

УДК 541.138.2:547.29+547.254.9

ХИМИЯ

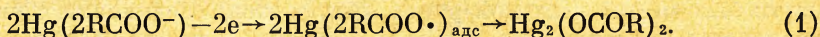
Ю. А. ОЛЬДЕКОП, Н. А. МАЙЕР, В. Л. ШИРОКИЙ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АЦИЛАТОВ ЗАКИСНОЙ РТУТИ И СОЛЕЙ АЛКИЛРТУТИ

(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 16 IV 1976)

Большинство электрохимических способов получения металлоорганических соединений (МОС) основано на использовании катодных процессов; единственным анодным процессом, приводящим к образованию МОС, является электролиз солеобразных комплексных МОС (обзор см. в (1)). Считается, что связь углерод — металл образуется за счет взаимодействия радикалов, возникающих при анодном окислении комплексных анионов, с материалом анода. В то же время не описано ни одного примера образования МОС путем взаимодействия материала анода с радикалами, которые возникают при анодном декарбоксилировании карбоновых кислот по Кольбе (см. (1), стр. 30). Такое различие в протекании указанных анодных гомолитических процессов связано, вероятно, с тем, что для образования связи углерод — металл необходимо, чтобы углеродный радикал возникал непосредственно на аноде и находился в адсорбированном состоянии. Это условие не соблюдается в реакции анодного окисления карбоновых кислот RCOOH : непосредственно на аноде возникают и адсорбируются ацилокси-радикалы $(\text{RCOO}\cdot)_{\text{адс}}$, тогда как их декарбоксилирование до углеродных радикалов $\text{R}\cdot$ происходит после десорбции (2).

Известно, что ацилокси-радикалы, возникающие при распаде перекисей ацилов на поверхности некоторых металлов, способны реагировать с последними, образуя их ацилаты. Например, с избытком ртути перекиси ацилов дают соответствующие ацилаты закисной ртути (3-6). Можно ожидать, что те же соединения будут получаться и при электролизе карбоновых кислот на ртутном аноде:



Действительно, образование ацетата закисной ртути при электролизе уксусной кислоты на ртутном аноде описано и используется в аналитических целях (7), однако для препаративного получения ацилатов закисной ртути реакция (1), насколько нам известно, не применялась.

Радикалы $\text{R}\cdot$, возникающие при декарбоксилировании десорбировавшихся с анода ацилокси-радикалов, могут использоваться для целей синтеза, в том числе элементоорганического (8, 9).

В данной работе мы описываем применение реакции анодного окисления карбоновых кислот для препаративного получения ацилатов закисной ртути и солей алкилртути. Синтез ацилатов закисной ртути проводили в ячейке с ртутным анодом (количество ртути ~30 г, площадь зеркала ~7 см²) и графитовым катодом (стержень диаметром 15 мм, длина погруженной в электролит части 30 мм), оборудованной мешалкой. Электролитом служила водная карбоновая кислота, к которой для повышения электропроводности добавляли соответствующий ацилат калия или натрия. Электролиз вели постоянным током силой 0,5 а при 30–40° С (смесь нагревалась за счет тепла, выделявшегося при электролизе). В ходе электролиза выделения газа на аноде не наблюдалось. Количество пропущенного электричества измеряли с помощью медного кулонометра. По окончании элект-

ролиза смесь охлаждали, осадок ацилата закисной ртути отделяли и идентифицировали элементарным анализом. Из маточного раствора осаждали дополнительное количество соли закисной ртути в виде каломели, после чего раствор исследовали на присутствие соли окисной ртути; во всех опытах ее содержание было незначительным.

В опытах с бензойной и фенилуксусной кислотами к реакционной смеси для повышения растворимости добавляли метанол. Ввиду относительно низкой электропроводности электролиз вели при силе тока 0,25 а. Водная трифторуксусная кислота обладала хорошей электропроводностью, поэтому ее электролиз проводили в отсутствие ацилата щелочного металла. Получившийся раствор трифторацетата закисной ртути упаривали досуха и исследовали осадок, как описано выше. Результаты опытов приведены в табл. 1, из которой видно, что описанный способ является общим и селективным, а выходы ацилатов закисной ртути по току достигают 90% и выше. При электролизе моно-, ди- и трихлоруксусных кислот в аналогичных условиях получались смеси алканоата и хлорида закисной ртути. Общий выход солей закисной ртути достигал 80–90%.

