

利用红外光谱鉴别饱和脂肪酸及其盐

罗曼¹, 关平^{1*}, 刘文汇²

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

摘要 有人认为饱和脂肪酸及其盐是碳酸盐岩中的生烃母质, 但将它们从天然沉积物中鉴别出来的方法尚不成熟, 对分析评价它们在沉积物中的分布造成困难。文章对几种合成饱和脂肪酸及其盐进行红外光谱测试, 获得它们的红外吸收光谱。对特征峰进行指认, 分析了饱和脂肪酸及其盐红外光谱的区别。从基团推电子能力、分子折合质量、离子核外电子构型及碳链长度的角度, 解释不同饱和脂肪酸以及不同阳离子形成的饱和脂肪酸盐的特征官能团吸收峰波数的变化规律。为地质体中此类物质的鉴别提供参考。

关键词 饱和脂肪酸; 饱和脂肪酸盐; 红外光谱; 分子折合质量; 推电子能力; 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(2007)02-0250-04

引言

碱性沉积条件下, 碳酸盐岩中由类脂物质水解生成的脂肪酸可以与地质体中的 Ca^{2+} , Mg^{2+} 等金属离子结合生成脂肪酸盐, 使有机质以更为稳定的盐类形式保存下来。有研究表明脂肪酸和脂肪酸盐都可能是碳酸盐岩中的生烃母质^[1-4]。此类物质与碳酸盐岩溶解、沉积性质相似, 特别是饱和脂肪酸盐可能由于含量低、晶体小等原因混杂在其他物质中而没能从岩石样品中被提取出来。常规的岩矿鉴定例如 X 射线粉晶衍射也不能将岩石中的脂肪酸盐有效鉴别, 所以在碳酸盐岩生烃机制评价中未体现它们的贡献。以往主要是从化学角度对饱和脂肪酸及其盐类物质的红外光谱进行研究, 对特征峰指派不够详细^[5-7], 不利于此类物质的区分与鉴别。本文通过对饱和脂肪酸及它们的钙盐、镁盐进行红外光谱测试与分析, 得出饱和脂肪酸与其钙盐、镁盐红外光谱的特征及差异, 有助于自然界此类物质的鉴别与发现。

1 样品及实验

为保证光谱测定准确, 本文采用化学试剂公司生产的甲酸、乙酸、硬脂酸及甲酸钙、乙酸钙、乙酸镁、硬脂酸钙、硬脂酸镁, 通过 KBr 压片法进行红外光谱测试。样品详细特征参见文献[8]。测试采用德国 Bruker 公司生产的 VECTOR22 型傅里叶变换红外光谱仪, 仪器测试范围为 7 500 ~ 370

cm^{-1} , 分辨率为 1 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

获得饱和脂肪酸及其钙盐、镁盐的红外光谱如图 1。分别对饱和脂肪酸及其盐的红外光谱特征峰进行指认见表 1 和表 2。

2.1 饱和脂肪酸的红外光谱

纯液体或固相中, 饱和脂肪酸多以环状二聚体形式存在, 只有在气态和极稀的非极性溶剂中以单体为主^[9]。本研究中的甲酸、乙酸、硬脂酸均以环状二聚体形式存在。

甲酸、乙酸、硬脂酸二聚体羰基伸缩振动峰很强。除硬脂酸外, 都是各自红外光谱的最强峰(硬脂酸为次强峰)。三种酸该吸收峰波数依次下降: $1\ 739, 1\ 722, 1\ 703 \text{ cm}^{-1}$ 。这是因为在 RCOOH 中, R 基推电子能力越大, $\text{C}=\text{O}$ 振动峰波数越低^[9]。三种酸 R 基推电子能力: $\text{H} < \text{CH}_3 < \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$, 所以羰基峰波数降低。

甲酸、乙酸、硬脂酸二聚体中 OH 的伸缩振动吸收带主峰的波数也依次降低: $3\ 097, 3\ 047, < 3\ 000 \text{ cm}^{-1}$ 。造成这种变化的原因如下: 根据谐振子模型, 化学键相当于无质量的弹簧, 连接 2 个刚性小球, 2 个刚性小球的质量分别等于化学键两旁基团的质量 m_1 和 m_2 。此键伸缩振动频率波数

$$= 1/2 C \cdot (k/\mu)^{1/2}$$

其中 $1/\mu = 1/m_1 + 1/m_2$ 称为分子折合质量, k 为键力常数, C 为常数^[10]。将三种酸看成 $\text{HCOO}-\text{H}$, $\text{CH}_3\text{COO}-\text{H}$,

