)_2$ . האמפולה נסגרה בואקום והושמה בתנור לשריפה למשך שלוש שעות בטמפרטורה של  $500^\circ C$ . לאחר פרק זמן זה הועבר הגז  $CO_2$  לאמפולה שהכילה אלמגמה של אבץ 5%, ולאחר סגירת האמפולה היא הועברה לתנור בטמפרטורה של  $200^\circ C$  לתקופה של שתיים. לאחר שריפה זו הועבר הגז לאמפולה נקיה, וזו האחרונה נמסרה לבדיקה בספקטרוגרף המסות 21-401 C.E.C. Model.

2. מדידות תהודה מגנטית גרעינית

מדידות התהודה המגנטית הגרעינית של חמצן-17 נעשו על מכשיר של חברת ווריאן מודל V-4200 לקווים רחבים. גילוי הסיגנל נעשה בשיטת המודולציה ונרשמת הנגזרת של קו הבליעה. ההיסטטים הכימיים נמדדו ביחס לקו המים. כיול השדה נעשה בשיטת ה- Side band. למדידה בת.מ.ג. היו כמה מסרות:

(א) לעקוב אחר החילוף במדיום של אולאום וחומצה בנזואית מרוכזת. (ב) לראות בעזרת חמצן-17 קיום קתיונים מסוג אציליום, קתיונים כאלה נראו בעזרת ת.מ.ג. של פחמן-13 ( O.D. Trafficante 1966 ). קיום חלקיק כזה נמצא בחומצות אליפטיות בתמיסה חומצית חזקה מאד  $\text{HF-BF}_3$  או אולאום  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$  20%. חלקיק האציליום של חומצה בנזואית  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$  נראה בעזרת ת.מ.ג. של פחמן-13 ובתמיסה של אולאום  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$  - 20%. אנו רצינו לראות את האציליום של חומצה בנזואית בעזרת ת.מ.ג. של חמצן-17 באותו מדיום שהוא נראה בת.מ.ג. של פחמן-13. לכן החומצה הראשונה שהתחלנו את עבודתנו בת.מ.ג. היתה חומצה בנזואית. השתמשנו במבחנות צרות המיוחדות לעבודה במכשיר הת.מ.ג., לתוך מבחנות אלו הכנסנו בכל פעם את התמיסה המתאימה, ולכיוול השתמשנו במים שהוכנסו למבחנה מאותו סוג באותה כמות. במקביל לחומצה הבנזואית השתמשנו בחומצה בנזואיל פורמית על מנת לראות סיגנל שיתאים לחלקיק  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COCO}]^+$  אשר צוין כגוף ביניים במנגנונים אשר הוצעו עד כה. החומרים שבהם השתמשנו במדידות אלו היו: חומצה בנזואית המכילה חמצן-17, חומצה בנזואיל פורמית מסומנת בחמצנים בחמצן-17 וכמו כן אולאום 20% וחומצה גופריתנית מרוכזת מסומנים בחמצן-17. הכנת הריאגנטים הללו תוארה בסעיף הקודם. התוצאות שנתקבלו מסוכמות בטבלה מס. 8 בפרק התוצאות.

### 3. מדידות באור אולטרא סגול

מדידות אלו בוצעו במכשיר מספוס *PMQ II Carl Zeiss*. מטרת המדידות היתה לראות את השתנות ספקטרום הבליעה של חומצה בנזואית בזמן הפרוק על ידי חומצה גופריתנית מרוכזת. לשם כך נעשו מדידות ב-א.ס. לפני הפרוק, בזמן הפרוק ולאחריו.



ההשראה לעבודה זו באה מתוך המאמר (Atkinson and Beistel, 1967) הדן בחומצה 2,4,6 טרי מתיל בנזואית המראה בליעה נוספת במדיום של חומצה גופריתנית מרוכזת 100% , ולפי כל ההנחות מיוחסת בליעה זו לחלקיק האציליום של החומצה.

טכניקה זהה נוסתה על החומצה הבנזואיל פורמית במטרה לראות שינוי בספקטרום הבליעה, כאשר נוצר חלקיק מן הסוג  $[C_6H_5COCO]^+$  . לשם כך הוכנה שורה של רכוזים של חומצה גופריתנית כפי שתואר בחלק הדן בהכנת הריאגנטים.

#### הכנת התמיסות:

לתוך בקבוק מדידה בנפח של 50 מ"ל הוכנסה חומצה בנזואיל פורמית במשקל של 1 מ"ג בערך (המשקל השתנה בכל דוגמא, אך המטרה היתה להכין תמיסה ברכוז של  $10^{-4}$  מולר). החומצה הגופריתנית הוספה לחומצה הבנזואיל פורמית ממש בדקה האחרונה לפני התחלת המדידה, כדי למנוע פירוק מוקדם של החומצה. התאים היו בגודל של 1 ס"מ ותחום המדידה היה בין אורכי הגל 400  $\mu$  ועד 220  $\mu$  בשלב ראשון בוצעה המדידה בשלשה רכוזים של חומצה גופריתנית: 69.7%, 80.8% ו-89.2%. בשני הרכוזים הראשונים החומצה הבנזואיל פורמית היתה מומסת בחומצה הגופריתנית ולא חל כל פירוק. ברכוז של 89.2% לא נראו כל בועות גז בתא כאשר הוא הוכנס למכשיר, אך בזמן המדידה עוצמת הבליעה הלכה וקטנה, ותוך שניות ספורות היה התא מלא בבועות גז שהראו על פירוק התומר. הפירוק נגמר תוך עשר דקות, תוך פרק זמן זה המכשיר חזר ליציבותו והתוצאות שנמדדו לאחר הפירוק מובאות בצירור מס. 4 בפרק התוצאות.

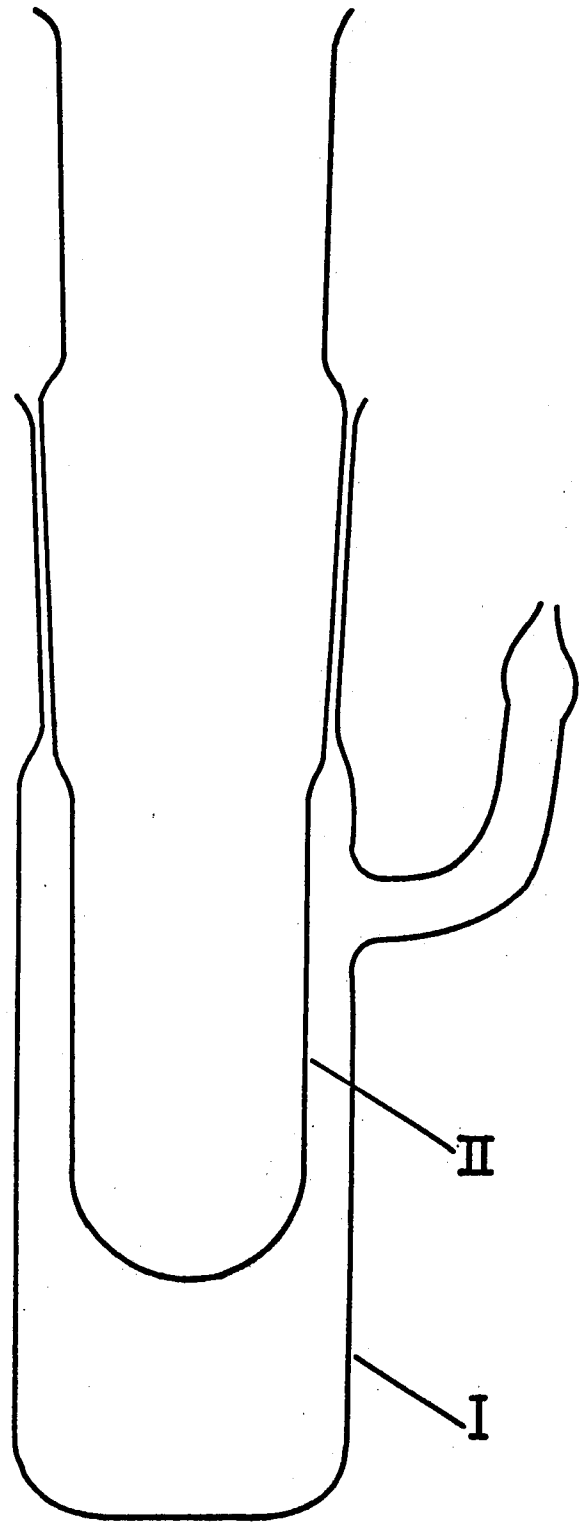
בשלב שני הוכנו תמיסות של חומצה בנזואיל פורמית ברכוזים של חומצה גופריתנית מרוכזת בתחום בין 80,8% לבין 89,2%. השנויים ברכוז החומצה הגופריתנית היו קטנים מאד, במטרה לראות האם קיים רכוז אשר בו החומר עדיין לא התפרק סופית ונמצא בצורה של  $[C_6H_5COCO]^+$ . במדידה ברכוז של 84,5% חומצה גופריתנית החלו להראות בועות גז, אשר העידו על התחלה של פירוק החומצה הבנזואיל פורמית, ולכן לא נעשו מדידות נוספות מעל לרכוז של 85,1%, הרכוז בו החומר כבר היה מפורק. כל התוצאות שהתקבלו ברכוזים אלה מסוכמות בצירור מס. 4.

#### 4. מדידות חילוף איזוטופי בתמיסת חומצה גופריתנית מרוכזת

##### 4.1 חומצה בנזואית

החומצה הגופריתנית המרוכזת היתה מסומנת בחמצן-18 והוכנה לפי השיטה המתוארת בפרק הדן בהכנת הריאגנטים. במקרה של החילוף של חומצה בנזואית השתמשנו בחומצה גופריתנית ברכוז 96% שהוכנה מחומצה 98% ע"י מיהול במים מסומנים בחמצן-18 ברכוז של 97%. אחוז החמצן-18 בחומצה הגופריתנית נקבע בשיטה שתוארה לעיל. לתוך גולה בנפח של 250 מ"ל, אשר הכילה בוחש מגנטי, הוכנסו 4.12 גר' חומצה בנזואית ולזה הוספו 70 מ"ל חומצה גופריתנית מרוכזת מסומנת בחמצן-18. לגולה חובר מקרר כדי להעמיד את התמיסה תחת רפלקס למשך תקופה של כמה שעות. טמפרטורה קבועה נשמרת בעזרת תרמוסטט של  $31.7^\circ C$ . בפרקי זמן שונים הוכנסה פיפטה של 10 מ"ל והוצאו דוגמאות מתוך כלי הריאקציה. כל דוגמא של תמיסה הוכנסה לכוסית אשר היתה טבולה באמבט קרח. החומצה הבנזואית לא שקעה מיד בבואה במגע עם הכוסית המקוררת, ולכן לפני הכנסת הדוגמא לכוסית הוסף גוש קרח קטנטן והחומצה

ציור מס' 5: מכשיר הסובלימציה לנקוי חומצה בנזואית



הבנזואית התגבשה מיד מתוך המדיום החומצי. כל דוגמא של חומצה  
בנזואית סוננה בואקום דרך סינטר גלס ולאחר מכן נשטפה החומצה  
מספר רב של פעמים במים קרים, כדי לנקותה מן החומרים הזרים  
שנספתו אליה בזמן הגיבוס. לפני האנליזה המס-ספקטרוסטריית  
היה צורך בנקיון יסודי של כל אחת מהדוגמאות, וניקוי זה נעשה  
בשיטת הסובלימציה. לשם כך הוכנסה כל דוגמא למכשיר סובלימציה  
(המתואר בצירור מס. 5). החומצה הבנזואית הושמה בתחתית הכלי  
מס. I, בעוד המכשיר כולו מחובר למערכת ואקום. בחלק השני  
של המכשיר, כלומר הכלי הפנימי המסומן בצירור II היה קרח. כל  
המכשיר היה טבול באמבט מים רותחים והחומצה הסתבלמה. החומצה  
המגובשת מחדש נדבקה לדפנות הכלי מס. II ומשם היא הוסרה בעזרת  
ספטולה. החומצה הנקיה שהתקבלה לאחר תהליך זה הושמה באמפולה  
בתוספת מלח הכספית  $HgCl_2$ . לאחר התהוות הואקום באמפולה  
שהיתה מחוברת למערכת ואקום ולאחר סגירתה באש היא הוכנסה לתנור  
לשריפה במשך שלוש שעות בטמפרטורה של  $400^{\circ}C$ . לאחר פרק זמן  
זה הגז  $CO_2$  שנוצר הועבר לאמפולה נקיה אשר נמסרה לבדיקה  
בספקטרוגרף המסות C.E.C. Model 21-401  
התוצאות שנתקבלו מסוכמות בטבלה מס. 9.

#### 4.2 תומצה פורמית

את החילוף החמצני בחומצה פורמית בתמיסה של חומצה  
גופריתנית מרוכזת אפשר היה לראות רק תוך פירוק החומצה, הואיל  
ומהירות החילוף ומהירות הפירוק הנן מסדרי גודל דומים. נסיון  
ראשון נעשה עם חומצה גופריתנית  $H_2SO_4^{18}$  ברכוז חומצה של 96%.  
רכוז החמצן-18 היה 2.4%. פירוק החומצה הפורמית נעשה במערכת  
ואקום שנבנתה לריאקציות דקרבונילציה ואשר תתואר להלן. כלי  
הריאקציה היה מורכב מגולה בנפח של 120 מ"ל אשר עליה מורכב  
משפך עם ברז. כאשר המנומטר הראה שיש ואקום בכל המערכת לאחר

שאיבה של מספר שעות הוספו דרך המשפך 100 מ"ל חומצה גופריתנית מרוכזת, ובעזרת פיפטה 1 מ"ל חומצה פורמית מתוצרת FLUKA. החומצות נבחנו במהירות קבועה בעזרת בוחש מגנטי בסמפרטורה קבועה של 0°C. כאשר נוצר בגולה לחץ אטמוספירי, זרם הגז CO דרך מלכודת לביורסת כספית, ובפרקי זמן שונים הוצאו דוגמאות לבדיקה מס-ספקטרומטרית. הדוגמאות הוצאו מהמקום המתואר במערכת להוצאת דוגמא. דוגמאות אלו נמדדו בספקטרוגרף המסות

C.E.C. Model 21-401

והתוצאות מובאות בטבלה מס. 3.

נסיון נוסף באותם התנאים ובאותה המערכת בוצע עם חומצה פורמית כאשר רכוז החומצה הגופריתנית היה 98%. תוצאות נסיון זה מובאות בטבלה מס. 12.

נעשו כמה נסיונות למדוד את הפירוק והחילוף של החומצה הפורמית ברכוזי חומצה גופריתנית גבוהים יותר מ-99%, אך במקרים אלה הלחץ שנוצר בכלי הריאקציה היה גבוה מאד וגרם לכך שהמשפך קפץ החוצה מן המערכת וכל תערובת הריאקציה ניתזה לכל עבר, ולכן לא בוצעו נסיונות ברכוזים גבוהים יותר. ברכוז של חומצה גופריתנית אשר היה בסביבות 100% הריאקציה היתה מיידית, אי אפשר היה למדוד דוגמאות בפרקי זמן שונים של הריאקציה וניתן היה למדוד אך ורק שתי דוגמאות שהיו לכאורה את סוף הריאקציה שהסתיימה תוך דקות ספורות. תוצאות אלו מובאות בטבלה מס. 11. בכל המקרים הללו התוצאות מספקטרוגרף המסות נתקבלו לא בצורת ratio אלא ב- SCAN וחושבו לפי הנוסחה בנספח מס' ב'.

4.3 חומצה ארכסלית

חומצה ארכסלית הינה אחת מהחומצות העוברות דהידרטציה תוך כדי דקרבונילציה בחומצה גופריתנית מרוכזת. דבר זה מסייך אותה לקבוצת החומצות, פורמית, בנזואיל פורמית וארכסלית, לכן נבדקה הדקרבונילציה של חומצה זו בחומצה גופריתנית מרוכזת המסומנת בחמצן-18. גם פירוק זה בוצע באותה מערכת שבה בוצע הפירוק של חומצה פורמית ושל חומצה בנזואיל פורמית ואשר מתוארת להלן.

1.83 גר<sup>ל</sup> חומצה ארכסלית הוכנסו לגולת הריאקציה המחוברת למערכת הואקום. לאחר שאיבת המערכת הוספו 100 מ"ל חומצה גופריתנית מרוכזת המסומנת בחמצן-18 וברכוז חומצה של 98%. כלי הריאקציה היה טבול בתרמוסטט של 85 °C. ריאקציה זו היתה איטית בהשוואה לריאקציות הפירוק של חומצה פורמית וחומצה בנזואיל פורמית ועברה למעלה משעה עד אשר נוצר לחץ אסמוספירי בכלי הריאקציה ואפשר היה להתחיל לאסוף דוגמאות של גז.

תוצאות המדידה בספקטרוגרף המסות מראות שהחומצה הארכסלית החליפה את החמצנים עם המדיום לפני התחלת הפירוק. כל דוגמא של גז שנאספה הכילה תערובת של שני גזים: CO ו-CO<sub>2</sub>, שניהם תוצרי הפירוק של החומצה הארכסלית. כל דוגמא נמדדה במס-ספקטרומטר פעמיים. פעם ראשונה כדי לקבל את היחס האיזוטופי ב-CO ובפעם השניה נמדד היחס ב-CO<sub>2</sub>. כל דוגמא הוקפאה במשך זמן מסוים באויר נוזל, ה-CO<sub>2</sub> קפא וה-CO הוכנס לתוך המכשיר. בשלב שני הוכנס ה-CO<sub>2</sub> לתוך המס-ספקטרומטר וכמות החמצן-18 בדוגמא זו נמדדה. גם במקרה זה התקבלו התוצאות בצורה של SCAN ואחוז החמצן-18 חושב לפי הנוסחה בנספח מס<sup>ל</sup> ב<sup>ל</sup>.

התוצאות המחושבות של אחוז החמצן-18 ב-CO וב-CO<sub>2</sub> כפונקציה של f, אחוז הפירוק, מובאות בטבלה מס<sup>ל</sup> 13.

4.4 מדדת החילוף בחומצה בנזואיל פורמית

בכמה נסיונות עם אולאום מסומן בחמצן-18, כלומר  $H_2SO_4^{18}.SO_3^{18}$  לא ניתן היה לבצע את הנסיון, הואיל והפירוק החל עם הוספת החומצה הגופריתנית לחומצה הבנזואיל פורמית. הלחץ היה מעל לחץ אטמוספירי, התמיסה התפרצה לכל המערכת ולא היתה כל אפשרות לעקוב אחר התקדמות הריאקציה. בנסיון עם  $H_2SO_4^{18}.SO_3^{18}$  ברכוז חמצן-18 של 2.3% ורכוז  $SO_3$  בחומצה הגופריתנית 2.4%, נלקחו שלש דוגמאות של CO מהריאקציה ונמסרו לבדיקה בספקטרוגרף המסות. התוצאות מסוכמות בטבלה מס' 15. בנסיון עם חומצה גופריתנית ברכוז של 100% מסומנת בחמצן-18 ניתן היה לעקוב ב-0 °C אחרי הריאקציה, והתוצאות מסוכמות בטבלה מס' 14.

