

O AROMATICKOM PODIELE RASTLÉHO LIGNÍNU

KAROL KÜRSCHNER

Slovenská akadémia vied (pracoviško Drevársky výskumný ústav v Bratislave)

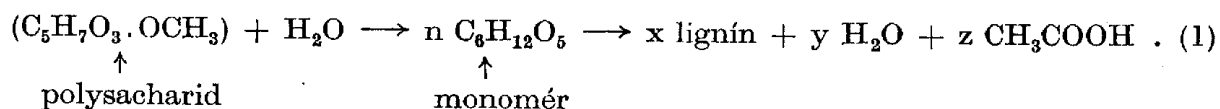
Všetci moderní bádatelia dreva sa domnievajú, že *izolovaný* lignín javí aromatickú povahu. Podiely uhľohydrátov, ktoré sa nachádzajú v takýchto izolovaných lignínoch a ktoré môžeme občas i preparatívne oddeliť, pokladajú sa za znečistenie cudzieho druhu.

Ešte pred desaťročím sa myslelo, že aj prirodzený lignín v rastlinách má aromatickú povahu. Ako však experimentálne bádania F. Schütza [1] ukázaly, tento náhľad je nesprávny; zdá sa, že prevládajúci podiel rastlého lignínu javí uhľohydrátovú stavbu.

Keďže pre posudzovanie chemickej stavby drevín je veľmi dôležité vedieť, v akej forme jestvuje v nich dnes ešte takrečeno neznámy rastlý lignín, usilovali sme sa priblížiť k odpovedi na túto otázku pomocou *alkoholickej nitrácie* drevín.

Skúmaním pravdepodobne prítomného podielu v rastlom ligníne vykročili sme na úplne neprebádanú pôdu. Náš myšlienkový postup bol tento:

Ak názor F. Schütza, vyjadrený na základe jeho starostlivých experimentálnych skúmaní, že *rastlý lignín* nie je nič iné ako anhydrovaný, metylovaný polysacharid, je správny, nesmie alkoholická nitrácia dreva, neobsahujúceho vodu, uskutočnená v absolútnej neprítomnosti vody, za nijakých okolností viesť k tvorbe nitrolignínu, pretože iba príjem vody umožňuje, že nerozpustný hypotetický polysacharid prejde do svojej ľahko premeniteľnej monomérnej formy, ktorá sa len pod vplyvom kyselín, zásad alebo teploty kondenzuje na fenolovité vysoké polyméry, totiž na aromatické ligníny. Tento prechod môžeme formulovať asi takto:



Obrátene však môžeme povedať: ak sa podarí bezprostredná alkoholická nitrácia drevín pri najstarostlivejšom vylučovaní vody, je to dôkaz, že v nedotknutej drevine sú vopred prírodou vytvorené aromatické složky lignínu. Ba mohli by sme dokonca predpokladať, že z množstva vzniknutej nitrosúčiny možno posudzovať vopred vytvorený aromatický podiel lignínu.

Alkoholická nitrácia bezvodého dreva reagensiami neobsahujúcimi vodu nie je taká jednoduchá, ako sa na prvý pohľad zdá. Pri všetkých *reakčných složkách* môžeme pomerne jednoducho vylúčiť prítomnosť vody. Musíme však ďalej zabezpečiť vylúčenie prístupu vody zo vzduchu pri operáciách nitračného procesu.

Ťažká je aj výroba celkom bezvodého dreva. V dreve predovšetkým rozlišujeme vodu, ktorá sa udržuje v *bunkách* kapilárnymi silami, ďalej vodu, ktorá sa v *bunkových stenách* viaže, a konečne konštitučnú vodu, ktorá sa uvoľňuje pri chemickom rozklade dreva.

Pri starostlivom a silnom vysúšaní dreva možno odstrániť len prvé dva podiely. Inak by bolo mysliteľné, že pri nitrácii je možná čiastočná kondenzácia hypotetického polymérneho uhľohydrátu na aromatický lignín. Ako uvidíme neskoršie, na začatie celého kondenzačného procesu a na pokračovanie v reťazovej reakcii až do úplnej premeny polymérneho uhľohydrátu na aromatický lignín stačí stopa voľnej vody.

