

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**

PRVI DIO



U Zagrebu, 2010. godine

## Predgovor

Kemija drva je znanost o strukturi, sastavu i uzajamnoj povezanosti tvari koje ulaze u drveni kompleks, kao i o promjenama koje se događaju u procesima kemijske prerade drva, ali i pod utjecajem raznih prirodnih čimbenika. Ona je teorijska osnova projektiranja novih tehnologija kompleksne kemijske prerade drva.

Prva istraživanja kemijskog sastava drva počela su početkom devetnaestog stoljeća i to ispitivanjem elementarnog sastava drva. U isto vrijeme u toku istraživanja prirodnih tvari, šećera, pamuka, slame, škroba i dr. pronađeno je da drvo sadrži velike količine sličnih jednostavnih ugljikohidratnih spojeva i da je jedan dio drvne tvari izgrađen od aromatskih, hidroaromatskih i heterocikličkih spojeva, kao i mineralnih tvari. Oko 1838. godine Payen je u drvu pronašao celulozu i druge ugljikohidrate. Nakon toga analiziranje drva prestaje biti predmet slučajnih istraživanja u grupi prirodnih tvari. Detaljna istraživanja drvne tvari i opsežni radovi na raznim vrstama i dijelovima drva izvedena su početkom dvadesetog stoljeća i nastavljaju se sve do danas. U isto vrijeme otkrivaju se nove metode analiziranja, koristi se suvremena i sofisticirana oprema i aparature, upoznaju fizikalna i kemijska svojstva izoliranih kemijskih spojeva iz drva. Što su se više razvijale metode analiziranja došlo se do spoznaje da kemijski sastav drva nije jednostavan i da ovisi o nizu različitih faktora, o kojima se mora voditi računa, a to su: vrsta drva, dio stabla (srž, bijel, korijen, krošnja, lišće i dr.), stanište, starost, oborine, napad štetočina, zdravstveno stanje, vrijeme obaranja, područne prilike (tip šume, klima, visina terena, okolina) i slično.

Kao znanstvena disciplina, kemija drva počinje s razvojem početkom 20. stoljeća, kada su formirana osnovna saznanja u znanosti o polimerima, a posebno intenzivno se razvijala kemija i fizika celuloze, kao osnovnog sastojka drva.

## Drvo kao sirovina

Drvo je vrlo stara sirovina, i kao takva od pradavnih vremena služi čovjeku za vrlo široku primjenu. Tisućama godina prije, kada su veliki dio Zemljine površine prekrivale prašume, primitivan čovjek koristio je drvo za gorivo i oruđe. Zbog toga što je drvo u svom izvornom obliku prirodan materijal, nakon što izvrši svoju dužnost vraća se u prirodni ciklus tako što se raspadne u svoje početne elemente. Ovo objašnjava zašto je preživjelo malo dokaza o ranijoj uporabi drva, kao što su vrhovi strijela, koplja i alata od prije 300 000 godina, gdje su se u izuzetnim okolnostima sačuvali do danas.

Tijekom pretpovijesnog i povijesnog razdoblja drvo ne samo da se je koristilo kao izgrađujući materijal već također je dobivalo sve veću važnost kao sirovina za kemijsku proizvodnju ugljena (koristio se je u topljenju željeza), katrana i smole (za konzerviranje drvenih brodova te zatvaranje rupa) te kalijeveog karbonata tzv. potaše (u proizvodnji stakla, te kao sredstvo za bijeljenje platna i pamučnog tekstila). Nagli razvoj kemijske prerade drva zbio se početkom 19. stoljeća kada je uvedena suha destilacija drva, gdje su neki njeni produkti kao što su octena kiselina i metanol bili tada vrlo cijenjene sirovine.

Ali s druge strane drvo je izrazito moderna sirovina. Široki drveni svodovi i neprocjenjiv namještaj dokazuju njegovu korisnost i ljepotu. Čak i u prerađenim tvorevinama kao što su furnirske ploče, iverice i vlaknatice, drvo je postalo vrijedan građevni materijal. I, na kraju ali ne i zadnje, drvo je postalo temeljna sirovina za vlakna i papir, vlakanca, celuloidne filmove, aditive i mnoge druge proizvode.

Nije pretjerano ako kažemo da je drvo jedan od najvažnijih proizvoda prirode. Drvo je multikomponentan, higroskopan, anizotropan, vlaknast, porozan, biorazgradiv materijal i sirovina obnovljiva izvora, a sva svojstva drva nalaze se u dobroj ravnoteži, što je jedan od razloga da je drvo tako blisko čovjeku. Danas je oko 1/3 svjetske površine zemlje pokriveno šumama sadržeći ukupnu drvenu zalihi od oko 300 000 mil. m<sup>3</sup> drva. Od ove zalihe posječe se oko 6 000 mil. m<sup>3</sup> godišnje.

Republika Hrvatska bogata je šumama prirodnog sastava te spada među šumovitije zemlje u Europi. Svojom šumovitošću od 43% pokrivenog ozemlja, znatno je iznad europskoga prosjeka od 28%. Površinom šuma od 0,52 ha po stanovniku Hrvatska je iznad europskoga prosjeka od 0,34 ha po stanovniku. Površina šuma i šumskog zemljišta u Republici Hrvatskoj iznosi 2 485 611 ha. Što se tiče vlasništva, država gospodari s 81% šuma, dok s 19% šuma odnosno šumskog zemljišta gospodare privatni šumoposjednici.

Ukupna drvena zaliha iznosi 324 mil. m<sup>3</sup>, od čega na bukvu otpada 36%, hrast 27%, grab 8%, jasen 3%, ostale tvrde listače 6%, meke listače 4%, jelu i smreku 13%, borove 2% i ostale vrste drveća 1%. Ukupni godišnji tečajni prirast iznosi 9,6 mil. m<sup>3</sup>. Važećom šumskogospodarskom osnovom predviđena je ukupna godišnja sječa 5,3 mil. m<sup>3</sup> drva, što iznosi svega 1,6% od postojeće hrvatske drvene zalihe. U odnosu na tečajni godišnji prirast, raspoloživi sječivi etat iznosi oko 55%. U dijelu državnih šuma kojima gospodare "Hrvatske šume" d.o.o. (oko 81% državnih šuma), godišnji brutto etat iznosi 4,9 mil. m<sup>3</sup> drva, dok je njegov sastav po sortimentima sljedeći:

tehničko drvo	2,14 mil. m <sup>3</sup>	(43%)
prostorno drvo	2,08 mil. m <sup>3</sup>	(42%)
otpad (ostatak)	0,70 mil. m <sup>3</sup>	(15%)
ukupno	4,92 mil. m <sup>3</sup>	

# 1. STRUKTURA I ULTRASTRUKTURA DRVA

## UVOD

Stablo je živa i dugotrajna biljka, koja pripada u grupu biljaka koje se nazivaju sjemenjače (Spermatophytae), koje se dalje dijele na golosjemenjače (Gymnospermae) i kritosjemenjače (Angiospermae).

**Golosjemenjače** su primitivnija skupina sjemenjača kojima je bitna karakteristika slobodno ležanje sjemenki na plodnim listovima. Iako su sve golosjemenjače tipično odrvenjele biljke, stablo za iskorištavanje proizvodi samo red četinjača (coniferales), kojima se sjemenke proizvode u češerima (koniferima) i nisu zatvorene. Četinjače su malobrojne po broju vrsta i od najveće su važnosti za proizvodnju "mekog drva".

**Kritosjemenjače** su razvijenija skupina sjemenjača koje, za razliku od golosjemenjača, imaju sjemenke uvijek zatvorene unutar cvjetova u tako zvanim plodnicama, koje su nastale srašćivanjem plodnih listova, a koje se kasnije nakon dozrijevanja sjemenki pretvaraju u plod. Kritosjemenjače se dijele na jednosupnice (Monocotyledone) i dvosupnice (Dycotyledone), a samo dvosupnice proizvode drvenu tvar. Od dvosupnica, najvažniji za nas je red listača koji je zaslužan za proizvodnju "tvrdog drva"

Međutim, ova općenita imena ne mogu se koristiti isključivo kao mjera za "tvrdoću", jer se znatna preklapanja javljaju u razmaku prosječne specifične težine četinjača i listača; neke četinjače su vrlo tvrde, a neke listače su relativno mekane.

Drvenu tvar ili lignocelulozu proizvode samo žive biljke. U srednjoj geološkoj prošlosti Zemlje (mezozoik-karbon) glavni proizvođač drvene tvari bilo su niže vaskularne biljke iz skupine papratnjača (Pteridophytae), dok danas drvenu tvar od praktičnog značenja proizvodi samo više vaskularne biljke iz skupine sjemenjača, odnosno golosjemenjače (četinjače) i kritosjemenjače (listače).

Osnovni strukturni dijelovi stabla uključuju deblo, krošnju, grane, korijenje, koru i lišće. Od ovih dijelova stabla, za njegovu komercijalnu upotrebu najvažniji je otkorano deblo. Općenito, drvo je nejednolik (anizotropan) materijal, s obzirom na njegova anatomska, fizička i mehanička svojstva, razgradljiv je na primjer pomoću gljiva, mikroorganizama i topline. Drvo je izgrađeno od različitih tipova stanica, koje izvode sve potrebne funkcije mehaničke potpore, transport vode (otprilike polovicu mase živog stabla čini voda), te za izmjenu tvari. Dijelovi anatomske građe drva, kao što su vrste stanica drva, njihov postotak i raspored, te koja su karakteristična za četinjače i listače razlikuju se međusobno između različitih vrsta stabala.

Drvene stanice su kemijski heterogene (raznovrsne) i tvore polimernu mrežu strukturnih komponenata: ugljikohidrate (uglavnom su to polisaharidi kao što je celuloza i hemiceluloza) i lignin. Ove makromolekularne tvari nisu jednoliko raspoređene unutar stanične stijenke drva, te njihova relativna koncentracija varira između različitih dijelova stabla. Nestrukturne komponente (akcesorne tvari, neke organske tvari topljive u vodi i anorganske tvari),

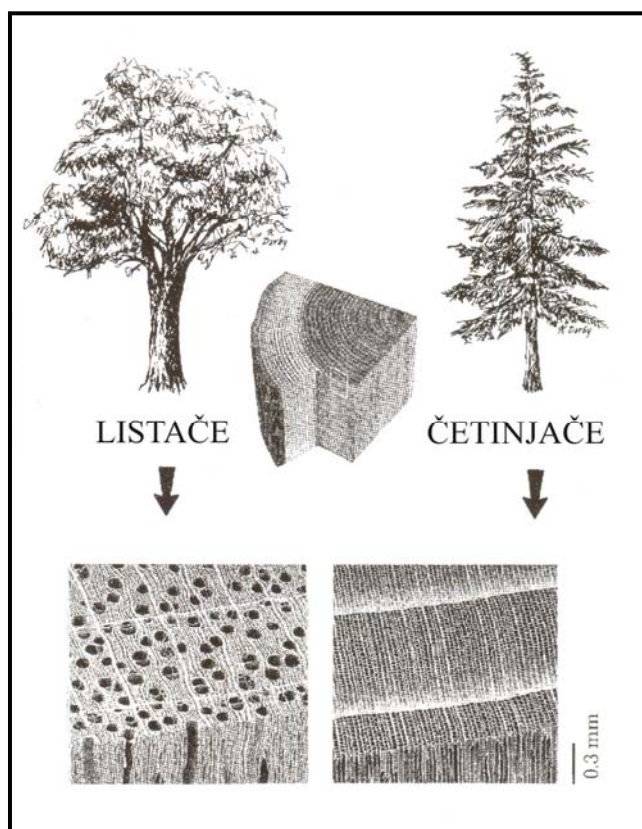
predstavljaju samo malu frakciju te su uglavnom sastavljene od težinsko niskomolekularnih komponenata većinski smještenih izvan stanične stijenke. Nadalje, količina tragova sastojaka koji sadrže dušik, kao što su proteini i alkaloidi prisutni su u staničnoj stijenki drva.

I četinjače i listače su široko rasprostranjene na zemaljskoj kugli, na prostorima od tropskih do arktičkih područja. Broj poznatih vrsta četinjača (oko 1 000) je relativno nizak kada ih usporedimo s vrstama listača (30 000-35 000), a većina obiju redova drva raste u tropskim šumama. Međutim, samo mali dio ovih vrsta drva se trenutačno iskorištava u komercijalne svrhe zbog sve većeg iskorištavanja tropskih šuma. U Sjevernoj Americi postoji oko 1 200 prirodnih vrsta drva, od kojih se samo 100 koristi u komercijalne svrhe, dok u Europi je taj broj puno niži, odnosno postoji oko 100 vrsta drva a samo 20 ih se komercijalno iskorištava. Ovaj ograničeni broj predstavlja vrste drva koje su preživjele period zaleđivanja, tijekom kojega su rodovi kao što su Sequoia i Pseudotsuga nestale iz Europe.

Općenito je jasno da drvo posjeduje jedinstvene strukturne i kemijske karakteristike koje prikazuju mogućnost širokog spektra krajnjeg iskorištenja drva. Iz ovih razloga, može se pretpostaviti, da je osnovno znanje o strukturnom i kemijskom sastavu drva od izuzetne i velike važnosti, s obzirom na optimiziranje izbora određenih vrsta drva za različitu uporabu.

## 1.1. MAKROSKOPSKA STRUKTURA DRVA

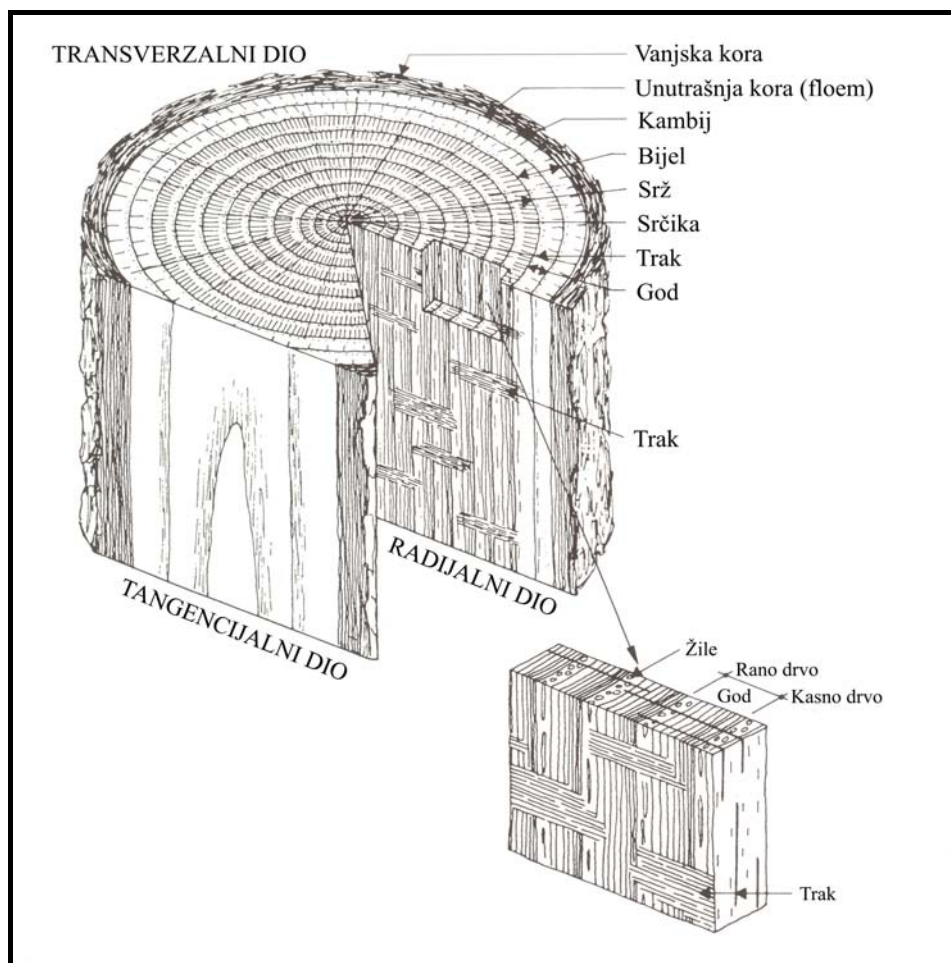
Slika 1-1 prikazuje makroskopsku strukturu drva kako ju vidimo golim okom. Promatranje drva bez optičkih pomagala pokazuje razlike ne samo između četinjača i listača kao i između različitih vrsta drva, nego i razlike unutar jednog drva, i to između srži i bijeli, godova, ranog i kasnog drva, kao i po rasporedu pora. Sve ove razlike su rezultat razvitka i rasta drvnog tkiva. Ova tkiva su tako konstruirana da zadovoljavaju sve potrebe drva, pa prema tome sadrže stanice koje osiguravaju čvrstoću tkiva, transport vode i minerala, te pohranjivanje hranjivih tvari kao zalihu rezerve.



**Slika 1-1.** Različitost drvnog tkiva između četinjača i listača

Poprečni (transverzalni) presjek debla stabla prikazuje makroskopsku strukturu drva ("ksilem") i koru. S obzirom da je drvo anizotropan materijal, različita stajališta njegove celularne strukture može se jedino predložiti ako imamo pogled na strukture iz različitih smjerova. Iz ovog razloga, u mnogo slučajeva je slikovitije ako također proučavamo i longitudinalan ili radijalni i tangencijalni presjek zajedno s poprečnim (slika 1-2).

**Slika 1-2.** Različiti pogledi ispiljenog debla drva koji pokazuju transverzalni (poprečni), radijalni i tangencijalni presjek



**"Ksilem"** ili **"drvo"** je organizirano u koncentričnim godovima (godišnji prirast). Također sadrži **"trakove"** u horizontalnom smjeru, koji se protežu od vanjske kore do srčike (primarni trakovi) ili do određenog goda (sekundarni trakovi) i u većini slučajeva vidljivi su bez povećanja.

**"Kora"** sadrži dva sloja: unutrašnju koru (**"floem"**) i vanjsku koru (**"pluto"** ili **"ritidoma"**). Unutrašnja kora sastavljena je od uskog sloja živih stanica, a vanjska kora sadrži mrtve stanice, koje su jednom bile dio unutrašnje kore. Funkcija vanjske kore je zaštita stabla od mehaničkih šteta i mikrobiološkog napada. Anatomska struktura vanjske kore je tipična za svaku vrstu stabla.

Vanjski, svjetlo obojeni dio je zrelo drvo nazvano **"bijel"**. Ona daje strukturnu potporu, djeluje kao rezervoar za pohranu hrane i transportira vodu od korijenja do lišća. Iako je jasno

da većina stanica u bijeli su mrtve, ona ipak sadrži neke žive stanice (parenhimske stanice). Zbog toga, bijel je fiziološki aktivna. Unutrašnji dio ksilema obično sadrži tamno obojenu, fizikalno neaktivnu **"srž"**, koja može imati izrazitiji miris, kao i niži sadržaj vlage te veću gustoću nego bijel. Srž sadrži mrtve stanice koje ne mogu više ni u kojem dijelu transportirati vodu i hranjive tvari, te funkcioniraju uglavnom kao potpora. Tamna boja, koja se može pojaviti, dolazi od izlučenih organskih smolnih spojeva, oksidiranih fenola i pigmenata u staničnoj stjenici, te šupljina. Prema tome, u mnogim vrstama neki od ovih spojeva su toksični za organizme truljenja, te znatno povećavaju otpor prema raspadanju srži.

**"Kambij"** je vrlo tanak sloj tkiva koji sadrži žive stanice između kore (floem) i drva (ksilema), odnosno u području gdje se odvija stanična dioba i radijalni rast drva. Svake godine proizvede se novi sloj ksilema, te se ovaj novi dodatak drvnog materijala naziva **"god"** ili jednogodišnji prsten (jednogodišnji prirast). Vezano s tim, također je moguće izračunati starost stabla prema ukupnom broju godova na poprečnom presjeku debla. Udio rasta ovisi o godišnjem dobu. Svjetlo obojeni dio goda, **"rano drvo"** (proljetno drvo), proizvodi se tijekom prvog dijela razdoblja rasta, dok tamniji dio, **"kasno drvo"** (ljetno drvo), se proizvodi tijekom kasnijeg razdoblja. Zbog ovih razlika u obojenju goda, uzrokovano odstupanjem u strukturi stanica ranog i kasnog drva, godovi su u većini slučajeva lako prepoznatljivi. U umjerenim zonama, do rasta drva dolazi samo tijekom dijela godine, gdje normalno započinje u proljeće te se nastavlja sve do kasnog ljeta. To znači da kambij spava tijekom hladnijih mjeseci u godini. Međutim, s kontinuiranim rastom tijekom cijele godine, pogotovo u tropskim šumama, godovi se smanjuju, što u ovom slučaju zbog kišnog razdoblja može rezultirati stvaranjem goda koji se često teško raspoznaje.

Centralno smješten kanal, koji se još naziva **"srčika"** je opisana kao tamna traka u sredini debla ili grana. Ona predstavlja stvoreno mekano tkivo tijekom prve godine rasta.

Može biti teško prepoznati sve stanice u ksilemu samo golim okom, ali s povećanjem, pojedine stanice se mogu vrlo lako vidjeti. Na početku rasta, stablu je potreban djelotvoran sustav transporta vode, pa iz ovog razloga stanice ranog drva imaju veliki poprečni presjek, tanke stanične stjenke i velike otvorene **"lumene"**. Veliki i široki lumen osigurava djelotvoran prolaz za provođenje vode. Stanice kasnog drva imaju manje poprečne presjeke, deblje stanične stjenke i uža lumene nego stanice ranog drva. Debele stanične stjenke daju mehaničku čvrstoću deblu, te mali lumen indicira manju djelotvornost provođenja nego što to osiguravaju stanice ranog drva.

## 1.2. ULTRASTRUKTURA DRVA

### Rast stabla

Raznovrsne hranjive tvari stabla proizvode se fotosintezom u aktivnoj krošnji drva (funkcionalno lišće i pupoljci) koje snabdijevaju stablo s energijom za rast. Fotosinteza uključuje brojne kompleksne dijelove reakcija proizvodeći primarno različite ugljikohidrate (asimilati, D-glukoza je glavni sastojak) iz ugljikovog dioksida i vode uz prisutnost klorofila i

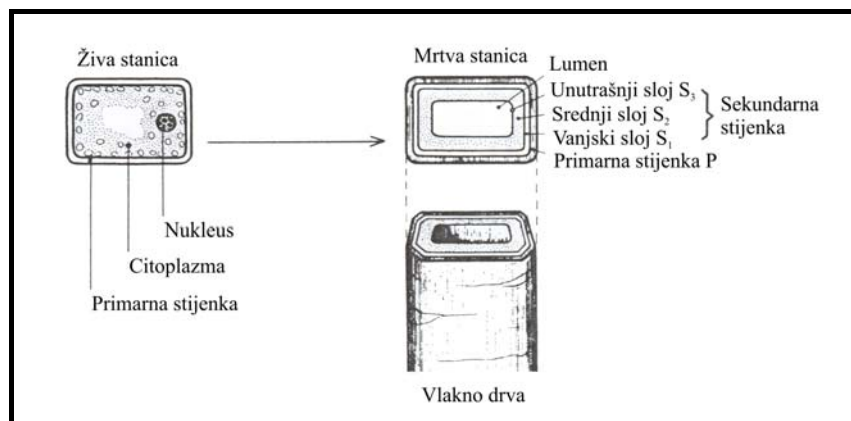
Sunčevog svijetla. Međutim, drvo se ne dobiva direktno fotosintezom. Usporedno s tim, stablo raste diobom stanica na mjestu rasta i vaskularnom kambiju, iskorištavajući produkte fotosinteze. Nakon diobe, svaka stanica prolazi postupene razvojne faze koje uključuju povećanje, debljanje stjenke, lignifikacije i na kraju odumiranje. Rast drva je uvijek kontinuiran, iako s vremenom postaje sve sporiji. Funkcije ksilema u stablu većinom djeluje prema gore provodeći vodu i otopljene minerale, dok kretanjem produkata fotosinteze i hormona od lišća prema dolje odvija se u floemu. I ksilem i floem također imaju funkciju kontroliranja kapaciteta skladištenja hranjivih tvari. Stvarno skladištenje odvija se većinom u parenhimskim stanicama.

Stvaranje (formacija) drvnog tkiva u stablima je cjelokupan izgled ukupnog rasta stabla, koji ne samo da uključuje povećanje u promjeru debla, grana i korijenja nego i produljenju ovih glavnih triju dijelova. Sav ovaj vidljivi ili makroskopski rast je rezultat aktivnosti posebnih zona stanica koje se nazivaju **"meristemi"**. Oni sadrže stanice koje su ujednačene (homogene) i zadržavaju, tijekom cijelog života, sposobnost diobe i proizvodnje novih stanica (stanice kćeri). Nakon svake diobe stanice, jedna stanica (inicijalna) ostane meristemska, dok druga s vremenom postane zrela stanica.

Rastuće stablo sadrži dvije glavne vrste meristema: vršni ili završni meristem i bočni ili lateralni meristem. Vršni meristemi (mjesto rasta) su smješteni, bilo na vrhovima svih debala i granja unutar završnih (vršnih) pupoljaka ili unutar vrha područja svih korijenja, u kojima su meristemske zone obično zaštićene drugom zonom stanica koje se nazivaju "poklopac korijena". Ovaj longitudinalan rast (primaran rast) se odvija tijekom početka sezone rasta. Bočni (lateralni) meristemi (vaskularni kambij) je odgovoran za proizvodnju inicijalnog ili sljedećeg tkiva drva. Ovaj radijalni rast započinje u kambiju, koji je sastavljen od pojedinih slojeva debelostjenih živih stanica (inicijalnih) napunjeni s protoplazmom. Zona kambija sadrži nekoliko redova stanica, gdje svi posjeduju sposobnost diobe. Kod dijeljenja, inicijalna stanica proizvodi novu inicijalnu i ksilemsku stanicu maticu, koja kada je na nju red stvara do dvije stanice kćeri; svaka od njih kasnije ima sposobnost daljnjeg dijeljenja. Više stanica se proizvodi prema ksilemu izvana nego prema floemu iznutra; dioba floemskih stanica je manje učestala nego stanica ksilema. Zbog tog razloga, stabla uvijek sadrže mnogo više drva nego kore. Ove aktivnosti povećavaju promjer debla, granja i korijenja, a odnose se kao "sekundarni rast".

Kada se stanica podijeli, prvo nastane stanični okvir koji je bogat pektinskim tvarima. Svaka od dviju novonastalih stanica kasnije samu sebe ogradi s tankom i rastezljivom primarnom stjenkom, koja sadrži celulozu, hemicelulozu, pektin i protein. Tijekom sljedeće faze lučenja, stanica se prvo poveća na svoju punu i završnu veličinu, nakon čega se inicira stvaranje debele sekundarne stjenke. Na ovoj razini, ova stjenka sadrži celulozu i hemicelulozu. Tijekom stvaranja sekundarne stjenke započinje i proces lignifikacije. Slika 1-3 prikazuje razvitak od žive stanice do vlakna drva.



**Slika 1-3.** Razvitak od žive stanice do vlakna drva

Na početku rasta, drvo zahtjeva djelotvoran sustav provođenje vode. U četinjačama se stvaraju tankostijene stanice s velikim šupljinama, a u listačama se za provođenje tekućina brinu posebne žile. Na taj način dobijemo razmjerno svjetlo obojeno i porozno rano drvo. Kasnije, povećava se udio rasta i na taj način dobijemo kasno drvo. Ono sadrži debelostjena vlakna koja daju mehaničku čvrstoću debla, te je tamniji i gušći od ranog drva.

## Vrste stanica drva

Karakteristične vrste vertikalnih i horizontalnih stanica s mnogo sličnih strukturnih i kemijskih obilježja dolaze u različitim sadržajima i u ksilemu četinjača i listača. Jasne i velike razlike se pokazuju na strukturnom nivou između četinjača i listača, a očituju se u tome da su u listačama prisutne žile koje su usmjerene u longitudinalnom smjeru debla. Međutim, na mikrostrukturnoj razini, mogu se identificirati dodatne razlike. Na primjer, broj različitih vrsta stanica je manji za četinjače nego za listače, što dovodi do manje kompleksne i raznovrsne strukture.

Na temelju njihovih različitih oblika stanice drva mogu se podijeliti na:

1. **"prosenhimske stanice"** - one su tanke i dugačke stanice, koje imaju spljoštene ili zašiljene završetke, i
2. **"parenhimske stanice"** - one su pravokutne (slične cigli) ili zaobljene, te kratke stanice.

Općenito, ovisno o njihovim osnovnim funkcijama, stanice se mogu podijeliti u tri različite grupe, a to su grupe stanica koje:

1. izvode funkciju transporta tekućina,
2. osiguravaju potrebnu mehaničku čvrstoću stabla, i
3. djeluju kao skladište za rezervne zalihe hrane.

Stanice za provođenje i potporu su mrtve stanice koje sadrže šupljine napunjene s vodom i zrakom. U listačama, stanice za provođenje sadrže **"žile"**, dok su stanice za potporu uglavnom od različitih **"vlakana"**. U četinjačama obje funkcije izvide **"traheide"**. Stanice za pohranu su tankostijene parenhimske stanice, koje transportiraju i pohranjuju hranjive tvari, te funkcioniraju sve dok se nalaze u bijeli. U tablici 1-1 prikazane su glavne funkcije i različite vrste stanica u drvu.

**Tablica 1-1.** Glavne funkcije i različite vrste stanica u drvu

	<i>Mehanička funkcija</i>	<i>Funkcija provođenja</i>	<i>Funkcija pohranjivanja</i>	<i>Funkcija izlučivanja</i>
<b>Četinjače</b>	- traheide kasnog drva	- traheide ranog drva - traheide trake	- parenhimske trake - longitudinalna parenhima (smolni kanali)	- epitelne stanice (parenhima)
<b>Listače</b>	- libroformska vlakna - traheide vlakna	- žile - traheide žile	- parenhimske trake - longitudinalna parenhima	- epitelne stanice

Provođenje i distribucija vodenih otopina, kao i izmjena sadržaja stanica unutar živog dijela drva, može se ostvariti samo prisutnošću nekih vrsta otvora, koji se nazivaju **"jažice"**, između susjednih vlakana ili općenito između stanica drva. Vrsta jažice ovisi o vrsti stanice u kojoj se nalazi jažica. Glavna obilježja za identifikaciju su oblik i usmjerenost jažica stanične stijenke, posebno u traheidama ranog drva četinjača i žilama listača koje su jedinstvene za svaku vrstu. Nadalje, općenito znanje o poroznoj strukturi drva je od velike važnosti za razumijevanje fenomena koji su povezani, na primjer, sa impregnacijom i sušenjem drva.

Različitosti u fizičkim svojstvima drva dolaze kao direktan rezultat zbog vrsta stanica, uključujući njihove stanične stijenke i usmjerenost stanice, kao i relativne razmjere u kojima se stanice nalaze (tablica 1-2).

**Tablica 1-2.** Neka obilježja glavnih vrsta stanica u četinjačama i listačama

<i>Vrsta stanice</i>	<i>Usmjerenost<sup>a</sup></i>	<i>Količina u ksilemu<sup>b</sup> % na volumen</i>	<i>Dužina<sup>c</sup> mm</i>	<i>Širina<sup>c</sup> μm</i>
<b>Četinjače</b>				
Traheida (vlakno)	V	90	1,4 – 6,0	20 - 50
Trake traheida <sup>d</sup>	H	< 5	0,01 – 0,16	2 - 5
Parenhimska traka	H	< 10		
Epitelni parenhim	V, H	< 1		
<b>Listače</b>				
Vlakna <sup>e</sup>	V	55	0,4 – 1,6	10 - 40
Žilni element	V	30	0,2 – 0,6	10 - 300
Longitudinalni parenhim	V	< 5	< 0,1	< 30
Parenhimska traka	H	15		

- <sup>a</sup> - usmjerenost stanica prema glavnim osima stabla: V - vertikalno (longitudinalno), H - horizontalno (radijalno),
- <sup>b</sup> - srednje vrijednosti, koje većinom ovise o vrsti stabla,
- <sup>c</sup> - tipični razmjeri, koje većinom ovise o vrsti stabla,
- <sup>d</sup> - ne postoje u nekim vrstama,
- <sup>e</sup> - uključuje sve stanice koje liče vlaknima i traheidama.

## Stanice četinjača

Četinjače imaju relativno jednostavnu strukturu koja sadrži oko 90-95% traheida (uglavnom su to longitudinalne traheide), koje su dugačke i tanke stanice sa spljoštenim ili šiljastim završecima. Traheide su raspoređene u radijalnom smjeru, a njihova longitudinalno protezanje je orijentirano u smjeru osi debla. U radijalnom smjeru vlakna imaju spljoštene završetke, dok u tangencijalnom smjeru završeci su šiljasti. Dužina vlakana većine četinjača je prosječno između 2-6 mm. Sirovost vlakana, koja se računa kao masa na dužinu vlakana, uobičajeno varira između 10-30 mg/100 m. Vezano za longitudinalne traheide, trake u nekim vrstama sadrže trake traheida, koje su slične u veličini s parenhimskim stanicama, ali su za razliku od njih u zrelosti mrtve stanice.

Parenhimske stanice su smještene i u horizontalnom i u vertikalnom vlaknu. Pohrana i transport asimilata dešavaju se unutar skladišta parenhimskih stanica, gdje su kod četinjača pretežno raspoređene u smjeru radijalnih trakova, te se nazivaju **"trake parenhimskih stanica"** (ili horizontalne parenhimske stanice).

Kod prirasta od ranog prema kasnom drvu, promjer stanice postaje sve manji dok stanične stijenke postaju tanje. Na kraju razdoblja rasta, razviju se traheide s malim lumenima i malim radijalnim promjerima, dok na početku sljedećeg razdoblja rasta traheide s velikim lumenima i promjerima razviju se u drvu. Traheide kasnog drva, koje imaju debele stijenke, osiguravaju čvrstoću, dok prostrane traheide ranog drva pretežno provode vodu i minerale unutar drva.

**"Epitelne parenhimske stanice"** se mogu pronaći samo u tkivima četinjača koji posjeduju vertikalne i horizontalne **"smolne kanale"** (smolne cjevčice), koji izgrađuju jednoličnu mrežu kanala unutar stabla. Horizontalni kanali su uvijek smješteni unutar traka koji se pojavljuju zajedno u nekoliko redova. Općenito, smolni kanali su cjevolike, intercelularne šupljine obložene epitelnim parenhimskim stanicama, koje izlučuju oleorezin u smolne kanale. Četinjače koje nemaju smolne kanale su jele (***Abies*** spp.), tise (***Taxus*** spp.), smreke (***Juniperus*** spp.) i cedrovi (***Cedrus*** spp.). Suprotno njima, smolni kanali su prirodna i stalna obilježja borova (***Pinus*** spp.), omorika (***Picea*** spp.), ariša (***Larix*** spp.) i Douglasova jela (***Pseudotsuga menziesii***). Borovina sadrži više i veće smolne kanale nego što to sadrži drvo omorike. U boru, kanali su koncentrirani u srži i korijenju, dok su u omorici jednoliko raspoređeni kroz cijelo drvo. Promjeri smolnih kanala u boru su u prosjeku 0,08 mm (vertikalni) i 0,03 mm (radijalni). Ukupan broj smolnih kanala (na prosječnoj dužini od 50 cm) na poprečnom presjeku ksilema bora je manje od 5 kanala na mm<sup>2</sup>.

## Stanice listača

Makroskopske karakteristike listača se reflektiraju u rasporedu i broju različitih vrsta stanica kao što su **"vlakna"**, **"žilni elementi"** (oni tvore žile i pore), **"longitudinalne parenhimske stanice"** i **"trake parenhimskih stanica"**. U suprotnosti s traheidama kao glavnim stanicama u četinjačama, listače imaju veću raznolikost vrsta stanica. Nadalje, listače, u usporedbi s četinjačama, imaju vlakna koja su kraća i uža, te trake koja su više promjenljiva u širini (sadrže više parenhimskih stanica). Međutim, usprkos ovim razlikama, većina strukturnih obilježaja stanica četinjača i listača su dosta slična (jednaka).

