

روشی جدید برای اصلاح سلولز در محیط آبی با استفاده از شیمی آلکوکسی سیلان

چکیده

اصلاح سطح پلیمر سلولز در زمینه شیمی ترکیبات تجدید پذیر دارای نقشی بسیار مهم و اساسی است. در این تحقیق، میکروکریستالین سلولز (آویسل) با استفاده از یک ترکیب آلکوکسی سیلان تحت شرایط ملایم، در دمای محیط، در آب و با استفاده از مقادیر کاتالیزوری هیدروکسید سدیم تحت تیمار قرار گرفت. (۳-مرکپتوپروپیل)-تری متوکسی سیلان در سه غلظت 1614 ، 1074 ، 535 $\mu\text{mol/mL}$ (به ترتیب معادل با 300 ، 200 ، 100 سیلان) بر روی سلولز پیوندزنی شد و ساختار سلولز اصلاح شده با استفاده از طیفسنجی FTIR، ^{13}C NMR و ^{29}Si NMR جامد مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. افزایش غلظت آلکوکسی سیلان از 535 $\mu\text{mol/mL}$ به 1074 $\mu\text{mol/mL}$ سبب افزایش میزان تشکیل پل‌های سیلوکسان بین مولکول‌های سیلان با کربن‌های سلولز شده است درحالی‌که با افزایش سیلان به مقدار بیشتر و از 1074 $\mu\text{mol/mL}$ به 1614 $\mu\text{mol/mL}$ ، نسبت میزان پل‌های سیلوکسان تشکیل شده بین مولکول‌های سیلان با یکدیگر در مقایسه با نسبت این پل‌ها با اتم‌های کربن سلولز، افزایش یافت، به نحوی که درصد آن از ۳۴ درصد در میزان سیلان 200 μL به ۶۶ درصد در میزان سیلان 300 μL افزایش یافت.

واژگان کلیدی: اصلاح سلولز، شیمی سطح سلولز، میکروکریستالین سلولز، شیمی آلکوکسی سیلان، ۳-مرکپتوپروپیل تری متوکسی سیلان.

فرشته فدوی^۱

علی عبدالخانی^{۲*}

یحیی همزه^۳

هوبرت هتگر^۴

توماس روزنآو^۵

^۱ دانشجوی دکتری، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، البرز، ایران

^۲ دانشیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، البرز، ایران

^۳ استاد، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، البرز، ایران

^{۴،۵} پژوهشگر مهمان، دانش‌آموخته دکتری، استاد، آزمایشگاه کریستین-دابلر "شیمی و تحلیل پیشرفته سلولز"، گروه شیمی ترکیبات تجدید پذیر، دانشکده شیمی، دانشگاه منابع طبیعی و علوم زیستی وین (بوکو)، کونراد لورنز ۲۴، تولن ۳۴۳۰، آتریش

مسئول مکاتبات:

Abdolkhani@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۱/۰۲

تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۳/۰۴

به‌عنوان یک ماده طبیعی در زمینه‌هایی همانند تولید کامپوزیت‌ها، منسوجات و پرکاربرد است و علاوه بر این در مواردی همانند ساخت اعضای مصنوعی، تجهیزات پزشکی، مواد ایمپلنت، داربست مهندسی بافت،

مقدمه

مواد بر پایه پلی‌ساکاریدها، به‌ویژه سلولز، به دلیل فراوانی طبیعی و بر خورداری از ویژگی‌های ذاتی همانند زیست‌تخریب‌پذیری، تجدید پذیر بودن، زیست سازگار بودن و دارا بودن برخی ویژگی‌های ساختاری منحصر به فرد و کایرال بودن، بسیار مورد توجه می‌باشند [۱، ۲]. سلولز

¹ Implant

² Tissue engineering scaffold

بودن سطح واکنش پذیری سلولز، تلاش‌های صورت گرفته به منظور از میان برداشتن این موانع، به توسعه مفهومی نوین به نام شیمی کلیک^۳ منتهی شده است که واکنش-هایی ساده و نیز گزیننده می‌باشند و در اصلاح سلولز به صورت ناهمگن و بدون نیاز به حل کردن آن، بسیار مورد توجه می‌باشند. این واکنش‌ها ساده هستند، نیازی به محافظت در مقابل اکسیژن ندارند، فقط نیازمند مقادیر استوکیومتری از مواد اولیه می‌باشند، در دمای محیط قابل انجام می‌باشند و ضمن آنکه فرآورده جانبی هم تولید نمی‌کنند [۶، ۷]. انواع متعددی از واکنش‌های کلیک موجود می‌باشند [۸] که واکنش حلقه‌زایی 1,3-dipolar یا واکنش Huisgen^۴ بین گروه‌های آزید و آلکین پایانه‌ای [۱، ۵، ۶، ۱۹-۹] و واکنش تیول-ان^۵ [۲۳-۲۰] از جمله پرکاربردترین واکنش‌های کلیک مورد استفاده در اصلاح سلولز در منابع می‌باشند. این روش به‌ویژه برای وارد کردن گروه‌ها و ترکیبات با حجم مولکولی بالا بسیار مطلوب است و با استفاده از این واکنش‌ها امکان وارد نمودن گروه‌های عاملی جدید و سنتز ترکیباتی که با استفاده از روش‌های سنتزی کلاسیک قابل تهیه نمی‌باشند، فراهم می‌شود [۲۴]؛ اما برای انجام این واکنش‌ها لازم است ابتدا گروه‌های عاملی لازم برای انجام واکنش کلیک بر روی سطح سلولز وارد شوند. به عبارت دیگر گروه آزید یا آلکین به منظور انجام واکنش Huisgen و گروه تیول و گروه آلکن برای انجام واکنش تیول-ان بر روی سلولز وارد می‌شوند. تاکنون شیمی کلیک در اصلاح سلولز عمدتاً بر پایه واکنش‌های همگن و فعال‌سازی گروه C₆-OH به عنوان توسیلات^۶ و با استفاده از توسیل کلرید در پیریدین یا در محیط آبی قلیایی و سپس جانشینی هسته‌دوستی گروه توسیل با گروه آزید در حلال آپروتیک قطبی دی متیل فرمامید (DMF) و در دمای بالا و یا اتری کردن سلولز از طریق واکنش ویلیامسون با پروپارژیل برمیید بوده است [۱۱، ۱۸، ۱۹]. طی سال‌های اخیر شیمی ترکیبات آلکوکسی سیلان^۷ در اصلاح سطح سلولز مورد استقبال زیادی قرار گرفته است. با این روش گروه‌های عاملی

