

O SULFÁTOVOM LIGNÍNE (III) ELEMENTÁRNE ZLOŽENIE A FUNKČNÉ SKUPINY

JOZEF FARKAŠ

Výskumný ústav priemyslu celulózy v Bratislave

Izolované ligníny sa svojím elementárnym zložením podstatne líšia od ostatných stavebných zložiek dreva, najmä od celulózy a pentózanov, z čoho pochopiteľne vyplývajú aj odlišné sumárne vzorce týchto látok. Rozdiel v elementárnom zložení lignínov a polysacharidov dreva sa javí predovšetkým v obsahu uhlíka a kyslíka a v atómovom pomere uhlíka k vodíku. Ako je známe, celulóza obsahuje 44,4 % a pentózany 45,5 % uhlíka. Naproti tomu je však obsah uhlíka v izolovaných lignínoch podstatne vyšší a pohybuje sa v rozmedzí 60—69 %, čo závisí od ich pôvodu a spôsobu izolovania. Opačne je to s obsahom kyslíka, ktorý sa v lignínoch nachádza v menšom množstve než v drevných polysacharidoch.

Rovnako markantný je rozdiel lignínov a polysacharidov i v atómovom pomere uhlíka k vodíku. Zatiaľ čo pri polysacharidoch obsah C a H odpovedá atómovému pomeru 1 1,67 (pri celulóze), resp. 1 1,61 (pri pentózanoch), pre ligníny je charakteristický atómový pomer 1 1. Právom teda poznamenáva K. Kürschner [1], že už na základe tohto odlišného pomeru C H možno usudzovať na aromatický charakter izolovaných lignínov na rozdiel od alifatických polysacharidov dreva.

Dôležitým ukazovateľom pri posudzovaní charakteru rozličných druhov lignínov sú ich funkčné skupiny, ktoré v značnej miere prispievajú k objasneniu štruktúrnej stavby lignínov. Preto je zistenie obsahu funkčných skupín v ligníne jednou zo základných operácií pri akýchkoľvek teoretických prácach s lignínom.

V našej práci sa zaoberáme bilanciou jednotlivých atómov a atómových (funkčných) skupín lignínu v preparátoch sulfátového lignínu a možnosťou ich rozmiestenia v molekule lignínu.

Experimentálna časť

Na izolovanie preparátov lignínu sme použili sulfátový čierny lúh o hustote 11 °Bé (sušina 24,86 %). Dovedna sme izolovali päť preparátov sulfátového lignínu, a to:

preparát AL1, izolovaný 72 %-nou H_2SO_4 pri 20 °C,

preparát AL2, izolovaný 72 %-nou H_2SO_4 pri 70 °C,

preparát AL3, izolovaný pomocou CO_2 pri 20 °C,

preparát AL4, izolovaný pomocou CO_2 pri 70 °C,

preparát ALT1, izolovaný dvojstupňovým zrážaním pomocou CO_2 a H_2SO_4 podľa Tomlinsona [2].

Všetky preparáty sa po dôkladnom premytí vodou podrobili extrakcii éterom a vysušili v sušiarňi pri 80 °C.

Obsah uhlíka a vodíka sa stanovil kontaktnou elementárnou analýzou podľa M. Dennstedta [3] za použitia platinového kontaktu a PbO₂. Obsah síry sa stanovil osobitne v bezpopolných preparátoch metódou Pringsheimovou [4] a obsah kyslíka sa vypočítal z rozdielu do 100 %.

