

Estri celuloze s sulfonskimi kislinami

Sulfonic esters of cellulose

avtorji **Gregor REP**, e-pošta: gregor.rep@žuni-lj.si

Vesna TIŠLER,

Franc POHLEVEN,

vsi Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Rožna dolina, Cesta VIII/34, 1000 Ljubljana

S spremembami v kemični zgradbi naravnih polimerov lahko bistveno vplivamo na njihove lastnosti in možnosti uporabe. Prek sulfonatov je bil pripravljen cel spekter derivatov celuloze. Predvsem tozilatni so odlični intermedijati pri pripravi derivatov s posebnimi lastnostmi, saj je tozilatna skupina dobro izstopajoča in jo je mogoče zamenjati s številnimi nukleofilnimi reagenti, po drugi strani pa lahko rabi tudi kot zaščitna skupina pri nadaljnji funkcionalizaciji preostalih hidroksilnih skupin.

Altering the molecular structure of natural polymers enables development of new materials with special properties. Cellulose sulfonates, especially tosylates, have been used as intermediates for further functionalization of cellulose. Tosylate groups can be easily replaced by various nucleophiles to yield derivatives that cannot be prepared directly. On the other hand, tosylate groups may serve as protecting groups in subsequent modifications of the remaining hydroxyl groups.

Ključne besede: derivati, sulfonati, toziliranje, nukleofilne substitucije, zaščitna skupina

Keywords: derivatives, sulfonates, tosylation, nucleophilic displacement reactions, protection group

1. UVOD INTRODUCTION

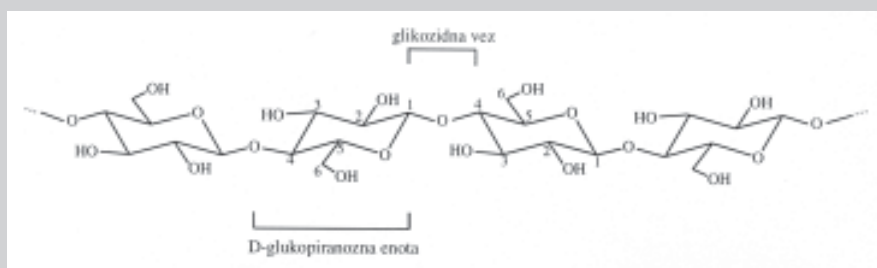
Pridobivanje novih materialov je zadnja desetletja zanimivo raziskovalno področje. Naravni polimeri in njihovi derivati imajo pred drugimi materiali nekaj bistvenih prednosti: izvirajo iz naravno obnovljivih virov, so relativno poceni, njihovo pridobivanje, predelava in uničevanje običajno ne povzročajo večjih obremenitev za okolje, v številnih primerih pa je možna tudi reciklaža. S spremembami v kemični zgradbi naravnih polimerov lahko bistveno vplivamo na njihove lastnosti in možnosti uporabe. Celuloza je najbolj razširjen organski polimer na svetu, saj računajo, da je kar polovico vsega ogljika na Zemlji vezanega v njej. Glavna vira celuloze sta les in bombaž. Celuloza je tako že tisočletja nenadomestljiv material pri izdelavi oblačil ter gradnji bivališč in je od egipčanskega papirusa naprej pomemben del človeške kulture. Prvi derivati celuloze so bili pripravljeni pred več kot 150 leti, danes pa jih v svetovnem merilu letno proizvedemo okrog 5 milijonov ton (1). Najbolj znani produkti so acetatna celuloza, nitratna celuloza, viskoza in celofan. Današnje raziskave na področju kemije celuloze so usmerjene predvsem v njeno sintezo in pripravo derivatov z novimi, neobičajnimi lastnostmi. Sulfonati, predvsem pa toluen-

sulfonati, so še posebej zanimivi, saj lahko prek njih pripravimo cel spekter derivatov celuloze.

