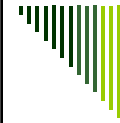


Selluloosan rakenne ja ominaisuudet

Puu-19.210 Puun rakenne ja kemia



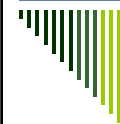
TEHTÄVÄ 1 - Pohjatiedot

1. Millainen on selluloosan rakenne?
2. Missä selluloosa esiintyy soluseinässä?
3. Mikä on selluloosan tehtävä soluseinässä?



Luennon 7 oppimistavoitteet

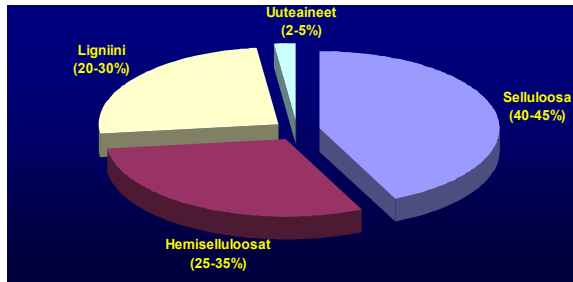
- Tiedät, millaista on puussa esiintyvä selluloosa ja regeneroitu selluloosa.
- Osaat arvioida selluloosamolekyylin ja selluloosamikrofibrillin koon.
- Tiedät, kuinka selluloosamikrofibrillit ovat muodostuneet ja kuinka ne pysyvät koossa.



Luennon 7 oppimistavoitteet

- Tiedät, että selluloosafibrillit koostuvat kiteisistä ja amorfisista alueista. Ymmärrät, kuinka nämä alueet poikkeavat toisistaan ja mikä vaikutus niillä on selluloosan reaktiivisuuteen.
- Ymmärrät, mitkä tekijät vaikuttavat selluloosan reaktiivisuuteen ja liukoisuuteen.
- Tiedät, kuinka selluloosasta voidaan valmistaa johdannaisia. Tunnet muutaman johdannaisen sekä näiden käyttökohteita.

