

А. А. МОРОЗОВ, О. Е. ЛЕВАНЕВСКИЙ

ДВА ТИПА ИНГИБИТОРОВ КОНДЕНСАЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА

(Представлено академиком О. А. Реутовым 11 XII 1973)

Образование углеводов по реакции конденсации формальдегида (к.ф.) в настоящее время изучено недостаточно полно. Известно (¹⁻³), что особенно легко к.ф. протекает с участием гидроокисей щелочноземельных металлов, например, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ и $\text{Ba}(\text{OH})_2$, а также TlOH и $\text{Pb}(\text{OH})_2$. Окислы циркония, титана, ванадия, молибдена, вольфрама и тория по данным работ Малиновского с сотрудниками (^{4, 5}) в каталитическом отношении оказались малоэффективными. Разработан (⁶) процесс конденсации с использованием в качестве катализаторов гидроокисей редкоземельных элементов (р.з.э.). В работе (⁷) показана возможность образования углеводов из формальдегида в водных растворах малой концентрации в присутствии Al_2O_3 , каолина или апатита.

Настоящая работа была предпринята с целью поэтапно исследовать влияние на конденсацию гидроокисей р.з.э. в присутствии $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Методика к.ф. приведена в (⁸). Содержание формальдегида в пробах реакционной смеси определяли по сульфитному способу (⁹), а химический состав смеси углеводов анализировали по методу нисходящей хроматографии на бумаге (¹⁰).

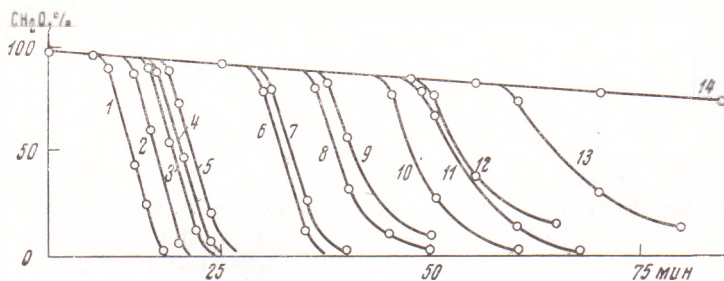
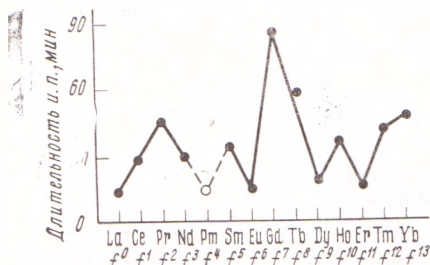


Рис. 1. Превращение CH_2O в углеводы в присутствии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и гидроокисей р.з.э. (концентрация $3 \cdot 10^{-4}$ мол/л) при температуре 60°C : 1 — $\text{Ca}(\text{OH})_2$ без гидроокиси р.з.э.; 2-14 — гидроокиси La, Dy, Er, Eu, Ce, Nd, Sm, Ho, Tm, Pr, Yb, Tb и Gd соответственно

Как показывает рис. 1, индукционный период (и.п.) реакции в присутствии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и гидроокисей р.з.э. (концентрация $3 \cdot 10^{-4}$ мол/л) при температуре 60°C зависит от типа катиона р.з.э. и колеблется в широких пределах. Для сравнения всей серии кривых приняли за максимум период индукции у $\text{Gd}(\text{OH})_3$ (точка превращения гидроокиси кальция в муравьинокислую соль по параллельной реакции Канниццаро, так как в этом случае реакция к.ф. не идет вообще). Перегиб остальных кривых определяли к моменту, когда скорость превращения HCHO достигала 2% в минуту. Результаты в виде зависимости длительности и.п. от типа катиона р.з.э. в порядке их расположения в периодической системе приведены на рис. 2.

