

2-溴吡啶的溴原子被烷氧基 取代的化學活性

徐賢恭 英柏寧 劉奇洽*

(化學系)

一 引言

鹵代苯的鹵原子很不活潑，此為早已知道的事實。例如，溴苯與甲醇鈉和甲醇共熱至 220°C，取代反應都不能完全，產物很複雜，除苯甲醚外，還有酚和少許苯⁽¹⁾。硝基鹵吡啶中鹵原子則比較活潑，當它與醇鈉或胺共熱時，鹵原子相當容易被這些親核試劑所取代。Mangini與Fremguelli⁽²⁾曾測定 2-氯-5-硝基吡啶和幾種醇鈉與胺反應的速度常數，找出它們為 2,4-二硝基氯苯反應速度的 1/3 到 2/3。這是由於吡啶中 N 原子和 -NO₂ 基均有吸電效應，能活化 2,4-位置上鹵原子，故易被親核試劑所取代。

2-鹵吡啶中鹵原子因只受 -N= 的吸電效應所活化，其活潑性應比硝基鹵吡啶較小，但據揣測它的親核取代反應亦不至過於難以發生。1962年 Talik⁽³⁾曾進行過 2-鹵吡啶及其氮氧化合物與甲醇鈉和二乙胺反應的研究，找出 2-溴吡啶與甲醇鈉在甲醇溶液中迴流三小時，有 7% 的溴被取代。我們現在想深入一步進行 2-溴吡啶在不同的溫度下與幾種不同的醇鈉在相應的醇溶液中親核取代反應動力學的研究，希望找出在不同的烷氧基進攻 2-溴吡啶時，溴的反應活性有何不同，以及溫度對此反應速度的影響。

二 實驗

(1) 反應物及試劑的製備和純化

* 貴州大學化學系助教

2-溴吡啶的制备⁽⁴⁾

在一容积为两升装有电动攪拌器、滴液漏斗和可讀出零下5度的溫度計的三頸瓶中(注意:瓶口应留有空隙),加入濃度不低于40%的溴氫酸264毫升。在冰浴中使内容物冷至10—20°C后,慢慢加入2-氨基吡啶50克。然后在冰盐浴中使内容物冷至0°C或更低的溫度,于滴液漏斗滴加80毫升溴。然后再从滴液漏斗慢慢滴加由92克亚硝酸鈉溶于134毫升水的溶液,滴加速度以反应物能很好的保持在0°C或零下为宜。亚硝酸鈉溶液加完后,攪拌半小时以使其作用完全。然后再由滴液漏斗滴加由200克氢氧化鈉溶解于200毫升水中的溶液,加入速度以反应物的溫度上升不超过25°C为宜。这时获一淡黄色的清亮溶液,此溶液以乙醚抽提,乙醚抽提液用粒状氢氧化鉀干燥。在一长15厘米的韦氏分餾柱蒸去乙醚,剩余物在減压下进行蒸餾,收集沸点为72°C/10.1mm.或74°C/13mm.,79.2°C/16.7mm(文献为74—75°C/13mm.)的純产物。产量67.8克(为理論值的84%)。

醇的提純

甲醇——直接采用E. Merck厂出品之分析純甲醇,測定其沸点为64.6°C, $n_D^{25.5} = 1.3270$ (文献 $n_D^{25.5} = 1.3276$)。

乙醇——将市购无水乙醇以新燒制生石灰(以大理石在馬福炉中燒制)迴流两次(第一次24小时,第二次10小时),B.P.78.5°C, $n_D^{20} = 1.3595$ (文献1.35954)。

正丙醇,正丁醇,正戊醇——均以新燒制生石灰迴流24小时,再經理論板为16的分餾柱分餾。

正丙醇 B.P.96.6°C, $n_D^{25} = 1.3832$ (文献1.3833)

正丁醇 B.P.117.1°C, $n_D^{25} = 1.3967$ (文献 $n_D^{20} = 1.39922$)

