

几种饱和脂肪酸及其盐的拉曼光谱研究

罗 曼¹, 关 平^{1*}, 刘文汇², 刘 琰³

1. 北京大学地球与空间科学学院造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京 100871
2. 中国石化石油勘探开发研究院, 北京 100083
3. 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083

摘 要 饱和脂肪酸及其盐在自然界中广泛存在, 它们也是重要的化工原料。但是有关此类物质拉曼光谱特征的研究尚属少见。为了进一步了解它们的拉曼光谱特征, 对乙酸、硬脂酸及乙酸钙、乙酸镁、硬脂酸钙、硬脂酸镁进行了拉曼光谱研究。从指认这 6 种物质拉曼光谱的特征峰拉曼位移出发, 对它们的相应谱峰进行比较与分析, 探讨了阳离子的引入对饱和脂肪酸及其盐的拉曼光谱的影响, 找出了它们拉曼光谱的差异。比较不同阳离子形成的饱和脂肪酸盐的特征峰拉曼位移的差别, 从折合质量和核外电子构型角度解释了造成差异的原因。同时发现了长碳链可以减弱不同阳离子对饱和脂肪酸盐拉曼光谱造成的影响。

主题词 饱和脂肪酸; 饱和脂肪酸盐; 拉曼光谱; 折合质量; 离子构型; 长碳链

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)11-2030-05

引 言

自激光拉曼分光光度计问世以后, 拉曼光谱仪以其不限样品状态、无需对样品进行复杂处理、低波数方向测定范围宽、图谱相对简单等优势, 很快成为继红外光谱仪以后被广泛应用于物理、化学、生物、地质等各个学科中的一种重要的大型分析仪器。但是, 由于拉曼光谱仪的应用较红外光谱仪晚, 一些物质的拉曼光谱资料不如红外光谱齐全, 对图谱的解释也不够详细。饱和脂肪酸及其盐类广泛存在于自然界中, 如动植物体、石油等等, 它们也是重要的化工原料和食品添加剂。对饱和脂肪酸及其盐之间红外光谱的差异已有相关的研究和报道^[1-3], 但是对它们的拉曼光谱特征的研究还相当匮乏。曾有关于脂肪酸与其铈盐分子缔合物的研究涉及一些脂肪酸及其盐的拉曼光谱, 但并没有详尽研究它们拉曼光谱的特征及差别^[4]。所以测试并分析饱和脂肪酸及其盐的拉曼光谱对此类物质特性的研究具有重要意义。本文选取乙酸、硬脂酸和它们的钙盐、镁盐作为对象, 对它们进行拉曼光谱的谱学研究。对饱和脂肪酸及其盐的拉曼光谱的特征和区别获得了一些初步认识。

1 实验样品及实验

现代海洋和湖泊沉积物研究发现, 其中含有大量的脂肪

酸, 并且它们以偶碳数分布形式为主^[5, 6]。所以本次研究选用试剂公司合成成品乙酸、硬脂酸及它们的钙盐、镁盐进行拉曼光谱测试, 样品特征见表 1。测试采用 RM-1000 型傅里叶透射拉曼光谱仪, 激光波长 514.5 nm, 激光发射功率 5 mW, 扫描范围 50~4 000 cm^{-1} , 扫描时间 10 s, 物镜放大倍数 50 倍, 目镜放大倍数 10 倍。

2 拉曼光谱分析

获得 6 种物质的拉曼光谱如图 1, 并对它们拉曼光谱特征峰进行指认见表 2。观察对比 6 种物质的拉曼光谱图, 发现有以下一些特征:

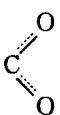
(1) 除硬脂酸钙以外, 其余 5 种物质的拉曼光谱在 ~3 477 cm^{-1} , ~3 226 cm^{-1} 处有规律的出现了特征峰: 乙酸 3 477.57, 3 228.12 cm^{-1} ; 乙酸钙 3 477.72, 3 225.48 cm^{-1} ; 乙酸镁 3 477.72, 3 226.87 cm^{-1} ; 硬脂酸 3 463.88, 3 219.96 cm^{-1} ; 硬脂酸镁 3 470.79, 3 225.48 cm^{-1} 。乙酸镁在 3 050~3 450 cm^{-1} 区域出现 1 个宽泛的谱带。

