

## SLEDOVANIE ALKOHOLICKEJ EXTRAKCIE LIGNÍNU INFRAČERVENOU SPEKTROFOTOMETRIOU

J. POLČIN, B. KOŠÍKOVÁ, J. SUCHÝ, M. VAŠÁTKOVÁ

ČSAV, Ústav dreva, celulózy a chemických vlákien Slovenskej akadémie vied  
v Bratislave

Alkoholýza lignínu (protolignínu) v rastlinných materiáloch patrí medzi veľmi zaujímavé reakcie tejto látky, ktorú sa napriek všemožnému úsiliu ani doteraz nepodarilo izolovať v dostatočnom rozsahu v pôvodnej nepozmenenej forme, v akej sa vyskytuje priamo v rastlinnom tkanive. Určitú, avšak v porovnaní s celkovým množstvom rastlinného lignínu iba malú časť izoloval F. E. Brauns [1] dlhodobou extrakciou alkoholom, zatiaľ čo zvyšok sa ukázal rezistentným voči akejkoľvek extrakcii, pri ktorej by sa neuplatňovali nijaké zrejme chemické vplyvy. O príčinách týchto vlastností lignínu sa vyslovilo veľa domnienok, opierajúcich sa o rozličné experimentálne údaje. Možno však povedať, že práve výsledky štúdií pomocou alkoholýzy dali v tomto smere najuspokojivejšiu odpoveď. Súhrnné práce o alkoholýze možno nájsť v literatúre [2, 3]. Z týchto prác sú obzvlášť pozoruhodné práce H. Hibberta a F. E. Braunsa [4] a neskoršie aj ďalších autorov [6—11; 2, 3, 12], ktorým sa podarilo izolovať popri vysokomolekulovom ligníne rozpustnom v alkoholoch celý rad nízkomolekulových zlúčenín so základnou fenypropánovou štruktúrou. Hibbert na základe hlbšieho rozboru výsledkov došiel k názoru že prakticky všetky zistené nízkomolekulové zlúčeniny možno odvodiť v dôsledku prešmykovacích reakcií [13, 14] od jednej zlúčeniny, a to  $\beta$ -oxykoniferylalkoholu, ktorý sa môže vyskytovať v enolforme alebo v ketoforme (schéma 1).

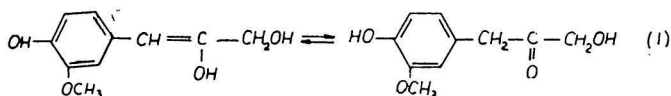


Schéma 1.

Ako teda vidieť, vznik lignínu (v ihličnatých drevinách) možno predpokladať práve prostredníctvom tejto zlúčeniny [14]. K obdobnému názoru prišli aj N. Šoriginová a T. Kefeli [15] na základe štúdia štiepenia lignínu kovovým sodíkom v kvapalnom amoniaku.

V podstate sa alkoholýza podobá hydrolýze s tým rozdielom, že voda je v tomto prípade nahradená alkoholom. V obidvoch prípadoch je na dosiahnutie dostatočnej reakčnej rýchlosti potrebná prítomnosť katalyticky pôsobiacich kyselín. Napríklad alkoholýzu metylalkoholom (metanolýzu) možno naznačiť schémou 2.

Z tohto hľadiska možno si teda vysvetliť chovanie protolignínu napríklad tak, že tvorí v rastline značne rozvetvené makromolekuly, ktoré sú nerozpustné v bežných organických rozpúšťadlách, vrátane alkoholov. Jednotlivé stavebné

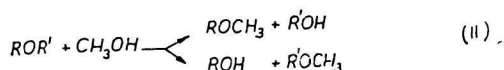


Schéma 2.

elementy v týchto makromolekulách sú navzájom pospájané prostredníctvom éterových, acetátových, hemiacetátových, resp. ketátových a hemiketátových väzieb, ktoré sa za podmienok alkoholýzy, t. j. pôsobením alkoholov za katalytického účinku kyselín štiepia na nižšie jednotky rozpustné v alkoholoch prípadne až na monomolekulové zlúčeniny. Iné vysvetlenie je to, že protolignín nemá síce takú veľkú makromolekulovú váhu, avšak je chemicky spojený obdobnými kyslíkovými väzbami s rastlinnými polysacharidmi v lignín-polysacharidový (napríklad lignín-celulózový) komplex, ktorý sa za podmienok alkoholýzy štiepi, pričom lignín prechádza do roztoku za prípadného ďalšieho štiepenia.

