

Каталитические свойства меркарбида

Е.В. Капустина, С.А. Киба, А.Е. Капустин

*Приазовский государственный технический университет
Украина, 87500 Мариуполь, ул. Университетская, 7;
тел.: (062) 944-62-72, факс: (062) 952-99-23, e-mail: kapustin_a_e@pstu.edu*

Найдено, что функция Гаммета (H_0) гидроксильной формы меркарбида $[\text{CHg}_4\text{O}_2](\text{OH})_2$ находится в пределах $7,2 < H_0 < 26,5$. Определена селективность соединения по отношению к неорганическим и органическим анионам, установлена зависимость этой величины от размеров и конфигурации углеводородного радикала. В реакциях оксиэтилирования спиртов и альдольной конденсации ацетона $[\text{CHg}_4\text{O}_2](\text{OH})_2$ ведет себя аналогично гомогенным основным катализаторам, но обладает большей активностью вследствие высокой основности активных центров. В работе приведены данные об особенностях синтеза $[\text{CHg}_4\text{O}_2](\text{OH})_2$, о его структуре, физико-химических и каталитических свойствах.

Ртутьорганическое соединение в гидроксильной форме $[\text{CHg}_4\text{O}_2](\text{OH})_2$ (далее - меркарбид) является твердым основанием. Он был открыт в середине XIX в. и стал предметом исследования многих ученых, в частности К.А. Hofmann [1], в честь которого получил название "основание Гофмана". В обзоре [2] отмечено, что меркарбид является наиболее изученным органическим производным ртути. К середине XX в. появились работы [3, 4], посвященные исследованию ионообменных свойств меркарбида. Эти исследования вызвали желание установить структуру меркарбида [5, 6]. В настоящее время проявляется некоторый интерес к использованию этого соединения в качестве меток в биологических исследованиях [7, 8].

Меркарбид является высокостабильным соединением по отношению к действию кислот и оснований, окислителей и восстановителей, не претерпевает видимых изменений даже при длительном нагревании в царской водке. В то же время наличие в структуре меркарбида ртути останавливает его технологическое использование.

В настоящей работе исследована возможность использования меркарбида в качестве катализатора основных-каталитических процессов: изучены его сорбционные свойства; концентрация, сила и природа основных центров; каталитическая активность и селективность в реакциях оксиэтилирования и альдольной конденсации.

Экспериментальная часть

Меркарбид синтезировали по методике, аналогичной описанной в работе [4]. Метод синтеза был следующим. В реактор объемом 500 мл помещали 300 мл этанола, 150 г желтого оксида ртути и 30 г гидроксида калия. Реактор был выкрашен в черный цвет для предотвращения воздействия света на протекание реакции (в незащищенной части – обратном холодильнике –

наблюдалось образование металлической ртути). Реакционную смесь нагревали до температуры кипения спирта и перемешивали в течение 36 ч. Образовавшийся осадок промывали попеременно водой, растворами щелочи и азотной кислоты. Полученное соединение промывали водой, отжимали на фильтре и высушивали при комнатной температуре.

Селективность меркарбида по отношению к органическим и неорганическим анионам определяли в статических условиях. В количестве 0,1 г $[\text{CHg}_4\text{O}_2](\text{OH})_2$ помещали в раствор, содержащий соответствующий анион в количестве, 10-кратно превышающем обменную емкость меркарбида. Равновесную концентрацию определяли по уменьшению концентрации анионов в растворе. В случае органических анионов по окончании процесса ионного обмена меркарбид промывали водой, серным эфиром и раствором щелочи, концентрацию органических ионов определяли хроматографически.

Термический анализ меркарбидов в гидроксильной и солевой формах проводили с помощью дериватографа Q1500.

