

УДК 547-1+543-93

Е.В. Капустина, канд. хим. наук; **М.П. Снитко**, **А.Е. Капустин**, докт. хим. наук (Приазовский государственный технический университет)

СИНТЕЗ МЕРКАРБИДА ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ИСТОЧНИКОВ

Рассмотрены различные методы синтеза меркарбида, 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: меркарбид, синтез, меркурирование, альдольная конденсация, селективность

Введение

Меркарбид [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 меркарбид 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 меркарбида исследовалась в течение долгого периода времени [2-4] и на сегодняшний день можно считать, что это вещество представляет собой двойной полимер, состоящий 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%).

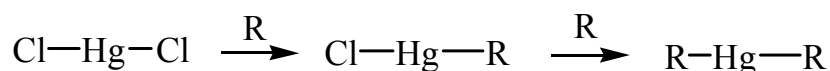
Экспериментальная часть

Подробно синтезы меркарбида и его аналогов были описаны в работе [5]. Оксид ртути и гидроксид калия со спиртом кипятят в отсутствие света с обратным холодильником в течении 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 – триртутькислотной 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 меркарбида – это основание,

образующее устойчивые соли, из которых оно регенерируется кипячением с концентрированным раствором гидроксида натрия.

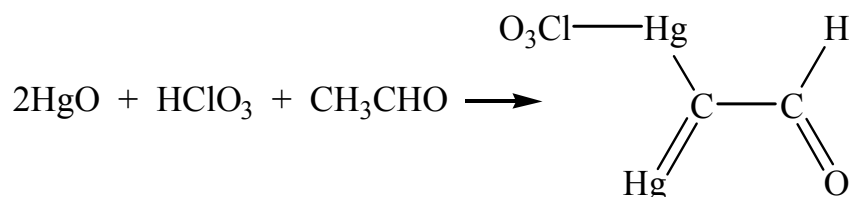
Результаты и их обсуждение

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:



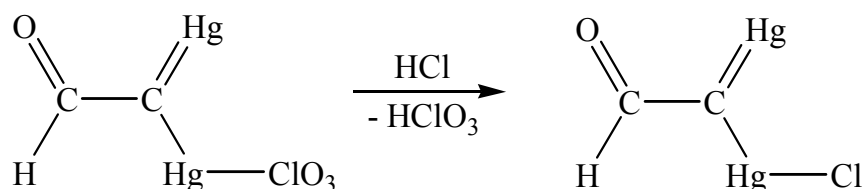
Таким образом, посредством ртути вводить в органические соединения почти все неорганические кислоты и их выбором достигать необходимого эффекта окисления.

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:



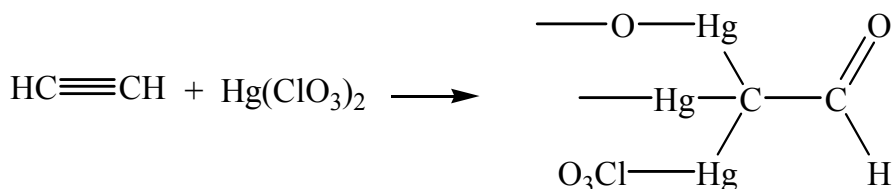
В зависимости от концентрации раствора в течение нескольких часов или дней выделяются бесцветные, блестящие, вытянутые призмы (Hg – 75,91%).

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

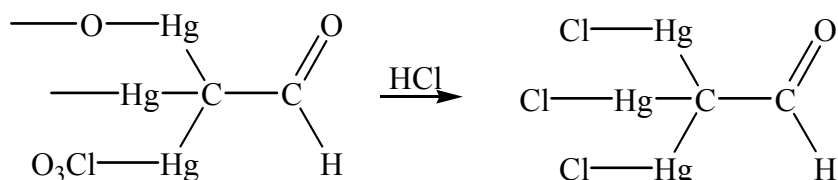


Аналогичная реакция с образованием диртутьальдегида протекает в щелочной среде между нитратом ртути и ацетальдегидом. При этом образуется большое количество полимеризованного альдегида, очевидно, вследствие последовательных процессов альдольной конденсации.

