

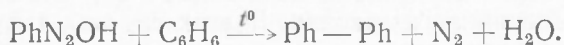
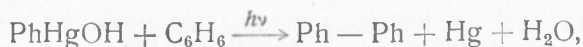
Г. А. РАЗУВАЕВ, Г. П. ПЕТУХОВ, А. Ф. РЕКАШЕВА и Г. П. МИКЛУХИН

ПРИМЕНЕНИЕ ДЕЙТЕРИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ
ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

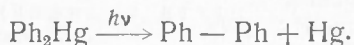
(Представлено академиком С. И. Вольфковичем 9 III 1953)

Как было показано ранее, фотолиз металлоорганических соединений является весьма удобным методом исследования реакций, протекающих в жидкой фазе по радикальному механизму (¹⁻³). В настоящей работе мы исследовали фотореакции дифенилртути и гидроокиси фенилртути. Ранее было установлено, что в некоторых реакциях, например со спиртами, оба производных ртути ведут себя формально одинаково. Так, с метанолом идут реакции выделения металлической ртути и отрыва радикалами водорода от спирта.

В ароматических углеводородах Ph₂Hg и PhHgOH реагируют различно. При облучении бензольного раствора гидроокиси фенилртути отмечена реакция гомолитического замещения, совершенно аналогичная по форме реакции гидрата диазония с бензолом:



При фотораспаде дифенилртути в растворе бензола также идет образование дифенила:



Поэтому по продуктам реакции совершенно невозможно сказать, принимает ли участие в реакции растворитель — бензол.

В настоящем исследовании фотореакция гидроокиси фенилртути изучалась с метиловым и этиловым спиртами, содержащими дейтерий в гидроксиле. 12 г гидроокиси прибавлялись в 3 приема по мере прохождения реакции к 25 мл метилового спирта, содержащего в гидроксиле 2160 γ дейтерия. Облучение ртутной кварцевой лампой ПРК-2 продолжалось 40 час. После облучения выделилось 9,6 г ртути (78% теоретического выхода). От спиртового раствора отогнано 10 мл и разбавлено водой. Выделилось 2,0 г бензола (67% теоретического). Бензол 3 раза промывался водой, сушился над натрием и дважды перегонялся над натрием. Отогнанный из водно-спиртового раствора спирт 5 раз промывался водой для удаления дейтерия из гидроксила. Согласно расчету, после такого промывания количество дейтерия в гидроксиле спирта соответствует 1 γ. Для выяснения того, внедряется ли дейтерий в формальдегид при реакции фоторазложения, из смеси выделялось димедоновое производное формальдегида (т. пл. 188°). После очистки и сжигания

этого производного получена вода с избыточной плотностью в 10 γ. Из остатка от отгона спирта был выделен параформальдегид, который после промывания метанолом был сожжен. Вода имела избыточную плотность 15 γ. Опыт с дейтерированным этиловым спиртом (2140 γ в гидроксиле) проводился аналогично. Измерения плотности воды от сожжения полученных соединений приведены в табл. 1.

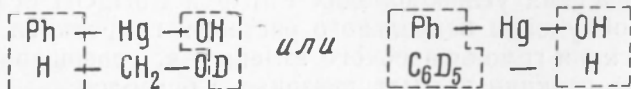
Таблица 1

Фоторазложение гидроокиси фенилртути в спиртах

Спирт	Содерж. D в гидроксиле исходн. спирта в γ	Содерж. D в воде от сожжен. продукт. реакции в γ	
		в бензоле	в связях C—H спирта
Метиловый . .	2160	10	10
Этиловый . .	2140	35	1

Фотореакция гидроокиси фенилртути (14 г) проводилась с бензолом (20 мл), который содержал дейтерий во всех 6 положениях. Вода от сожжения исходного бензола имела избыточную плотность 250 γ. После 280-часового облучения выделялась ртуть (6,6 г, или 70% теоретического). Бензол, отогнанный из фильтрата, промывался и перегонялся 2 раза над натрием. К остатку после отгонки бензола прибавлен обычный бензол (15 мл), который затем был отогнан. Операция повторена 4 раза. После этого от остатка был отогнан с водяным паром дифенил (1,4 г, или 67% теоретического), который имел т. пл. 70°. Результаты измерений приведены в табл. 2.

Из приведенных данных можно сделать заключение о том, что молекула гидроокиси реагирует с одной молекулой растворителя в реакционном клубке.



Такого рода процесс наблюдался неоднократно и, в частности, при восстановлении солей диазония и альдегидов (4, 5) этиловым спиртом, содержащим дейтерий в гидроксиле. В этих случаях также происходит отрыв водорода углеводородным остатком от атома углерода, а не от кислорода.

Фотореакция дифенилртути (15 г) проводилась с бензолом (25 мл), дейтерированным во всех 6 положениях. Вода от сожжения бензола имела избыточную плотность 3800 γ. Бензол после опыта отгонялся и очищался обычным образом. После обработки обычным бензолом, как описано в предыдущем опыте, остаток перегонялся с водяным паром. Перекристаллизованный из метанола дифенил имел т. пл. 70°. Дифенилртуть выделялась из остатка после отгонки дифенила, промывалась тщательно метанолом и перекристаллизовывалась из ацетона. В табл. 2 приведены результаты измерений плотности вод, полученных при сожжении соединений, выделенных в опытах с облучением в течение 70 и 130 час.