Концентрацию основных центров и их силу определяли индикаторным методом. При адсорбции нейтрального кислотного индикатора на твердом основании цвет индикатора изменялся – появлялась окраска, характерная для сопряженного основания. Затем основные центры титровали кислотой; количеством кислоты, израсходованной на титрование, определяется число основных центров, которые имеют силу, соответствующую pK_a используемого индикатора. С помощью наборов индикаторов с различными значениями pK_a , получали распределение по силе основных центров на поверхности меркарбида. $[\text{CHg}_4\text{O}_2](\text{OH})_2$ имеет желтую окраску, что затрудняет определение основности прямым методом, поэтому был использован метод титрования в присутствии эталона сравне-

Таблица 1. Конверсия оксида ртути в меркарбид, %

Спирты							
CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH	i-C ₃ H ₇ OH	C ₄ H ₉ OH	C ₇ H ₁₅ OH	3-C ₇ H ₁₅ OH	C ₁₂ H ₂₅ OH
< 0,5	55,11	34,87	41,01	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			

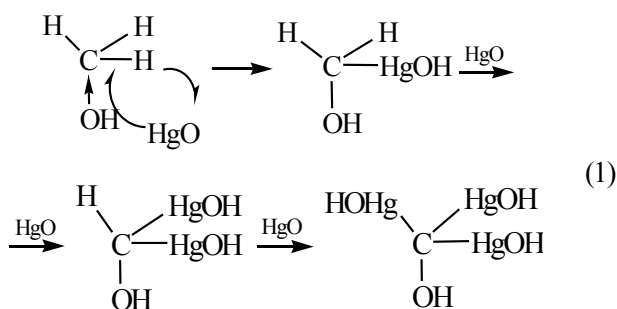
ния [9]. Растворителем служил бензол, эталоном сравнения – прокаленный оксид бария. Использовали индикаторы бромтимоловый синий ($pK_a = 7,2$), 2,4-динитроанилин ($pK_a = 15,0$), 4-хлор-2-нитроанилин ($pK_a = 17,2$) и 4-хлоранилин ($pK_a = 26,5$). 1 г меркарбида помещали в 10 мл бензола и титровали 0,001 М раствором бензойной кислоты; концентрация индикатора 0,1 г/л.

Каталитическую активность меркарбида исследовали в реакторе смешения [10]. Оксигетилирование проводили при 80 °С, масса меркарбида составляла 0,05 г, объем гептанола – 20 мл, объем оксида этилена – 1 мл. Кинетику реакции оксигетилирования спиртов изучали волнометрическим способом, концентрацию оксида этилена в жидкой фазе определяли по парциальному давлению паров в газовой фазе.

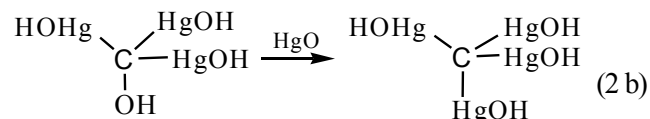
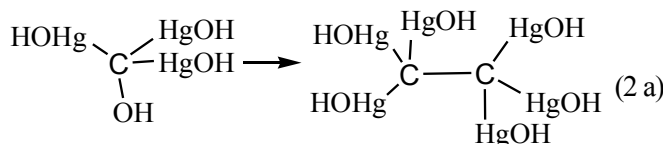
Альдольную конденсацию проводили в реакторе смешения при 80 °С. Масса меркарбида составляла 0,5 г, объем ацетона – 50 мл. Состав продуктов определяли хроматографически, Chrom-5 с капиллярными колонками.