Puun koostumus

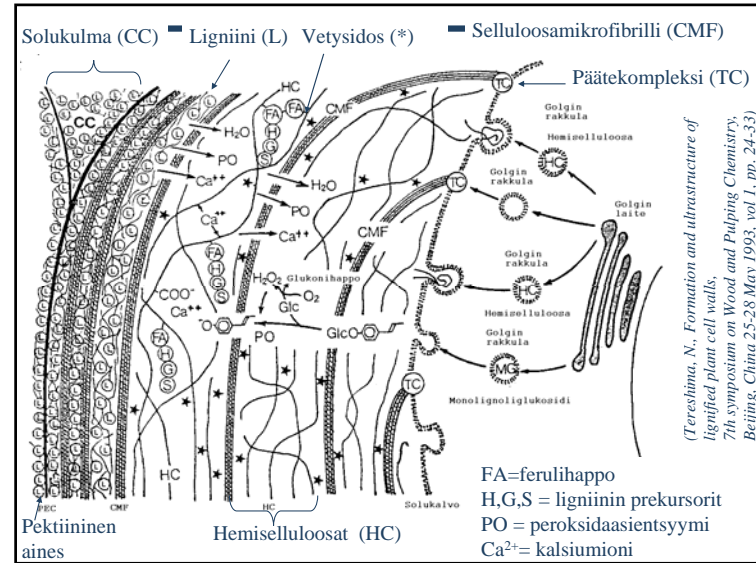


SELLULOOSA

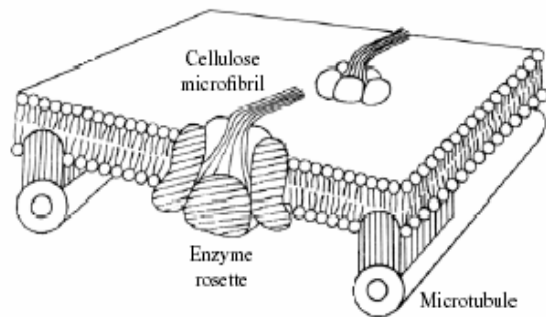
- Selluloosa kuuluu polysakkarideihin ja se on maakasvien soluseinän pääkomponentti.
- Puulajien kuiva-aineesta noin 40-50 % on selluloosaa, mikä sijaitsee pääasiallisesti sekundaarisessa soluseinässä.
- Selluloosa antaa soluseinälle lujuuden ja kuiduille hyvän vetolujuuden.
- Selluloosa on hydrofiilistä, mutta veteen liukenematonta.

Selluloosamolekyylien muodostuminen

- Soluseinän biosynteesin aikana selluloosaa muodostuu solukalvon päätekomplekseissa.
- Seurausta entsymaattisesta toiminnasta.

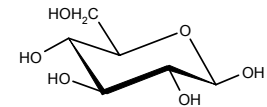


Päätekompleksit ja selluloosamikrofibrillit

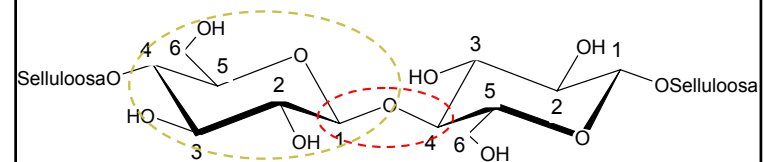


SELLULOOSA

Selluloosaketjun runko muodostuu β -D-glukopyranoosiyksiköistä, jotka on sidottu toisiinsa **(1→4)-glykosidisin** sidoksin.



β -D-glukopyranoosi eli β -D-glukoosi



Anhydroglukoosiyksikkö eli AGU => glukoosiyksiköstä poistuu H₂O ryhmä

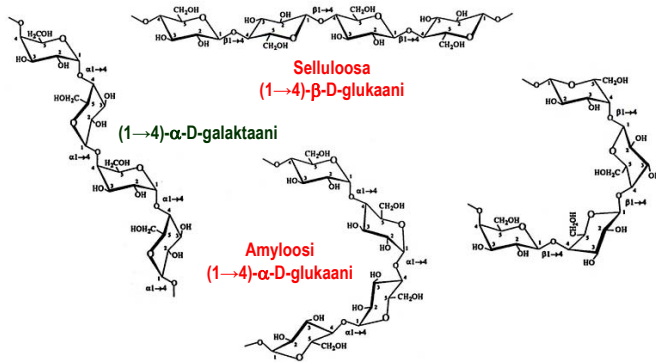
Polysakkaridien avaruusrakenne – glykosidisen sidoksen suuntautuminen (1)

- Polysakkaridien glykosidinen sidos voi suuntautua kahdella tavalla: ekvatoriaalisesti ja aksiaalisesti. Näin ollen voi muodostua neljä erilaista sidosta :
 - ekvatoriaalinen + ekvatoriaalinen = lineaarinen rakenne
 - aksiaalinen + aksiaalinen = lineaarinen rakenne
 - ekvatoriaalinen + aksiaalinen = kierteinen rakenne
 - aksiaalinen + ekvatoriaalinen = kierteinen rakenne

Polysakkaridien avaruusrakenteet - glykosidisen sidoksen suuntautuminen (2)

- Amyloosi, selluloosa ja α - ja β -galaktaani ovat kemiallisia isomeerejä (yhdisteitä, joilla on identtinen kemiallinen koostumus).
 - amyloosi: ekvatoriaalinen + aksiaalinen
 - selluloosa: ekvatoriaalinen + ekvatoriaalinen
 - α -galaktaani: aksiaalinen + aksiaalinen
 - β -galaktaani: aksiaalinen + ekvatoriaalinen
- Tärkkelys on amyloosin ja amylopektiinin seos. Amyloosi on lineaarinen polymeeri, joka on muodostunut (1→4)-sitoutuneista α -D-glukoosiyksiköistä.

