

STANOVENIE HYDROXYLOVÝCH SKUPÍN V ALKALILIGNÍNE METYLÁCIU DIMETYLSULFÁTOM

JOZEF FARKAŠ

Výskumný ústav priemyslu celulózy v Bratislave

Jednou z najčastejšie používaných chemických reakcií pri štúdiu problémov chémie lignínu je jeho metylácia, ktorá vo všeobecnosti slúži na určovanie hydroxylových skupín lignínu. Ako však vyplýva na základe mnohých údajov literatúry, optimálne podmienky tejto reakcie zatiaľ nie sú známe, pričom získané výsledky v značnej miere závisia práve od voľby reakčných podmienok. Základnou podmienkou správnych výsledkov pri použití metylácie na určovanie —OH skupín lignínu je úplná metylácia, samozrejme za podmienok vylučujúcich možnosť vzniku nových hydroxylových skupín v priebehu samotného stanovenia.

Z uvedených dôvodov sme si postavili za úlohu zistiť optimálne podmienky metylácie lignínu, ako aj vplyv týchto reakčných podmienok na výsledky stanovenia a navrhnúť správny a vhodný pracovný postup pre stanovenie —OH skupín v ligníne na základe jeho metylácie.

Experimentálna časť

Ako základnú látku pre pokusy sme použili preparát sulfátového lignínu (ALT1), pripravený dvojstupňovým zrážaním riedkeho čierneho lúhu o hustote 11 °Bé účinkom plynného CO₂ a kyseliny sírovej podľa T o m l i n s o n a [1]. Metyláciu sme robili dimetylsulfátom v alkalickom prostredí. Na základe viacerých údajov literatúry o stanovení —OH skupín v ligníne [2—6] sme volili tento pracovný postup:

Vo Waltrovej banke sa rozpustilo 9 g lignínu v 45 ml 10 % NaOH. Za intenzívneho miešania a chladenia obsahu banky studenou vodou sa z oddeľovacieho lievika pripustilo po kvapkách dovedna 10,5 ml dimetylsulfátu tak, aby sa všetok dimetylsulfát pridal priebežom pol hodiny. Metylácia sa uskutočňovala pri teplotách 20, 60 a 100 °C, pričom doba metylácie trvala 2, 6 a 10 hodín, okrem metylácie pri 100 °C, ktorá trvala len 2 hodiny.

Po uplynutí reakčnej doby pri zvolenej teplote (za ustavičného miešania) sa obsah banky okyslil malým množstvom 25 %-nej kyseliny sírovej, zriedil destilovanou vodou a vylúčený metylovaný produkt sa odsal na Büchnerovom lieviku, dokonale premyl destilovanou vodou a vysušil pri 60 °C.

V metylovanom produkte sa obsah —OCH₃ skupín stanovil klasickou metódou podľa Z e i s e l a a S t r i t a r a, modifikovanou Vieböckom a S c h w a p p a c h o m [7].

Prírastok metoxyly po metylácii, vyjadrený v percentách na absolútne suchú a bezpopulnú látku, prepočítal sa na hydroxylové skupiny.

Diskusia

Ako vyplýva z výsledkov uvedených v tab. 1 a 2, úplné nametylovanie lignínu nemožno dosiahnuť jednorazovou metyláciou, a to bez ohľadu na

T a b u l k a 1

Metylácia preparátu ALT1 pri teplote 20 °C
(Obsah —OCH₃ pred metyláciou 13,31 %)

Doba metylácie hod.	Metylácia	—OCH ₃ po metylácii %	Prírastok —OCH ₃ %	—OH skupiny %
2	prvá	20,44	7,13	3,90
	druhá	22,73	9,42	5,16
	tretia	26,29	12,98	7,11
6	prvá	20,27	6,96	3,81
	druhá	23,25	9,94	5,44
	tretia	26,37	13,06	7,15
10	prvá	21,64	8,33	4,56
	druhá	25,89	12,58	6,89
	tretia	26,88	13,57	7,43