Результаты исследования и обсуждение

Возможным механизмом образования меркарбида из спирта является ступенчатое замещение протонов с возникновением промежуточных гидроксикарбидов ртути:



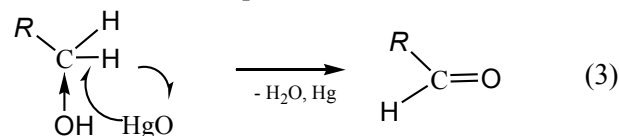
Тримеркурированный продукт может претерпеть дальнейшее меркурирование как с образованием тетрамеркурметана, так и гексамеркурэтана:



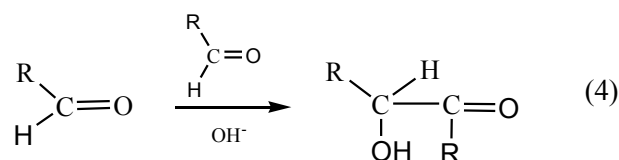
Параллельное образование производных этана и метана давало основания исследователям предлагать различные структуры меркарбида [3–6]. Фактически наблюдается образование нескольких полимерных соединений с доминированием в структуре тетраэдрического расположения четырех атомов ртути вокруг атомов углерода.

Полимерный ртуть-углеродный каркас образуется при использовании различных органических субстратов. В табл. 1 приведены выходы меркарбида при реакции красного оксида ртути с различными соединениями.

Низкая конверсия оксида ртути в меркарбид в реакциях со спиртами, и особенно с альдегидами, вызвана, очевидно, тем, что реакция протекает через образование альдегидов на первой стадии:

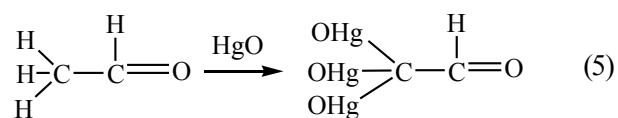


Для альдегидов и кетонов реакция и заканчивается на этой стадии, а в присутствии сильного основания протекает основно-каталитическая реакция альдольной конденсации:



Эта реакция протекает со значительно более высокой скоростью, чем меркурирование, поэтому селективность процесса меркурирования незначительна. Самая низкая селективность наблюдается для формальдегида.

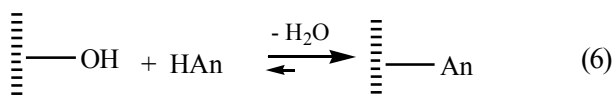
Для ацетальдегида процесс протекает через образование триртутьальдегида:



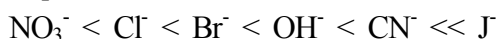
Для спиртов на первой стадии происходит также параллельное образование соответствующих альдегидов, и их дальнейшая альдольная конденсация, олигомеризация и осмоление.

Таким образом, селективность образования меркарбидов из различных органических субстратов определяется скоростями параллельных реакций меркурирования, образования карбонильной группы и последовательных реакций конденсации.

В гидроксидной форме меркарбид представляет собой полимерную матрицу, несущую положительный заряд, локализованный на атомах ртути, и гидроксильные противоионы, заряженные отрицательно. При титровании твердых оснований следует учитывать, доступны ли основные центры, находящиеся во внутренних полостях твердого тела, для молекул кислоты. Если анион кислоты имеет громоздкое строение, то невозможность его проникновения во внутреннее пространство приводит к заниженным результатам. Кроме того, при титровании твердых оснований следует убедиться, что равновесие ионного обмена смещено в сторону солевой формы:



Для гидроксомеркарбида селективность по отношению к неорганическим анионам располагается в такой ряд:



Данный ряд отличается от аналогичных рядов селективности для других твердых оснований [11], для которых характерна корреляция между селективностью и радиусом аниона. Особенно сильную селективность меркарбид проявляет по отношению к иодид-ионам. Это связано с протеканием процесса полного замещения гидроксид ионов на ионы йода, что приводит к разрушению полимерной матрицы и получению тетраиодида меркарбида:

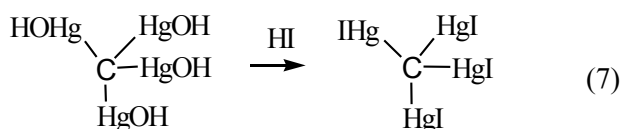
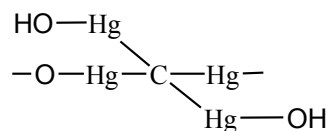