Polysakkaridien avaruusrakenteita

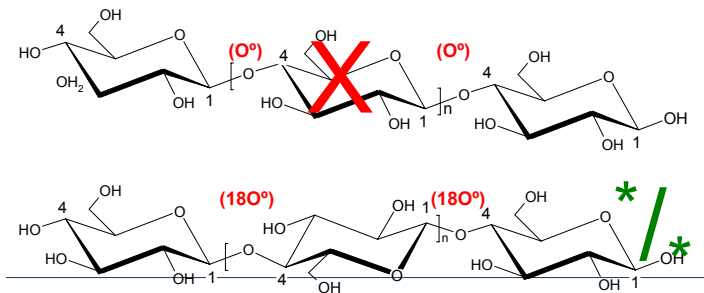


Polysakkaridien avaruus rakenne

- ❖ Polysakkaridien todellinen rakenne riippuu siitä, kuinka monosakkaridit ovat kiertyneet niitä yhdistävien sidosten ympäri.
- ❖ Kiertymiskulma voidaan määrittää joko kokeellisesti tai laskennallisesti.
- ❖ Pienet muutokset molekyylitasolla voivat aiheuttaa suuren eron molekyylien kolmiulotteisessa avaruusrakenteessa.
- ❖ Liuottimet ja lämpötila vaikuttavat konformaatioihin.

Selluloosan avaruus rakenne

- Selluloosa kaikki glukoosiyksiköt ovat 180° kulmassa naapureihinsa nähden. Tuloksena on lineaarinen, mutta kierteinen akseli.



Selluloosamolekyylin koko

- Natiivin puun selluloosan polymeraatioaste (DP) on suuruusluokaltaan n. 10 000, mikä on alhaisempi kuin puuvillaselluloosan polymeraatioaste (noin 15 000).
- $DP = \frac{\text{selluloosan molekyylipaino}}{\text{yhden anhydroglukoosiyksikön molekyylipaino}}$
- Natiivin puun selluloosan polymeraatioaste alenee solun iän mukaan, jällestä ytimeen.

Vetysidos

Vetysidos

Polaarinen kovalenttinen sidos

- Kovalenttinen sidos:
 - Elektronegatiivisuus ero pieni tai olematon, esim. O-O
- Polaarinen kovalenttinen sidos:
 - Atomien elektronegatiivisuusero merkittävä, kuitenkin alle 2 => epäsymmetrisyys
 - Muodostuu dipoleja esim. H₂O
- Vetysidos
 - Molekyylien välinen vuorovaikutus
 - Nestemäisessä tilassa olevan molekyylin elektronegatiivinen osa vetää puoleensa toisen molekyylin osittain positiivista vetyatomia.

Selluloosa I:n vetysidokset

- Jokainen **anhydroglukoosiyksikkö** muodostaa:
 - kaksi glukoosiyksiköiden välistä vetysidosta:
 - * C6-OH → C2-OH
 - * C3-OH → renkaassa oleva happi
 - yhden molekyyliketjun välisen vetysidoksen:
 - * C6-OH → C3-OH

SELLULOOSA

- Vetysidoksia muodostuu selluloosamolekyylin sisällä sekä molekyylien välille.
- Selluloosamolekyyleillä on taipumus muodostaa molekyylikimppuja.
 - ➔ alkeisfibrillit
 - ➔ mikrofibrillit

SELLULOOSA

Selukko, solu ja soluseinä

Mikrofibrilli (leveys: 10-20 nm)

Elementaarifibrilli (leveys 3 nm)

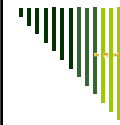
Sellobioosiyksikkö (= 2 glukoosimonomeeriä)

