

核磁共振技术在竹木材研究中的应用

陆方 程海涛 王戈 郭雪峰

(国际竹藤网络中心, 国家林业局竹藤科学与技术重点实验室, 北京 100102)

摘要 核磁共振技术在竹木研究相关领域起到了重要的作用, 以其它方法无法比拟的优势越来越多的应用于竹木材研究之中。文章在阅读文献的基础上, 结合实验数据, 阐述了核磁共振技术在研究竹木材高分子组成、抽提物以及胶粘剂化学结构方面的应用。

关键词 核磁共振; 竹木材; 纤维素; 抽提物; 胶粘剂

Application of NMR Technology in Bamboo and Wood Research

Lu Fang Cheng Haitao Wang Ge Guo Xuefeng

(International Center for Bamboo and Rattan,

Bamboo and Rattan Science & Technology Laboratory, SFA Key Lab, Beijing 100102, China)

Abstract NMR has become a powerful analytical tool for bamboo and wood research. Referred to some articles, based on the data of some experiments, this paper expounded the application of NMR in the research of the structure and composition determination of bamboo and wood.

Key words Nuclear magnetic resonance; Bamboo and wood; Cellulose; Extractor; Glue

近几年来, 核磁共振(NMR)分析技术在竹木材研究相关领域的应用前景越来越广阔, 主要集中在研究竹木材高分子组成、竹木抽提物、胶粘剂等的化学结构方面。与其他分析方法, 如质谱、色谱等相比, NMR 优点比较突出: 它检测方式不损伤样品, 又能非常直观的反应分子结构的信息, 不受样品极性和挥发性的影响^[1], 因而在竹木材研究中能与其他分析方法形成互补, 为改进这一领域的相关工艺提供重要的参考数据。

本文将根据文献和实验内容对NMR 的基本原理、实验方法及其在竹木材研究中的应用予以阐述。

1 核磁共振基本原理

很多原子核都具有磁矩, NMR 的研究对象正是这些具有磁矩的原子核。在静磁场中, 具有磁矩的原子核存在着不同的能级。此时, 如运用某一特定频率的电磁波来照射样品, 并使该电磁波满足公式(1), 原子核即可进行能级之间的跃迁, 这就是核磁共振^[2]。

$$\Delta E = - \gamma \hbar \Delta m \hbar B_0 \quad (1)$$

其中, γ : 核的旋磁比; \hbar : $h/(2\pi)$; B_0 : 静磁场感应强度。

2 核磁共振实验方法^[2]

2.1 核磁共振氢谱

20世纪70年代以前, 核磁共振的绝大部分研究工作都集中于氢核; 70年代中期以后, 虽

收稿日期: 2006-07-11

基金项目: 国际竹藤网络中心青年发展基金。

作者简介: 陆方(1978-), 女, 研究实习员, 硕士, 从事竹藤化学与材性研究。

然其它大量有磁矩的同位素核的研究迅速开展,但由于氢谱的灵敏度高且所积累的数据最丰富,重要性仍然高于包括碳谱在内的其他种类核的谱图。核磁共振氢谱能提供的重要的结构信息有:化学位移、耦合常数及峰的裂分情况、峰面积。这就使得核磁共振氢谱成为有机定量分析的重要手段。

2.2 核磁共振碳谱

核磁共振碳谱具有很多优点:碳原子构成有机化合物的骨架,掌握有关碳原子的信息在有机化合物结构鉴定中具有重要意义;碳谱的变化范围可超过 200 ppm,化合物结构上的细微变化在碳谱上可以得到反映;碳谱有多种多重共振方法,后来又发展了区别碳原子级数的方法,较之于氢谱信息丰富、结论清楚;碳原子弛豫时间较长,能被准确测定,由此可帮助对碳原子进行指认,从而有助于推断结构。