تجهیزاتی که در ارتباط و تماس مستقیم با خون هستند و سایر موارد مشابه به‌طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنین، در نیم‌قرن اخیر، سلولز به‌عنوان یک ماده غشایی کارآمد در جداسازی بیولوژیک^۱ و تصفیه خون^۲ نیز مورد استفاده قرار گرفته است [۳]. از موارد مهم دیگر کاربرد سلولز می‌توان به استفاده از سلولز در بسته‌بندی‌ها و کامپوزیت‌هایی اشاره کرد که زیست سازگاری بیشتر و خاصیت تقویت‌کنندگی، هدف اصلی به‌کارگیری این پلیمر در این قبیل کاربردهاست [۴]؛ اما این الیاف طبیعی علی-رغم برخورداری از مزایای فوق‌الذکر دارای یک سری معایب نظیر آب‌دوستی زیاد، واکنش‌پذیری پایین، احتمال حمله آفات و پوسیدگی نیز می‌باشند که کاربرد آن‌ها را با موانع و مشکلاتی مواجه می‌سازد. به‌عنوان مثال در استفاده از این الیاف در ساخت کامپوزیت‌ها، طبیعت آب‌دوست سلولز و قطبیت فراوان آن، سازگاری این الیاف با ماتریس-های پلیمری که عمدتاً آب‌گریز و غیر قطبی هستند را محدود می‌سازد [۴]. در کاربردهایی همانند تصفیه خون نیز احتمال آلوده شدن سلولز توسط عوامل بیولوژیک از معایبی است که همواره برطرف نمودن آن مطلوب بوده است [۳].

بنابراین در بسیاری از این موارد اصلاح ویژگی‌های سطحی سلولز همواره مطلوب و مدنظر بوده است. بسته به هدف اصلاح، روش‌های ویژه‌ای تاکنون برای اصلاح سطح سلولز مورد استفاده قرار گرفته‌اند. اعمال تیمار اصلاحی مناسب و استفاده مؤثر از پلیمرهای سلولزی می‌تواند میزان استفاده از منابع وابسته به سوخت‌های فسیلی را به میزان فراوانی کاهش دهد. با توجه به ماهیت گروه‌های عاملی سلولز، در گذشته استری کردن و اتری کردن سلولز از مهم‌ترین روش‌های اصلاح سطح سلولز به شمار می‌رفتند ضمن آنکه برخی واکنش‌های جانشینی هسته-دوستی همگن هم تا حدی مورد استفاده قرار می‌گرفته‌اند [۵]؛ اما به دلیل محدودیت این روش‌ها (همانند نیاز به شرایط واکنشی شدید، لزوم محافظت در مقابل اکسیژن و استفاده از حلال‌های آلی) که هم به لحاظ اقتصادی و هم به لحاظ زیست‌محیطی مشکل‌ساز هستند و نیز پایین

³ Click chemistry

⁴ Meldal-Sharpless 1,3-dipolar cycloaddition

⁵ Thiol-ene click reaction

⁶ Tosylate

⁷ Alkoxysilane chemistry

¹ Bio-separation

² Blood purification

سدیم (هیدروکسید سدیم دارای نقش کاتالیزوری در هیدرولیز سیلان و تشکیل گروه‌های سیلانول واکنش‌پذیر است) برای وارد کردن یک ترکیب مرکپتوسیلان بر روی سلولز است. ترکیبات سیلان برای وارد کردن گروه‌های عاملی مختلف بر روی سلولز و آماده‌سازی سلولز برای انجام اصلاحات و واکنش‌های دیگری همانند واکنش‌های کلیک متداول و مورد کاربرد هستند. در این تحقیق عامل سیلان‌دارکننده مرکپتوپروپیل تری متوکسی سیلان (MPTMS) برای عامل دار کردن آویسل مورد استفاده قرار گرفت. با این روش گروه‌های مرکپتو بر روی سطح سلولز وارد شدند. این گروه‌ها می‌توانند برای اصلاح سطح سلولز توسط ترکیباتی که دارای گروه آلکن هستند از طریق واکنش کلیک تیول-ان مورد استفاده قرار گیرند.

مواد و روش‌ها

الیاف سلولز مورد استفاده، میکروکریستالین سلولز^۵ (MCC) بانام تجاری آویسل، با متوسط طول حدود $10\ \mu\text{m}$ و ۵۰ (۳-مرکپتوپروپیل) تری متوکسی سیلان^۶ (MPTMS) از شرکت سیگما تهیه شدند. ساختار شیمیایی و جابجایی شیمیایی^۷ مربوط به طیف $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$ مربوط به MPTMS به ترتیب در شکل ۱ و جدول ۱ آورده شده‌اند. سایر واکنشگرها و حلال‌های مورد استفاده از فرآورده‌های شیمیایی موجود در سطح تجاری و با خلوص بالا بوده‌اند. طیف‌های $^{13}\text{C NMR}$ و $^{29}\text{Si NMR}$ حالت جامد با استفاده از دستگاه Bruker Avance III HD (Rheinstetten، آلمان) و با فرکانس رزونانس ^{13}C در $100.68\ \text{MHz}$ و ^{29}Si در $79.53\ \text{MHz}$ ثبت شدند. طیف‌های $^{13}\text{C NMR}$ و $^1\text{H NMR}$ محلول با استفاده از دستگاه Bruker Avance II 400 استفاده

مختلف از جمله مرکپتان، آمین، آزید و. را می‌توان بر روی سطح سلولز وارد نمود [۲۵]. عامل دار کردن سلولز توسط سیلان شامل مراحل هیدرولیز، کندانس شدن و سپس تشکیل پیوند است [۲]. به‌عنوان مثال، Pan Wang و همکاران (۲۰۱۵) [۳] از پلی کندانس شدن آلکوکسی سیلان برای اتصال زوئیترايون^۱ بر روی سطح غشاهای سلولزی و بهبود ویژگی‌های ضد قارچی و نیز زیست سازگاری این غشاها؛ Tee و همکاران (۲۰۱۳) [۴] از طریق اتصال ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان بر روی الیاف کنف در اصلاح خواص آب‌دوستی سلولز و افزایش سازگاری آن با پلیمرهای آب‌گریز؛ Wang و همکاران (۲۰۱۵) [۲۶] از شیمی ترکیبات سیلان و واکنش کندانس شدن بین گروه‌های هیدروکسیل سلولز و مولکول‌های ۳-N-تری متوکسی سیلیل) پروپیل آنیلین^۲ (TMSPA) برای وارد نمودن مستقیم، یکنواخت و پایدار پلی آنیلین بر روی سطح الیاف کتان؛ Thakur و همکاران (۲۰۱۴) [۲] از سیلان دار کردن الیاف *Eulaliopsis binata* توسط وینیل تری اتوکسی سیلان^۳ برای کاهش خاصیت آب‌دوستی سلولز و اصلاح خواص فیزیکی شیمیایی همانند مقاومت شیمیایی الیاف، استفاده نمودند.

علاوه بر موارد ذکر شده در زمینه اصلاح سطح سلولز از طریق شیمی آلکوکسی سیلان، این روش برای وارد کردن گروه‌های عاملی مختلف بر روی سطح سلولز به منظور آماده‌سازی آن برای انجام واکنش‌های کلیک نیز مورد توجه بوده است.

