

合成脂肪酸的毛细管色谱-质谱分析

王仁萍 贺尊诗

(中国科学院长春应用化学研究所)

徐景泰 刘庆贤

(抚顺市石油化工研究所)

〔摘要〕 本文用毛细管色谱-质谱法鉴定了合成脂肪酸混合物的组分,报导了C₉-C₁₂异构的 α -分支脂肪酸甲酯的色谱分离和质谱碎片断裂特点。

随着生产的发展,对油脂的需求量日益增加,天然油脂已远不能满足需要。抚顺石油化工研究所石油裂解产物中的 α -烯烃为原料,以巯基酮为催化剂,与一氧化碳合成叔碳酸,为我国工业油脂开辟了新的重要来源。

合成产物是比较复杂的混合羧酸,为了分离测定的方便,一般均转化为其相应的甲酯。Schomburg^[1]曾用毛细管色谱研究了C₆-C₁₂的 α -分支脂肪酸甲酯的色谱保留时间与结构的关系。Мысак^[2]亦做过类似工作,但他们都没有用质谱进行定性。Foglia^[3]曾对自己合成的脂肪酸甲酯进行填充柱色谱-质谱分析,总结出这类化合物质谱的特点。

我们对抚顺市石油化工所的合成产品进行了毛细管色谱-质谱分析,对其中各组分的结构依据质谱断裂规律和色谱保留时间顺序进行了定性分析。

实 验

样品处理: 取精馏过的叔碳酸产品0.5克,加2滴酚酞指示剂,再滴加四甲基氢氧化铵溶液至红色。

仪器: JMS-D100型双聚焦色谱-质谱仪。

色谱条件: 100米×0.3毫米玻璃毛细管,内涂25%鲨鱼烷;柱前压0.5公斤/厘米²;分流比50:1;柱后流速0.8毫升/分;柱温110℃;汽化室温度250℃;载气氮;进样量1.0微升。

