

核磁共振法分析石蜡氧化产物(I)

无锡轻工业学院化工系 华西苑
轻工业部日用化学工业科学研究所 肖惠荃

摘 要

本工作建立了用核磁共振法定量分析酯、酮和酯、醇二元体系,以及酯、醇、酸三元体系的方法。测量准确度约3%。并用此法分析了从氧化蜡中分离出来的三个实际样品:酮馏份中甲基酮含量;酯、酮混合馏份及酯肪酸馏份的组成。

石蜡氧化生产合成脂肪酸过程中,除了生成游离脂肪酸外,还产生各种不同程度的氧化产物,如、酯、酮、醇及多官能团化合物。为了提高产率,希望抑制其它氧化产物的生成,为此,需建立一套快速而有一定准确度的分析方法,以指导工艺研究。

分析流程如下:先将氧化蜡用水洗,然后用氧化铝—硅胶柱(1:3)预分离成五个不同极性的馏份;将其中感兴趣的馏份分别用核磁共振法研究。

在一定条件下,质子核磁共振吸收图谱中,每个讯号下的面积与样品中那种类型的质子数成正比,这是核磁共振定量的基础。它应用于多组份混合物分析有许多成功的例子^[1,2,3]。所依据的原理很简单,只需混合物各组份有可识别的特征吸收,彼此不重叠,即可由各峰的面积来定量。

为了建立石蜡氧化产物中酯、酮、醇、酸的核磁定量法,先研究了模拟体系。对于这些体系,测量的准确度约3%(绝对误差)。

(一) 仪 器 及 试 剂

所用仪器为 Varian EM-360 型 60 兆赫核磁共振光谱仪。

试剂:

- (1) 己酸异戊酯:三级试剂,折光 1.419—1.420,比重 0.860—0.863,分子量 186.3。
- (2) 壬酮-2:三级试剂,折光 1.420—1.422。
- (3) 正辛酸:英国 BDH 实验室试剂,纯度不低于 98%。
- (4) 十六醇:三级试剂。以上样品均分别做过核磁图谱,测定了各基团的质子比。均与理论值相符。

本文收到日期 1983 年 11 月 13 日

核磁溶剂：四氯化碳(二级试剂)

内标：四甲基硅烷

(二) 实验条件

样品管内径 4.2mm, 外径 5mm, 长 18cm。

射频功率：0.1 毫高斯

扫描宽度：10ppm

扫描时间：5 分

滤波：0.1秒

扫描终点：0ppm

分别做了射频功率及扫描时间对峰面积比的影响。发现当射频功率 0.1 毫高斯，扫描时间 5 分钟条件下，图谱清晰，无饱和现象，故选用上述条件。

为了避免旋转边峰的影响，有时样品管不旋转。对定量结果无影响^[1]。

(三) 模拟体系

(1) 酯、酮二元体系

用乙酸异戊酯及壬酮-2 配成不同比例的混合样。其核磁图谱示于图 1。利用 $\delta = 4.0\text{ppm}$ ， $\delta = 2.6-2.0\text{ppm}$ 处的峰定量(特征基团的化学位移值见表一)。用求积仪测量峰面积，用归一法计算各组分的摩尔百分数。

表一 特征基团的化学位移值(酯、酮二元体系)

编 号	组 份	特 征 基 团*	δ 化学位移 (ppm)
1	己酸异戊酯	$\text{—CH}_2\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—OCH}_2\text{—}$	4.0
2	壬酮-2	$\text{CH}_3\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—CH}_2\text{—}$ $\text{CH}_3\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—CH}_2\text{—}$	2.1 2.5
3	酯 和 酮 均有贡献 的综合峰	酮: $\text{CH}_3\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—CH}_2\text{—}$ 酯: $\text{—CH}_2\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—OCH}_2\text{—}$	2.6—2.0