Dimenzije vlakana listača, koji tvore temeljno tkivo, su manje od onih kod traheida četinjača. Stvarna vlakna listača su pronađena kod svih vrsta drva, te imaju temeljno tkivo za čvrstoću koje sadrži **"libriformna vlakna"** i **"vlakna traheida"**. Međutim, tu nema jasne razlike između ovih dviju kategorija, te su često upotpunjene u istom drvu, čak i unutar istog goda. Nadalje, što se tiče stvarnih vlakana, tu imamo i dvije nove vrste traheida, koje uključuju **"vaskularne traheide"** i **"vazicentrične traheide"**, gdje su obje pronađene samo u nekim vrstama drva, te imaju vrlo ograničeno protezanje.

Žilni elementi (žilni segmenti) su mrtvi, šuplji elementi, koji su probušeni na svojim završecima, te u svojem potpunom zrelom stanju provode prema gore vodu i hranjive tvari od sustava korijenja. Pojedina žila, koja je dugačka cjevčica, može biti dužine od nekoliko centimetara pa sve do nekoliko metara, te može obuhvaćati vertikalni red žilnih elemenata, koji su povezani međusobno završecima duž tkiva. U nekim listačama, završetak žilnog elementa je u potpunosti otvoren (jednostavan), dok kod drugih završeci sadrže niz paralelnih prečki (skalariforme) ili neke druge konstrukcije (podijeljene na četvrtine, itd.). Posebna vrsta otvaranja na završecima je od prilične vrijednosti kod determiniranja vrste drva. Kanali bazirani na žilnom rasporedu su sposobni puno djelotvornije provoditi vodu nego traheide četinjača.

Dimenzije vlakana listača, koje tvore temeljno tkivo, su manje od traheida četinjača. One imaju tanje stanične stijenke i manje lumene, a različitost u debljinama stijenke i promjerima lumena između ranog i kasnog drva nisu tako izrazite kao što su u četinjačama.

Parenhimske stanice su kratke kompaktne stanice s kratkim završecima. Broj parenhimskih stanica u listačama je, u prosjeku, veći nego kod četinjača, što implicira prisutnost širih trakova (1-50 stanica) i većeg volumena trakova, kao i relativno veći omjer longitudinalnih vlakana. Unutar ovih vlakana nalaze se dvije vrste stanica, i to trake parenhimskih stanica i longitudinalne (osne) parenhimske stanice. Tipična širina trake varira u tangencijalnom smjeru, te tu nema traka traheida. Iako većina listača sadrži vrlo malo longitudinalnih parenhimskih stanica, u neki slučajevima postotak ovih stanice je visok, pogotovo kod tropskih vrsta listača. Listače iz tropskih i subtropskih zona mogu također sadržavati longitudinalne i radijalne smolne kanale (npr. *Shorea* spp.). Nadalje, uzorci rasporeda longitudinalnih parenhimskih stanica, kao što se vide na poprečnom presjeku, su korisni za identifikaciju vrsta listača.

Debljina stjenke vlakna ili traheide, broj i promjer žila, kao i broj parenhimskih stanica određuje gustoću pojedine vrste drva. Tablica 1-3 prikazuje vrijednosti gustoća, dimenzije i postotak stanica nekih četinjača i listača.

**Tablica 1-3.** Gustoća, dimenzije i postotak stanica nekih vrsta drva

		Četinjače (umjerena zona)			Listače (umjerena zona)			Listače (tropska zona)	
		Abies alba	Picea Abies	Pinus sylvestris	Fagus sylvatica	Quercus robur	Populus spec.	Ochroma lagopus	Tectona grandis
Gustoća	g/cm <sup>3</sup>	0,32- <u>0,41</u> - 0,71	0,30- <u>0,43</u> - 0,64	0,30- <u>0,49</u> - 0,86	0,49- <u>0,68</u> - 0,88	0,39- <u>0,65</u> - 0,93	0,40	0,05- <u>0,13</u> - 0,41	0,44- <u>0,63</u> - 0,82
Dimenzije stanica									
Traheide/vlakna									
Dužina	mm	3,4- <u>4,3</u> - 4,6	1,7- <u>2,9</u> - 3,7	1,4- <u>3,1</u> - 4,4	0,6- 1,3	0,6-1,6	0,7- 1,6	1,1- <u>2,2</u> - 3,6	0,7- 1,4
Promjer	μm	25-50- 65	20- 30-40	10- 30-50	15-20	10-30	20-40	~	~
Žile									
Dužina	mm	~	~	~	300- 700	100-400	500	~	~
Promjer	μm	~	~	~	5-100	10-400	20- 150	130- 200	50- 370
Postotak stanica	(srednje vrijednosti)								
Traheide/vlakna	%	90,4	95,3	93,1	37,4	44,3 <sup>+</sup> /58,1 <sup>++</sup>	61,8	4,0	66,3
Žile	%	~	~	~	31,0	39,5 <sup>+</sup> /0,7 <sup>++</sup>	26,9	3,0- 4,5	11,6
Longitudinalni parenhim	%	rijedak	1,4- 5,8	1,4- 5,8	4,6	4,9	~	74,0	11,6
Trake	%	9,6	4,7	5,5	27,0	16,2 <sup>+</sup> /29,3 <sup>++</sup>	11,3	17,0- 19,0	15,5
+ - uski god; ++ - široki god									

Difuzno porozne i prstenasto porozne listače mogu se razlikovati međusobno putem rasporeda i promjera žila. Većina difuzno poroznih vrsta listača dolaze iz umjerenih klima, kao što su javori (**Acer** spp.), breze (**Betula** spp.), bukve (**Fagus** spp.), johe (**Alnus** spp.), grab (**Carpinus betulus**) i topole (**Populus** spp.) Ove vrste drva pokazuju nikakve ili samo male razlike u promjeru i broju žila preko cijelog goda. Prstenasto porozne vrste drva, kao što su hrastovi (**Quercus** spp.), brijestovi (**Ulmus** spp.) i jaseni (**Fraxinus** spp.), sadrže široke žile u ranom drvu, te uske žile u kasnom drvu nakon najžešćih promjena. Također tu imamo i poluprstenasto porozne vrste drva sa stalnim nizom promjera od žila ranog drva s velikim

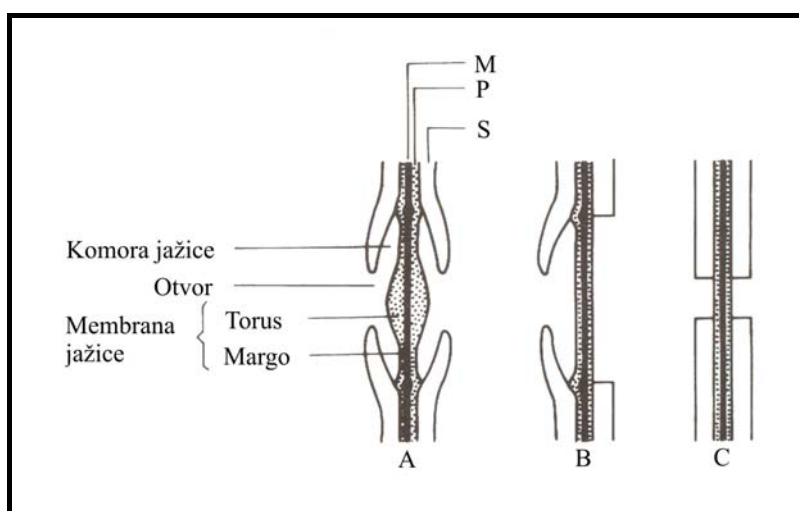
promjerima do žila kasnog drva s malim promjerima, kao što su orasi (*Juglans* spp.), ili s nagomilavanjem žila u ranom drvu, kao što su trešnje (*Prunus* spp.).

## Jažice

Provođenje vode i hranjivih tvari u stablu odvija se preko jažica, koje su udubljene u staničnoj stjenki između susjednih stanica, te nastaju tijekom razdoblja rasta stanice. Broj, oblik i veličina jažica ovise o karakteristikama različitih vrsta stanica u kojima postoje, te su vrlo važno obilježje u mikroskopskoj identifikaciji drva i vlakana.

Dvije nadopunjujuće jažice (*"granična jažica"* ili *"jednostavna jažica"*) normalno se nalaze u susjednim stanicama tvoreći par jažica. Vrste parova jažica (općenito definirane zbog pojednostavljenja kao jažice) su poznate kao granični (tvorene iz dvije granične jažice), polu-granični (tvorene iz granične jažice i jednostavne jažice) i jednostavni (tvorene iz dvije jednostavne jažice) parovi jažica (slika 1-4).

**Slika 1-4.** Vrste parova jažica. Granični (A), polu-granični (B) i jednostavni (C) par jažica. M - srednja lamela, P - primarna stjenka, S - sekundarna stjenka



Najčešća vrsta je granična jažica između vlakana koja je tipična za traheide četinjača. Stvarna priroda ovih vrsta graničnih jažica ovisi o vrsti drva. Jažice između traheida i traka traheida (kao i između pojedinih traka traheida) su također granične, ali su puno manje nego one jažice između vlakana. Iako se većina tekućina provodi unutar žilnog sistema u listačama putem spojenih perforiranih ploča (na primjer, žilni elementi mogu biti otvoreni skalariformno, slično ljestvama, na svojim završecima), žilni elementi također imaju granične jažice. Njihovo obilje varira između vrsta drva i protezanja lateralnog kontakta između žila i između žila i vlakana. Unutar goda, jažice između vlakana četinjača su veće i ima ih više u ranom drvu nego u kasnom (oko 200 jažica po traheidi), te je većina od njih smještena na dva radijalna lica, od jednog do četiri reda. U kasnom drvu, ima ih rjeđe (10-50 jažica po traheidi), manje su i često slične na vrlo tankostjena vlakna koja su razderana. U vlaknima listača, ova vrsta

jažica među vrstama vlakana morfološki se razlikuju, mijenjajući se od jasno granične jažice u tankostjenim stanicama do samih šupljina slične razderotini u vlaknima s debelim stjenkama.

Druga vrsta jažica, jednostavne jažice bez ikakvih granica, pojavljuju se samo između parenhimskih stanica. Suprotno tomu, kada vaskularne stanice (traheide, žile i vlakna) pridodamo traci ili longitudinalnim parenhimskim stanicama, provodno povezivanje se tvori kroz polu-granične jažice. Ove jažice sadrže jednu polovicu jednostavnih jažica na parenhimskoj strani i jednu polovicu graničnih jažica na vaskularnoj strani.

Granična jažica traheida četinjača karakterizirana je malim koncentričnim rupicama (porama), koje se povećavaju prema membrani jažice, tvoreći veliku šupljinu (**"komora jažice"**). Rupice i membrane granične jažice pokazuju veliku raznovrsnost oblika koji su djelomično specifični za vrstu drva, vrstu stanice, rano drvo, kasno drvo itd. Središnji dio membrane jažice naziva se **"torus"**, koji je oblika diska ili konveksnih leća. Dio membrane jažice okružen torusom, koji se naziva **"margo"**, sadrži radijalno usmjerene mikrofibrilne snopove, te je propustljiv za tekućine. Međutim, kod jednostavne jažice ili polu-granične jažice u središtu membrane jažice ne postoji torus.

Područja na traheidi ili žilnom elementu gdje je kontakt sa stanicama trake nazivaju se još i poprečna polja. Jažice s nekom graničnom formom također postoje i unutar dijelova poprečnog polja vlakana četinjača. Takve jažice su relativno rijetke u vlaknima listača, ali u četinjačama su obilne i vidljive, pogotovo u ranom drvu. Ove jažice su još poznate kao jažice poprečne trake, koje uključuju, na primjer, prozoru sličnim, pinoidnim, piceoidnim, taxodiodnim i cupressoidnim vrstama jažice. Morfologija i raspored ovih jažica je od velike vrijednosti za mikroskopsko identificiranje vrsta drva.

## Ultrastruktura stanične stijenke drva

Nakon diobe stanice tijekom faza povećanja i lučenja, vrlo tanka i plastična primarna stjenka zaokružuje i zatvara protoplazmu u svaku stanicu. Tijekom sljedeće faze (debljanje stanične stijenke), inicira se stvaranje sekundarne stijenke. Udio debljanja stanične stijenke naveliko ovisi o dijelu godine (rano drvo ili kasno drvo) i/ili funkciji stanice. Posljednja faza razvoja stanice (lignifikacija) počinje još dok se stvara sekundarna stjenka. Rana i relativno brza lignifikacija tkiva između stanica, označena kao srednja lamela, i primarna stjenka zauzimaju svoja mjesta. U suprotnom, lignifikacija sekundarne stijenke je višestupnjeviti proces. Veći dio stanica drva, koje su odgovorne za ulogu potpore i provođenja, sve faze razvoja stanice završe tijekom nekoliko tjedana, čiji rezultat je odumiranje stanice nakon lignifikacije sa istovremenim stvaranjem vlakna. U drugu ruku, stanice pohrane, odumiranje poslije lignifikacije se produžuje za neodređeno vrijeme. Raznolikost slojeva može se prepoznati u staničnim stjenkama drva pod velikim povećanjem s konvencionalnom svjetlosnom mikroskopijom. Jasne strukturne različitosti u pojedinim slojevima mogu se otkriti elektronskim mikroskopom.

Stanica drva sadrži uglavnom celulozu, hemicelulozu i lignin. Pojednostavljena slika stanice je ta da celuloza tvori kostur koji je okružen sa ostalim tvarima funkcionirajući kao matrica (hemiceluloza) i materijal za oblaganje (lignin).

Dužina prirodne molekule celuloze je najmanje 5 000 nm koji odgovara lancu s 10 000 jedinica glukoze. Najmanji građevni element celuloznog vlakna, s prosječnom širinom od 3.5 nm u zreloj staničnoj stjenci je definirano kao **"elementarni fibril"**. Oni su snopovi od 36 paralelnih molekula celuloze koji se međusobno drže vodikovim vezama. Elementarni fibrili su organizirani u vlakna poznata kao **"mikrofibrili"** (5-30 nm široki), koji su vidljivi u elektronskom mikroskopu. Promjer mikrofibrila ovisi o izvoru celuloze i smještaju fibrila unutar stanične stjenke. Celulozni mikrofibrili su usmjereni prema različitim smjerovima u različitim slojevima stjenke vlakana, te sadrže kristalična područja. U prirodnoj celulozi dužina kristalića može biti od 100-250 nm, te je poprečni presjek, vjerovatno četverouglast, je u prosjeku  $3 \times 10$  nm. Prema tome, njihova usmjerenost (npr. kut određenog mikrofibrila izmjeren kao oštro odmaknuće od osi vlakna) ima utjecaj na fizička svojstva vlakna drva. Mikrofibrili se sjedinjuju u veće **"fibrile"** i **"lamelle"**, koji se mogu mehanički odvojiti od vlakna.

Ako možemo suditi prema dostupnim eksperimentalnim podacima, arhitektura stjenke vlakna koja je detaljno opisana ovdje, je relevantna za sve tehnički važne vrste drva, ali općenita generalizacija koja uključuje vlakna četinjača i listača je nemoguća. Prema sadašnjim spoznajama, stanična stjenka je temeljno sastavljena od dva sloja koja uključuje relativno tanku **"primarnu stjenku"** (P) i debelu **"sekundarnu stjenku"** (S).

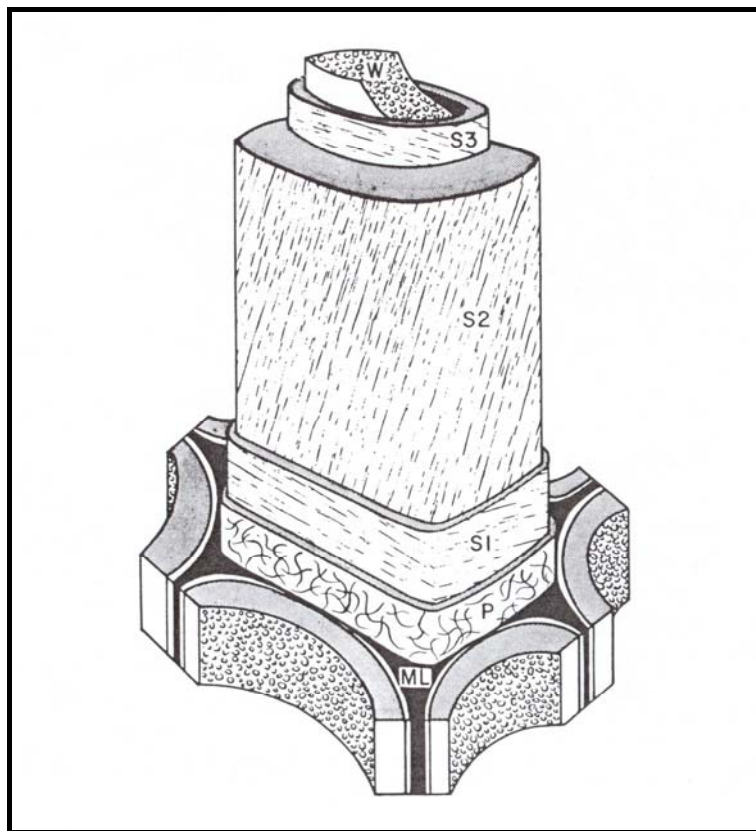
Temeljeno na različitoj usmjerenosti mikrofibrila, sekundarna stjenka je podijeljena na tri podsloja koja se nazivaju prema sljedećem: vanjski sloj sekundarne stjenke ( $S_1$ ), srednji sloj sekundarne stjenke ( $S_2$ ) i unutrašnji sloj sekundarne stjenke ( $S_3$ ).  $S_3$  sloj se ponekad također naziva i "tercijarna stjenka" (T). Ovi slojevi se međusobno razlikuju prema različitim usmjerenostima njihovih strukturnih elemenata, kao i do neke granice po njihovom kemijskom sastavu. U nekim slučajevima, na primjer, koniferne traheide i neke stanice listača, unutrašnjost  $S_3$  sloja je pokrivena s tankom membranom nazvanom **"bradavičasti sloj"** (W). Središnja udubina šupljikavog vlakna se naziva **"lumen"** (L). **"Središnja lamela"** (ML) je smještena između primarnih stjenka susjednih stanica, te ima funkciju držanja stanica zajedno. S obzirom da je teško razlikovati središnju lamelu od dviju primarnih stjenka sa svake strane, naziv **"sastav središnje lamele"** (CML) se općenito koristi da bi se prepoznala kombinacija ML s dvije susjedne P stjenke. Na slici 1-5 vidimo pojednostavljenu strukturu drvnih stanica s elementima staničnih stjenka.

Kod svih vrsta stanica, ukupna debljina stanične stjenke većinom otpada na  $S_2$  sloj, osobito kod traheida kasnog drva četinjača i libriformskih vlakana listača. Općenito,  $S_2$  sloj povećava se s povećanjem debljine stjenke, gdje  $S_1$  i  $S_2$  sloj ostanu potpuno konstantni. Prema tome,  $S_2$  sloj je naveliko odgovoran za fizička svojstva vlakna drva.

Premještanje lamele ( $S_{12}$  i  $S_{23}$ ) odvija se njihovim vanjskim i unutrašnjim naličjima. Usmjerenost mikrofibrila u ovim lamelama postepeno se mijenja između  $S_1$  i  $S_2$ , te  $S_2$  i  $S_3$  slojeva, s promjenom kuta mikrofibrila koji je strmiji u  $S_{23}$  nego u  $S_{12}$ . Fibrili tankog  $S_3$  sloja su lagano ukošeni, te nisu raspoređeni u strogo paralelan red.



**Slika 1-5.** Pojednostavljena struktura drvene stanice na kojoj vidimo srednju lamelu (ML), primarnu stjenku (P), vanjski ( $S_1$ ), srednji ( $S_2$ ) i unutarnji ( $S_3$ ) sloj sekundarne stjenke i bradavičasti sloj (W).



U tablici 1-4 vidimo prosječne debljine različitih slojeva stanične stjenke i kuta mikrofibrila unutar slojeva u tipičnim vlaknima drva.

**Tablica 1-4.** Prosječne debljine različitih slojeva stanične stjenke i kuta mikrofibrila unutar slojeva u tipičnim vlaknima drva

<i>Sloj stjenke<sup>a</sup></i>	<i>Debljina <math>\mu\text{m}</math></i>	<i>Broj slojeva mikrofibrila (lamela)</i>	<i>Prosječan kut mikrofibrila stupnjevi</i>
P	0.05 - 0.1	$\sim^b$	$\sim^b$
$S_1$	0.1 - 0.3	3 - 6	50 - 70
$S_2$	1 - 8 <sup>c</sup>	30 - 150 <sup>c</sup>	5 - 30 <sup>d</sup>
$S_3$	< 0.1	< 6	60 - 90
ML <sup>e</sup>	0.2 - 1.0	$\sim$	$\sim$

<sup>a</sup> - P - primarna stjenka,  $S_1$  - vanjski sloj,  $S_2$  - srednji sloj i  $S_3$  - unutrašnji sloj sekundarne stjenke, ML - središnja lamela,

<sup>b</sup> - celulozni mikrofibrili većinom iz "nepravilne mreže",

<sup>c</sup> - varira puno između ranog drva (1-4  $\mu\text{m}$ ) i kasnog drva (3-8  $\mu\text{m}$ ),

<sup>d</sup> - kut mikrofibrila varira između 5-10° (kasno drvo) i 20-30° (rano drvo),

<sup>e</sup> - unutarstanični sloj koji povezuje susjedne stanice zajedno. Uglavnom sadrži nefibrilni materijal.

## Reakcijsko drvo

Na oblik stanica, posebno traheida i vlakana, ne utiče samo promjene godišnjeg doba već i mehaničke sile. Kada se deblo ili granje stabla pomakne iz njegovog normalnog mjesta ravnoteže u prostor pod utjecajem vanjske sile, na primjer vjetra, dovodi u pitanje ubrzani radijalni rast ili na donjem ili na gornjem dijelu debla ili grane. Takav rast je iniciran na bolesnom mjestu napadnutog stabla, što znači da se pomaknuto deblo ili grana mora vratiti na početno mjesto. Na ovaj način stvoreno tkivo je poznato pod nazivom **"reakcijsko drvo"**. Ova vrsta specijalnog tkiva se može pronaći u nekom stupnju u svakom stablu, iako je udio i žestina dosta različita od jednog stabla do drugog.

Reakcijsko drvo u četinjačama (**"kompresijsko drvo"**) je normalno koncentrirano ispod mjesta naginjanja debla i grana, dok je tipično obilježje listača stvorenog specijalnog tkiva (**"tenzijsko drvo"**) na gornjoj strani nagiba debla ili grana. Međutim, reakcijsko drvo nije pronađeno kao dosljednost u listačama, kao ni u četinjačama, te je tenzijsko drvo češće raspoređeno u raširenijim primjercima manjih područja. Kompresijsko i tenzijsko tkivo razlikuju se u anatomskim, kemijskim i fizičkim svojstvima međusobno, kao i od normalnog tkiva drva. Kod četinjača, tkivo drva koje je na suprotnoj strani od kompresijskog drva naziva se "suprotno drvo", te se njegova fizička svojstva u nekim granicama također razlikuju od onih kod normalnog drva (na primjer, on ima visoku kristaličnost i duža područja kristaličnosti).

Kompresijsko drvo je crvenkasto-smeđeg obojenja, uzrokovano relativno visokim aromatskim (lignin i srodne tvari) sadržajem, te je prema tome tamnije boje nego normalno drvo. Također je određen visokom gustoćom i čvrstoćom, niskim kapacitetom zadržavanja vlage, te prelaz između ranog i kasnog drva u takvom drvnom tkivu nije istančan kao uobičajeno. Njegove traheide su kratke i debelostjene (čak i u ranom drvu) i zaokružene na takav način da unutarcelularni prostori zaostaju između stanica (ukupan udio središnje lamele je manji nego kod normalnog drva). Također važna svojstva su ta da  $S_2$  sloj sadrži helične šupljine koje imaju isti smjer kao i  $S_2$  mikrofibrili, te dolaze od dubine lumena u  $S_2$  sloj. Usmjerenost mikrofibrila  $S_2$  sloja je obično  $30-50^\circ$ , što je više nego u normalnom drvu. Ako stablo ima bradavičasti sloj u svojim normalnim traheidama, ovaj sloj je također prisutan i u traheidama kompresijskog drva.

Tenzijsko drvo sadrži uže i manje žile nego normalno drvo, iako, općenito, manje se razlikuje od normalnog drva nego što je to slučaj s kompresijskim drvom. Vlakna su opskrbljena sa specijalnim slojem stjenke, takozvane "želatinozni sloj" (G sloj). Ovaj sloj sadrži skoro čiste i visoko kristalične celuloze, i može se lagano odvojiti od zaostataka stjenke vlakna. Njegovi mikrofibrili su usmjereni paralelno sa osi vlakna. Ovisno o vrsti drva koja je uključena, G sloj može biti prisutan umjesto  $S_3$  ili  $S_3 + S_2$  sloja.

**"Kvrge"** su ostaci, umetnuti dijelovi grana (ili još preciznije, temelji grana) i mogu se također uzeti u obzir kao specijalno tkivo. One su tvrde, čvršće i uglavnom smolastije od normalnog drva. Prema tome, područja debla ispod i iznad kvrga su viša u reakcijskom drvu. **"Juvenilno drvo"**, koje uključuje većinu granja, se stvara blizu srčike tijekom ranijih ili juvenilnih godina (do oko 10 godina) starijih stabala. Razlikuje se u nekoliko stvari od drva (ponekad se još naziva i "vanjsko drvo") koje je proizvedeno na vanjskom deblu istog stabla,

kada je drvo zrelije. Juvenilno drvo ima vrlo promjenljiva svojstva i tipična kada se usporedi s normalnom bijeli istog stabla, pokazuje šire godove, veći omjer između ranog i kasnog drva, kraće stanice, nižu temeljnu gustoću (promjenljivo s vrstama), nižu čvrstoću, viši sadržaj vlage i veće longitudinalno utezanje. Na ultrastrukturnoj razini, vlakna juvenilnog drva imaju, pogotovo u četinjačama, veći kut  $S_2$  mikrofibrila nego što to ima normalna zrela vlakna drva. Iako i četinjače i listače sadrže juvenilno drvo, juvenilnost ne može se tako jasno otkriti u ksilemu listača. U kasnijim slučajevima, omjer volumena vlakno/žila može također biti promjenljiv između juvenilnog drva i zrelog drva.

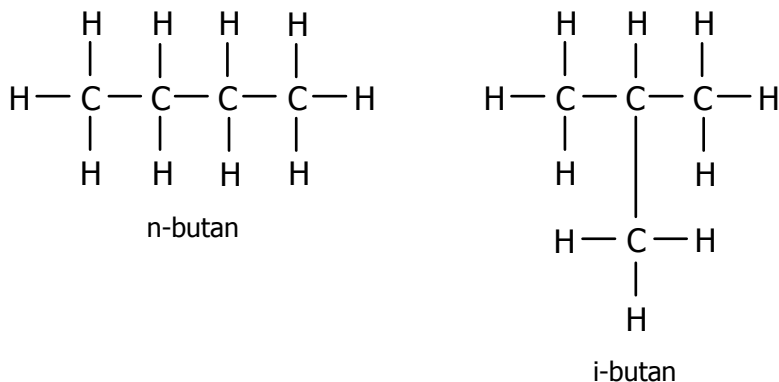
## 2. UVOD U KEMIJU UGLJIKOVODIKA

### ORGANSKA KEMIJA – UVOD

Smatra se da je danas poznato oko 3 milijuna različitih spojeva ugljika. Tako velik broj spojeva zahtijeva izučavanje u zasebnom dijelu kemije koji nazivamo kemijom ugljikovih spojeva ili organskom kemijom. Postavlja se pitanje kako to da od svih elemenata, upravo ugljik čini tako velik broj spojeva. Uzrok tome je u svojstvu ugljikovih atoma da se međusobno vežu slično kao u strukturi dijamanta, pri čemu mogu nastati dugački ravni ili razgranati lanci, prstenovi i sl. Atomi ugljika mogu se međusobno povezivati i na način koji je analogan povezivanju atoma u strukturi grafita.

Broj atoma ugljika koji se mogu međusobno povezivati npr. u lance nije ograničen. Zbog toga se u organskoj kemiji javljaju tzv. homologni (grč. hómois - jednak, sličan + lógos - riječ) nizovi, tj. spojevi sličnoga kemijskog sastava i jednake građe, koji se međusobno razlikuju uvijek za jednaku skupinu atoma. Tako spojevi  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  itd. čine homologni niz u kojemu se pojedini članovi uvijek međusobno razlikuju za skupinu  $\text{CH}_2$ .

Atomi ugljika ne moraju se uvijek povezivati u lanac, već se lanci mogu na različite načine granati, npr. poznata su dva različita spoja istoga kemijskog sastava  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ . Oni se međusobno razlikuju po građi osnovnog skeleta građenog atomima ugljika, što prikazujemo ovim formulama:



Kako raste broj ugljikovih atoma u pojedinim članovima danoga homolognog niza, tako se povećava broj mogućnosti različitoga međusobnog povezivanja atoma ugljika. Tako u spoju  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  ugljikovi atomi se mogu međusobno povezivati na 18 različitih načina. U spoju  $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$  atomi ugljika se mogu vezati na 4 111 846 763 različitih načina, a to je oko 1 000 puta više od općenito dosad istraženih organskih spojeva. Dodamo li još k tome sve spojeve koji sadrže kisik, dušik, sumpor i druge elemente, s tim da pretpostavimo da se u svakome od članova homolognih nizova svaki atom vodika može zamijeniti atomima tih elemenata, spoznajemo neiscrpno mnogo mogućih organskih spojeva.

## Podjela organskih spojeva

Unatoč velikom broju organski spojevi se mogu svrstati u razmjerno malo skupina ili vrsta. Podjela organskih spojeva napravljena je na osnovi njihove strukture odnosno građe osnovnog kostura što ga čine atomi ugljika.

Na prvom mjestu organski spojevi se mogu podijeliti u dvije velike skupine, i to:

1. aciklički spojevi  $\Rightarrow$  koji imaju atome ugljika povezane u otvorene lance, a najčešće se nazivaju alifatski spojevi;
2. ciklički spojevi  $\Rightarrow$  u kojima su ugljikovi atomi povezani tako da čine zatvorene lance ili prstenove, i dalje se dijele na:
  - ☞ karbociklički spojevi  $\Rightarrow$  imaju prstenove građene samo od ugljikovih atoma;
  - ☞ heterociklički spojevi  $\Rightarrow$  u prstenovima sadrže osim ugljikovih još i neke druge atome, npr. kisika, dušika ili sumpora.

Nadalje, aciklički i ciklički spojevi mogu biti:

1. zasićeni spojevi  $\Rightarrow$  su oni spojevi u kojima su atomi ugljika međusobno vezani jednostrukim vezama;
2. nezasićeni spojevi  $\Rightarrow$  su oni spojevi u kojima su atomi ugljika međusobno povezani dvostrukim ili trostrukim vezama.

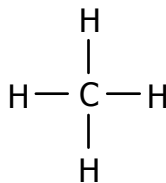
Od velikog broja ugljikovih spojeva, za razumijevanje kemije drva spomenuti ćemo samo neke najvažnije. Budući da se ugljik najčešće veže s vodikom, u ovom poglavlju najviše ćemo se baviti spojevima iz te skupine, poznate pod zajedničkim nazivom ugljikovodici.

Ugljikovodici su spojevi kojima su molekule građene samo od ugljika i vodika. Oni se dijele na zasićene ili parafine, odnosno alkane, i na nezasićene ugljikovodike. Nezasićeni ugljikovodici koji sadrže dvostruke veze nazivaju se alkeni ili olefini, a oni koji sadrže trostruke veze nazivaju se alkini.

### 2.1. ZASIĆENI UGLJIKOVODICI

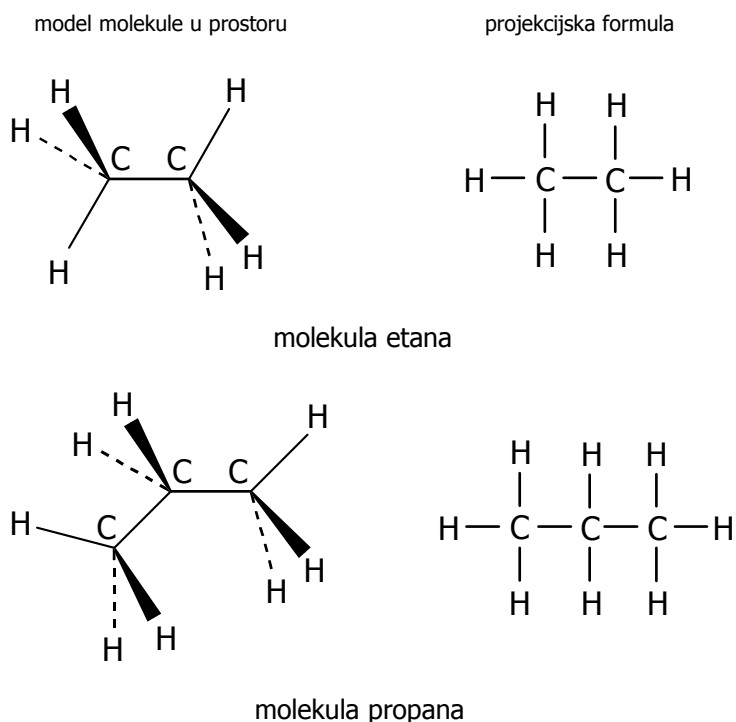
#### Alkani (parafini)

**Metan**,  $\text{CH}_4$ , prvi je i najjednostavniji iz niza zasićenih ugljikovodika. Molekula metana ima tetraedarsku strukturu, pojavljuje se na ležištima nafte, ima ga i u rudnicima ugljena, gdje prevelika koncentracija metana može uzrokovati katastrofalne eksplozije. Metan se uglavnom upotrebljava kao gorivo u kućanstvima i u industriji.



metan

**Etan**,  $\text{C}_2\text{H}_6$ , je slijedeći u nizu zasićenih ugljikovodika. Molekula mu se sastoji od dva ugljikova atoma međusobno povezana jednostrukom kovalentnom vezom, pa formulu pišemo također  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ . Preostala tri elektrona na svakom atomu ugljika čine tri zajednička elektronska para s tri atoma vodika. Možemo zamisliti kao da je molekula etana nastala spajanjem dvaju tetraedara koji sada imaju jedan zajednički vrh. Slika 2-1 prikazuje prostorni raspored atoma u molekuli etana s odgovarajućom projekcijskom formulom. U praksi se najčešće služimo projekcijskom formulom. Iako formula prikazuje molekulu u ravnini, ne treba nikada smetnuti s uma da su atomi ugljika u zasićenim ugljikovodicima uvijek tetraedarski okruženi drugim atomima. Mi ćemo se u daljem tekstu služiti projekcijskim formulama zbog njihove jednostavnosti.

**Slika 2-1.** Molekula etana i propana

**Propan**,  $\text{C}_3\text{H}_8$  ili  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ , ima tri atoma ugljika međusobno povezana u lanac. Isto tako, na slici gore prikazan je prostorni raspored molekule propana i njegova projekcijska formula. Na molekuli se jasno vidi kako kovalentne veze u molekuli propana, kao i kod svih zasićenih ugljikovodika, međusobno zatvaraju tetraedarske kutove.

