

УДК 541.14

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ РТУТЬОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

В.Л. Иванов, Г.А. Артамкина, А.Л. Бучаченко

(кафедра химической кинетики; e-mail: ivanov@photo.chem.msu.ru)

Измерены квантовые выходы фотолиза ртутьорганических соединений в различных органических растворителях. Показано, что для нитропроизводных соединений ртути и симметричного метилнафтилпроизводного ртути квантовые выходы фотолиза равны единице. Фотолиз галогенидов бензилпроизводных ртути протекает с меньшими квантовыми выходами по сравнению с фотолизом аналогичных дибензилпроизводных ртути. Квантовые выходы фотолиза ртутьорганических соединений практически не зависят от растворителя.

Ртуть широко распространена в природе и является высокотоксичным загрязняющим веществом. Ее подвижность в окружающей среде определяется высокой чувствительностью соединений ртути к действию света и окислительно-восстановительными процессами. При фотолизе ди-(*n*-трифторметилбензил)-ртути обнаружен магнитный изотопный эффект (МИЭ) на ядрах ртути [1]. Интересным наблюдением является изменение природного распределения изотопов ртути в биологических объектах, в частности, в рыбе, аккумулирующей ртутные соединения из водоемов [2]. Не исключено, что изменение распределения изотопов ртути связано с фотохимическими [1] и биохимическими процессами [3]. Использование ртутьорганических соединений с целью обнаружения МИЭ требует предварительного изучения их фотохимии – определения квантовых выходов фотолиза в органических растворителях, что составляет цель данной работы.

Экспериментальная часть

Ртутьорганические соединения синтезированы и очищены согласно методикам, представленным в [4]. Определены коэффициенты экстинкции используемых соединений (таблица).

Облучение растворов проводили в кварцевых кюветах 10×10 мм светом ртутной лампы “ДРШ-500”, снабженной светофильтрами для выделения ртутных линий 313 и 365 нм, а также светофильтром БС-3 для поглощения излучения исходного вещества при $\lambda < 310$ нм. Светофильтр БС-3 использовали с целью отсекающего излучения ртутной лампы при $\lambda < 270$ нм. По соотношению интенсивности линий ртути в области пропускания светофильтра БС-3, актинометрии линии ртути 365 нм [5], значений оптической плотности

раствора и времени облучения определяли дозу поглощенного раствором света. При облучении образцов светом ртутной лампы с использованием светофильтра 313 нм, который кроме линии 313 нм пропускает линии ртути 303 и 297 нм, дозу поглощенного образцом света рассчитывали по доле света каждой линии, оптической плотности растворов на соответствующей длине волны и по определенной актинометром общей интенсивности света, пропущенного светофильтром. Квантовые выходы фотохимических реакций рассчитывали по данным изменения спектров поглощения во время фотолиза и дозы поглощенного света с помощью программы “Mathcad 2001i”.

Спектры поглощения регистрировали спектрофотометром “Shimadzu 2101PC”.

Результаты и их обсуждение

При фотолизе ртутьорганических соединений в органических растворителях первичной стадией является разрыв связи С–Hg. Продуктами фотореакции являются металлическая ртуть и органические соединения, возникающие в темновых реакциях образующихся радикалов. При фотолизе диалкил- и диарилртути образуются диалкильные и диарильные соединения, а также продукты взаимодействия радикалов с углеводородными растворителями [4, 6]. Фотохимия дибензильных производных ртути мало изучена. Известно лишь, что при фотолизе образуются продукты димеризации бензильных радикалов и металлическая ртуть. При фотолизе ртутьорганических соединений в галогенпроизводных растворителях (CCl₄, CHCl₃) образуются хлориды ртутьорганических соединений. Следует отметить, что квантовые выходы фотолиза ртутьорганических соединений в растворах не известны; исключение составляет лишь дифенилртуть [7],