5. תאור מערכת הריאקציה

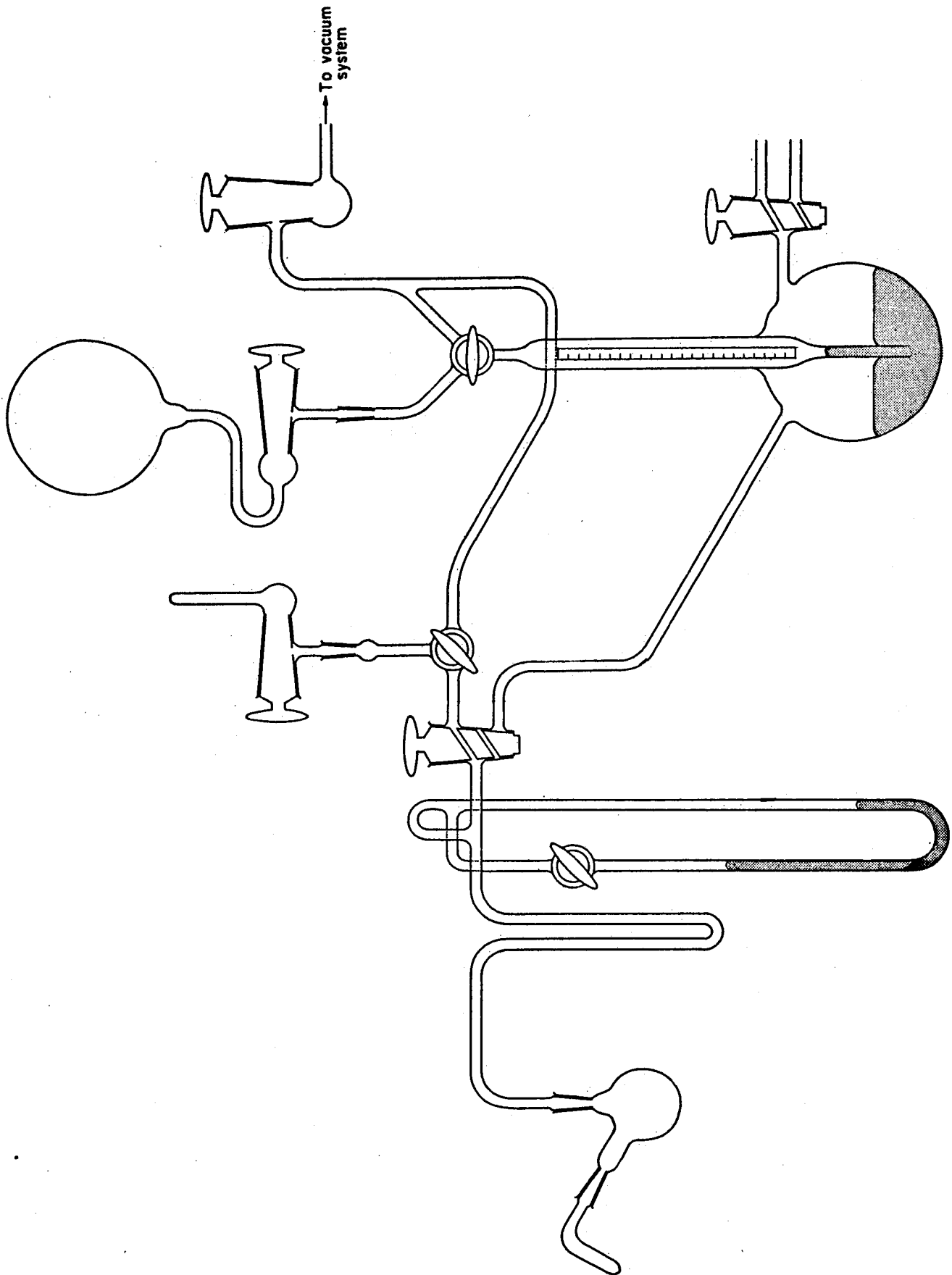
מערכת הואקום שהוכנה לבצוע הפירוק של החומצה הבנזואיל פורמית מתוארת בצירור מס' 6. כלי הריאקציה הוכן מגולה דו-צוארית. צואר אחד של הגולה חובר למערכת הואקום, ובצואר שני היתה מחוברת מבחנה עם לטש בצורת U כאשר ה-U מחובר הפוך. בתוך מבחנה זו היתה החומצה הבנזואיל פורמית. לתוך הגולה הוכנסו 100 מ"ל חומצה גופריתנית מרוכזת ובוחש מגנטי. צורה זו של כלי הריאקציה היתה הכרחית כדי לאפשר שאיבה של החומצה הגופריתנית, תוך כדי בחישה, במסך שעות מספר במטרה להוציא את הגזים הספוגים בחומצה זו. גזים אלה גרמו להפרעות במדידות בספקטרוגרף המסות. המצאות החומצה הבנזואיל פורמית בתוך המבחנה המחוברת לגולה, אפשרה הוספת החומצה הזו לתוך החומצה הגופריתנית ע"י סיבוב הלטש מבלי לפתוח את כלי הריאקציה. הגולה, שהיא כלי הריאקציה, היתה טבולה בכוס מים אשר הכילה



צ'ור מס' 6: מערכת הריאקציה.

הברז הראשון מצד שמאל מצוין ב-I ומיד לאחריו

קים הכלי לאסוף הדוגמא המצוין ב-S.



ספירלת נחושת המחוברת למשאבת צירקולציה. המשאבה היתה סבולה בתרמוסטט של  $0^{\circ}\text{C}$ . תרמוסטט זה היה דיואר גדול שהכיל תערובת קרח ומים, קרח כתוש הוסף במשך כל הזמן לדיואר והטמפרטורה היתה קבועה במשך כל זמן הריאקציה. כוס המים אשר בתוכה היתה סבולה הגולה עמדה על בוחס מגנטי, אשר אפשר בחישה קבועה של תערובת הריאקציה. לאחר מספר שעות של שאיבת החומצה הגופריתנית סוגרים את הברז מס' I המחבר את כלי הריאקציה למשאבה ומוסיפים את החומצה הבנזואיל פורמית ע"י סיבוב המבחנה. מתחילות להתפתח בועות גז כתוצאה מפירוק החומצה הבנזואיל פורמית ל- $\text{CO}$  כאחד התוצרים. כאשר המנומטר מצביע על לחץ אטמוספירי בתוך כלי הריאקציה, מסובבים את הברז מס' I כך שיאפשר מעבר הגז לתוך צנור זכוכית ממולא בכספית ומשוונת, הגז עובר דרך מלכודת המקוררת בקרח יבש והמאפשרת אך ורק ל- $\text{CO}$  לזרום הלאה. הגז דוחק את הכספית כלפי מטה. ניתן לקרוא על גבי צנור הכספית כמה מ"ל של גז נאספו מעל הכספית. כמות הגז הכללית שיכולה היתה להכנס לעמוד זכוכית זה היתה 170 מ"ל. כאשר הכספית היתה מגיעה למספר 150, כלומר שנפלסו כבר 150 מ"ל של גז, מפסיקים את זרימת הגז ע"י סגירת הברז I ודוחסים את הגז לתוך גולה מרוקנת המחוברת בעזרת ברז, מצד אחד לעמוד הכספית, ומצד שני למערכת הואקום כדי לאפשר הרקת הגולה והצנורות המובילים אליה. הכנסת הגז נעשית ע"י הרמת הכספית לתוך העמוד בעזרת אויר דחוס. כאשר צנור הזכוכית ממולא מחדש בכספית, מאפשרים לגז לזרום מחדש. בעזרת ברז מס' I המכיל שני מעברים אפשר לכוון את הזרימה לכוון הכלי S אשר בו אנו אוספים דוגמא. כאשר הגז זורם לכוון S אין זרימה לתוך עמוד הכספית ובזמן זה אפשר להעלות את הגז לתוך הגולה. כאשר הלחץ במנומטר מראה לחץ אטמוספירי, כלומר כלי הדוגמא מלא, מכוונים את הזרימה בחזרה לכוון עמוד הכספית. כמות הגז הכללית מתקבלת ע"י

חבור מס' המ"ל של גז אשר הוכנסו לתוך הגולה ומספר המ"ל של גז אשר נאספו בתור דוגמאות. בסיום הנסיון מועלה כל הגז לגולה, הכספית שוב ממלאה את כל צנור הזכוכית, והגולה שנפחה ליטר מורדת מהמערכת, להמשך המדידות.

#### 6. מדידת מהירות הריאקציה

מדידת מהירות הריאקציה בוצעה במערכת המתוארת לעיל. לא הוצאו כל דוגמאות באמצע הריאקציה. בעזרת שעון עצר ניתן היה לראות בכל דקה ודקה מה מספר המ"ל של CO אשר השתחררו מהחומצה הבנזואיל פורמית ע"י פרוקה בעזרת החומצה הגופריתנית המרוכזת. כל הגז שהשתחרר הוכנס לתוך הגולה שנפחה ליטר. לאתר חישוב כמות הגז הכללית שהשתחררה, חושב קבוע מהירות הריאקציה בשיטת הרבועים המינימליים. התוצאות של מדידת מהירות הריאקציה מובאות בטבלה מס' 16.

#### 7. מדידת אפקט איזוטופי של פחמן

כדי לחשב את האפקט האיזוטופי של פחמן נזקקנו לדוגמאות קטנות (אינקרימנטים) של גז בפרקי זמן שונים של הריאקציה. השתמשנו במערכת ובשיטה שתוארה לעיל. הגז הוזרם לתוך עמודת הכספית ובפרקי זמן שונים כוונה הזרימה ע"י סבובו של הברז מס' I לכיוון הדוגמא S. מספר המ"ל של גז אשר השתחרר עד לאסוף הדוגמא היה מספר המ"ל שאליו הגיעה הכספית בתוך צנור הזכוכית. כאשר כלי הדוגמא היה מלא בגז בלחץ אטמוספירי, המשיכה זרימת הגז מעל הכספית. נפח הדוגמאות היה ידוע מראש ע"י כיוול הכלים בעזרת שקילת כמות המים שהם מסוגלים להכיל. דוגמאות אלו הועברו למדידה בצורת CO לספקטרוגרף המסות

ATLAS M 86 למדידת היחס  $C^{13}/C^{12}$  בדוגמאות אלו. יחס זה נמדד ביחס לסטנדרד של CO שנלקח מבלון. שיטת המדידה מתוארת להלן בסעיף הדן במדידות בספקטרוגרף המסות.

### 8. מדידת אפקט איזוטופי של חמצן

הואיל והנוסחאות לחישוב האפקט האיזוטופי של חמצן הנן נוסחאות אינטגרליות ולא נוסחאות דיפרנציאליות כמו במקרה של חישוב האפקט האיזוטופי של פחמן, בו בוצע הנסיון ע"י לקיחת אינקרימנטים של תוצר בפרקי זמן שונים של הריאקציה, בחמצן היתה דרושה דוגמא של פירוק טוטלי של החומצה הבנזואיל פורמית ודוגמא התחלתית המתיחסת לפחות מאחוז אחד פירוק. זו הסיבה שהיה צורך לבצע נסיונות נפרדים כדי לחשב את האפקט האיזוטופי של פחמן ונסיונות נפרדים כדי לחשב את האפקט האיזוטופי של החמצן. ניתן היה לחשב גם את האפקט של הפחמן מתוך הנוסחאות האינטגרליות, אך אפשרות זו לא נתבצעה, הואיל וכל דוגמא של CO נהפכה ל- $CO_2$  לפי התהליך שמתואר להלן. בתהליך זה שתי מולקולות של CO הופכות ל- $CO_2$  ע"י ניצול כל כמות החמצן במולקולות וניצול רק חצי מאטומי הפחמן. לכן לא ניתן מתוך היחס האיזוטופי של הפחמן במולקולות ה- $CO_2$  לחשב את האפקט האיזוטופי של הפחמן. הנסיון לקביעת האפקט האיזוטופי של החמצן בוצע באותה מערכת אשר תוארה לעיל. לתוך הגולה הוכנסו 4 גר' של חומצה בנזואיל פורמית (אשר נשמרו עד לתחילת הנסיון בתוך המבחנה בצורת U), ו-100 מ"ל חומצה גופריתנית מרוכזת 99.8%. הטמפרטורה היתה  $0.5^{\circ}C$ . הדוגמא הראשונה נלקחה כאשר פחות מאחוז אחד התפרק, לאחר מכן נלקח כל הגז לאחר פירוק טוטלי של החומצה הבנזואיל פורמית. גז זה נאסף כולו בגולה שהיתה מחוברת לעמודת הכספית. כל דוגמא של CO בעזרת ניצוץ חשמלי הפכה ל- $CO_2$  בשיטה שתואר להלן ונמסרה

לבדיקה בספקטרוגרף המסות ATLAS M 86 .  
התוצאות של האפקט האיזוטופי של חמצן מסוכמות בטבלה מס' 19.

9. הפיכת CO ל-CO<sub>2</sub>

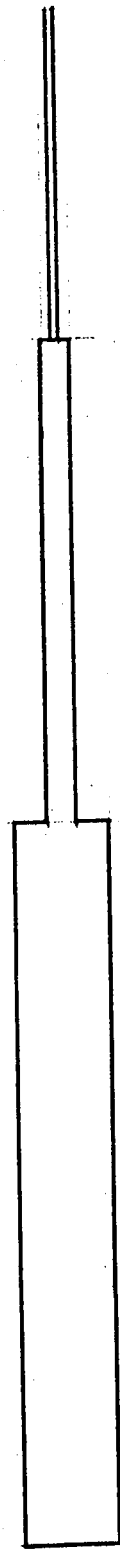
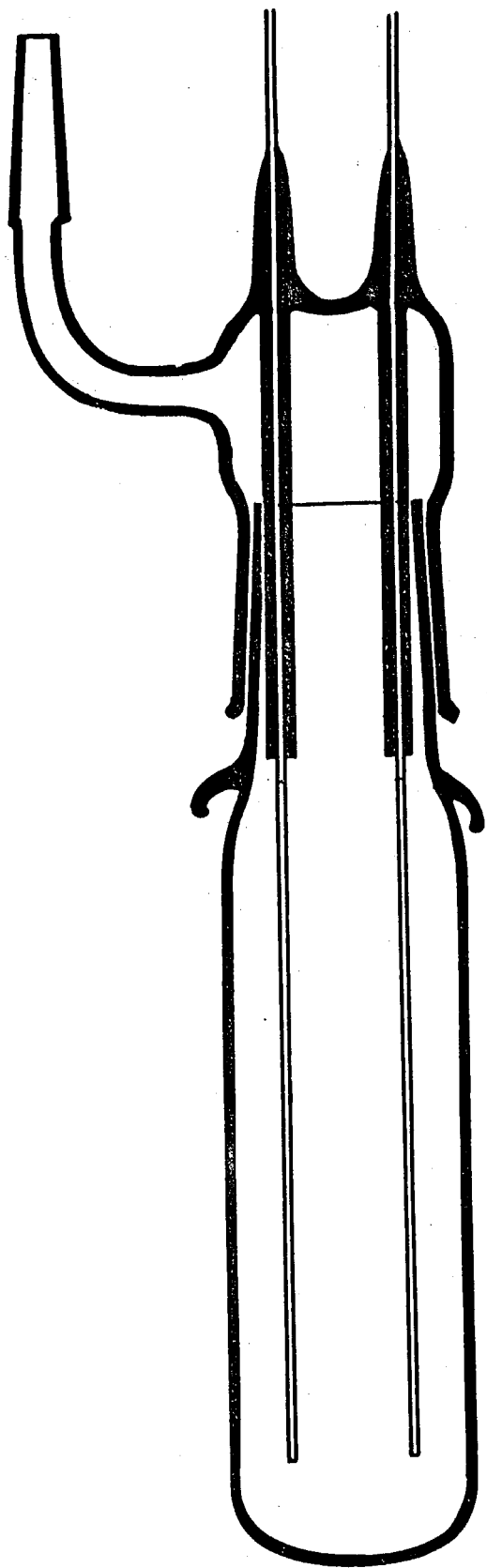
במסרה לקבל תוצאות בדיוק מכסימלי של היחס  $^{18}O/^{16}O$   
בתוצרי הפירוק המתקבלים מחומצה בנזואיל פורמית היה צורך  
להפוך כל דוגמא של CO ל-CO<sub>2</sub> ולמדוד את היחס האיזוטופי  
ולחשבו בשיטה של  $\delta$  הדורשת השוואה עם סטנדרדים בינלאומיים.  
 $\delta = (R/R_s - 1) \times 1000$  . סיבה נוספת לצורך להפוך כל דוגמא של  
CO ל-CO<sub>2</sub> היתה העובדה שבנוסחאות לפיהן חושב האפקט האיזוטופי  
של חמצן היה אבר המכיל את היחס האיזוטופי של החמצנים בחומצה  
הבנזואיל פורמית לפני התחלת הריאקציה. יחס זה ניתן לקבוע אך  
ורק בצורה של CO<sub>2</sub> ע"י דקרבוכסילציה של החומצה. ומכיון שיחס  
זה נמדד בספקטרוגרף המסות בתור CO<sub>2</sub> היה צורך לשם השוואה להפוך  
בצורה כמותית את ה-CO ל-CO<sub>2</sub>. השתמשנו בשיטה של ניצוץ  
חשמלי (Llewellyn, 1965). המכשיר שבו השתמשנו מתואר בצירור  
מס' 7. הריאקציה היא  $2 CO \rightleftharpoons CO_2 + C$ . ריאקציה זו קורית  
בעזרת ניצוץ חשמלי. השתמשנו במתח גבוה של 3 קילוולט שסופק ע"י  
טרנספורמטור מספוס "ניאון". המכשיר הכיל שתי אלקטרודות נחושת  
מקבילות המתוארות בצירור והמחוברות למכסה הכלי. עם סגירת הכלי  
היו האלקטרודות קרובות לדפנות הזכוכית. לפני הכנסת כל דוגמא  
של CO, חובר המכשיר למערכת ואקום לשאיבה מוקדמת של כארבע  
שעות. כמות כמעט אפסית של גז, אשר לא ניתן לראותה בעזרת  
מנומטר, נראתה במכשיר זה בעזרת ניצוץ על ידי אור כחלחל בעל  
עוצמה חלשה מאד. תהליך ההפיכה של CO ל-CO<sub>2</sub> החל רק לאתר  
שלא הופיע כל צבע בתוך הכלי כאשר היה מופעל ניצוץ חשמלי. כדי  
להבטיח נקיון מוחלט בתוך הכלי, הוא חומם בעזרת להבה חזקה מבחוץ,

במשך חמש עשרה דקות. כל זמן החימום נראה אור כחלחל בתוך הכלי, לאחר החימום נמשכה השאיבה עוד כשעה. ואז שוב הופעל הניצוץ, במקרה ולא הופיע אור הופסקה השאיבה על ידי סגירת הברז והכלי היה מחובר למערכת, אך לא למשאבה, במשך מספר שעות. לאחר זמן זה שוב הופעל ניצוץ חשמלי - ובאם לא הופיע כל אור כחול - היתה מוכנסת דוגמא של CO. באם עדיין הופיע אור כחול שוב חומם הכלי בעזרת להבה תוך כדי שאיבה, והתהליך היה חוזר על עצמו. הכנסת הגז CO לכלי בוצעה בעזרת ברז משולש שאיפשר שאיבת הכלי, שאיבת הצנור עד לברז של הגולה המכילה את ה-CO וכמו כן מעבר מן הגולה עם ה-CO לכלי הריאקציה. כלי הריאקציה היה טבול באויר נוזל כדי להקפיא את ה-CO<sub>2</sub> הנוצר ובכך להטות את שווי המשקל לכוון יצירת CO<sub>2</sub>. אם הוכנס לכלי הריאקציה גז בכמות גדולה מדי לא נראה היה כל צבע, לכן בוצעה העבודה בכמויות קטנות של גז והצבע הכחול הבהב במשך כל זמן הריאקציה. בגמר התהליך כאשר כל ה-CO הפך ל-CO<sub>2</sub> וכל ה-CO<sub>2</sub> קפא, נעלם הצבע לחלוטין. הכמות אשר היתה דרושה למדידה בספקטרוגרף המסות ATLAS M 86 היתה כ- 4-6 מ"ל גז בלחץ אטמוספירי, וכדי לקבל כמות זו, היה צורך לחזור על תהליך הפיכת ה-CO ל-CO<sub>2</sub> כעשר פעמים, בכל פעם בכמות של 0.5 מ"ל. הזמן הדרוש לקבלת כמות מספקת של גז נע בין 5-6 שעות. בגלל החום הרב שנוצר בכלי היה צורך להשתמש בגריז מטפוס Apiezon T.

ה-CO<sub>2</sub> שנוצר הועבר לכלי המותאם למדידה בספקטרוגרף המסות. העברה בוצעה על גבי אותה מערכת, הכלי החדש נשאב במשך תקופה מסוימת ולאחר השאיבה קורר בעזרת אויר נוזל. הכלי שבו בוצעה הפיכת ה-CO ל-CO<sub>2</sub> חומם בעזרת מים חמים בזמן העברת ה-CO<sub>2</sub> מכלי לכלי. כאשר הגז נאסף בכלי החדש הוא נמסר למדידה בספקטרוגרף המסות.