划线处表示发生共振吸收的质子。

因为核磁图中各峰的面积比等于发生共振的相应基团中质子数之比，所以知道每个分子在特征基团中的质子数，即可从面积比求得各组份的摩尔数比。从表一知，每个己酸异酯分

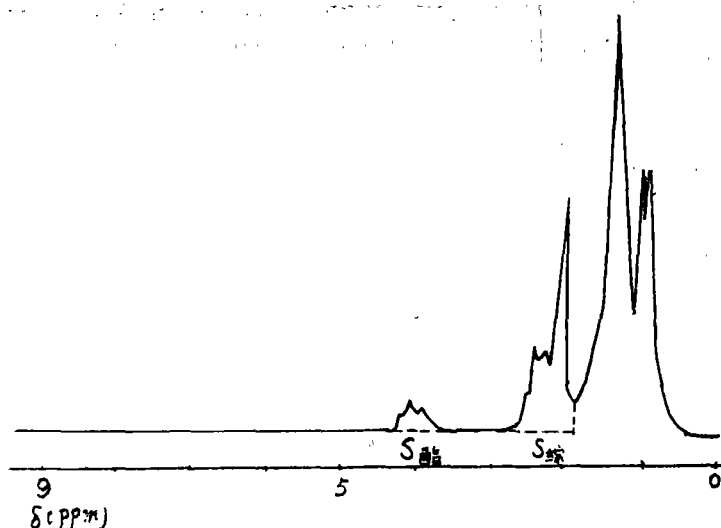


图1 己酸异戊酯与壬酮-2 混合样品核磁共振图

子在 $\delta = 4.0\text{ppm}$ 处有 2 个质子的贡献, 每个壬酮-2 分子在 $\delta = 2.6-2.0\text{ppm}$ 处有 5 个质子的贡献。在综合峰中有酯的 2 个质子及酮的 5 个质子的贡献。

设: $S_{\text{酯}}$ 表示 $\delta = 4.0\text{ppm}$ 处峰的面积

$S_{\text{综}}$ 表示 $\delta = 2.6-2.0\text{ppm}$ 处峰的面积

$n_{\text{酯}}$ 表示酯的摩尔数

$n_{\text{酮}}$ 表示酮的摩尔数

k 为比例系数

则可列出以下公式:

$$n_{\text{酯}} = k \frac{S_{\text{酯}}}{2}, \quad n_{\text{酮}} = k \frac{(S_{\text{综}} - S_{\text{酯}})}{5}$$

归一后得:

$$\text{酯摩尔}\% = \frac{5S_{\text{酯}}}{3S_{\text{酯}} + 2S_{\text{综}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{酮摩尔}\% = \frac{2(S_{\text{综}} - S_{\text{酯}})}{3S_{\text{酯}} + 2S_{\text{综}}} \times 100\% \quad (2)$$

(2) 酯、醇二元体系

用己酸异戊酯及十六醇配成不同比例的混合样, 其核磁图谱见图 2。利用 $\delta = 4.0\text{ppm}$ 及 $\delta = 3.5\text{ppm}$ 处的峰来定量(见表二)。

表二 特征基团的化学位移值(酯、醇二元体系)

编 号	组 份	特 征 基 团	δ , 化学位移(ppm)
1	己 酸 异 戊 酯	$\text{—CH}_2\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—CH}_2\text{—}$	4.0
2	十 六 醇-1	$\text{—CH}_2\text{—OH}$	3.5
		$\text{—CH}_2\text{—OH}$	3.2

每个十六醇分子在 $\delta = 3.5\text{ppm}$ 处有 2 质子的贡献。每个酸异戊酯分子在 $\delta = 4.0\text{ppm}$ 处有 2 质子的贡献。利用面积比等于相应质子数之比的原则可列出以下式子。

设: $S_{\text{酯}}$ 表示 $\delta = 4.0\text{ppm}$ 处峰的面积

$S_{\text{醇}}$ 表示 $\delta = 3.5\text{ppm}$ 处峰的面积

$n_{\text{酯}}$ 表示酯的摩尔数

$n_{\text{醇}}$ 表示醇的摩尔数

K 为比例系数

$$\text{则} \quad n_{\text{酯}} = K \cdot \frac{S_{\text{酯}}}{2}, \quad n_{\text{醇}} = K \cdot \frac{S_{\text{醇}}}{2}$$