**Butan**,  $C_4H_{10}$ , je ugljikovodik s četiri ugljikova atoma. Atomi ugljika u molekuli butana mogu se povezivati na dva različita načina, kao što smo to pokazali prije. Butan kojemu su molekule građene od atoma ugljika vezanih redom u lanac nazivamo normalni butan ili, kraće, n-butan. Molekula druge vrste butana građena je od istih dijelova (4 atoma ugljika i 10 atoma vodika), ali prostorno drukčije raspoređenih. Za spomenute dvije molekule kažemo da su izomeri. Butan s razgranatim lancem nazivamo izobutan ili, kraće, i-butan.

Ako dva ili više spojeva imaju molekule izgrađene od jednakog broja atoma, dakle imaju istu molekulsku formulu, a razlikuju se po međusobnom prostornom rasporedu atoma u molekuli, onda se oni nazivaju izomeri. Ta se pojava naziva izomerija (grč. izo – isti + méros – dio).

Ugljikovodici s ugljikovim atomima povezanim u ravnom lancu nazivaju se normalni ili ravnolančani ugljikovodici, a ugljikovodici s ugljikovim atomima povezanim u razgranate lance nazvani su razgranati ugljikovodici.

Izobutan je primjer ugljikovodika s razgranatim lancem. Zbog različite građe molekula n-butan i i-butan imaju različita svojstva. Ustanovljeno je npr. da je vrelište jednoga - 0,5°C, a drugoga -12°C.

**Pentan**,  $C_5H_{12}$ , ima već tri različita izomera, ugljikovodici s većim brojem ugljikovih atoma imaju redom sve veći broj izomera.

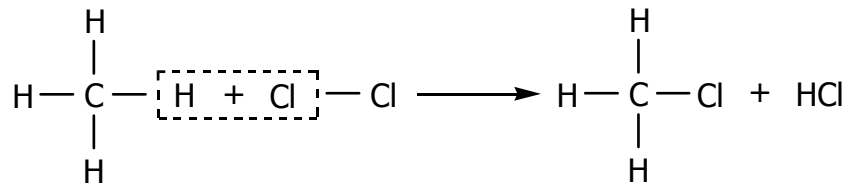
Nazivi ugljikovodika počevši od pentana formiraju se na osnovi grčkih brojeva, odnosno broja ugljikovih atoma. Budući da je u grčkom pénta – pet, hék – šest, heptā – sedam, oktō – osam itd., odgovarajući ugljikovodici dobili su nazive pentan, heksan, heptan, oktan itd.

Usporede li se formule zasićenih ugljikovodika, vidimo da se oni redom uvijek razlikuju u sastavu za jedan atom ugljika i dva atoma vodika, tj. za  $-CH_2-$ . Možemo napisati opću formulu za zasićene ugljikovodike;  $C_nH_{2n+2}$  gdje je n broj ugljikovih atoma u molekuli.

**Fizička svojstva.** Ova svojstva zasićenih ugljikovodika ovise o broju ugljikovih atoma i načinu na koji su u molekuli povezani. Metan, etan, propan i butan su kod sobne temperature plinovi. Zasićeni ugljikovodici kojima molekula sadrži od 5 do 17 ugljikovih atoma su tekućine, a s 18 i više ugljikovih atoma su čvrste tvari. Vrelišta im rastu s porastom molekulске težine. Međutim, od dva ugljikovodika iste molekulске formule onaj s razgranatim lancem redovito ima niže vrelište od odgovarajućega normalnog ugljikovodika. Ugljikovodici se ne miješaju s vodom.

**Kemijska svojstva.** Zasićeni ugljikovodici na sobnoj temperaturi ne reagiraju s kiselinama, lužinama, pa čak ni s oksidirajućim sredstvima. Zbog malog afiniteta prema većini kemijskih reagensa zasićeni ugljikovodici dobili su naziv parafini (grč. pará – protiv).

Metan npr. reagira s klorom tek uz obasjavanje svjetlošću. U toj reakciji nastaju klorovodik i monoklormetan,  $CH_3Cl$ .



Tom kemijskom reakcijom atom vodika u molekuli metana zamijenjen je ili supstituiran (lat. substituere – staviti umjesto koga) atomom klora. Reakcije tog tipa nazivaju se reakcije supstitucije.

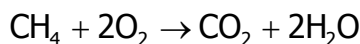
Supstitucija atoma vodika u molekuli metana može se nastaviti i dalje, tako da se dalje dobivaju diklormetan,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , triklormetan,  $\text{CHCl}_3$  i konačno tetraklormetan  $\text{CCl}_4$ .

Ako se reakcijom supstitucije zamijeni jedan atom vodika u molekuli propana klorom, dobit će se dvije vrste molekula, odnosno dva izomera monoklorpropana.

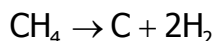


Dobivena dva različita monoklorpropana imaju različita vrelišta ( $47^\circ\text{C}$  i  $36^\circ\text{C}$ ), pa se mogu međusobno odvojiti frakcionom destilacijom.

Zasićeni ugljikovodici zapaljeni na zraku gore u ugljikov dioksid i vodu



Na dovoljno visokoj temperaturi bez prisutnosti zraka zasićeni ugljikovodici se razgrađuju na elemente. Iz metana se npr. u takvim uvjetima kao konačni produkti dobivaju ugljik i vodik.

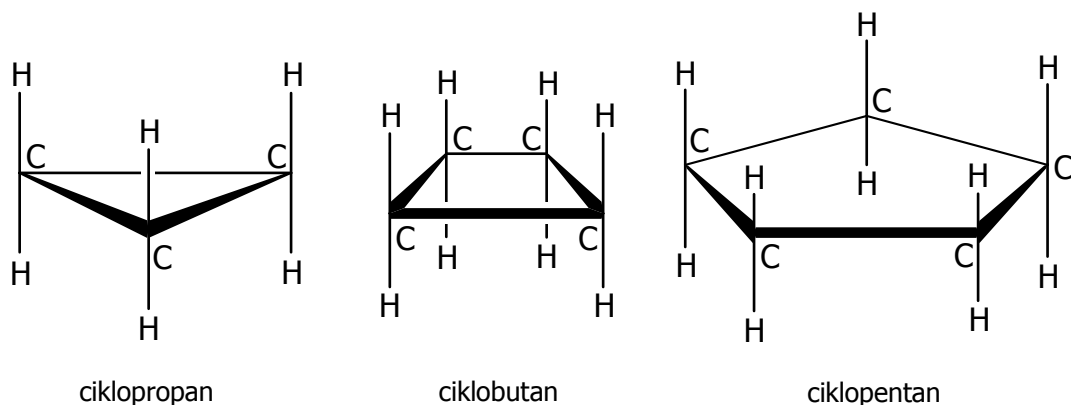


Taj postupak naziva se piroliza (grč. pyrós – vatra + lysis – razlaganje).

## Cikloalkani (cikloparafini)

Cikloparafini su zasićeni ugljikovodici u kojima su ugljikovi atomi međusobno povezani u prsten (grč. kýklos – krug). Najniži član ima tri ugljikova atoma vezana u trokut. Formula mu je  $\text{C}_3\text{H}_6$  i nazvan je ciklopropan. Slijede ciklobutan,  $\text{C}_4\text{H}_8$ , ciklopentan,  $\text{C}_5\text{H}_{10}$ , cikloheksan,  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  i dr. Opća formula im je  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . Vidimo da svaki pojedini član uvijek ima dva atoma vodika manje od odgovarajućeg parafina s istim brojem ugljikovih atoma. Slika 2-2 prikazuje prostorni raspored atoma u prva tri cikloparafina.



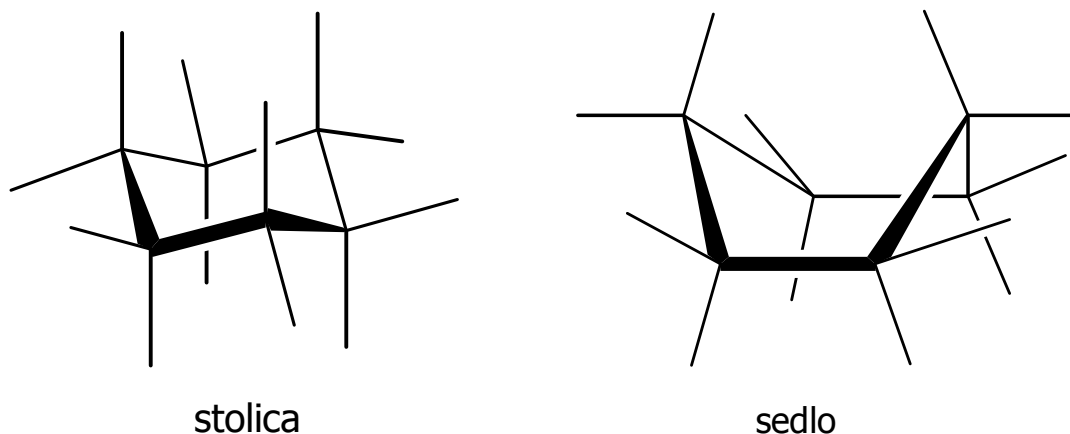
**Slika 2-2.** Cikloparafini

ciklopropan

ciklobutan

ciklopentan

Kutovi što ih zatvaraju kovalentne veze u nižim cikloparafinima manji su od tetraedarskih kutova. To zahtijeva geometrija molekule. Tek kod cikloheksana ( $n=6$ ) kutovi među vezama iznose točno  $109^{\circ}28'$ , kao u pravilnom tetraedru. Međutim, atomi u molekuli cikloheksana mogu se razmjestiti na dva različita načina, kao što pokazuje slika 2-3. U jednom slučaju dva suprotna ugljikova atoma nalaze se na suprotnim stranama s obzirom na preostala četiri atoma ugljika. Kako takva molekula svojim oblikom podsjeća na stolicu, nazivamo je stoličastim oblikom molekule cikloheksana (a). Druga vrsta molekula cikloheksana ima dva suprotna atoma ugljika na istoj strani s obzirom na preostala četiri atoma ugljika. Kako takva molekula svojim oblikom podsjeća na sedlo, nazivamo je sedlastim oblikom molekule cikloheksana (b). Ta dva oblika molekule cikloheksana mogu prelaziti jedan u drugi. Mjerenja su pokazala da je stoličasti oblik molekule nešto stabilniji.

**Slika 2-3.** Oblici molekule cikloheksana

stolica

sedlo

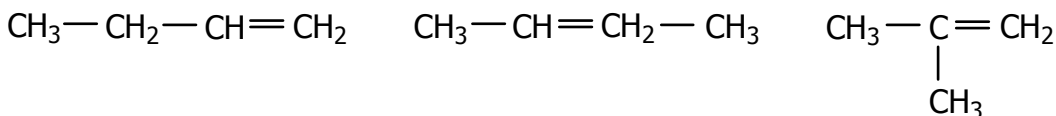
## 2.2. NEZASIĆENI UGLJIKOVODICI

Nezasićeni ugljikovodici su spojevi kojima su u molekulama ugljikovi atomi vezani dvostrukom ili trostrukom vezom. Oni s dvostrukom vezom nazivaju se alkeni, a oni s trostrukom vezom alkini.

### Alkeni

**Eten** (etilen),  $C_2H_4$  ili  $CH_2=CH_2$ , je najjednostavniji iz reda alkena.

**Propen**,  $C_3H_6$  ili  $CH_3-CH=CH_2$ , i **buten**,  $C_4H_8$ , su naredni članovi niza nezasićenih ugljikovodika. Kako buten ima četiri ugljikova atoma, dvostruka veza među atomima ugljika može se razmjestiti na tri različita načina, kao što pokazuju formule:



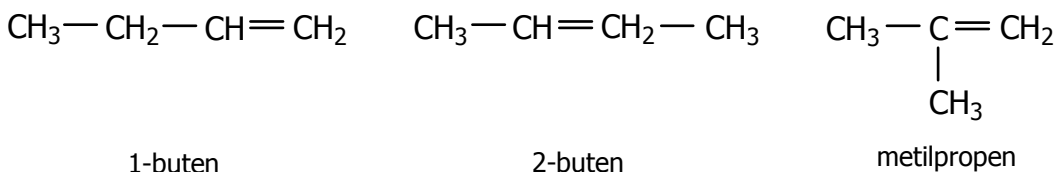
Prema tome moraju postojati tri različita izomera butena, i oni su zaista i poznati. Usporedimo li molekulске formule dosad nabrojenih alkena, vidimo da se njihov sastav može prikazati općom formulom  $C_nH_{2n}$ . U formuli n označava broj ugljikovih atoma u molekuli, ali on može biti jednak najmanje dva.

### Nomenklatura organskih spojeva

Za nazivanje organskih spojeva postoje određena pravila. Tako se parafini koji su nazvani još i alkani, nazivaju redom: metan, etan, propan, butan itd. Svaki član toga homolognog niza ima uvijek nastavak -an, koji označava da je to zasićeni ugljikovodik.

Odgovarajući spojevi s dvostrukom vezom u molekuli, alkeni, dobivaju nazive zasićenog člana, ali s promijenjenim nastavkom, -en. Zato će nazivi alkena biti: eten, propen, buten, penten itd.

Prije smo pokazali da postoje tri izomera butena. Da bismo razlikovali o kojemu je izomeru butena u pojedinom slučaju riječ, služimo se brojevima koji se stavljaju ispred naziva alkena. U slučaju butena odgovarajući izomeri imaju ove nazive:



Naziv 1-buten označava da se dvostruka veza nalazi na prvom atomu ugljika, ako se počne brojati od kraja lanca, i to uvijek idući smjerom suprotnim od kazaljke na satu. Naziv 2-buten označava da se dvostruka veza nalazi na drugom atomu ugljika. Treći izomer butena nazvali smo metilpropen. Pogledamo li detaljnije formulu tog izomera, vidimo da ona sadrži propenski lanac,  $C-C=C$ , za koji je na drugome ugljikovu atomu vezana skupina  $-CH_3$ , koju nazivamo metilna skupina, a naziv joj se izvodi od metana. Prema tome je bilo logično da se treći izomer nazove metilpropen.

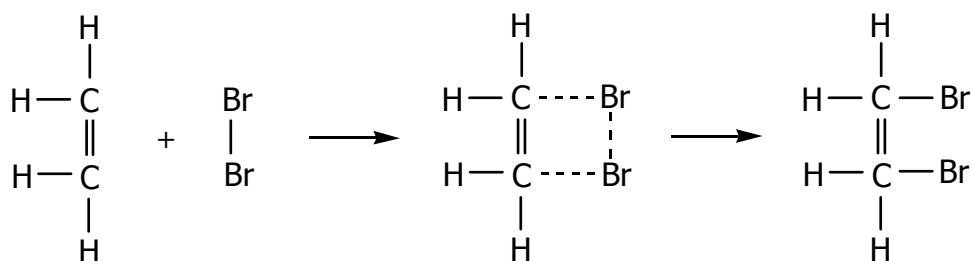
Analogno metilnoj skupini  $-CH_3$ , odgovarajuće skupine u spojevima koje se izvode od niza zasićenih ugljikovodika nazivati će se: etilna  $CH_3CH_2-$ , propilna  $CH_3CH_2CH_2-$ , n-butilna  $CH_3CH_2CH_2CH_2-$ , itd.

Nezasićeni ugljikovodici koji imaju trostruke veze, odnosno alkini, također dobivaju nazive na osnovi imena zasićenih ugljikovodika, ali uz promijenjeni nastavak, -in, pa će im nazivi biti: etin, propin, butin itd.

Nomenklatura ostalih organskih spojeva objašnjavat ćemo prema potrebi u daljnjem tekstu.

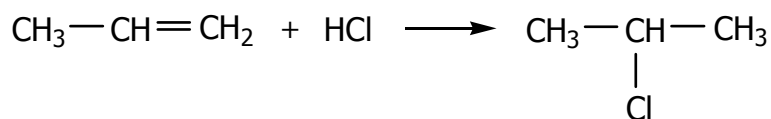
### Adicija na dvostruku vezu

Ako se neki alken, npr. eten, uvodi u bromnu vodu, njezina boja će nestati zbog kemijske reakcije koju možemo prikazati na sljedećoj slici:

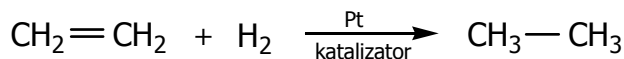


Reakcije takve vrste nazivaju se reakcije adicije (lat. addere – zbrojiti). Kažemo da se brom adirao na dvostruku vezu u molekuli etena, a kao produkt reakcije adicije nastao je zasićeni spoj, 1,2-dibrometan. Ta reakcija može poslužiti za dokazivanje postojanja dvostruke veze u spojevima. Na dvostruku vezu mogu se adirati i druge molekule, kao što su vodik, klorovodik, voda i drugi.

Ako se na propen adira klorovodik, onda će adicija teći tako da se vodik iz klorovodika adira na onaj atom ugljika koji ima više vodika (Markovnikovo pravilo). Produkt te adicije nazivamo 2-kloropropan.



Uz prisustvovanje pogodnog katalizatora, kao što su spužvasta platina, paladij ili nikal, na dvostruku vezu može se adirati vodik. Kao proizvod nastaje zasićeni ugljikovodik. Taj se proces naziva katalitičko hidrogeniranje. Iz etena takvom reakcijom adicije nastaje, na primjer, etan.

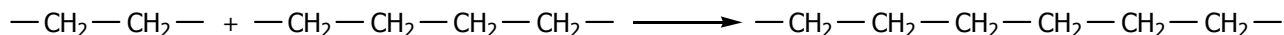
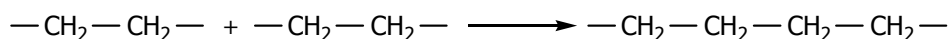
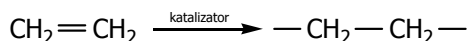


## Polimerizacija

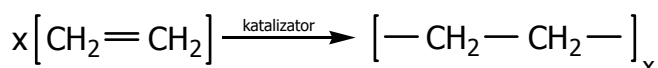
Ako se eten u prisutnosti katalizatora zagrijava i podvrgne visokom pritisku, molekule etena će se međusobno spajati u velike molekule, koje nazivamo polietilen (gr. *polý* – mnogo, etilen – stariji naziv za eten).

Reakciju u kojoj iz molekula male molekulske težine nastaju molekule velike molekulske težine nazivamo reakcijom polimerizacije.

Struktura nastalih molekula je takva da ih možemo smatrati sastavljenima od mnogo malih, ali jednakih dijelova. Otuda i potječe naziv za reakciju – polimerizacija, a također i za produkte reakcije polimerizacije – polimer. Reakciju polimerizacije etena možemo prikazati na slijedećoj slici:



Sumarno:



Vidimo da se polimerizacija sastoji od čitavog niza reakcija. Konačni produkt može sadržavati nekoliko stotina, pa čak i tisuća osnovnih jedinica  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ . U sumarnoj jednačbi koja prikazuje polimerizaciju etena taj broj članova u lancu označimo s  $x$ . Formula polietilena pisana u obliku  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_x$  ne pokazuje nam što se nalazi na krajevima lanca. To mogu biti najčešće dvostruke veze, a kako se kao katalizator često upotrebljavaju tvari koje sadrže kisik, odnosno peroksidne skupine,  $-\text{O}-\text{O}-$ , na krajevima polietilenskog lanca mogu se naći i skupine  $-\text{OH}$ . Sam polietilenski lanac može biti više ili manje razgranat, što opet ovisi o uvjetima polimerizacije. Polietilen je čvrsta tvar, veće ili manje tvrdoće i žilavosti, što ovisi o broju članova u lancu. Vrlo je dobar izolator te se upotrebljava za izolaciju električnih vodova, za izradu folija, plastičnih posuđa i dr.

Polimerizaciji podliježu i druge tvari, npr. vinilklorid,  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ , pa se njegovom polimerizacijom dobiva polivinilklorid. Polimerizacijom butandiena,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ , dobiva se sintetički kaučuk.

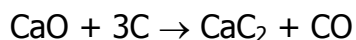
## Alkini

Alkini su nezasićeni ugljikovodici u kojima su dva atoma ugljika međusobno vezana trostrukom vezom.

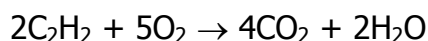
Etin (acetilen),  $\text{C}_2\text{H}_2$  ili  $\text{CHCH}$ , je prvi član iz toga reda spojeva. Trostruka veza još je nestabilnija od dvostruke, što znači da su alkini reaktivniji od alkena. Etin se može dobiti reakcijom kalcijevog karbida,  $\text{CaC}_2$ , s vodom.



Proizvodnja kalcijevog karbida je relativno jednostavna. On se dobiva taljenjem smjese kalcijevog oksida i koksa u električnom luku.



Ipak zbog visoke cijene električne energije danas se pribjegava drugim izvorima etina. Etin je bezbojan plin koji vrije na  $-84^\circ\text{C}$ . Vrlo je nepostojan i lako se uz eksploziju raspada na elemente. Zbog toga se etin ne čuva u bocama pod tlakom kao ostali plinovi (dušik, kisik, vodik), već se otapa u acetonu,  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$ . Pri tlaku od 12 atm jedan volumni dio acetona otapa 300 volumnih dijelova etina. Takva otopina je stabilna, pa se etin, koji se puno upotrebljava za autogeno varenje, prenosi u bocama koje sadrže porozne materijale natopljene acetonom. U posebno konstruiranom plameniku etin izgara uz dovod kisika, kao i ostali ugljikovodici, u ugljikov dioksid i vodu.

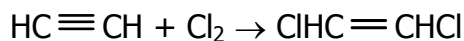


Plamen dostiže temperaturu od  $3\,000^\circ\text{C}$ , pa se s uspjehom primjenjuje za rezanje metala, zavarivanje i slično.

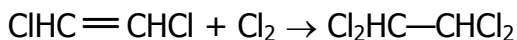
## Adicija na trostruku vezu

Alkini, jednako kao i alkeni, stupaju u reakciju adicije, međutim, molekula alkina može adirati dvije molekule reagensa jer ima dvije veze koje se mogu cijepati u reakcijama adicije.

Ako se npr. na etin adira klor, onda proces adicije teče u dva stupnja. Najprije se adira jedna molekula klora. Dobiveni produkt je 1,2-dikloreten.



On reagira s još jednom molekulom klora. Konačni produkt adicije klora na etin je 1,1,2,2-tetrakloretn.



Na molekulu alkina mogu se adirati dvije molekule halogenovodičnih kiselina. Označimo s HX bilo koju halogenovodičnu kiselinu, gdje nam X označava halogen. Alkin ćemo označiti s  $\text{RC}\equiv\text{CH}$ , gdje R— može biti metil-, etil-, propil-, ili općenito bilo koji alkil-. Reakcija adicije teče također po Markovnikovom pravilu, tj. vodik iz halogenovodičnih kiselina dolazi na onaj atom ugljika na kojemu se nalazi više vodika.

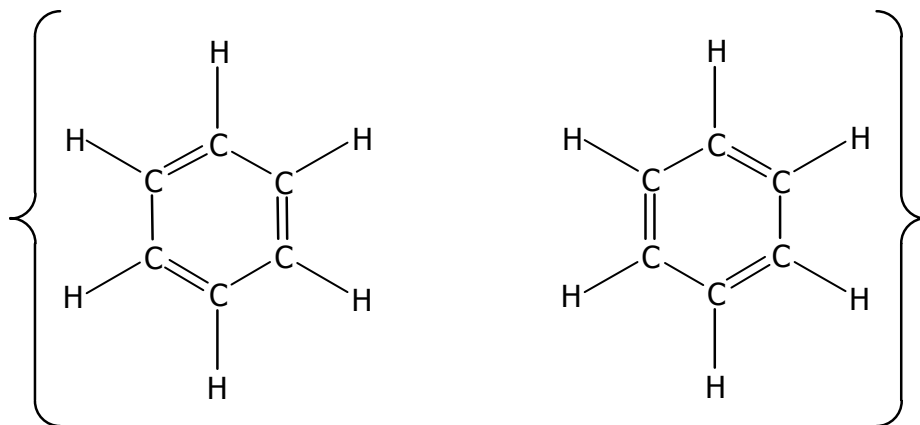


Konačni produkt te adicije je halogeni derivat alkana.

## 2.3. AROMATSKI UGLJIKOVODICI

Aromatski ugljikovodici čine zasebnu skupinu ugljikovodika, karakteristične građe. Svi aromatski ugljikovodici imaju šesteročlani prsten ugljikovih atoma, međusobno vezanih kao u grafitu. Čak što više građu aromatskih ugljikovodika možemo promatrati upravo sa stajališta strukture jednog sloja u grafitu iz kojega smo izvadili jedan, dva ili više prstenova međusobno vezanih. Na mjestima gdje su prstenovi izvađeni, odnosno veze s okolnim atomima ugljika prekinute, u molekulama aromatskih ugljikovodika dolaze atomi vodika ili, pak, metilne, etilne, ili općenito alkilne skupine. Budući da su prvi ugljikovodici takve građe izolirani iz različitih aromatičnih smola, dobili su naziv aromatski ugljikovodici (grč. árōma – mirodija, mirišljiva trava).

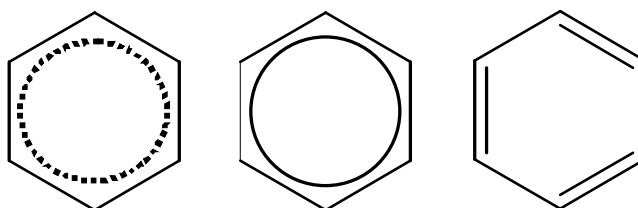
**Benzen** (benzol),  $\text{C}_6\text{H}_6$ , prvi je i najjednostavniji član u nizu aromatskih ugljikovodika. Molekula mu se sastoji od šest atoma ugljika međusobno povezanih u pravilan šesteročlani prsten. Strukturu molekule benzena možemo prikazati i pomoću klasičnih formula s valentnim crticama. Da bismo zadovoljili pravilo da se oko svakog atoma ugljika mora nalaziti 8 elektrona, u benzensku jezgru postavljamo tri dvostruke veze. U tom slučaju tri preostale veze bit će jednostruke. Znamo da je dvostruka veza uvijek kraća od jednostruke.



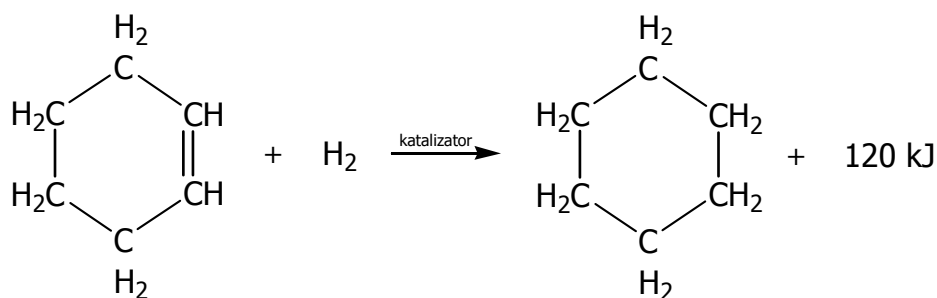
Mjerenja pokazuju da su sve veze u benzenskoj jezgri jednake duljine i jednako vrijedne. Zato strukturu molekule benzena moramo prikazati pomoću dvije formule u kojima su položaji dvostruke i jednostruke veze zamijenjeni.

Time želimo naglasiti da u molekuli benzena postoji rezonancija između stanja prikazanih dvjema formulama. U tiskanim tekstovima najčešće se piše samo jedna od dane dvije formule. Negdje se to označava šesteročlanim prstenom s krugom u sredini, a najčešće se piše jednostavan šesteročlan prsten. Isto se tako ispuštaju atomi vodika vezani za benzensku jezgru. Slika dolje prikazuje nekoliko načina pisanja formule benzena.

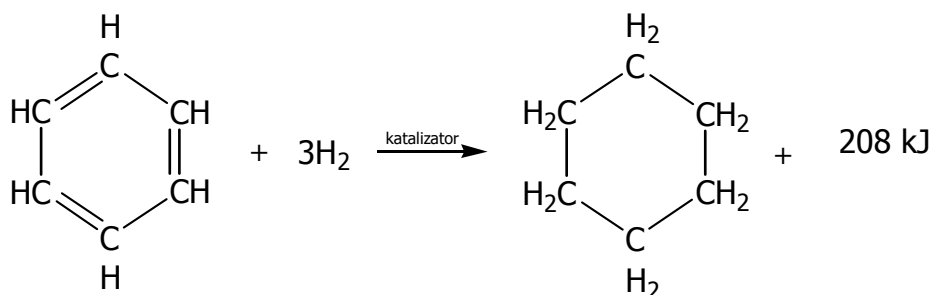
**Slika 2-4.** Nekoliko načina pisanja formule benzena



**Kemijska svojstva benzena.** Molekula benzena je neobično stabilna i uobičajeni reagensi na dvostruke veze ne adiraju se lako na benzensku jezgru. Kao mjera relativne stabilnosti benzena i nezasićenih ugljikovodika u reakcijama adicije može se uzeti toplina koja se oslobađa pri katalitičkom hidrogeniranju. Uzmimo kao primjer jedan ciklički nezasićeni ugljikovodik po strukturi najbliži benzenu

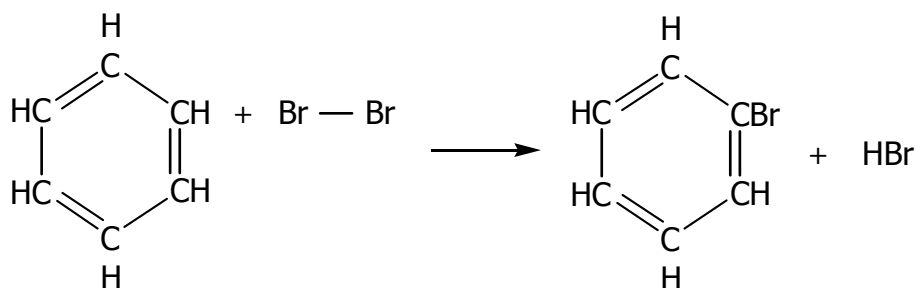


Katalitičkim hidrogeniranjem cikloheksana oslobađa se 120 kJ topline po g-molu. Kada bi u benzenu bile tri dvostruke veze, njegovim bi se katalitičkim hidrogeniranjem moralo osloboditi  $3 \times 120$  kJ toplinske energije po g-molu. Mjerenja pokazuju da se katalitičkim hidrogeniranjem oslobađa samo 208 kJ toplinske energije po g-molu.



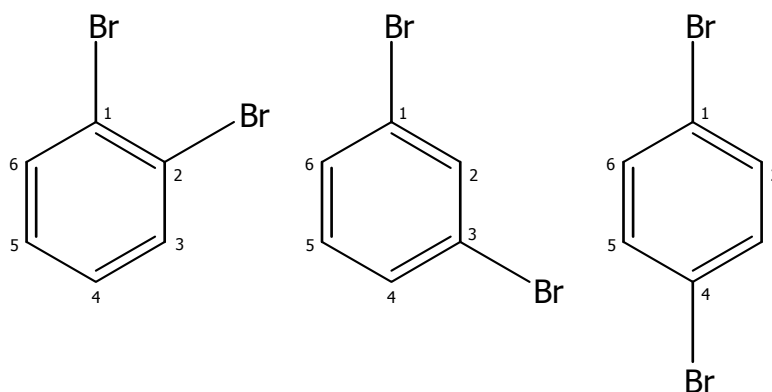
Prema tome benzen je za 152 kJ po g-molu energijski siromašniji, a to ujedno znači stabilniji od odgovarajućega nezasićenog ugljikovodika koji bi imao strukturu s čvrsto postavljenim dvostrukim vezama.

Nasuprot tome vodikovi atomi vezani za benzensku jezgru puno se lakše supstituiraju nego atomi vodika u alkana. Tako brom reagira s benzenom uz prisutnost željezne pilovine kao katalizatora, i to na ovaj način:



Produkti reakcije supstitucije su brombenzen i bromovodik. Kao što smo pokazali, reakcije supstitucije javljaju se kod zasićenih ugljikovodika, pa takav ishod reakcije upućuje na posebnu postojanost benzenske jezgre. To svojstvo imaju svi aromatski ugljikovodici.

Benzen može reagirati s bromom i tako da se dva atoma vodika supstituiraju atomima broma. Produkt supstitucije je dibrombenzen,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ . Ustanovljeno je da postoje tri različita derivata (lat. derivare – odvesti) dibrombenzena. Oni imaju iste molekulske formule, ali različite strukturne formule. Međusobno se razlikuju po položaju atoma broma na benzenskoj jezgri.



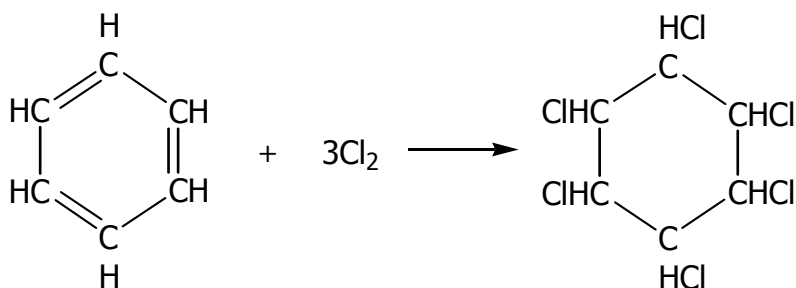


Označimo li atome ugljika u benzenskoj jezgri brojevima, i to tako da brojim u smjeru kazaljke na satu, onda će se ti derivati redom nazivati:

- 1,2-dibrombenzen ili orto-dibrombenzen,
- 1,3-dibrombenzen ili meta-dibrombenzen,
- 1,4-dibrombenzen ili para-dibrombenzen.

Općenito, kada se na benzenskom prstenu dva supstituenta nađu na dva susjedna atoma ugljika, onda se kaže da se oni nalaze na orto-položaju, što se skraćeno označava s o-. Za supstituente koji se nalaze na prvom i trećem ugljikovu atomu kažemo da se nalaze u meta-položaju, ili skraćeno m-. Supstituenti su u para-položaju kada se nalaze na dva ugljikova atoma koja u benzenskom prstenu stoje jedan nasuprot drugome. Analogno se i para-položaj skraćeno označava s p-.

Benzen i njegovi derivati podliježu i reakcijama adicije, ali tek u posebnim uvjetima. Kao što smo na početku pokazali, adicija vodika na benzensku jezgru teče tek uz prisutnost katalizatora. Konačni produkt te reakcije, koju smo nazvali katalitičko hidrogeniranje, je zasićeni ciklički ugljikovodik, cikloheksan. Na benzen se adira klor tek pod djelovanjem svjetlosti, a kao konačni produkt kloriranja nastaje heksaklorcikloheksan, dakle derivat zasićenog ugljikovodika cikloheksana.



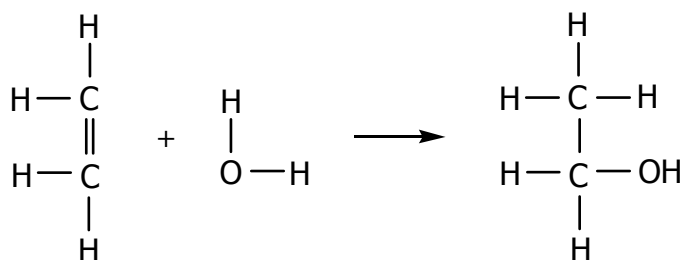
Heksacikloheksan se upotrebljava kao insekticid.

## 2.4. ALKOHOLI, ETERI I FENOLI

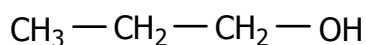
### Alkoholi

U određenim uvjetima, a to su visoka temperatura, povišeni tlak i prisutnost katalizatora, na molekulu etena,  $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ , može se adirati molekula vode.

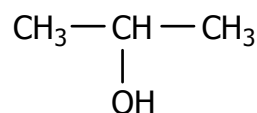
Dobiveni produkt,  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{OH}$ , je derivat etana, a naziva se etanol, odnosno etilni alkohol. Alkoholi su spojevi koji sadrže hidroksilnu skupinu,  $\text{—OH}$ , vezanu preko atoma kisika s ugljikovim atomom iz lanca. Hidroksilna skupina uvjetuje karakteristična svojstva alkohola, pa je nazivamo još i funkcionalna (lat. fungi – vršim, obavljam) skupina.



