



DŘEVO Z POHLEDU CHEMIE

Ing. Tereza Jurczyková, PhD.

Katedra zpracování dřeva a biomateriálů

jurczykova@fld.czu.cz

Přednáška pro posluchače U3V (14.3.2024)

Pojďme se společně na dřevo podívat očima chemika.

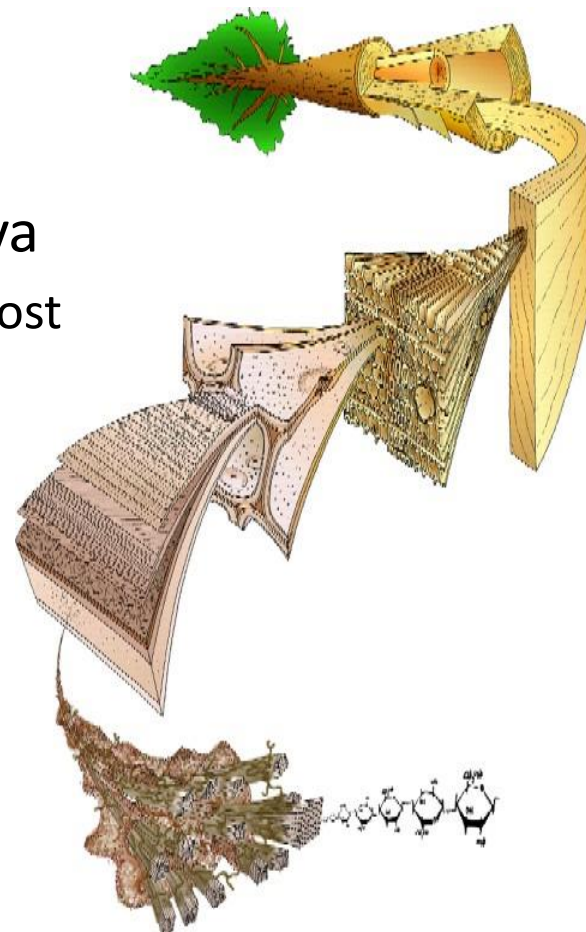
Náhle se jedná o přírodní trojrozměrný biokompozit vyztužený polysacharidickým podílem celulózy a hemicelulóz, který je obklopený sítí benzenových struktur ligninu. Tento kompozit je tu a tam dopovaný nízkým podílem extraktivních látek anorganického i organického charakteru, které mu dodávají specifické vlastnosti. Povíme si, jak se liší obsah zastoupení hlavních složek v listnáčích a jehličnanech nebo v rámci buněčné stěny. Dozvíte se, že dlouhá celulózová vlákna jsou nositelem pevnosti dřeva a tvoří velmi stabilní oblasti s krystalickou strukturou. Nebo i to, že hemicelulózy ve dřevě nejvíce interagují s vodou a zajišťují soudržnost všech složek ve struktuře dřeva. Lignin je naopak hydrofóbní, čímž dřevo chrání před poškozením mikroorganismy. Je termoplastický, díky čemuž můžeme za působení vhodných podmínek dřevo ohýbat. Naopak je velmi nestabilní vůči světlu, a tak bez ošetření dřeva v exteriéru dochází k jeho fotodegradaci a dřevo šedne. Věřím, že tyto informace zvládnete velmi dobře propojit s naukou o struktuře dřeva a budete nacházet i souvislosti s jeho fyzikálně-mechanickými vlastnostmi. Znalosti o chemickém složení dřeva jsou i předpokladem k porozumění nejrůznějším technologiím zpracování dřeva, mezi které patří např. výroba buničiny a papíru, výroba bioetanolu, termická a chemická modifikace dřeva a mnoho dalších.

OBSAH

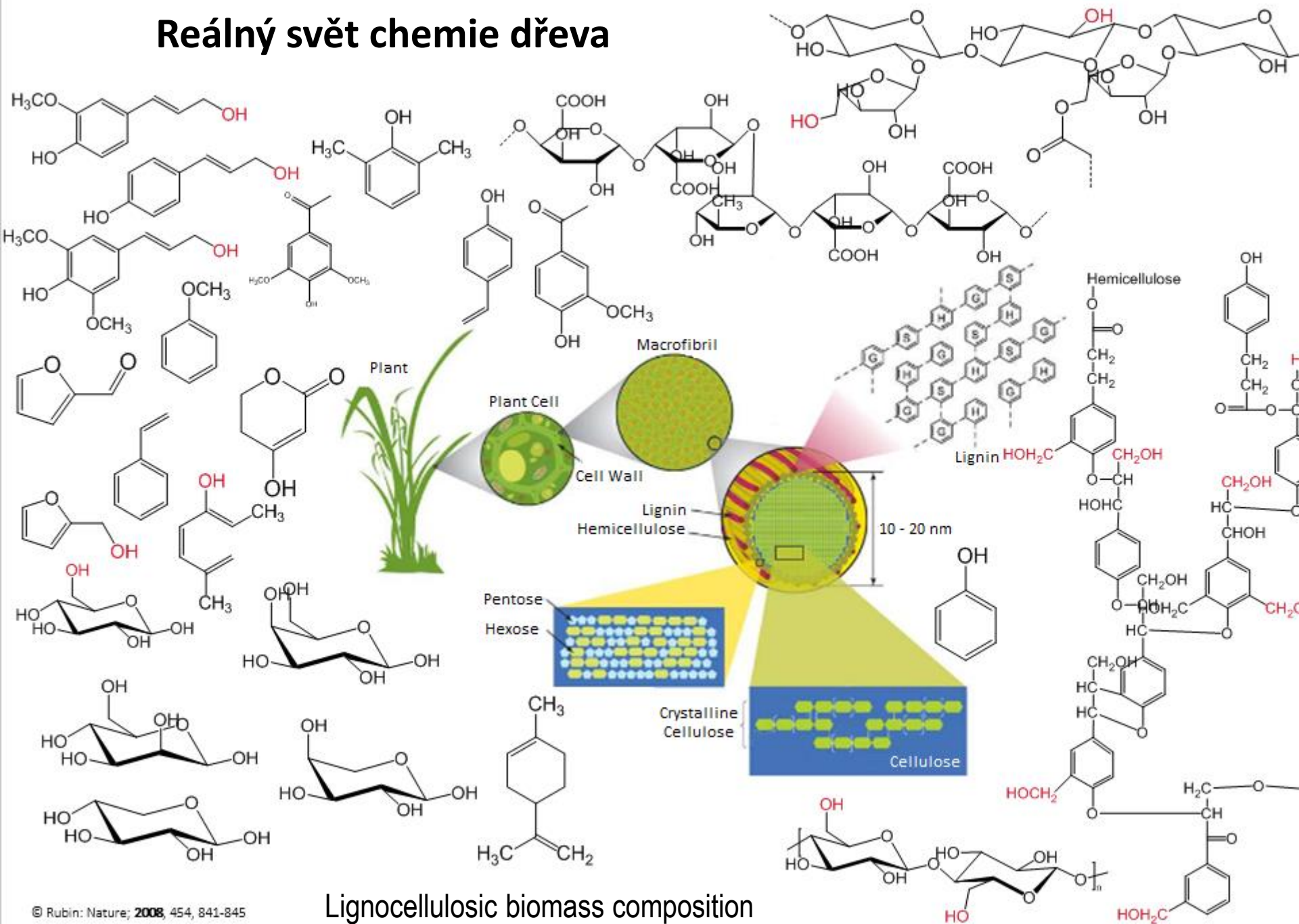
1. Význam „chemie dřeva“
2. Chemické složení dřeva
3. Polysacharidické složky dřeva
 - 3.1 **Celulóza**
 - 3.2 **Hemicelulózy**
4. **Lignin** – polyaromatická složka dřeva
5. **Extraktivní látky**
6. Vazby ve dřevě

1. Význam „chemie dřeva“

- Dřevo jako komplex chemických látek
- Vliv chemického složení na vlastnosti dřeva
 - barva, mechanické vlastnosti, trvanlivost, odolnost
- Chemické zpracování dřeva
 - buničiny, papír, biopaliva, extraktivní látky, biodegradovatelné polymery, kopolymery
- Mnohostranné využití
 - stavební materiál, nábytek, palivo...



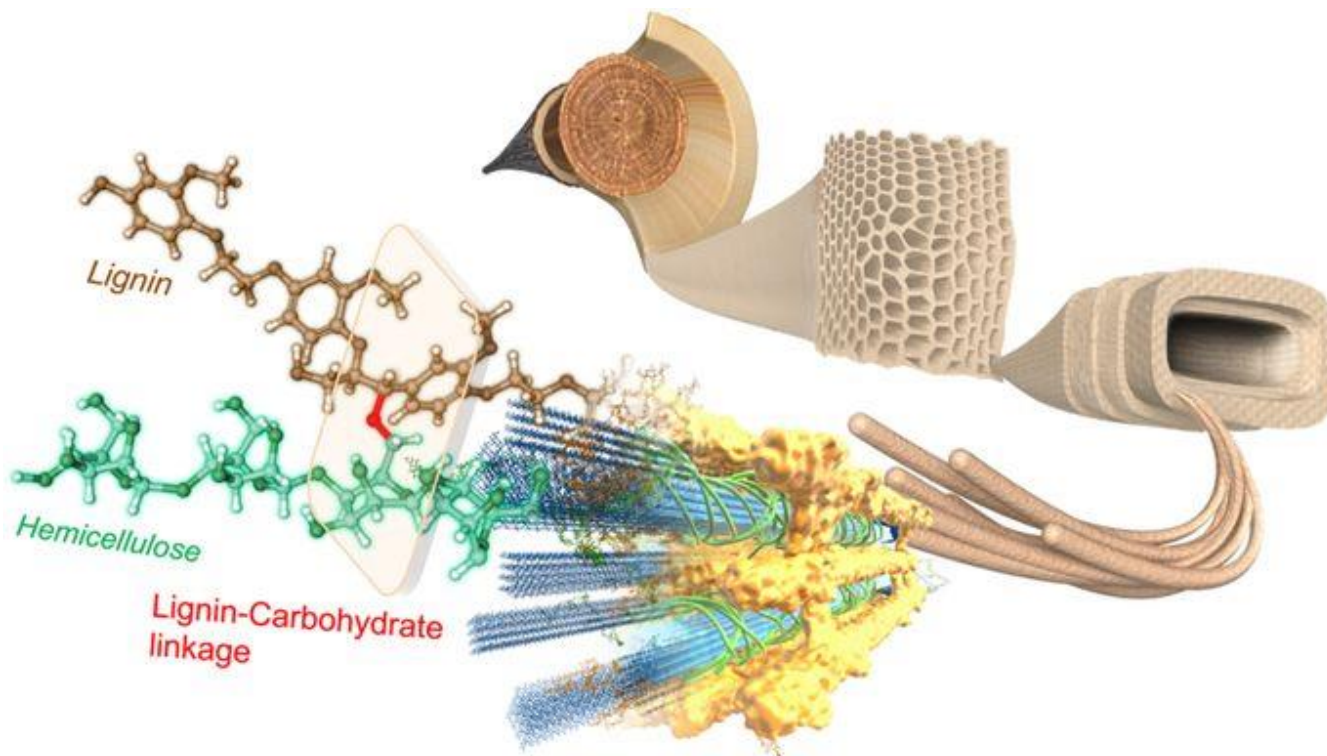
Reálný svět chemie dřeva



2. Chemické složení dřeva

Charakteristika dřeva z pohledu chemie:

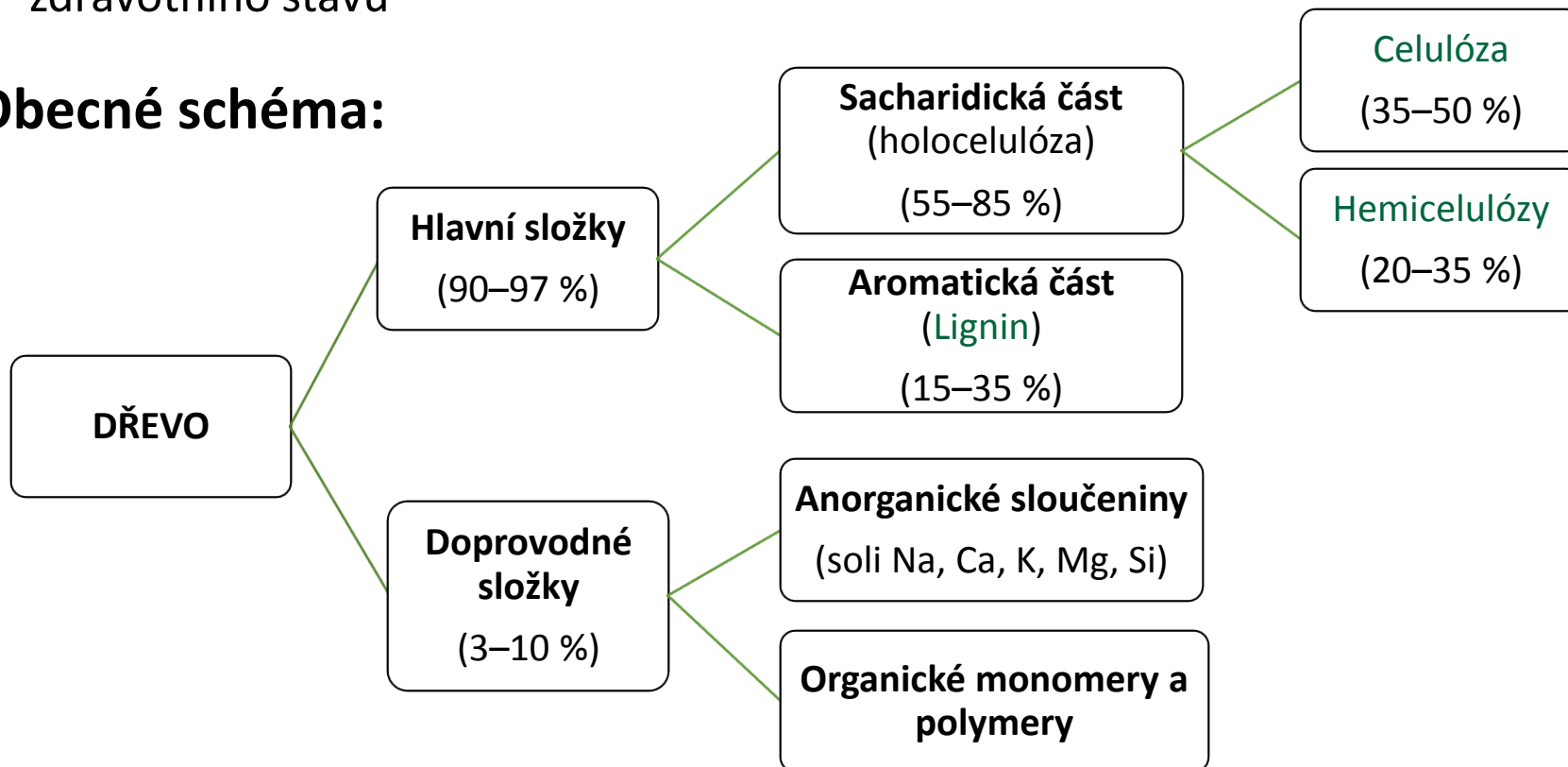
Trojrozměrný biopolymerní kompozit složený ze vzájemně propojených sítí celulózy, hemicelulóz a ligninu s menším množstvím extraktivních a anorganických látek.



Chemické složení dřeva je variabilní podle:

- druhu dřeviny a jejího genetického původu
- věku stromu
- místa odběru vzorku v horiz. i vertik. směru kmene (jádro, běl, jarní a letní dřevo, větve, kořeny, kůra apod.).
- ročního období
- lokality
- zdravotního stavu

Obecné schéma:

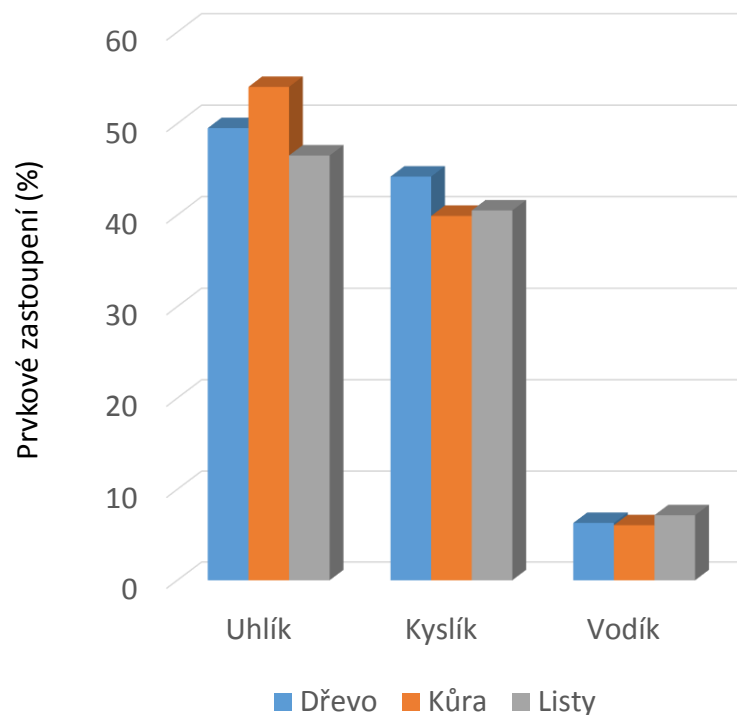


Elementární složení dřeva

Hlavní chem. látka v živém stromě: H_2O

V suché dřevní hmotě buněčné stěny tvořeny především: C, O, H

- **DŘEVO** průměrně obsahuje:
 - uhlík (C) 49,5 %
 - kyslík (O) 44,2 %
 - vodík (H) 6,3 %
 - stopové množství anorg. látek
- V kůře a listech se zastoupení jednotlivých prvků oproti dřevní hmotě mírně liší.



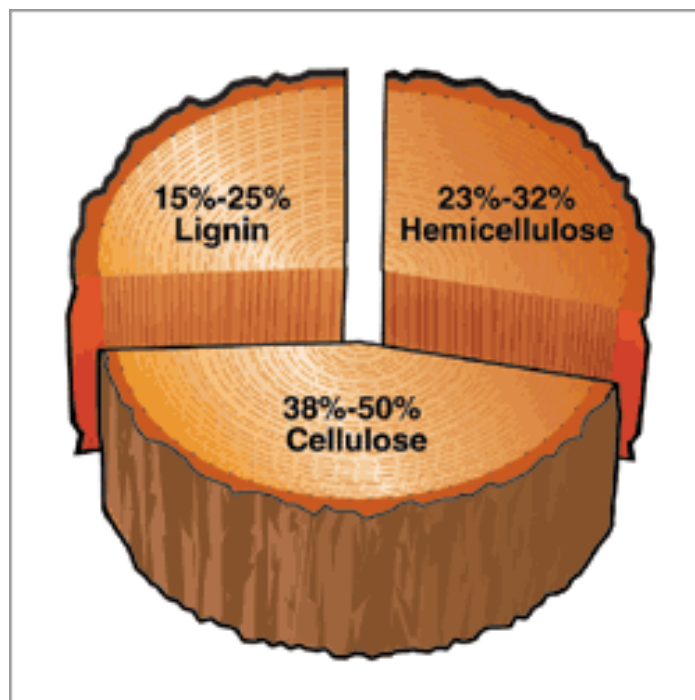
Obsah základních složek v dřevinách

Zjednodušeně:

Celulóza cca $\frac{1}{2}$ (35–50 %)

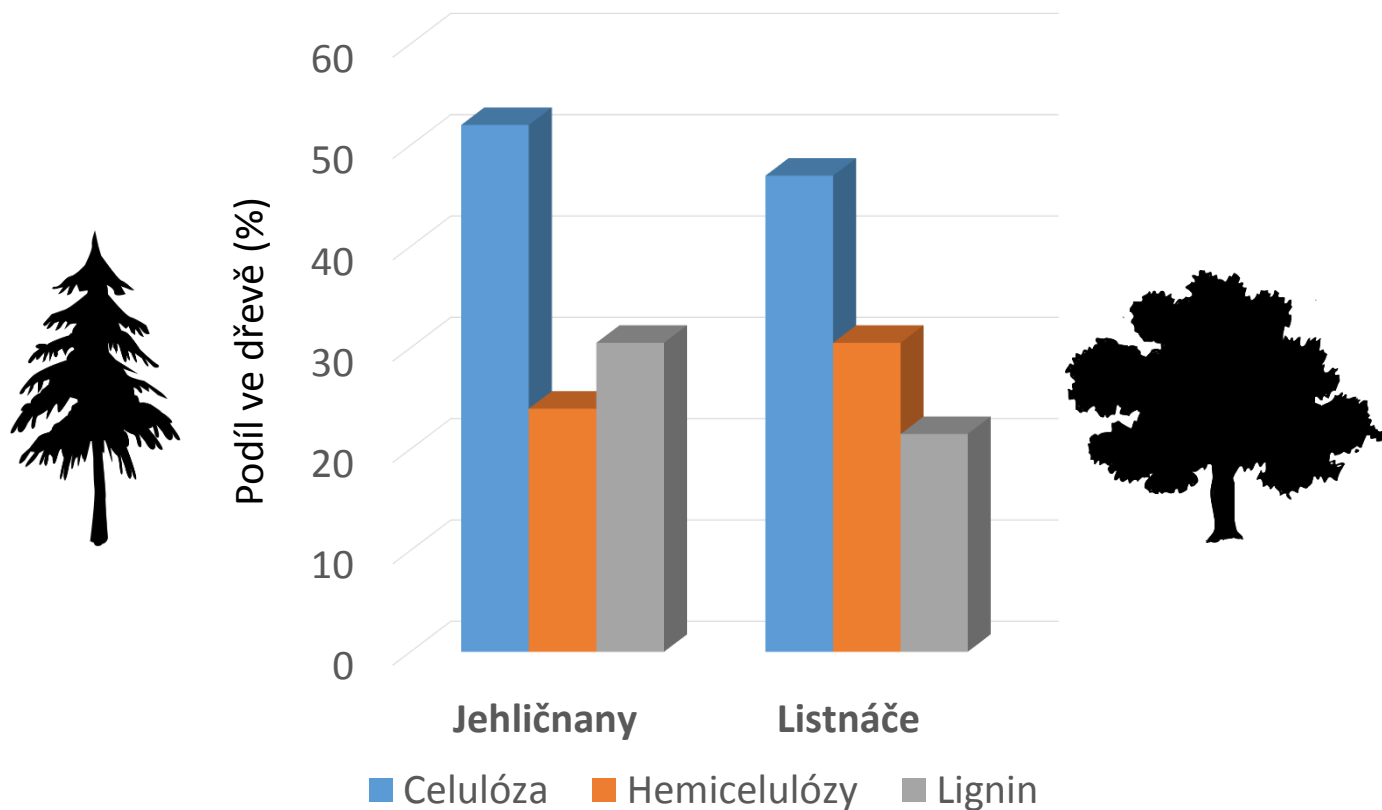
Hemicelulózy cca $\frac{1}{4}$ (20–35 %)

Lignin cca $\frac{1}{4}$ (15–35 %)



Obsah základních složek dřeva v závislosti na **druhu dřeviny**:

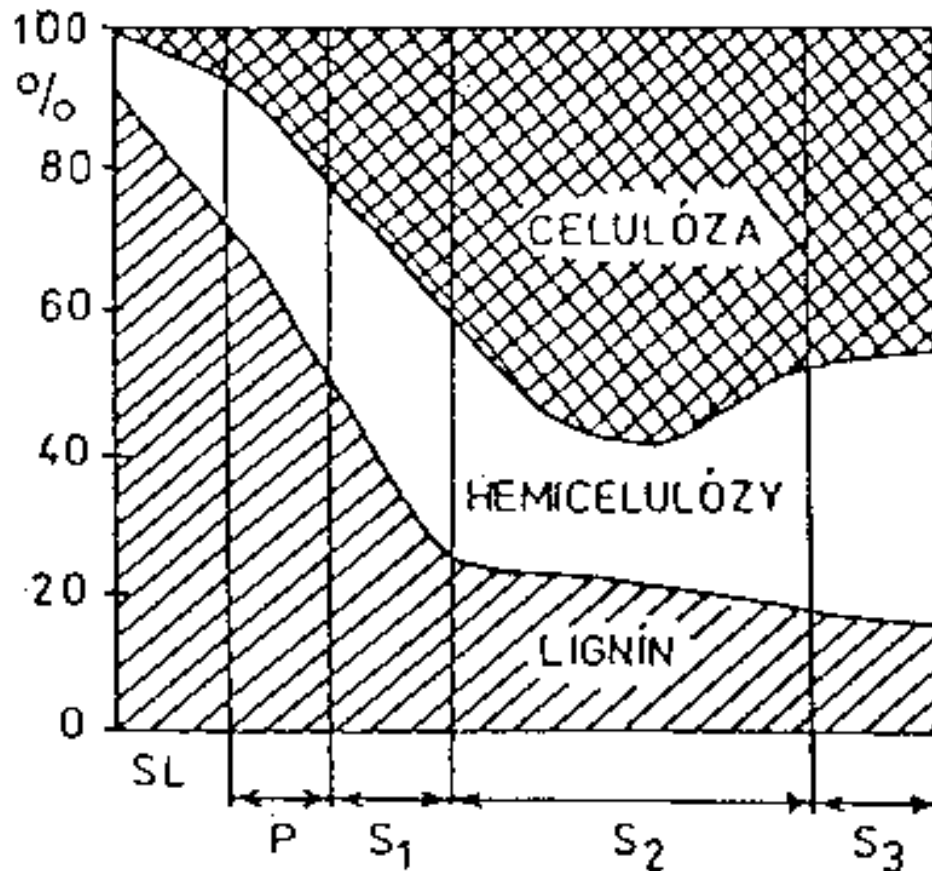
- Chemické složení je rozdílné u jehličnanů a listnáčů.
- Jehličnaté dřeviny obsahují více celulózy a ligninu a méně pentosanů (hemicelulóz).