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%):

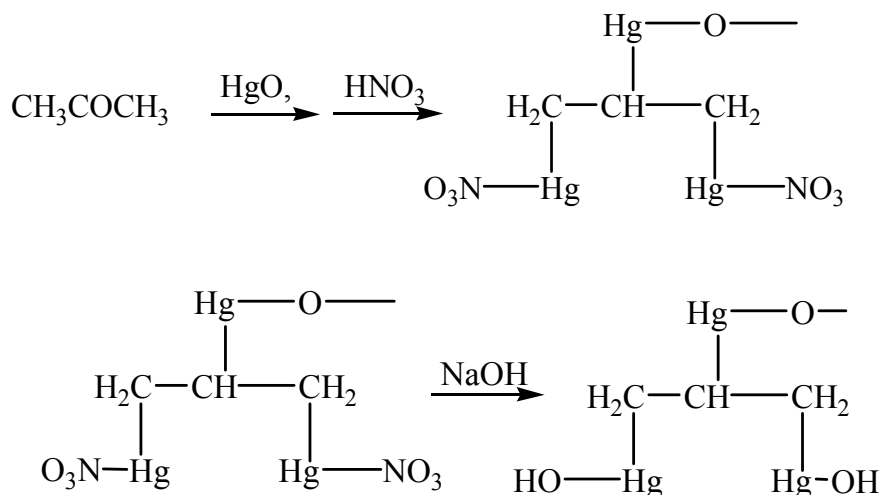


При обработке 3% раствором соляной кислотой данное вещество переходит в трихлорртутьальдегид (Hg – 78,91%):

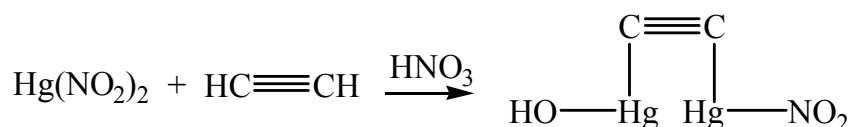


Пропиловый спирт в присутствии гидроксида натрия реагирует с оксидом ртути аналогично этанолу, образуя устойчивое к аммиаку и щелочам соединение жёлтого цвета, которое при нагревании очень сильно взрывается. При взаимодействии с раствором цианида калия образуется соответствующий жёлтый цианид.

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 меркарбида, 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°C 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%):



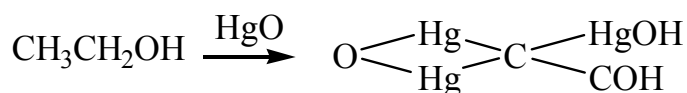
То, что в составе данного соединения есть нитрит, подтверждается реакцией с сульфаниловой кислотой и α -нафтиламином в присутствии уксусной и соляной кислот. Нитрит-ион прочно связан с атомом ртути, поскольку при обработке уксусной кислотой или разбавленной соляной кислотой ионного обмена не происходит.

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

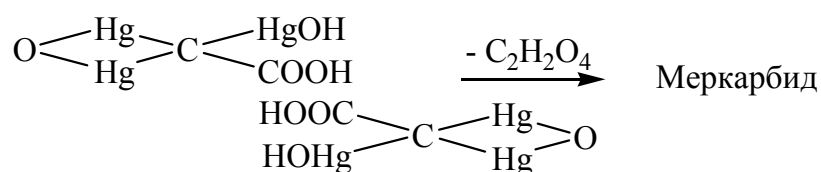
Для контроля степени чистоты использовались радиоактивные метки Hg^{203} . Для синтеза меченых препаратов использовалось свойство меркарбидов обменивать ртуть с растворёнными в воде солями ртути. Меркарбид или его нитрат помещались сроком на 5-7 дней в раствор хлорида Hg^{203} , затем полученное вещество тщательно промывалось водой и перекристаллизовывалось через ацетат меркарбида. Перекристаллизация оканчивалась тогда, когда активность переставала изменяться. Полученный триацетат меркарбида $\text{HCHg}_3(\text{CH}_3\text{COO})_3$ превращался в гидроксид меркарбида, а затем и в другие производные.