Selluloosamolekyylikimppu



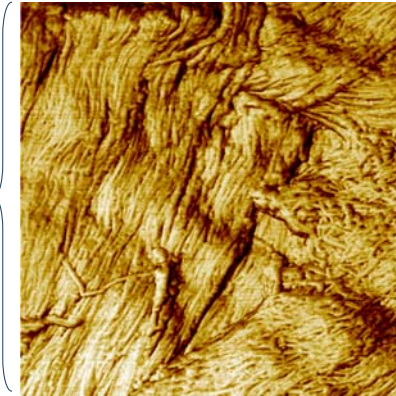
Selluloosamikrofibrilliä koossa pitävät voimat:

- Kovalenttiset sidokset
 - glykosidinen sidos glukoosiyksiköiden välillä
- Vetysidokset (H-sidos)
 - molekyylin glukoosiyksiköiden välillä sekä molekyylien välillä
- van der Waalsin voimat



SELLULOOSA

n. 1 μm



AFM-kuva selluloosamikrofibrilleistä (mekaanisesti kuidutettu kuitu)

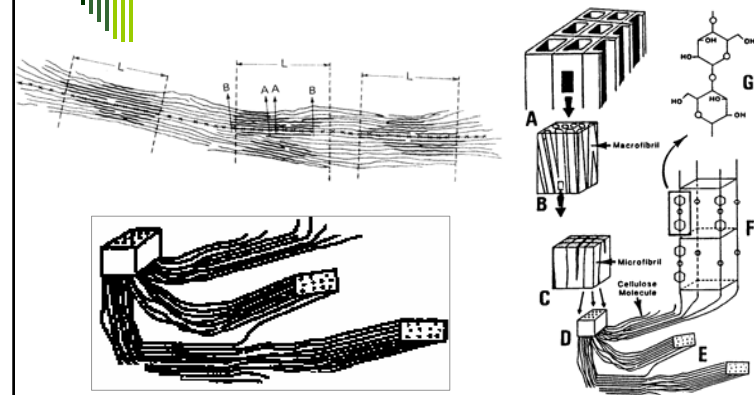


Selluloosan amorfiset ja kiteiset alueet

- Selluloosakimput sisältävät järjestäytyneitä, kiteisiä alueita sekä vähemmän järjestyneitä, amorfisia alueita.
- Amorfiset osat tuovat fibrilliin joustavuutta.



Kiteiset ja amorfiset alueet



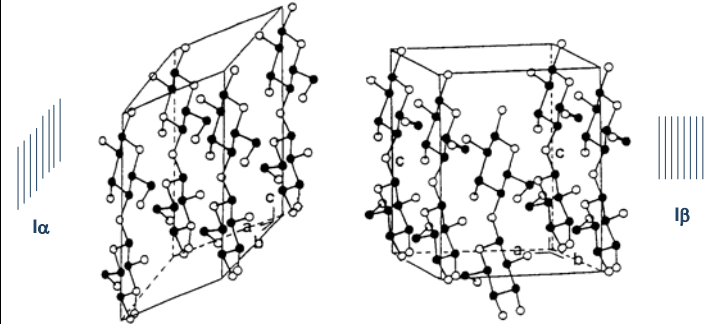
Selluloosakimppujen amorfiset alueet:

- Ei-kiteisillä, amorfisilla, alueilla on suuri vaikutus lähes kaikkiin selluloosan fysikaalisiin ja kemiallisiin ominaisuuksiin.
- Vuorovaikutukset selluloosan ja joko veden, entsyymien tai absorboivien yhdisteiden välillä esiintyvät ensin amorfisella alueella ja /tai selluloosan kiderakenteen pinnalla.



Kellertävät alueet ovat kiteisiä alueita. Ympäröivät alueet ovat amorfista selluloosaa sekä hemiselluloosia.

Selluloosakimppujen kiteiset alueet – Selluloosa I:n kiderakenteita:



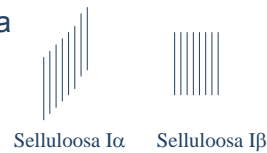
trikliininen I α

monokliininen I β .