צירור מס' 7: המכשיר להפיכת CO ל-CO<sub>2</sub> בעזרת ניצוץ חשמלי.  
מצד ימין מצוירת אלקטרודת הנחושת.





לפני הכנסת דוגמא חדשה של CO לשם הפיכתה ל- CO<sub>2</sub> נוקה הכלי היטב, חלקי הזכוכית נוקו על ידי רחיצה, והאלקטרודות שופשו כדי להוריד את הפיח שהצטבר עליהן במשך הריאקציה. רק לאחר הניקוי והייבוש נסגר שוב הכלי בעזרת גריז Apiezon T העומד נגד חום ושוב התחיל תהליך השאיבה מחדש, והניקוי בעזרת החימום. ניקוי זה חוזר לפני כל דוגמא חדשה של CO.

### 10. דקרבוכסילציה של חומצה בנזואיל פורמית

חישוב האפקט האיזוטופי של חמצן דורש ידיעת ההרכב האיזוטופי של החמצנים בחומצה הבנזואיל פורמית, בטרם מתחיל פירוקה על ידי החומצה הגופריתנית המרוכזת. הרכב זה ניתן לקביעה על ידי דקרבוכסילציה של החומצה ומדידת היחס האיזוטופי במולקולת ה- CO<sub>2</sub> המתקבלת.

פירוק זה נעשה בשיטת מלח הכספית (Kharasch, 1923). 12.6 גרם של חומצה בנזואיל פורמית הומסו ב-500 מ"ל מים. לתמיסה זו הוספו באיטיות רבה 14.4 גרם אצטט הכספית מומסים ב-100 מ"ל מים. התמיסה נבחשה באופן רצוף, ובזמן הבחישה הופיע משקע לבן. התמיסה סוננה והמשקע נסטף בכמות גדולה של מים. החומר הלבן שהתקבל היה מלח כספיתי של חומצה בנזואיל פורמית  $(C_6H_5COCO_2)_2 Hg$ . מלח זה יובש בתנור ואקום בטמפרטורה של 60 °C במשך 48 שעות. כמות קטנה מן המלח היבש הושמה באמפולה, לאחר מכן נשאבה עד לואקום, לאחר סגירת האמפולה בעזרת להבה היא הושמה בתנור בטמפרטורה של 200 °C למשך שעתיים. בתום תקופה זו התפרק המלח הכספיתי לכספית מתכתית שנראתה מתרוצצת בתוך האמפולה, ל- CO<sub>2</sub>, ולחומצה בנזואית. ה- CO<sub>2</sub> שהתקבל הועבר לאמפולה נקיה, אשר נשאבה קודם לכן על גבי מערכת הוואקום, והיחס האיזוטופי נמדד

בספקטרוגרף המסות ATLAS M 86 בשיטה אשר תתואר להלן. התוצאות  
חושבו בשיטה של  $\delta$ . נעשו מספר מדידות רב בדוגמאות של מלח  
שעברו דקרבוכסילציה והתוצאות של  $\delta$  מחושב וסטית התקן מובאות  
בטבלה מס' 18. שיטת  $\delta$  מוסברת בבספח מס' ד.

### 11. המדידה בספקטרוגרף המסות

#### 11.1 מדידת CO

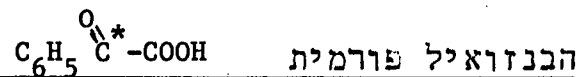
לחישוב האפקט האיזוטופי של פחמן הוכנסו דוגמאות של ה-CO  
ישר לתוך ספקטרוגרף המסות ATLAS M 86 ונמדדו ביחס לסטנדרד  
שהוצא מבלון CO מתוצרת Matheson. כל דוגמא עברה דרך מלכדת  
מקוררת באויר נוזל כדי למנוע הכנסת זיהומים לתוך המכשיר.  
הואיל וישנן שתי כניסות לתוך המכשיר, תמיד הוכנס מצד אחד  
סטנדרד ומצד שני הוכנסה דוגמא. כל דוגמא נמדדה שלוש  
פעמים והתוצאה היתה הממוצע מתוך שלוש מדידות. האפקט האיזוטופי  
של פחמן חושב לפי הנוסחאות המובאות בבספח מס' א', והתוצאות  
מובאות בטבלה מס' 17.

#### 11.2 מדידת CO<sub>2</sub>

לחישוב האפקט האיזוטופי של חמצן הוכנסו הדוגמאות בתור CO<sub>2</sub>  
לתוך מכשיר ספקטרוגרף המסות ATLAS M 86. במקרה זה כל  
דוגמא נמדדה שלוש פעמים ביחס לסטנדרד שנלקח מבלון ונקרא  
Working standard. נוסף לסטנדרד זה נמדדו שני סטנדרדים  
אחרים. האחד מהם נקרא הסטנדרד הגבוה, והשני - הסטנדרד הנמוך.  
שני סטנדרדים אלה הוכנו ממים אשר בהם ידוע היחס  $^{18}O/^{16}O$  ויחס  
זה מותאם למדידות במעבדות אחרות בעולם. הכנת סטנדרדים אלה  
בוצעה בדרך הבאה:

לתוך כלי מדידה המותאם לספקטרוגרף המסות, ואשר נפחו כ-50 מ"ל, הוכנסו 5 מ"ל מים (כמות זו נלקחה מן המים המשמשים כסטנדרד ואשר הרכבם האיזוטופי ידוע. כמו כן ידוע קבוע שווי המשקל של החילוף בין המים לבין  $\text{CO}_2$  בטמפרטורה של  $25^\circ\text{C}$ ). למים אלה הוספו שתי סיפות של חומצה גופריתנית מרוכזת ברכוז של 98%. כלי זה חובר למערכת הואקום, הנוזל הוקפא בעזרת אלכוהול וקרר יבש בטמפרטורה של  $-78^\circ\text{C}$ . הדוגמא נשאבה שלש פעמים כדי להבטיח שלא יהיה אוויר בדוגמא. לאחר שאיבה זו מוספת כמות  $\text{CO}_2$ , הנמדדת במנומטר, מתוך גולה המחוברת למערכת. לאחר הוספת ה- $\text{CO}_2$  סוגרים את הברז ושמים את הדוגמא לסלטול במשך הלילה בטמפרטורה קבועה של  $25^\circ\text{C}$ . מכל סטנדרד מכינים שלוש דוגמאות. אחרי סלטול של לילה מפרידים את ה- $\text{CO}_2$  מהמים על גבי מערכת הואקום. מצד אחד של הברז מחברים את הדוגמא ומצד שני כלי ריק אשר נשאב במשך כמה דקות. מפרידה בין שני הכלים מלכודת מקוררת באלכוהול וקרר יבש כדי להקפיא את המים ולאפשר רק ל- $\text{CO}_2$  לעבור לכלי הנקי. כאשר עבר ה- $\text{CO}_2$  לכלי הנקי הוא מוקפא ונשאב מספר פעמים, כדי להבטיח את נקינותו, רק לאחר תהליך זה מועברת הדוגמא למדידה בספקטרוגרף המסות. כל דוגמא מהסטנדרדים הללו נמדדת שלוש פעמים ביחס ל-Working standard. מיד לאחר מדידת סטנדרדים אלה נמדדות הדוגמאות המתקבלות מפירוק החומצה הבנזואיל פורמית (לאחר שהן הפכו ל- $\text{CO}_2$ ). כל דוגמא כזו גם נמדדת שלש פעמים ביחס ל-Working standard באותם התנאים ובאותו הלחץ כמו שנמדדות דוגמאות הסטנדרדים. את התוצאות מחשבים בשיטה של  $\delta$  לפי המתואר בנספח מס' ד'.

12. מדידת האפקט האיזוטופי של הפחמן הקרבונילי בחומצה



לשם מדידת האפקט האיזוטופי של פחמן זה פתחנו את הנוסחאות המתאימות, הנותנות את האפקט האיזוטופי כפונקציה של  $f$  - החלק שעבר ריאקציה, ושל היחס האיזוטופי של פחמן זה. ציירנו את הגרפים המתארים את היחס האיזוטופי שצריך להתקבל ב-  $f$  שונים כאשר הצבנו ערכים שונים של  $k_{12}/k_{13}$ .

12.1 פרוק כללי של החומצה הבנזואיל פורמית

בשלב ראשון בצענו את נסיון הפירוק של החומצה הבנזואיל פורמית כמו בכל המקרים הקודמים, החומצה הבנזואיל פורמית התפרקה כולה. בגמר הריאקציה לקחנו את התמיסה שנשארה בכלי הריאקציה ואשר הכילה חומצה גופריתנית מרוכזת וחומצה בנזואית אשר היתה מסיסה בחומצה הגופריתנית, ושפכנו אותה לכלי אשר הכיל קרח טהור. הואיל והחומצה הגופריתנית נמהלה והטמפרטורה היתה  $0^{\circ}C$ , קטנה מסיסותה של החומצה הבנזואית והיא הופיעה כתרחיף מעל גבי התמיסה. סננו תמיסה זו בקור, מעל גבי סינטר גלס בואקום וגבשנו את החומצה הבנזואית מחדש במים רותחים. לניקוי נוסף של החומצה הבנזואית השתמשנו במכשיר הסובלימציה אשר תואר לעיל וקבלנו אותה בצורה נקיה. זו היתה החומצה הבנזואית אשר התקבלה כתוצאה מפירוק לאינסוף של חומצה בנזואיל פורמית, ואשר היחס האיזוטופי בפחמן הקרבוכסילי שלה  $C_6H_5C^*OOH$  היה דרוש כדי לחשב את האפקט האיזוטופי של פחמן זה, הנוצר מהפחמן הקרבונילי של החומצה הבנזואיל פורמית, כפי שמתואר במבוא.

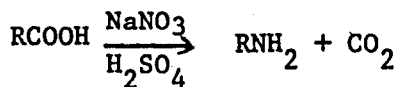
12.2 פרוק חלקי של החומצה הבנזואיל פורמית

הנסיונות שבוצעו בשלב הבא היו נסיונות של פירוק חלקי של החומצה הבנזואיל פורמית. הריאקציה הופסקה לאחר ש-70% מהחומר עבר ריאקציה. הפסקת הריאקציה בוצעה על ידי הוצאת הצנורית U המחוברת לגולת הריאקציה והכנסת קרח טחון לכלי הריאקציה ומיד שפיכת התמיסה לכלי אשר הכיל מים קרים וקרח טחון. החומצה הגופריתנית נמהלה והחומצה הבנזואית הופיעה כתרחיף מעל פני התמיסה. החומצה הבנזואיל פורמית, אשר מסיסותה במים ובתמיסה חומצית היא טובה, נשארה בתמיסה. את החומצה הבנזואית אשר התקבלה סננו, שטפנו במים קרים, וגבשנו אותה ממים רותחים. החומצה הבנזואית המגובשת עברה סובלימציה לניקוי נוסף.

נסיונות אלה בוצעו עם כמות של 2 גר' חומצה בנזואיל פורמית ו-100 מ"ל חומצה גופריתנית מרוכזת ברכוז של 99.8%.

12.3 דקרבוכסילציה של החומצה הבנזואית

כדי למדוד את היחס האיזוטופי של הפחמן הקרבוכסילי בחומצה הבנזואית, בצענו דקרבוכסילציה במטרה לקבלו כ- $CO_2$  המתאים למדידה בספקטרוגרף המסות. לאחר סקר מקיף על שיטות הדקרבוכסילציה של חומצה בנזואית למטרות איזוטופיות, מצאנו שריאקצית שמידט במודיפיקציה מסוימת (Stothers, Bourns, 1960) הינה המתאימה ביותר



מבחינה נסיונית השתמשנו במערכת ואקום אשר תוארה לעיל. את כלי הריאקציה החלפנו בכלי קטן יותר, הואיל ועבדנו בכמויות קטנות מאד של חומר. בתוך גולת הריאקציה המסנו 1 מילימול של חומצה בנזואית, אשר התקבלה כתוצר של פירוק החומצה הבנזואיל פורמית, בתוך 4 מ"ל חומצה גופריתנית מרוכזת 99.8%. במבחנה

הצדדית בעלת הצורה U הכנסנו 80 מ"ג של סודיום אזיד מסחרי  
(תוצרת Eastman Organic Chemicals) וחברנו את הגולה  
למערכת הואקום. כלי הריאקציה נשאב במשך 20 דקות כדי להרחיק  
כל גזים מומסים. הכלי היה בתרמוסטט של  $0.5^{\circ}\text{C}$ . לאחר כשלושים  
דקות הוספנו את האזיד לתמיסת החומצה הבנזואית בחומצה גופריתנית  
מרוכזת, תוך בחישה מתמדת בעזרת בוחש מגנטי. כאשר התמיסה היתה  
הומוגנית העלינו את טמפרטורת התרמוסטט ל-  $40^{\circ}\text{C}$  והבחישה נמשכה  
במשך שתיים נוספות. חברנו במקום S במערכת הואקום ברוז נוסף  
אשר איפשר לנו לחבר כלי מוארך לאסוף דוגמא של  $\text{CO}_2$ . כלי זה  
נשאב במשך 10 דקות ולאחר מכן סבלנו אותו באויר נוזל. עם  
פתיחת הברז I במערכת הואקום, זרם ה-  $\text{CO}_2$  מכלי הריאקציה  
לדוגמא וקפא מיד. שאבנו את הדוגמא מספר פעמים כדי להרחיק  
זיהומים והורדנו אותה מהמערכת. מכל דוגמא של חומצה בנזואית  
לקחנו שלוש דוגמאות של  $\text{CO}_2$ , כדי להגדיל את דיוק המדידה.  
כל דוגמאות ה-  $\text{CO}_2$  נמדדו באותו יום ביחס ל-  $\text{CO}_2$  סטנדרטי.  
כל דוגמא נמדדה פעמיים ביחס לסטנדרט והתוצאות מסוכמות בטבלה  
מס' 20.

ת ר צ א ר ת  
=====

מדידות תהודה מגנטית גרעינית .1

1. חומצה בנזואיל פורמית, 300 מ"ג בתוך 3 מ"ל  $H_2O^{17}$  - 10% לאחר רפלקס של 20 שעות.
2. חומצה בנזואית בתוך אולאום  $H_2SO_4 \cdot SO_3$  - 20%. התמיסה עמדה ארבעה-עשר יום.
3. חומצה בנזואית 200 מ"ג בתוך 3 מ"ל  $H_2O^{17}$  - 10%. 3 טיפות  $H_2SO_4$  - 98% הוספו כקטליזטור. התמיסה עמדה תחת רפלקס במשך שלוש שעות.
4. חומצה בנזואית שבודדה מתוך תמיסה מס. 3, סוננה ונשטפה מספר רב של פעמים בכמות גדולה של מים, לאחר מכן הומסה בבנזון.
5. חומצה בנזואית מסומנת בחמצן-17 בכמות של 100 מ"ג הומסה בתוך 1 מ"ל של אולאום  $H_2SO_4 \cdot SO_3$  - 20%, אשר לא היה מסומן בחמצן-17.
6. אולאום  $H_2SO_4 \cdot SO_3$  - 20% מסומן בחמצן-17.

טבלה מס' 8

דוגמא מס'	קבוצה פונקציונלית	הסס כימי ב- C.P.S.
1	קרבוכסיל	2097
	קרבוניל	3290
2	סולפט	1395
3	סולפט	1307
4	קרבוכסיל	2000
5	סולפט	1231
6	סולפט	1381



בעבודה בתהודה מגנטית גרעינית צפינו לראות סיגנל שיצביע על קיומו של החלקיק  $[C_6H_5COCO]^+$  המופיע כגוף ביניים במנגנון המשוער אשר הוצע על ידי המט (Hammett, 1940), ואשר מצוטט על ידי רוב החוקרים במערכת זו. בד בבד רצינו לראות את קיום יון האציליום של חומצה בנזואית  $C_6H_5CO^+$  אשר עובדות על המצאות יון זה במדיום של חומצה גופריתנית 100% ועד לאולאום קימות בספרות. את ההיסט הכימי של שתי הקבוצות הפונקציונליות בחומצה בנזואיל פורמית מצאנו במקום המצופה והמתאים לקרבוכסיל ולקרבוניל. את ההיסט הכימי של החומצה הבנזואית נאלצנו למדוד כבנזון, הואיל ומסיסותה במים היתה קטנה מכדי שייראה סיגנל. בכל הדוגמאות אשר היתה בהם נוכחות חומצה גופריתנית או אולאום נראה אך ורק סיגנל רחב מאד אשר יש ליחסו לקבוצת הסולפט.

בדוגמא מס' 5 חומצה בנזואית מסומנת בחמצן-17 מוסת באולאום  $H_2SO_4 \cdot SO_3$  ברכוז של 20% אשר החמצנים באולאום לא היו מסומנים בחמצן-17, בתחילה לא נראה כל סיגנל, אך לאחר דקות ספורות החל להופיע סיגנל רחב, אשר עוצמתו הלכה וגדלה עם הזמן, ואשר כפי הנראה ניתן ליחסו גם כן לסולפט אשר תחילה לא היה מסומן בחמצן-17 והסתמן במשך הזמן. קו הסולפט ברוב המקרים היה כה רחב שכיסה את השטח בו צפינו לראות אישור או עדות לקיום היון החיובי.

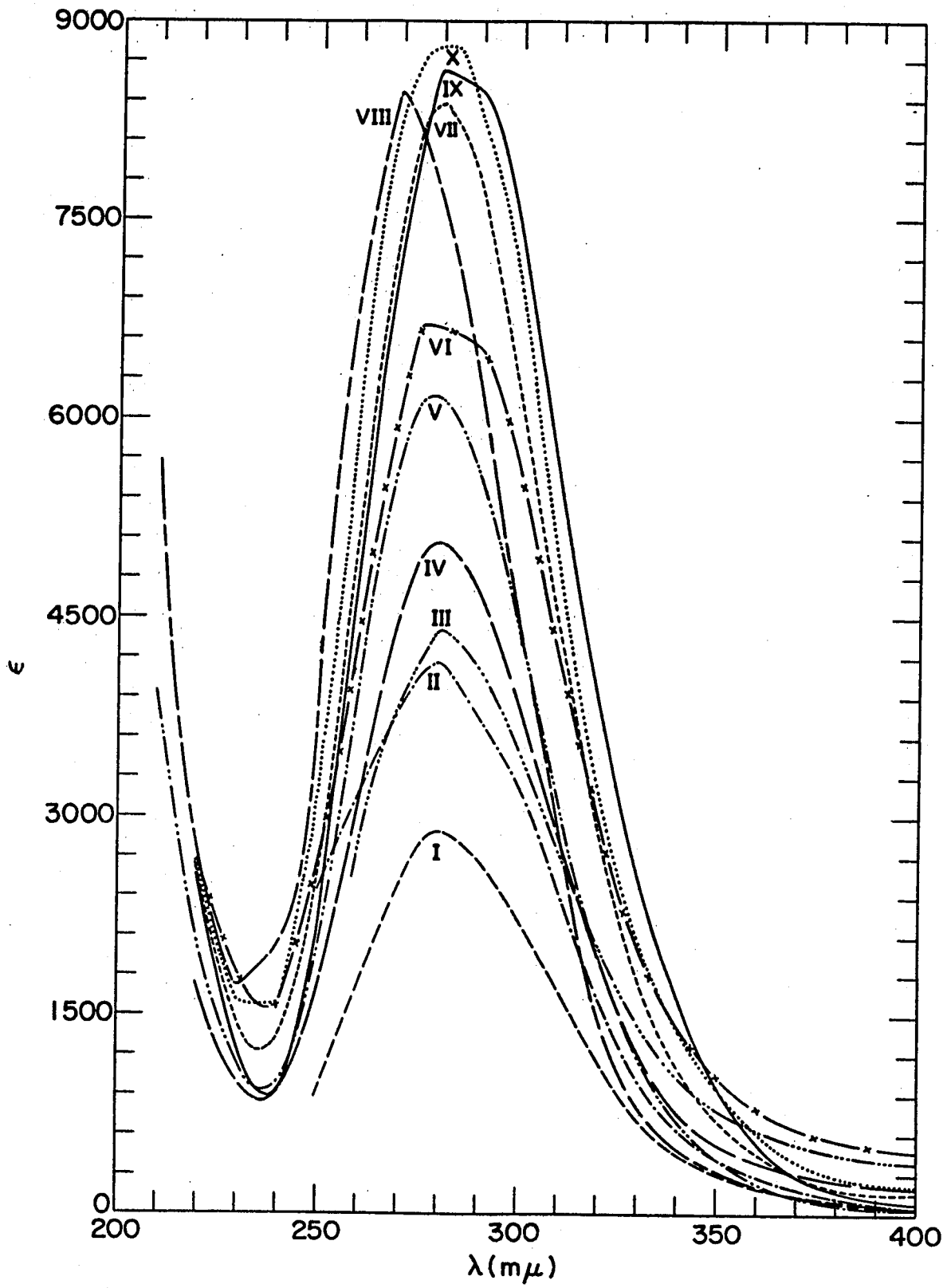
## 2. מידות באור אולטרא סגול

מטרת המדידות באור אולטרא סגול היתה לראות את קיומו של החלקיק  $[C_6H_5COCO]^+$  בדומה לחלקיקי אציליום אחרים של חומצות ארומטיות שנתגלו בספרות. התוצאות מצוירות בגרף הסופיע בציר מס' 4.