На диаграмме эта зависимость имеет вид ломаной кривой (экспериментальные данные для $\text{Pm}(\text{OH})_3$ отсутствуют; вероятный ход зависимости отмечен пунктиром) с пятью максимумами и минимумами. Характер достижения максимальной способности к торможению к.ф. у гидроокисей р.з.э. неодинаков и если от $\text{La}(\text{OH})_3$ к $\text{Pr}(\text{OH})_3$ и от $\text{Er}(\text{OH})_3$ к $\text{Yb}(\text{OH})_3$, он возрастает постепенно, то от $\text{Eu}(\text{OH})_3$ к $\text{Gd}(\text{OH})_3$ и от $\text{Dy}(\text{OH})_3$ к $\text{Ho}(\text{OH})_3$ он меняется скачком. По силе торможения конденсации с положением максимумов на рис. 2 все гидроокиси р.з.э. можно разбить на три группы: к слабым относятся $\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{Eu}(\text{OH})_3$, $\text{Dy}(\text{OH})_3$ и $\text{Er}(\text{OH})_3$;

Рис. 2. Диаграмма зависимости длительности и.п., мин от типа катиона р.з.э. (под символом р.з.э. показано заполнение $4f$ -уровней в соответствующем ионе Me^{3+})



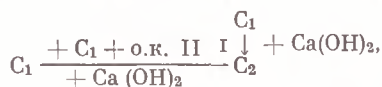
средней силы — $\text{Ce}(\text{OH})_3$, $\text{Nd}(\text{OH})_3$, $\text{Sm}(\text{OH})_3$, $\text{Ho}(\text{OH})_3$ и $\text{Tm}(\text{OH})_3$ и к сильным — $\text{Pr}(\text{OH})_3$, $\text{Gd}(\text{OH})_3$, $\text{Tb}(\text{OH})_3$ и $\text{Yb}(\text{OH})_3$.

В связи с постепенным заполнением у лантанидов квантовых уровней $4f$ следует отметить, что уже с появлением первых электронов на этих уровнях способность к торможению реакции к.ф. у гидроокисей р.з.э. сильно возрастает (переход от $\text{La}(\text{OH})_3$ к $\text{Ce}(\text{OH})_3$; электронная конфигурация ионов Me^{3+} $4f^n$ и $4f^1$ соответственно). При этом максимумы приходятся на Pr^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Ho^{3+} и Yb^{3+} , электронные конфигурации которых $4f^2$, $4f^5$, $4f^7$ и $4f^{13}$ соответственно. Наибольший интерес представляет квантовый уровень $4f^7$ у Gd^{3+} . Очевидно, конфигурация с расположением по одному электрону на каждом из семи $4f$ -уровней катиона Gd^{3+} обеспечивает самое интенсивное торможение конденсации. Иное заполнение, по-видимому, является менее эффективным в отношении способности ионов Me^{3+} к ингибированию.

По данным хроматографии на бумаге, продукты к.ф. в присутствии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ как с использованием гидроокисей р.з.э., так и без них состоят в основном из пентоз и гексоз. Однако, чтобы сделать окончательное заключение о влиянии гидроокисей р.з.э. на состав продуктов, необходимо ввиду двухстадийного механизма реакции установить стадию торможения.

Согласно существующим представлениям ⁽²⁾, самой медленной стадией является взаимодействие двух молекул CH_2O в присутствии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с образованием органического катализатора (о.к.) — гликолевого альдегида, а быстрой — каталитическая. Можно предполагать, что торможение имеет место на любой из этих стадий и даже охватывает обе сразу. Вследствие этого для определения стадии торможения следовало одну из стадий свести к минимуму или разделить их полностью.

При введении о.к., например глицеральдегида, имеет место только вторая стадия. Тогда в зависимости от характера ингибитора можно в соответствии с приведенной ниже схемой ожидать отсутствия ингибирования, если оно происходит на первой стадии (I), так как реакция идет по пути (II)



где C_1 — формальдегид, C_2 — гликолевый альдегид.

Кривая 2 на рис. 3 для смеси $\text{Gd}(\text{OH})_3$ и о.к. практически совпадает с кривой 1 для одного глицеральдегида. Таким образом, из-за отсутствия

торможения второй стадии ингибирование гидроокисями р.з.э. охватывает первую стадию и заключается в замедлении образования автокатализатора. Это и является причиной отсутствия каких-либо изменений в составе результирующей смеси углеводов.