(2) 相应峰拉曼位移大小规律: 乙酸的甲基 C—H 和羰基 C=O 伸缩振动特征峰拉曼位移比硬脂酸的高。同样, 乙酸、乙酸镁、乙酸钙在 2 000 cm^{-1} 以上区域, 相应特征峰拉曼位移依次降低。并且乙酸镁比乙酸钙多出一个 3 519.3 cm^{-1} 峰。

收稿日期: 2005-06-08, 修订日期: 2005-09-11

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(2001CB209102)资助

作者简介: 罗 曼, 女, 1982 年生, 北京大学地球与空间科学学院硕士研究生 *通讯联系人

(3) 在 $2\,000\text{ cm}^{-1}$ 以下区域, 特别是与  振动有关

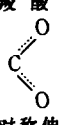
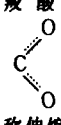
乙酸镁特征峰相应位置处分裂成一强一弱波数相近的 2 个峰。

(4) 硬脂酸、硬脂酸钙、硬脂酸镁的拉曼光谱极为相似, 特征峰的拉曼位移几乎完全相同。

的特征峰, 乙酸镁与乙酸钙的拉曼光谱有所不同: 乙酸钙在

Table 1 Characteristics of the samples in this research					
样品名称	化学结构简式	分子量	纯度	主要杂质及其含量	
乙酸	CH_3COOH	60.05	$\geq 99.5\%$	氯化物 $\leq 0.0001\%$; 硫酸盐 $\leq 0.0002\%$; Cu $\leq 0.0005\%$; Fe $\leq 0.0001\%$; Pb $\leq 0.0005\%$; 蒸发残渣 $\leq 0.002\%$; 乙酸酐 $\leq 0.02\%$; 还原重铬酸盐物质 $\leq 0.008\%$	
乙酸钙	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O}$	176.18	$\geq 93\%$ (以无水物计)	干燥失重 7% ; 氯化物 $\leq 0.02\%$; 硫酸盐 $\leq 0.2\%$; Fe $\leq 0.002\%$; 重金属 (以 Pb 计) $\leq 0.002\%$; Mg $\leq 0.05\%$	
乙酸镁	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	214.45	$\geq 99.0\%$	水不溶物 $\leq 0.005\%$; 氯化物 $\leq 0.0005\%$; 硫酸盐 $\leq 0.005\%$; 磷酸盐 $\leq 0.001\%$; Ca $\leq 0.01\%$; Mn $\leq 0.001\%$; Fe $\leq 0.0002\%$; Ba $\leq 0.003\%$; 重金属 (以 Pb 计) $\leq 0.0005\%$	
硬脂酸	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$	284.49	分析纯	灼烧残渣 $\leq 0.1\%$;	
硬脂酸钙	$(\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COO})_2\text{Ca}$	607.03	$\geq 88.2\%$	氧化钙: $8.1\% \sim 9.8\%$; 游离酸 (以 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ 计) $\leq 0.5\%$; 水溶性盐 $\leq 0.3\%$; 水份 $\leq 1.0\%$; 氯化物 $\leq 0.1\%$; 硫酸盐 $\leq 0.1\%$	
硬脂酸镁	$(\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COO})_2\text{Mg}$	591.25	$\geq 91.4\%$	氧化镁: $6.5\% \sim 7.5\%$; 游离脂肪酸 $\leq 1.5\%$; 氯化物 $\leq 0.5\%$; 硫酸盐 $\leq 0.1\%$	

