

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
ŠUMARSKI FAKULTET
Drvnotehnološki odsjek



doc. dr. sc. Alan Antonović

SKRIPTA iz PREDMETA

K E M I J A D R V A

DRUGI DIO



U Zagrebu, 2010. godine

5. MAKROMOLEKULARNE TVARI

UVOD

Kako smo već prije spomenuli, makromolekularne tvari su temeljni kemijski sastavni dijelovi stanične stijenke drva, koje uključuju polisaharide celulozu i polioze, te lignin.

Što se tiče kemijskih sastavnih dijelova drva, mora se napraviti razlika između glavnih makromolekularnih tvari stanične stijenke kao što su celuloza, polioze (hemiceluloza) i lignin, koji su prisutni u svim vrstama drva, i sporednih akcesornih tvari ili ekstraktivnog materijala drva (tvari niske molekularne težine) i mineralnih tvari, neke organske tvari topljive u vodi i anorganske tvari, koje su općenito više vezane za određene vrste drva.

U drvu iz umjerenih zona, udio makromolekularnih tvari ili možemo reći visoko polimernih komponenata u staničnoj stijenci drva je oko 97-99% na ukupnu količinu drva. Za tropske vrste drva ove vrijednosti su nešto niže i iznose oko 90%. 65-75% drva su polisaharidi (celuloza i drvne polioze).

Celuloza je glavna komponenta drva, tvoreći oko jedne polovine svih komponenata bilo u četinjačama bilo u listačama. Može se ukratko definirati kao linearan težinski visoko molekularan polimer građen isključivo od jedinica β -D-glukoze. Zbog svojih kemijskih i fizičkih svojstava, kao i zbog njene nadmolekularne strukture, celuloza može u potpunosti ispunjavati svoju funkciju kao glavne strukturne komponente stanične stijenke biljaka.

Drvne polioze (hemiceluloza) je u bliskoj asocijaciji s celulozom u staničnoj stijenci. Pet neutralnih šećera, heksoze glukoze, manosa, galaktoza i pentoze ksiloza i arabinoza su glavne komponente polioza. Neke polioze sadrže dodatno još i uronske kiseline. Lanac molekule je mnogo kraći nego u slučaju celuloze, te imaju bočne grupe i u nekim slučajevima su razgranate. Listače sadrže više polioza nego četinjače, te je sastav šećera drugačiji.

Lignin je treća makromolekularna komponenta drva. Molekule lignina su građene dosta drugačije od onih u polisaharidima, jer one sadrže aromatske sisteme sastavljenih od fenilpropanskih jedinica. Ima više lignina u četinjačama nego u listačama, te postoje strukturne različitosti između lignina četinjača i listača. S morfološkog stajališta lignin je amorfna tvar smještena u srednjoj lameli kao i u sekundarnom sloju. Tijekom razvitka stanice lignin se uklopljuje kao posljednja komponenta u staničnoj stijenci drva, ispreplivajući se s fibrilima i na taj način očvršćuju staničnu stjenku.

Polimerne tvari, kao što su škrob i neke pektinske tvari, pronađene su u drvu u vrlo malim količinama. Proteina ima manje od 1% i nalaze se u parenhimskim stanicama drva, ali su uglavnom pronađeni u nedrvnim dijelovima debla, kao što su kambij i unutrašnja kora.

5.1. LIGNIN

Anselme Payen primjetio je 1838. godine da drvo, kada se tretira s koncentriranom dušičnom kiselinom, izgubi dio svoje tvari, ostavljajući kruti i vlaknasti talog kojega je nazvao celuloza. Kao rezultat mnogo kasnijih istraživanja postalo je jasno da vlaknasti materijal izoliran od Payena također sadrži i ostale polisaharide osim celuloze. Rastopljeni materijal ("la matière incrustante"), u drugu ruku, imao je viši sadržaj ugljika nego vlaknasti ostatak i nazvan je "lignin" 1865. godine po F. Schulze-u koji je dao ime iz latinske riječi za drvo "lignum". Kasnije, razvoj tehnoloških postupaka za dobivanje vlakana uzrokovao je veliki interes za lignin i njegove reakcije. 1897. godine Peter Klason istraživao je sastav lignosulfonata i nametnuo ideju da lignin ima kemijsku povezanost s koniferilnim alkoholom. Isto tako, 1907. godine obznanio je da je lignin makromolekularna tvar, te deset godina kasnije da su jedinice koniferilnog alkohola povezane međusobno eterskim vezama.

Lignin je treća velika komponenta stanične stjenke drva (20-40%), smješten je u staničnoj stjenci i srednjoj lameli kao obložna tvar, slijedeći tvorbu polisaharida, a služi kao cement između drvnih vlakana, kao sredstvo ukrućivanja unutar vlakana, kao brana enzimatskoj razgradnji stanične stjenke, te je njegova fizikalna uloga ojačanje drvene strukture što relativno usko deblo može nositi cijelo stablo koje je često više i od 100 m. Kemijska je i morfološka komponenta staničja viših biljaka, gdje izgrađuje provodno staničje specijalizirano za provod tekućine, nosilac je mehaničkih svojstava, tj. na sebe prima sva statička i dinamička naprezanja koja se u drvu javljaju, a ima i obrambenu ulogu prilikom zarašćivanja ozljeda mehaničkog podrijetla na stablima (naime, u stanicama se taloži lignin, lignificirane stanice počinju lučiti pluto, a zatim se formira kalogen koji obnavlja peridermu).

Lignini su amorfne trodimenzionalne mreže polimera fenilpropanskih jedinica (slika 3-8) s mnogo različitih kemijskih veza između monomera koji dovode do složene strukture koja se može objasniti samo učestalošću i rasprostranjenosti različitih veza. Ova slučajna struktura nastaje iz enzimatsko iniciranog slobodnog radikala polimerizacije ligninskih prethodnika u p-hidroksicinamil alkoholne oblike. U četinjačama (koniferima), gvajacilni lignin stvara se iz koniferilnog alkohola (3-metoksi-4-hidroksi-cinamil alkohol), a u listačama, gvajacil-siringilni lignini stvaraju iz koniferilnog alkohola i sinapilnog alkohola (3,5-dimetoksi-4-hidrocinamil alkohol) (slika 3-10). Prema tome, lignini četinjača i listača razlikuju se po sadržaju metoksila, ali treba napomenuti da ove grupe nedozvoljavaju potencijalna reaktivna mjesta i smanjuju poprečno vezivanje.

Aromatski i fenolni karakter lignina debla ovisi o svom izvoriku, kao i o metoksilnom sadržaju. Više od dvije trećine fenilpropanskih jedinica u ligninu su vezane ugljik-kisik (eterskim) vezama, dok su ostale ugljik-ugljik veze. Ovo objašnjava utvrđene uvjete potrebne za njegovu depolimerizaciju i nesposobnost postizanja vraćanja u prvobitne monomere. Lignin pokazuje UV spektar tipičan za aromatske sastave, svojstvo koje je izrazito korisno za njegovo kvantitativno određivanje. Različiti tipovi funkcionalnih grupa su prisutne i u aromatskom prstenu i u bočnom lancu propana, utječući na svojstva i reaktivnost lignina. Također tu postoje i veze između lignina i hemiceluloze.

S obzirom da nije moguće izolirati ili odstraniti lignin iz drva bez njegove barem djelomične razgradnje, molekularna težina bilo kojeg istraživanih uzorka lignina ovisiti će o njegovom izvoriku, zbog svoje heterogenosti i strukturne raznolikosti. Unatoč mnogim neriješenim problemima u kemiji lignina, osnovni elementi i vrste veza su danas poznate. Poboljšane spektroskopske tehnike su u zadnjim desetljećima rezultirale s mnogo pouzdanijim i kvantitativnijim podacima uzimajući u obzir i učestalost i različite vrste veza između temeljnih fenilpropanskih jedinica, te prirodu i smještaj raznih funkcionalnih grupa pripojenih na te jedinice. Međutim, za pripremu uporabljivih uzoraka i za selektivnu izolaciju prirodnog (nativnog) lignina iz različitih morfoloških dijelova ksilema su potrebne još bolje metode.

Što se tiče određivanja polimernih svojstava lignina, postoji jedan veliki problem a to je njegova niska topljivost u većini otapala. Više podataka je dostupnije kod modificiranih i u vodi topljivih uzoraka lignina ili derivata, kao što su lignosulfonati i kraft lignin. Otopine izoliranih uzoraka lignina uobičajeno imaju nisku viskoznost, što znači da je struktura rastopljenih lignina kompaktna (zbijena). Polimerna svojstva lignina su prema tome vrlo različita od onih kod celuloze.

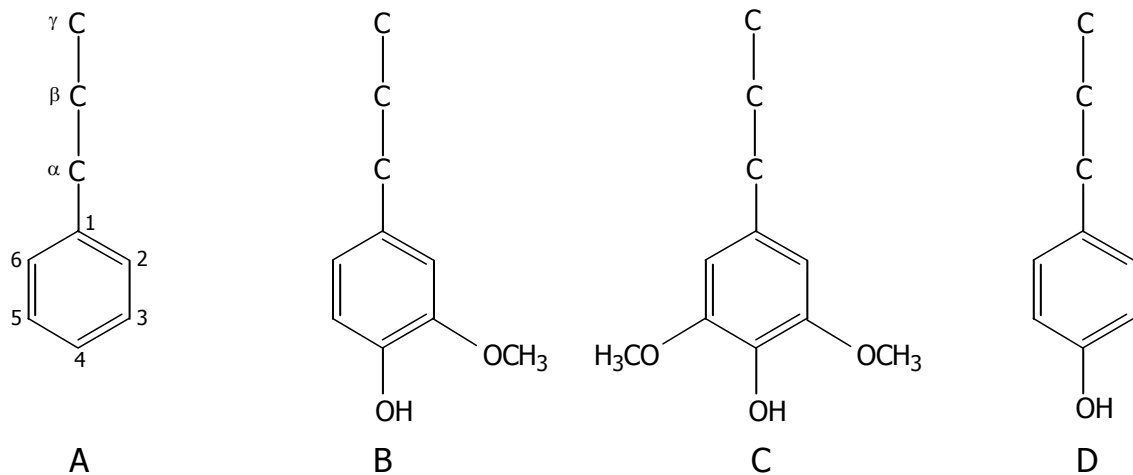
Klasifikacija i distribucija lignina

Već je dugo poznato da se lignini četinjača, listača i ostalih lignoceluloznih biljaka razlikuju ovisno o njihovom sadržaju gvajacilnih (G), siringilnih (S) i p-hidroksifenilnih (H) jedinica, koji se mogu dokazati raznoraznim kemijskim (nitrobenzenska oksidacija, acidolize, permanganatna oksidacija i određivanje metoksila), fizikalnim (UV i IR spektroskopija, ^{13}C -NMR) i histokemijskim metodama (Mäule-ova reakcija, Wiesner-ova reakcija) (slika 5-1).

S obzirom da klasifikacija na lignine četinjača, listača ili drugih lignoceluloznih biljaka nije zadovoljavajuća za dobivene rezultate iz mnogobrojnih lignina, znatno pouzdaniji sustav klasificiranja je dan u kojem su svi lignini podijeljeni u tri velike grupe:

- **gvajacilni lignini (G lignini)** \Rightarrow dio su skoro svih četinjača, uglavnom sadrže gvajacilpropanske jedinice, a u velikom dijelu su polimerizacijski produkti koniferilnog alkohola,
- **gvajacil-siringilni lignini (G-S lignini)** \Rightarrow tipični su za listače, uglavnom su sastavljeni od gvajacil- i siringilpropanskih jedinica, te nastaju kao kopolimeri koniferilnog i sinapilnog alkohola uz mali udio p-hidroksifenilnih jedinica, u omjeru koji varira između 4:1 do 1:2 za dvije monomerne jedinice. Dodatan primjer tomu je kompresijsko drvo, koje ima visoki omjer fenilpropanskih jedinica p-hidroksifenilnog tipa uz normalne gvajacilne jedinice,
- **p-hidroksifenil-gvajacil-siringilni lignini (H-G-S lignini)** \Rightarrow tipični su za ostale vrste lignoceluloznih biljaka, a sastavljeni su od p-hidroksifenil-, gvajacil- i siringilpropanskih jedinica u molarnom omjeru koji je ovisan o prirodi biljne vrste.

Slika 5-1. Tipovi fenilpropanskih jedinica: (A) fenilpropanska jedinica, (B) gvajacilpropanska jedinica, (C) siringilpropanska jedinica, (D) p-hidroksifenilpropanska jedinica



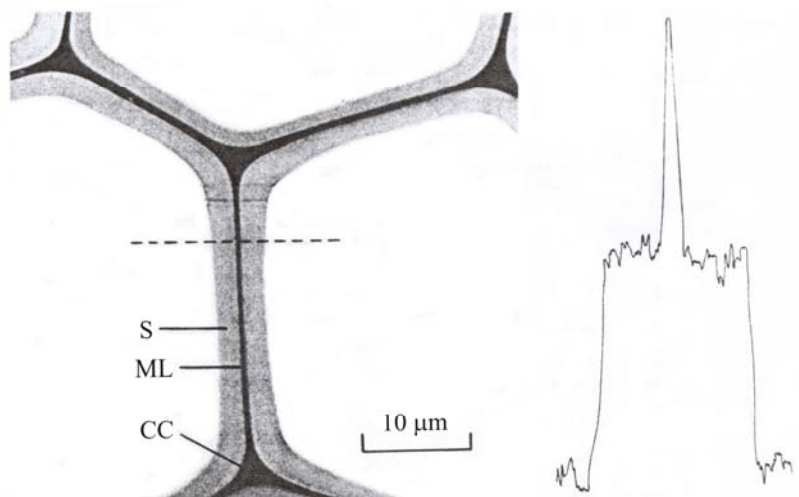
Većina lignina četinjača su tipični gvajacilni lignini s malim udjelom siringil- i p-hidroksifenilpropanskih jedinica. Iako su lignini četinjača (konifera) općenito opisani kao uniformni, ne može se dati općeniti omjer G:S:H za različite vrste četinjača (na primjer za smreku je taj omjer G:S:H = 94:1:5, a za bor G:S:H = 86:2:12 gledano na 100 jedinica). Varijabilnost rasporeda u ligninu je mnogo veći kod listača nego četinjača. Sadržaj siringila tipičnog SG-lignina listača varira između 20-60% (na primjer za bukvu je omjer G:S:H = 56:40:4).

U traheidama četinjača, koncentracija lignina je viša u unutar staničnim slojevima (ML+P) te pogotovo na staničnim rubovima (CC). U sekundarnoj stjenci, koncentracija lignina je mnogo niža, gdje je distribucijski profil kroz njegova tri sloja uglavnom jednak (slika 5-2). Zbog debljine S_2 sloja sekundarne stijenke (S), 70-75% ukupnog lignina je smješten u sekundarnoj stjenci traheida.

Također, danas su poznate i strukturne raznolikosti lignina ovisno o morfološkom smještaju, koje govore da je lignin četinjača u sekundarnoj stjenci gvajacilnog tipa, a lignin središnje lamele i od gvajacilnih i od p-hidroksifenilnih jedinica (kao lignin kompresijskog drva). Isto tako lignin središnje lamele ima više ugljik-ugljik veza, pa je prema tome više zgusnut nego lignin sekundarne stijenke, što je možda razlog relativno niske reaktivnosti lignina središnje lamele pri dobivanju vlakana.

U vlaknima listača, koncentracija lignina je također najviša u srednjoj lameli (ML) i pogotovo na staničnim rubovima (CC), te je veliki dio ukupnog lignina prisutan u sekundarnoj stjenci (S). Kada uzimamo u obzir cijelo drvo, uključujući vlakna, žile i trakove, prisutnost lignina u sekundarnim stjenkama ovih elemenata sadrži oko 80% ukupnog lignina u drvu. Parenhimske stanice trakova i žile imaju viši sadržaj lignina (30-35%) nego vlakna (20-25%).

