

黄麻木质素的化学官能团和化学键分析

范晓燕, 齐鲁, 朱阿敏

(天津工业大学 生物与纺织材料研究所, 天津 300387)

摘要:采用有机元素分析、红外光谱、质子核磁共振波谱分别对从黄麻秆部和黄麻韧皮部提取出的磨木木质素的化学官能团和化学键特征进行了分析。结果显示,黄麻秆中磨木木质素的C含量比韧皮中磨木木质素的含量高6.38%,而O含量和OCH₃含量比韧皮部的木质素分别低6.25%和1.82%,两者的H含量则基本相同;其C₉经验式分别为C₉H_{9.62}O_{3.67}(OCH₃)_{1.08}和C₉H_{9.10}O_{5.08}(OCH₃)_{1.41};这2种木质素的芳香环结构均主要由愈疮木基和紫丁香基组成,但各自的含量不同;这2种木质素结构中的主要键型有β—O—4键、β—1键和β—β键,其中以β—O—4键型为主,未检测出β—5键;另外,这2种木质素中脂肪族羟基和游离酚羟基分别占总羟基数的比例不同,但差异较小。

关键词:黄麻秆部;韧皮部;磨木木质素;红外光谱;质子核磁共振;元素分析

中图分类号:TS 182+.2

文献标志码:A

文章编号:1000-4033(2012)02-0024-04

木质素是一种具有芳香族特征的、非结晶性的、三维空间结构的高聚合物,其基本结构单元是苯基丙烷,以醚键和碳碳键连接,在其骨架侧链上有各种化学官能团。木质素结构单元间的键型组成变化及其侧链中化学官能团的差异都会对生物质材料的力学性质和化学反应性产生影响。其结构的研究在近几年引起了人们广泛关注,大量关于采用不同提取技术、提取不同作物的木质素的化学结构的研究报道不断涌现。秦特夫等^[1-4]对木质素化学结构做了大量的研究工作,先后对“三北一号”杨磨木木质素,“I-214 杨”心材、边材木质素,杉木幼龄材、成熟材木质素以及慈竹、毛竹木质素的化学官能团和化

学键特征进行了研究、比较,丰富了木质素化学结构的研究数据。郭京波^[5]等对竹木质素的结构及其提纯方法进行了分析。目前对于针叶材、阔叶材和禾草类木质素化学结构的研究均取得了很大进步,相继提出了十多种植物木质素结构模型。

黄麻是一种重要的天然纺织材料,人类对它的开发利用有着悠久的历史。但是由于黄麻纤维中木质素含量较高,纤维粗硬、弹性及断裂伸长率低、可纺性差,因此普通黄麻纤维难以纺制。黄麻资源的丰富性和产品的粗糙性造成市场供过于求,影响了资源的利用,造成了资源的萎缩。再加上目前我国黏胶纤维原料严重缺乏,所以尽快开发适应市场需求的高档黄麻纤

维产品迫在眉睫。

目前,黄麻用于纺织的部分仅仅是其韧皮部,虽然在制浆过程中会去除一部分木质素,但现在还没有办法将其去除干净,木质素的残留是造成黄麻织物柔软性差的主要原因,因此对木质素进行改性从而达到改善黄麻纤维柔性的目的是一种值得探索的方法,这也使得把木质素含量更高的黄麻秆用作黏胶纤维浆粕变为可能,有效丰富了黏胶纤维的原料资源。

关于黄麻木质素化学官能团和化学键特征的研究是木质素改性的基础,但是对于黄麻所含木质素化学结构研究的数据相对较少,仅有颜婷婷^[6]等对黄麻麻皮纤维木质素应用红外光谱进行了表征。为

作者简介:范晓燕(1985—),女,硕士研究生。主要从事黄麻秆用于黏胶纤维浆粕的研究工作。

了进一步了解黄麻秆部、韧皮部木质素化学官能团和化学键型的特点和两者之间的异同,为黄麻秆用于黏胶纤维浆粕的可能性打下研究基础,本文通过元素分析、红外光谱、质子核磁共振波谱等表征手段对黄麻秆部、韧皮部木质素的化学结构进行了较为详尽的探索和分析,以期通过分析黄麻秆部、韧皮部木质素的化学结构和反应特性,实现其应用范围的扩大,同时为后续研究提供理论数据。