2. ZGRADBA IN REAKTIVNOST CELULOZE / STRUCTURE AND REACTIVITY OF CELLULOSE

Celulozna molekula je dolga linearna molekula, sestavljena iz D-glukopiranoznih enot, ki so med seboj povezane povezane z 1,4- β glikozidnimi vezmi (slika 1). Vsaka glukopiranozna enota ima eno primarno hidroksilno (OH) skupino na mestu C6 in dve sekundarni hidroksilni skupini na mestih C2 in C3. Posamezne polimerne verige so preko vodikovih vezi asociirane v vlakna. Stopnja polimerizacije oz. število enot je odvisno predvsem od izvora molekule ter postopka pridobivanja (slika 1).

Estrenje, etrenje, deoksihalogeniranje in oksidacija celuloze ter drugi načini pridobivanja njenih derivatov vključujejo predvsem reakcije na primarnih in sekundarnih hidroksilnih skupinah glukopiranoznih enot. Stopnja substitucije (ang.: degree of substitution, DS) je merilo za obseg reakcije in je podana kot povprečno število spremenjenih hidroksilnih skupin v glukozni enoti. Možne vrednosti DS so zato od 0 do 3.



□ Slika 1. Molekularna zgradba celuloze
Figure 1. Molecular structure of cellulose

Pod estrenjem razumemo reakcije med alkoholi, t.j. spojinami, ki vsebujejo OH skupine, in kislina. Produkti takšnih reakcij so ustrezni estri in voda. Zaestritev OH skupin z različnimi kislina in njihovimi derivati je eden od prvih in najpogostejše uporabljen načinov pridobivanja derivatov celuloze. Znani so predvsem estri z nekaterimi anorganskimi kislina, npr. oksokislina dušika, žvepla, fosforja, bora, in različnimi organskimi kislina, kot so npr. nižje in višje alifatske kisline z eno ali več karboksilnimi skupinami, različne aromatske kisline ter njihovimi derivati.

3. ESTRENJE S SULFONSKIMI KISLINAMI / ESTERIFICATION WITH SULFONIC ACIDS

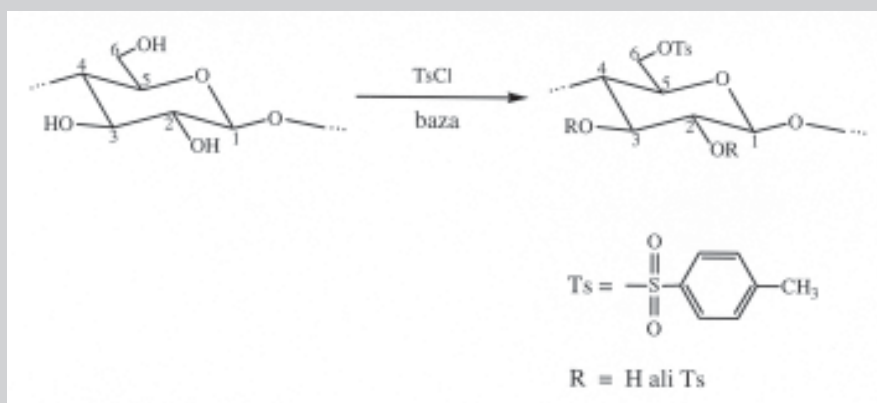
Možnost priprave estrov mono- in polisaharidov s sulfonskimi kislina je v kemiji dobro znana že več kot 70 let (2). Za sulfonske kisline je značilna funkcionalna skupina $-\text{SO}_2\text{OH}$, zato je njihova splošna formula $\text{R}-\text{SO}_2\text{OH}$. Kot reagenti se pri estrenju običajno uporabljajo kloridi ustreznih sulfonskih kislin, saj so bolj reaktivni od samih kislin: $\text{R}'-\text{OH} + \text{ClO}_2\text{S}-\text{R} \rightarrow \text{R}'\text{OSO}_2\text{R} + \text{HCl}$. Poleg ustreznega estra je stranski produkt takšne reakcije tudi klorovodikova kislina. Dobljeni estri so stabilni pri kislih, nevtralnih in rahlo bazičnih pogojih. Ker teče ta reakcija hitreje na primarnih OH skupinah kot na sekundarnih, jo lahko uporabimo za

