

Príspevok k jodistanovej oxidácii sacharidov (II) Oxidácia maltózy a stanovenie celkovej kyseliny mravčej

K. BABOR, V. KALÁČ, K. TIHLÁRIK

*Oddelenie chémie polysacharidov Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied,
Bratislava*

Opisuje sa stanovenie celkovej kyseliny mravčej vznikajúcej pri jodistanovej oxidácii sacharidov, pri ktorých časť kyseliny mravčej ostáva ako formyl-ester viazaná na produkt oxidácie sacharidovej molekuly. Metóda sa overila oxidáciou maltózy.

V predchádzajúcej práci [1] sme opísali stanovenie kyseliny mravčej vzniknutej jodistanovou oxidáciou sacharidov jodometricky s amperometricou indikáciou, ktorá umožňuje zistiť ekvivalentový bod bez sprievodných ťažkostí bežne používaného alkalimetrického stanovenia.

Redukujúce sacharidy s voľnou hydroxylovou skupinou na uhlíku susediacom s karbonylovou skupinou pri jodistanovej oxidácii neuvolňujú všetku vznikajúcu kyselinu mravčiu, ale jej časť ostáva viazaná ako formylester na produkte oxidácie sacharidovej molekuly. Stanovenie tohto podielu kyseliny mravčej je možné iba po hydrolýze esteru.

Vznik a hydrolýzu uvedených formylesterov študovali viacerí autori [2—6]. Ukázali, že hydrolýza prebieha v alkalickom a silne kyslom prostredí, zatiaľ čo v mierne kyslom sa zastavuje alebo podstatne spomaľuje. V oblasti pH 4—7 je ester natoľko stály, že možno uskutočniť jeho izoláciu v preparatívnom rozsahu (napríklad z 3-*O*-metyl-*D*-glukózy pripravili 4-*O*-formyl-2-*O*-metyl-*D*-arabínózu [7], z *D*-glukózy 2-*O*-formyl-*D*-glyceraldehyd [8]).

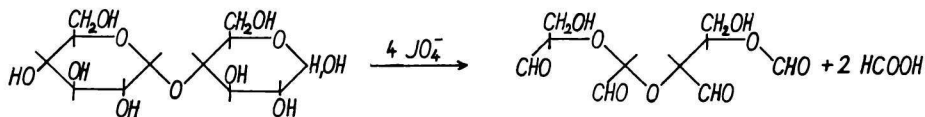
Za účelom stanovenia aj esterovo viazaného podielu kyseliny mravčej vykonali sa pokusy uskutočniť hydrolýzu v alkalickom prostredí. Za týchto okolností je však možnosť priebehu Cannizzarovej reakcie [4], prípadne iných reakcií aldehydových skupín za vzniku kyslých funkcií, ktoré sa pri analytickom stanovení zahrnujú do kyseliny mravčej [9]. Pretože alkalimetrické stanovenie voľnej kyseliny mravčej nie je presné [1], stanovenie esterovo viazaných kyseliny mravčej po alkalickej hydrolýze je zatažené ešte ďalšou chybou.

Kyslú hydrolýzu formylesteru sledoval M. Guernet [10], ktorý zistil, že totálnu hydrolýzu formylesteru vzniknutého z laktózy možno vykonať pri pH 1,8 za 72 hodín, resp. v roztoku kyseliny sírovej 0,05 N pri 50 °C za 20 hodín. Presnosť stanovenia je však obmedzená tým, že alkalimetrická titrácia malého množstva slabšej kyseliny mravčej sa robí v prítomnosti značného množstva silnej kyseliny.

Kyslé prostredie v prítomnosti etanolu na stanovenie celkovej kyseliny mravčej využil J. Holló [11] pri vypracovaní mikrometódy, kde vznikajúci mravčan etylnatý sa stanovuje v destiláte kolorimetricky.

Vypracovali sme novú metodiku na stanovenie celkového množstva kyseliny mravčej. Jej vhodnosť sme zistili pri oxidácii maltózy. Pri tomto sacharide totiž jodistanovou oxidáciou sa premieňa redukujúca aldehydová skupina

na esterovo viazanú kyselinu mravčiu, ktorá predstavuje polovičné množstvo vznikajúcej voľnej kyseliny mravčej:



Maltóza je sacharid, ktorý v najvyššej miere dáva podľa spôsobu oxidácie a stanovenia kyseliny mravčej najrozdielnejšie výsledky, a preto ju vo všeobecnosti autori [12—14] neodporúčajú ako štandardnú látku.