注: 生产商, 中国医药集团化学试剂有限公司; 上海化学试剂有限公司北京化学试剂公司; 温州市化学用料厂; 温州市东升化工试剂厂

Table 2 Vibration modes assignment of Raman absorption bands in the saturated fatty acids and their salts												
官能团振动模式及其特征峰的拉曼位移/ cm^{-1}												
样品	甲基 CH 伸 缩振动 (vs-s)	-CH ₃ 反对称 变形振 动(s)	-CH ₂ - 反对称 伸缩振 动(s)	-CH ₂ - 对称伸 缩振动 (s)	-CH ₂ - 摇摆和 扭曲振 动(m-s)	羧酸二 聚体中 羰基 C=O 伸缩振 动(s)	羧酸盐  反 对称伸 缩振 动(w)	羧酸盐  对 称伸 缩振 动(s)	羟基 -OH 面内 弯曲 振动 (m)	C-C 骨 架对称 伸缩振 动(m-s)	C-C 骨 架反对 称伸缩 振动(m-s)	C-C-O 对称伸 缩振 动(s)
乙酸	2 949.57					1 657.98			1 448.72			904.06
硬脂酸	2 881.79	1 459.84	2 924.76	2 845.76	1 296.30	1 634.00			1 439.05	1 129.99	1 063.47	909.63 894.39
乙酸镁	2 934.44 2 981.56						1 512.48	1 436.25				948.41
乙酸钙	2 928.89 2 978.79						1 556.83	1 479.22 1 426.55				963.55 926.23
硬脂酸镁	2 884.54	1 461.20		2 847.12	1 296.27			1 437.64		1 129.96	1 063.44	892.97
硬脂酸钙	2 880.38	1 465.36		2 845.74	1 296.27			1 441.80		1 129.96	1 063.44	891.59