Skutočnosť, že pri alkoholýze nemožno všetok lignín dostať do roztoku (asi jedna tretina zostane v dreve), možno vysvetliť z dvojakého hľadiska. Za predpokladu, že protolignín predstavuje veľkú makromolekulu, budú v nej popri kyslíkových väzbách rozrušiteľných alkoholýzou aj väzby  $-C-C-$ , ktoré sa za podmienok alkoholýzy nerozštiepia. Naopak, za predpokladu, že protolignín je tvorený strednými a menšími makromolekulami v komplexe s polysacharidmi, dochádza pri niektorých väzbách v zápätí po ich uvoľnení pri alkoholýze ku kondenzácii za tvorby vyšších makromolekúl nerozpustných v alkoholoch a v iných rozpúšťadlách. Išlo by tu teda o obdobné reakcie, aké sa predpokladajú pri kyslej hydrolyze drevín.

Pri našich prácach [16] sme sa snažili bližšie preskúmať povahu väzieb štiepiacich sa pri alkoholýze drevných surovín pomocou reakčnokinetických štúdií. Použil sa metanol, takže alkoholýza prebieha v tomto prípade za relatívne miernych podmienok. V tejto práci uverejňujeme parciálne výsledky, týkajúce sa zmien absorpčných spektier lignínu v infračervenej oblasti v časovom priebehu metanolýzy, a to jednak vo východiskových materiáloch (smrekové a topoľové drevo), jednak vo vlastných alkoholických extraktoch.

## Experimentálna časť

### 1. Suroviny

Pre pokusy sa použila frakcia smrekových (*Picea excelsa*) a topoľových (*Populus monilifera*) pilín v rozmedzí 0,5—0,2 mm. Živičné látky a vosky sa odstránili osemhodi-

novou extrakciou zmesou benzén—etylalkohol (1 : 2). Vyextrahované piliny sa vysušili na vzduchu pri obyčajnej teplote. Chemický rozbor uvádzame v tab. 1.

Tabuľka 1  
Chemický rozbor použitých drevín

Stanovenie	Hodnota v %	
	smrek	topoľ
popol	0,36	0,72
BA extrakt	1,50	2,10
celulóza podľa Kürschnera*	54,70	52,55
lignín podľa Klasona 72 % $H_2SO_4$	28,90	24,00
holocelulóza podľa Clauditzza*	76,40	85,90
metóxyly (Zeisel-Fanto)*	5,18	4,78
pentózy podľa Kürschnera*	8,96	16,96

\* *Poznámka*: Tieto rozbery sa robili zo vzoriek po extrakcii zmesou benzén—alkohol (BA)

## 2. Chemikálie

Na alkoholýzu sa použil metylalkohol čistoty p. a. (Lachema, n. p.). Roztok chlorovodíka v metylalkohole sa pripravil syténím metylalkoholu chladeného ľadom s chlorovodíkom uvoľneným zo zmesi NaCl + HCl pôsobením  $H_2SO_4$ . Koncentrácia chlorovodíka sa upravila riedením metylalkoholom na 5 % pre extrakciu topoľa a na 2 % pre extrakciu smreka. Chemikálie používané pre rozbery boli čistoty p. a.

## 3. Opis metanolýzy

Jeden diel vzduchosuchých pilín sa varil pod spätným chladičom s 20 dielmi metylalkoholu syténého bezvodým chlorovodíkom na požadovanú koncentráciu. Banka bola uložená vo vodnom termostate. V dôsledku varu bola reakčná zmes ustavične v pohybe. Po uplynutí stanovenej doby metanolýzy sa piliny odfiltrovali cez zväžený sklenený filter G 4, premyli takým množstvom metylalkoholu, aby sa získal dvojnásobný objem filtrátu z pôvodného objemu metylalkoholu použitého na alkoholýzu. Piliny sa premývali ďalej až do úplného odstránenia chlorovodíka, sušili sa na vzduchu, dosušili sa pri 105 °C v sušiarňi a zväžili sa.

## 4. Chemické rozbery

Z reakčných produktov sa urobili tieto rozbery:

a) Lignín v pilinách sa pred alkoholýzou a po alkoholýze stanovil upravenou Klasonovou metódou podľa Tappi [17].

b) Metoxyly v pilinách sa pred alkoholýzou a po alkoholýze stanovili zahrievaním s kyselinou jodovodíkovou v aparátúre Zeisel-Fanto [18].

c) Lignín v extrakte sa vyzrážal vodou.

Časť filtrátu sa odparila vo vákuu asi na jednu osminu objemu, potom sa lignín vy-zrážal pridaním vody, ktorej objem sa rovnal objemu filtrátu pred odparením. Po jednej hodine sa zrazenina odfiltrovala cez zväžený sklený filter G 4, premyla sa destilovanou vodou a po vysušení v exsikátore nad kyslíčnikom fosforečným do konštantnej váhy sa zväžila.

d) Produkty lignínu, ktoré sa rozpustili vo vode.

