

文章编号: 1009-220X(2015)01-0001-07

# NMR 鉴定季戊四醇丙烯酸酯混合物中的组分

陈爱民, 靳 焘\*, 姚 聪, 杨学灵

(中国科学院广州化学研究所分析测试中心, 广东 广州 510650)

**摘 要:** 气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 分析季戊四醇丙烯酸酯混合物, 得到混合物的相关信息; 将季戊四醇丙烯酸酯混合物湿法装填硅胶柱, 分别用正己烷、氯仿、乙酸乙酯、乙醇等溶剂进行洗脱; 将特定编号的分离物和季戊四醇丙烯酸酯混合物的 GC-MS 总离子流图进行对照, 用核磁共振 (NMR) 对选取特定编号的分离物做  $^1\text{H}$ -NMR 谱、 $^{13}\text{C}$ -NMR 谱、 $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY 谱、 $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  COSY 谱、HMBC 谱, 确认混合物中的未知组分为三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

**关键词:** 气相色谱-质谱联用; 核磁共振; 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯; 结构鉴定

**中图分类号:** O656.22

**文献标识码:** A

紫外光 (UV) 固化广泛应用于油墨、涂料、粘结剂、印刷制版和电子工业等领域, 季戊四醇丙烯酸酯类多官能团单体是 UV 固化中重要的多官能单体, 同时作为反应性稀释剂和交联剂, 可以调节涂料体系的粘度, 改善加工性能, 提高固化膜的各种力学性能和耐化学性能。季戊四醇丙烯酸酯是由丙烯酸与季戊四醇通过不同比例的酯化反应制备得到, 由于反应是一个平衡反应, 产物中往往是季戊四醇丙烯酸酯的混合物。不同酯化产物的比例会直接影响到 UV 固化产品的最终性能。在实际操作中, 为了获得最佳的综合性能, 通常会将单、双、多官能团各种不同的季戊四醇丙烯酸酯单体和其他的多元醇丙烯酸酯单体混合使用。为了掌握构效关系, 需要用气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 对季戊四醇丙烯酸酯混合物进行分析, 但由于结构类似, 各种丙烯酸酯取代产物不能得到有效区分。

本文对季戊四醇丙烯酸酯混合物进行柱层析分离, 利用 GC-MS 对柱层析分离各组分进行定性, 再用核磁共振 (NMR) 对柱层析分离各组分进行结构鉴定, 最终得到季戊四醇丙烯酸酯混合物中的除季戊四醇丙烯酸酯外的单体是三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

## 1 试验

### 1.1 试剂和仪器

季戊四醇丙烯酸酯混合物, 广州品川贸易有限公司提供; 正己烷、乙酸乙酯、氯仿、乙醇, 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 去离子水; 柱层析用硅胶, 100~200 目, 青岛谱科分离材料有限公司。

气相色谱-质谱联用仪 GC-MS (QP-5050A, Shimadzu)。气相色谱条件: 柱温采取程序升温, 起始温度 50℃, 保持 1 min, 15℃/min 升至 280℃, 保持 30 min。进样口温度 250℃, 载气为高纯氦 (99.999% He, 广州西城气体厂), 流速 1.0 mL/min。采用分流进样, 分流比 20:1, 数据采集时间 2~25 min。质谱条件: 离子源为 EI 源, 电子能量 70 eV, 离子源温度 200℃; 接口温度 230℃; 质量分析器为单四级杆; 质量扫

收稿日期: 2014-09-10

作者简介: 陈爱民 (1971~), 男, 硕士, 工程师; 主要从事分析化学的研究。cam@gic.ac.cn

\* 通讯作者: 靳 焘 (1975~), 男, 博士, 副研究员; 主要从事分析化学的研究。jintao@gic.ac.cn

描范围 20~500 amu, 检测电压 1.00 kV。

核磁共振仪 NMR (DRX-400, Bruker)。

## 1.2 实验过程

季戊四醇丙烯酸酯混合物进行 GC-MS 分析, 得到组分的相关信息; 将季戊四醇丙烯酸酯混合物湿法装填硅胶柱, 分别用正己烷、氯仿、乙酸乙酯、乙醇等溶剂进行洗脱, 将淋洗液等体积收集, 编号为 1#~25#, 分别将溶剂蒸发至干, 称重后, 对编号为 8#~12#分离物进行 GC-MS 分析。将编号为 8#~12#分离物的 GC-MS 总离子流图与季戊四醇丙烯酸酯混合物的 GC-MS 总离子流图进行对照, 选取编号为 8#分离物做  $^1\text{H}$ -NMR 谱、 $^{13}\text{C}$ -NMR 谱、 $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY 谱、 $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  COSY 谱、HMBC 谱。