1 实验材料及方法

本实验所用黄麻均产于中国江苏,所用化学药品均为分析纯。

1.1 黄麻样品制备

将风干后的黄麻秆、黄麻皮分别粉碎成可过 40 目但不过 60 目的小颗粒,再用苯-醇(体积比 2:1)溶液提取 7 h 以脱除松香、脂肪、蜡等物质,然后干燥,将干燥后的样品在球磨机中磨至 200 目以下的粉末,在样品研磨过程中研钵的温度不高于 40 ℃。

1.2 粗磨木木质素的提取

将研磨后的 50 g 黄麻秆和 50 g 黄麻皮粉末分别在常温、不断搅拌的作用下,用 500 mL 二氧六环-水(体积比 8:2)溶剂反复提取 3 次,使黄麻秆和黄麻皮中可溶性物质和木质素全部被提取出来。然后在旋转蒸发器中,真空、40 ℃条件下将提取液中的溶剂蒸干,得到粗制木质素,并将此方法得到的木质素命名为磨木木质素。

1.3 磨木木质素的提纯

由于在粗制磨木木质素中含有许多糖类(如阿拉伯糖、木糖、甘露糖、半乳糖和葡萄糖)的低分子杂质,因此要获得高纯度的磨木木质素就必须对粗制磨木木质素进行纯化,以除掉混在磨木木质素中的糖类等杂质。

具体步骤是:先将粗磨木木质素溶于 140 mL 吡啶-醋酸-水(体积比为 9:1:4)溶液中,然后用 160 mL 三氯甲烷和 20 mL 蒸馏水萃取,在分液漏斗中分离,静置分层,下层为含有磨木木质素的有机层。研究证明,在提纯时,三氯甲烷对吡啶的容量比越高,磨木木质素中的含糖量越低。连续抽提若干次,直至两相之间不再有不溶物,再用旋转蒸发器在 40 ℃、真空条件下将三氯甲烷溶剂蒸发浓缩,在剩下的溶剂中加入 10 倍以上体积的乙醚,此时将有大量的土黄色絮状沉淀出现,用离心方法将沉淀物与溶剂分开,并重复上述步骤,用乙醚反复洗涤沉淀,直至不再有吡啶的气味,再经真空干燥后得到浅黄色提纯的磨木木质素。

1.4 乙酰化磨木木质素的制备

将 100 mg 提纯的磨木木质素样品溶于 2 mL 吡啶-乙酸酐(体积比为 1:1)混合溶剂中,在反应瓶中充入氮气保护,在黑暗室温条件下放置 72 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,用乙醚反复洗涤沉淀 6 至 8 次,直至沉淀中没有吡啶气味,最后得到完全乙酰化的木质素^[7]。

1.5 有机元素及甲氧基含量的测定

木质素中的碳(C)、氢(H)、氧(O)和氮(N)含量用德国 Elementar vario 元素分析仪测定。

木质素中的甲氧基(OCH_3)含量按照 ASTM D 1166—84 标准方法测定,该方法根据甲氧基与氢碘

酸共沸能定量生成碘甲烷的原理进行,反应生成的碘甲烷经溴置换后生成碘酸,然后在酸性条件下用碘化钾处理碘酸,产生的碘用硫代硫酸钠测定^[6]。

1.6 红外光谱测定

将提纯的磨木木质素样品加入适量的 KBr 中,在干燥条件下混合均匀后研磨,压片,然后在德国 BRUKER 公司 TENSOR37 型号的傅立叶变换红外光谱仪进行测定。

1.7 核磁共振 ^1H -NMR 测定

将乙酰化磨木木质素样品溶在 0.5 mL 氯仿(CDCl_3)中,用四甲基硅烷(TMS)做内标,用 AVANCE AV BRUKER 核磁共振波谱仪在 300 MHz 条件下进行 ^1H -NMR 测定。总羟基和酚羟基含量通过 ^1H -NMR 积分换算和图谱中芳香族乙酰基及脂肪族乙酰基的质子数推算得到。

2 结果与讨论

2.1 磨木木质素中的有机元素及甲氧基含量

表 1 列出了黄麻秆部和韧皮部 2 种磨木木质素的有机元素组成、甲氧基含量及计算得出的 C_9 经验式。

从表 1 中可看出,黄麻秆部木质素中 C 含量比韧皮部木质素高 6.38%,而 O 含量低 6.25%,两者 H 含量则基本相同,韧皮部 OCH_3 含量比秆部的高 1.82%,这解释了韧皮部 O 含量高的原因。根据有机元素分析结果和 OCH_3 含量的测定结果以及文献 3,可分别计算推导出黄麻秆部、韧皮部磨木木质素的苯基丙烷结构单元的经验式。以黄麻

