

磁核共振法分析石蜡氧化产物 (II)

无锡轻工业学院化工系 华西苑

轻工业部日用化学科学研究所 肖惠荃

摘 要

氧化蜡通过柱层析, 中和、皂化、酯化及溶剂抽提等手段, 分离出许多馏份; 然后用核磁共振法及红外光谱法对之进行鉴定。我们对其中酯的结构类型作了分析。发现氧化蜡中除了一般醇、酸结合成的简单酯外, 还存在内酯及带有其它官能团的复杂酯(如羟基酯、酮酯及羧基酯)

对氧化蜡中具有酯价的化合物, А. И. Ильина^[1] А. И. Сломинский^[2] А. А. Перченко^[3,4,5], 上田亨^[6]等进行了研究。所用分离手段是中和、皂化, 萃取; 鉴定方法以测化学价为主。上田亨用了核磁共振技术测量了碳链分支度及伯醇与仲醇的比例。他们认为氧化蜡中酯的类型复杂, 有内酯及多官能团酯存在。本工作先将氧化蜡用柱层析分成五个不同极性馏份, 对每个馏份根据不同情况进行皂化, 中和或硝酸酯化, 然后进行溶剂抽提。鉴定手段以核磁共振法为主, 配合红外光谱法及酯价测定。

一、分 离 流 程

研究用的氧化蜡是在实验室氧化得到的皂用蜡(C₁₆₋₃₆)。此氧化蜡的酸价为 69.2, 皂化价为 121.6, 羧价为 13.8。

将氧化蜡先用水洗, 然后用氧化铝—硅胶(1:3)予分离成五个不同极性的馏份。第一馏份未反应蜡不研究。在其它四个馏份中均有酯。用 10% 乙醚及石油醚冲洗的馏份称为第二馏份; 用丙酮冲洗的馏份称为第三馏份; 用 1% 甲酸及乙醚冲洗的馏份称为第四馏份; 用 1% 甲酸及乙醇冲洗的馏份称为第五馏份。分离流程见图 1。

二、第二馏份的结构分析

1. 定性：第二馏份经核磁共振鉴定认为是酯及酮。没有发现醛(见图2)各峰的位置见表。

表一 有关含氧化合物特征吸收的化学位移值

编号	化学位移 (ppm)	质子类型*	化合物
1	4.9	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_2 \\ \parallel \quad \\ -\text{C}-\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$	异酯**
2	4.0	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \end{array}$	酯
3	3.5	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ -\text{CH}-\text{OH} \end{array}$	醇
4	13—10	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$	酸
5	2.1	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2- \end{array}$	甲基酮
6	2.6—2.0	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2- \\ \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \\ \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\ \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	异酯、酯、 酸、酮及甲 基酮

* 划线处表示发生共振吸收的质子

** 为了叙述方便，将这种酯称为异酯

图2中 $\delta = 4.9$ ppm 处的峰是仲醇与酸形成的酯， $\delta = 4.0$ ppm 处的峰是伯醇与酸形成的酯。为了进一步确证，将第二馏份用 KOH 皂化，用石油醚抽提出不皂化物，通过硅胶柱分离得到结合醇及酮。再将皂酸化得到结合酸。其核磁共振图见图3, 4, 5。

