

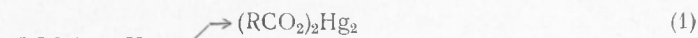
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. А. РАЗУВАЕВ, Ю. А. ОЛЬДЕКОП и Н. А. МАЙЕР

**ИНИЦИИРОВАННЫЙ СВОБОДНЫМИ РАДИКАЛАМИ РАСПАД
РТУТНЫХ СОЛЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ**

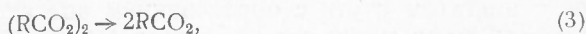
(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 22 V 1954)

Ранее было показано ⁽¹⁾, что перекись ацетила или бензоила реагирует с ртутью в бензольном растворе при обычной температуре с образованием соответствующих солей закиси ртути (1), а при 80° с образованием металлоорганических соединений (2):



где $R = CH_3, C_6H_5$.

Предположено, что перекиси распадаются на RCO_2 -радикалы, которые при повышенной температуре разлагаются по уравнению (4):



Свободно-радикальный характер реакции также подтверждается ингибиторным действием на нее гидрохинона. Нас заинтересовал вопрос о взаимной связи реакций (1) и (2). Если со ртутью реагируют радикалы R и $RCO_2 \cdot$, образовавшиеся из перекиси по (3) и (4), то непонятно, почему сохраняется соотношение радикалов 1:1 и не образуется R_2Hg . Можно предположить, что $RHgOCOR$ получился как вторичный продукт из закисной соли ртути. Опытная проверка проводилась нами на реакциях с перекисью ацетила. Ацетат закиси ртути при нагревании не дает ацетата метилртути. Однако если ацетат закиси ртути при размешивании нагревать с бензольным раствором перекиси ацетила, то идет выделение CO_2 и образуется с хорошим выходом ацетат метилртути. Механизм реакции можно объяснить таким образом: образующиеся по (4) метил-радикалы реагируют с ацетатом закиси ртути, разрывая слабую связь $Hg-Hg$:

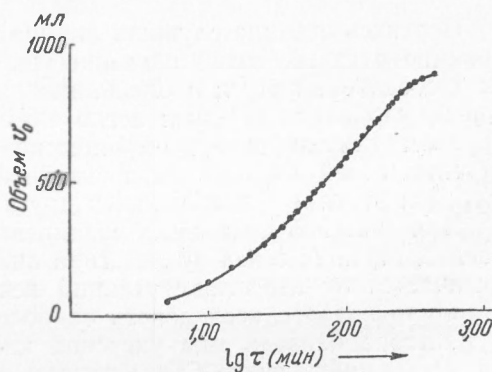
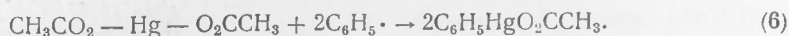


Рис. 1. Зависимость выделения газа от времени. Ацетат закиси Hg 15 г, перекись ацетила 3,3 г, бензол 150 мл

Беря избыток перекиси, можно весь взятый ацетат перевести в ацетат метилртути. Для определения выхода по перекиси (уравнения (3), (4)

и (5)) брался избыток ацетата закиси ртути. За скоростью реакции удобно следить по выделению CO_2 . Если количество выделяющегося CO_2 относить к логарифму времени, то, кроме начального периода, получается прямая линия (см. рис. 1). Выход ацетата метилртути составлял 49%.

Предложенная схема была подтверждена реакцией ацетата закиси ртути с перекисью бензоила. В данном случае ацетат реагирует с образовавшимся из перекиси фенил-радикалом:



Выход ацетата фенилртути составил 29%, считая на перекись бензоила. Частично перекись реагировала с растворителем бензолом с образованием бензойной кислоты и дифенила.

