

Oximácia oxycelulózy

M. PAŠTEKA

*Chemický ústav Slovenskej akadémie vied,
Bratislava*

*Venované prof. inž. Františkovi Kozmálovi, členovi korešpondentovi SAV,
k 65. narodeninám*

Pri celulóze oxidovanej jodistanom sodným existujú viaceré formy aldehydických skupín. Meraním rýchlosti oximácie aldehydických skupín pri konštantnej hodnote pH vykonala sa ich kvantitatívna a kvalitatívna diferenciacia, a to na aldehydicke skupiny veľmi reaktívne (voľné a hydratované), reagujúce strednou rýchlosťou (sedemčlenné cyklické hemiacetály alebo hemialdály), a na nereaktívne (medzimolekulové hemiacetály a hemiacetály s päťčlenným kruhom).

Zmes homologických zlúčenín, ktoré majú tie isté funkčné skupiny, alebo zlúčenín, ktoré sa len málo líšia v štruktúre alebo v substituentoch, možno kvalitatívne a kvantitatívne diferencovať metódou reakčných rýchlostí [1—6], najmä pokiaľ ide o zmes látok, medzi ktorými je dostatočne veľký rozdiel v reakčnej rýchlosti.

Vznik dvoch aldehydických skupín na glukózovom zvyšku celulózy po jodistanovej oxidácii umožňuje predpokladať aj ich rozdielnú reakčnú rýchlosť. Táto rozdielnosť nemusí však vyplývať len z predpokladu odlišnej polohy aldehydických skupín, ale aj z úvahy ich sterickeho rozmiestenia. Blízkosť hydroxylových skupín susedných makromolekúl celulózy môže ovplyvniť i reaktivitu aldehydických skupín oxycelulózy.

Tieto faktory môžu byť totiž príčinou vzniku určitých chemických väzieb aldehydických skupín v oxycelulózach, o charakterizáciu ktorých sa pokúsil H. Sihtola [7].

Vychádzajúc zo spomínaných úvah, roztriedili sme aldehydicke skupiny celulóz oxidovaných jodistanom do štyroch skupín.

Prvú skupinu tvoria aldehydicke skupiny voľné, resp. hydratované, ktoré môžu mať maximálnu reakčnú schopnosť.

Druhú skupinu tvoria hemiacetály so sedemčlenným kruhom. Sem môžu patriť hemialdály (hemiacetál medzi aldehydickeými skupinami na C₂ a C₃ pôvodného glukózového zvyšku celulózy), o existencii ktorých sa zmienili J. W. Rowen, F. H. Forziati a R. E. Reeves [8] a H. Spedding [9], ako aj hemiacetály, ktoré podľa našich predstáv môžu pri polysacharidoch s β -glukozidickou väzbou vzniknúť medzi aldehydickeou skupinou na C₂ pôvodnej glukózovej jednotky a primárnou alkoholickou skupinou na C₆ susedného glukózového zvyšku celulózového reťazca. Tieto hemiacetály s ohľadom na

malú stabilitu sedemčlenných kruhov a malú stálosť v kyslom prostredí môžu vykazovať ešte dosť veľkú reakčnú rýchlosť.

Tretiu skupinu tvoria hemiacetály aldehydických skupín s hydroxylovými skupinami susedných molekúl, ktoré sú stabilnejšie než hemiacetály druhej skupiny. Tento typ hemiacetálov opísali viacerí autori [8, 10—12]. Zvýšená stabilita značí súčasne zníženú reakčnú schopnosť aldehydov v kyslom prostredí.

Štvrtú skupinu tvoria hemiacetály s päťčlenným kruhom, ktorý môže vzniknúť medzi aldehydickou skupinou na C_3 pôvodnej glukózovej jednotky a primárnou hydroxylovou skupinou na C_6 tej istej glukózovej jednotky. Zdá sa, že tieto hemiacetály sú s ohľadom na stálosť päťčlenných kruhov stálejšie než hemiacetály druhej skupiny, a preto budú aj pomalšie reagovať, prípadne budú nereaktívne.