Filtrát po odfiltrovaní lignínu vyžrážateľného vodou sa extrahoval v oddeľovacom lieviku rovnakým objemom éteru a potom rovnakým objemom butanolu. Éterový extrakt sa vysušil na vzduchu a zväžil sa. Butanolvý extrakt sa odparil do sucha vo vákuu, dosušil sa pri 105 °C a zväžil sa.

e) Obsah cukrov prechádzajúcich pri metanolýze do roztoku sa zistil kvantitatívnu metódou chromatografie na papieri. Vodná časť filtrátu po oddelení butanolu sa vákuove zahustila asi na jednu osminu objemu. Pridala sa kyselina sírová do 3 % koncentrácie. Zmes sa potom za účelom dokončenia hydrolyzy prítomných sacharidov zahrievala 4 hodiny na vodnom kúpeli. Po zneutralizovaní uhličitanom bárnatým a prefiltrovaní sa primerané množstvo filtrátu nanieslo na chromatografický papier Whatman 1. Použila sa zostupná chromatografia na papieri. Vyvíjacia sústava bola butanol—pyridín—voda (5 : 3 : 1), doba vyvíjania 40 hodín. Detegovalo sa postrekom s anilínftalátom. Kvantitatívne vyhodnotenie chromatogramov sa robilo na reflexnom registračnom fotometri. Kalibračná krivka sa urobila zo štandardov, ktoré sa oddeľovali súčasne s meranými vzorkami.

### 5. Infračervené spektrofotometrické merania

Infračervené absorpčné spektrá sme merali v tabletkách z KBr na spektrofotometri UR 10 Zeiss. Vzorka na meranie sa pripravila tak, že sa 3 mg lignínu mleli 20 minút so 700 mg KBr vo vibračnom mlyne a po evakuovaní zmesi vo forme sa vylišovala tableta o priemere 17 mm.

Pri metanolických extraktoch sa postupovalo tak, že potrebné množstvo extraktu sa odparilo do sucha s prídavkom 700 mg KBr. Pri príprave vzorky z drevného materiálu a celulózy sa najprv mlelo 5 mg pilín, resp. 3 mg celulózy 15 minút a po pridaní 700 mg KBr sa zmes ďalej spracovala rovnakým spôsobom ako v prípade lignínu.

Rozptyl tablety KBr sa kompenzoval pomocou clony.

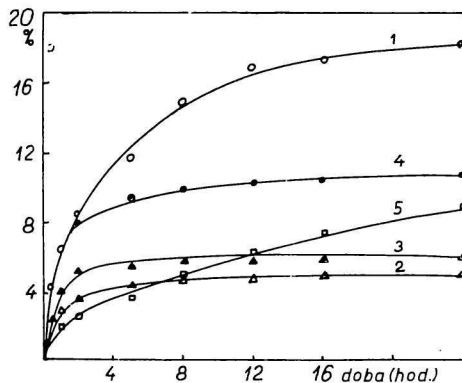
Pri kvantitatívnom vyhodnocovaní pásov zo zaznamenaných spektier sa použila metóda základnej línie [21].

## Výsledky a diskusia

Pri sledovaní časového priebehu metanolýzy obidvoch skúmaných drevín (smrek, topoľ) vidieť (graf 1 a 2), že lignín prechádza do roztoku mechanizmom pseudomonomolekulovej reakcie [16]. Súčasne s lignínom sa extrahujú aj cukry (v podstate xylóza, arabinóza, u smreka i manóza, galaktóza a malé množstvo glukózy [16]), pri ktorých klesá extrakčná rýchlosť pomalšie než pri ligníne. Aj napriek predĺženiu doby metanolýzy zostáva vždy určité množstvo lignínu (zodpovedajúce Klasonovmu lignínu) nevyextrahované. Túto okolnosť, ako sme spomenuli v úvode, možno vysvetliť existenciou určitého množstva makromolekulového lignínu, ktorý nie je schopný štiepenia za podmienok metanolýzy, alebo tým, že súbežne s metanolýzou prebieha kondenzácia

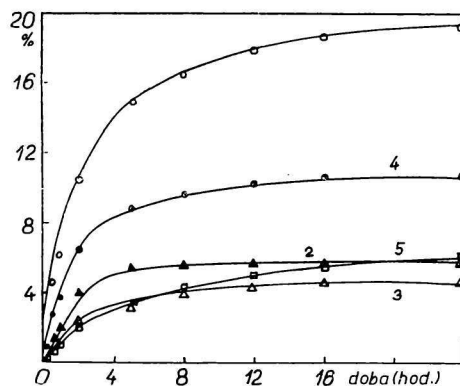
lignínu prostredníctvom funkčných skupín uvoľnených metanolýzou. Na vyšetrenie týchto okolností sme urobili sériu infračervených absorpčných spektier extrahovaných vzoriek, ako aj izolovaného lignínu.

