

УДК 547-1+543-93

Е. В. КАПУСТИНА, канд. техн. наук, доц., ПГТУ, Мариуполь;

Э. О. БУТЕНКО, канд. техн. наук, ПГТУ, Мариуполь

А. Е. КАПУСТИН, д-р хим. наук, проф., зав. каф., ПГТУ, Мариуполь

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕТРАМЕРКУРМЕТАНА ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СУБСТРАТОВ

Рассмотрены различные методы синтеза тетрамеркурметана, ртутьорганического соединения, у которого все протоны, связанные с атомом углерода, замещены атомами ртути, из различных исходных веществ. Обсуждены механизмы реакций, причины, влияющие на селективность процессов.

Ключевые слова: тетрамеркурметан, синтез

Введение

Тетрамеркурметан [1] – уникальное твёрдое основание, ртутьорганическое соединение, у которого все протоны, связанные с атомом углерода, замещены атомами ртути. Постоянно возникающий интерес исследователей можно объяснить тем, что тетрамеркурметан является абсолютно уникальным соединением с удивительной стабильностью. Он не претерпевает изменений при действии кислот и оснований, стабилен по отношению к окислителям и восстановителям. Даже длительное нагревание в царской водке не приводит к видимым изменениям в его структуре.

Структура тетрамеркурметана исследовалась в течение долгого периода времени [2-4] и на сегодняшний день можно считать, что это вещество представляет собой двойной полимер, состоявший из полимеров с различными мономерными звеньями. Один полимер, состоящий из тримеркурированных оксониевых ионов $[\text{OHg}_3\text{CCHO}]^+$, который образует две структуры в тримеркурированном альдегиде, одна имеет столбчатый вид, другая – в виде полимерных плоскостей. В основе второй полимерной структуры лежит мономеркурированный оксониевый ион – $^+\text{H}_2\text{OHg}$ —. То есть, наиболее достоверной структурой, существующей на сегодняшний день, следует считать полимер, в котором присутствуют как тримеркурированные, так и мономеркурированные оксониевые ионы, с формулой $[\text{CHg}_4\text{O}(\text{OH}_2)](\text{OH})_2$ (Hg – 90,93 %).

Цель работы

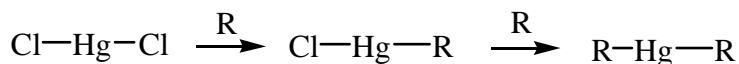
Целью работы было изучение особенностей синтеза тетрамеркурметанов из различных органических веществ.

Методика экспериментов

Подробно синтезы тетрамеркурметана и его аналогов были описаны в работе [5]. Оксид ртути и гидроксид калия со спиртом кипятят в отсутствие света с обратным холодильником в течение 36 часов. Затем жёлто-серый остаток промывается водой и разбавленной щёлочью. Затем промывается 20 % раствором теплой азотной кислоты для растворения оставшейся металлической ртути, а также побочного продукта – триртутьуксусной кислоты. В результате остаётся нитрат, соответствующий формуле $[\text{CHg}_4\text{O}(\text{OH}_2)](\text{NO}_3)_2$. Если он имеет коричневую окраску из-за осмоления продуктов олигомеризации и полимеризации, его ещё раз промывают теплым 10 % раствором гидроксида натрия, затем снова 20 % раствором азотной кислотой, и так до тех пор, пока нитрат не будет иметь чистую белую окраску, а гидроксид не будет светлого канареечно-желтого цвета. Его можно представить как результат полного замещения в метане 4 атомов водорода на группы $\text{HO}-\text{Hg}$ и последующего отщепления воды. Полученный гидроксид тетрамеркурметана – это основание, образующее устойчивые соли, из которых оно регенерируется кипячением с концентрированным раствором гидроксида натрия.

