

ŠTÚDIUM VPLYVU SYMETRIE ESTEROV KYSELINY *TRANS-Δ⁹-OKTADECÉNOVEJ* (ELAIDOVEJ) NA VÝŠKU INFRAČERVENÉHO ABSORPČNÉHO PÁSA PRI 970 cm^{-1}

Š. KOVÁČ, V. KOMAN, E. KOMANOVÁ

Katedra organickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Katedra technickej mikrobiológie a biochémie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Vývojové pracovisko, n. p. Palma, Bratislava

Nerovinné deformačné vibrácie nenasýtených väzieb podrobne preštudovali P. Lambert a J. Lecomte [1], H. W. Thompson a P. Torkington [2], R. C. Gore a I. L. Johnson [3], R. S. Rassmussen, R. R. Brattain a P. S. Zucco [4], N. Sheppard a G. B. N. Sutherland [5]. Títo autori skúmali celý rad infračervených absorpčných spektier rozličných olefinických zlúčenín, pričom zistili silný absorpčný pás v oblasti okolo 965 cm^{-1} . M. Kilpatrick a K. S. Pitzer [6] ako prví dokázali, že tento absorpčný pás je podmienený nerovinnými deformačnými vibráciami C—H väzieb nenasýtených zlúčenín v *trans*-konfigurácii. Neskôr N. Sheppard a G. B. N. Sutherland [5, 7] poukázali vo svojej práci, že tento absorpčný pás sa nachádza len pri *trans*-zlúčeninách, kým pri *cis*-zlúčeninách chýba, čo je cennou pomôckou pri rozlišovaní *cis*-izomérov a *trans*-izomérov rozličných zlúčenín. Uvedení autori dokázali, že poloha tohto pásu a takisto aj jeho výška sa len málo mení.

V tejto práci sa sledoval vplyv dĺžky reťazca alkoholu použitého na esterifikáciu kyseliny *trans-Δ⁹-oktadecénovej* na výšku absorpčného pásu pri 970 cm^{-1} .

Experimentálna časť

Pripravené estery kyseliny *trans-Δ⁹-oktadecénovej* [7] sa najskôr vyhodnotili metódou rozdeľovacej papierovej chromatografie. Benzénové roztoky (5 % -né) skúmaných esterov sa vyvíjali na chromatografickom papieri Whatman 1, impregnovanom undekánom s b. v. $190\text{--}210 \text{ }^\circ\text{C}$ a zmesou acetonitril—kyselina octová v pomere 1 : 3 pri teplote $22 \text{ }^\circ\text{C}$ [12]. Potom sa chromatogramy ozrejmili 1 % vodným roztokom KMnO_4 .

Z výsledkov chromatografického rozdeľovania sa vypočítali R_F hodnoty, ktoré sú uvedené v tab. 1.

Rozdelenie skúmaných esterov je zrejme z obr. 1 až 4. Všetky estery sa ukázali chromatograficky čisté okrem etylesteru a izopropylesteru. Tieto obsahovali znečisteninu s rovnakou R_F hodnotou (0,416).

Z chromatogramov je zrejme, že najlepšie možno rozdeliť zmes I na obr. 4, kde R_F hodnoty esterov sú najrozdielnejšie.

Po chromatografickom zhodnotení esterov kyseliny *trans-Δ⁹-oktadecénovej* sa na dvojlúčovom infračervenom spektrofotometri UR—10 merali výšky absorpčných pásov

Tabuľka 1
 R_F hodnoty a extinkčné koeficienty esterov kyseliny *trans*- Δ^9 -oktadecénovej