收稿日期: 2005-06-16, 修订日期: 2005-10-08

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 e-mail: pguanl@pku.edu.cn

CH₃(CH₂)₁₆COO—H 的结构。显而易见，甲酸、乙酸、硬脂酸羟基单键两边基团质量：*m*₁ 均相等，都是 H 的质量；*m*₂

依次增大。所以分子折合质量依次增大，OH 的伸缩振动波数依次降低。

Table 1 Vibration modes assignment of infrared absorption bands in the saturated fatty acids

样品	官能团振动模式及其特征峰波数/cm ⁻¹																	
	OH ()	C—H ()	CH ₃ (as)	CH ₂ (as)	CH ₂ (s)	C=O ()	CH ₂ ()	-CH ₂ ()	OH (面内)	CH ₃ (s)	COOH ()	C—O ()	OH (面外)	CH ₂ (r in phase)	COO ()	COH ()	C=C=O ()	C—C ()
甲酸	主峰: 3 097	2 941				1 739			1 392		1 188	1 066			669			
乙酸	主峰: 3 047		2 937			1 722			1 413	1 362	1 294~ 1 240	1 015	939		628	667	480	
硬脂酸	3 000~ 2 500		2 954	2 918	2 848	1 703	1 472	1 431	1 411	1 371	1 279; 1 240	1 104	943	729; 719	688	667	549	451; 478