归一后得,

$$\text{酯的摩尔}\% = \frac{S_{\text{酯}}}{S_{\text{醇}} + S_{\text{酯}}} \times 100\% \quad (3)$$

$$\text{醇的摩尔}\% = \frac{S_{\text{醇}}}{S_{\text{醇}} + S_{\text{酯}}} \times 100\% \quad (4)$$

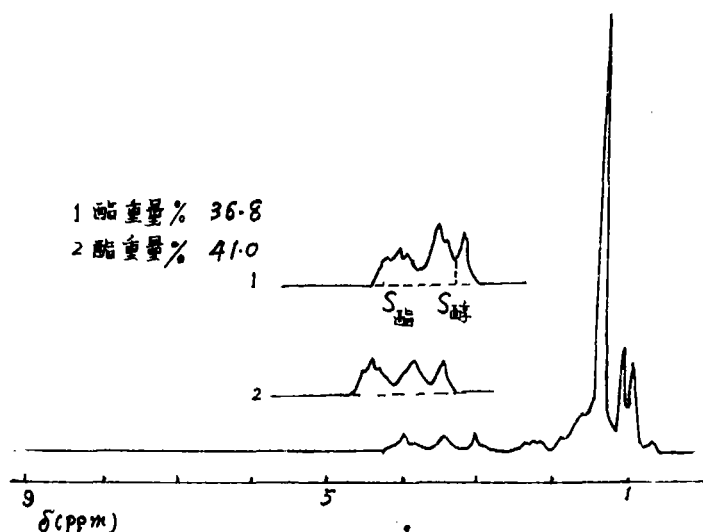


图 2 己酸异戊酯和十六醇混合样品的核磁共振图

(3) 酯、醇、酸三元体系

用己酸异戊酯、十六醇及正辛酸配成混合样。利用 $\delta = 4.0\text{ppm}$, $\delta = 3.5\text{ppm}$ 及 $\delta = 2.6-2.0\text{ppm}$ 处的综合峰定量(定性数据见表三)。

每个正辛酸分子在 $\delta = 2.6-2.0\text{ppm}$ 处有 2 质子的贡献, 同时每个己酸异戊酯分子在此处亦有 2 质子的贡献。与上述相似可以列出计算公式:

设: $\delta = 4.0\text{ppm}$ 处峰面积为: $\delta_{\text{酯}}$

$\delta = 3.5\text{ppm}$ 处峰面积为: $S_{\text{醇}}$

综合峰面积为, $S_{\text{综}}$

酯的摩尔数为, $n_{\text{酯}}$

酸的摩尔数为, $n_{\text{酸}}$

醇的摩尔数为, $n_{\text{醇}}$

比例系数 K

表三

特征基团的化学位移值(酯、醇、酸三元体系)

编 号	组 份	特 征 基 团	δ 化学位移(ppm)
1	己酸异戊酯	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{OCH}_2- \end{array}$	4.0
2	十六醇-1	$-\text{CH}_2-\text{OH}$	3.5
3	正 辛 酸	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	2.4
4	酯及酸都有贡献的综合峰	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \\ \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{OCH}_2- \end{array}$	2.6—2.0

则:

$$n_{\text{酯}} = K \frac{S_{\text{酯}}}{2}, \quad n_{\text{醇}} = K \frac{S_{\text{醇}}}{2}, \quad n_{\text{酸}} = K \frac{(S_{\text{综}} - S_{\text{酯}})}{2}$$

$$\text{酯的摩尔}\% = \frac{S_{\text{酯}}}{S_{\text{醇}} + S_{\text{综}}} \times 100\% \quad (5)$$

$$\text{醇的摩尔}\% = \frac{S_{\text{醇}}}{S_{\text{醇}} + S_{\text{综}}} \times 100\% \quad (6)$$

$$\text{酸的摩尔}\% = \frac{S_{\text{综}} - S_{\text{酯}}}{S_{\text{醇}} + S_{\text{综}}} \times 100\% \quad (7)$$