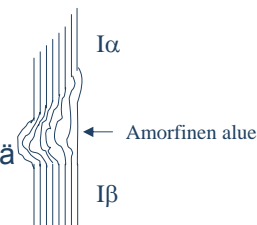
(Sugiyama et al., 1991, Horii, 1992)

SELLULOOSA I

- ^{13}C -NMR analyysin avulla on havaittu, että natiivi selluloosa muodostuu kahdesta erilaisesta kiderakenteesta
 - selluloosa I α ja I β .



- Amorfisten alueiden johdosta fibrilli voi sisältää sekä I α ja I β muotoja.

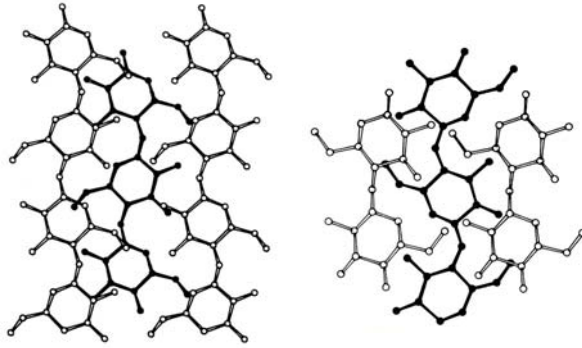


SELLULOOSA II

- Selluloosa II alkaa muodostua, kun selluloosa I:n rakennetta on tuhoutunut. Koska selluloosa II on termodynaamisesti stabiilimpaa kuin selluloosa I, se ei voi muuttua uudelleen I-tyyppin selluloosaksi.
- Selluloosa II on selluloosan stabiilein muoto.
- Selluloosa II:n (regeneroitu selluloosa) ketjut ovat vastakkaisuuntaisia.



SELLULOOSA I ja II



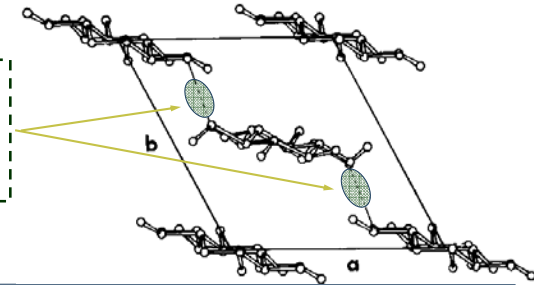
Selluloosa I. Keskimäinen ketju (musta) on lomittain, mutta samansuuntaisesti laidoissa olevien ketjujen kanssa.

Selluloosa II. Keskimäinen ketju (musta) on lomittain ja vastakkaiseen suuntaan laidoissa olevien ketjujen kanssa.

Selluloosa II - vetysidokset

□ II:lla on samat vetysidokset kuin selluloosa I:llä, ja lisäksi sillä on kaksi ylimääräistä vetysidosta kulmaketjun ja keskiketjun välillä; C2-OH:sta toisen ketjun C2-OH-ryhmään ja C3-OH → C6-OH.

Extra intermolekulaariset vetysidokset:
(C2-O-H...O2') ja
(C3-O-H...O6')



SELLULOOSA

- Selluloosat I ja II ovat tavallisimmat kiteiset muodot.
- Selluloosat III ja IV muodostuvat, kun selluloosa I ja II altistuvat tietyille kemiallisille käsittelyille ja lämmölle.
- Selluloosa-allomorfien kiteisiä rakenteita on tutkittu röntgen- ja elektronidiffraktometrisesti, infrapuna- ja Raman spektroskopian avulla ja muilla menetelmillä.

Tehtävä 2: Kertaus

- Mikä on selluloosamolekyylin rakenne?
 - Yksiköt, avaruusrakenne, sidokset
- Entä molekyylikimpun rakenne?
 - Sidokset, järjestyneet-vähemmän järjestyneet alueet jne.