zaščito primarnih OH skupin pred nadaljnjimi reakcijami. V nekaterih primerih želimo namreč izvesti reakcije le na sekundarnih skupinah, kar pa je zaradi manjše reaktivnosti skoraj nemogoče. S pretvorbo OH skupin v estre sulfonskih kislin pa dobimo hkrati tudi dobro izstopajoče skupine RSO_2O , ki jih je možno naknadno zamenjati z različnimi nukleofilnimi reagenti. Takšne reakcije imenujemo nukleofilne substitucije (SN). Izraz nukleofilni pomeni, da lahko reagent zaradi prebitka elektronov donira elektronski par za tvorbo kovalentne vezi in na ta način zamenja določeno funkcionalno skupino. Nukleofilni reagenti so običajno molekule z nevtralnim elektronskim parom, npr. H_2O , NH_3 , H_2O_2 , H_2S , itd., ali negativni ioni, npr. OH^- , Br^- , CN^- , SCN^- , NO_2^- itd. Nukleofilnost določenega reagenta, t.j. vpliv reagenta na hitrost SN, se spreminja od reakcije do reakcije, zato absolutne vrste nukleofilnosti ni mogoče sestaviti. Zaporedje sulfonatnih skupin, ki pri nukleofilnih substitucijah zlahka izstopajo, pa je: $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O}^- > \text{p-NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{O}^- > \text{p-CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{O}^- > \text{CH}_3-\text{SO}_2\text{O}^-$. To pomeni, da je pri SN omenjenih skupin najlažje zamenjati $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O}^-$, najtežje pa $\text{CH}_3-\text{SO}_2\text{O}^-$ (2,3). V kemiji celuloze sta najpogostejše uporabljena reagenta metansulfonil klorid in p-toluensulfonil klorid (1,4). Slednji je zaradi nizke cene in drugih prednosti še posebej zanimiv, zato se bomo v nadaljevanju omejili predvsem na njegovo uporabo.

3.1. TOZILIRANJE CELULOZE / TOSYLATION OF CELLULOSE

S toziliranjem označujemo estrenje OH skupin s p-toluensulfonil kloridom (ang. $^\circ$ tudi: $^\circ$ tosyl chloride, TsCl). Prva obsežnejša poročila o toziliranju celuloze so iz štiridesetih let prejšnjega stoletja (5,6). Toziliranje je možno izvesti v heterogenem sistemu, kar pomeni, da neraztopljeno, trdno celulozo potopimo v raztopino TsCl, ali v homogenem sistemu, pri čemer raztopini celuloze dodajamo raztopino TsCl. Heterogeno toziliranje poteka najbolje v bazičnih raztopinah, ob velikem prebitku TsCl (slika 2). Znano je, da je najprimernejše topilo piridin, saj ugodno vpliva na hitrost reakcije. Odvisno od časa reakcije, ki lahko znaša od 30 minut do 4 dni, so bile v takšnem sistemu opažene DS vrednosti od 0,2 do 2,0. Ugotovljeno je bilo tudi, da je reaktivnost primarnih OH skupin veliko večja, kot reaktivnost sekundarnih OH skupin (tudi do 10-krat), kar je značilno tudi za druge polin oligosaharide in je predvsem posledica steričnih vplivov (2,3,5,6). Molekula reagenta ima postorsko gledano namreč lažji dostop do primarnih OH skupin, kot do sekundarnih. S ^{13}C -NMR spektroskopijo je bilo še dokazano, da je reaktivnost OH skupin na mestu C2 večja kot reaktivnost OH skupin na mestu C3, vendar je razlika v primerjavi z reaktivnostjo primarnih skupin manjša (7) (slika 2).

Pri heterogenem toziliranju v navzočnosti organskih baz so bile opažene tudi nekatere stranske reakcije, ki so podrobno opisane v literaturi (2,8,9). Največ težav običajno povzroča kloriranje, pri čemer prisotni kloridni ioni zamenjajo tozilatne skupine: $\text{Cel-OTs} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cel-Cl} + \text{TsO}^-$. Pojav je posebej opazen pri višjih temperaturah,



