

## Esterifikácia hydroxyetylcelulózy *p*-nitrobenzoylchloridom na rozhraní fáz

M. PAŠTEKA, F. BRÁUER

*Chemický ústav Slovenskej akadémie vied,  
Bratislava*

Uskutočnili sme acyláciu hydroxyetylcelulózy o stupni substitúcie 0,2 *p*-nitrobenzoylchloridom reakciou na rozhraní fáz. Nepolárnu fázu tvoril benzénový roztok *p*-nitrobenzoylchloridu a polárnu fázu 1 % roztok hydroxyetylcelulózy v 2 % vodnom roztoku hydroxidu sodného. Obidve fázy sa navzájom dispergovali silným miešaním, čím sa zväčšil reakčný povrch a skrátil sa čas reakcie. Cieľom týchto pokusov bolo prešetriť, či substitúcia reťazcov celulózy reakciou na rozhraní fáz prebieha stereospecificky, ako sa to opisuje pri obdobnej reakcii iných rozpustných derivátov celulózy.

Roku 1961 Sun-Tun a spolupracovníci [1] robili pokusy o prípravu acylderivátov celulózy za veľmi miernych podmienok kondenzáciou na rozhraní fáz. Pri tejto metóde esterifikácie sa vychádza z prác E. L. Wittbeckera a spolupracovníkov [2, 3], ktorí pripravili polykondenzáty polyamidového a polyesterového typu z diaminov, resp. diolov a chloridov dikarboxylových kyselín.

Sun-Tun a spolupracovníci [1] použili pri príprave acylderivátov celulózy chlorid monokarboxylovej kyseliny (namiesto dikarboxylovej kyseliny) v benzénovom roztoku a derivát celulózy, rozpustný vo vode alebo v zriedených vodných roztokoch alkalického hydroxidu (namiesto diamínu, resp. diolu). Fázy sa silným miešaním dispergovali, pričom prebiehala acylácia.

Podľa výsledkov práce [1] najvyšší stupeň esterifikácie *p*-nitrobenzoylchloridom (1,35) sa dosiahol pri karboxymetylcelulóze o stupni karboxymetylácie 0,25 pri 0 °C, o koncentrácii NaOH 2 % a koncentrácii karboxymetylcelulózy 1 % v roztoku NaOH v priebehu 10 minút pri pohybe miešadla 3000 ot./min. Molárny pomer chloridu kyseliny ku glukózovým jednotkám v karboxymetylcelulóze bol 30 l a jeho koncentrácia v benzéne bola 15 %. V prípade použitia xantogenátu celulózy vo forme 1 % roztoku v 2 % roztoku NaOH za obdobných podmienok stupeň acylácie *p*-nitrobenzoylchloridom neprekročil 1,5. Tieto výsledky viedli k názoru, že hranica acylácie 1,5 je daná definovanou orientáciou celulózy (xantogenátu, karboxymetylcelulózy) voči fázovému rozhraniu v okamihu reakcie, takže pri susedných glukózových jednotkách celulóze dochádza striedavo raz k substitúcii do polohy C<sub>6</sub>, raz do polohy C<sub>2</sub> a C<sub>3</sub>.

V snahe overiť pravdivosť tohto tvrdenia uskutočnili sme najprv reprodukciu experimentu pre hydroxyetylcelulózu o stupni hydroxyetylácie 0,2 a priemernom polymerizačnom stupni (PPS) ca 280. Predpokladanú pravidelnosť striedavej substitúcie do polôh C<sub>6</sub> a do polôh C<sub>2</sub> a C<sub>3</sub> sme overovali frakčným zrážaním acylovaného derivátu z roztoku v dimetylformamide metanolom a acetónovou extrakciou.

### Experimentálna časť

#### *A. Príprava p-nitrobenzoylhydroxyetylcelulózy*

1 g vzduchosuhej hydroxyetylcelulózy sa rozpustil v 100 ml 2 % NaOH a preniesol sa

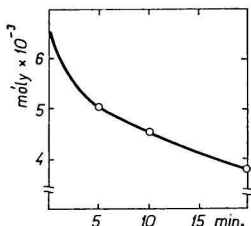
do sulfonačnej banky, chladenej rozdrveným ľadom na 0–5 °C. Potom sa za silného miešania (3300 ot./min.) pridával roztok 20 g *p*-nitrobenzoylchloridu v 150 ml benzénu (molárny pomer *p*-nitrobenzoylchloridu ku glukózovým jednotkám v hydroxyetylcelulóze bol 18 : 1). Po skončení reakcie sa vyzrážaný produkt odsal na Büchnerovom lieviku, premyl sa vodou a alkoholom. Potom sa vzorka 4 až 5 hodín extrahovala etanolom v Soxhletovom prístroji, vysušila sa a analyticky sa stanovil dusík.

Analogicky sa pripravil *p*-nitrobenzoylový derivát sulfoetylcelulózy, škrobu, celobiózy a hemicelulózy.

