

Я. Б. ГОРОХОВАТСКИЙ, Н. П. ЕВМЕНЕНКО

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПРИ КОНДЕНСАЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА В ПРИСУТСТВИИ СВИНЦОВОГО КАТАЛИЗАТОРА

(Представлено академиком Г. К. Боресковым 30 IX 1975)

Реакция конденсации формальдегида в углеводы катализируется окисью свинца без заметного периода индукции τ лишь при введении в реакционную смесь небольших добавок глюкозы или других углеводов, выполняющих роль сокатализатора (¹). В отсутствие сокатализатора процесс развивается медленно, характеризуется длительным периодом индукции, продолжающимся в зависимости от величины рН несколько часов. Было обнаружено (²), что окись свинца, не растворяющаяся в исходном водном растворе формальдегида, после завершения процесса конденсации полностью переходит в растворимое состояние. Исходя из этих данных, мы предположили, что катализатором процесса конденсации формальдегида является растворимый в условиях опыта комплекс, образующийся в системе при взаимодействии PbO с углеводами.

С целью непосредственного обнаружения комплекса, ведущего формозную реакцию, нами были проведены спектрофотометрические исследования на приборе марки «Specord UVVIS». Измерения проводили в кварцевой кювете толщиной 10 мм, кювету сравнения заполняли дистиллированной водой, рН которой было приблизительно 6–7. Изготовленные нами кюветодержатели позволяли снимать спектры в диапазоне температур от 20 до 95°.

В качестве катализаторов, кроме окиси свинца, были исследованы его растворимые в воде соединения $PbAc_2$, $Pb(COOH)_2$, $Pb(NO_3)_2$. Измерение каталитической активности этих солей было проведено при различном значении рН, последнее контролировали при помощи прибора рН-340 и поддерживали на определенном уровне подачей раствора $NaOH$. На рис. 1 представлены спектры водных растворов глюкозы, формальдегида и $NaOH$ при рН 7,0–7,5. Видно, что полосы поглощения растворов глюкозы и $NaOH$ (рис. 1) сходны, характеризуются тремя экстремальными точками, хотя полоса для раствора гидроокиси натрия несколько сдвинута в коротковолновую область.

Отметим, что в других областях спектра исследованные нами водные растворы глюкозы не поглощают. Однако при повышении концентрации глюкозы до 0,56 мол/л и рН до 12,6 наблюдается полоса поглощения, максимум которой расположен при $\nu=32000$ см⁻¹. Такой раствор постепенно приобретает коричневую окраску, плотность которой усиливается во времени (³). Полоса поглощения формальдегида имеет более простой вид, чем полоса поглощения растворов глюкозы и щелочи. Она представляет собой кривую, напоминающую по форме параболу, максимум которой расположен при $\nu=50320$ см⁻¹.

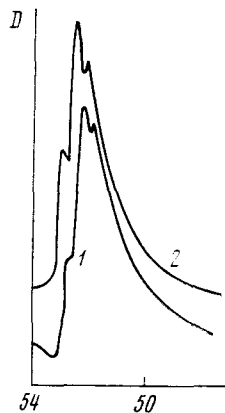


Рис. 1. Спектры водных растворов глюкозы и гидроокиси натрия. 1 — $[Gl]=1,7 \cdot 10^{-2}$ мол/л, рН 7,4; 2 — $NaOH$, рН 7,5, $t=22^\circ$

Для выяснения возможности образования комплексов между исходными реагентами были сняты спектры водных растворов, полученных при взаимодействии глюкозы с PbO , глюкозы и формальдегида между собой и, наконец, окиси свинца с водой. Было установлено, что раствор PbO не поглощает, т. е. окись свинца в воде, в согласии с ⁽⁴⁾, растворяется довольно слабо. Спектр водных растворов формальдегида и глюкозы представляет собой суперпозицию спектров каждого вещества в отдельности, т. е. образование соединения между ними из спектров не следует. Однако при взбалтывании формальдегида с PbO , и глюкозы с окисью свинца обра-