اما در اکثر این منابع، سیلان دار کردن سلولز در حلال‌های آلی و نیز با استفاده از یک مرحله حرارت دهی و یا اصطلاحاً یک مرحله گیرایی^۴ به‌منظور تکمیل کندانس شدن و اتصال کووالانسی سیلانول‌ها بر روی سلولز همراه بوده است؛ اما عیب عمده این روش، کاهش دسترس-پذیری سلولز در اثر مرحله خشک کردن است [۲۷]. در این تحقیق هدف استفاده از یک روش سریع، در دمای محیط و بدون نیاز به مرحله حرارت دهی و خشک کردن، در آب و با استفاده از مقادیر کاتالیزوری هیدروکسید

¹ Zwitterions

² N-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]aniline

³ Vinyltrimethoxysilane

⁴ Curing

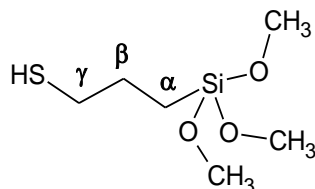
⁵ Microcrystalline cellulose, MCC, Avicel

⁶ (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilane

⁷ Chemical shift

طیف‌سنج FTIR (PerkinElmer Waltham)، ماساچوست، ایالت متحده آمریکا) برای ثبت طیف‌های FTIR مورد استفاده قرار گرفت.

(Rheinstetten، آلمان) با فرکانس ^1H در $400/13$ MHz و فرکانس ^{13}C در $100/62$ MHz و با حل کردن MPTMS در حلال متانول دوتریوم‌دار شده، MeOD، ثبت شدند.



شکل ۱- ساختار شیمیایی مرکپتوپروپیل تری متوکسی سیلان.

جدول ۱- جایابی شیمیایی اتم‌های کربن و هیدروژن مرکپتوپروپیل تری متوکسی سیلان (MPTMS) در ^1H NMR و ^{13}C NMR.

O-CH ₃	γ CH ₂	β CH ₂	α CH ₂	نوع کربن و هیدروژن	جایابی شیمیایی در NMR (ppm)
۲/۵۸	۲/۵۱	۱/۶۹	۰/۶۷	^1H NMR	
۴۹/۶۷	۲۷/۲۶	۲۶/۳۱	۷/۳۶	^{13}C NMR	

تمام زمان واکنش، به منظور حذف سیلان واکنش نداده، سلولز به ترتیب توسط حلال‌های آب، اتانول، استون و آب در دور 3000 RPM و به مدت 15 دقیقه سانتریفیوژ شد و سپس به منظور انجام آنالیز ساختاری توسط FTIR و NMR به روش انجمادی خشک گردید. طول موج‌های جذب مربوط به طیف FTIR و فرکانس رزونانس اتم‌های کربن و سیلیسیوم در طیف ^{13}C NMR و ^{29}Si NMR آویسل اصلاح‌شده به شرح زیر می‌باشند:

سنتز آویسل حاوی گروه‌های مرکپتوسیلان

تیمار آویسل (200 mg، $1/2$ mmol) واحد انیدروگلوکوز، (AGU) توسط MPTMS بر طبق روش Hettegger و همکاران [۲۵] در سه میزان سیلان 100 ، 200 ، 300 μL (به ترتیب معادل با 1614 ، 1074 ، 535 در 25 mL آب به‌عنوان حلال و مقدار کمی از محلول هیدروکسید سدیم $0/5$ مولار (440 μL) و با هم زدن در دمای محیط به مدت 5 ساعت انجام شد. پس از

^{13}C NMR ($100/68$ MHz، CP/TOSS، واکنشیده شده در آب): $\delta = 101/29 - 110/61$ (AGU-C1)، $87/4 - 91/63$ (AGU-C4)، $66/68 - 79/52$ (AGU-C2+C3+C5)، $62/78 - 66/31$ (AGU-C6)، $25/19 - 30/02$ (β -CH₂ و γ -CH₂)، $10/11 - 13/83$ (α -CH₂) ppm.

^{29}Si NMR ($79/53$ MHz، CP/TOSS، واکنشیده شده در آب): $\delta = 52/36 - 60/61$ تا $-73/10$ تا $-62/96$ ppm. FTIR: ν : 3338 (OH)، 2929 (C-H)، 2846 (SH)، 1428 ، 1341 ، 1312 ، 1241 ، 1103 ، 1028 ، 799 ، 690 ، 603 cm^{-1} .

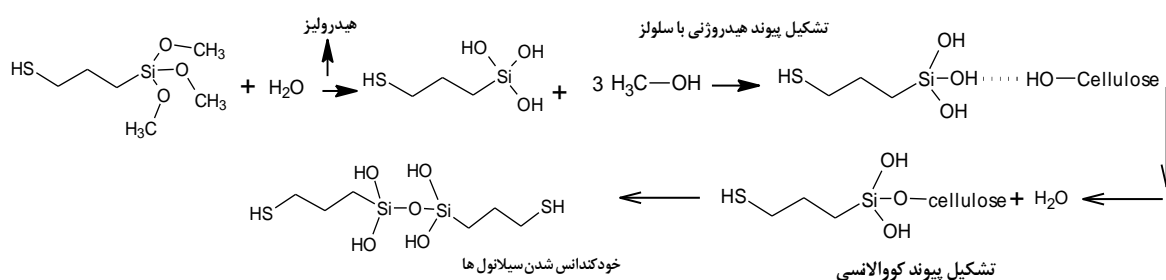
نتایج و بحث

مرکپتوپروپیل تری متوکسی سیلان شامل سه گروه آلکوکسی سیلان است که به‌عنوان گروه واکنش‌دهنده عمل کرده و به سطح سلولز متصل می‌شوند. مکانیسم دقیق اتصال شیمیایی مرکپتوپروپیل تری متوکسی سیلان

عامل سیلان‌دارکننده مرکپتوپروپیل تری متوکسی سیلان (MPTMS) برای اصلاح سلولز و وارد نمودن گروه‌های تیول بر روی سطح سلولز مورد استفاده قرار گرفت.

سلولز جذب شده بودند از طریق خودکندانس شدن، الیگومرهای سیلوکسان را تشکیل داده و از طریق اتصال کووالانسی بر روی سطح سلولز متصل می‌شوند. مرحله کندانس شدن عمدتاً با تیمار حرارتی اتفاق می‌افتد و اصطلاحاً «گیری» نامیده می‌شود (شکل ۲) [۴، ۱۸]؛ اما اعمال تیمار حرارتی سبب استخوانی شدن سلولز می‌شود و به همین دلیل در این تحقیق واکنش سیلان دار کردن بدون حرارت دهی و در دمای محیط مورد بررسی قرار گرفته است.