注: 特征峰强度: vs-very strong; s-strong; m-middle; w-weak

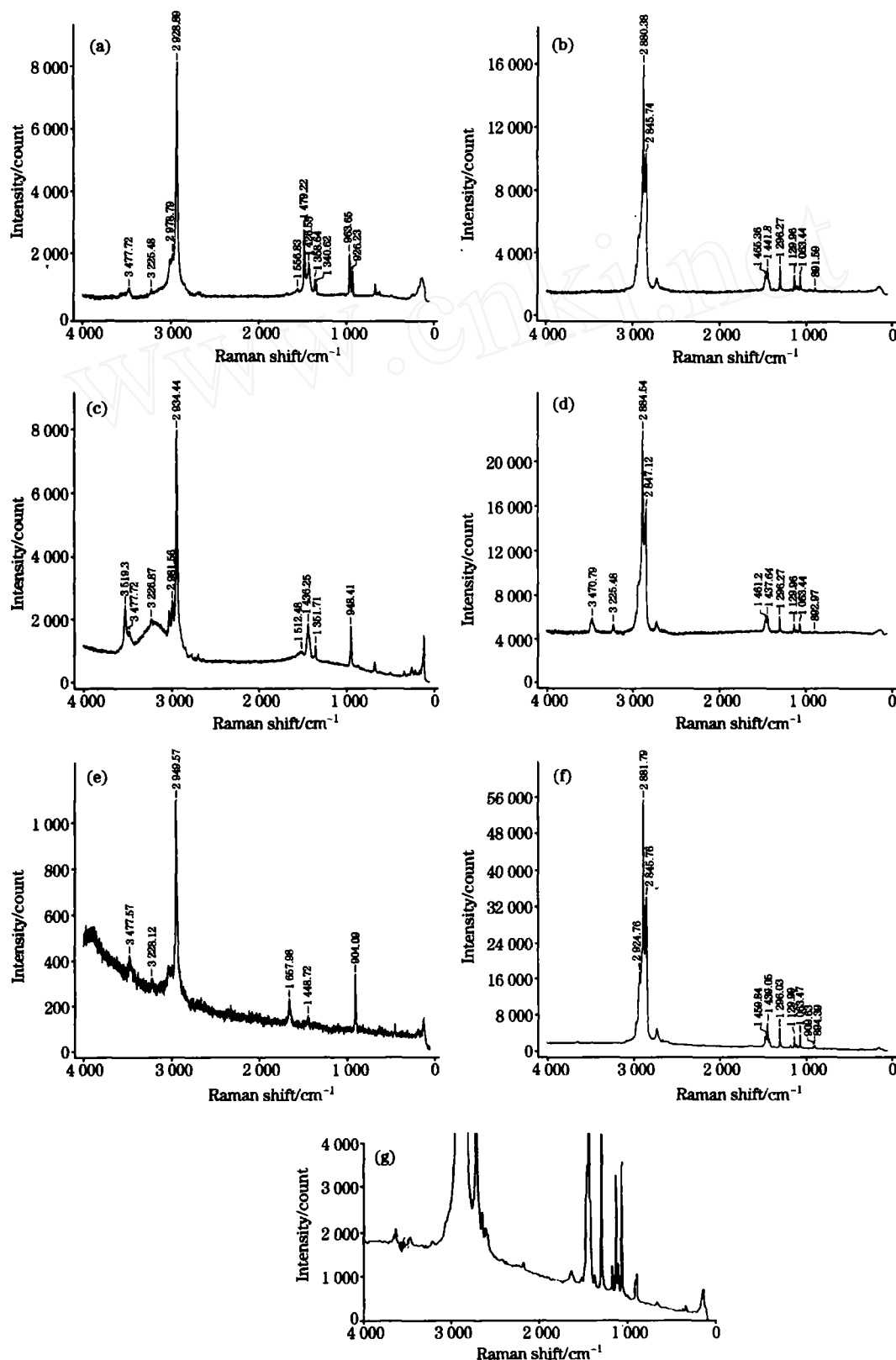


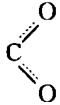
Fig 1 Raman spectra of several saturated fatty acids and their salts

(a) : Calcium acetate; (b) : Calcium stearate; (c) : Magnesium acetate; (d) : Magnesium stearate; (e) : Acetic acid; (f) : Stearic acid; (g) : The amplificatory spectrum of Stearic acid in the range of 0-4 000 cm⁻¹

3 讨论

3.1 阳离子的引入对饱和脂肪酸及其盐的影响

饱和脂肪酸的特征官能团是羧基,羧基由 1 个羰基和 1 个羟基连接在同一个碳原子上组成。由于氢键的作用,饱和脂肪酸通常是以二聚体形式存在,乙酸 $1\,657.98\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰是乙酸二聚体羰基伸缩振动引起的。由于硬脂酸甲基 C—H 伸缩振动峰很强,使强度相对较弱的羰基振动峰整体上看并不明显,但从放大拉曼光谱图上看此特征峰拉曼位移为 $1\,634\text{ cm}^{-1}$ 。乙酸和硬脂酸羟基 OH 平面内弯曲振动的拉曼位移分别为 $1\,448.72\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,439.05\text{ cm}^{-1}$ 。羰基和羟基特征峰同时出现,即为鉴别饱和脂肪酸的依据。阳离子取代了饱和脂肪酸羟基中的氢离子,连接在同一个碳原子上的羰基 C=O 和 C—O 发生偶合作用,使饱和脂肪酸盐光谱上 $1\,680\sim 1\,640\text{ cm}^{-1}$ 左右羰基特征峰消失,代之以 2 个等价的 C—O 键。该键有对称和不对称两种伸缩振动形式,拉曼光谱中对称伸缩振动峰很强^[7]。乙酸钙、硬脂酸钙、乙酸镁、硬脂酸镁分别在 $1\,479.22(1\,426.55)$, $1\,441.8$, $1\,436.25$,

$1\,437.64\text{ cm}^{-1}$ 处的峰是  的对称伸缩振动峰。此峰虽

与饱和脂肪酸羟基 OH 弯曲振动峰出现在同一区域内,但强度较大。

3.2 不同阳离子对振动特征峰拉曼位移波数的影响

根据谐振子模型原理,化学键振动的频率波数与分子折合质量有如下关系:

$$\nu = 1/2\pi c \cdot (k/\mu)^{1/2}$$

其中 k 为键力常数, μ 为分子折合质量 ($1/\mu = 1/m_1 + 1/m_2$)^[8]。对同一化学键连接的 2 个基团 R_1-R_2 (质量分别为 m_1 和 m_2) 的伸缩振动,其特征峰的拉曼位移波数大小取决于折合质量,折合质量大,波数低。所以不难解释乙酸的甲基 C—H、羰基伸缩振动特征峰拉曼位移比硬脂酸的高,就是因为硬脂酸具有更大的折合质量,所以拉曼位移波数低。