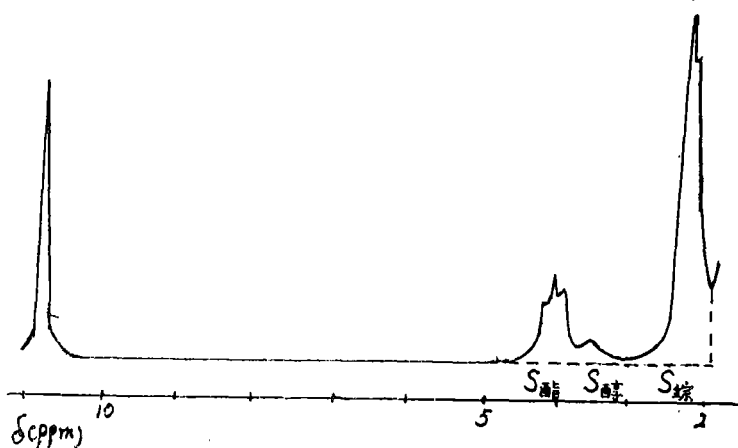


图3 己酸异戊酯、十六醇及正辛酸混合样品核磁共振图

(四)实验结果

表四

己酸异戊酯与壬酮-2 二元体系的组成

编号	酯配样浓度 (%)	核磁测量值 (%)			绝对误差 (%)
		第一次	第二次	平均	
1	40.4	42.6	42.6	42.6	+2.2
2	54.5	52.9	53.4	53.2±0.3	-1.3
3	67.5	64.9	66.5	65.7±0.8	-1.8

表五

己酸异戊酯与十六醇二元体系的组成

编号	酯配样浓度 (%)	核磁测量值 (%)			绝对误差 (%)
		第一次	第二次	平均	
1	41.0	43.8	43.4	43.6±0.2	+2.6
2	36.8	37.9	38.1	38.0±0.1	-1.2

表六

己酸异戊酯、十六醇、正辛酸三元体系的组成

浓度 组分	配样 浓度 (%)	核磁测量值 (%)				绝对误差 (%)
		第一次	第二次	第三次	平均	
酯	31.9	29.4	28.2	28.2	28.6±0.5	-3.3
醇	8.2	8.9	7.7	8.2	8.3±0.4	+0.1
酸	59.9	61.7	64.1	63.6	63.1±1	+3.2

注：表四、表五及表六中的浓度均为摩尔百分数

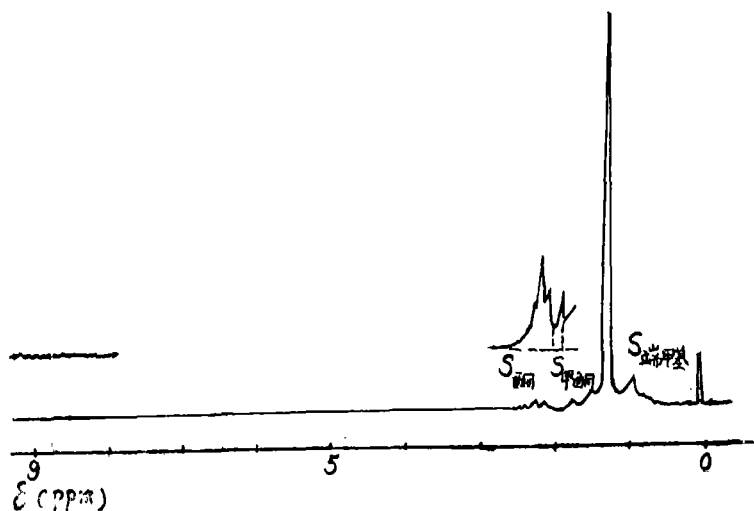


图4 酮酯磁核份共振图

以上结果可看出,酯、酮二元体系误差较小,因为特征峰分得很开。酯及醇二元体系误差较大,因为醇、酯的特征峰有部分交叉。对所有体系,测量的准确度约3%(绝对误差)。

(五) 实际体系测定

氧化蜡结构分析中所遇到的问题较上述情形复杂,但所依据的原则是相同的。

(1) 氧化蜡通过一系列分离后,得到一个酮馏份,用核磁定性发现有甲基酮,欲测定其含量,并希望估计这个馏份的平均分子量。图4是这个馏份的核磁图。

$\delta = 2.05\text{ppm}$ 处的单峰是甲基酮中处于羰基 α 位的甲基氢($\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-$), $\delta = 2.30\text{ppm}$ 处的三重峰是甲基酮及酮中处于羰基 α 位的亚甲基氢。利用这两处峰面积,并假设不存在二酮,可以计算出甲基酮的含量。