Реализация второй возможности — торможение стадии II — происходит, если ингибитор разрушает о.к., как это имеет место, например, в присутствии нитробензола (¹¹), который восстанавливается в азокси- и азобензол (¹²) (этим обусловлено наличие двух ветвей у кривой 5, так как ингибирующая способность меньше у промежуточных продуктов восстановления, чем у $C_6H_5NO_2$). Этот процесс должен сопровождаться в усло-

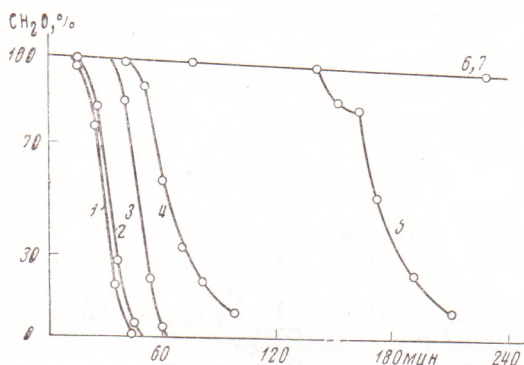


Рис. 3. Зависимость и.п. от характера ингибитора при температуре $50^{\circ}C$: 3 — $Ca(OH)_2$ без ингибитора; 1 — $1 \cdot 10^{-4}$ моля глицеринового альдегида; 2 — смесь (1:1) глицеральдегида и $Gd(OH)_3$; 4 — смесь (1:10) глицеральдегида и нитробензола; 5 — $1 \cdot 10^{-3}$ моля нитробензола; 6 — $1 \cdot 10^{-4}$ моля $Gd(OH)_3$; 7 — смесь (1:1:10) глицеральдегида, $Gd(OH)_3$ и нитробензола

виях к.ф. увеличением и.п., что действительно и наблюдается (кривая 4 на рис. 3; для сравнения кривая 1 без $C_6H_5NO_2$).

С помощью гидроокисей р.з.э. в присутствии о.к. нам удалось получить доказательство его разрушения нитробензолом. С этой целью мы одновременно вводили в реакционную смесь глицеральдегид, $C_6H_5NO_2$ и $Gd(OH)_3$. Полученная в этих условиях кривая 7 имеет очень продолжительный и.п. (совпадает с кривой 6 для одного $Gd(OH)_3$), который может быть объяснен только действием на к.ф. $Gd(OH)_3$ в условиях, когда о.к. разрушен нитробензолом.

Сходный характер с действием $C_6H_5NO_2$ на к.ф. имеет $Cu(OH)_2$, причем ее влияние значительно сильнее, чем у нитробензола (различие в концентрациях составляет два порядка). Очевидно, роль гидроокиси меди в условиях к.ф. имеет аналогию с действием реактива Фелинга, который в щелочной среде окисляет моносахариды в кислоты.

Таким образом, в ходе исследования выявлено два типа ингибиторов. Первый тип, к которому принадлежат гидроокиси р.з.э., осуществляет торможение к. ф. на первой стадии, замедляя образование автокатализатора. Второй тип ингибиторов — нитробензол и гидроокись меди тормозят реакцию за счет окислительного разрушения уже образовавшегося катализатора.

Институт органической химии
Академии наук КиргССР
Фрунзе

Поступило
3 XII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. В. Крылов, Ю. Е. Сняк и др., Космич. биол. и мед., т. 4, № 1, 6 (1970).
- ² J. Schroth, E. Pfeil, Ber., B 35, 293 (1952). ³ Т. П. Корниченко, А. Н. Сурженко и др., Кинетика и катализ, т. 8, 977 (1972).
- ⁴ S. Malinowski, Roczn. chem., v. 34, 391 (1960).
- ⁵ S. Malinowski, I. Kehl, T. Gora, Roczn. chem., v. 34, 1039 (1962).
- ⁶ О. В. Крылов, Ю. Е. Сняк и др., ДАН, т. 199, 643 (1971).
- ⁷ W. N. Gabel, C. R. Natpregeta, Nature, v. 216, 453 (1967).
- ⁸ А. А. Морозов, О. Е. Леваневский, Кинетика и катализ, т. 14, 793 (1973).
- ⁹ Дж. Ф. Уокер, Формальдегид, М., 1957, стр. 423.
- ¹⁰ Хроматография на бумаге, под ред. И. М. Хайса, М. М. Малека, 1962.
- ¹¹ S. Hünig, Biochem. Zs., B. 313, 31 (1942).
- ¹² R. Lyons, M. E. Pleasant, Ber., B. 62, 1723 (1929).