Таблица 2

Фоторазложение гидроокиси фенилртути и дифенилртути в тяжелом бензоле

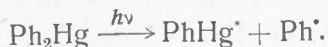
Металлоорган. соединения	Содерж. D в воде от сожжен. исходн. бензола в γ	Содерж. D в воде от сожжен. продукт. реакции в γ		
		бензол	дифенил	дифенилртуть
PhHgOH	250	195	120	—
Ph ₂ Hg, 70 час.	3800	3300	480	25
Ph ₂ Hg, 130 час.	3800	3330	540	85

Из приведенных опытов видно, что бензол не является индифферентным растворителем, а сам принимает участие в реакции, иначе дифенил не должен был бы содержать дейтерия. Нельзя также допустить, что реакция между дифенилртутью и бензолом проходит аналогично реакции с гидроокисью, т. е. идет процесс



В таком случае, как это имеет место с гидроокисью, содержание дейтерия в дифениле было бы вдвое меньше, чем в бензоле. На самом деле дифенил оказался более легким (480 и 540 γ вместо 1900 γ по расчету). Весьма интересным оказался тот факт, что оставшаяся после опыта дифенилртуть также содержала дейтерий.

Полученные данные позволяют сделать следующее предположение о ходе реакции: первичным процессом является фотодиссоциация дифенилртути:



Далее фенил-радикал может реагировать с дифенилртутью:



а также с бензолом:

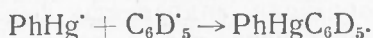


давая новый фенил-радикал.

Радикал фенилртуть распадается на ртуть и фенил-радикал или же регенерирует дифенилртуть:



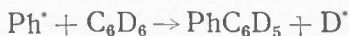
Реакция распада дифенилртути на радикалы является обратимой реакцией, поэтому в ней может принимать участие тяжелый фенил-радикал:



Полученные опытные данные указывают также на неправильность часто употребляющихся схем гомолитического замещения, которое изображается следующим образом: радикал, реагируя с ароматическим соединением, вытесняет из последнего водород и вступает на его место:

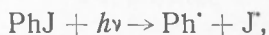


При такой схеме должен был бы реагировать и фенил-радикал из дифенилртути



и, как указано выше, содержание дейтерия в дифениле должно было бы соответствовать половине количества его в исходном бензоле, что не обнаружено экспериментально. Наши данные указывают на то, что при реакции гомолитического замещения имеет место отрыв атома водорода.

Для проверки реакции фенил-радикала с бензолом была использована реакция фотолиза иодбензола



которая проводилась в бензоле. Для опыта было взято 4 г тяжелого иодбензола с дейтерием во 2, 4 и 6 положениях (вода от сжигания имела избыточную плотность 700 γ) в 6 г бензола. После 300-часового облучения из реакционной смеси отгонялся бензол. Для удаления

следов тяжелого иодбензола бензол разбавлялся обычным иодбензолом (5 мл) и отгонялся. Операция проводилась 3 раза, после чего бензол отгонялся над натрием. Измерения плотностей вод, полученных из бензола и иодбензола, приведены в табл. 3. Таким образом, в этом опыте имело место взаимодействие фенил-радикала с бензолом — растворителем.

Это заключение нам казалось удобным проверить на реакциях образования дифенила из иодбензола, которое происходит при облучении иодбензола в присутствии акцепторов иода: меди или трифенилсурьмы⁽³⁾. Смесь 15 г иодбензола с 10 г тяжелого бензола и 6 г порошка меди облучалась при частом встряхивании в течение 70 час. После отделения иодистой меди бензол и иодбензол очищались также, как в предыдущем опыте. Фотореакция иодбензола (9 г) с тяжелым бензолом (8 г) и трифенилсурьмой проводилась при облучении в течение 80 час. Сводка результатов опытов с иодбензолом дана в табл. 3.

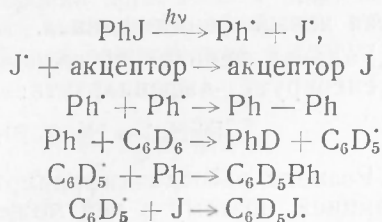
Таблица 3

Фоторазложение иодбензола в бензоле

Содерж. D в иодбензоле в γ	Содерж. D в бензоле в γ	Содерж. D в поле от сожжен. продукт. реакции в γ		
		бензол	дифенил	иодбензол
700	0	25	—	—
0*	3800	3370	340	20
0*	1900	1320	95	10

* Реакция проводилась в присутствии акцепторов иода меди и трифенилсурьмы.

Таким образом, эти опыты также подтверждают высказанное ранее предположение. Схема реакции должна представляться следующим образом:



Выводы. 1. Фотореакции гидроокиси фенилртути и дифенилртути протекают различно, хотя обе с гомолизом связей. В первом случае реакция проходит, по видимому, в реакционном клубке, состоящем из одной молекулы гидроокиси и одной молекулы другого реагента. Наоборот, дифенилртуть реагирует по открыто-радикальному механизму.

2. Получены экспериментальные доказательства передачи цепи свободными радикалами с регенерацией реагирующего радикала.

Авторы приносят благодарность действительному члену АН УССР А. И. Бродскому за интерес к работе и ценную дискуссию.

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР
Горьковский государственный университет

Поступило
7 I 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. А. Разуваев, Ю. А. Ольдекоп, ДАН, 64, 77 (1949). ² Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, ЖОХ, 21, 646 (1951). ³ Г. А. Разуваев, М. А. Шубенко, ДАН, 67, 1049 (1949). ⁴ А. Ф. Рекашева, Г. П. Миклухин, ДАН, 80, 221 (1951). ⁵ А. Ф. Рекашева, Г. П. Миклухин, ДАН, 78, 283 (1951).