Princíp vypracovanej metódy stanovenia kyseliny mravčej, včítane esterovo viazaného podielu spočíva v posunutí reakčnej rovnováhy jodistanovou oxidáciou sacharidu vzniknutého formylesteru v prospech hydrolyzy tým, že jód, ktorý vznikne reakciou medzi kyselinou mravčou (resp. H^+), jodidom a jodičnanom, okamžite reaguje s prítomným nadbytočným tiosíranom. V dôsledku tohto porušovania rovnováhy dochádza v krátkej dobe (4 hodiny) k hydrolyze formylesteru. Nezreagovaný tiosíran sa potom spätne titruje amperometricky roztokom jódu.

Sled reakcií prebieha v mierne kyslom prostredí blízkom pH 7, nemôže teda dochádzať k nežiadúcim reakciám uskutočňovaným pri hydrolyze v alkalickom prostredí, ani nie je potrebný neúmerne dlhý čas ako pri hydrolyze v kyslom prostredí.

Ak sa kyselina mravčia stanoví ihneď po pridaní nadbytku tiosíranu sodného, zistí sa množstvo voľnej kyseliny mravčej. Z rozdielu stanovených množstiev celkovej a voľnej kyseliny mravčej možno vypočítať esterovo viazaný podiel.

Vlastné stanovenie kyseliny mravčej sme vykonali jodometricky s amperometrickou indikáciou podľa [1]. V súlade s výsledkami predtým spomínaných autorov sme po jodistanovej oxidácii maltózy zistili nižšie množstvá voľnej kyseliny mravčej, avšak postupom bližšie uvedeným v experimentálnej časti sme stanovili teoretické množstvo kyseliny mravčej.

Pokúsili sme sa stanoviť celkovú kyselinu mravčiu pri mierne zvýšenej teplote za účelom skrátenia doby potrebnej na hydrolyzu formylesteru. Ukázalo sa však, že toto opatrenie nemá podstatný vplyv na priebeh reakcie.

Experimentálna časť

Aparatúra a chemikálie

Použila sa aparatúra na jodometrické stanovenie s amperometrickou indikáciou, opísaná v práci [1].

Maltóza sa použila chromatograficky čistená na kolóne aktívne uhlie—celit.

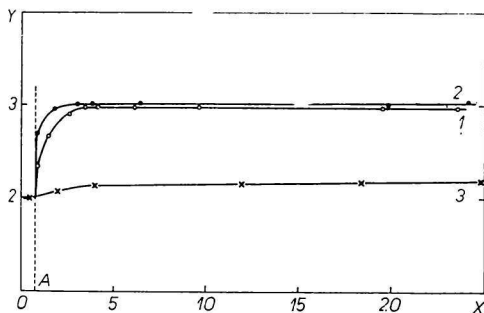
Stanovenie celkovej kyseliny mravčej

Do vzorky po jodistanovej oxidácii maltózy, ktorá obsahuje 1–3 mg kyseliny mravčej, pridá sa 0,5 ml etylénglykolu a nechá sa 15 minút stáť pri izbovej teplote. Potom sa pridá 5 ml 0,4 M-KI a presne 10 ml 0,01 N- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Vzorka sa nechá 4 hodiny stáť pri izbovej teplote a titruje sa 0,01 N- I_2 ako v práci [1].

Výsledky

Opísanú metódu sme overili stanovením celkovej kyseliny mravčej v produktoch jodistanovej oxidácie maltózy. Jej oxidáciu sme uskutočnili obdobne ako iných sacharidov v [1] pri výslednej koncentrácii maltózy ca 1,5 mg/ml a 10 mg NaIO_4 /ml roztoku.

Pri sledovaní časovej závislosti hydrolýzy formylesteru v nadbytku tiosíranu sodného pri laboratórnej a zvýšenej teplote (40 °C) sme pripravili roztoky, z ktorých sme v časových intervaloch pipetovali príslušné objemy na stanovenie kyseliny mravčej. Súčasne sme stanovovali voľnú kyselinu mravčiu v roztoku bez hydrolýzy esteru. Výsledky sú na obr. 1.



Obr. 1.

1. stanovené množstvo kyseliny mravčej po stáť v nadbytku tiosíranu pri laboratórnej teplote; 2. ako 1 pri teplote 40 °C; 3. stanovené množstvo kyseliny mravčej stáť bez tiosíranu pri laboratórnej teplote (voľná kyselina mravčia).

Na osi úsečiek: čas v hodinách.

Na osi poradník: množstvo kyseliny mravčej v móloch na jeden mól oxidovanej maltózy.

A. prídavok nadbytku tiosíranu pre vzorky 1 a 2 po rozrušení nadbytku jodistanu.

Z grafického vyjadrenia priebehu hydrolýzy formylesteru vidieť, že na stanovenie celkovej kyseliny mravčej je štvorhodinové státie reakčného roztoku s nadbytkom tiosíranu dostatočne dlhé a stanovené množstvo kyseliny mravčej zodpovedá teoreticky očakávanej hodnote. Zvýšenie teploty na 40 °C neprináša podstatné skrátenie reakčnej doby hydrolýzy esteru.