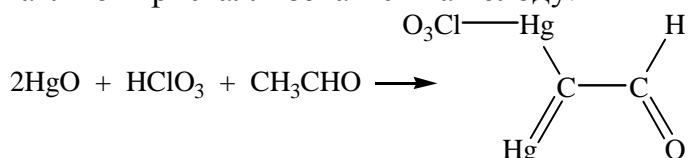
Обсуждение результатов

Двухвалентная ртуть образует соединения с органическими молекулами, однако в большинстве случаев в начальной стадии процесса наблюдается образование только одной связи с атомом углерода; и сохраняется вторая связь с кислотным остатком соответствующей соли:



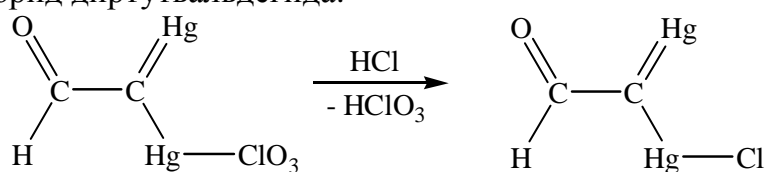
Таким образом, посредством ртути вводить в органические соединения почти все неорганические кислоты и их выбором достигать необходимого эффекта окисления.

Прежде всего, таким способом можно получать хлораты; при этом способе можно ввести остатков хлората в расчете на атом углерода больше, чем прямой реакцией с хлорноватой кислоты. Для синтеза хлората диртутьальдегида растворяют жёлтый оксид ртути в разбавленном растворе хлорноватой кислоты, при двукратном стехиометрическом избытке оксида ртути. К этой, содержащей основной хлорат, смеси при охлаждении и постоянном встряхивании добавляют стехиометрическое количество альдегида в спиртовом растворе, и оставляют кристаллизоваться на холоду:



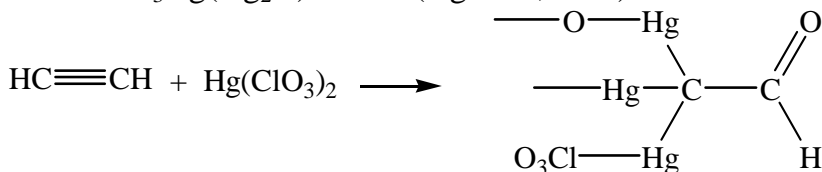
В зависимости от концентрации раствора в течение нескольких часов или дней выделяются бесцветные, блестящие, вытянутые призмы (Hg – 75,91 %).

При взаимодействии полученного вещества с раствором щёлочи отщепляется металлическая ртуть, а под действием раствора соляной кислоты отщепляется хлорноватая кислота и остаётся хлорид диртутьальдегида:

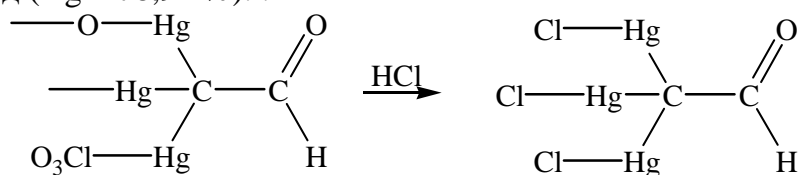


Аналогичная реакция с образованием диртутьальдегида протекает в щелочной среде между нитратом ртути и ацетальдегидом. При этом образуется большое количество полимеризованного альдегида, очевидно, вследствие последовательных процессов альдольной конденсации.

Если пропускать ацетилен через водный раствор хлората ртути, вместо которого может использовать смесь нитрата ртути и хлората натрия, то образуется белый осадок, являющийся соединением $\text{ClO}_3\text{Hg}(\text{Hg}_2\text{O})\text{CCOH}$ (Hg – 80,55 %):