Ak porovnáme infračervené absorpčné spektrá dreva so spektrom vo vode nerozpustného lignínu izolovaného z dreva metanolýzou a so spektrom čistej



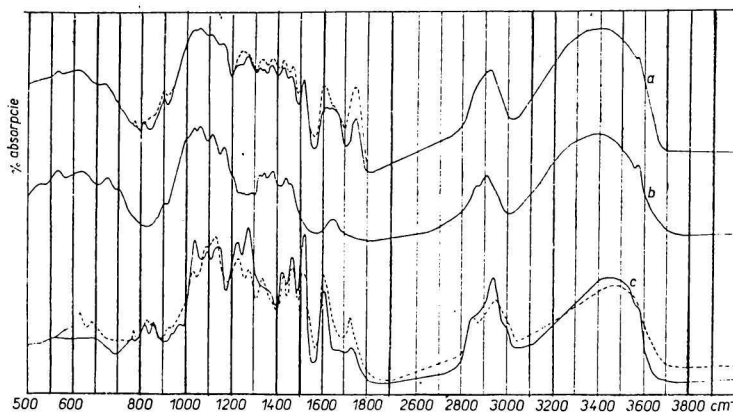
Graf 1. Časová závislosť priebehu metanolýzy u smreka. Na extrakciu sa použil 2 % HCl v  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

Krivka 1: úbytok drevnej látky; krivka 2: lignín vyžrážaný vodou; krivka 3: produkty lignínu rozpustné vo vode; krivka 4: súmárny lignín; krivka 5: percento vyextrahovaných cukrov z pôvodného návažku.



Graf 2. Časová závislosť priebehu metanolýzy u topola. Na extrakciu sa použil 5 % HCl v  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

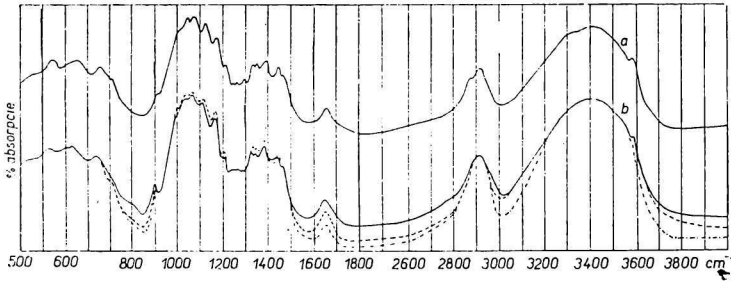
Krivka 1: úbytok drevnej látky; krivka 2: lignín vyžrážaný vodou; krivka 3: produkty lignínu rozpustné vo vode; krivka 4: súmárny lignín; krivka 5: percento vyextrahovaných cukrov z pôvodného návažku.



Obr. 1. Infračervené spektrá.

a) smrekového dreva —, topoľového dreva ----; b) čistých bavlnených lintrov —, izolovaného z topola ----.

celulózy (obr. 1, obr. 2), vidieť pásy prislúchajúce zrejme lignínu. Ide tu o pás  $1510\text{ cm}^{-1}$ , charakterizujúci aromatický kruh, ďalej o pásy v oblasti  $1200\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ , ktoré vo všeobecnosti zodpovedajú konjugovaným éterom, teda aj metoxylom viazaným na aromatické jadro. Keďže nekonjugované alifatické metoxyly tento absorpčný pás nedávajú, zodpovedá len lig-

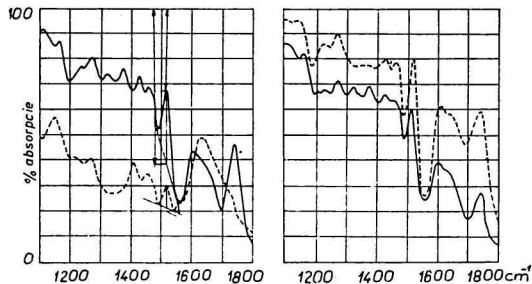


Obr. 2. Infračervené spektrá.

