

INFRAČERVENÉ ABSORPČNÉ SPEKTRÁ ESTEROV KYSELINY *TRANS-Δ⁹-OKTADECÉNOVEJ (ELAIDOVEJ)*

V. KOMAN, Š. KOVÁČ, E. KOMANOVÁ

Katedra technickej mikrobiológie a biochémie Slovenskej vysokej školy technickej
v Bratislave

Katedra organickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Vývojové pracovisko, n. p. Palma, Bratislava

Infračervená absorpčná spektroskopia spolu s metódou rozdeľovacej papirovej chromatografie [16] nadobúda v poslednom čase značný význam pre štúdium *trans*-izomérov nenasýtených mastných kyselín a ich derivátov. Možno ňou, ako uvádzajú práce O. D. Shreva a spolupracovníkov [1, 2], H. P. Kaufmanna a spolupracovníkov [3], veľmi presne identifikovať *trans*-izoméry aj v zmesiach s *cis*-izomérmí. Uvedení autori zmerali infračervené absorpčné spektrá kyseliny olejovej, elaidovej, linolovej, linolénovej a ich metylesterov v rozpúšťadlách CS₂ a CCl₄. V tejto práci sa opisuje príprava ďalších 10 esterov kyseliny elaidovej a uvádzajú sa ich infračervené absorpčné spektrá.

Experimentálna časť

Z kyseliny *trans-Δ⁹-oktadecénovej* (elaidovej) s b. t. 43 °C; j. č. 88,9; $n_D^{60} = 1,4399$, pripravenej elaidinizáciou kyseliny olejovej kyslíčnikmi dusíka, pripravili sa esterifikáciou s metylalkoholom, *n*-propylalkoholom, *izopropyl*alkoholom, *n*-butylalkoholom, *izo*-butylalkoholom, sekundárnym butylalkoholom, *n*-amylalkoholom, *n*-hexylalkoholom, *n*-oktylalkoholom, *n*-decylalkoholom, benzylalkoholom a monoetyléterom etylénglykolu príslušné estery.

Pri esterifikácii sa postupovalo tak, že sa 10 g kyseliny elaidovej rozpustilo v desaťnásobnom nadbytku príslušného absolútneho alkoholu a pridalo sa 1,5 ml koncentrovanej kyseliny sírovej. Reakčná zmes sa refluxovala pod spätným chladičom v prípade metyl-, etyl-, *n*-propyl-, *izopropyl*-, *n*-butyl-, *izobutyl*-, *sek*-butylalkoholov. Pri ďalších vyšších alkoholoch použitých na esterifikáciu kyseliny elaidovej sa reakčná zmes zahrievala na olejovom kúpeli na 120 °C. Vo všetkých prípadoch sa esterifikovalo 1 ½ hodiny. Po ukončení esterifikácie sa reakčná zmes ochladila na 20 °C a pridalo sa 100—150 ml etyléteru. Nato sa reakčná zmes premývala v oddeľovacom lieviku najprv 0,5 % vodným roztokom Na₂CO₃ a potom vodou až do neutrálnej reakcie na metyloranž. Po vysušení éterického roztoku bezvodým síranom sodným sa etyléter oddestiloval z vodného kúpeľa a olejovité estery kyseliny elaidovej sa prekryštalovali z 80—100 ml vysušeného acetónu pri —35 °C. Po trojnásobnom prekryštalovaní sa získali biele kryštalické látky s nízkym bodom topenia. Fyzikálne a chemické konštanty takto pripravených esterov kyseliny elaidovej sú uvedené v tab. I. (*Poznámka*: Pri stanovení konštant esterov kyseliny *trans-Δ⁹-oktadecénovej* sa postupovalo podľa JAM — *Tuky*, č. 11.)