## 2 结果与讨论

### 2.1 季戊四醇丙烯酸酯混合物和编号为 8#分离物 GC-MS 分析

图 1 为季戊四醇丙烯酸酯混合物的 GC-MS 总离子流图, 在 MS 分析中, 保留时间为 12.68 min 对应的物质存疑, 需要进一步结构鉴定。通过色谱柱分离, 得到 8#分离物是保留时间为 12.68 min、14.42 min 的两峰对应的物质, 且不能进一步分离, 只能以混合物形式做结构鉴定。

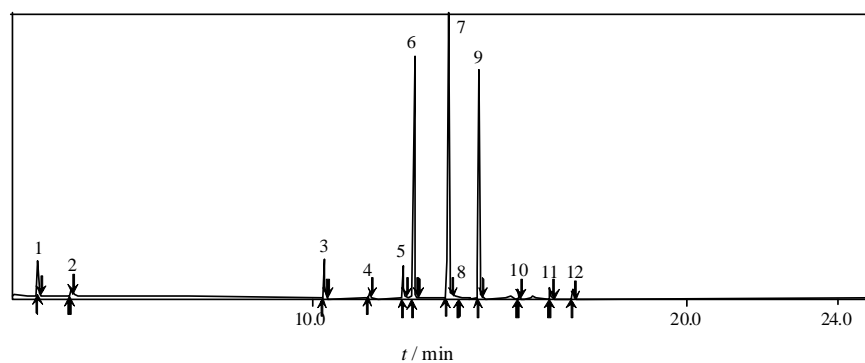


图 1 季戊四醇丙烯酸酯混合物的 GC-MS 总离子流图

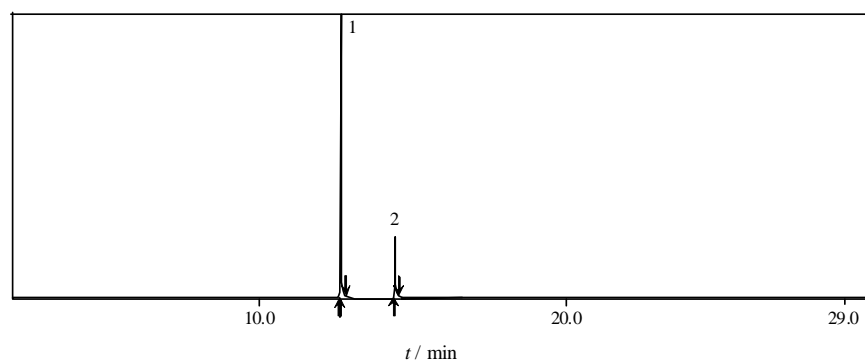
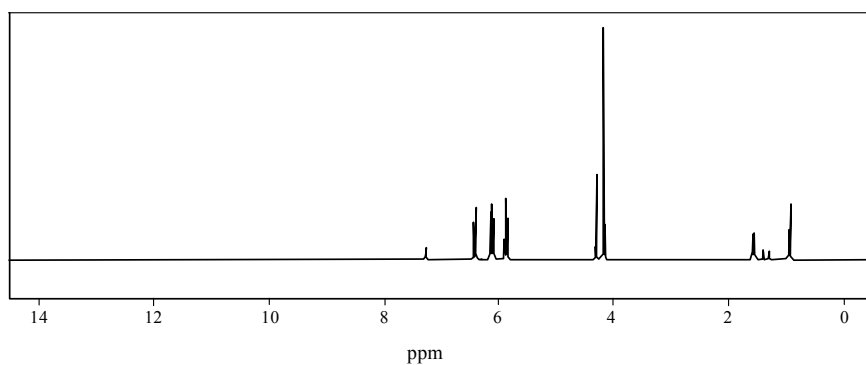
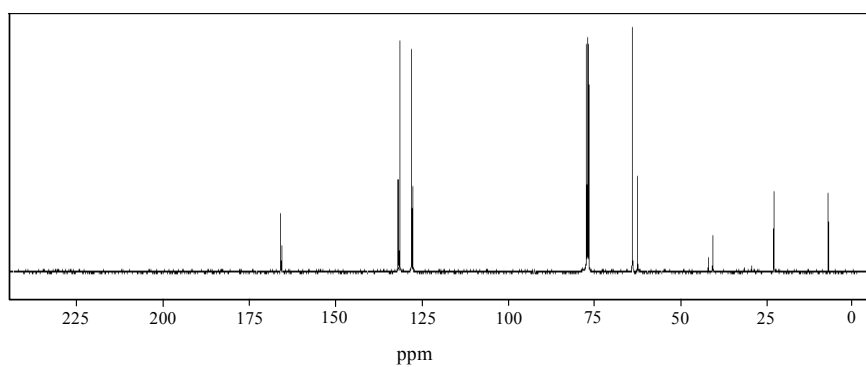
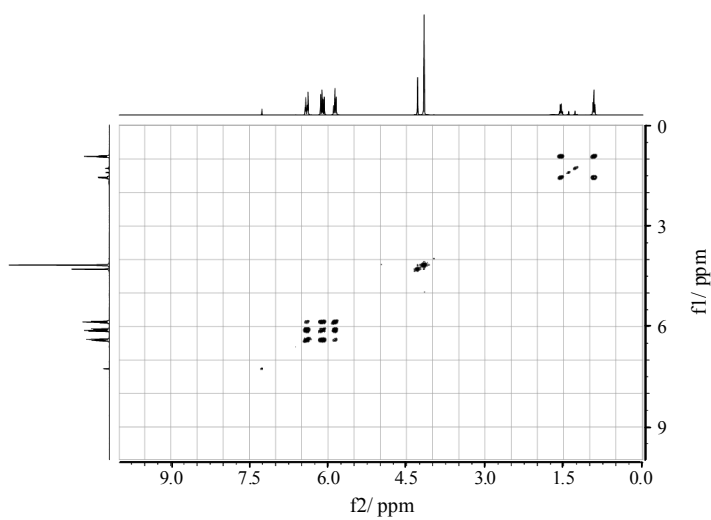


图 2 编号为 8#分离物的 GC-MS 总离子流图

### 2.2 编号为 8#分离物的 NMR 分析

图 3~7 分别是以  $\text{CD}_3\text{Cl}$  为溶剂, 编号为 8#分离物的  $^1\text{H}$ -NMR 谱、 $^{13}\text{C}$ -NMR 谱、 $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY 谱、 $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  COSY 谱、HMBC 谱。

图 3 编号为 8#分离物的  $^1\text{H}$ -NMR 谱图图 4 编号为 8#分离物的  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱图图 5 编号为 8#分离物的  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY 谱图

