

Spektrofotometrické štúdium hydroxyetylcelulózy oxidovanej jodistanom sodným

J. ALFÜLDI, M. PAŠTEKA, G. SUCHÁR

*Oddelenie celulózy Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied,
Bratislava*

Hydroxyetylcelulóza a celulóza sa oxidovali jodistanom sodným. Zmerali sa infračervené spektrá produktov oxidácie vo vzduchosuchom stave. Zistilo sa, že vzorky oxidovanej hydroxyetylcelulózy na rozdiel od oxidovanej celulózy vykazujú v infračervenom spektre absorpčné pásy prislúchajúce väzbe C=O pri vlnočte 1720 cm^{-1} . Pri zvyšovaní obsahu vlhkosti vo vzorke oxidovanej hydroxyetylcelulózy intenzita tohto absorpčného pásu klesá.

Zavedením substituenta $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ do makromolekuly celulózy sa získa derivát celulózy, a to hydroxyetylcelulóza, ktorá v porovnaní s pôvodnou celulózou má podstatne odlišné chemické a fyzikálnochemické vlastnosti [1—4].

Substituent $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ sa vyznačuje veľkou hydrofilnosťou, zvyšuje hydratovateľnosť celulózy, takže už pri pomerne nízkom stupni substitúcie hydroxyetylcelulózy (okolo 0,2) dosahuje sa jej pomerne dobrá rozpustnosť, najmä v roztokoch alkalických hydroxidov. Práve táto vlastnosť hydroxyetylcelulózy umožňuje prípravu nových derivátov celulózy za iných reakčných podmienok, než aké sa bežne používajú pri celulóze, napríklad reakcie v homogénnom prostredí. Ďalej umožňuje uskutočňovať reakcie na rozhraní fáz.

Pre spomínané vlastnosti stala sa hydroxyetylcelulóza predmetom štúdia viacerých pracovníkov [1—7], ktorí sledovali jednak jej prípravu a chemickú štruktúru, jednak jej vlastnosti v roztokoch. V tejto práci sa sleduje oxidačný účinok jodistanu sodného na hydroxyetylcelulózu a diskutuje sa o infračervených spektrách takto získaného derivátu.

Experimentálna časť

Vzorku hydroxyetylcelulózy o module substitúcie 0,3 (modul substitúcie udáva počet mólov etoxylových skupín, naviazaných na jednu glukózovú jednotku) sme pripravili z prevádzkovej alkalickéj celulózy (celulóza Rauma RRR) reakciou s acetónovým roztokom etylénoxidu.

Hydroxyetylcelulózu a celulózu regenerovanú z alkalickéj celulózy sme oxidovali 0,05 M roztokom jodistanu sodného pri pH 3,5 (tlmivý roztok kyselina octová—octan sodný) v tme, pri laboratórnej teplote, v časovom intervale 0—52 hodín.

Obsah aldehydických skupín sme stanovili podľa U. Ströla [8] (pri obidvoch vzorkách oxidovaných 25 hodín bolo 0,6 mólu na jednu glukózovú jednotku).

Pre spektrofotometrické záznamy sa použil infračervený spektrofotometer UR 10 Zeiss. Suché vzorky sa premerali v tabletkách z KBr, vlhké vo forme lisovaných fólií.

Diskusia

Z prác niektorých autorov [9—11] je známe, že pri vzorkách celulózy po oxidácii jodistanom sodným sa v infračervenom spektre nevyskytuje charakteristický absorpčný pás pre väzbu C=O pri frekvencii 1720 cm^{-1} . Neprítomnosť tohto pásu v spektre sa vysvetľuje tým, že aldehydické skupiny v dialdehyde celulózy (I) sú takmer všetky buď hydratované (II, III), alebo sú viazané poloacetálovou väzbou (IV) (schéma 1).

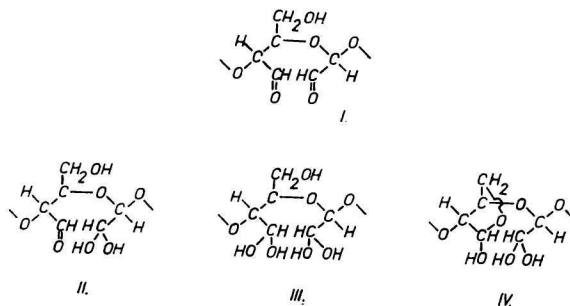
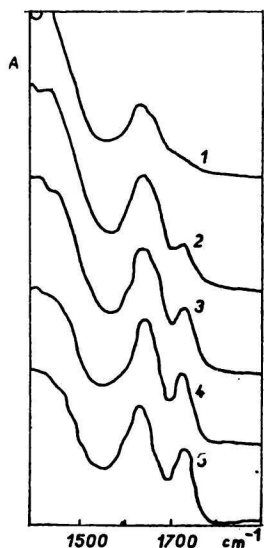


Schéma 1.

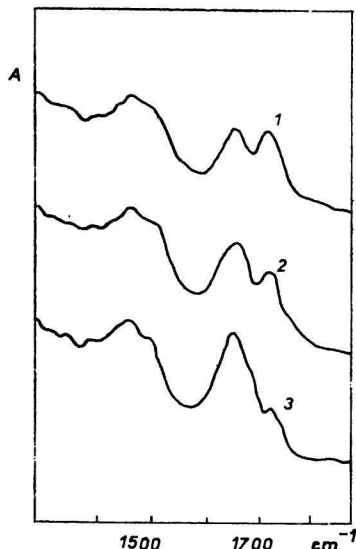
Odlíšné výsledky sme dostali pri spektrofotometrickom sledovaní vzoriek hydroxyetylcelulózy, oxidovaných za tých istých podmienok ako celulóza. V tomto prípade sa v infračervenom spektre jednoznačne objavil absorpčný pás pri frekvencii 1720 cm^{-1} . Existencia tohto pásu poukazuje na prítomnosť voľných aldehydických skupín vzniknutých pri jodistanovej oxidácii hydroxyetylcelulózy. Túto skutočnosť vysvetľujeme zmenou fyzikálnochemických vlastností celulózy zavedením substituenta $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Priestorové usporiadanie tohto hydrofilného substituenta zabraňuje prístupu molekúl vody k aldehydickým skupinám.