Alkoholi kojima molekula sadrži samo jednu skupinu  $\text{—OH}$  nazivaju se jednovalentni alkoholi, a s dvije skupine  $\text{—OH}$  su dvovalentni, s tri trovalentni alkoholi itd. Jednovalentni alkoholi također čine niz u kojemu se naziv pojedinog alkohola tvori tako da se nazivu odgovarajućeg ugljikovodika doda nastavak  $\text{-ol}$ , na primjer metanol  $\text{CH}_3\text{OH}$ , etanol,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , propanol,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , butanol  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , i drugi. Budući da u propanolu skupina  $\text{—OH}$  može doći na dva različita mjesta u molekuli, razlikujemo i dva propanola, 1-propanol i 2-propanol.



1-propanol

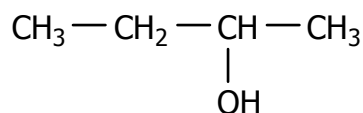


2-propanol

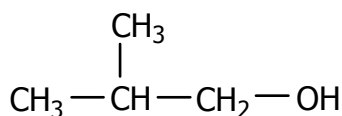
Butanol ima čak četiri izomera, koji imaju ove strukturne formule:



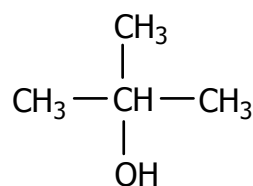
1-butanol



2-butanol



2-metil-1-propanol



2-metil-2-propanol

Alkoholi se nadalje dijele prema položaju skupine  $\text{—OH}$  u molekuli. Razlikujemo primarne, sekundarne i tercijarne alkohole.

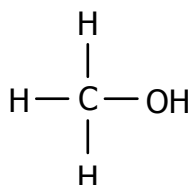
Primarni alkoholi su oni koji imaju skupinu  $\text{—OH}$  vezanu za ugljikov atom koji je neposredno vezan samo s još jednim atomom ugljika. Primarni alkoholi su npr. metanol,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , etanol,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , 1-propanol,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , 1-butanol,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , i 2-metil-1-propanol,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ .

Sekundarni su oni alkoholi koji imaju skupinu —OH vezanu za onaj atom ugljika koji je neposredno vezan s još dva atoma ugljika. Od dosada spomenutih alkohola sekundarni su 2-propanol i 2-butanol.

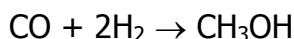
Tercijarni su oni alkoholi koji imaju skupinu —OH vezanu za onaj atom ugljika koji je neposredno vezan s još tri atoma ugljika. Od spomenutih alkohola samo je 2-metil-2-propanol tercijarni alkohol.

Po istim pravilima nazivamo i atome ugljika u bilo kojoj molekuli. Primarni ugljikov atom je onaj atom koji je neposredno vezan s jednim atomom ugljika. Sekundarni atom ugljika vezan je još s dva atoma, a tercijarni s tri atoma ugljika.

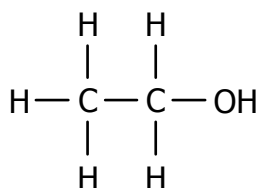
**Metanol** (metilni alkohol) je prvi u nizu alkohola. Odvodi se od metana u kojemu je jedan atom vodika zamijenjen skupinom —OH.



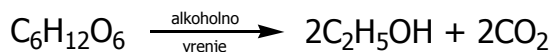
Metanol je bezbojna tekućina, vrije na 65°C, miješa se s vodom u svakom omjeru. Vrlo je otrovan, služi kao otapalo i za sintezu mnogih tvari. Dobiva se suhom destilacijom drva ili sintezom iz ugljikovog monoksida i vodika, na temperaturi od 300 do 400°C i pod tlakom od 200 do 300 atm uz prisutnost katalizatora.



**Etanol** (etilni alkohol) je naredni član u nizu alkohola. Odvodi se od molekule etana u kojoj je jedan atoma vodika zamijenjen skupinom —OH.

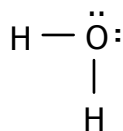


Etanol je bezbojna tekućina, vrije kod 78 °C, a manje je otrovan od metanola. S vodom se miješa u svakom omjeru. Služi kao otapalo, u sintezi organskih spojeva i za pripremu žestokih pića. Dobiva se na nekoliko načina, a najpoznatija je metoda razgradnje šećera pomoću fermentata. Taj postupak se naziva alkoholno vrenje.

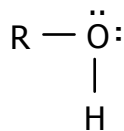


## Fizička svojstva alkohola

Alkoholi imaju mnogo više vrelište nego odgovarajući ugljikovodici jednake molekulske težine. To je posljedica građe molekula alkohola. Možemo smatrati da su alkoholi derivati vode, nastali tako da je u molekuli vode jedan atoma zamijenjen alkilom R—.



voda



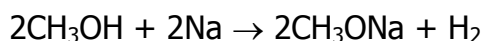
alkohol

Molekule alkohola mogu se slično kao i molekule vode međusobno povezivati vodikovim vezama. U stvaranju vodikove veze među molekulama alkohola mogu sudjelovati samo atomi vodika skupine —OH. Atomi vodika vezani s atomom ugljika ne mogu sudjelovati u stvaranju vodikovih veza. Dakle, relativno visoka vrelišta alkohola uzrokovana su stvaranjem vodikovih veza među molekulama alkohola.

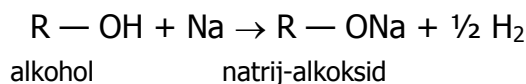
Topljivost alkohola u vodi ovisi o duljini lanca u alkilnom dojelu molekule alkohola. Tako se metanol, etanol i propanol miješaju s vodom u svakom omjeru, a u 100 g vode otapa se samo 8 g 1-butanola, 2,6 g 1-pentanola i 1 g 1-heksanola. Alkoholi s manjim brojem ugljikovih atoma u alkilnom dijelu su sličniji vodi. U 1-heksanolu prevladava alkilni dio, pa taj alkohol ima svojstva sličnija svojstvima ugljikovodika.

## Kemijska svojstva alkohola

Alkoholi reagiraju s metalnim natrijem na isti način kao i voda. Otapanjem natrija u metanolu nastaje natrij-metoksid i vodik.

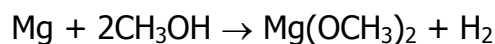


Na isti način reagira s natrijem bezvodni etanol, pri čemu nastaje natrij-etoksid. Analogno reagiraju i drugi alkoholi, za koje kažemo da daju alkoksidi.



Reakcija natrija s alkoholima ipak nije tako burna kao reakcija s vodom. Mogućnost da se atom vodika hidroksilne skupine u alkoholu zamijeni atomom natrija upućuje nas na to da alkohole možemo smatrati vrlo slabim kiselinama.

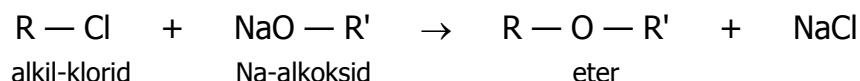
Osim natrija i drugi aktivni metali reagiraju s alkoholima i tvore alkoksidge. Magnezij npr. reagira s bezvodnim metanolom i daje magnezij-metoksid.



Aluminij i titan u nešto složenijim uvjetima reakcije reagiraju na analogan način s alkoholima i tvore alkoksidge formule  $\text{Al}(\text{OR})_3$  ili  $\text{Ti}(\text{OR})_4$ .

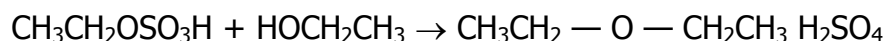
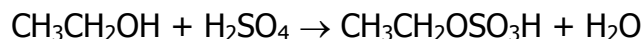
## Eteri

Međusobnom reakcijom alkoksidge metala i alkilhalogenida nastaje nova vrsta spoja u kojemu kao da je vodik skupine  $\text{—OH}$  iz alkohola zamijenjen alkilom.



Spojeve opće formule  $\text{R—O—R}'$  nazivamo eterima. Svi eteri imaju atom kisika neposredno vezan za dva atoma ugljika iz dva jednaka ili različita alkila.

**Dietileter**,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—O—CH}_2\text{CH}_3$ , obično nazivamo samo eter. Može ga se dobiti blagim zagrijavanjem etanola s koncentriranom sumpornom kiselinom.



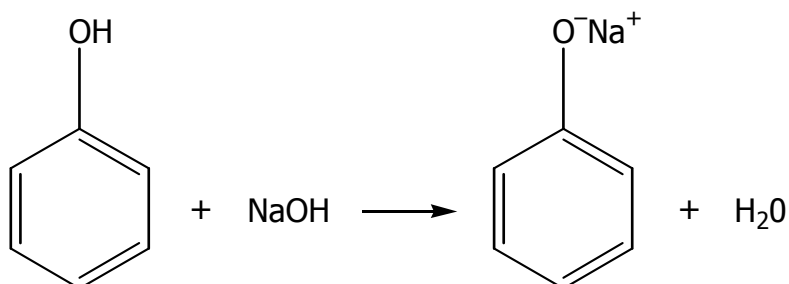
Može se smatrati da molekula etera nastaje oduzimanjem vode iz dviju molekula alkohola pomoću sumporne kiseline. Eter je bezbojna, vrlo hlapljiva tekućina karakteristična mirisa, vrije na 35 °C. Općenito, vrelišta etera su mnogo niža od vrelišta odgovarajućih alkohola jer se molekule etera ne mogu međusobno povezivati preko vodikovih veza. Eter se upotrebljava kao otapalo za mnoge tvari, a također i kao sredstvo za anesteziju. Lako je hlapljiv, a pare etera u smjesi sa trakom su eksplozivne, te je zato u radu s eterom potreban izuzetan oprez.

## Fenoli

Fenolima nazivamo sve aromatske spojeve koji imaju hidroksilne skupine vezane izravno za aromatsku jezgru. Prema broju hidroksilnih skupina razlikujemo jedno, dvo , tro ili viševalentne fenole.

**Hidroksibenzen**,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , kojega nazivaju još i fenol, najjednostavniji je od svih fenola. On je derivat benzena u kojemu je jedan atom vodika zamijenjen hidroksilnom skupinom.

Hidroksibenzen pokazuje svojstva slabe kiseline, jače od alkohola, jer reagira i s natrij-hidroksidom, a alkoholi reagiraju samo s metalnim natrijem.



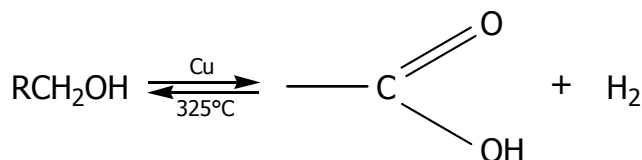
Tu razliku između fenola i alkohola uzrokuje aromatska jezgra. Ona privlači elektrone, pa se vodik iz hidroksilne skupine lakše odvaja. On je „kiseliji“ u fenolu nego u alkoholu.

Hidroksibenzen je bezbojna kristalna tvar, otrovan je i djeluje na bakterije, pa se primjenjuje kao dezinfekcijsko sredstvo. U industriji se upotrebljava za proizvodnju plastičnih masa.

## 2.5. ALDEHIDI I KETONI

### Aldehidi

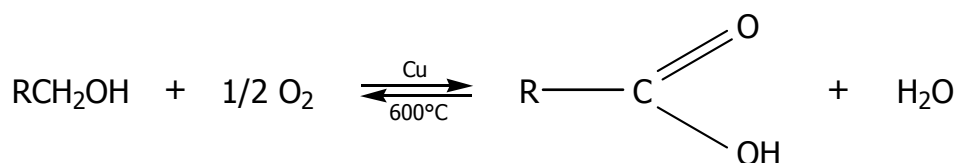
Ako se pare primarnog alkohola prevode preko bakra ugrijanog na 300 do 325°C, izdvaja se vodik iz molekule alkohola.



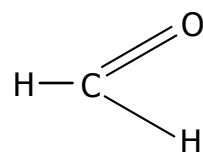
Takav alkohol nekada su nazivali „alcohol dehydrogenatus“, pa je uzimanjem početnih dijelova tih riječi dobiven naziv aldehyd.

Spojeve koji sadrže  $-\text{C}(=\text{O})\text{H}$  skupinu nazivamo aldehidi, a samu skupinu aldehidna skupina.

Aldehidi se često dobivaju katalitičkom oksidacijom alkohola. Pare primarnog alkohola pomiješane sa zrakom prevode se preko bakra ili srebra na temperaturi od oko 600 °C. Alkohol  $\text{RCH}_2\text{OH}$  se oksidira prema izrazu:



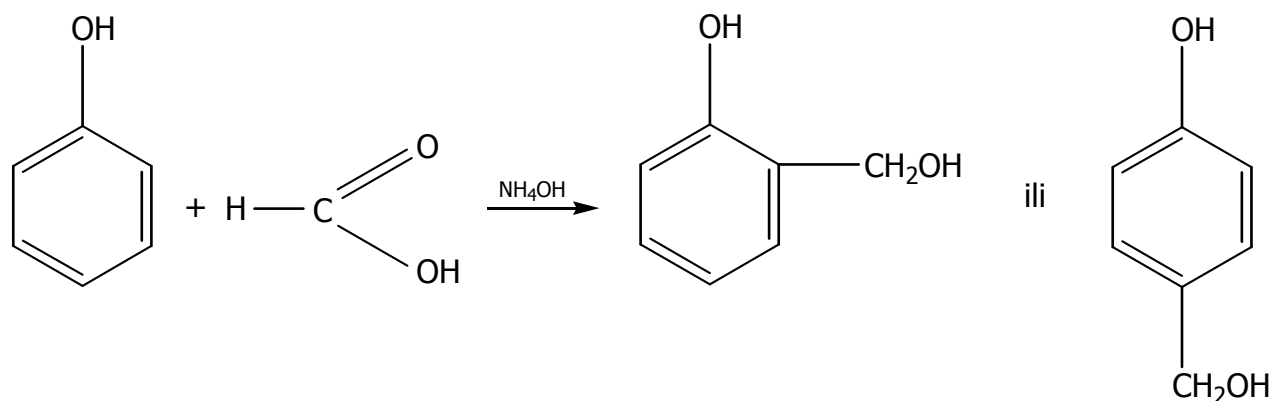
**Formaldehid.** Oksidacijom metanola dobiva se najjednostavniji aldehid, formaldehid (metanal).



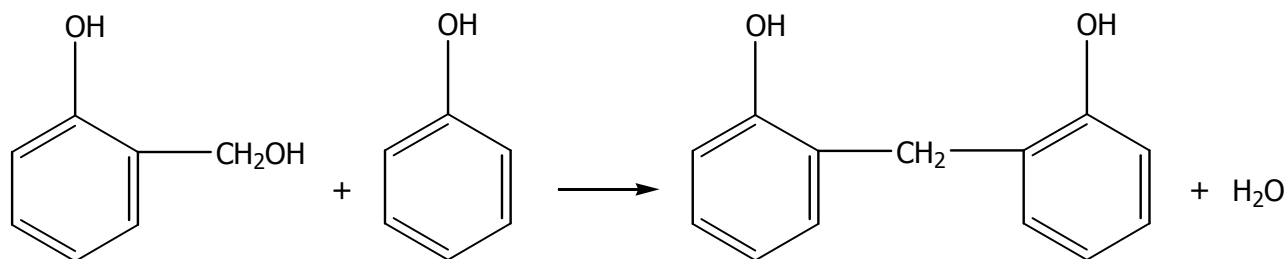
On je bezbojan plin oštra mirisa i topljiv je u vodi. Dolazi kao 35-40%-tna vodena otopina pod nazivom formalin. Djeluje otrovno na mikroorganizme pa se upotrebljava za dezinfekciju i konzerviranje bioloških preparata.

Formaldehid se upotrebljava za proizvodnju bakelita, jedne od prvih plastičnih masa. Ako se smjesa fenola i formaldehida zagrije uz prisutnost bazičnih katalizatora, kao što su amonij-hidroksid i natrij-hidroksid, nastaje polimerizacija.

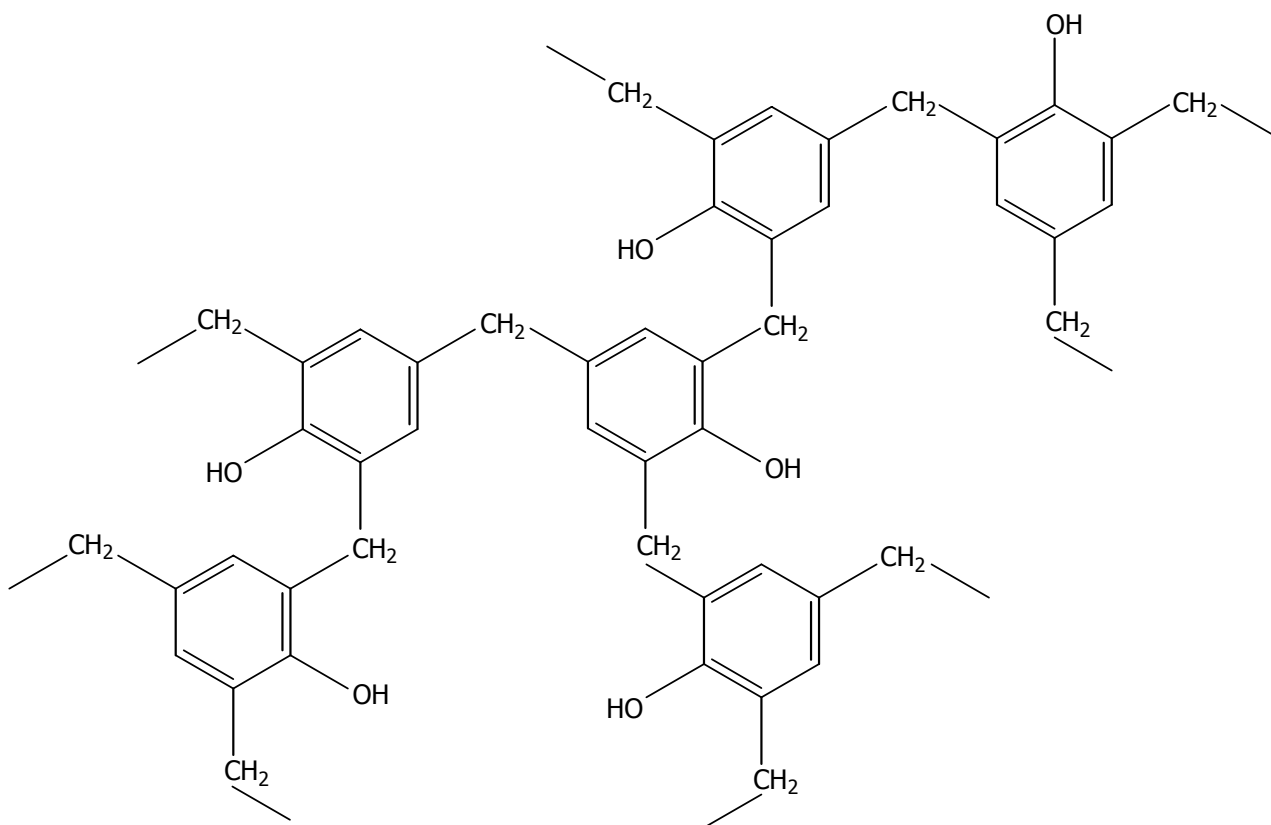
Reakcija počinje tako da se na molekulu fenola u orto- ili para-položaju veže molekula formaldehida, pri čemu nastaje spoj koji možemo svrstati u alkohole.



Reakcija se nastavlja dalje tako da skupine  $-\text{CH}_2\text{OH}$  reagiraju s molekulama fenola uz izlaženje vode prema shemi:

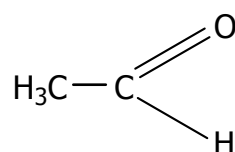


Ako se zagrijavanje nastavi, reakcija teče dalje tako da se konačno stvara trodimenzionalni skelet.

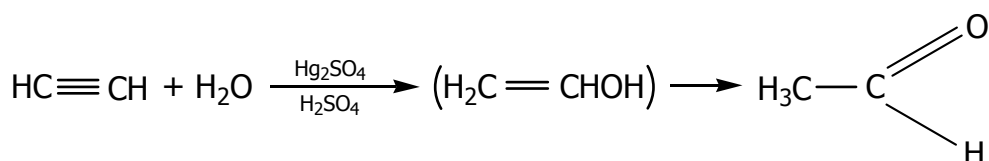


Konačni produkt je „smola“, čvrsti polimer poznat pod nazivom bakelit.

**Acetaldehid.** Oksidacijom etanola dobiva se acetaldehid (etanal), vrlo hlapljiva tekućina vrelišta pri 21 °C. Intenzivnog je mirisa i topljiv u vodi, lako se oksidira u octenu kiselinu,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .



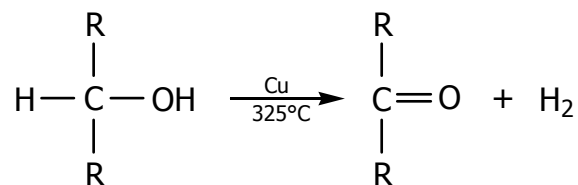
Acetaldehid spada među važne sirovine u industrijskoj proizvodnji raznih organskih spojeva. Zbog toga je važno i njegovo industrijsko dobivanje. Osim tipične metode, oksidacije etanola zrakom uz pogodan katalizator, acetaldehid se industrijski dobiva i iz acetilena. Reakcija dobivanja acetaldehida temelji se na adiciji vode na aceten uz prisustvovanje živa (II)-sulfata kao katalizatora. Najprije nastaje kao među proizvod jedan nestabilan spoj s dvostrukom vezom, koji odmah prelazi u acetaldehid.



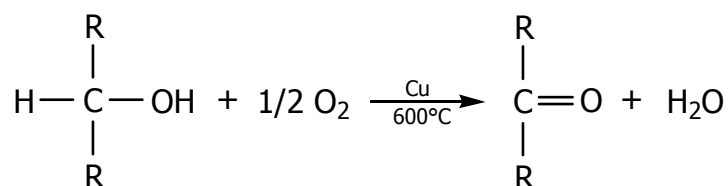


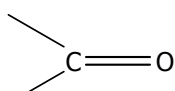
## Ketoni

Ketoni nastaju dehidrogenacijom ili oksidacijom sekundarnih alkohola u istim uvjetima pri kojima se provodi oksidacija primarnih alkohola. Događa se ova reakcija:

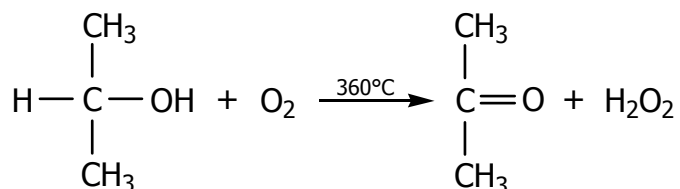


ili:



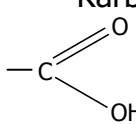
Spojeve koji sadrže skupinu  neposredno vezanu za atome ugljika nazivamo ketoni, a samu skupinu keto-skupinom.

Aceton, (propanon ili dimetilketon)  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , najjednostavniji je i ujedno najvažniji keton. Dobiva se oksidacijom 2-propanola zrakom bez katalizatora na temperaturi od  $360^{\circ}\text{C}$ . Produkti reakcije su aceton i vodik-peroksid.

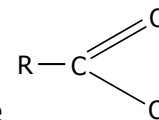


Aceton je bezbojna tekućina karakteristična mirisa, topljiv je u vodi, te se najviše upotrebljava kao otapalo u industriji boja i lakova. Vrlo je zapaljiv, zbog niskog vrelišta od  $56^{\circ}\text{C}$  lako isparava i čini eksplozivne smjese sa zrakom.

## 2.6. KARBONSKE KISELINE

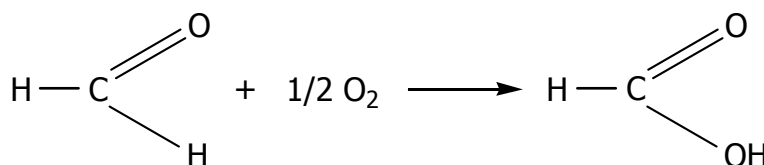
Karbonske kiseline (lat. carbo – ugljen) su spojevi s karakterističnom skupinom  koju nazivamo karboksilna skupina. Kiseline koje sadrže samo jednu karboksilnu

skupinu nazivaju se monokarbonske kiseline, s dvije karboksilne skupine – dikarbonske itd. Karboksilna skupina je u kiselinama općenito vezana na neki radikal R—. To može biti vodik ili neki alkil. U tom slučaju govorimo o zasićenim karbonskim kiselinama. Ako radikal R— sadrži nezasićeni lanac, govorimo o nezasićenim kiselinama.



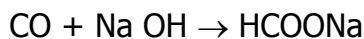
Karbonske kiseline u vodi slabo disociraju dajući karboksilat ione i vodikove ione  $\text{H}^+$ . U usporedbi s mineralnim kiselinama one su slabe kiseline. Međutim, u usporedbi s alkoholima, za koje je već prije rečeno da imaju vrlo slabo izražena kiselinska svojstva, karbonske kiseline pokazuju znatno veću kiselost.

**Mravlja kiselina.** Oksidacijom formaldehida nastaje mravlja kiselina.

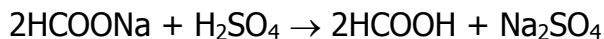


To je najjednostavnija u nizu karbonskih kiselina. Naziva se po tome što je dobivena iz mravi, bezbojna je tekućina oštra mirisa, miješa se s vodom, te na koži izaziva bolne mjehuriće.

Mravlja kiselina, osim oksidacijom formaldehida, na veliko se dobiva uvođenjem ugljikova monoksida u otopinu natrijeva hidroksida pri povišenoj temperaturi i povišenom tlaku, prema izrazu:

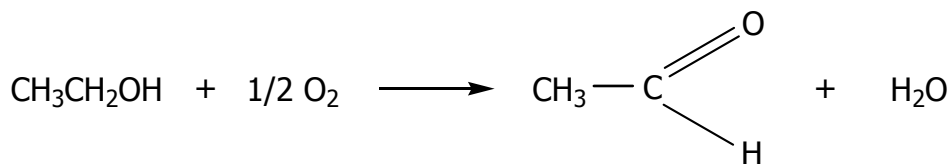


Tom reakcijom dobivena je sol mravlje kiseline – natrijev formijat. Općenito se soli mravlje kiseline nazivaju formijati (lat. formica – mrav). Iz natrijeva formijata mravlja kiselina, kao slabija kiselina, oslobađa se djelovanjem sumporne kiseline:



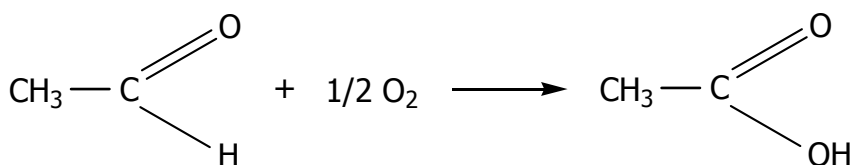
Iz te smjese čista mravlja kiselina može se dobiti destilacijom pod sniženim tlakom. Pri normalnom atmosferskom tlaku mravlja kiselina se destilira kod 101 °C, a pri tlaku od 100 mm Hg destilira se već kod 50 °C.

**Octena kiselina**,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , druga je u nizu karbonskih kiselina. Dobiva se oksidacijom etanola u acetaldehid (etanal),  $\text{CH}_3\text{COH}$ , koji se dalje oksidira u kiselinu.



etanol

acetaldehid (etanal)

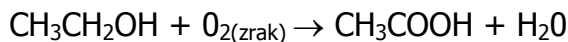


octena kiselina

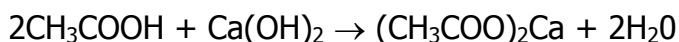
Octena kiselina je tekućina bez boje, oštra mirisa, vrije kod 118 °C. Čista octena kiselina (bez vode) tali se na 16,6 °C, što znači da se već pri temperaturi nešto nižoj od sobne skruti u kristale. Tad je slična ledu, pa je nazivaju još i ledena octena kiselina.

Octena kiselina je s obzirom na upotrebu najvažnija karbonska kiselina. Koristi se u kemijskoj industriji za dobivanje mnogih boja, lijekova i drugih.

Octena kiselina je glavna komponenta octa. Na primjer vinski ocat nastaje tako da se alkohol sadržan u vinu oksidira kisikom iz zraka uz pomoć octenih bakterija (acetobacter) u octenu kiselinu.



Octena kiselina dobiva se na veliko i suhom destilacijom drva. Od drugih spojeva koji tom prilikom nastaju, metanola, acetona i drugi, odvaja se neutralizacijom gašenim vapnom, pri čemu nastaje kalcij-acetat. Soli octene kiseline nazivaju se acetati (lat. acetum – ocat).



Slaba octena kiselina istiskuje se iz kalcijeva acetata pomoću jake sumporne kiseline. Iz dobivene smjese čista octena kiselina izdvaja se destilacijom, a destilat obično sadrži najviše 80% octene kiseline.

### Svojstva monokarbonskih kiseline

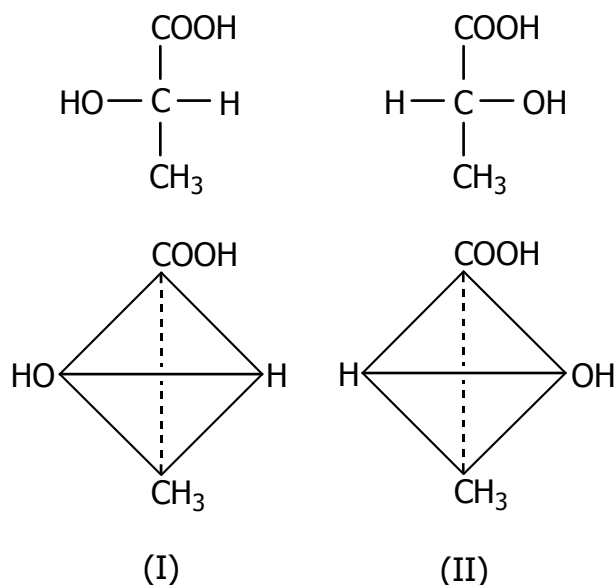
U nizu karbonskih kiseline iza octene kiseline je propionska kiselina,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ , zatim maslačna,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ , i drugih. Kiseline koje sadrže do 9 atoma ugljika pri sobnoj temperaturi su tekućine. S više od 9 ugljikovih atoma su čvrste tvari, po izgledu parafinu. Često se nazivaju masne kiseline jer su neke od njih sadržane u mastima, na primjer palmitinska,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$  i stearinska kiselina,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ .

Monokarbonske zasićene kiseline pokazuju približno istu kiselost. Mravlja kiselina je nešto jača kiselina, tj. u vodenim otopinama jače disocira. Općenito jakost karbonskih kiselina  $R-COOH$  ovisi o svojstvima radikala  $R-$ . Ako je radikal  $R-$  tako građen da privlači zajednički elektronski par iz veze s ugljikom karboksilne skupine, pomaknut će se istovremeno elektroni u karboksilnoj skupini prema atomu ugljika. Zbog toga će se na atomu vodika karboksilne skupine pojaviti mali pozitivni naboj. Proton  $H^+$  lakše će se odcjepljivati, tj. kiselina će u vodenoj otopini biti jače disocirana. Utjecaj radikala  $R-$  može se najbolje uočiti ako se promatra kiselost derivata octene kiseline: monokloroctene kiseline,  $CH_3ClCOOH$ , dikloroctene kiseline  $CHCl_2COOH$ , i trikloroctene kiseline,  $CCl_3COOH$ . Već smo uočili da je klor elektronegativniji od ugljika, odnosno jače privlači elektrone, pa će jakost tih kiselina rasti od octene, monokloroctene, dikloroctene do trikloroctene, koja je najjača. Trikloroctena kiselina po svojoj jakosti može se usporediti s mineralnim kiselinama.

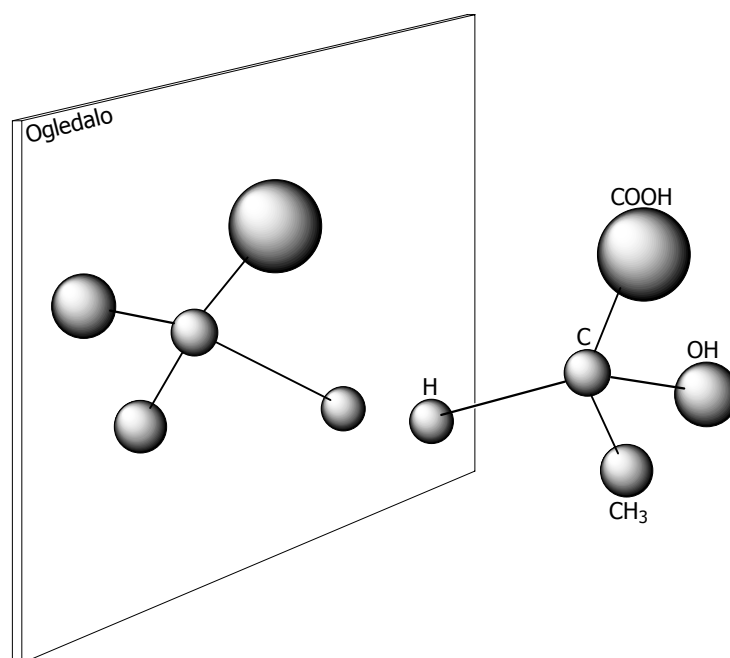
## Hidroksikiseline

Hidroksikiseline osim karboksilne skupine sadrže i hidroksilnu skupinu  $-OH$ . Kao primjer takve kiseline spomenuti ćemo mliječnu kiselinu. Ona se nalazi u kiselom mlijeku, gdje je nastala djelovanjem bakterija koje uzrokuju mliječno kiselo vrenje. Mliječna kiselina javlja se i u mišićnom tkivu.

Možemo napisati dvije različite projekcijske formule mliječne kiseline.



Već smo nekoliko puta naglašavali da su kovalentne veze što ih čine atomi ugljika usmjerene prema glavnom tetraedru. Načinimo li model mliječne kiseline, primijetiti ćemo da se mogu dobiti dva različita modela. Slika 2-5 prikazuje raspored pojedinih skupina oko centralnog atoma ugljika. Iako su za centralni atom vezane iste skupine, ta dva modela se ne mogu poklopiti jedan s drugim. Oni se međusobno odnose kao predmet i njegova slika u ogledalu, odnosno kao lijeva i desna ruka.

**Slika 2-5.** Zrcalno simetrične molekule mliječne kiseline

Pojavu da molekula iste formule i strukture može imati dva različita prostorna rasporeda atoma, odnosno atomskih skupina, nazivamo stereoizomerija (grč. stereós – u složenicama označava prostornost).

Stereoizomeri javljaju se samo onda ako su za bar jedan atom ugljika u molekuli vezana četiri različita atoma ili skupine atoma. Takav atom ugljika naziva se asimetrični atom ugljika.

Prema tome, kao što postoji lijeva i desna ruka, tako postoji lijeva i desna molekula mliječne kiseline. Pokazalo se je da lijeva mliječna kiselina zakreće ravninu polarizirane svjetlosti ulijevo, a desna mliječna kiselina zakreće ravninu polarizirane svjetlosti udesno. Tako mliječna kiselina izolirana iz mišića zakreće ravninu polarizirane svjetlosti udesno, što znači da prostorni raspored atoma u njezinoj molekuli odgovara formuli II. Mliječna kiselina izolirana iz kiselog mlijeka ne zakreće ravninu polarizirane svjetlosti. Ustanovljeno je da je to zapravo smjesa koja se sastoji od jednakog broja molekula lijeve i desne mliječne kiseline. Takvu smjesu nazivamo racemična mliječna kiselina.

