

有机波谱法在 α -二甲基苄基酚聚氧乙烯醚 的结构确证中的应用*

张倩芝, 陈晓红, 陈 建
(中山大学测试中心, 广东 广州 510275)

摘要: 应用四大有机波谱分析方法红外光谱 (FTIR)、紫外光谱 (UV)、质谱 (ESIMS)、核磁共振谱 (NMR) 表征表面活性剂 α -二甲基苄基酚聚氧乙烯醚, 解释了各种波谱技术从不同角度对其结构特征进行确证的综合应用。

关键词: 红外光谱; 紫外光谱; 质谱; 核磁共振谱; α -二甲基苄基酚聚氧乙烯醚; 结构确证

中图分类号: O657.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2011) 03-0141-03

Identification of α -Dimethylbenzylphenolpolyethoxylate Ether by Organic Spectroscopy

ZHANG Qianzhi, CHEN Xiaohong, CHEN Jian

(Instrumentation Analysis and Research Center, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The chemical structure of α -dimethylbenzylphenolpolyethoxylate ether was characterized by using various organic spectroscopy technologies, including FTIR, UV, ESIMS and NMR analyses.

Key words: FTIR; UV; ESIMS; NMR; α -dimethylbenzylphenolpolyethoxylate ether; Structural identification

表面活性剂广泛应用于日化、纺织、造纸、石油、金属加工等领域, 是现代工业生产中不可缺少的重要原料与助剂。表面活性剂的种类很多, 选择不同类型、不同结构特点的表面活性剂可以满足各领域的需求。运用现代化学分析仪器对表面活性剂进行分析测试是研究其结构特征的有效方法^[1]。 α -二甲基苄基酚聚氧乙烯醚是一种优良的非离子表面活性剂, 相比常见的非离子乳化剂具有更优异的性能, 研究证明其具有耐高温、乳化力强、泡沫少等特点^[2], 是纺织印染领域的理想乳化剂。

本文采用现代有机分析技术中的红外、紫外、质谱及核磁共振波谱对 α -二甲基苄基酚聚氧乙烯醚的波谱特征进行全面的表征, 综合运用各种波谱方法在有机物结构确证中的特点对其分子结构进行了确证。

1 实验部分

1.1 仪器

Bruker EQUINOX55 傅立叶变换红外光谱仪; Shimadzu UV-2501PC 紫外和可见吸收光谱仪; Thermo Finnigan LCQ DECA XP 高效液相色谱-质谱联用仪; Bruker AVANCE 400 兆超导核磁共振谱仪。

1.2 样品

样品为无色透明液体, 其结构式如图 1 所示。

2 结果与讨论

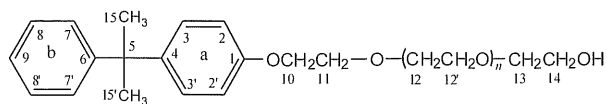
2.1 紫外谱

紫外光谱的测试以水做溶剂, 在 275 nm (B 带) 与 224 nm (K 带) 处有极大吸收峰, 证实了结构中取代苯环的存在。

* 收稿日期: 2010-12-06

基金项目: 中山大学测试中心仪器方法研究基金资助项目 (2010001)

作者简介: 张倩芝 (1976 年生), 女, 工程师; E-mail: puszqz@mail.sysu.edu.cn

图 1 α -二甲基苄基酚聚氧乙烯醚结构图Fig. 1 Structure of α -dimethylbenzylphenolpolyethoxylate ether

2.2 红外谱

红外光谱在化学物质结构分析中具有整体性、指纹性等特点,能宏观的反映化合物的结构特征。从 α -二甲基苄基酚聚氧乙烯醚的红外谱图中可快速判断化合物中苯基、醚键及烷基等官能团的存在,各特征吸收峰的详细归属如表 1 所示。

表 1 α -二甲基苄基酚聚氧乙烯醚吸收特征Table 1 FTIR characteristics of α -dimethylbenzylphenol polyethoxylate ether

ν/cm^{-1}	相对强度 ¹⁾	归属
3 376	b	O-H stretching vibration
3 056	w	=C-H stretching vibration
2 871	s	C-H stretching vibration
1 609, 1 581, 1 511, 1 456	w, m	Aromatic ring C=C stretching vibration
1 351	w	CH ₂ out-of-plane deformation vibration
1 251	s	Aromatic ether =C-O-C stretching vibration
1 111	s	C-O-C asymmetric stretching vibration
951	w	C-O-C symmetric stretching vibration
835	w	1,4-Disubstituted benzene C-H out-of-plane deformation vibration
775	w	Monosubstituted Benzene C-H out-of-plane deformation vibration
703	w	Aromatic ring out-of-plane deformation vibration