Таблица 2. Концентрация основных центров меркарбида, определяемых растворами HI

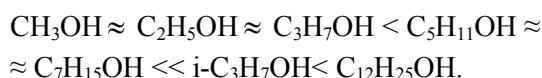
C_{HI} , моль/л	0,01	0,01	0,05	0,1	0,2
E, мэкв/г	1,35	1,45	1,56	1,59	1,68

Эта реакция протекает в присутствии как кислоты HI, так и иодид-ионов. Для сравнения, для получения полностью замещенного хлорида требуется раствор соляной кислоты с концентрацией не ниже 5 М.

Можно предположить, что в основе полимерной структуры меркарбида лежит тетрамеркурированный метановый фрагмент $\text{CH}_4\text{O}(\text{OH})_2$.



Ряд селективности по отношению к органическим анионам спиртов существенно отличается от такого ряда для неорганических анионов:



Для алколюлятов ионный обмен наблюдается даже для фракции спиртов C_{18-23} , из чего следует, что длинные углеводородные радикалы могут проникать во внутреннее пространство меркарбида. Для разветвленных углеводородных радикалов, например для алколюлятов 3-пропиопетанола и 2-октадеканола ионный обмен невозможен из-за невозможности проникновения разветвленного радикала к основным центрам во внутреннем пространстве меркарбида.

При титровании гидроксомеркарбида растворами серной или соляной кислоты были получены одинаковые значения обменной емкости $E = 1,35\text{--}1,37$ мэкв/г. Такой же результат был получен и при изучении ионного обмена с хлоридами. Использование же иодидов для определения обменной емкости меркарбида дает уже более высокие результаты, причем степень ионного обмена пропорциональна концентрации ионов йода (табл. 2).

Следует отметить, что в случае полного замещения гидроксидных ионов на анионы йода теоретическое значение емкости для тетрамеркурметана составляет $E = 2,2$ мэкв/г.

Результаты определения концентрации основных центров с помощью алколюлятов различных спиртов показаны в табл. 3. Эти результаты свидетельствуют о блокировании основных центров в меркарбиде углеводородными радикалами, причем для блокировки одного центра требуется увеличение углеводородного радикала примерно на 3 группы $-\text{CH}_2-$.

Определение силы основных центров в меркарбиде проводили с помощью индикаторов Гаммета. Поскольку, как отмечалось выше, меркарбид в гидро-

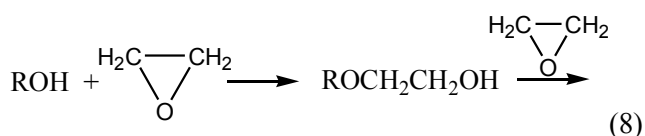
Таблица 3. Концентрация основных центров меркарбида из ионного обмена с алколюлятами

Алколюлят	CH_3O^-	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^-$	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}^-$	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}^-$
E, мэкв/г	1,35	1,38	1,22	0,95	0,11

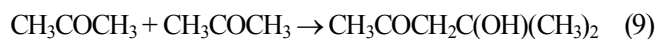
кисильной форме имеет желтую окраску, измерения проводили в присутствии эталона сравнения. Следует отметить, что хотя внутренние центры совершенно недоступны для, например, бромтимолового синего, это не сказывается на результатах титрования, так как эти центры доступны для молекул кислоты.

Титрование по Гаммету показало, что в присутствии бромтимолового синего ($pK_a = 7,2$), концентрация основных центров составляет $E = 1,5$ мэкв/г, так же, как и в присутствии 2,4-динитроанилина ($pK_a = 15,0$). Результаты, полученные титрованием в присутствии 4-хлор-2-нитранилина ($pK_a = 17,2$), дали значение концентрации основных центров лишь $E = 0,8$ мэкв/г. Центры с силой $H_0 = 26,5$ (индикатор – 4-хлоранилин) [12] отсутствуют.

