

·研究简报·

木素分子氧化性氨化反应过程中的结构变化

林 鹿* 周贤涛 赵德胜 邱玉桂

(华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室 广州 510640)

摘要 在一定压力和温度条件下,木素大分子和氨发生反应,生成一些氮修饰木素.为了解反应过程中木素分子结构的变化,用 ^{13}C 和 ^1H - ^{13}C 2D-NMR HMQC技术检测了反应前后的分子谱图,结果显示反应过程中木素分子的碎裂化现象十分明显,很可能在氧化性氨化反应过程中,木素大分子表面基团发生了氧化性修饰,如一些侧链 CH_3 被氧化形成 CHO 和 COOH 等,然后这些基团与氨结合等;此外,芳香环结构可能通过粘康酸单体断裂形成一些酰胺类产物,但木素分子内部的高度缩合性结构没有明显的变化.

关键词 氧化性氨化反应, 木素, 结构

Structural Changes of Lignins Caused by Oxidative Ammonolysis

LIN, Lu* ZHOU, Xian-Tao ZHAO, De-Sheng QIU, Yu-Gui

(State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, College of Environment and Paper Engineering,
South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract Nitrogen-modified lignins was produced from the reaction of ammonia and lignins under proper conditions. ^{13}C and ^1H - ^{13}C 2D-NMR HMQC spectroscopy was applied to detect the changes of lignin molecule during oxidative ammonolysis. Results showed that fragmentation of lignins molecule was highly drastic during oxidative ammonolysis. Probably oxidative modifications of moieties on the surface of lignin molecule (such as formation of CHO and COOH from CH_3 or CH_2) took place. Then nitrogen was incorporated into the lignin. However, no obvious changes was found in the highly-condensed lignin inner structures.

Keywords oxidative ammonolysis, lignin, structure

地球上木素的总量仅次于纤维素,木素是植物纤维细胞壁的重要组成部份,是一类由苯丙烷结构单元结合形成的网状结构的生物大分子.但在人类利用纤维素的过程如制浆造纸工业中,木素尚不能被充分利用.大部份木素滞留于制浆造纸黑液,被干燥后焚烧或直接排放于环境中,造成对环境的严重污染.有学者指出,通过木素的氧化性氨化反应,可将氮元素以一种适当形式与木素分子结合,即在氧化性条件下,木素分子发生氨化反应,生成氮修饰木素(Nitrogen-modified lignin)^[1~3],这类含氮的木素大分子可作为一类潜在的农业氮肥或腐殖质^[4,5],不但可消除制浆黑液的污染,而且其主要的优点是长

效性和缓效性,可作为一种持久性有效的新型有机肥料,这类肥料可减少一般氮肥施于土壤后的迅速释出导致作物对其利用率不高,进而因未被利用部份渗入地下水系统引起对环境的二次污染^[6].迄今为止,对木素的氧化性氨化反应虽有报道,但仅是初步的,其中的机理性问题如木素大分子在反应过程中的结构变化仍不清楚.本研究中,我们采用了我国制浆造纸工业主要的原料之一的麦草为研究对象,探讨了麦草木素大分子氧化性氨化反应过程中的木素大分子的结构变化,为充分利用木素和消除制浆黑液污染提供新的途径及其理论依据.

* E-mail: lclulin@scut.edu.cn

Received May 9, 2001; revised July 18, 2001; accepted September 15, 2001.

教育部博士点基金(2000056109)和留学回国人员基金(教外司留 2000479)资助课题.

1 材料与方法

1.1 木素的纯化

麦草 (*Triticum aestivum*) 工艺木素 (Technical lignin, TL) 纯化按 Chen^[7] 的方法, 1 g 工艺木素溶解于 25 mL 二氧六环-水 (9/1, V/V), 4000 r/min 离心 30 min, 离心液按 1:10 滴于乙醚中, 离心沉淀后, 再用 25 mL 乙醚和 25 mL *n*-正己烷冲洗后于旋转干燥器干燥, 于 50 °C 真空干燥 48 h; 真空干燥后, 用去离子水冲洗 2 次, 冷冻干燥后再于 50 °C 真空干燥 48 h, 得到纯化木素 (PTL, purified technical lignin), 计算得率并贮存于以 P₂O₅ 作干燥剂的干燥器中。