质谱条件: 电离电压75伏,发射电流300微安,扫描速度20秒/全程,离化温度200℃,界面温度150℃。

1983年2月9日收

结 果

叔碳酸甲酯的总离子流色谱图示于图 1。图 2 至图 19 为图 1 中各峰相对应的质谱图。

依据样品来源，色谱保留时间顺序与质谱断裂特点，推断图 1 中 1*~18* 峰所对应的化合物结构，并示于表 1。

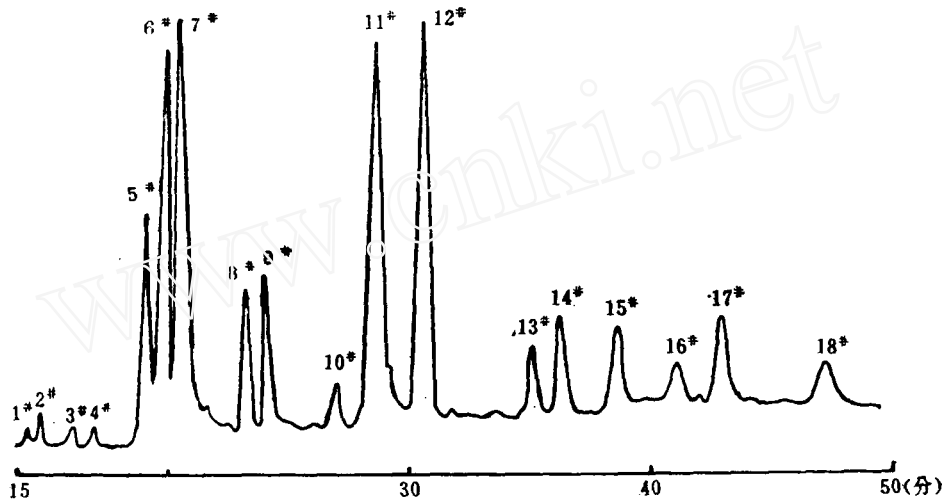


图 1 样品的总离子流色谱图

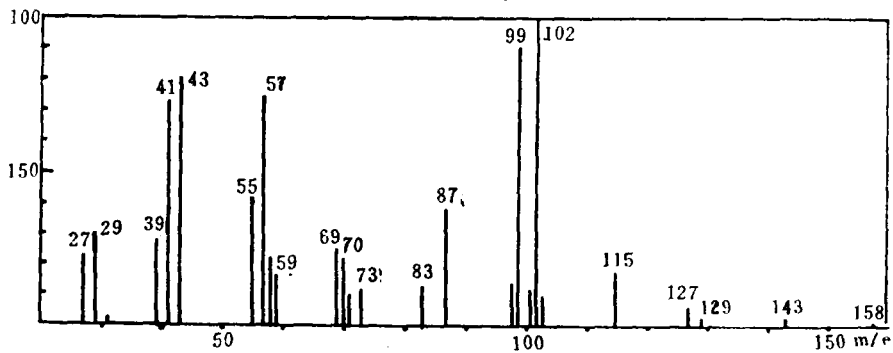


图 2 1*峰的质谱图

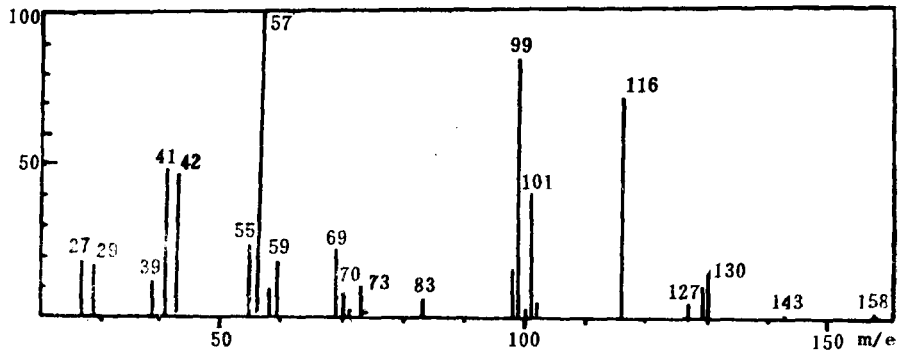