□ Slika 2. Tosiliranje celuloze
Figure 2 Tosylation of cellulose

vendar se mu je s pravilno izbiro reakcijskih pogojev mogoče skoraj v celoti izogniti. Tosiliranje v homogenih sistemih, kjer je celuloza raztopljena v zmesi N,N-dimetilacetamid/LiCl, omogoča skrajšanje reakcijskih časov. Različni avtorji poročajo, da so že v 12 urah dosegli DS vrednosti do 2,4 (10,11). Na ta način se zmanjša tudi poraba reagenta in omogoči boljša kontrola DS. Z izbiro reakcijskih pogojev lahko torej vplivamo na potek reakcije na posameznih OH skupinah celuloze. Primerne metode za kemijsko karakterizacijo tozilatov so predvsem kvantitativna analiza vsebnosti žvepla, dušika in klora ter FT-IR (12,

13) in ^{13}C -NMR spektroskopija (7, 13). Pri termogravimetričnih analizah tozilirane celuloze je bilo ugotovljeno, da se razkroj na zraku prične že pri temperaturah nad 110°C in je povezan s cepitvijo tozilatnih skupin (14, 15). V atmosferi dušika in argona so te temperature nekoliko višje in odvisne od DS (16, 17).

4. NADALJNJA FUNKCIONALIZACIJA / (SUBSEQUENT FUNCTIONALIZATION)

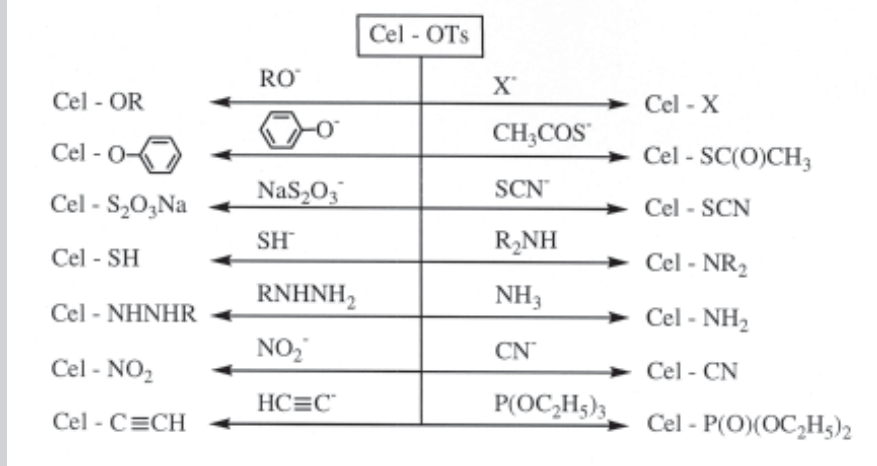
Čeprav so tozilirani polisaharidi našli svoje mesto v različnih tehnologijah - zelo primerni so npr. za vezavo bio-

molekul na trdno fazo (18, 19), pa so predvsem odlični intermediati pri pripravi polimerov s posebnimi lastnostmi. S preferenčnim toziliranjem OH skupin na mestu C6 pri celulozi in naknadno zaestritvijo še prostih sekundarnih OH skupin z anhidridi različnih organskih kislin so bili pripravljene številni mešani estri. Na ta način je možno pridobiti različne amfifilne materiale s kontrolirano hidrofilnostjo/hidrofobnostjo in z zelo nenavadnimi lastnostmi, prav tako pa vodotopne derivate, ki jih je možno uporabiti pri dizajnu novih, supramolekularnih celuloznih struktur (11, 20-22). Nukleofilne substitucije tozilatnih skupin omogočajo pripravo številnih derivatov celuloze. Slika 3 prikazuje nekatere nukleofilne reagentne in dobljene produkte (slika 3).

Veliko raziskav je bilo opravljenih na področju halogeniranja s halogenidi alkalijskih kovin. Ugotovljeno je bilo, da teče substitucija TsO—z X— , $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$, selektivno na mestu C6, hitrost reakcije pa je odvisna tudi od kovinskega iona. Selektivnost reakcije omogoča določanje porazdelitve tozilatnih skupin v tozilirani celulozi (6, 11, 12, 22). Prek deoksihalogenirane celuloze je možno pripraviti 5,6-nenasičene derivate (23). Zanimive so tudi substitucije tozilatnih skupin s fluorescenčno aktivnimi reagenti (24) in kiralnimi aminami (25).