Slika 5-2. Traheida četinjače snimljena pod UV svjetlom s dijagramom rasporeda gustoće lignina gledano poprečno sa stjenkom traheide (isprekidana crta)

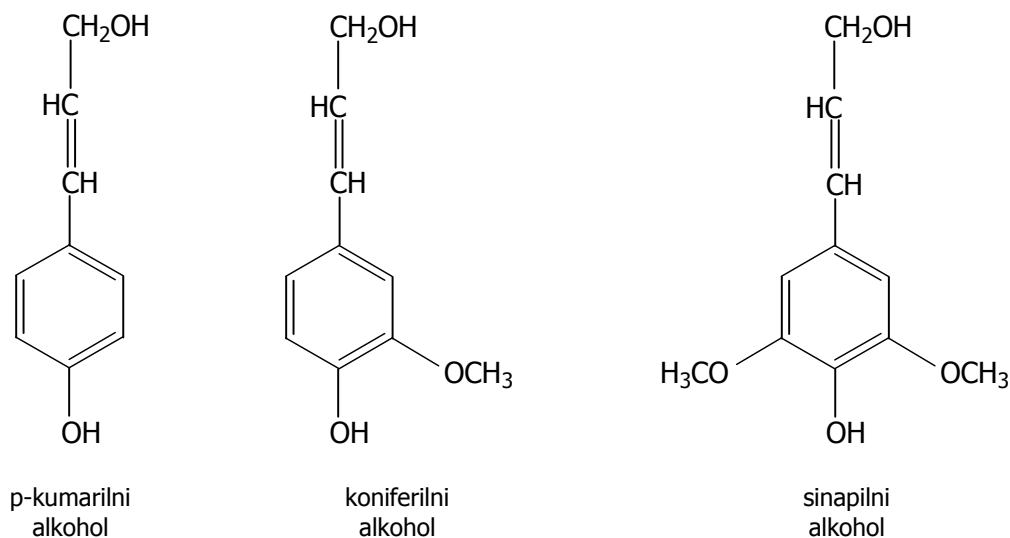


U listačama, vezano za strukturnu raznolikost lignina ovisna o morfološkom smještaju, lignin u sekundarnoj stjenici vlakna i trakama parenhimskih stanica su većinom siringilskog tipa, dok je onaj u žilnim stjenkama gvajacilnog tipa. Lignin središnje lamele žile je također gvajacilnog tipa, dok gvajacil-siringilni lignin prevladava u središnjoj lameli vlakna.

Biosinteza lignina

Izgradnja makromolekula lignina biljaka uključuje složene biološke, biokemijske i kemijske sisteme koji se intenzivno istražuju i znanstveno obnavljaju. Brojne studije s radioaktivnim ugljikom (^{14}C) potvrdile su p-kumarilni, koniferilni i sinapilni alkohol kao osnovne građevne jedinice lignina (slika 5-3).

Ligninski prethodnici (p-kumaril, koniferil i sinapil alkoholi) dobiju se iz glukoze pomoću raznovrsnih enzimatskih reakcija koja uključuju oksidacije, redukcije, aminiranja, deaminiranja, dekarboksilaciju itd. D-Glukoza dobivena fotosintezom se pretvori prvo u heptozafosfat derivat koji onda ciklira u 5-dehidrokinonsku kiselinu. Dijelovi reakcije dovode odmah do stvaranja fenilalanina sa shikimčnom i fenilpiruvičnom kiselinom kao posrednicima. Ovaj niz reakcija je poznat još kao i staza shikimične kiseline. Isto tako, usporedno s ovom stazom, lignin možemo dobiti i alternativnim putem preko tirozina (p-hidroksifenilalanin). Fenilalanin se deaminira u cinamičnu kiselinu koja onda izlučuje aromatske hidroksilne i metoksilne grupe. Konačni ligninski prethodnici se dobiju nakon redukcije karboksilnih grupa u primarni alkohol.

Slika 5-3. Osnovne građevne jedinice lignina (tzv. prethodnici lignina)

S gledišta biokemije važno je što su enzimi koji učestvuju u procesu stvaranja osnovnih jedinica lignina specifični i nalaze se skoro isključivo u lignificirajućim stanicama ksilema. Prisustvovanje enzima β -glukozidaze u lignificirajućim stanicama i njegovo odsustvo u nelignificirajućim stanicama kambija bilo je potvrđeno poznatom obojenom reakcijom indikana.

Stvaranje makromolekule lignina (polimerizacija)

Biosinteza lignina iz monomernih fenilpropanskih jedinica može se općenito opisati kao dehidrogenativna polimerizacija. Lignin se biosintetizira pomoću reakcije sparivanja slobodnog radikala, uz djelovanje enzima lakaze i peroksidaze. Iako su katalitičkim djelovanjem lakaze uz prisutnost zraka ili nekoliko kemijskih oksidacijskih tvari sposobni stvoriti fenoksi radikale iz cinamilnih alkohola, najučestaliji preporučeni katalizator za iniciranje reakcije polimerizacije su peroksidaze stanične stjenke u kombinaciji s vodikovim peroksidom kao oksidantom (peroksidaza/ H_2O_2 sistem).

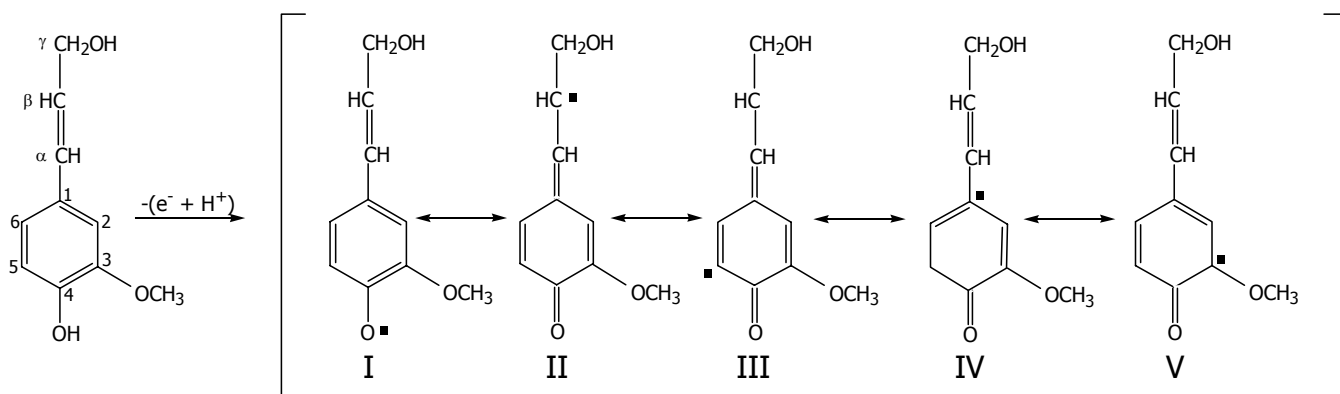
Ovi enzimi katalitičkom reakcijom iniciraju proces kidanja kovalentne veze između fenolnog kisika i njegovog vodika. Veza se kida na takav način da elektron ostane s kisikom a drugi ode s vodikom. Na ovakav način stvorimo **slobodan radikal**. Baš kao slobodni radikali u zajednici, ove molekule imaju potrebu na neki način biti reaktivni. Inicijalni slobodni radikal namjerava sebe stabilizirati pomicanjem elektrona kroz cijelu molekulu pomoću procesa poznatog kao **rezonantna stabilizacija**.

Tijekom ovog procesa, stvori se niz rezonantno-stabilnih slobodnih radikala koji su u konstantnoj ravnoteži jedan s drugim. Kada jedan slobodni radikal susretne drugoga, oni kombiniraju da bi dijelili svoje elektrone tvoreći novu kovalentnu vezu. Dva monomera mogu doći zajedno tvoreći dimer. Dimer i dalje ima slobodan fenol-hidroksil, te enzim može

odstraniti vodik i elektron da tvori još jedan slobodan radikal. Dimer može kombinirati s monomerom ili drugim dimerom tvoreći još veću molekulu (trimer ili tetramer). Ovaj se proces nastavlja sve dok se kao krajnji rezultat ne dobije polimerna struktura.

Ukratko, možemo reći da je prvi korak biokemijskog puta izgradnje makromolekula lignina reakcije enzimatske dehidrogenacije p-hidroksicinamil alkohola (proizvodi sisteme mezomernog prstena s oslobođenim protonom) iniciran pomoću transfera elektrona koji rezultira tvorbom rezonantno-stabilnog fenoksi radikala (slika 5-4), a kombinacijom ovih radikala dobijemo raznovrsne dimere i oligomere koji se još nazivaju i **lignoli**. Znači, može se vrlo lako zaključiti da daljnjim oksidativnim sparivanjem di- i oligolignola ("opsežna polimerizacija") može dovesti do stvaranja produkta s velikim brojem nezasićenih bočnih lanaca. S obzirom da je njihov sadržaj u ligninu relativno nizak, pretpostavlja se da reakcija napreduje nakon određenog inicijalnog perioda, kao polimerizacija s završetkom koja uključuje sparivanje monolignola s fenolnim završnim grupama di- ili oligolignola ili sparivanjem dviju završnih grupa radikala, donoseći razgranat polimer kao tri-, tetra-, penta- i oligolignole. To znači da se monomerni prethodnici povezuju do kraja rastućeg polimera umjesto da se kombiniraju međusobno. Ovakva vrsta polimerizacije je vrlo moguća s obzirom da je koncentracija monomera vjerovatno vrlo niska u reakcijskoj zoni.

Slika 5-4. Stvaranje rezonantno-stabilnih fenoksi radikala enzimatskom dehidrogenacijom koniferilnog alkohola zamjenom jednog elektrona



Od ovih pet slobodnih radikala (I-V) prikazanih na slici 3-11, samo su četiri (I-IV) u stvarnosti uključene u biosinteze lignina. Nove veze koje su stvorene su ili ugljik-ugljik ili ugljik-kisik. Ako je monomer sinapilni alkohol (dvije metoksilne grupe), glavni radikali su I i II. Sparivanje slobodnih radikala je umnogome teško ako postoje nekoliko grupa koje se pripoje na mjesto slobodnog radikala (na primjer struktura IV i V) i ako se bilo koje sparivanje dogodi s ovim slobodnim radikalima, jer su stereoizometrijski nedozvoljeni i termodinamički neprihvatljivi.

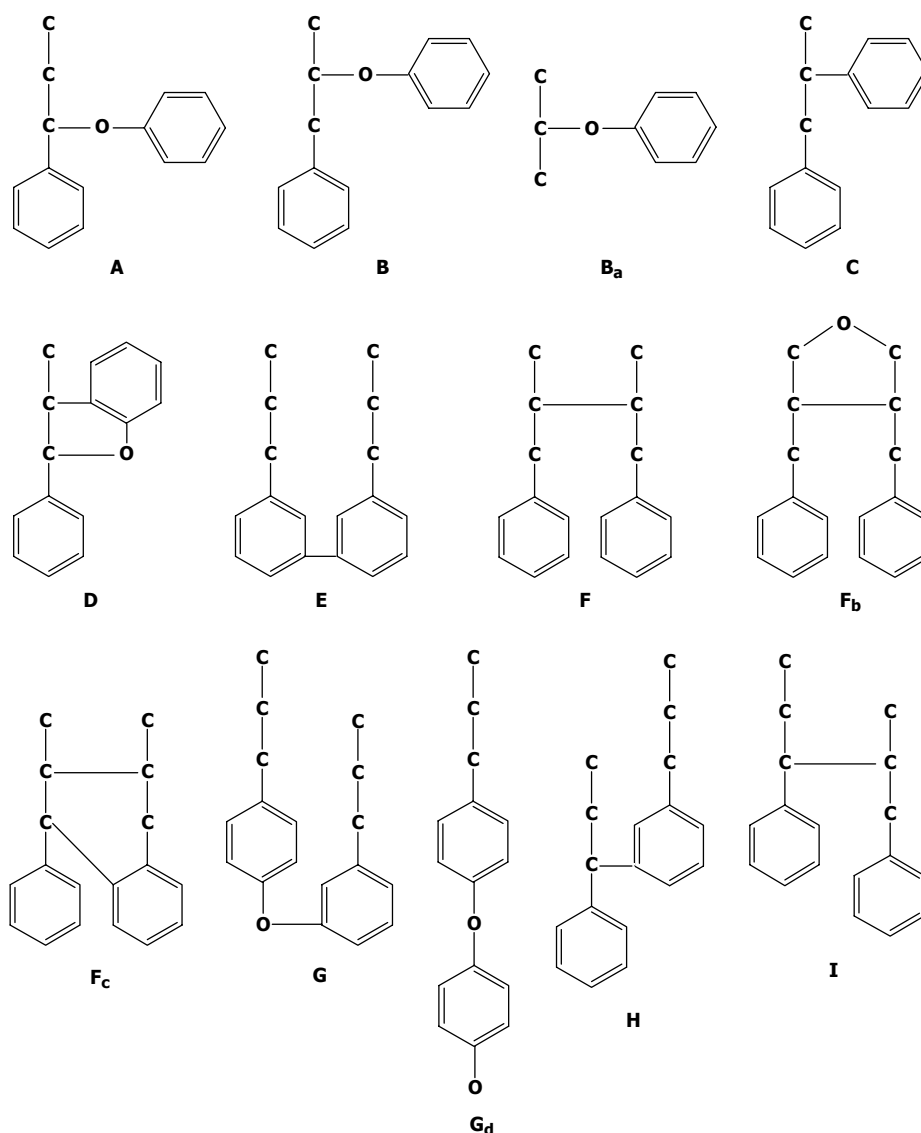
Kada sve ove činjenice vezano za stvaranje lignina zbrojimo, evidentno je da ove makromolekule nisu izgrađene nekakvom genetičkom prepiskom ili normalnim mehanizmom, već slučajnim sparivanjem lignola u nelinearan polimer. Krajnja konstitucija lignina je prema tome određena većinom po reaktivnosti i učestalosti građevnih jedinica uključenih u

polimerizaciju. S morfološkog stajališta molekule lignina koje rastu su prisiljene ispuniti praznine između prethodno izgrađenih polisaharidnih fibrilarnih elemenata stanične stjenke. Spajanjem hidrofobnog lignina ne uzrokuje bubrenje staničnih stjenki.

Tipovi veza i dimerne strukture

Dominantne strukture u molekuli lignina zajedno s raznim manjim strukturnim elementima su razjašnjene postepeno kao i metode za njihovu identifikaciju produkata razgradnje i za sinteze komponenata modela koje su danas dosta unaprijeđene. Prema dobivenim različitim produktima razgradnje lignina možemo definirati glavne tipove strukturnih jedinica lignina, gdje je više od dvije trećine fenilpropanskih jedinica u ligninu povezane eterskim vezama a ostatak ugljik-ugljik vezama (slika 5-5).

Slika 5-5. Tipično povezivanje jedinica u ligninu (vidi tablicu 5-1)



Relativne gustoće elektrona određuju učestalost različitih položaja uključenih u reakcijama sparivanja. Iz kalkulacija kvantne mehanike je određeno da na primjer svi fenoksi radikali imaju najveće gustoće π -elektrona na fenolnom kisikovom atomu, pa prema tome favoriziraju aril eter veze kao što je β -O-4 veza, najučestaliji tip veze u četinjačama i listačama.

Najvažniji tipovi vezivanja strukturnih jedinica u molekuli lignina su β -O-4 veza kao najučestalija a za njom slijede β -5, 5-5, β -1 i α -O-4 veze (tablica 5-1).

Tablica 5-1. Tipovi veza strukturnih jedinica lignina i njihov postotak (na 100 C_6C_3 jedinica) za različite vrste drva prema slici 5-5.

	Tipovi veza		Smreka	Breza	Bukva
A	α -O-4	nonciklički benzil aril eter	6–8	6	65
B	β -O-4	arilglicerol- β -aril eter	48	60	
	β -O-4 ^a	gliceraldehid-2-aril eter	2	2	
C	β -1	1,2-diarilpropan	7	7	15
D	β -5	fenilkumaran	9–12	6	6
E	5-5	bifenil	9,5–11	4,5	2,3
F	β - β	β - β vezane strukture	2	3	5
	β - β ^b	β - β vezane strukture			2
	β - β i α -6 ^c	β - β vezane strukture			0,5
G	4-O-5	diarileter	3,5–4	6,5	1,5
	4-O-1 ^d	diarileter			
H	C(α)-2	C-2 kondenzirani arilpropan	2,5–3	1,5–2,5	–
	C(α)-6	C-6 kondenzirani arilpropan			
I	α - β	α - β vezane strukture	–	–	2,5
^a \Rightarrow u gliceraldehid- β -aril eter, ^b \Rightarrow u dibenziltetrahidrofuran (THF) jedinicama, ^c \Rightarrow u tetralin jedinicama, ^d \Rightarrow u tragovima.					