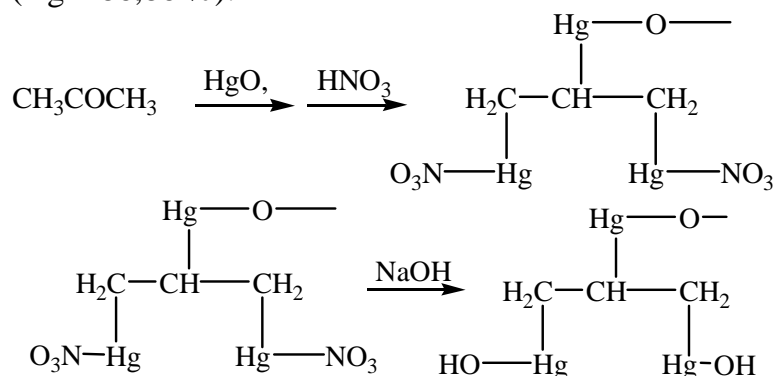
При обработке 3 % раствором соляной кислотой данное вещество переходит в трихлорртутьальдегид (Hg – 78,91 %):



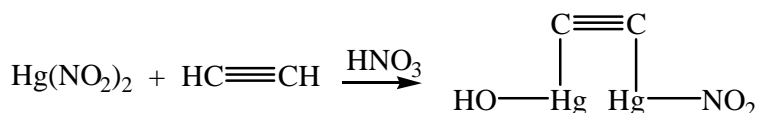
Пропиловый спирт в присутствии гидроксида натрия реагирует с оксидом ртути аналогично этанолу, образуя устойчивое к аммиаку и щелочам соединение жёлтого цвета,

которое при нагревании очень сильно взрывается. При взаимодействии с раствором цианида калия образуется соответствующий жёлтый цианид.

Ацетон в водном растворе гидроксида натрия при комнатной температуре также реагирует с жёлтым оксидом ртути. Однако для ацетона требуется длительное проведение процесса, при этом образуется аналог тетрамеркурметана, который при взаимодействии с азотной кислотой даёт белый кристаллический нитрат (Hg – 85,83 %). Это вещество, в свою очередь, при взаимодействии с раствором гидроксида натрия даёт жёлтый взрывчатый порошок (Hg – 86,86 %):



Если в раствор нитрита ртути при температуре 0 °С добавить азотную кислоту и долго пропускать ацетилен, то выпадет светло-жёлтый осадок, который уплотняется в течение нескольких часов и после промывания водой, спиртом, эфиром и сушкой в вакууме (Hg – 82,28 %) :

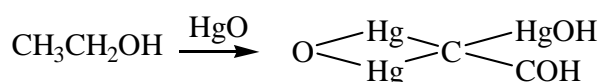


То, что в составе данного соединения есть нитрит, подтверждается реакцией с сульфаниловой кислотой и α-нафтиламином в присутствии уксусной и соляной кислот. Нитрит-ион прочно связан с атомом ртути, поскольку при обработке уксусной кислотой или разбавленной соляной кислотой ионного обмена не происходит.

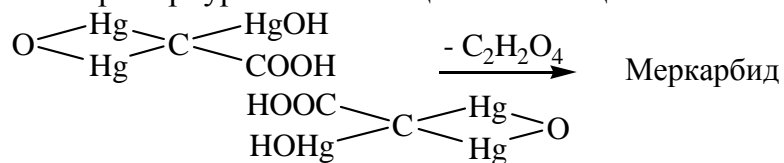
Было показано, что для получения чистых тетрамеркурметанов [6], необходима многократная перекристаллизация. Используя такой метод, авторам удалось получать хорошие кристаллы тетрамеркурметанов, особенно для ацетата тетрамеркурметана, которые полностью растворяются в воде, подкисленной уксусной кислотой.

Для контроля степени чистоты использовались радиоактивные метки Hg²⁰³. Для синтеза меченых препаратов использовалось свойство тетрамеркурметанов обменивать ртуть с растворёнными в воде солями ртути. Тетрамеркурметан или его нитрат помещались сроком на 5-7 дней в раствор хлорида Hg²⁰³, затем полученное вещество тщательно промывалось водой и перекристаллизовывалось через ацетат меркарида. Перекристаллизация оканчивалась тогда, когда активность переставала изменяться. Полученный триацетат тетрамеркурметана HCHg₃(CH₃COO)₃ превращался в гидроксид тетрамеркурметана, а затем и в другие производные.