图 3 2*峰的质谱图

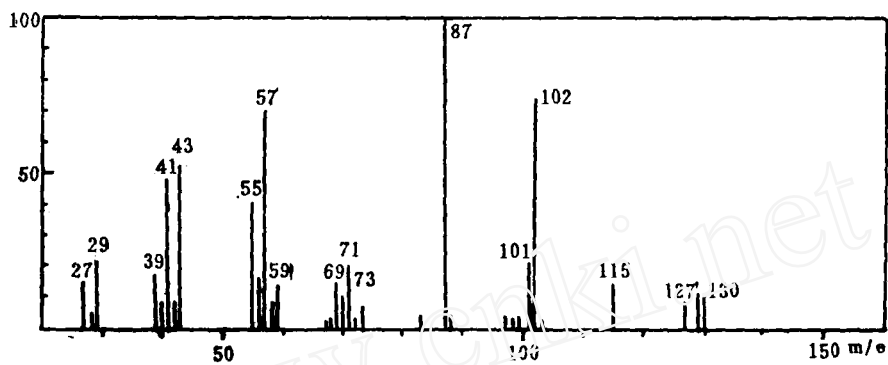


图4 3*峰的质谱图

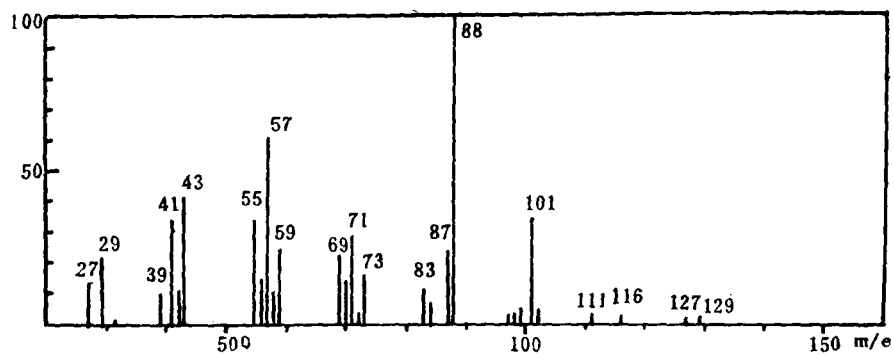


图5 4*峰的质谱图

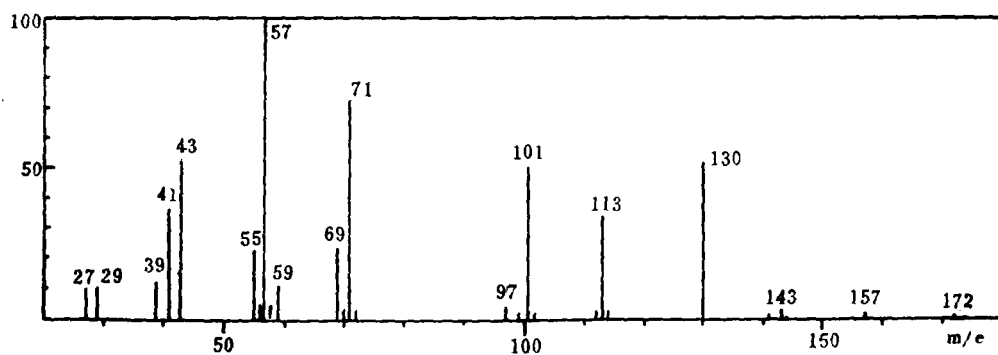


图6 5*峰的质谱图

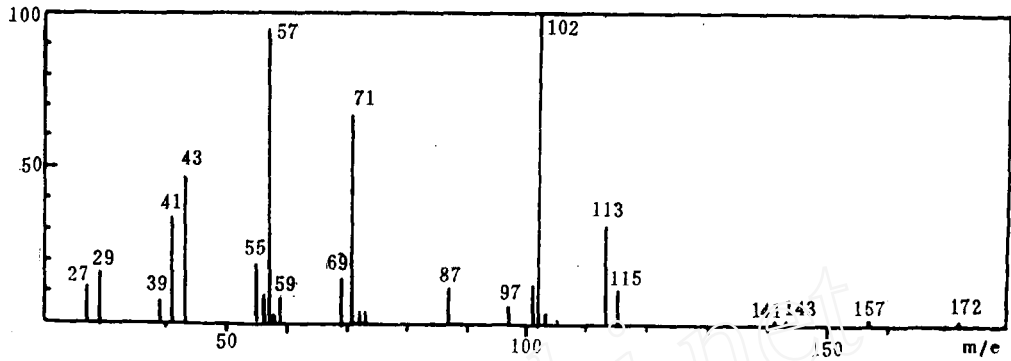


图7 6*峰的质谱图

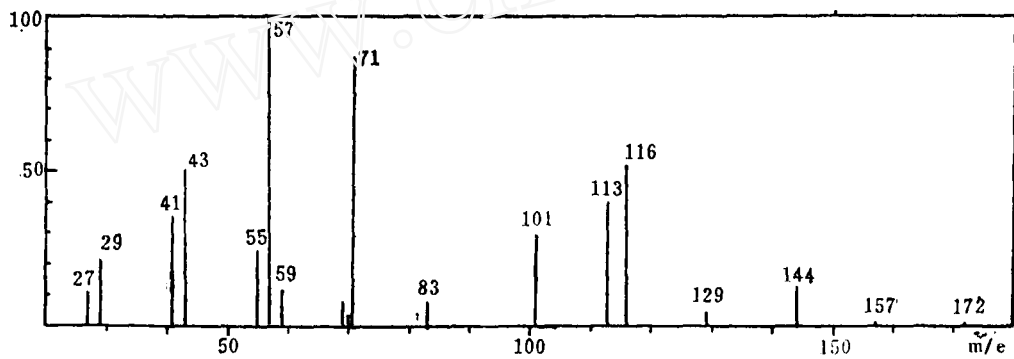


图8 7*峰的质谱图