Keby sme takýmto spôsobom dostali pri nasledujúcej nitrácii všetok lignín ako aromatický nitrolignín, nebolo by možné rozlišovať, ktorá z dvoch nasledujúcich príčin toto spôsobila. Príčinou by mohlo byť:

a) že posledné podiely vody sa nepodarilo z reakčného okruhu nitrácie celkom odstrániť, alebo

b) že všetok rastlý lignín je v dreve už od prírody v aromatickej, ľahko nitrovateľnej podobe.

Pretože naše predbežné pokusy opätovne a jasne dokázaly, že nitrácia dreva za pokusných podmienok prevedie len zlomok jestvujúceho lignínu na aromatický nitrolignín, možno z toho záväzne usudzovať na splnenie nášho predpokladu bezvodovej nitrácie a na prítomnosť aromatických podielov v rastlom ligníne. Zrejme mizivé podiely voľnej vody, nachádzajúcej sa ešte v reakčnom prostredí, viažu sa dychtivo na bezvodé činidlá.

Pri odvodnení látok zúčastnených na reakcii sme postupovali takto:

1. *Drevo*. Piliny sme obvyklým spôsobom extrahovali smesou alkoholu a benzénu, aby sme odstránili živice, tuky a mydlá. Potom sme ich prepierali horúcim alkoholom a sušili na vzduchu. Nato sme ich osem hodín sušili v sušiarňi pri 105° C. Extrakciu sme robili v Soxhletovom prístroji, pričom sme asi 10 g jemných pilín naplnili do patróny a šesť hodín sme ich extrahovali na vriacom vodnom kúpeli 150 ml azeotropickej smesi (pri 68° C konštantne vriacej), ktorá obsahovala 52,3 ml alkoholu a 97,7 ml benzénu.

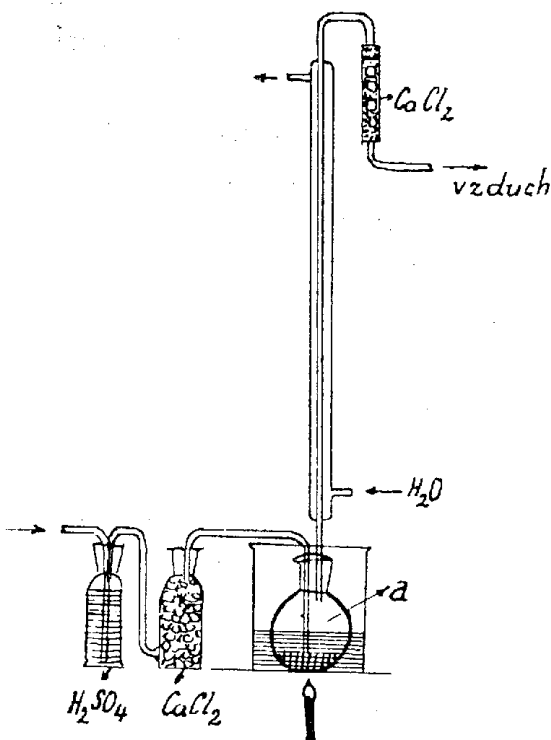
2. *Absolútny alkohol* sa pripravuje viachodinovým niekoľkonásobným varením s 96%-ným alkoholom za spätného chladenia a s nadbytkom páleného vápna, ktorého kusy musia vyčnievať nad hladinu alkoholu. Konečne sa

alkohol oddestilováva, pričom sa musíme vzdať prvých a posledných podielov, pretože podľa skúseností stále ešte obsahujú vodu. Absolútny alkohol pri 20° C má špecifickú váhu 0,7895.

3. *Bezvodá kyselina dusičná.* Úplne bezvodú kyselinu dusičnú najľahšie dostaneme pomalou destiláciou dymiacej kyseliny dusičnej s dvojnásobným množstvom koncentrovanej kyseliny sírovej. Špecifická váha bezvodovej kyseliny dusičnej pri 15° C je 1,533. Pri našej nitrácii je vhodné, ak použitá kyselina dusičná obsahuje viac ako 100%, t. j. ak obsahuje niečo rozpusteného N_2O_5 .

Nitrácia sama prebieha v jednoduchom prístroji, ktorého zostavenie ukazuje obr. 1.