Podmienky pre infračervenú absorpčnú spektrálnu analýzu

Z pripravených esterov kyseliny *trans-Δ⁹-oktadecénovej* sa zmerali infračervené absorpčné spektrá. Použil sa dvojlúčový infračervený spektrofotometer UR—10 a NaCl-

Tabuľka 1
Fyzikálne a chemické konštanty esterov kyseliny *trans*- Δ^9 -oktadecénovej

Ester	B. t. 0 °C	Jódové číslo zistené	Číslo zmydelnenia	Index lomu n_D^{20}
metyl-	10,3	83,12	204,93	1,4514
etyl-	5,8	79,76	203,86	1,4508
<i>n</i> -propyl-	4,0	73,98	184,39	1,4503
izopropyl-	22,8	76,25	187,00	1,4483
izobutyl-	4,6	72,59	179,29	1,4499
sek-butyl-	1,3	73,31	175,38	1,4501
<i>n</i> -hexyl-	30,0	67,48	165,90	1,4550
<i>n</i> -oktyl-	13,5	60,95	151,19	1,4541
<i>n</i> -decyl-	18,2	49,61	117,04	1,4522
benzyl-	9,8	59,32	160,88	1,4878
-etoxyetyl-	6,6	69,01	173,21	1,4518

kyvety o hrúbke 0,118 mm. Koncentrácia esterov vo všetkých prípadoch bola 50 g/l CS₂ pre oblasť 1300—700 cm⁻¹ a 70 g/l CCl₄ pre oblasť 3100—1300 cm⁻¹. V rozsahu 1800 až 3100 cm⁻¹ sa použil LiF-hranol, kým v oblasti 1300—700 cm⁻¹ NaCl-hranol.

Na prístroji sa pracovalo za týchto podmienok: štrbina 4, registračná rýchlosť 50 cm⁻¹/min., zapisovací čas 32 sekúnd, registračné meradlo 12 mm/100 cm⁻¹, zosilňovač 5,8, šírka pása 1, časová konštanta 2.

Výsledky a diskusia

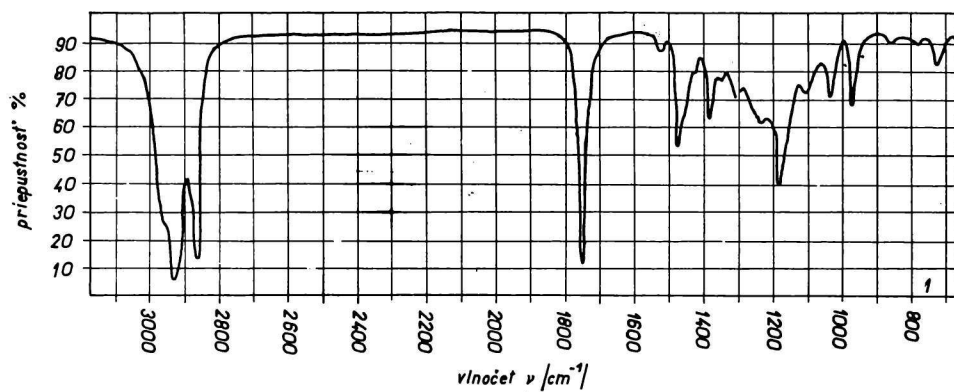
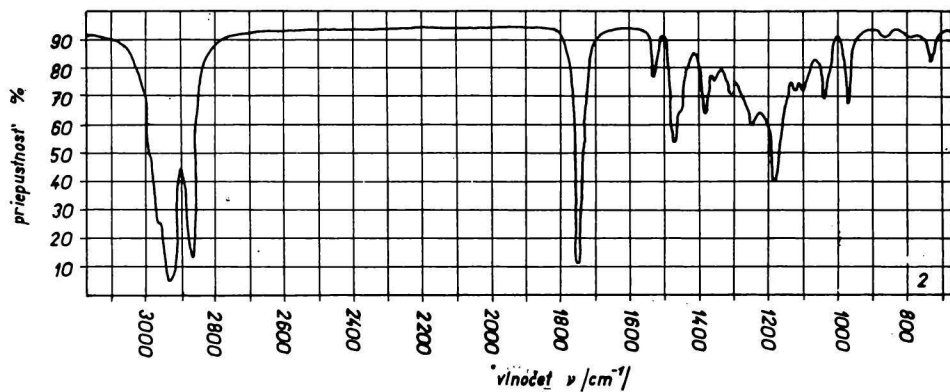
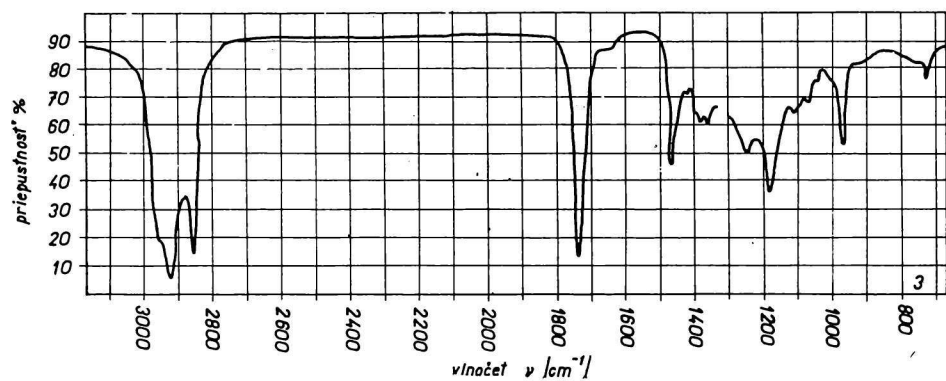
Infračervené absorpčné spektrá esterov kyseliny *trans*- Δ^9 -oktadecénovej sú uvedené na obr. 1 až 12.