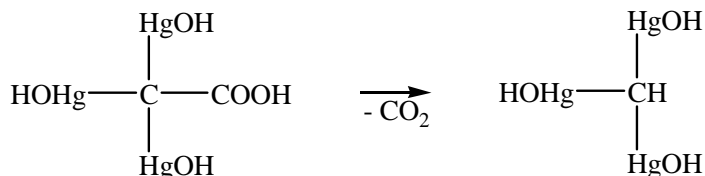
Используя свойство тетрамеркурметана легко превращаться в ацетат под действием уксусной кислоты, и легко растворяться в уксусной кислоте, а также легко перекристаллизовываться в уксусной кислоте, были получены [6] чистые тетрамеркурметанные соли различных кислот. Для этого использовалось свойство ацетата тетрамеркурметана вступать в реакцию анионного обмена с анионами кислот в щелочной среде. Образование тетрамеркурметана из этанола может быть представлено следующей схемой. На первом этапе происходит окисление спирта до альдегида, а затем происходит меркурирование:



Полученный тримеркурацетальдегид окисляется под действием оксида ртути до соответствующей тримеркурированной уксусной кислоты. А из двух молекул кислоты происходит образование тетрамеркурметана с отщеплением щавелевой кислоты:



В работе [6] было показано, что на самом деле образуется не щавелевая кислота, а уксусная и угольная:



Декарбоксилирование тригидроксимеркуроуксусной кислоты наблюдается уже при нагревании её с раствором щёлочи. Щавелевой кислоты в растворе обнаружено не было.

Кроме этанола, гидроксид тетрамеркурметана был получен воздействием оксида ртути и водной щёлочи на этиловый спирт, ацетальдегид, пропанол, аллиловый спирт, амиловый спирт, целлюлозу, крахмал, тростниковый сахар с понижением выхода основного продукта в следующей последовательности

Содержание ртути в тетрамеркурметанах, полученных из различного сырья, указано в табл. 1.

Таблица 1-Содержание ртути в тетрамеркурметанах, полученных из различного сырья

Сырьё	Пропанол	Пентанол	Крахмал	Целлюлоза
Hg, %	92,65	92,60	92,75	92,92

Поскольку общепризнанным является образование альдегидов на первой стадии процесса, было изучено получение тетрамеркурметана из паральдегида, оксида ртути и метанольного раствора щёлочи (метанол в присутствии раствора KOH с оксидом ртути не даёт никакого ртутьорганического соединения). Промежуточным соединением является триртутьуксусная кислота (HOHg)(HgOH)₂C—CO₂H. Триртутьуксусная кислота может быть выделена из реакционной смеси в чистом виде. Для этого смесь промывалась 30 % раствором азотной кислоты, в результате чего выпадает кристаллический осадок белого цвета, устойчивый к воздействию разбавленной азотной кислотой (NO₃Hg)(HgOH)₂C—CO₂H (Hg – 80,02 %).

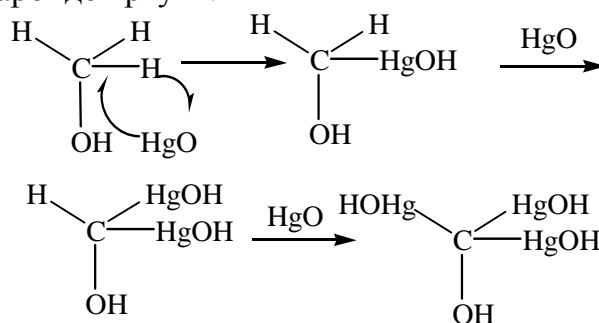
Триртутьуксусная кислота образует две формы – растворимую в щелочах и нерастворимую. Нерастворимая триртутьуксусная кислота хорошо растворяется в 30 % растворе азотной кислоты и осаждается водой. При последующем нагревании с разбавленным раствором гидроксида калия она переходит в тетрамеркурметан. Обе формы триртутьуксусной кислоты были получены из оксида ртути и ангидрида уксусной кислоты с хорошим выходом. Растворимая в щелочах форма переходит при многочасовом нагревании с этилатом натрия и спиртом частично в щелоченерастворимую кислоту, часть которой превращается в гидрокситетрамеркурметана C₂Hg₆O₄H₂ и щавелевую кислоту. Под действием перманганата в присутствии щёлочи образуется углекислота, а также образуется тетрамеркурметан. Однако наиболее легко тетрамеркурметан получается при нагревании триртутьуксусной кислоты с оксидом ртути и щёлочью.