1) s: 强吸收; m: 中等吸收, w: 弱吸收, b: 宽吸收

2.3 质谱

质谱的检测采用电喷雾离子源 (ESI), 样品的质谱为其准分子离子峰即 $[M + \text{NH}_4]^+$ 峰, 显示出 $\Delta m/z$ 为 44 的系列峰, 从 m/z 450 ~ 1 110 呈正态分布曲线, 其中最强峰为 m/z 670, 所以对应的相对分子质量分布范围为从 432 ~ 1 092, EO 数分布范围为位于 5 ~ 20 之间, 中间值为 10。

2.4 核磁共振谱

α -二甲基苄基酚聚氧乙烯醚的核磁共振谱检测

以氘代二甲亚砜 (DMSO- d_6) 为溶剂, 其 ^1H NMR 谱中共检出 12 组有效峰, 各组峰的积分比 (从高场到低场) 为 6: 2: 2: 32: 2: 2: 1: 2: 2: 1: 2: 2, 其数值之和与 α -二甲基苄基酚聚氧乙烯醚 (EO 数平均值为 10) 中氢原子的数目相符。

根据氢谱化学位移值的估算方法^[3], 可以推算, ^1H NMR 谱中 δ 1.60 (6H, s) 归属为分子中的 H-15/15' 甲基质子峰, δ 3.42 ~ 4.04 区间归属为结构中 EO 亚甲基的质子峰。经重水交换实验可确定 δ 4.54 (1H, br) 为端羟基的活泼质子峰。 δ 6.82 ~ 7.27 (9H, m) 区间为芳香环上的质子峰, ^1H - ^1H COSY 谱中 δ 6.83 (2H, d, 8.8 Hz) 与 δ 7.11 (2H, d, 8.8 Hz) 相关, 所以 δ 6.83 与 δ 7.11 应为对位取代苯环 (b 环) 上的 4 个质子峰。

^{13}C NMR 谱中共检出 15 组有效峰, DEPT 谱显示其中伯碳 1 组, 仲碳 5 组, 叔碳 5 组, 季碳 4 组。HSQC 谱显示 δ 31.1 与 H-15 相关, 可以归属伯碳 δ 31.1 为 C-15。HMBC 谱中 δ 42.3、 δ 143.1、 δ 151.0 均与 C-15 相关, 可以判断处于脂肪族位移范围的 δ 42.3 为季碳 C-5, 而 δ 143.1 与 δ 151.0 分别为 a 环与 b 环上的 4 位 6 位季碳。 α -二甲基苄基酚聚氧乙烯醚的 EO 链段中端基 C-14 受末端 OH 的影响所受屏蔽最强, 在 ^{13}C NMR 谱中处于高场, 所以可归属仲碳 δ 60.8 为 C-14, HSQC 谱中与其相关的质子是 δ 3.41 (2H, m), 相应归属其为 H-14, ^1H - ^1H COSY 谱中 H-14 与质子 δ 3.48 (2H, m) 相关, 归属 δ 3.48 (2H, m) 为 H-13。处于中间部分的 EO 链段中亚甲基 (H-12/12') 的 ^1H NMR 位移值应在 δ 3.5 ~ 3.6 (35H, m) 处, 在 HSQC 谱中其与仲碳 δ 72.2 相关, 即亚甲基碳 δ 72.2 归属为 C-12/12'。

α -二甲基苄基酚聚氧乙烯醚中芳环结构部分受去屏蔽影响最大的是与强电负性的氧原子相连的季碳 C-1, 所以可归属低场位移 δ 156.8 为 C-1。HMBC 谱中与 C-1 相关的有 δ 4.0、6.8、7.1, 而 HSQC 中质子 δ 4.0 (2H, t, $J_{10,11} = 4.7$ Hz) 与仲碳 δ 67.6 相关, 所以可归属 δ 4.0 (2H, t, $J_{10,11} = 4.7$ Hz)、 δ 67.6 分别为 H-10 与 C-10。H-10 与质子 δ 3.72 (2H, t, $J_{10,11} = 4.7$ Hz) COSY 相关, 可归属 δ 3.72 (2H, t, $J_{10,11} = 4.7$ Hz) 为 H-11。在 HMBC 谱中, 对位取代苯环上 (a 环) 的质子 δ 6.8 (2H, d, $J = 8.8$ Hz) 与季碳 δ 143.1 相关, 可归属 δ 143.1 为 C-4, 相应确定季碳 δ 151.0 为 C-6。HMBC 谱中 C-6 与 δ 7.25 (2H,