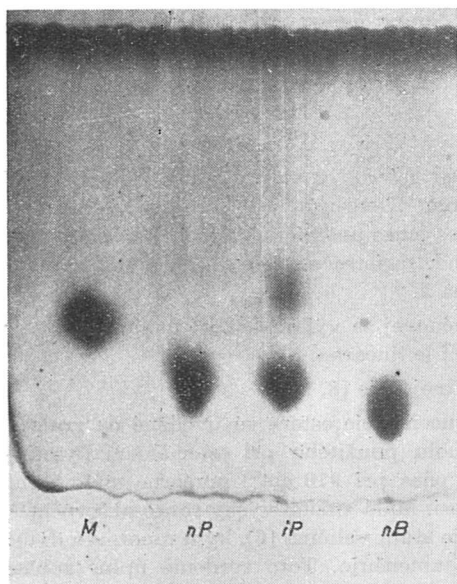
Ester	R_F hodnota	ϵ
metyl-	0,415	0,439
etyl-	0,365	0,448
<i>n</i> -propyl-	0,290	0,455
izopropyl-	0,293	0,457
<i>n</i> -butyl-	0,235	0,460
izobutyl-	0,294	—
sek-butyl-	0,275	—
<i>n</i> -amyl-	0,250	0,468
<i>n</i> -hexyl-	0,170	0,472
<i>n</i> -oktyl-	0,115	0,486
<i>n</i> -decyl-	0,100	0,497
benzyl	0,265	0,462
β -etoxyetyl-	0,506	0,512

$$\epsilon = \text{extinkčný koeficient} \left(\frac{E_{\nu}(970) \text{ cm}^{-1}}{c \cdot d} \right),$$

kde E = extinkcia,

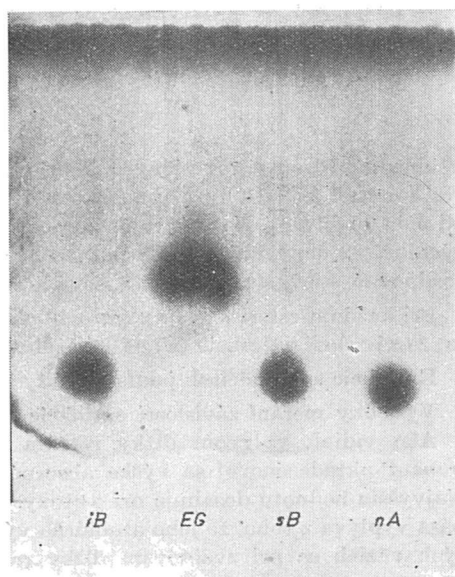
c = koncentrácia v g/l,

d = hrúbka kvety v cm.



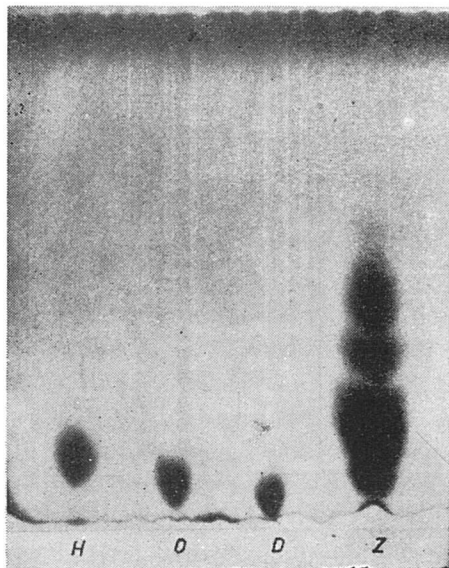
Obr. 1. Chromatografický obraz esterov kyseliny *trans*- Δ^9 -oktadecénovej.

M = metylester, n.P = *n*-propylester, i.P = *i*-propylester, n.B = *n*-butylester.

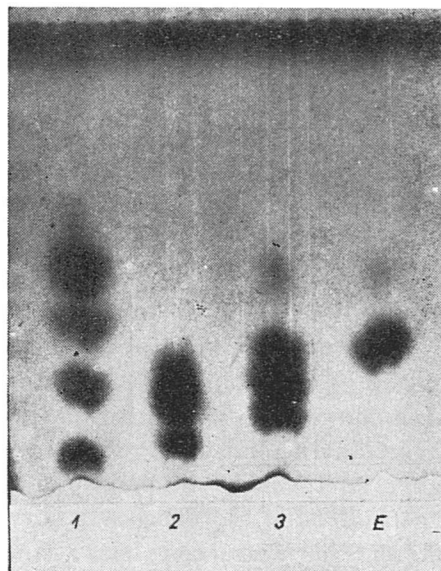


Obr. 2. Chromatografický obraz esterov kyseliny *trans*- Δ^9 -oktadecénovej.

i.B = izobutylester, EG = β -etoxyetyl-ester, s.B = sekundárny butylester, n.A = *n*-amylester.