1.2 木素的氨化反应

木素的氨化反应在 300 mL Parr 反应器中进行。1 g 纯化木素溶于 50 mL 0.8 mmol/L 的 NH₄OH 溶液中, 在室温条件下补充通入氧气达到 1.2 MPa 后开始程序升温到预定温度, 到达预定温度所需时间约 15 min. 反应结束后, 反应器迅速在冰浴中冷却到室温. 反应产物经过滤和冷冻干燥后, 50 °C 真空干燥 48 h 得到氨化木素, 计算得率并贮存于以 P₂O₅ 作干燥剂的干燥器中。

1.3 ¹³C 和 ¹H-¹³C 2D-NMR HMQC 分析

将氮修饰木素溶于 DMSO-*d*₆ 达到 100 mg/0.75 mL 的浓度, ¹³C-NMR 于 Bruker Avance 300 MHz 核磁共振仪上进行, 总扫描数 30 720; ¹H-¹³C 2D-NMR HMQC 在 Bruker Avance 500 MHz 核磁共振仪上进行, 脉冲之间的混合时间为 10⁻⁶ s、脉冲重复时间 1.5 s, 在 SGI INDY 计算机工作站上运行 XWIN NMR 软件处理数据。

2 结果与讨论

木素大分子是由苯丙烷单元通过 β-4-O 键等连接形成的, 图 1 是基本结构单元的示意图. 比较木素分子氧化性氨化反应前后的 ¹³C NMR 图谱可以看出 (图 2), 化学位移 δ_C 56.5 处的 OCH₃ 信号在氧化性氨化反应后减弱很多, 显示反应过程中发生强化的脱羟甲基化反应. δ_C 60.1 是 β-4-O 结构上的 γ-C, δ_C 72.3 是 β-4-O 结构上的 α-C, δ_C 84.7 是 β-4-O 结构上的 β-C, 这些信号都有所减弱, 表明反应过程中 β-4-O 结构被裂解了. 紫丁香基的 2-C/6-C 的 δ_C 104.5、苯丙烷单元上芳香的 1-C 的 δ_C 107.3、愈创木基的 2-C 的 δ_C 111.6、愈创木基的 5-C 的 δ_C 114.7、愈创木基上 6-C 的 δ_C 119.4、愈创木基上 3-C 的 δ_C

147.1 和紫丁香基上 3-C/5-C 上的 δ_C 152.1 信号都相对减少较多, 这可能是由于苯丙烷结构单元的芳香环发生了开裂反应. δ_C 122.6 ~ 126.7 是多元酚结构上的 1-C 或 2/6-C, δ_C 161.4 ~ 167.8 是芳基醚或芳基酯上的 γ-C, 这些信号也是减弱. 但反应产物木素分子有强烈的 C=O (来自 CHO) 和 COO (来自 COOH) 信号 (δ_C 171.1 ~ 182.1), 说明氨化反应是一种强烈的氧化反应, 有氧化性基团出现. 不过, 总的来说, 反应前后的木素分子结构仍基本保持完整。

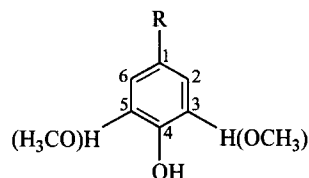


图 1 木素的基本结构单元及芳香环上碳原子的相对位置

Figure 1 Structure unit of lignin macromolecule and the order of carbon atom in aromatic ring

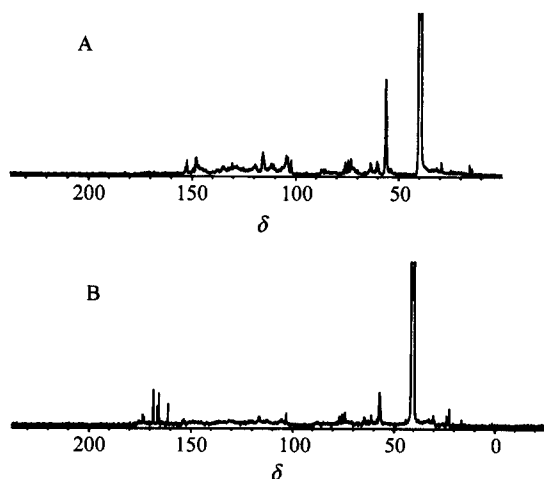


图 2 木素氧化性氨化反应前(A)后(B)的¹³C NMR 图谱

Figure 2 ¹³C NMR spectroscopy of lignin macromolecule before (A) and after (B) oxidative ammonolysis