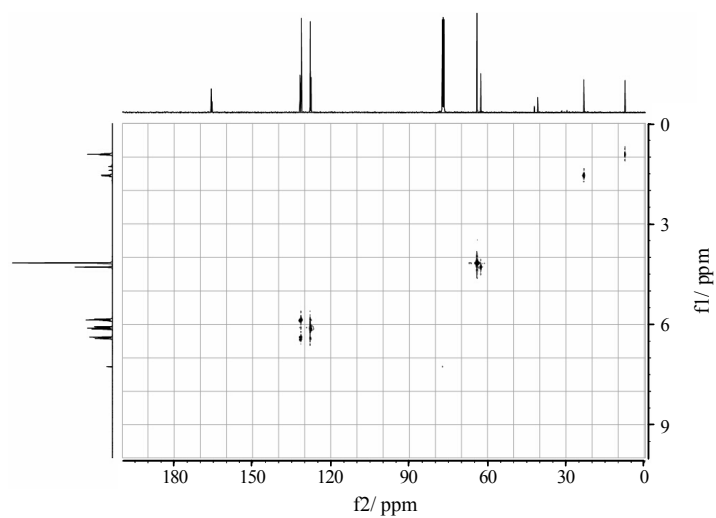
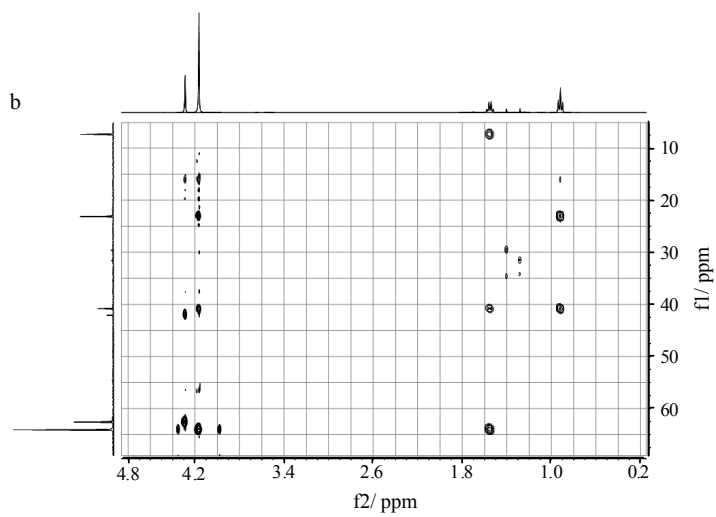
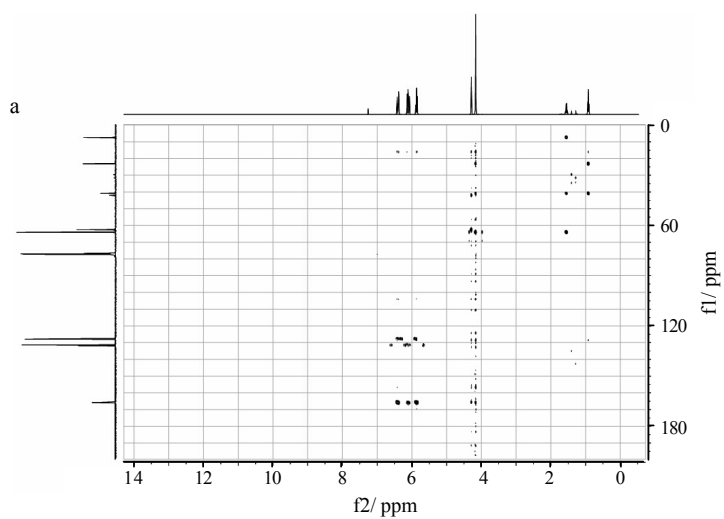


图6 编号为8#分离物的  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  COSY 谱图



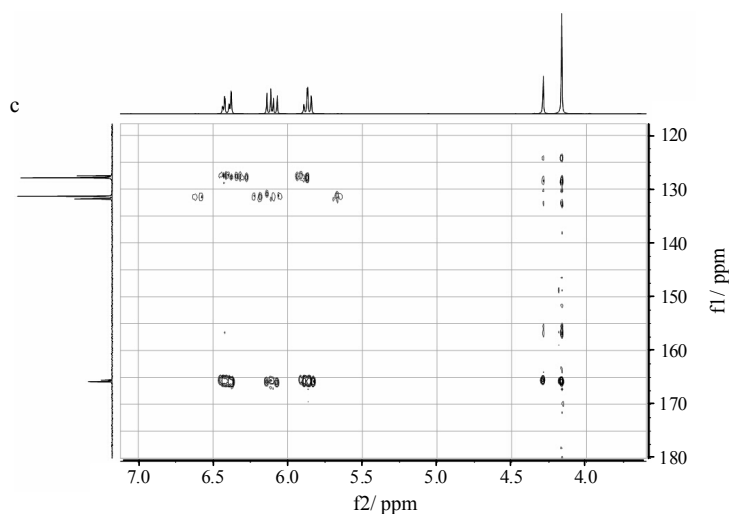


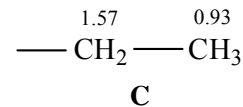
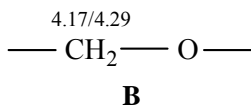
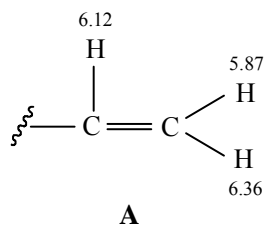
图 7 编号为 8#分离物的 HMBC 谱图