T a b u l k a 2

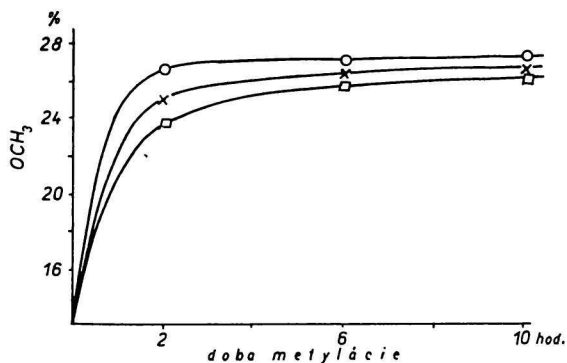
Metylácia preparátu ALT1 pri teplote 60 °C
(Obsah —OCH₃ pred metyláciou 13,31 %)

Doba metylácie hod.	Metylácia	—OCH ₃ po metylácii %	Prírastok —OCH ₃ %	—OH skupiny %
2	prvá	23,70	10,39	5,69
	druhá	25,17	11,86	6,50
	tretia	26,82	13,51	7,40
6	prvá	26,06	12,75	6,98
	druhá	26,77	13,46	7,37
	tretia	27,28	13,97	7,65
10	prvá	26,60	13,29	7,28
	druhá	27,20	13,89	7,61
	tretie	27,80	14,49	7,94

ostatné reakčné podmienky. Je to zrejme spôsobené topochemickým charakterom tejto reakcie, čo je typické takmer pre všetky reakcie lignínu ako makromolekulovej látky.

Napríklad v tab. 2 je badateľné stúpnutie obsahu metoxyly z pôvodných 13,31 %. Ďalšími šesťhodinovými metyláciami, štvrtou, piatou a šiestou, stúpol obsah metoxylových skupín na hodnoty 27,56, 27,63 a 27,76 %, čo odpovedá obsahu —OH skupín 7,81, 7,85 a 7,92 %.

Pokiaľ ide o vplyv doby metylácie, prebehne reakcia v prvých štádiách rýchlo. Ďalším predlžovaním reakčnej doby stúpa množstvo naviazaného metoxyly len nepatrne. Napríklad grafické znázornenie hodnôt z tab. 2 má po dvoch hodinách asymptotický priebeh, smerujúci k istej konečnej hodnote (pozri graf 1).



Graf 1. Závislosť obsahu metoxyly od doby metylácie.

—○—○— metylované 3 krát pri 60 °C
 —×—×— metylované 2 krát pri 60 °C
 —□—□— metylované 1 krát pri 60 °C

Zo sledovania vplyvu doby metylácie ďalej vyplýva, že reakcia sa po 2 hodinách blíži k rovnováhe veľmi pozvoľna; napríklad hodnota obsahu metoxyly po 10 hodinách 26,60 % je len omálo nižšia než hodnota po trikrát opakovanej dvojhodinovej metylácii s výsledkom 26,82 % —OCH₃. Znamená to teda, že ani obnovením metylačného činidla nemožno reakciu úplne priviesť do konca.

Zvýšenie teploty spôsobuje vzrast obsahu metoxyly len po určitú teplotnú hranicu v rozmedzí 60—100 °C. Po jej prekročení sa už naviazaný metoxyl odbúrava, najmä pri opakovaní metylácie (pozri tab. 3), avšak v nijakom prí-

T a b u l k a 3

Metylácia preparátu ALTI pri teplote 100 °C
 (Doba metylácie 2 hod., obsah —OCH₃ pred metyláciou 13,31 %)