正戊醇 B.P.137—137.1°C, $n_D^{25} = 1.4079$ (文献1.40796)

反应試剂

我們所用的試剂共为五种:甲醇鈉—甲醇,乙醇鈉—乙醇,丙醇鈉—丙醇,丁醇鈉—丁醇,戊醇鈉—戊醇。它們都是用計算量的金属鈉加到相应的醇中,然后用标准盐酸溶液进行标定其准确濃度备用。

(2)反应速度常数的測定*

于容量瓶(10—25ml)中称取一定重量的2-溴吡啶,加入少量将做为反应溶剂的醇溶解之,然后再用量管加入含有等克分子醇鈉的醇溶液,随即用相应的醇配

* 所用量器均經校正

到刻度。另准备数支封管，每管中吸入 1 或 2 ml 反应溶液（每支封管含有反应物 0.001 克分子或 0.002 克分子），随即封闭。置于恒温槽中，让它一定温度下进行反应。此后每隔一段时间取出一或二管进行分析，以求得该时间内的反应量。为使及时停止反应，在取管之前预先准备好装有约 70 ml 水及 5 ml 6N 硝酸的锥形瓶，取出管后，置冰水中稍为冷却（为了降低管中压力）即行破管，将反应物冲洗入锥形瓶中，这时尚未反应的醇钠与硝酸作用而停止反应。以 Volhard 方法测定其中溴离子的含量。

在反应管封闭之前，反应实际上已经开始，而且封管置入恒温槽后，也需一段时间始能达到热平衡，故不能以称量的 2-溴吡啶及加入的醇钠的量作为初浓度，而应以第一次分析时封管中剩余的反应物的浓度为初浓度，即若配成浓度为 C_1 ，第一次分析的时间作为反应开始的时间，即令 $t_0 = 0$ ，这时测得溴离子的浓度 $[Br^-] = X'_0$ ，则初浓度 $C_0 = C_1 - X'_0$ 。此后，经过 t 时间再进行分析，测得 $[Br^-] = X'_t$ ，则 t 时间的反应量为 $X_t = X'_t - X'_0$ ，由此可求得该时间的反应物的浓度 $C_t = C_0 - X_t$ 。求得上述数据后，即试用下列二级反应式

$$k = \frac{X_t}{t \cdot C_0 \cdot C_t}$$

计算此反应在各时间的反应速度系数。

三 实验结果

按上述方法，我们测定了五种醇钠在相应的醇溶液中与 2-溴吡啶在 $65^\circ, 75^\circ, 85^\circ, 95^\circ\text{C}$ 四个温度下的反应速度系数，所得之值，均为常数，可知此反应为二级反应。兹将实验结果列表如下：

(1) 反应速度常数

表 一

2-溴吡啶与甲醇钠-甲醇的反应速度常数

$$C_1 = [2\text{-PyBr}] = [\text{C}_5\text{H}_5\text{ONa}] = 1.000 \text{ 克分子/升}$$

A. 温度 = $65 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $C_0 = 0.9686 \text{ 克分子/升}$

编号	t (分钟)	X_1 (克分子/升)	C_1 (克分子/升)	$k \times 10^3$ 升·克分子 ⁻¹ ·分 ⁻¹
1	1140	0.1333	0.8353	0.144
2	1620	0.1812	0.7874	0.146
3	2100	0.2167	0.7519	0.141
4	2700	0.2658	0.7028	0.144
5	3300	0.3030	0.6656	0.142
6	4020	0.3419	0.6267	0.140
7	4740	0.3787	0.5899	0.139
平均值				0.142

C. 温度 = $85 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $C_0 = 0.9698 \text{ 克分子/升}$

编号	t (分钟)	X_1 (克分子/升)	C_1 (克分子/升)	$k \times 10^3$ 升·克分子 ⁻¹ ·分 ⁻¹
1	90	0.0880	0.8818	1.143
2	180	0.1603	0.8095	1.135
3	270	0.2249	0.7449	1.153
4	360	0.2810	0.6888	1.168
5	510	0.3405	0.6293	1.094
6	1375	0.5657	0.4041	1.050
7	1565	0.5974	0.3724	1.057
平均值				1.114