与¹³C NMR 相比较, 木素大分子不同位置上的 C—H 基团的 ¹H-¹³C 2D-NMR HMQC 信号有所漂移 (图 3). 但结果显示, 反应前后的木素分子的谱图框架相似, 不过, 芳香环区域的信号减少很多, 它们是 δ_C/δ_H 110.8 ~ 111.4/7.0 ~ 7.4, δ_C/δ_H 115.0 ~ 115.3/6.7 ~ 6.9 和 δ_C/δ_H 118.5 ~ 120.2/6.8 ~ 6.9, 分别是紫丁香基中 2-C/6-C 和愈创木基中的 2-C、5-C 和 6-C, 而 δ_C/δ_H 106.3/6.7, δ_C/δ_H 112/7.4, δ_C/δ_H 121.5/7.2 ~ 7.3 信号表明在反应产物中含有 α-羰基团, 它们可能由苯乙醇结构的氧化产生, 或者是

$C_\alpha-C_\beta$ 结构键的断裂形成; 这种现象在对桉木的有机溶剂木素的氨化反应中也观察到^[9]. 对应于 β -O-4 结构中 β 位置的碳与氢原子的信号 71.0~71.5/4.1~4.7, 84.5~85.5/4.2~4.6 和 60/3.3~3.5 显著减弱了. 此外, 也可观察到在脂肪族区域的显著变化. 在 δ_C/δ_H 100~175/0.5~2.5 区域以及 δ_C/δ_H 0~175/5.5~5.6 位移信号是由于氧化性氨化反应引起的, δ_C/δ_H 116/6.6~6.9 是侧链的位移信号. 4-C 位取代反应对 5-C 位移的影响比 1-C 位取代反应要大得多; 反应产物的 δ_C/δ_H 127~131/6.9~7.7 信号要比反应前的强得多, 这可能是由于芳香环结构通过粘康酸单体断裂形成一些酰胺类产物的结果. 另外, 1H - ^{13}C 2D-NMR HMQC 谱图同样显示, 木素分子的碎裂化现象十分突出, 很可能是氧化性氨化反应过程中, 木素大分子表面基团发生了氧化性修饰, 如一些侧链的 CH_3 的氧化反应形成 CHO 或 COOH, 然后与 N 酸碱中和结合或形成酰胺等, 但木素内部的高度缩合性结构没有明显的变化.