注：-伸缩振动；-弯曲振动；-对称弯曲振动；-对称伸缩振动；as-反对称伸缩振动；-形变振动；r in phase-同相摇摆振动

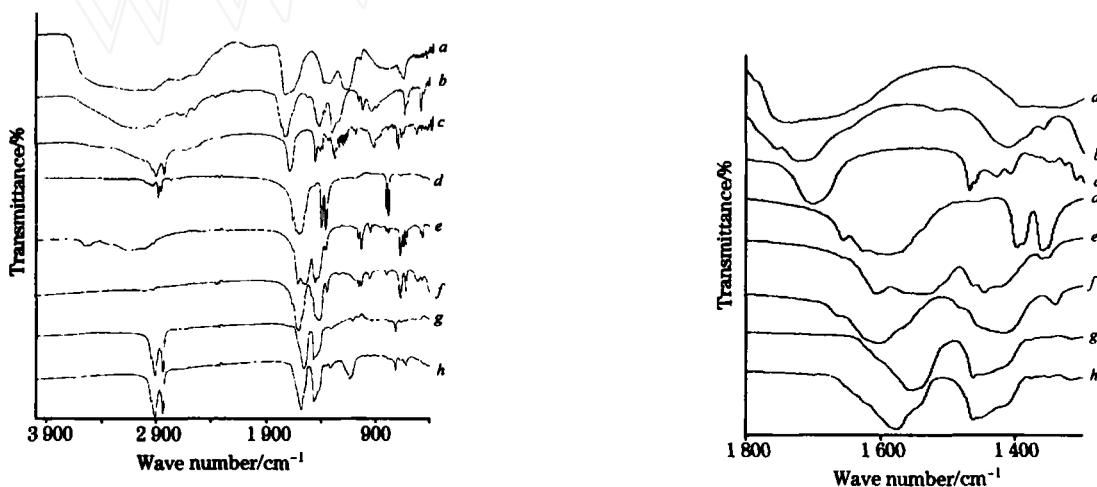


Fig 1 Infrared spectra of saturated fatty acids and their salts

a: 甲酸; b: 乙酸; c: 硬脂酸; d: 甲酸钙; e: 乙酸钙; f: 乙酸镁; g: 硬脂酸钙; h 硬脂酸镁

硬脂酸二聚体羟基 OH 在 3 000 ~ 2 500 cm⁻¹ 伸缩振动峰不是很明显，这是因为硬脂酸碳链较长，亚甲基振动峰起主导作用，而影响了此峰。但在 1 411 cm⁻¹ 出现羟基面内弯曲振动的峰。此峰位置比较固定，一般在 1 440 ~ 1 375 cm⁻¹ 区域，分子中其他部位的基团对它几乎没有影响^[8]。1 472 cm⁻¹ 处的强峰为 CH₂ 弯曲振动峰，因为硬脂酸的亚甲基数量较多，此峰强度大大超过了 1 411 cm⁻¹ 处 OH 面内弯曲振动峰。1 313. 41 ~ 1 186. 11 cm⁻¹ 区域内 8 个强度依次下降的峰为结晶性长链脂肪酸固相的特征峰，是由反式构象排列的 (CH₂)_n 面内摇摆振动产生的。此区内特征峰的数目与脂肪酸中亚甲基的数目 *n* 有如下关系^[9]

n 为偶数，峰的数目 = 2/*n*;

n 为奇数，峰的数目 = (*n* + 1)/2

硬脂酸有 16 个亚甲基，所以在此区域内应有 8 个强度依次下降的峰，与实测结果吻合。

2. 2 饱和脂肪酸盐的红外光谱

从图 1 饱和脂肪酸及其盐红外光谱放大图上可以清楚发现饱和脂肪酸的特征峰主要是羰基在 1 700 ~ 1 740 cm⁻¹ 区域的强振动峰。而饱和脂肪酸盐此区没有吸收峰，但在 1 540

~1 600 cm⁻¹ 和 1 464 ~ 1 360 cm⁻¹ 出现 2 个类似羧酸在 1 700 ~ 1 740 cm⁻¹ 区域的强吸收峰。

这是因为饱和脂肪酸基中的 H⁺ 离子被阳离子取代形成饱和脂肪酸盐，与其连接在同一个碳原子上的羰基 C=O 和 C—O 发生均化，成为 2 个 C—O 键。这 2 个振动频率相近的键连接在同一个碳原子上，发生振动偶合作用，在 1 540 ~ 1 600 cm⁻¹ 和 1 464 ~ 1 360 cm⁻¹ 区域形成 2 个吸收峰。分别对应 C—O 的反对称和对称伸缩振动(如图 2)。

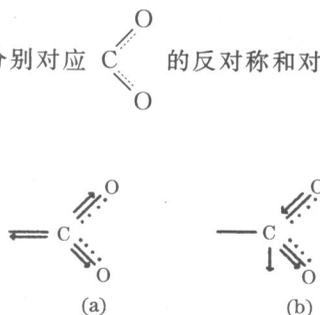


Fig. 2 Vibration modes of functional groups in salts of fatty acids

(a) 对称伸缩振动; (b) 反对称伸缩振动

Table 2 Vibration modes assignment of infrared absorption bands in the salts of saturated fatty acids

样品	官能团振动模式及其特征波数/cm ⁻¹											
	H ₂ O	C-H (ν)	CH ₃ (ν_{as})	CH ₂ (ν_{as})	CH ₂ (ν_s)	CH ₂ (δ)	 (ν_{as})	 (ν_s)	C-CH ₃ (δ_s)	CH ₂ (r in phase)	 (δ)	 (ω)
甲酸钙		2 889					1 656; 1 626; 1 594	1 398; 1 360			676	615
乙酸钙	3 555~ 3 518				2 927		1 607; 1 560; 1 541	1 463; 1 447	1 361		773	618
乙酸镁					2 936		1 604	1 417	1 341		670	620
硬脂酸钙			2 953	2 917	2 848	1 464	1 555	1 464; 1 452	1 319	721	670	623
硬脂酸镁			2 952	2 918	2 849	1 464	1 577	1 464; 1 454	1 318	721	670	621

注: ν 伸缩振动; ν_{as} 反对称伸缩振动; ν_s 对称伸缩振动; ω 左右摆动; r in phase 同相摇摆振动; δ 弯曲振动; δ_s 对称弯曲振动

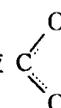
乙酸钙与乙酸镁  的对称和反对称伸缩振动峰的

形状有所不同。相对乙酸镁, 乙酸钙的这 2 个峰产生了分裂变为 4 个峰。这是因为 Ca²⁺ 相对 Mg²⁺ 多 1 个电子层, 其核外电子吸收了入射光的能量从基态向激发态跃迁时, 比 Mg²⁺ 多一种能级跃迁方式, 所以产生吸收峰的分裂。