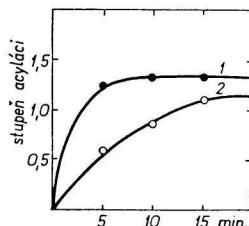
### B. Sledovanie hydrolýzy *p*-nitrobenzoylchloridu za podmienok medzifázovej kondenzácie pri 20 °C

Do sulfonačnej banky sa pridal 2 % roztok NaOH (100 ml) a roztok 20 g *p*-nitrobenzoylchloridu v 150 ml benzénu. Obidve fázy sa premiešavali miešadlom s 3300 ot./min. Pribeh hydrolýzy, sledovaný acidimetricky stanovením úbytku NaOH (obr. 1), svedčí o tom, že chladenie na 0–5 °C nie je nevyhnutné. Tento názor potvrdil i pokus o prípravu *p*-nitrobenzoylhydroxyetylcelulózy podľa uvedeného postupu pri teplote 20 °C, pri ktorom sa dosiahli rovnaké výsledky substitúcie.

Za týchto reakčných podmienok hydrolyzuje totiž v priebehu 15 minút len asi tretina množstva *p*-nitrobenzoylchloridu a teda je zachovaný dostatočný nadbytok acylačného činidla.



Obr. 1. Priebeh hydrolýzy *p*-nitrobenzoylchloridu pri teplote 20 °C.



Obr. 2. Priebeh *p*-nitrobenzoylácie hydroxyetylcelulózy o polymerizačnom stupni 280 (krivka 1) a 550 (krivka 2).

## Výsledky a diskusia

Pri extrakcii pravidelne substituovanej vzorky acylovaného derivátu celulózy (po etanolovej extrakcii kyseliny *p*-nitrobenzoovej) acetónom nemalo by dôjsť k poklesu obsahu dusíka. Z tab. 1 a 2 však vidieť pokles obsahu dusíka pri jednotlivých vzorkách. Tento pokles je spôsobený frakčným vyextrahovaním hydroxyetylcelulózy o vyššom stupni nitrobenzoylácie. Uvedené skutočnosti jednoznačne svedčia o tom, že esterifikácia hydroxyetylcelulózy *p*-nitrobenzoylchloridom na rozhraní fáz nie je stereospecifická a teda nevedie k produktu s predpokladaným pravidelným rozložením substituentov na celulóзовom reťazci.

Ďalšie potvrdenie toho vyplýva aj z výsledkov informatívneho frakčného zrážania *p*-nitrobenzoylhydroxyetylcelulózy so stupňom acylácie 1,5 (PPS = 280) z roztoku

v dimetylformamide metanolom (tab. 3). Získali sme frakcie s obsahom dusíka 0,5, 1,2, resp. 1,5 %. Pri rozpúšťaní *p*-nitrobenzoylhydroxyetylcelulózy so stupňom acylácie 1,15 (PPS = 550) v dimetylformamide ostal zasa nerozpustný zvyšok s obsahom dusíka 3 %.

Tabuľka 1

Vplyv extrakcie *p*-nitrobenzoylhydroxyetylcelulózy (PNHEC) acetónom na zmenu obsahu dusíka

Vzorka	Po extrakcii etanolom		Po extrakcii acetónom	
	% N	SS	% N	SS
PNHEC 1	5,37	1,50	4,96	0,55
PNHEC 2	5,20	1,40	4,75	1,10
PNHEC 3	5,50	1,55	4,00	0,80

Tabuľka 2

Vplyv extrakcie a frakcionácie *p*-nitrobenzoylhydroxyetylcelulózy acetónom na zmenu obsahu dusíka a stupňa substitúcie (SS)

Vzorka	extrahovaná etanolom		extrahovaná acetónom		rozpustná v acetóne	
	% N	SS	% N	SS	% N	SS
1	4,93	1,20	4,28	0,90	5,90	1,90
2	5,06	1,25	4,14	0,85	6,10	2,05

Tabuľka 3

Frakcionácia *p*-nitrobenzoylhydroxyetylcelulózy metanolom a stupeň acylácie týchto frakcií

Vzorka	% N	SS
pôvodná	5,39	1,50
frakcia I	3,03	0,50
frakcia II	4,85	1,20

Prešetrili sme aj vplyv polymerizačného stupňa derivátu celulózy na stupeň acylácie. Výsledky týchto pokusov sú interpretované na obr. 2. Keďže v prípade hydroxyetylcelulózy s vyšším priemerným polymerizačným stupňom sa dosahujú nižšie hodnoty stupňa acylácie (nitrobenzoylácie), rozšírili sme tieto pokusy aj o sledovanie acylácie celobiózy (disacharid), hemicelulóz (nízkopolymérny polysacharid), škrobu a sulfoetylcelulózy na rozhraní fáz. Výsledky uvedené v tab. 4

ukazujú malé rozdiely stupňa acylácie pri polysacharidoch, ale úplnú acyláciu celobiózy. Pri uvedených polysacharidoch je acylácia obmedzená pravdepodobne tým, že čiastočnou acyláciou (v začiatkových fázach reakcie) menia sa vlastnosti polysacharidov a ich koloidnochemický stav na rozhraní fáz a že makromolekuly polysacharidov nie sú rigidné útvary (môžu mať tvar helixový alebo kľbkovitý). Makromolekuly nie sú preto na rozhraní fáz rovnomerne rozložené a polohy substitúcie sú viac-menej náhodné a neregulované.