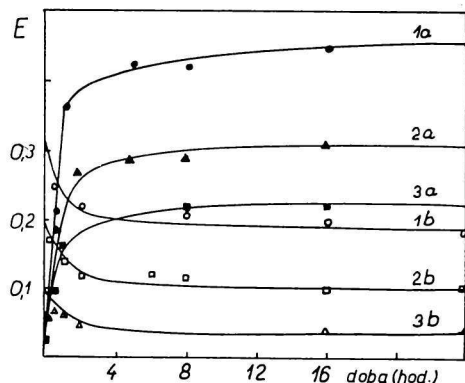
a) bielených bavlnených lintrov —; b) buničiny smrekovej —, bukovej----, topoľovej-.-.-.-.

nínu. Ak porovnáваме spektrum čistej bavlnenej celulózy so spektrami bežných bielených technických buničín (obr. 2), obsahujúcich 10—15 % hemicelulózy, nevykazujú v uvedených oblastiach nijaké rozdiely. Z toho vyplýva, že tieto pásy charakterizujú len lignín a nie sú ovplyvňované ani celulózu ani hemicelulózami. Z ďalších pásov charakteristických pre lignín je pás v oblasti  $1600\text{ cm}^{-1}$  zodpovedajúci aromatickému kruhu, ktorý býva prekryvaný širokým pásom vody ( $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ ), čím sa jeho kvantitatívne vyhodnotenie značne sťažuje.

Uvedené absorpčné pásy  $1510\text{ cm}^{-1}$  a pásy  $1230\text{ cm}^{-1}$  a  $1270\text{ cm}^{-1}$  sme použili pri sledovaní priebehu metanolýzy (obr. 3). Priebeh extinkcie uvedených pásov v závislosti od doby je uvedený na grafe 3 a 4. Vidieť, že jednotlivé krivky majú

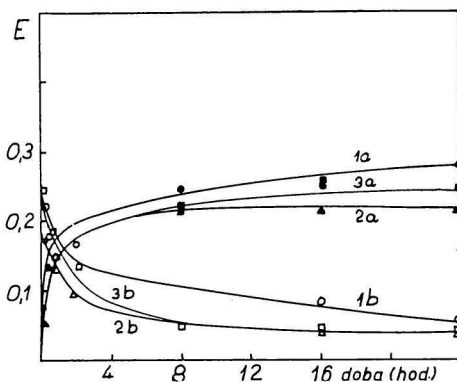


Obr. 3. Infračervené spektrá kinetiky alkoholýzy smrekového dreva (a) po 5 minútovej alkoholýze: piliny —, extrakt----; (b) po 16 hodinovej alkoholýze: piliny —, extrakt-----.



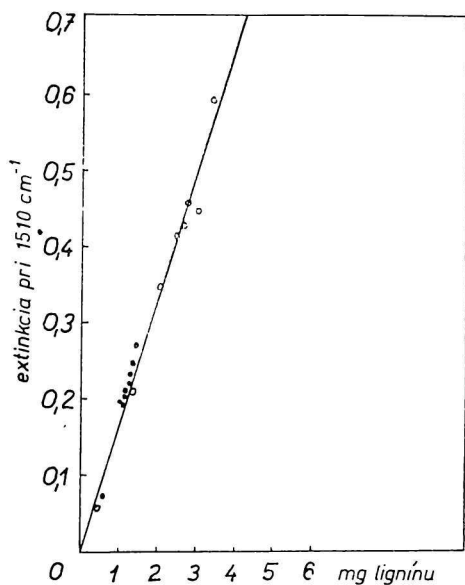
Graf 3. Časová závislosť zmeny extinkcie pri metanolýze smreka.

Krivka 1: závislosť zmeny extinkcie pri  $1510\text{ cm}^{-1}$  (a) u extrahovaného dreva, (b) v extrakte; krivka 2: závislosť zmeny extinkcie pri  $1270\text{ cm}^{-1}$ ; krivka 3: závislosť zmeny extinkcie pri  $1230\text{ cm}^{-1}$ .



Graf 4. Časová závislosť zmeny extinkcie pri metanolýze topola.

Krivka 1: závislosť zmeny extinkcie pri  $1510\text{ cm}^{-1}$  (a) u extrahovaného dreva, (b) v extrakte; krivka 2: závislosť zmeny extinkcie pri  $1270\text{ cm}^{-1}$ ; krivka 3: závislosť zmeny extinkcie pri  $1230\text{ cm}^{-1}$ .



Graf 5. Kalibračná krivka pre lignín pri vlnovej dĺžke  $1510\text{ cm}^{-1}$ .

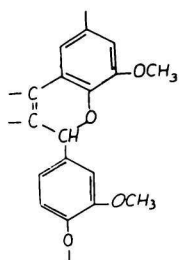
Hodnoty zodpovedajúce Klasonovmu lignínu v dreve. Hodnoty zodpovedajúce celkovému vyextrahovanému lignínu.

v podstate obdobný priebeh ako krivky na grafe 1 a 2, ktoré znázorňujú váhove určenú závislosť.

