

核桃壳木质素的¹H-NMR 分析

郑志锋¹, 邹局春², 陈浪², 张宏健^{2*}, 凌敏²

(1. 东北林业大学, 黑龙江 哈尔滨 150040; 2. 西南林学院, 云南 昆明 650224)

摘要:在核桃壳磨木木质素(MWL)提取纯化的基础上,对纯化的核桃壳磨木木质素进行了C、H、O及OCH₃含量的测定,并利用¹H-NMR对核桃壳木质素基本化学结构进行研究。结果表明:(1)核桃壳木质素的C、H、O含量分别为67.15%、5.73%和27.12%,甲氧基含量为18.19%;(2)核桃壳木质素C₉经验式为C₉H_{9.22}O_{1.99}(OCH₃)_{1.05},其C₉单元结构的相对分子量为181.61;(3)核桃壳木质素属GS型木质素,其中G型木质素占多数,为80.68%;(4)核桃壳木质素中酚羟基(OH_{ph})和脂肪族羟基(OH_{aliph})分别占总羟基数的32.21%和67.79%;(5)核桃壳木质素中存在较多的β-O-4、β-5和β-β结构。

关键词:核桃壳;木质素;元素分析;甲氧基;¹H-NMR

中图分类号:S789.5

文献标识码:A

文章编号:1001-7461(2007)02-0131-03

Analysis of Walnut Shell Lignin by ¹H-NMR

ZHENG Zhi-feng¹, ZOU Ju-chun², Chen Lang², Zhang Hong-jian^{2*}, Ling Min²

(1. Northeast Forestry University, Haerbin Heilongjiang 150040, China; 2. Southwest Forestry University, Kunming, Yunnan 650224, China)

Abstract: The contents of C, H, O and methoxyl groups of MWL the purified milled wood lignin (MWL) extracted from walnut shell (*Juglans sigillata*) were determined and the basic chemical groups of MWL were characterized by ¹H-NMR. The results showed that: (1) The contents of C, H, O and methoxyl groups of MWL were 67.15%, 5.73%, 27.12% and 18.19% respectively; (2) The average per C₉ unit formulae of MWL was C₉H_{9.22}O_{1.99}(OCH₃)_{1.05}, and the molecular weights of C₉ unit formulae was 181.61; (3) MWL of walnut shell belongs to guaiacyl-syringyl (GS) lignin, but mainly guaiacyl lignin with the content of 80.68%; (4) Based on the total amounts of hydroxyl groups, the ratios of OH_{ph} and OH_{aliph} were 32.21% and 67.79% respectively. (5) There were a lot of bonds of β-O-4, β-5 and β-β in walnut shell lignin.

Key words: walnut shell; lignin; element analysis; methoxyl groups; ¹H-NMR

核桃壳是核桃取仁后的废弃物,目前大都被当作农户燃料,利用价值低,且污染环境。随着全球资源的日益紧张,核桃壳这种林产废弃物的利用将会受到关注。根据本课题组的前期研究表明^[1],核桃壳最主要的成分为木质素。因此,本研究在利用Björkman方法对核桃壳磨木木质素(MWL)进行提取和Lundquist方法对其进行提纯的基础上^[2],对其进行C、H、O及OCH₃含量的测定,并利用¹H-NMR对核桃壳木质素基本化学结构进行研究,为深入研究核桃壳木质素的特性提供支持,并为利用

核桃壳全壳制备胶粘剂提供基础依据。

1 材料与方法

1.1 材料

漾濞泡核桃(*Juglans sigillata*)的核桃壳采自云南省漾濞县,粉碎至150目以下,烘箱干燥至绝干,密封贮存备用。本试验采用的漾濞泡核桃壳木素含量(酸不溶木素)53.81%,纤维素(硝酸-乙醇法)含量22.06%,多戊聚糖含量19.90%。

收稿日期:2006-04-24 修回日期:2006-06-12

基金项目:国家自然科学基金(30371132)