HL. složky dřeva v buněčné stěně

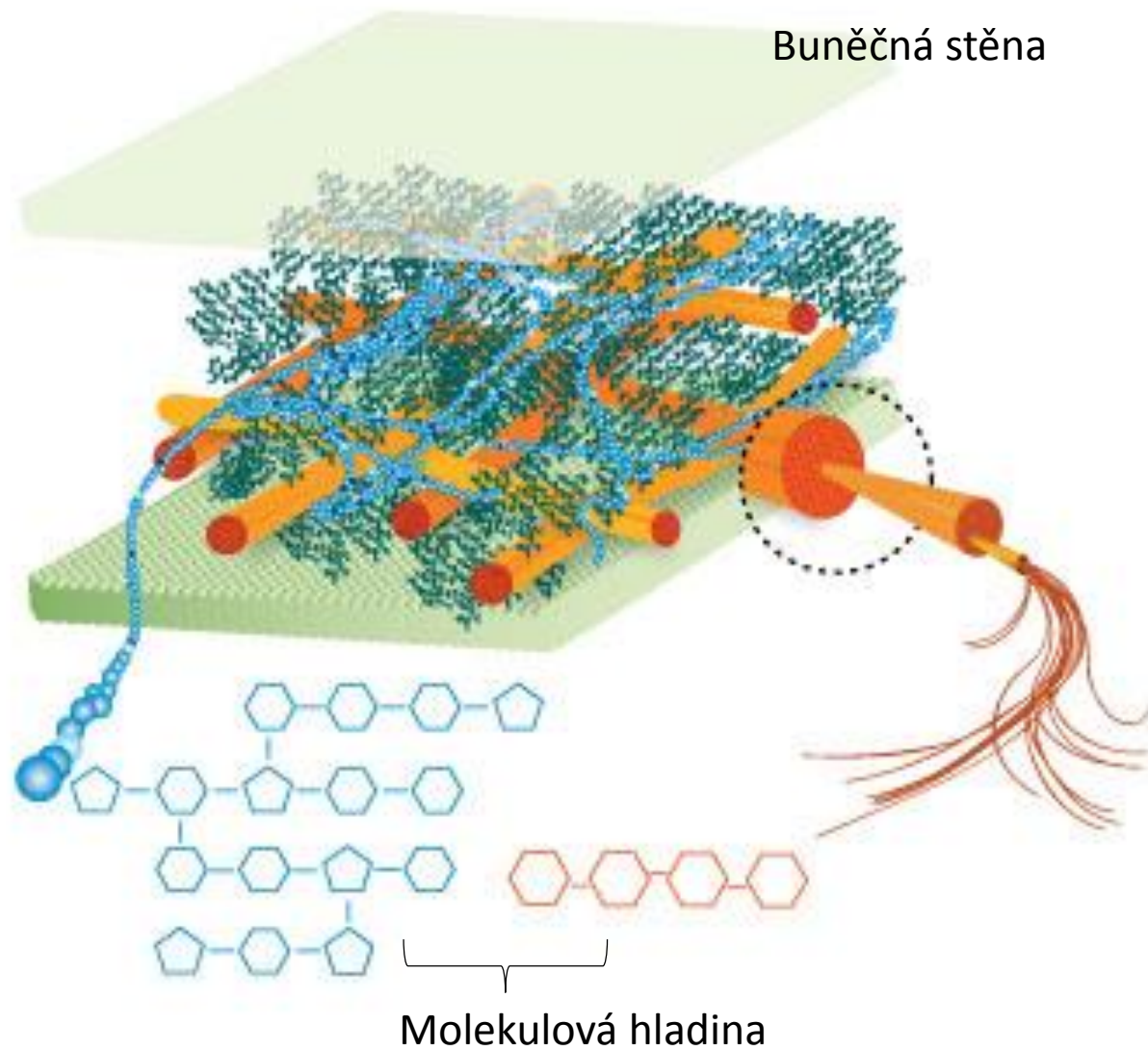
Distribuce

- Obsah celulózy, hemicelulóz a ligninu v elementech buněčných stěn není uniformní a mění se se vzdáleností od lumenu.



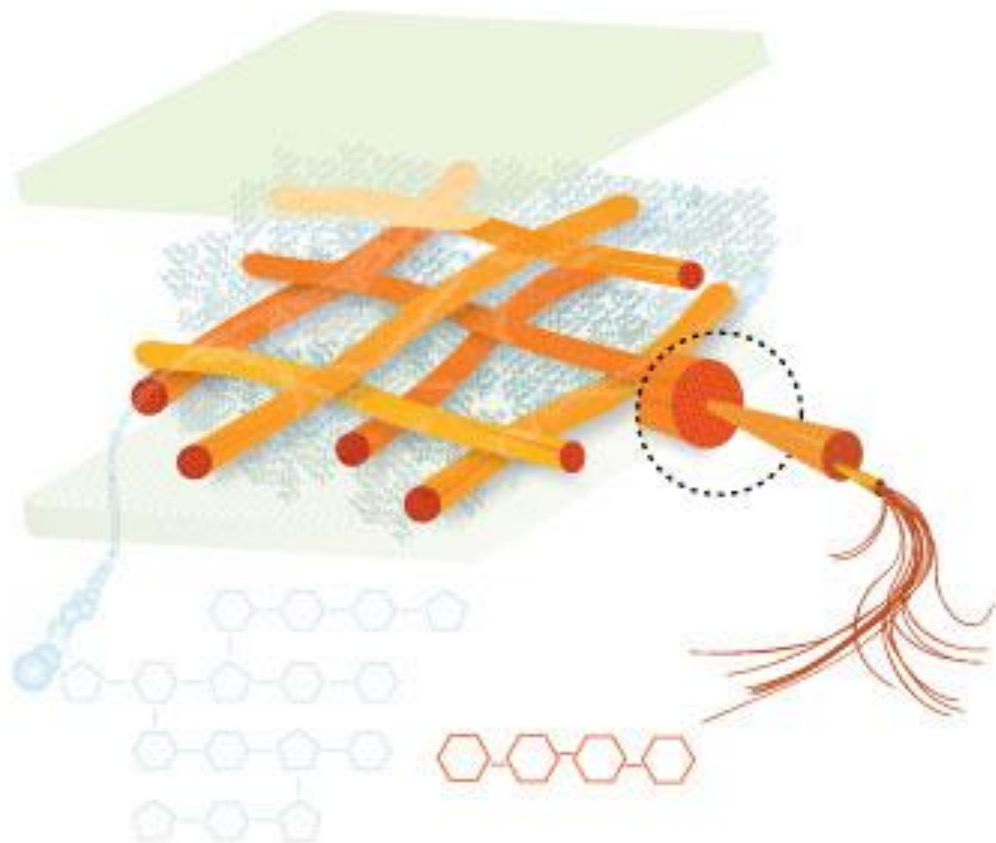
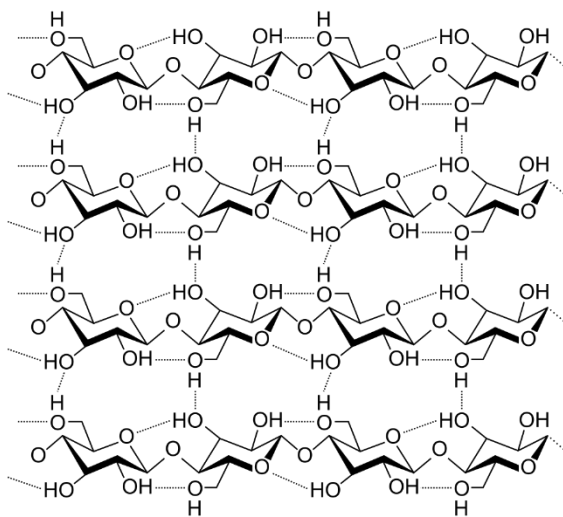
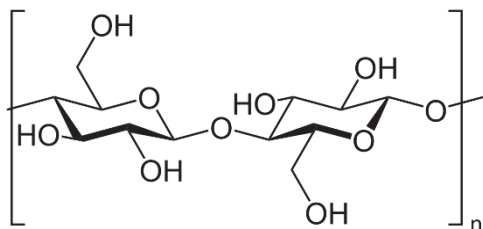
- Střední lamela* – tvořena především ligninem.
- Sekundární buněčná stěna* – vyšší zastoupení celulózy.

Nadmolekulová hladina



Celulóza

- Lineární, paralelně orientované makromolekuly, v buněčných stěnách tvoří nadmolekulové agregáty.
- Vysoce uspořádané krystalické (až 70 %) a neuspořádané amorfní oblasti.

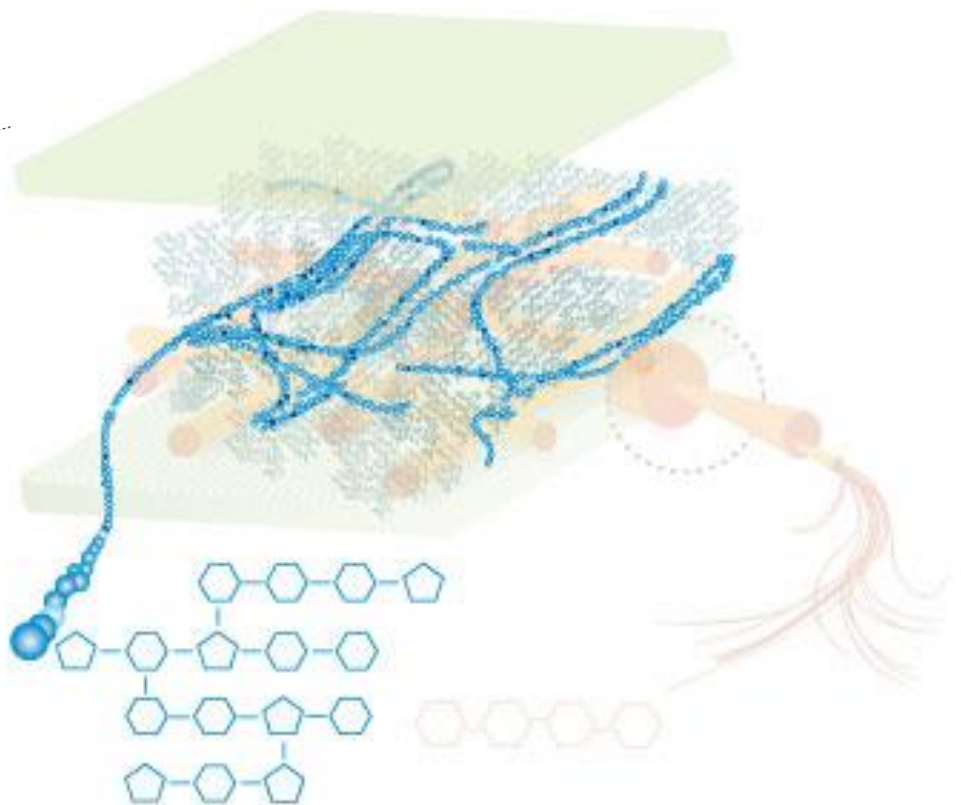
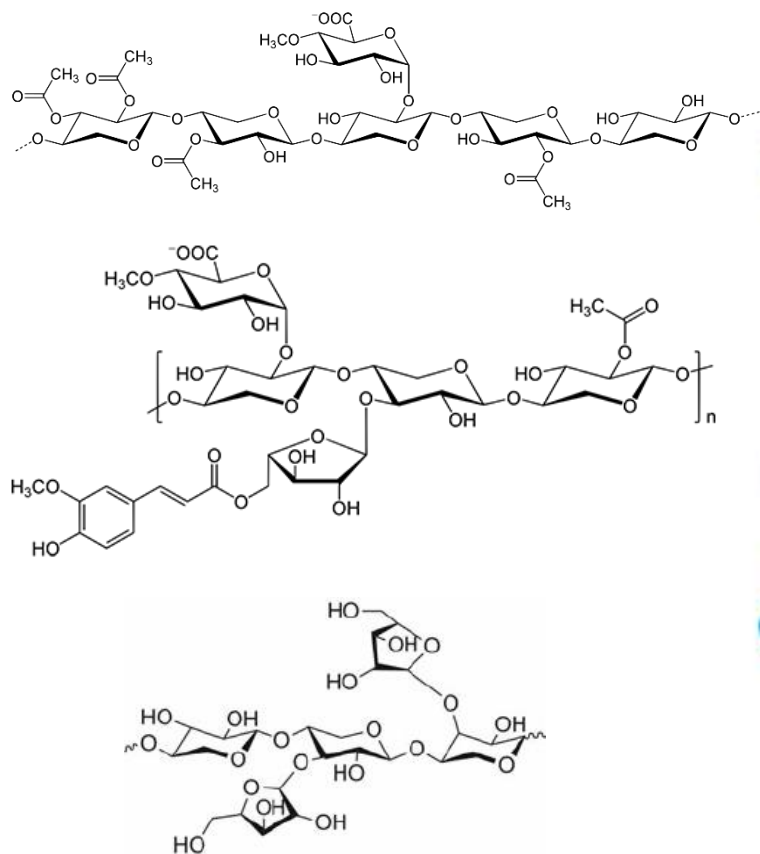