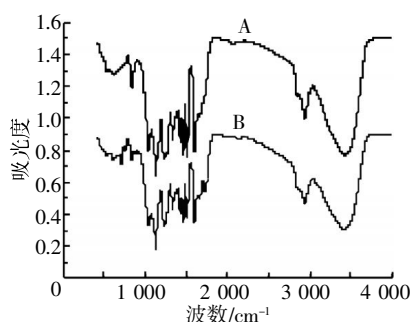
表 1 磨木木质素的有机元素组成和甲氧基含量及 C_9 经验式

木质素	组成元素含量/%			甲氧基含量/%	C_9 经验式
	C	H	O		
黄麻秆	56.960	6.059	35.807	15.86	$\text{C}_9\text{H}_{9.62}\text{O}_{3.67}(\text{OCH}_3)_{1.08}$
黄麻韧皮	50.580	5.399	42.059	17.68	$\text{C}_9\text{H}_{9.10}\text{O}_{5.08}(\text{OCH}_3)_{1.41}$

秆中木质素的苯基丙烷结构单元经验式计算为例:根据表1秆部的C、H、O和OCH₃的组成含量,四者的分子量分别为12、1、16、31,用组分含量除以对应的分子量得到它们各自对应的物质质量分别为4.75、6.06、2.24和0.51;由于OCH₃的物质质量为0.51,那么它所包含的C、H、O和C的物质质量分别为0.51、1.53和0.51;减去OCH₃中C、H和O的量得到净C、H、O的物质质量为4.24、4.53、1.73,在C₉经验式中C的数量为9,从而计算C₉经验式为C₉H_{9.62}O_{3.67}(OCH₃)_{1.08}。同理可得出韧皮部木质素的C₉经验式为C₉H_{9.10}O_{5.08}(OCH₃)_{1.41}。

2.2 磨木木质素的红外光谱分析

图1和表2是黄麻秆部、韧皮部磨木木质素的红外光谱曲线及其分析。



注:A为黄麻秆部;B为韧皮部。

图1 磨木木质素的红外光谱曲线

对木质素结构相关的特征峰进行分析。表2结果显示,这2种木质素主要化学官能团的组成基本相同,其芳香环结构均由愈疮木基和紫丁香基组成,但在化学官能团结构方面存在差异。1 266.90 cm⁻¹所表征的愈创木基加C—H平面振动特征峰和919.48 cm⁻¹所表征的紫丁香基在C—O的振动特征峰仅在黄麻秆部木质素中存在;1 726.21 cm⁻¹表征非共轭的酮、羰基和酯中的C=O伸缩振动的特征峰仅在黄麻韧皮部木质素存在。

在这2种磨木木质素中均未发现在仲醇中的C—O变形和脂肪醚的特征吸收峰。

2.3 磨木木质素的¹H-NMR分析

图2是黄麻秆部和韧皮部乙酰化磨木木质素的¹H-NMR曲线,

表3是对核磁共振曲线所作的分析。

由图2和表3可知,黄麻秆部、韧皮部木质素结构单元中的主要化学键型有3种,分别为β—O—4键、β—β键和β—1键,其数

表2 磨木木质素红外光谱曲线中特征吸收峰分析

峰值/cm ⁻¹	分析	秆部峰值/cm ⁻¹	韧皮部峰值/cm ⁻¹
3 435	羟基 O—H 伸缩振动	3 422.56	3 418.16
2 918	甲基、亚甲基中的 C—H 伸缩振动	2939.67~2844.15	2938.84~2844.73
1 709	非共轭的酮、羰基和酯中 C=O 伸缩振动	—	1 726.21
1 660	共轭羰基 C=O 伸缩振动	1 659.85	1 658.23
1 603	芳香核伸缩振动加 C=O 伸缩振动	1 579.06	1 594.18
1 508	芳香核振动	1 509.48	1 506.24
1 463	甲基或亚甲基的 C—H 变形振动	1 461.62	1 461.91
1 422	芳香环上的 C—H 平面变形振动	1 422.70	1 422.07
1 366	脂肪类 C—H 和酚羟基伸缩振动	1 369.96	1 370.70
1 328	紫丁香基	1 329.06	1 328.86
1 267	愈创木基加 C—H 平面振动	1 266.90	—
1 230	C—C 加 C—O 加 C=O 伸缩振动	1 227.26	1 227.47
1 126	愈创芳香核 C—H 平面上变形振动	1 125.20	1 124.22
1 033	芳香族 C—H 加伯醇中 C—O 变形振动	1 032.97	1 034.43
950~910	紫丁香 C—O 伸缩振动	919.48	—
833	愈创木酚型芳香核非平面 C—H 振动	833.28	833.64