Obr. 3. Chromatografický obraz esterov kyseliny *trans*- Δ^9 -oktadecénovej. H = hexylester, O = oktylester, D = decylester, Z = zmes uvádzaných esterov.



Obr. 4. Chromatografický obraz esterov kyseliny *trans*- Δ^9 -oktadecénovej. 1. zmes: β -etoxyetyl-, metyl-, *n*-butyl-, *n*-decylesteru; 2. zmes: izobutyl-, *n*-propyl-, *n*-amyl-, *n*-oktylesteru; 3. zmes: etyl-, izopropyl-, *sek*-butyl-, *n*-hexylesteru. E = etylester.

v oblasti 970 cm^{-1} pri rôznych koncentráciách esterov v CS_2 . Na meranie sa použiť NaCl-hranol a NaCl-kyvety o hrúbke 1,030 mm. Koncentrácia esterov sa pohybovala od 6 do 30 g/l CS_2 . Na prístroji sa pracovalo za týchto podmienok: štrbina 4, registračná rýchlosť $32\text{ cm}^{-1}/\text{min}$., zapisovací čas 32 sekúnd, registračné meradlo $32\text{ mm}/100\text{ cm}^{-1}$, zosilňovač $\sim 5,7$, šírka pásu 2, časová konštanta 2.

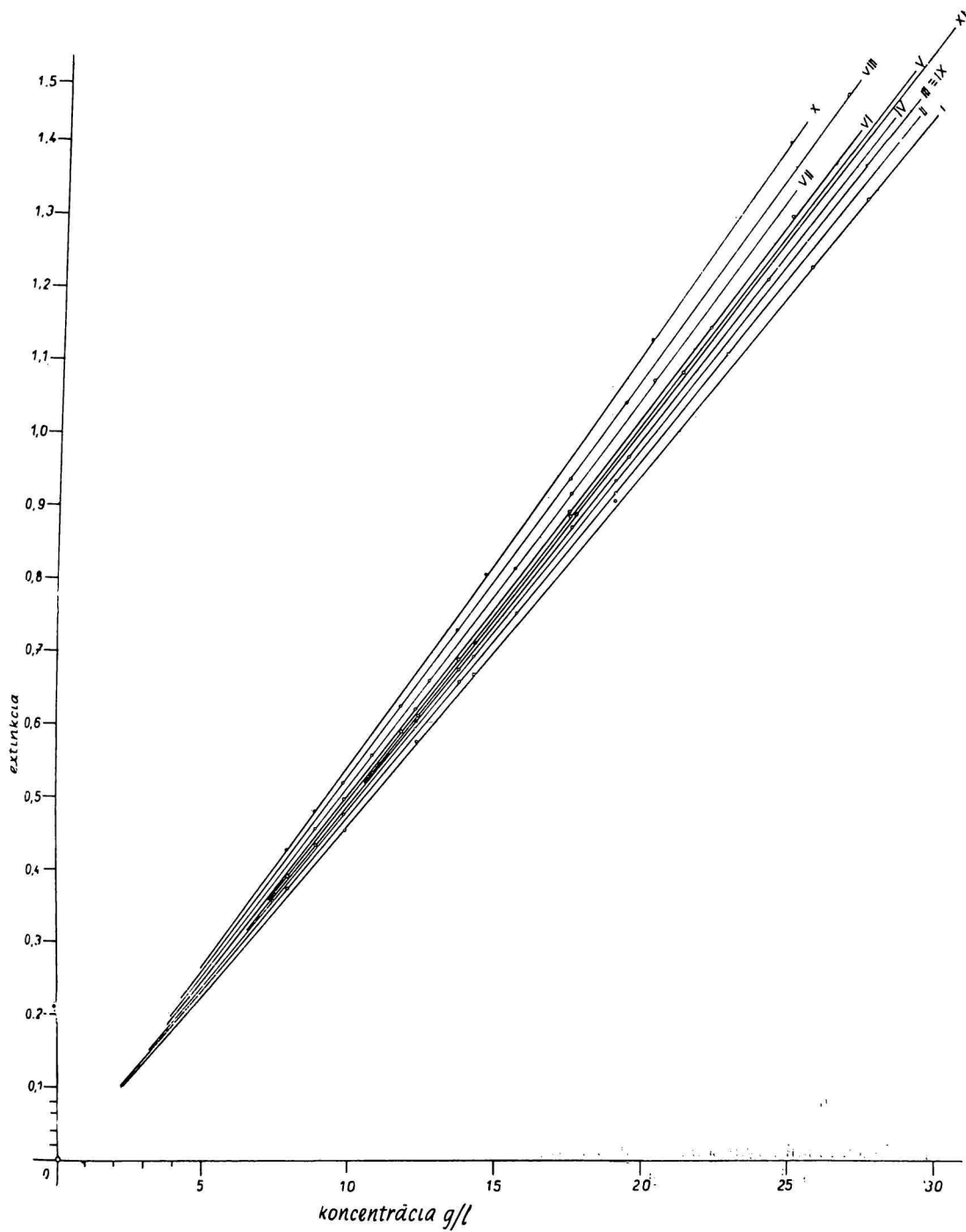
Pri každom esteri kyseliny *trans*- Δ^9 -oktadecénovej sa vykonalo šesť meraní. Ukázalo sa, že závislosť extinkcie (E) od koncentrácie (c) je lineárna.