Tabuľka 4

*p*-Nitrobenzoylácia rozličných sacharidov

<i>p</i> -Nitrobenzoylderivát	% N	SS
celobiózy	7,4	4,05
škrobu	4,98	1,25
hemicelulózy	5,54	1,58
sulfoetylcelulózy	5,67	1,65

Tabuľka 5

Vplyv stupňa hydroxyetylácie celulózy na stupeň acylácie hydroxyetylcelulózy (HEC) na rozhraní fáz

Vzorka	% N	SS
HEC 0,2 SS	5,37	1,50
HEC 0,5 SS	5,03	1,26
HEC 1,0	4,80	1,15

Zistili sme ďalej záporný vplyv vyššieho počtu na celulózu naviazaných hydroxyetylových skupín na stupeň esterifikácie *p*-nitrobenzoylchloridom (tab. 5). Je to v súlade s poznatkami [4], že zvyšujúci sa počet hydroxyetylových skupín na celulóзовom reťazci má negatívny vplyv na jej solvatáciu vo vodnom roztoku NaOH rovnakej koncentrácie. Znížená solvatácia môže zhoršiť pri nukleofilnej substitúcii prístup činidla (v našom prípade *p*-nitrobenzoylchloridu) ku skupinám OH celulózy a tým spôsobiť zníženie stupňa substitúcie.

Takisto sa zistilo, že zámenou hydroxyetylových skupín za sulfoetylóve sa môže ovplyvniť stupeň acylácie. Je pravdepodobné, že druh substituenta bude vplyvať na koloidnochemický stav makromolekúl na rozhraní fáz a tým aj na stupeň acylácie.

#### ЭТЕРИФИКАЦИЯ ГИДРОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ *n*-НИТРОБЕНЗОИЛХЛОРИДОМ НА ГРАНИЦЕ ФАЗ

М. Паштека, Ф. Брэвер

Химический институт Словацкой академии наук,  
Братислава

При ацилировании низкозамещенной гидроксиптилцеллюлозы *n*-нитробензоилхлоридом на границе фаз хотя и образуется производное с наполовину возможной степенью этерификации 1,5, но ацильные заместители не чередуются регулярно на OH-группах C<sub>6</sub> или же на C<sub>2</sub> и C<sub>3</sub> соседнего глюкозного звена макромолекулы производного целлюлозы, как это ожидалось на основе предположения об определенной ориентации молекул целлюлозы по отношению к границе фаз во время реакции.

Экстракция образовавшейся *n*-нитробензоилгидроксиптилцеллюлозы ацетоном, а также ее фракционированное осаждение метанолом из раствора диметилформамида по-

казали, что после реакции в макромолекуле целлюлозы находится набор различно этерифицированных и даже неэтерифицированных глюкозных единиц. Неравномерность разделения ацилов на макромолекулах целлюлозы объясняется тем, что они не являются жесткими и что во время ацилирования изменяются их свойства и их коллоидно-химическое состояние.

*Перевела Т. Диллингерова*

ESTERIFICATION OF HYDROXYETHYL CELLULOSE WITH  
*p*-NITROBENZOYL CHLORIDE IN THE BOUNDARY BETWEEN PHASES

M. Pašteka, F. Bräuer

Institute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences,  
Bratislava

Low level substituted hydroxyethyl cellulose when acylated with *p*-nitrobenzoyl chloride in the boundary between phases led to a derivative of esterification degree 1.5 which is one half of the feasible value. However, the acyl substituents are not regularly alternated on the hydroxyl groups C<sub>6</sub>, or C<sub>2</sub> and C<sub>3</sub> of the neighbouring glucose unit of the cellulose derivative macromolecule, as anticipated on the basis of the assumption of particular orientation of the cellulose macromolecules toward the boundary of phases in the moment of reaction.

The extraction of the thus formed *p*-nitrobenzoylhydroxyethyl cellulose with acetone, eventually its fractional precipitation with methanol from its dimethylformamide solution showed that there is a series of different esterified, even though unesterified glucose units present in the macromolecules of cellulose after the reaction. The irregularity in distribution of acyls in the cellulose macromolecules is explained by the fact that the macromolecules are not rigid and that their character, as well as their colloidochemical properties undergo changes in the acylation reaction course.

*Translated by Z. Votický*

LITERATÚRA

1. Sun-Tun, Čjan-Vej-Gan, Rogovin Z. A., *Vysokomolekularnyje sojedineniya* **3**, 382 (1961).
2. Wittbecker E. L., Morgan P. W., *J. Polymer Sci.* **40**, 289 (1959).
3. Wittbecker E. L., Morgan P. W., *J. Polymer Sci.* **40**, No. 137 (1959).
4. Brown G., *Tappi* **49**, 367 (1966).

Do redakcie došlo 21. 9. 1967  
V revidovanej podobe 29. 4. 1968

*Adresa autorov:*

*Ing. Mikuláš Pašteka, CSc., Ing. Fedor Bräuer, Chemický ústav SAV, Bratislava, Dúbravská cesta 5.*