Reakcije lignina

Kao što je i prije spomenuto lignin je jedan od najkompliciranijih prirodnih polimera zbog svoje strukture i heterogenosti. Prema neizmjernom doprinosu Freundberga i suradnika našem znanju o dehidrogenacijskim reakcijama, mnogobrojna ostala analitička istraživanja komponenata modela, sintetičkih lignina (DHP) i izoliranih lignina su bila potrebna da bi se upotpunila naša slika o glavnoj strukturi lignina. Ova istraživanja mogu se grupirati kako slijedi:

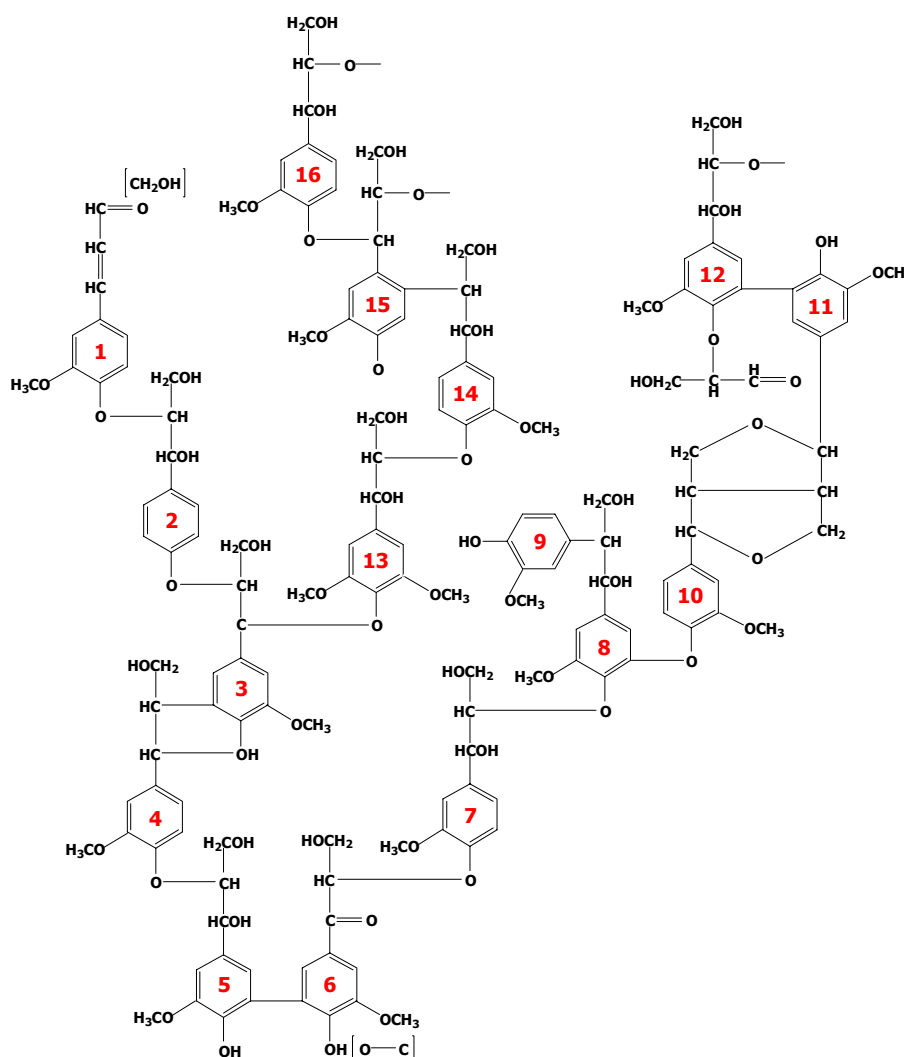
- **metode razgradnje** ⇒ koje uključuju:
 - etanolize ⇒ hidrolitičko tretiranje drva ili lignina s razrijeđenom alkoholnom hidroklornom kiselinom pod tlakom, je izvorna metoda za dobivanje definiranih fenilpropanoidnih ketona (Hibbert-ovi ketoni) pomoću razdvajanja β -aril eter veza. Zajedno s blagim katalitičkim eksperimentima hidrogenoliza, koje daju uglavnom jedinice propilcikloheksana, dokazana je fenilpropanska priroda lignina,
 - acidolize ⇒ uz klasične etanolize, tako zvane acidolize su se također koristile za razgradnju komponenata modela kao i izolaciju lignina, koristeći zakiseljenu dioksan-voda smjesu (9:1). Mnogobrojni monomerni i dimerni produkti razgradnje (uglavnom ω -hidroksigvajacilaceton) su na taj način izolirani i karakterizirani pored Hibbert-ovih ketona,
 - blage hidrolize ⇒ ove vrste strukturnih studija lignina priređivale su se s dioksan-voda smjesom (1:1) na 180°C kroz 20 minuta ili pomoću perkolacije s vodom na 100°C kroz nekoliko tjedana,
 - tioacetolize ⇒ tretiranjem drva s tiooctenom kiselinom uz prisutnost borontrifluorida slijedeći alkalnu hidrolizu s natrijevim hidroksidom dobijemo smjese mono- do tetramernih produkata razgradnje visokog sadržaja. Najvažnija prednost ove razgradnje je njegova sposobnost odjeljivanja jedne veze od druge, odnosno cijepanje α - i β -aril eterskih veza,
 - oksidativne razgradnje ⇒ oksidativna razgradnja lignina za strukturne studije moraju sačuvati aromatske prstenove, a podesne metode su oksidacija s kalijevim permanganatom slijedeći hidrolize i metilacije, nitrobenzenska oksidacija i oksidacija s metalnim oksidima (uglavnom CuO), te u svakom ovom slučaju u kombinaciji s alkalijama. Mnogobrojne modifikacije, na primjer korištenjem natrijevog hidroksida i bakarnog oksida u stupnju hidroliza, su rezultirale uglavnom s ciljem povećanja dobivanja monomernih i dimernih karboksilnih kiselina. Obje aromatske kisele i aldehidne razgradnje dale su vrijedne informacije o strukturi lignina, npr. o eterificiranim i slobodnim fenol hidroksilnim grupama,
- **elementarne analize** ⇒ elementarne analize zajedno s određivanjem metoksilnog sadržaja daju informacije o srednjem rasporedu C_9 -jedinica u ligninu. Raspored srednjih C_9 -jedinica u ligninskim modelima može se procijeniti usporedbom s odgovarajućim podacima iz izoliranih lignina,
- **određivanje funkcionalnih grupa** ⇒ određivanje funkcionalnih grupa kao što su slobodne alifatske i aromatske hidroksilne grupe, benzil alkoholne ili eterske grupe, karbonilne i metoksilne grupe za strukturno tumačenje lignina može se izvesti pomoću mnogobrojnih kemijskih i fizikalnih metoda ili kombinacijom njih dviju. Nedestruktivne fizikalne metode uključuju UV i IR spektroskopiju kao i nuklearno-magnetsko rezonantna spektroskopija (1H -NMR, ^{13}C -NMR), elektronska spin rezonantna spektroskopija (ESR) i masena spektroskopija (MS), dijelom kombinirana s plinskom kromatografijom (GC). Funkcionalne grupe imaju veliki utjecaj na reaktivnost lignina a njihova učestalost u molekuli lignina varira prema morfološkom položaju lignina (npr. između srednje lamele ili sekundarne stjenke lignina).

Posebno iz strukturnog tumačenja većine metoda spomenutih u prethodnom dijelu se također koriste se općenitu karakterizaciju i usporedbu različitih izoliranih lignina, te za određivanje promjena lignina uzrokovanih kemijskim i fizikalnim tretiranjima, na primjer tijekom procesa vlaknjenja.

Strukturni modeli lignina

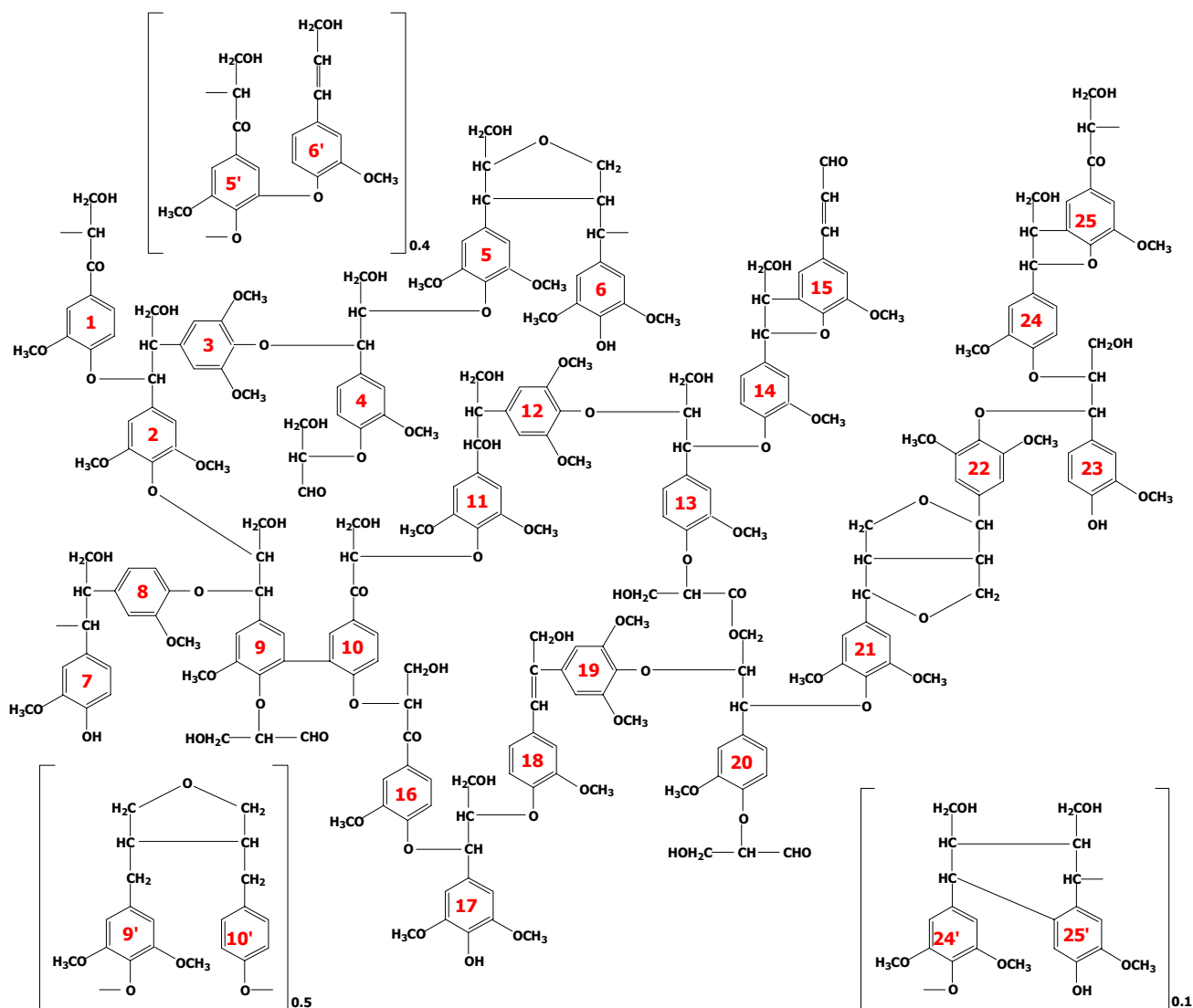
- **strukturni modeli četinjača** ⇒ Freudenberg je pokušao konstruirati formulu lignina četinjača, koristeći znanje bobiveno iz enzimatske dehidrogenacije koniferilnog alkohola. Formula, koja je sadržavala 18 jedinica, je bila kasnije modificirana nekoliko puta i to od Adler-a koji je dao strukturni model lignina smreke s 16 C_6C_3 jedinica (slika 5-6), onda od Glasser-a koji je predstavio isti model ali s 81 fenilpropanskom jedinicom koji je kreirao kompjuterskom simulacijom. Danas je uvriježen strukturni model lignina četinjača s 28 jedinica koju je predstavio Sakakibara.

Slika 5-6. Strukturni model lignina smreke (prema Adler-u)



- **strukturni modeli listača** ⇒ Nimz je predstavio konstitucijsku shemu za lignin bukve na temelju rezultata iz razgradnje lignina bukve blagom hidrolizom i tiooctenom kiselinom (slika 5-7). Ovaj strukturni model sadrži 25 fenilpropanskih jedinica, od kojih je 14 gvajacilnih, 10 siringilnih i jedan p-hidroksifenilni dio, te od kojih šest jedinica mogu do nekog stupnja biti zamijenjene s dilignolnim jedinicama (na slici u zagradama). Model daje reprezentativni dio 10-20 puta veće molekule lignina bukve, u kojemu su slučajno raspoređene 10 različitih tipova veza. Glicerinaldehid-2-aril eterske jedinice B_a nisu pronađene kod razgradnje lignina bukve, ali je njihova prisutnost evidentna kao dio koji dopunjuje pod okriljem β-1 dilignolnih jedinica.

Slika 5-7. Strukturni model lignina bukovine (prema Nimz-u)



Izolacija i određivanje lignina

Zbog svojstava lignina određenih iz njegove molekularne strukture i njegovog položaja unutar stanične stjenke, izolacija lignina u nepromijenjenom obliku i njegovom točnom određenju, na žalost još do danas nije omogućena. Sve metode izolacije imaju probleme ili fundamentalne promjene prirodne strukture lignina ili otpuštanja samo dijela lignina relativno nepromijenjenog.

Tablica 5-2. Metode izolacije i dobivene vrste lignina

Napomena	Tretiranje (metoda izolacije)	Vrste lignina	
Lignin kao talog			
Kis. hidro. polisah.	H ₂ SO ₄	Lignin sumporne kiseline	Klason-ov lignin
-	H ₂ SO ₄ /HBr	Lignin sumporne kiseline	Runkel-ov lignin
-	HCl	Lignin hidroklorne kiseline	Willstätter-ov lignin
-	HCl/ H ₂ SO ₄	Lignin hidroklorne kiseline	Halse-ov lignin
-	HF	Lignin hidrofluorne kiseline	-
-	CF ₃ COOH	Lignin trifluoroctene kiseline	-
Oksid. polisaharida	Na ₃ H ₂ IO ₆	Lignin peroksida	Purves-ov lignin
Hidroliza/otapanje polisaharida	NaOH/ H ₂ SO ₄ Cu(NH ₃) ₄ (OH) ₂	Kuoksam lignin, kuproksam lignin, kupramonium lignin	Freudenberg-ov lignin
Lignin dobiven otapanjem			
-	Alkoholna ekstrakcija	Nativni lignin	Brauns-ov lignin
-	Vibraciono mljevenje/dioksan-voda ekstrakcija	Mljeveni drvni lignin (MWL)	Björkman-ov lignin
-	Kuglasto mljevenje/H ₂ O-NaSCN-C ₆ H ₅ CH ₂ OH-DMF rastvor/ekstrakcija	Kuglasto-mljeveni drvni lignin (BMWL)	-
-	Tretiranje s gljivicama smeđe truleži	Enzimatsko oslobođeni lignin (ELL, EIL)	-
-	Mljevenje/enzimatsko tretiranje/ekstrakcija s otapalom	Celuloitički enzimatski lignin (CEL)	-
Organosolv lignini			
Reakcije između lignina i otapala	Alkohol/HCl	Alkoholni lignin	-
-	Dioksan/HCl	Lignin dioksan acidoliza	-
-	CH ₃ COOH/MgCl ₂	Lignin octene kiseline	-
-	HSCH ₂ COOH/HCl	Lignin tioglikolne kiseline (TGA-L)	-
-	Fenol/HCl	Fenolni lignin	-
-	Blaga hidrogenacija	Lignin hidrogenolize	-
-	Hidrotropna otapala	Hidrotropni lignin	-
Derivati anorganskih reagenasa			
Općeniti tehnički postupak vlaknjenja	Sulfit/bisulfit	Sulfonatni lignin	lignosulfonati
-	NaOH	Alkalni lignin	soda lignin
-	Na ₂ S/NaHS	Tiolignin	-
-	NaOH/Na ₂ S	Kraft lignin	sulfatni lignin

Općenito metode izolacije lignina mogu se podijeliti u velike dvije grupe (u tablici 5-2 dane su najvažnije metode izolacije lignina, te vrsta):

- **metode u kojima lignin zaostaje kao talog,**
- **metode u kojima je lignin u rastvoru** ⇒ bilo stvaranjem topljivih derivata ili bez reagiranja s otapalom korištenim za ekstrakciju.