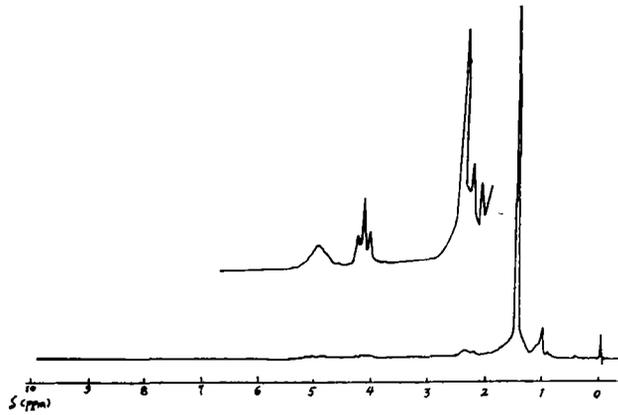


图2 第二馏份核磁共振图

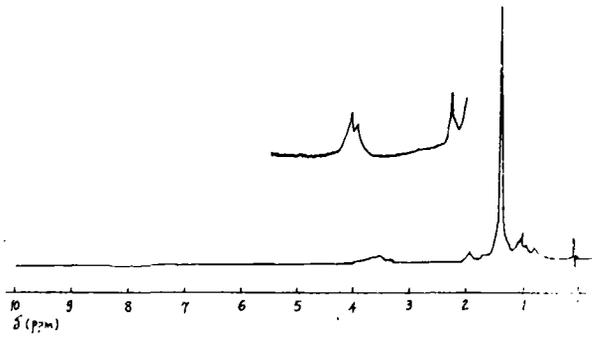


图3 长链脂肪醇的核磁共振图

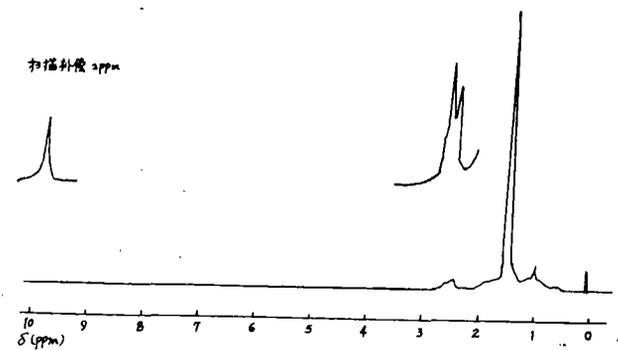


图4 长链脂肪酸的核磁共振图

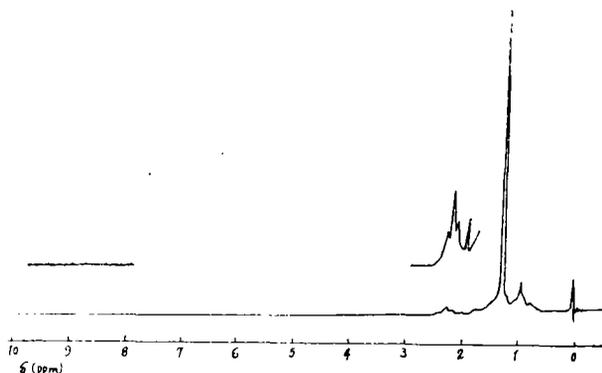


图5 长链酮的核磁共振图

(1) 结合醇的鉴定

图3是长链脂肪醇的核磁共振图,其中 $\delta = 3.6\text{ ppm}$ 处的峰是醇的 $-\text{CH}_2-\text{OH}$ 及 $-\text{CH}-\text{OH}$ 所产生的; $\delta = 1.85\text{ ppm}$ 处的峰是醇的 $-\text{OH}$ 所产生的。羟基的化学位移随实验条件不同而游移。长链脂肪醇的羟基常被烷链的 $-\text{CH}_2-$ 峰所掩盖。除此以外,没有发现其它含氧化合物的特征。

将此组分乙酰化。发现在其核磁共振图上(图3'), $\delta = 3.6\text{ ppm}$ 及 $\delta = 1.85\text{ ppm}$ 两处的峰均消失;而在 $\delta = 4.0\text{ ppm}$ 处及 $\delta = 4.9\text{ ppm}$ 处出现两个峰。在 $\delta = 4.0\text{ ppm}$ 处的峰裂分成

三重峰,裂距约为 6 Hz 。这个峰是由伯醇乙酰化后生成的。 $(\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$;在

$\delta = 4.9\text{ ppm}$ 处的峰从其化学位移来判断,是仲醇乙酰化后生成的 $(\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}-)$ 。所以,乙酰化不仅可以进一步确证这个组分是脂肪醇,而且可以间接算出伯醇及仲醇的摩尔比例^[7]。结果得到伯醇40%,仲醇60%。