Yhteenveto I

- Selluloosa antaa soluseinälle lujuuden ja kuiduille hyvän vetolujuuden.
- Selluloosa rakentuu β -D-glukopyranooseista.
- Selluloosamolekyylien välillä vaikuttaa vetysidoksia.
- Molekyylit kerääntyvät yhteen muodostaen mikrofibrillejä.
- Selluloosa muodostaa sekä kiteisiä että amorfisia alueita.
- Amorfiset alueet tekevät kuidusta joustavan.
- Selluloosalla on erilaisia kiderakenteita. Kaikki luontaisesti esiintyvä selluloosa on kiderakenteeltaan selluloosa I:tä.
- Selluloosa I:n selluloosaketjut ovat samansuuntaisia, kun selluloosa II:n ketjut ovat vastakkaisuuntaisia.
- Stabiilein selluloosa on selluloosa II.

Selluloosan reaktiivisuus

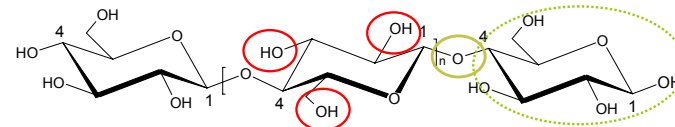
- Tiiviistä rakenteesta ja lukuisista vetysidoksista johtuen selluloosalla on suuri vetolujuus ja se liukenee vain harvoin liuottimiin.
- ⇒ Vuorovaikutukset selluloosan ja liuottimien välillä esiintyvät ensin amorfisella alueella ja selluloosan kiderakenteen pinnalla.
- ⇒ Reagenssimolekyylien täytyy päästä selluloosakuitujen sisälle, jotta ne voisivat kemiallisesti muuttaa materiaalia.

Selluloosan reaktiivisuus

- Tavallisin tapa lisätä selluloosan liukoisuutta on käsitellä sitä voimakkaalla alkalilla (NaOH, KOH).
- Voimakkaat hapot (esim. 72 p-% H_2SO_4) hajottavat kiteistä rakennetta.
- Suoloja ei-vesiliuoksessa, esimerkkinä litiumkloridi dimetyyliasetamidiliuoksessa (LiCl/DMA) käytetään selluloosan liuottimena.

Selluloosamolekyylin reaktiiviset ryhmät:

- **Hydroksyyliiryhmät (3kpl /AGU)**
- **Glykosidinen sidos**
- **Pelkistävä pääteryhmä (+ OH-ryhmät)**



Johdannaisten valmistuksessa vain hydroksyyliiryhmillä merkitystä.

Selluloosan hydroksyyliiryhmien reaktiivisuus ja saavutettavuus

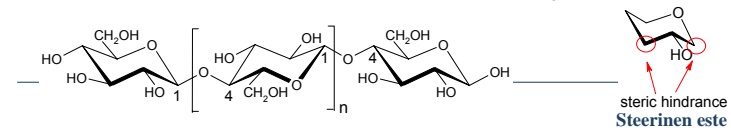
- Hydroksyyliiryhmien reaktiivisuus riippuu siis OH-ryhmien sijainnista:
 - elementaari/mikrofibrillissä
 - molekyylissä (C6, C3 vai C2).
- Lisäksi liuottimen ominaisuudet sekä reaktioolosuhteiden muutokset vaikuttavat kolmen hydroksyyliiryhmän suhteellisiin reaktiivuuksiin.

Kiteisellä alueella
10-15% OH-ryhmistä
saavutettavissa

Amorfisella alueella
83-98% OH-ryhmistä
saavutettavissa

Selluloosan hydroksyyliiryhmien reaktiivisuus ja saavutettavuus

- Reaktiotyyppin vaikutus:
 - Käänteiset reaktiot suosivat C6-OH asemaa, kun taas irreversiibelit reaktiot suosivat C2-OH asemaa.
- Steerin este voi estää suurempien reagenssien pääsyn tiettyihin hydroksyyliiryhmiin.
 - Kun rakenteeseen tulevan substituentin koko kasvaa, C2-OH:n substituoitavuus pienenee.