## 2.7. ESTERI, MASTI I ULJA

### Esteri

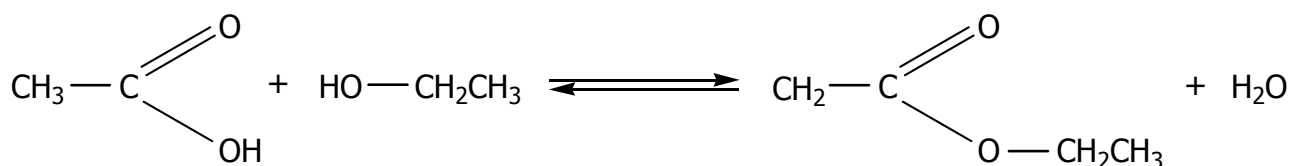
Esteri nastaju međusobnom reakcijom kiselina i alkohola. Estere tvore organske i anorganske kiseline. Monokarbonske kiseline reagiraju s alkoholima prema općoj jednadžbi:



Nastajanje estera naziva se esterifikacija. To je relativno spora reakcija i može se ubrzati dodatkom sumporne kiseline kao katalizatora. U toku esterifikacije smanjuje se postupno broj molekula alkohola i kiselina, a povećava se broj molekula estera i vode. Međutim, čim ester i voda nestanu, počinju međusobno reagirati dajući alkohol i kiselinu, pa takvu reakciju obrnutog smjera nazivamo hidroliza estera. Kada je broj molekula estera koje nastaju esterifikacijom jednak broju molekula estera koje se razlažu hidrolizom, reakcija je u ravnoteži. To znači da se koncentracije tvari dalje ne mijenjaju.

Esteri organskih kiselina obično su ugodna mirisa, koji najčešće podsjeća na voće. Zato se mnogi od njih upotrebljavaju kao voćne esencije. Tako miris etilacetata podsjeća na staro vino, ester izoamilnog alkohola,  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$  i octene kiseline, izoamilacetat,  $\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$ , miriše na kruške, etanol i maslačna kiselina,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ , daju ester koji ima miris po ananasu.

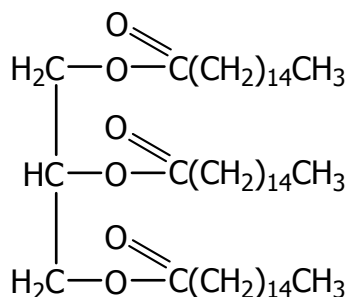
**Etilacetat**, etilni ester octene kiseline,  $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ , nastaje reakcijom između octene kiseline i etanola.



Ako se za reakciju upotrijebi na primjer 1 g-mol octene kiseline i 1 g-mol etanola, ravnoteža će se uspostaviti kada reakcijom nastanu 2/3 g-mola estera i 2/3 g-mola vode. Smjesa će sadržavati još 1/3 g-mola alkohola i 1/3 g-mola kiseline. Pomiješaju li se 1 g-mol čistog estera i 1 g-mol vode, oni će međusobno reagirati tako dugo dok smjesa opet ne bude sadržavala 2/3 g-mola estera, 2/3 g-mol vode, 1/3 g-mol octene kiseline i 1/3 g-mol etanola. Treba, međutim, napomenuti da se ravnoteža spomenute, a također i ni jedne druge kemijske reakcije ne može pomaknuti dodatkom katalizatora. Katalizatori samo pomažu da se do ravnotežnog stanja prije dođe, dakle oni utječu na brzinu kemijske reakcije.

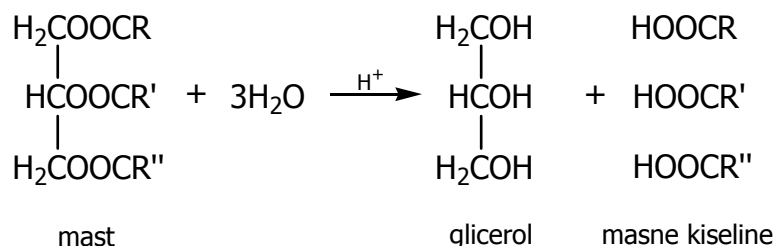
## Masti i ulja

Masti i ulja su esteri trovalentnog alkohola glicerola,  $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})\text{CH}_2\text{OH}$ , poznatog kao „glicerin“, i viših masnih kiselina. Ester glicerola i palmitinske kiseline ima formulu:



U sastavu prirodnih masti obično ulaze bar dvije ili tri različite masne kiseline. Budući da je glicerol stalni sastojak svih masti, razlike među mastima uvjetovane su upravo kiselinama koje su s glicerolom vezane. U čvrstim mastima prevladavaju zasićene masne kiseline, a u uljima nezasićene masne kiseline.

Voda u prisutnosti kiseline razlaže masti na slobodne masne kiseline i glicerol.



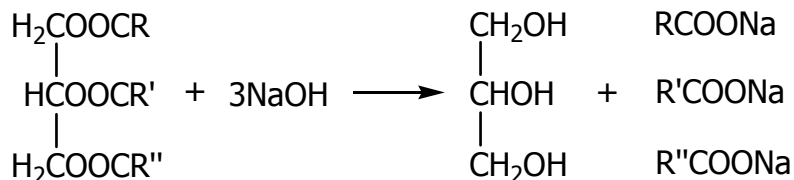
Reakcija razlaganja masti sastoji se u djelovanju vode, pa kažemo da je to hidroliza masti.

Ulja koja sadrže nezasićene masne kiseline više su podložna kvarenju u odnosu prema mastima koje sadrže zasićene masne kiseline. Čvrste masti često su i prikladnije za pripremanje hrane. Zato se ulja u industrijskim razmjerima podvrgavaju katalitičkom hidrogeniranju, odnosno adiciji vodika na dvostruke veze nezasićenih masnih kiselina, kako bi nastale zasićene masne kiseline, odnosno čvrste masti. Na taj se način, na primjer, proizvodi margarin, kod kojega se raznim dodacima može postići čak i okus sličan maslacu. Hranjiva vrijednost margarina obično ne zaostaje za hranjivim vrijednostima maslaca.

## 2.8. SAPUNI I DETERGENTI

### Sapuni

Masti se mogu hidrolizirati također i djelovanjem jakih lužina, kao što su natrijev ili kalijev hidroksid.



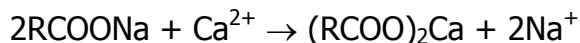
Pored glicerola nastaju i soli masnih kiselina, a zajednički im je naziv sapuni. Sapuni su smjese natrijevih soli viših masnih kiselina. Mnogo se primjenjuju kao sredstva za pranje, najviše natrijevi sapuni jer su čvrsti, a u industriji kalijevi sapuni koji su mekani.

Djelovanje sapuna kao sredstva za pranje objašnjava se ovako. Sapuni u vodenoj otopini disociraju:

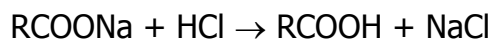


U nastalim ionima  $\text{RCOO}^-$  razlikujemo dva dijela. Ugljikovodični dio  $\text{R}-$  odbija vodu pa kažemo da je hidrofoban (grč. fobéo – bojim se). Drugi dio iona, karboksilna skupina  $-\text{COO}^-$ , privlači vodu, pa kažemo da je hidrofilan (grč. filos – prijatelj). Kako se nečistoće sastoje uglavnom od masti, ioni masne kiseline,  $\text{RCOO}^-$ , nastali disocijacijom sapuna, svojim hidrofobnim dijelom prodiru u čestice masti, a svojim hidrofilnim dijelom okrenuti su prema vodenoj otopini. Na taj se način masti pod djelovanjem sapuna rasprše u vrlo sitne kapljice koje se suspendirane u vodi lako isperu. Bez sapuna voda ne kvasi mast i ne ispiru je.

Natrijevi i kalijevi sapuni potpuno su topljivi u destiliranoj vodi, no obična voda sadrži kalcijeve soli koji reagiraju sa sapunima dajući netopljive kalcijeve sapune:



što uzrokuje velike gubitke sapuna kod pranja. Zato se za pranje sapunima uvijek biraju vode s malo otopljenih soli („mekane vode“), na primjer kišnica. Sapuni se nadalje ne mogu upotrebljavati u kiselim otopinama jer se djelovanjem kiselina razlažu na slobodne masne kiseline.





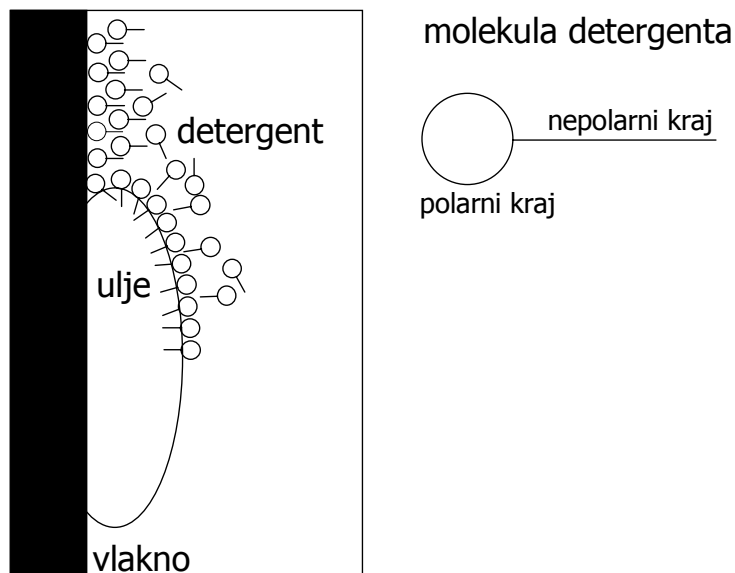
## Deterdženti

U posljednje vrijeme sapuni se kao sredstva za pranje zamjenjuju deterdžentima (lat. detergere – otirati, brisati). U svakidašnjem životu već se udomaćio naziv „deterdžent“ prema engleskom izgovoru latinske riječi. Kao deterdženti služe na primjer kiseli esteri viših alkohola (s 10 i više C-atoma) i sumporne kiseline, opće formule  $\text{ROSO}_3\text{H}$ . U obliku natrijeve soli,  $\text{ROSO}_3\text{Na}$ , oni se u vodi otapaju i disociraju:



Njihova otopina reagira neutralno, dakle različito od otopina sapuna koje pokazuju lužnatu reakciju. Nastali anioni  $\text{ROSO}_3^-$  također imaju hidrofobni dio  $\text{R}-$  i hidrofilni dio  $-\text{OSO}_3^-$ . Deterdženti peru po istom procesu kao i sapuni, ali efikasnije jer ne reagiraju s kalcijevim solima, ni s kiselinama.

**Slika 2-6.** Djelovanje deterdženata na čestice masti



Molekule deterdženta svojim hidrofilnim dijelovima apsorbiraju se na površinu vlakna, a hidrofobnim na čestice masnoća, pa na taj način nastaje doći u prostor između čestice masnoće i tekstilnog vlakna. To je potpomognuto neprekidnim gibanjem i trljanjem tkanine u otopini deterdženta. Velike čestice masnoća razbijaju se na manje, a na stvorenu površinu odmah se apsorbiraju molekule deterdženta. Kako su nepolarni, odnosno hidrofobni dijelovi molekule deterdženta okrenuti prema unutrašnjosti čestice masti, a polarni, odnosno hidrofilni dijelovi prema van, to će ovako „obučena“ čestica masti kvasiti vodom. Na taj se način čestice masnoća suspendiraju u vodi. Ispiranjem vodom uklanjaju se suspendirane čestice i suvišak deterdženta.

## 2.9. UGLJIKOHIDRATI

### Sastav i podjela

Ugljikohidrati su spojevi biljnog i životinjskog porijekla. To su spojevi koji se sastoje od ugljika, kisika i vodika. Naziv ugljikohidrati je izvorno izvedeno iz općenite formule  $C_mH_{2n}O_n$  ili  $C_m(H_2O)_n$ , što formalno odgovara hidratima ugljika, ali ovaj tip jednostavne definicije ne pokriva široku grupu ugljikohidrata. Vidimo da su u ugljikohidratima vodik i kisik sadržani u istom omjeru kao u vodi. U vrijeme kada se još nije poznavala struktura ugljikohidrata smatralo ih se spojevima ugljika i vode. Odatle im i potječe naziv koji se zadržao do danas.

Ugljikohidrati su polihidroksi spojevi koji se pojavljuju uobičajeno u prirodi, i to kao relativno male molekule (šećeri) ili kao veliki subjekti prošireni na makromolekularni stupanj (polisaharidi). Šećeri se oblikuju u stablu (zelene biljke) kao rani produkti fotosinteze iz ugljikovog dioksida i vode, a onda se pretvaraju u organske sastavne dijelove stabla kroz razne puteve biosinteze.

Šećeri u biljkama uglavnom djeluju kao izvor energije, dok polisaharidi, kao što je škrob, ispunjava potrebu za skladištenje rezervne hrane ili pridonose mehaničkoj čvrstoći stanične stijenke biljke (celuloze i hemiceluloza). Nadalje, razne vrste ugljikohidrata su uključeni kao neophodni izgrađujući elementi u prirodnim spojevima izводеći vitalne funkcije u živim organizmima.

Jednostavni ugljikohidrati nazivaju se šećeri ili saharidi (grč. *sákchar* – šećer). Šećeri se prema složenosti molekula dijele u nekoliko skupina.

Ugljikohidrati se mogu svrstati u sljedeće tri velike grupe:

1. **monosaharidi**  $\Rightarrow$  su po sastavu najjednostavniji šećeri koji se ne mogu dalje razložiti na jednostavnije šećere, gdje D-glukoza, D-manoza, D-galaktoza, D-ksiloza i L-arabinoza su najučestaliji sastavni dijelovi polisaharida stanične stijenke u drvu,
2. **oligosaharidi**  $\Rightarrow$  (grč. *oligoi* – malo njih) su složeniji šećeri koji se sastoje iz dva ili više jednostavnih šećera. Mogu se kemijskim reakcijama razložiti na jednostavne šećere (monosaharide). Sadrže nekoliko jedinica monosaharida vezani međusobno glikozidnim vezama, a još se nazivaju di-, tri-, tetrasaharidi itd. Naziv oligosaharidi je obično ograničen na grupu ugljikohidrata u kojima broj jedinica monosaharida je manji od deset,
3. **polisaharidi**  $\Rightarrow$  (grč. *polý* – mnogo) su kompleksne i velike molekule sastavljene od velikog broja jednostavnih šećera (monosaharida) vezanih međusobno glikozidnim vezama,
4. **poliuronidi**  $\Rightarrow$  su polisaharidi koji sadrže blokove uronske kiseline na glavnom lancu, te su tipični komponente u algama (morska trava) i pektinima,
5. **polihidrični alkoholi**  $\Rightarrow$  se svrstavaju kao ugljikohidrati u širem smislu, sastoje se od alicikličkih poliola (alditoli, glikitoli, ili „alkoholi šećera“) i aliciklički polialkoholi (ciklitoli).

Monosaharidi sadrže ili aldehid ili keto funkciju, pa prema tome se svrstavaju kao aldoze ili ketoze. Aldoze i ketoze se dalje mogu podijeliti na podgrupe ovisno o njihovom broju atoma ugljika (tablica 2-1). Prefiks deoksi se koristi onda kada je jedna od hidroksilnih grupa zamjenjena atomom kisika ( $R_3COH \rightarrow R_3CH$ ). Eterska grupa, obično metilna ( $R_3COH \rightarrow R_3COMe$ ), je označena prefiksom *O*-metil. Primjereno tome, prefiks za estersku grupu, kao što je acetat ( $R_3COH \rightarrow R_3CO-COMe$ ), je *O*-acetil.

**Tablica 2-1.** Niz aldoza

Broj atoma ugljika	Trioze	Tetroze	Pentoze	Heksoze
1	CHO	CHO	CHO	CHO
2	*CHOH	*CHOH	*CHOH	*CHOH
3	CH <sub>2</sub> OH	*CHOH	*CHOH	*CHOH
4		CH <sub>2</sub> OH	*CHOH	*CHOH
5			CH <sub>2</sub> OH	*CHOH
6				CH <sub>2</sub> OH

\* oznaka za asimetričan atom ugljika

## Monosaharidi

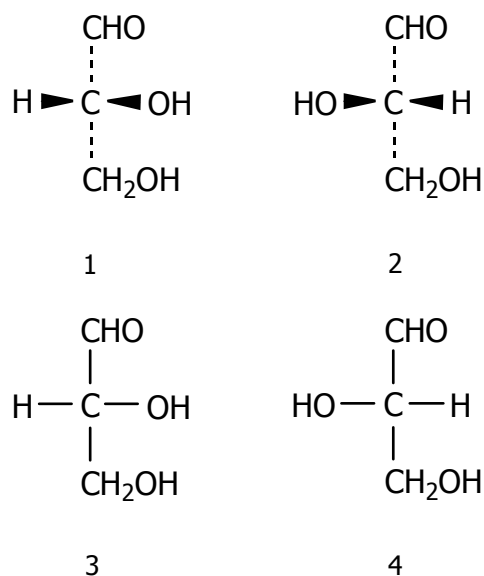
Većina monosaharida se javljaju kao glikozidi i kao jedinice u oligosaharidima i polisaharidima, te samo nekoliko od njih je prisutno slobodno u stablu. D-glukoza je najobilniji monosaharid u prirodi. Javlja se u slobodnom stanju u mnogim biljkama, pogotovo u voću, a može se pripremiti iz celuloze i škroba putem kisele i enzimske hidrolize. Od ostalih aldoheksoza, D-manoza i D-galaktoza su izuzetno važne komponente u drvnim poliozama (hemicelulozi). Najjednostavnija aldopentoza, najobilniji član hemiceluloze, je D-ksiloza i L-arabinoza. D-riboza je sastavni dio nukleozida. Niti jedna trioza i tetroza nisu pronađena u slobodnom obliku u biljci, ali D-eritroza 4-fosfat je važan posrednik u mnogim transformacijama, te D-gliceraldehid i dihidroksiacetone su neophodne tvari u staničnom metabolizmu. Od heptoza, sedoheptuloza 7-fosfat se javlja kao posrednik u fotosintezi, te se može naći u tragovima kod svih biljaka. Od deoksišećera, L-ramnoza (6-deoksi-L-manoza) javlja se kao sastavni dio kod gumatonoznih polisaharida, te se može naći u trgovima u hemicelulozama (ksilan). D-fruktoza, koja predstavlja jedinu obilnu ketozu u biljkama, može se naći i u slobodnom i u združenom stanju, no ona nije sastavni dio polisaharida stanične stijenke drva.

## Struktura monosaharida

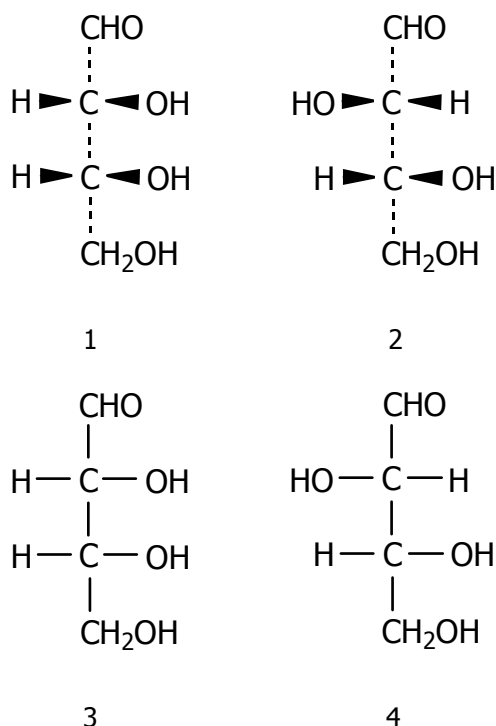
Primjer jednostavnog šećera, aldotrioza ili gliceraldehid je prikazan na slici 2-7. Kako smo i prije objasnili na strukturi mliječne kiseline, stereoizomeriju možemo objasniti na isti način i kod aldotrioze (vidi poglavlje Hidroksikiseline). Ona sadrži jedan „asimetričan atom ugljika“ ili

takozvani centralni atom ugljika, s obzirom da sva četiri substituenta koja omeđuju taj atom ugljika su različita. Ovo slijedi iz toga da imamo dva stereoizomerna oblika gliceraldehida, koji su zrcalne slike jedan drugoga, te se nazivaju enantiomeri. Ovi enantiomeri uzrokuju zakretanje ravnine polarizirane svjetlosti na jednaki stupanj ali u suprotnim smjerovima. Enantiomeri gliceraldehida mogu se vizualizirati uz pomoć tetraedra u kojima se substituenti pojavljuju na vrhovima, što je izvorno predložio Hoff, te kasnije usvojio u kemiji ugljikohidrata Emil Fischer. Pojednostavljenje ovog koncepta je Fischerova projekcijska formula, koja je dvodimenzionalna izvedba molekule. Kod ovoga C-1 ugljik je na vrhu molekule, veza između atoma ugljika je vertikalna, a veze koje spajaju H i OH grupe s atomom ugljika su horizontalne. Simbol D je pridružen (+)-gliceraldehidu, s obzirom da ima hidroksilnu grupu na desnoj strani u Fischerovoj projekcijskoj formuli, te L koji se odnosi na (–)-gliceraldehid koji ima hidroksilnu grupu na lijevoj strani. Slika 2-8 prikazuje Fischerove projekcijske formule za D-aldotetroze. Možemo primjetiti da su horizontalne veze od centralnog atoma ugljika prema H i OH grupi orijentirane iznad ravnine, a vertikalne veze prema CHO i CH<sub>2</sub>OH su orijentirane ispod.

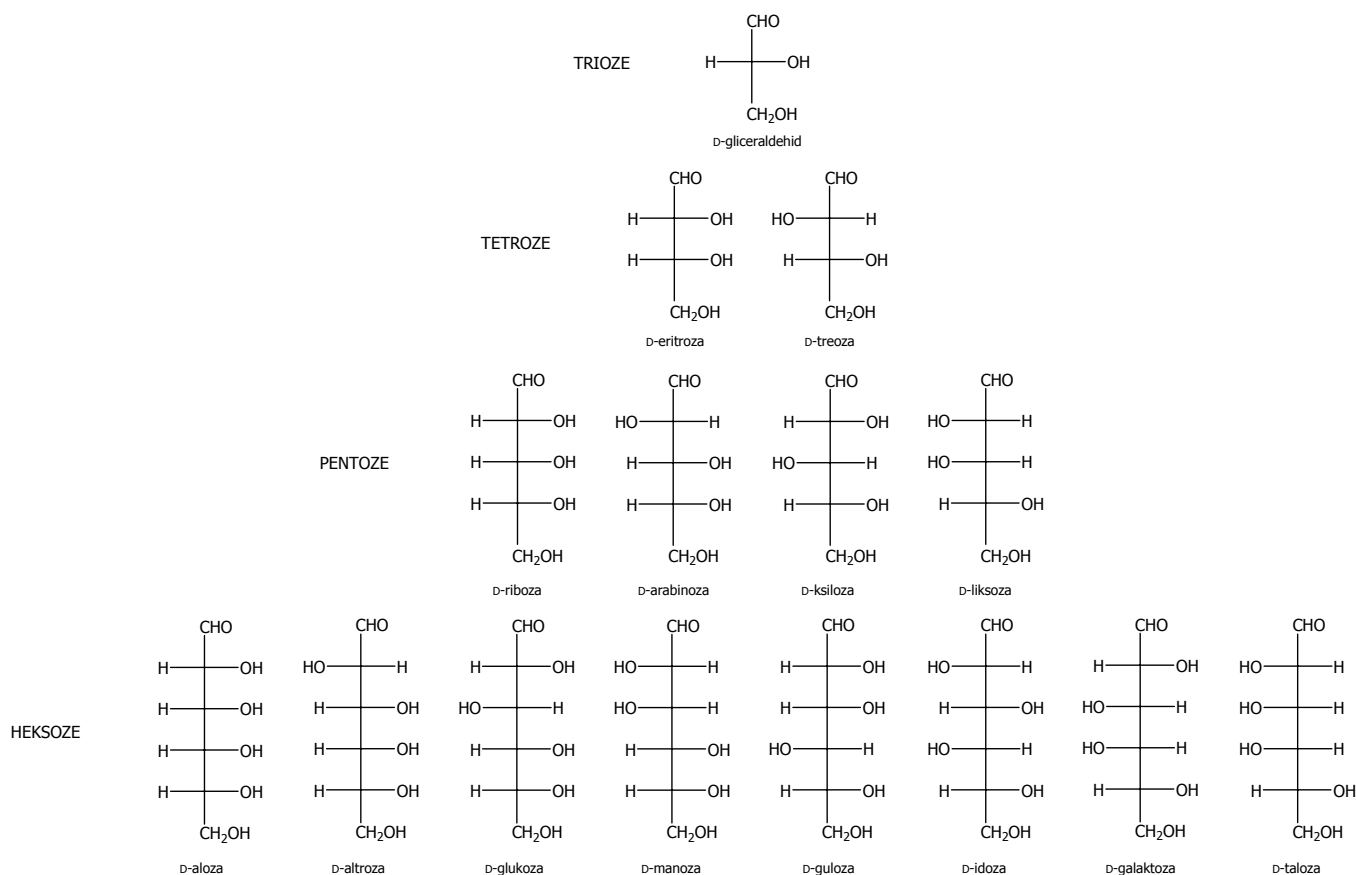
**Slika 2-7.** D-gliceraldehid (1, 3) i L-gliceraldehid (2, 4) predstavljeni kao „wedge-dash” i Fischerovom projekcijskom formulom



**Slika 2-8.** D-eritroza (1, 3) i D-treoza (2, 4) predstavljeni odgovarajućim „wedge-dash” i Fischerovim projekcijskim formulama.

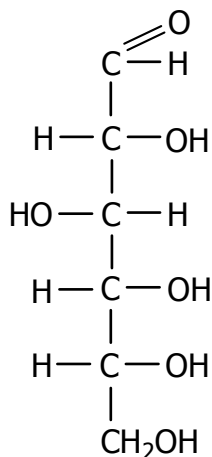


Spojevi s  $n$  asimetričnim atomima ugljika, te se međusobno razlikuju samo po geometriji, sadrže  $2^n$  stereoizomera ili  $2^{n-1}$  enantiomerna (zrcalne slike) para. Kada broj asimetričnih atoma ugljika pređu dva, takozvani diastereomerni oblici postanu mogući. Oni posjeduju različita fizikalna svojstva te nisu zrcalne slike. Međutim, enantiomeri su identični u fizikalnim svojstvima s izuzetkom njihovog ponašanja naspram polariziranog svjetla. Aldoheksoze uključuju 16 stereoizomera (8 enantiomerna para) koji pripadaju pojedinačnom nizu. Pojedinačne D- i L-aldoheksoze su diastereomeri (aldoze u D nizu su prikazane na slici 2-9).

**Slika 2-9.** Fischerove projekcijske formule za acikličke oblike D-aldoza koje sadrže od 3-6 atoma ugljika

Prema Rosanoffovim usvojenom pravilima, struktura monosaharida se utvrđuje prema orijentaciji hidroksilne grupe koja je vezana na zadnjem asimetričnom atomu ugljika na ugljikovom lancu (npr. u glukozi je to C-5 ugljik). U D obliku ova hidroksilna grupa je smještena na desnoj strani Fischerove projekcijske formule, a u L obliku hidroksilna grupa je na lijevoj strani. Simboli D i L označavaju apsolutnu strukturu ili konfiguraciju, te ne nose nikakve odnose u smjeru optičke rotacije, i mogu se odvojeno označiti pomoću (+) ili (−) nakon simbola strukture.

**Glukoza.** Najvažniji monosaharid u biljnom svijetu je D-glukoza,  $C_6H_{12}O_6$ . Njezina je strukturna formula:



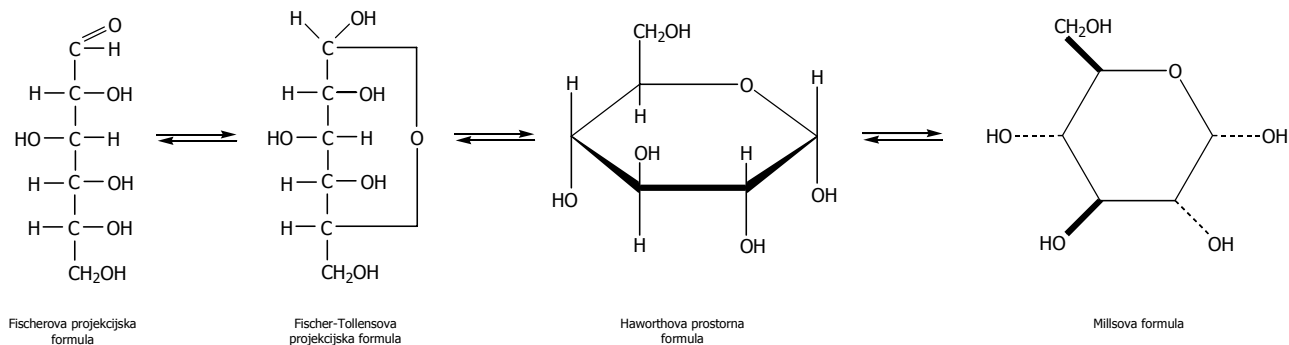
Vidimo da molekula D-glukoze ima 4 asimetrična ugljikova atoma, što omogućava različit prostorni raspored skupina vezanih za svaki od tih atoma ugljika. Ukupno je moguće postojanje 16 različitih stereoizomera jednakog sastava i molekulske formule kao i D-glukoza. Prema dogovoru, šećer koji ima prostorni raspored skupina —OH, odnosno projekcijsku formulu kako je navedeno na početku poglavlja, naziva se D-glukoza. Vidimo nadalje da D-glukoza sadrži aldehydnu skupinu, pa prema tome mora pokazivati sve reakcije karakteristične za aldehide.

### Struktura prstena monosaharida

Šećeri mogu tvoriti cikličke hemiacetale, koji su u otopinama u ravnoteži s strukturama otvorenog lanca. Hemiacetalni prstenovi su uobičajeno sastavljeni od 5 ili šest atoma; manji ili veći prstenovi od navedenih su prenapeti i zbog termodinamičkih razloga nisu stabilni s iznimkama nekih šećera koji postoje kao strukture sa sedam članova (heptanski prsten).

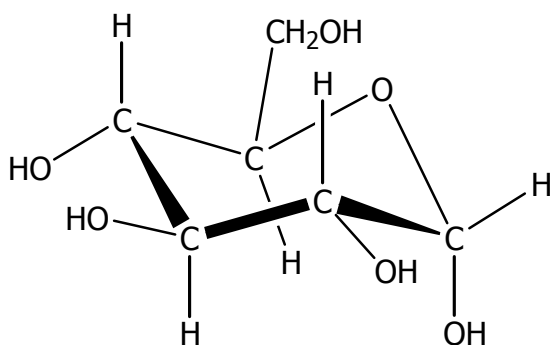
Na primjer, kako je prikazano na slici dolje, D-glukoza i D-fruktoza mogu postojati kao šesteročlana struktura (piranoza) i kao peteročlana struktura (furanoza) prstena.

Istraživanja su pokazala da se u vodenim otopinama D-glukoza javlja kao ciklički spoj, koji je u ravnoteži s malom količinom D-glukoze koja ima otvoreni lanac. To se može objasniti time da u samoj molekuli aldehydna skupina reagira s hidroksilnom skupinom na petom atomu ugljika. Nastaje prstenasti ili ciklički oblik molekule glukoze, kako pokazuje shema:



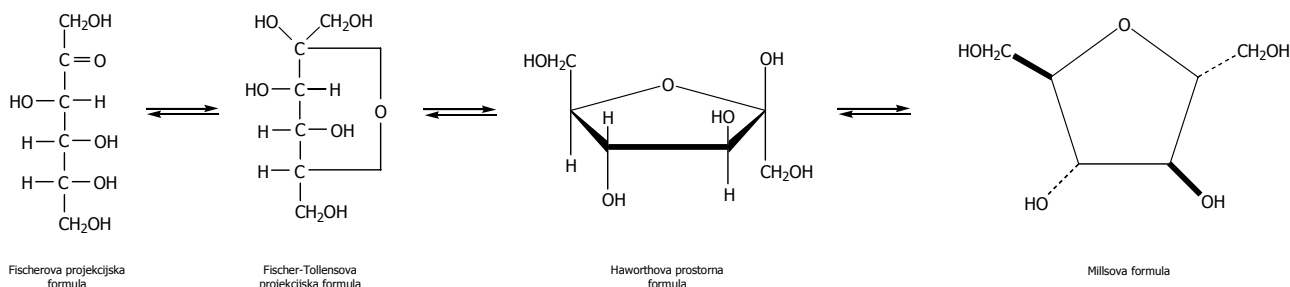
Slika 2-10 prikazuje prostorni raspored atoma u cikličkoj molekuli D-glukoze (konformacija). Na sličan način nastaju cikličke molekule i drugih monosaharida.

**Slika 2-10.** Prostorni raspored atoma u cikličkoj molekuli D-glukoze



**Fruktoza.** Fruktoza je jedan od najsladših šećera je D-fruktoza, monosaharid sastava C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>. Za razliku od glukoze fruktoza ima karbonilnu ili keto-skupinu, C=O. Dolazi u prirodi slobodna zajedno s glukozom u voćnim sokovima i u medu, te se vezana nalazi u oligosaharidima.

Kao i kod glukoze, u vodenoj otopini nastaje prstenasti ili ciklički oblik molekule D-fruktoze, kako pokazuje shema:

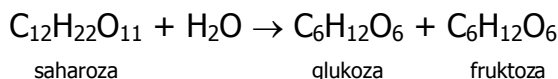




## Oligosaharidi

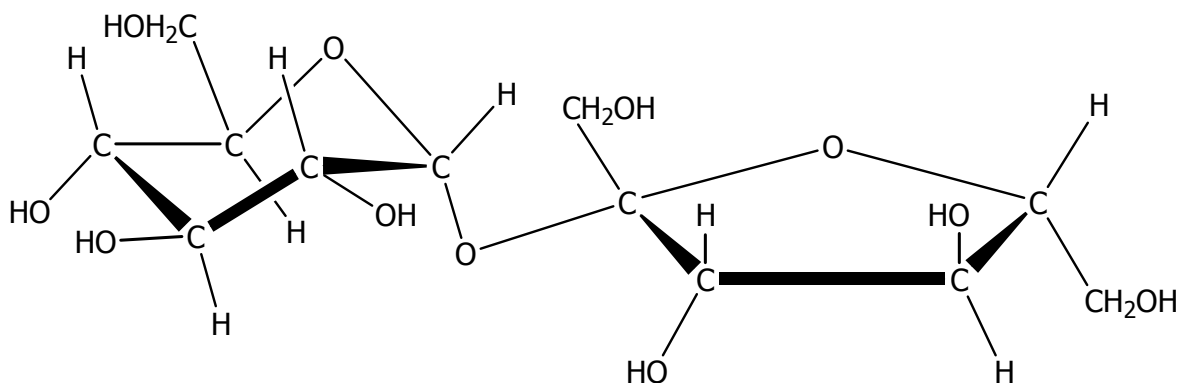
Danas je poznato više od 500 vrsta oligosaharida, a većina od njih postoji kao slobodna prirodna tvar. Oligosaharidi se također dobivaju djelomičnom kiselim ili enzimatskom hidrolizom polisaharida. Disaharidi se mogu smatrati kao glikozidi u kojima je aglikonski dio drugi monosaharid. Disaharidi mogu biti reducirajući ili nereducirajući, ovisno o tome da li su jedna ili obje reducirajuće grupe uključene u stvaranje glikozidne veze. Celobioza i maltoza dobivene djelomičnom hidrolizom celuloze i škroba su reducirajući disaharidi. Nereducirajući tip je dokazan u sukrozi, koja je najvažniji disaharid koji se nalazi u biljkama. Veliki broj različitih oligosaharida, sve do heksasaharida, su poznati.