Hemicelulózy

- Většinou amorfní

Důvod:

- sterické překážky (větvení)
- heterogenita stavebních monosacharidových jednotek základního řetězce (hemicelulózy)

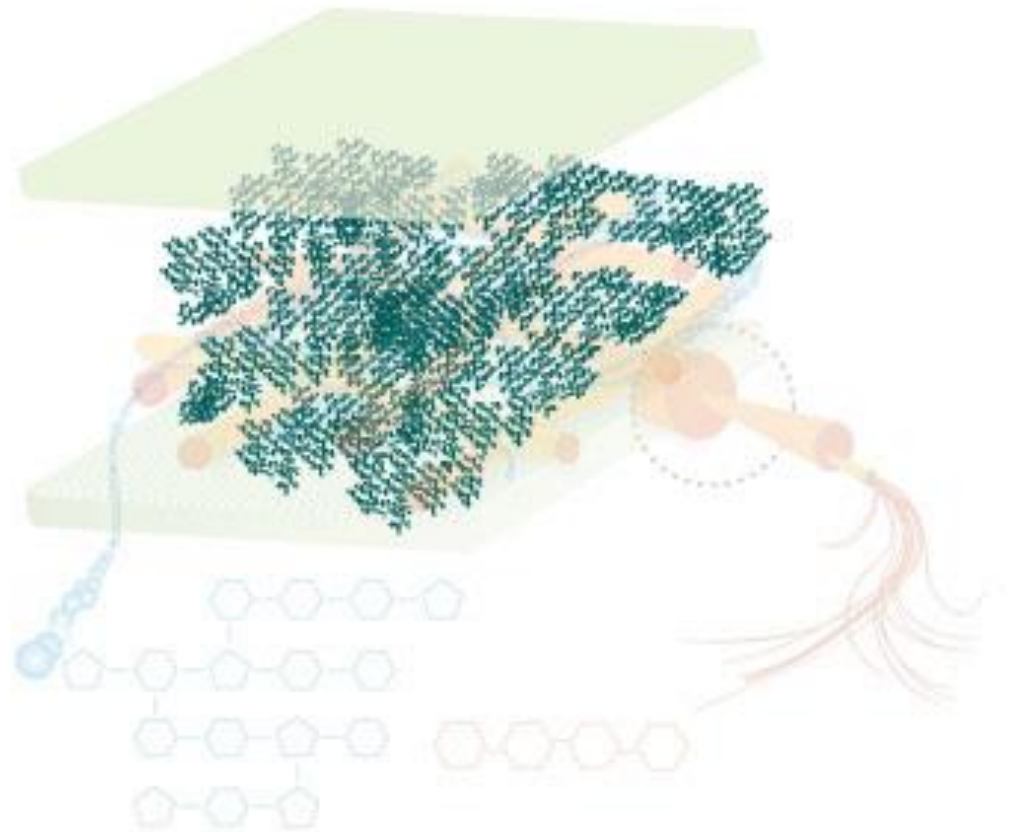
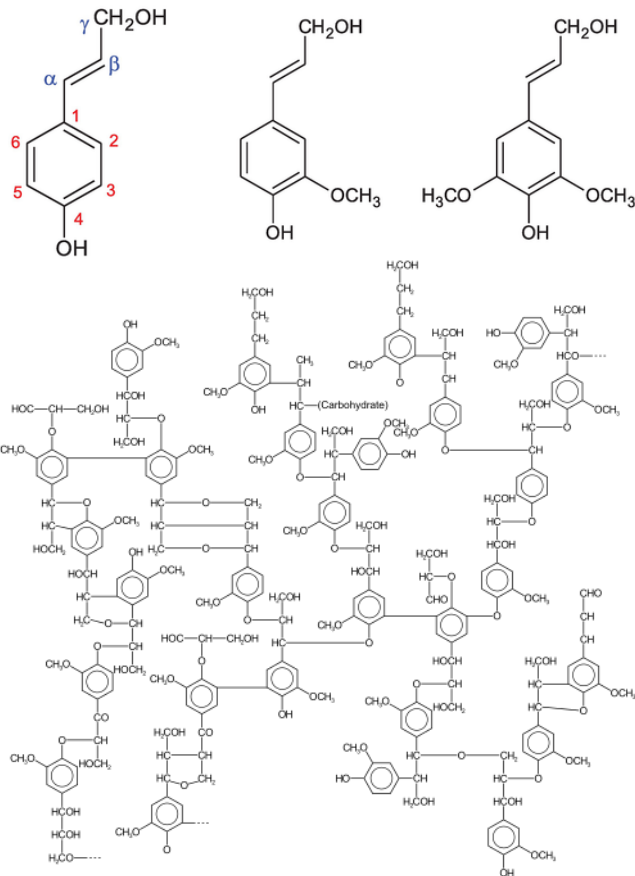


Lignin

- Většinou amorfní

Důvod:

- stérické překážky (větvení)
- chybí dostatek polárních skupin tvořit intermolekulové vodíkové vazby (lignin)



3. Polysacharidické složky dřeva

Celulóza - lineární homopolysacharid

Hemicelulózy - rozvětvené heteropolysacharidy

Škrob - malé množství

} Holocelulóza

3.1 CELULÓZA

Základní charakteristika

- Nejrozšířenější biopolymer na Zemi.
(ročně se syntetizuje a degraduje 10^{10} až 10^{11} t)
- Základní stavební složka buněčných stěn vyšších rostlin.
(listnáče: 41–45 %, jehličnany 46–56 %)
- Její polymerní řetězce tvoří elementární fibrily a mikrofibrily s definovanou krystalickou strukturou.

Relativní molekulová hmotnost (M_r) : 50 000 i 200 000 (polydisperzní látka)

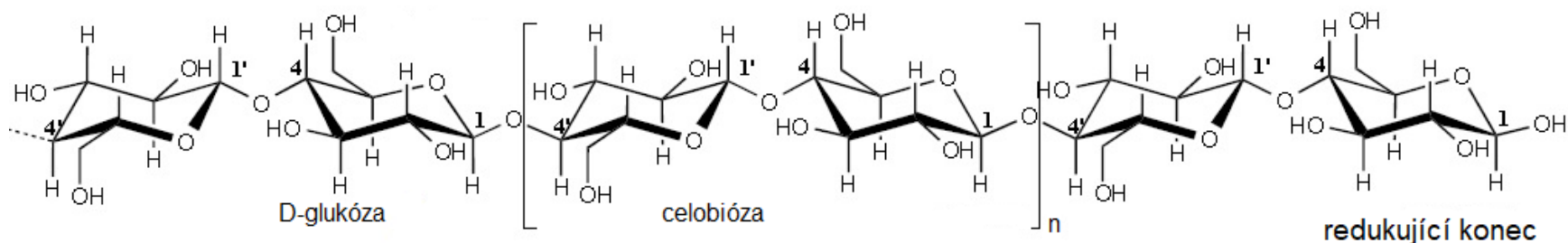
Průměrný polymerační stupeň (PPS): 200–15 000

Délka řetězce: 0,01 mm (delší řetězce - vyšší pevnost dřeva).

Rozpustnost: nerozpustná ve vodě (pouze botná) a běžných rozpouštědlech, hydrolyzuje v silných kyselinách a zásadách.

Chemické složení a struktura

Definice: Přírodní makromolekulární látka složená z β -D-glukopyranózových jednotek lineárně spojených v polohách 1 $\rightarrow$ 4 β -D-glykosidovou vazbou.

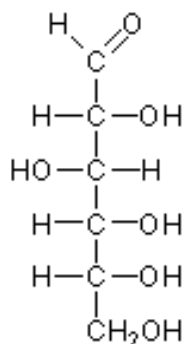


Hydroxylové skupiny ($-OH$)

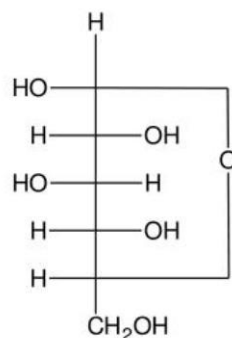
- Funkční skupiny schopné vzájemně reagovat – zabezpečení stabilizace makromolekulárních řetězců celulózy v uspořádaném systému, tj. její **nadmolekulární struktury**.
- Vliv na **fyzikální a chemické vlastnosti**.
- **Různá reaktivita $-OH$ skupin** využívána v analytické chemii dřeva.

Základní stavební jednotka:

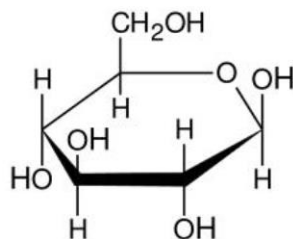
- Základní stavební monosacharid: **β -D-glukopyranóza**.



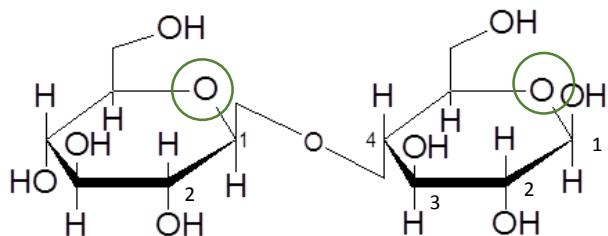
D-glukóza



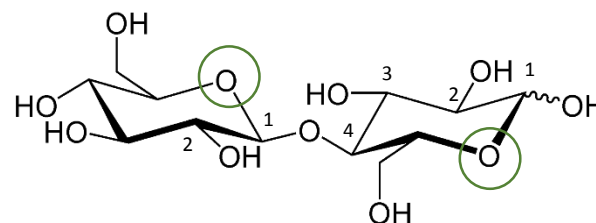
β -D-glukopyranosa



- Základní stavební jednotka: **CELOBIÓZA (disacharid)**
 - Složena ze dvou β -D-glukopyranózových jednotek spojených vazbou v polohách 1 $\rightarrow$ 4.