结合醇的红外光谱图在 3320 cm^{-1} ($\text{O}-\text{H}$ 伸展振动吸收)及 1070 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}$ 伸展振动吸收)有醇的特征吸收。亦证明了此馏份是脂肪醇。

(2) 结合酸

图4是长链脂肪酸的核磁共振图。

$\delta = 2.3\text{ ppm}$ 处的峰是位在羧基 α 位

$-\text{CH}_2-$ 所产生的 $(-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH})$;

$\delta = 11.5\text{ ppm}$ 处的峰是羧基的 $-\text{OH}$

所产生的 $(-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH})$ 。没有发现其它含氧化合物特征。

红外光谱图在 $3200-2500\text{ cm}^{-1}$ 区出现一个宽而散的峰,与 $\text{C}-\text{H}$ 伸展

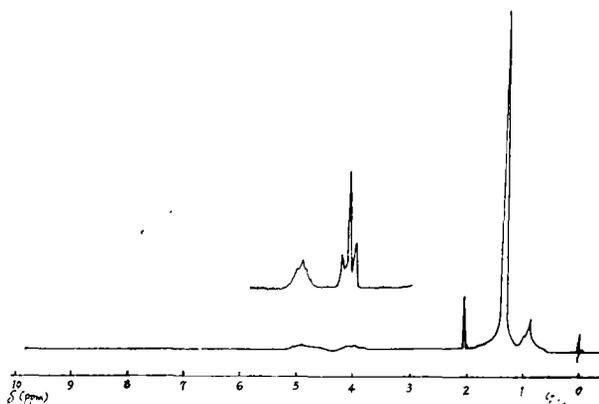


图3' 长链脂肪醇乙酰化产物的核磁共振图

振动相重叠。这是羧酸的典型特征；在 930 cm^{-1} 处出现一个较强的宽峰，这是羧酸二分子缔合体的 O—H 非平面摇摆振动的吸收。这个峰也是酸结构的特征峰，其羰基伸展振动吸收在 1710 cm^{-1} 处出现。

由核磁共振及红外结果可判断这个馏份是长链脂肪酸。

另外，从核磁图上端甲基氢的面积与 αCH_2 氢的面积之比可以估算一元酸与二元酸的比例。如果此馏份中百分之百是一元酸，则 $\frac{\text{端甲基氢}}{\alpha\text{CH}_2\text{氢}} = \frac{3}{2} = 1.5$ ；如果百分之百是二元酸，则 $\frac{\text{端甲基氢}}{\alpha\text{CH}_2\text{氢}} = \frac{0}{4} = 0$ ；实测值为 1.2。故得出结论：此馏份基本上是一元酸。

(3) 酮

图 5 是长链酮的核磁共振图。没有发现醛或其它含氧化合物的特征吸收。 $\delta = 2.1\text{ ppm}$ 处的单峰是由甲基酮的 α 甲基氢所产生的。 $\delta = 2.3\text{ ppm}$ 处的三重峰是 αCH_2 所产生的，其中有甲基酮的贡献，也有一般酮的贡献(见表(一))。用(I)报的方法测得甲基酮的摩尔百分数是 21%，一般酮为 79%，全馏份平均分子量约 335。

红外光谱图在 1710 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ 伸展振动吸收)处有强峰，这是酮的特征吸收。在 2720 cm^{-1} 处无吸收；说明没有醛存在。

从以上定性工作可得结论：第二馏份中含有酮、甲基酮及简单酯(一元脂肪酸各与伯醇及仲醇形成的酯)。为了进一步证明这种酯是简单酯，又做了定量测定。

2. 定量

从第二馏份的核磁共振图上(图 2)，用 4.9 ppm、4.0 ppm、2.6—2.0 ppm 处的峰，可计算出此馏份中酯的总摩尔百分数(见(I)报)。用核磁共振法也可估算出酯及酮的分子量；从而可以将摩尔百分数折算成酯价。结果为酯摩尔% = 75%，酯价等于 87。用皂化法测得酯价为 86。两个结果十分符合。说明以上对第二馏份的结构分析是正确的。