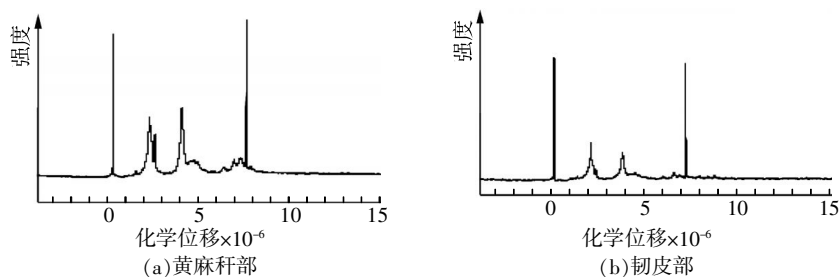


图2 乙酰化磨木木质素的核磁共振曲线

表3 黄麻秆部与韧皮部乙酰化磨木木质素¹H-NRM波谱分析

化学位移×10 ⁻⁶	表征	秆部化学位移×10 ⁻⁶	韧皮部化学位移×10 ⁻⁶
7.30	CDCl ₃	7.264 9	7.261 0
7.25~6.80	愈创木基的芳香环质子	6.914 3	6.917 0
6.59~6.20	紫丁香基的芳香环质子	6.601 3	6.610 5
6.25~5.75	β—O—4 和 β—1 结构的 H _α	6.081 6	6.009 3
4.90~4.30	β—O—4 结构 H _α 和 H _β	4.414 9	4.554 0
4.30~4.00	β—β 结构 H _α 和残余木聚糖 H	4.258 8	4.220 0
4.00~3.48	甲氧基团的 H	3.749 1	3.758 3
2.50~2.22	芳香醇酸酯的 H	2.292 5	2.295 9
2.22~1.60	脂肪族醋酸酯的 H	2.017 3	2.020 2
1.60~1.30	碳氢化合物质子	1.254 8	1.530 7

量可根据木质素每 C_9 单元的质子数的分布得到。另外,黄麻秆部、韧皮部木质素在 ^1H-NMR 的波谱范围内,在 $6.914\ 3\times 10^{-6}$ 和 $6.917\ 0\times 10^{-6}$ 处出现愈创木基、 $6.601\ 3\times 10^{-6}$ 和 $6.610\ 5\times 10^{-6}$ 处出现紫丁香基芳香结构特征峰。从 ^1H-RRM 数据结果可见,黄麻秆部木质素中每 C_9 单元的愈创木基质子信号数为 2.452,紫丁香基质子信号数为 1.391,总芳香基质子数为 $2.452+1.391=3.843$ 。由此可计算出在黄麻秆部的木质素结构中愈创木基占总芳香基量的 63.80%,紫丁香基占总芳香基量的 36.20%。用同样的方法可以计算出在黄麻韧皮部的木质素结构中愈创木基占总芳香基量的 53.80%,紫丁香基占总芳香基量的 46.20%。上述研究结果表明,黄麻秆部和韧皮部相同化学官能团的含量并不完全相同。

结合黄麻秆部木质素的经验式 $C_9H_{9.62}O_{3.67}(OCH_3)_{1.08}$ 和每 C_9 单元的脂肪基和芳香基质子数可知,黄麻秆部木质素中醋酸酯(OAc)/甲氧基(OCH_3)的克分子比例为 $(1.54+11.73)/11.79=1.13$,从而可知黄麻秆部木质素中醋酸酯(OAc)/ C_9 的总比例为 $(OCH_3/C_9)\times(OAc/OCH_3)=1.08\times 1.13=1.23$,其中脂肪族醋酸酯(OAc)/ C_9 的比例为 $(OCH_3/C_9)\times(OAc/OCH_3)=1.08\times 11.73\div 11.79=1.08$,芳香族的醋酸酯(OAc)/ C_9 比例为 $(OCH_3/C_9)\times(OAc/OCH_3)=1.08\times 1.54\div 11.79=0.14$ 。由此可知,在黄麻秆部木质素中脂肪族羟基(OH_{aliph})占总羟基数的 88.52%,游离酚羟基(OH_{ph})占总羟基数的 11.48%。黄麻韧皮部木质素的经验式为 $C_9H_{9.10}O_{5.08}(OCH_3)_{1.41}$ 。根据相同的计算方法,黄麻韧皮部木质素中的脂肪族羟基(OH_{aliph})和游离酚羟基(OH_{ph})的数量在每 C_9