设: $S_{\text{甲基酮}}$ 为 $\delta = 2.05\text{ppm}$ 处峰的面积

$S_{\text{总酮}}$ 为 $\delta = 2.3\text{ppm}$ 处峰的面积

$n_{\text{甲基酮}}$ 为甲基酮摩尔数

$n_{\text{酮}}$ 为酮摩尔数

利用与模拟体系相似的方法,可以列出下列计算公式:

$$n_{\text{甲基酮}} = K \frac{S_{\text{甲基酮}}}{3}$$

$$n_{\text{酮}} = K \frac{\left(S_{\text{总酮}} - \frac{S_{\text{甲基酮}}}{3} \times 2 \right)}{4} = K \frac{3S_{\text{总酮}} - 2S_{\text{甲基酮}}}{12}$$

归一后得

$$\text{甲基酮的摩尔}\% = \frac{4S_{\text{甲基酮}}}{3S_{\text{总酮}} + 2S_{\text{甲基酮}}} \times 100\% \quad (8)$$

从图4所示的部分放大核磁图上,用求积仪测得:

$$S_{\text{甲基酮}} = 8.2$$

$$S_{\text{总酮}} = 46.1$$

代入(8)式得

$$\text{甲基酮摩尔}\% = \frac{4 \times 8.2}{3 \times 46.1 + 2 \times 8.2} = 21\%$$

利用这个数据可估算出酮馏份的平均分子量。定量方法为,将 $\delta = 0.9\text{ppm}$ 处的端甲基作为分子中内标。如果此混合物中百分之百都为甲基酮,则在 $\delta = 0.9\text{ppm}$ 处,每个分子的甲基氢应为3;如果此混合物中百分之百都为一般酮,每个分子端甲基氢应为6。现知此混合物中有21%甲基酮,平均端甲基氢应为

$$21\% \times 3 + 79\% \times 6 = 5.37$$

设: $S_{\text{端甲基}}$ 代表 $\delta = 0.9\text{ppm}$ 处的积分值

$S_{\text{链}}$ 代分子其余部分质子的积分值

n 代表分子其余部分的质子数

根据面积比等于相应质子数之比的原则,可列出下式:

$$\frac{S_{\text{链}}}{S_{\text{端甲基}}} = \frac{n}{5.37}$$

$$n = \frac{5.37 \times S_{\text{链}}}{S_{\text{端甲基}}} \quad (9)$$

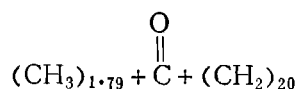
根据图 4，用仪器所附积分仪测得面积如下：

$$S_{\text{链}} = 118.5, \quad S_{\text{端甲基}} = 16$$

代入(9)式得

$$n = 5.37 \times \frac{118.5}{16} = 40$$

所以，分子其余部分的质子数为 40，折合成链上 CH_2 数为 20。平均端甲基数 ($\delta = 0.9\text{ppm}$ 处)应为平均端甲基氢除以 3，即 5.37 除以 3，得 1.79。此酮馏份的平均结构为



由此计算平均分子量为 335。所以这个酮馏份中甲基酮占 21%，馏份平均分子量为 335。

(2) 氧化蜡通过硅胶—氧化铝柱层析分离出的酯、酮馏份。其中含有简单酯、酮、甲基酮。酯分两种：伯醇与脂肪酸形成的酯，及仲醇与脂肪酸形成的酯(简称为异酯)。希望测定这样一个复杂馏份的组成。