Vo všetkých preparátoch sme metoxylové skupiny určili klasickou metódou podľa S. Zeisela [5], modifikovanou Vieböekom a Schwappachom [6], a hydroxylové skupiny dokonale metyláciou dimetylsulfátom v alkalickom prostredí. Pri metylácii sme postupovali takto:

9 g lignínu sa vo Waltrovej banke rozpustilo v 45 ml 10 % NaOH. Za intenzívneho miešania a chladenia obsahu banky studenou vodou sa priebehom pol hodiny pripustilo 10,5 ml dimetylsulfátu po kvapkách. Po 6 hodinovom miešaní reakčnej zmesi pri teplote 60 °C sa obsah banky okyslil malým množstvom 25 % H₂SO₄, zriedil sa vodou a vylúčený metylovaný produkt sa po odsatí a dokonalom premytí vodou vysušil v sušiarňi pri 60 °C.

Každý preparát sa týmto spôsobom metyloval dovedna trikrát po sebe. Za základ výpočtu —OH skupín sa vzal prírastok —OCH₃ dosiahnutý všetkými tromi metyláciami.

Elementárne zloženie našich preparátov sulfátového lignínu podáva tab. 1. Z tabuľky vidieť, že všetky preparáty, s výnimkou preparátu AL3, ktorý má pomerne nízky obsah

T a b u l k a 1

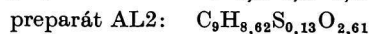
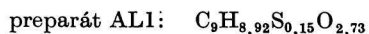
Elementárne zloženie sulfátového lignínu

Označenie preparátu	% C	% H	% S	% O
AL1	65,26	5,42	2,88	26,44
AL2	66,36	5,34	2,66	25,64
AL3	59,92	4,95	3,26	31,87
AL4	64,80	5,40	2,79	27,01
ALT1	63,89	5,41	2,23	28,47

uhlíka, majú približne rovnaké elementárne zloženie, ktoré sa pohybuje v hraniciach udávaných v literatúre pre izolované ligníny. Treba poznamenať, že preparát AL3 sa vo všetkých vlastnostiach líši od ostatných preparátov, čo je spôsobené veľmi jemným charakterom takto izolovaného sulfátového lignínu (pomocou CO₂ za studena). O tomto však budeme bližšie hovoriť na inom mieste.

Diskusia

Na základe uvedeného elementárneho zloženia vychádzajú tieto sumárne vzorce (po prepočítaní na základnú stavebnú jednotku lignínu, t. j. na fenylpropánové jadro C₉):



preparát AL3: $C_9H_{8,85}S_{0,16}O_{3,59}$

preparát AL4: $C_9H_{8,93}S_{0,15}O_{2,82}$

preparát ALT1: $C_9H_{9,08}S_{0,13}O_{3,01}$

I keď uvedené sumárne vzorce podávajú jasný obraz o pomere jednotlivých prvkov v molekule lignínu, nehovoria nič o štruktúrnom rozložení ich atómov v ligníne a pochopiteľne ani o prípadných štruktúrnych zmenách lignínu v procese jeho izolovania, resp. počas rozličných chemických reakcií. Z tohto hľadiska má ďalekosiahly význam znalosť funkčných skupín lignínu, ktoré aspoň čiastočne umožňujú priblížiť sa k chemickej štruktúre molekuly lignínu.

Obsah najdôležitejších funkčných skupín preparátov sulfátového lignínu uvádza tab. 2. Treba pripomenúť, že podľa novej literatúry sa v alkalilignínoch uvažuje aj o prítomnosti karboxylových skupín, ktoré však vzhľadom na nízky obsah možno zo štruktúrneho hľadiska zanedbať. Touto otázkou sa budeme zaoberať na inom mieste.

T a b u l k a 2

Funkčné skupiny sulfátového lignínu

Označenie preparátu	% —OCH ₃	% —OH	% —SH
AL1	12,55	7,05	2,97
AL2	12,43	6,92	2,74
AL3	9,90	8,86	3,36
AL4	12,60	7,69	2,88
ALT1	13,31	7,65	2,30