碳谱的测定也存在一定的困难,碳的旋磁比和天然丰度都很低,因而灵敏度低,所以碳谱需要的样品较氢谱多很多,采集碳谱数据的时间较氢谱长很多。

2.3 二维核磁共振谱

二维NMR的思想是1971年提出的,从那以后便以惊人的速度向前发展,导致了NMR的一场革命。如今二维NMR已经成为鉴定化合物尤其是天然产物结构必备的有力武器。二维NMR实验类型可分为三类:J分解谱、化学

位移相关谱、多量子谱。其中化学位移相关谱是二维NMR谱的核心。

3 核磁共振在竹木材研究中的应用

3.1 研究竹木材组成的化学结构

木材是一种天然材料,由高分子和低分子物质组成。构成木材细胞壁的主要物质是三种高聚物——纤维素、半纤维素和木质素,占木材质量的97%~99%。除高分子物质外木材中还含有少量的低分子物质^[3]。竹材的化学构成与木材相似。下面分别介绍NMR在研究竹木材高分子、低分子组成化学结构方面的应用。

3.1.1 研究高分子组成化学结构 由于木质素等天然高分子物质化学结构复杂,又很难溶解,因此用液体NMR研究其结构时,大多采用间接方法。方法之一是用木质素模型物和脱氢聚合木质素与天然木质素对照进行NMR谱分析^[4]。文献报道较多的另一种方法是对木质素样品进行衍生化处理,制成液体样品后进行NMR测试^[4]。秦特夫采用这种方法对杨树、杉木的心材、边材的木质素结构进行¹H、¹³C NMR研究,揭示了木质素在不同生长时期的化学官能团和化学键特征^[5,6]。近年来,为了研究木质素结构,有人在对木质素衍生化后,用²⁹Si NMR、³¹P NMR、¹⁹F NMR研究其官能团,不同NMR方法所用衍生化试剂和目标官能团如表1所示^[7]。

表1 衍生化试剂及目标官能团

Tab 1 The derivation reagent and target functional group

观测核X Measuring nuclear	自旋量子数 Number of self whorl quantam	天然丰度(%) Natural richness	衍生化试剂 Derivation reagent	目标官能团 Target functional group
¹ H	1/2	99.99	吡啶、醋酸酐混合(v/v=1/2)	含 ¹ H官能团
¹³ C	1/2	1.07	吡啶、醋酸酐混合(v/v=1/2)	含 ¹³ C官能团
²⁹ Si	1/2	4.68	双(三甲基硅烷基)乙酰胺 三甲基氯硅烷	羟基,羧基
³¹ P	1/2	100.00	1,3-二氧磷基氯化物 四甲基-1,3-二氧磷基氯化物 三甲基磷酸盐	羟基,羧基,羰基,酮基
¹⁹ F	1/2	100.00	4-氟苯基氯化物 4-氟苯酰甲基溴化物	羟基,羧基

由表1可知,采用衍生化处理样品进行NMR测试的方法为:根据需要观测的官能团,确定观测核X,然后用含有X的衍生化试剂对

木质素进行衍生化反应,制成样品,用NMR对X核进行观测,对所得X核谱图进行分析得到目标官能团的相关信息。

衍生化处理,木质素的结构被破坏了,不能得到原有的结构信息。固体核磁共振波谱(CP/MAS NMR)解决了这一难题。该法成功之处在于:(1)样品在魔角下高速旋转(MAS),此时固体中存在的化学位移各向异性便消失了;(2)交叉极化方法(CP)可以使固体中核的磁化矢量一次采样后恢复到热平衡时间减小到可以接受的程度,使实验得以顺利进行^[8]。

近年来,已有较多的CP/MAS ^{13}C NMR 谱技术用于植物材料及改性过程的研究分析报道,如纤维素和木质素的化学结构和立体构象研究,定量测定木质素含量和计算植物材料的结晶度等^[4]。方贵珍等人采用CP/MAS ^{13}C NMR 测定木材主要组分的酯化反应,对主要谱线进行了归属,分析了多元羧酸与木材交联反应过程中主要组分的化学结构变化。结果表明:酯化反应后,羧基碳的比率增加;芳香族碳和羟基碳的比率减少;烷基碳的变化随羧基碳的变化而改变,变化趋势与采用FTIR 和ESCA 得到的一致^[9]。