$\approx$

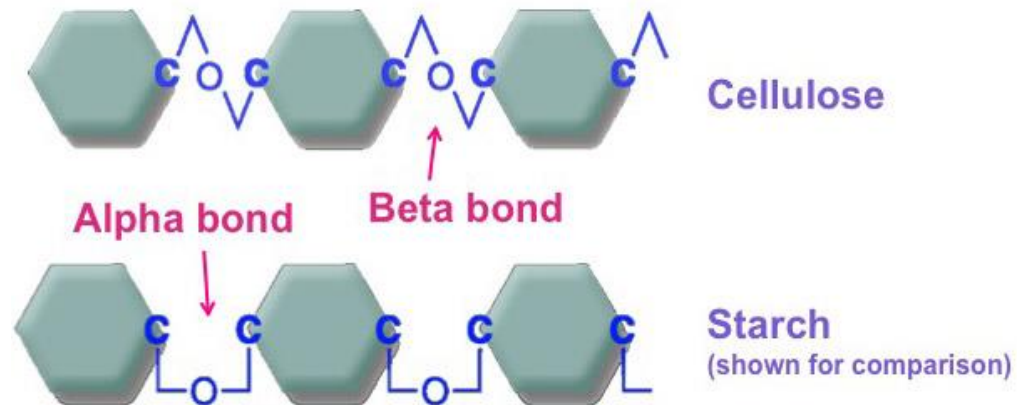
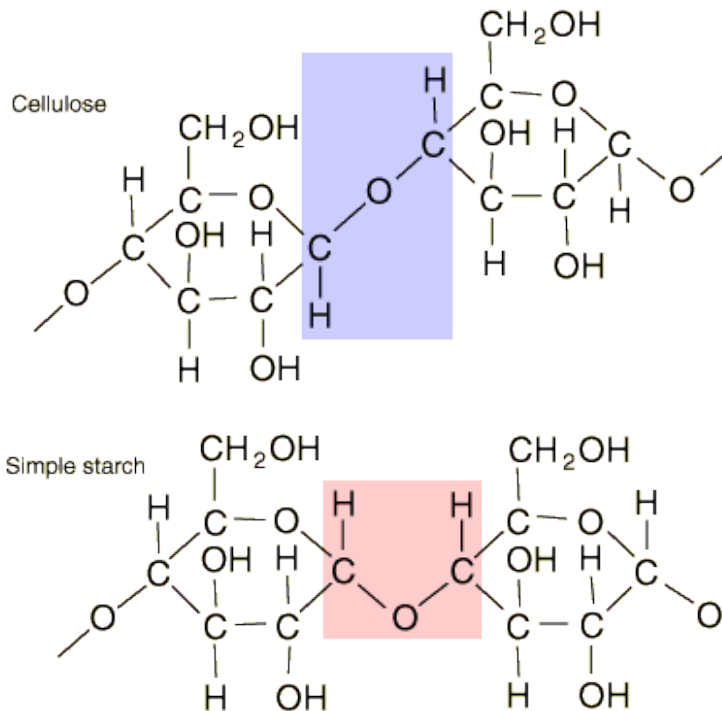


Vazba:

(1→4)- β -D-glykosidová

Molekuly glukózy jsou navzájem otočené o 180°

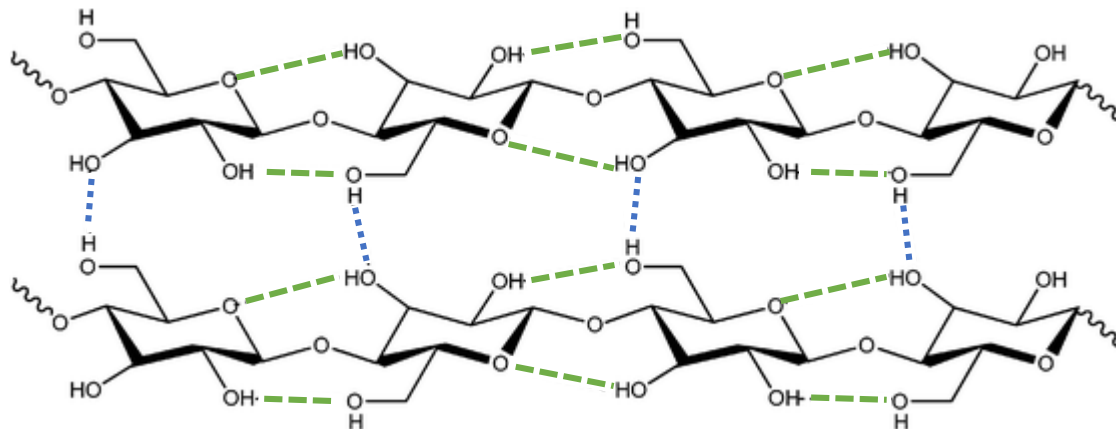
- β -(1-4)-glykosidová vazba - CELULÓZA
- α -(1-4)-glykosidová vazba - ŠKROB



Vodíkové vazby

Celulózové –OH skupiny mohou v závislosti na jejich poloze v molekule glukózy vytvářet dva druhy vodíkových vazeb:

- **Intramolekulové**
 - V jedné makromolekule
 - Způsobují nižší ohebnost celulózového řetězce
- **Intermolekulové**
 - Mezi sousedními makromolekulami
 - Podílejí se na vytváření nadmolekulové struktury celulózy



3.2 HEMICELULÓZY

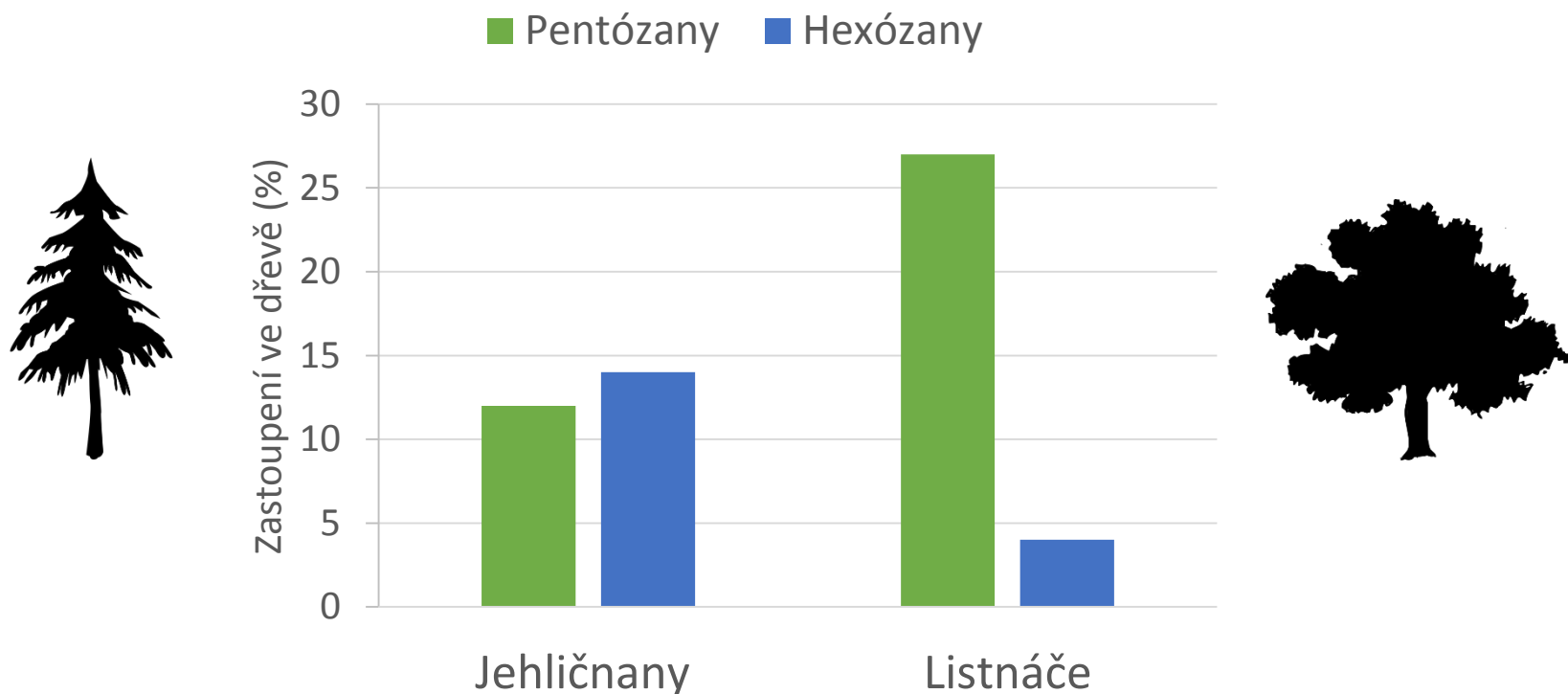
Základní charakteristika a vlastnosti

- Hemicelulózy - heteropolysacharidy
- Oproti celulóze složeny z vícero sacharidů
- PPS: 50–300, nejčastěji 100–200
- Lineární i rozvětvená struktura (neutrální, kyselé boční články)
- Amorfni, částečně krystalické
- Hlavní složky: pentózy a hexózy
- Méně časté: urónové kyseliny

Velmi ovlivňují chemické a fyzikální vlastnosti a postupy zpracování dřeva.

Hemicelulózy v jehličnanech a listnáčích:

Množství ve dřevě: v závislosti na druhu dřeviny přibližně 20–30 %.



Hlavní složka hemicelulóz jehličnanů: **glukomanán**

Hlavní složka hemicelulóz listnáčů: **xylán**

Zastoupení sacharidů v jehličnanech a listnáčích:

(vztaženo na 100 % hemicelulóz)

Sacharid	Jehličnaté dřevo	Listnaté dřevo
D-glukóza	61–65	55–73
D-manóza	7–16	0,4–4
D-galaktóza	6–17	1–4
D-xylóza	9–13	20–39
L-arabinóza	< 3,5	< 1
L-ramnóza	< 1	< 0,6
L-fukóza	< 1	< 1
3-O-metyl-L-ramnóza	< 1	< 1
Urónové kyseliny	< 5	< 6

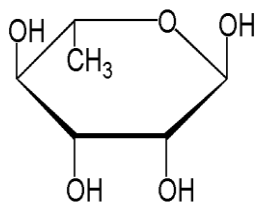


Složení a struktura hemicelulóz

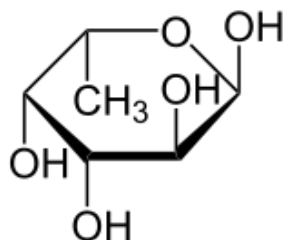
Základní stavební jednotky hemicelulóz:

- L-ramnóza (*Rha*)
- L-fukóza (*Fuc*)
- L-arabinóza (*Ara*) – *jediná ve furanózové formě*
- D-xylóza (*Xyl*)
- D-manóza (*Man*)
- D-glukóza (*Glc*)
- D-galaktóza (*Gal*)
- kyselina 4-O-methyl- α -D-glukuronová (*Me-GluU*)
- kyselina α -D-glukuronová (*GluU*)
- kyselina 4-O-methyl- α -D-galakturonová (*Me-GalU*)
- kyselina α -D-galakturonová (*GalU*)

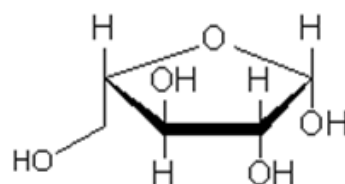
Základní stavební jednotky hemicelulóz (strukturní vzorce):



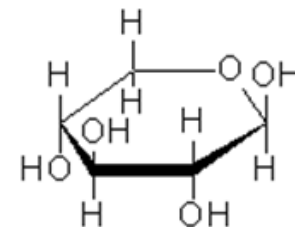
α -L-ramnopyranóza



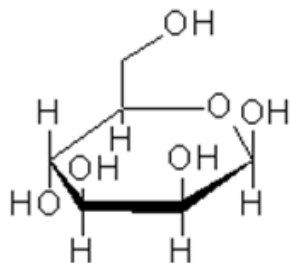
α -L-fukopyranóza



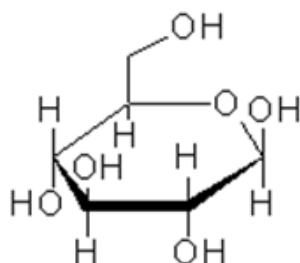
α -L-arabinofuranóza



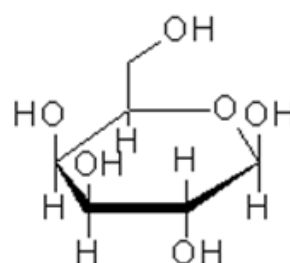
β -D-xylopyranóza



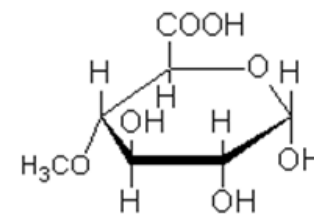
β -D-manopyranóza



β -D-glukopyranóza



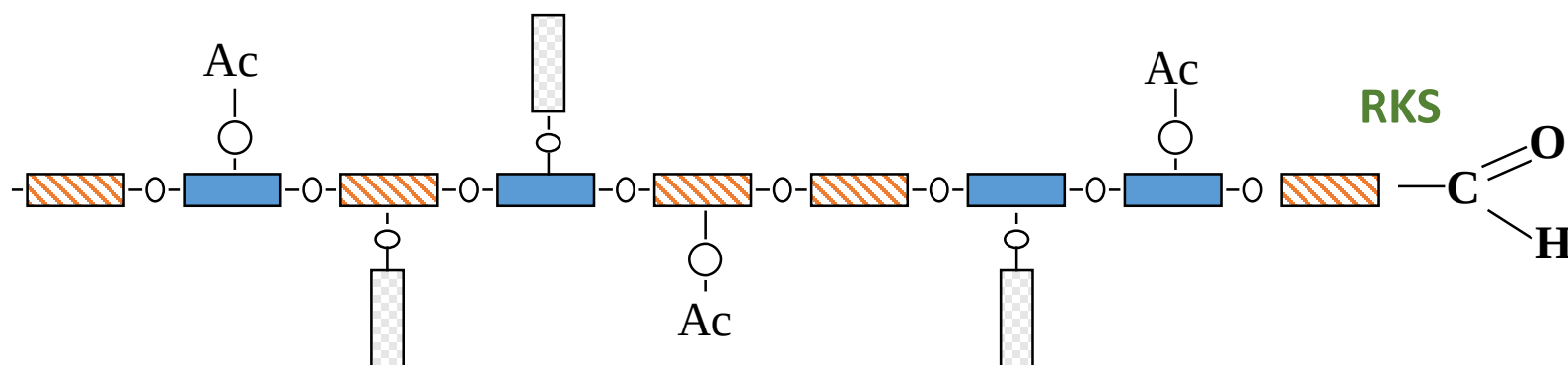
β -D-galaktopyranóza



4-O-metyl- α -D-glukurónová kys.