又将第二馏份样品与盐酸羟胺反应生成异羟肟酸，再与高氯酸铁反应产生有色的络合物，在波长 $526\text{ m}\mu$ 处进行比色。根据上述核磁共振法测得的酯的浓度及分子量数据，得出第二馏份中酯的摩尔吸收系数为 1000 升/摩尔·厘米。将此值与文献值^[8]对比，与单酯的吸收系数一致。因而进一步说明我们对第二馏份的结构分析是正确的。

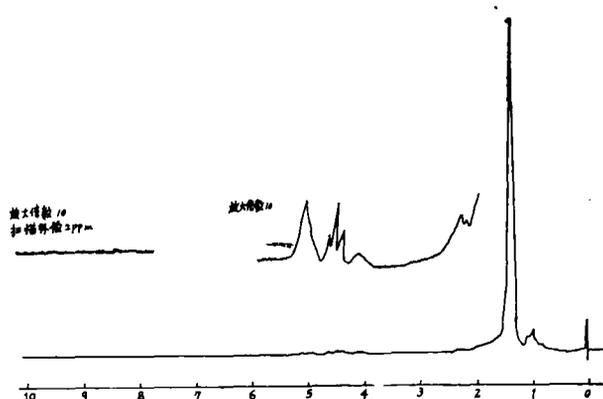


图 6 馏份 3 A 的核磁共振图

三、第三馏份的鉴定

在第三馏份的核磁图上发现羟基及酯基的吸收,但没有酸的特征峰。在 $\delta = 2.6-2.0$ ppm 处图谱较杂复。为了进一步分析其结构,将第三馏份用硝酸酯化,然后用硅胶柱层折,分成两个小馏份。由醇形成的硝酸酯(馏份 3A)比由羟基酯形成的硝酸酯(馏份 3B)极性较弱,因而在硅胶柱上先流出。

1. 馏份 3A

图 6 是此馏份的核磁图。除了硝酸酯的特征吸收外,在 $\delta = 4.0$ ppm 处出现有机酯的特征吸收(见表(一))。这是由于硅胶柱层折分离不完全,混入一部分馏份 3B。

图 6 中 4.5 ppm 处的峰是由伯醇形成之硝酸酯的 αCH_2 所产生的 ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{NO}_2$)。它裂分成三重峰,裂距约 6HZ。 $\delta = 5$ ppm 处的峰是由仲醇形成之硝酸酯的 αOH 所产生的 ($-\overset{|}{\text{C}}\text{H}-\text{ONO}_2$)。用核磁共振法可估算第三馏份中伯醇及仲醇之比例。结果为伯醇 27%,仲醇 73%(摩尔百分数)。

2. 馏份 3B

由羟基酯所形成的硝酸酯大部分在此馏份中。在红外图上可看到硝酸酯的特征。同时在 1770 cm^{-1} 及 1720 cm^{-1} 处有强吸收,在 1180 cm^{-1} 亦有吸收。初步判断此馏份中有内酯及复杂酯形成的硝酸酯。为了进一步研究酯的结构。用 KOH 皂化。分成可皂化物及不皂化物两部分。不皂化物即形成复杂酯的结合醇;皂化的部分再用 10% H_2SO_4 酸化回来,得到结合酸及内酯。

3. 结合酸及内酯部分

在这部分的核磁共振图上,除了明显的酸特征峰外,在 $\delta = 3.5$ ppm 处有羟基吸收峰,在 $\delta = 4.4$ ppm 处有内酯特征。根据分离步骤只有内酯及分子中带羧基的组份才会进入这馏份中,所以可初步确定有羟基酸及内酯。

红外光谱在 1770 cm^{-1} 及 1180 cm^{-1} 处有吸收,进一步证明有内酯。

由核磁图上 4.4 ppm、3.5 ppm 及 8.5 ppm (酸的特征吸收)处的特征峰可定量计算出内酯摩尔百分数。结果为 33%。如果假设内酯及羟基酸、游离酸的分子量都近似等于 C_{16} 酸的分子量,可以折算成内酯价。结果为 72;用盐酸羟胺-高氯酸铁络合物比色法测定所得内酯价为 80。