为了对竹纤维碳原子进行归属,竹藤中心对其进行CP/MAS ^{13}C NMR 测试,所用仪器为BRUKER AV 300 NMR 仪,4 mm MAS 探头。实验条件:预扫延迟为60 μsec ,弛豫时间为2.0 sec,观测道脉冲宽度为5000 μsec ,脉冲功率为21 dB,去偶道去偶功率为60 dB。实验所得谱图如图1所示,谱图上方为竹纤维分子式。由谱图可知: δ 68.6为C6峰, δ 74~78为C2、C3、C5峰。其中C1、C4、C6的峰都有裂分。C1峰两个裂分峰面积、强度都比较接近,是由纤维素的空间异构化产生的。C4、C6的两个裂分峰分为尖窄的低场和宽阔的高场部分,是由纤维素高分子的结晶度产生的。

3.1.2 研究低分子组成化学结构 低分子物质仅占竹木材重量的一小部分,但它影响着木材的性质和加工质量,而且一部分低分子物质具有生理活性和药用价值,有些是高附加值的化学品,因此在木材综合利用中占有重要的地位。木材的低分子物质中的有机物包括芳香族化合物、萜烯化合物、脂肪酸、脂肪族醇类^[3]。这些天然产物大多结构复杂,过去鉴定复杂的结构往往需要几年甚至几十年的时间,而现在有

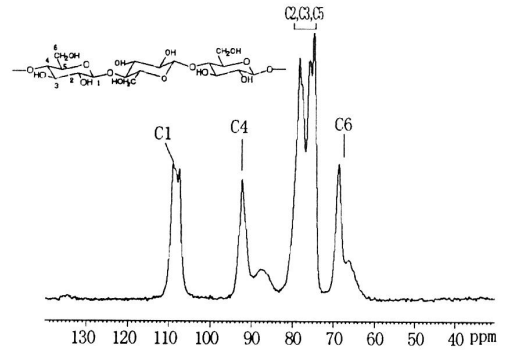


图1 竹纤维CP/MAS ^{13}C NMR 谱图

Fig. 1 CP/MAS ^{13}C NMR spectrum of bamboo fiber

了二维NMR 波谱技术只需要几周或几天的时间就可以完成鉴定工作。一些研究者利用NMR 确定了某些首次发现的天然产物化学结构。如德国Hohenheim 大学的J. Conrad 等从非洲一种药用植物的树皮中分离获得两种新的水解鞣酸类化合物,得到它们的化学结构是综合运用COSY、DQFCOSY、GHMQC、GHSQC、NOESY 和ROESY 等二维谱的结果^[10]。钟世舟从云南红豆杉树皮中分离得到一个新的紫杉烷二萜化合物,用核磁共振 ^1H 谱、 ^{13}C 谱、DEPT、 ^1H - ^1H COSY、HMQC、HMBC 谱对这个化合物的结构进行了研究^[11,12]。