Ak znázorníme závislosť extinkcie pásu  $1510\text{ cm}^{-1}$  od obsahu zvyškového Klasonovho lignínu v extrahovaných pilinách, prípadne od lignínu vyextrahovaného metanolýzou, pre obidva druhy lignínov vychádza totožná závislosť, ktorá je v zmysle Beerovho zákona lineárna a prechádza počiatkom (graf 5). Z uvedeného vyplýva možnosť kvantitatívneho stanovenia lignínu v priebehu metanolýzy v drevenom materiáli, ako aj v extraktoch.

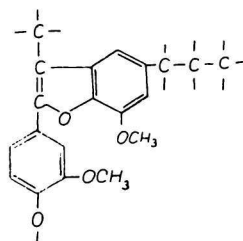
V súvislosti s extinkciou tohto pásu sme pozorovali pri skúmaných drevinách anomáliu, spočívajúcu v tom, že v pôvodných drevinách je táto extinkcia podstatne nižšia než extinkcia rovnakého množstva lignínu (sta-

nového Klasonovým spôsobom) v materiáloch vystavených hoci i krátku dobu účinkom metylalkoholického roztoku HCl za podmienok metanolýzy. Napríklad extinkcia 1,45 mg lignínu v pôvodnom smreku bola 0,121, kým extinkcia rovnakého množstva lignínu v pilinách po metanolýze bola až 0,245. Obdobne pri 1,20 mg lignínu v pôvodnom topoli sa zistila extinkcia 0,124, po metanolýze 0,202. Toto pozoruhodné zistenie možno vysvetliť kondenzáciou propánového lignínového reťazca za tvorby cyklickej zlúčeniny s dvojitou väzbou konjugovanou s benzénovým jadrom. Konjugáciou totiž vo všeobecnosti stúpa extinkcia tohto pásu [19]. Príklady takýchto konjugácií postranného reťazca by bolo možné predpokladať systémom flavénovým (III) alebo kumarónovým (IV).



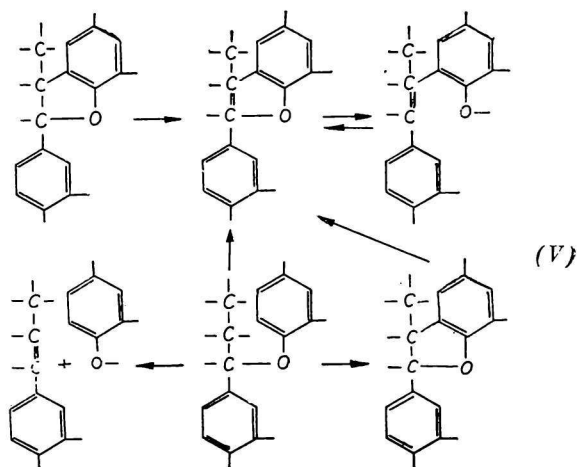
(III)

Schéma 3.



(IV)

Schéma 4.



(V)

Schéma 5.

E. Adler a K. Lundquist pri skúmaní lignínu a modelovej látky lignínu dihydrodehydrokoniferylalkoholu za podmienok metanolýzy takisto pozorovali pomocou ultrafialových spektier [20] vytvorenie konjugovaného systému za



vzniku fenylykumarónovej štruktúry. V súvislosti s týmto mohli by sme si predstaviť takéto reakcie pri metanolýze dreva napríklad schémami (V). (Pre zjednodušenie sa v schémach nenaznačuje spôsob štiepenia lignínsacharidového komplexu.)

Pokiaľ ide o prítomnosť metoxylov, vo všeobecnosti sa konštatuje, že ich obsah v metanolizovanom ligníne stúpa [2, 3], čo je v súlade s mechanizmom metanolýzy (pozri schému 2). V našom prípade sme skúmali zvyškový lignín v nevyextrahovaných podieloch chemickou analýzou, pri ktorej sa stanovili metoxyly alifatické i aromatické, pričom aj tu sa zistil ich mierny vzrast v priebehu metanolýzy (tab. 2). Hodnoty extinkcií absorpčných pásov pri

Tabuľka 2

Doba (hod.)	Výťažok pilín po metanolýze na pôvodný náväzok v %	% Klasonovho lignínu v extrahovaných pilinách	% metoxylov stanovené analyticky v extrahovaných pilinách	Extinkcia pásov v $\text{cm}^{-1}$ pri	
				1230	1270
Pôvodná vzorka	—	28,90	5,18	0,088	0,176
5 min.	99,40	28,66	5,30	0,083	0,162
30 min.	96,12	26,22	5,70	0,067	0,146
1 hod.	93,72	26,02	5,14	0,062	0,134
2 hod.	91,70	25,54	5,17	0,046	0,112
5 hod.	88,54	23,52	5,38	—	—
8 hod.	85,20	19,23	5,17	—	—
16 hod.	82,70	22,23	—	0,039	0,096
24 hod.	81,80	21,86	5,58	0,041	0,116

$1230 \text{ cm}^{-1}$  a  $1270 \text{ cm}^{-1}$ , ktoré ako sme už uviedli, zodpovedajú aromatickým metoxylom, lineárne závisia od zvyškového lignínu (podľa Klasona). Ich presné určenie je do určitej miery obmedzené pomerne vysokou polohou pásov v absorpčnom spektre. Okrem toho použitie pre kvantitatívne stanovenie je sťažené tým, že pri zostrojení kalibračnej krivky by bolo nevyhnutné určiť v sérii štandardných vzoriek iba aromatické metoxyly, čo je dosť obťažné.