Реакция электроиницированного декарбосилирования ацилатов окисной ртути наиболее подробно исследована на примере ацетата. Электролиз вели при 110° в ячейке с графитовыми электродами (стержни длиной 60 мм и диаметром 8 мм), снабженной мешалкой, обратным холодильником и газовой бюреткой. Применяли постоянный ток силой 0,5 а (напряжение 18 в). Расход электричества измеряли медным кулонометром. Электролитом служил раствор 100 мг-мол. ацетата окисной ртути в 60 мл уксусной кислоты, содержащий ацетат калия (1 г-экв/л). Концентрацию соли метилртути в реакционной смеси определяли полярографически; растоворителем служил диметилсульфоксид, фоном — тетраэтиламмонийбромид (0,1 мол/л). Другие продукты электролиза исследовали, как описано выше. Результаты опытов приведены в табл. 2.

Во всех опытах наблюдалось образование соли метилртути, выход которой зависел от количества пропущенного электричества. Наиболее высокий выход (43–47% от исходной соли ртути) получен при пропускании 100–110·10⁻³ F (табл. 2, опыты №№ 5–8). Такое количество электричества вызывало практически полный распад исходной окисной соли. Увеличение количества электричества до 122–145·10⁻³ F приводило к снижению выхода соли метилртути за счет ее разложения до металлической ртути (опыты №№ 9, 10). Побочным продуктом электролиза ацетата окисной ртути был ацетат закисной ртути. Выход этого соединения с увеличением количества электричества вначале возрастал (опыты №№ 1–4), а затем резко снижался с одновременным увеличением выхода металлической ртути (опыты №№ 5–7). В отдельно поставленных опытах по электролизу ацетата закисной ртути в тех же условиях получена металлическая ртуть, а также немного солей метилртути и окисной ртути (соответственно 2 и 2,5% от исходного ацетата закисной ртути).

Таким образом, в изученной системе одновременно проходило несколько процессов: декарбосилирование ацетата окисной ртути до соли метилртути, восстановление окисной ртутной соли до закисной, восстановление солей метилртути и закисной ртути до металлической ртути. Заметную роль играла и реакция Кольбе, приводившая к образованию этана. По-видимому, вследствие протекания побочных электрохимических процессов восстановления максимальный выход соли метилртути по току (78% в опыте № 2) отмечен на начальной стадии реакции, а при более продолжительном электролизе он постепенно снижался.

Соль метилртути получена и при электролизе переменным током раствора 100 мг-мол. ацетата окисной ртути в 60 мл уксусной кислоты, содержавшего ацетат калия (1 г-экв/л). Электролиз вели в приборе, описанном выше, при 110° и силе тока 0,5 а (напряжение 16 в) в течение 320 мин. В реакционной смеси обнаружено 14,7 мг-мол. ацетата метилртути и

Таблица 1

Получение ацилатов закисной ртути электролизом карбоновых кислот на ртутном аноде

№ опыта	Состав электролита	Напряжение, в	Сила тока, а	Продолжительность электролиза, мин.	Пропущено электричества, $F \cdot 10^{-3}$	Прореагировало ртути, мг-экв.	Выход соли закисной ртути	
							мг/мол.	% по току
1	30 мл CH_3COOH , 30 мл воды, 0,5 N CH_3COOK	6	0,5	110	25,0	24,9	12,4	99,2
2	То же	6	0,5	220	50,0	45,6	22,5	90,0
3	» »	6	0,5	330	76,9	67,5	32,4	84,2
4	60 мл CH_3COOH , 1 N CH_3COOK	16	0,5	150	38,7	37,7	18,0	95,5
5	60 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$, 30 мл воды, 0,5 N $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOK}$	15	0,5	90	21,25	17,65	7,8	73,5
6	То же	15	0,5	120	25,0	17,45	8,45	67,6
7	30 мл $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{COOH}$, 30 мл воды, 0,5 N $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{COOK}$	35	0,5	250	53,1	48,15	23,4	88,1
8	25 мл $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{COOH}$, 25 мл воды, 0,5 N $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{COOK}$	30	0,5	120	29,4	28,2	13,5	91,8
9	25 мл $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$, 25 мл воды, 0,5 N $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOK}$	40	0,5	30	5,6	5,5	2,7	96,2
10	30 мл CF_3COOH , 30 мл воды	5	0,5	220	50,0	13,6	6,6	26,4
11	50 мг-мол. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, 25 мл воды, 25 мл метанола, 10 мг-мол. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$	60	0,25	180	21,6	21,5	10,6	98,2
12	50 мг-мол. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$, 25 мл воды, 25 мл метанола, 10 мг-мол. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COONa}$	45	0,25	180	22,5	21,9	10,85	96,4