Diferencovanie aldehydických skupín v celulózach oxidovaných jodistanom na základe reakčnej rýchlosti oximácie sme pokladali pre ľahkosť experimentálneho uskutočnenia reakcie s chloridom hydroxylamónnym, ako aj pre možnosť sledovania priebehu reakcie a dobrú reprodukovateľnosť za najvhodnejšiu metódu. Reakciu sme nechali prebiehať bez pridania kyseliny a pri konštantnej hodnote pH, akú má samotný roztok chloridu hydroxylamónneho (pH 3,4—3,6). Rýchlosť oximácie je za týchto podmienok pomerne malá a nemusí sa brať do úvahy hydrolýza vznikajúceho oximu. Takýmto spôsobom klasifikovali karbonylové skupiny H. Sihtola a spolupracovníci [13], ktorí však pred oximáciou, ktorú uskutočnili pri 20 °C, nechali oximovanú celulózu stáť cez noc v slabo okyslenom roztoku NaCl a roztok chloridu hydroxylamónneho okyslili na takú hodnotu pH, akú mala suspenzia oxidovanej celulózy v roztoku NaCl.

Oximáciou pri jednej teplote (25 °C) za konštantnej hodnoty pH 3,4, t. j. pri hodnote, akú má roztok chloridu hydroxylamónneho, nedosiahli sme však uspokojivé výsledky na diferencovanie aldehydických skupín. Rozhodli sme sa preto diferencovať ich oximáciou pri rôznych teplotách.

Pretože reakcia aldehydických skupín s hydroxylamínom je reakciou druhého poriadku [14], vykonali sme kvalitatívnu a kvantitatívnu diferenciáciu aldehydických skupín na základe kinetických rovníc a postupnou elimináciou a korekciou, počnúc od najpomalšie reagujúcich skupín, spôsobom, ako ho obšírne opísali a rozviedli autori [13].

Na výpočet konštánt reakčných rýchlostí a kinetiky rozličných druhov aldehydických skupín (n , $n - 1$, $n - 2$, ...) sme použili tieto rovnice:

$$k_x = \frac{2,303}{(h - a_n) \cdot t} \log \frac{(a_n - a_{n-x}) \cdot |h - (a_{n-x} + ox)|}{|h - a_{n-x}| \cdot |a_n - (a_{n-x} + ox)|}, \quad (I)$$

kde k = konštanta reakčnej rýchlosti,

$$\begin{aligned}
 h &= \text{množstvo použitého hydroxylamínu v milivaloch,} \\
 a_n &= \text{množstvo všetkých foriem aldehydických skupín v milivaloch,} \\
 a_{n-x} &= \text{množstvo aldehydických skupín v milivaloch po } x\text{-tej eliminácii,} \\
 ox &= \text{množstvo vzniknutých oximových skupín v milivaloch,} \\
 t &= \text{doba reakcie v minútach,} \\
 n &= \frac{e \cdot a_n - h}{e - 1},
 \end{aligned}$$

kde n = množstvo n -tého druhu aldehydických skupín v milivaloch,
 = antilogaritmus hodnoty abscisy $\log \frac{(h - ox)}{(a_n - ox)}$, v ktorej ju priamka pri ex-
 trapolácii pretína.

Experimentálna časť

Použité chemikálie

Metajodistan sodný NaIO_4 , analyticky čistý, z ktorého sa pripravil 0,1 M roztok, pufrovaný pomocou kyseliny octovej a octanu sodného na pH 3,5.

Chlorid hydroxylamónny $[\text{NH}_2\text{OH}]\text{Cl}$, analyticky čistý, z ktorého sa pripravil 2 % vodný roztok.

Pracovný postup

Celulóza (10 g, vzduchosuchá) sa 72 hodín oxidovala v 1000 ml 0,1 M tlmeneho roztoku jodistanu sodného pri laboratórnej teplote za tmy, načo sa dôkladne vymyla destilovanou vodou a vysušila za vákuu pri 50 °C. Vo vzorke sa potom určil obsah aldehydických skupín oximáciou a stanovením dusíka pri oximovanej oxycelulóze po premytí a vysušení podľa E. K. Gladdinga a C. B. Purvesa [15]. Časový priebeh oximácie sa sledoval nasledujúcim spôsobom:

Do sklenej 150 ml nádoby s pláštom na vyhrievanie vodou sa navážilo 0,2 g oxidovanej vzduchosuhej celulózy (obsah vlhkosti 6 %), t. j. 2,12 milivalu aldehydických skupín, a pridalo sa 20 ml destilovanej vody. Po niekoľkých hodinách sa pridalo 30 ml čerstvo pripraveného 2 % vodného roztoku chloridu hydroxylamónneho, t. j. 8,63 milivalu $[\text{NH}_2\text{OH}]\text{Cl}$, a za stáleho miešania sa postupným pridávaním 0,1 N-NaOH po 5 alebo 10 minútových intervaloch udržiavala hodnota pH 3,4, t. j. hodnota roztoku čistého chloridu hydroxylamónneho za použitia sklenej a referentnej kalomelovej elektródy a multoskopu V. Elektródy sa zapojili vždy pol minúty pred meraním a pridaním roztoku NaOH. Oximácia sa sledovala pri 25, 30, 35 a 40 °C.