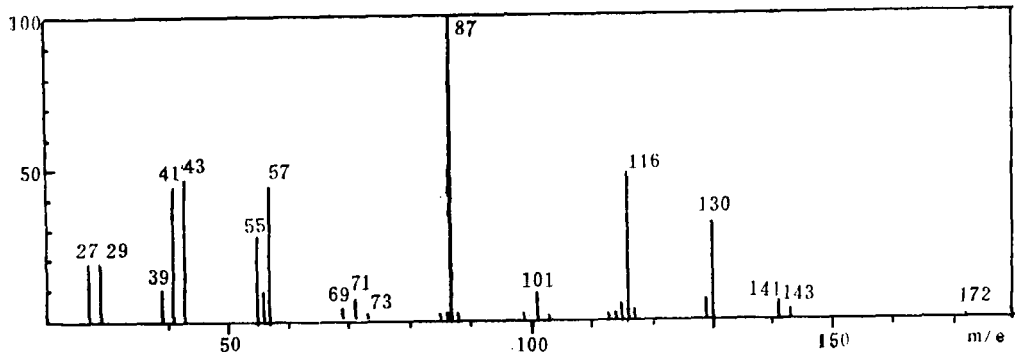


图9 8*峰的质谱图

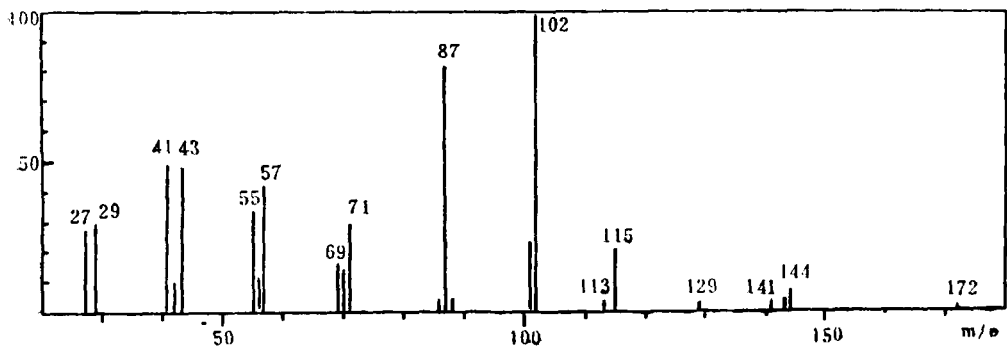


图10 9*峰的质谱图

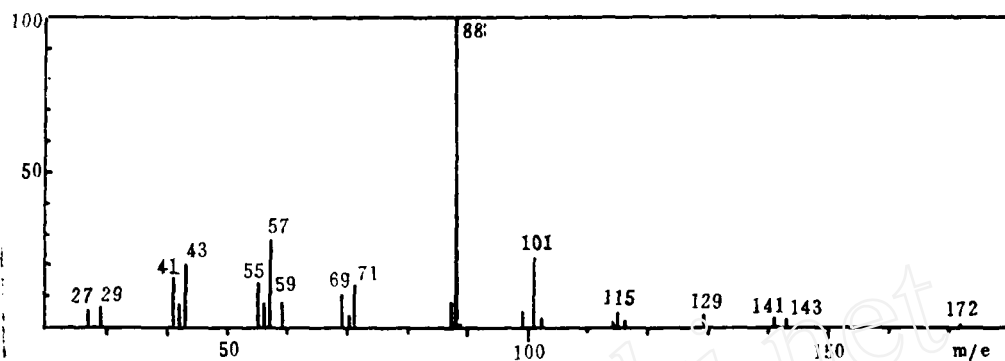


图11 10*峰的质谱图

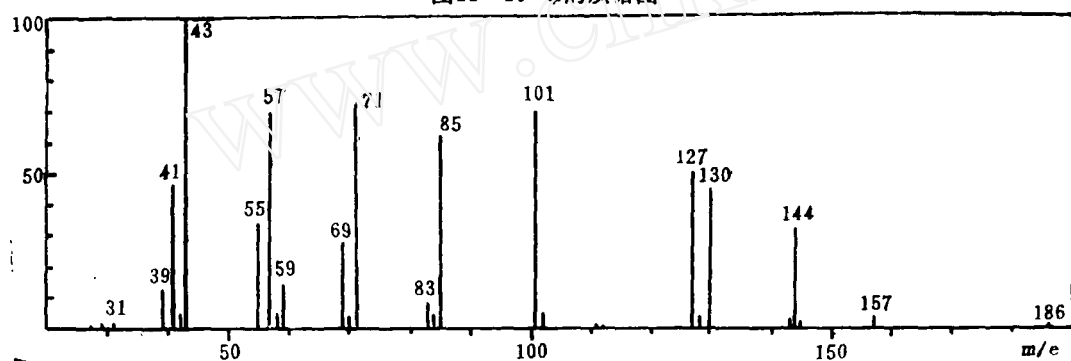


图12 11*峰的质谱图

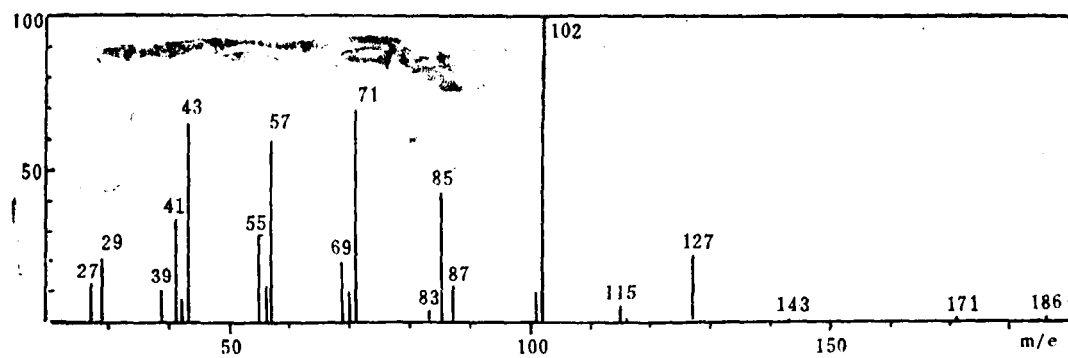


图13 12*峰的质谱图

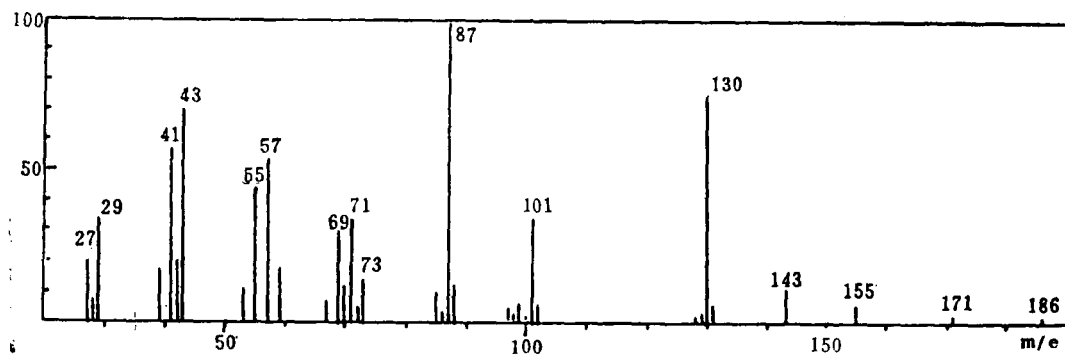


图14 13*峰的质谱图