这个馏份的核磁共振图谱如图 5。各特征基团的归属列于表七。

表七 酯、酮馏份中各特征峰的归属

编 号	δ , 化学位移 (ppm)	归 属	化合物类型	相应峰处的质子数
1	4.9	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{CH}- \end{array}$	异酯	1
2	4.0	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2- \end{array}$	酯	2
3	2.5	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \end{array}$	酮	4
		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	甲基酮	2
4	2.3	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}- \end{array}$	酯，异酯	2
5	2.1	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2- \end{array}$	甲基酮	3

用上述模拟体系相似的计算方法可算出各组份的摩尔分数。

设： $S_{\text{异酯}}$ 表示 $\delta = 4.9\text{ppm}$ 处峰的面积

$S_{\text{酯}}$ 表示 $\delta = 4.0\text{ppm}$ 处峰的面积

$S_{\text{综}}$ 表示 $\delta = 2.6-2.0\text{ppm}$ 处综合峰的面积

$n_{\text{异酯}}$ 表示异酯的摩尔数

$n_{\text{酯}}$ 表示酯的摩尔数

$n_{\text{酮}}$ 表示酮的摩尔数

并由(1)中已求得酮中甲基酮占21%，可算出一个分子酮(包括甲基酮)在 $\delta = 2.6-2.0\text{ppm}$ 处的平均质子数为

$$21\% \times 5 + 79\% \times 4 = 4.2$$

计算公式：

$$n_{\text{异酯}} = K \frac{S_{\text{异酯}}}{1}, \quad n_{\text{酯}} = K \frac{S_{\text{酯}}}{2}$$

$$n_{\text{酮}} = K \frac{(S_{\text{总}} - S_{\text{酯}} - 2 \times S_{\text{异酯}})}{4.2}$$