Podľa obsahu funkčných skupín (pozri tab. 2) majú preparáty sulfátového lignínu po prepočítaní na C₉ jednotku (s rešpektovaním uhlíka prítomného v —OCH₃ skupine) tieto racionálne vzorce:

preparát AL1: $C_9H_{6,562}O_{1,489}(SH)_{0,159}(OCH_3)_{0,723}(OH)_{0,741}$

preparát AL2: $C_9H_{6,328}O_{1,395}(SH)_{0,146}(OCH_3)_{0,703}(OH)_{0,713}$

preparát AL3: $C_9H_{6,420}O_{2,217}(SH)_{0,194}(OCH_3)_{0,614}(OH)_{1,002}$

preparát AL4: $C_9H_{6,488}O_{1,502}(SH)_{0,157}(OCH_3)_{0,733}(OH)_{0,816}$

preparát ALT1: $C_9H_{6,564}O_{1,661}(SH)_{0,127}(OCH_3)_{0,787}(OH)_{0,826}$

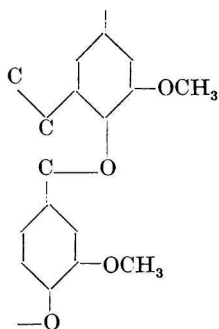
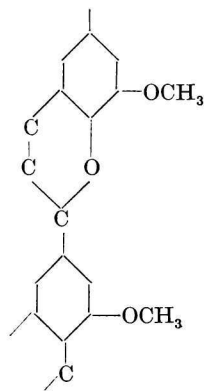
Na základe doteraz uvedených výsledkov možno v otázke stavby izolovaného sulfátového lignínu dospieť k určitým záverom.

Všimnime si najprv pomer jednotlivých prvkov a atómových (funkčných) skupín.

Zo sumárnych vzorcov vidieť, že na jednu fenyylpropánovú jednotku pripadá pri všetkých preparátoch okružle 9 atómov vodíka, t. j. na jeden atóm

uhlíka jeden atóm vodíka. Týmto pomerom sa teda sulfátový lignín nelíši od rozličných iných druhov izolovaných lignínov.

Tak isto pomerne jednoznačný je vo všetkých preparátoch aj obsah síry, resp. —SH skupín, ktoré — ako je známe — objavujú sa v ligníne v priebehu sulfátového varného procesu. Ak predpokladáme fenylpropánové jadro s guajacylovou konfiguráciou z hľadiska existencie benzofuránových (*I*), resp. benzopyránových (*II*) heterocyklov lignínu, je jasné, že pri naviazaní sulfidickej

*I**II*

skupiny na lignín musí dôjsť k otvoreniu týchto heterocyklov v mieste „kyslíkového mostíka“. Týmto teda dochádza k akejsi vnútornej dekonenzácii natívneho lignínu za súčasného uvoľnenia fenolickej —OH skupiny, avšak bez vplyvu na dĺžku lignínovej molekuly (porov. [7]). Podľa elementárneho zloženia a racionálnych vzorcov sulfátového lignínu jedna —SH skupina pripadá na 6—8 fenylpropánových jednotiek, čo značí, že teoreticky každá šiesta až ôsma C_9 jednotka obsahuje jednu —SH skupinu a má teda otvorený kruh. Ako sme však zistili, rozmiestenie —SH skupín nie je rovnomerné a pravidelné po celej hmote lignínu, ale sú frakcie s nižším i s vyšším obsahom —SH skupín [8].

Pokiaľ ide o atómy kyslíka, zúčastňujú sa na tvorbe viacerých funkčných skupín, ako sú metoxyly, hydroxyly, karbonyly, aldehydicke, prípadne karboxylové skupiny a nie v menšej miere aj kyslíkové „mostíky“ uzavretých benzofuránových, resp. benzopyránových kruhov. Podľa atómového pomeru na každú C_9 jednotku pripadajú 2,5—3 atómy kyslíka, ktorých rozmiestenie si možno predstaviť takto:

Každá fenylpropánová jednotka obsahuje jeden atóm kyslíka v *p*-polohe vzhľadom na postranný reťazec, a to buď vo forme kyslíkového mostíka, alebo vo forme voľnej fenolickej —OH skupiny. Druhý atóm kyslíka reprezentuje metoxylová skupina v *m*-polohe vzhľadom na postranný reťazec. Ako však

ďalej uvidíme, nie každá C_9 jednotka sulfátového lignínu musí obsahovať $-OCH_3$ skupinu. Tretí atóm kyslíka je v postrannom reťazci fenypropánového jadra, kde sa môže vyskytovať vo forme primárne, sekundárne i terciárne alcoholickej $-OH$ skupiny, ďalej vo forme karbonylu s možnosťou ketonolovej tautomérie a napokon vo forme koncovej aldehydickej, prípadne karboxylovej skupiny.

Z uvedeného vyplýva zložitosť problematiky štruktúrnej stavby molekuly lignínu, najmä pokiaľ ide o charakter postranného reťazca. Ťažko si však možno predstaviť akúsi pravidelnosť v opakovaní funkčne a konfiguračne rovnakých základných jednotiek v molekule lignínu (najmä čo sa týka postranného reťazca), a to už aj vzhľadom na frakciovatelnosť a polydisperzný charakter lignínu. Ako však vyplýva z atómového pomeru kyslíka, je málo pravdepodobné, že by v postrannom reťazci tej istej fenypropánovej jednotky mohli byť prítomné zároveň viaceré atómy kyslíka, vyjmúc karboxylovú skupinu, ktorej umiestenie by zodpovedalo tretiemu uhlíku postranného reťazca v prípade benzofuránovej konfigurácie.

Napokon sa treba zmieniť o obsahu metoxylových a hydroxylových skupín.

Podľa racionálnych vzorcov sulfátového lignínu na jednu C_9 jednotku pripadá 0,70—0,78 $-OCH_3$ skupín, alebo obrátene, jeden metoxyl pripadá na 1,27—1,42 fenypropánových jednotiek. Znamená to teda, že v prvom prípade na päť C_9 jednotiek pripadajú štyri metoxyly, kým v druhom prípade na tri C_9 jednotky približne dva metoxyly. Z toho vyplýva poznatok, že nie každá fenypropánová jednotka musí obsahovať $-OCH_3$ skupinu, ale teoreticky každej štvrtej C_9 jednotke chýba metoxyl, zatiaľ čo ostatné majú po jednom metoxyle.

Celkom podobná bilancia je aj v počte hydroxylových skupín sulfátového lignínu, z čoho vychádza pomer $-OCH_3$ $-OH = 1 : 1$. Ako je známe [9], pri iných druhoch lignínu izolovaných miernejšími metódami z ihličnatých drevín (metanollignín, $Cu-NH_3$ -lignín, Willstätterov lignín) je tento pomer posunutý v prospech metoxylových skupín. Z toho teda ľahko možno usudzovať, že v procese sulfátového varenia vznikajú v ligníne nové hydroxylové skupiny (fenolického charakteru), ktorých vznik si môžeme vysvetliť jednak otvorením benzofuránových, resp. benzopyránových heterocyklov v mieste kyslíkového mostíka, jednak čiastočným odštiepením metoxylov, čoho dôkazom je malé množstvo metylalkoholu vznikajúceho počas sulfátového varného procesu.

Záver

Dosiahnuté výsledky možno zhrnúť takto:

Preparáty sulfátového lignínu, izolované z čierneho lúhu rozličnými metódami, vykazujú približne rovnaké elementárne zloženie a majú teda aj približne

rovnaké empirické a racionálne vzorce. Obsah uhlíka a vodíka zodpovedá atómovému pomeru 1 : 1. Síra je vo forme —SH skupín, pričom jedna —SH skupina pripadá na 6—8 fenypropánových jednotiek. Preparáty sulfátového lignínu obsahujú v priemere 2,3—3,3 % —SH skupín. Vzájomný pomer metoxylových a hydroxylových skupín je 1 : 1. Preparáty sulfátového lignínu obsahujú priemerne 12,4—13,3 % —OCH₃ a 7—9 % —OH skupín. Z troch až piatich C₉ jednotiek vždy jedna neobsahuje metoxylovú a jedna hydroxylovú skupinu.

