

Stanovenie kremíka v *O*-(trimetylsilyl)derivátoch sacharidov

V. BÍLIK, I. JEŽO, L. STANKOVIČ

*Chemický ústav Slovenskej akadémie vied, Oddelenie chémie monosacharidov,
Bratislava*

V práci je opísaná metóda stanovenia kremíka v niektorých derivátoch *O*-(trimetylsilyl)sacharidov, *O*-(trimetylsilyl)polyolov, *N*-(trimetylsilyl)amínov a trimetylsilylesterov organických kyselín. Stanovenie je založené na hydrolytickom rozložení látky, pričom splodiny hydrolyzy — trimetylsilanol a hexametyldisiloxán — sú prúdom kyslíka vnášané do spaľovacej trubice, kde sa kvantitatívne spaľujú na kyslíčnik kremičitý.

O-(Trimetylsilyl)deriváty sacharidov sú látky ľahko hydrolyzovateľné v mierne kyslom, ako aj v alkalickom prostredí. Východiskové sacharidy možno z týchto zlúčenín získať už hydrolyzou vodou, prípadne vodnými roztokmi metanolu, resp. etanolu, pričom ako ďalšie splodiny hydrolyzy vznikajú trimetylsilanol a hexametyldisiloxán. Pomer organokremičitých produktov vzniknutých hydrolyzou závisí od spôsobu hydrolyzy. V kyslom prostredí vzniká viac trimetylsilanolu, naproti tomu v alkalickom prostredí sa tvorí viac hexametyldisiloxánu. Napríklad hydrolyza penta-*O*-(trimetylsilyl)-*D*-glukózy s 2 *N*-H₂SO₄ pri bode varu roztoku je skončená za 30 minút za vzniku trimetylsilanolu, niečo hexametyldisiloxánu a splodín rozkladu cukru [1].

Metódy stanovenia kremíka v organokremičitých látkach, založené na spaľovaní látky v prúde kyslíka priamo v spaľovacej trubici (súhrn literatúry [2]), sú menej vhodné pre per-*O*-(trimetylsilyl)sacharidy, pretože tieto sú pomerne termicky stabilné a vyznačujú sa vysokým bodom varu. Zahrievanie analyzovanej látky si preto žiada vysoké teploty a potom spaľovanie prebieha často explozívne. Z uvedeného dôvodu sme modifikovali metódu stanovenia kremíka tak, že *O*-(trimetylsilyl)deriváty sacharidov sa hydrolyzujú s 2 *N*-H₂SO₄, pričom hydrolyzačné produkty — trimetylsilanol a hexametyldisiloxán — sú postupne z hydrolyzačného prostredia odnášané prúdom kyslíka do spaľovacej trubice, kde sa kvantitatívne spaľujú na platinovej sieťke.

Výsledky analýz (tab. 1) sú reprodukovateľné a spravidla nižšie než teoretické hodnoty, čo možno vysvetliť pravdepodobne rozložením organokremičitých produktov hydrolyzy už v hydrolyzačnej nádobke za vzniku menej prchavých látok.

Predloženú metódu stanovenia kremíka možno použiť aj pre niektoré deriváty *O*-(trimetylsilyl)polyolov, deriváty *N*-(trimetylsilyl)amínov, ako aj trimetylsilylesterov organických kyselín.

Experimentálna časť

Analyzované vzorky (tab. 1) sa pripravili postupmi, uvedenými v literatúre.