Prije izolacije lignina iz uzorka drva prvo se moraju odstraniti akcesorne tvari da bi se izbjeglo stvaranje kondenzacijskih produkata s ligninom tijekom postupka izolacije. Iz istog razloga, pogotovo ako su u postupak izolacije uključene jake mineralne kiseline, otapala kao što su alkohol ili aceton moraju se u potpunosti odstraniti iz ekstrahiranog uzorka.

Određivanje sadržaja lignina je vrlo važan za analize drva kao i za karakterizaciju vlakana. Metode za kvantitativno određivanje lignina mogu se podijeliti prema:

- **direktnim metodama** ⇒ gdje se lignin određuje kao talog,
- **indirektnim metodama** ⇒ gdje se sadržaj lignina:
 - izračunava nakon određivanja polisaharida,
 - određuje se spektrofotometrijskim metodama,
 - dobije se iz reakcija lignina s oksidirajućim kemikalijama.

Zajedničko za sve metode određivanja lignina su problemi nastali iz tvari koje smetaju pri postupcima određivanja (akcesorni spojevi, produkti razgradnje polisaharida) i/ili nesigurnosti da li je sadržaj lignina u potpunosti snimljen.

Značajke i polimerna svojstva lignina i njegovih derivata

Najjednostavnija kemijska značajka lignina može se postići analizom elemenata i određivanjem metoksilnih grupa (dok se neligninske komponente dobivaju određivanjem pepela i polisaharidnih dijelova). Daljnje analitičke značajke su sadržaj ostalih funkcionalnih grupa (npr. fenolne i alifatske hidroksilne grupe, karbonilne i karboksilne grupe) koje označavaju promjene strukture lignina posredstvom postupaka izolacije ili kemijskih tretiranja. Razgradnja lignina ili reakcije kondenzacije mogu se također dokazati, recimo pomoću određivanja srednje molekulske težine ili još češće korištenim određivanjem distribucije molekulske težine ili veličine.

Vrijednosti analitičkih lignina pokazuju da je sadržaj ugljika u ligninima četinjača (60–65%) općenito veći nego kod lignina listača (56–60%). Razlog tomu je veći sadržaj kisika u ligninima listača, što je uzrokovano njihovim većim sadržajem metoksila (18–22%) ako se uspoređuje s ligninom četinjača (12–16%).

Polisaharidi su česte kontaminirane komponente izoliranih lignina. Udio polisaharidnog ostatka je viši ovisno o tipu izolacije i načinu čišćenja lignina, ali također i o nekim karakterističnim parametrima pojedine vrste drva. Srednje vrijednosti za analitičke lignine četinjača su između 0,6–2% polisaharidnog ostatka, dok je taj udio kod listača između 3–9%.

Polidisperznost je svojstvo svih lignina dobivenih bilo analitičkim ili tehnološkim postupcima. Najočitije objašnjenje ovog fenomena, koji nije nužno primjenjiv za sve prirodne polimere, je nasumična razgradnja prirodne stanične stjenke lignina kemijskim napadom tijekom izolacije, gdje dobijemo topljive dijelove različitih veličina, te najčešće jednoliku kemijsku smjesu. Sa eksperimentalnog stajališta polidisperznost uzima u obzir i broj i srednju vrijednost težine molekularne težine (\overline{M}_n i \overline{M}_w), koji se mogu odrediti različitim apsolutnim ili relativnim metodama, gdje se njihov omjer $\overline{M}_n/\overline{M}_w$ izražava kao stupanj polidisperzije. Srednja vrijednost molekulske težine za četinjače iznosi oko 20000, gdje je ta vrijednost za listače nešto niža.

Najčešće korištene metode uključuju osmometriju, tehniku svjetlosnog raspršivanja i ultracentrifugalna tehnika, gel permeabilna kromatografija (GPC) i visokotlačna tekućinska kromatografija (HPLC). Glavne značajke lignina u otopinama je njihova niska viskoznost, koja uzrokuje dosta različito ponašanje tijekom određivanja molekulske težine u usporedbi s polisaharidnim ili sintetičkim polimerima.

Zbog poteškoća kod izolacije nativnog lignina iz drva bez razgradnje, podaci dobiveni na njegovoj molekulskoj težini i polidisperznosti su često nesigurni. Drugi problem je sakupljanje molekula lignina u većini otapala, što sprječava određivanje realne i točne molekulske težine.

Lignin-polisaharidni kompleks (LPC)

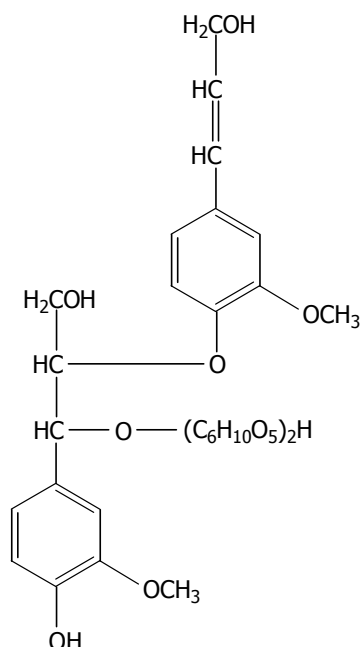
Općenito je danas prihvaćeno da lignin nije samo jednostavno smješten između staničnih stjenki, nego je vezan i asociran barem s jednim dijelom za nju. Međutim, naše znanje o molekularnim i supramolekularnim vezama između celuloze, polioza i lignina kao komponenata stanične stjenke drva do danas još nisu razjašnjene. Korištenjem današnjih modernih i sofisticiranih instrumentalnih metoda i tehnika istraživanja dokazuju ova postojanja, te se očekuje i daljnje razjašnjenje ovih kompleksa.

Fenomen bliske povezanosti između dijelova polisaharida i lignina stanične stijenke opisan je nazivom lignin-polisaharidni kompleks (LPC) ili lignin-ugljikohidratni kompleks (LCC). U praktičnom smislu ovi nazivi označavaju činjenicu da se u različitim izoliranim frakcijama drva, koje sadrže različite ligninske i polisaharidne dijelove, njegove komponente se ne mogu totalno odvojiti selektivnim (određenim) kemijskim tretmanima ili specijalnim tehnikama odvajanja i čišćenja. Čak i u celulozi s visokim stupnjem čistoće zaostaju neki ostaci polioza i lignina.

Iz mnogih eksperimentalnih činjenica očito je da udio ostalih mogućih tipova povezivanja kemijskih veza su vrlo vjerovatno uključeni u interakciju lignina i polisaharida. Freudenberg je prvi pokazao formaciju kompleksa sastavljenog od kinon metida i sukroze dobivenih enzimatskom dehidrogenacijom koniferilnog alkohola u koncentriranoj otopini sukroze u vodi i dimetilformamidu (slika 5-8). Visoka reaktivnost kinon metida s hidroksilnim grupama koja se dobije eterifikacijom vanilin alkohola sa šećerima na bilo kojim slobodnim šećernim

hidroksilnim grupama (preferirajući C_6-OH) stvarajući različite p-hidroksibenzil etere kao model spoja za lignin-polisaharidne komplekse.

Slika 5-8. Veza sukroze na dilignol



Općenito, očekuje se da su polioze vezane na lignin, iako veza između lignina i celuloze se ne može isključiti. Dijelovi polioza u lignin-polisaharidnim kompleksima mogu se očitavati iz ksilana kao i iz manana. Lignin-ksilan kompleksi su izolirani iz listača, dok iz četinjača su dobiveni lignin-manan i lignin-ksilan kompleksi. Kao povezivajuća stavka lignina s poliozama pretpostavlja se da su to bočne grupe arabinoza, galaktoza i 4-O-metilglukuronska kiselina kao najučestalije, zbog svojih stereoizometrijskih položaja i zbog činjenice da su ovi šećeri otkriveni u mnogo različitih lignin-polisaharidnih kompleksa. Naše znanje o vjerovatnim tipovima kovalentnih veza između lignina i polioza većinom izvedenih iz eksperimenata razgradnje, uglavnom priređenih kao blaga alkalna, kiselinska ili enzimatska hidroliza. Najučestaliji tipovi veza pretpostavlja se da su eterske veze (alkalno stabilne), esterske veze (alkalno nestabilne) i glikozidne veze.

5.2. CELULOZA

Celuloza je osnovni strukturni temelj biljnih stanica, te je kao takva najvažnija prirodna tvar koju proizvode živi organizmi. U biosferi se $27 \cdot 10^{10}$ t ugljika nalazi u živim organizmima, od toga se 99% odnosi na biljke. U celulozi se nalazi 40% ukupnog ugljika biljaka (u ligninu 30%, u ostalim polisaharidima 26%) što odgovara količini oko $26,5 \cdot 10^{10}$ t celuloze u svim biljkama.

Distribuirana je u svim biljkama od visoko razvijenih stabala pa sve do primitivnih organizama, kao što su morske trave, jednostanični organizmi i bakterije. Najčišća celuloza u prirodi je vlakno pamuka, koje sadrže 95-99% celuloze iskazano na apsolutno suhu tvar, lan sadrži 80-90% celuloze, konoplja 65-75%, juta 60-70% i ramija oko 85% celuloze. Celuloza, kao glavni građevni element drva, tvori oko 40% suhe tvari u većini vrsta drva (i u četinjačama i u listačama), te je predominantno smještena u sekundarnoj staničnoj stjenci.

Celuloza je baza mnogih tehničkih proizvoda (papir, filmovi, vlakna, aditivi i drugi), te se prema tome za proizvodnju velikih količina najčešće izolira iz drva putem postupaka dobivanja vlakana. Korištenjem različitih kemikalija koje koristimo za dobivanje vlakana, kiseli, neutralni ili alkalni uvjeti, te tlak dobijemo vlakna s različitim svojstvima. Za neka iskorištenja vlakna se moraju pročišćavati u dodatnim postupcima bijeljenja (za proizvodnju filmova, vlakna i celulozni derivati moraju imati visoki stupanj čistoće).

Celuloza je netopiva u vodi i organskim otapalima, što ju čini idealnim materijalom za stvaranje trajnih, a za vodu propusnih sustava kao što su biljne stanice. S tehničkog gledišta, celulozna vlakna imaju i znatnu mehaničku čvrstoću, o čijoj trajnosti najbolje svjedoči činjenica da su u egipatskim grobnicama nađene dobro očuvane lanene tkanine stare preko 4000 godina u koje su bile uvijene mumije.

Čovječji organizam nije u stanju iskoristiti celulozu, ali organizam životinja biljoždera može iskoristiti celulozu nakon obrade bakterija koje se nalaze u organizmu životinja, a koje luče enzim celulazu. Poznato je više stotina vrsta bakterija i drugih mikroorganizama koji razgrađuju celulozu i imaju značajnu ulogu u kružnom toku ugljika u prirodi.

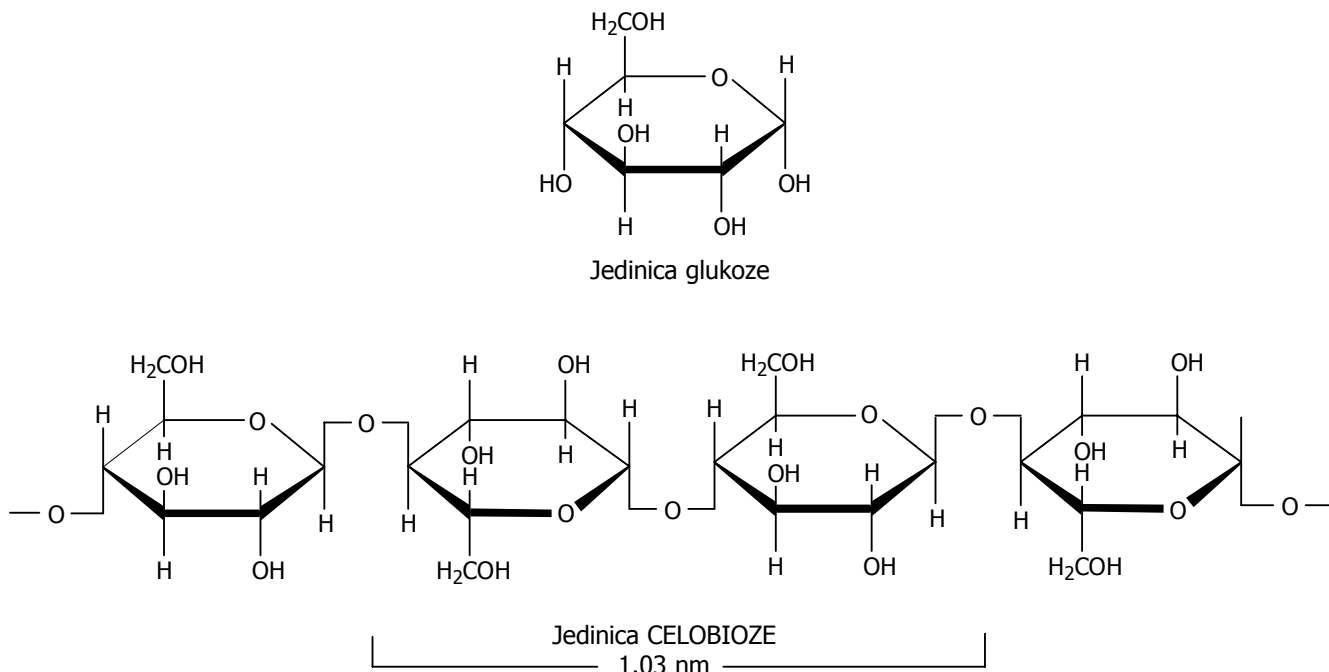
Molekularna svojstva

Sastav i konfiguracija

Celuloza sadrži jedinice **β -D-glukopiranoze** koje su tako povezane da tvore molekularni lanac. Prema tome, celuloza se može opisati kao linearno polimerni glukani s jednolikom strukturom lanca. Jedinice su međusobno povezane β -(1 \rightarrow 4)-glikozidnim vezama. Dvije susjedne jedinice glukoze povezane su međusobno eliminacijom jedne molekule vode između njihovih hidroksilnih grupa na ugljiku 1 i ugljiku 4. β -pozicija OH-grupe na C1 zaokrenuta je za 180° na slijedeću jedinicu glukoze oko C1-C4 osi prstena piranoze. Ponavljajuća jedinica celuloznog lanca se naziva **celobiozna jedinica** (osnovna građevna jedinica je zapravo

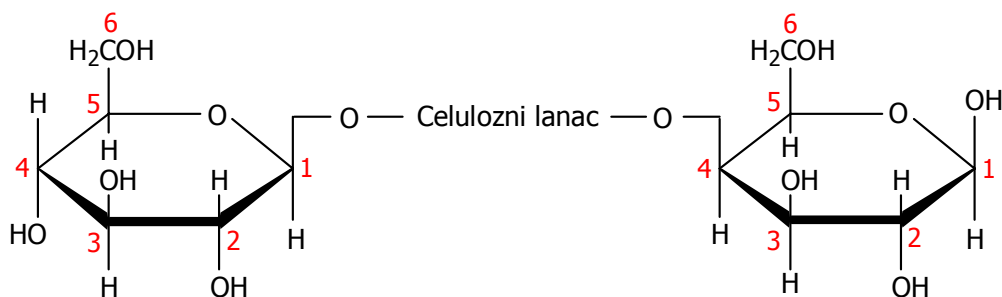
disaharid) s dužinom od 1,03 nm (slika 5-9). Kao rezultat, linearni celulozni lanac je žilav i ravan u usporedbi s heličnom tvorevinom frakcije α -vezane amilaze škroba.