بر روی سطح سلولز شامل سه مرحله است که این سه مرحله در مورد همه واکنش‌های اصلاح شیمیایی توسط آلکوکسی سیلان صدق می‌کنند. در مرحله نخست، گروه‌های آلکوکسی در سیلان در حضور آب هیدرولیز می‌شوند تا گروه‌های سیلانول واکنش پذیر حاصل شوند. در مرحله دوم، گروه‌های سیلانول می‌توانند با گروه‌های هیدروکسیل موجود در سطح سلولز واکنش داده و بدین طریق پیوندهای هیدروژنی چندتایی تشکیل می‌شوند. در مرحله سوم مولکول‌هایی که به طریق فیزیکی بر روی سطح

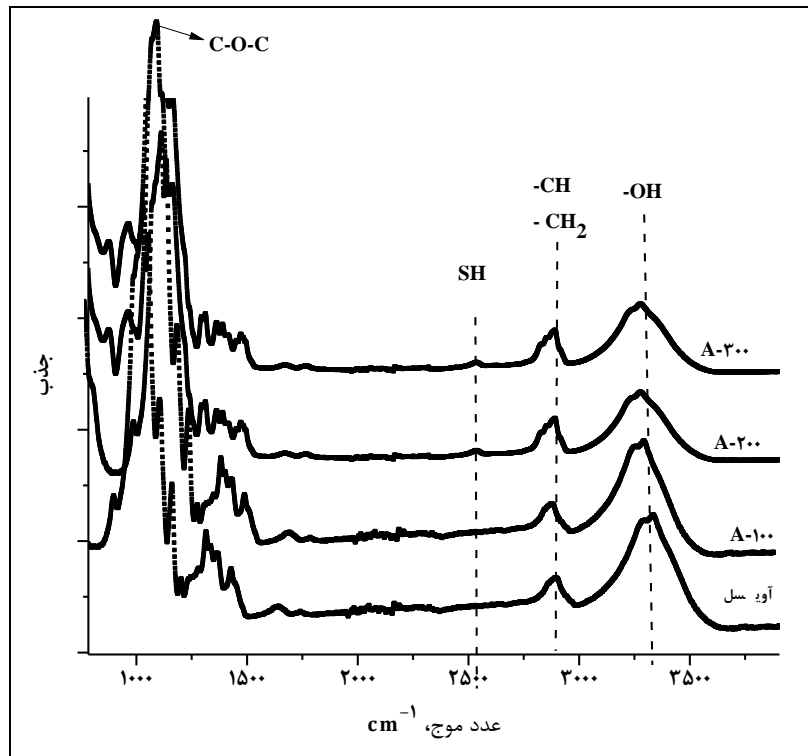


شکل ۲- مکانیسم اتصال آلکوکسی سیلان بر روی سلولز.

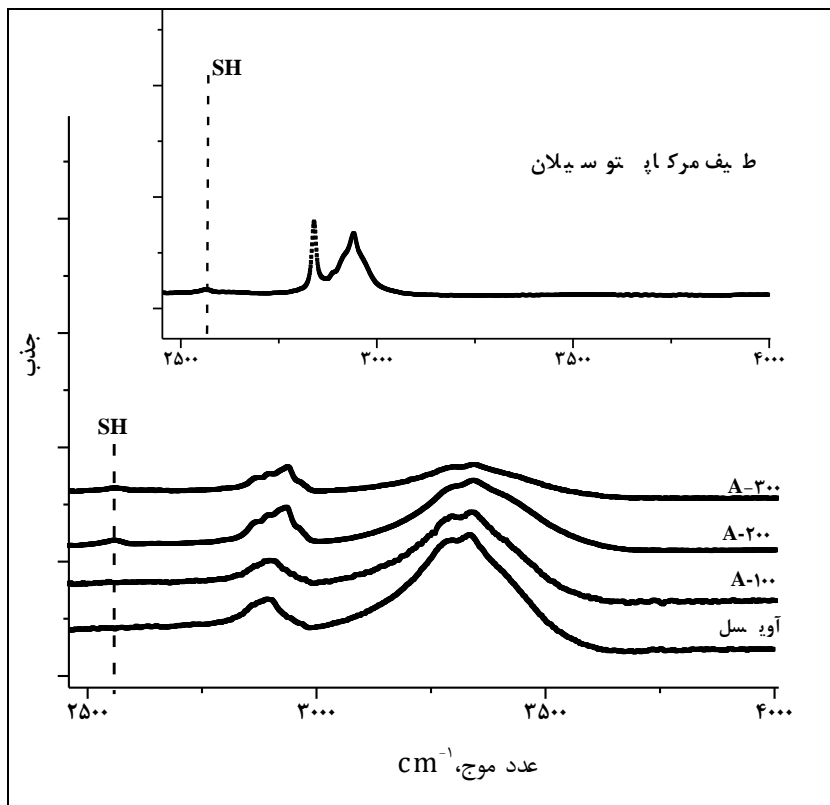
نانوکریستال سلولز مطابقت دارند. طیف جذب مربوط به گروه تیول در سلولز اصلاح شده و نیز در مرکپتوپروپیل در شکل ۴ با بزرگنمایی بیشتری نشان داده شده است. به دلیل قوی بودن شدت پیک مربوط به پیوند گلیکوزیدی C-O-C در محدوده 1050 cm^{-1} ، استخراج سیگنال‌های مربوط به پل‌های سیلوکسان Si-O-Si یا Si-O که به ترتیب در محدوده 1135 cm^{-1} و 1150 cm^{-1} دارای جذب می‌باشند، دشوار است. پل‌های Si-O و Si-O-Si به ترتیب در اثر کندانس گروه‌های سیلانول با سایر گروه‌های سیلانول و یا با گروه‌های هیدروکسیل سطح سلولز ایجاد می‌شوند [۱۸، ۲۸].

شناسایی ساختار آویسل - SH

طیف FTIR آویسل در شکل ۳ نشان داده شده است. علاوه بر باندهای جذب متعلق به سلولز در محدوده cm^{-1} ۳۳۵۰ (ارتعاش گروه‌های OH)، ۲۹۰۰ (ارتعاش مربوط به گروه‌های CH و CH_2) و 1050 cm^{-1} (محدوده ارتعاش مربوط به پیوندهای گلیکوزیدی C-O-C)، طیف به دست آمده از آویسل پیوندزنی شده با مرکپتوسیلان دارای یک باند جذب در محدوده 2546 cm^{-1} است که مربوط به گروه SH متصل به سلولز است. این نتایج با نتایج به دست آمده توسط Huang و همکاران (۲۰۱۴) [۲۰] در استفاده از مرکپتوسیلان در اصلاح فیلم‌های