m) 相关, C-5 与 δ 7.20 (1H, m) 相关, 分别归属为 H-8 与 H-7。 $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY 谱中 δ 7.15 (1H, m) 与 H-8 相关, 所以 δ 7.15 (1H, m) 可归属为 H-9。因此, 依据不同化学环境的碳、

氢的化学位移的估算规律解析 ^1H 、 ^{13}C NMR 谱, 再结合 HSQC、HMBC 等二维谱可对结构中所有碳、氢进行准确归属, 确证了 α -二甲基苄基酚聚氧乙烯醚的结构, 详细数据见表 2。

表2 α -二甲基苄基酚聚氧乙烯醚的结构数据
Table 2 NMR analysis of α -dimethylbenzylphenolpolyethoxylate ether

δ_c	C 类型	归属	$\delta_H, J/\text{Hz}$	HMBC
156.2	C	C-1		H-3/3', H-2/2', H-10
150.5	C	C-6		H-8/8', H-15
142.3	C	C-4		H-2/2', H15/15'
127.9	CH	C-8/8'	7.25, m, 2H	H-8/8'
127.4	CH	C-3/3'	7.11, d, 2H, $J_{2,3} = 8.8$	H-3/3'
126.3	CH	C-7/7'	7.20, m, 1H	H-7/7'
125.4	CH	C-9	7.15, m, 1H	H-7/7'
113.8	CH	C-2/2'	6.83, d, $J_{2,3} = 8.8$	H-2/2'
72.3	CH ₂	C-13	3.42, m, 2H	H-14
69.7	CH ₂	C-12/12'	3.50 ~ 3.60, m, 32H	H-11, H 12/12', H-13
68.9	CH ₂	C-11	3.72, t, $2HJ_{10,11} = 4.7$	H-10
67.0	CH ₂	C-10	4.04, t, $2HJ_{10,11} = 4.7$	H-11
60.2	CH ₂	C-14	3.49, m, 2H	H-13
41.7	C	C-5		H 7/7', H-3/3'
30.5	CH ₃	C-15/15'	1.60, s, 6H	H-15/15'
		OH	4.54, s, 1H	

3 结论

本文以 α -二甲基苄基酚聚氧乙烯醚为目标, 利用四大有机波谱对其进行全面的波谱分析, 其中通过红外光谱可快速、直观地判断分子中单取代苯基、对位取代苯基以及 EO 链段的存在; 紫外光谱也为分子中取代苯环结构的存在提供了证据; 质谱 (ESI 离子源) 提供的信息是它的相对分子质量范围是从 432 ~ 1 092, 以 696 为中心呈正态分布, 即 EO 数从 5 ~ 20 (中间值为 10), 通过 ^1H NMR 谱中各质子峰的积分面积的比例 (从高场到低场) 6: 2: 32: 2: 2: 1: 2: 2: 1: 2: 2 也证明了分子结构中的 EO 数的平均值为 10; 核磁共振中一维及二维谱 ^1H 、 ^{13}C 、DEPT、gCOSY、HSQC、HMBC 对分子结构中的各个碳、氢的化学位移进行了准确指认,

与 α -二甲基苄基酚聚氧乙烯醚的结构是完全符合的。而核磁共振谱对分子结构中的氢与碳的化学环境及各碳氢的连接关系进行了更清晰的表征。综合几种分析手段, α -二甲基苄基酚聚氧乙烯醚的结构得到了确证。

参考文献:

- [1] 彭勤纪, 王璧人. 波谱分析在精细化工中的应用[M]. 北京: 中国石化出版社出版发行, 2001.
- [2] 毛培坤, 陈夫宜. α -甲基苄基酚聚氧乙烯醚(α -二甲基苄基酚聚氧乙烯醚)的研制[J]. 日用化学工业, 1995 (5): 9-13, 19.
- [3] 宁永成. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学[M]. 2版. 北京: 科学出版社, 2001.