Slika 5-9. Kemijska formula glukoze i celuloznog lanca (centralni dio i završeci molekula)



Iako su tu OH-grupe na oba kraja lanca celuloze, ove OH-grupe pokazuju različita ponašanja. C1 OH-grupa je aldehidno hidratna grupa dobivena iz formacije prstena pomoću unutarmolekularne hemiacetalne veze (još se naziva i anomerno hidroksilna grupa). Zbog toga OH-grupa na C1-kraju ima reducirajuća svojstva, dok OH-grupa na C4-kraju lanca celuloze je alkoholno hidroksilna grupa i zbog toga nereducirajuća (slika 5-10). Zbog toga, celuloza ima oba, i reducirajuća i nereducirajuća kraja u svojoj molekularnoj strukturi.

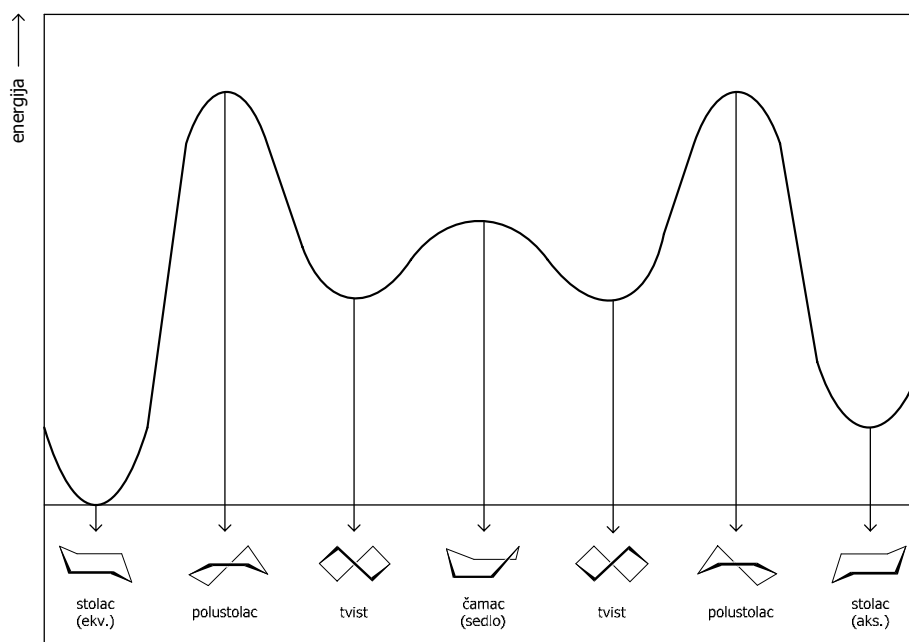
Slika 5-10. Kemijska formula glukoze i celuloznog lanca (centralni dio i završeci molekula)



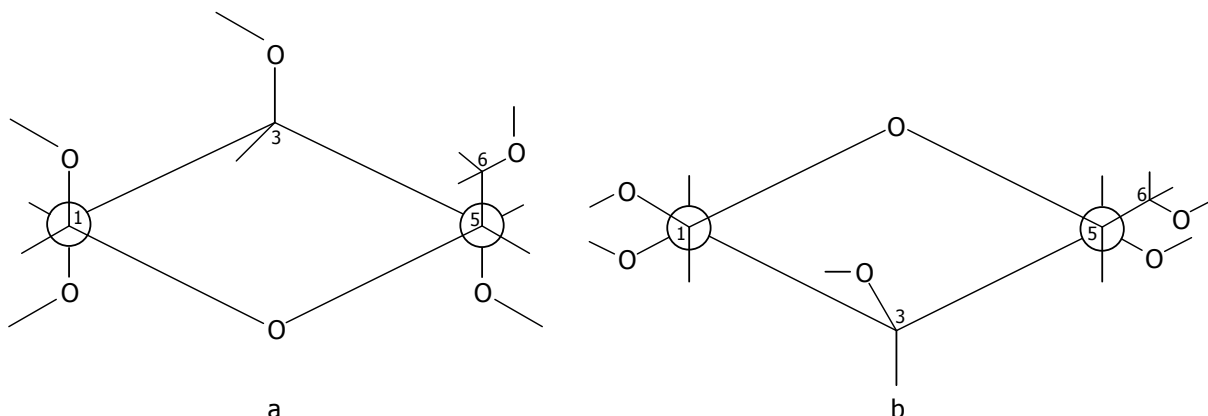
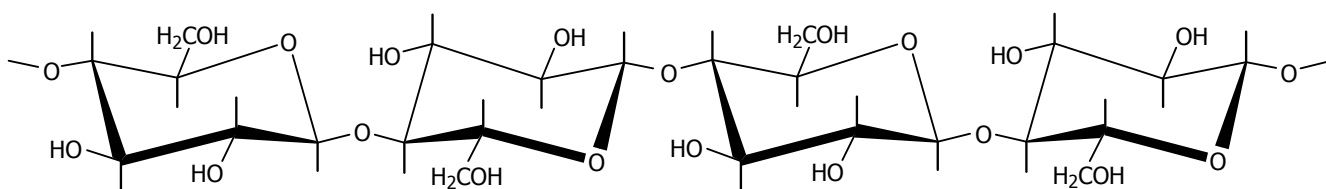
Celulozni lanac je dugačak lanac (produljen ili rastegnut), te su u njemu jedinice glukoze raspoređene u jednoj ravnini. Postoje tri razloga za ovu vrstu rasporeda jedinica glukoze, a to su:

- ☞ β -glikozidna veza – samo β -pozicija hidroksilne grupe na C1 dopušta produljenost lanca molekule (α -OH i α -glikozidna veza dopuštaju heličan ili razgranat lanac molekule - npr. amiloza u škrobu),
- ☞ konformacija prstena piranoze (slika 5-11) – zakretanje heksagonalnih prstenova (cikloheksan, piran i piranoza) može uzrokovati različite konformacije (oblike) stolice i čamca (sedla) kao krajnje oblike; oblik najniži u energiji je oblik stolice i najstabilniji je oblik, dok oblici najviši u energiji, polustolac i čamac (sedlo) su nestabilni oblici; kod prstena cikloheksana razlika u energiji između oblika stolca i čamca je $23,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; kod normalne temperature zakretanjem heksagonalnih prstenova, zauzima se najstabilniji oblik i to tako da jedinice glukopiranoze kod celuloze zauzmu konformaciju stolice,

Slika 5-11. Sadržaj energije heksagonalnog prstena u različitim konformacijama (oblicima)



- ☞ povezanost s oblikom prstena, gdje imamo dva oblika stolice kada uzmemo u obzir OH-grupe; ove hidroksilne grupe mogu imati smještaj iznad ili ispod prstena (aksijalna konformacija) ili u ravnini s prstenom (ekvatorijalna konformacija) što možemo vidjeti na slici 5-12; ekvatorijalna konformacija ima niži sadržaj energije i dominantna je kao struktura glukoze; kod ove konformacije jedinice glukoze su raspoređene skoro u jednoj ravnini, što možemo prikazati stereo-kemijskom formulom na slici 5-13,

Slika 5-12. Newman-ova projekcija prstena glukoze s aksijalnom (a) i ekvatorijalnom konformacijom (b)**Slika 5-13.** Stereo-kemijska formula celuloze

Celuloza u otopini

Usprkos činjenici da je celuloza polimer glukoze, kao takva je netopljiva u vodi. Vodikove veze između lanaca celuloze su toliko jake da ih voda ne može prekinuti jer se slobodne OH-grupe vode spaja s OH-grupama celuloze, koje su također povezane vodikovim vezama. Ostali reagensi, međutim, uključujući jake kiseline i lužine, koncentrirane otopine soli i različiti metalni kompleksi su sposobni otopiti celulozu.

Celuloza je sintetizirana unutar stanične stijenke spajanjem jedinica glukoze u makromolekularnu komponentu netopljivu u svim uobičajenim otapalima. Za istraživanja njenih molekularnih svojstava, vrlo je važna njena topljivost. Otopina celuloze je također potrebna i za realizaciju homogenih reakcija na OH-grupama, kao i za strukturne transformacije.

Otapanje celuloze je moguće heterogenim pretvaranjem u estere (nitratna celuloza, acetatna celuloza) ili etere (metilceluloza, karboksimetilceluloza). Celulozni esteri su topljivi u uobičajenim otapalima kao što su propan (aceton) i etil acetat, a većina celuloznih etera topljiva je u vodi.

Radi mjerenja viskoziteta celuloze, priređuje se celulozni ksantogenat (ksantat) koji je topljiv u vodenoj otopini NaOH. Najvažnija svrha celuloznog ksantata je početna sirovina za proizvodnju umjetne svile i celofana.

Celulozni trikarbanilat se također koristio za istraživanje ponašanja celuloze u otopinama. Ova smjesa je vrlo stabilan ester topljiv u različitim esterima, eterima i ketonima.

Celuloza se može direktno otopiti u koncentriranim kiselinama, i to u fosornoj i trifluorocenoj kiselini, te se rabe za određivanje molekulske mase celuloze. Otapanje u kiselinama, međutim, dovodi do hidrolitičke razgradnje celuloznih lanaca, tako da se s ovim otopinama dobiju samo produkti razgradnje kojima se može odrediti molekulska masa.

Vrlo dugo kao otapala celuloze su bili poznati metalni kompleksi kuoksam i kuoksen (kuen) na bazi bakra, a kasnije je pripremljeno i više drugih otapala na istoj bazi.

Već su dva desetljeća poznati sustavi otapala koji sadrže bezvodna otapala i komponente koje modificiraju molekulu celuloze. Među njima najpoznatiji su DMF (dimetil formamid) ili DMAC (dimetil acetamid) i N_2O_4 ili NOCl. U ovom slučaju celulozni derivat je celulozni nitrit. Smjesa hidrazina i vode ili DMSO (dimetil sulfoksid) pri temperaturi od 100-250°C i pod tlakom. Dobivena otopina ne mijenja viskozitet kroz nekoliko sati, što znači da ne dolazi do razgradnje celuloze.

Proces otapanja celuloze počinje s razgradnjom vlaknaste i fibrilarne strukture i završava kompletnom razgradnjom u pojedinačne molekule bez promjene dužine molekula celuloza. Razgradnja nadmolekularne strukture odvija se bubrenjem i ulazom novih kemijskih grupa u makromolekulu što rezultira prekidom intermolekularnih veza i otapanjem pojedine molekule.

Molekularna masa i dužina lanca

Molekularna težina celuloze široko varira (50 000-2,5 mil.) ovisno o izvoru uzorka. S obzirom da je celuloza linearni polimer s jednolikim jedinicama i vezama, veličina lanca molekule se uobičajeno definira kao **stupanj polimerizacije** (DP - degree of polymerization), a dobije se prema izrazu:

$$DP = \frac{\text{molekularna težina celuloze}}{\text{molekularna težina jedne jedinice glukoze}}$$

Stupanj polimerizacije kreće se od 7 000-15 000 za celulozu iz biljnog materijala, a može biti manji od 1 000 za regeneriranu celulozu, pa sve od 7 000-10 000 za drvena vlakanca, te najveći od 15 000 za pamuk.

Intenzivna kemijska tretiranja kao što su vlaknjenje, bijeljenje i transformacija smanjuju jako stupanj polimerizacije. Isto tako, i pažljiva delignifikacija i ekstrakcija, čak i utjecaj atmosferskog kisika na primjer na pamuk smanjuju DP. Utvrđeno je da se stupanj

polimerizacije smanjuje starenjem živog stabla, a DP je najviši u stjenkama stanica u blizini kambija i opada prema srži.

Stupanj polimerizacije može se odrediti različitim tehnikama s otapalima, no odvajanje celuloze od polimernih pratilaca u njenom nativnom (prirodnom) stanju i njenog kasnijeg rastvaranja neizbježno donosi neku depolimerizaciju. No, smatra se da je celuloza u svom prirodnom (nativnom) stanju vrlo slična njenom stupnju polimerizacije, što je indicirano visokim DP od 15 300 za pamuk.

Ono što je pokazano i dokazano za celulozu pamuka, sigurno odgovara i za nativnu celulozu u drvu. Dokazati ovo je izrazito teško, pa čak i nemoguće zbog komplicirane povezanosti između komponenata stanične stjenke drva. Intenzivnim kemijskim tretmanom potrebnim za izdvajanjem celuloze, pogotovo od lignina smanjuje dužinu lanca. Indeks za visoki i relativno jednoličan stupanj polimerizacije u celulozi drva može se vidjeti u DP od 10 300 za celulozu topole, vrstu drva koju se može lagano i jednostavno delignificirati.

Vodikove veze

Stabilnost dugačkih molekularnih lanaca u uređenom sustavu, na primjer tvorba nadmolekularne (supramolekularne) strukture, dobivena je prisutnošću funkcionalnih grupa koje imaju sposobnost reagiranja jedne s drugom. Ove funkcionalne grupe celuloznog lanca su hidroksilne grupe, gdje su tri od njih vezane na svaku glukoznu jedinicu. Prisutnost triju hidroksilnih grupa na svakom anhidroglukoznom ostatku u celuloznom lancu uzrokuju da je celuloza higroskopna, te lako apsorbira i desorbira vodu u amorfnom području gdje hidroksili nisu uključeni u međulančano vezivanje. Reagensi koji dolaze u doticaj s hidroksilnim grupama, prvo moraju prodrijeti u strukturu, pa su zato pristupačnost i slobodnost hidroksilnih grupa vrlo važni faktori u svim reakcijama celuloze. Može se reći da je površina celuloznih lanaca puna OH-grupa, koje nisu samo odgovorne za nadmolekularnu strukturu, nego uvjetuju kemijska i fizikalna svojstva celuloze.

OH-grupe imaju sposobnost međusobnog reagiranja ili s O-, N- i S-grupama stvarajući vodikovu vezu (H-veza). Većina nadmolekularnih struktura prirodnih i sintetskih polimera su bazirana na H-vezama. Isto tako, nadmolekularni raspored u tekućoj vodi u obliku grozda, i kristalična struktura u ledu su rezultat H-veza između molekula vode.

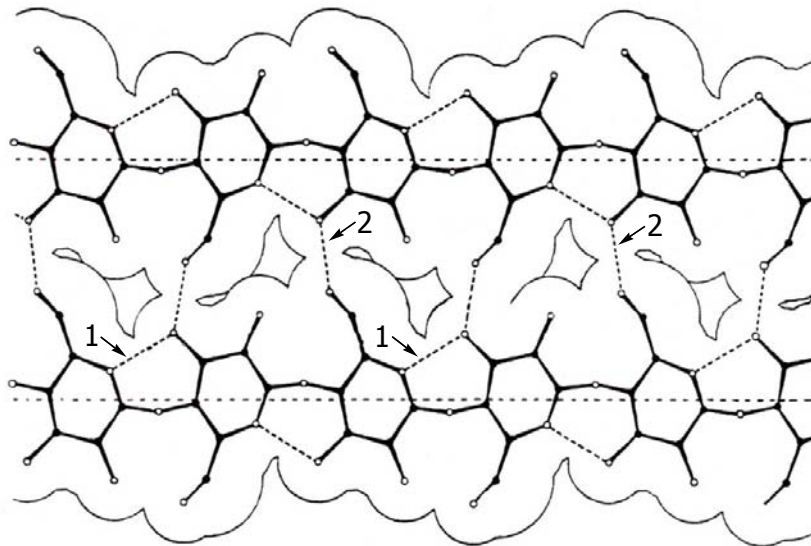
Vodikova veza se stvara približavanjem atoma H iz OH-grupe k slobodnom elektronskom paru drugog atoma O, stvarajući koordinativnu vezu u kojoj je atom H dvovalentan. Usporedba energije veze raznih atoma pokazuje da su H-veze slabije od koordinativne veze, ali i jače od van der Waalsovih veza.

OH-grupe molekula celuloze su sposobne tvoriti dvije vrste H-veza ovisno o njihovom smještaju na jedinici glukoze (slika 5-14):

- ☞ intramolekularne – H-veza među OH-grupama susjednih prstenova glukoze, ali iste molekule celuloze (daju krutost pojedinom lancu),

- ☞ intermolekularne – H-veze među OH-grupama susjednih molekula celuloze (odgovorne su za tvorenje nadmolekularne strukture).