4. 结合醇

这部分的红外图除有明显的醇特征吸收外,在 1710 cm^{-1} 及 1120 cm^{-1} 处有酮的特征吸收。核磁图除了羟基峰以外,在 2.6—2.0 ppm 区域中有吸收。从此馏份分离流程可断定其中不可能存在酸及酯。综合这些情报,认为存在羟基酮。

由以上剖析知,组成复杂酯的结合酸有羟基酸及一般脂肪酸,结合醇有一般脂肪醇(可能有二醇)及羟基酮。两者结合时,可能组成以下几种酯:羟基酯、二羟基酯、羟基酮基酯、简单酯、酮基酯。但按其极性来筛选,简单酯应在第二馏份,二羟基酯及羟基酮基酯极性应较强,不会出现在此馏份中。所以最有可能存在于此馏份中的是羟基酯及酮基酯。

5. 结论

第三馏份中存在游离脂肪醇、内酯、酮基酯及羟基酯。

四、第四馏份的鉴定

I, 从第四馏份的核磁图发现有异酯、酯、醇及酸的特征吸收, 芳基吸收处还有小峰。将它

用 KOH 中和, 石油醚抽提, 分离出不可中和物。余下的皂再用 10% H₂SO₄ 酸化回来, 得到含羧基的组份。不可中和物部分即复杂酯。将之用 KOH 皂化, 用石油醚抽提, 分离出结合醇; 余下的皂再酸化回来, 得到结合酸及酯。分别研究。

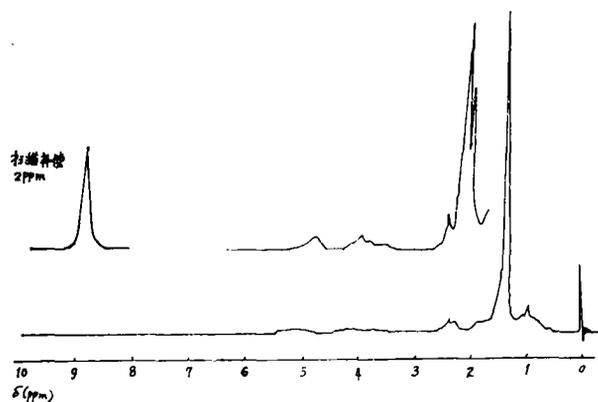


图7 第四馏份含羧基部份的核磁共振图

(1) 含羧基部分

图7是这部分的核磁图。可看到有酸、酯、异酯及醇的特征吸收。因为此部分是属于可中和物, 所以分子中必然有一个羧基功能团。因此, 可认为是羧基酯、羧基异酯, 羟基酸及一般脂肪酸的混合物。

由核磁图上 4.9 ppm、4.0 ppm、3.5 ppm 及 2.6—2.0 ppm 处的峰, 可估算各组份的摩尔百分数。结果列于表(二)。

表二 第四馏份中含羧基部分的组成

组 分	摩 尔 百 分 数			
	第一次测定	第二次测定	第三次测定	平 均 值
羧基酯*(总)	36.4	40.4	38.4	38.4
羟 基 酸	20.7	19.0	19.9	19.9
脂 肪 酸	42.9	40.6	41.8	41.8

* 根据内酯价测定, 其中有一部分羧基内酯。羧基酯(总)为羧基酯与羧基异酯及羧基内酯之总和。

假设羟基酸及脂肪酸的分子量均为 256, 羧基酯(总)的分子量为 569(简单酯分子加上羧基的修正), 根据表中结果可计算出酯价。

$$\text{酯价} = \frac{0.38 \times 56 \times 1000}{0.38 \times 569 + 0.62 \times 256} = 56$$

用化学法测得酯价为 60。基本上符合。说明关于此馏份组成的分析是正确的

(2) 不可中和物部分

不可中和物的核磁图上可看到有异酯、酯及醇等特征吸收。为了分析这部分的结构, 通过 KOH 皂化, 分成两部分。不皂化物部分为结合醇; 皂部分用 10% H₂SO₄ 酸化回来, 得结合酸和内酯部分, 现分别讨论。