Низкая селективность образования тетрамеркурметанов отмечается при ртутировании ацетилена. В работах [7-8] исследовался процесс каталитической гидратации ацетилена, в котором в качестве гомогенного катализатора использовались неорганические соли ртути. По окончании процесса было установлено, что ртуть

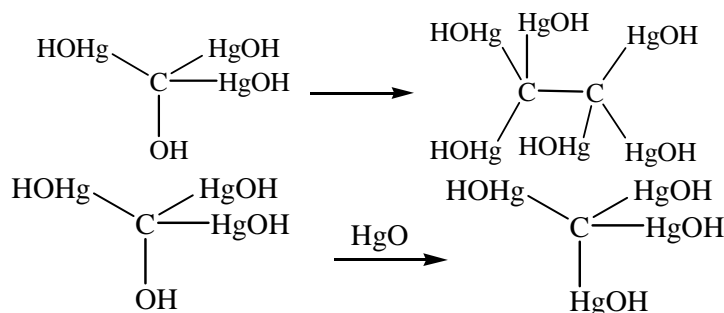
превратилась в целый ряд ртутьорганических производных, в том числе и в тетрамеркурметаны.

Возможно, что на первой стадии металлическая ртуть восстанавливает ацетилен до ацетальдегида, который затем вступает в дальнейшую последовательную реакцию с образованием триртутьаледигеда. В свою очередь, альдегиды окисляются до соответствующих кислот, а частично восстанавливаются металлической ртутью до спиртов – в продуктах реакции наблюдаются моноэфиры и полные эфиры уксусной кислоты и этиленгликоля. Таким образом, на всех стадиях превращения ацетилена возможно образование целого набора ртутьорганических соединений – $\text{Hg}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{Hg}_3\text{C}-\text{COH}$, $\text{Hg}_3\text{C}-\text{COOH}$ – которые образуют между собой простые и сложные эфиры.

По нашему мнению, возможным механизмом образования тетрамеркурметана из спирта (и других соединений) является ступенчатое замещение протонов, с образованием промежуточных гидроксикарбидов ртути:



Тримеркурированный продукт может претерпевать дальнейшее меркурирование как с образованием тетрамеркурметана, так и гексамеркурэтана:



Из такой полимерной структуры можно предположить, что соответствующий мономер отвечает формуле $[\text{CHg}_4\text{O}](\text{OH})_2$. Образование полимерного ртутьуглеродного каркаса наблюдается при использовании различных органических субстратов альдегидов, кетонов, спиртов нормального и разветвленного строения. Более того, возможно образование тетрамеркурметаноподобных соединений и из органических субстратов, не имеющих в своём составе атома кислорода. В табл. 2 показаны выходы тетрамеркурметана при реакции красного оксида ртути с различными соединениями.

Вероятность протекания второй реакции много выше. Поскольку процесс синтеза тетрамеркурметана носит вероятностный характер, то можно предполагать образование продуктов различной степени меркуризации атома углерода. Параллельное образование производных этана и метана давало основания исследователям предлагать различные структуры тетрамеркурметана. Фактически наблюдается образование полимерных соединений, с доминированием в структуре тетраэдрического расположения четырёх атомов ртути вокруг атомов углерода (рис.)