Na základe elementárneho zloženia možno pomer jednotlivých atómov sulfátového lignínu po prepočítaní na základnú C₉ jednotku vyjadriť sumárnou schémou:



Súhrn

V článku sa uvádza elementárne zloženie viacerých druhov sulfátového lignínu, izolovaných z riedkeho čierneho lúhu rozličnými spôsobmi. Hovorí sa o zastúpení jednotlivých prvkov v izolovaných preparátoch, ako aj o možnostiach rozmiestenia jednotlivých funkčných skupín v molekule lignínu. Na základe elementárneho zloženia a obsahu funkčných skupín sa uvádzajú sumárne a racionálne vzorce jednotlivých preparátov sulfátového lignínu, a to po prepočítaní na základnú stavebnú jednotku molekuly lignínu — na fenypropánové jadro.

О СУЛЬФАТНОМ ЛИГНИНЕ (III) ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ СОСТАВ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ

ПОСНФ ФАРКАШ

Научно-исследовательский институт целлюлозной промышленности
в Братиславе

Выводы

В статье приводится элементарный состав нескольких видов сульфатного лигнина, изолированных из разбавленного черного щелока разными способами. Упоминается о замещении отдельных элементов в изолированных препаратах и далее о возможностях размещения отдельных функциональных групп в молекуле лигнина. На основании элементарного состава и содержания функциональных групп приводятся суммарные и рациональные формулы отдельных препаратов сульфатного лигнина, а именно в пересчете на основную единицу строения молекулы лигнина — на фенилпропановое ядро.

Поступило в редакцию 12. 9. 1958 г.

ÜBER SULFATLIGNIN (III)
ELEMENTARZUSAMMENSETZUNG UND FUNKTIONELLE
GRUPPEN

JOZEF FARKAŠ

Forschungsinstitut für Zellstoffindustrie in Bratislava

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Zusammensetzung mehrerer Arten von Sulfatlignin angeführt, welche aus dünnen Schwarzlaugen nach verschiedenen Verfahren isoliert wurden. Es wird das Vorkommen einzelner Elemente in den isolierten Präparaten, weiters die räumliche Anordnung der Funktionsgruppen im Ligninmolekül behandelt. Auf der Grundlage der Elementarzusammensetzung und des Gehaltes an funktionellen Gruppen werden sowohl die Summenformeln, als auch die rationalen Formeln der einzelnen Präparate des Sulfatlignins angeführt, u. zw. nach Umrechnung auf den Phenylpropan-Kern, welcher, als Grundstein des Ligninmoleküls anzusehen ist.

In die Redaktion eingelangt den 12. 9. 1958

LITERATÚRA

1. Kürschner K., *Chemie dřeva*, Bratislava 1952, 371. — 2. Tomlinson, USP 2 406 867 (1946). — 3. Dennstedt M., Hassler F., *Z. anal. Chem.* 42, 417 (1903). — 4. Jureček M., *Organická analýsa*, Praha 1950, 174. — 5. Zeisel S., *Monatsh.* 6, 989 (1885); 7, 406 (1886). — 6. Jureček M., *Organická analýsa*, Praha 1950, 467. — 7. Hägglund E., *Chemistry of Wood*, New York 1951, 483. — 8. Farkaš J., *Dizertačná práca*, VÚPC, Bratislava 1957, 51, 88, 90. — 9. Nikitin N. I., *Chemie dřeva*, Praha 1956, 473.

Došlo do redakcie 12. 9. 1958

Adresa autora:

Inž. Jozef Farkaš, kandidát chemických vied, Bratislava, Lamačská 5, Výskumný ústav priemyslu celulózy.