Extinkcie sa vypočítali podľa metódy základnej línie [8, 9].

Výsledky meraní závislosti extinkcie od koncentrácie esteru sú uvedené na grafe 1.

Ako vidieť, vplyvom dĺžky reťazca alkoholu použitého pri esterifikácii kyseliny *trans*- Δ^9 -oktadecénovej sa výška absorpčného pásu pri 970 cm^{-1} pomerne málo mení. Najvyššiu hodnotu dosahuje pri β -etoxyetyléteri. Malá zmena výšky tohto absorpčného pásu vyplýva z toho, že jeho absolútna výška je stála veličina [6], kým množstvo dvojitých väzieb sa pri zväčšovaní dĺžky reťazca znižuje. Toto tvrdenie úplne súhlasí

Graf. 1. Závislosť extinkcie od koncentrácie esterov kyseliny *trans*- Δ^9 -oktadecénovej. I. metylester, II. etylester, III. *n*-propylester, IV. butylester, V. *n*-amylester, VI. *n*-hexylester, VII. *n*-oktylester, VIII. *n*-decylester, IX. izopropylester, X. β -etoxyetyl-ester, XI. benzylester.



s údajmi literatúry [10] v takých prípadoch, keď substituenty na obidvoch uhlíkových atóмоch spojených dvojitou väzbou sú rovnaké. V tých prípadoch, keď sú substituenty rôzne, mení sa aj výška tohto absorpčného pásu. Napríklad O. D. Shreve [11] uvádza extinkčné koeficienty absorpčného pásu pri 970 cm^{-1} tieto: kyselina elaidová (0,552), kyselina petroselaidová (0,560), elaidylalkohol (0,523), trielaidín (0,475), metylelaidát (0,442) s rozmermi extinkčných koeficientov $l \cdot g^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Z týchto hodnôt, ako aj nami nameraných a vypočítaných hodnôt extinkčných koeficientov esterov kyseliny *trans*- Δ^9 -oktadecénovej vidieť, že porušovanie symetrie molekuly vplýva na výšku absorpčného pásu pri 970 cm^{-1} .

Vypočítané extinkčné koeficienty esterov kyseliny *trans*- Δ^9 -oktadecénovej sú uvedené v tab. 1.

Сúhrn

Pri esteroch kyseliny *trans*- Δ^9 -oktadecénovej (elaidovej) sa pomocou infračervenej spektroskopie skúmal vplyv dĺžky reťazca alkoholu, použitého pri esterifikácii, na výšku absorpčného pásu pri 970 cm^{-1} . Extinkčné koeficienty sa merali v rozpúšťadle CS_2 na dvojlúčovom infračervenom spektrofotometri UR—10. Zistilo sa, že dĺžka reťazca alkoholického zvyšku na karbonylovom uhlíku karboxylovej skupiny vplýva na výšku tohto pásu. Skúmané estery sa sledovali takisto papierovou chromatografiou a stanovili sa ich R_F hodnoty.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СИММЕТРИИ ЭФИРОВ ТРАНС- Δ^9 -ОКТАДЕЦЕНОВОЙ (ЭЛАИДОВОЙ) КИСЛОТЫ НА ВЫСОТУ ИНФРАКРАСНОЙ АБСОРБЦИОННОЙ ПОЛОСЫ ПРИ 970 cm^{-1}