由图 3 可知,  $^1\text{H}$ -NMR 谱图中 H 化学位移如下: 0.93 ppm (3H, t), 1.57 ppm (2H, q), 4.17 ppm (6H, s), 4.29 ppm (2H, s), 5.87 ppm (4H, m), 6.12 ppm (4H, m), 6.36 ppm (4H, m)。

结合图 5、图 6 的  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY 谱、 $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  COSY 谱, 可以推断出在  $\delta$  5.87、6.12、6.36 ppm 处的 H 是  $\text{CH}_2=\text{CH}$ -基团上的 H, 其中  $\delta$  5.87、6.36 ppm 的 H 分别是  $\text{CH}_2$ =基团上的两个 H, 可得到结构片段 A。

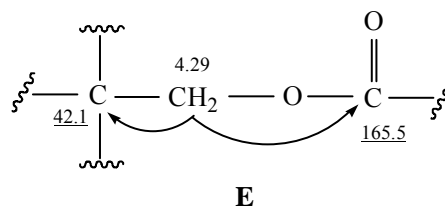
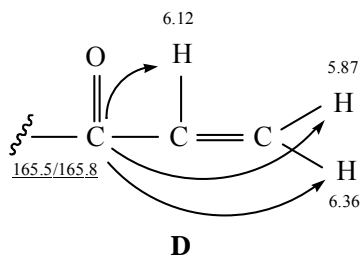
从 GC-MS 总离子流图可知, 编号为 8#分离物中有两种丙烯酸酯类化合物, 所以  $\delta$  4.17、4.29 ppm 处的 H 分别对应不同丙烯酸酯的  $-\text{CH}_2-\text{O}-$  上的 H。

图 3  $^1\text{H}$ -NMR 谱中  $\delta$  0.93、1.57 ppm 处的 H 根据  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱、 $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY 谱、 $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  COSY 谱可知为一个  $\text{CH}_3-\text{CH}_2$ -基团产生的, 可得到结构片段 B、C。



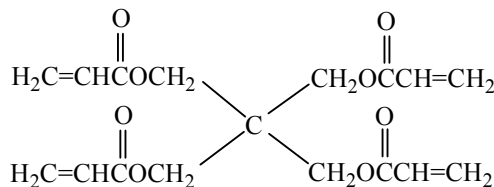
从 HMBC 谱, 进一步对两种丙烯酸酯进行结构推断。图 7 中  $\delta$  165.5、165.8 ppm 的 C 都与  $\delta$  5.87、6.12、6.36 ppm 处的 H 存在碳氢远程相关, 可推测有结构片段 D, 更确证了两种丙烯酸酯化合物的存在。

对于化合物 2,  $\delta$  4.29 ppm 的 H 与  $\delta$  42.1、165.5 ppm 的 C 存在碳氢远程相关, 可推测有结构片段 E。