Schématické znázornění rozvětveného řetězce hemicelulóz

Př. ***Galaktoglukomanan*** (jehličnany), PPS ≈ 200



-  -0 Glukóza (6)

-  -0 Manóza (6)

-  -0 Galaktóza (6)

Ac—O— Acetylová skupina

RKS – redukující koncová skupina

Rozdělení hemicelulóz

Podle hlavních sacharidů:

1. Xylany

- xylan
- (4-O-metylglukurono)-xylan
- (4-O-metylglukurono)-arabinoxylan

2. Manany

- glukomanan
- galaktoglukomanan

3. Galaktany

- galaktan (reakční dřevo)
- arabinogalaktan

4. Polyuronidy

- Hl. řetězec: urónové kyseliny
- Boční řetězce: neutrální sacharidy ARA, GAL, GLC, MAN, XYL, RHA, FUC

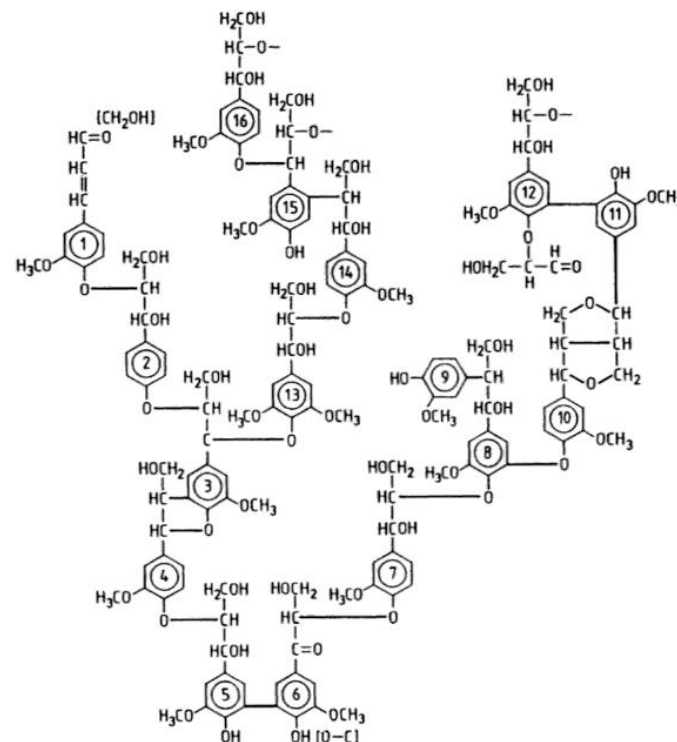
4. LIGNIN – polyaromatická složka dřeva

Význam a výskyt

- Nejrozšířenější aromatický polymer na Zemi (cca $5 - 36 \times 10^8$ t/rok)
(Po celulóze druhý nejrozšířenější organický polymer).
- Zdroj aromatických sloučenin pro chemický i jiný průmysl.

Historie:

- Latinský původ od slova „lignum“ = dřevo (1819, deCandolle)
- 1838 *Payen* - první izolace, 1857 *Schulze* - pojmenování „lignin“
- *Freudenberg* - objevitel struktury ligninu (Smrkový lignin – nejpodrobněji prozkoumán, modelový lignin)



Modelový lignin

Funkční organická součást dřeva:

- **Mechanická**
 - zvyšuje mechanickou pevnost (tlak, ohyb, houževnatost)
 - hydrofobní - snižuje propustnost pro vodu, roztoky živin a metabolitů
- **Ochranná**
 - brání penetraci mikroorganismů (mechanicky)
 - někdy inhibuje jejich aktivitu (chemicky)

Reologické vlastnosti:

- Termoplasticita
- Příčina plasticity vlhkého dřeva při zvýšené T – tvarová paměť
- Ovlivněno stupněm síťování a velikostí makromolekul

Lignin jako chromofor:

- Změna zabarvení dřeva
- Vlivem radikálových reakcí při světelné expozici a přítomnosti O₂

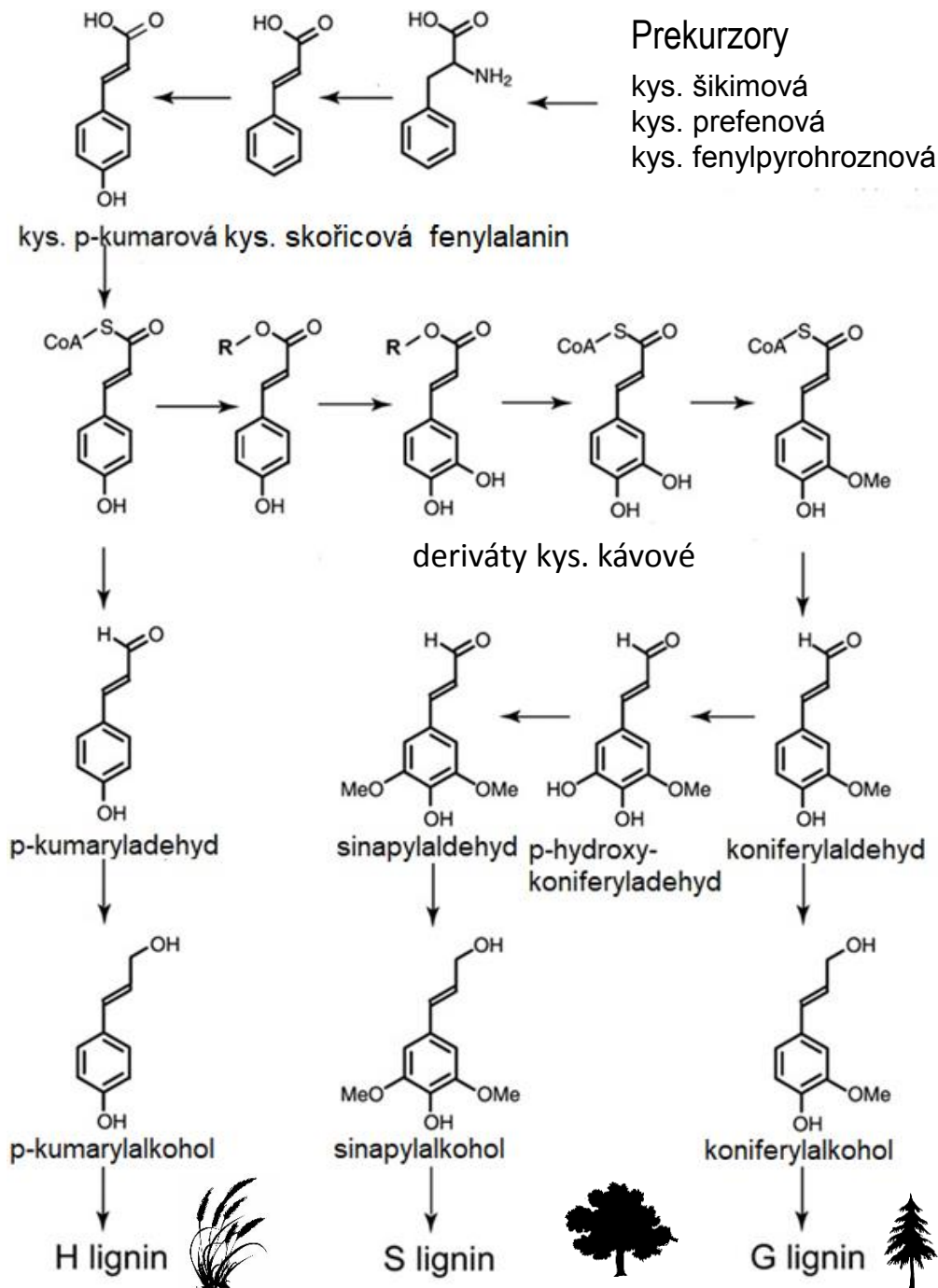
Biosyntéza ligninu

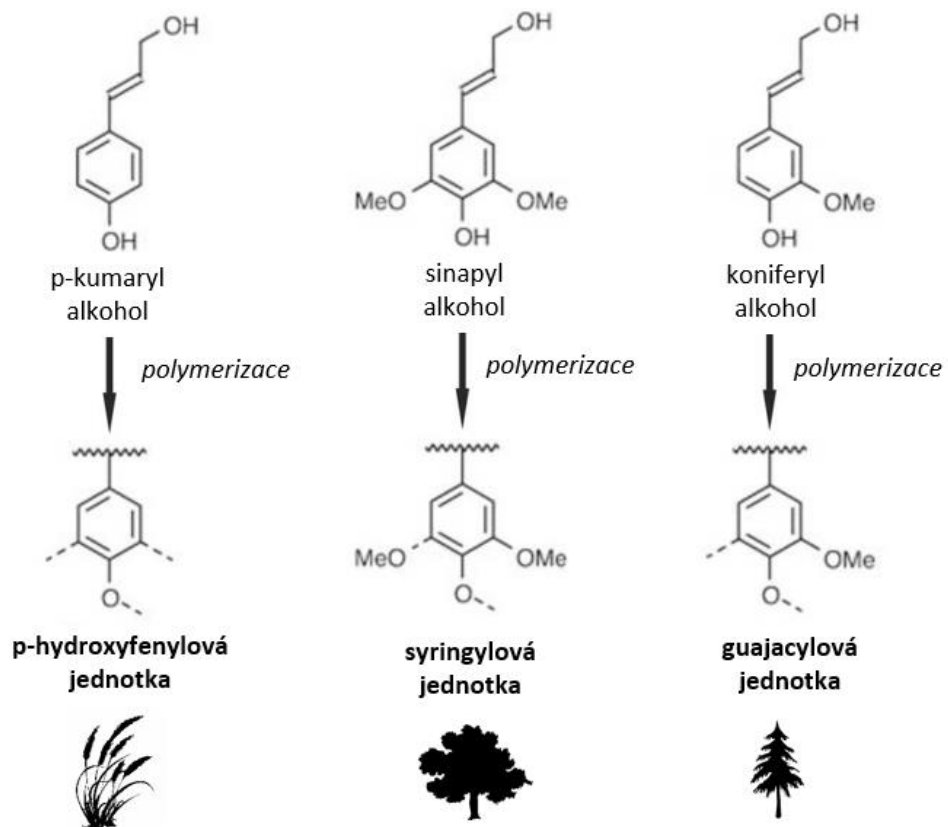
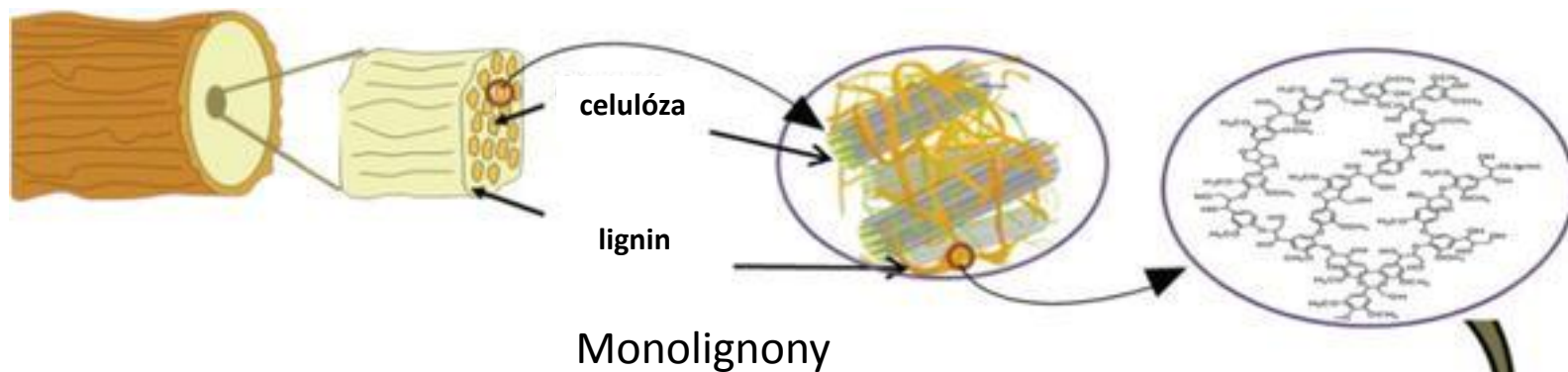
Schematické znázornění biosyntézy ligninu ve dřevě

Prekursory ze sloučenin pocházejících z metabolismu sacharidů.