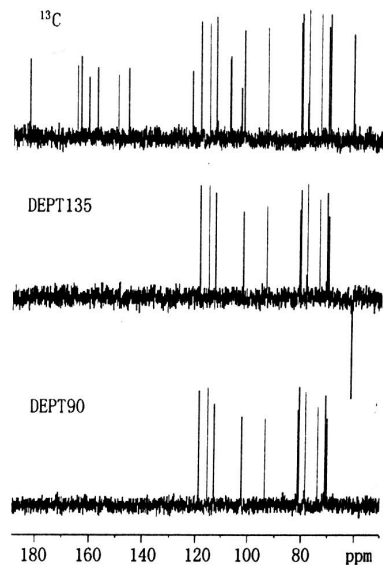


图2 竹叶提取物的 ^{13}C 、DEPT 135、DEPT 90 谱

Fig. 2 ^{13}C 、DEPT 135、DEPT 90 spectrum of bamboo leave extractor

竹藤中心对一种毛竹叶提取物进行了 ^{13}C 、DEPT135、DEPT90 NMR 测试,以确定这个未知化合物的碳原子骨架以及碳原子的级数(伯、仲、叔、季)。DEPT 是无畸变极化转移增益法(Distortionless Enhancement by Polarization Transfer)的简称。此法主要用于碳原子级数的确定, $\theta = 90^\circ$ 时,只有CH 出峰,而 $\theta = 135^\circ$ 时, CH_3 、CH 向上出峰, CH_2 则向下出峰,由此即可将全部去偶碳谱中的各个碳原子的级数确定下来。实验中仪器为BRUKER AV 300 NMR 仪, 5 mm BBO 探头,溶剂为氘代甲醇。实验条件:预扫延迟为 $6.0 \mu\text{sec}$,弛豫时间为 2.0 sec 。实验所得谱图如图 2 所示,由上至下依次为 ^{13}C 、DEPT135、DEPT90。由图 2 可知:这个化合物中 $\delta 61.5$ 为 CH_2 中 C; $\delta 70.4 \sim 102.5$ 、 $\delta 112.7 \sim 118.9$ 共有 10 个峰,为 CH 中 C; $\delta 103.8$ 、 $\delta 107.7$ 、 $\delta 122.1$ 、 $\delta 145.6 \sim 182.6$ 这 10 个峰对应季碳。由此可知此化合物中共有 21 个碳原子,一个为 CH_2 , 10 个为 CH, 10 个为季碳。将这些信息结合 ^1H 、HMBC、HMQC 可以得到这个化合物的结构。

3.2 研究胶粘剂与涂料的化学结构

胶合是整个人造板生产的关键和核心。快速发展的人造板工业对粘合剂的性能要求越来越高。胶粘剂的改性需要对其结构进行研究,核磁共振是研究胶粘剂结构一个有力的手段。

目前文献报道较多的是用 NMR 研究脲醛树脂。脲醛树脂是当前应用最广泛的木材胶粘剂,用 ^{13}C NMR 技术分析脲醛树脂结构特征的方法已为研究者普遍接受,被认为是目前在分子水平描述脲醛树脂结构的最好方法。运用 CP/MAS 技术的固体 ^{13}C NMR 功能更强大,尤其体现在分析固体脲醛树脂结构方面。目前,脲醛树脂结构研究以合成工艺与结构、结构与性能以及结构形成与衍变的系统研究为主^[12]。此外,NMR 还应用于酚醛树脂^[13]、呋喃树脂^[14]、三聚氰胺树脂^[15]的合成工艺和结构研究中。NMR 在涂料中的应用很少。

为了确定新合成的木材胶粘剂的化学结构,我们对其进行了 ^{13}C NMR 测试。仪器为 BRUKER AV 300 NMR 仪, 5 mm BBO 探头,溶剂为重水。实验条件:预扫延迟为 $6.0 \mu\text{sec}$,

弛豫时间为 2.0 sec ,观测道脉冲宽度为 $3.0 \mu\text{sec}$,脉冲功率为 1.0 dB ,去偶道去偶功率为 17.8 dB 。实验所得谱图如图 3 所示。由 ^{13}C NMR 谱可以知道以下信息:(1) $\delta 126 \sim 132$ 的峰表明此胶粘剂含有苯环;(2) $\delta 115$ 的峰表明此胶粘剂含有双键;(3) $\delta 155$ 峰表明此胶粘剂含有羰基。将这些信息再结合 ^1H NMR 等 NMR 实验方法就可以得到这个化合物的结构,进而指导这一胶粘剂的合成路线。

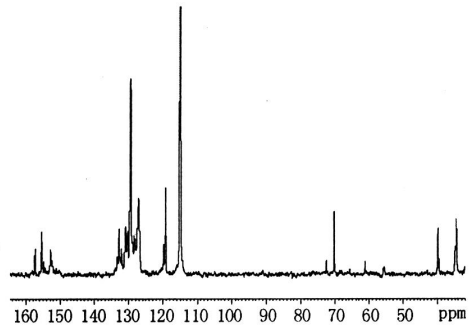


图3 未知木材胶粘剂 ^{13}C NMR 谱图

Fig. 3 ^{13}C NMR spectrum of unknown wood glue

4 结束语

综上所述,NMR 在竹木材研究中的应用主要有以下几方面:

(1) 研究竹木材木素和碳水化合物。液体 NMR 可以间接的研究竹木材纤维素、木质素等的化学结构,固体 NMR 可以直接研究这些物质的化学结构,但分辨率不如液体好。

(2) 研究竹木抽提物化学结构。综合应用 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、2D NMR,可以在较短的时间里推出一个结构复杂的天然化合物的结构。

(3) 研究胶粘剂和涂料的结构和合成机理。目前报道不是很多,但是 NMR 在这方面的研究具有绝对的优势,应用前景很广阔。

随着核磁共振技术的发展,这种分析技术会以其它方法无法比拟的优势越来越多的应用于竹木材研究中的诸多领域。

参 考 文 献

- [1] 王 京,黄蔚霞,王永峰等.核磁共振分析技术在石化领域中的应用[J].波谱学杂志,2004,21(4): 527~ 534

- [2] 宁永成 有机化合物结构鉴定与有机波谱学[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 1~ 6, 27~ 33, 98~ 100, 142
- [3] 尹思慈 木材学[M]. 北京: 中国林业出版社, 1996: 79~ 103
- [4] 李 坚 木材波谱学[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 131~ 164
- [5] 秦特夫 “F-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, 2001, 14 (4): 375~ 382
- [6] 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): 137~ 141
- [7] 周学飞, 余家鸾, 陈嘉翔 核磁共振法在研究木素和碳水化合物结构方面的应用[J]. 纤维素科学与技术, 1997, 5(2): 43~ 48
- [8] 桑 鸿, 汪汉卿 固体高分辨核磁共振方法在表面化学研究中的应用[J]. 化学通报, 1994(1): 11~ 17
- [9] 方桂珍, 李 坚, 孔 漫等 多元羧酸与木材酯化反应的固体核磁共振谱CP/MAS ^{13}C NMR 的表征[J]. 林业科学, 2001, 37(2): 108~ 111
- [10] 肖定军 鉴定天然产物结构的利器—DEPT 和各种 2D NMR 谱[J]. 天然产物研究与开发, 2001, 14(3): 75~ 79
- [11] 钟世舟, 花振新 一个新的紫杉烷二萜化合物的NMR 研究[J]. 分析测试学报, 1996, 15(6): 61~ 65
- [12] 杜官本, 华毓坤 脲醛树脂结构研究进展[J]. 林业科学, 1999, 135(4): 86~ 92
- [13] 王 恺 木材工业实用大全: 胶粘剂卷[M]. 北京: 中国林业出版社, 1996: 284
- [14] 龚铮午, 奚 海, 周 钢 呋喃树脂的核磁共振氢(NMR H) 谱图解析与合成工艺[J]. 中南林学院学报, 2002, 22(3): 28~ 31
- [15] 吴书泓, 罗朝辉, 孙振鸢 利用 C^{13}NMR 探讨影响MF 树脂贮存稳定性的因素[J]. 木材工业, 1998, 12(4): 8~ 11

咏竹诗词选

题 画

(清·郑板桥)

新竹高于旧竹枝, 全凭老竿为扶持;
明年再有新生者, 十丈龙孙绕凤池。

竹 里

(清·郑板桥)

竹里编茅倚石根, 竹茎疏处见前村。
闲眠尽日无人到, 自有春风为扫门。

昌谷北园新笋·四首

(唐·李贺)

一、

箨落长竿削玉开, 君看母笋是龙材。
更容一夜抽千尺, 别却池园数寸泥。

二、

斫取青光写楚辞, 赋香春粉黑离离。
无情有恨何人见? 露压烟啼千万枝。

三、

家泉石眼两三茎, 晓看阴根紫陌生。
今年水曲春河上, 笛管新篁拔玉青。

四、

古竹老梢惹碧云, 茂陵归卧叹清贫。
风吹千亩迎风啸, 乌重一枝入酒樽。