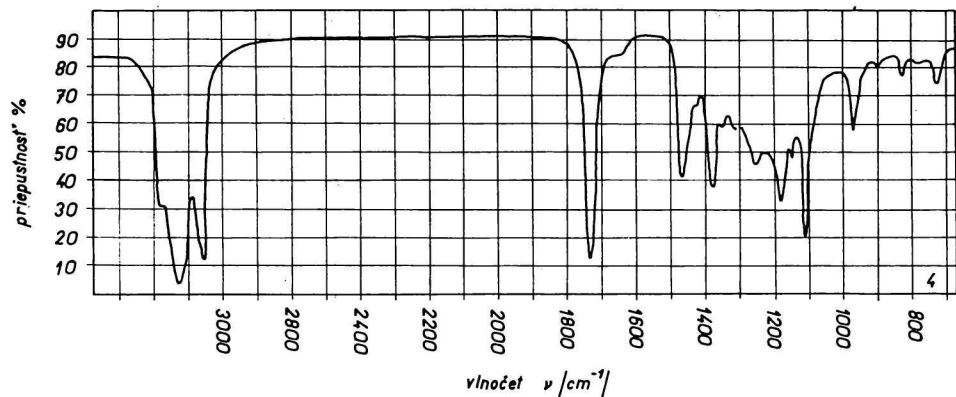
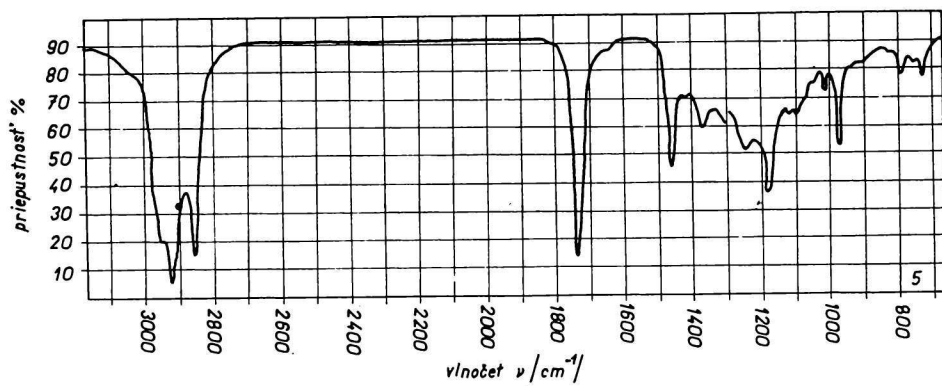
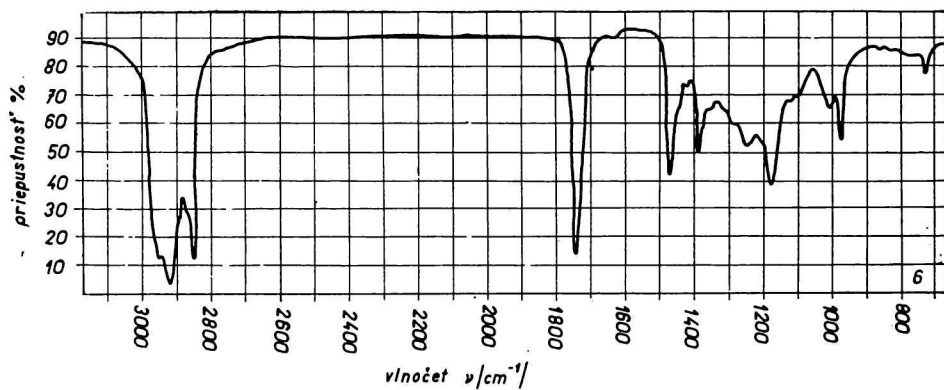
Z infračervených absorpčných spektier týchto látok vidieť, že sú estery pretože charakteristické absorpčné pásy deformačných vibrácií skupín OH pri 936 cm⁻¹ [1] a najmä široký absorpčný pás v oblasti 2700—2500 cm⁻¹, prislúchajúci vibráciám asociovaného hydroxyly v karboxylovej skupine, nevyskytujú sa na uvedených spektrách.