**Saharoza**, je najvažniji disaharid molekulske formule  $C_{12}H_{22}O_{11}$ . Poznata je kao običan šećer koji se dobiva iz šećerne repe ili šećerne trske. Hidrolizom saharoze u prisutnosti kiselina ili fermenata dobiva se u jednakim količinama glukoza i fruktoza (invertni šećer).



Saharoza ne pokazuje reakcije na aldehide, međutim otopina koja se dobiva nakon hidrolize saharoze pokazuje reakcije na aldehide. Na temelju tih i mnogih drugih kemijskih reakcija dokazano je da molekula saharoze građena na način kao što pokazuje slika 2-11.

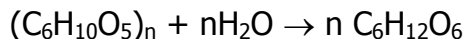
**Slika 2-11.** Građa molekule saharoze



## Polisaharidi

Polisaharidi su najvažniji sastavni dijelovi svake žive tvari. Oni su općenito građeni na isti način kao i oligosaharidi, kojima lanac molekule može biti ili linearnog ili razgranatog oblika. Ovi oblici lanca molekule značajno utječu na fizikalna svojstva polisaharida, što smo i prije spomenuli. Ugljikohidratni materijal u biljkama je većinom sastavljen od celuloze i hemiceluloze, kao predstavnici polisaharida, što će biti više govora u poglavlju makromolekularnih tvari.

**Celuloza.** Celuloza je najrašireniji polisaharid. Njezin je sastav određen formulom  $(C_6H_{12}O_6)_n$ , gdje je  $n$  vrlo veliki. Drvo sadrži oko 50% celuloze, a pamuk je praktično čista celuloza. Ona je netopljiva u vodi, razlaže je i kiseline i lužine. Konačni produkt hidrolize u kiseloj sredini je glukoza:



Prema tome celuloza je polisaharid sastavljen od mnogo ostataka molekula glukoze međusobno povezanih u lance. Ti lanci su u celuloznim vlaknima paralelno razmješteni i povezani vodikovim vezama, što vlaknima daje posebnu čvrstoću. Molekulska težina celuloze kreće se od 1 do 2 milijuna, što znači da jedna molekula sadrži od 6 000 do 12 000 jedinica  $(C_6H_{10}O_5)$ .

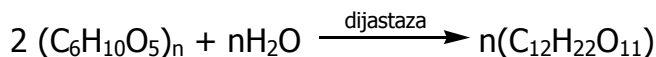
S obzirom da je celuloza i njeni derivati osnovni kemijski sastojci drva, poglavlje o njoj biti će posebno obrađeno u daljnjem tekstu.

**Škrob.** Škrob je također polisaharid formule  $(C_6H_{10}O_5)_n$  koji hidrolizom kao i celuloza daje glukozu. Škrob se u raznim dijelovima biljaka nagomilava u obliku mikroskopski sitnih zrnaca (granula), koja se razlikuju po veličini i obliku, što ovisi o biljci iz koje je škrob izoliran. Molekulska težina kreće se do 500 000. Osnovne jedinice  $(C_6H_{10}O_5)$  u molekulama škroba vezane su u razgranate lance, zato se škrob po svim svojim svojstvima jako razlikuje od celuloze, iako im je kemijski sastav isti,  $(C_6H_{10}O_5)_n$ .

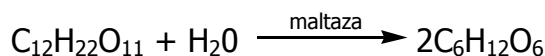
Škrob je netopljiv u hladnoj vodi, a u vrućoj vodi bubri. Kuhanjem takva škroba uz dodatak kiseline događa se hidroliza, škrob se postupno razlaže, a konačni produkt je glukoza. Ako se hidroliza prekine prije nego što se sav škrob razgradi u glukozu, dobiva se smjesa među produkta koja se naziva dekstrin, a smjesa dekstrina s vodom koristi se kao ljepilo.

Škrob se između ostalog industrijski iskorištava i za proizvodnju alkohola, odnosno alkoholnih pića. U tu ga svrhu treba najprije razgraditi do disaharida, a to se najčešće radi pomoću enzima dijestaze, koja nastaje klijanjem ječma.

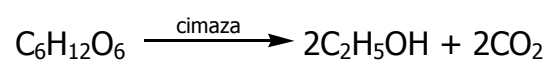
Krumpir ili razne žitarice koje sadrže velik postotak škroba najprije se obrađuju vodenom parom pod tlakom na temperaturi oko 140 °C. Dobivena kaša se ohladi na oko 60°C, a dodatkom dijestaze škrob se brzo razgrađuje na disaharid maltozu.



Na nižoj temperaturi, oko 30°C, drugi enzim, maltaza, koja se dobiva iz posebne vrste kvasca, razgrađuje disaharid na monosaharid glukozu.



Glukoza se pomoću enzima cimaze razgrađuje na etanol i ugljik-dioksid.



Proces razgradnje šećera u alkohol djelovanjem enzima naziva se alkoholno vrenje.

### 3. KEMIJSKI SASTAV DRVA

Drvo je kao i svi biljni materijali, kompleks različitih kemijskih tvari. Pojam "kompleks" znači da nije poznato kako su pojedine tvari drva povezane međusobno u staničnim stjenkama te da li su te veze kemijskog (kovalentne veze) ili fizikalnog (molekularne veze) karaktera. Drvo je prirodni polimer, kod koga su pojedini polimerni lanci međusobno čvrsto povezani i čine jednu cjelinu u koju su uklopljene tvari nazvane akcesorne tvari drva, a čija je osobina da su to različite tvari karakteristične za pojedine vrste drva, topive u vodi i organskim otapalima.

Poznavanje kemijskog sastava drva važno je za znanstvena istraživanja drva kao prirodne tvari, za biokemiju i fiziologiju drva, a isto tako za tehnološku preradu i obradu drva, što naročito dolazi do izražaja kod kemijske prerade, površinske obrade, zaštite drva i sličnih postupaka.

Prije istraživanja bilo kojeg materijala, vrlo je važno znati ponešto o njegovoj općenitoj prirodi i sastavu. Metode koje se mogu primijeniti za izolaciju (odvajanje) komponenata drva i za analize moraju se prihvatiti s razumijevanjem ponašanja komponenata i efekata ostalih komponenata koji mogu utjecati na željenu pripremu ili analitički postupak. Iako su u literaturama prikazane različite sheme izolacije pojedinih komponenata drva, ne postoji niti jedna metoda koja dozvoljava kompletnu i kvantitativnu izolaciju svih drvnih komponenata.

U posljednjim desetljećima drvo se posebice promatra kao perspektivna sirovina za kemijsku industriju, što je i dalo novi zamah u istraživanju kemije drva i njegovih osnovnih sastojaka.

#### 3.1. ELEMENTARNI SASTAV DRVA

Općenito je poznato da se rast stabla odvija pod kontrolom reakcije fotosinteze, koja uključuje reakcije proizvodeći različite ugljikohidrate iz ugljikovog dioksida i vode uz prisutnost klorofila i Sunčevog svjetla. To znači da je elementarni sastav drva sastavljen iz elemenata ugljika (C), vodika (H) i kisika (O), a apsolutna suha tvar raznih vrsta drva (sušeno pri  $103 \pm 2$  °C do konstantne mase) pokazuje male razlike u elementarnom sastavu (tablica 3-1). Prosječan elementarni sastav drvene tvari je:

<i>Element</i>	<i>%</i>
C	49,5
H	6,3
O	44,2

Za razne vrste drva vrijednosti elementarnog sastava drva su:

**Tablica 3-1.** Elementarni sastav raznih vrsta drva

<i>Vrsta drva</i>	<i>C %</i>	<i>H %</i>	<i>O %</i>
<b>Bukovina</b>	48,5	6,3	45,2
<b>Hrastovina</b>	49,4	6,1	44,5
<b>Topolovina</b>	49,7	6,3	44,0
<b>Brezovina</b>	48,6	6,4	45,0
<b>Jasenovina</b>	49,4	6,1	44,5
<b>Lipovina</b>	49,4	6,9	43,7
<b>Brijestovina</b>	50,2	6,4	43,4
<b>Javorovina</b>	49,8	6,3	43,9
<b>Smrekovina</b>	49,6	6,4	44,0
<b>Borovina</b>	49,9	6,3	43,8
<b>Ariševina</b>	50,1	6,3	43,6
<b>Jelovina</b>	50,0	6,4	43,6

Također je poznato da u elementarni sastav drva ulazi i dušik (N), no on se zbog svog relativno malog udjela niti ne računa u ukupni elementarni sastav (za različite vrste drva varira između 0,10-0,17%). Razlike u dušiku elementarnog sastava kod pojedinih vrsta drva su vrlo male, te se njegov sadržaj mijenja s godišnjim dobima (u prosjeku varira od 0,1-0,4%), kao i da drvo koje ima više plodova sadrži manje dušika.

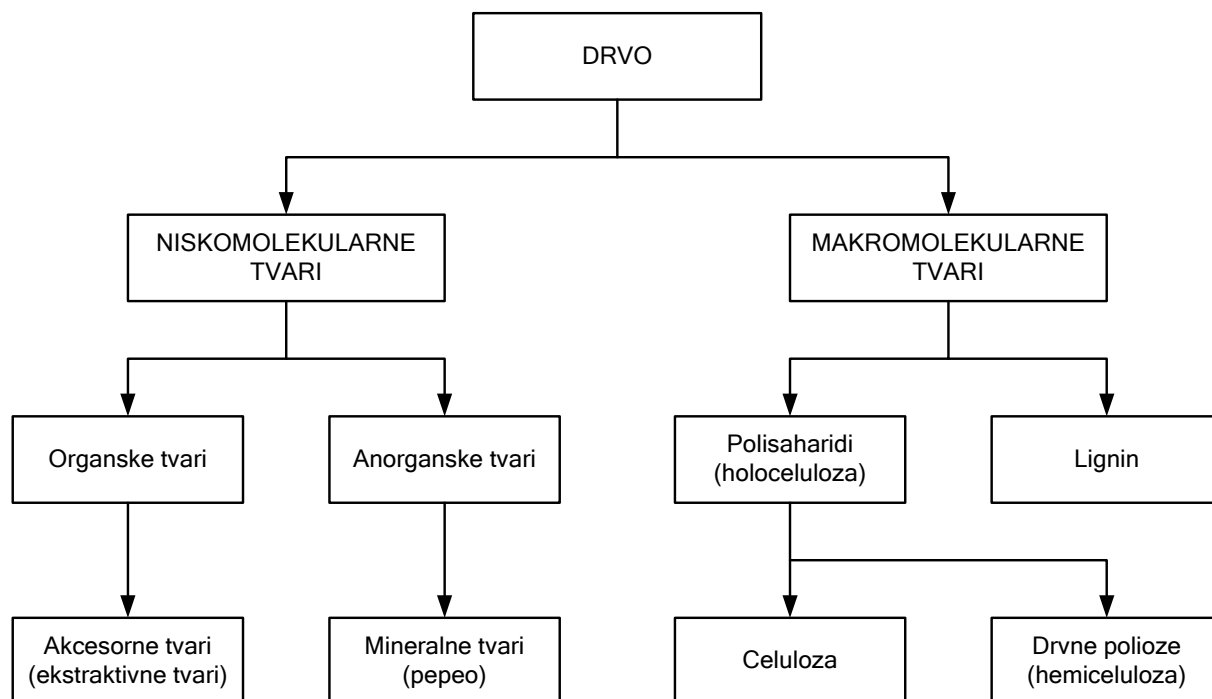
### 3.2. GRUPNI KEMIJSKI SASTAV DRVA

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, te sporednih **"niskomolekularnih tvari"** kao što su akcesorne tvari ili ekstraktivni materijal drva i mineralne tvari, neke organske tvari topljive u vodi i anorganske tvari, koje su općenito više vezane za određene vrste drva (slika 3-1). Općeniti kemijski sastav debla drva razlikuje se u nekim dijelovima od ostalih makroskopskih dijelova stabla. S druge strane, poznato je da postoje neke promjenljivosti kemijskog sastava unutar istog stabla, pogotovo u radijalnom smjeru, kao i razlike između normalnog i reakcijskog drva.

Sadržaj vode u živom stablu je promjenljiv ovisno o godišnjim dobima, a čak ovisi i dnevnim vremenskim prilikama. Srednje vrijednosti su između 40-50% na ukupnu težinu drva. Prihvaćeno je kao uobičajeni pojam da dvije trećine suhe tvari drva je sastavljeno od polisaharida (celuloze i različitih hemiceluloza). Međutim, kada se proučava detaljnije, vidimo da se četinjače i listače međusobno razlikuju na osnovu njihovih kemijskih sastava. U oba slučaja, sadržaj celuloze je više ili manje isti (40-45% na apsolutno suhu tvar), ali četinjače u

pravilu sadrže manje hemiceluloze a više lignina. Sadržaj hemiceluloze u četinjačama je između 25-30%, a kod listača 30-35% gledano na apsolutno suhu tvar. Sadržaj lignina četinjača se uglavnom kreće od 25-30%, dok se sadržaj lignina u listačama iz umjerenih zona kreće između 20-25% na apsolutno suhu tvar. Ostali sastavni dijelovi (uglavnom akcesorne tvari) u drvu iz umjerenih zona uobičajeno ima vrijednosti oko 5% gledano na apsolutno suhi uzorak (slika 3-2).

**Slika 3-1.** Općenita shema grupnog kemijskog sastava drva (prema Fengelu i Wegeneru, 1989)



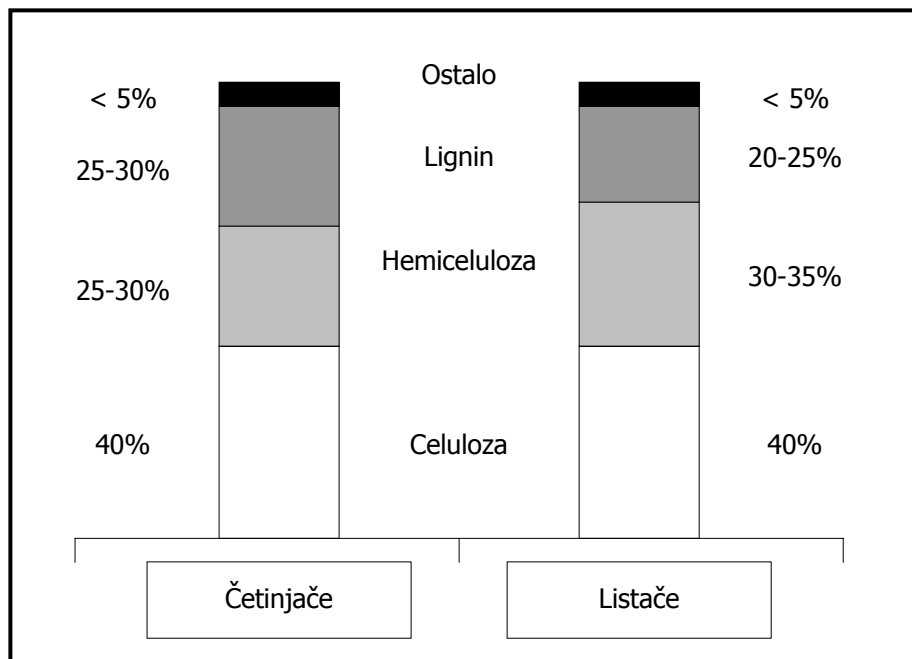
Prema tome, u vrstama drva iz umjerenih zona, makromolekularne tvari koje su sastavni dijelovi stanične stijenke tvore oko 95% ukupnog drvnog materijala. Udio i kemijski sastav lignina i polioza razlikuje se u četinjačama i listačama, dok je celuloza jednolik sastavni dio u svim vrstama drva. Nadalje, komponente temeljene na akcesornim tvarima koje su prisutne u ovim dvjema vrstama se razlikuju u količini i strukturi.

Kemijski sastav reakcijskog drva znatno se razlikuje od onoga u normalnom drvu. Slika 3-3 prikazuje usporedbu prosječnih kemijskih sastava normalnog i kompresijskog drva. Većina karakterističnih obilježja kompresijskog drva, u usporedbi s normalnim drvom, je u većem sadržaju lignina koji je više amorfan i manjem sadržaju celuloze koja je manje kristalična. Nadalje, sadrži manje (upola manje nego normalno drvo) glukomanana, dok je sadržaj ksilana sličan onom u normalnom drvu.

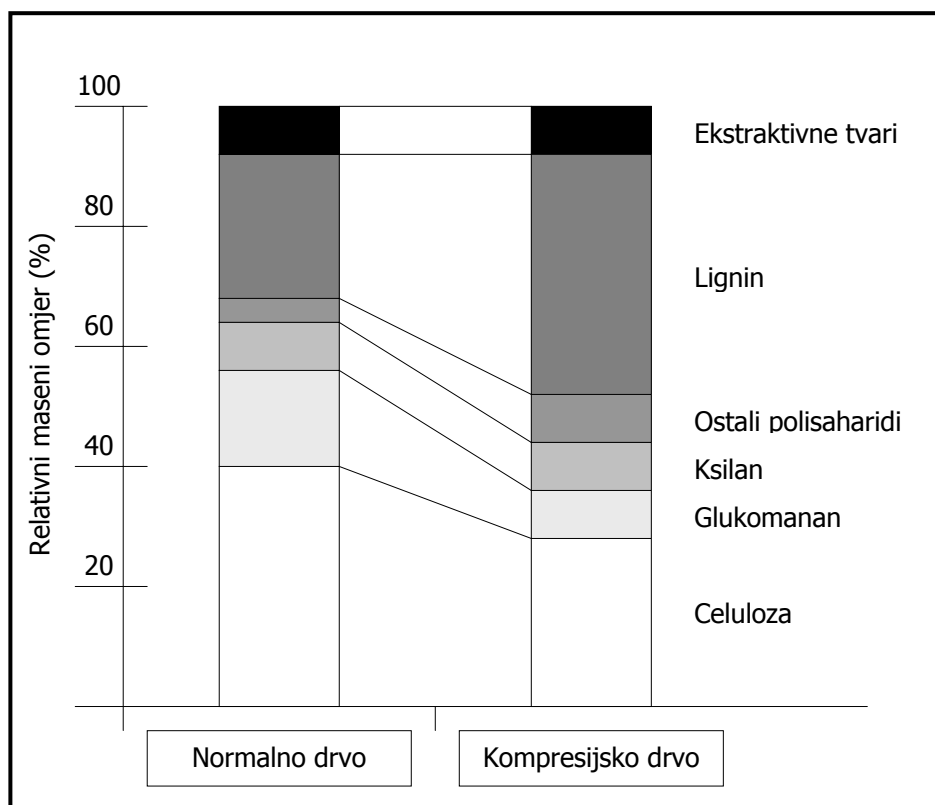
Što se tiče kemijskog sastava tenzijskog drva, većina tipičnih obilježaja je ta da sadrži manje lignina i ksilana, ali puno više celuloze i galaktana nego normalno drvo. Povišeni sadržaj celuloze u tenzijskom drvu je češći zbog prisutnosti tako zvanog G sloja u stjenci vlakna. Ovaj sloj je često relativno debeo i sadrži uglavnom visoko kristaličnu celulozu, nije lignificirana te

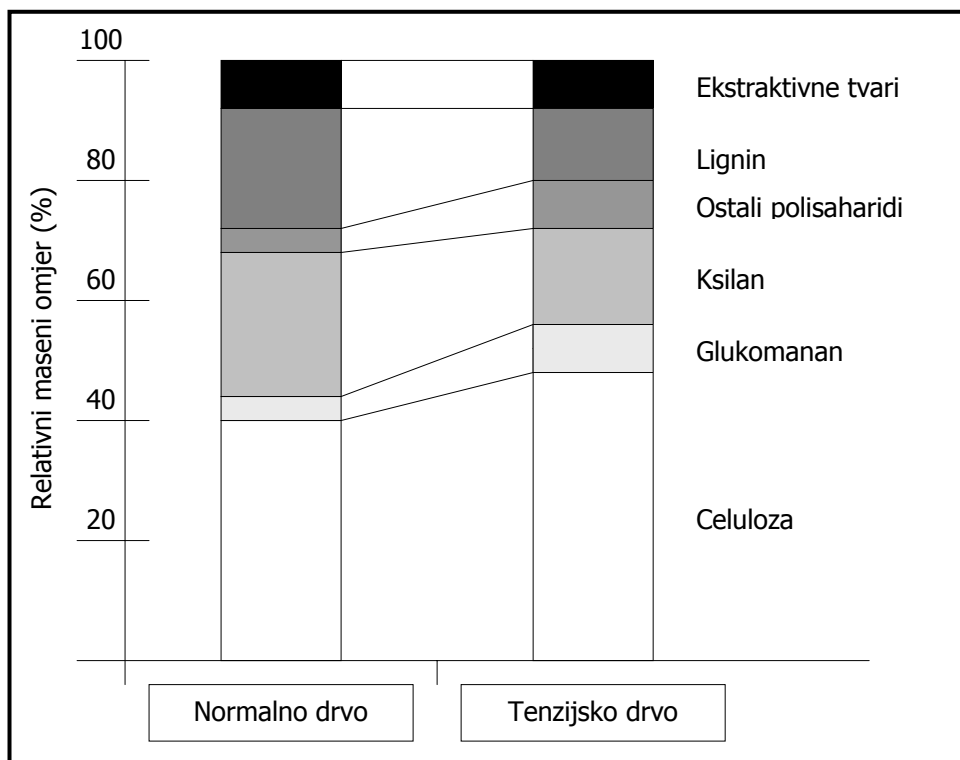
sadrži nekoliko postotaka prisutne hemiceluloze (slika 3-4). Omjer ostalih polisaharida sačinjavaju uglavnom galaktani, te je prisutan i mali udio ostalih ugljikohidrata.

**Slika 3-2.** Prosječni kemijski sastav četinjača i listača



**Slika 3-3.** Prosječni kemijski sastav kompresijskog drva u usporedbi s normalnim drvom



**Slika 3-4.** Prosječni kemijski sastav tenzijskog drva u usporedbi s normalnim drvom

## Distribucija kemijskih komponenata unutar drva

Tri strukturne komponente drva (celuloza, hemiceluloza i lignin) nisu jednoliko raspoređeni unutar stanica drva, te njihov relativni težinski udio može široko varirati, ovisno o morfološkim područjima i starosti drva. To znači, na primjer, da su različitosti tipično visoke između reakcijskog i normalnog drva, kao i između različitih vrsta stanica.

Detaljni podaci o rasporedu glavnih sastojaka unutar slojeva stanične stjenke je od velike važnosti za bolje razumijevanje uređenja stanične stjenke, kao i također za objašnjenje fizičkih i kemijskih svojstava drva kao prirodnog kompozitnog materijala. Međutim, unatoč sveobuhvatnim studijama, temeljno znanje o distribuciji kemijskih sastojaka u staničnoj stjenci je još u mnogo pogleda nedostatno za puno razumijevanje veza između organizacije stanične stjenke i distribucije kemijskih sastojaka u drvu. Nedavni razvoj nekoliko tehnika analiza će sigurno osigurati korisne informacije o ovim stvarima u bližoj budućnosti. Također se može predvidjeti da će, u usporedbi s današnjim, detaljniji modeli nagovijestiti prikaze veza celuloze, hemiceluloze i lignina u staničnim stjenkama. Odvajanje slojeva stanične stjenke u čistom stanju je vrlo teško zbog malih dimenzija ovih slojeva. U mnogo slučajeva, nekoliko indirektnih metoda se koristi za kvantitativnu ili polu kvantitativnu determinaciju komponenata stanične stjenke. Podaci kemijskog sastava slojeva stanične stjenke mogu naveliko varirati ovisno o izvornim vlaknima, i to uglavnom zbog velikih poteškoća ovih odvajanja, kvantitativnih podataka za sastav raznih slojeva stanične stjenke koja su ograničena i to posebno gledano na njihove polisaharide (tablica 3-2).



**Tablica 3-2.** Omjeri glavnih pojedinačnih komponenata stanične stjenke (polisaharidi i lignin) u traheidama četinjača (% na ukupni sadržaj)

<i>Sloj</i>	<i>Celuloza</i>	<i>GGM<sup>a</sup></i>	<i>Ksilan</i>	<i>Ostali polisaharidi<sup>b</sup></i>	<i>Lignin</i>
ML + P	0,9	0,1	0,3	1,6	8,5
S <sub>1</sub>	2,6	0,9	0,9	u tragovima	1,4
S <sub>2</sub>	35,7	14,9	9,0	u tragovima	19,8
S <sub>3</sub>	1,5	0,6	0,4	u tragovima	0,9
Σ	40,7	16,5	10,6	1,6	30,6
<sup>a</sup> ⇒ galaktoglukomanan, <sup>b</sup> ⇒ različiti polisaharidi, uglavnom pektinske tvari.					

Tablice 3-3 i 3-4 prikazuju srednji kemijski sastav stanične stjenke traheida četinjača. Ove vrijednosti su izračunate za dane srednje debljine slojeva stanične stjenke pretpostavljajući nekakav profil distribucije sastavnih dijelova.

**Tablica 3-3.** Težinski omjeri glavnih kemijskih sastavnih dijelova stanične stjenke traheida četinjača (% ukupne suhe tvari svakog sloja)

<i>Sastavni dio</i>	<i>Morfološko područje</i>	
	<i>(ML+P)</i>	<i>(S<sub>1</sub>+ S<sub>2</sub>+ S<sub>3</sub>)</i>
<b>Lignin</b>	<b>65</b>	<b>25</b>
<b>Polisaharidi</b>	<b>35</b>	<b>75</b>
Celuloza	12	45
Glukomanan	3	20
Ksilan	5	10
Ostalo	15	< 1

**Tablica 3-4.** Distribucija glavnih kemijskih sastavnih dijelova stanične stjenke traheida četinjača (% ukupnog udjela svakog sastojka)

<i>Sastavni dio</i>	<i>Morfološko područje</i>	
	<i>(ML+P)</i>	<i>(S<sub>1</sub>+ S<sub>2</sub>+ S<sub>3</sub>)</i>
<b>Lignin</b>	<b>21</b>	<b>79</b>
<b>Polisaharidi</b>	<b>5</b>	<b>95</b>
Celuloza	3	97
Glukomanan	2	98
Ksilan	5	95
Ostalo	75	25

Prema tome, očito je da sadržaj lignina sastava srednje lamele (ML+P) je visok, ali je zbog tanakoće sloja, samo mali udio ukupnog lignina smješten u tom sloju. U četinjačama, sadržaj lignina u srednjoj lameli je oko 70% od ukupnog materijala, dok je u listačama taj sadržaj znatno manji (prema tome, i trake parenhimskih stanica i žile imaju viši sadržaj lignina, 30-35%, nego vlakna, 20-25%). Tablice 3-2, 3-3 i 3-4 također pokazuju da sastav sekundarne stjenke ( $S_1+S_2+S_3$ ) ima najviši sadržaj polisaharida (skoro svi polisaharidi su smješteni u ovom sloju).

Na žalost, danas još nije razjašnjena distribucija glavnih polisaharida u slojevima stanične stjenke. Kod rane faze rasta, središnja lamela je uglavnom sastavljena od pektinskih tvari, ali nakon toga postaje sve više delignificirana. Prema tome je vrlo razumljivo da stanice i četinjača i listača, u svojim središnjim lamelama sadrže pektinske polisaharide koji uključuju galaktouronane, galaktane i arabinane. U četinjačama, sveukupni trend distribucije polisaharida kroz staničnu stjenku pokazuje nam da težinski udio galaktoglukomanana se povećava od vanjskih dijelova stanične stjenke prema lumen dok arabinoglukuronoksilan je distribuiran kroz cijelu staničnu stjenku. Također je poznato da iako je celuloza distribuirana relativno jednoliko kroz sekundarnu stjenku, težinski udio celuloze je najviši u srednjem sloju  $S_2$ . U listačama, težinski udio glukuronoksilana je veći u sekundarnoj stjenci nego u sastavu središnje lamele.

U listačama, omjer gvajacilnih i siringilnih taloga u ligninu varira u različitim morfološkim područjima. Lignin u sekundarnoj stjenci ( $S_2$ ) vlakna sadrži dominantan siringilni talog, dok sekundarna stjenka ( $S_2$ ) žile sadrži uglavnom gvajacilnu vrstu taloga. Za središnju lamelu vlakna, dominantna vrsta lignina je gvajacil-siringilni lignin. U četinjačama, lignin u sekundarnoj stjenci je gvajacilne vrste, ali tu imamo također i neke indicije da središnja lamela lignina sadrži predominantne gvajacilne jedinice koje su tipično obogaćene u p-hidroksifenil jedinicama.

Količina i sastav akcesornih tvari je promjenljiva, i ovisi o vrsti drva. Akcesorne tvari također zauzimaju neka morfološka mjesta u drvnoj strukturi. Na primjer, smolne kiseline pronađene su u smolnim kanalima četinjača, dok su masti i voskovi pronađeni u trakama parenhimskih stanica i u četinjačama i u listačama. Srž ima mnogo težinsko nisko- i visokomolekularnih fenola i ostalih aromatskih sastojaka koji daju srži mnogih vrsta drva njihovu tipičnu tamnu boju i otpornost kroz duže razdoblje.

Stablo sadrži samo mali udio anorganskih komponenata, te njihov sadržaj iglica, lišća, kore, grana i korijenja može biti puno viši nego u deblu. Stablo uzima anorganske soli uglavnom iz šumskog tla kroz svoj korijenski sustav i transportira ih u deblo i krošnju pomoću mladih godova. Prema tome, najveća koncentracija anorganskih elemenata sadržava se u živom dijelu stabla. I ukupni mineralni sadržaj i koncentracija svakog elementa se znatno mijenja unutar i između vrsta drva, kao i o uvjetima prirodnog okoliša na kojem stablo raste. Prema dosadašnjim istraživanjima pronađeno je da mlada stabla imaju veću koncentraciju anorganskih tvari nego zrela stabla, te da listače sadrže isto više anorganskih tvari od četinjača. Također je pronađeno da je ukupni sadržaj anorganskih tvari veći u ranom drvu nego u kasnom, te da je znatan omjer elemenata smješten i koncentriran u području torusa i membrane polugranične jažice. Ova istraživanja potkrepljuju tezu da traheide ranog drva sa

svojim velikim lumenima i mnogo jažica igraju važnu ulogu u provođenju vode, dok debelostjene traheide kasnog drva s nekoliko jažica djeluje kao mehanička potpora. Parenhimske stanice također imaju istaknuto mjesto u anorganskim tvarima i ostalim akcesornim tvarima, koji uključuju masti, voskove, škrob, polifenole i masne kiseline.

## 4. NISKOMOLEKULARNE TVARI

### UVOD

Osim sastavnih dijelova stanične stjenke drva (celuloze, hemiceluloza i lignin) postoje i brojne komponente koje se nazivaju niskomolekularne tvari drva, i po svojoj niskoj molekulskoj masi spadaju u težinsko niskomolekularne tvari.

Prema definiciji, pod niskomolekularnim ili sličnim tvarima drva općenito se smatra da su to tvari koje ne tvore dio lignocelulozne stanične stjenke, ali se nalaze u lumenima stanica, u međuprostoru stanične stjenke ili u unutarstaničnim šupljinama kao što su smolni kanali drva.

Iako ove komponente sudjeluju samo s nekoliko postotaka na drvnu masu, oni imaju veliki utjecaj na svojstva i kvalitetu drva. Neke komponente, kao što su određeni metalni ioni, su vrlo bitne za živo stablo i njegovo funkcioniranje.

Niskomolekularne tvari, spadaju u vrlo različite grupe kemijskog sastava, i zbog toga je vrlo teško pronaći jasnu i potpuno razumljivu ali opsežnu klasifikaciju sustava. Jednostavna klasifikacija može se napraviti podjelom na:

- ☞ organske tvari ⇒ koje se uobičajeno nazivaju akcesorne ili ekstraktivne tvari, i
- ☞ anorganske tvari ⇒ koje dobijemo kao pepeo (mineralne tvari).

S obzirom na analize, korisnije je razlikovati ove tvari međusobno na temelju njihovih topivosti u vodi i organskim otapalima (dietil eter, metil tert-butil eter, petrolej eter, diklormetan, aceton, etanol, metanol, heksan, toluen i tetrahidrofuran - THF). To znači, da veći dio akcesornih tvari se može odvojiti od strukturne celuloze, hemiceluloze i lignina ekstrakcijom s neutralnim organskim otapalima i vodom, pa se zbog toga još nazivaju i ekstraktivne tvari. Nadalje, samo jedan vrlo mali dio mineralnih tvari možemo otopiti ekstrakcijom s pogodnim otapalima, pa prema tome one ne ulaze u grupu akcesornih tvari.

### 4.1. ORGANSKE ILI AKCESORNE TVARI

Akcesorne tvari, koje još zbog načina njihove izolacije nazivamo i ekstraktivne tvari, uključuju veliki broj različitih kemijskih tvari, koje su akumulirane u određenim tkivima drva, kao što su srž, unutarstanične šupljine (smolni kanali četinjača) i u nekim slučajevima rezervni materijal u živom dijelu drva (bijel). Ova različitost odvaja akcesorne tvari od puno jednoličnije celuloze, hemiceluloze ili lignina i onemogućava im razdvajanje u jasne grupe i podgrupe. Ove grupe mogu se definirati na temelju različitih kriterija, što rezultira s nekoliko vrsta klasifikacija. Sastav akcesornih tvari široko varira od vrste do vrste drva, te je ukupni sadržaj akcesornih tvari određene vrste drva ovisan o uvjetima rasta.

Kao što je spomenuto gore, akcesorne tvari pokrivaju veliki raspon kemijskih komponenata iako one općenito sačinjavaju samo mali dio drva. Akcesorne tvari uzorka drva

mogu se izolirati za detaljno istraživanje strukture i sastava jedne ili više njenih komponenata. U općenitoj drvnoj analizi, samo se količina određuje nakon izolacije. Ovom metodom ekstrahirano drvo se dobiva kao početni materijal za izolaciju i analize makromolekularnih komponenata stanične stjenke.

Termin "smola" se često koristi kao zajednički naziv za lipofilne akcesorne tvari (osim fenolnih tvari), koje se mogu izolirati iz uzorka drva uz pomoć nepolarnih organskih otapala, no u vodi nisu topivi. Ove tvari daju boju, miris i okus drvu, a neke od njih mogu biti izvor energije za biološku funkciju u stjenkama drva (masti i voskovi).

Većina komponenta smole imaju funkciju prirodne zaštite drva od mikrobiološke štete i napada insekata. Sastav ovih tvari široko varira od vrste do vrste drva, te je ukupni sadržaj akcesornih tvari određene vrste drva ovisan o uvjetima rasta. Pretežno se nalaze u smolnim kanalima i parenhimskim stanicama, a manje u središnjoj lameli, međustaničnim i staničnim stjenkama traheida i u vlaknima libriforma.

Akcesorne tvari su vrlo važne ako uzmemo u obzir različite tehnološke aspekte. Sadrže vrlo vrijednu sirovinu za proizvodnju organskih kemikalija, te neke grupe akcesornih tvari igraju vrlo važnu ulogu u postupcima dobivanja vlakana i proizvodnje papira (neke vrste drva koje imaju povišeni sadržaj akcesornih tvari daju određenu količinu tvrdog terpentina i sirovog talnog ulja kao sporedni produkti u alkalnom postupku dobivanja vlakana). Sadržaj akcesornih tvari se smanjuje sa dužim skladištenjem drvne sječke, pa se zbog toga drvna sječka prije razvlaknjivanja ostavi stajati neko vrijeme na skladištu sirovine.