表 4 黄麻秆部与韧皮部木质素的羟基官能团组成

官能团	OAc/ OCH_3	OAc/ C_9	脂肪族 OAc/ C_9	芳香族 OAc/ C_9	OH_{aliph} /总羟基数	OH_{ph} /总羟基数
秆部	1.13	1.23	1.08	0.14	88.52/100	11.48/100
韧皮部	1.19	1.68	1.47	0.21	87.50/100	12.50/100

单元中分别为 1.47 和 0.21;黄麻韧皮部木质素中的脂肪族羟基(OH_{aliph})占总羟基数的 87.50%,游离酚羟基(OH_{ph})占总羟基数的 12.50%,总体结果如表 4 所示。

3 结论

3.1 黄麻秆中磨木木质素的 C 含量比韧皮中磨木木质素的含量高 6.38%,而 O 含量和 OCH_3 含量比韧皮部的木质素分别低 6.25%和 1.82%,两者木质素中 H 的含量则基本相同。经计算,黄麻秆部和韧皮部的磨木木质素的 C_9 经验式分别为: $C_9H_{9.62}O_{3.67}(OCH_3)_{1.08}$ 和 $C_9H_{9.10}O_{5.08}(OCH_3)_{1.41}$ 。

3.2 红外光谱研究表明,黄麻秆部、韧皮部的磨木木质素的芳香环结构主要由愈创木基、紫丁香基组成。愈创木基环加 $C=O$ 伸缩振动的特征峰和紫丁香基在 $C-O$ 的振动特征峰仅在黄麻秆部磨木木质素中存在,非共轭的酮、羰基和酯中的 $C=O$ 伸缩振动的特征峰仅在黄麻韧皮部磨木木质素存在,在两种磨木木质素中未发现在仲醇中的 $C-O$ 变形和脂肪醚特征峰。

3.3 ^1H-NMR 表明,黄麻秆部、韧皮部木质素的结构单元主要由 $\beta-O-4$ 键、 $\beta-\beta$ 键和 $\beta-1$ 这 3 种化学键构成,未检测出 $\beta-5$ 键型结构;计算显示,黄麻秆部的木质素结构中愈创木基占总芳香基量的 63.80%,紫丁香基占总芳香基量的 36.20%。黄麻韧皮部的木质素结构中愈创木基占总芳香基量的 53.80%,紫丁香基占总芳香基量的 46.20%。

结合经验式可得出:黄麻秆

部、韧皮部木质素中脂肪族羟基(OH_{aliph})和游离酚羟基(OH_{ph})占总羟基数比例存在较小的差异。黄麻秆部木质素中脂肪族羟基(OH_{aliph})为 88.52%,游离酚羟基(OH_{ph})为 11.48%;韧皮部木质素中脂肪族羟基(OH_{aliph})为 87.50%,游离酚羟基(OH_{ph})为 12.50%。

3.4 总体来说,黄麻秆部、韧皮部木质素的单元结构具有相同的化学官能团和化学键组成,但官能团和化学键含量不同,因此对于黄麻秆部和韧皮部,应作为两个不同的研究对象进行,这对了解木质素的生物合成方式和化学反应性都具有重要意义。

参考文献

- [1]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):70-75.
- [2]秦特夫.“I-214 杨”心材、边材木质素的红外光谱、质子和碳 13 核磁共振波谱特征研究[J].林业科学研究,2000,14(4):375-382.
- [3]秦特夫.杉木幼龄材与成熟材木质素的化学官能团和化学键特征研究[J].林业科学,2004,40(2):138-141.
- [4]秦特夫.慈竹、毛竹木质素的化学官能团和化学键特征研究[J].北京林业大学学报,2010,32(3):162-165.
- [5]郭京波,陶宗娅,罗学刚.不同提纯方法对竹木质素结构特性的影响分析[J].分析测试学报,2005,24(3):78-80.
- [6]颜婷婷.黄麻和红麻纤维磨木木质素的红外光谱特征[J].中国麻业科学,2008,30(6):317-320.
- [7]蒋挺大.木质素[M].北京:化学工业出版社,2009.

收稿日期 2011 年 8 月 15 日