### Súhrn

Pri sledovaní časového priebehu metanolýzy smrekových a topoľových pilín infračervenou spektrofotometriou sme zistili, že absorpčný pás pri  $1510 \text{ cm}^{-1}$ , vo všeobecnosti zodpovedajúci aromatickému kruhu, klesá v extrahovaných pilinách a súčasne úmerne stúpa v metanolových extraktoch v súlade so zmenou obsahu lignínu v pilinách, resp. v extraktoch. Extinkcia zvyš-

kového lignínu v pilinách, stanoveného podľa Klasona, je prakticky totožná s extinkciou rovnakého množstva lignínu, ktorý prešiel do metanolového roztoku, pričom závislosť extinkcie od obsahu lignínu je v zmysle Beerovho zákona lineárna. Ďalej sa zistilo, že extinkcia zvyškového Klasonovho lignínu v dreve, vystaveného pôsobeniu metanolového roztoku HCl za zvýšenej teploty (bod varu) hoci aj pomerne krátku dobu, je značne vyššia (u smreka asi o dvojnásobok, u topola asi o 60 %) než extinkcia rovnakého množstva lignínu podľa Klasona v pôvodnom dreve. Toto zvýšenie extinkcie sa vysvetľuje cyklizáciou propánového reťazca za vzniku dvojitej väzby konjugovanej s benzénovým jadrom napríklad vo forme flavénovej (*III*) alebo kumarónovej štruktúry (*IV*).

Hodnoty extinkcií pásov pri  $1230\text{ cm}^{-1}$  a  $1270\text{ cm}^{-1}$ , zodpovedajúcich aromatickým metoxydom, lineárne závisia od obsahu Klasonovho lignínu v drevinách.

## НАБЛЮДЕНИЕ ЗА ЭКСТРАКЦИЕЙ ЛИГНИНА СПИРТОМ ПРИ ПОМОЩИ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

Я. ПОЛЧИН, Б. КОШКОВА, Я. СУХИ, М. ВАШАТКОВА

ЧСАН, Институт древесины, целлюлозы и химических волокон  
Словацкой академии наук в Братиславе

При наблюдении за ходом метанолиза еловых и тополиных опилок при помощи инфракрасной спектрофотометрии мы определили, что абсорбционная полоса  $1510\text{ cm}^{-1}$ , соответствующая ароматическому кольцу падает в экстракционных опилках и одновременно повышается в экстрактах метанола в согласии с изменением содержания лигнина в опилках или экстрактах. Экстинкция остатка лигнина в опилках, определенного по Классону, практически совпадает с экстинкцией равного количества лигнина, который перешел в метанолический раствор, причем зависимость экстинкции от содержания лигнина, в согласии с законом Беера, прямолинейная. Далее определено, что экстинкция остатка лигнина Классона в древесине, подвергнутого действию раствора HCl в метаноле при повышенной температуре (т. к.), хотя и относительно короткое время, значительно выше (у ели в два раза и у тополя прибл. о 60 %), экстинкции равного количества лигнина по Классону исходной древесины. Это повышение экстинкции объясняется циклизацией пропановой цепи с возникновением двойной связи, сопряженной с бензолным кольцом напр. во форме флавеново- (*III*) или кумаронообразного (*IV*) строения.

Величины экстинкций полос при  $1230\text{ cm}^{-1}$  и  $1270\text{ cm}^{-1}$ , соответствующих ароматическим метоксидам, находятся в прямой зависимости от содержания лигнина Классона в древесинах.