רכוזי  $H_2SO_4$  בכל נסיון

I	82.69%
II	84.53%
III	85.11%
IV	84.86%
V	80.80%
VI	84.86%
VII	81.30%
VIII	69.70%
IX	86.46%
X	83.80%

ציר מס' 4 : התאור הגרפי של ספקטרום ה-U.V. של החומצה  
הבנזואיל פורמית ברכוזים שונים של חומצה  
גופריתנית .



בתחום הרכוזים של החומצה הגופריתנית המרוכזת הנע בין 69.7% עד 89.2% לא נראה שנוי בולט בספקטרום הבליעה. הגרפים הנראים בציר מס' 4 אינם מראים בכל התחום שינוי, או בליעה נוספת העלולים להצביע על קיום החלקיק  $[C_6H_5COCO]^+$  המצופה.

החל מרכוז החומצה הגופריתנית 84.86% החל החומר להתפרק

בתוך תא המדידה. דבר זה התבטא בירידה בעוצמת הבליעה בזמן המדידה, אך לא נראה כל שינוי בספקטרום. הספקטרום שהתקבל זהה לספקטרום הבליעה של חומצות ארומטיות שונות (Beistel, 1967).  
ודבר זה אפשר להסביר על ידי חומצה בנזואיל פורמית אשר עברה פרוטונציה בחומצה גופריתנית לפני שהחל הפירוק, ואחרי הפירוק זוהי כנראה החומצה הבנזואית שעברה פרוטונציה.

3. מדדת החילוף האיזוטופי בחומצה גופריתנית מרוכזת

מסומנת בחמצן-18.

3.1 חילוף איזוטופי של חמצן-18 בחומצה בנזואית

החילוף האיזוטופי של חמצן-18 בחומצה בנזואית בתוך חומצה גופריתנית מרוכזת 96% ומסומנת בחמצן-18. המדידות נעשו במס-ספקטרומטר C.E.C. וחושבו לפי הנוסחה המופיעה בנספח מס' ב'.

מס' הדוגמא	הזמן בדקות	יחס חמצן-18 בדוגמא של CO <sub>2</sub>
CO <sub>2</sub> normal		0.00315
I	25	0.02594
II	45	0.03367
III	65	0.03197
CO <sub>2</sub> normal		0.00300
IV	100	0.03095
V	225	0.03245
VI	2880	0.03415
CO <sub>2</sub> normal		0.00300

נסיון זה של מדידת החילוף של חומצה בנזואית במדיום של חומצה גופריתנית מרוכזת 96% נעשה כדי לראות האם גם ברכוז גבוה של חומצה גופריתנית קורה חילוף. הבעיות שהתעוררו בעבודות של מדידת החילוף האיזוטופי של חומצה בנזואית בחומצה גופריתנית מהולה יותר, עד לרכוז של 3-4 מולר היו המסיסות הקטנה של חומצה בנזואית. ברכוז של 96% החומצה הבנזואית נמסה בקלות ומתוך התוצאות ניתן לראות שהחל מהדוגמא הראשונה הגיע החילוף למצב של שווי משקל.

מדירת החילוף החמצני בחומצה פורמית

3.2

החילוף של החומצה הפורמית בוצע בדרך אשר תוארה בפרק הנסיוני. את קבוע מהירות החילוף לא ניתן היה לקבוע, הואיל והחומצה התפרקה לפני שהיא הגיעה לשווי משקל מבחינת החילוף החמצני שלה. אך דוגמאות של תוצר הפירוק שהוא CO שנמדדו מראות על חילוף איזוטופי. החומצה הגופריתנית היתה ברכוז של 96% חומצה והכילה העשרה של 2.4% חמצן-18. טמפרטורה 0°C.

טבלה מס' 10

מס' הדוגמא	החלק שעבר ריאקציה - f	אחוז חמצן-18 ב-CO
I	0.104	0.515%
II	0.404	0.757%
III	0.547	0.916%
IV	∞	0.938%

החומצה לא הגיעה לשווי משקל, אך ניתן לראות שסדר הגודל של מהירות החילוף הינו מאותו סדר גודל של מהירות הפירוק.

מדדת החילוף של חומצה פורמית בחומצה גופריתנית 100%

תוצאות אלו מראות רק שתי דוגמאות משום שרכוז החומצה

הגופריתנית היה 100% והכיל גם חלק  $SO_3$  חופשי. הריאקציה היתה מאד מאד מהירה, ולא ניתן היה להוציא דוגמאות בפרקי זמן שונים. כל הפירוק הסתיים ב-15 דקות. הטמפרטורה היתה  $0^{\circ}C$ .

טבלה מס' 11

דוגמא	זמן הריאקציה	אחוז חמצן-18 ב-CO
I	תחילת הריאקציה	0.06%
II	סוף הפירוק	2.5 %

בנסיון ברכוז של חומצה גופריתנית מסומנת בחמצן-18 כאשר רכוז החומצה הגופריתנית הוא 98% והטמפרטורה  $0^{\circ}C$  ניתן היה לראות את התקדמות החילוף ע"י הוצאת דוגמאות בפרקי זמן שונים של הריאקציה.

טבלה מס' 12

מס' הדוגמא	החלק שעבר ריאקציה - f	אחוז חמצן-18
I	0.041	0.401%
II	0.110	0.449%
III	0.184	0.517%
IV	0.292	0.697%
V	0.379	0.731%
VI	0.480	0.897%

3.3 מדדת החילוף בחומצה אוכסלית בתוך חומצה גופריתנית

מרוכזת

החומצה האוכסלית נמדדה במערכת ובטכניקה אשר תוארה בפרק הנסיוני, בתוך חומצה גופריתנית מסומנת בחמצן-18 וברכוז חומצה של 98%. הטמפרטורה היתה 85 °C ומסקל החומצה האוכסלית היה 1.83 גרם.

טבלה מס' 13

מס' הדוגמא	החלק שעבר ריאקציה - f	אחוז חמצן-18 ב-CO	אחוז חמצן-18 ב-CO <sub>2</sub>
I	0.0104	3.47%	3.98%
II	0.0365	3.75%	3.78%
III	0.1260	3.86%	3.83%
IV	0.2635	3.78%	3.80%
V	0.3406	3.78%	3.81%

בחומצה האוכסלית הגיע החילוף לשווי מסקל לפני התחלת הפירוק. החל בדוגמא הראשונה של תוצרי הפירוק אשר במקרה של חומצה אוכסלית הם CO ו-CO<sub>2</sub> ניתן לראות שהחמצנים היו מוחלפים ולא חלה העלאה באחוז החמצן-18 עם התקדמות הריאקציה. לכן לא ניתן לשער שהחומצה האוכסלית שייכת לקבוצה של חומצות אשר בהן בתנאים הנוכחיים של רכוז חומצה גופריתנית וטמפרטורה מהירות החילוף גדולה ממהירות הפירוק.

הואיל וגם במקרה של חומצה פורמית וגם במקרה של חומצה אוכסלית לא נמצאו תנאים נוחים לעבודה, כלומר תנאים אשר בהם לא חל חילוף איזוטופי של החמצנים, לא נבחרו חומצות אלו לחקר האפקט האיזוטופי של חמצן.



3.4 מדירת החילוף החמצני בחומצה בנזואיל פורמית

טבלה מס' 14

מס' הדוגמא	אחוז חמצן-18
I	0.219%
II	0.245%

2 גר' של חומצה בנזואיל פורמית הומסו ב-100 מ"ל  $H_2SO_4 \cdot SO_3$  מסומנת בחמצן-18. רכוז ה-  $SO_3$  החופשי היה 0.31%. הטמפרטורה היתה  $0^{\circ}C$ . רכוז החמצן-18 בחומצה היה בערך 3%. הדוגמאות לא היו נקיות, הואיל והיתה קפיצה של חומצה גופריתנית למערכת, ולכן יש לראות את התוצאות הללו שהנן מסוף הריאקציה כחוסר חילוף. (בגלל אי נקיון הדוגמאות, ויכולת הדיוק של מכשיר ה-C.E.C. גם ברכוז גבוה יותר של  $SO_3$  חופשי עד 2.4% שבו הריאקציה היתה מאד מאד ויגורוזית בוצע הנסיון עם 2 גר' חומצה בנזואיל פורמית ב-100 מ"ל  $H_2SO_4^{18} \cdot SO_3^{18}$ . התוצאות מובאות בטבלה מס' 18.

טבלה מס' 15

מס' הדוגמא	אחוזי חמצן-18
I	0.23%
II	0.24%
III	0.24%

בגלל חריפות הריאקציה לא ניתן היה לקבוע את f, שזהו החלק שעבר ריאקציה, והדוגמאות מציינות את החצי השני של הריאקציה כאשר היא היתה איטית יותר וניתן היה להוציא דוגמאות.

4. מדדת קבוע מהירות הריאקציה

אחרי מהירות הריאקציה עקבנו בדרך המתוארת בפרק הנסיוני.  
כאן מובאת דוגמא לנסיון מסוג זה, שנעשה בטמפרטורה של  $0.5^{\circ}\text{C}$ .  
רכוז החומצה הגופריתנית היה 99.8% וכמות הגז הכללית שהשתחררה  
562 מ"ל CO, המציינת את הפירוק הסוטלי של החומצה הבנזואיל  
פורמית.

טבלה מס' 16

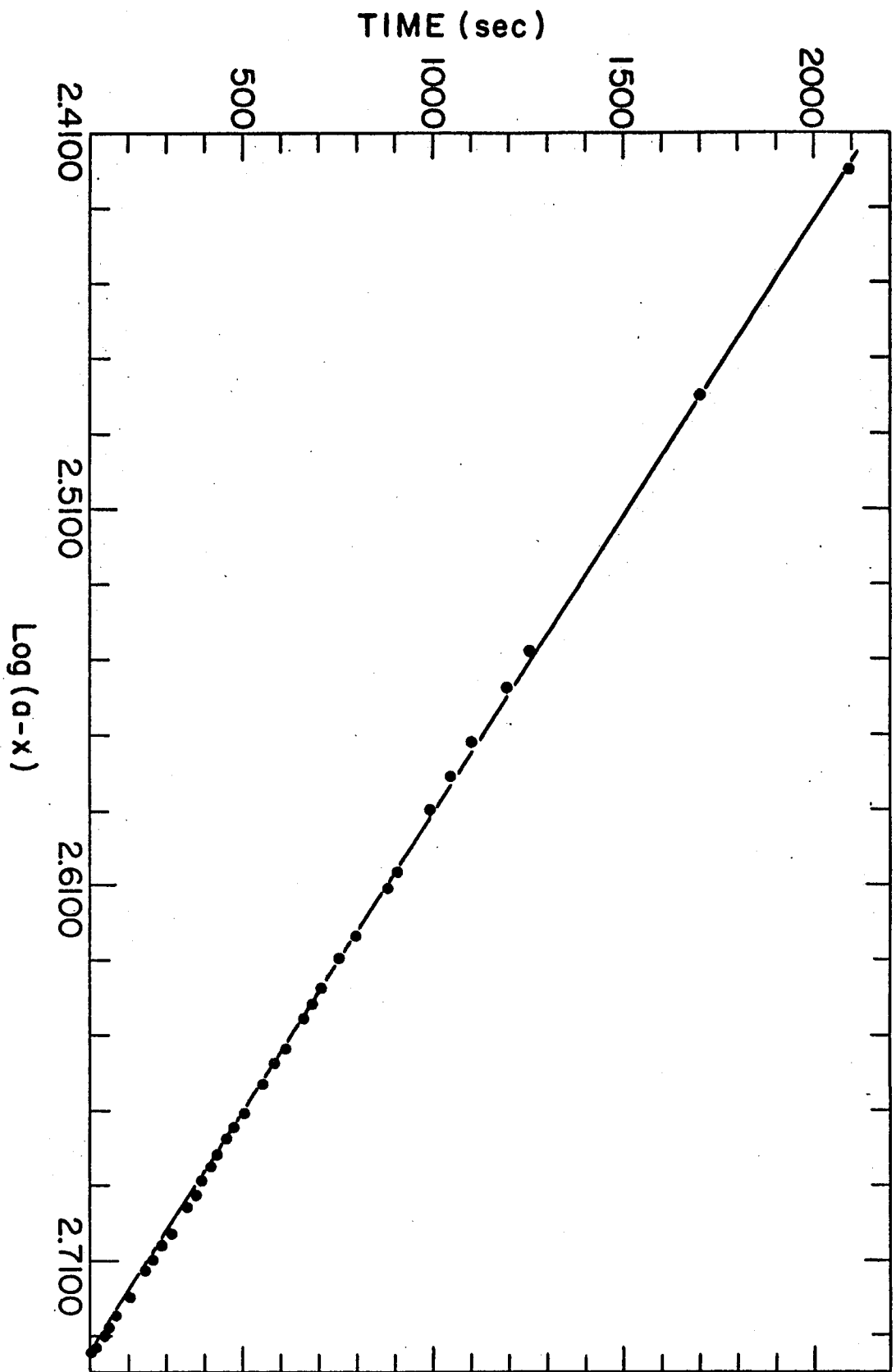
הזמן בשניות t	מס' המ"ל של CO המציינים את כמות החומצה שלא הניבה A	הזמן בשניות t	מס' המ"ל של CO המציינים את כמות החומצה שלא הניבה A
508	468	105	542
556	460	115	540
590	454	140	536
615	450	150	534
663	442	170	530
688	438	205	524
710	434	245	516
760	426	270	512
802	420	290	508
882	408	312	504
910	404	355	496
990	389	377	492
1047	381	395	488
1105	373	419	484
1195	361	440	480
1257	353	460	476
2092	263	484	472

קבוע מהירות הריאקציה התקבל כשפוע הקו של  $t$  כנגד  $\log A$   
וכמו כן חושב בשיטת הרבועים המינימליים. הגרף נראה בציר  
מס' 8.

קבוע מהירות הריאקציה אשר חושב גם בשיטת הרבועים  
המינימליים וגם מתוך שפוע הקו.

$$k = (3.68 \pm 0.02) \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$$

ציור מס' 8: תאור גרפי של התוצאות למדידת קבוע מהירות  
ריאקצית הדקרבונילציה של תומצה בנזואיל פורמית.



5. אפקט איזוטופי של פחמן

טמפרטורת המדידה היתה  $0.5^{\circ}\text{C}$ , משקל החומצה הבנזואיל פורמית 3.9 גר', הנפח הכללי של גז שנפלט 514 מ"ל. כל דוגמא של CO נמדדה ביחס לסטנדרט של CO.

טבלה מס' 17

מס' הדוגמא	היחס האיזוטופי הנקרא על המכסיר $\frac{1}{r''}$	$r''$ שהנו היחס האיזוטופי 29/28	f
I	82.93	0.01206	0.0895
II	82.47	0.01213	0.1984
III	81.49	0.01227	0.3307
IV	79.31	0.01261	0.6109

החישוב של האפקט האיזוטופי של פחמן נעשה לפי הנוסחא

$$\log r'' = (k_{13}/k_{12}-1) \log (1 - f) + \log(k_{13}/k_{12})$$

נוסחא זו מוסברת בנספח מס' א'.

התוצאות חושבו בשיטת הרבועים המינימליים.

$\frac{k_{13}}{k_{12}} = 0.947 \pm 0.001$
---

6. דקרבוכסילציה של חומצה בנזואיל פורמית

הדקרבוכסילציה של החומצה הבנזואיל פורמית נעשתה בשיטת מלח הכספית, כפי שתואר בחלק הנסיוני. התוצאות חושבו בשיטת ה- $\delta$  המציינת  $\delta = (R/R_s - 1) \times 1000$  בדרך המתוארת בנספח מס' ד'. הדוגמאות השונות של ה- $CO_2$  נמדדו בזמנים שונים, ימים שונים במטרה לראות האם התוצאה הינה מהימנה. חלק מהתוצאות של הדקרבוכסילציה מובאות בטבלה מס' 18, כאשר הן מבוטאות בצורה של  $\delta$ .

טבלה מס' 18

$\delta$	$\sigma$	$\sigma^2$
-25.60	0.08	0.0064
-25.36	0.32	0.1024
-25.84	0.16	0.0256
-25.56	0.12	0.0144
-26.15	0.47	0.2209
-25.48	0.20	0.0400
-25.77	0.09	0.0081
179.76	1.44	0.4178

$$179.76 : 7 = 25.68$$

$$0.4178 : 6 = 0.0696$$

$$(0.0696)^{1/2} = 0.263$$

התוצאה של  $\delta$  בטביל הדקרבוכסילציה

$$\delta = 25.68 \pm 0.26$$

7. האפקט האיזוטרופי של חמצן

האפקט האיזוטרופי של חמצן נמדד בפירוק של חומצה בנוזאיל פורמית בטמפרטורה של  $0.5^{\circ}\text{C}$  ובכרוז חומצה גופריתנית 99.8%.

טבלה מס' 19

מס' הנסיון	$k_3/k_2$	$2k_2/k_1$	$2k_3/k_1$
I	0.9871	0.9954	0.9826
II	0.9843	0.9949	0.9793
III	0.9851	0.9948	0.9800
ממוצע	0.9855	0.9950	0.9806

$$k_3/k_2 = 0.9855 \pm 0.0014$$

$$2k_3/k_1 = 0.9806 \pm 0.0017$$

$$2k_2/k_1 = 0.9950 \pm 0.0003$$



8. האפקט האיזוטופי של הפחמן הקרבונילי

פחמן זה מופיע כפחמן הקרבוכסילי של החומצה הבנזואית  $C_6H_5COOH$  ומתקבל כ-  $CO_2$  על ידי דקרבוכסיליזיה שתוארה בחלק הנסיוני. התוצאות של היחס האיזוטופי בפחמן זה על ידי פירוק מושלם של חומצה בנזואיל פורמית ועל ידי פירוק חלקי מסוכמות בטבלה מס' 20.

טבלה מס' 20

מספר הנסיון	f החלק שעבר ריאקציה	הקריאה על ספקטרוגרף המסות $\frac{1}{R}$	היחס האיזוטופי 29/28
I	1	89.71	0.0111
II	0.73	89.69	0.0111
III	0.77	89.66	0.0111

מתוך הנוסחה שפתחנו לחישוב האפקט האיזוטופי ומתוך העקומות התאורטיות שצירנו לנוסחה

$$\rho = \frac{M_2}{M_1} \left( \frac{1 - (1 - f) \frac{k_{13}}{k_{12}}}{f} \right)$$

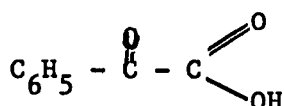
מתקבל האפקט האיזוטופי של פחמן זה

$$\frac{k_{13}}{k_{12}} = 1.000$$

כלומר אין אפקט איזוטופי.