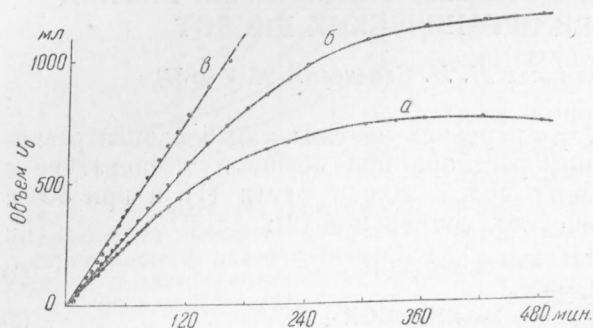


Рис. 2. Зависимость скорости выделения газа из ацетата Hg: а — 10 г, б — 20 г, в — 30 г

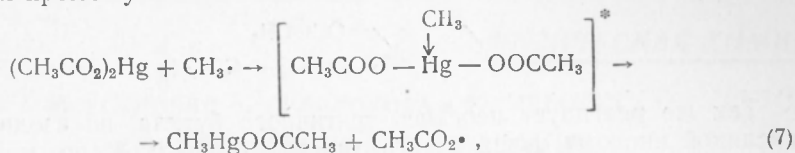
Так как ацетат закиси ртути легко реагирует с перекисью ацетила, то следовало проверить, каким образом пойдет реакция с ацетатом окиси ртути. При проведении опытов, аналогичных предыдущим, с избытком ацетата ртути получились неожиданные результаты — перекись ацетила легко реагировала в бензольном или уксуснокислом растворе с ацетатом ртути с образованием ацетата метилртути, причем выход последнего во много раз превышал 100%, считая на перекись. Совершенно ясно, что протекала цепная радикальная реакция. В общем реакция проходила по простому уравнению:



Перекись ацетила служила инициатором этой реакции. Декарбоксилирование ртутных солей органических кислот с образованием органических соединений ртути наблюдалось ранее только на отдельных примерах солей, карбоксил которых легко элиминируется при нагревании. Таким образом синтезированы органические производные ртути нагреванием ртутных солей 2,4,6-тринитробензойной кислоты (2), смешанного ацетата фууроата ртути (3) и нескольких других ароматических кислот.

Для синтезов алкильных соединений ртути используется термический распад ртутных солей кислот типа ацетоуксусной (4). Наш пример резко отличается от известных реакций декарбоксилирования. Поэтому представляло интерес исследовать ее более подробно. Реакции проводились в растворе бензола или уксусной кислоты. За ходом процесса удобно следить по выделению CO_2 . Скорость реакции определялась объемом CO_2 в 1 мл, выделившимся за 1 мин. — $\Delta v / \Delta \tau$. Образование металлоорганических соединений ртути было пропорционально выделению газа. Была поставлена серия опытов в растворителе (150 мл бензола с 3,0 мл уксусного ангидрида) с постоянным количеством перекиси ацетила 1,5 г с изменением количества ацетата ртути (см. рис. 2) и с постоянным количеством ацетата ртути — 20 г и изменением количества перекиси (см. рис. 3). Во всех случаях на кривых видны прямолинейные участки, показывающие, что в начале процесс протекает с постоянной скоростью. Из рис. 2 видно, что длина прямолинейного участка кривых увеличивается с возрастанием количества ацетата ртути, а также и перекиси ацетила. Скорость реакции, определяемая углом наклона прямолинейного участка, зависит от взятого количества перекиси ацетила (см. рис. 3), а также от

количества ацетата. Полученные результаты можно объяснить следующим образом: образующиеся при распаде перекиси метил-радикалы (уравнения (3), (4)) взаимодействуют с ацетатом ртути, атакуя атом ртути и давая промежуточный комплекс:



который распадается дальше с образованием ацетата метилртути и $\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot$ -радикала. Последний по (4) снова дает метил-радикал. Таким образом, продолжается цепь; так как из одного реагирующего по (7) метил-радикала получается новый метил-радикал, то реакция должна при наличии избытка ацетата идти с постоянной скоростью, что и наблюдается на опыте.

Образование аналогичного промежуточного комплекса было предложено ранее при объяснении распада диметилртути при действии на нее метил-радикалов (5).