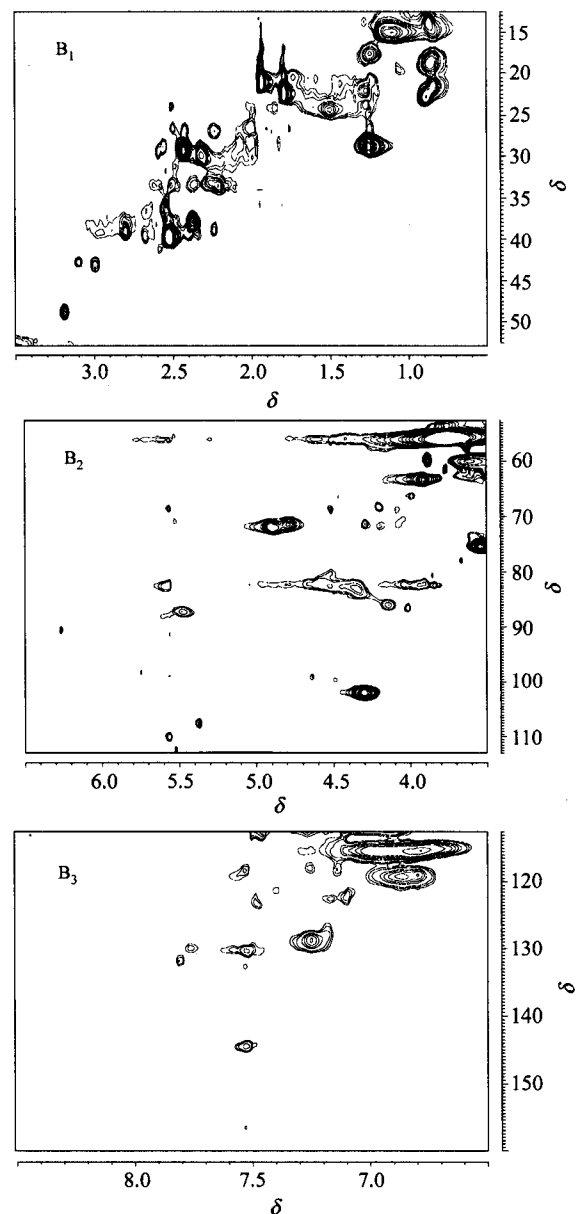
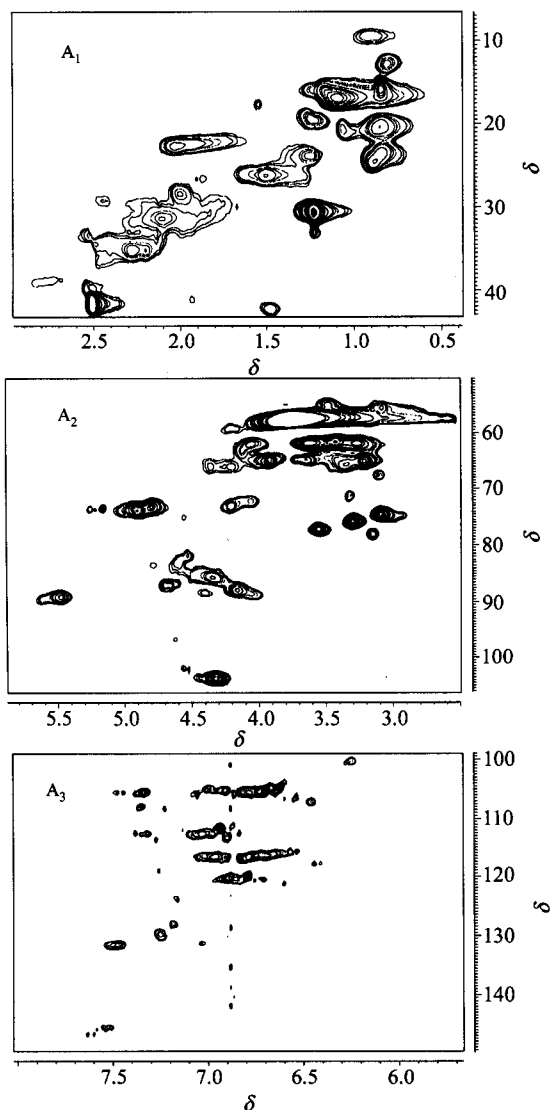


图3 木素氧化性氨化反应前($A_{1,2,3}$)后($B_{1,2,3}$)的 1H - ^{13}C 2D-NMR HMQC 图谱

Figure 3 1H - ^{13}C 2D-NMR HMQC spectroscopy of lignin macromolecule before ($A_{1,2,3}$) and after ($B_{1,2,3}$) oxidative ammonolysis

References

- 1 Faig, W.; Söchtig, H. *Neth. J. Agric. Sci.* **1974**, *22*, 225.
- 2 Coca, J.; Alvarez, R.; Alonso, F. *Prod. Res. Dev.* **1984**, *23*, 620.
- 3 Gonzalez, C.; Alvarez, R.; Coca, J. *Water, Air, Soil Pollut.* **1992**, *61*, 191.
- 4 Meire, D.; Zuniga, P. V.; Ramirez-Cano, F.; Hahn, N.

- C.; Faiz, O. *Bioresour. Technol.* **1994**, *49*, 128.
- 5 González, C.; Alvarez, R.; Coca, J. *Fert. Res.* **1992**, *33*, 279.
- 6 Fishcer, K.; Schiene, R.; Katur, J. In *5th Proceedings of Polyphenols*, Lisabon, Portugeal, **1992**, pp. 31-38.
- 7 Chen, C.-L. *Methods Enzymol.* **1988**, *161*, 110.
- 8 Capanema, E. A.; Chen, C. L.; Gratzl, J. S.; Gracz, H. In *Proceedings of Fifth European Workshop on Lignincellulosics and Pulping Chemistry*, Paris, **1998**, pp. 397-403.
- 9 Capanema, E.A.; Balakshin, M.; Chen, C. L.; Gracz, H. In *Proceedings on 10th Symposium on Wood and Pulping Chemistry*, Yokohama, Japan, **1999**, pp. 404-409.

(A0105098 CHENG, B.; DONG, H. Z.)