Таблица 2

Электролиз 100 мг-моль ацетата окисной ртути в 60 мл 1 N раствора ацетата калия в уксусной кислоте (110° С, напряжение 18 в, сила тока 0,5 а)

№ опыта	Продолжительность электролиза, мин.	Пропущено электричества, $F \cdot 10^{-3}$	Выход продуктов электролиза							
			соль метилртути		соль окисной ртути	соль закисной ртути	ртуть	CO_2	CH_4	C_2H_6
			мг-мол.	% по току	мг-мол.					
1	20	7,2	3,9	54,2	88,4	3,28	0,0	5,7	0,4	0,6
2	40	11,5	9,0	78,3	80,6	5,97	0,0	13,6	1,1	2,6
3	80	27,2	13,8	50,7	59,1	12,49	0,0	29,5	2,2	4,4
4	160	49,1	26,2	53,3	28,0	23,13	1,5	51,9	3,7	6,7
5	320	100,9	43,7	43,4	14,0	4,68	32,9	93,0	6,5	11,0
6	320	103,1	46,9	45,2	Сл.	7,43	40,0	86,9	5,0	11,0
7	350	109,4	45,0	41,2	»	Сл.	54,6	110,4	—	—
8	360	111,2	45,0	40,4	»	0,44	55,0	109,9	—	—
9	400	122,8	40,0	32,6	»	Сл.	59,8	117,0	—	—
10	480	145,3	17,5	12,0	1,1	2,05	73,2	121,2	—	—

6,3 мг-мол. ацетата закисной ртути. Реакция электроиницированного декарбоксилирования является, по-видимому, общей для алканоатов окисной ртути. Электролизом пропионата и бутирата окисной ртути постоянным током в условиях, аналогичных описанным выше, приготовлены соли этили и пропилртути с выходами соответственно 26 и 17% по исходному диацилату. Образующиеся при электролизе диацилатов ртути соли алкилртути

легко выделяются в виде галогенидов или алканоатов. Этим путем мы получили (в скобках указана т. пл. в °C): ацетат (128), хлорид (170), бромид (172) и иодид (143) метилртути, бромид этилртути (198) и бромид пропилртути (140).

Институт физико-органической химии
Академии наук БССР
Минск

Поступило
9 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. A. Tedoradse, J. Organomet. Chem., v. 88, № 1, 1 (1975). ² А. П. Томилов, С. Г. Майрановский и др., Электрохимия органических соединений, Л., «Химия», 1968, стр. 386. ³ Г. А. Разуваев, Ю. А. Ольдекоп, Л. Н. Гробов, ЖОХ, т. 23, № 4, 589 (1953). ⁴ Г. А. Разуваев, Ю. А. Ольдекоп, В. Н. Латяева, ЖОХ, т. 26, № 4, 1110 (1956). ⁵ Г. А. Разуваев, Ю. А. Ольдекоп, ЖОХ, т. 27, № 1, 196 (1957). ⁶ Г. А. Разуваев, В. Н. Латяева, ЖОХ, т. 28, № 8, 2233 (1958). ⁷ Ч. Манн, В кн. Электрохимия металлов в неводных растворах, М., «Мир», 1974, стр. 52. ⁸ Г. С. Красникова, Л. С. Герман, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., № 9, 2127 (1972). ⁹ Ю. А. Ольдекоп, Н. А. Майер, Изв. АН СССР, сер. хим., № 7, 1171 (1966).