ד י ו ן  
=====

בעבודה זו הצלחנו להתגבר על כל הקשיים הקשורים במדידת אפקט איזוטופי של חמצן בריאקציה אורגנית בתמיסה. כמו כן מדדנו את האפקט האיזוטופי של פחמן-13 בפחמן הקרבוכסילי ובפחמן הקרבונילי של החומצה הבנזואיל פורמית.

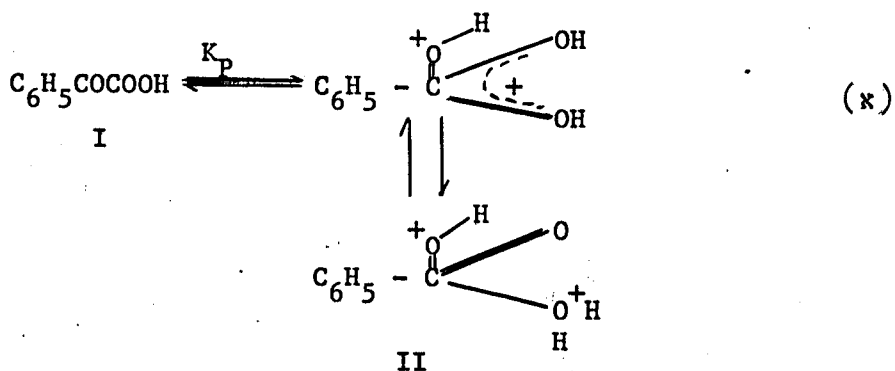


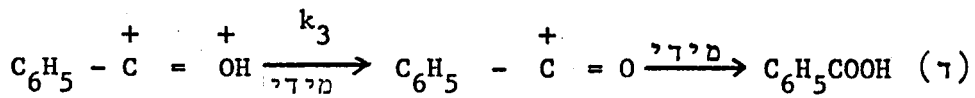
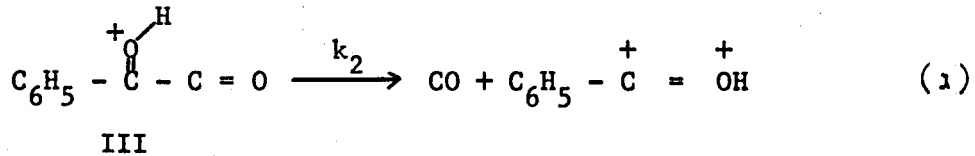
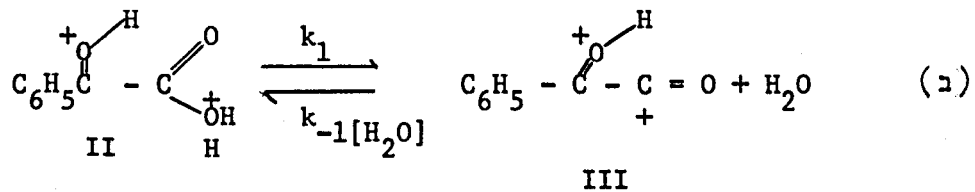
שלשת האטומים אשר בשבילם נמדדו האפקטים האיזוטופיים הנם האטומים העוברים שנוי במעבר מן המגיבים למצב המעבר. עד כה כמעט ולא נעשתה כל עבודה נסיונית במדידת אפקטים איזוטופיים של שלושת האטומים אשר ניתן לשער מראש שחל שנוי בקבועי הכת שלהם במהלך הריאקציה.

חזרנו על מספר נסיונות שנעשו על ידי חוקרים אחרים, כגון מדידת החילוף האיזוטופי של החמצנים עם המדיום  $\text{H}_2\text{SO}_4$  מרוכזת כאשר החמצנים שלה מסומנים בחמצן-18. כפי שתואר בפרק הדן בתוצאות, הרי שחל חילוף איזוטופי בכל התחום אשר בו בוצעו שאר העבודות הנזכרות בספרות בחומצה זו ושצוין בהן כי אין חילוף איזוטופי. את עבודתנו הנרכחית בצענו ברכוז חומצה גופריתנית של 99.8%, רכוז שבו החילוף האיזוטופי של החמצנים אטי מאד. הואיל ובספרות הוזכר קודם לכן שגם בתחומים אחרים של חומצה גופריתנית מרוכזת אין חילוף, תחומים בהם אנו מצאנו חילוף איזוטופי של החמצנים, בדקנו את מנגנוני הריאקציות האפשריים בהתחשב בעובדה שהנסיונות הקודמים (Ropp 1960) בוצעו בתנאי חילוף. הוא הדין לגבי האפקט האיזוטופי של הפחמן הקרבונילי אשר נמצא בספרות בשביל פחמן-14 3.9%, ואשר ידוע לנו היום שהוא נקבע בתנאים בהם היה חילוף איזוטופי של חמצן. כל הסבר לקיום אפקט זה לא ניתן על ידי רופ, מלבד ציון העובדה שגודל

האפקט היה תמוה. ולכן נסינו להתאימו למנגנונים המוצעים על ידינו על סמך התוצאות החדשות שנתקבלו בעבודה הנוכחית והמראות שכאשר אין חילוף איזוטופי של חמצנים (התנאים בהם בוצעה עבודתנו הנוכחית) לא נמצא אפקט איזוטופי של הפחמן הקרבונילי פחמן-13. שני המנגנונים המוצעים הנם: (א) קריעת קשר C-O בשלב הקובע את מהירות הריאקציה. ו- (ב) קריעת קשר C-C בשלב הקובע את מהירות הריאקציה. רשמנו לפנינו את השלבים של שני המנגנונים האפשריים בהתחשב בעובדה הידועה מהספרות שהחומצות עוברות פרוטונציה מלאה בתנאים אלה של חומציות (Olah 1966, Robinson 1967). בשביל כל מנגנון רשמנו את המשוואות הקינטיקות המתאימות ובצענו את הפתרונים המתאימים לגבי המצב העמיד. כפי שתואר בפרק הדין בתוצאות, לא הצלחנו לראות את קיום החלקיק הטעון חיובית שיתכן ומבנהו הוא  $[C_6H_5COCO]^+$ , או ממים, או מפרוטן. נסינו זאת בשיטות ספקטרוסקופיות גם של בליעה באור אולטרא סגול וגם במדידות בתהודה מגנטית גרעינית, שיטות שבהן נראו חלקיקים מסוג זה בחומצות אחרות. יתכן וזמן החיים של החלקיק זה הוא קצר מאד ועם הוצרותו הוא מתפרק מיד, כמו במקרה של  $HCO^+$ , המצוין כגוף ביניים בפרוק של חומצה פורמית, ואשר גם כן לא נראה בשיטות ספקטרוסקופיות (Hogeveen 1967).

מנגנון (1)





בכתיבת הנוסחאות הקינטיקות הכנסנו את העובדה שצוינה בספרות שקבוע מהירות הריאקציה תלוי בפונקציה החומציות של המס  $h_o$  עובדה זו אינה מסנה מאומה בדיון הנוכחי. הנקודה הקובעת הנה הפרוטונציה של החומצה הבנזואיל פורמית והכנסת הגורם  $h_o$  לנוסחאות בוצעה רק על סמך העובדה שכבר נרשמה קודם לכן בספרות.

רשמנו את רכוז החומר II כפונקציה של רכוז החומר I

כפי שרואים במשוואה (1)

$$[\text{II}] = K_p h_o^2 [\text{I}] \quad (1)$$

חומר III לפי כל הנסיונות שבוצעו ומתוארים בפרק התוצאות, מתפרק עם הוצרותו ורכוזה קטן וקבוע במשך הריאקציה, לכן ניתן לכתוב לגביו את נוסחת המצב העמיד כפי שהיא מתוארת בנוסחה מס' (2)

$$\frac{d}{dt} [\text{III}] = 0 \quad (2)$$

$$\frac{d}{dt} [\text{III}] = k_1 [\text{II}] - (k_{-1} [\text{H}_2\text{O}] + k_2) [\text{III}] = 0 \quad (3)$$

מתוך נוסחה (3) על ידי בדוד הרכוז של חומר III מתקבלת הנוסחה

(4) המראה את רכוז החומר III כפונקציה של הרכוז של חומר II

$$[\text{III}] = \frac{k_1}{k_{-1} [\text{H}_2\text{O}] + k_2} [\text{II}] \quad (4)$$

על ידי הצבת נוסחה (1) בתוך נוסחה (4) מתקבלת הנוסחה (5)

$$[\text{III}] = \frac{k_1}{k_{-1} [\text{H}_2\text{O}] + k_2} K_P h_o^2 [\text{I}] \quad (5)$$

מתוך מה שתואר בפרק ההקדמה הרי ידוע שהריאקציה הנה מסדר ראשון

לגבי החומצה הבנזואיל פורמית, ומהירות הריאקציה נמדדת לפי קצב

השחרור של הגז CO כפי שנראה במשוואה מס' (6)

$$v = \frac{d [\text{CO}]}{dt} = k_{\text{exp}} [\text{I}] \quad (6)$$

לפי מנגנון מס' (1) תתאר משוואה מס' (7) את הנוסחה המתאימה

לקביעת מהירות השחרור של CO לפי שלב (ג) של המנגנון מס' (1).

$$v = \frac{d [\text{CO}]}{dt} = k_2 [\text{III}] \quad (7)$$

על ידי הצבת הבטוי המתקבל במשוואה מס' (5) לתוך משוואה מס' (7)

מתקבלת משוואה מס' (8)

$$v = \frac{d [\text{CO}]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} [\text{H}_2\text{O}] + k_2} K_P h_o^2 [\text{I}] \quad (8)$$

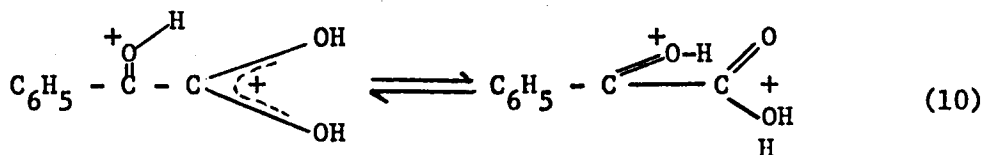
משוואות (6) ו-(8) מתארות את קבוע מהירות הריאקציה הנסיוני

שאנו מסמנים אותו ב-  $k_{exp}$

$$k_{exp} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} [H_2O] + k_2} K_P h_o^2 \quad (9)$$

לאור משוואות אלו ניתן לציין מספר עובדות:

- (א) קבוע שווי המשקל של הפרוטונציה אשר מסומן ב-  $K_P$  בשלב (א) של הריאקציה במנגנון (1) מכיל בתוכו את שווי המשקל המצויין במשוואה (10)



- (ב) מתוך משוואה (9) ניתן לראות שכל אפקט איזוטופי התבטא בבטוי

$$\frac{k_1 k_2}{k_{-1} [H_2O] + k_2} \quad (11)$$

האפקט האיזוטופי של החמצן בא לידי בטוי בקבוע  $k_1$  המתאר את קריעת הקשר C-O.  $k_1$  במקרה של נוסחה (11) יכול להיות קבוע מהירות הריאקציה לקריעת קשר C-O<sup>16</sup> או C-O<sup>18</sup> בתנאים שונים, כפי שהוזכר במבוא הדין באפקט האיזוטופי והאינטרא מולקולרי של החמצן. הואיל וסדר הגודל של האפקט האיזוטופי והאינטרא מולקולרי של החמצן הוא זהה כפי שמוזכר בפרק התוצאות, לא הבחנו ב-  $k_1$  בדיון הנוכחי בין האפקט האינטראמולקולרי והאינטראמולקולרי, אלא המשכנו בפתוח הנוסחאות כאילו קיים רק האפקט האינטראמולקולרי.

המקרים הגבוליים בנוסחה (11) הנם:

$$k_{-1} [H_2] \gg k_2 \quad (12)$$

כלומר קבוע מהירות החילוף האיזוטופי של החמצנים בהרבה יותר גדול מאשר קבוע מהירות הפרוק לתוצרים. לפי התוצאות בעבודתנו נראה שתנאי זה מתאים לחומצה אוכסלית, הואיל והחל מהדוגמא הראשונה של תוצרי הפרוק שהם CO ו-CO<sub>2</sub> היה אחוז החמצן-18 בדוגמאות זהה לזה שבסוף הפרוק. לא היה כל שנוי ברכוז החמצן הכבד במסך הריאקציה. (הנסיון מתואר בחלק הנסיוני). במקרה כזה יהיה קבוע מהירות הריאקציה כפי שנראה ממשוואה (13)

$$k_{exp} \propto \frac{k_1}{k_{-1} [H_2O]} k_2 \quad (13)$$

תנאי העבודה שלנו הנם תנאים בהם אין חילוף איזוטופי של חמצן עם המדיום, והם מתאימים למקרה של משוואה (14)

$$k_{-1} [H_2O] \ll k_2 \quad (14)$$

ומכאן מתקבל שקבוע מהירות הריאקציה הנסיוני יכיל בתוכו רק את  $k_1$

$$k_{exp} \propto k_1 \quad (15)$$

עובדה זו אומרת שבתנאי ריאקציה בהם אין חילוף איזוטופי של חמצן עם המדיום, מכיל קבוע מהירות הריאקציה הנסיוני רק את קבוע מהירות הריאקציה של שלב (ב) שהוא קריעת קשר C-O, ולכן ניתן יהיה לראות אפקט איזוטופי של הפחמן הקרבוכסילי, ושל החמצן בלבד. אין כל אפשרות בתנאים אלה לקבל אפקט איזוטופי של הפחמן הקרבונילי.

אי לכך, אם נתבונן בתנאי העבודה שבהם בוצעה הריאקציה על ידי רופ (Ropp 1960), תנאים שבהם חל חילוף איזוטופי של החמצנים וגם פירוק של המולקולה, הסימון בחמצן-18 גדל עם התקדמות הריאקציה, כלומר ניתן לשער בקרוב ראשון (ראה חלק נסיוני)

$$k_{-1} \sim k_2$$

הרי שבמקרה זה מקבל קבוע מהירות הריאקציה הנסיוני את הבטוי הרשום במשוואה (16)

$$k_{exp} \propto k_1 / (1 + k_{-1}/k_2) \quad (16)$$

מתוך משוואה (16) ניתן לראות שבעבודה בתנאי חילוף צפוי אפקט איזוטופי של הפחמן הקרבוכסילי והחמצן כתוצאה מ- $k_1$  המופיע בנוסחה, וכמו כן אפקט איזוטופי של הפחמן הקרבונילי כתוצאה מהבטוי  $k_{-1}/k_2$ .

המנגנון המסוער (2) שהוצע, מראה בקיעה C-C בשלב הקובע את מהירות הריאקציה, מנגנון זה עלול להסביר את האפקט של 3.9% פחמן-14 של הפחמן הקרבונילי (Ropp 1960) שנתקבל על ידי רופ ולא הוסבר. כמו כן יכול מנגנון זה להסביר במידה מסוימת את האפקט האיזוטופי הקטן של חמצן, [ באופן יחסי לאפקט שהתקבל מתוך חישוב תיאורטי המבוסס על מודל של קריעת קשר של מולקולה דו אטומית C-O לפי נוסחה (א)

$$\frac{k_{18}}{k_{16}} = \frac{\sin h^{1/2} U_k(1)}{\sin h^{1/2} U_k(2)} \quad (א)$$

בשביל תדירות ויברציה C-O<sup>18</sup> שחשבנו  $1067 \text{ cm}^{-1}$  התקבל אפקט איזוטופי של ~ 5% .



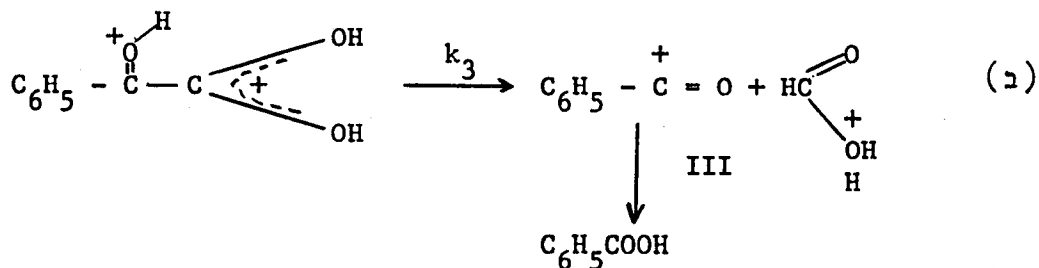
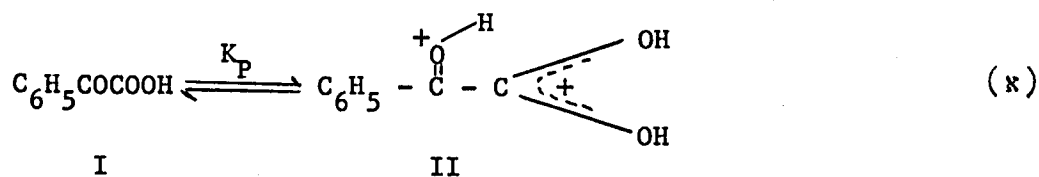
ערך דומה התקבל גם עבור החישוב לפי הנוסחה (ב)

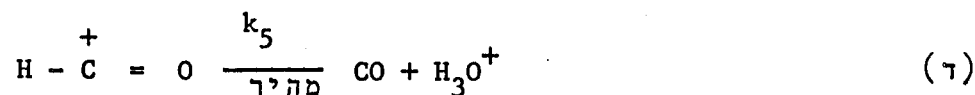
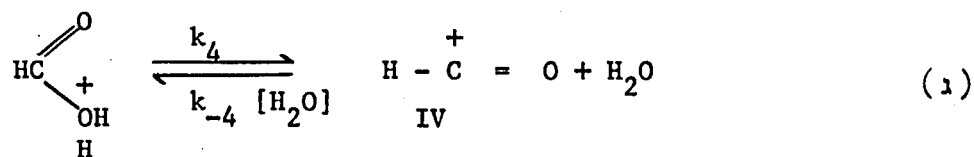
$$\frac{k_1}{nk_3} = \frac{v_{16}^\ddagger}{v_{18}^\ddagger} (1 + G(U_1) \Delta U_1)$$

כאשר  $G(U)$  זו הפונקציה  $G$  של ביגלאייזן, ואשר ערכים שלה עבור  $U$  שונים נמצאים בספרות [(Bigeleisen 1947)].

מנגנון זה מראה מעין שלב של הידרוליזה מוקדמת לחומצה פורמית מפרוסנת. וכן ידוע שחומצה פורמית מתפרקת מהר יותר מאשר חומצה בנזואיל פורמית. הדבר נמדד ב-98% חומצה גופריתנית מרוכזת וב- $18.15^\circ\text{C}$ , שם נמצא כי קבוע מהירות הריאקציה לחומצה פורמית הנו  $k = 42.8 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$  בעוד אשר לבנזואיל פורמית  $k = 7.1 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ .

מנגנון (2)





פתוח הנוסחאות הקינטיות נעשה כמו במקרה של מנגנון (1).

$$v = \frac{d[\text{CO}]}{dt} = k_5 [\text{IV}] \quad (17)$$

ליון הסעון חיובית IV אשר דנו בו כבר קודם לכן בהקדמה, בצענו את משוואת המצב העמיד

$$\frac{d[\text{IV}]}{dt} = 0 = k_4 [\text{III}] - (k_{-4} [\text{H}_2\text{O}] + k_5) [\text{IV}] \quad (18)$$

מתוך משוואה (18) על ידי בדיד הרכוז של חומר IV מתקבלת

משוואה (19) המבטאת את הרכוז של IV בתלות ברכוז של III

$$[\text{IV}] = \frac{k_4}{k_{-4} [\text{H}_2\text{O}] + k_5} [\text{III}] \quad (19)$$

יש צורך לבצע במקרה של בקיעת קשר C-C כמו שרשמנו במנגנון (2)

את משוואת המצב העמיד גם לגבי חומר III שאיננו יודעים את

מבנהו, אך משערים שזו עלולה להיות חומצה פורמית מפרוסנת.