(1) 结合酸和内酯部分

这部分的核磁图中有酯、醇、酸的特征吸收。从分离流程，只有分子中带羧酸基的组份才会进入此馏份。因此，可认为有羧基存在。经皂化后，一般酯都应被破坏掉。但内酯在皂化时形成皂，再酸化回来又变成内酯，所以在这部分发现酯特征峰，必然是内酯。这部分的红外图除了明显的羧基特征外，在 1700cm^{-1} 附近的 $\text{C}=\text{O}$ 伸展振动吸收很宽。 1760cm^{-1} 处的吸收峰与 1700cm^{-1} 的宽峰连在一起。同时 1180cm^{-1} 处也有吸收。这几处都是内酯的特征吸收。结合核磁共振提供的情报，判断存在内酯。

2. 结合醇

这馏份的核磁图(图8)在 3.6 ppm 附近有醇的特征吸收。在 $2.6\text{--}2.0\text{ ppm}$ 处亦有吸收。根据分离流程，此馏份中不可能有酸及酯。所以判断为酮基。在 3.9 ppm 处有吸收峰。为了确定此峰的归属，做了红外光谱图。除了明显的醇特征吸收外，在 1700 cm^{-1} 及 1120 cm^{-1} 处有酮的特征吸收。又将这个样品乙酰化，发现 3.6 ppm 及 3.9 ppm 处的两峰消失，而在 4 ppm 及 4.9 ppm 处出现酯的特征吸收。这说明在 3.9 ppm 处的亦是醇特征。很可能是羟基酮中的峰。例如 $\text{—CH}_2\text{—C(=O)—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$ 中的次甲基峰化学位移值为 3.72 ppm ，

$\text{—CH}_2\text{—C(=O)—CH}_2\text{—OH}$ 中的次甲基化学位移值为 4.49 ppm ^[9]。 3.9 ppm 处的峰比较接近于前者，即 β -羟基酮。从乙酰化后的核磁图上，测得仲醇占 72% ，伯醇占 28% 。

由以上分析知，组成第四馏份复杂酯的结合酸有羧基酸及一般脂肪酸，结合醇有脂肪醇及羟基酮。两者结合时可能组成以下几种复杂酯：羟基酯、羟基酮基酯、酮基酯。基中羟基酯、酮基酯极性较小，应在第三馏份。羟基酮基酯按其极性来看，是可能存在于第四馏份中的。

综合起来，不可中和物有内酯及羟基酮基酯。

结论

第四馏份组成为：游离脂肪酸、羧基酸、内脂，以及极性与游离脂肪酸相近的复杂酯：羧基酯、羟基酮基酯。

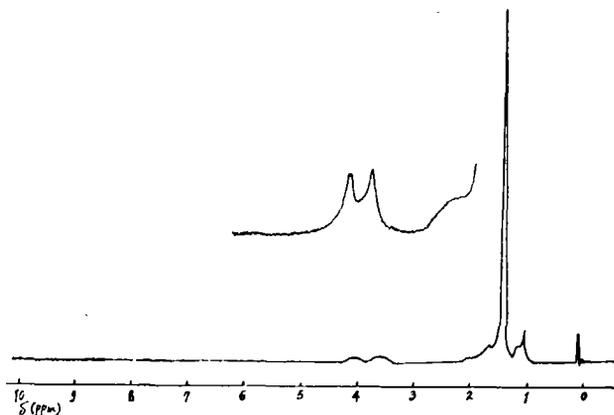


图8 结合醇的核磁共振图

五、第五馏份的鉴定

第五馏份只占氧化蜡总量的 7.7% 。颜色较深，呈胶质状。不作重点研究。核磁图(图9)上有酯、醇、酸及芳香化合物的特征。用 KOH 中和，分成可中和物及不可中和物部分。只研究可中和物部分。在其核磁图上有异酯、酯、醇，酸的特征吸收。因为这馏份是可中和物，分子中必然有一个羧基，故可判断有羧基酯，羧基异酯、羧基酸。用 4.9 ppm 、 4.0 ppm 、 3.5 ppm 及 $2.6\text{--}2.0\text{ ppm}$ 处的峰可估算各组份的摩尔百分数。得