Используя свойство меркарбида 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 меркарбидные соли различных кислот. Для этого использовалось свойство ацетата меркарбида вступать в реакцию анионного обмена с анионами кислот в щелочной среде.

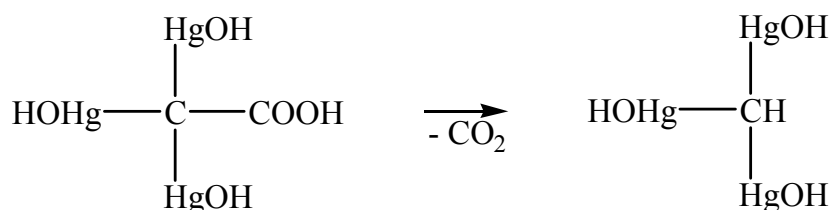
Образование меркарбида из этанола может быть представлено следующей схемой. На первом этапе происходит окисление спирта до альдегида, а затем происходит меркурирование:



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



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



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

Кроме этанола, гидроксид меркарбида был получен воздействием оксида ртути и водной щёлочи на этиловый спирт, ацетальдегид, пропанол, аллиловый спирт, амиловый спирт, целлюлозу, крахмал. Содержание ртути в меркарбидах, полученных из различного сырья, указано в таблице 1.

Таблица 1. Содержание ртути в меркарбидах, полученных из различного сырья

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

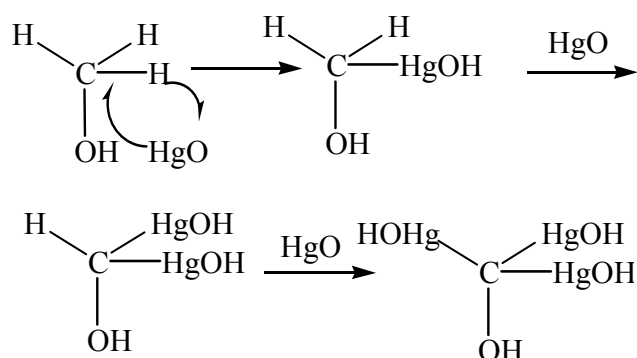
Поскольку общепризнанным является образование альдегидов на первой стадии процесса, было изучено получение меркарбида из паральдегида, оксида ртути и метанольного раствора щёлочи (метанол в присутствии раствора КОН с оксидом ртути не даёт никакого ртутьорганического соединения). Промежуточным соединением является триртутьуксусная кислота $(\text{HOHg})(\text{HgOH})_2\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$. 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 $(\text{NO}_3\text{Hg})(\text{HgOH})_2\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ (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 меркарбид. 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 гидроксимеркарбида $\text{C}_2\text{Hg}_6\text{O}_4\text{H}_2$ и щавелевую кислоту. Под действием перманганата в присутствии щёлочи образуется углекислота, а также образуется меркарбид. Однако наиболее легко меркарбид получается при нагревании триртутьуксусной кислоты с оксидом ртути и щёлочью.