5. SKLEP / CONCLUSION

V zadnjem času je opazen znaten razmah raziskav na področju pridobivanja derivatov celuloze, kar je najverjetneje posledica razvoja analiznih in drugih kemijskih metod ter potrebe po vse bolj specifičnih materialih. Pričujoči prispevek podaja kratek pregled raziskav na področju estrenja celuloze s sulfonskimi kislinami in nakazuje številne možnosti uporabe tako dobljenih produktov. □



□ Slika 3. Derivati celuloze, sintetizirani preko tozilata (4)
Figure 3. Cellulose derivatives prepared from cellulose tosylate (4)

literatura

1. **Klemm D, Philipp B, Heinze T, Heinze U, Wagenknecht W:** Comprehensive Cellulose Chemistry, 2. zvezek Weinheim, Germany, Wiley-VCH, 1998: 375 s.
2. **Ball DH, Parrish FW:** Sulfonic Esters of Carbohydrates: Part I. *Advan. Carbohydr. Chem.*, 23(1968); 233-280.
3. **Tišler M:** Organska kemija. Ljubljana, Slovenija, Državna založba Slovenije, 1982: 483 s.
4. **Ishizu A:** Chemical Modification of Cellulose. V: Hon DNS, Shiraishi N. *Wood and Cellulosic Chemistry*. 1. iz. New York: Marcel Dekker, Inc, 1991: 757-800.
5. **Honeyman J:** Reactions of Cellulose. Part I. *J. Chem. Soc.*, (1947); 168-173.
6. **Heuser E, Heath M, Shockley WMH:** The Rate of Esterification of Primary and Secondary Hydroxyls of Cellulose with p-Toluenesulfonyl (Tosyl) Chloride. *J. Am. Chem. Soc.*, 72(1950); 670-674.
7. **Takahashi SI, Fujimoto T, Barua BM, Miyamoto T, Inagaki H:** ¹³C-NMR Spectral Studies on the Distribution of Substituents in Some Cellulose Derivatives. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 24(1986); 2981-2993.
8. **Pacsu E:** Sulfonation. *Methods in Carbohydr. Chem.*, 3(1963); 251-259.
9. **Roussel C, Popescu C, Fabre L:** Synthesis of p-toluenesulfonic esters of cellulose and β-cyclodextrin. *Carbohydr. Res.*, 282(1996); 307-313.
10. **McCormick CL, Callais PA:** Derivatization of Cellulose in Lithium Chloride and N,N-Dimethylacetamide Solutions. *Polymer*, 28(1987); 2317-2323.
11. **Heinze T, Rahn K:** Cellulose-p-Toluenesulfonates: A Valuable Intermediate in Cellulose Chemistry. *Macromol. Symp.*, 120(1997); 103-113.
12. **Heinze T, Rahn K:** Synthese und Folgechemie von Cellulose-p-toluensulfonsäure-estern - Pool für neuartige Funktionspolymere. *Papier*, 12(1996); 721-729.
13. **Rahn K, Diamantoglou M, Klemm D, Berghmans H, Heinze T:** Homogeneous Synthesis of Cellulose p-Toluenesulfonates in N,N-Dimethylacetamide/LiCl Solvent System. *Angew. Makromol. Chem.*, 238(1996); 143-163.
14. **Jain RK, Lal K, Bhatnagar HL:** Thermal Studies on C-6 Substituted Cellulose and Its Subsequent Phosphorylated Products in Air. *Thermochim. Acta*, 97(1986); 99-114.
15. **Jain RK, Lal K, Bhatnagar HL:** Thermal Studies on C-6 Substituted Cellulose and Its Subsequent C-2 and C-3 Esterified Products in Air. *Eur. Polym. J.*, 22(12) (1986); 993-1000.
16. **Trask BJ, Drake GL, Margavio MF:** Thermal Properties of Tritylated and Tosylated Cellulose. *J. Appl. Polym. Sci.*, 33(1987); 2317-2331.
17. **Heinze TH, Rahn K, Jaspers M, Berghmans H:** Thermal Studies on Synthesized Cellulose p-Toluenesulfonates. *J. Appl. Polym. Sci.*, 60(1996); 1891-1900.
18. **Nilsson K, Mosbach K:** Immobilization of Ligands with Organic Sulfonyl Chlorides. *Methods Enzymol.*, 104(1984); 56-69.
19. **Albayrak N, Yang ST:** Immobilization of Aspergillus oryzae β-galactosidase on tosylated cotton cloth. *Enzyme Microb. Technol.*, 31(2002); 371-383.
20. **Heinze T, Rahn K:** The First Report on a Convenient Synthesis of Novel Reactive Amphiphilic Polysaccharides. *Macromol. Rapid Commun.*, 17(1996); 675-681.
21. **Heinze TH, Rahn K, Jaspers M, Berghmans H:** p-Toluenesulfonyl Esters in Cellulose Modifications: Acylation of Remaining Hydroxyl Groups. *Macromol. Chem. Phys.*, 197(1996); 4207-4224.
22. **Heinze T, Rahn K:** New Polymers from Cellulose Sulphonates. *J. Pulp Paper Sci.*, 25(4) (1999); 136-140.
23. **Bauer Š, Tihlárík K:** 5,6-Unsaturated Derivatives of Cellulose. *Carbohydr. Res.*, 15(1970); 418-420.
24. **Koschella A, Haucke G, Heinze T:** New Fluorescence Active Celluloses Prepared by a Convenient Acylation Reaction. *Polymer Bull.*, 39(1997); 597-604.
25. **Heinze TH, Koschella A, Magdaleno-Maiza L, Ulrich AS:** Nucleophilic Displacement reactions on tosyl cellulose by chiral amines. *Polymer Bull.*, 46(2001); 7-13.