B. 温度 = $75 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $C_0 = 0.9631 \text{ 克分子/升}$

编号	t (分钟)	X_1 (克分子/升)	C_1 (克分子/升)	$k \times 10^3$ 升·克分子 ⁻¹ ·分 ⁻¹
1	90	0.0338	0.9293	0.419
2	330	0.1140	0.8491	0.422
3	540	0.1780	0.7851	0.435
4	750	0.2321	0.7310	0.439
5	1050	0.2955	0.6676	0.437
6	1335	0.3323	0.6308	0.410
7	1525	0.3547	0.6084	0.397
平均值				0.422

D. 温度 = $95 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $C_0 = 0.9686 \text{ 克分子/升}$

编号	t (分钟)	X_1 (克分子/升)	C_1 (克分子/升)	$k \times 10^3$ 升·克分子 ⁻¹ ·分 ⁻¹
1	120	0.2625	0.7061	3.119
2	170	0.3450	0.6236	3.362
3	220	0.3972	0.5714	3.263
4	270	0.4347	0.5339	3.113
5	350	0.4947	0.4739	3.080
6	510	0.5797	0.3889	3.019
7	750	0.6687	0.2999	3.070
平均值				3.158

表 二
2-溴吡啶与乙醇钠-乙醇的反应速度常数
 $C_1 = [2\text{-PyBr}] = [C_2H_5ONa] = 1.000 \text{ 克分子/升}$

A. 温度 = $65 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $C_0 = 0.9703 \text{ 克分子/升}$						C. 温度 = $85 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $C_0 = 0.9643 \text{ 克分子/升}$					
编号	t (分)	X_1 (克分子/升)	C_1 (克分子/升)	$k \times 10^3$ 升·克分子 ⁻¹ ·分 ⁻¹	平均值	编号	t (分)	X_1 (克分子/升)	C_1 (克分子/升)	$k \times 10^3$ 升·克分子 ⁻¹ ·分 ⁻¹	平均值
1	300	0.0371	0.9832	0.136		1	90	0.0895	0.8748	1.179	
2	540	0.0653	0.9050	0.137		2	180	0.1595	0.8048	1.142	
3	960	0.1050	0.8653	0.130		3	270	0.2241	0.7402	1.163	
4	1440	0.1511	0.8192	0.132		4	360	0.2820	0.6823	1.190	
5	1920	0.1845	0.7858	0.126		5	510	0.3407	0.6236	1.111	
6	2520	0.2268	0.7435	0.125		6	770	0.4258	0.5385	1.065	
7	3120	0.2646	0.7057	0.124		7	1540	0.5658	0.3985	0.956	
					平均值						平均值
					0.130						1.115

B. 温度 = $75 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $C_0 = 0.9445 \text{ 克分子/升}$						D. 温度 = $95 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $C_0 = 0.9643 \text{ 克分子/升}$					
编号	t (分)	X_1 (克分子/升)	C_1 (克分子/升)	$k \times 10^3$ 升·克分子 ⁻¹ ·分 ⁻¹	平均值	编号	t (分)	X_1 (克分子/升)	C_1 (克分子/升)	$k \times 10^3$ 升·克分子 ⁻¹ ·分 ⁻¹	平均值
1	60	0.0217	0.9228	0.414		1	120	0.2440	0.7203	2.928	
2	200	0.0686	0.8759	0.414		2	170	0.3316	0.6327	3.200	
3	440	0.1375	0.8070	0.410		3	220	0.3776	0.5867	3.035	
4	875	0.2431	0.7014	0.419		4	270	0.4239	0.5404	3.014	
5	1175	0.2939	0.6506	0.407		5	350	0.4693	0.4950	2.810	
6	1625	0.3597	0.5818	0.401							平均值
					平均值						平均值
					0.410						2.997