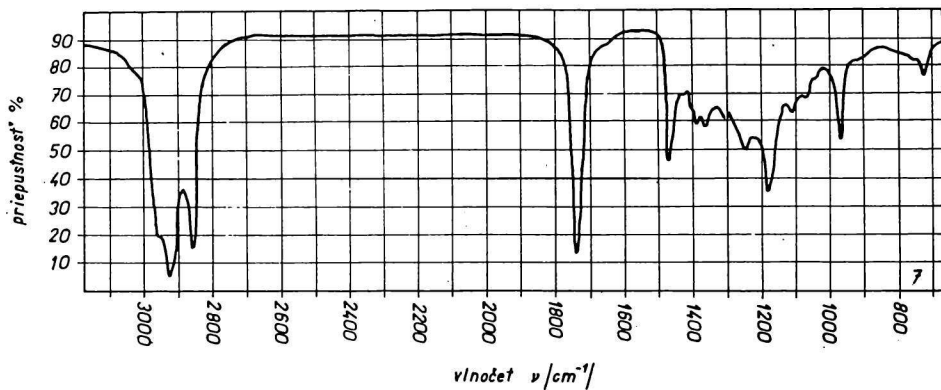
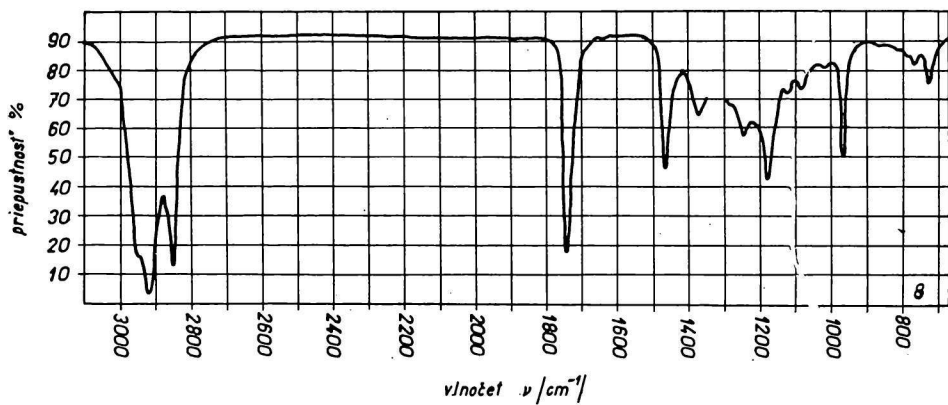
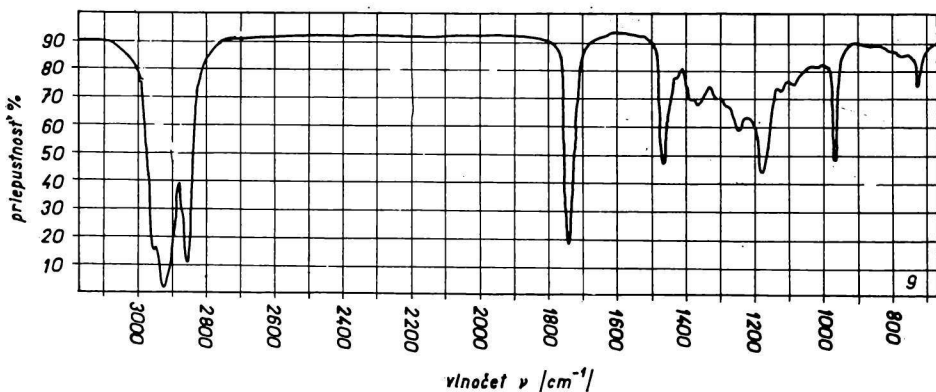
V oblasti pri 2930 cm⁻¹ a 2858 cm⁻¹ vidieť na spektrách silné absorpčné pásy, ktoré prislúchajú valenčným asymetrickým a symetrickým vibráciám C—H väzieb v skupinách CH₂. Slabé absorpčné pásy pri 2960 cm⁻¹ a 2870 cm⁻¹ prislúchajú valenčným vibráciám C—H väzieb v koncových metylových skupinách [4]. Poloha týchto pásov je pri všetkých esteroch rovnaká.