Ш. КОВАЧ, В. КОМАН, Е. КОМАНОВА

Кафедра органической химии Словацкой высшей технической школы
в Братиславе

Кафедра технической микробиологии и биохимии Словацкой высшей
технической школы в Братиславе

Рационализаторский отдел н. п. Пальма в Братиславе

Выводы

У эфиров *транс*- Δ^9 -октадеценовой (элаидовой) кислоты изучалось при помощи инфракрасной спектроскопии влияние длины цепи спирта, примененного при этирификации на высоту абсорбционной полосы при 970 cm^{-1} . Экстинкционные коэффициенты измерялись в растворителе CS_2 на двухлучевом инфракрасном спектрофотометре UR—10. Определилось, что длина цепи спиртового остатка на карбонильном углероде карбоксильной группы влияет на высоту этой полосы. Исследованные эфиры изучались тоже бумажной хроматографией и определены величины их R_F .

Поступило в редакцию 10. 6. 1960 г.

STUDIUM DES EINFLUSSES DER SYMMETRIE VON ESTERN
DER *TRANS*- Δ^9 -OCTADECENSÄURE (ELAIDINSÄURE)
AUF DIE HÖHE DES INFRAROTABSORPTIONSBANDS
BEI 970 cm^{-1}

Š. KOVÁČ, V. KOMAN, E. KOMANOVÁ

Lehrstuhl für organische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule
in Bratislava

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

Entwicklungsarbeitsstätte des Nationalunternehmens Palma in Bratislava

Zusammenfassung

Bei den Estern der *trans*- Δ^9 -Octadecensäure (Elaidinsäure) wurde mittels der Infrarot-spektroskopie der Einfluss der Kettenlänge des bei der Veresterung verwendeten Alkohols auf die Höhe des Absorptionsbands bei 970 cm^{-1} untersucht. Die Extinktionskoeffizienten wurden im Lösungsmittel CS_2 auf einem Doppelstrahlinfrarotspektrophotometer UR—10 gemessen. Es wurde festgestellt, dass die Kettenlänge des alkoholischen Restes am Carbonylkohlenstoff der Carboxylgruppe die Höhe dieses Bands beeinflusst. Die untersuchten Ester wurden gleichfalls mittels Papierchromatographie untersucht und deren R_F -Werte ermittelt.

In die Redaktion eingelangt den 10. 6. 1960

LITERATÚRA

1. Lambert P., Lecomte J., *Ann. phys.* 10, 503 (1938).
2. Thompson H. W., Torkington P., *Trans. Faraday Soc.* 41, 246 (1945).
3. Gore R. C., Johnson I. L., *Phys. Rev.* 68, 283 (1943).
4. Rassmussen R. S., Brattain R. R., Zucco P. S., *J. Chem. Phys.* 15, 135 (1947).
5. Sheppard N., Sutherland G. B. N., *Proc. Roy Soc. A* 196, 195 (1949).
6. Kilpatrick M., Pitzer K. S., *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 38, 191 (1947).
7. Koman V., Kováč Š., Komanová E., *Chem. zvesti* 15, 441 (1961).
8. Lecomte J., *Le rayonnement infrarouge*, Paris 1949; ruský preklad, Moskva 1958, 347.
9. Kössler I., *Infračervená spektroskopie v chemické analýze*, Praha 1960.
10. Hampton R. R., *Anal. Chem.* 21, 293 (1949).
11. Shreve O. D., Heether M. R., Knight M. B., Swern O., *Anal. Chem.* 22, 1261 (1950).
12. Kaufmann H. P., Mohr E., *Fette-Seifen-Anstrichmittel* 60, 165 (1958).

Do redakcie došlo 10. 6. 1960

Adresa autorov:

Dr. inž. Štefan Kováč, C. Sc., inž. Václav Koman, Bratislava, Kollárovo nám. 2,
Chemický pavilón SVŠT.

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