归一后，即可求出各组分的摩尔百分数。测量结果示于表八。

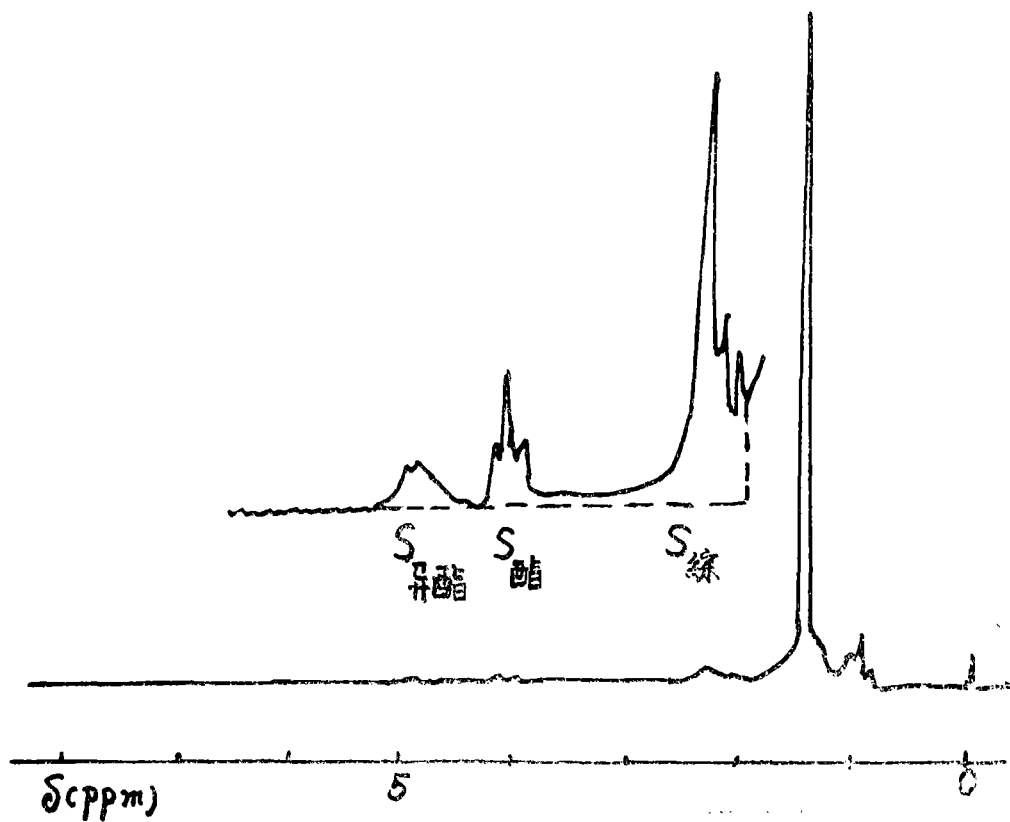


图5 酯、酮馏份核磁共振图

表八

酯、酮馏份分析结果*

次数	组分	$S_{\text{异酯}}$	$S_{\text{酯}}$	$S_{\text{总}}$	$n_{\text{酯}} + n_{\text{异酯}}(\%)$
1		20.9	30.4	125.6	73.9
2		10.5	15.2	60.7	75.7

* 表中数据由两次取样测得。因使不同的图谱放大倍数，故面积绝对值不同。

17.
79.

(3) 氧化蜡通过硅胶—氧化铝柱层析分离出来的极性馏份, 欲测定其组成。

这个馏份(简称馏份 4)的核磁共振图如图 6。图谱显示酯、醇、酸的特征吸收。根据其分离流程, 只有分子中带有羧基的组分才会进入此馏份, 所以认为有羧基酯、羟基酸及游离脂肪酸。馏份中各特征峰的归属列于表九。

表九 第 4 馏 份 中 各 特 征 峰 的 归 属

编 号	δ , 化学位移 (ppm)	归 属	化合物类型	相应峰处的质子数
1	4.9	$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\underset{ }{\text{CH}}-$	羧基异酯	1
2	4.0	$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-$	羧基酯	2
3	3.5	$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\text{OH}$	羟基酸	2
		$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_p-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}_3$		1
4	2.6—2.0	$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$	羧基酯	4
		$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\text{OH}$	羟基酸	2
		$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$	游离酸	2

羟基酸中, 羟基接在分子中间部位的占多数。故, 假设一个羟基酸分子在 $\delta = 3.5\text{ppm}$ 处的质子数约 1; 一个羧基酯分子在 $\delta = 2.6-2.0\text{ppm}$ 处的质子数为 2; 为了计算游离酸的量, 必须从中扣除羧基酯及羟基酸的贡献。

设:

$\delta = 4.9\text{ppm}$ 处的峰面积为 $S_{\text{羧基异酯}}$

$\delta = 4.0\text{ppm}$ 处的峰面积为 $S_{\text{羧基酯}}$

$\delta = 3.5\text{ppm}$ 处的峰面积为 $S_{\text{羟基酸}}$

$\delta = 2.6-2.0\text{ppm}$ 处的峰面积为 $S_{\text{总}}$

$n_{\text{羧基异酯}}$ 为羧基异酯摩尔数

$n_{\text{羧基酯}}$ 为羧基酯摩尔数

$n_{\text{羟基酸}}$ 为羟基酸摩尔数

$n_{\text{酸}}$ 为游离脂肪酸摩尔数

则可列出下述计算式:

$$n_{\text{羧基异酯}} = K \frac{S_{\text{羧基异酯}}}{1}$$

$$n_{\text{羧酯}} = K \frac{S_{\text{羧酯}}}{2} \quad n_{\text{羧酸}} = K \frac{S_{\text{羧酸}}}{1}$$

$$n_{\text{酸}} = K \frac{\left[S_{\text{综}} - 4 \left(S_{\text{羧异酯}} + \frac{S_{\text{羧酯}}}{2} \right) - 2S_{\text{羧酸}} \right]}{2}$$

归一后，可求得各组分的摩尔百分数。

表十

第4馏份中各特征峰面积测量值*

特征	峰次数	羧异酯	羧酯	羧酸	综合峰
1		7.7	8.2	5.5	82
2		7.6	9.2	7	92

* 表中数据由两次取样测得。因使用不同的图谱放大倍数，故面积绝对值不同。

表十一 第4馏份的组成

组 成	次 数	摩 尔 %		
		第一次	第二次	平 均
羧基酯(总)		36.4	40.4	38.4
羧基酸		20.7	19.0	19.9
游离酸		42.9	40.6	41.8