Каталитическую активность меркарбида как основного гетерогенного катализатора исследовали в реакции оксиэтилирования спиртов [13]:



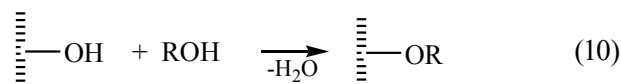
и в реакциях альдольной конденсации ацетона:



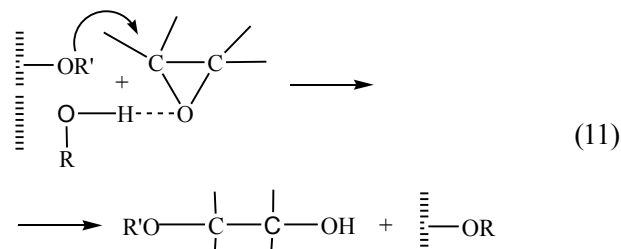
До начала экспериментов по изучению каталитической активности меркарбида в реакции оксиэтилирования спиртов меркарбид переводили в OH^- -форму. Кинетику реакции оксиэтилирования спирта исследовали методами однофакторного эксперимента. Было установлено, что реакция имеет первый порядок по меркарбиду, спирту и оксиду этилена. Эффективная константа скорости реакции оксиэтилирования бутанола при температуре 100°C составляет $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^6/\text{кмоль}^2 \cdot \text{с}$. Активационные параметры реакции, определенные в диапазоне температур от 80 до 120°C , составляют: энергия активации – 77 кДж/моль , предэкспоненциальный множитель – $6,57 \cdot 10^7 \text{ м}^6/\text{кмоль}^2 \cdot \text{с}$. Сравнение кинетических параметров реакции оксиэтилирования в присутствии меркарбида и других основных гетерогенных катализаторов показывает более высокую активность меркарбида. По нашему мнению, это определяется высокой основностью его активных центров. Аналогичные результаты были получены и при изучении реакции с метанолом, однако значение энергии активации составило 64 кДж/моль ; причиной более низкого значения является повышенная кислотность метанола и высокая основность центров меркарбида.

После проведения реакции меркарбид обрабатывали раствором HI для выделения анионов методом ионного обмена. При этом было установлено, что в собственном каталитическом процессе принимает участие

меркарбид не в гидроксильной, а в алкоолятной форме. Очевидно, что на первом этапе происходит реакция анионного обмена:



Дальнейшая реакция оксиэтилирования протекает через тримолекулярное промежуточное состояние с раскрытием кольца по механизму, близкому к SN_2 .



Исследование стабильности работы катализатора исследовали таким методом. Меркарбид, спирт и оксид этилена (мольное отношение 5:1) загружали в реактор смешения и проводили каталитическую реакцию. Затем новую порцию оксида этилена добавляли в реакционную массу, и процесс проводили вновь. Эту процедуру повторяли до достижения соотношения спирта к оксиду этилена, равного 1:4. Каталитическую стабильность меркарбида исследовали также в барботажном реакторе; оксид этилена в газообразном виде пропускали через реакционную смесь до достижения мольного соотношения спирта к оксиду этилена, равного 1:2. Во всех случаях снижения каталитической активности не наблюдалось.

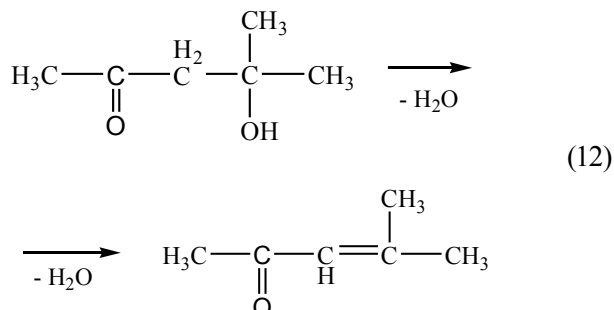
Исследование кинетических закономерностей реакции альдольной конденсации в присутствии меркарбида в гидроксидной форме показало, что зависимость изменения концентрации ацетона от времени спрямляется в полулогарифмических координатах, что говорит о первом временном порядке по ацетону. Так как реакцию исследовали в среде ацетона, то влияние начальной концентрации на скорость реакции не изучали. Но можно предположить, что она также равна 1. Кроме того, скорость реакции прямо пропорциональна количеству внесенного меркарбида, то есть, прямо пропорциональна концентрации основных центров в реакционной смеси. Эффективная константа скорости реакции альдольной конденсации при 50°C равна $k = 0,32 \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}$. Это значение близко для аналогичных констант для гомогенного основного катализа.