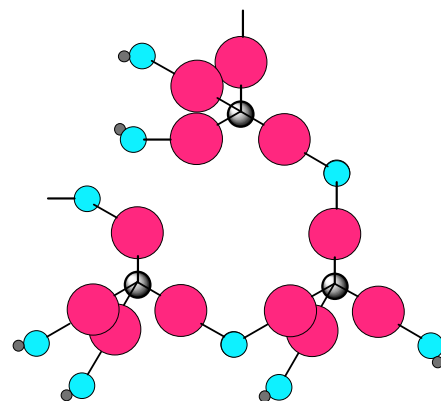
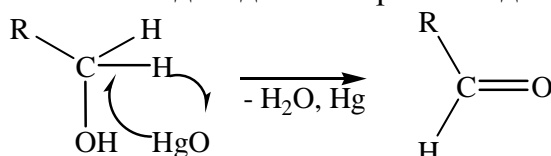


Рис. - Полимерное соединение

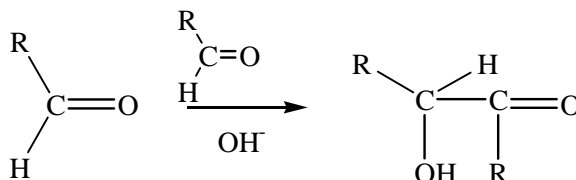
Таблица 2 - Конверсия оксида ртути в тетрамеркурметан, %

Спирты	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH	i-C ₃ H ₇ OH	
	< 0,5	55,11	34,87	41,01	
	C ₄ H ₉ OH	C ₇ H ₁₅ OH	3-C ₇ H ₁₅ OH	C ₁₂ H ₂₅ OH	
	14,96	2,43	4,62	< 0,5	
Альдегиды и кетоны					
	HCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ COC ₂ H ₅	CH ₂ CHCHO
	< 0,5	11,27	21,58	12,67	8,16

Низкая конверсия по спиртам, и особенно по альдегидам, вызвана, очевидно, тем, что реакция протекает через образование альдегидов на первой стадии:

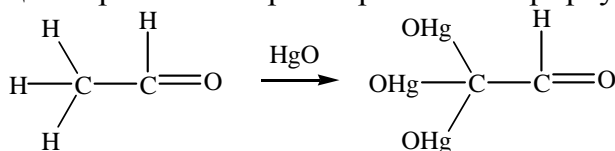


Для альдегидов и кетонов реакция и заканчивается на этой стадии, так как в присутствии сильного основания протекает основно-каталитическая реакция альдольной конденсации:



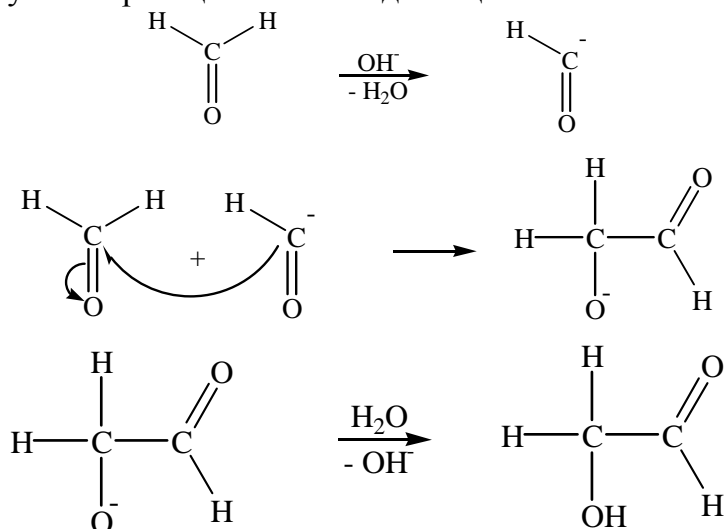
Реакция альдольной конденсации имеет значительно большую скорость, чем меркурирование, поэтому селективность процесса меркурирования незначительна. Самая низкая селективность наблюдается для формальдегида.

Для ацетальдегида процесс протекает через образование триртутьальдегида:

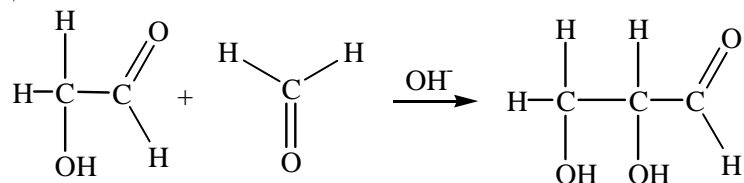


Для спиртов также на первой стадии происходит параллельное образование альдегидов, и их дальнейшая альдольная конденсация, олигомеризация и осмоление.