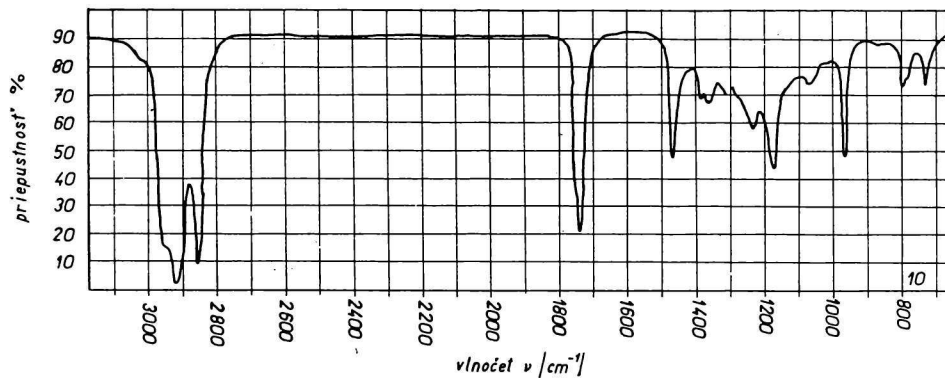
Silná absorpcia pri ~1745 cm⁻¹ je vyvolaná valenčnými vibráciami C=O väzieb [5—7]. Poloha tohto pása kolíše pri esteroch len v rozmedzí niekoľkých cm⁻¹.

Valenčné vibrácie C=C väzieb sa na spektrách objavujú v oblasti 1640 cm⁻¹ slabými absorpčnými pásmi. Tento absorpčný pás prisúdil J. W. McCutcheon [8] vibráciám C=C väzieb pri *cis*-zlúčeninách. Podľa tohto autora sa uvedený pás neobjavuje pri *trans*-zlúčeninách. Predsa však, ako vidieť z infra-