Selluloosajohdannaisien valmistus

- Monet selluloosajohdannaiset valmistetaan alkaliselluloosasta nukleofiilisen additioreaktion kautta.
- Reaktiot tapahtuvat selluloosan hydroksyyliiryhmissä.
 - ryhmien ionisoituminen
 - C2-OH:n pKa- arvo on alhaisin, joten se on helpoiten ionisoitavissa.Ionisoitumisjärjestys:
C2-OH > C6-OH > C3-OH.

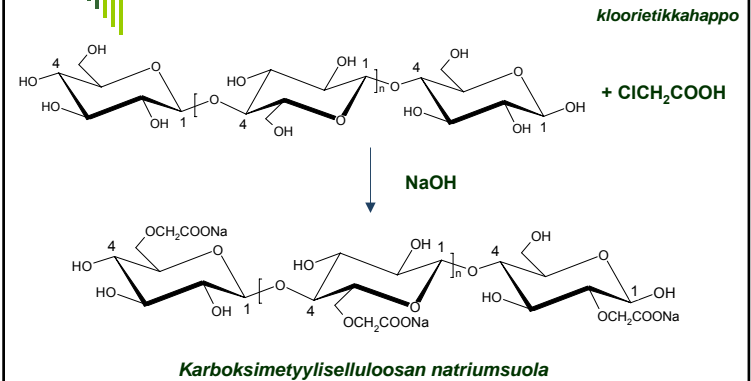
SELLULOOSAJOHDDANNAISET

- Selluloosaa modifioidaan kemiallisesti monista syistä, joita esimerkiksi ovat:
 - a) selluloosan liuotus ja regenerointi kuiduksi ja kalvoiksi (esim. viskoosi, raion ja sellofaani)
 - b) tehdä materiaalista lämpömuovautuvaa (muovaus, ekstruusio) ja liukoista (paperin päällystyksessä käytettävä karboksimetyyliselluloosa, cmc).

SELLULOOSAJOHdannAISSET

- Selluloosajohdannaisista erityisesti selluloosaestereillä ja -eettereillä on merkittävät kaupalliset markkinat.
- Selluloosaeetterit, kuten karboksimeytyliselluloosa ja hydroksietyyli- ja/tai propyyli-selluloosa ovat tunnettuja vesiliukoisuudesta ja geelinmuodostusluonteesta.

Karboksimeytyliselluloosa eli CMC



Karboksimeytyliselluloosan (CMC) käyttökohteita (1)

- Elintarviketeollisuus
 - Meijerituotteet (esim. jäätelöt), leivontatuotteet, keitot ja kastikkeet, virvoitusjuomat
 - Lisäaineet:
 - **E 466** Karboksimeytyliselluloosa (CMC), natriumkarboksimeytyliselluloosa
 - **E 468** Silloitettu natriumkarboksimeytyliselluloosa
 - **E 469** Entsymaattisesti hydrolysoitu karboksimeytyliselluloosa

Karboksimeytyliselluloosan (CMC) käyttökohteita (2)

- Paperiteollisuus
 - Esim. päällystyspastat (sideaine, vesiretentiota säätelevä lisäaine, reologiaa säätelevä lisäaine, optisen kirkasteen kuljetin)
- Keramiikkateollisuus
 - Esim. tiilet ja keraamiset astiat
- Puhdistusaineet ja hammastahnat



Yhteenveto II

- Natiivin selluloosan liukoisuus on alhainen.
 - Tiivis rakenne, H-sidokset, kiteiset alueet
- Liukoisuutta ja reaktiivisuutta voidaan kasvattaa kemiallisilla käsittelyillä.
- Selluloosan modifiointi tapahtuu hydroksyyliyhmissä.
 - Reaktiivisuus ja saavutettavuus riippuvat OH-ryhmien sijainnista fibrillissä sekä glukoosimonomeerissä.
- Selluloosajohdannaisista merkittäviä erityisesti selluloosaesterit ja -eetterit