Ove tvari možemo podijeliti na:

1. Alifatske i alicikličke spojeve:

- ☞ terpeni i terpenoidi (uključujući smolne kiseline i steroide),
- ☞ esteri masnih kiselina (masti i voskovi),
- ☞ masne kiseline i alkoholi,
- ☞ alkani,

2. Fenolne spojeve:

- ☞ jednostavni fenoli,
- ☞ stilbeni,
- ☞ lignani,
- ☞ izoflavoni i izoflavonidi,
- ☞ kondenzirani tanini,
- ☞ flavonoidi,
- ☞ hidrolizirajući tanini,

### 3. Ostale spojeve:

- ☞ šećeri,
- ☞ ciklotoli,
- ☞ tropoloni,
- ☞ amino kiseline,
- ☞ alkaloidi,
- ☞ kumarini,
- ☞ kinoni,

## Alifatski i aciklički spojevi

### 1. Terpeni i terpenoidi

Terpeni i njegovi derivati (više od 4 000 vrsta je izolirano i identificirano) čine veliku grupu komponenta s širokom pojavom u biljnom svijetu. Njihova osnovna strukturna jedinica je izopren (2-metil-1,3-butadien, molekulske formule  $C_5H_8$ ) i mogu se podijeliti na podgrupe prema broju izoprenskih jedinica vezanih u terpenu.

**Tablica 4-1.** Podjela glavnih vrsta struktura terpena u drvnom tkivu

Naziv	Broj ( $C_{10}H_{16}$ ) jedinica	Molekulska formula
Monoterpeni	1	$C_{10}H_{16}$
Seskviterpeni	1.5	$C_{15}H_{24}$
Diterpeni	2	$C_{20}H_{32}$
Triterpeni	3	$C_{30}H_{48}$
Politerpeni	> 4	> $C_{40}H_{64}$

Izoprenske jedinice su vežu prema "izoprenskom pravilu" što znači da su izoprenske jedinice međusobno povezane na način „od glave prema repu“. Ovo pravilo vrijedi samo do pet jedinica, jer npr. struktura mnogih triterpena se mogu objasniti „od repa prema repu“ vezanjem dvaju seskviterpena.

Vezano za gornju podjelu, terpeni se mogu općenito klasificirati prema broju prstenova unutar strukture, i to u acikličke, monocikličke, bicikličke, tricikličke i tetracikličke terpene.

Na kraju, treba spomenuti da naziv "terpeni" se općenito odnose na čiste ugljikohidrate, dok komponente koje se zajednički nazivaju "terpenoidi" sadrže jednu ili više funkcionalnih grupa koje sadrže atom kisika, kao što su hidroksilne (OH), karbonilne (C=O) i karboksilne (COOH) kiselinske grupe.

Akcesorne tvari četinjača sadrže sve grupe terpena, od monoterpena do triterpena i tetraterpena (osim vrlo rijetke grupe sesterpena), a u listačama dolaze uglavnom viši terpeni, a monoterpeni se nalaze samo u nekim tropskim vrstama.

**Tablica 4-2.** Primjeri nekih terpena i terpenoida iz drva

<b>MONOTERPENI I MONOTERPENOIDI</b>
<p><b>Acikličke tvari</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- mircen, citronelol, geraniol, nerol i linalol,</li> </ul> <p><b>Monocikličke tvari</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- limonen, <math>\beta</math>-felandren, <math>\gamma</math>-terpinen, terpinolen, p-cimen, <math>\alpha</math>-terpineol i 4-terpineol,</li> </ul> <p><b>Bicikličke tvari</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>\alpha</math>-pinen, <math>\beta</math>-pinen, 3-karen, kamfen, <math>\alpha</math>-tujen, sbinen, santen, <math>\alpha</math>-fenken, <math>\beta</math>-fenken, borneol, kamfor, <math>\alpha</math>-fenkol, 1,8-cineol, kaminična kiselina i kamična kiselina,</li> </ul> <p><b>Tricikličke tvari</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- triciklen</li> </ul>
<b>SESKVITERPENI I SESKVITERPENOIDI</b>
<p><b>Acikličke tvari</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- farnesen i nerolidol,</li> </ul> <p><b>Monocikličke tvari</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>\beta</math>-humulen, <math>\gamma</math>-humulen, germakren, <math>\gamma</math>-atlanton, nuciferol i lanceol,</li> </ul> <p><b>Bicikličke tvari</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>\alpha</math>-kadinen, <math>\delta</math>-kadinen, <math>\alpha</math>-murolen, <math>\gamma</math>-murolen, kariofilin, <math>\beta</math>-kamigren, <math>\alpha</math>-akoradien, apitonen, <math>\alpha</math>-himakalen, himakalol, <math>\alpha</math>-kadinol, <math>\gamma</math>-kadinol, <math>\gamma</math>-eudezmol, <math>\gamma</math>-kuparenol i mansonon,</li> </ul> <p><b>Tricikličke tvari</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- longifolen, longiciklen, longipinen, <math>\alpha</math>-cedren, sativen, <math>\alpha</math>-kapaen, <math>\beta</math>-ilangen, <math>\alpha</math>-kubeben, tujopsen, aromadendren, juniperol i longiborneol,</li> </ul>
<b>DITERPENI I DITERPENOIDI</b>
<p><b>Acikličke tvari</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- geranil linalol,</li> </ul> <p><b>Bicikličke tvari</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- labdanski tip smolnih kiselina: lambertianska kiselina, eliotinska ili <i>trans</i>-komunična kiselina, agatinska kiselina, dihidroagatinska kiselina i lariksol; i ostali derivati: manol, <math>\beta</math>-epimanol i <i>cis</i>-abienol,</li> </ul> <p><b>Tricikličke tvari</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- abietinski tip smolnih kiselina: abietinska kiselina, neoabietinska kiselina, dehidroabietinska kiselina, levopimarna kiselina, palustrinska kiselina i sapietinska kiselina; pimarni tip smolnih kiselina: pimarna kiselina, izopimarna kiselina, sandarakopimarna kiselina i dektropimarna kiselina; i ostali njihovi derivati: Pimaradien, manoiloksid, pimarol i pimaral,</li> </ul> <p><b>Tetracikličke tvari</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- filokladenski tip smolnih kiselina: filokladanol; i ostali derivati: filokladen,</li> </ul> <p><b>„Makrocikličke“ tvari</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- cembren ili tunbergen i cembrol,</li> </ul>
<b>TRITERPENI I TRITERPENOIDI</b>
<p><b>Tetracikličke tvari</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- cikloartenol, 24-metilencikloartanol, 24-metilencikloartanon i ciklograndisolidi,</li> </ul> <p><b>Pentacikličke tvari</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- lupanski tip tvari: lupeol, betulinol i betulinska kiselina; i oleananski tip tvari: <math>\alpha</math>-amirin, oleanolinska kiselina i seratendiol,</li> </ul> <p><b>Steroidi</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- sitosterol, sitostanol, kampesterol, stigmasterol, stigmastanol, citrostadienol, kolesterol i dihidrositosterol,</li> </ul>

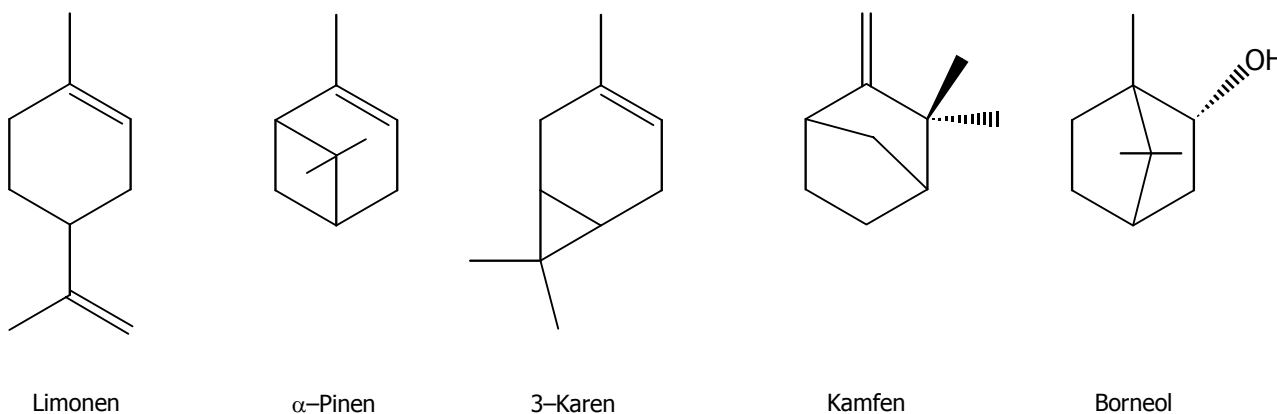
## Monoterpeni i monoterpenoidi

Monoterpeni i monoterpenoidi su hlapljivi spojevi i pridonose stalnom mirisu drva. Spojevi iz ove grupe su također dominantni u terpentinu, odnosno terpentinskom ulju. Mogu se podijeliti na acikličke, monocikličke, bicikličke (na temelju ugljikovog kostura dalje se dijele na karane, pinane, tujane i kamfane ili bornane) i rjeđe tricikličke vrste struktura.

Monoterpeni predstavljaju zajedno s diterpenima i nekim masnim kiselinama i njihovim gliceridima, jednu od najvažnijih komponenata akcesornih tvari smolnih kanala koji su sadržani u četinjačama.

Na slici 4-1 možemo prikazati tipične primjere nekih uobičajenih monoterpena i monoterpenoida.

**Slika 4-1.** Kemijske strukture nekih uobičajenih monoterpena i monoterpenoida

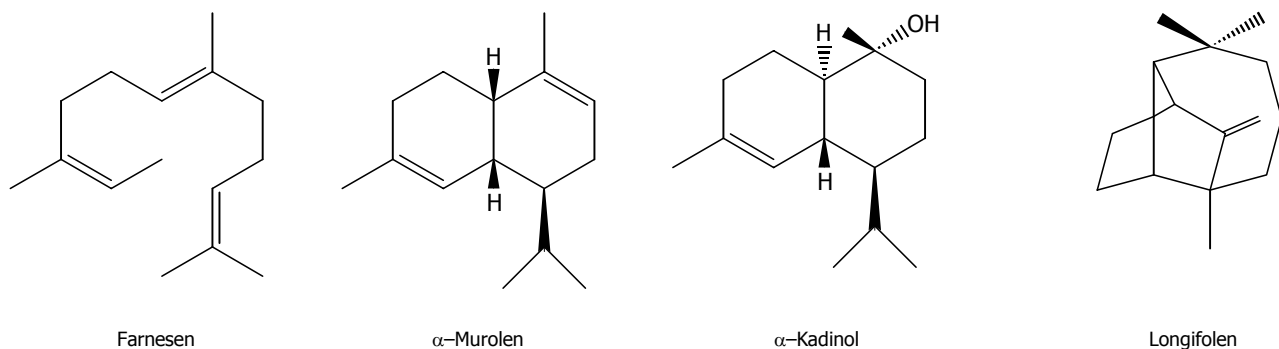
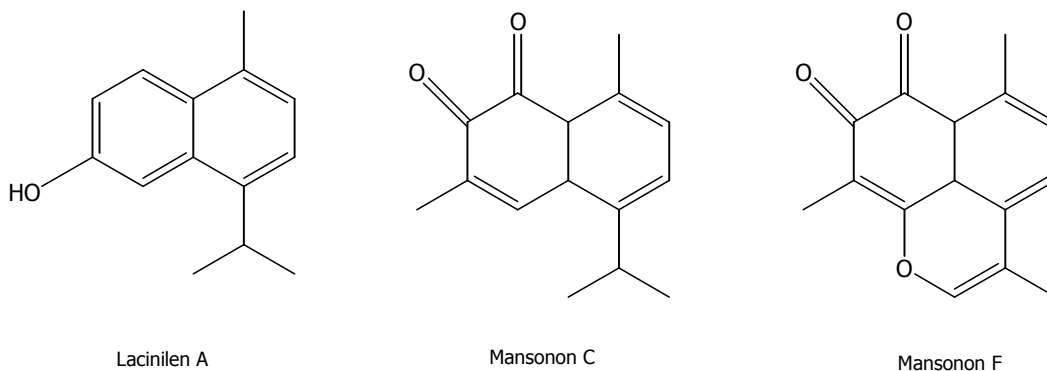


## Seskviterpeni i seskviterpenoidi

Predstavljaju veliku grupu različitih spojeva, gdje je oko 2 500 spojeva koji pripadaju ovoj grupi su izdvojeni i identificirani. Pronađeni su kao komponente smolnih kanala, kao i u srži četinjača. S obzirom da su predstavljeni u drvu s vrlo malim sadržajem, s industrijskog aspekta su manje važni.

Klasificiraju se u acikličke, monocikličke (bisabolani), bicikličke (eudesmani, kadinani, čamigrani, vidrani, kuparani, akorani, himačalani, guaiani i kariofilani) i tricikličke (tujopsani, cedrani i aromadendrani) s obzirom na različite skeletalne tipove (vidi slike 4-2 i 4-3). Kod ove grupe spojeva seskviterpeni su učestaliji od seskviterpenoida.



**Slika 4-2.** Kemijske strukture nekih uobičajenih seskviterpena i seskviterpenoida iz drva četinjača**Slika 4-3.** Kemijske strukture nekih uobičajenih seskviterpena i seskviterpenoida iz drva listača

## Diterpeni i diterpenoidi

Diterpeni i diterpenoidi su glavni dijelovi kanalnih akcesornih tvari (oleorezin) te su vrlo važne u industrijskom smislu. Ograničeni su samo na vrste četinjača, i uglavnom se nalaze u obliku smolnih kiselina, te samo neki od njih su pronađeni u tropskim listačama.

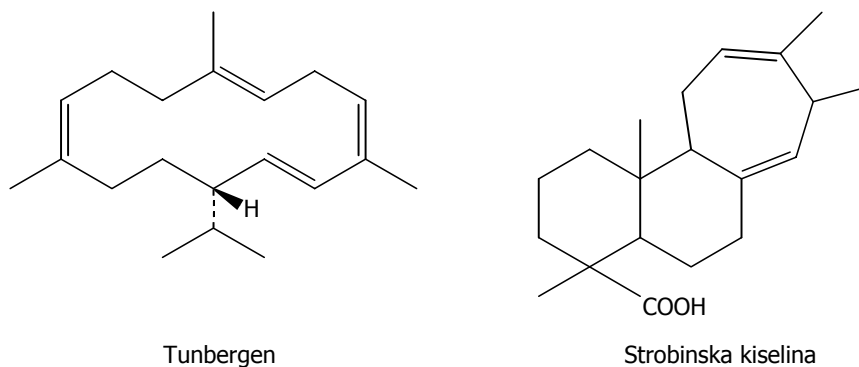
Smola četinjača sadrži veću količinu diterpena i diterpenoidnih kiselina uz masti, masne kiseline i alkohole. U satav neutralnih diterpena ulaze ugljikovodici (tunbergen, pimaradien), oksidi (monoiloksid), alkoholi (abienol, pimarinol, lariksol) i aldehidi (levopimaral).

Najčešće smolne kiseline su biciklički, triciklički i tetraciklički diterpenoidi, i mogu se klasificirati u abietinski, pimarni, labdanski i filokladenski tip derivata diterpena. Od ovih tipova smolnih kiselina, abietinska struktura je predominantna, iako pimarne strukture su također prisutne u značajnim količinama. Smolne kiseline abietinskog tipa s konjugiranim dienskim strukturama su kemijski manje stabilne tijekom izomerizacije i oksidacije nego kod pimarnog tipa.

Zbog svojeg hidrofobnog kostura u kombinaciji s hidrofilnom grupom karboksilne kiseline, sapuni smolne kiseline su vrlo efikasni agensi topljivosti, i zajedno s sapunima masnih kiselina pridonose odstranjivanju neutralnih lipofilnih akcesornih tvari iz drva tijekom dobivanja

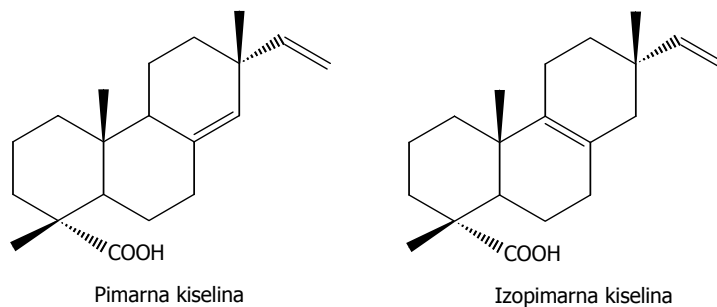
vlakana kraft postupkom i kod dodatnog ispiranja celuloznih vlakana. Ostali važni diterpeni i diterpenoidi uključuju veliku raznovrsnost acikličkih, bicikličkih, tricikličkih i „makrocikličkih“ derivata.

**Slika 4-4.** Kemijske strukture nekih uobičajenih diterpena i diterpenoida iz drva četinjača

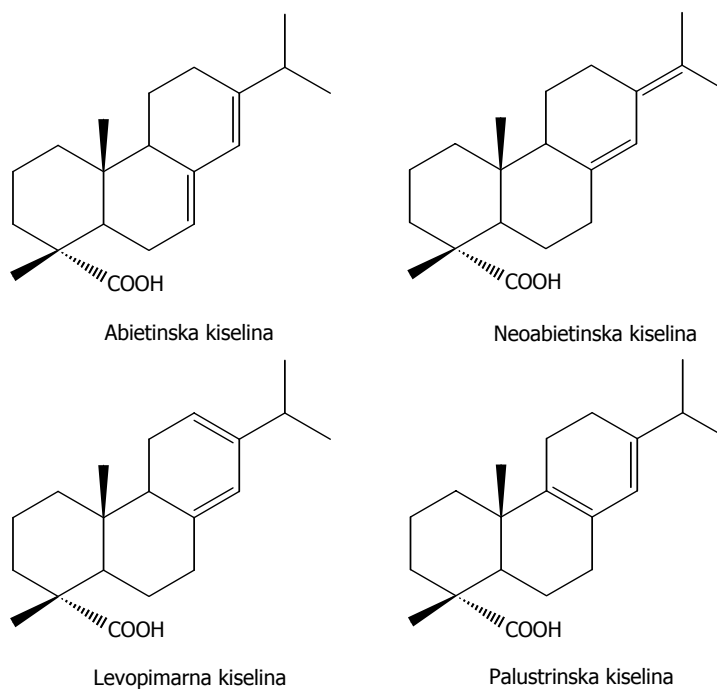


**Slika 4-5.** Smolne kiseline

Pimarni tip smolnih kiselina



Abietinski tip smolnih kiselina



## Triterpeni i triterpenoidi

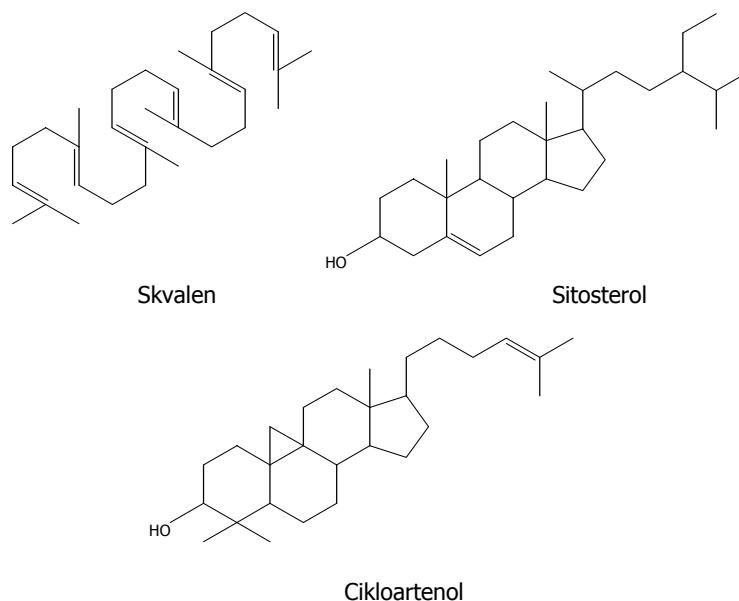
Triterpeni i triterpenoidi su široko zastupljeni u biljnom svijetu, koji sadrže uglavnom oksigenirajuće derivate, te se tradicionalno dijele u dvije grupe spojeva: triterpenoide i steroide. Obje grupe su strukturno i biogenetski usko povezani, ali se međusobno razlikuju po njihovim biosintetskim putevima. Njihova biosinteza putevi kreće iz prethodnog acikličkog skvalena prema skoro istovjetnoj stazi, a steroidi se razlikuju od nekih tetracikličkih terpenoida samo po gubitku metoksilne grupe tijekom naknadne ciklizacije. Prema tome, tetraciklički triterpenoidi se razlikuju od steroida što imaju jednu ili dvije metilne grupe na C-4 atomu (metilni ili dimetilni steroli).

Triterpenoidi se u grubo mogu podijeliti na tetracikličke lanostane, pentacikličke lupane i pentacikličke oleanane derivate. Prisutni su uglavnom kao esteri masnih kiselina i kao glikozidi, ali također dolaze u slobodnom obliku. Ove tvari mogu uzrokovati probleme tijekom dobivanja celuloznih vlakana i postupcima proizvodnje papira, zbog toga što su neki dijelovi zajedno s produktima razgradnje hidrofbne komponente male topljivosti.

Triterpenoidi i steroidi su uobičajeni sastojci četinjača, iako općenito dolaze u relativno malom sadržaju. Najvažniji sastojak je sitosterol, ali također su analizirane i mnoge druge komponente ove grupe terpenoida. Također je prisutna i velika varijacija triterpena i steroida u mnogim listačama tropskih i umjerenih zona, iako samo u malim količinama. Kao i kod četinjača, i u slučaju listača najistaknutiji sastojak je sitosterol.

Neke vrsta drva sadrže osim sitosterola, lupanske triterpenoide (betulinol i lupeol), koji je s kristaličnim betulinolom također uglavnom odgovoran za bijelo obojenje kore brezovine. I sitosterol i betulinol su potencijalna sirovina za proizvodnju kemikalija na bazi drva. Nadalje, nekoliko tropskih vrsta drva sadrže glikozide triterpenoida i steroida (još se zovu saponini) koji proizvode pjenušavu otopin u vodi (aglikoni saponina se zovu sapogenini).

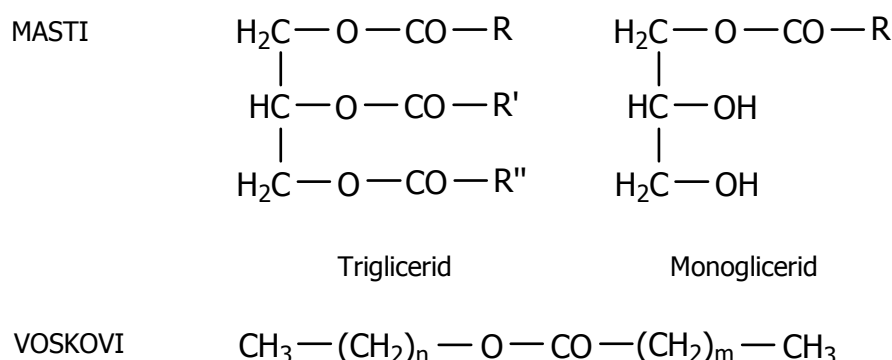
**Slika 4-6.** Kemijske strukture nekih triterpena i sterola



## 2. Masti i voskovi (esteri masnih kiselina)

Masti su definirane kao esteri masnih kiselina (viših karbonskih kiselina) s glicerolom, dok su voskovi esteri masnih kiselina s višim alkoholima. Ekstrahiraju se iz drva organskim otapalima (eter, petrolej eter, aceton i drugi.). Količina masti iznosi oko 0,3-0,4 % u odnosu na apsolutno suho drvo, a voskova 0,08-0,09 %. Trigliceridi dolaze u većim količinama od mono- i diglicerida.

**Slika 4-7.** Kemijske strukture masti i voskova i njihovi spojevi izolirani iz drva



## 3. Masne kiseline i alkoholi

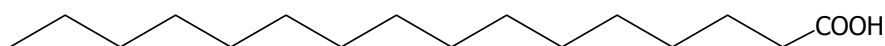
Osim masti i voskova, u akcesornim tvarima nalaze se slobodne masne kiseline i alkoholi, a veći dio masnih kiselina nalazi se u obliku estera s glicerolom. Količina slobodnih masnih kiselina veći je u srži nego u bijeli.

**Tablica 4-3.** Primjeri nekih alkohola i masnih kiselina iz drva

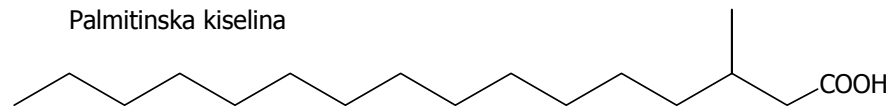
ALKOHOLI
- arakinol ili eikosanol ( $\text{C}_{20}$ ), behenol ili dokosanol ( $\text{C}_{22}$ ) i lignocerol ili tetracosanol ( $\text{C}_{24}$ )
MASNE KISELINE
<ul style="list-style-type: none"> <li>- zasićene kiseline: laurinska ili dodekanonska kiselina (<math>\text{C}_{12}</math>), miristinska ili tetradekanonska kiselina (<math>\text{C}_{14}</math>), stearinska ili oktadekanonska kiselina (<math>\text{C}_{18}</math>), arahidinska ili eikosanska kiselina (<math>\text{C}_{20}</math>), behenska ili dokosanska kiselina (<math>\text{C}_{22}</math>) i lignocerična ili tetrakosanoična kiselina (<math>\text{C}_{24}</math>); i</li> <li>- nezasićene kiseline: oleinska ili <i>cis</i>-9-oktadekadienska kiselina (<math>\text{C}_{18:1(9c)}</math>), linolna ili <i>cis,cis</i>-9,12-oktadekadienska kiselina (<math>\text{C}_{18:2(9c,12c)}</math>), linolenska ili <i>cis,cis,cis</i>-9,12,15-oktadekatrienska kiselina (<math>\text{C}_{18:3(9c,12c,15c)}</math>), pinolna ili <i>cis,cis,cis</i>-5,9,12-oktadekatrienska kiselina (<math>\text{C}_{18:3(5c,9c,12c)}</math>) i eikosatrienska kiselina (<math>\text{C}_{20:3(5c,11c,14c)}</math>)</li> </ul>

U četinjačama i listačama identificirano je više od 30 vrsta masnih kiselina. Najčešće su: zasićene su palmitinska ( $\text{C}_{16}$ ) i stearinska ( $\text{C}_{18}$ ), a nezasićene oleinska ( $\text{C}_{18}$ ) i linolna ( $\text{C}_{18}$ ).

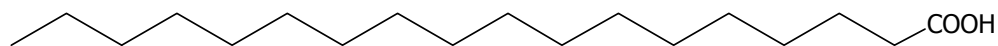
U drvu raznih vrsta četinjača nađeno je više od 20 masnih kiselina. Najviše kiselina sadrži 16-22 atoma ugljika, ali dolaze i kiseline s 10-14 i 24-30 atoma ugljika.

**Slika 4-8.** Kemijske strukture masnih kiselina i alkohola**MASNE  
KISELINE**

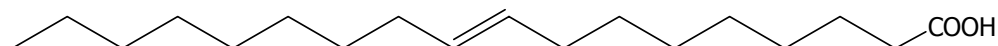
Palmitinska kiselina



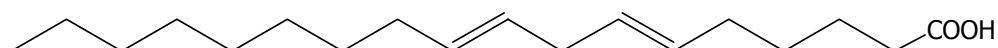
14-metilheksadekanska kiselina



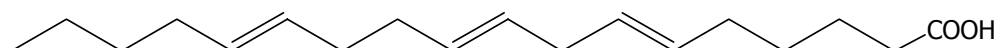
Stearinska kiselina



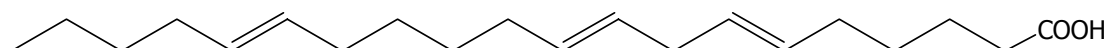
Oleinska kiselina



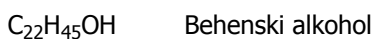
Linolna kiselina



Linolenska kiselina



Eikosatrienska kiselina

**ALKOHOLI****Fenolni spojevi**

Drvo sadrži veliku raznovrsnost aromatskih akcesornih tvari od jednostavnih fenola do kompleksnih polifenola i njihovih sličnih komponenata.

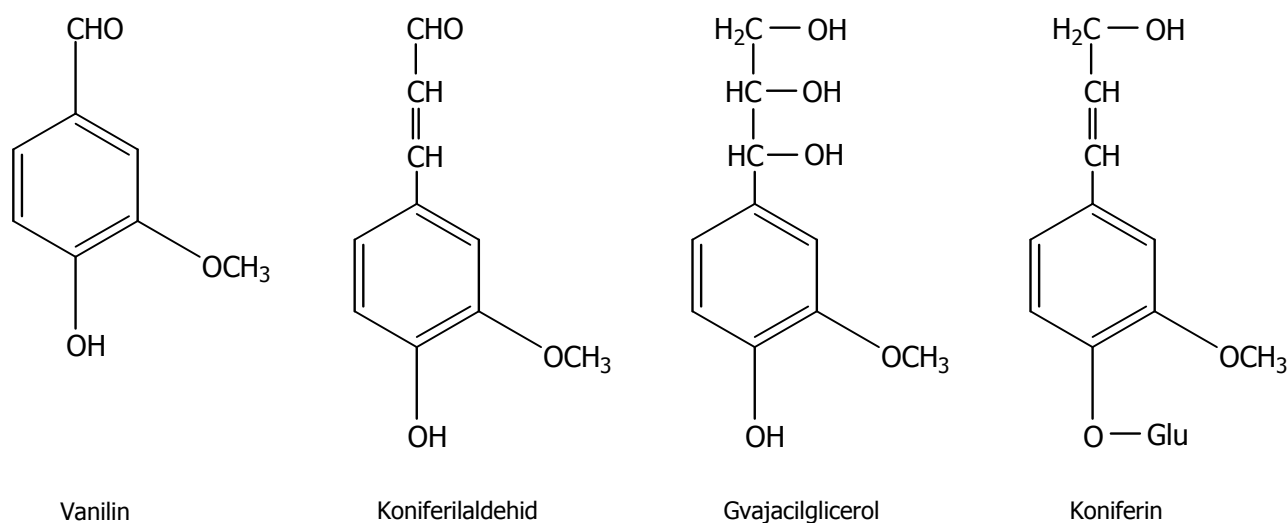
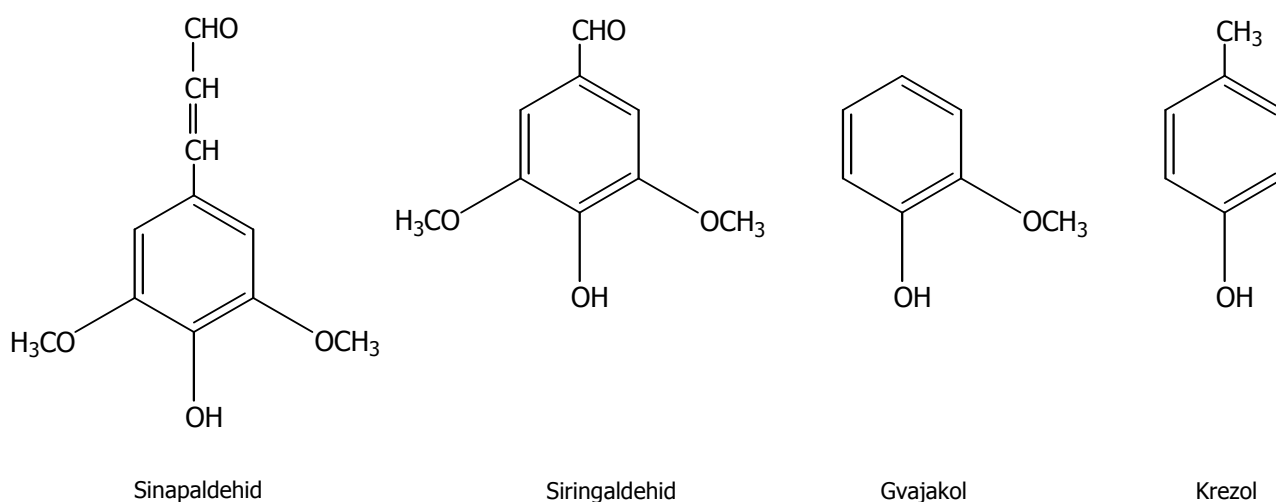
Za polifenole je karakteristično da su često obojeni spojevi akumulirani u srži mnogih vrsta drva (primarno težinsko visoko-molekularni derivati). Neki od njih su vjerovatno degradacijski produkti spojeva koji se mogu hidrolizirati tijekom ekstrakcije ili destilacije parom (glikozidi). Ova vrsta akcesornih tvari također ima fungicidna svojstva, i prema tome štite stablo od mikrobiološkog napada.

**Tablica 4-4.** Primjeri nekih aromatskih akcesornih tvari iz drva

<b>JEDNOSTAVNI FENOLI</b>
- p-krezol, p-etilfenol, gvajakol, salicil alkohol, eugenol, vanilin, koniferilaldehid, acetovanilon, propiogvajakon, saliciklična kiselina, kafeinska kiselina, ferulična kiselina, siringaldehid, sinapaldehid i siringinska kiselina,
<b>STILBENI</b>
- pinosilvin i njegovi monometil i dimetil eteri, i 4-hidroksistilben i njegovi monometileteri,
<b>LIGNANI</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- fenilne grupe koje tvore lignane (difenilpropani) su p-hidroksifenil, gvajacil, siringil, veratril, metilendioksifenil, katehil i 3,4-dihidroksi-5-metoksifenilne grupe,</li> <li>- mogu se podijeliti na slijedeće grupe: <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ tip otvorenog prstena - seikoizolaricirezinol,</li> <li>▪ (<math>\alpha</math>-<math>\alpha</math>) ciklizirani tip - galbacin,</li> <li>▪ (<math>\gamma</math>-<math>\gamma</math>) ciklizirani tip - matairezinol, hidroksimatairezinol, liovil i divanililtetrahidrofuran,</li> <li>▪ (<math>\alpha</math>-<math>\gamma</math>) ciklizirani tip - laricirezinol,</li> <li>▪ (<math>\alpha</math>-<math>\gamma</math>) dvostruko ciklizirani tip - pinorezinol i siringarezinol,</li> <li>▪ (<math>\alpha</math>-Ar) kondenzirani tip - izolaricirezinol, izotaksirezinol, lionirezinol i tomasinska kiselina, i</li> <li>▪ (<math>\alpha</math>-Ar) kondenzirani (<math>\gamma</math>-<math>\gamma</math>) ciklizirani tip - <math>\alpha</math>-konidendrin i plicatinska kiselina,</li> </ul> </li> </ul>
<b>HIDROLIZIRAJUĆI TANINI</b>
- galotanini i elagtanini,
<b>FLAVONOIDI</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- flavoni: hrisin, apigenin, tektohrisin,</li> <li>- flavonoli: kvercetin, kaemferol, fisetin, robinetin, morin, galangin i izalpinin,</li> <li>- flavanoni: pinocembrin, pinostrobin, butin, naringenin, dihidrotektokrisin, sakuranetin i likviritigenin,</li> <li>- flavanonoli: taksifolin ili dihidrokvarcetin, fustin, pinobanksin, aromadendrin, ampelopsin ili dihidromiricetin i dihidrorobinetin,</li> <li>- flavan-3-oli ili katehini: katehin, epikatehin, galokatehin, fisetimidol i afzelehin,</li> <li>- leukoantocijanidi: melacakidin, tetracakidin, molisacakadin, leukocijanadin i leukorobinetinidin; antocijanidi,</li> <li>- halkoni: butein, 2,3,4,3',4'-pentahidroksihalkoni ili okanin, <math>\alpha</math>,2,4,3',4'-pentahidroksihalkoni, 2,4-dimetoksi-6-hidrohalkoni i robtein; i</li> <li>- auroni: rengazin, sulfuretin, tetrahidrobenzil Kumaranon i metoksitrihidroksibenzil Kumaranon,</li> </ul>
<b>IZOFLAVONI ILI IZOFLAVONOIDI</b>
- genistein, afrormozin, podospikatin, prunetin i santal,
<b>KONDENZIRANI TANINI</b>
- tipični monomerni prethodnici su leukoantocijanidi kao što su melacakidin, tetracakidin i izotetracakidin, koji su kondenzirani s katehinima kao što su katehin, epikatehin, galokatehin i epigalkatehin

## 1. Jednostavni fenoli

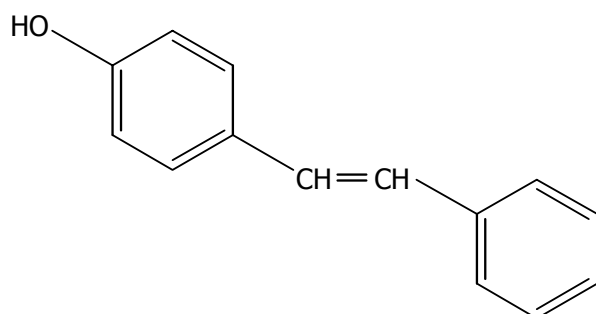
Od jednostavnih fenola izdvojenih iz akcesornih tvari četinjača jesu vanilin, koniferilaldehid, gvajacilglicerol i koniferin, a iz akcesornih tvari listača jesu sinapaldehid, siringaldehid, gvajakol i p-krezol.