此项中包括羧基异酯及羧基酯的总量。

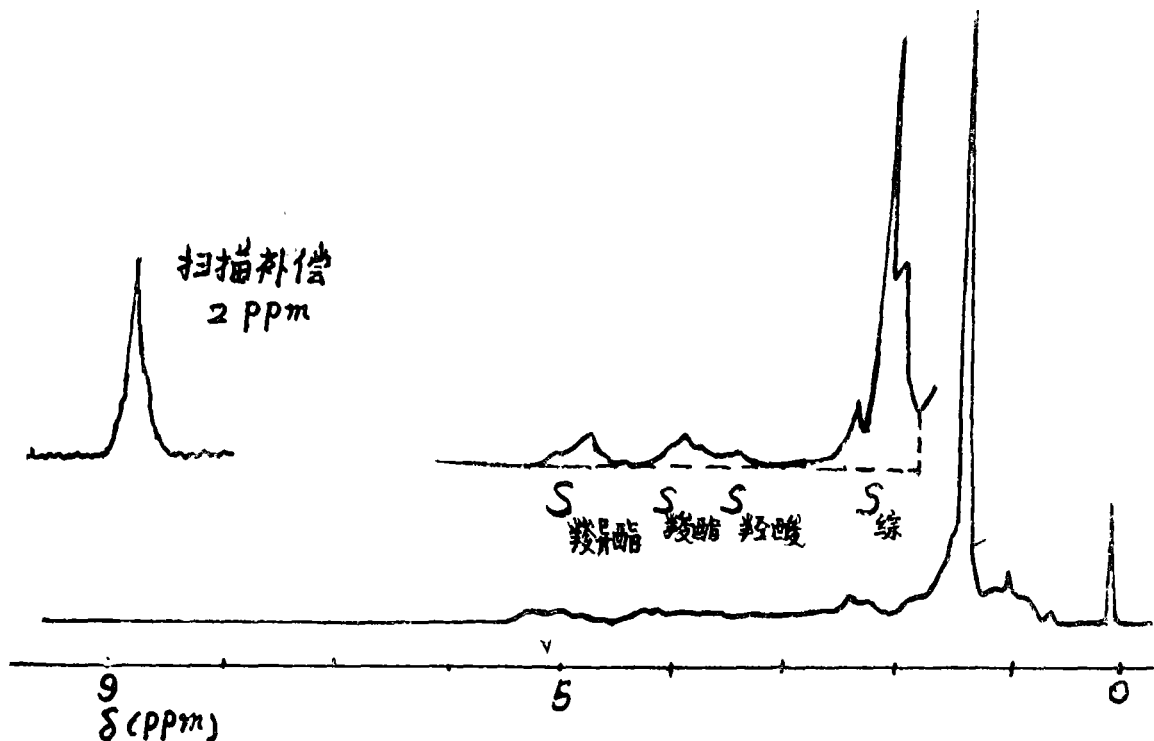


图6 第4馏份的核磁共振图

主 要 参 考 文 献

- [1] F. Kasler "Qantitative Analysis by NMR Spectroscopy", London, Academic Press, 1973.
- [2] Sidney Siggia "Instrumental Methods of Organic functional Group. Analysis" New york, Wiley-Interscience.
- [3] Casy, A. F. "PMR Spectroscopy in Medicinal and Biological Chemistry", Academic press, 1971.

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

*Hua Xi-yuan Xiao Hui-quan**

Abstract

NMR method was used for functional group analysis of oxidation products of paraffin quantitatively. As a preliminary step, the binary and trinary systems of ester, ketone, alcohol, and acid were studied. The accuracy of measurements for these simulated systems was about 3%.

*Address, Research Institute of Daily Chemical Industry in the Ministry of Light Industry, Taiyuan, Shanxi.