Pretože do oblasti spektra okolo vlnočtu $1700\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$ zapadá aj vibrácia karboxylovej skupiny, podrobili sme vzorky analýze na stanovenie karboxylových skupín komplexometrickou titráciou pomocou octanu zinočnatého [12]. Výsledky analýz touto metódou ukázali, že pri vzorkách oxidovaných jodistanom sodným nie sú prítomné nijaké karboxylové skupiny a teda nemôžu byť príčinou vzniku príslušného absorpčného pásu.

Na obr. 1 sú spektrá vzduchosuchých vzoriek hydroxyetylcelulózy neoxidovanej a hydroxyetylcelulózy oxidovanej jodistanom sodným až do obsahu aldehydických skupín 0,67 mólu na jednu glukózovú jednotku. Zo spektier vidieť, že do doby oxidácie 29 hodín intenzita absorpčného pásu pri 1720 cm^{-1} rastie. Po tejto dobe sa obsah aldehydických skupín mení len nepatrne, čo potvrdili aj chemické analýzy.



Obr. 1. Infračervené spektrá hydroxyetylcelulózy neoxidovanej (krivka 1) a oxidovanej jodistanom sodným (3, 9, 29 a 52 hodín) s obsahom aldehydických skupín 0,24 (krivka 2), 0,43 (krivka 3), 0,62 (krivka 4) a 0,67 mólu na jednu glukózovú jednotku (krivka 5).



Obr. 2. Intenzita absorpčného pásu infračerveného spektra oxidovanej hydroxyetylcelulózy pri vlnóšte 1720 cm^{-1} pri obsahu vlhkosti 4 % (krivka 1), 8 % (krivka 2) a 12 % (krivka 3).

Vzorky oxidovanej hydroxyetylcelulózy o obsahu vlhkosti ca 4, 8 a 12 % (nebrali sme do úvahy prípadnú zmenu obsahu vlhkosti počas snímania spektier) vykazovali v infračervených spektrách (obr. 2) pokles intenzity absorpčného pásu pri vlnóšte 1720 cm^{-1} . Tento jav si vysvetľujeme postupnou hydratáciou aldehydických skupín.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ ОКИСЛЕННОЙ ПЕРИОДАТОМ НАТРИЯ

Ю. Алфелди, М. Паштека, Г. Сухар

Отдел целлюлозы, Химический институт Словацкой академии наук,
Братислава

Определилось, что образцы гидроксиптилцеллюлозы окисленной периодатом натрия проявляются во воздушносухом состоянии в инфракрасном спектре наличием полосы поглощения при 1720 см^{-1} характерической для связи $\text{C}=\text{O}$ в альдегидных группах, пока что в случае целлюлозы, окисленной при тех же самых условиях, такая полоса поглощения отсутствует.

Preložil M. Fedoroňko

SPEKTROPHOTOMETRISCHES STUDIUM DER DURCH NATRIUMPERJODAT
OXYDIERTEN HYDROXYÄTHYLCELLULOSE

J. Alföldi, M. Pašteka, G. Suchár

Abteilung für Cellulose, Chemisches Institut der Slowakischen Akademie
der Wissenschaften, Bratislava

Es konnte festgestellt werden, daß lufttrockene Proben einer durch Natriumperjodat oxydierten Hydroxyäthylcellulose im Infrarotspektrum Absorptionsbanden bei der Frequenz von 1720 cm^{-1} aufweisen. Diese Absorptionsbanden sind für C=O-Bindungen in Aldehydgruppen charakteristisch, während die unter denselben Bedingungen oxydierte Cellulose im lufttrockenen Zustand diese IR-Absorptionsbande nicht aufweist.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Cohen S. G., Haas H. C., *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 3954 (1950).
2. Croon I., Lindberg B., *Svensk Papperstidn.* **59**, 794 (1956).
3. Brownell H. H., Purves C. B., *Can. J. Chem.* **35**, 677 (1957).
4. Brown W., *Arkiv Kemi* **18**, 227 (1961).
5. Rogovin Z. A., Šorigina N. N., *Chimija celjulozy i jej sputnikov*. GNTI, chim. lit., Moskva 1953, 484.
6. Froment G., *Ind. chim. belge* **23**, 115 (1958).
7. Tasker C. W., Purves C. B., *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 1023 (1949).
8. Ströle U., *Das Papier* **11**, 453 (1957).
9. Ant-Wuorinen O., Visapää A., *Paper and Timber* **45**, 81 (1963).
10. Rowen J. W., Forziati F. H., Reeves R. E., *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 4434 (1951).
11. Ivanov V. I., Jermolenko I. N., Gusev S. S., Lenšina N. J., Ivanova V. S., *Izv. Akad. nauk SSSR, Otd. chim. nauk* **1960**, 2249.
12. Doering H., *Das Papier* **10**, 140 (1956).

Do redakcie došlo 11. 2. 1965

Adresa autorov:

Inž. Juraj Alföldi, inž. Mikuláš Pašteka, inž. Gejza Suchár, Chemický ústav SAV,
Bratislava, Dúbravská cesta.