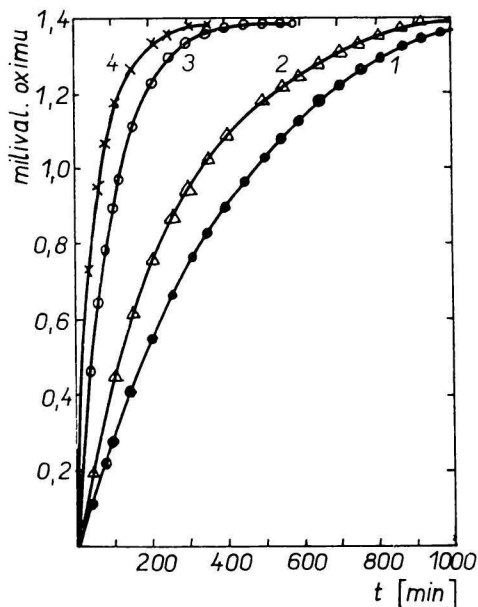
Na základe spotreby roztoku NaOH na udržiavanie konštantnej hodnoty pH v závislosti od času sme zostrojili krivky reakčnej rýchlosti oximácie.

Výsledky a diskusia

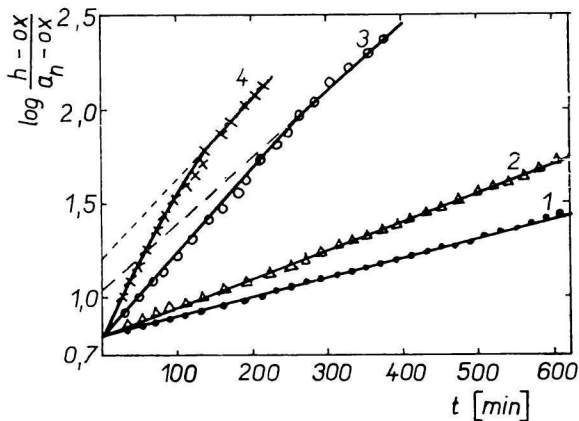
Obsah aldehydických skupín vo vzduchosuhej, roztokom jodistanu sodného oxidovanej celulóze, ako sme už spomínali, určil sa z obsahu dusíka podľa [15], ktorý pri vzorkách po prepočítaní na absolútne suchú vzorku bol 7,29 %,

resp. 0,52 mólu dusíka na 100 g absolútne suchej vzorky. Obsah aldehydických skupín v návažku (0,2 g) vzatom na oximáciu po prepočítaní bol 2,12 milivalu.

Priebeh oximácie, sledovaný ako množstvo 0,1 N-NaOH, potrebného na neutralizáciu ekvivalentne uvoľnenej HCl z chloridu hydroxylamónneho, pri 25, 30, 35 a 40 °C znázorňuje obr. 1. Z takto získaných hodnôt priebehu oximácie, vychádzajúc z predpokladu, že oximácia prebieha ako reakcia druhého poriadku, zostrojil sa nový graf (obr. 2), ktorý udáva závislosť $\log \frac{(h - ox)}{(a_n - ox)}$



Obr. 1. Krivky priebehu oximácie oxycelulózy pri konštantnej hodnote pH 3,5. Teplota reakcie 25 °C (krivka 1); 30 °C (krivka 2); 35 °C (krivka 3); 40 °C (krivka 4).



Obr. 2. Krivky reakčnej rýchlosti oximácie oxycelulózy. Oddelenie najpomalšie reagujúcich druhov aldehydických skupín pri teplotách 25 °C (krivka 1); 30 °C (krivka 2); 35 °C (krivka 3); 40 °C (krivka 4).

od času reakcie t . Extrapoláciou rovno prebiehajúcej časti čiar na obr. 2 sa vypočítalo množstvo najpomalšie reagujúceho druhu aldehydických skupín (pri ktorých je reakčná rýchlosť konštantná) a vykonala sa jeho eliminácia, ako aj korekcia obsahu oximu v závislosti od času, keďže i najpomalšie reagujúce aldehydické skupiny reagujú už od začiatku oximácie.