作者简介:郑志锋(1975-),男,福建福安人,在读博士,讲师,主要从事木材胶粘剂与生物质材料的科研教学工作。

* 通讯作者:张宏健(1952-),男,教授,博士生导师,主要从事人造板与木材胶粘剂的科研教学工作。

1.2 方法

1.2.1 样品处理 漾濞泡核桃壳气干、粉碎后,取 200 目以下核桃壳粉用苯-乙醇(2:1 体积比)混合液抽提 48 h,风干;再用 NaOH 在室温下抽提 24 h,接着用冷水在室温下抽提 24 h 后风干,即得到了脱脂核桃壳粉。

1.2.2 核桃壳磨木木质素的提取 将脱脂核桃壳粉在常温下用二氧六环、水(8:2 体积比)的混合溶液在搅拌条件下反复抽提多次,提取液经真空浓缩即得到粗制磨木木质素。

1.2.3 核桃壳磨木木质素的提纯 将粗制磨木木质素溶解在吡啶、冰醋酸、水(9:1:4 体积比)的混合溶剂中,完全溶解后加入三氯甲烷,在分液漏斗中分离,静置后收集三氯甲烷层(下层),加入乙醚使之沉淀,离心分离,用乙醚反复洗涤沉淀,直到沉淀物中没有吡啶气味为止,沉淀物在 P_2O_5 、 $40^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 条件下进行真空干燥,干燥后的样品即为纯化的磨木木质素。

1.2.4 核桃壳木质素的元素分析 核桃壳磨木木质素的有机元素 C、H、O 在德国 Vario EL III 型有机元素分析仪上进行。

1.2.5 核桃壳木质素甲氧基含量的测定 采用氢碘酸法测核桃壳磨木木质素的甲氧基含量^[3]。

1.2.6 核桃壳木质素的 $^1\text{H-NMR}$ 测定 将 10.05 mg 木质素样品溶于 2 mL 吡啶/乙酸酐混合液中,在反应瓶中充入氮气保护,在黑暗处室温下放置 48

h。待反应完成后,将反应物滴入乙醚中沉淀出来,然后用离心机分离。用乙醚反复洗涤直至沉淀中没有吡啶气味,得到完全乙酰化的木质素,以 CDCl_3 为溶剂,将样品溶于 0.5 mL CDCl_3 中,在 DRX500 型超导核磁共振波谱仪上进行 $^1\text{H-NMR}$ 测定。

2 结果与分析

2.1 核桃壳木质素的有机元素和甲氧基含量

木质素苯丙烷结构单元展开式(C_9 经验式)可以比较直观地说明木素结构组成及成键特征,因此本研究在核桃壳木质素有机元素含量、甲氧基含量测定的基础上,根据文献[3]中的附录二“木素结构单元展开式的计算及其计算机程序”,利用自编程序(Visual Basic 6.0)算出的核桃壳木质素 C_9 经验式。经测定,核桃壳磨木木质素中 C、H、O 3 种元素的含量分别为 67.15%、5.73%和 27.12%,甲氧基含量为 18.19%。根据计算,核桃壳木质素 C_9 经验式为 $\text{C}_9\text{H}_9.22\text{O}_{1.99}(\text{OCH}_3)_{1.05}$,其 C_9 相对分子量为 181.61。

2.2 核桃壳木质素 $^1\text{H-NMR}$ 分析

2.2.1 核桃壳木质素 $^1\text{H-NMR}$ 的归属分析 从图 1 及表 1 可知,核桃壳乙酰化磨木木质素 $^1\text{H-NMR}$ 谱图除在 $6.8 \sim 7.0 \times 10^{-6}$ 处有一峰外,在 6.6×10^{-6} 处还有一较弱的信号,因此可推断核桃壳木质素属愈疮木基-紫丁香基型木质素(GS 型木质素)。从所测定的 $^1\text{H-NMR}$ 波谱图可见,核桃壳木质素中还含有少量的碳氢化合物^[2,4]。