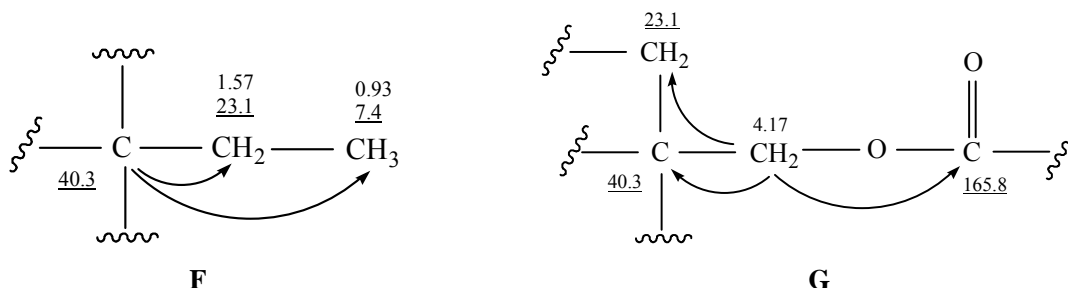


因为季碳再没有别的连接基团, 综合 D、E, 季碳都是与丙烯酸甲酯基团相连, 得到该化合物是季戊

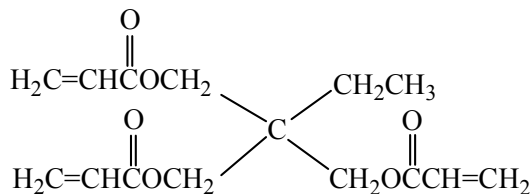
四醇四丙烯酸酯, 结构式如下。



对于化合物 **1**,  $\delta 40.3$  ppm 的 C 与  $\delta 0.93$ 、 $1.57$  ppm 的 H 存在碳氢远程相关,  $\delta 4.17$  ppm 的 H 与  $\delta 23.1$ 、 $40.3$ 、 $165.8$  ppm 的 C 存在碳氢远程相关, 可推测有结构片段 **F**、**G**。



综合 **D**、**F**、**G**, 并且从  $^1\text{H-NMR}$  谱可知,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$  的个数与  $\text{-CH}_2\text{-O-}$  的个数比为 1:3, 所以季碳上除了连接乙基外, 还连接了三个丙烯酸甲酯基团, 得到该化合物是三羟甲基丙烷三丙烯酸酯, 结构式如下。



根据确认的结构, 利用  $^1\text{H-NMR}$  谱的数据, 对两种化合物在 8# 分离物中的含量进行计算, 得到三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯的含量分别为 80% 和 20%, 与 GC-MS 的结果 82% 和 18% 相当吻合, 进一步证明推断结构的正确。

### 3 结论

柱层析分离后, 通过气相-质谱以及核磁共振仪器的分析, 确认季戊四醇丙烯酸酯混合物中除季戊四醇丙烯酸酯外的单体组分为三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

三羟甲基丙烷三丙烯酸酯是重要的丙烯酸多官能团单体, 具有双键含量高、固化速度快、粘度低、高沸点、低挥发性等特点, 在光固化领域中广泛应用, 加入到季戊四醇丙烯酸酯中主要是为了改善季戊四醇丙烯酸酯的加工性能。

#### 参考文献:

- [1] 宁永成, 编著. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 332-335.

(下转第 12 页)

## Preparation and Application of Di-tricarboxylate Lanthanum Composite Thermal Stabilizer

CHU Li-zhi<sup>1</sup>, YU Jing<sup>2\*</sup>, LI Min-xian<sup>2</sup>

(1. Xidi Energy Engineering Technology Co.Ltd, Shijiazhuang 050051, China;

2. Department of Chemistry, Tangshan Teacher College, Tangshan 063000, China)

**Abstract:** Using dicarboxylic acid, tricarboxylic acid and lanthanum nitrate as precursors, the di-tricarboxylate lanthanum composite thermal stabilizer was synthesized. By congo red and torque rheometer, the static and dynamic thermal stability of PVC with products were tested. The results showed that the adipate-citrate lanthanum and sebacate-nitrilotriacetic acid lanthanum behaved best. The dynamic thermal stability time could reach 1 080 s and 1 188 s respectively. Finally two recipes were achieved by orthogonal test.

**Key words:** dicarboxylic acid; tricarboxylic acid; lanthanum carboxylate; composite thermal stabilizer

---

(上接第6页)

[2] 吴立军, 编著. 实用有机化合物光谱解析[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2009: 14-51.

[3] 祁元春, 董擎之. 季戊四醇二丙烯酸酯的合成[J]. 石油化工, 2013, 42(8): 891-896.

[4] 陈苏芳, 王晶, 张道洪. 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯的制备与表征[J]. 粘接, 2012(3): 40-43.

## Structure Analysis of Pentaerythritol Acrylate Blend By NMR

CHEN Ai-min, JIN Tao\*, YAO Cong, YANG Xue-ling

(Analyzing and Testing Center of Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

**Abstract:** The information of pentaerythritol acrylate blend was got by GC-MS analysis. After wet packing silica gel column, pentaerythritol acrylate blend was eluted by n-hexane, chloroform, ethyl acetate, alcohol. Contrasted the TICs of the specific number isolate and pentaerythritol acrylate blend, the specific number isolate was analyzed by GC-MS、<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY、<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H COSY and HMBC. The structure of unknown monomer in pentaerythritol acrylate blend was confirmed to be trimethylolpropane triacrylate.

**Key words:** GC-MS; NMR; trimethylolpropane triacrylate; structure analysis