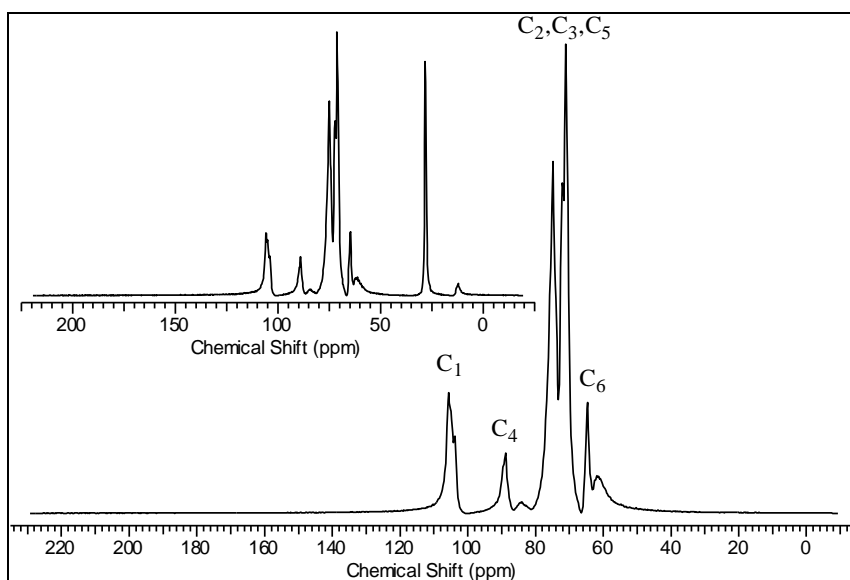
شکل ۳- طیف FTIR مربوط به آویسل تیمار نشده و آویسل تیمار شده با مرکپتوسیلان در سه غلظت 1.614 ، 1.074 ، 0.535 $\mu\text{mol/mL}$ که به ترتیب با A-300 و A-200، A-100 نشان داده شده‌اند.



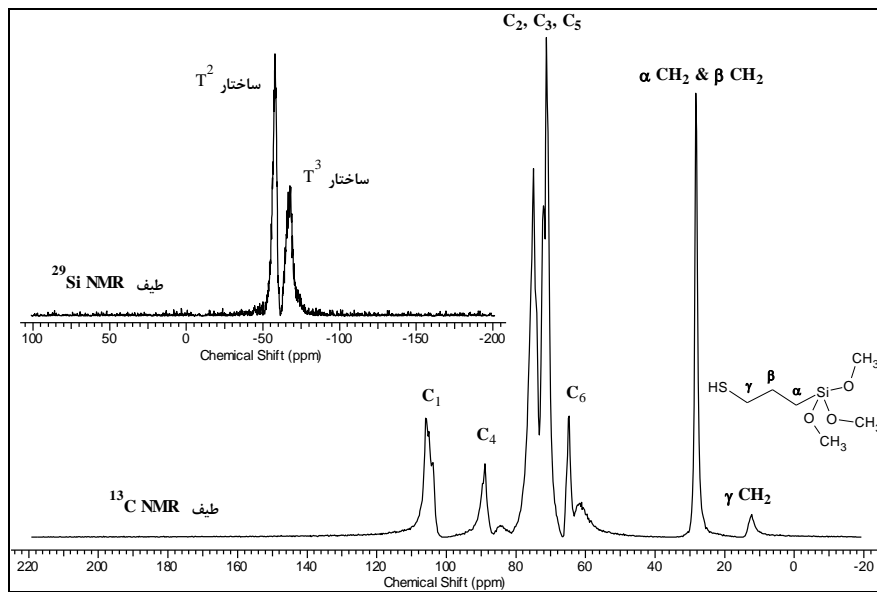
شکل ۴- ناحیه مربوط به جذب گروه تیول در مرکپتوپروپیل تری متوکسی سیلان (شکل کوچک درج شده در بالای شکل) و در سلولز اصلاح شده در طیف FTIR با بزرگنمایی بیشتر.

طیف ^{13}C NMR جامد آویسل در شکل ۵ نشان داده شده است. بر اساس نتایج به دست آمده از طیف‌سنجی NMR میزان اتصال کووالانسی سیلان به کربن سلولز در غلظت مرکپتوسیلان $1074 \mu\text{mol/mL}$ ($200 \mu\text{L}$) از غلظت $535 \mu\text{mol/mL}$ ($100 \mu\text{L}$) بیشتر بوده ولی در میزان پیوندزنی بین غلظت‌های سیلان $1074 \mu\text{mol/mL}$ ($200 \mu\text{L}$) و $1614 \mu\text{mol/mL}$ ($300 \mu\text{L}$) تفاوتی مشاهده نشده است و غلظت بالاتر سیلان تنها به تشکیل پل‌های سیلوکسان (Si-O-Si) بیشتر با سایر مولکول‌های MPTMS منتهی شده است؛ بنابراین نتایج و بحث ارائه‌شده در این مقاله بر روی سلولز پیوندزنی شده با مرکپتوسیلان در غلظت $200 \mu\text{L}$ متمرکز است. در کنار پیک‌های مربوط به اتم‌های کربن سلولز در محدوده ppm

۶۰ - ۱۱۰ δ که عبارت‌اند از اتم کربن آنومری C_1 در $\delta = 91 \text{ ppm}$ ، ناحیه کریستالین C_4 در $\delta = 91 \text{ ppm}$ ، ناحیه آمورف C_4 در $\delta = 85 \text{ ppm}$ ، C_3 ، C_2 در $\delta = 78-72 \text{ ppm}$ و C_6 در $\delta = 67 \text{ ppm}$ ، دو پیک جدید در مقایسه با آویسل تیمار نشده در محدوده $12/4 \text{ ppm}$ و $28/10$ مشاهده می‌شوند (شکل ۵) که بر طبق طیف‌های ^{13}C NMR به دست آمده از مرکپتوسیلان در حلال MeOD، (جدول ۱)، به ترتیب متعلق به رزونانس $\alpha\text{-CH}_2$ ، $\beta\text{-CH}_2$ و $\gamma\text{-CH}_2$ در زنجیر مرکپتوالکیل واکنشگر MPTMS می‌باشند. لازم به ذکر است که فرکانس رزونانس مربوط به کربن‌های β و γ در NMR بسیار به هم نزدیک بوده و پس از اتصال سیلان بر روی سلولز به صورت یک پیک ظاهر شده‌اند (شکل ۶).



شکل ۵- طیف ^{13}C NMR آویسل تیمار نشده (پایین و سمت راست) و آویسل پیوندزنی شده با مرکپتوسیلان (بالا و سمت چپ).



شکل ۶- طیف ^{13}C NMR و ^{29}Si NMR جامد مربوط به آویسل - SH.

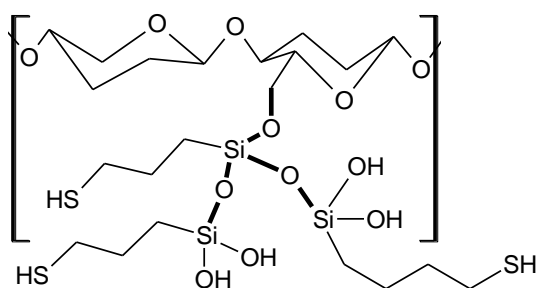
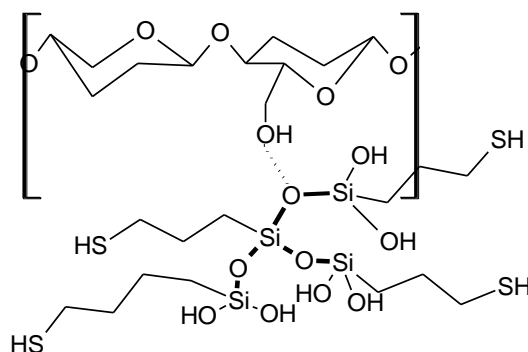
استفاده از ترکیبات آلکوکسی سیلان در اصلاح سلولز باکتریایی مطابقت دارند.