Na obr. 1 a v tab. 1 vidieť, že z prítomných 2,12 milivalu aldehydických skupín vstúpilo do reakcie pri všetkých teplotách len 1,38 milivalu, t. j. 65,09 %. Ostávajúci 34,91 % aldehydických skupín je za daných reakčných podmienok nereaktívnych.

Tabuľka 1

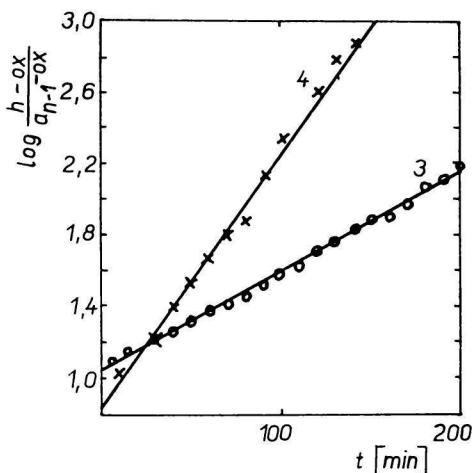
Reakcie jodistanom oxidovanej celulózy s $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$ pri 25, 30, 35 a 40 °C
Množstvá a rýchlosti reakcie aldehydických skupín,

Druh aldehydických skupín	25 °C			30 °C			35 °C			40 °C		
	Množstvo aldehydických skup. (milival)	%	$10^4 k$	Množstvo aldehydických skup. (milival)	%	$10^4 k$	Množstvo aldehydických skup. (milival)	%	$10^4 k$	Množstvo aldehydických skup. (milival)	%	$10^4 k$
I							0,724	34,15	15,55	0,885	41,47	32,71
II	1,38	65,09	3,46	1,38	65,09	5,06	0,656	30,94	9,30	0,495	23,35	11,90
III nereaktívne	0,74	34,91	—	0,74	34,91	—	0,740	34,91	—	0,740	34,91	—

Množstvo aldehydických skupín vzaté do reakcie bolo 2,12 milivalu.

Sledovanie rýchlosti oximácie, ako vidieť na obr. 2, ukázalo, že všetky reakcie schopné aldehydické skupiny pri reakčnej teplote 25 a 30 °C reagujú rovnakou rýchlosťou ($k_{25} = 3,46 \cdot 10^{-4}$; $k_{30} = 5,06 \cdot 10^{-4}$). Za daných teplôt a reakčných podmienok, keď je rýchlosť reakcie malá, nie je teda možné uskutočniť diferenciáciu aldehydických skupín.

Elimináciou množstva najpomalšie reagujúcich aldehydických skupín s chloridom hydroxylamónnym pri 35 a 40 °C na základe obr. 2 a po korekcii obsahu oximu v predchádzajúcom štádiu reakcie sa zostrojil graf na obr. 3. Priamočiary priebeh kriviek svedčí o tom, že po eliminácii ostávajúce množstvo aldehydických skupín už reaguje rovnakou rýchlosťou. Z toho vyplýva, že aldehydické skupiny v oxidovanej celulóze za týchto reakčných podmienok oximácie pri 35 a 40 °C možno kvantitatívne a kvalitatívne rozdeliť podľa reakčných rýchlostí na tri skupiny (tab. 1).



Obr. 3. Krivky reakčnej rýchlosti oximácie oxycelulózy pri 35 °C (krivka 3) a 40 °C (krivka 4).

Druhý a posledný stupeň delenia aldehydických skupín, zodpovedajúci najrýchlejšie reagujúcim aldehydickým skupinám.