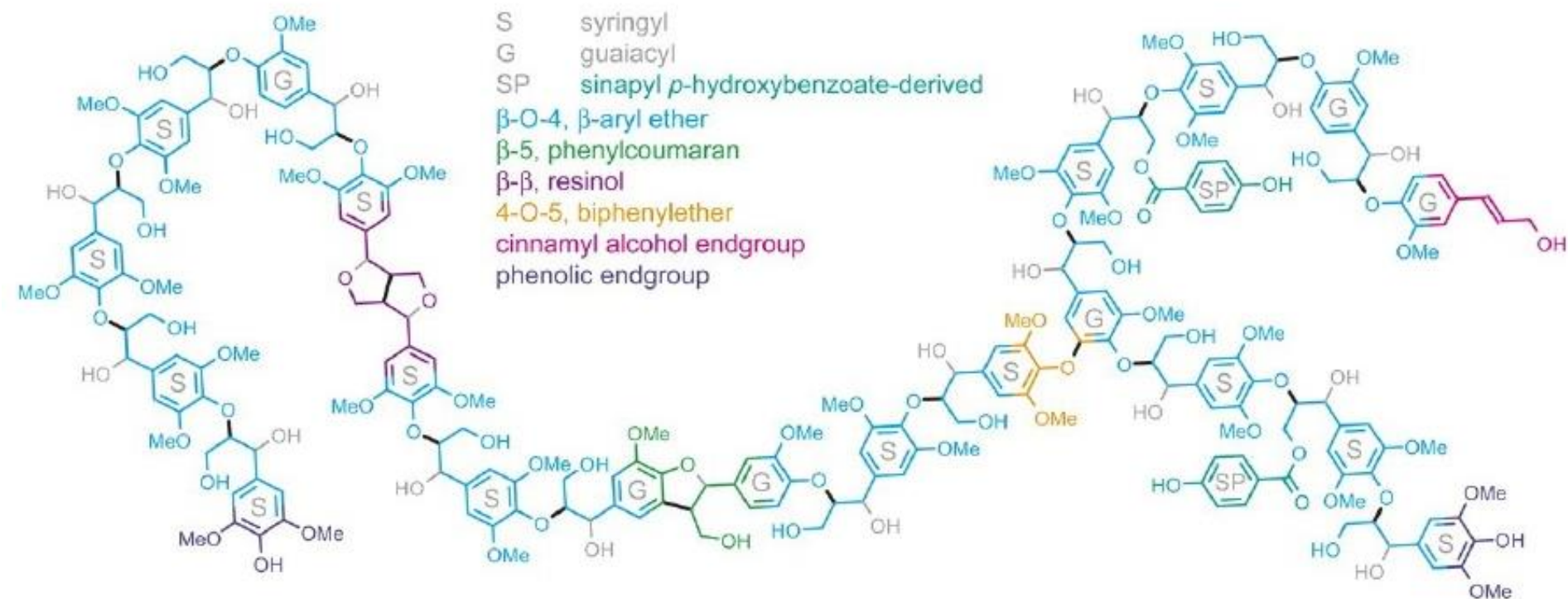
Produkty vysokého stupně variability.

Lignin jako skupina polymerních látek, u kterých se ve spojení monomerních článků uplatnily stejné principy.





Příklad struktury ligninu topolového dřeva navržený dle NMR analýzy:



Rozmanitost struktur v různých rostlinných typech a v rámci rostliny.

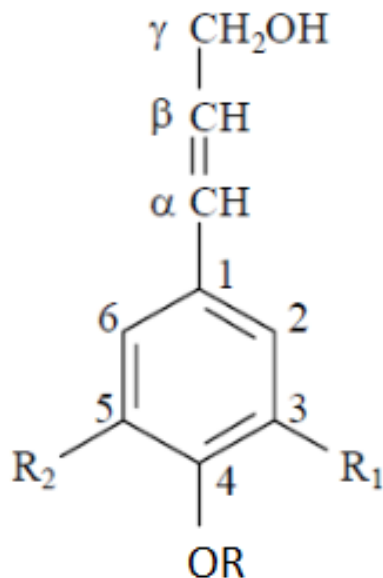
Ve struktuře ligninu nejsou žádné pravidelnosti nebo opakující se bloky.

Chemické složení a struktura

Definice: Velmi nepravidelný, náhodně zesíťovaný 3D polymer složený z fenylpropanových jednotek spojených 2 typy vazeb (C–C a C–O–C) a obsahující 2 zákl. typy funkčních skupin (hydroxylové a methoxylové).

Základní strukturní jednotka:

Fenylpropanová (C9 jednotka)



Označení uhlíků:

Aromatické jádro: arabské číslice

Lineární boční (propanový) řetězec: písmena řecké abecedy

Substituenty:

R₁: -OCH₃, -H

R₂: -OCH₃, -H, -C

R: -H, alkyl-, aryl-, acyl-

JEDNOTKY

3 základní typy ligninů:

- **Jehličnatých dřevin** (G-ligniny – guajacylové)

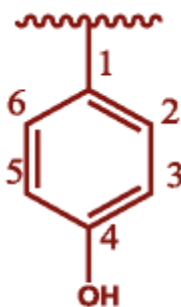
Př. Smrk: G:S:H = 94 : 1 : 5

- **Listnatých dřevin** (SG-ligniny – syringyl-guajacylové)

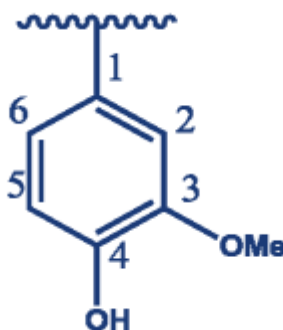
Př. Buk: G:S:H = 55 : 40 : 4

- **Nižších (jednoletých) rostlin** (SGH-ligniny – p-hydroxyfenylové)

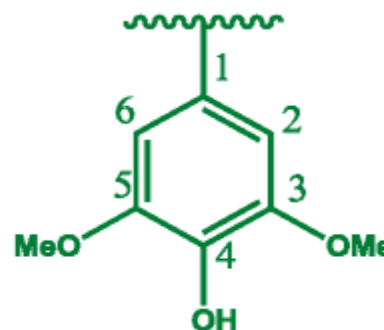
Př. Pšeničná sláma: G:S:H = 36 : 30 : 34



p-hydroxyfenylpropanová



guajacylpropanová



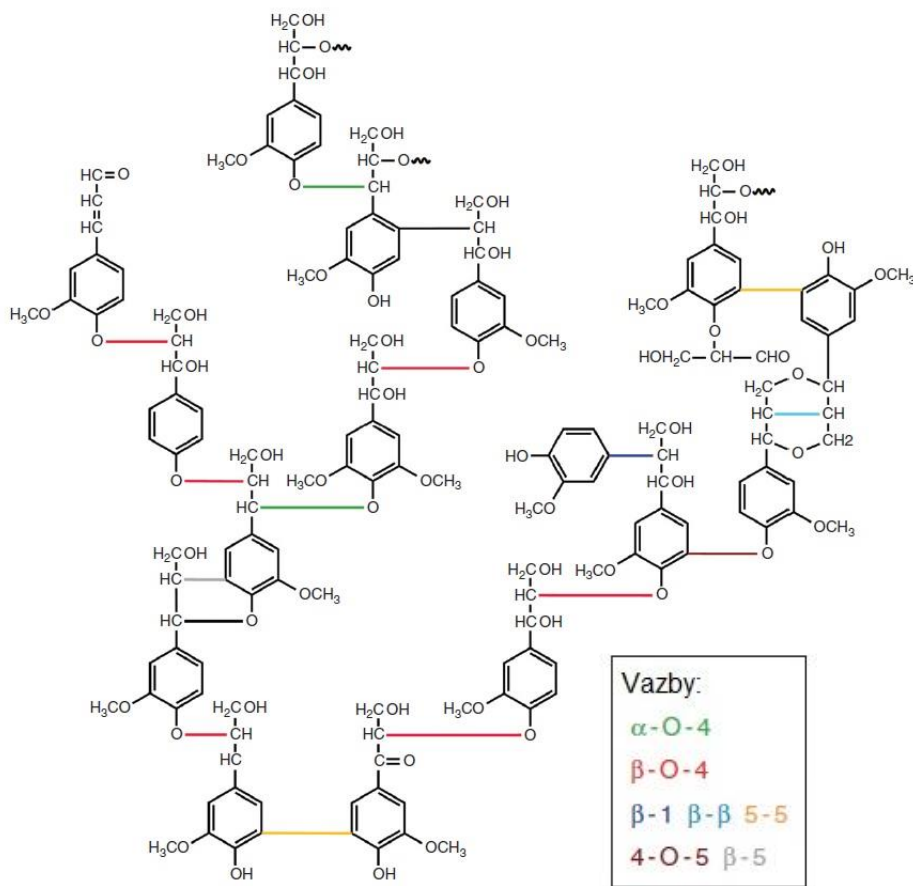
syringylpropanová

Základní konstituční jednotky ligninů listnatých a jehličnatých dřevin a nižších rostlin.

VAZBY

2 základní typy vazeb mezi strukturními jednotkami:

- uhlík - uhlík: **C–C** (např. C β –C5 mezi alifatickým a aromatickým uhlíkem)
- etherového typu: **C–O–C** (např. C α –O–C4 za vzniku síťové struktury)



5. EXTRAKTIVNÍ LÁTKY

Charakteristika EL

- Jiné názvy: extraktivní, doprovodné, minoritní, akcesorické.
- Množství: 3–10 %, tropická dřeva až 30 %.
- Velká skupina látek (organických, anorganických) různého složení
- Lokalizace: makro a mikro hledisko (viz. dále)
- Vlastnosti: některé toxické a alergen, detergenty, barevnost, vůně
- Extrahovatelné: organickými (polárními a nepolárními) rozpouštědly, vodou nebo destilující s vodní parou

- **Různé funkce ve dřevě:**

- *Třísloviny, polyfenoly, terpeny, stilbeny, vosky, tuky, ap.*
zvyšují odolnost vůči biotickému poškození (toxicitou, hydrofóbností).
- *Sacharidy, cukerné alkoholy, proteiny, vitaminy, apod.*
jsou metabolity, resp. zásobní látky – snižují stabilitu dřeva.

- Extraktivní látky mohou ovlivňovat i:

- výhřevnost
- barevnost



PINE



LIGHT BAMBOO



DARK BAMBOO



JARRAH



QLD WALNUT

Rozdělení podle struktury a chemické povahy

Obecně:

- **Anorganické látky:**

- Hlavně soli Ca, K, Mg, Na (Ca až 50 % obsahu popela)
- Dále: Mn, P, Cl
- Stopové prvky: Ba, Al, Fe, Zn, Cu
- Tropické dřeviny: Si (někdy převyšuje množství Ca)

- **Organické látky:**

- Sacharidy
- Fenolické látky
- Terpeny, terpenoidy
- Tuky (lipidy), izoprenoidy a vosky
- Třísloviny (taniny)
- Alkaloidy
- Acyklické kyseliny
- Alkoholy
- Bílkoviny

EL jehličnatých a listnatých dřevin

- **Jehličnaté dřeviny**

- Pyskyřičné kyseliny: 40–45 % EL
- Mastné kyseliny: 40–60 % EL
- Monoterpeny (terpentýn)
- Fenolické látky