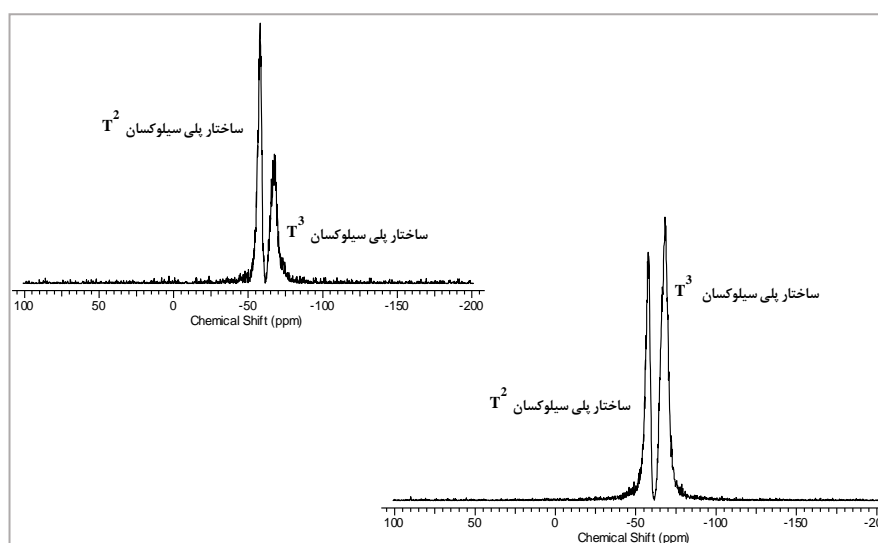
طیف ^{29}Si NMR حالت جامد به دست آمده از آویسل- تیول در شکل کوچک درج شده در سمت راست و بالای شکل ۶ نشان داده شده است. دو پیک اصلی در ppm ۵۷/۹۹ و ۶۷/۴۴ مشاهده می‌شوند. نتایج به دست آمده از طریق طیف ^{29}Si NMR برای تفسیر و نتیجه‌گیری در مورد ساختار شبکه پلی‌سیلوکسان تشکیل شده و اینکه پل‌های سیلوکسان تشکیل شده تا چه حد از نوع پل‌های Si-O-Si و یا Si-O-C می‌باشند سودمند است. بر اساس روش متداول در نام‌گذاری ترکیب سیلان که بر اساس تعداد پل‌های سیلوکسان متصل شونده به اتم Si با M، D، T و Q نشان داده می‌شوند و به ترتیب مربوط به یک، دو، سه و چهار پل سیلوکسان Si-O می‌باشند [۱۸، ۲۸]، اتم سیلیسیم موجود در ترکیب MPTMS دارای سه پیوند Si-O و یک پیوند Si-C است و در نتیجه متعلق به ساختار T با سه جایگاه تشکیل پل سیلوکسان است. سه استخلاف متوکسی در MPTMS به اتم Si متصل هستند که بعد از هیدرولیز و تشکیل سیلانول، این استخلاف‌های متوکسی با گروه‌های Si-O-Si و یا با $\text{Si-O-C}_{\text{cell}}$ جایگزین می‌شوند. برای تعیین نسبت پلی‌سیلوکسان تشکیل شده با سایر اتم‌های سیلیسیم (Si-O-Si) و نیز با اتم‌های کربن سلولز (Si-O-C) بر اساس سطح زیر دو پیک نشان داده شده در

همان‌طور که در طیف‌های NMR شکل ۵ و ۶ مشاهده می‌شود، تشکیل پیوندهای کووالانسی بین واکنشگر و آویسل (به عبارتی تشکیل پل‌های سیلوکسان Si-O-C) بر جابجایی شیمیایی اتم‌های کربن سلولز بی‌تأثیر است. اگرچه واکنش‌های اتری کردن گروه‌های هیدروکسیل سلولز و تشکیل پیوندهای C-O-C_{cell} معمولاً سبب یک جابجایی شیمیایی فراوان در رزونانس کربن‌های اتری شده (C-O) به سمت فرکانس‌های بالاتر در طیف ^{13}C NMR می‌شود (به دلیل خاصیت الکترونگاتیوی قوی‌تر اکسیژن در مقایسه با کربن)، اما ظاهراً سایلبل‌دار شدن و تشکیل پل‌های سیلوکسان C_{cell}-O-Si چنین اثری را بر جابجایی شیمیایی کربن‌های سیلان دار شده ندارد. عدم حضور پیک‌های متعلق به گروه‌های CH_3 مرکپتوسیلان (۴۹/۶۷ ppm) در طیف ^{13}C NMR تأییدکننده موفقیت‌آمیز بودن هیدرولیز سیلان و تشکیل گروه‌های سیلانول واکنش‌پذیر در طی واکنش‌های سیلان دار کردن است. نتایج به دست آمده در این تحقیق در رابطه با عدم جابجایی شیمیایی اتم‌های کربن سلولز در اثر اتصال به اتم‌های سیلیسیم و نیز مشاهده اتم‌های کربن ترکیب آلکوکسی سیلان در طیف ^{13}C NMR سلولز اصلاح شده، با نتایج به دست آمده توسط Hettegger و همکاران (۲۰۱۵) [۱۸] و Fernandes و همکاران [۲۹] در

تری متوکسی سیلان است (شکل ۷)؛ بنابراین بر اساس سطح زیر پیک متعلق به ساختار پلی سیلوکسان T^2 در طیف $^{29}\text{Si NMR}$ (پیک مشاهده شده در $57/99$ ppm) حدود ۶۶ درصد از پل‌های سیلانول تشکیل شده از نوع اتصال آلکوکسی سیلان به کربن سلولز ($\text{Si-O-C}_{\text{cell}}$) بوده و سیلان بر روی سلولز پیوندزنی شده است. بر اساس شکل ۸ با افزایش غلظت مرکپتوسیلان از $200 \mu\text{L}$ به $300 \mu\text{L}$ ، نسبت پل پلی سیلوکسان تشکیل شده بین مولکول‌های سیلان با یکدیگر (تشکیل شبکه پلی سیلوکسان) در مقایسه با پل‌های سیلوکسان تشکیل شده با سلولز در مقایسه با غلظت‌های پایین‌تر افزایش یافته است به طوری که در میزان سیلان $200 \mu\text{L}$ ، حدود ۳۵ درصد پل‌های سیلوکسان از نوع شبکه T^3 می‌باشند و در میزان سیلان $300 \mu\text{L}$ ، ۶۶ درصد پل‌های سیلوکسان از این نوع بوده‌اند.