Slika 5-14. (1) Intramolekularne i (2) intermolekularne H-veze unutar dviju susjednih molekula celuloze



Primarne strukture koje tvore H-veze su fibrili, koji tvore slojeve stjenke i na kraju cijelu staničnu stjenku. Nadalje, površine izoliranih drvnih stanica ili vlakana u neosušenom stanju su sposobne tvoriti H-veze među sobom. Mehanička svojstva celuloznih vlakana i listova papira su određena vezama među vlaknima koje su posljedica stvaranja H-veza među makromolekulama na površini vlakna. Površinska svojstva vlakana i prije svega broj OH-grupa, koje mogu stvarati veze među vlaknima, uvjetuje jačinu papirnog lista i zavise o postupku izolacije celuloze.

Vodikove veze ne stvaraju se samo među OH-grupama celuloze, već i među OH-grupa celuloze i vode. Apsorpcija vode na uzorku celuloze ovisi o broju slobodnih OH grupa, odnosno o OH-grupama celuloze koje nisu vezane međusobno.

Ulazak vode i nekih drugih otapala (dimetil sulfoksid, piridin) u strukturu celuloze dovodi do bubrenja – otapala koja se ne mogu vezati vodikovim vezama (dioksan, benzen) se inkludiraju u strukturu celuloze. Prisustvovanje nepolarnih otapala u celulozi, prilikom njezina sušenja, onemogućuje stvaranje međumolekularnih H-veza (cikloheksan, benzen). Smatra se da molekule tih otapala "uklinjavaju" u površinu celuloze. Celuloze koje sadrže ostatke nepolarnih otapala imaju visoku reakcijsku sposobnost, te se prema tome mogu lagano acetilirati.

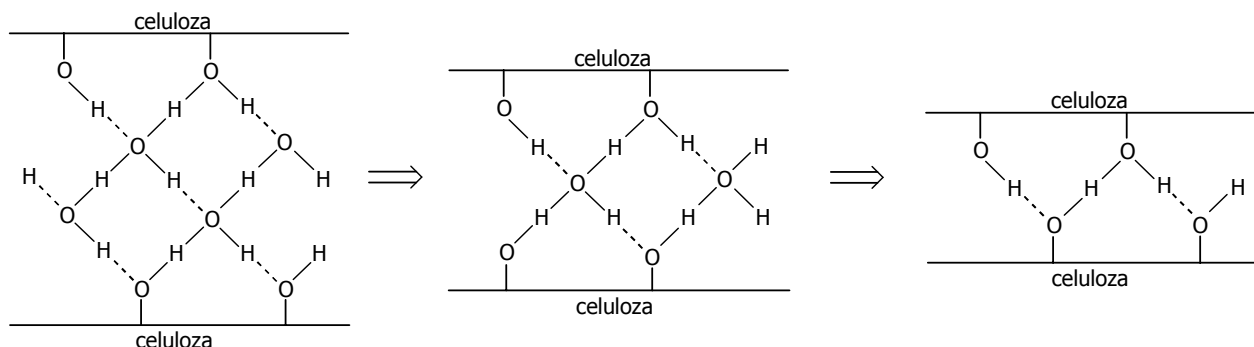
Obrnuti proces od apsorpcije vode ili bubrenja je odstranjivanje vode i utezanje celuloze. Postupak sušenja može se podijeliti u više stadija (slika 5-15):

- ☞ pucanje H-veza između molekula vode (veza s najmanjom energijom u sustavu celuloza-voda); dio vode se odstrani, a površine celuloznih vlakana se približe; taj

proces traje dok između dvije površine celuloze ne bude samo monomolekularni sloj vode,

☞ tada pucaju i H-veze između OH-grupa vode i OH-grupa celuloze i stvaraju se H-veze među makromolekulama celuloze na površini vlakna,

Slika 5-15. Promjene H-veza tijekom odstranjivanja vode iz dviju susjednih površina celuloze



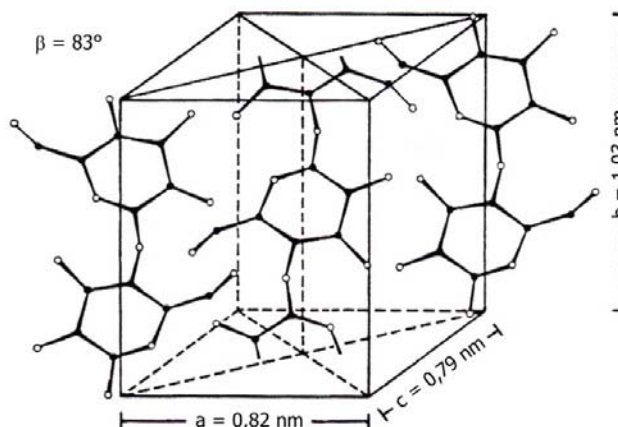
Neke reakcije celuloze uključuju razgradnju, koja može biti poželjna u kontroli viskoznosti i topljivosti celuloznih derivata ili proizvodnji šećera, ili može biti nepoželjna kada se radi o smanjenju mehaničkih svojstava. Hidrolize kiselinama ili enzimima raskidaju acetalne veze između jedinica glukoze, i kada se reakcije odvijaju do kraja, ostane čisti šećer glukoza. Biorazgradnja celuloze pomoću mikroorganizama je od prirodnog dijela ugljikovog kruga.

Nadmolekularna struktura celuloze

Kristalna rešetka celuloze

Celuloza je polimorfna, te postoji četiri oblika celuloze koje ovise o prethodnom tretiranju uzoraka drva. U čvrstom stanju H-veze među molekulama celuloze nisu nepravilno poredane, već pravilan sustav H-veza rezultira svojstvima sličnim kao u kristalima.

Slika 5-16. Monoklinska kristalna jedinica celuloze I



Istraživanjima (difrakcija X-zraka) se postavilo nekoliko modela kristalne jedinice celuloze, a model koji su dali Meyer i Misch (1937. godine) vrijedi još i danas (slika 5-16).

Zbog postojanja različitih polimorfnih oblika, nativna celuloza bi se trebala nazivati **celuloza I** zbog njene kristalne rešetke. Ova rešetka je monoklinskog oblika, što znači da ima tri osi različite duljine i jedan kut koji nije 90°. Dimenzije osi osnovne jedinice celuloze I su: $a=0,82$ nm, $b=1,03$ nm, $c=0,79$ nm i kut $\beta=83^\circ$.

Celuloza I sadrži pet molekula celobioze, pri čemu je svaki glukozni prsten okrenut u odnosu na susjedni prsten za 180°, što je u pravilu sa spiralnom simetrijom. Svi glukozni ostaci vezani su jedan s drugim 1,4-vezama. U ovom modelu celuloze I razmak između C atoma je 0,154 nm, a razmak između C-O iznosi 0,135 nm.

Osi celuloznih lanaca smješteni su duž osi b, pri čemu svaki lanac ima dijagonalno spiralnu simetriju. Postoje dva sustava lanaca, koji odgovaraju dvama nezavisnim sustavima spiralnih osi.

Razmaci između atoma različitih lanaca u osnovnom modelu određuju karakter sila u kristalnoj rešetki:

- ☞ u smjeru osi b djeluje β -1,4-glikozidne veze,
- ☞ u smjeru osi a anhidroglukozni prstenovi nalaze se na udaljenosti od 0,25 nm pa se tu lako stvaraju H mostovi,
- ☞ u smjeru osi c najmanja udaljenost između atoma je oko 0,31 nm, pa zbog toga u tom smjeru djeluju van der Waalsove sile.

Osim kristalne rešetke nativne celuloze, u literaturi je opisano nekoliko modifikacija kristalne strukture celuloze. Nativna celuloza (celuloza I) se mijenja pod jakim alkalijama kao i mercerizacijom, te regeneracijom u celulozu II, koja ima istu jedinicu ponavljanja oko osi vlakna, ali je promijenjena u ostalim dimenzijama jedinice stanice. Najvažnija je celuloza II, koja se nalazi u merceriziranoj i regeneriranoj celulozi. Pri obradi celuloze s jakom lužinom prilikom mercerizacije i nakon uklanjanja lužine dolazi do prelaska celuloze I u celulozu II.

U literaturi ima podataka i o drugim polimorfnim oblicima celuloze kao što su celuloza III i celuloza IV. Vjeruje se da to nisu pravi polimorfni oblici, već da su to dezorijentirane varijante celuloze I i celuloze II.

Tablica 5-3. Dimenzije osnovnih jedinica polimorfnih oblika celuloze

Celuloza	Kristalni sastav	a (nm)	b (nm)	c (nm)	β°
I	monoklinski	0,82	1,03	0,79	83
II	monoklinski	0,80	1,03	0,91	62
III	monoklinski (heksanogalni)	0,86	1,03	0,86	60
IV	ortoromboedrijski	0,81	1,03	0,79	90

Kristalična i amorfna područja

Celuloza se sastoji iz kristalnih (visoko orijentiranih) i amornih (neorijentiranih) područja, koja nemaju jasne granice. Prijelaz iz uređenog položaja celuloznih lanaca u trodimenzionalnoj kristalnoj rešetki (mikrokristaliti) prema neuređenom ili amornom području u kojem su celulozni lanci znatno slabije orijentirani u odnosu jedan prema drugom, vrši se postupno.

Kod raznih celuloza odnos mikrokristalita i amornih područja, a i također i stupanj orijentacije kod mikrokristalita, nije jednak.

Vršena su različita određivanja stupnja kristaličnosti celuloze (indeks kristaličnosti ili stanje uređenosti), koji se definira kao kristalni udio u uzorku celuloze. Stupanj kristaličnosti varira od 70-80% za pamuk i ramiju, od 60-70% za drvena vlakna, oko 45% za regeneriranu celulozu, te za nativnu celulozu od 89-96%. Postoje i druge metode za određivanje kristaličnosti, koje se zasnivaju na mjerenju gustoće, sorpcije vode, na obradi s teškom vodom, na kemijskim reakcijama prevođenja celuloze u derivate ili hidrolitičkom degradacijom.

Na osnovi rezultata dobivenih različitim metodama, može se zaključiti da se kristaličnost i stupanj uređenosti unutar mikrokristalita mijenja ovako: celuloza pamuka > tehnička celuloza iz drva > mercerizirana celuloza > regenerirana celuloza. Nadalje, elektronskom mikroskopijom je omogućeno neposredno promatranje mikrokristalita koje daje podatke o njihovom obliku i veličini. Ako je celuloza podvrgnuta hidrolizi radi uklanjanja amornog dijela, a zatim ispitivana na elektronskom mikroskopu, mogu se vidjeti dijelovi koji predstavljaju mikrofibrile. Oni se debeli oko 10 nm i dugi od 30-80 nm, zavisno od uvjeta hidrolize i vrste ishodne celuloze. Točna dužina mikrokristalita nema veće značenje, jer dužina ovisi od uvjeta pod kojima je uklonjen amorfni dio celuloze.

Struktura fibrila

Kako je već naglašeno, strukturni skelet stjenke stanice drva sastoji se od celuloznih fibrila. Fibrili predstavljaju skup molekula celuloze i sadrže uređena i manje uređena područja. Kako je njihov promjer malen, to su detaljnija istraživanja njihove strukture bila moguća tek otkrićem elektronskog mikroskopa, a njegovim usavršavanjem bilo je moguće otkriti sve manje dijelove fibrila.

Ova celulozna struktura preferira organizaciju individualnih celuloznih lanaca u snopove s kristaličnim uređenjem, koji su međusobno vezani vodikovim vezama, a na kraju rezultiraju vlaknastim stanjem. Istraživanja su pokazala da su mali kristalići paralelno usmjereni naspram osi vlakna, s dužinom jedinice stanice kao i ponavljajuća jedinica celobioze.

Zbog velike tendencije za unutar- i međumolekularnim vodikovim vezivanjem, snopovi molekula celuloze skupljaju se u mikrofibrile, gdje tvore ili visoko uređeno (kristalično) ili manje uređeno (amorfno) područje. Ovi mikrofibrili prolaze kroz nekoliko kristaličnih područja (oko 60 nm po dužini) i, kao rezultat daljnjeg skupljanja mikrofibrila, tvore celuloznu stjenku

vlakna s visokim stupnjem kristaličnosti (60-75%). Ovo također znači da celuloza pokazuje veliki otpor tijekom kemijskog tretiranja, pa je zbog toga topljiva samo u nekoliko otapala.

Dok su u ranijim istraživanjima za najmanju jedinicu, koju su nazvali **mikrofibril**, pretpostavljali da ima promjer od 10-25 nm, kasnije su otkrili još manju jedinicu kojoj su dali ime **elementarni fibril**, za kojega su pretpostavili da ima prosječan promjer od 3,5 nm.

Vidljivo je da fibrili nemaju jednoliki promjer, već je ovisan o porijeklu i obradi uzorka. Tako su fibrili celuloze iz raznih vrsta drva, dobiveni raznim postupcima, imali promjer od 10-30 nm. U vlaknima i holocelulozi nekoliko vrsta drva pronađeno je da fibrili imaju debljinu od 1,8-3,8 nm, te je pokazano da ne postoji konstantnost promjera fibrila unutar vrsta drva i oblika tretiranja. Relativno jednoliki fibrili s jednakom duljinom kao u drvu (3,5 nm) je izmjereno u sulfatnim vlaknima četinjača. Tretiranjem celuloze iz iste vrste drva s različitim kemikalijama pokazano je da je moguće fibrilarne jedinice manje ili više potpuno razgraditi u manje jedinice.

Intenzivno mljevenje dovodi do razgradnje fibrila sve do elemenata molekulskih dimenzija. Usporedbom dimenzija fibrila u promjeru u holocelulozi i α -celulozi može se utvrditi da pratioci celuloze (drvene polioze i ostatak lignina) mogu ograničiti veličinu fibrila celuloze. U holocelulozi promjer fibrila leži u uskom pojasu s maksimumom od 2,5 nm, a u α -celulozi se nalazi široki pojas promjera fibrila od 1,2-4,8 nm. U stijenkama stanica kambija nađeni su fibrili s promjerom od 1,0-1,5 nm i nazvani su **subelementarni fibrili**.

Neki istraživači navode izmjereni promjer kristalita prirodne i regenerirane celuloze od 4-6 nm, a drugi navode da promjer fibrila prirodne celuloze iznosi 2,7-3,3 nm, a regenerirane celuloze od 1,6-1,8 nm.

Na osnovi rezultata istraživanja s elektronskim mikroskopom, mogu se dati sljedeći zaključci: celuloza je u staničnoj stjenici organizirana u fibrile. Osnovnim element fibrila (elementarni fibrili, protofibrili) s prosječnim promjerom od 3,5 nm povezani su u mikrofibrile s promjerom od 5-30 nm. Fibrili se pod utjecajem kemijske i mehaničke obrade razgrađuju na subelemente i pojedinačne molekulske jedinice. Ova činjenica ima važno značenje pri razmatranju unutarnje organizacije fibrila.

Unutarnja struktura fibrila

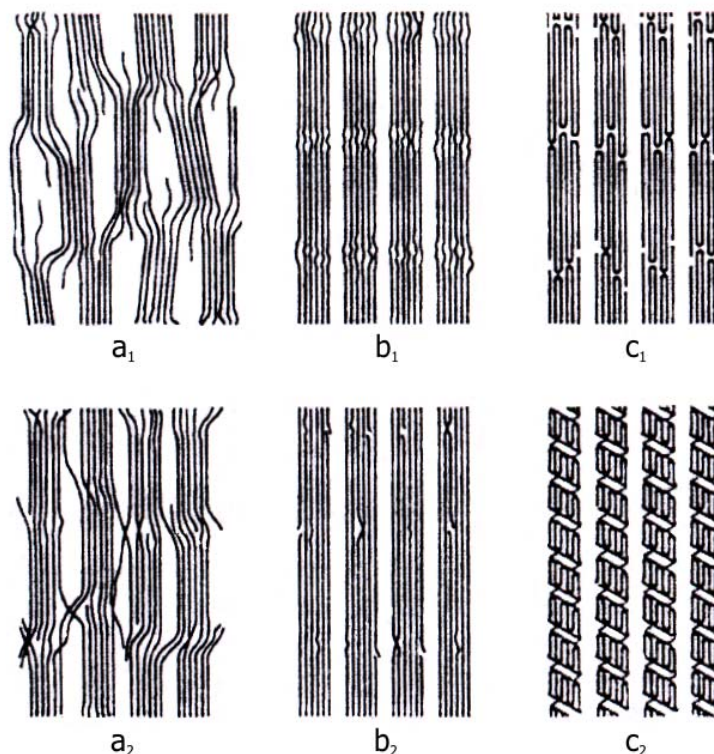
Rezultati difrakcijskih istraživanja, degradacijskih eksperimenata, promatranja elektronskim mikroskopom i ostalim istraživanjima celuloze su otkrili različite koncepte uređenosti molekule unutar jedinica fibrila. Ono što je isto kod svih modela opisanih u literaturi su područja uređenosti visokog reda tvoreni longitudinalno uređenim lancima paralelne ili neparalelne orijentacije. Prema tome modeli se međusobno razlikuju u predstavljanju manje uređenih područja. Svi modeli se mogu smanjiti na tri temeljna principa:

- ☞ paralelno raspoređene molekule prelaze iz uređenog područja u drugo područje visokog reda, a prelazno područje je manjeg reda,

- ☞ fibrili su pojedinačne niti sastavljene od molekula i dijelova većeg ili manjeg reda,
- ☞ područja visokog reda su paketići lanaca u uzdužnom smjeru ponegdje isprekidani područjima manjeg reda.