# UNTERSUCHUNG DER ALKOHOLISCHEN LIGNINEXTRAKTION MITTELS DER INFRAROTSPEKTROPHOTOMETRIE

J. POLČÍN, B. KOŠÍKOVÁ, J. SUCHÝ, M. VAŠÁTKOVÁ

ČSAV, Institut für Holz, Cellulose und Chemiefasern an der Slowakischen Akademie  
der Wissenschaften in Bratislava

Bei der Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der Methanolyse von Fichten- und Pappelholzsägespänen mittels der Infrarotspektrophotometrie haben die Autoren festgestellt, dass das Absorptionsband bei  $1510\text{ cm}^{-1}$ , welches dem aromatischen Ring entspricht, in den extrahierten Sägespänen sinkt, und dass dieses Absorptionsband gleichzeitig proportional in den Methanolextrakten ansteigt, u. zw. in Übereinstimmung mit der Änderung des Ligningehalts in den Sägespänen bzw. Extrakten. Die Extinktion des Restlignins in den Sägespänen, welches nach Klason bestimmt wird, ist praktisch identisch mit der Extinktion der gleichen Ligninmenge, welche in die Methanollösung übergegangen ist, wobei die Abhängigkeit der Extinktion vom Ligningehalt im Sinne des Beerschen Gesetzes linear ist. Weiter wurde festgestellt, dass die Extinktion des Klasonischen Restlignins im Holz, welches der Einwirkung einer methanolischen HCl-Lösung bei erhöhter Temperatur (Si.P.) wenn auch nur für eine verhältnismässig kurze Dauer ausgesetzt wurde, bedeutend höher ist (bei Fichtenholz um etwa das Zweifache, bei Pappelholz um etwa 60 % höher) als die Extinktion der gleichen Ligninmenge nach Klason im ursprünglichen Holz. Diese Erhöhung der Extinktion erklärt man sich durch eine Zyklisierung der Propankette unter Entstehung einer konjugierten Doppelbindung mit dem Benzolkern, z. B. in Form der Flaven-(III) oder der Cumaron-(IV)-Struktur.

Die Werte der Extinktionen der Bänder bei  $1230\text{ cm}^{-1}$  und  $1270\text{ cm}^{-1}$ , welche den aromatischen Methoxylen entsprechen, sind linear abhängig vom Gehalt am Klasonischen Lignin im Holz.

In die Redaktion eingelangt den 5. 1. 1962

## LITERATÚRA

1. Brauns F. E., J. Am. Chem. Soc. *61*, 2120 (1939); J. Org. Chem. *10*, 211 (1945)
- 2. Brauns F. E., *The Chemistry of Lignin*, New York 1952, 453—482. — 3. Brauns F. E., Brauns D. A., *The Chemistry of Lignin*, Supplement Volume, New York—London 1960, 440—468. — 4. Brauns F. E., Hibbert H., Can. J. Research *13B*, 28 (1935). —
5. Brickman L., Hawkins W. L., Hibbert H., J. Am. Chem. Soc. *62*, 2149 (1940).
- 6. Cramer A. B., Hunter J. H., Hibbert H., J. Am. Chem. Soc. *61*, 509 (1939). —
7. MacYnnes A. S., West E., McCarthy J. L., Hibbert H., J. Am. Chem. Soc. *62*, 2803 (1940); J. Am. Chem. Soc. *65*, 1187 (1943). — 8. Kulka M., Fischer H. E., Baker S. B., Hibbert H., J. Am. Chem. Soc. *66*, 39 (1944). — 9. West E., MacGregor W. S., Evans T. H., Levi J., Hibbert H., J. Am. Chem. Soc. *65*, 1176 (1943).
- 10. Kratzl K., Billek G., Holzforschung *10*, 161 (1957).
11. Kratzl K., Klein E., Monatsh. *86*, 847 (1955). — 12. Nikitin N. J., *Chimija drevesiny*, Moskva 1951. — 13. Mitchell L., Evans T. H., Hibbert H., J. Am. Chem. Soc. *66*, 606 (1944). — 14. Fischer H. E., Hibbert H., J. Am. Chem. Soc. *69*, 1208 (1947). — 15. Šorigina N., Kefeli T., Ž. org. chim. *17*, 2058 (1947); *18*, 528 (1948).
- 16. Polčín J., Košíková B., Šipoš P., *Výskumná zpráva SAV, Ústav dreva, celulózy a chemických vláken*, Bratislava 1961. — 17. *Lignin in Wood*, Tappi Standard

T 13 m-54. — 18. Boríšek R. a spolupracovníci, *Technická kontrola pri výrobe buničiny*, Bratislava 1957, 320. — 19. Bellamy L., *Infrakrasnyje spektry molekúl I, II*, Moskva 1957. — 20. Adler E., Delin S., Lundquist K., *Acta Chem. Scand.* 13, 2149 — 2150 (1959). — 21. Kössler I., *Infračervená spektroskopie*, Praha 1961.

Do redakcie došlo 5. 1. 1962

*Adresa autorov:*

*Inž. Ján Polčín, C. Sc., inž. Božena Košíková, inž. Ján Suchý, C. Sc., inž. Miroslava Vašátková, Bratislava, Dúbravská cesta, Chemický ústav SAV.*