طیف $^{29}\text{Si NMR}$ حالت جامد، $65/67\%$ از سطح پیک مشاهده شده در طیف $^{29}\text{Si NMR}$ ، متعلق به پیک مشاهده شده در $57/99$ ppm و $34/32\%$ متعلق به پیک مشاهده شده در $67/44$ ppm است. بر طبق اظهارات Salon و همکاران (۲۰۰۷) [۲۸] در واکنش آلکوکسی سیلان و سلولز، پیک‌های مشاهده شده در $57/99$ ppm و $67/44$ ppm در $^{29}\text{Si NMR}$ به ترتیب متعلق به ساختارهای پلی سیلوکسان T^2 و T^3 می‌باشند. برای تشریح بیشتر ساختارهای T^2 و T^3 می‌توان از فرمول $\text{R}'\text{-Si}(\text{O-Si})_i(\text{O}-\text{R})_{3-i}$ استفاده نمود که در آن حرف i نشان‌دهنده تعداد گروه‌های سیلیلوکسی (Si-O-) متصل به اتم سیلیسیوم مربوطه است و $3-i$ نشان‌دهنده گروه‌های آلکوکسی متصل به اتم سیلیسیوم است. در نتیجه ساختار پلی سیلوکسان T^2 نشان‌دهنده حضور دو پل Si-O-Si و یک پل Si-O-C و ساختار T^3 نشان‌دهنده حضور سه پل Si-O-Si و عدم تشکیل پل Si-O-C به ازای هر مولکول مرکپتوپروپیل

ساختار T^2 ساختار T^3 شکل ۷- نمایش شماتیک ساختارهای T^2 و T^3 در اتصال آلکوکسی سیلان به سطح سلولز.



شکل ۸- مقایسه طیف ^{29}Si NMR آویسل گرفت شده با سیلان در دو غلظت سیلان $200 \mu\text{L}$ (شکل بالا و چپ) و $300 \mu\text{L}$ (شکل پایین و راست).

پیوند دوگانه کربن-کربن در ساختار خود می‌باشند بر روی سلولز به کار روند. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده در این تحقیق مبنی بر افزایش تشکیل پل‌های سیلوکسان به‌موازات افزایش غلظت ترکیب آلکوکسی سیلان، می‌توان نتیجه گرفت که با انجام بهینه‌سازی شرایط واکنش می‌توان با استفاده از غلظت‌های پایین‌تر سیلان به پیوندزنی موردنظر دست‌یافت، زیرا با افزایش غلظت تنها درصد تشکیل شبکه پلی‌سیلوکسان بر روی سطح سلولز افزایش یافته است.

سپاسگزاری

بدین‌وسیله مراتب سپاس و قدردانی خود را به کادر بسیار عالی و توانمند آزمایشگاه کریستین-داپلر و دانشکده شیمی دانشگاه بوکو واقع در شهر تولن کشور اتریش تقدیم کرده و از دکتر مارکوس باخر، به پاس انجام طیف-سنجی NMR کمال تشکر را داریم.

نتیجه‌گیری

این تحقیق با هدف عامل دار کردن سلولز توسط ترکیب آلکوکسی سیلان و به‌منظور اتصال گروه تیول بر روی سلولز تحت شرایط ملایم و سازگار با محیط‌زیست (به لحاظ استفاده از آب به‌عنوان حلال واکنش) انجام شد. (۳-مرکتوپروپیل)-تری متوکسی سیلان به‌واسطه پیوند کووالانسی و از طریق کندانس شدن آلکوکسی سیلان هیدرولیز شده با گروه‌های هیدروکسیل سلولز بر روی سلولز متصل شد. گروه مرکتوپروپیل به دلیل وجود زنجیر آلکیل به‌عنوان یک گروه دسترس‌پذیر فضایی عمل کرده و می‌تواند سبب افزایش دسترس‌پذیری و بازده در واکنش‌های مشتق‌سازی بعدی از طریق واکنش کلیک تیول-ان شود و این به دلیل طول بیشتر و نیز انعطاف-پذیری فضایی بیشتر در مقایسه با حالتی است که گروه عاملی تیول مستقیماً و بدون واسطه زنجیر آلکیل بر روی C6 سلولز استخلاف می‌شود. این دسته از واکنش‌های کلیک می‌توانند برای اتصال کووالانسی ترکیباتی که دارای

منابع

- [1] Kawagoe, N., Kasori, Y. and Hasegawa, T., 2011. Highly C6-selective and quantitative modification of cellulose: nucleoside-appended celluloses to solubilize single walled carbon nanotubes. *Cellulose*, 18(1):83-93
- [2] Thakur, M.K., Gupta, R.K. and Thakur, V.K., 2014. Surface modification of cellulose using silane coupling agent. *Carbohydrate polymers*, 111: 849-55.
- [3] Wang, P., Meng, J., Xu, M., Yuan, T., Yang, N., Sun, T., Zhang, Y., Feng, X. and Cheng, B., 2015. A simple but efficient zwitterionization method towards cellulose membrane with superior antifouling property and biocompatibility. *Journal of Membrane Science*, 492: 547-58.
- [4] Tee, Y.B., Talib, R.A., Abdan, K., Chin, N.L., Basha, R.K. and Yunus, K.F.M., 2013. Thermally grafting aminosilane onto kenaf-derived cellulose and its influence on the thermal properties of poly (lactic acid) composites. *BioResources*, 8:4468-83.
- [5] Hafren, J., Zou, W. and Córdova, A., 2006. Heterogeneous 'organoclick' derivatization of polysaccharides. *Macromolecular rapid communications*, 27:1362-6.
- [6] Liebert, T., Hänsch, C. and Heinze, T., 2006. Click chemistry with polysaccharides. *Macromolecular rapid communications*, 27:208-13.
- [7] Pahimanolis, N., Hippel, U., Johansson, L-S., Saarinen, T., Houbenov, N., Ruokolainen, J., Houbenov, N., Ruokolainen, J. and Seppälä, J., 2011. Surface functionalization of nanofibrillated cellulose using click-chemistry approach in aqueous media. *Cellulose*, 18:1201-1211.
- [8] Lahann, J., 2009. Click chemistry for biotechnology and materials science: Wiley Online Library.
- [9] Elchinger, P-H, Montplaisir, D. and Zerrouki, R., 2012. Starch-cellulose crosslinking—Towards a new material. *Carbohydrate Polymers*, 87:1886-90.
- [10] Heinze, T., Schöbitz, M., Pohl, M. and Meister, F., 2008. Interactions of ionic liquids with polysaccharides. IV. Dendronization of 6-azido-6-deoxy cellulose. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 46:3853-9.
- [11] Koschella, A., Richter, M. and Heinze, T., 2010. Novel cellulose-based polyelectrolytes synthesized via the click reaction. *Carbohydrate research*, 345:1028-33.
- [12] Krouit, M., Bras, J. and Belgacem, M.N., 2008. Cellulose surface grafting with polycaprolactone by heterogeneous click-chemistry. *European Polymer Journal*, 44:4074-81.
- [13] Pierre-Antoine, F., François, B. and Rachida, Z., 2012. Crosslinked cellulose developed by CuAAC, a route to new materials. *Carbohydrate research*, 356:247-51.
- [14] Pohl, M. and Heinze, T., 2008. Novel Biopolymer Structures Synthesized by Dendronization of 6-Deoxy-6-aminopropargyl cellulose. *Macromolecular Rapid Communications*, 29:1739-45.
- [15] Ritter, H., Knudsen, B., Mondrzik, B.E., Branscheid, R. and Kolb, U., 2012. Cellulose-click-ferrocenes as docking spots for cyclodextrin. *Polymer International*, 61:1245-8.
- [16] Zhang, J., Xu, X-D., Wu, D-Q., Zhang, X-Z. and Zhuo, R-X., 2009. Synthesis of thermosensitive P (NIPAAm-co-HEMA)/cellulose hydrogels via "click" chemistry. *Carbohydrate polymers*, 77:583-9.
- [17] Hettgger, H., Gorfer, M., Sortino, S., Fraix, A., Bandian, D., Rohrer, C., Harreither, W., Pothast, A. and Rosenau, T., 2015. Synthesis, characterization and photo-bactericidal activity of silanized xanthene-modified bacterial cellulose membranes. *Cellulose*, 22:3291-304.