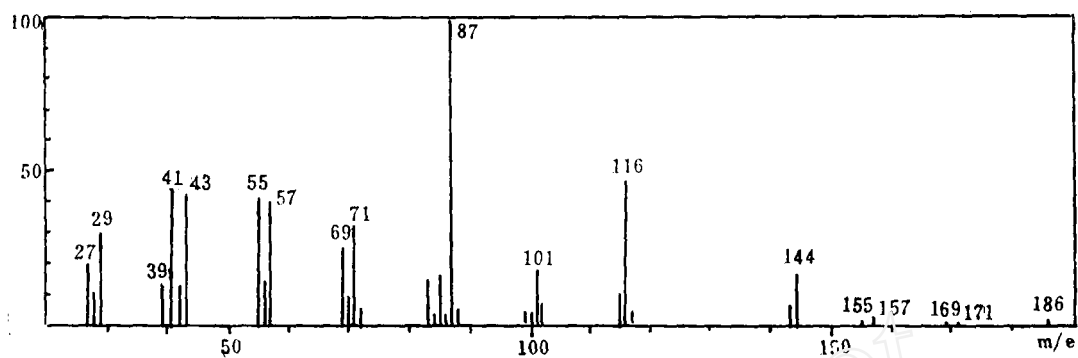


图15 14*峰的质谱图

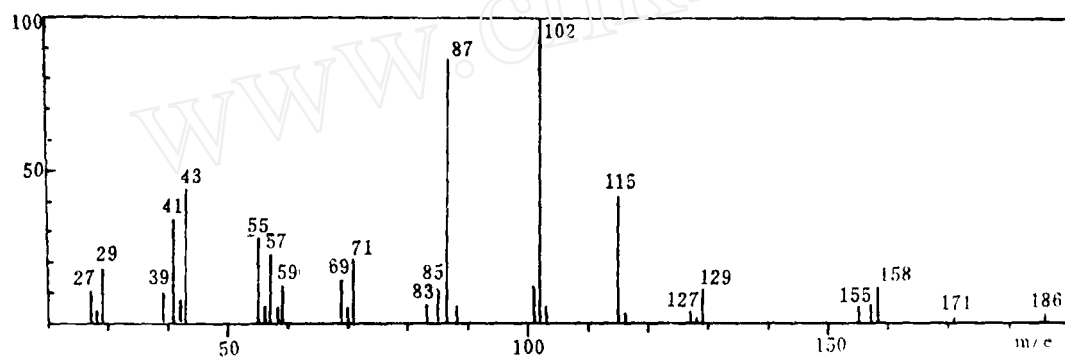


图16 15*峰的质谱图

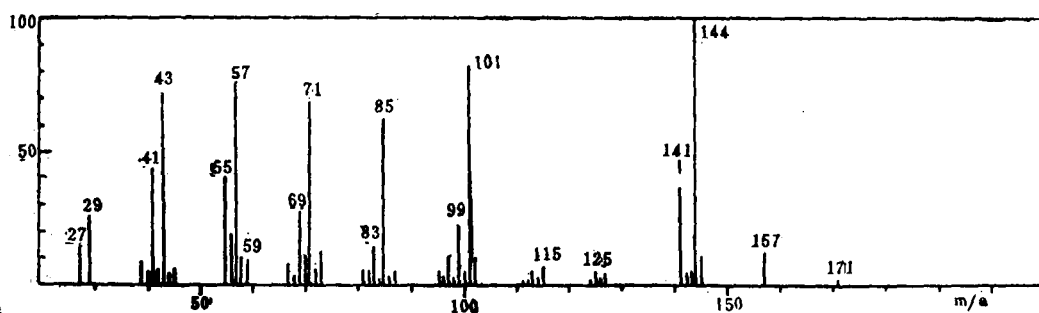


图17 16*峰的质谱图

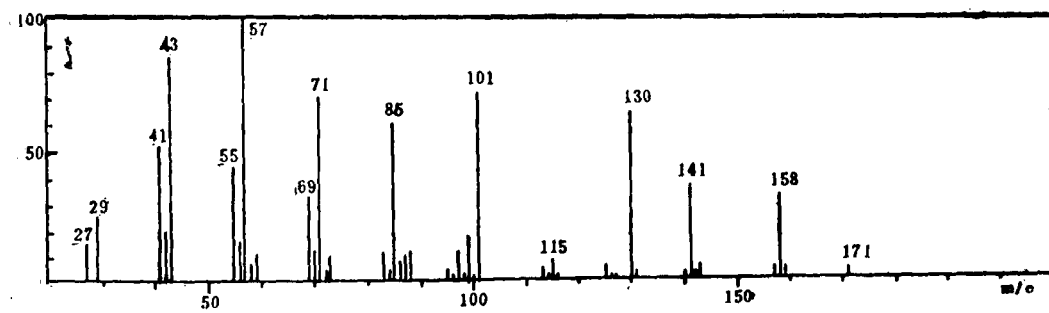


图18 17*峰的质谱图

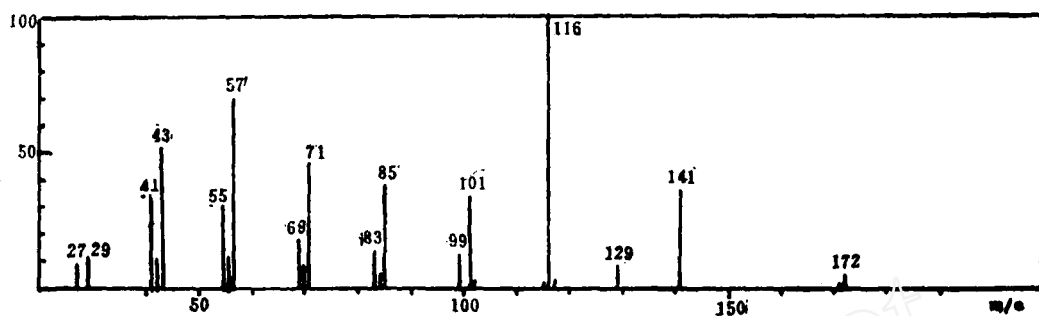
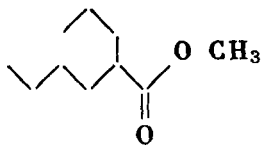
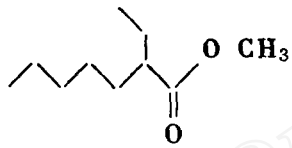
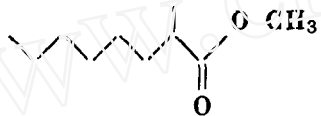
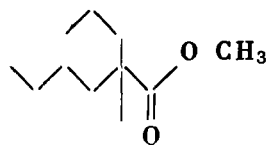
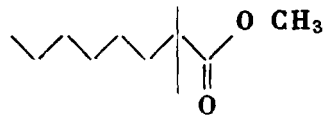
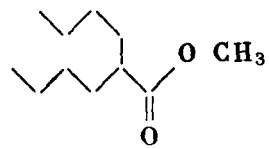
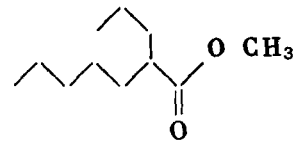
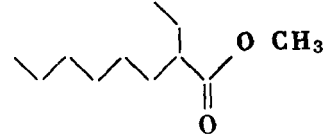
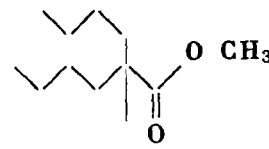