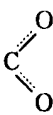
由此,不同阳离子对官能团伸缩振动特征峰波数的影响就显而易见了。乙酸没有阳离子介入,折合质量最低; Mg^{2+} 质量小于 Ca^{2+} 质量,使得乙酸镁的折合质量小于乙酸钙;总体有 $\mu_{\text{乙酸}} < \mu_{\text{乙酸镁}} < \mu_{\text{乙酸钙}}$, 所以乙酸、乙酸镁、乙酸钙在 $2\,000\text{ cm}^{-1}$ 以上区域特别是与甲基 CH 伸缩振动有关的特征峰波数依次降低: $2\,949.57$, $2\,934.44$, $2\,928.89\text{ cm}^{-1}$ 。

3.3 碳链长度对拉曼光谱的影响

硬脂酸钙与硬脂酸镁相应特征峰的拉曼位移基本一致。这说明 Mg^{2+} , Ca^{2+} 两种不同阳离子的引入对硬脂酸盐拉曼光谱的影响小于对乙酸盐的影响。这是因为硬脂酸盐有较长的直链碳结构,使分子结构中局部由于不同外加阳离子造成的影响在整体上表现不是很明显,所以长碳链在不同阳离子给饱和脂肪酸盐拉曼光谱造成差异的影响中起“稀释”作用。

3.4 阳离子的不同离子构型对饱和脂肪酸盐拉曼光谱的影响

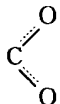
Ca^{2+} , Mg^{2+} 离子构型的不同造成乙酸钙与乙酸镁 $2\,000\text{ cm}^{-1}$ 以下区域拉曼光谱的差别。 Ca^{2+} 核外有 3 个电子层,对应 3 个能级轨道; Mg^{2+} 核外有 2 个电子层,对应 2 个能级轨道。它们在受激光照射时, Ca^{2+} 核外电子由基态跃迁到激发态的方式比 Mg^{2+} 多一种,所以 Ca^{2+} 吸收光子的频率比 Mg^{2+} 多一种,相应多产生一条频率相近的斯托克斯线。所以

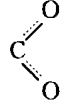
在 $2\,000\text{ cm}^{-1}$ 以下区域,特别是直接与阳离子相连的  振动峰,乙酸钙在乙酸镁特征峰出现的相应位置分裂为一强一弱波数相近的 2 个峰。

4 结论

4.1 阳离子的引入造成饱和脂肪酸与其盐之间拉曼光谱的区别

饱和脂肪酸有羰基约在 $1\,658\sim 1\,634\text{ cm}^{-1}$ 区域伸缩振动峰和羟基约在 $1\,443\sim 1\,439\text{ cm}^{-1}$ 区域的面内弯曲振动特征峰。而饱和脂肪酸盐没有这两个峰,取而代之在 $1\,480\sim 1\,435\text{ cm}^{-1}$ 区域内出现由 C=O 和 C—O 偶合作用形成的

 对称伸缩振动峰,此峰比饱和脂肪酸羟基弯曲振动峰

强; $1\,596\sim 1\,512\text{ cm}^{-1}$ 为  的不对称伸缩振动峰,但此

峰很弱,有时甚至不可见。

4.2 饱和脂肪酸钙盐与饱和脂肪酸镁盐拉曼光谱的差别

Mg^{2+} 对饱和脂肪酸盐拉曼光谱的影响大于 Ca^{2+} 。表现在 $3\,000\text{ cm}^{-1}$ 以上区域饱和脂肪酸镁盐的拉曼光谱比钙盐复杂,出现了更多的特征峰。