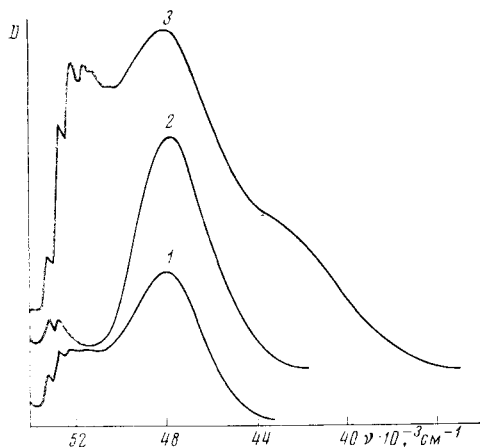


Рис. 2. Спектры растворов, полученных при взбалтывании в ампулах в течение 1 часа и $t=75$. 1 — CH_2O (0,15 мол/л) и PbO (4 г/л); 2 — глюкозы ($1,8 \cdot 10^{-2}$ мол/л) и PbO (4 г/л); 3 — спектр конденсата

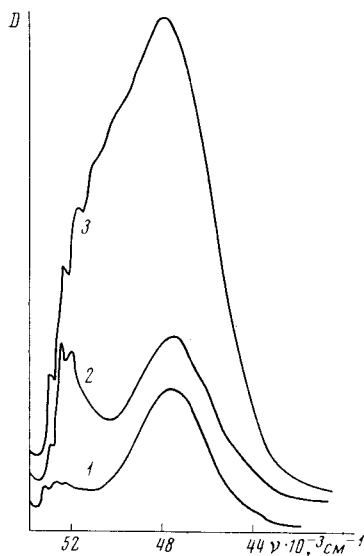


Рис. 3. Спектры водных растворов растворимых солей свинца. 1 — $PbAc_2$, 2 — $Pb(COOH)_2$, 3 — $Pb(NO_3)_2$. Концентрация солей $5 \cdot 10^{-3}$ мол/л, $t=22^\circ$, pH 5,1–5,9

зуются растворы, в спектрах которых наблюдаются весьма интенсивные полосы поглощения. Из рис. 2, 1, 2 видно, что эти полосы весьма сходны, хотя наиболее интенсивный максимум поглощения для формальдегида немного смещен в длинноволновую область по сравнению с таковым для глюкозы. Кроме того, следует указать, что интенсивность полосы поглощения раствора с глюкозой более чем на порядок превышает I раствора с формальдегидом. Этот факт говорит о том, что свинец образует с глюкозой более прочные комплексы, чем с формальдегидом.

Спектр конденсата рис. 2, 3 более сложный, чем спектр водных растворов глюкозы и формальдегида, полученных путем их взаимодействия с PbO . Видно, что полоса поглощения имеет дополнительный, плохо разрешенный максимум, который лежит примерно при $\nu=42600$ cm^{-1} . Следует, кроме того, отметить, что интенсивность полосы поглощения конденсата намного превышает интенсивность спектров раствора формальдегида и глюкозы с PbO , полученных в одинаковых условиях. Вероятно, это обусловлено тем, что формозные сахара образуют подобно глюкозе комплексные соединения со свинцом, поглощающие в той же области.

Необходимо указать, что интенсивность спектра во многом определяется условиями приготовления растворов — степенью перемешивания, температурой и т. д. Так попытка зарегистрировать образование соединения свинца с глюкозой или формальдегидом в растворах, полученных путем выдерживания соответствующих компонентов в термостате без перемешивания при температуре 75° в течение двух часов, окончилась безуспешно.

Следовательно, процесс комплексообразования без перемешивания происходит довольно медленно. Вероятно, этим обстоятельством объясняется тот факт, что интенсивность полосы поглощения соединения, образовавшегося при взаимодействии в течение 1 часа глюкозы с PbO , зависит от количества последней. Растворы готовили взбалтыванием в воде PbO с глюкозой при 75° в течение 1 часа. $[Гл.] = 8,9 \cdot 10^{-3}$ мол/л.

PbO , вес. %	0,066	0,198	0,395	0,790	1,580
I , см	37,5	83,0	144,0	156,5	250,0

Из приведенных данных следует, что I существенно растет по мере увеличения количества PbO . Это свидетельствует о том, что, несмотря на наличие нерастворившейся окиси свинца, процесс образования комплекса далек от равновесного состояния.