Najprv presávame celou, doteraz ešte prázdnu aparatórou vzduch neobsahujúci vodu, potom do nitračnej banky *a* o obsahu 300 ml dáme navážku asi 0,5 g dreva a aparatóru uzavierame za ďalšieho, teraz už pomalého presávania vzduchu. Pod nitračnú banku *a* dáme pieskový kúpeľ a zahrievame pol hodiny na 120° C; nato ešte pol hodiny na 110° C. Pri tomto sušení práve tak ako pri nasledujúcom nitračnom procese presávame prístrojom nepretržitý prúd suchého

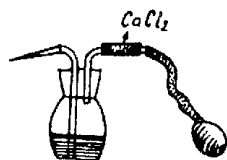


Obr. 1.

vzduchu. Na základe toho možno predpokladať, že potom nijaká vodná para zo vzduchu nie je prítomná vo vnútri prístroja.

Nato pomocou malej tlakovej nádoby vrchným koncom chladiča vnášame do nitračnej banky 40 ml 100%-ného alkoholu (šp. váha 0,7895), a to takým spôsobom, aby nemohol prísť nijaký vzduch obsahujúci vodnú paru.

Potrebný obsah 40 ml môžeme odčítať na značke, ktorá sa nachádza na vonkajšej strane nitračnej banky. Potom nitračnú banku dobre schladíme a analogickým spôsobom pridávame 10 ml 100%-nej kyseliny dusičnej (šp. váha 1,533), čo prebieha pri dobrom chladení bez ďalšej premeny.

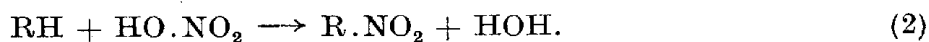


Obr. 2.

Malý tlakový prístroj, ktorý sme pri pokuse používali, skladal sa zo zábrusovej nádoby, z ktorej sa dotýčaná kvapalina (alkohol alebo kyselina dusičná) vzduchom pod tlakom (gumový balón) mohla podľa potreby pridať rýchlo (lieh) alebo po kvapkách (kyselina dusičná). Vonkajší vzduch, ešte kým dosiahol tekutinu, prúdil rúrkou naplnenou $CaCl_2$. Pozri obr. 2.

Aby sme nitráciu uviedli do chodu, nitračnú banku *a* sme postavili do vodného kúpeľa, ktorého hladina ležala najmenej 1 cm nad hladinou nitračnej kvapaliny v banke; v inom prípade je nebezpečenstvo búchania tekutiny. Už za studena sa drevo sfarbuje oranžovo až hnedo a nitračná smes, predtým ešte bezfarebná, postupne sa sfarbí prenikavo žltó. Za varu sfarbenie dreva stále bledne, až nakoniec nadobudne bledožlté sfarbenie. Varíme dve hodiny, teplota varu je približne 72° C. Nitračná kvapalina javí na konci varenia sýtožlté sfarbenie. Potom za stáleho presávania vzduchu obsah nitračnej banky schladíme a kvantitatívne ho prefiltrujeme cez fritový filter, kde ho dobre premyjeme horúcim alkoholom. Filtrát vlejeme do nadbytku destilovanej vody, pričom vznikne silný zákal nitrolignínu. Pri nasledujúcom zahrievaní tekutiny usadzuje sa nitrolignín ako jasnožltá srazenina. Zvyšok dreva javí podobne jasnožlté sfarbenie. Prepierame ho dobre horúcim alkoholom, sušíme a vážime.

Nitrácia podielu lignínu vopred vytvoreného v dreve prebieha podľa rovnice:



Aj prípadný vznik esterov medzi alkoholom a kyselinou dusitou, ako ho poznáme z obvyklej alkoholickéj nitrácie lignínu, spojený je s vytvorením vody:



V oboch prípadoch vyskytne sa teda trocha vody. Ak by táto voda nebola ihneď strhnutá a ireverzibilne viazaná bezvodými činidlami, ktoré vodu dychtivo prijímajú, ani v najmenšom by sa priebeh alkoholickéj nitrácie drevín za použitia vodu neobsahujúcich východiskových reagentov nelíšil od obvyčajnej alkoholickéj nitrácie dreva slúčeninami obsahujúcimi vodu.

Stechiometricky sa dá ľahko vypočítať, že obzvlášť voda vytvorená podľa rovnice (2) by bola schopná priviesť do chodu vznik aromatického lignínu z uhľohydrátov podľa rovnice (1) a udržovať ho v chode až do kvantitatívneho znitrovania všetkého takto vzniknutého lignínu.