**Slika 4-9.** Kemijske strukture nekih jednostavnih fenola iz drva četinjača**Slika 4-10.** Kemijske strukture nekih jednostavnih fenola iz drva listača

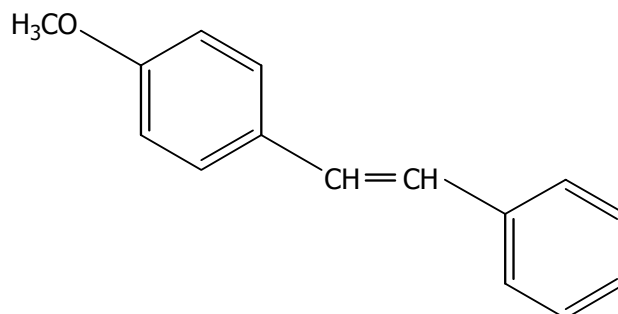
## 2. Stilbeni

Stilbeni su derivati 1,2-difeniletana, uglavnom su smješteni u srži. Nastaju oksidativnim vezanjem dviju fenilpropanskih ( $\text{C}_6\text{C}_3$ ) jedinica. Ovi spojevi, uglavnom 4-hidroksistilben, 4-metoksistilben, pinosilvin i pinosilvin mono- i dieter, su krivi za sunčevim svjetlom induciranim tamnjenjem drva, kao i za poteškoće tijekom kiselog razvlaknjivanja.

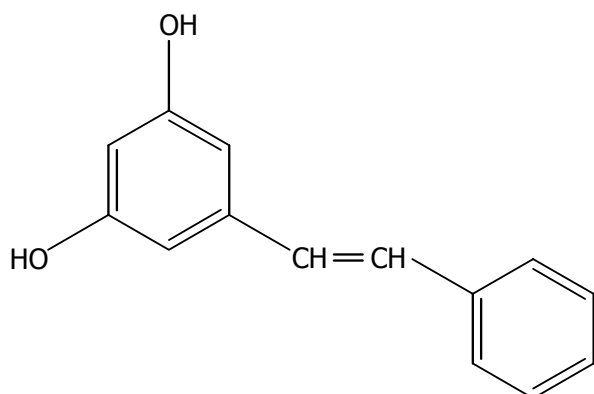
Sadržani su samo u četinjačama, a to su 4-hidroksistilben, 4-metoksistilben, pinosilvin, pinosilvindimetileter.

**Slika 4-11.** Kemijske strukture derivata stilbena iz drva četinjača

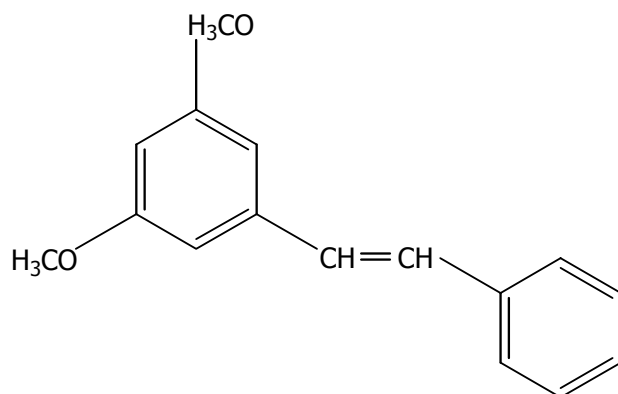
4 – Hidroksistilben



4 – Metoksistilben



Pinosilvin



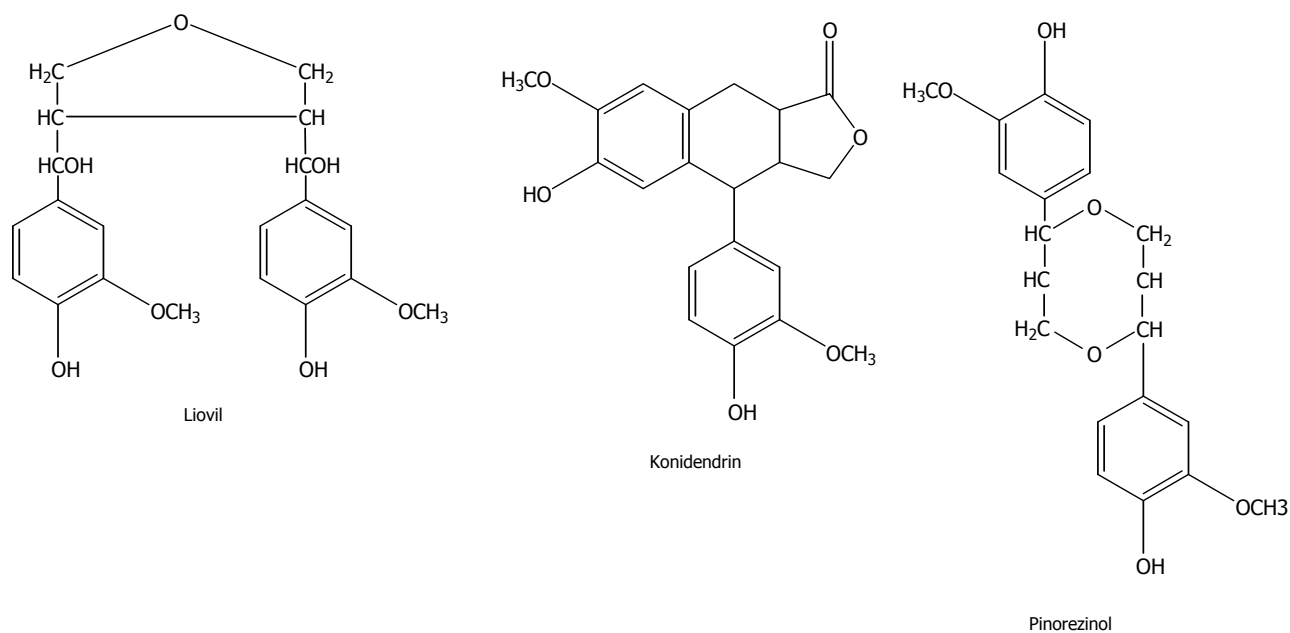
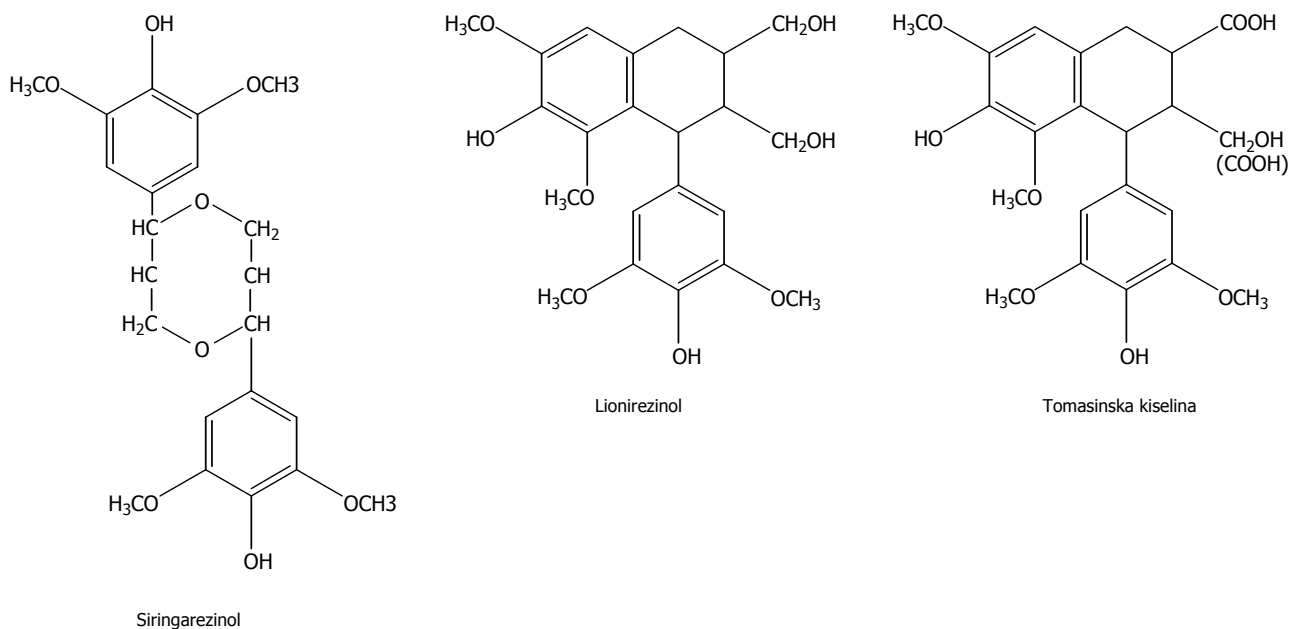
Pinosilvindimetileter

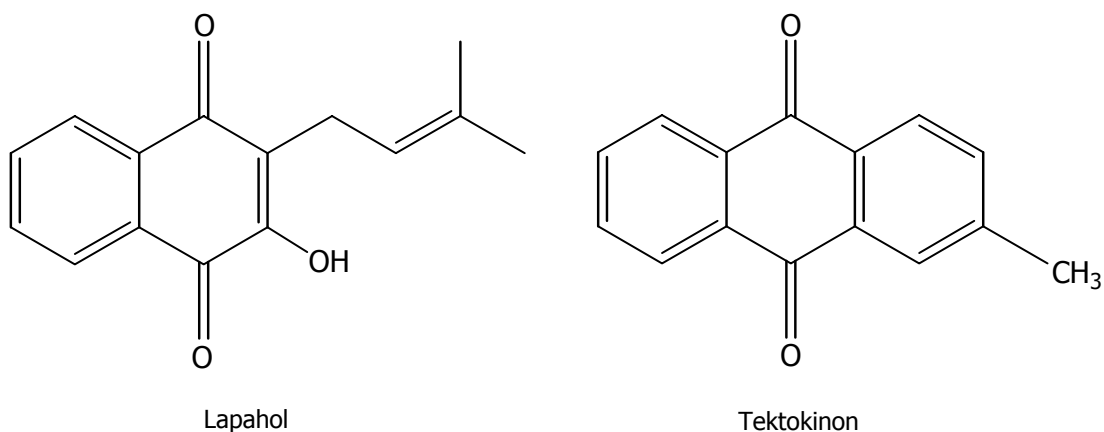
### 3. Lignani

Lignani su također izgrađeni su iz dvije fenilpropanske jedinice vezane na različite načine, uglavnom su smješteni u deblu, i mogu se klasificirati prema njihovim kemijskim strukturama u nekoliko grupa. Neki od tih spojeva slični su dimernim strukturama u molekulama lignina.

Kod četinjača su najčešći pinorezinol, konidendrin i liovil, a kod listača su siringarezinol i lionirezinol i tomasinska kiselina.



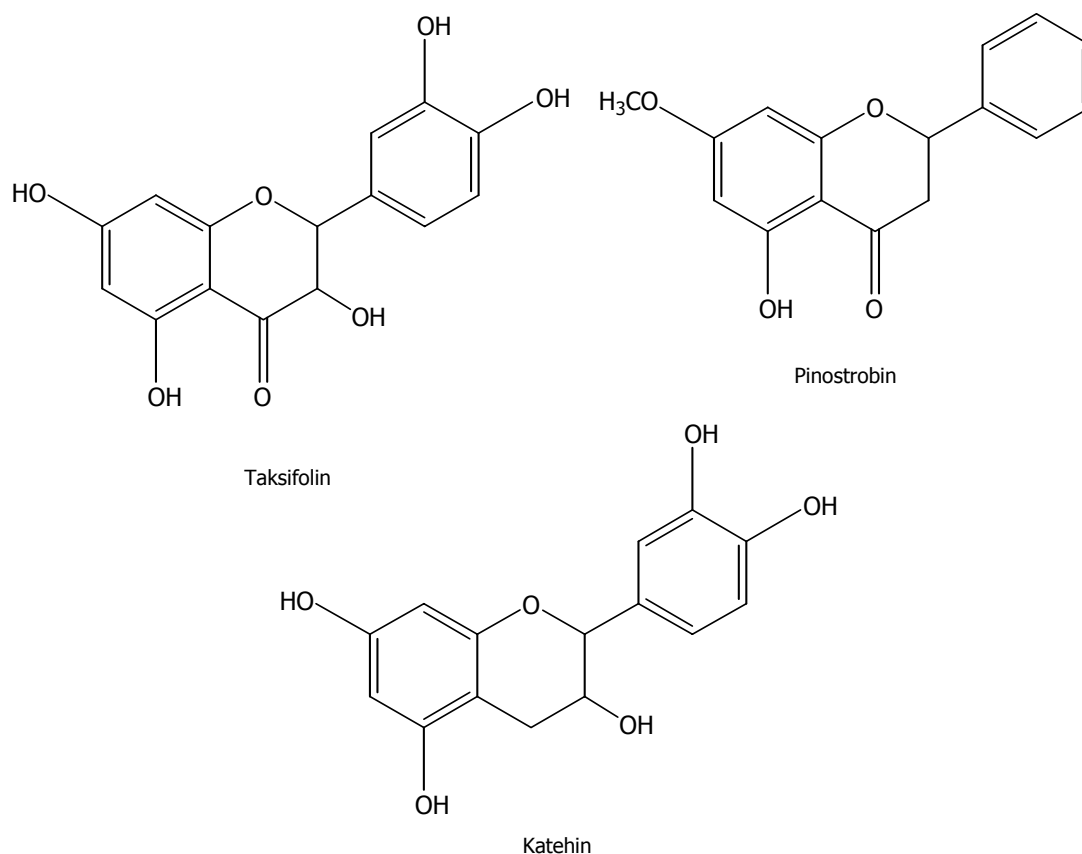
**Slika 4-12.** Kemijske strukture lignana iz drva četinjača**Slika 4-13.** Kemijske strukture lignana iz drva listača

**Slika 4-14.** Kemijske strukture kinona iz drva listača

#### 4. Flavonoidi

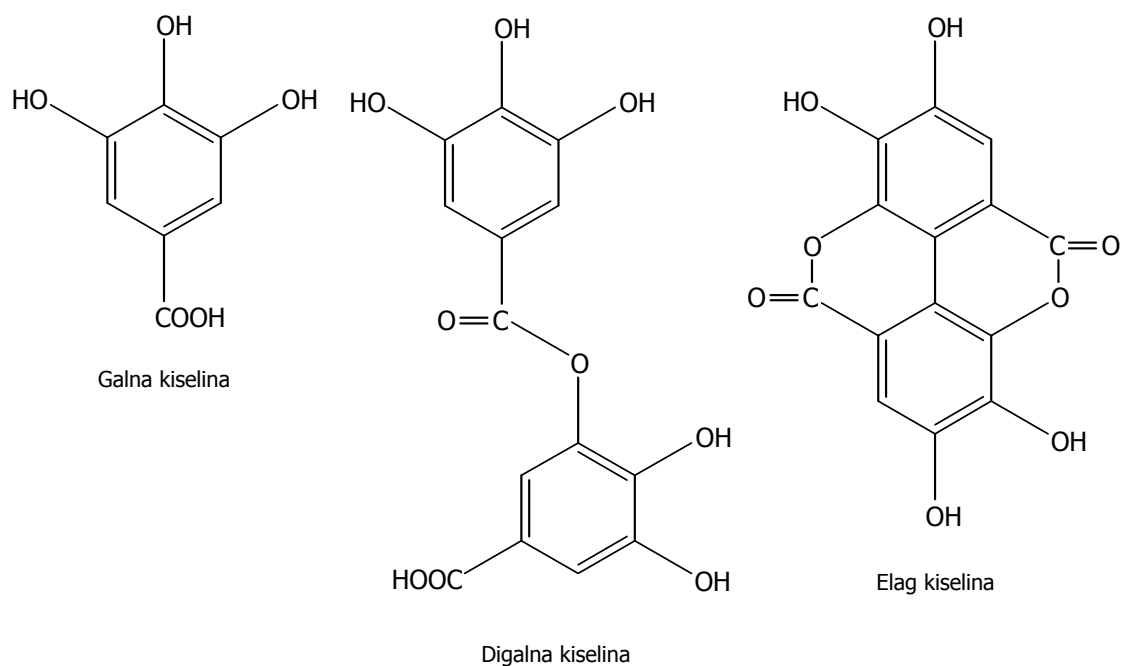
U ovoj grupi se nalaze razni akcesorni spojevi. Dijelev se na podgrupe flavona, flavana, flavanona i izoflavona.

Najpoznatiji flavonoidi kod četinjača su taksifolin, pinostrobin i katehin (uzrokuje zatamnjene drvene mase zbog stvaranja kromofornih polimera kinoidne strukture),

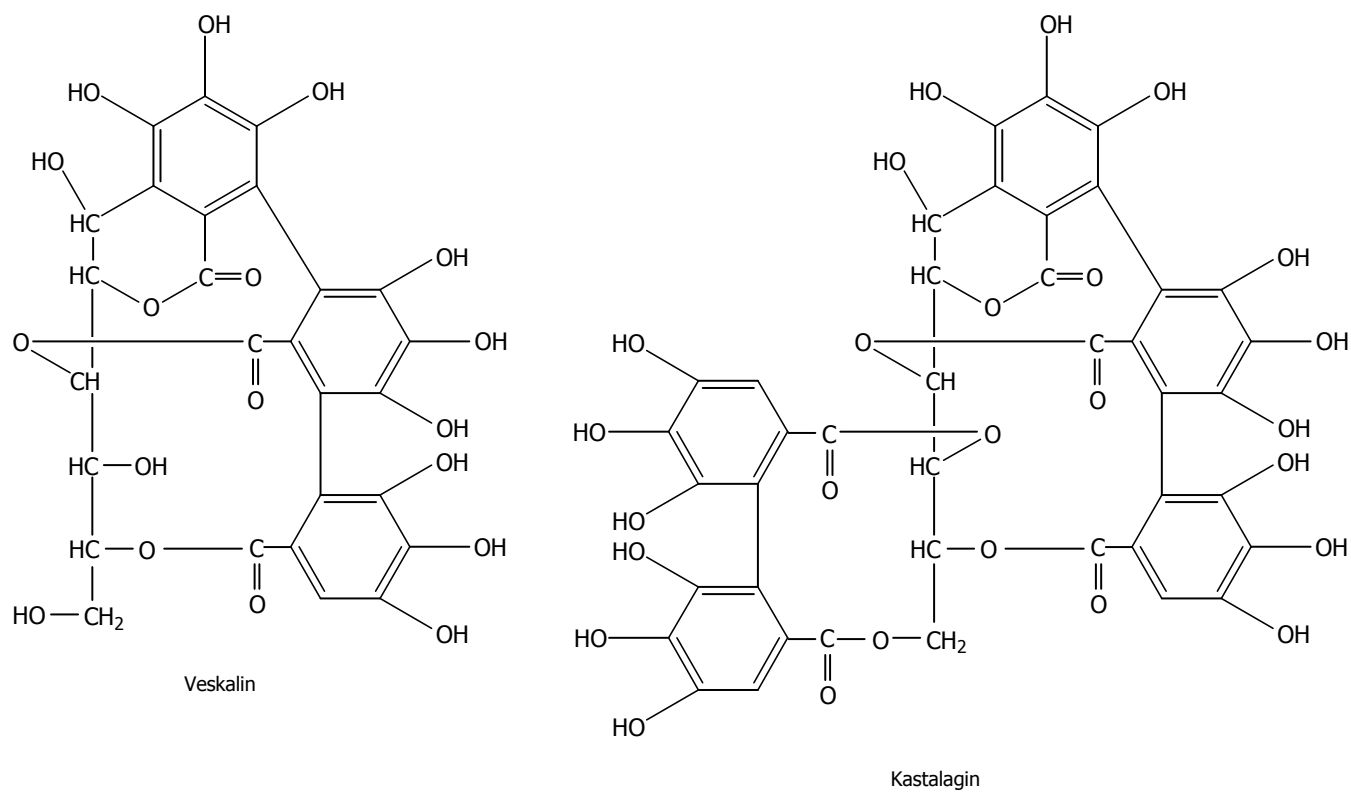
**Slika 4-15.** Kemijske strukture flavonoida iz drva četinjača

## 5. Tanini

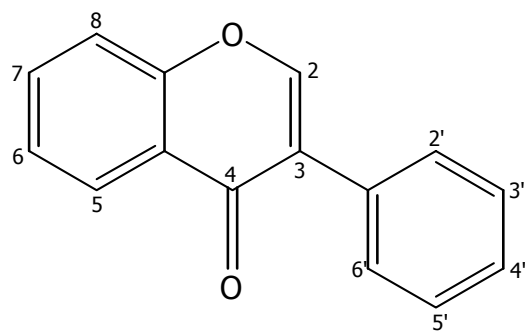
**Slika 4-16.** Kemijska struktura galne kiseline i njezinih dimera



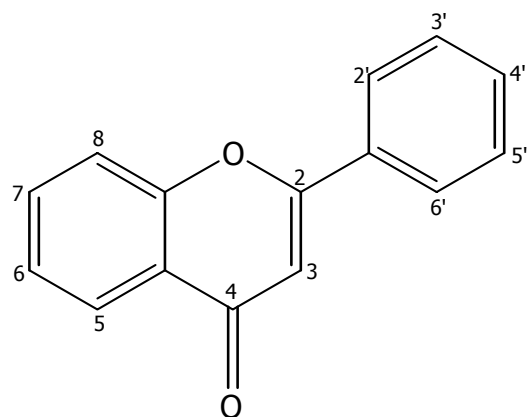
**Slika 4-17.** Kemijska struktura nekih hidrolizirajućih tanina



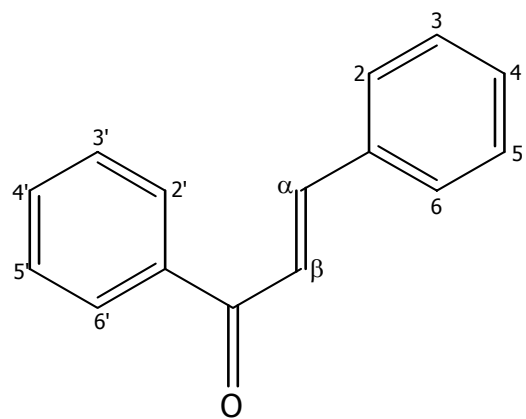
**Slika 4-18.** Kemijska struktura flavonoida iz drva listača



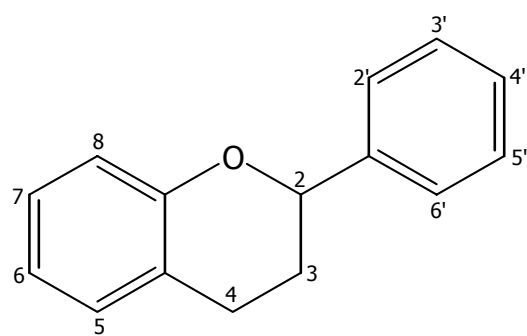
Izoflavon



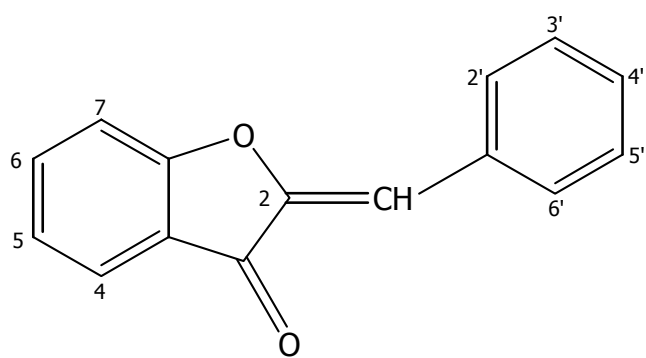
Flavon



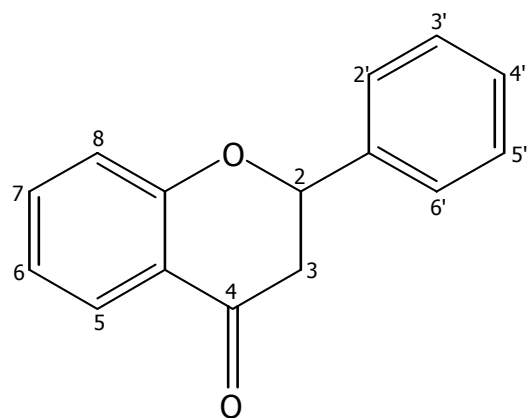
Halkon



Flavan



Auron



Flavanon

## Ostali spojevi

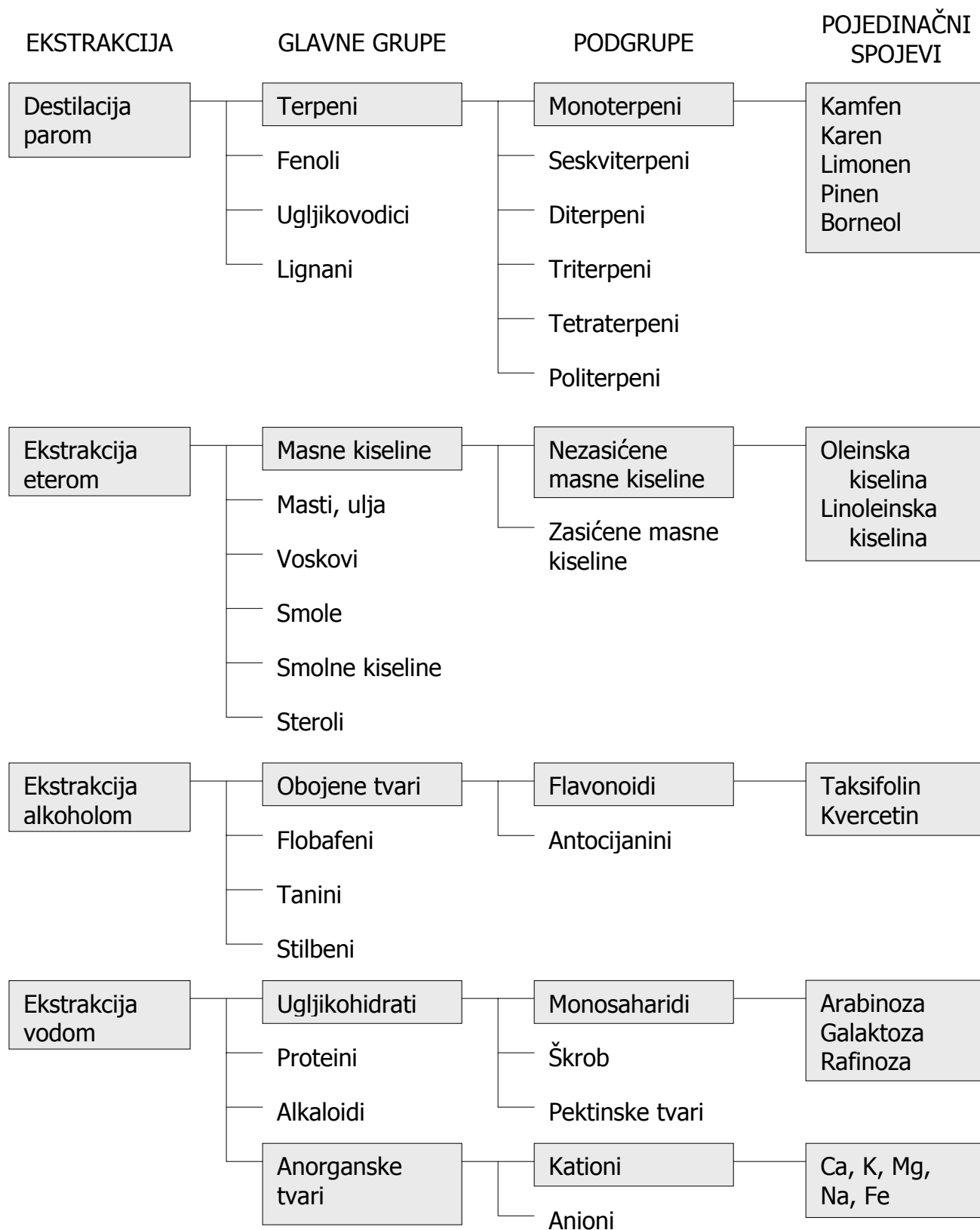
**Tablica 4-5.** Primjeri nekih ostalih spojeva predstavnika akcesornih tvari

<b>TROPOLONI</b>
- C <sub>10</sub> - tropoloni: $\alpha$ -tujaplicin, $\beta$ -tujaplicin, $\gamma$ -tujaplicin, $\beta$ -dolabrin i $\beta$ -tujaplicinol,
<b>KINONI</b>
- 2,6-dimetoksibenzokinon, lapahol, acamelin, 7-metiljuglon, 4-metoksidalbergion, 4'-hidroksi-4-metildalbergion, 4,4'-dimetoksidalbergion, tektokinon i 9,10-dimetoksi-2-metilantra-1,4-kinon,
<b>CIKLITOLI</b>
- <i>mio</i> -inositol i D-inositol,
<b>KUMARINI</b>
- eskuletin, skopoletin i fraksetin,
<b>MONOSAHARIDI</b>
- L-arabinoza, D-ksiloza, D-galaktoza, D-glukoza, D-manoza, L-fukoza, L-ramnoza i D-fruktoza,
<b>OLIGOSAHARIDI</b>
- saharoza, rafinoza i stahioza,
<b>POLISAHARIDI</b>
- škrob i hemicelulozni ostaci,

## IZOLACIJA AKCESORNIH (EKSTRAKTIVNIH) TVARI

Izolacija akcesornih tvari izvodi se ekstrakcijom s neutralnim otapalima, smjesom neutralnih otapala i/ili pojedinim otapalima uzastopno. Prema različitim topljivostima komponenata akcesornih tvari mogu se u literaturi naći sheme ekstrakcija i njenih dijelova. Na slici 4-19 prikazan je pregled grupa akcesornih tvari sa analitičkog aspekta, s primjerima podgrupa i pojedinačnih spojeva.

Priprema drva za kemijske analize općenito uključuje odstranjivanje akcesornih tvari ako postupak ekstrakcije ne ometa naredne analize. Na primjer, sadržaj pepela se općenito određuje u neekstrahiranom uzorku drva zato što se anorganske komponente mogu izgubiti tijekom ekstrakcije kod primjene vode. Postoje različite metode ekstrakcije uzoraka drva, ali standardni postupak koji se često koristi za pripremu ekstrahiranog drva je ekstrakcija sa smjesom etanol-benzen (1:2, 4 sata), nakon koje slijedi ekstrakcija s 95%-tnim etanolom kroz 4 sata u Soxhlet-ovoj aparaturi i na kraju ekstrakcija s vrućom vodom da bi se odstranili ostaci otapala. S obzirom da se zna da je benzen izrazito štetan za ljudsko zdravlje, on se danas zamjenjuje s cikloheksanom ili toluenom kao komponenta otapala u kombinaciji s etanolom.

**Slika 4-19.** Klasifikacija akcesornih stvari s primjerima prema grupnim analizama (Fengel i Wegener, 1989)

## 4.2. ANORGANSKE ILI MINERALNE TVARI

Sokovi koji se nalaze u drvu iznose oko 4% od njegove ukupne mase, a to su otopine minerala čiji sastav ovisi o tlu na kojem stablo raste, odnosno od mineralnih tvari koje se nalaze u tlu (tablica 4-6). Mineralne tvari koje su unijete iz tla u drvo kretanjem vode, podižu se kanalima drva u lišće.

U drvima iz umjerenih zona, elementi osim ugljika, vodika, kisika i dušika tvore između 0,1-0,5% suhe tvari drva, gdje oni iz tropskih i subtropskih područja tvore čak do 5%. U praksi, ukupni sadržaj anorganskih tvari drva se mjeri kao pepeo, čiji se ostatak dobije spaljivanjem organske tvari uzorka drva na visokim temperaturama. Pepeo sadrži uglavnom različite metalne okside, te su prosječne vrijednosti za sadržaj pepela komercijalnih vrsta četinjača i listača općenito u granicama između 0,3-1,5% suhe tvari drva. Također postoji i znatna ovisnost sadržaja i sastava pepela o uvjetima prirodnog okoliša pod kojima raste stablo s jedne strane i smještaju unutar drva s druge strane (Sertić, 2000).

**Tablica 4-6.** Prosječan sadržaj elemenata u suhoj tvari četinjača i listača (Stenius, 2000)

<i>Granica ppm</i>	<i>Elementi</i>														
400-1000	K	Ca													
100-400	Mg	P													
10-100	F	Na	Si	S	Mn	Fe	Zn	Ba							
1-10	B	Al	Ti	Cu	Ge	Se	Rb	Sr	Y	Nb	Ru	Pd	Cd	Te	Pt
0.1-1	Cr	Ni	Br	Rh	Ag	Sn	Cs	Ta	Os						
< 0.1	Li	Sc	V	Co	Ga	As	Zr	Mo	In	Sb	I	Hf	W	Re	Ir
	Au	Hg	Pb	Bi											

Glavni sastojci pepela su elementi kao što su kalij, kalcij i magnezij, koji tvore oko 80% ukupnog anorganskog elementarnog sadržaja četinjača i listača. Osim njih tu su još i natrij, aluminij i željezo. Svi ovi elementi dolaze vezani u obliku karbonata, fosfata, silikata i sulfata (tablica 4-7). Također, u pepelu drva nalaze se u tragovima mangan, olovo, cink, bakar, kobalt, nikal, torij i drugi.

Pepeo drva je naročito bogat kalcijem koji čini 50-75% ukupne mase pepela iskazan kao CaO, kalijem koji čini 10-30% iskazan kao K<sub>2</sub>O, magnezija 5-10% i aluminija, željeza i natrija od 1-2%. Silicij, fosfor i sulfati su sastavni dijelovi svakog pepela, ali je njihova količina različita za svaki dio drva. Pepeo kore sadrži više fosfora od pepela bijeli, a pepeo bijeli više od pepela srži (Sertić, 2000).

**Tablica 4-7.** Elementarni sastav mineralnog dijela nekih vrsta drva (Sertić, 2000)

<i>Vrsta drva</i>	<i>K<sub>2</sub>O</i> %	<i>Na<sub>2</sub>O</i> %	<i>MgO</i> %	<i>CaO</i> %	<i>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i> %	<i>SO<sub>3</sub></i> %	<i>SiO<sub>2</sub></i> %	<i>Ukupno</i> %
Bukovina	0,09	0,02	0,06	0,31	0,03	0,01	0,03	0,55
Brezovina	0,03	0,02	0,02	0,15	0,02	0,01	0,01	0,26
Ariševina	0,04	0,02	0,07	0,07	0,03	0,01	0,01	0,27
Hrastovina	0,05	0,02	0,02	0,37	0,03	0,02	0,01	0,51
Borovina	0,04	0,01	0,03	0,14	0,02	0,01	0,04	0,26