羧基酯 + 羧基异酯 = 72% ，羧基酸 = 28% 。

根据极性判断, 此馏份中无游离脂肪酸。

假设羟基酸的分子量为 256, 羧基酯及羧基异酯分子量为 569, 得酯价为 84。化学法测得酯价为 78。基本符合。说明关于这个馏份组成的分析是正确的。

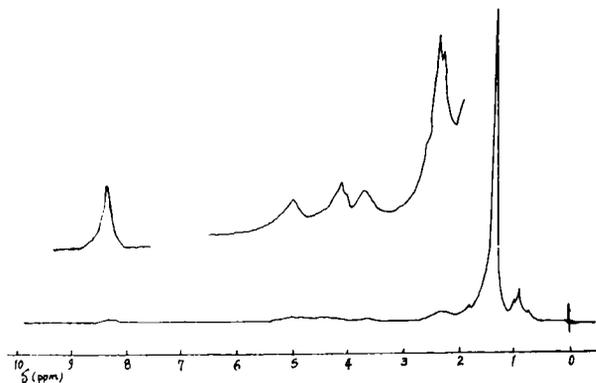


图 9 第五馏份的核磁共振图

六、结 论

本工作系统剖析了一个氧化蜡产品, 得出如下结论:

1. 初步确定了氧化蜡的组成

柱层析 馏 份	重量%	组 成
1	29.5	未反应蜡
2	8.5	简单酯、酮
3	23.3	游离脂肪醇、羟基酯、内酯、酮基酯
4	31.1	游离脂肪酸、羟基酸、羧基酯、羧基异酯、内酯及羟基酮基酯
5	7.7	可中和物中有羟基酸、羧基酯及羧基异酯。

2. 此氧化蜡中没有发现醛。

3. 此氧化蜡的酮中有 21% (摩尔百分数) 甲基酮。

4. 游离醇中伯醇占 27%, 仲醇占 73%。

5. 构成第二馏份酯的结合醇中伯醇占 40%, 仲醇占 60%。构成第四馏份酯的结合醇中伯醇占 28%, 仲醇占 72%。

参 考 文 献

- [1] А. И. Ильина, Маслобино-жирвая Промышленность, No.3, 22 (1964)
- [2] А. И. Сломинский, Маслобино-жирвая Промышленность, No.1, 22, (1962)
- [3] А. А. Перченко, А. Н. Моргунов, Маслобино-жирвая Промышленность, No.4, 19 (1974)

- [4] А. А. Перченко, А. Н. Моргунов, ЖФХ, NO.8, 2149(1974)
[5] А. А. Перченко, А. Н. Моргунов, Нефтепереработка и Нефтехимия, No.3, 38(1977)
[6] 上田亨, 吉田隆夫, 酒井芳记, 石油学会会志, No. 12, 1033(1974).
[7] 华西苑, 未发表工作。
[8] Siggia, Sidney, Instrumental Methods of Organic functional Group Analysis, New York, Wiley-Interscience, 1972
[9] 梁晓天, 核磁共振—高分辨氢谱的解析和应用, 科学出版社, 1976。

The Analysis of Oxidation products of paraffin by NMR (II)

*Hua XiYuan Xiao Huiquan**

Abstract

A oxidized paraffin wax was separated to many fractions by means of column chromatography, neutralization, saponification, esterification and solvent extraction. These fractions were further identified by NMR and IR spectroscopy.

The structure types of various esters in the oxidized paraffin were investigated in detail. It was found that besides the ester compounded by aliphatic acid and alcohol there existed internal esters and esters with other groups (for example, hydroxy, carboxy group, keto).

* Research Institute of Daily chemistry Industry in Ministry of Light Industry, taiyuan, Shanxi.