Metylácia	—OCH ₃ po metylácii %	Prírastok —OCH ₃ %	—OH skupiny %
prvá	27,10	13,79	7,55
druhá	23,05	9,74	5,34
tretia	19,86	6,55	3,59

pade nepoklesne pod hodnotu metoxyly v pôvodnom ligníne. Podobné chovanie metylovaného dreva a lignínu pozoroval aj H. Urban [8]. Rovnako A. Wacek a spolupracovníci [9] zistili, že smrekový lignín, pripravený z drevenej múčky alkoholózou, veľmi ľahko odštiepuje novovstúpivší metoxyl pri zahrievaní, z čoho usudzujú na rozdielnosť v pevnosti pôvodných a zavedených metoxylov. Je možné, že aj v našich preparátoch sa priamo zavedený metoxyl líši od pôvodného natívneho pevnosťou väzby, čím by sa dala vysvetliť ľahká odštiepiteľnosť časti metoxylových skupín pri opakovanej metylácii za pomerne nízkej teploty 100 °C v alkalickom prostredí. Ako potvrdilo naše pozorovanie [10], metoxylové skupiny pôvodného lignínu sú pevne viazané, len ich malá časť sa odštiepi v priebehu sulfátového varenia, ktorého konečná teplota býva okolo 170 °C.

Na základe výsledkov, pri ktorých sa dosiahla takmer úplná metylácia hydroxylových skupín prítomných v alkaliligníne, navrhujeme pre stanovenie týchto skupín trikrát opakovanú šesťhodinovú metyláciu pri 60 °C s dodržaním pracovného postupu, aký sa uvádza v experimentálnej časti.

Сúhrn

Sledovala sa metylácia typickej vzorky alkalilignínu za účelom zistenia obsahu hydroxylových skupín. Jej výsledky závisia od doby a teploty reakcie. Za zistených podmienok dosahujú hodnotu blízku úplnej metylácii. Na stanovenie obsahu hydroxylových skupín v alkaliligníne sa navrhuje trikrát opakovaná šesťhodinovú metylácia dimetylsulfátom pri 60 °C.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП В ЩЕЛОЧНОМ ЛИГНИНЕ МЕТИЛИРОВАНИЕМ ДИМЕТИЛСУЛЬФАТОМ

НОСИФ ФАРКАШ

Научно-исследовательский институт бумаги и целлюлозы в Братиславе

Выводы

Исследовано метилирование типичного образца щелочного лигнина для определения содержания гидроксильных групп. Результаты зависят от времени и температуры реакции. При определенных условиях получается значение близкое полному метилированию. К определению содержания гидроксильных групп в щелочном лигнине предлагается трехкратное повторение шестичасового метилирования диметилсульфатом.

Поступило в редакцию 12. 9. 1958 г.

BESTIMMUNG DER HYDROXYLGRUPPEN IM ALKALILIGNIN DURCH METHYLIERUNG MIT DIMETHYLSULFAT

JOZEF FARKAŠ

Forschungsinstitut für Papier und Zellstoff in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurde die Methylierung eines typischen Muster von Alkalilignin zur Feststellung des Gehalts an Hydroxylgruppen untersucht. Die Ergebnisse einer solchen Untersuchung hängen von der Dauer und der Temperatur der Reaktion ab. Unter den festgestellten Bedingungen erreichen sie einen Wert, der nahe einer völligen Methylierung liegt. Zur Bestimmung des Gehalts an Hydroxylgruppen im Alkalilignin wurde eine dreimal wiederholte sechsstündige Methylierung mit Dimethylsulfat bei 60 °C vorgeschlagen.

In die Redaktion eingelangt den 12. 9. 1958

LITERATÚRA

1. Tomlinson H., USP 2 406 867 (1946). — 2. Jayme G., Chem. Soc. 125, 357 (1924). — 3. Urban H., Cellulosechem. 7, 73 (1926). — 4. Harris E. E. a spolupracovníci, J. Am. Chem. Soc. 56, 889 (1934). — 5. Wacek A., Ber. 63, 2990 (1930). — 6. Freudenberg K., Ann. 433, 230 (1923). — 7. Jureček M., Organická analýza, Praha 1950, 467. — 8. Urban H., Cellulosechem. 7, 72 (1926). — 9. Wacek A. a spolupracovníci, Ber. 89, 447 (1956). — 10. Farkaš J., Chem. zvesti 13, 464 (1959).

Došlo do redakcie 12. 9. 1958

Adresa autora:

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