



**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
מס' מערכת 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 ₂
67	.10	דקרבוכסילציה של חומצה בנזואיל פורמית
68	.11	המדידה בספקטרוגרף המסות
68	11.1	מדידת CO
68	11.2	מדידת CO ₂
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 נ ה ע נ י נ י מ (המשך)

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 ₂ בשיטת δ
123	רשימת ספרות

ה ק ד ה
=====

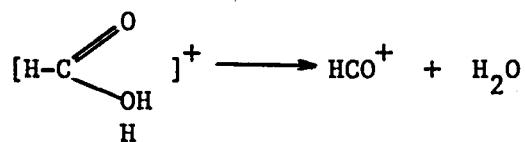
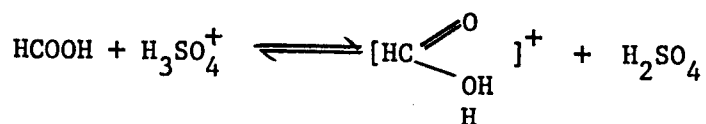
לאפקטים איזוטופיים קינטיים חשיבות רבה בחקר מנגנוני הריאקציה. בהתמרה באטומים קלים, כמו המימן והאיזוטופים שלו, השפעת ההתמרה האיזוטופית על מהירות הריאקציה הינה ניכרת גם כאשר ההתמרה נעשית במקום מרוחק יותר ממרכז הריאקציה. עם התפתחות שיטות המדידה בספקטרוגרף המסות ניתן לעבוד גם באיזוטופים של אטומים כבדים יותר, 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 בדהידרסציה, 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), α הדרוכסי חומצות (Whitford 1925), α 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 :

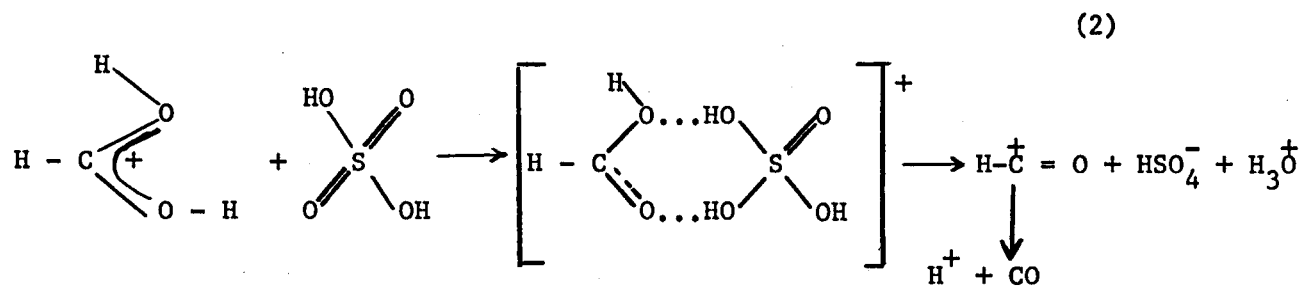


(1)



המס לא ציין מהו השלב האיטי וקובע המהירות של הריאקציה, אך הנחתו היתה שהפרמגנט הקשור לקבוצה הקרבוכסילית 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, 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.

C-14 בעבודה איזוטופית נמדד האפקט האיזוטופי של הפחמן
 (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 במס' (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.

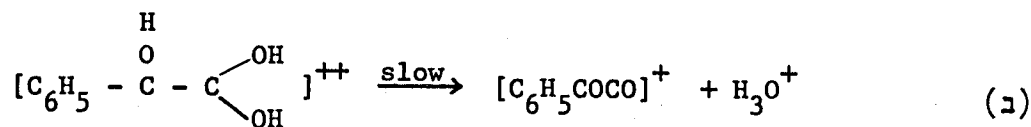
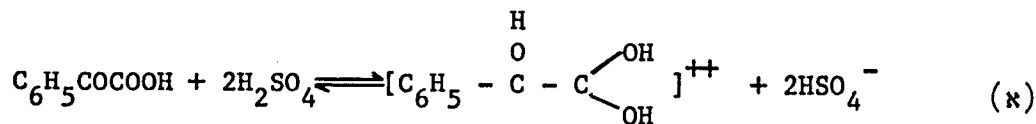
(ה) בצירור גרף המתאר את לוגריתמוס קבוע מהירות הריאקציה כנגד הערך Ho, פונקצית החומציות של המס, מתקבל קו ישר עם שפוע של -2.1.