表 三

2-溴吡啶与丙醇钠-丙醇的反应速度常数
 $C_1 = [\theta\text{-PyBr}] = [C_3H_7ONa] = 1.000 \text{ 克分子/升}$

A. 温度 = $65 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $C_0 = 0.9704 \text{ 克分子/升}$

编号	t [†] (分鐘)	X ₁ [†] (克分子/升)	C ₁ (克分子/升)	k × 10 ³ 升·克分子 ⁻¹ ·分 ⁻¹
1	780	0.1415	0.8289	0.225
2	1080	0.1863	0.7841	0.226
3	1380	0.2229	0.7475	0.222
4	1800	0.2590	0.7114	0.208
5	2220	0.2961	0.6743	0.203
6	2760	0.3430	0.6274	0.204
7	3360	0.3724	0.5980	0.191
平均值				0.211

C. 温度 = $85 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $C_0 = 0.9383 \text{ 克分子/升}$

编号	t [†] (分鐘)	X ₁ [†] (克分子/升)	C ₁ (克分子/升)	k × 10 ³ 升·克分子 ⁻¹ ·分 ⁻¹
1	60	0.0852	0.8531	1.774
2	90	0.1224	0.8159	1.776
3	120	0.1479	0.7904	1.663
4	150	0.1824	0.7559	1.715
5	210	0.2317	0.7066	1.664
6	330	0.3081	0.6302	1.580
平均值				1.695

B. 温度 = $75 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $C_0 = 0.9569 \text{ 克分子/升}$

编号	t [†] (分鐘)	X ₁ [†] (克分子/升)	C ₁ (克分子/升)	k × 10 ³ 升·克分子 ⁻¹ ·分 ⁻¹
1	300	0.1471	0.8098	0.632
2	480	0.2112	0.7457	0.616
3	840	0.3019	0.6550	0.573
4	1200	0.3676	0.5893	0.543
5	1620	0.4258	0.5311	0.517
6	2100	0.5190	0.4379	0.589
平均值				0.578

D. 温度 = $95 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $C_0 = 0.8982 \text{ 克分子/升}$

编号	t [†] (分鐘)	X ₁ [†] (克分子/升)	C ₁ (克分子/升)	k × 10 ³ 升·克分子 ⁻¹ ·分 ⁻¹
1	150	0.3096	0.5836	3.960
2	180	0.3400	0.5532	3.824
3	210	0.3718	0.5214	3.803
4	240	0.3982	0.4950	3.753
5	300	0.4392	0.4540	3.611
6	360	0.4752	0.4180	3.535
平均值				3.748

表 四 2-溴吡啶与丁醇钠-丁醇的反应速度常数
 $C_1 = [2\text{-PyBr}] = (C_4H_9ONa) = 1.000 \text{ 克分子/升}$

A. 温度 = $65 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $C_0 = 0.9414 \text{ 克分子/升}$						C. 温度 = $85 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $C_0 = 0.9263 \text{ 克分子/升}$					
编号	t (分钟)	X_t (克分子/升)	C_t (克分子/升)	$k \times 10^3$ 升·克分子 $^{-1}$ ·分 $^{-1}$	编号	t (分钟)	X_t (克分子/升)	C_t (克分子/升)	$k \times 10^3$ 升·克分子 $^{-1}$ ·分 $^{-1}$		
1	360	0.0924	0.8490	0.321	1	130	0.2190	0.7073	2.571		
2	540	0.1335	0.8079	0.325	2	190	0.2878	0.6385	2.562		
3	720	0.1727	0.7687	0.331	3	250	0.3297	0.5966	2.387		
4	1140	0.2360	0.7054	0.311	4	310	0.3654	0.5609	2.269		
5	1440	0.2740	0.6674	0.303	5	370	0.3970	0.5293	2.189		
5	2040	0.3344	0.6070	0.287	6	490	0.4550	0.4713	2.128		
7	2640	0.3910	0.5504	0.286	7	695	0.5276	0.3987	2.056		
平均值					平均值						
0.309					2.308						