ЗАМЕТКА О ПЕРИОДАТНОМ ОКИСЛЕНИИ САХАРИДОВ (II)
ОКИСЛЕНИЕ МАЛЬТОЗЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ КОНЦЕНТРАЦИИ
МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ

К. Бабор, В. Калач, К. Тигларик

Отдел химии полисахаридов Химического института Словацкой академии наук,
Братислава

На основании метода определения муравьиной кислоты в продуктах периодатного окисления сахаридов иодометрически с амперметрической индикацией был разработан новый способ, который позволяет определить также в виде эфира соединенную часть муравьиной кислоты.

Метод проверился окислением мальтозы, которая при обыкновенно применяемых условиях представляла в зависимости от хода окисления и способа определения муравьиной кислоты разные результаты. Определение по этому методу состоит в гидролизе эфира, после восстановления ионов периодата этиленгликолом до ионов иодата, прибавлении иодида калия и известного но избыточного количества тиосерноокислого натрия и четырехчасовом стоянии раствора при комнатной температуре. Этим нарушится равновесие в направлении гидролиза формилэфира. Избыток тиосерноокислого натрия определен обратным титрованием раствором иода.

Приведенным методом определится общее количество муравьиной кислоты, возникшей периодатным окислением сахаридов.

Preložil M. Fedoroňko

BEITRAG ZUR PERJODAT-OXYDATION DER SACCHARIDE (II)
OXYDATION DER MALTOSE UND BESTIMMUNG DER GESAMTEN
AMEISENSÄURE

K. Babor, V. Kaláč, K. Tihlárík

Abteilung für Chemie der Polysaccharide des Chemischen Instituts der Slowakischen
Akademie der Wissenschaften, Bratislava

Auf Grund der Methode zur Bestimmung der Ameisensäure in Produkten der Perjodat-Oxydation von Sacchariden (u. zw. jodometrisch mit amperometrischer Indikation) wurde ein Verfahren ausgearbeitet, das die Ermittlung des auch in Formylesterform gebundenen Anteils der Ameisensäure ermöglicht.

Zur Überprüfung des Verfahrens wurde die Oxydation der Maltose herangezogen, die bei üblichen Bedingungen unterschiedliche Resultate liefert, u. zw. je nach der Art der Oxydation und der Ausführungsweise der Ameisensäurebestimmung. Die Bestimmung beruht auf der Hydrolyse des Esters nach der Reduktion des Perjodat- zum Jodat-Ion durch Äthylenglykol, und nach Zusatz von Kaliumjodid und von bekanntem Überschuss von Natriumthiosulfat, nach vierstündigem Stehen der Lösung bei Raumtemperatur. Dadurch erfolgt eine Störung des Gleichgewichts, und zwar zugunsten der Hydrolyse des Formylesters. Der Überschuss des Thiosulfats wird mit der Jodlösung zurücktitriert.

Durch dieses Verfahren wird die theoretische Gesamtmenge der durch Perjodat-Oxydation der Sacchariden entstandenen Ameisensäure ermittelt.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Babor K., Kaláč V., Tihlárík K., *Chem. zvesti* **18**, 913 (1964).
2. Head F. S. H., Hughes G., *J. Chem. Soc.* **1954**, 603.
3. Meyer K. H., Rathgeb P., *Helv. Chim. Acta* **31**, 1540 (1948).
4. Meyer K. H., Rathgeb P., *Helv. Chim. Acta* **32**, 1102 (1949).
5. Černý M., Staněk J., *Monatsh. Chem.* **90**, 159 (1959).
6. Neumüller G., Wasseur E., *Arkiv Kemi* **5**, 235 (1953); *Chem. Abstr.* **48**, 1283 (1954).
7. Barker G. R., Smith D. C. C., *Chem. Ind. (London)* **1952**, 1035.
8. Schöpf C., Wild H., *Chem. Ber.* **87**, 1571 (1954).
9. Morrison M., Kuyper A. C., Orten J. M., *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 1502 (1953).
10. Guernet M., *Bull. Soc. chim. France* **1961**, 2272.
11. Holló J., László E., Gantner G. S., Hoschke A., Szejtli J., *Nahrung* **7**, 33 (1963).
12. Manners D. J., *Biochem. J.* **55**, XX (1953).
13. Greenwood C. T., Thomson J., *J. Chem. Soc.* **1962**, 222.
14. Manners D. J., Archibald A. R., *J. Chem. Soc.* **1957**, 2205.

Do redakcie došlo 23. 11. 1965

Adresa autorov:

*Inž. Karol Babor, CSc., inž. Vladimír Kaláč, CSc., inž. Karol Tihlárík, CSc.,
Chemický ústav SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.*