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

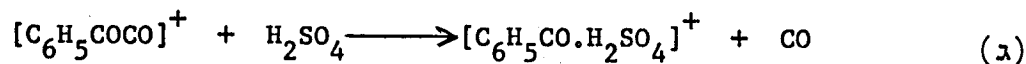
(ז) כאשר סומן הפחמן הקרבונילי בפחמן-14 התקבל אפקט איזוטופי של 3.9% (Ropp 1960). כל הסבר לא נמצא עבור אפקט איזוטופי זה בספרות.

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

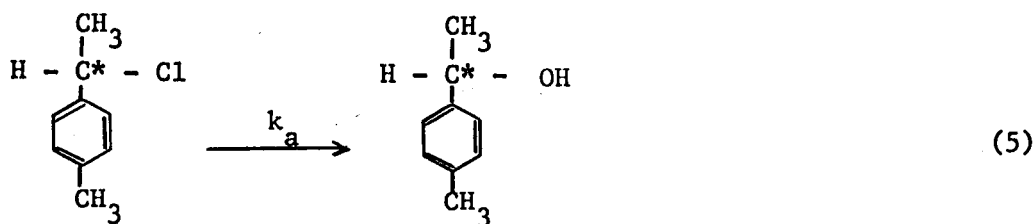
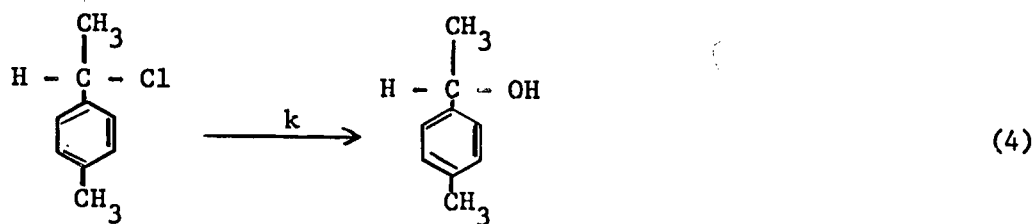
אפקטים איזוטופיים הנם שנויים כימיים או פיסיקליים בתכונות של שתי מולקולות הזרות ביניהן בכל מלבד בהתמרת אטום אחד או יותר במולקולה באיזוטופ שלו, כלומר אלה שנויים הנובעים מן ההבדל במסה האטומית. גודל האפקט הנו תלוי ביחסי המסות של האיזוטופים, ולכן אפקטים איזוטופיים גדולים ביותר מתקבלים במולקולות בהן האטום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

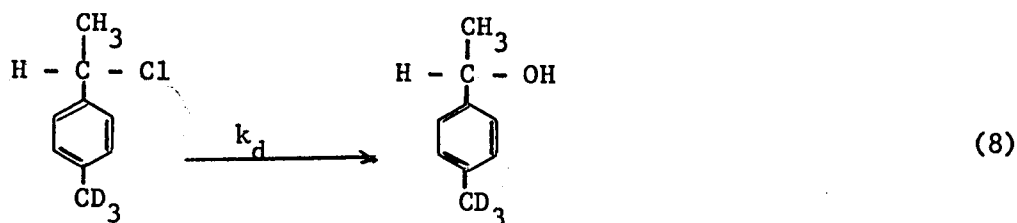
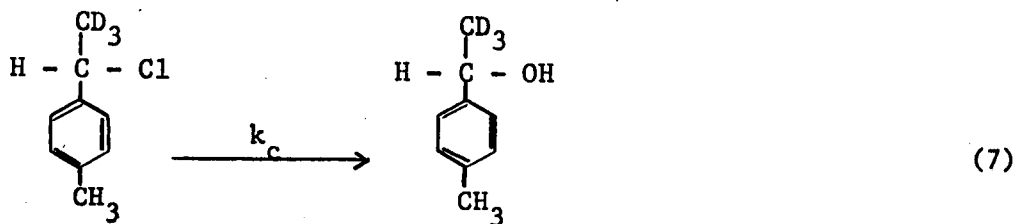
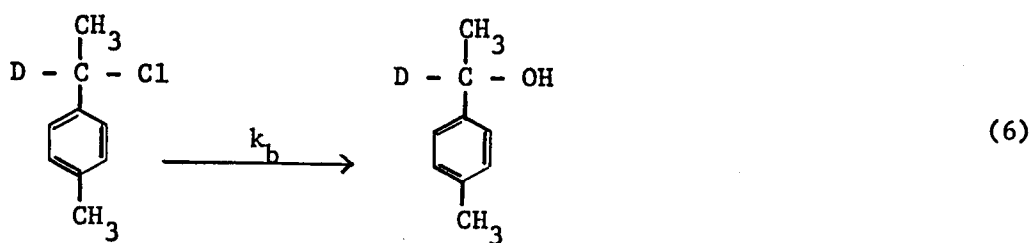
ריאקציה ההידרוליזה מודגמת על ידי המשוואה:



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 α הואיל והאטום הסותמר נמצא במצב α 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 β , 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).

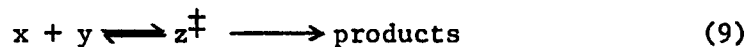
k_d/k הנו אפקט איזוטופי מסני המועבר דרך טבעת ארומטית כמו במקרים של מתמיר בעל תכונות אלקטרוניות שונות (Lewis, E.S. 1954).

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 מסטח 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-רדינטות פרט לזו שלאורכה חל המעבר ממצב של מגיבים למצב של תוצרים. תיאוריה זו מניחה מצב של שווי מסקל 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, κ - קבוע תדירות, K^\ddagger - קבוע שווי המסקל בין מצב המעבר למגיבים.

קבוע שווי המשקל נתן לפי המכניקה הסטטיסטית על ידי

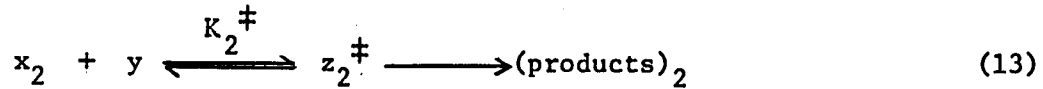
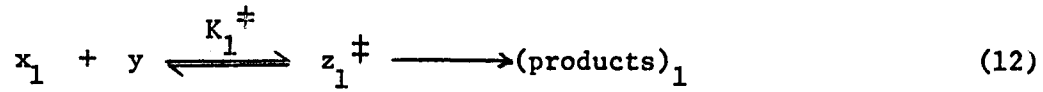
$$k^\ddagger = \frac{Q^\ddagger}{Q_x Q_y} \quad (11)$$

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.

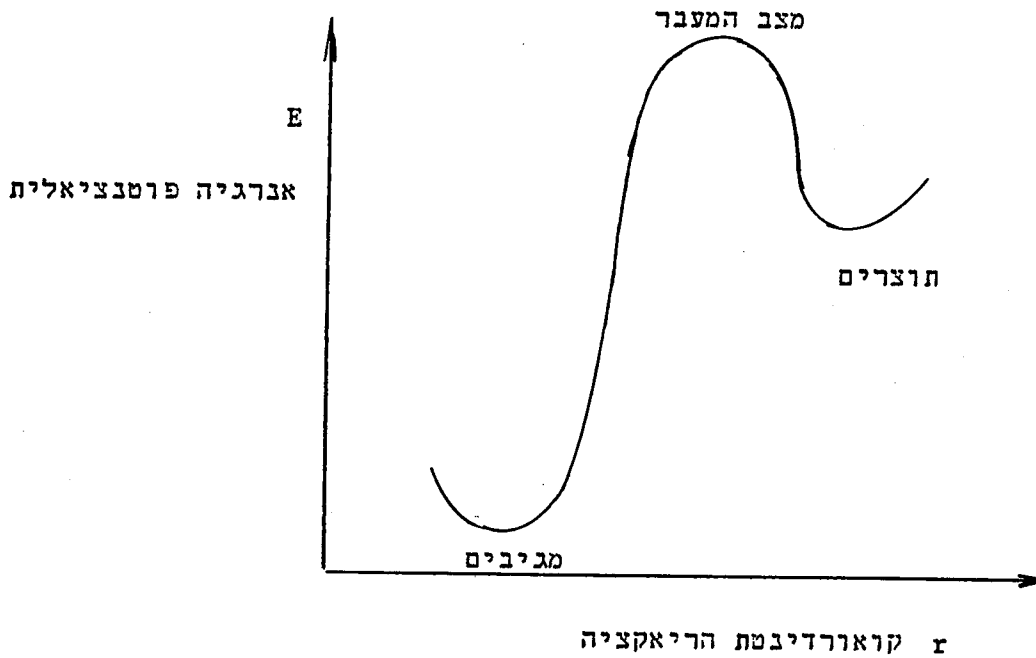
הגורם z במשוואה הנו גורם תקון קוונטי עבור תדירות המחסום. באופן קלסי ידוע שאם למגיבים ישנה אנרגיה העולה על גובה המחסום תתרחש הריאקציה ואם לאו, לא תתרחש. חישובים קוונטים מראים כי יש צורך להכניס גורם תקון המביא בחשבון שתי אפשרויות: (א) מערכת שאין לה האנרגיה הקלסית הדרושה ובכל זאת יכולה לקרות ריאקציה על 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 משוואה 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:

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

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

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.

ν_1^\ddagger ו- ν_2^\ddagger הן התדירויות הדמיוניות לאורך קואורדינטת הריאקציה.

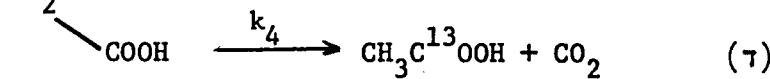
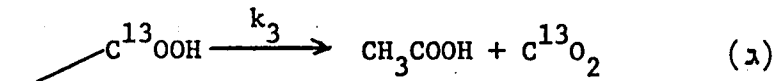
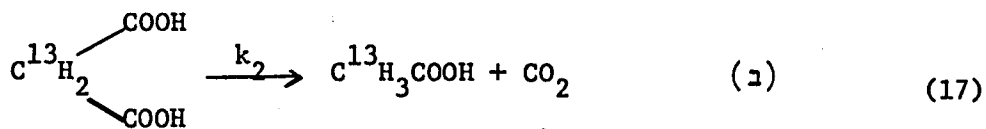
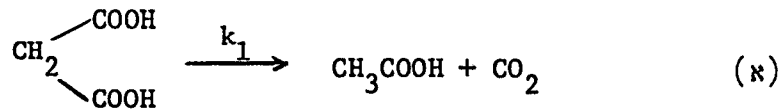
המונה במשוואה זו כולל את התדירויות של המולקולה המגיבה,

ולכן המכפלה מבוצעת על כל התדירויות של המולקולה, בעוד אשר המבנה מאפיין את מצב המעבר, ולכן מבוצעת המכפלה על כל התדירויות פרט לאחת ν^\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 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).

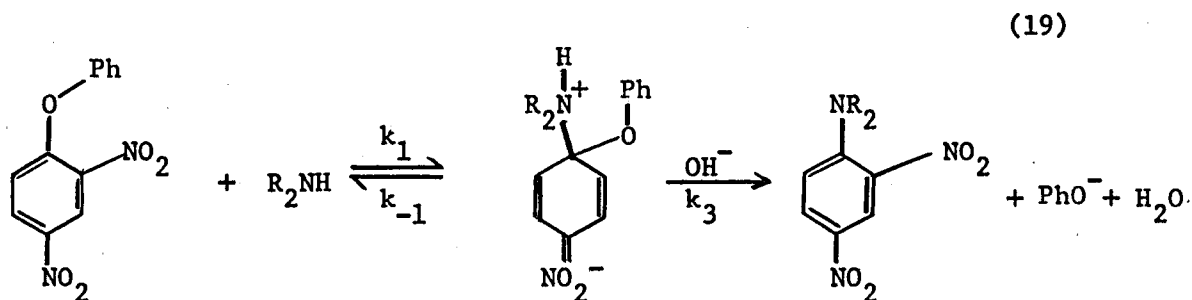
נעשה נסיון לקבוע את מנגנון הפרוק התרמי של די בנזוהידריל אוכסלט בעזרת האפקט האיזוטופי של פחמן ושל חמצן (Warkentin 1967) נתקבל פזור גדול בתוצאות, דבר שהקשה לקבוע בודאות את גודל האפקט האיזוטופי. הממוצע בשביל האפקט האיזוטופי של פחמן-13 היה 2.8% ושל חמצן 1.6%. כתוצאה מכך הניחו שהקשר C-C האמצעי ואחד מקשרי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