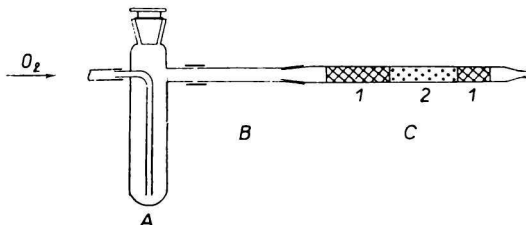
Aparatúra pre stanovenie kremíka (obr. 1) sa skladá z hydrolyzačnej nádoby *A* (výška 20 cm, priemer 3 cm), opatrenej v hornej časti zábrusovým uzáverom, trubicou pre prívod kyslíka, ktorá siaha na jej dno, a vývodom, ďalej zo spojovacej kremennej trubice *B* so zábrusom (dĺžka 13 cm, priemer 1,1 cm), ktorá je spojená s hydrolyzačnou nádobkou. Spaľovacia kremenná trubica *C* má dĺžku 19 cm. V jej strednej časti je uložená platínová sieťka o dĺžke 4 cm, kremenná vata (pre elementárne analýzy) o dĺžke 4 cm a opäť

Tabuľka 1

Zlúčenina	Sumárny vzorec	% Si		Chyba v %	Literatúra
		vypočítané	zistené		
tetra- <i>O</i> -(trimetylsilyl)- <i>D</i> -arabínóza	$C_{17}H_{42}O_5Si_4$	25,58	25,35	—0,90	[3]
penta- <i>O</i> -(trimetylsilyl)- <i>D</i> -glukóza	$C_{21}H_{52}O_6Si_5$	25,90	25,38	—2,01	[1]
penta- <i>O</i> -(trimetylsilyl)- <i>D</i> -galaktóza	$C_{21}H_{52}O_6Si_5$	25,90	25,48	—1,62	[4]
penta- <i>O</i> -(trimetylsilyl)- <i>D</i> -fruktóza	$C_{21}H_{52}O_6Si_5$	25,90	25,50	—1,55	[4]
okta- <i>O</i> -(trimetylsilyl)-sacharóza	$C_{36}H_{88}O_{11}Si_8$	24,41	23,74	—2,74	[4]
okta- <i>O</i> -(trimetylsilyl)-maltóza	$C_{36}H_{88}O_{11}Si_8$	24,41	23,87	—2,21	[5]
hexa- <i>O</i> -(trimetylsilyl)- <i>D</i> -manit	$C_{24}H_{62}O_6Si_6$	27,37	27,05	—1,17	[6]
hexa- <i>O</i> -(trimetylsilyl)-dulcitol	$C_{24}H_{62}O_6Si_6$	27,37	26,58	—2,89	[6]
1,2-bis(trimetylsilyloxy)-jantaran trimetylsilylnatý	$C_{18}H_{38}O_6Si_4$	25,58	24,84	—2,89	[4]
bis(trimetylsilyl)ester kyseliny fumarovej	$C_{10}H_{20}O_4Si_2$	21,55	21,47	—0,37	[4]
bis- <i>N,N'</i> -(trimetylsilyl)-etyléndiamín	$C_8H_{24}N_2Si_2$	27,45	27,40	—0,18	[7]
bis- <i>N,N'</i> -(trimetylsilyl)-hexametyléndiamín	$C_{12}H_{32}N_2Si_2$	21,54	21,41	—0,60	[7]

Priemerný rozdiel paralelných stanovení je 0,30 % Si.

platinová sieťka o dĺžke 2 cm. Spaľovacia kremenná trubica (váha s náplňou 23 g) je spojená so spojovacou kremennou trubicou so zábrusom a na druhom konci kónicky zúžená. Hydrolyzačná nádobka je uložená v olejovom kúpeli s regulovaním teploty.



Obr. 1. A. hydrolyzačná nádobka; B. spojovacia kremenná trubica; C. spaľovacia kremenná trubica s náplňou.
1. platinová sieťka; 2. kremenná sieťka.