图19 18*峰的质谱图

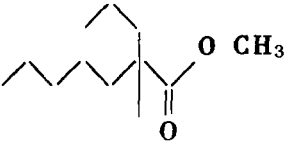
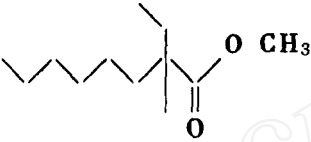
表1 色谱-质谱定性结果

峰号	分子量	结 构 式	化 学 式
1*	158		$C_9H_{18}O_2$
2*	158		$C_9H_{18}O_2$
3*	158		$C_9H_{18}O_2$
4*	158		$C_9H_{18}O_2$
5*	172		$C_{10}H_{20}O_2$
6*	172		$C_{10}H_{20}O_2$
7*	172		$C_{10}H_{20}O_2$

续表 1

峰号	分子量	结 构 式	化 学 式
8*	172		$C_{10}H_{20}O_2$
9*	172		$C_{10}H_{20}O_2$
10*	172		$C_{10}H_{20}O_2$
11*	186		$C_{11}H_{22}O_2$
12*	186		$C_{11}H_{22}O_2$
13*	186		$C_{11}H_{22}O_2$
14*	186		$C_{11}H_{22}O_2$
15*	186		$C_{11}H_{22}O_2$
16*	200		$C_{12}H_{24}O_2$

续表 1

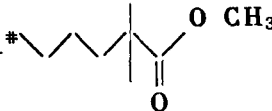
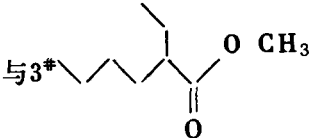
峰号	分子量	结 构 式	化 学 式
17*	200		C ₁₂ H ₂₄ O ₂
18*	200		C ₁₂ H ₂₄ O ₂

讨 论

3*、5*、8*、9*、11*各峰的质谱图和标准质谱图完全相同^[3,4]，因而可确认其结构(见表1)。

由于合成的都是 α -分支(单分支或双分支)的羧酸，然后转化成甲酯，而9*和15*的质谱图与3*的谱图基本相同，只有麦氏重排的第二个峰不同，这因其链长不同，9*增加了一个CH₂基团，所以它的重排峰为m/e144。15*增加了两个CH₂基团，因而它的重排峰为m/e158。此外，它们又都出现了分子离子峰，从而可以推断它们就是相继增加CH₂基团的同系物。同理，11*和17*是5*的同系物，14*是8*的同系物，其结构见表1。

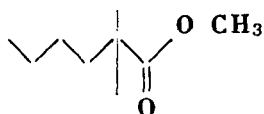
1*化合物的分子离子峰为m/e158，它的重排峰为m/e102，且丰度很大。得到这种麦氏

重排峰的化合物只有两种可能的结构：1*  与3* 

前者经麦氏重排得m/e 102 $\left[\begin{array}{c} \text{O CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \end{array} \right]^+$ 离子，后者得m/e 102 $\left[\begin{array}{c} \text{O CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \end{array} \right]^+$ 离

子，虽然两者的重排峰质量数相同，但依据 $(M^+ - (-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OCH}_3))^+$ 离子峰的强度可以推定

在 α 位是单取代还是双取代烷基^[3]。双取代者很易断裂，因而m/e(M⁺-59)⁺离子的丰度较大，1*的m/e(M⁺-59)⁺=99离子，其丰度比3*的大得多，由此可推断1*的结构为