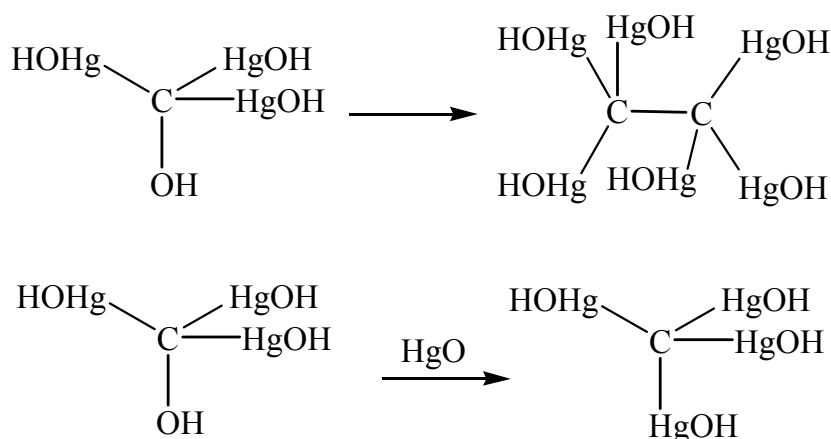
Низкая селективность образования меркарбидов отмечается при меркурировании ацетилена. В работах [7-8] исследовался процесс каталитической гидратации ацетилена, в котором в качестве гомогенного катализатора использовались неорганические соли ртути. По окончании процесса было установлено, что ртуть превратилась в целый ряд ртутьорганических производных, в том числе и в меркарбиды.

Возможно, что на первой стадии металлическая ртуть восстанавливает ацетилен до ацетальдегида, который затем вступает в дальнейшую последовательную реакцию с образованием триртутьаледегида. 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.

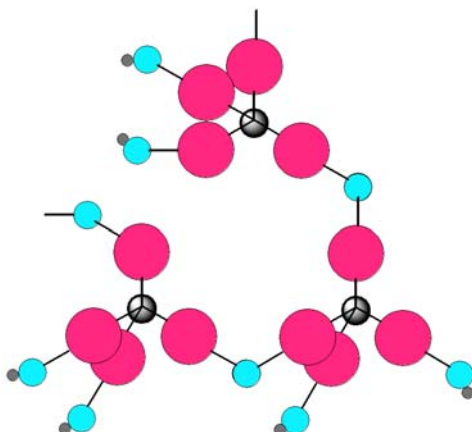
По нашему мнению, возможным механизмом образования меркарбида из спирта (и других соединений) является ступенчатое замещение протонов, с образованием промежуточных гидроксикарбидов ртути:



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



Вероятность протекания второй реакции много выше. Поскольку процесс синтеза меркарбида 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 меркарбида. Фактически наблюдается образование полимерных соединений, с доминированием в структуре тетраэдрического расположения четырёх атомов ртути вокруг атомов углерода:



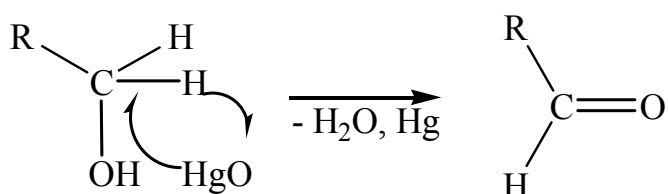
Из такой полимерной структуры можно предположить, что соответствующий мономер отвечает формуле $[\text{CHg}_4\text{O}](\text{OH})_2$. Образование полимерного ртутьуглеродного каркаса наблюдается при использовании различных органических субстратов альдегидов, кетонов, спиртов нормального и разветвленного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

Таблица 2. Конверсия оксида ртути в меркарбид, %

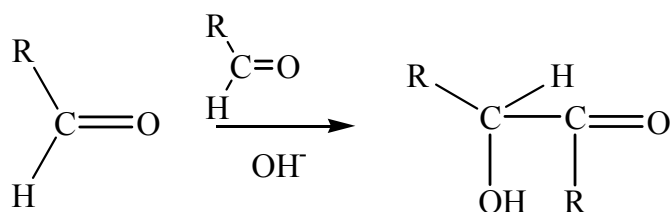
Спирты			
CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$
< 0,5	55,11	34,87	41,01
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$	$3\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$
14,96	2,43	4,62	< 0,5