Postup stanovenia

Spaľovacia trubica s náplňou sa samostatne vyžíha do konštantnej váhy a potom sa spojí so spojovacou trubicou. Do hydrolyzačnej nádobky sa dá 0,5 ml 2 N-H₂SO₄ a do aparatury sa zavedie prúd kyslíka rýchlosťou 30—35 ml/min., pričom spaľovacia trubica sa žíha tak, aby celá náplň trubice bola žhavená na 650—700 °C. Analyzovaná látka (15—25 mg), navážená na platinovej lodičke, vloží sa cez uzáver do hydrolyzačnej nádobky. Na vzduchu nestále látky (bis-*N,N'*-(trimetylsilyl)etyléndiamín, bis-*N,N'*-(trimetylsilyl)hexametyléndiamín) sa navažujú v sklenených kapilárach, ktoré sa v hydrolyzačnej nádobke rozbijú. Po vložení skúmanej látky sa začne s vyhrievaním olejového kúpeľa, ktorý sa 1 hodinu udržuje pri teplote 85—90 °C a ďalšie 2 1/2 hodiny pri teplote 120—125 °C. Po tejto dobe sa odpojí spaľovacia trubica a samostatne sa žíha do konštantnej váhy. Z prírastku váhy spaľovacej trubice sa zisťuje obsah kysličníka kremičitého.

Ďakujeme A. Sedlákovi za stanovenie niektorých fyzikálnochemických konštant skúmaných látok.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ В *O*-(ТРИМЕТИЛСИЛИЛ)ПРОИЗВОДНЫХ САХАРИДОВ

В. Билик, И. Ежо, Л. Станкович

Химический институт Словацкой академии наук, Отдел химии моносахаридов, Братислава

В работе описан метод определения кремния в некоторых производных *O*-(триметилсилил)сахаридов, *O*-(триметилсилил)полиолов, *N*-(триметилсилил)аминов и триметилсилилэфиров органических кислот. Определение основано на гидролитическом расщеплении вещества, причем продукты гидролиза — триметилсиланол и гексаметилдисилоксан — в струе кислорода премещаются в сжигательную трубку, в которой количественно сжигаются до окиси кремния.

Preložil M. Fedoroňko

BESTIMMUNG VON SILICIUM IN *O*-(TRIMETHYLSILYL)-DERIVATEN
DER SACCHARIDE

V. Bílik, I. Ježo, E. Stankovič

Chemisches Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, Abteilung
Chemie der Monosaccharide, Bratislava

In der vorliegenden Arbeit wird eine Methode der Bestimmung von Silicium in einigem Derivat der *O*-(Trimethylsilyl)-saccharide, der *O*-(Trimethylsilyl)-polyole, der *N*-(Trimethylsilyl)-amine, und der Trimethylsilylester organischer Säuren beschrieben. Die Bestimmung gründet sich auf die hydrolytische Zersetzung des Stoffs, wobei man die Produkte der Hydrolyse — das Trimethylsilanol und das Hexamethyldisiloxan — durch einen Sauerstoffstrom in ein Verbrennungsrohr einträgt, wo diese quantitativ zu Siliciumdioxid verbrannt werden.

Preložil K. Ullrich

LITERATÚRA

1. Henglein F. A., Scheinost K., *Makromol. Chem.* **21**, 59 (1956).
2. Kreškov A. P., Bork V. A., Bondarevskaja E. A., Myšlajeva L. V., Sjavcillo S. V., Šemiatenkova V. T., *Praktičeskoje rukovodstvo po analizu monomernych i polimernych kremnijorganičeskych sojedinenij*, 310. Goschimizdat, Moskva 1962.
3. Bílik V., Ježo I., *Chem. zvesti* **17**, 861 (1963).
4. Henglein F. A., Abelsnes G., Heneka H., Lienhard K., Nakhre P., Scheinost K., *Makromol. Chem.* **24**, 1 (1957).
5. Hedgley E. J., Overend W. G., *Chem. Ind.* **1960**, 378.
6. Sprung M. M., Nelson L. S., *J. Org. Chem.* **20**, 1750 (1955).
7. Henglein F. A., Lienhard K., *Makromol. Chem.* **32**, 218 (1959).

Do redakcie došlo 28. 9. 1963

*Adresa autorov:**Prom. chemik Vojtech Bílik, dr. inž. Ivan Ježo, C. Sc., prom. chemik Ludovít Stankovič, Chemický ústav SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.*