Slika 5-17. Tri osnovna modela za raspored molekula celuloze unutar jedinica fibrila (a_1 - c_1) i njihove varijacije (a_2 - c_2)

- a) uređena područja s prijelaznim lancima molekula iz jedno u drugo uređeno područje,
- b) pojedinačne jedinice fibrila s dijelovima uređenih i manje uređenih područja,
- c) jedinice fibrila koje sadrže svijene u spiralu lance celuloze.



U početku istraživanja svaka se micela sa svojim resama na oba kraja smatrala zasebnom jedinicom (slika 5-17). Još 1937. godine opisane su molekule koje prelaze kroz više micela (a_1), a 1943. godine ista struktura pravilno poredanih micela i područja prelaska opisana je za umjetna vlakna poliamida, poliestera i polietilena. Novija hipoteza 1968. godine predstavlja individualne fibrilarne niti, koje su povezane prelaznim molekulama (a_2). Početkom 1957. godine razvijen je sistem pojedinačnih fibrila dugog pravilnog rasporeda koji je prekidan nepravilnim područjima (b_1). Gledajući taj model, bilo je lako objasniti razlike u stupnju polimerizacije i dužini kristalita. Neki istraživači smatraju da su nepravilna područja pogreške u rešetkama i krajevima lanaca (b_2). Treći model prikazan na slici je (c_1), gdje se cijeli kristalit sastoji od pravilno raspoređenih molekula, a zatim (c_2) gdje su molekule raspoređene u traku, a traka oblikuje fibril u obliku spirale.

Nadmolekularna struktura celuloze stvara se u procesu biosinteze u stjenci stanice. Najvjerojatniji mehanizam tog procesa je istovremeno stvaranje molekula polimerizacijom i kristalizacijom. Međutim, molekularna struktura može biti izgrađena iz otopljene i razgrađene

celuloze, neovisno o genetskom utjecaju. To ukazuje nepostojanje mehanizama koji pobuđuje molekule na stvaranje pravilnog sustava. Također, mehanizam može biti posljedica steričnih uvjeta molekula koje ograničavaju mogućnost stvaranja intermolekularnih vodikovih veza. Molekule celuloze pristaju jedna u drugu samo u određenim pozicijama, tako da je mehanizam matrice (kalupa) za stvaranje nadmolekularne strukture celuloze moguć.

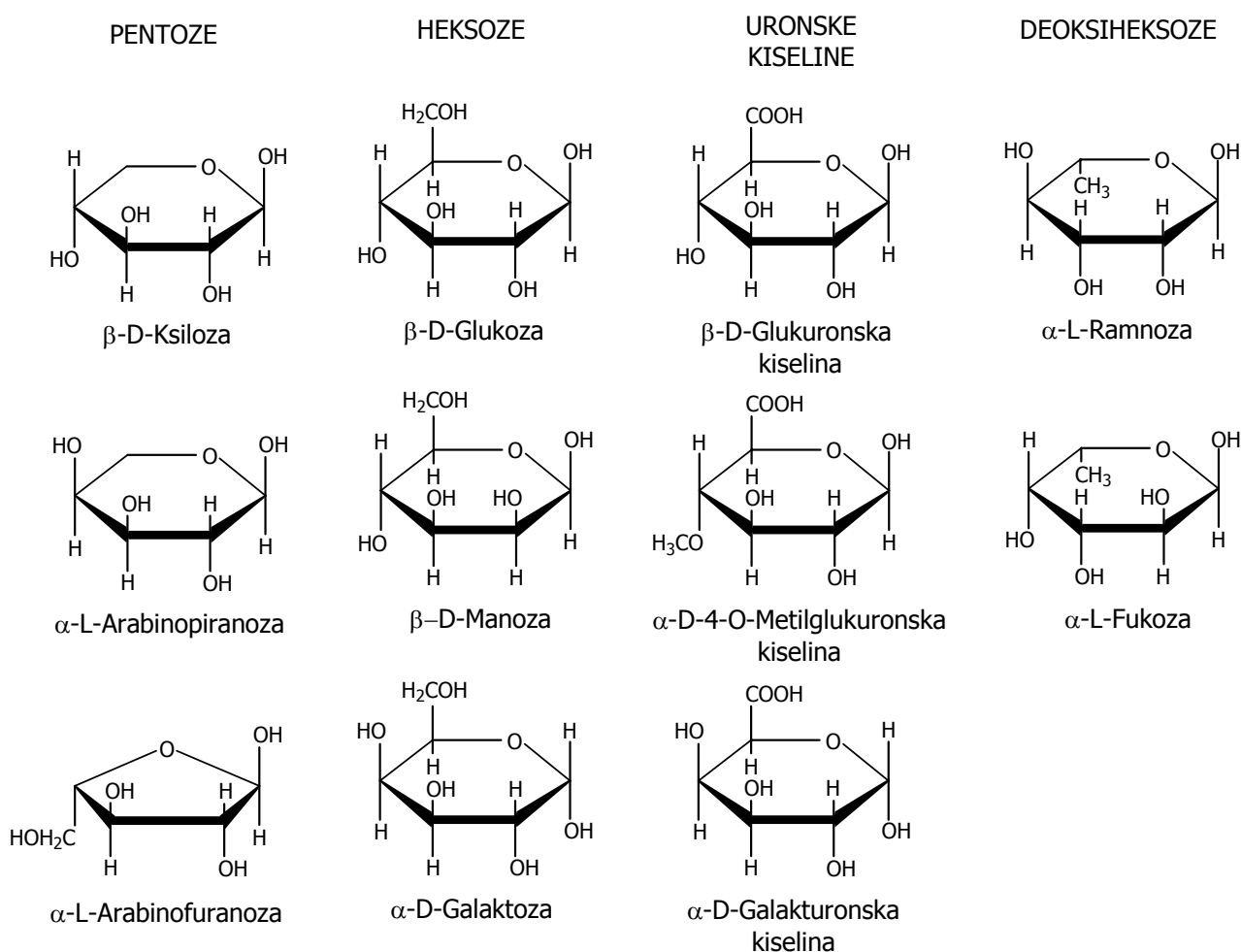
Ovaj mehanizam bi trebao također biti efektivan tijekom biosinteze celuloze, i ako on propisuje antiparalelnu uređenost lanaca molekule, čini se da je ovaj raspored moguć bez svijanja u spiralu. Biosintetski rast lanca polisaharida dešava se vezanjem nukleozid difosfat-glukoze na C4-kraj lanca, kao i cijepanjem nukleozid difosfata. Međutim, lanac glukana također ima C1-kraj (s nukleozid difosfatnom grupom), te na tom kraju veza između nukleozid difosfat-glukoze s njenom C4-krajem je nemoguće. Na ovaj način lanac glukana može također rasti u suprotnom smjeru.

5.3. DRVNE POLIOZE (HEMICELULOZA)

Uz celulozu, u drvu kao i u ostalim biljnim tkivima je prisutan veliki broj različitih polisaharida koji se nazivaju polioze ili hemiceluloze, a nazivaju se još i nisko molekularne celuloze. Naziv hemiceluloza može se pronaći u literaturi još davne 1891. godine uz ime E. Shulza, koji je baziran na pretpostavci da su ovi polisaharidi prethodnici celuloze.

Sadržaj hemiceluloza se kreće između 20-30% od ukupne mase drva, a uglavnom se nalaze u primarnim i sekundarnim staničnim stjenkama, te se nalaze u izrazito malim količinama i u središnjoj lameli stanica drva. Dugo vremena se vjerovalo da je hemiceluloza posrednik u biosintezi celuloze, odnosno naziv hemiceluloza dobila je na temelju pretpostavke da su ovi polisaharidi preteča celuloze. Iako je naziv hemiceluloza u znanstvenim krugovima vrlo dobro definiran, u tehničkim krugovima nespornosti još ima. Danas je poznato da hemiceluloza pripada grupi heterogenih polisaharida koji se stvaraju kroz biosintetske puteve različite nego celuloza, te je poznato da celuloza pripada grupi homopolisaharida, a hemiceluloza heteropolisaharidima. Da bi se izbjegle zabune u ovom radu necelulozne polisaharide ćemo nazivati polioze.

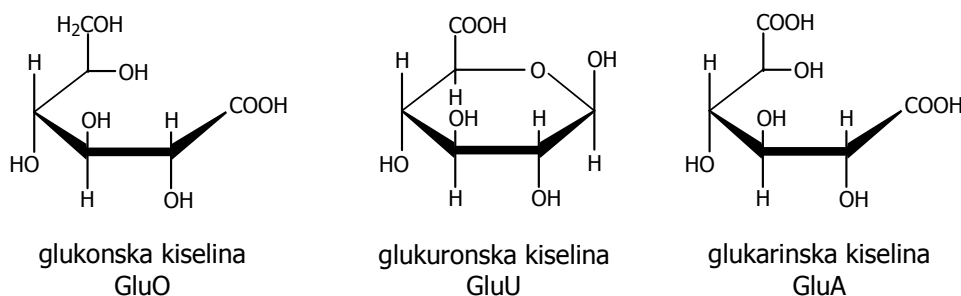
Slika 5-18. Formule šećernih komponenata polioza



Drvene polioze se razlikuju od celuloze po sastavu različitih jedinica šećera, po mnogo kraćem molekulskom lancu i po granjanju lanca molekula. Jedinice šećera (anhidro-šećeri) koji tvore polioze mogu se podijeliti na grupe kao što su pentoze, heksoze, heksouronske kiseline i deoksi-heksoze (slika 5-18). Glavni lanac polioza može sadržavati samo jednu jedinicu (homopolimer), npr. ksilani, ili dvije ili više jedinica (heteropolimer), npr. glukomanani. Neke od ovih jedinica su uvijek ili ponekad bočne grupe glavnog lanca, npr. 4-O-metilglukuronska kiselina, galaktoza, itd.

Kao i kod amino kiselina u kemiji proteina, skraćenice nam tu također pomažu za šećere i jedinice šećera. One se uglavnom sastoje od prva tri slova imena: Glu za glukozu, Ksi za ksilozu, Ram za ramnozu itd. Ostali tipovi skraćenica se koriste za uronske kiseline, npr. GalA ili GalU za galakturonsku kiselinu, Me-GluA ili Me-GluU za 4-O-metilglukuronsku kiselinu. Mi ćemo koristiti skraćenicu s U umjesto s A, jer ovo jasno pokazuje da je komponenta uronska (alduronska) kiselina a ne aldonska ili aldarična kiselina. Ova zadnja je također derivat šećera (aldoze) koje se mogu javiti tijekom oksidativne razgradnje polisaharida (slika 5-19). Četvrto slovo se često dodaje skraćenim imenima šećera da bi indicirali da li je šećer u obliku piranoze ili furanoze, npr. Arap, Araf.

Slika 5-19. Formule oksidacijskih produkata glukoze



Monosaharidi, kao i polioze u svom sastavu sadrže asimetrične ugljikove atome, i prema tome pokazuju optičku rotaciju u otopini. Optička rotacija je vrlo važna sposobnost svih ugljikohidrata te se najviše koristi za njihovu karakterizaciju. Specifična rotacija polioza rezultirana je temeljnim kosturom i iz prirode i učestalosti bočnih lanaca i grupa. Svi nativni ksilani i većina manana imaju negativnu specifičnu rotaciju, te poligalakturonani imaju pozitivnu specifičnu rotaciju, što se određuje uglavnom u 6% otopini NaOH. Danas je razvijen i izraz prema kojemu se procjenjuje specifična rotacija pogotovo za ksilane iz njihove kemijske strukture.

Klasična podjela polioza je na heksozane, pentozane i poliuronide. Ovo je dosta gruba podjela koja ne uzima u obzir da su jedinice šećera iz različitih grupa pomiješane u većini polioza. Druga podjela koja je bazirana na ponašanju u vezama prema odvajanju od celuloze dijeli na polioze koje se mogu ekstrahirati iz holoceluloze i nazivaju se necelulozni glikozani i na ostatak koji se naziva celulozni glikozani, koji se dalje dijele na celulozne i neglukozne celulozne glikozane. Klasifikacija prema glavnim komponentama polioza pokazala se korisnom do danas, a u tom sustavu polioze se dijele na ksilane, manane, galaktane, itd.

Općenita podjela koja uključuje sve biljne ugljikohidrate sadrži sljedeće grupe:

- ☞ celuloza,
- ☞ hemiceluloza: ksilani, glukomanani,
- ☞ pektinske tvari: galaktouronani, arabinani, galaktani i/ili arabinogalaktani I (uglavnom linearni lanci),
- ☞ ostali polisaharidi: arabinogalaktani II (visoko razgranati lanci), fuko-(ili galakto) ksiloglukani,
- ☞ glikoproteini.

Listače i četinjače ne samo da se razlikuju u postotku ukupnih polioza, nego isto tako i u postotku pojedinih polioza i sastavu tih polioza (tablica 5-4). Prema neglukoznim jedinicama šećera prisutnih u drvu može se primjetiti da četinjače imaju viši omjer jedinica manoze i više jedinica galaktoze nego listače, ali listače imaju viši omjer jedinica ksiloze i više acetilnih grupa nego četinjače.