B. 温度 = $75 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $C_0 = 0.9446 \text{ 克分子/升}$						D. 温度 = $95 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $C_0 = 0.7111 \text{ 克分子/升}$					
编号	t (分钟)	X_t (克分子/升)	C_t (克分子/升)	$k \times 10^3$ 升·克分子 $^{-1}$ ·分 $^{-1}$	编号	t (分钟)	X_t (克分子/升)	C_t (克分子/升)	$k \times 10^3$ 升·克分子 $^{-1}$ ·分 $^{-1}$		
1	60	0.0449	0.8997	0.880	1	20	0.0520	0.6591	5.548		
2	390	0.2321	0.7125	0.884	2	40	0.0915	0.6196	5.192		
3	560	0.2964	0.6482	0.864	3	60	0.1284	0.5827	5.169		
4	750	0.3573	0.5873	0.859	4	95	0.1885	0.5226	5.339		
5	1300	0.4799	0.4647	0.841	5	140	0.2425	0.4686	5.199		
平均值					平均值						
0.865					5.289						

表 五

2-溴吡啶与戊醇钠—戊醇的反应速度常数

$$C_1 = (2\text{-PyBr}) = (C_5H_{11}ONa) = 1.000 \text{ 克分子/升}$$

A. 温度 = $65 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $C_0 = 0.9566 \text{ 克分子/升}$

编号	t (分钟)	X_1 (克分子/升)	C_1 (克分子/升)	$k \times 10^3$ 升·克分子 $^{-1}$ ·分 $^{-1}$
1	840	0.2302	0.7264	0.394
2	1140	0.2691	0.6875	0.358
3	1440	0.3172	0.6394	0.360
4	1740	0.3411	0.6155	0.333
5	2280	0.4051	0.5515	0.337
6	2820	0.4338	0.5228	0.307
平均值				0.348

C. 温度 = $85 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $C_0 = 0.9042 \text{ 克分子/升}$

编号	t (分钟)	X_1 (克分子/升)	C_1 (克分子/升)	$k \times 10^3$ 升·克分子 $^{-1}$ ·分 $^{-1}$
1	90	0.1732	0.7310	2.911
2	127	0.2162	0.6880	2.737
3	153	0.2502	0.6540	2.766
4	200	0.3051	0.5991	2.817
5	260	0.3412	0.5630	2.578
6	320	0.3740	0.5302	2.439
7	380	0.4252	0.4790	2.584
平均值				2.690

B. 温度 = $75 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $C_0 = 0.9376 \text{ 克分子/升}$

编号	t (分钟)	X_1 (克分子/升)	C_1 (克分子/升)	$k \times 10^3$ 升·克分子 $^{-1}$ ·分 $^{-1}$
1	60	0.0564	0.8812	1.138
2	240	0.1797	0.7579	1.053
3	360	0.2389	0.6987	1.013
4	480	0.2771	0.6605	0.932
5	660	0.3572	0.5804	0.994
6	840	0.4100	0.5276	0.987
平均值				1.019

D. 温度 = $95 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $C_0 = 0.8430 \text{ 克分子/升}$

编号	t (分钟)	X_1 (克分子/升)	C_1 (克分子/升)	$k \times 10^3$ 升·克分子 $^{-1}$ ·分 $^{-1}$
1	210	0.4325	0.4105	5.952
2	240	0.4600	0.3830	5.937
3	360	0.5350	0.3080	5.724
4	420	0.5490	0.2940	5.278
5	480	0.5700	0.2730	5.163
6	540	0.6040	0.2390	5.556
平均值				5.601

(2) 反应速度的温度系数 (γ), 活化能 (E) 与频率因数 ($\log PZ$) 从下列公式

$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t} \quad (1)$$

$$E = \frac{2.303R(\log k_{t_2} - \log k_{t_1})}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \quad (2)$$

$$(R=1.987 \text{卡/度} \cdot \text{克分子})$$

$$\log pz = \log k + \frac{E}{2.303RT} \quad (3)$$

求得 2-溴吡啶与醇钠在相应的醇溶液中的反应速度温度系数, 活化能及频率因数等数值如下表:

表六 温度系数 (γ)

试剂 γ	CH ₃ ONa (CH ₃ OH)	C ₂ H ₅ ONa (C ₂ H ₅ OH)	C ₃ H ₇ ONa (C ₃ H ₇ OH)	C ₄ H ₉ ONa (C ₄ H ₉ OH)	C ₅ H ₁₁ ONa (C ₅ H ₁₁ OH)
$\gamma(k_{75^\circ}/k_{65^\circ})$	2.971	3.153	2.739	2.799	2.928
$\gamma(k_{85^\circ}/k_{75^\circ})$	2.639	2.719	2.932	2.668	2.639
$\gamma(k_{95^\circ}/k_{85^\circ})$	2.834	2.687	2.211	2.291	2.082
γ (平均)	2.814	2.853	2.627	2.586	2.549

表七 活化能 (E) 千卡/克分子

试剂 E	CH ₃ ONa (CH ₃ OH)	C ₂ H ₅ ONa (C ₂ H ₅ OH)	C ₃ H ₇ ONa (C ₃ H ₇ OH)	C ₄ H ₉ ONa (C ₄ H ₉ OH)	C ₅ H ₁₁ ONa (C ₅ H ₁₁ OH)
$E(65^\circ-75^\circ)$	25.46	26.85	23.56	24.07	25.12
$E(75^\circ-85^\circ)$	24.05	24.78	26.65	24.31	24.05
$E(85^\circ-95^\circ)$	27.28	25.88	20.78	21.71	19.20
E (平均)	25.59	25.83	23.66	23.36	22.79

表八 频率因数 ($\log PZ$)

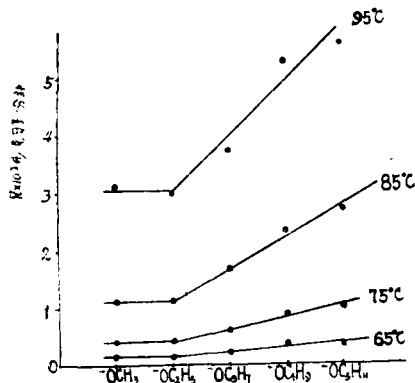
试剂 $\log PZ$	CH ₃ ONa (CH ₃ OH)	C ₂ H ₅ ONa (C ₂ H ₅ OH)	C ₃ H ₇ ONa (C ₃ H ₇ OH)	C ₄ H ₉ ONa (C ₄ H ₉ OH)	C ₅ H ₁₁ ONa (C ₅ H ₁₁ OH)
65°	12.69	12.80	11.61	11.59	11.27
75°	12.69	12.83	11.62	11.61	11.32
85°	12.66	12.80	11.67	11.62	11.34
95°	12.69	12.81	11.61	11.59	11.28
$\log PZ$ (平均)	12.68	12.81	11.62	11.60	11.30