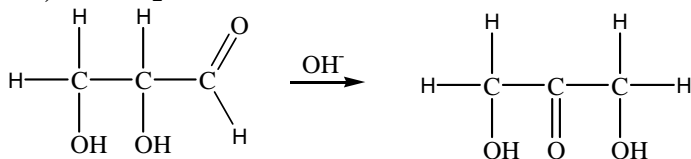
Возникает вопрос, почему же не образуется тетрамеркурметан из метанола? Кроме стерических затруднений, возможной причиной этого является то, что реакция начинается с окисления спирта до альдегида, в случае метанола образуется формальдегид. В щелочной среде формальдегид вступает в реакцию самоконденсации:



В результате данной реакции образуется гликолевый альдегид, который может вступать в последовательную реакцию альдольной конденсации, давая конечным продуктом смесь углеводов. Данная реакция является ступенчатой, автокаталитической и протекает с высокой скоростью. Образующийся на первой стадии гликолевый альдегид $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CHO}$, взаимодействует на следующей стадии с формальдегидом, превращается в глицериновый альдегид:



Процесс продолжается и далее. Альдегиды последовательно конденсируются в полигидроксиальдегиды. В условиях реакции в щелочной среде альдозы способны к изомеризации в соответствующие полигидроксикетоны, которые также образуются из промежуточных продуктов. Например, глицериновый альдегид изомеризуется в дигидроксиацетон $\text{CH}_2(\text{OH})\text{COCH}_2\text{OH}$:



Процесс может продолжаться с получением самых сложных органических соединений. Все эти реакции намного быстрее, чем реакция меркурирования, поэтому образования каких-либо заметных количеств тетрамеркурметана не происходит.

Выводы

Показана возможность получения тетрамеркурметана, ртуторганического соединения, у которого все протоны, связанные с атомом углерода, замещены атомами ртути, из различных исходных веществ. Рассмотрены различные методы синтеза тетрамеркурметана. Обсуждены механизмы реакций, причины, влияющие на селективность процессов.

Благодарность.

Авторы выражают благодарность Министерству образования Украины за финансирование данной работы, тема 2(11).

Список литературы: 1. Alexey Kapustin. Mercarbide: An unusual organomercury polymer. *Coordination Chemistry Reviews*, 2010, V. 254, p. 1290-1294. 2. D. Grdenić, B. Korpar-Čolig, D. Matković-Čalogović. Synthesis and crystal structures of tetrakis(nitratomercurio) methane monohydrate and bis(sulphatomercurio)bis(aquamercurio) methane. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1996, V. 522, N 1, p. 297-302. 3. D. Milić, Ž. Soldin, G. Giester, Z. Popović, D. Matković-Čalogović. Crystal Structure of the First Polymeric Tetramercurated Methane Derivative of Hofmann's Base. *Croatia Chemica Acta*, 2009, V. 82, N 2, p. 337-344. 4. A. Morsali, M. Y. Masoomi. Structures and properties of mercury (II) coordination polymers. *Coordination Chemistry Reviews*, 2009, V. 253, 1882-1905. 5. A. Weiss, A. Weiss. Das Mercarbide als Anionenaustauscher. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1955, V. 282, N 1-6, p. 324-329. 6. М.У. Усубакунов, С.В. Блешинский. О меркарбиде метана. Бишкек: «Илим», 1991. – 56 с. 7. K. Hayakawa, S. Kitamura, E. Sebe, K. Sumin. Side reaction accompanying catalytic hydration of acetylene. VI. Supplementary notes on the chemistry of mercarbide and mercurioform. *Nippon Yakurigaku Zasshi*, 1971, V. 67, N 3, p. 231-242. 8. K. Hayakawa, S. Kitamura, E. Sebe, K. Sumin. Side reaction accompanying catalytic hydration of acetylene. VIII. Supplementary notes on the chemistry of mercarbide, mercurioform and polymercurated acetaldehydes. *Nippon Yakurigaku Zasshi*, 1974, V. 70, N 2, p. 135-148

Надійшла до редколегії 20.12.2012

УДК 547-1+543-93

Особенности получения тетрамеркурметана из различных органических субстратов/ Е. В. Капустина, Э. О. Бутенко, А. Е. Капустин // Вісник НТУ «ХП». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х: НТУ «ХП», – 2012. – № 68 (974). – С. 161-168. – Бібліогр.: 8 назв.