Альдегиды и кетоны				
HCHO	CH_3CHO	CH_3COCH_3	$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	CH_2CHCHO
< 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:

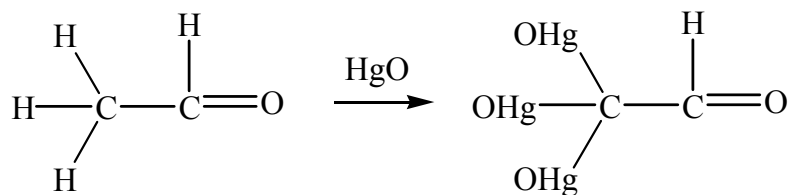


Для альдегидов и кетонов реакция и заканчивается на этой стадии, так как в присутствии сильного основания протекает основно-каталитическая реакция альдольной конденсации:



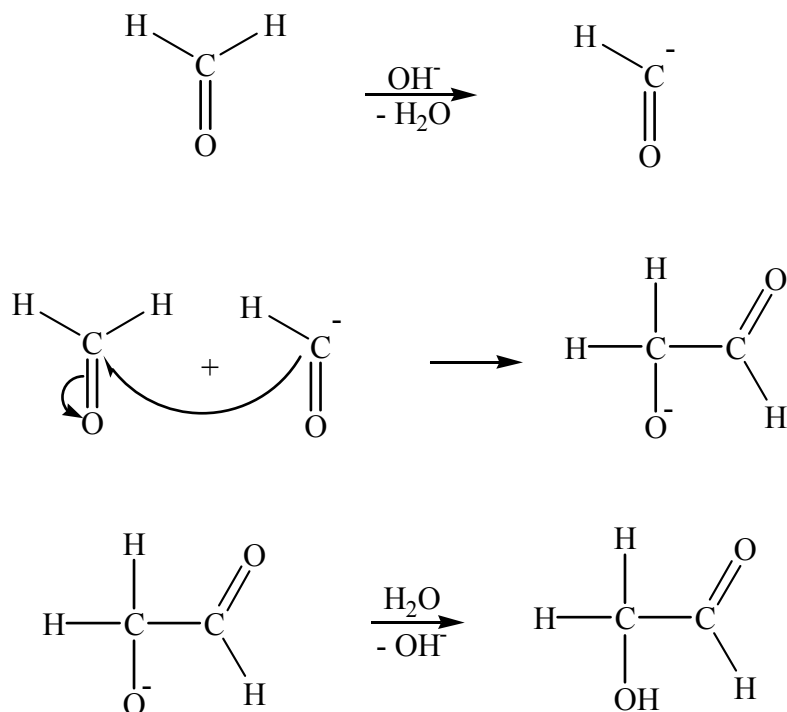
Реакция альдольной конденсации имеет значительно большую скорость, чем меркурирование, поэтому селективность процесса меркурирования незначительна. Самая низкая селективность наблюдается для формальдегида.

Для ацетальдегида процесс протекает через образование триртутьальдегида:

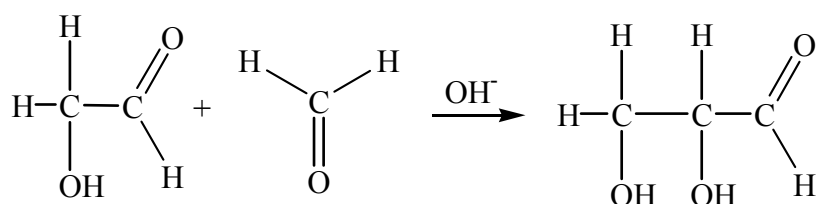


Для спиртов также на первой стадии происходит параллельное образование альдегидов, и их дальнейшая альдольная конденсация, олигомеризация и осмоление.