又3*有标准质谱图相对照，进一步证实了1*结构的可靠性。

6*、12*的质谱图与1*的相似，只是(M⁺-59)⁺的质量数比1*的分别增加一个或两个CH₂基团，同理可推断它们是1*的同系物，即为表1所列的结构。

2*质谱图的分子离子峰为 m/e 158, 重排峰为 m/e 116 和 130, 可同时有这两个重排峰的酯类只能有两种结构, 即 CCCC(C)C(=O)OC 和 CCCC(C)C(=O)OCC 但后者乙氧基上又

增加一个γ氢原子, 再次有新的重排峰而区别于2*, 因此, 2*的结构应是 CCCC(C)C(=O)OC

同理, 可证实7*、18*是2*的同系物。

4*化合物的重排峰是 m/e 88, 有重排峰88的酯类有两种可能, 即 CCCC(C)C(=O)OC

和 CCCC(C)C(=O)OCC, 这两者的谱图相似, 后者有标准质谱图相对照, 但后者乙氧基上的γ氢原子重排产生 m/e 60 和 61 两种离子, 而4*没有这两个重排峰, 故4*的结构应为 CCCC(C)C(=O)OC。

同理可推断10*, 13*, 16*分别是4*, 8*, 17*在主烷基链上各增加一个CH₂基因的同系物。

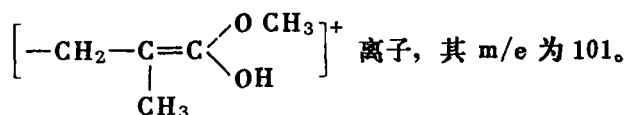
上述所确认的各化合物结构符合 Foglia^[3] 提出的这类化合物色谱出峰顺序是按分子量大小排列的; 在分子量相同和α烷基上有相同链长的情况下, α-碳上单取代化合物比双取代的色谱保留时间长等规律。

总结起来, 这类化合物的质谱主要由下列类型的碎片所组成:

1. 分子离子
2. 麦氏重排碎片, 丰度较大。
3. 羰基α断裂碎片, 其中 $\left[\begin{array}{c} -C-OCH_3 \\ || \\ O \end{array} \right]^+$ 的碎片丰度不大, 而 $(OCH_3)^+$ 的碎片看不见。

4. 烷基断裂碎片 $[M^+ - \left(\begin{array}{c} -C-OCH_3 \\ || \\ O \end{array} \right)]^+$, $[M^+ - CH_3]^+$, $[M^+ - C_2H_5]^+$ 等。

5. 麦氏重排峰再次进行烯丙基断裂的碎片, α-分支单取代化合物产生 $[-CH_2-CH=C \begin{array}{l} | \\ OH \end{array} -OCH_3]^+$ 离子, 其 m/e 为 87, 双取代化合物产生



致谢: 本文承蒙陈荣颐同志指导并提出宝贵意见, 在此谨表谢意。

参 考 文 献

1. G. Schomburg, *J. Chromatag.*, 14, 157(1964)
2. А. Е. Мьсак; В. А. Закупра; Т. Е. Пивоварова, Е. В. Лебедев, Т. Н. Плев и Т. Д. Занка, *Ж. Анал. Хит.* 25, 2014(1970)
3. T. A. Foglia, P. Heller, and C. J. Dooley, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 53(2) 45(1976)
4. Einar Stenhagen et al., *Registry of Mass Spectral Data*, New York, Loden. Sydney. Toronto, John Wiley & Sons, 1974

Analysis of Synthetic Fatty Acid Mixture by Capillary Gas Chromatography-Mass Spectrometry

Wang Renping He Zunshi

(Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences)

Xu Jintai Liu Qingxian

(Fushun Institute of Petroleum Processing)

Received 9, Feb. 1983

Abstract

The capillary gas chromatography-mass spectrometry was utilized to identify mixed fatty acid compositions. Chromatography separation and cleavage character of mass spectra fragment for C₉-C₁₂ isomeric α -branched chain fatty acid methyl esters has been reported.

欢迎订阅《电子显微学报》

本刊系中国电子显微镜学会会刊(季刊),已出版三卷十期,今年出版第四卷,单位和个人均可订阅(缺期可补齐)。每期1.2元。订阅者请与北京2724信箱《电子显微学报》编辑部联系。