אם היא נוצרת בשלב מסוים של הריאקציה, הרי בתנאים אלה היא מתפרקת מיד, משום שלא ניתן לבודד תומצה פורמית בריאקציה, (אין הצטברות של תומצה פורמית בכלי הריאקציה).

$$\frac{d[\text{III}]}{dt} = k_3 [\text{II}] - k_4 [\text{III}] + k_{-4} [\text{H}_2\text{O}] [\text{IV}] = 0 \quad (20)$$

על ידי הצבת משוואה (19) המבטאת את הרכוז של חומר IV לתוך משוואה (20), מתקבלת משוואה (21)

$$k_3 [\text{II}] - \left( k_4 - \frac{k_4 k_{-4} [\text{H}_2\text{O}]}{k_{-4} [\text{H}_2\text{O}] + k_5} \right) [\text{III}] = 0 \quad (21)$$

כתיבת נוסחה (21) בצורה שונה במקצת נותנת את נוסחה (22)

$$k_3 [\text{II}] - k_4 \left( 1 - \frac{k_{-4} [\text{H}_2\text{O}]}{k_{-4} [\text{H}_2\text{O}] + k_5} \right) [\text{III}] = 0 \quad (22)$$

מתוך נוסחה (22) על ידי פעולה אלגוראית מקבלת משוואה (23)

$$k_3 [\text{II}] - \frac{k_4 k_5}{k_{-4} [\text{H}_2\text{O}] + k_5} [\text{III}] = 0 \quad (23)$$

$$k_3 [\text{II}] = \frac{k_4 k_5}{k_{-4} [\text{H}_2\text{O}] + k_5} [\text{III}] \quad (24)$$

ומתוך נוסחה (24) ניתן לבודד את רכוז החומר III

$$[\text{III}] = \frac{k_3 (k_{-4} [\text{H}_2\text{O}] + k_5)}{k_4 k_5} [\text{II}] \quad (25)$$

על ידי הצבת נוסחה (25) בנוסחה (19) המבטאת את רכוזו של חומר IV מתקבלת משוואה (26)

$$[IV] = \frac{k_4}{k_{-4} [H_2O] + k_5} \times \frac{k_3(k_{-4} [H_2O] + k_5)}{k_4 k_5} [II] \quad (26)$$

$$[IV] = \frac{k_3}{k_5} [II] \quad (27)$$

ובאותה צורה שכתבנו בשביל מנגנון (1) את משוואה (1) ניתן לכתוב גם למנגנון (2)

$$[II] = K_P h_o^2 [I] \quad (28)$$

על ידי הצבת משוואה (28) במשוואה (27) מתקבלת משוואה (29)

$$[IV] = \frac{k_3}{k_5} K_P h_o^2 [I] \quad (29)$$

את משוואה (29) מציבים למשוואה (17) והבטוי המתקבל עבור מהירות הריאקציה מבוטא במשוואה (30)

$$v = k_3 K_P h_o^2 [I] \quad (30)$$

ומכאן ניתן לבטא את קבוע מהירות הריאקציה הנסיוני המסומן ב-  $k_{exp}$

$$k_{exp} = k_3 K_P h_o^2 \quad (31)$$

ניתן לראות שלפי המנגנון (2) מתקבל קבוע מהירות הריאקציה פרופורציונלי ל-  $k_3$ .

$k_3$  - מציין את קבוע מהירות הריאקציה לקריעת הקשר בין הפתמן

הקרבוכסילי לבין הפחמן הקרבונילי, כלומר קריעת קשר C-C ולכן יש לצפות לאפקט איזוטופי של פחמן גם על הפחמן הקרבוכסילי וגם על הפחמן הקרבונילי בעוד שבמנגנון (1) קבלת אפקט איזוטופי על הפחמן הקרבונילי תלויה בתנאי הריאקציה (תנאים בהם יש חילוף איזוטופי של חמצן עם המדיום או אין). אם נתאר בטבלה את התוצאות הצפויות ביחס לאפקט איזוטופי של הפחמן הקרבונילי וכמו כן את התוצאות הנסיוניות תתקבל הטבלה הבאה:

האפקט האיזוטופי של הפחמן הקרבונילי לפי מנגנון (1) ו-(2)

מנגנון	תנאי הריאקציה: חילוף איזוטופי של חמצן עם המדיום	אפקט איזוטופי של הפחמן הקרבונילי הצפוי לפי המשוואות הקינטיות	תוצאות נסיוניות
(1)	כן	כן	כן *
(2)		כן	
(1)	לא	לא	לא **
(2)		כן	

\* (Ropp 1960)

\*\* העבודה הנוכחית.

מתוך כל אשר תואר לעיל ניתן לראות שהריאקציה קורית במנגנון של קריעת קשר C-O בשלב הקובע את מהירות הריאקציה. אמנם חלים שנויים גם בקשר C-C במעבר לקומפלקס המופעל אך מתוך הנוסחאות הקינטיות שפתחנו ניתן לראות שבתנאים של חוסר

חילוף איזוטופי, אין אפשרות לראות באופן נסיוני את השנויים החלים בקשר זה.

התוצאות הנסיוניות בעבודתנו המצינות את האפקט האיזוטופי

של החמצן, הפחמן הקרבונילי והפחמן הקרבוכסילי בתנאים של חוסר חילוף איזוטופי והתוצאות הקיימות בספרות בתנאים של חילוף איזוטופי ביחס לאפקט האיזוטופי של הפחמן הקרבונילי מאשרות את מנגנון (1).

בעבודתנו מדרנו את האפקטים האיזוטופיים עבור שלושת האטומים

$z - y - x$  שניתן לשער מראש כי קיימים שנויים בתדירויות הקשרים שלהם ובקבועי הכח של הקשרים הללו. קיימת עבודה של שטרן ווולפסברג (Wolfsberg 1964) הדנה באנליזה תיאורטית של האפקטים האיזוטופיים

של ריאקציות מן הסוג הנ"ל, כלומר ששלושה אטומים עוברים שנויים גיאומטריים במעבר לקומפלקס המופעל. על סמך עבודות אלו ניתן לחשב את האפקטים האיזוטופיים התיאורטיים מתוך הנחות של קבועי הכח של מצב המעבר.

התוצאות בעבודה הנוכחית הנן בין המקרים הבודדים שבהם

נמדדו שלשת האפקטים האיזוטופיים הדרושים מבחינה נסיונית, לשם התאמה לתיאוריה. יתכן שעל ידי הכנסת שנויים מתאימים לתכנית שנכתבה על ידי שטרן ווולפסברג, אפשר יהיה עתה לקבל את קבועי הכח המתאימים למצב המעבר מתוך ידיעת האפקטים האיזוטופיים הנסיוניים, ובכך לבדוק את ההתאמה בין התיאוריה לנסיון.

נ ס פ ח מ ס א

חישוב האפקט האיזוטופי של פחמן

היחס האיזוטופי באיניקרימנט קטן של התוצר, (Ropp, 1960) המתקבל בזמן מסוים (כלומר ב- f ידוע), מושווה ליחס האיזוטופי של החומר ההתחלתי או של התוצר לאחר 100% פירוק.

(א) האינקרימנט  $dn$  של התוצר המתפרק בזמן  $t$  (כמות התוצר מבוטאת במולים) כל שהוא בפרק זמן  $dt$  בשביל ריאקציה מסדר ראשון ניתן במשוואה

$$dn = kNoe^{-kt} dt \quad (1)$$

$k$  - קבוע מהירות הריאקציה מסדר ראשון.

$No$  - מספר המולים של הריאקטנט בזמן  $t = 0$ .

(ב) בשביל ריאקציות איזוטופיות מתחרות (כלומר כאשר שני הריאקטנטים האיזוטופיים מופיעים באותו כלי ריאקציה) מתקבל היחס בין שני הבטויים

$$\frac{dn'}{dn} = \frac{k'No'e^{-k't} dt}{kNoe^{-kt} dt} \quad (2)$$

$No'$ ,  $k'$ ,  $dn'$  - מתאימים לאיזוטופ הכבד יותר.

אנו יכולים לצמצם במשוואה את הדיפרנציאלים של הזמן. בסביל  
אינקרימנטים קטנים של התוצר ניתן להחליף את הדיפרנציאלים  
באינטגרלים ואזי מתקבל מתוך המשוואה

$$\frac{n'}{n} = \frac{k'No'e^{-k't}}{kNoe^{-kt}} \quad (3)$$

$$\frac{n'}{n} = \frac{k'}{k} \times \frac{No'}{No} \times e^{k(1 - \frac{k'}{k})t} \quad (4)$$

(ג) בסביל המולקולה הקלה, ניתן לכתוב את הבטוי הבא כאשר  
מניחים שמספר המולים של ריאקטנט שנשארו בזמן  $t$   
הוא  $N$  אזי

$$N/No = e^{-kt} \quad (5)$$

(ד) כאשר מחלקים את המשוואה (4) במשוואה (5) ולאחר שהופכים  
את המשוואה למשוואה לוגריתמית מתקבל הבטוי

$$\frac{\ln [ \frac{n'}{n} / \frac{k'}{k} \times \frac{No'}{No} ]}{\ln [N/No]} = \frac{k(1 - \frac{k'}{k})t}{-kt} \quad (6)$$

מתוך משוואה זו מתקבל הבטוי

$$\log [ \frac{n'}{n} / \frac{No'}{No} ] - \log [ \frac{k'}{k} ] = [ \frac{k'}{k} - 1 ] \log [N/No]$$

(ה)  $f$  - מציין את החלק שעבר ריאקציה בזמן שהאינקרימנט  
של התוצר נאסף

$$N/No = 1 - f \quad (7)$$



(ו)  $n'/n$  הוא היחס האיזוטופי באינקרימנט של התוצר ו-  $No'/No$

הנו היחס האיזוטופי של המולקולה ההתחלתית. מסמנים ב- $r''$

את היחס בין היחסים

$$[(n'/n) / (No'/No)] = r'' \quad (8)$$

(ז) המשוואה הסופית המתקבלת

$$\log r'' = (k'/k - 1) \log (1 - f) + \log (k'/k) \quad (9)$$

אם אוספים במשך הריאקציה מספר דוגמאות, אפשר לקבל את

האפקט האיזוטופי המבוטא ע"י  $(k'/k - 1)$  מתוך שפוע הקו

המתקבל על ידי ציור  $\log r''$  כנגד  $\log (1 - f)$ . אין הכרח

בידיעת היחס  $No'/No$  כדי לקבל מתוך השפוע את האפקט

האיזוטופי, ואפשר לקבלו מתוך השפוע של הישר המתקבל בתאור

התוצאות של  $\log (n'/n)$  כנגד  $\log (1 - f)$ ,  $\log (n'/n)$

התקבל מתוך קריאת היחס של  $C^{13}/C^{12}$  בתוך דוגמאות ה- $CO$

שנתקבלו מפירוק החומצה הבנזואיל פורמית. ו-  $f$  חושב כיחס

של מספר המ"ל של גז שנפלסו עד שנאספה הדוגמא חלקי מספר המ"ל

הכללי של גז שהתקבלו מפירוק טוטלי של החומצה.

נ ס פ ח מ ס ב  
=====

חישוב רכוז חמצן-18 בדר-תחמוצת הפחמן

במקרה של בדיקת החילוף האיזוטופי של החומצות: בנזואית  
אוכסלית, פורמית, ובנזואיל פורמית, נעשו המדידות המס-ספקרומטריות  
בספקטרוגרף המסות C.E.C. כפי שתואר בפרק הנסיוני. כאשר התוצר  
אשר נמסר למדידה לספקטרוגרף המסות היה  $CO_2$  חושב האחוז האטומי  
של החמצן-18 לפי נוסחאות שפותחו במחלקה זו (Samuel, 1962),  
(Dostrovsky, 1952).

$$n = \frac{2CO^{18}_O^{18} + CO^{18}_O^{16}}{2(CO^{18}_O^{18} + CO^{16}_O^{16} + CO^{16}_O^{18})} \quad (1)$$

n - פרקציה אטומית של חמצן-18 בדר-תחמוצת הפחמן.

$$\frac{CO^{16}_O^{18}}{CO_2^{16} \times CO_2^{18}} = 4 \quad (2)$$

ע"י הצבת  $CO_2^{18}$  מתוך המשואה הקודמת לתוך הערך של n  
מתקבל

$$n = \frac{\frac{CO^{16}_O^{18}}{2(CO_2^{16})} + CO^{18}_O^{16}}{2\left(\frac{CO^{16}_O^{18}}{4CO_2^{16}} + CO_2^{16} + CO^{18}_O^{16}\right)} \quad (3)$$

ומתוך משואה זו, על ידי פעולה אלגבראית, מתקבל

$$n = \frac{R}{R+2} \quad (4)$$

כאשר R הוא היחס מס-ספקטרומטריות.  
המחושב ממדידות  $CO^{16}_O^{18}/CO^{16}_O^{16}$

בנוסחאות אלו השתמשנו אך ורק במקרים שבהם רצינו לראות

האם קיים חילוף איזוטופי במדיום של חומצה גופריתנית מרוכזת  
החל מ-96% חומצה. לשם חישוב האפקט האיזוטופי של חמצן, השתמשנו  
במס-ספקטרומטר ATLAS M 86 והתוצאות חושבו לפי שיטת ה- $\delta$   
המוסברת בנספח מס' ד.

נ ס פ ח מ ס ג  
=====

חישוב שפוע הקו בשיטת הרבועים המינימליים

במדידות קבוע מהירות הריאקציה של החומצה הבנזואיל פורמית המתפרקת על ידי חומצה גופריתנית מרוכזת, מתקבל  $k$  כשפוע של קו ישר המתאר את הזמן כפונקציה של לוגריתמוס רכוז החומצה שנשארה. כמו כן בחישוב האפקט האיזוטופי של פחמן מתקבל  $k_{13}/k_{12}$  כשפוע של קו ישר המתאר את לוגריתמוס היחס האיזוטופי של  $C^{13}O/C^{12}O$  כנגד לוגריתמוס  $f$ , החלק שעבר ריאקציה.

במקרים אלה חשבנו את השפוע בשיטת הרבועים המינימליים. הנוסחאות בהן השתמשנו, לקוחות מן הספר של (Worthing, 1960). השיטה מניחה שהקו

$$y = a + bx \quad (1)$$

בו ה- $x$  הנם הערכים הנסיוניים המתקבלים, בעוד אשר  $y$  הנו המשתנה המותאם לקו הנבחר.  $y_0$  הנם הערכים הנסיוניים המתקבלים כפונקציה של  $x$ . בחירת הקו נעשית כך שהערכים של  $\Sigma(y_0 - y)^2$  או האקויוולנט שלהם  $\Sigma(y_0 - a - bx)^2$  יהיו מינימליים, הן ביחס ל- $a$  והן ביחס ל- $b$ .

$n$  - הנו מספר הנקודות המתקבלות בנסיון.

$$\frac{d}{da} [\Sigma(y_0 - a - bx)^2] = 0 \quad (2)$$

$$\frac{d}{db} [\Sigma(y_0 - a - bx)^2] = 0 \quad (3)$$

ומכאן מתקבל

$$na + b\sum x = \sum y_0 \quad (4)$$

$$a\sum x + b\sum x^2 = \sum xy_0 \quad (5)$$

במשוואות אלו  $a$  ו-  $b$  הם הנעלמים בעוד אשר  $x$  ו-  $y_0$  הנם ערכים נסיוניים ידועים. ממשוואות אלו מתקבל

$$a = \frac{\sum x^2 \sum y_0 - \sum x \sum xy_0}{n \sum x^2 - (\sum x)^2} \quad (6)$$

$$b = \frac{n \sum xy_0 - \sum x \sum y_0}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

$b$  מציין את שפוע הקו. בחלק אחר של עבודתנו ציין  $b$  את  $k_{13}/k_{12}$  - קבוע מהירות הריאקציה, ובחלק שני את האפקט האיזוטופי של פחמן.

כדי לקבל את תחום השגיאה בחישוב השפוע, השתמשנו

בנוסחאות הבאות

$$\Delta a = \left( \frac{\sum x^2 \sum y^2 - (\sum xy)^2 - [n \sum x^2 - (\sum x)^2] a^2}{(n-2) [n \sum x^2 - (\sum x)^2]} \right)^{1/2} \quad (7)$$

$$\Delta b = \left( \frac{n \sum y^2 - (\sum y)^2 - [n \sum x^2 - (\sum x)^2] b^2}{(n-2) [n \sum x^2 - (\sum x)^2]} \right)^{1/2} \quad (8)$$

נ ס פ ח מ ס ר  
=====

חישוב הרכוז של חמצן-18 בדוגמא של  $CO_2$  בשיטת  $\delta$

בחישוב האפקט האיזוטופי של חמצן נאלצנו להשוות הרכבים איזוטופיים בדוגמאות של  $CO_2$  אשר נמדדו בזמנים שונים. הואיל והמדידות בספקטרוגרף המסות אינן אבסולוטיות, החלטנו להשתמש בשיטת החישוב של  $\delta$  אשר אפשרה לנו להגיע לדיוק מכסימלי ונתנה את האפשרות להשוות בין דוגמאות אשר נמדדו בתקופות שונות. שיטה זו מבוססת על השוואת ההרכב האיזוטופי של הדוגמא להרכב האיזוטופי של מים אשר נקבעו בתור סטנדרט (H. Craig, 1961). מים אלה נמדדו בצורה מדויקת במעבדות שונות העוסקות בקביעת ההרכב האיזוטופי של חמצן בטבע.

$$\delta = [(R \text{ sample} / R \text{ standard}) - 1] \times 1000 \quad (1)$$

בחישובי ה-  $\delta$  בעבודה זו השתמשנו בשני סטנדרטים אשר הושוו בדרך עקיפה למים שהרכבם האיזוטופי נקבע כסטנדרט בינלאומי. סימנם של מים אלה הוא " S M O W " אשר פרושו " standard mean ocean water "

ה-  $\delta$  של שני סטנדרטים אלה חושב לפי המשוואה

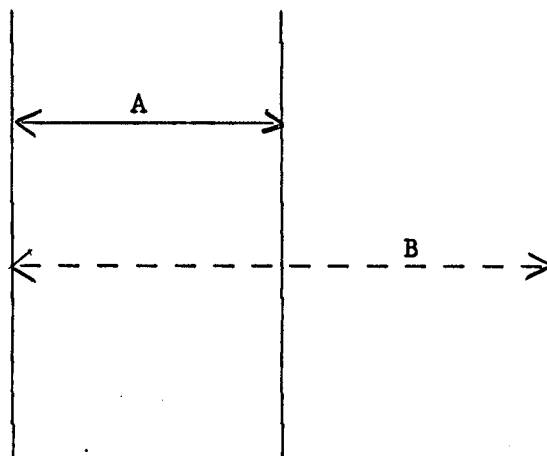
$$\delta = [(R \text{ sample} / R \text{ SMOW}) - 1] \times 1000 \quad (2)$$

שני סטנדרטים אלה של מים היו בשווי מסקל עם  $CO_2$  כפי שמתואר בתלק הנסיוני בסעיף הדן במדידות בספקטרוגרף המסות, ונמדדו בכל יום מחדש ביחס לסטנדרט ייחוס. דוגמאות אלו הושוו לדוגמאות שה-  $\delta$  שלהן ביחס ל- S M O W ידוע (Y. Tzur, 1968) והתוצאות שנתקבלו עבורן היו כדלקמן:

$\delta A = -6.94$	סטנדרט נמוך
$\delta B = +0.52$	סטנדרט גבוה
$\delta B - \delta A = +7.46$	ההפרש ביניהם

המספרים אשר אנו קוראים מספקטרוגרף המסות מצביעים על היחס האיזוטופי בדוגמא מושווה ליחס האיזוטופי של סטנדרט של  $CO_2$  הלקוח מתוך בלון ומשמש כסטנדרט ייחוס.

שני הסטנדרטים, אשר נקרא להם להלן סטנדרטים בינלאומיים, נמדדים אף הם ביחס לסטנדרט הייחוס. אפשר לתאר את התמונה בצורה הבאה :



סטנדרט ייחוס                      סטנדרט נמוך                      סטנדרט גבוה

הקווים המאונכים מתארים את הקו שמצייר הרקורדר של ספקטרוגרף המסות, כפי שמתואר בצירור מס' 9.

A - מציין את ההפרש בין היחס האיזוטופי של הסטנדרט הנמוך לבין היחס האיזוטופי של סטנדרט הייחוס.