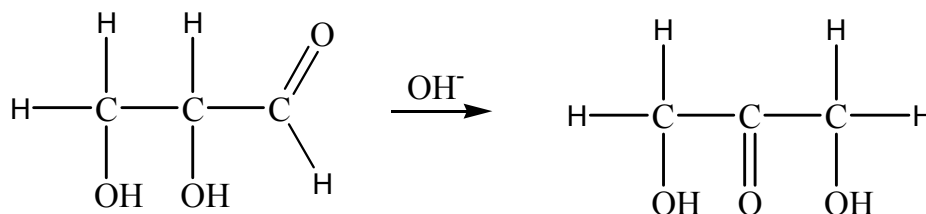
Возникает вопрос, почему же не образуется меркарбид из метанола? Кроме стерических затруднений, возможной причиной этого является то, что реакция начинается с окисления спирта до альдегида, в случае метанола образуется формальдегид. В щелочной среде формальдегид вступает в реакцию самоконденсации:



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 меркарбида не происходит.

Выводы

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

Благодарность

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

Список использованной литературы

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

acetaldehydes / K. Hayakaw, S. Kitamura, E. Sebe, K. Sumin. // Nippon Yakurigaku Zasshi. — 1974. — V. 70, N 2. — P. 135–148.

Надійшла до редколегії 11.03.2013.

О.В. Капустіна, М.П. Снітко, О.Є. Капустін СИНТЕЗ МЕРКАРБІДУ ІЗ РІЗНИХ ДЖЕРЕЛ

Розглянуто різні методи синтезу меркарбіда, ртутьорганічних сполук, у якого 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: меркарбід, синтез, меркуріровання, альдольна конденсація, селективність

E.V. Kapustina, M.P. Snitko, A.E. Kapustin SYNTHESIS OF MERCARBIDE FROM VARIOUS SOURCES

Mercarbide is unique solid base, organic mercury compound in which all the protons associated with the carbon atoms replaced by mercury. Mercarbide is absolutely unique compound with surprising stability. It does not react with acids and bases, stable to oxidants and reducers. Even prolonged heating in aqua regia does not lead to visible changes in its structure. The structure of mercarbide is a dual polymer consisting of different monomer units: $[\text{OHg}_3\text{CCHO}]^+$ and $^+\text{H}_2\text{OHg}$.

Mercarbide can be obtained from a variety of organic compounds - alcohols, aldehydes, alkenes. At the first, there is a reduction of mercury oxide. Then metallic mercury generates the aldehyde, which then react sequence to form trimercuraldehyde. Then aldehydes are oxidized to the corresponding acids and partially restored by metallic mercury to alcohol - in the reaction products we observed monoesters and full esters of acetic acid and ethylene glycol.

The mechanism of mercarbide formation from alcohol is a step displacement of protons. Trimercured product may undergo further mercuration to tetramercurethane and hexamercurethane. One can observed the formation of products of varying degrees of carbon mercuration. Parallel Formation of ethane and methane derivatives gives reason to offer a variety of mercarbide structures. In fact, the formation of polymeric compounds, dominated in the structure of a tetrahedral arrangement of four atoms of mercury around the carbon atoms. The inability to obtain mercarbide from methanol is that the reaction begins with the oxidation of alcohols to aldehydes, and in the case of methanol, formaldehyde is formed. In alkaline solution the reaction of self-condensation of formaldehyde take place.

Keywords: mercarbide, synthesis, mercuration, aldol condensation, selectivity

Капустіна Елена Валентиновна – канд. хим. наук, доцент кафедры химической технологии и инженерии, Приазовский государственный технический университет, Мариуполь, Украина; e-mail: kapustinalena@gmail.com

Капустин Алексей Евгеньевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химической технологии и инженерии, Приазовский государственный технический университет, Мариуполь, Украина

Снітко Марина Петровна – старший лаборант кафедры химической технологии и инженерии, Приазовский государственный технический университет, Мариуполь, Украина.