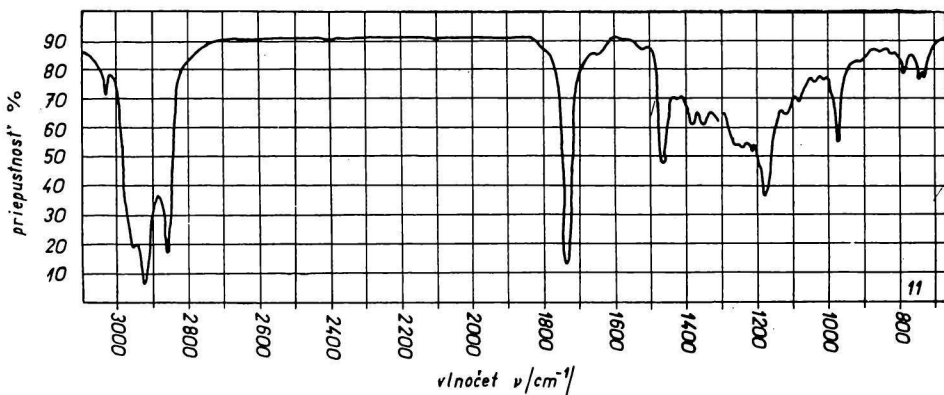
Obr. 1. Infračervené absorpčné spektrum metylesteru kyseliny *trans*- Δ^9 -oktadecénovej.Obr. 2. Infračervené absorpčné spektrum etylesteru kyseliny *trans*- Δ^9 -oktadecénovej.Obr. 3. Infračervené absorpčné spektrum *n*-propylesteru kyseliny *trans*- Δ^9 -oktadecénovej.

Obr. 4. Infračervené absorpčné spektrum izopropylesteru kyseliny *trans*- Δ^9 -oktadecénovejObr. 5. Infračervené absorpčné spektrum *n*-butylesteru kyseliny *trans*- Δ^9 -oktadecénovej.Obr. 6. Infračervené absorpčné spektrum izobutylesteru kyseliny *trans*- Δ^9 -oktadecénovej

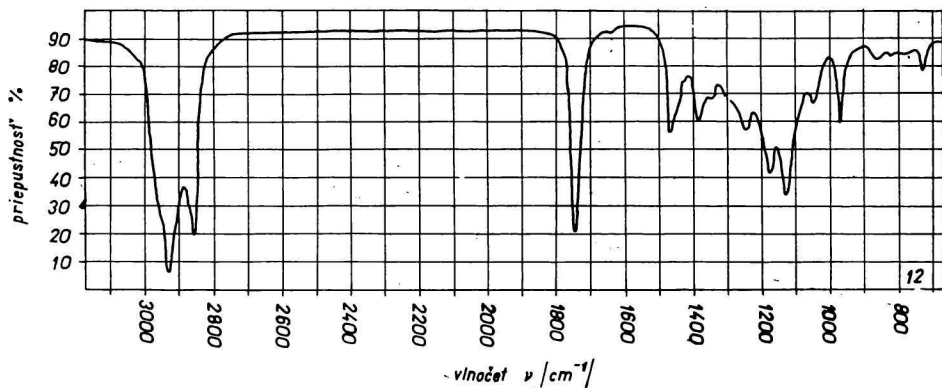
Obr. 7. Infračervené absorpčné spektrum *n*-amylesteru kyseliny *trans*- Δ^9 -oktadecénovejObr. 8. Infračervené absorpčné spektrum *n*-hexylesteru kyseliny *trans*- Δ^9 -oktadecénovejObr. 9. Infračervené absorpčné spektrum *n*-oktylesteru kyseliny *trans*- Δ^9 -oktadecénovej



Obr. 10. Infračervené absorpčné spektrum *n*-decylesteru kyseliny *trans*- Δ^9 -oktadecénovej.



Obr. 11. Infračervené absorpčné spektrum benzylesteru kyseliny *trans*- Δ^9 -oktadecénovej.



Obr. 12. Infračervené absorpčné spektrum β -etoxyetylestere kyseliny *trans*- Δ^9 -oktadecénovej.

červených absorpčných spektier, aj keď je slabý, vyskytuje sa vo všetkých prípadoch. Pre vyhodnocovanie *cis*-izomérie a *trans*-izomérie týchto esterov nemá veľký význam, pretože je slabý a v dôsledku prítomnosti karbonylovej skupiny v molekule je značne široký.