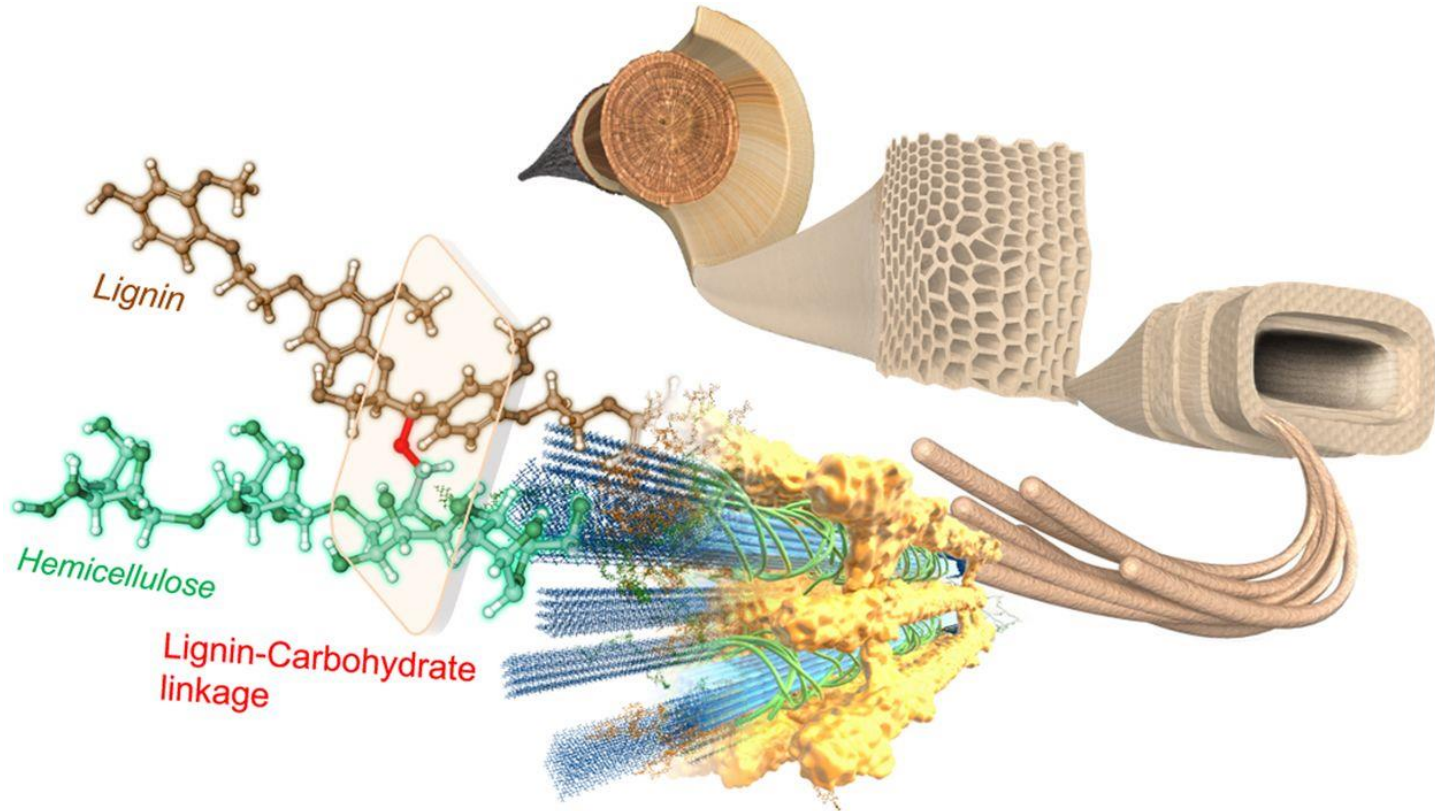
- **Listnaté dřeviny:**

- Kyseliny a terpeny - malá množství
- Mastné kyseliny: 60–90 % EL
- Fenolické látky - třísloviny



6. Vazby ve dřevě

- Jednotlivé molekuly spojeny chemickými vazbami.
- Vliv na mechanické, fyzikální, chemické, biologické vlastnosti.
- Význam při chemickém zpracování dřeva.



Vazby v polysacharidech

Tj. Celulóza, hemicelulózy, škrob (malé množství)

Základní vazba: **glykosidová**

V závislosti na druhu polysacharidu a struktuře monosacharidu:

(1→4)-β-D-glykosidová vazba – CELULÓZA

(1→4)-β-glykosidová vazba

(1→2)-α-glykosidová vazba

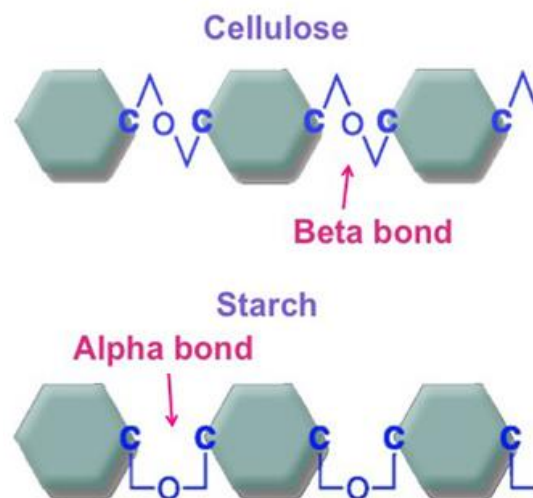
(1→3)-α-glykosidová vazba

HEMICELULÓZY

α-(1→4)-glykosidová vazba

α-(1→6)-glykosidová vazba

ŠKROB



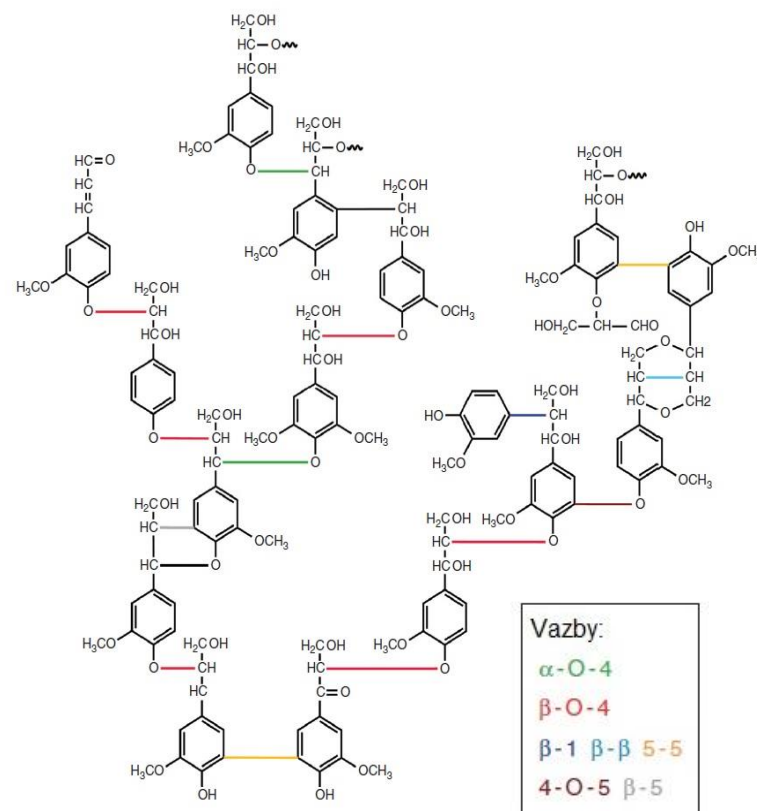
- Tyto vazby vytvářejí: lineární řetězce nebo rozvětvené struktury.
- Spolu s **vodíkovými vazbami** a **van der Waalsovými interakcemi** vytváří nadmolekulární strukturu polysacharidů.

Vazby v ligninu

Základní vazby:

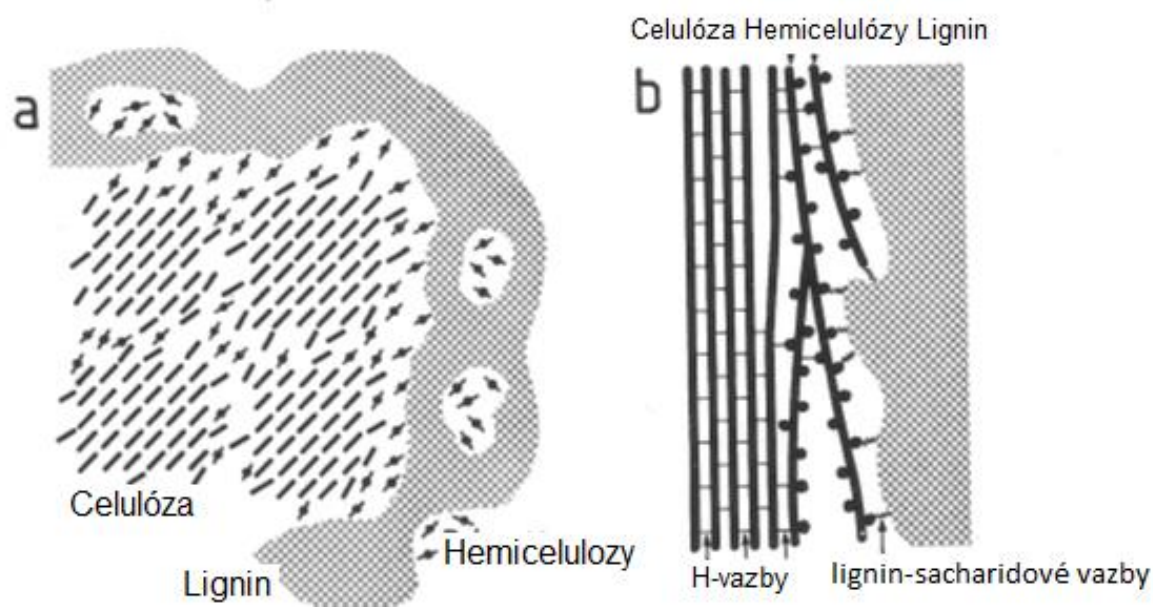
uhlík - uhlík: **C–C** (např. C β – C5 mezi alifatickým a aromatickým uhlíkem)
etherového typu: **C–O–C** (např. C α –O–C4 za vzniku síťové struktury)

- Vzájemné spojení fenylprpanových (C9) jednotek
- Nepravidelná rozvětvená makromolekula v důsledku různých kombinací
- Trojrozměrná síťová struktura



Lignin-sacharidové vazby

- Hlavní složky dřeva navzájem spojeny chemickými vazbami
- Celulóza spojena s hemicelulózami a ty s ligninem (nativní dřevo)
- Vazby mezi celulózou a ligninem jen v některých technologických procesech (např. výroba buničiny)

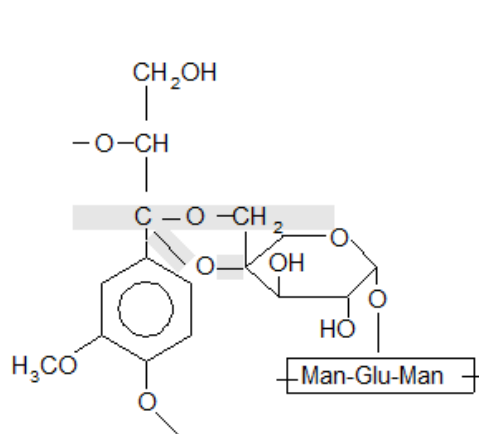


Model vzájemných vazeb mezi celulózou, hemicelulózami a ligninem (a – příčný řez, b – podélný řez)

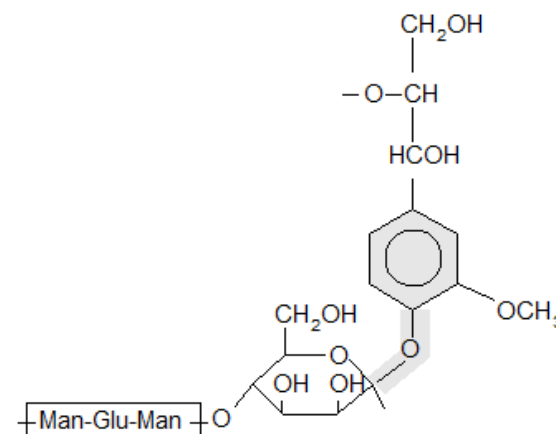
Lignin-sacharidové vazby vznikají spojením ligninu hlavně s bočními řetězci větvených hemicelulóz.

Jedná se především o vazby:

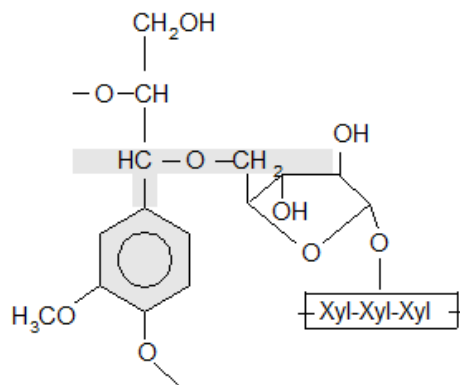
- Acetalové
- Fenylglykosidové
- Benzyletherové
- Benzylesterové



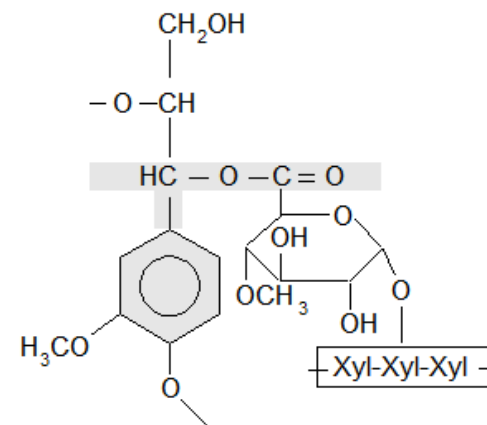
a) acetalová vazba



b) fenylglykosidová vazba

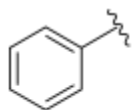


c) benzyletherová vazba

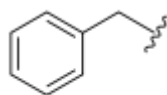


d) benzylesterová vazba

Pozn. Rozdíl fenyl vs. benzyl



phenyl



benzyl

Děkuji za pozornost!

Prostor pro vaše dotazy 😊

jurczykova@fld.czu.cz