Предложенный механизм реакции подтвердился на опытах с ацетатом ртути и перекисью бензоила. Образовавшийся при распаде перекиси фенил-радикал (реакции (3) и (4) $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) реагирует с ацетатом ртути по:

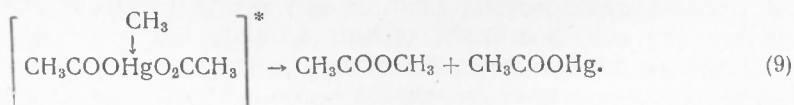


Затем следуют реакции (4) ($\text{R} = \text{CH}_3$) и (7). Таким образом, по реакции (8) получено 83% фенильного производного ртути, считая на взятую перекись. Частично она реагирует с растворителем бензолом: в реакционной смеси найдены дифенил и бензойная кислота. Большая часть ацетата ртути была переведена в ацетат метилртути (выход 54% от взятого ацетата).

Поставленные опыты с декарбоксилированием ацетата ртути, инициированным перекисью ацетила, дали некоторые указания и на характер обрыва цепи.

В выделяющихся газах найден, кроме CO_2 , также метан, который мог образоваться за счет реакции отрыва водорода метил-радикалом.

На другое направление обрыва цепи указывают обнаруженные в реакционной смеси метилацетат и ацетат закиси ртути. Их образование можно вероятнее всего объяснить идущим побочным распадом реакционного комплекса по уравнению



Далее, выделяющийся CH_3COOHg дает ацетат закиси ртути. Последний может в свою очередь реагировать с метил-радикалами, давая ацетат метилртути. Поэтому наибольшие количества ацетата закиси ртути образуются при наименьших количествах инициирующей реакцию перекиси ацетила и бензоила.

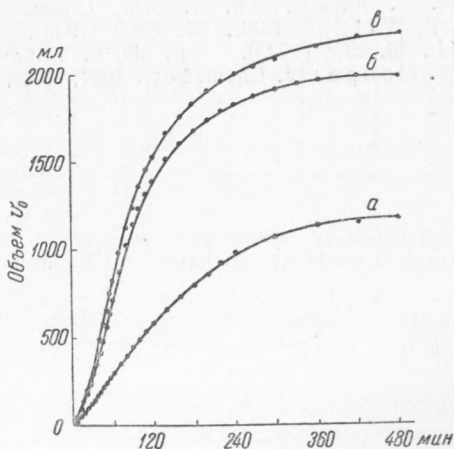
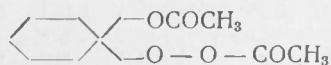


Рис. 3. Зависимость скорости выделения газа от количества перекиси ацетила; а — 1,5 г, б — 3,0 г, в — 4,0 г

Нами были применены также и другие инициаторы реакции декарбосилирования ацетата ртути. Сильным иницирующим действием обладает диацетилованное производное 1-оксициклогексил-1-гидроперекиси (⁶)



Так же реагирует перекись третичного бутила, но азодинитрил изомасляной кислоты оказался неактивным. Следовательно, можно предположить, что инициаторами реакции являются реакционноспособные нестабилизированные радикалы, такие, как CH_3 , C_6H_5 , но не мало активный $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}(\text{CN})$. Известно, что многие химические реакции, инициированные перекисями, проходят также при действии света. Поэтому мы также подвергли облучению ультрафиолетовым светом ацетат ртути без растворителя и в бензольной эмульсии. Образование ацетата метилртути можно было констатировать по появлению характерного запаха производных метилртути.

Описанная нами реакция может служить удобным методом синтеза соединений метилртути. Вероятно, этот синтез может быть распространен на другие производные алкилртути. Нами были получены аналогичным образом соединения этилртути из пропионата ртути.

Поступило
20 V 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. А. Разуваев, Ю. А. Ольдекоп, Л. Н. Гробов, ЖОХ, 23, 589 (1953).
- ² M. S. Kharasch, J. Am. Chem. Soc., 43, 2238 (1921). ³ H. Gilman, G. F. Wright, *ibid.*, 55, 3302 (1933). ⁴ M. S. Kharasch, F. W. Staveley, *ibid.*, 45, 2961 (1923). ⁵ B. de B. Darwent, Discus. Farad. Soc., 14, 129 (1953).
- ⁶ W. Cooper, J. Chem. Soc., 1951, 1340.