Аналогичные исследования каталитической стабильности меркарбида в реакции альдольной конденсации не показали падения активности катализатора.

Отсутствие падения активности в ходе каталитической реакции может быть объяснено только высокой скоростью дезактивации сильных основных центров в момент реакции, а собственно каталитический процесс протекает на остающихся центрах умеренной силы.

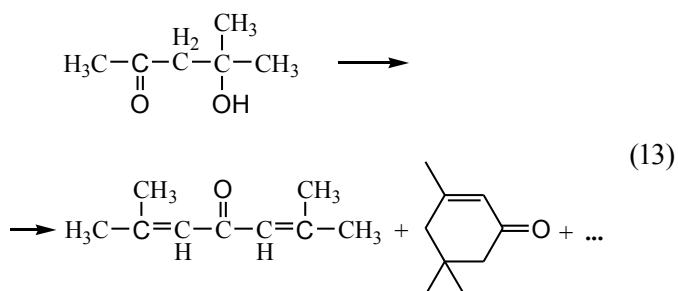
По нашему мнению, дезактивация сильных

основных центров наблюдается в обоих процессах: при оксиэтировании сильные центры дезактивируются слабокислыми молекулами спиртов; при альдольной конденсации происходит отравление сильных основных центров молекулами воды, которые образуются в побочной реакции дегидратации:



То есть, значения истинных констант скорости реакций выше, так как концентрация активных центров, непосредственно принимающих участие в каталитическом процессе, ниже из-за выведения из процесса центров высокой силы.

Достоинство твердых катализаторов заключается не только в возможности создания высокой концентрации активных центров в реакционной смеси, но и в проявлении ими селективности, связанной с возможностью проникновения громоздких молекул субстрата во внутреннее пространство катализатора. В связи с этим были изучены ситовые свойства гидроксида меркарида в реакциях оксиэтирования и альдольной конденсации. Оба процесса состоят из последовательных реакций с образованием продуктов большей молекулярной массы. При оксиэтировании образуются спирты (8), в альдольной конденсации - продукты последовательных превращений:



После окончания реакции продукты реакции были проанализированы методом газожидкостной хроматографии. Изучение состава продуктов присоединения оксида этилена к бутанолу показали, что отношение констант скорости последовательно-параллельных стадий полиприсоединения оксида этилена к спирту k_1/k_0 и k_2/k_0 равны соответственно 2,3 и 4,3. Эти результаты очень близки результатам для гомогенных основных катализаторов, стерические затруднения у которых, конечно, отсутствуют. В альдольной конденсации состав продуктов реакции также аналогичен основному гомогенному катализу. Эти результаты го-

ворят о наличие широких пор, делающих доступными внутренние основные центры для молекул субстрата

Заключение

Получение меркарида из различных органических субстратов показывает, что селективность его образования определяется параллельно протекающими процессами реакций конденсации и олигомеризации. Меркарид в гидроксильной форме является твердым основанием и анионообменником, проявляющим высокую селективность к галогенам. Основные центры во внутреннем пространстве меркарида доступны для органических молекул, соединения с длинными углеводородными радикалами блокируют основные центры. Определение основных свойств меркарида показало, что он обладает основными центрами умеренной и высокой силы, и это определяет его каталитические свойства в основно-каталитических реакциях оксиэтирования и альдольной конденсации. В таких реакциях меркарид ведет себя как активный твердый катализатор с высокой основностью активных центров, не проявляющий ситовых свойств по отношению к исходным веществам.