B - מציין את ההפרש בין היחס האיזוטופי של הסטנדרט הגבוה לבין היחס האיזוטופי של סטנדרט הייחוס.

(B-A) - הנו ההפרש בין שני הסטנדרטים כפי שקורא זאת ספקטרוגרף

כאשר מודדים דוגמא שאת ה- $\delta$  שלה חפצים לחשב, מוצאים את ההפרש בין ההרכב האיזוטופי של הדוגמא לבין ההרכב האיזוטופי של סטנדרט היחוס באותה דרך כפי שמחושב A ו-B. לאחר שמודדים את כל הדוגמאות ביחס לסטנדרט היחוס נעשה החישוב בדרך הבאה:

לפני כל מדידה קובעים את רגישות המכשיר המצוינת אצלנו

באות S. לאחר שהמכשיר כוון למספר המתאים ליחס האיזוטופי של סטנדרט היחוס, מצייר הרקורדר קו. באם הרכבו האיזוטופי של סטנדרט היחוס הוא בתחום של 0.450% ו-0.451% מאפשרים לרקורדר לצייר שני קווים, האחד מתאים ל-451 והשני ל-S.450 - מתאר את מספר המשבצות על הנייר שעליו מצייר הרקורדר, המתאימות להפרש בין 451 ו-450.

P - המספר המצוין על ספקטרוגרף המסות כשהרקורדר מצייר את הקו המתאים.

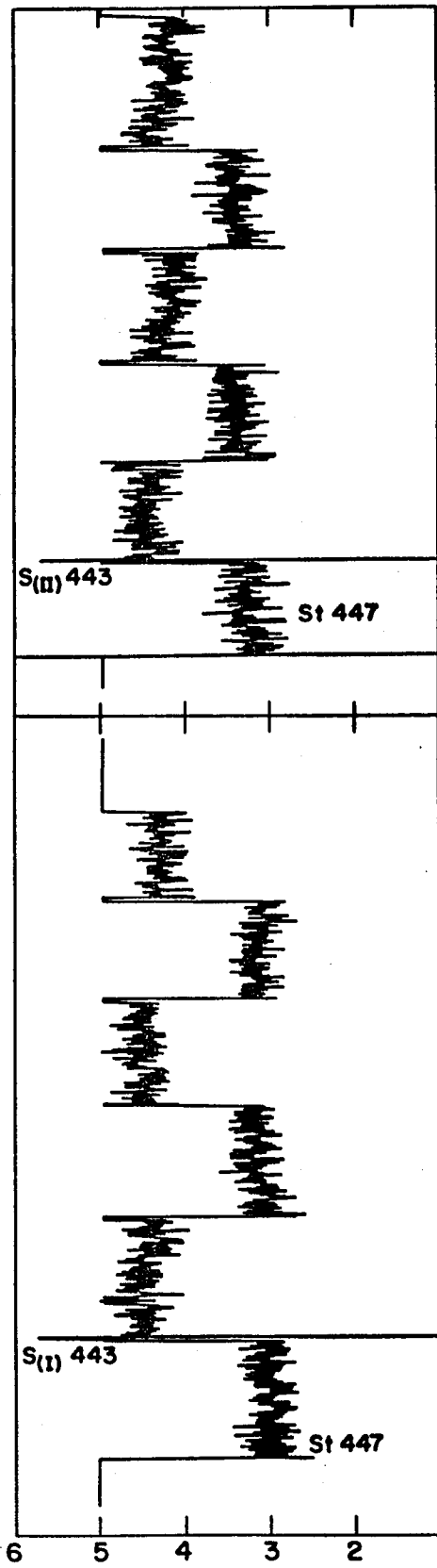
$\Delta P$  - מתאים להפרש בין P של הדוגמא (ההרכב האיזוטופי) לבין P של סטנדרט היחוס.

d - מתאים למספר המשבצות על נייר הרקורדר המתארות את ההפרש בין הקו המתאים לדוגמא הנמדדת לבין הקו המתאים לסטנדרט היחוס.

הואיל ומכוונים את הקריאה על ספקטרוגרף המסות בצורה שהרקורדר מצייר את הקו לפי שלשת המספרים הראשונים, למשל 451, מופיע הקו לא במקום האמצעי, כלומר במספר 5 על נייר הרקורדר, אלא מוסט ימינה או שמאלה בהתאם לשנוי בספרה הרביעית. לכן כדי לדעת את ההפרש בין ההרכב האיזוטופי של הדוגמא לבין סטנדרט היחוס, בדיוק גדול יותר, מוסיפים ל- $\Delta P$  את  $\frac{d}{S}$ . הסימן (+) או (-) לפני  $\frac{d}{S}$  נקבע בהתאם לסטית הקווים מהאמצע שבו הם היו צריכים להופיע על נייר הרקורדר, כפי שרואים זאת בציור מס' 9.



צירוף מס' 9 : ספקטרום כפי שמתאר אותו ספקטרוגרף המסות  
ATLAS M 86 של שתי דוגמאות של CO<sub>2</sub> המצוינות על ידי  
S<sub>(I)</sub> - ו- S<sub>(II)</sub> ביחס ל- CO<sub>2</sub> סטנדרטי המסומן ב- St



- R - מראה את ההפרש המדויק בין הקריאה של ההרכב האיזוטופי של הדוגמא לבין זו של סטנדרט היחוס.
- $\bar{R}$  - הואיל וכל דוגמא נמדדה שלש פעמים ביחס לסטנדרט היחוס מציין  $\bar{R}$  את הממוצע בין שלשת המדידות.
- $(R-R_A)$  - מראה את ההפרש בין ה-R הממוצע של הדוגמא לבין זה של הסטנדרט הנמוך.

בשלבים הבאים של החישוב משתמשים בעובדה שידוע ההפרש בין ה- $\delta$  של הסטנדרט הנמוך לבין זה של הסטנדרט הגבוה כאשר ההרכבים האיזוטופיים מיוחסים לאלה של "S M O W" כפי שהוגדר קודם לכן:

$$\delta A = [(R_A/R_{SMOW}) - 1] \times 1000 = -6.94 \quad (3)$$

$$\delta B = [(R_B/R_{SMOW}) - 1] \times 1000 = 0.52 \quad (4)$$

$$\delta B - \delta A = 7.46$$

$$[(R_B/R_{SMOW}) - 1] \times 1000 - [(R_A/R_{SMOW}) - 1] \times 1000 = 7.46 \quad (5)$$

$$[(R_B - R_A)/R_{SMOW}] \times 1000 = 7.46 \quad (6)$$

כדי לקבל את ההפרש  $(R - R_A)$  בטקלה המיוחסת ל- $R_{SMOW}$  יש לחלק את הערך  $R - R_A$  שחישבנו ב- $R_B - R_A$  כפי שקורא ספקטרוגרף המסות ATLAS M 86 ולהכפיל את המספר ב-7.46 המתאים ל-

$$[(R_B - R_A)/R_{SMOW}] \times 1000$$

$$[(R - R_A)/(R_B - R_A)] \times [(R_B - R_A)/R_{SMOW}] \times 1000 = [(R - R_A)/R_{SMOW}] \times 1000 \quad (7)$$

$$[(R - R_A)/R_{SMOW}] \times 1000 + \delta_A = [(R - R_A)/R_{SMOW}] + [(R_A/R_{SMOW}) - 1] \times 1000 \quad (8)$$

$$[(R/R_{SMOW}) - 1] \times 1000 = \delta_R \quad (9)$$

הואיל ובחישובים של האפקט האיזוטופי של חמצן אנו עוסקים אך ורק ביחסים בין ההרכבים האיזוטופיים של הדוגמאות, לא נדרש לדעת במדויק את  $R_{SMOW}$  וניתן לעבוד במקום ביחסים בין ההרכבים האיזוטופיים ביחסים בין ה-  $\delta$  המתאימים

$$(\delta_1/1000 + 1)(\delta_2/1000 + 1) = R_1/R_2 \quad (10)$$

$R_1/R_2$  הוא היחס הנדרש לנו כדי לחשב את האפקט האיזוטופי של

חמצן.

טבלה מס' 22

חישובי δ לדיונמאות של CO<sub>2</sub> המתקבלות מדיבורוכסילציה של חומצה בנוזאיל פורמית

δ	$\frac{R-R_A}{R_B-R_A} \times 7.46$	$\frac{R-R_A}{R_B-R_A}$	R-R <sub>A</sub>	$\bar{R}$	ΣR	$R-\Delta P + \frac{d}{s}$	$\frac{d}{s}$	s	d	ΔP	P סטנדרט יחוס	P דיונמא	שם הדיונמא
						3.954	-0.046	35	-1.6	4	458	462	סט' נמוך
						3.926	-0.074	35	-2.6	4	458	462	סט' נמוך
			3.926		11.777	3.897	-0.103	35	-3.6	4	458	462	סט' נמוך
						7.074	+0.074	35	+2.6	7	458	465	סט' גבוה
						7.171	+0.171	35	+6.0	7	458	465	סט' גבוה
			3.241		21.502	7.257	+0.257	35	+9.0	7	458	465	סט' גבוה
						-4.171	-0.171	35	-6.0	-4	458	454	דקרבוכסילציה I
						-4.214	-0.214	35	-7.5	-4	458	454	דקרבוכסילציה I
						-4.157	-0.157	35	-5.5	-4	458	454	דקרבוכסילציה I
-25.60	-18.6597	-2.5013	-8.107	-4.181	-12.542	-4.086	-0.086	35	-3	-4	458	454	דקרבוכסילציה II
						-4.086	-0.086	35	-3	-4	458	454	דקרבוכסילציה II
-25.36	-18.42	-2.469	-8.002	-4.076	-12.229	-4.057	-0.057	35	-2	-4	458	454	דקרבוכסילציה II

טבלה מס' 23

חישוב  $\delta$  לדוגמאות של CO<sub>2</sub> המתקבלות מדקרבונילציה של חומצה בנזואיל פורמית

$\delta$	$\frac{R-R_A}{R_B-R_A} \times 7.46$	$\frac{R-R_A}{R_B-R_A}$	$R-R_A$	$\bar{R}$	$\Sigma R$	$R-\Delta P+\frac{d}{s}$	$\frac{d}{s}$	s	d	$\Delta P$	P סטנדרט ייחוס	P דוגמא	שם הדוגמא
						3.710	-0.290	31	-9.0	4	449	453	סט' נמוך
						3.719	+0.719	31	+22.3	3	447	450	סט' נמוך
				3.677	11.023	3.594	-0.406	31	-12.6	4	447	451	סט' נמוך
						6.881	+0.881	31	+27.3	6	447	453	סט' גבוה
				6.884	13.768	6.887	+0.887	31	+27.5	6	448	454	סט' גבוה
						-4.387	-0.387	31	-12.0	-4	447	443	דקרבונילציה III
						-4.258	-0.258	31	-8.0	-4	447	443	דקרבונילציה III
				-4.301	-12.903	-4.258	-0.258	31	-8.0	-4	447	443	דקרבונילציה III
-25.48	-18.538	-2.485	-7.978			-4.484	-0.484	31	-15.0	-4	447	443	דקרבונילציה IV
						-4.419	-0.419	31	-13.0	-4	447	443	דקרבונילציה IV
-25.769	-18.829	-2.524	-8.102	-4.425	-13.274	-4.371	-0.371	31	-11.5	-4	447	443	דקרבונילציה IV

חישוב  $\delta$  לדוגמאות של CO<sub>2</sub> המתבללות סדקרבוכסילציה של תופעה בנוזאיל פורמית

$\delta$	$\frac{R-R_A}{R_B-R_A} \times 7.46$	$\frac{R-R_A}{R_B-R_A}$	$\bar{R}$	$\Sigma R$	$R-\Delta P + \frac{d}{s}$	$\frac{d}{s}$	s	d	$\Delta P$	P	סטנדרט ייחוס	P	שם הדוגמא
					3.488	0.4882	34	+16.6	3	453	456	סט' נמוך	
					3.574	0.5735	34	+19.50	3	453	456	סט' נמוך	
					3.832	0.8324	34	+28.3	3	453	456	סט' נמוך	
			3.618	14.470	3.576	0.5765	34	+19.6	3	453	456	סט' נמוך	
					7.156	1.1559	34	+39.3	6	453	459	סט' גבוה	
					7.015	1.0147	34	+34.5	6	453	459	סט' גבוה	
					6.485	-0.5147	34	-17.5	7	453	460	סט' גבוה	
			6.881	27.524	6.868	0.8676	34	+29.5	6	453	459	סט' גבוה	
					-4.677	-0.6765	34	-23	-4	452	448	דקרבוכסילציה V	
					-4.706	-0.7059	34	-24	-4	452	448	דקרבוכסילציה V	
					-4.558	-0.5582	34	-19	-4	452	448	דקרבוכסילציה V	
-25.84	-18.90	-2.531	-4.647	-13.941	-4.558	-0.5582	34	-19	-4	452	448	דקרבוכסילציה VI	
					-4.558	-0.5582	34	-20	-4	452	448	דקרבוכסילציה VI	
					-4.441	-0.4412	34	-15	-4	452	448	דקרבוכסילציה VI	
-25.56	-18.62	-2.497	-4.529	-13.587	-4.794	-0.7941	34	-27	-4	452	448	דקרבוכסילציה VII	
					-4.765	-0.7647	34	-26	-4	452	448	דקרבוכסילציה VII	
-26.15	-19.21	-2.575	-4.784	-14.353	-4.794	-0.7941	34	-27	-4	452	448	דקרבוכסילציה VII	

טבלה מס' 25

חלשוני ה-δ לדוגמאות של CO<sub>2</sub> אשר התקבלו מרקורבונכיליזיה של 4.089 גר' חומצה בנוזליאיל פורמית, נאטר ה- CO עבר ריאקציה ל- CO<sub>2</sub>

δ	$\frac{R-R_A}{R_B-R_A} \times 7.46$	$\frac{R-R_A}{R_B-R_A}$	R-RA	$\bar{R}$	ΣR	$R=\Delta P + \frac{d}{s}$	$\frac{d}{s}$	s	d	ΔP	P סטנדרט ייחוס	P דוגמא	שם הדוגמא
						3.610	+0.610	30	+18.3	3	449	452	סט' נמוך
						3.633	+0.633	30	+19.0	3	449	452	סט' נמוך
						3.520	+0.520	30	+15.6	3	449	452	סט' נמוך
				3.574	14.296	3.533	+0.533	30	+16.0	3	449	452	סט' נמוך
						6.820	0.820	30	+24.6	6	449	455	סט' גבוה
						6.800	0.800	30	+24.0	6	449	455	סט' גבוה
						6.800	0.800	30	+24.0	6	449	455	סט' גבוה
				6.805	27.220	6.800	0.200	30	- 6.0	7	449	456	סט' גבוה
			3.231			-1	-1	10	-10	0	449	449	I(CO <sub>2</sub> ) <sup>∞</sup>
						-1	-1	10	-10	0	449	449	I(CO <sub>2</sub> ) <sup>∞</sup>
-17.501	-10.561	-1.416	-4.574	-1	-3	-1	-1	10	-10	0	449	449	I(CO <sub>2</sub> ) <sup>∞</sup>



טבלה מס' 25 (המסר)

$\delta$	$\frac{R-R_A}{R_B-R_A} \times 7.46$	$\frac{R-R_A}{R_B-R_A}$	$R-R_A$	$\bar{R}$	$\Sigma R$	$R-\Delta P + \frac{d}{s}$	$\frac{d}{s}$	s	d	$\Delta P$	P סטנדרט לייחס	P דוגמא	שם הדוגמא
						3.555	0.355	31	+11.0	3	446	449	סט נמוך
						3.549	-0.451	31	-14.0	4	447	451	סט נמוך
				3.441	10.324	3.420	-0.580	31	-18.0	4	447	451	סט נמוך
						6.452	-0.548	31	-17.3	7	447	454	סט גבוה
						6.613	-0.387	31	-12.6	7	447	454	סט גבוה
						6.517	-0.483	31	-15.6	7	447	454	סט גבוה
			3.075	6.516	26.066	6.484	-0.516	31	-16.3	7	447	454	סט גבוה
						-1.290	-0.290	31	-9	-1	447	446	II (CO <sub>2</sub> ) <sup>∞</sup>
						-1.355	-0.355	31	-11	-1	447	446	II (CO <sub>2</sub> ) <sup>∞</sup>
-18.495	-11.555	-11.549	-4.763	-1.322	-3.967	-1.322	-0.322	31	-10	-1	447	446	II (CO <sub>2</sub> ) <sup>∞</sup>
						3.587	0.587	30	+17.6	3	447	450	סט נמוך
						3.533	0.533	30	+16.0	3	448	451	סט נמוך
				3.580	10.740	3.620	0.620	30	+18.6	3	448	451	סט נמוך
						6.887	0.887	30	+26.6	6	447	453	סט גבוה
						6.887	0.887	30	+26.6	6	448	454	סט גבוה
			3.318	6.898	20.694	6.920	0.920	30	+27.6	6	448	454	סט גבוה
						-6.857	0.143	14	1	-7	447	440	I (CO <sub>2</sub> ) <sup>o</sup>
-30.727	-23.787	-3.189	-10.580	-7.000	-14.000	-7.143	-0.143	14	-1	-7	447	440	I (CO <sub>2</sub> ) <sup>o</sup>

טבלה מס' 26

הישובי ה-6 לדרומאוח של CO<sub>2</sub> אשר התקבלו מדקרבוכסילציה של 4.025 גר' חומצה בנוזאיל פורמית.