Квантовые выходы фотолиза ртутьорганических соединений

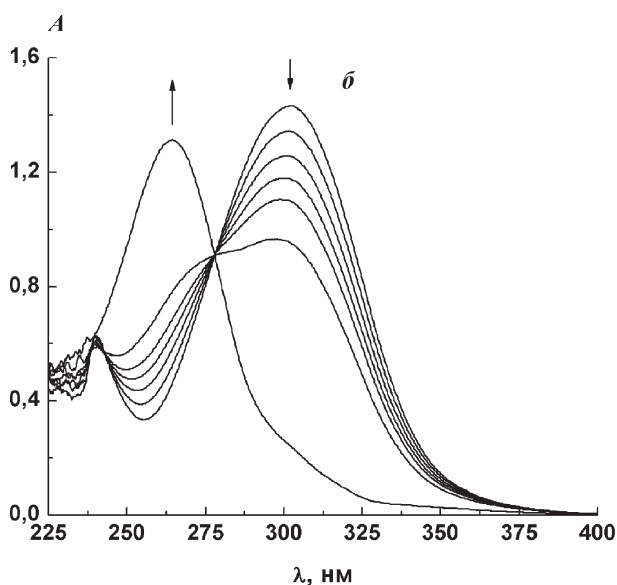
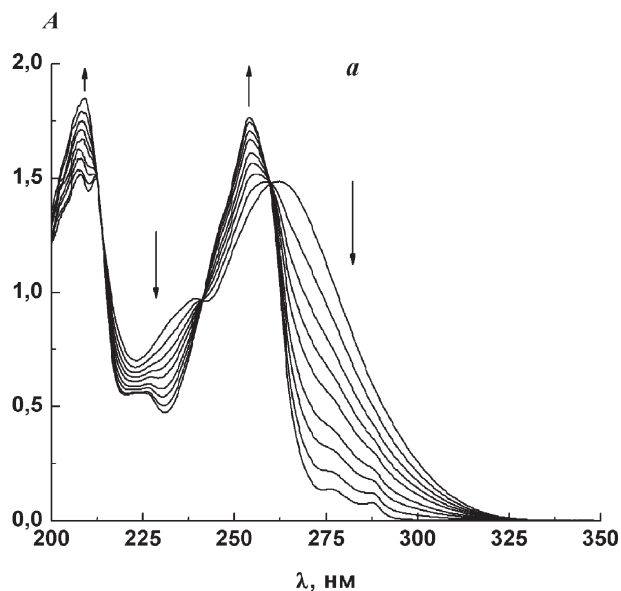
Соединение, $\varepsilon(\lambda_{\text{макс}})$, $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ *	Растворитель	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	Светофильтр	Φ^{**}
Ди-(<i>n</i> -хлорбензил)-ртуть, 20000	CHCl_3	268	БС-3	0,67
	CCl_4	268	БС-3	0,8
	гептан	262	БС-3	0,7
Ди-(<i>m</i> -фторбензил)-ртуть, 20300	CHCl_3	259	БС-3	0,55
	гептан	255	БС-3	0,68
	CH_3CN	260	БС-3	0,5
Ди-(<i>n</i> -трифторбензил)-ртуть, 20500	CHCl_3	271	БС-3	0,64
	гептан	265	БС-3	0,44
	<i>i</i> -PrOH	271	БС-3	0,4
<i>n</i> -Нитробензилфенил-ртуть, 7000	CHCl_3	336	365	1,0
	бензол	333	365	1,0
	MeOH	334	365	1,0
	EtOH	336	365	1,0
Бромид <i>n</i> -нитробензилртути, 17000	CHCl_3	302	313	0,55
	бензол	304	313	0,6
Йодид <i>n</i> -нитробензилртути, 20000	CHCl_3	307	313	0,62
	бензол	309	313	0,7
Этиловый эфир <i>n</i> -иодфенил- α -бромртуത്യуксусной кислоты, 16000	CHCl_3	266	313	0,1
	гептан	265	БС-3	0,2
Ди-(нафтил-1-метил)-ртуть, 17500	CHCl_3	329,5	313	1,0
	CCl_4	329,5	313	1,0
	бензол	329,5	313	1,0
	гептан	329,5	313	1,0

Примечания. *Коэффициенты экстинкции ртутьорганических соединений определены с точностью 5%; **квантовые выходы фотолиза определены с точностью 10%.

а также ди(нафтил-1-метил)ртуть, фотолиз которой изучен в разных растворителях [8].

При фотолизе дибензилпроизводных ртути происходит изменение спектров поглощения растворов и, как правило, наблюдаются изобестические точки (рисунок), что свидетельствует в пользу образования единственного продукта реакции. При фотолизе в спиртах изобестические точки отсутствуют по причине взаимодействия бензильных радикалов со спиртом; при этом в ходе фотолиза меняется соотношение продуктов димеризации и продуктов отрыва атома водорода от спирта. При больших концентрациях ртутьорганических соединений фотолиз сопровождается выделением ртути в виде серого осадка. Квантовые выходы фотолиза ртутьорганических соединений приведены в таблице. При возбуждении дибензилпроизводных ртути диссоциация связи C–Hg может происходить как в синглетном, так и в триплетном состоянии. Ртутьорганические