4.3 分子折合质量和阳离子构型对拉曼光谱的影响

Mg, Ca 离子质量的差异使乙酸钙的折合质量大于乙酸镁,没有阳离子介入的乙酸有着最小的折合质量,使得 3 种物质在 $2\,000\text{ cm}^{-1}$ 以上区域相应峰的拉曼位移与分子折合质量有关:折合质量大,特征峰的拉曼位移波数低。

不同阳离子的离子构型影响着 $2\,000\text{ cm}^{-1}$ 以下区域饱和脂肪酸盐的拉曼光谱,特别是与阳离子直接相连的基团的特征峰。阳离子核外电子能级轨道越多,产生的拉曼特征峰增多。

4.4 长碳链的“稀释”作用

硬脂酸钙、硬脂酸镁的拉曼光谱很相似,是因为长碳链在不同阳离子对饱和脂肪酸盐拉曼光谱造成的影响中起到“稀释”作用。

本文用拉曼光谱研究了 6 种材料的性能,得到有实用意义的结果。近期拉曼光谱法在很多领域内也被应用,例如文献[9]。

参 考 文 献

- [1] LI Xiao-jun, HU Ke-liang, HUANG Yun-lan, et al (李俊, 胡克良, 黄允兰, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2002, 22(3): 392.
- [2] ZENG Fan-qing, HAI Hui, JIN Li-fan (曾繁清, 海 汇, 金利凡). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2001, 21(3): 314.
- [3] HUI Rui-hua, GUAN Chong-xin, HOU Dong-yan (回瑞华, 关崇新, 侯冬岩). Journal of Anshan Teachers College (鞍山师范学院学报), 2001, 3(1): 95.
- [4] Fernández García M, García M V, Redondo M I, et al. Journal of Lipid Research, 1997, 38: 361.
- [5] Philip A Meyers, Ryoshi Ishiwatari. Geochim., 1993, 20(7): 867.
- [6] Grimalt J O, Albaiges J. Marine Geology, 1990, 95: 207.
- [7] XIE Jing-xi, CHANG Jun-biao, WANG Xu-ming (谢晶曦, 常俊标, 王绪明). The Application of Infrared Spectrometry to Organic Chemistry and Pharmaceutic Chemistry (红外光谱在有机化学和药物化学中的应用). Beijing: Science Press (北京: 科学出版社), 2001. 286.
- [8] NING Yong-cheng (宁永成). Structural Identification of Organic Compounds and Organic Spectroscopy (有机化合物结构鉴定与有机波谱学). Beijing: Tsinghua University Press (北京: 清华大学出版社), 1989. 256.
- [9] LUO Lei, ZHAO Yuan-li, GE Xiang-hong, et al (罗 磊, 赵元黎, 葛向红, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2006, 26(6): 1076.

Raman Spectrometry of Several Saturated Fatty Acids and Their Salts

LUO Man¹, GUAN Ping^{1*}, LIU Wen-hui², LIU Yan³

1. The Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution of Ministry of Education, Peking University, Beijing 100871, China
2. Exploration and Production Research Institute, SINOPEC, Beijing 100083, China
3. State Key Laboratory of Geo-Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

Abstract Saturated fatty acids and their salts widely exist in the nature, and they are well known as important chemical materials. Their infrared spectra have been studied in detail. Nevertheless, few works on the Raman spectra characteristics of saturated fatty acids and their salts have been published before. Man-made crystals of acetic acid, stearic acid, calcium acetate, magnesium acetate, calcium stearate and magnesium stearate were investigated by means of Fourier transform Raman spectrometry for purpose of realizing their Raman spectra. Positive ions can cause the distinctions between the spectra of saturated fatty acids and their salts. The differences in mass and configuration between Ca^{2+} and Mg^{2+} result in the Raman spectra's diversity between calcium and magnesium salts of saturated fatty acids. Meanwhile, it is considered that the long carbon chain weakened the influence of different positive ions on the salts of saturated fatty acids.

Keywords Saturated fatty acid; Salt of saturated fatty acid; Raman spectrum; Reduced mass; Ion configuration; Long carbon chain

(Received Jun. 8, 2005; accepted Sep. 11, 2005)

* Corresponding author