Ak vychádzame z úvah o rozdelení aldehydických skupín do štyroch skupín, možno urobiť nasledujúci záver. Pri teplotách 25 a 30 °C, pri ktorých je reakčná rýchlosť pomerne malá (nepřítomnosť katalyzátora), možno aldehydické skupiny rozdeliť len na schopné reakcie a nereagujúce. Pri teplotách reakcie 35 a 40 °C sa aldehydické skupiny delia na tri skupiny. Do prvej skupiny, t. j. skupiny s najväčšou reakčnou rýchlosťou aldehydov možno zaradiť aldehydy voľné, prípadne hydratované. Do druhej skupiny možno začleniť aldehydy so sedemčlenným kruhom (hemialdál C_2-C_3 a hemiacetál $C_2-C'_6$). Tretiu skupinu, do ktorej priradujeme nereagujúce aldehydické skupiny, tvoria buď hemiacetály vznikajúce medzi susednými makromolekulami, alebo hemiacetály s päťčlenným kruhom medzi C_3 a C_6 pôvodnej glukózovej jednotky celulózy.

Dá sa očakávať, že ďalším zvyšovaním reakčnej teploty by sa rozdiel reakčnej rýchlosti medzi voľnými, prípadne hydratovanými aldehydmi a hemiacetálmi so sedemčlenným kruhom (obidva spomínané typy) vyrovnal podobne, ako je to pri nižších teplotách. Rozdiel by však bol v priebehu kriviek oximácie a teda aj jej reakčnej rýchlosti.

ОКСИМИРОВАНИЕ ОКСИЦЕЛЛЮЛОЗЫ

М. Пащека

Химический институт Словацкой академии наук,
Братислава

В случае целлюлозы окисленной периодатом натрия существует несколько видов альдегидных групп. Измерением скорости окисмирования альдегидных групп, при постоянном значении pH , проведена их количественная и качественная дифференциация.

ции, именно, на альдегидные группы очень реактивные (свободные и гидратированные), реагирующие с средней скоростью (семичленные циклические полуацеталы или полуалдалы) и неактивные (междумолекулярные полуацеталы и полуацеталы с пятичленным кольцом).

Preložil M. Fedoroňko

OXIMATION OF CELLULOSE

M. Pašteka

Institute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences,
Bratislava

There are several forms of aldehyde groups in cellulose oxidised by sodium periodate. Investigating the reaction rates of aldehyde group oximation at the constant pH value, qualitative and quantitative differentiation of these groups was carried out. The most reactive aldehyde groups were ascribed to free and hydrated aldehydes, respectively, those medium reactive to seven-membered cyclic hemiacetales or hemialdals and the not-reactive ones to intramolecular hemiacetales and hemiacetales with a five-membered ring, respectively.

Preložil I. Kompiš

LITERATÚRA

1. Kolthoff I. M., Lee T. S., *Ann. New York Acad. Sci.* **53**, 1093 (1951).
2. Lee T. S., *Organic Analysis*, Vol. **2**, 246 (red. Mitchell J., Kolthoff I. M., Proskauer E. S., Weissberger A.). Interscience Publishers, New York 1954.
3. Lee T. S., *Technique of Organic Chemistry*, Vol. **8**, 111 (red. Friess S. L., Weissberger A.). Interscience Publishers, New York 1953.
4. Fowler L., *Anal. Chem.* **27**, 1688 (1955).
5. Fowler L., Klinc H. R., Mitchell R. S., *Anal. Chem.* **27**, 1688 (1955).
6. Rochas P., Gavet L., Bussiere P., *Bull. Inst. text. France* **87**, 19 (1960).
7. Sihtola H., *Faserf. u. Textiltech.* **13** (7), 304 (1962).
8. Rowen J. W., Forziati F. H., Reeves R. E., *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 4484 (1952).
9. Spedding H., *J. Org. Chem.* **1960**, 3147.
10. Nevell T. P., *Chem. and Ind.* **1958**, 389.
11. Jermolenko I. N., Žbankov R. G., Ivanov V. I., Lenšina N. J., Ivanova V. S., *Izv. Akad. nauk SSSR, otd. chim. nauk* **1958**, 249.
12. Ivanov V. I., Jermolenko I. N., Gusev S. S., Lenšina N. J., *Izv. Akad. nauk SSSR, otd. chim. nauk* **1960**, 2249.
13. Sihtola H., Neimo L., Sumiala R., *J. Polymer Sci., Part C* (2), 289 (1963).
14. Hammet L. P., *Physical Organic Chemistry*, 329. McGraw-Hill, New York 1940.
15. Gladding E. K., Purves C. B., *Paper Trade J.* **116**, 26 (1943).

Do redakcie došlo 3. 6. 1966

Adresa autora:

Inž. Mikuláš Pašteka, CSc., Chemický ústav SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.