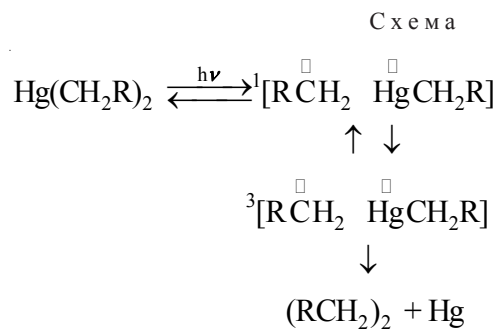
соединения не флуоресцируют, что связано с большой вероятностью диссоциации связи в возбужденном синглетном состоянии, а также с интеркомбинационной конверсией в триплетное состояние, поскольку ртуть является тяжелым атомом. Диссоциация в синглетном возбужденном состоянии в растворителе происходит с образованием синглетной радикальной пары, которая может либо рекомбинировать с образованием исходного продукта, либо в результате спиновой конверсии давать триплетную радикальную пару. В свою очередь триплетная радикальная пара либо в результате спиновой конверсии снова дает синглетную радикальную пару, которая рекомбинирует в исходную молекулу, либо диссоциирует на свободные радикалы. Далее радикал $\cdot\text{HgCH}_2\text{R}$ распадается, отделяя атом ртути. Энергия диссоциации связи C–Hg в радикале гораздо меньше (~30–40 кДж/моль [9]) энергии диссоциации связи C–Hg исходной молекулы (~230–250 кДж/моль



Изменение спектров поглощения ди-(*n*-хлорбензил)-ртути в гептане при облучении светом ртутной лампы ДРШ-500 с светофильтром БС-3: 5, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 120 с (*a*) и бромида *n*-нитробензилртути в CHCl_3 при облучении с фильтром для выделения ртутной линии 313 нм: 5, 10, 15, 20, 30, 270 с (*б*)

[10]). Бензильные радикалы $\cdot\text{CH}_2\text{R}$ рекомбинируют с образованием продукта (схема).

Квантовые выходы фотолиза галогенидов ртутиорганических соединений меньше квантовых выходов соответствующих дибензилпроизводных ртути, что также связано с различием в энергии C-Hg -связи соли и производных дибензилртути. В случае фотолиза ди-(нафтил-1-метил)-ртути в CCl_4 образующийся продукт фотореакции распадается при облучении с



квантовым выходом 0,1. Конечный продукт его фотолиза идентичен продукту фотолиза исходного соединения в гептане.

Таким образом, полученные нами данные свидетельствуют о том, что акцепторные заместители в ароматическом кольце приводят к высоким кванто-

вым выходам фотораспада дибензилпроизводных ртути. Галогениды бензилпроизводных ртути фотолизуются с меньшими квантовыми выходами по сравнению с соответствующими дибензилпроизводными ртути. Квантовые выходы фотолиза ртутьорганических соединений практически не зависят от растворителя.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 06-03-32368).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бучаченко А.Л., Иванов В.Л., Рознятовский В.А., Артамкина Г.А., Воробьев А.Х., Устынюк Ю.А. // Докл. РАН. Физическая химия. 2007. **413**. № 1. С. 50.
2. Bergquist B. A., Blum J. D. // *Science*. 2007. **318**. N 5849. P. 417.
3. Buchachenko A.L., Kouznetsov D.A., Shishkov A.V. // *J. Phys. Chem.* 2004. **108**. N 5. P. 707.
4. Макарова Л.Г., Несмеянов А.Н. Методы элементоорганической химии. М., 1965.
5. Hatchard C.G., Parker C.A. // *Proc. Roy. Soc.* 1956. **A235**. P. 518.
6. Barluenga J., Yus M. // *Chem. Rev.* 1988. **88**. N 3. P. 487.
7. Kunkely H., Vogler A. // *Inorg. Chem. Commun.* 2004. **7**. P. 741.
8. Иванов В.Л., Рознятовский В.А., Устынюк Ю.А., Бучаченко А.Л. // *ЖФХ*. 2008. **82**. № 1. С. 132.
9. Реутов О.А., Белецкая И.П., Соколов В.И. Механизмы реакций металлоорганических соединений. М., 1972.
10. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред. В.Н. Кондратьева. М., 1974.

Поступила в редакцию 15.11.07

THE PHOTOCHEMICAL REACTIONS OF ORGANOMERCURY COMPOUNDS IN ORGANIC SOLVENTS

V.L. Ivanov, G.A. Artamkina, A.L. Buchachenko

(Division of Chemical Kinetic)

The quantum yields of photolysis of organomercury compounds in different organic solvents have been measured. It was shown that the quantum yields for nitroderivatives mercury compounds and *sim*-methylnaphthylderivative mercury are equal unit. The photolysis of halogenides of benzylderivative mercury proceeds with smaller quantum yields in comparison with photolysis of similar dibenzylderivative mercury. The quantum yields of photolysis of organomercury compounds does not depend on solvent.