Pomerne silné absorpčné pásy pri 1380 cm^{-1} a 1470 cm^{-1} prislúchajú deformačným vibráciám C—H väzieb v skupinách CH_2 . V oblasti okolo 1400 cm^{-1} sa na všetkých spektrách objavuje slabý absorpčný pás prislúchajúci deformačným vibráciám C—H väzieb v skupinách CH_3 . Tento pás, i keď je slabý, je cennou pomôckou pri rozlíšení skupín CH_2 a CH_3 .

Silný absorpčný pás pri 1185 cm^{-1} na všetkých spektrách patrí valenčným vibráciám C—O väzieb v skupine —COOR. Po obidvoch stranách tohto pásu sú 2 slabé pásy pri 1120 cm^{-1} a 1250 cm^{-1} , ktoré takisto prislúchajú valenčným vibráciám C—O väzieb [1].

Najdôležitejšie pásy *trans*-etylénovej väzby sú nerovinné deformačné vibrácie C—H väzieb, ktoré sa na všetkých spektrách objavujú silným absorpčným pásom pri 970 cm^{-1} [9—11]. Poloha tohto absorpčného pásu je pri všetkých esteroch rovnaká, čo úplne súhlasí s údajmi literatúry o stálosti jeho polohy pri rozličných zlúčeninách. Tento absorpčný pás je podmienený vznikom deformačných vibrácií C—H väzieb v *trans*-izoméroch. S ohľadom na jeho stálu polohu, ako aj pomerne stálu výšku je veľmi vhodný i pre kvantitatívne vyhodnocovanie *trans*-izomérov v zmesi s *cis*-izomérmí [1, 12—15].

Infračervené absorpčné spektrum *izopropylesteru* kyseliny *trans*- Δ^9 -oktadecénovej (obr. 4) sa od ostatných spektier markantne líši silným absorpčným pásom pri 1115 cm^{-1} , ktorý prislúcha vibráciám *izopropylovej* skupiny. Na infračervenom spektre (obr. 12) je okrem opísaných absorpčných pásov veľmi silný absorpčný pás pri 1130 cm^{-1} , ktorý prislúcha valenčným vibráciám C—O—C väzieb.

Absorpčný pás na infračervenom absorpčnom spektre (obr. 11) v oblasti okolo 3000 cm^{-1} prislúcha valenčným vibráciám C—H väzieb benzénového kruhu.

Súhrn

Pripravili sa estery kyseliny *trans*- Δ^9 -oktadecénovej. Stanovili sa ich fyzikálne a chemické konštanty a zmerali sa ich absorpčné spektrá na dvojlúčovým infračervenom spektrofotometri UR—10. Z uvedených infračervených absorpčných spektier vidieť, že poloha najcharakteristickejších pásov je vo všetkých prípadoch rovnaká, takže tieto estery ťažko pomocou kvalitatívnej spektrálnej analýzy rozlíšiť. Zistilo sa, že len na infračervených absorpčných spektrách *izopropylesteru*, β -*etoxyetyleru* a *benzylesteru* kyseliny *trans*- Δ^9 -oktadecénovej sú markantnejšie rozdiely v spektrách.

ИНФРАКРАСНЫЕ АБСОРБЦИОННЫЕ СПЕКТРЫ ЭФИРОВ ТРАНС-Δ⁹-ОКТАДЕЦЕНОВОЙ (ЭЛАИДОВОЙ) КИСЛОТЫ

В. КОМАН, Ш. КОВАЧ, Е. КОМАНОВА

Кафедра технической микробиологии и биохимии Словацкой высшей
технической школы в Братиславе

Кафедра органической химии Словацкой высшей технической школы
в Братиславе

Рационализаторский отдел н. п. Пальма в Братиславе

Выводы

Приготовились эфиры *транс*-Δ⁹-октадеценевой кислоты. Определились их физические и химические константы и измерились их абсорбционные спектры на двухлучевом инфракрасном спектрофотометре UR—10. Из приведенных инфракрасных абсорбционных спектров видно, что расположение самых характеристических полос во всех случаях равно, так что эти эфиры тяжело различаются с помощью количественного спектрального анализа. Определилось, что только в случае *изопропил*, *β*-эток-нэтил- и бензилэфира *транс*-Δ⁹-октадеценевой кислоты различия в инфракрасных спектрах более заметны.