總表

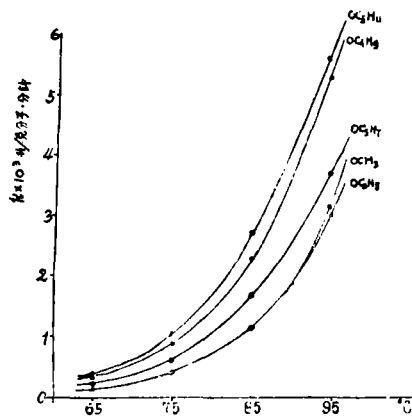
試 劑		CH ₃ ONa (CH ₃ OH)	C ₂ H ₅ ONa (C ₂ H ₅ OH)	C ₃ H ₇ ONa (C ₃ H ₇ OH)	C ₄ H ₉ ONa (C ₄ H ₉ OH)	C ₅ H ₁₁ ONa (C ₅ H ₁₁ OH)
k (升·克 分子 ⁻¹ 分鐘 ⁻¹)	65°	0.142 × 10 ⁻³	0.130 × 10 ⁻³	0.211 × 10 ⁻³	0.309 × 10 ⁻³	0.348 × 10 ⁻³
	75°	0.422 × 10 ⁻³	0.410 × 10 ⁻³	0.578 × 10 ⁻³	0.865 × 10 ⁻³	1.019 × 10 ⁻³
	85°	1.114 × 10 ⁻³	1.115 × 10 ⁻³	1.695 × 10 ⁻³	2.308 × 10 ⁻³	2.690 × 10 ⁻³
	95°	3.158 × 10 ⁻³	2.997 × 10 ⁻³	3.748 × 10 ⁻³	5.289 × 10 ⁻³	5.601 × 10 ⁻³
r		2.814	2.853	2.627	2.586	2.549
E (千卡/克分子)		25.59	25.83	23.66	23.36	22.79
log Pz		12.68	12.81	11.62	11.60	11.30

四 討 論

我們的結果指出：(1) 2-溴吡啶中溴原子在不同溫度下被甲氧基及乙氧基取代反應速度和活化能均各相近，從丙氧基起則反應速度逐漸增大；活化能逐漸降低。我們把這些反應在各溫度下的速度常數為縱標，把烷氧基為橫標作圖（圖一），得出它們均為一上升的直線，這種現象與烷氧基親核性的相對大小是一致的，因為烷氧基為推電子基團，它們的大小次序為CH₃- < C₂H₅- < C₃H₇- < C₄H₉- < C₅H₁₁-，所以烷氧基親核性相對大小亦應為CH₃O- < C₂H₅O- < C₃H₇O- < C₄H₉O- < C₅H₁₁O-，因此，2-溴吡啶中溴原子被烷氧基取代反應速度應隨它們的大小而上升。但它們的親核性實際相差不大，與我們所得結果不完全符合，可能溶液不同，對此反應速度的大小，也有一定的關係。至於2-溴吡啶與甲氧基和乙氧基的反應速度和活化能均各相近，從理論上很難理解，因溶劑甲醇的電解能力比乙醇大⁽⁵⁾，對此反應不利，反應速度應減小。(2) 2-溴吡啶與烷氧基的反應溫度係數不隨烷氧基的增大而有顯著的變化。(3) 同一烷氧基，反應速度常數對溫度所作的圖（圖二）為一上升的曲線，這表明此類反應為一般類型的反應。



圖一 反應速度與烷氧基的關係



圖二 反應速度與溫度的關係

参 考 文 献

- [1] Blau, Monatsch, 7 621(1886).
[2] Mangini and Fremguelli, Gazz. Chim. Ital., 69 86(1939); C.A., 5398(1939); 37 313(1943).
[3] Zofia Talik, Roczniki Chemii, 36 1183-9(1962).
[4] E.H.Horing, Org. Syn., Vol. 3, p.136(1955).
[5] J.F.Bunnett and R.E.Zahler, Chem. Rev., 273(1951).

The Reactivity of the Bromine of 2-Bromopyridine in
the Reaction with Sodium Alcoholates

Hsü Sheh-kong Ying Ber-ning Liu Chi-cha

Abstract

We made a kinetic study on the reactions of 2-bromopyridine with CH_3ONa , $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{ONa}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{ONa}$ and $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ONa}$ in corresponding alcoholic solution at 65°C , 75°C , 85°C and 95°C in order to find the relative reactivity of the bromine of 2-bromopyridine in these reactions. The temperature coefficient of reaction rate, the activation energy and the frequency factor were evaluated.

The results show that the reactivity of bromine of 2-bromopyridine in these reactions increases from CH_3ONa to $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ONa}$. The diagram of velocity constants against alkoxides at a given temperature is a straight line. We find that the temperature coefficient of reaction rate does not various with alkoxides. The diagram of velocity constants against temperature is a smooth curve, showing that these reactions are an ordinary type of reaction.