novi diplomanti

STARMAN, Klemen

Krivljenje enostransko profiliranih MDF plošč

Diplomsko delo (visokošolski strokovni študij)

Mentor: MEDVED, Sergej

Recenzent: RESNIK, Jože

Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 2002, SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, Cesta VIII/34

X, 34 str., 9 pregl., 16 sl., 10 vir., 2 pril., sl, en

UDK 630*862.3

Letve in ostali elementi, izdelani iz MDF plošč, se v procesu nadaljne obdelave deformirajo oz. krivijo. Namen diplomske naloge je bil poiskati vzroke za krivljenje. Za izvedbo poizkusov smo uporabili preizkušance iz MDF plošč, nazivne debeline 25 mm. Polovico preizkušancev smo skobljali obojestransko, drugo polovico pa enostransko. Med potekom testiranja smo merili vpliv posameznih operacij na krivljenje preizkušancev. Izmerili smo dimenzijsko obstojnost dekorativnega laminata ob spremembi temperature in vertikalno porazdelitev prostorninskih mas za različno skobljane preizkušance. Meritve so pokazale, da se preizkušanci ukrivijo takoj, ko jih poskobljamo ali oplemenitimo z dekorativnim laminatom. Pri tem smo ugotovili, da je velikost ukrivljenosti odvisna tudi od globine skobljanja, saj so se neskobljani preizkušanci ukrivili minimalno. Z meritvami vertikalne porazdelitve prostorninskih mas smo potrdili domnevo, da je zaradi enostranskega skobljanja nastala asimetrija, karje vplivalo na krivljenje. Pri meritvah dimenzijske obstojnosti dekorativnega laminata pa smo opazili, da se le-ta zaradi izpostavitve visoki temperaturi skrči, vendar pride po klimatiziranju do skoraj popolnega raztezka. Sklepamo, da ima dekorativni laminat vpliv samo na začasno, na trajno ukrivljenost pa je skoraj nima. Ugotovili smo, da enostransko skobljanje povzroči asimetričnost MDF plošče po prerezu, posledica tega pa je njeno krivljenje. Krivljenje je odvisno tudi od debeline odvzetega materiala, saj z večanjem odvzema narašča simetričnost in s tem velikost ukrivljenosti. Da bi se v prihodnje izognili krivljenju pri izdelkih, izdelanih iz MDF plošč, priporočamo izogibanje večjim globinam skobljanja in obojestransko skobljanje.

Ključne besede: MDF, krivljenje, asimetrija, vertikalna porazdelitev prostorninskih mas