- Hofmann K.A. *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 1900, (33), 328–1332.
- Whitmore F.C. *Organic Compounds of Mercury*. New York, Chemical Catalogue, 1921.
- Amflett C.B. *Inorganic ion exchangers*. Amsterdam, New York, Elsevier, 1964.
- Weiss A., Weiss A. *Z. Anorg. Chem.*, 1955, (282), 324–329.
- Grdenic D., Kamenar W., Sikirika M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1974, (16), 646–651.
- Grdenic D., Sikirika M., Korpar-Colig B. *J. Organometal. Chem.*, 1978, (153), 1–7.
- Serzhanova V.F., Likhtenshtein G.I., Levchenko L.A. *Biofizika*, 1994, (39), 820–824.
- Christensen S.M., Medina F., Winslow R.W. *Journal Biochem. Biophys. Methods*, 1988, (17), 143–154.
- Grekova N.N., Lebedeva O.V., Kapustin A.E. *Ukrainian Chemical Journal*, 63 (1997), 25.
- Kapustin A.E., Shvets V.F., Makarov M.G. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1991, (43), 115–117.
- Kapustin A.E., *Successes of Chemistry*, 1991, (60), 2685–2717.
- Kapustina E.V., Kapustin A.E., *Metallorg. Chem.*, 1989, (2), 1272.
- Kapustin A.E., Shvets V.F., Zvereva M.V., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1998, (65), 349–354

Каталітичні властивості меркарбіду

Є.В. Капустіна, С.А. Кіба, А.Є. Капустін

*Приазовський Державний технічний університет
Університетська вул., 7, 87500, Маріуполь, Україна
тел. (062) 944-62-72, fax. (062) 952-99-23, e-mail: kapustin_a_e@pstu.edu*

Знайдено, що функція Гаммета (H_0) гідроксильної форми меркарбіду $[\text{CHg}_4\text{O}_2](\text{OH})_2$ знаходиться в межах $7,2 < H_0 < 26,5$. Визначено селективність сполуки по відношенню до неорганічних і органічних аніонів. Установлено залежність цієї величини від розмірів і конфігурації вуглеводневого радикалу. В реакціях оксигетилювання спиртів і альдольної конденсації ацетону $[\text{CHg}_4\text{O}_2](\text{OH})_2$ поводитья аналогічно гомогенним основним каталізаторам, але виявляє вищу активність внаслідок високої основності активних центрів. У роботі наведено дані щодо особливостей синтезу $[\text{CHg}_4\text{O}_2](\text{OH})_2$, його структури, фізико-хімічних і каталітичних властивостей.

Catalytic properties of mercarbide

Ye.V. Kapustina, S.A. Kiba, A.Ye. Kapustin

*Priazovskiy State Technical University
7, University Str., 87500 Mariupol, Ukraine
Tel. (062) 944-62-72, Fax. (062) 952-99-23, e-mail: kapustin_a_e@pstu.edu*

Hammett's function (H_0) of hydroxyl form of mercarbide $[\text{CHg}_4\text{O}_2](\text{OH})_2$ is found to be in the $7,2 < H_0 < 26,5$ limits. The compound selectivity regarding inorganic and organic anions has been determined. The dependence of this value on the size and configuration of the hydrocarbon radical was established. In the reactions of ethoxylation of alcohols and aldol condensation of acetone $[\text{CHg}_4\text{O}_2](\text{OH})_2$ shows the behavior alike the homogeneous base catalysts one, but it demonstrates greater activity due to the high basicity of the active sites. Data concerning the peculiarities of synthesis, of structure and physico-chemical as well as catalytic properties of $[\text{CHg}_4\text{O}_2](\text{OH})_2$ are presented in the paper.