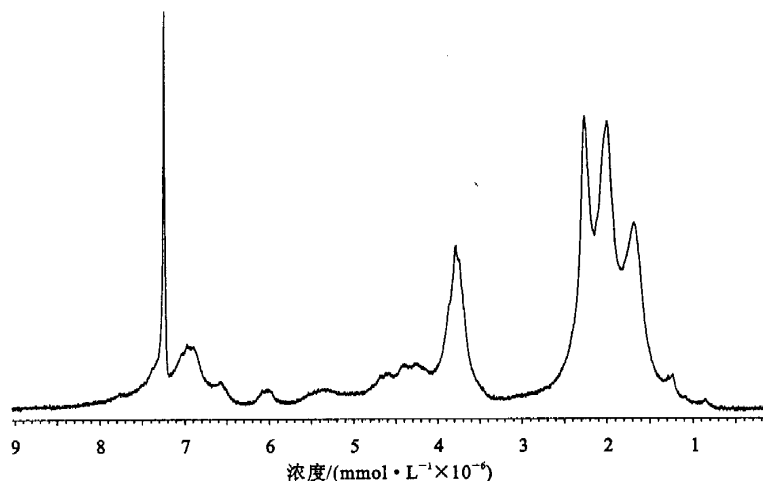


图 1 乙酰化核桃壳磨木木质素的 $^1\text{H-NMR}$ 波谱图

Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectra of acetylated MWL of walnut shell

2.2.2 $^1\text{H-NMR}$ 信号中质子数的计算 根据相关木质素 $^1\text{H-NMR}$ 文献^[4-6]对核桃壳乙酰化木质素样品的 $^1\text{H-NMR}$ 进行了范围区分和积分,并计算出相应质子的数量分布情况。采用区域积分方法,对 C_9

结构单元中不同类型的质子相对 $-\text{OCH}_3$ 这一稳定基团的信号强度进行区域积分,从而对应得到不同类型的质子在 C_9 结构单元中的平均数(表 2),为其下一步的定量分析提供计算依据。

表 1 核桃壳乙酰化磨木木质素¹H-NMR 波谱主要归属
Table 1 Main assignments of signals in ¹H-NMR spectra of acetylated MWL of walnut shell

化学位移范围 / $\times 10^{-6}$	最大峰值 / $\times 10^{-6}$	归属
7.25 附近	7.23	CDCl ₃ (溶剂)
7.2~6.8	6.96	在愈疮木基单元上的芳香环质子
6.8~6.1	6.57	在紫丁香基单元上的芳香环质子
6.1~5.8	6.05	β -O-4 和 β -1 结构的 H _a
5.5~5.2	5.31	β -5 结构的 H _a
4.9~4.7	4.58	β - β 结构的 H _a 和残余木聚糖的 H
4.5~4.2	4.39	β -O-4 结构的 H _r
4.2~3.0	3.78	甲氧基团的 H 和几种结构的 H _a
2.6~2.2	2.26	芳环酯酸酯的 H
2.2~1.6	1.99	脂肪酯酸酯的 H
2.2~1.6	1.68	脂基酯酸酯
1.3~1.2	1.23	碳氢化合物质子

2.2.3 核桃壳木质素中的羟基基团 木质素中的

表 2 核桃壳乙酰化磨木木质素主要¹H-NMR 信号中的每 C₉ 单元结构的质子数
Table 2 Protons per C₉ structural unit in ¹H-NMR spectra of acetylated MWL of walnut shell

化学位移/ 10^{-6}	7.2~6.8	6.8~6.1	6.1~5.8	5.5~5.2	4.9~4.7	4.5~4.2	4.2~3.0	2.6~2.2	2.2~1.6
归属	G 型	S 型	H _a (β -O-4)	β -5	β - β	H _r (β -O-4)	OCH ₃	酚 OH	脂肪 OH
质子数	0.96	0.23	0.17	0.41	0.50	0.54	2.00	2.37	4.97