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

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

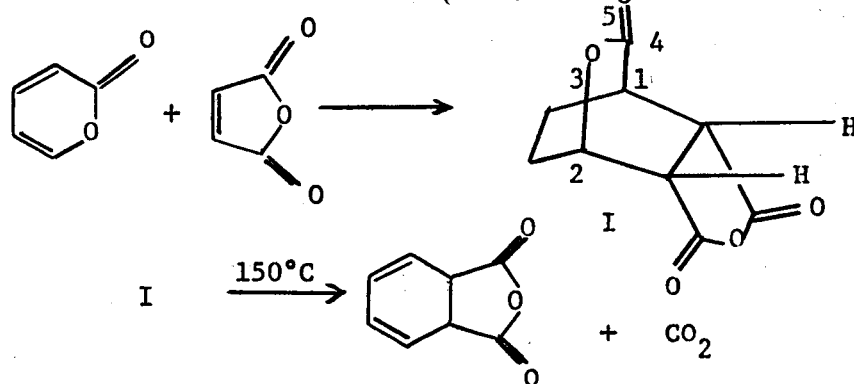
מה שניתן לראות מעבודות אלו היא העובדה שהאפקט של החמצן הוא קטן מאד, ובדרך כלל בסדר גודל של 2%.

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.

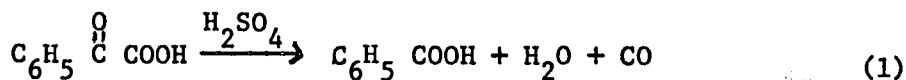
המספר המועט של העבודות שנעשו בשטח של האפקט האיזוטופי
של חמצן, וסדר הגודל של האפקט, מצביעים על הקושי הרב בעבודה עם
חמצן, אך ברוב המקרים כדי לקבל תמונה מושלמת על מנגנון הריאקציה
ניתן לעשות זאת אך ורק בידיעה ובמידה גם של האפקט האיזוטופי
של חמצן.

סקר ספרות על העבודות בשטח זה ניתן למצוא בסקר של

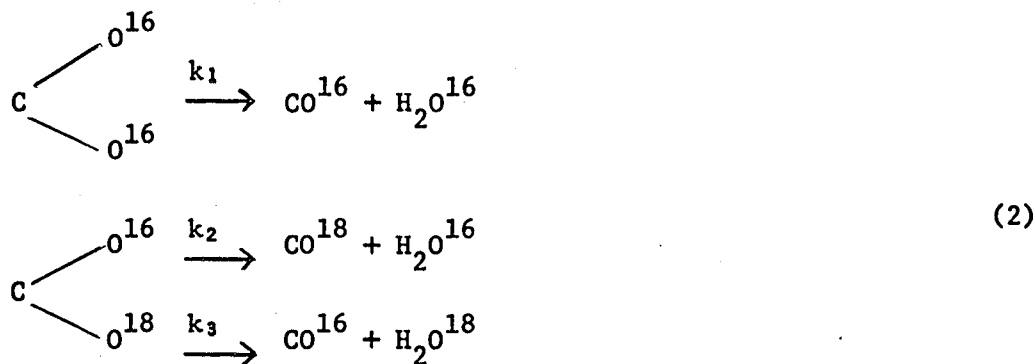
סמואל ושטקל (Samuel 1968).

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 באינקרימנטים 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 $\Delta(\text{CO}^{16})/\Delta(\text{CO}^{18})$ 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 $\Delta(\text{CO}^{16})/\Delta(\text{CO}^{18})$.
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.