Поступило в редакцию 6. 6. 1960 г.

INFRAROTABSORPTIONSSPEKTREN VON ESTERN DER *TRANS*-Δ⁹-OCTADECENSÄURE (ELAIDINSÄURE)

V. KOMAN, Š. KOVÁČ, E. KOMANOVÁ

Lehrstuhl für technische Mikrobiologie und Biochemie an der Slowakischen Technischen
Hochschule in Bratislava

Lehrstuhl für organische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule
in Bratislava

Entwicklungsarbeitsstätte des Nationalunternehmens Palma in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurden Ester der *trans*-Δ⁹-Octadecensäure (Elaidinsäure) hergestellt und deren physikalischen und chemischen Konstanten bestimmt, ebenso wurden auch deren Absorptionsspektren auf dem Doppelstrahlinfrarotspektrophotometer UR—10 gemessen. Aus den angeführten Infrarotabsorptionsspektren ist zu ersehen, dass die Lage der charakteristischsten Banden in allen Fällen die gleiche ist, so dass man diese Ester mittels der qualitativen Spektralanalyse schwer zu unterscheiden vermag. Es wurde festgestellt, dass sich markantere Unterschiede in den Spektren nur auf den Infrarotabsorptionsspektren des *Isopropyl*-, *β*-Äthoxyäthyl- und Benzylesters der *trans*-Δ⁹-Octadecensäure vorfinden.

In die Redaktion eingelangt den 6. 6. 1960

LITERATÚRA

1. Shreve O. D., Heether M. R., Knight H. B., Swern D., *Anal. Chem.* **22**, 1498 (1950). — 2. Swern D., Knight H. B., Shreve O. D., Heether M. R., *J. Am. Oil Chem. Soc.* **27**, 17 (1950). — 3. Kaufmann H. P., Volbert F., Mankel G., *Fette u. Seifen* **61**, 643 (1960). — 4. Holman R. T., Edmondson P. R., *Anal. Chem.* **28**, 1533 (1951). — 5. Flett M. S. C., *J. Chem. Soc.* **1951**, 962. — 6. Buswell A. M., Rodebush W. M., Roy M. F., *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 2239 (1938). — 7. Powler R. G., Smith R. M., *J. Opt. Soc. Am.* **43**, 1064 (1953). — 8. McCutcheon J. W., Crawford M. F., Welsh M. L., *Oil u. Soap* **18**, 9 (1941). — 9. Sheppard N., Sutherland G. M., *Proc. Roy. Soc. A* **196**, 195 (1949). — 10. Gore R. C., Johnson M., *Phys. Rev.* **68**, 283 (1945). — 11. Rasmussen R. S., Brattain R. R., Zucco P. S., *J. Chem. Phys.* **15**, 135 (1947). — 12. Paschke R. F., Jackson J. E., Wheeler D. M., *Ind. Eng. Chem.* **44**, 1113 (1952). — 13. Jackson J. E., Paschke R. F., Tolbrg W. E., Boyd H. M., Wheeler D. M., *J. Am. Oil Chem.* **29**, 229 (1953). — 14. Ahlers N. H. E., Brett R. H., McTaggart N. G., *J. Appl. Chem.* **3**, 433 (1953). — 15. Batiševa M. G., *Izv. Akad. nauk, ser. fiz.* **14**, 458 (1958). — 16. Koman V., Komanová E., *Chem. zvesti* **14**, 690 (1960).

Do redakcie došlo 6. 6. 1960

Adresa autorov:

Inž. Václav Koman, dr. inž. Štefan Kováč, C. Sc., Bratislava, Kollárovo nám. 2^e Chemický pavilón SVŠT.

Inž. Eva Komanová, Bratislava, ul. Februárového víťazstva, Výchovné pracovisko, n. p. Palma.