注:G 为愈疮木基,S 为紫丁香基。

2.2.4 核桃壳木质素的其他化学结构解析 从图 1 和表 2 可知,核桃壳木质素存在有由愈疮木基和紫丁香基组成的特征峰,其每 C₉ 单元的芳香族总质子数为 1.19,其中 G 型占了 80.68%,说明核桃壳木质素以 G 型木质素为主。

木质素的 β -O-4 型键在化学处理过程中易发生醚键断开,从而引起木质素大分子的降解,因此这种结构在木质素的化学利用中起着非常重要的作用[8]。从图 1 和表 2 可知,核桃壳木质素每 C₉ 单元的 β -O-4 键的平均质子数为 0.71,其中 H_a 和 H_r 分别占 23.95%和 76.05%。

此外,核桃壳木质素中还包括有 β -5 和 β - β 结构,这 2 个结构在核桃壳木质素每 C₉ 单元中的平均质子数分别为 0.41 和 0.50。

3 结论

核桃壳木质素的 C、H、O 含量分别为 67.15%、5.73%和 27.12%,甲氧基含量为 18.19%;

核桃壳木质素 C₉ 经验式为 C₉H_{9.22}O_{1.99}(OCH₃)_{1.05},其 C₉ 单元结构的相对分子量为 181.61;

核桃壳木质素属 GS 型木质素,其中 G 型木质

酚羟基和脂肪族羟基基团含量可通过乙酰化木质素相应的¹H-NMR 波谱信号、每 C₉ 单元结构组成和元素分析结果来估算[7],根据核桃壳木质素的 C₉ 经验式为 C₉H_{9.22}O_{1.99}(OCH₃)_{1.05},表 2 中所列的每 C₉ 单元结构的芳香基和脂肪基羟基的质子数可知,核桃壳木质素中醋酸酯(OAc)与甲氧基(OCH₃)的物质的量比为 3.67,因此可知核桃壳木质素中每 C₉ 单元结构中醋酸酯的总比例为 3.85,其中,芳香族醋酸酯的比例为 1.24,脂肪族醋酸酯的比例为 2.61。由此可以估算,核桃壳木质素每 C₉ 单元结构中酚羟基(OH_{ph})和脂肪族羟基(OH_{aliph})的数量分别为 1.24 和 2.61,即核桃壳木质素中酚羟基(OH_{ph})占总羟基数的 32.21%,脂肪族羟基(OH_{aliph})占总羟基数的 67.79%。

素占多数,为 80.68%;

核桃壳木质素中酚羟基(OH_{ph})和脂肪族羟基(OH_{aliph})分别占总羟基数的 32.21%和 67.79%;

核桃壳木质素中存在较多的 β -O-4、 β -5 和 β - β 结构。

参考文献:

[1] 张宏健,张军华,邱荣强,等. 核桃壳胶粘剂化学背景的探讨[J]. 林业科学,2005,41(3):125-128.
[2] 中野准三著. 高洁,鲍禾,李忠正译. 木质素的化学—基础与应用[M]. 北京:轻工业出版社,1988.
[3] 刘贵生. 木素官能团分析[M]. 哈尔滨:东北林业大学出版社,1996.
[4] 李坚. 木材波谱学[M]. 北京:科学出版社,2003. 122-165.
[5] Salud E C a, Faix O. The isolation and characterization of lignins of Shorea species[J]. Holzforschung, 1980, 34: 113-121.
[6] 秦特夫. 杉木和“三北”一号杨磨木木质素化学官能团特征的研究[J]. 林业科学,1999,35(3):69-75.
[7] Faix O, Grünwald, Beinhoff O. Determination of phenolic hydroxyl group content of milled wood lignins (MWL's) from different botanical origins using selective aminolysis, FTIR, ¹H-NMR and UV spectroscopy[J]. Holzforschung, 1992, 46(5): 425-432.
[8] 蒋挺大. 木质素[M]. 北京:化学工业出版社,2001. 16-32.