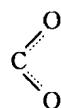
硬脂酸钙与硬脂酸镁的红外光谱几乎完全一致, 说明不同阳离子对硬脂酸盐的影响小于对乙酸盐的影响。这是因为硬脂酸盐有较长的直链碳结构, 使分子结构中局部由于不同外加阳离子造成的影响在整体上表现不是很明显, 所以长碳链在不同阳离子对饱和脂肪酸盐红外光谱造成差异的影响中起“稀释”作用。

3 结论

(1) 饱和脂肪酸及其盐之间红外光谱的差别。饱和脂肪酸红外光谱的最强特征峰在 1 740~1 700 cm⁻¹ 区域内, 是羰基的伸缩振动引起的。饱和脂肪酸盐此区没有吸收峰, 取而代之在 1 540~1 600 cm⁻¹ 和 1 464~1 360 cm⁻¹ 区域内出现

2 个强吸收峰, 分别对应  的反对称和对称伸缩振动引

起的。前者强度大, 位置固定; 后者强度稍弱, 没有前者特征。

(2) 乙酸钙  的对称和反对称伸缩振动峰相对乙酸

镁产生分裂, 是因为 Ca²⁺ 相对 Mg²⁺ 核外电子构型不同。离子核外电子能级轨道多, 产生相应吸收峰增多。而硬脂酸钙盐与镁盐红外光谱没有这种分裂的现象, 它们几乎完全一致, 这是由于硬脂酸盐的长碳链结构造成的。长碳链减弱不同阳离子对饱和脂肪酸盐红外光谱的影响。

(3) 饱和脂肪酸 R 基的推电子能力越大, C=O 伸缩振动峰波数越低。

(4) 甲酸、乙酸、硬脂酸分子折合质量依次升高造成它们的羟基伸缩吸收带主峰波数依次降低: 3 097, 3 047, <3 000 cm⁻¹。

参 考 文 献

- [1] ZHOU Shi-xin, XIA Yan-qing, LUO Bin-jie, et al(周世新, 夏燕青, 罗斌杰, 等). Acta Edimentologica Sinica(沉积学报), 1997, 15(2): 118.
- [2] WU Tian-hong, GUAN Ping, LIU Wen-hui(伍天洪, 关平, 刘文汇). Natural Gas Industry(天然气工业), 2005, 25(6): 11.
- [3] Jurg J W, Eisma E. Science, 1964, 114: 1451.
- [4] Shimoyama A, Johns W D. Geochim. Cosmochim. Acta, 1972, 36: 87.
- [5] LI Xiao-jun, HU Ke-liang, HUANG Yun-lan, et al(李小俊, 胡克良, 黄允兰, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(3): 392.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] LUO Man, GUAN Ping, LIU Wen-hui, et al(罗曼, 关平, 刘文汇, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(11): 2030.
- [9] XIE Jing-yi, CHANG Jun-biao, WANG Xu-ming(谢晶意, 常俊标, 王绪明). The Application of Infrared Spectrometry to Organic Chem

- istry 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. 281.
- [10] 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.

The Identification of Several Saturated Fatty Acids and Their Salts by Means of Infrared Spectrometry

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

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

Abstract It is considered that saturated fatty acids and their salts may be potential hydrocarbon-generation matters in carbonate rocks. However, there is no effective method to distinguish them from natural sediments, making recognizing their distribution in sediments a challenge. Formic acid, acetic acid, stearic acid, calcium formate, calcium acetate, magnesium acetate, calcium stearate, and magnesium stearate from some chemical plants were investigated by means of Fourier transform infrared spectroscopy. Their infrared spectra were obtained and the distinctions of the infrared spectra between saturated fatty acids and their salts were studied in detail. The differences in the group's electron-releasing ability, molecular reduced mass, ion configuration and the length of carbon chain can cause wavelength shifts of infrared absorption peaks of the saturated fatty acids and their salts. The research provides a method for the identification of saturated fatty acids and their salts in samples from nature.

Keywords Saturated fatty acid; Salt of saturated fatty acid; Infrared spectrum; Reduced mass; Electron-releasing ability; Ion configuration; Long carbon chain

(Received Jun. 16, 2005; accepted Oct. 18, 2005)

*Corresponding author