- [18] Hettegger, H., Summerskii, I., Sortino, S., Potthast, A. and Rosenau, T., 2015. Silane meets click chemistry: towards the functionalization of wet bacterial cellulose sheets. *ChemSusChem*, 8:680-7.
- [19] Feese, E., Sadeghifar, H. and Gracz, H.S., Argyropoulos, D.S. and Ghiladi, R.A., 2011. Photobactericidal porphyrin-cellulose nanocrystals: synthesis, characterization, and antimicrobial properties. *Biomacromolecules*, 12:3528-39.
- [20] Huang, J-L., Li, C-J. and Gray, D.G., 2014. Functionalization of cellulose nanocrystal films via “thiol-ene” click reaction. *RSC Advances*, 4:6965-9.
- [21] Tingaut, P., Hauert, R. and Zimmermann, T., 2011. Highly efficient and straightforward functionalization of cellulose films with thiol-ene click chemistry. *Journal of Materials Chemistry* 21:16066-76.
- [22] Zhao, G.L., Hafren, J., Deiana, L. and Córdova, A., 2010. Heterogeneous “Organoclick” Derivatization of Polysaccharides: Photochemical Thiol-ene Click Modification of Solid Cellulose. *Macromolecular rapid communications*, 31:740-4
- [23] Yuan, T., Meng, J., Gong, X., Zhang, Y. and Xu, M., 2013. Modulating pore size and surface properties of cellulose microporous membrane via thio-ene chemistry. *Desalination*, 328: 58-66.
- [24] Meng, X. and Edgar, K.J., 2015. “Click” reactions in polysaccharide modification. *Progress in Polymer Science*.
- [25] Hettegger, H., Beaumont, M., Potthast, A. and Rosenau, T., 2016. Aqueous Modification of Nano-and Microfibrillar Cellulose with a Click Synthon. *ChemSusChem*, 9:75-9.
- [26] Wang, J., Zhao, B., Zhao, L., Zhang, X. and Zhao, D., 2015. Preparation, characterization and application of a novel silane-bridged polyaniline/cotton fiber composite. *Synthetic Metals*, 204:10-6.
- [27] Henniges, U., Vejdovsky, P., Siller, M., Jeong, M-J., Rosenau, T., and Potthast, A., 2011. Finally Dissolved! Activation Procedures to Dissolve Cellulose in DMAc/LiCl Prior to Size Exclusion Chromatography Analysis—A Review. *Curr Chromatogr*, 1:52-68.
- [28] Salon, M.C.B., Gerbaud, G., Abdelmouleh, M., Bruzzese, C., Boufi, S. and Belgacem, M.N., 2007. Studies of interactions between silane coupling agents and cellulose fibers with liquid and solid-state NMR. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 45:473-83.
- [29] Fernandes, S.C., Sadocco, P., Alonso-Varona, A., Palomares, T., Eceiza, A., Silvestre, A.J., Mondragon, I. and Freire, C.S.R., 2013. Bioinspired antimicrobial and biocompatible bacterial cellulose membranes obtained by surface functionalization with aminoalkyl groups. *ACS applied materials & interfaces*, 5:3290-7.

A novel method for cellulose modification in aqueous media via alkoxy silane chemistry

Abstract

Surface modification of cellulose, as the world's most abundant polymer, plays an important role in sustainable chemistry. Microcrystalline cellulose, Avicel, was modified by an alkoxy silane under mild conditions in water, at room temperature and with a catalytic amount of sodium hydroxide. (3-Mercaptopropyl)-trimethoxysilane in three concentrations of 535, 1074, 1614 $\mu\text{mol/mL}$ (100, 200, 300 μL of silane, respectively) was grafted onto cellulose; then the modified cellulose was characterized by FTIR spectroscopy as well as solid state ^{13}C NMR and ^{29}Si NMR spectroscopy. Increasing the concentration of the alkoxy silane from 353 to 1074 $\mu\text{mol/mL}$ increased the ratio of siloxane bridges with the cellulose backbone, while by increasing the silane concentration from 1074 to 1614 $\mu\text{mol/mL}$, the ratio of siloxane bridges relative to covalent links with the cellulose backbone was enhanced from 34% to 66%.

Keywords: cellulose modification, cellulose surface chemistry, microcrystalline cellulose, alkoxy silane chemistry, (3-mercaptopropyl)-trimethoxysilane.

F. Fadavi^{1,4}
A. Abdolkhani^{2*}
Y. Hamzeh³
H. Hettegger⁵
T. Rosenau⁶

¹ Ph.D. Student, Department of wood and paper science and technology, faculty of natural resources, university of Tehran, Karaj, Alborz, Iran

² Associate Professor, Department of wood and paper science and technology, faculty of natural resources, university of Tehran, Karaj, Alborz, Iran

³ Professor, Department of wood and paper science and technology, faculty of natural resources, university of Tehran, Karaj, Alborz, Iran

^{4,5,6} Guest researcher, Ph.D, Professor, University of Natural Resources and Life Sciences Vienna (BOKU), Department of Chemistry, Division of Chemistry of Renewable Resources, Christian-Doppler Laboratory "Advanced Cellulose Chemistry and Analytics", Konrad-Lorenz-Straße 24, 3430 Tulln (Austria)

Corresponding author:
Abdolkhani@ut.ac.ir

Received: 2016/03/21
Accepted: 2016/05/24