Представляло интерес снять спектры растворимых солей свинца, исследовать возможность образования комплексов между этими солями и глюкозой. Мы полагали, что сравнение спектрофотометрических характеристик водных растворов этих солей с таковыми для каталитически активного комплекса поможет выяснить некоторые вопросы о структуре и составе последнего. На рис. 3 представлены спектры поглощения водных растворов $PbAc_2$, $Pb(COOH)_2$, $Pb(NO_3)_2$. Видно, что полосы поглощения всех трех соединений состоят из двух основных частей: левая соответствует поглощению гидроксильных ионов или веществ, содержащих карбонильную группу; правая, широкая полоса, максимум которой расположен при $\nu = 47840 - 48240$ см $^{-1}$, обязана поглощению ионов свинца (разделение полосы на две части для $Pb(NO_3)_2$, довольно слабое). С целью выяснения образования комплекса глюкозы с $PbAc_2$ были исследованы спектры растворов, содержащие $5 \cdot 10^{-5}$ мол/л соли и следующие количества углевода: $1,7 \cdot 10^{-2}$, $8,3 \cdot 10^{-2}$, $1,7 \cdot 10^{-1}$ мол/л. Оказалось, что спектры представляют собой суперпозицию полос поглощения глюкозы и уксуснокислого свинца в отдельности. Появление дополнительных полос не было обнаружено. Новые полосы не были выявлены и при подогревании растворов этих веществ в течение 40 мин. при 75° .

Таким образом, из представленных данных следует, что при взаимодействии глюкозы с PbO в водной среде ($pH \sim 7$) образуется комплексное соединение (которое мы условно назвали «глюконат» свинца), полоса поглощения которого по форме и расположению подобна полосе поглощения растворимых солей свинца $PbAc_2$ и $Pb(COOH)_2$. Это свидетельствует о том, что природа лигандов, окружающих катионы свинца, вероятно, не оказывает существенного влияния на структуру образующихся соединений. Однако для точного определения состава и структуры комплекса, расчета его констант устойчивости и выхода необходимо применение, кроме спектрального, других методов.

Каталитические свойства PbO , «глюконата» свинца и его растворимых солей в реакции конденсации формальдегида в значительной степени зависят от значения pH среды. Так, например, при значениях pH 7 формозная реакция в присутствии $PbAc_2$ не была обнаружена в течение 6 час. Однако, если pH повысить до 7,5, процесс конденсации происходит, хотя во времени развивается медленно. Существенное ускорение реакции наблюдается при повышении pH до 8—9. Например, при значении pH 7,5 степень превращения формальдегида в присутствии ацетата свинца за 90 мин. составляла около 17%, а при pH 9—9,5 за это время происходила полная конверсия формальдегида. Такое же влияние на скорость реакции оказывает pH при наличии в исходном растворе $PbAc_2$ (или другого соединения свинца) и глюкозы, которая, как известно, является сокатализатором формозной реакции. Без ведения глюкозы развитие процесса характеризуется более длинным индукционным периодом. Степень превращения формальдегида при pH 7,5 за 2 часа не превышает

20%, при добавке $1,7 \cdot 10^{-3}$ мол/л глюкозы процесс конденсации за то же время достигает 45%. Каталитические свойства при pH 8 проявляет также «глюконат» свинца. Следует, однако, отметить, что при pH 7,4 растворимые соли и «глюкопат» свинца частично выпадают в осадок в виде белого порошка, вероятно, гидроокиси свинца. В ходе реакции этот осадок снова растворяется вследствие накопления в растворе углеводов и образования с ними комплексных растворимых соединений.

Таким образом, из полученных нами экспериментальных данных видно, что процесс конденсации формальдегида в углеводы катализируется комплексом, образующимся при взаимодействии глюкозы с гидроокисью свинца. Исключительно важная роль гидроксил-ионов в процессе синтеза искусственных сахаров, вероятно, связана с участием OH^- в образовании каталитически активного комплекса со свинцом или в повышении реакционной способности молекул субстрата.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР
Киев

Поступило
1 IX 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. П. Корниенко, А. Н. Сурженко и др., Кинетика и катализ, т. 13, 977 (1972).
² А. Н. Сурженко, Т. П. Корниенко, Я. Б. Гороховатский, Катализ и катализаторы, Республ. межвед. сб., в. 8, 81 (1971). ³ Т. И. Хоменко, О. В. Крылов, Кинетика и катализ, т. 15, 625 (1974). ⁴ Ю. Ю. Лурье, Расчетные и справочные таблицы для химиков, М.—Л., Госхимиздат, 1947, стр. 105.