לאשל ה- CO עבר ריאקציה ל- CO<sub>2</sub>

$\delta$	$\frac{R-R_A}{R_B-R_A} \times 7.46$	$\frac{R-R_A}{R_B-R_A}$	$\bar{R}$	$\Sigma R$	$R = \Delta P + \frac{d}{s}$	$\frac{d}{s}$	s	d	$\Delta P$	P סטנדרט ייחוס	P	שם הדיוגמא
					3.116	0.116	31	3.6	3	447	450	סט' נמור
					3.116	0.116	31	3.6	3	447	450	סט' נמור
			3.109	9.329	3.097	0.097	31	3.0	3	447	450	סט' נמור
					6.471	0.471	31	+14.6	6	447	453	סט' גבוה
					6.774	0.226	31	-7.0	7	447	454	סט' גבוה
			6.558	19.673	6.428	0.428	31	+3.0	6	447	453	סט' גבוה
					-2.194	-0.194	31	-6.0	-2	447	445	I (CO <sub>2</sub> ) <sup>∞</sup>
					-2.258	-0.258	31	-8.0	-2	447	445	I (C) <sub>2</sub> <sup>∞</sup>
-18.432	-11.492	-1.541	-2.204	-6.613	-2.161	-0.161	31	-5.0	-2	447	445	I (CO <sub>2</sub> ) <sup>∞</sup>
					-7.909	0.091	11	+1.0	-8	445	437	I (CO <sub>2</sub> ) <sub>0</sub>
					-7.909	0.091	11	1.0	-8	445	437	I (CO <sub>2</sub> ) <sub>0</sub>
-30.771	-23.831	-3.195	-7.909	-23.727	-7.909	0.091	11	1.0	-8	445	437	I (CO <sub>2</sub> ) <sub>0</sub>

חישוני ה-δ לזונמאות של CO<sub>2</sub> אשר התקבלו מדקובומטיליצייה של 4.2562 גר' חומצה בנוזאיל פורמית,

ואשר ה- CO עבר ריאקציה ל- CO<sub>2</sub>

δ	$\frac{R-R_A}{R_B-R_A} \times 7.46$	$\frac{R-R_A}{R_B-R_A}$	R-R <sub>A</sub>	$\bar{R}$	ΣR	$R = \Delta P + \frac{d}{s}$	$\frac{d}{s}$	s	d	ΔP	P סטנדרט ליחור	P	שם הדונמא
						3.625	0.625	32	20.0	3	447	450	סט' נסוך
						3.581	0.581	32	18.6	3	447	450	סט' נסוך
						3.687	-0.313	32	-10.0	4	447	451	סט' נסוך
				3.614	14.455	3.562	-0.438	32	-14.0	4	447	451	סט' נסוך
						6.769	0.769	32	24.6	6	447	453	סט' גבוה
						6.925	0.925	32	29.6	6	447	453	סט' גבוה
						6.791	0.791	32	25.3	6	447	453	סט' גבוה
			3.226	6.840	27.360	6.875	-0.125	32	-4	7	447	454	סט' גבוה
						1.969	-0.031	32	-1	2	447	449	I (CO <sub>2</sub> ) <sup>∞</sup>
						1.969	-0.031	32	-1	2	447	449	I (CO <sub>2</sub> ) <sup>∞</sup>
-10.749	-3.804	-0.510	-1.645	1.969	5.907	1.969	-0.031	32	-1	2	447	449	I (CO <sub>2</sub> ) <sup>∞</sup>
						3.456	0.456	32	+14.6	3	447	450	סט' נסוך
						3.606	-0.394	32	-12.6	4	447	451	סט' נסוך
				3.513	10.540	3.478	0.478	32	+15.6	3	447	450	סט' נסוך
						6.719	0.281	32	-9.0	7	447	454	סט' גבוה
						6.794	0.206	32	-6.6	7	447	454	סט' גבוה
						6.781	0.781	32	+25.0	6	447	453	סט' גבוה

טבלה מס' 27 (המפור)

$\delta$	$\frac{R-R_A}{R-R_B} \times 7.46$	$\frac{R-R_A}{R-R_B}$	$R-R_A$	$\bar{R}$	$\Sigma R$	$R = \Delta P + \frac{d}{s}$	$\frac{d}{s}$	s	d	$\Delta P$	P	סטנדרט סיוח	P	דוגמא	שם הדוגמא
			3.275	6.788	27.150	6.856	0.144	32	-4.6	7	447	447	454		סט' גבוה
						-6.571	1.429	14	20.0	-8	444	444	436		I (CO <sub>2</sub> ) <sub>0</sub>
						-6.643	1.357	14	19.0	-8	444	444	436		I (CO <sub>2</sub> ) <sub>0</sub>
-30.047	-23.107	-3.097	-10.144	-6.631	19.893	-6.679	1.321	14	18.5	-8	444	444	436		I (CO <sub>2</sub> ) <sub>0</sub>
						3.594	0.594	32	19.0	3	447	447	450		סט' נמוך
						3.547	0.547	32	17.5	3	447	447	450		סט' נמוך
						3.516	0.516	32	16.5	3	447	447	450		סט' נמוך
			3.586	3.586	14.345	3.688	0.688	32	22.0	3	447	447	450		סט' נמוך
						6.447	0.447	32	14.3	6	447	447	453		סט' גבוה
						6.859	0.859	32	27.5	6	447	447	453		סט' גבוה
			3.146	6.732	20.197	6.891	0.891	32	28.5	6	447	447	453		סט' גבוה
						-3.844	-0.844	32	-27.0	-3	447	447	444		I (CO <sub>2</sub> ) <sub>∞</sub>
						-3.828	-0.828	32	-26.5	-3	447	447	444		I (CO <sub>2</sub> ) <sub>∞</sub>
-24.533	-17.593	-2.358	-7.419	-3.833	-11.500	-3.828	-0.828	32	-26.5	-3	447	447	444		I (CO <sub>2</sub> ) <sub>∞</sub>
						-3.219	-0.219	32	-7	-3	447	447	444		II (CO <sub>2</sub> ) <sub>∞</sub>
						-3.250	-0.250	32	-8	-3	447	447	444		II (CO <sub>2</sub> ) <sub>∞</sub>
-23.136	-16.196	-2.171	-6.831	-3.245	-9.735	-3.266	-0.266	32	-8.5	-3	447	447	444		II (CO <sub>2</sub> ) <sub>∞</sub>

REFERENCES

- M. Anbar, S. Guttman, *Inter. J. Appl. Radiation and Isotopes*, 5, 233 (1959).
- K. Banholzer, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta*, 39, 548 (1956).
- D.W. Beistel, E.R. Atkinson, Jr., *J. Mol. Spec.*, 24, 174 (1967).
- J. Bigeleisen, M.G. Mayer, *J. Chem. Phys.*, 15, 261 (1947).
- J. Bigeleisen, L. Friedman, *J. Chem. Phys.*, 17, 998 (1949).
- J. Bigeleisen, *J. Chem. Phys.*, 17, 675 (1949).
- J. Bigeleisen, M. Wolfsberg, *J. Chem. Phys.*, 21, 2120 (1953).
- J. Bigeleisen, M. Wolfsberg, in "Advances in Chemical Physics", Vol. 1, p. 15  
Interscience, New York (1958).
- J. Bigeleisen, R.H. Haschemeyer, M. Wolfsberg, P.E. Yankwich, *J. Am. Chem. Soc.*,  
84, 1813 (1962).
- L.G. Bonner, R. Hofstadter, *J. Chem. Phys.*, 6, 531 (1938).
- A.A. Bothner-By, J. Bigeleisen, *J. Chem. Phys.*, 19, 755 (1951).
- C.J. Collins, "Advances in Physical Organic Chemistry", Vol. 2, p. 1,  
Academic Press, London and New York (1964).
- H. Craig, *Science*, 133, 1834 (1961).
- H. Dittmar, *J. Chem. Phys.*, 33, 533 (1929).
- I. Dostrovsky, F.S. Klein, *Anal. Chem.*, 24, 414 (1952).
- W.W. Elliot, D.L. Hammick, *J. Chem. Soc.*, 3402 (1951).
- H. Eyring, F.W. Cagle, *J. Phys. Chem.*, 56, 889 (1952).
- B. Fingerman, M. Lemmon, Bio-Organic Chemistry Report, Radiation Lab.,  
University of California, Berkeley, California, 1958, UCRL-8204.
- L. Friedman, J. Bigeleisen, *J. Chem. Phys.*, 18, 1325 (1950).
- A. Fry, M. Calvin, *J. Phys. Chem.*, 56, 901 (1952)a.
- A. Fry, M. Calvin, *J. Phys. Chem.*, 56, 897 (1952)b.
- S. Glasstone, K.J. Laidler, H. Eyring, "The Theory of Rate Processes"  
McGraw-Hill Book Company, Inc., N.Y. and London (1941).

- M.J. Goldstein, *Tetrahedron Letters*, 24, 1601 (1964).
- M.J. Goldstein, G.L. Thayer, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 1925 (1965).
- M.J. Goldstein, G.L. Thayer, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 1933 (1965).
- E.A. Halevi, in "Progress in Physical Organic Chemistry", Vol. 1, p. 109, Interscience, New York (1963).
- L.P. Hammett, "Physical Organic Chemistry", McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, p. 283 (1940).
- C.R. Hart, A.N. Bourns, *Tetrahedron Letters*, 26, 2995 (1966).
- J. Hine, "Physical Organic Chemistry" McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, p. 291 (1956).
- H. Hogeveen, *Rec. Trav. Chim.*, 86, 687 (1967).
- H. Hogeveen, A.F. Bickel, C.W. Hilbers, E.L. Mackor, C. Maclean, *Rec. Trav. Chim.*, 86, 687 (1967).
- M.S. Khrasch, F.W. Stareley, *J. Am. Chem. Soc.*, 45, 2961 (1923).
- E.S. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 4495 (1954).
- D. Lichty, *J. Phys. Chem.*, 11, 224 (1907).
- J.G. Lindsay, D.E. Mc Elcheran, H.G. Thode, *Can. J. Chem.*, 27, 589 (1949).
- J.G. Lindsay, A.N. Bourns, H.G. Thode, *Can. J. Chem.*, 29, 192 (1951).
- L. Melander, "Isotope Effects on Reaction Rates", The Ronald Press Company, New York (1960).
- C.G. Mitton, R.L. Schowen, *Tetrahedron Letters*, 55, 5803 (1968).
- A.G. Olah, C.U. Pittman, Jr., R. Waack, M. Doran, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 1488 (1966).
- Org. Syntheses*, 24, 14, 16 (1944).
- O. Redlich, *Z. Physik. Chem.*, B28, 371 (1935).
- E.A. Robinson, S.A.A. Quadri, *Can. J. Chem.*, 45, 2391 (1967).
- G.A. Ropp, A.J. Weinberger, O.K. Neville, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 5573 (1951).
- G.A. Ropp, F.V. Raaen, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 4992 (1952).

- G.A. Ropp, J. Am. Chem. Soc., 80, 6691 (1958).
- G.A. Ropp, J. Am. Chem. Soc., 82, 842 (1960).
- G.A. Ropp, W.A. Guillory, J. Phys. Chem., 65, 1496 (1961).
- D. Samuel, "Methodology of Oxygen Isotopes" in "Oxygenases", (ed. O. Hayaishi), Academic Press, N.Y. p. 65, 1962.
- D. Samuel, F. Steckel, Intern. J. Appl. Radiation and Isotopes, 19, 175 (1968) and previous bibliographies.
- J.B. Stothers, A.N. Bourns, Can. J. Chem., 38, 923 (1960).
- A. Streitwieser, R.H. Jagow, R.C. Fahey, S. Suzuki, J. Am. Chem. Soc., 80, 2326 (1958).
- D.D. Traficante, G.E. Maciel, J. Phys. Chem., 70, 1314 (1966).
- Y. Tzur, Private Communication (1968).
- J. Warkentin, D.M. Singleton, Can. J. Chem., 45, 3305 (1967).
- E.L. Whitford, J. Am. Chem. Soc., 47, 953 (1925).
- K.B. Wiberg, Chem. Rev., 55, 713 (1955).
- M. Wolfsberg, M. Stern, Pure Appl. Chem., 8, 225 (1964).
- M. Wolfsberg, M. Stern, Pure Appl. Chem., 8, 325 (1964).
- A.G. Worthing, J. Geffner, "Treatment of Experimental Data", New York, John Wiley and Sons, Inc., London, p. 239 (1960).
- P.E. Yankwich, R.L. Belford, G. Fraenkel, J. Phys. Chem., 75, 832 (1953).
- P.E. Yankwich, R.H. Haschemeyer, J. Phys. Chem., 67, 694 (1963).

**OXYGEN AND CARBON ISOTOPE EFFECTS  
IN DECARBONYLATION REACTIONS**

Thesis Submitted for the Degree  
of  
DOCTOR OF PHILOSOPHY  
by  
**ZAFRA (JACOBI) MARGOLIN**

Submitted to the Scientific Council of the Weizmann Institute of Science,  
Rehovot  
June 1969



**OXYGEN AND CARBON ISOTOPE EFFECTS  
IN DECARBONYLATION REACTIONS**

Thesis Submitted for the Degree  
of  
DOCTOR OF PHILOSOPHY  
by  
**ZAFRA (JACOBI) MARGOLIN**

Submitted to the Scientific Council of the Weizmann Institute of Science,  
Rehovot

June 1969

This research was carried out  
at the Isotope Department of  
the Weizmann Institute of Science  
under the supervision of  
Professor David Samuel.

I should like, first and foremost,  
to express my deep gratitude to Professor  
David Samuel, who guided me through the  
course of this research, and whose counsel  
and friendship were, invaluable to me  
personally and professionally.

I should also like to take this opportunity  
of thanking Professor Fritz Klein, who gave  
me essential advice in the initial stages of  
my work.

Professor Amitai Halevi, whose knowledge was  
generously made available to me.

Professor Aron Kuppermann, who taught me  
a great deal.

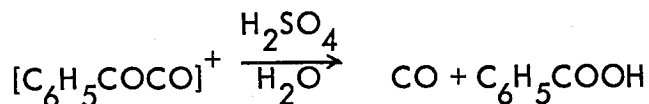
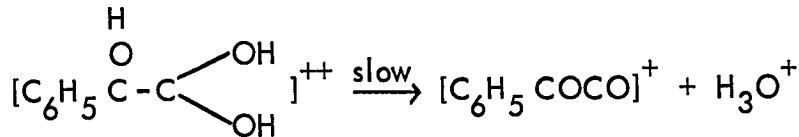
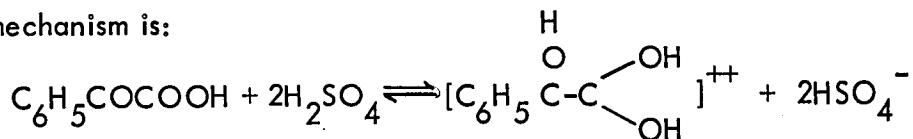
Finally, my heartfelt thanks are extended to  
all those members of the Institute's Department  
of Isotope Research who were my colleagues during  
this period.

## SUMMARY

Oxygen and carbon isotope effects are important for the study of the mechanism of many organic reactions since they provide direct information on the nature of the transition state. Whilst there are quite a number of references to carbon isotope effects in the literature, there are only a very few in which oxygen isotope effects have been used. This is due mainly to difficulties in the accurate isotopic analysis of oxygen in organic materials and to the facility, in many cases, of isotopic exchange with the solvent. There are, however, quite a number of studies of oxygen isotope effects in geochemical and hydrological systems and a few in inorganic reactions where the analytical problems are easier. We have adapted the analytical techniques used in geochemistry for the accurate isotopic analysis of the components of a classical organic reaction.

Decarbonylation, or loss of carbon monoxide, of carboxylic acids in concentrated sulfuric acid occurs in a group of acids which includes oxalic, formic and benzoylformic acids. These acids ( $R-COOH$ ) are characterised by the possibility of stabilizing  $R$  as a carbonium ion ( $R^+$ ) at some stage in the reaction. The ion  $R^+$  then reacts to give the final products.

The mechanism is:



An alternative mechanism can be written in which C-C bond rupture is the rate limiting step.

Previous work on the decarbonylation of benzoylformic acid has shown that:

- (1) The reaction products are only carbon monoxide, benzoic acid and water.
- (2) All the carbon of the carbon monoxide stems from the carboxyl group.
- (3) The reaction rate is proportional to the Hammett acidity function ( $H_0$ ) with a slope of 2.

On the basis of these observations and the assumption that the oxygen atoms of the carboxyl group did not exchange with the medium (conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Hammett, Ropp and Biegeleisen have all suggested various variations of the above mechanism for the reaction under all conditions. However, on investigation it was found that exchange does occur between benzoylformic acid and  $\text{O}^{18}$ -enriched sulfuric acid, the rate depending on the acid concentration. A similar isotopic exchange was also found in formic, oxalic and benzoic acids in the concentration range of 96% to 99%

$\text{H}_2\text{SO}_4$ . However, in 99.5 to 100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  the exchange with benzoylformic acid becomes very slow and under these conditions both oxygen and carbon isotope effects can be determined. The mechanism originally proposed by Hammett for overall decarbonylation reaction suggested that in the first step the acid is twice protonated, and in the next stage the bond between carbon and oxygen in the carboxyl group is broken in a rate-determining step. This yields a positively charged intermediate  $[\text{RCO}]^+$  which is probably solvated. This charged intermediate has a very short life-time and could not be detected either by NMR studies (using  $\text{O}^{17}$  - labelled materials) or by U.V. spectroscopy.

Since in the formation of this intermediate, the oxygen of the cleaved bond yields water which is immediately absorbed by the sulfuric acid solvent, it is not possible to measure the change in the isotopic composition of oxygen in the primary product (water) directly. Therefore, new kinetic equations were derived for calculating the oxygen isotope effect from the residual oxygen in the carbon monoxide. The final equation gives the isotopic ratio (of  $\text{O}^{16}$  and  $\text{O}^{18}$  in CO) as a function of time:

$$\frac{\text{CO}^{16}}{\text{CO}^{18}} = \frac{M_1^{\circ} (1 - e^{-k_1 t}) + \frac{k_3}{k_2 + k_3} M_2^{\circ} [1 - e^{-(k_2 + k_3) t}]}{\frac{k_2}{k_2 + k_3} M_2^{\circ} [1 - e^{-(k_2 + k_3) t}]}$$

where:

$k_1$  - is the rate constant for bond fission in all  $\text{O}^{16}$  - containing molecules.

$k_2$  - is the rate constant for  $\text{C}-\text{O}^{16}$  bond fission, and  $k_3$  - is the rate constant for  $\text{C}-\text{O}^{18}$  bond fission in the same molecule. The ratio  $M_1^{\circ}/M_2^{\circ}$  is the initial ratio of  $\text{O}^{16}/\text{O}^{18}$  in the acid.

## IV.

When the time,  $t$ , tends to infinity, (i.e., complete decomposition), the above equation reduced to:

$$\frac{\text{CO}^{16}}{\text{CO}^{18}} = \left(1 + \frac{k_3}{k_2}\right) \frac{M_1^{\circ}}{M_2^{\circ}}$$

from which the intramolecular isotope effect may be calculated.

For small times,  $t$ , the above ratio can be expressed by the relation

$$\frac{\text{CO}^{16}}{\text{CO}^{18}} = \frac{M_1^{\circ}}{M_2^{\circ}} \frac{k_1}{k_2}$$

which gives the value of the secondary isotope effect for oxygen in the decarbonylation reaction.

Finally, the equation

$$\frac{k_3}{k_1} = \frac{\left(\frac{\text{CO}^{16}}{\text{CO}^{18}}\right)_{t \rightarrow \infty} - \frac{M_1^{\circ}}{M_2^{\circ}}}{\left(\frac{\text{CO}^{16}}{\text{CO}^{18}}\right)_{t \rightarrow 0}}$$

gives the intermolecular oxygen isotope effect.

Theoretical calculations were made in which the ratio  $\text{CO}^{16}/\text{CO}^{18}$  was calculated as a function of the fraction of the reaction completed at the time the product is collected ( $f$ ).

$$\frac{\text{CO}^{16}}{\text{CO}^{18}} = \frac{k_3}{k_2} + \frac{M_1^{\circ}}{M_2^{\circ}} \left(1 + \frac{k_3}{k_2}\right) \frac{f}{1 - e^{-\ln(1-f)(k_2+k_3)/k_1}}$$

Different values for the inter and intra molecular oxygen isotope effect were assumed. Theoretical calculations were made for the isotopic ratio of the carbonyl carbon atom with assumed values of the carbon isotope effect.

$$\left(\frac{\text{C}^{13}}{\text{C}^{12}}\right)_t \frac{M_{12}^{\circ}}{M_{13}^{\circ}} = \frac{1 - e^{-\ln(1-f)k_{13}/k_{12}}}{f}$$

details of these calculations and the appropriate graphs are given in the text.

In the present work the reaction rate constant ( $k_{\text{exp}}$ ) which depends on the rate constants of the intermediate steps, was calculated assuming that the concentration of the carbonium ion ( $\text{R}^+$ ) is stationary in time.

The calculations were made for two different mechanism for the reaction.

- (1) The model in which the rate-determining step is C-O bond rupture, and
- (2) A model in which the rate-determining step is C-C bond rupture.

A kinetic analysis was made for each mechanism from which it was shown that when C-O bond rupture is the rate limiting step there should be a carbon isotope effect of the carbonyl carbon only when there is oxygen exchange with the medium. Conversely it was shown there should not be a carbon isotope effect when there is no exchange.



## VI.

On the other hand, the calculations showed that when C-C bond rupture is the rate determining step, there should be a carbon isotope effect on the carbonyl carbon atom under all conditions, (i.e., whether there is oxygen exchange or not).

The experimental results for the various isotope effects measured are:

intermolecular oxygen isotope effect:

$$\frac{2k_3}{k_1} = 0.981 \pm 0.002$$

intramolecular oxygen isotope effect:

$$\frac{k_3}{k_2} = 0.986 \pm 0.001$$

secondary oxygen isotope effect:

$$\frac{2k_2}{k_1} = 0.995 \pm 0.001$$

$C^{13}$  isotope effect of the carboxyl carbon atom:

$$\frac{k_{13}}{k_{12}} = 0.947 \pm 0.001$$

$C^{13}$  isotope effect of the carbonyl carbon atom:

$$k_{13}/k_{12} = 1.000 \pm 0.001$$

## VII.

These results show unequivocally that the rate limiting step in  $>99\% \text{H}_2\text{SO}_4$  is a C-O bond rupture. All previous experimental results reported can be reconciled with this mechanism.

The success in using oxygen and carbon isotope effects in the elucidation of the mechanism of this reaction indicates its value for a similar approach in many other reactions. The limits and possibilities of this technique are discussed.