Tablica 5-4. Non-glukozne jedinice polioza u različitim vrstama drva

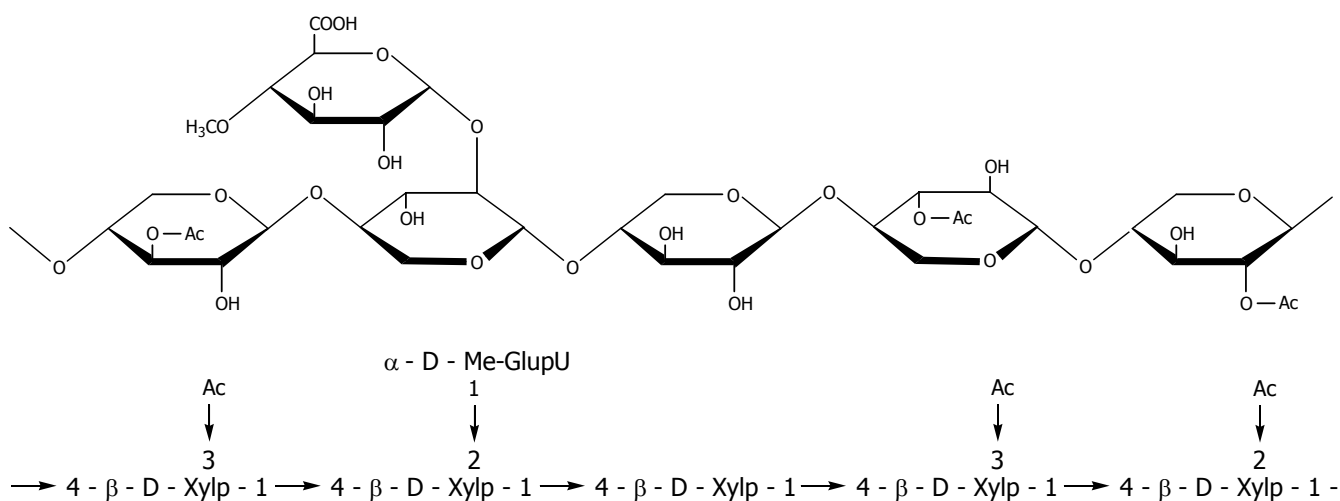
Vrsta drva	Man %	Ksi %	Gal %	Ara %	UronA %	Ram %	Acetil %
<i>Abies balsamea</i>	10,0	5,2	1,0	1,1	4,8	—	1,4
<i>Larix decidua</i>	11,5	5,1	6,1	2,0	2,2	0,0	—
<i>Larix laricina</i>	12,3	6,0	2,4	1,3	2,8	—	1,6
<i>Picea abies</i>	13,6	5,6	2,8	1,2	1,8	0,3	—
<i>Picea glauca</i>	12,0	7,0	1,9	1,1	4,4	—	1,2
<i>Picea mariana</i>	9,4	6,0	2,0	1,5	5,1	—	1,3
<i>Pinus strobus</i>	8,1	7,0	3,8	1,7	5,2	—	1,2
<i>Pinus sylvestris</i>	12,4	7,6	1,9	1,5	5,0	—	1,6
<i>Tsuga canadensis</i>	10,6	3,3	1,8	1,0	4,7	—	1,4
<i>Thuja occidentalis</i>	7,4	3,8	1,5	1,7	5,8	—	0,9
<i>Acer rubrum</i>	3,3	18,1	1,0	1,0	4,9	—	3,6
<i>Betula alleghaniensis</i>	1,8	18,5	0,9	0,3	6,3	—	3,7
<i>Betula papyrifera</i>	2,0	23,9	1,3	0,5	5,7	—	3,9
<i>Betula verrucosa</i>	3,2	24,9	0,7	0,4	3,6	0,6	—
<i>Fagus grandifolia</i>	1,8	21,7	0,8	0,9	5,9	—	4,3
<i>Fagus sylvatica</i>	0,9	19,0	1,4	0,7	4,8	0,5	—
<i>Fraxinus excelsior</i>	3,8	18,3	0,9	0,6	6,0	0,5	—
<i>Populus tremuloides</i>	3,5	21,2	1,1	0,9	3,7	—	3,9
<i>Robinia pseudoacacia</i>	2,2	16,7	0,8	0,4	4,7	—	2,7
<i>Ulmus americana</i>	3,4	15,1	0,9	0,4	4,7	—	3,0

Ksilani

Ksilani listača

Ksilani su polioze općenito s homopolimernim glavnim lancem jedinica ksiloze vezanih međusobno β -(1 \rightarrow 4) glikozidnim vezama. U slučaju listača lanci ksilana su pripojeni, u različitim intervalima, s grupama 4-O-metilglukuronske kiseline pomoću α -(1 \rightarrow 2) glikozidnim vezama na jedinice ksiloze. Većina OH-grupa na C2 i C3 jedinicama ksiloze su supstituirane O-acetilnim grupama. Segment O-acetil-4-O-metilglukouronoksilana iz listača predstavljen je formulom na slici 5-20.

Slika 5-20. Dio kemijske strukture O-acetil-4-O-metilglukouronoksilana iz listača



Najveći dio ksilana dobivenih iz drva listača ima odnos Ksi:MeI-GluU 10:1. U ksilanima se nalazi i arabinoza u količini oko 2% u boliku nereduciranih prstena na kraju lanca. Količina acetilnih grupa u ksilanima listača umjerene klime je molarni odnos Ksi:Acetil od 1:0,5-0,6. Prosječni stupanj polimerizacije glavnog lanca ksilana kreće se od 100-200, zavisno o vrsti drva i postupku izolacije. Ksilani listača sadrže i malu količinu ramnoze i galakturonske kiseline.

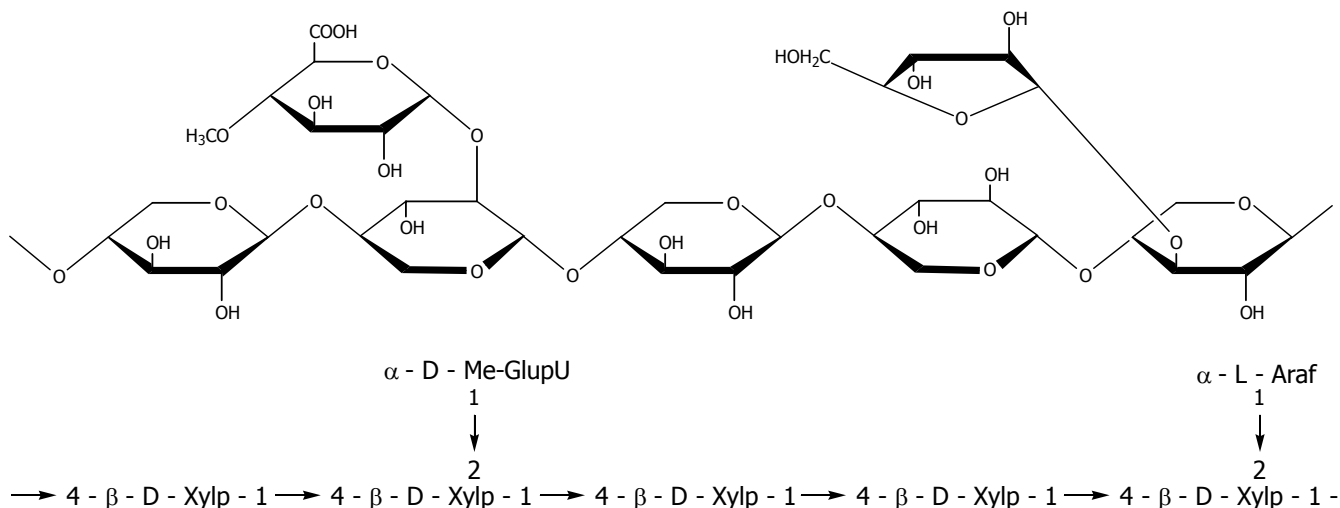
Ksilani koji se nalaze u korijenu drva se razlikuju po svojoj strukturi od onih u deblu. U korijenu su šećeri 4-O-metilglukuronoglukoksilani s heteropolimernim lancem koji sadrži jedinice glukoze i ksiloze.

Ksilani četinjača

Općenito se ksilani četinjača razlikuju od ksilana listača odsutnošću acetilnih grupa i prisutnošću jedinica arabinofuranoze vezanih međusobno α -(1 \rightarrow 3)-glikozidnim vezama na lanac ksilana. Prema tome ksilani četinjača su arabino-4-O-metilglukuronoksilani.

Ksilani četinjača imaju veći udio 4-O-metilglukuronske kiseline od listača. U većini istraživanih četinjača omjer Ksi:Me-GluU je od 5 do 6:1, a ponekad čak i od 3 do 4:1. Omjer Ksi:Ara je u granicama od 6 do 10:1. Glavni omjer za ove tri komponente ksilana četinjača može se dati od 8:1,6:1 (Ksi:Me-GluU:Ara). Molekule ksilana iz četinjača su kraće od onih u listačama, što se vidi iz rezultata kod istraživanja stupnja polimerizacije koji iznosi od 70-130. Lanci su malo razgranati s jednim ili s dva bočna lanca po molekuli (slika 5-21).

Slika 5-21. Dio kemijske strukture arabino-4-O-metilglukouronoksilana iz četinjača



Frakcioniranjem u alkalijama topljivim poliozama smreke pokazalo je da ksilani četinjača su također smjesa komponenata s različitim omjerima. Izolirane su frakcije s omjerom između 10:3:1 do 2,5:8:1 (Ksi:MeGluU:Ara), te je pronađeno da u frakcijama s visokom molekularnom težinom je povećani broj jedinica arabinoze i ima više točaka granjanja lanca. Ksilani kompresijskog drva su slični onima kod normalnog drva, osim za udio jedinica arabinoze kojih ima manje u kompresijskom drvu.

Manani

Manani listača

Manani iz drva su definirani heteropolimernim glavnim lancem koji sadrži jedinice manoze i glukoze, pa se prema tome drveni manani pravilno nazivaju glukomanani.

Najjednostavnija struktura koju pokazuju glukomanani listača sadrži samo jedinice manoze i glukoze tvoreći lanac koji je lagano razgranat. Jedinice manoze i glukoze su međusobno vezane β -(1 \rightarrow 4)-glikozidnim vezama. Omjer jedinica manoze i glukoze je oko 1,5-2:1 u većini istraživanih listača. Stupanj polimerizacije glukomanana listača je oko 60-70. Uspoređujući s udjelom ksilana, glukomanani (3-5%) imaju manju važnost, što se može objasniti zašto ove komponente nisu značajno istražene.

Manani četinjača

Četinjače sadrže oko 20-25% manana koji sadrže glukomananski glavni lanac na koji su spojeni ostaci acetilnih grupa i galaktoze, pa se prema tome ove polioze nazivaju O-acetil-galaktoglukomanani.

Omjer jedinica manoze i glukoze je oko 3:1, ali ove jedinice su raspoređene nepravilno unutar molekule s obzirom da manobioza, manotrioza, manotetroza, manosilglukoza, glukosilmanosa i celobioza su dobivene djelomičnom hidrolizom. Udio jedinica galaktoza vezane su α -(1→6)-vezama je različita u mananima izoliranim vodenom ekstrakcijom i onih izoliranih alkalnom ekstrakcijom. U vodi topljivi galaktoglukomanani imaju omjer 3:1:1 (Man:Glu:Gal), a u alkalijama topljivi galaktoglukomanani imaju omjer 3:1:0,2.

Iako je udio galaktoglukomanana dosta različit u normalnom (22%) i u kompresijskom drvu (8-9%), ne mogu se naći različitosti u sastavu i strukturi galaktoglukomanana iz normalnog i kompresijskog drva. Također postoji dokaz da je dio galaktoglukomanana vezan na lignin.

Glukani

Osim celuloze postoje i neki drugi polisaharidi koji sadrže jedinice glukoze u drvu, kao i u ostalim biljnim tkivima. Među njima je škrob kao najvažnija rezerva polisaharida u voću, sjemenkama i ostalim tkivima za pohranu. Prema tome škrob je također prisutan i u parenhimskim stanicama drvnog tkiva.

Škrob se sastoji iz različitih komponenata koji se razlikuju po molekularnoj težini i strukturi molekule. Postoje linearne amiloze A, B i V i razgranati amilopektin. Jedinice glukoze u amilozi vezane su α -(1→4)-glikozidnim vezama; u amilopektinu veza je α -(1→6)-glikozidna veza. α -glikozidna veze se mogu lagano raskinuti, a to je činjenica koja je važna u mobilizaciji tijekom metaboličkih procesa. S ovom vezom prsteni piranoze stoje jedan prema drugom pod kutem od 120° koji rezultira u heličnoj spiralnoj strukturi molekula škroba s 6 jedinica glukoze po krugu. Škrob prema tome postoji samo u obliku granula a ne kao fibrili. Bez obzira na to postoje različite amiloze koje imaju sposobnost kristaliziranja.

Slijedeći glukan u drvu se naziva kaloza. Kaloza je poznata od svih kao tvar koja se nalazi u stanicama floema. Također je i komponenta parenhimskih stanica u ksilemu, gdje tu stvara zaštitni sloj na membranama polu-graničnih jažica, te na taj način ima funkciju zatvaranja jažice zbog zaštite sadržaja plazmatične stanice od vaskularnih stanica koje provode vodu. Kaloza sadrži β -(1→3)-vezanim jedinicama glukoze, te njene molekule imaju sposobnost međusobnog vezivanja tvoreći strukturu fibrila.

U nekim vrstama listača i četinjača izoliran je u sadržaju 2-4% tako zvani kiseli glukan koji se još naziva larinan, koji sadrži oko 200 jedinica glukoze vezanih međusobno β -(1→3)-glikozidnim vezama, te je nekoliko njih (6-7%) vezano β -(1→4)-vezama. Glukozni glavni

lanac, koji ima oko 8 točaka granjanja, sadrži i nekoliko glukuronskih i nekoliko galakturonskih kiselih grupa.

Ksiloglukani imaju glavni lanac iz jedinica glukoze vezanih međusobno β -(1→4)-vezama na koji je vezana jedna jedinica α -ksiloze. Neko od njih također mogu imati vezane ostatke galaktoze i fukoze i nalaze u mnogo biljaka. Nadalje, fukoksiloglukan je pronađen u nekim stanicama drva.

Galaktani

Galaktani su grupa polioza već dugo poznata, pogotovo arabinogalaktani. Ove polioze su u vodi topljive i mogu se izolirati u količini od 10-25% iz drva ariša, a u drugim vrstama dolaze u količini od 0,5-3%. Povećani postotak galaktana pronađen je u kompresijskom drvu kao i u tenzijskom drvu.

Općenito su galaktani visoko razgranati. Arabinogalaktani imaju lanac koji sadrži jedinice galaktoze međusobno vezanih β -(1→3)-vezama, i bočni lanac koji sadrži samo jedinice galaktoze, jedinice arabinoze i galaktoze, samo jedinice arabinoze i samo jedinice glukuronske kiseline međusobno vezani β -(1→6)-vezama. Omjer jedinica galaktoze i arabinoze je oko 6:1, te je oko jedne trećine jedinica arabinoze u obliku piranoze, te dvije trećine u obliku furanoze. Molekularna težina arabinogalaktana iz raznih vrsta ariša kreće se od 29 600 do 58 500.

Galaktani se uglavnom komponente srži, te se njegov sadržaj povećava od donjih dijelova debla prema gornjim dijelovima stabla, kao i od srčike prema granici bjeljike.

Iz kompresijskog drva izolirani su slabo razgranati arabinogalaktani, čije se molekule sastoje od 200-300 jedinica galaktopiranoze vezanih β -(1→4)-vezama. Jedna od 20 jedinica galaktoze nosi na sebi jedan terminalni ostatak galakturonske kiseline, vezan na C6 bočnog lanca.

Sličan galaktan s β -(1→4)-vezanim lancem i s 6-8 grana pronađeno je u kompresijskom drvu. Ova molekula sadrži najmanje 300 jedinica galaktopiranoze i ima na sebi neke ostatke galakturonske kiseline i glukuronske kiseline. Ista vrsta galaktana je također prisutna i u kompresijskom drvu nekih drugih vrsta drva.

Galaktani listača su definirani sadržajem jedinica ramnoze, pa je tako pronađen u vodi topljiv ramnoarabinogalaktan s molarnim omjerom 1,7:1:0,2 (Gal:Ara:Ram). Molekula je lagano razgranata, te su jedinice galaktoze međusobno vezane β -(1→3)-vezama.

Galaktani iz tenzijskog drva su visoko razgranati s β -(1→4)-vezanim lancem. Osim jedinica galaktopiranoze i ramnpiranoze postoje i jedinice arabinofuranoze, 4-O-metilglukuronske i galakturonske kiseline u molekuli koje imaju broj jedinica od 350-400.

Arabinogalaktani s β -(1→3)-vezanim lancem jedinica galaktoze i različitih bočnih lanaca arabinoze, ramnoze, galakturonske i 4-O-metilglukuronske kiseline je izolirani iz nekoliko vrsta drva.

Pektinske tvari

Grupu pektinskih tvari čine galakturonani, galaktani i arabinani. Galakturonani s različitim sastavom su komponente mnogih biljaka. Sadržaj galakturonana u četinjačama i listačama je manji od 1%, te su predominantno smješteni u srednjoj lameli, te u toriju membrane granične jažice.

Pektinska tvar izolirana iz kulture stanice sadrži arabinan i ramnogalakturonan. Ramnogalakturonan ima glavni lanac sačinjen od jedinica galakturonske kiseline međusobno vezanih α -(1→4)-vezama, te sadrži jedinicu ramnoze u pravilnim intervalima od oko 8 jedinica; oko pola njih nosi bočni lanac galaktana. Jedinice ramnoze su vezane α -(1→2)- i α -(1→4)-vezama na susjedne jedinice galakturonske kiseline.

Arabinan je također izoliran iz drva u sadržaju od 0,31%. Polioze sadrže više od 90% jedinica arabinoze i malog postotka jedinica galaktoze, ksiloze i glukoze. Jedinice arabinoze su vezane α -(1→5)-vezama, a glavni lanac nosi na sebi bočne lance od jedinica arabinoze koje su međusobno vezane α -(1→3)-vezama na točkama granjanja. U drugim biljnim tkivima nalaze se galakturonidi koji imaju homopolimerne ili heteropolimerne glavne lance ramnogalakturonida i bočne lance sastavljene iz jedinica galaktoze, arabinoze i fukoze.