Keďže sa pri našich pokusoch ukázalo, že nitrácia za použitia bezvodých slúčenín prebieha len čiastočne, je jasné, že množstvo vody, za nitrácie povolná sa uvoľňujúce, ktoré v porovnaní s nadbytkom nitračnej smesi je mizivé (asi 0,005%), bezvodými činidlami sa skutočne zneškodní.

Vyskytujúce sa percento nitrolignínu je teda približne úmerné aromatickému podielu lignínu v dreve vopred vytvorenému, pričom, pravda, musíme brať ohľad na to, že pri nitrácii prebiehajú ako vedľajšie premeny dosť nekontrolovateľné okysličovacie deje.

V tab. 1 reprodukuje maximá a minimá hodnôt nitrolignínu, získaných pri nitrácii smreka a buka. Ak z hodnoty nitrolignínu odčítame 11% (čo zod-

povedá priemernému obsahu NO_2 v nitrolignínoch), dostaneme vlastnú hodnotu lignínu.

Tabuľka 1

	g navážky	g nitrolignínu	g lignínu	% lignínu*
smrek	0,5158	0,0576	0,0513	9,95
	0,4855	0,0374	0,0333	6,86
buk	0,6285	0,0295	0,0263	4,19
	0,5375	0,0129	0,0115	2,14

* Vztahuje sa na drevo.

V neporušenom smrekovom dreve je teda priemerne asi 8,5% aromatického lignínového podielu. Naproti tomu stredná hodnota aromatického podielu lignínu, prítomného v neporušenom bukovom dreve, je asi 3,5%.

Výsledok našich skúmaní vedie k zisteniu, že v smrekovom dreve asi jedna tretina z celkového množstva lignínu jestvuje už od prírody v aromatickej forme, kým ostávajúce 2/3 lignínu sú zpočiatku zrejme prítomné vo forme anhydrovaných polysacharidov, ktoré sa len neskôršie kondenzujú na aromatické komplexy za izolácie lignínov.

U bukového dreva vytvorila príroda asi 1/7 celkového lignínu pôvodne vo forme aromatických slúčenín, kým 6/7 je prítomných, ako to F. Schütz a spolupracovníci predpokladajú, vo forme anhydrovaných polysacharidov.

Bolo by žiadúce rozšíriť tu získané poznatky na veľký počet najrôznejších druhov drevín, aby sme zistili, či existujú zákonité vzťahy medzi aromatickým podielom lignínu (prípadne polysacharidickým podielom lignínu) na jednej strane a rôznymi chemickými, ako aj fyzikálnymi vlastnosťami tej istej dreveniny na druhej strane.

Súhrn

Našou úlohou bolo zistiť, či všetok rastlý lignín v zdrevnatených tkaničkách sa nachádza v rovnorodej uhľohydrátovej forme (ako to zodpovedá najnovším názorom) alebo či určitý podiel lignínu javí aromatickú stavbu vopred prírodou vytvorenú.

V práci sme vychádzali z predpokladu, že uhľohydrátová praforma lignínu musí prijať vodu, aby mohla prechádzať zo svojho vysokopolymérneho stavu v monoméreny a až ako monomér je schopná kondenzovať sa na známe aromatické komplexy izolovaných lignínov pod vplyvom kyselín, zásad alebo

теплоты. Pokúsili sme sa *absolútnym vylúčením vody* znemožniť premenu polysacharidického podielu lignínu na izolovaný (aromatický) lignín.

Toto vylučovanie vody z reakčného priestoru podarí sa iba za zachovania osobitných opatrení. Ak vykonáme nitráciu dreva za úplného vylučovania vody, dostávame určité percento vysrážateľného nitrolignínu. Možno to vysvetliť len tak, že prírodou sú už vopred vytvorené aromatické podiely lignínu. Obsah týchto aromatických podielov lignínu bol zistený u smrekového dreva ako 1/3 celkového lignínu a u bukového dreva ako 1/7 celkového lignínu.

Z výsledkov nitrácie dreva za neprítomnosti vody je tiež zjavné, že staršie názory, podľa ktorých lignín zdrevnatených tkanív má byť takmer všetok aromatického druhu, nie sú správne. Ak by tento názor bol oprávnený, musel by celý prítomný lignín prechádzať bezo zvyšku v nitrolignín i pri bezvodnej nitrácii.