Розглянуто різні методи синтезу тетрамеркурметану, ртутьорганічної сполуки, у якої всі протони, пов'язані з атомом вуглецю, заміщені атомами ртуті, з різних вихідних речовин. Обговорено механізми реакцій, причини, що впливають на селективність процесів.

Ключові слова: тетрамеркурметан, синтез

Various methods of synthesis of mercarbide, organomercury compounds, in which all the protons associated with the carbon atoms are replaced mercury from different starting materials. The mechanisms of reactions that causes that affect the selectivity.

Keywords: mercarbide, synthesis.

УДК 661.715.4

В. В. РЕУТСЬКИЙ, асистент, НУ «Львівська політехніка»;

В. Л. СТАРЧЕВСЬКИЙ, д-р техн. наук, проф., зав. каф., НУ «Львівська політехніка»

ВПЛИВ КАВІТАЦІЇ НА ПРОЦЕС РІДИНОФАЗНОГО ОКИСНЕННЯ ЕТИЛБЕНЗОЛУ

Проведено дослідження впливу кавітації на кінетичні закономірності перебігу процесу окиснення етилбензолу в присутності промислових каталізаторів та бінарних каталітичних систем на їх основі.

Ключові слова: Окиснення, кавітація, ультразвук, етилбензол, бінарні каталітичні системи.

Введення.

Одним із головних недоліків процесу окиснення етилбензолу є те, що він являє собою класичний приклад радикально-ланцюгового процесу, які відрізняються, насамперед, низькою селективністю. Проте саме така природа дозволяє використовувати для оптимізації процесу не тільки хімічні методи (пошук нових селективних каталітичних систем), але й поєднувати їх з фізичними та фізико-хімічними методами впливу на процес окиснення.

Одним із таких методів впливу є застосування кавітації. Кавітація являє собою процес утворення у рідині пустот заповнених парою цієї рідини. Під дією тиску бульбашки схлопуються викликаючи утворення ударної хвилі та концентрування і точкове вивільнення енергії. В лабораторних умовах одним з найпростіших способів утворення кавітації є застосування ультразвукової обробки суміші. Попередні дослідження показали, що найбільший ефект від застосування ультразвуку при проведенні каталітичного процесу окиснення етилбензолу спостерігається при обробці реакційної суміші на протязі першої години експерименту. Подальша УЗО суміші має значно менший ефект на протікання процесу і через енергетичні витрати є зайвою. Для проведення необхідної обробки єдине що вимагається – це встановлення ультразвукового генератора, що в свою чергу означає мінімальні зміни у технологічній схемі проведення процесу.

Поєднання впливу ультразвукової обробки реакційної суміші з використанням селективної каталітичної системи дозволяє досягнути необхідних значень конверсії та селективності процесу при нижчих параметрах проведення реакції, або збільшити кількісні показники при сталих значеннях тиску і температури проведення.

Мета досліджень.

Таким чином доцільним було дослідити вплив застосування ультразвукової обробки суміші на процес окиснення етилбензолу в присутності промислових каталізаторів та бінарних каталітичних систем на їх основі.

Методика проведення експериментів.

Закономірності рідиннофазного окиснення етилбензолу в присутності каталітичних систем [сіль МЗВ – поверхнево-активна сполука] та при ультразвуковій обробці вивчали при температурі 403К і тиску 4,0-4,5МПа. Концентрація солі МЗВ становила $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

© В. В. РЕУТСЬКИЙ, В. Л. СТАРЧЕВСЬКИЙ, 2012