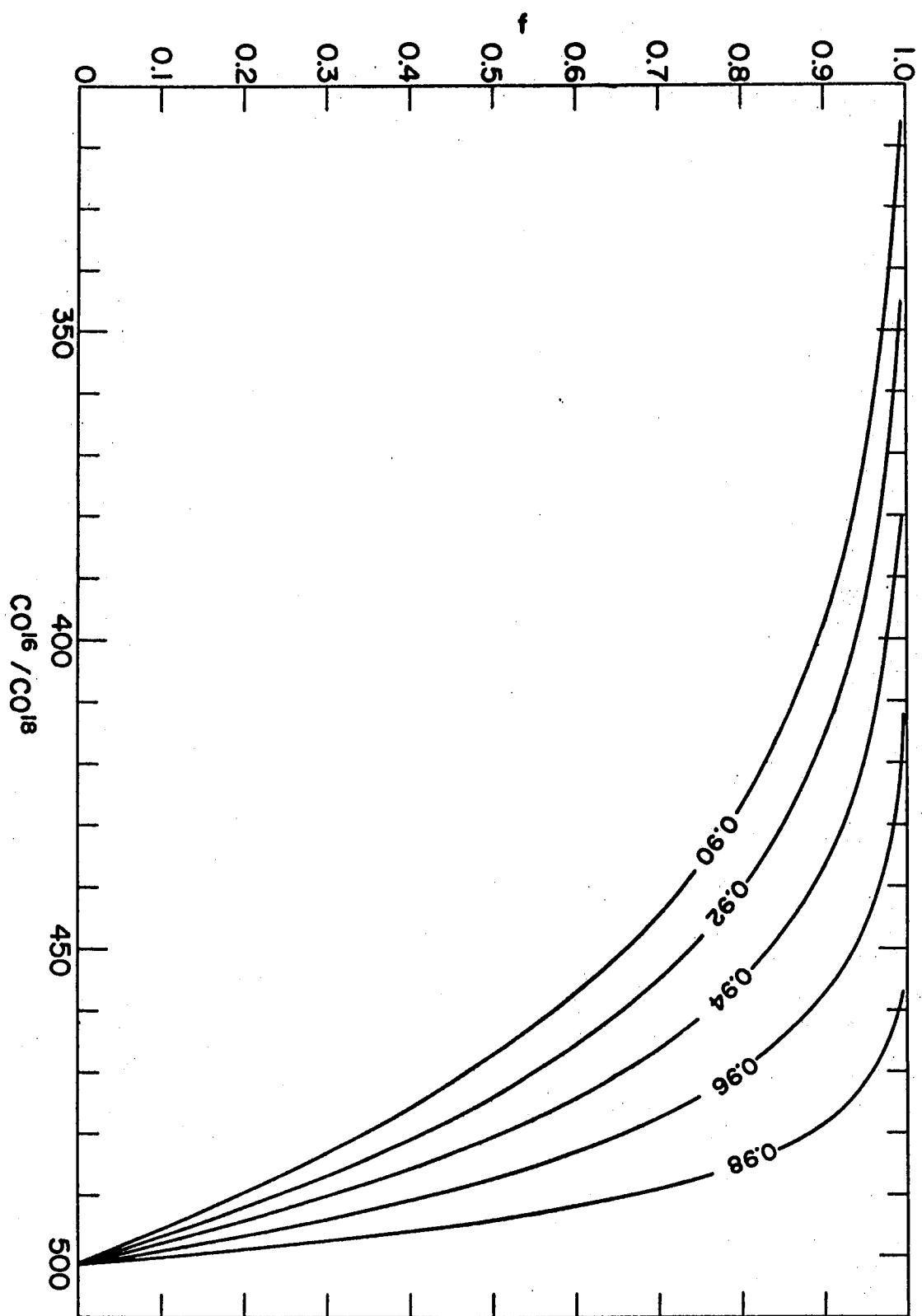
טבלה מס' 1

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)

$$\int_0^t d(H_2O^{18}) = k_3 M_2^0 \int_0^t e^{-(k_2 + k_3)t} dt \quad (13)$$

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

$$(H_2O^{18})_t = \frac{k_3}{k_2 + k_3} M_2^0 [1 - e^{-(k_2 + k_3)t}] \quad (14)$$

אילו ניתן היה למדוד את ההרכב האיזוטופי של החמצן במולקולת המים, הרי שבעזרת משוואה (14) ובעזרת המשוואה האנלוגית בשביל H_2O^{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.

$$(CO^{18})_t = \frac{k_2}{k_2 + k_3} M_2^0 [1 - e^{-(k_2 + k_3)t}] \quad (15)$$

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 H_2O 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 בטולקולות 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 לבודד 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°/M_2° 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):

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

הנו האפקט האינטרמולקולרי המבוקש. 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.

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

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)

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

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) CO₂ המתקבל מדקרבוכסילציה של החומצה הבנזואיל פורמית, וזאת כדי לקבוע את היחס M_1°/M_2° .

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 האינטרא-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