ОБ АРОМАТИЧЕСКОЙ ЧАСТИ НАТИВНОГО ЛИГНИНА

КАРОЛ КЮРШНЕР

Словацкая Академия Наук, лаборатория Института дерева, Братислава

Выводы

В статье рассматривается вопрос, находится ли весь нативный лигнин в одеревяневших тканях в однородном углеводном виде (согласно новейшим воззрениям) или обнаруживает ли известная доля лигнина ароматическое строение, созданное природой заранее.

Работа основана на предположении, что углеводная первобытная форма лигнина должна принять воду, чтобы она могла перейти из своего высокополимерного состояния в мономерное, и только в виде мономера она является способной к конденсации и создавать таким образом известные ароматические комплексы изолированных лигнинов под действием кислот, щелочей или температуры. Поэтому автор пытался абсолютным исключением воды сделать невозможным превращение полисахаридической части лигнина в изолированный (ароматический) лигнин.

Это исключение воды из реакционного пространства удается только с соблюдением особых мероприятий. Если производить нитрацию дерева с совершенным исключением воды, получается известная доля осаждаемого нитролигнина. Это можно объяснить только так, что в дереве ароматические части лигнина созданы природой уже заранее. Содержание этих ароматических частей лигнина в еловом дереве — 1/3 всего лигнина, в буковом дереве — 1/7 всего лигнина.

Результаты нитрации дерева в отсутствие воды показывают также, что старшие воззрения, по которым почти весь лигнин одеревяневших тканей должен обнаруживать ароматический характер, не являются правильными. Если бы эти воззрения были справедливы, то весь присутствующий лигнин должен без остатка превращаться в нитролигнин даже при безводной нитрации.

Получено в редакции 11-го марта 1953 г.

ÜBER DEN AROMATISCHEN ANTEIL GEWACHSENEN LIGNINS

KAROL KÜRSCHNER

*Slowakische Akademie der Wissenschaften, Institut für Holzforschung
in Bratislava*

Zusammenfassung

Unsere Aufgabe war es festzustellen, ob das gewachsene Lignin verholzter Gewebe als Kohlehydrat anwesend ist (wie dies den neuesten Ansichten entspricht) oder ob ein gewisser Ligninanteil von Natur aus aromatischen Bau aufweist.

Wir gingen von der Voraussetzung aus, dass die ursprüngliche Kohlehydratform des Lignins Wasser aufnehmen muss, um aus dem hochmolekularen in den monomeren Zustand übergehen zu können. Erst das Monomere liefert unter dem Einfluss von Säuren, Basen oder von Wärme die als isoliertes Lignin bekannten Kondensate aromatischer Komplexe.

Wir versuchten nun durch absolutes Fernhalten von Wasser die Umwandlung des ursprünglichen Polysaccharides in isoliertes (aromatisches) Lignin unmöglich zu machen. Die Ausscheidung des Wassers aus dem Reaktionsgebiet gelingt nur durch Anwendung besonderer Massnahmen.

Die Nitrierung von Hölzern bei gänzlicher Ausschaltung von Wasser liefert einen bestimmten Prozentsatz ausfällbaren Nitrolignins. Dies kann nur so erklärt werden, dass von Natur aus im Holz bereits aromatische Ligninanteile vorgebildet sind. Deren Gehalt wurde bei Fichtenholz als ungefähr 1/3, bei Buche als ungefähr 1/7 des Gesamtignins ermittelt.

Aus den Ergebnissen der Holznitrierung unter Ausschluss von Wasser geht auch hervor, dass die alten Ansichten, nach welchen das Lignin verholzter Gewebe aromatischen Bau aufweist, unrichtig sind. Wäre diese Ansicht berechtigt, so müsste auch bei wasserfreier Nitrierung das gesamte Lignin restlos in Nitrolignin übergehen.

In die Redaktion eingelangt den 11. III. 1953

LITERATÚRA

1. Schütz F. a spolupracovníci, *Cellulosechemie* 21, 35 (1943); 22, 1, 114 (1944); *Z. angew. Chem.* 60, 63, 115 (1948).
2. Kürschner K., *Chemie dřeva*, Bratislava 1952, 345.

Došlo do redakcie 11. III. 1953