



化学报导

HUA WU BAO DAO

第三卷 第一期

中国科学院兰州化学物理研究所主办

一 九 八 三

化 物 报 导

第三卷第一期 (总第三期)

目 录

科 研 报 告

烯醛一步法合成异戊二烯水相产品中酮醛成分分析

第一报 酮醛的定性.....吴云霞 郑文儒 赵继东 陈汝熙 (1)

丁烯氧化脱氢气相产物中微量炔烃的气相色谱分析.....董坤年 (13)

大口径玻璃毛细管色谱柱的制备及使用.....董运宇 赵让梅 (21)

SG—1型气相色谱—微波等离子体发射光谱联用仪的应用实例.....曾克慰 俞维乐 (27)

微波等离子体发射光谱用作气相色谱直接定量检测器.....王国俊 欧庆瑜 (36)

冠醚及其碱金属络合物的振动光谱.....江天籁 于 刚 曾晓庄 华宣璋 (45)

C₆₀-Pt异核金属簇催化剂丁二烯氯化反应产物的分析

.....马玉源 刘铁元 马应权 王仲恒 翟绪绪 李达刚 (53)

常温常压下乙炔在C₆SO₄-KBH₄-H₂O催化剂中选择性还原的

多相反应动力学研究.....路宝田 王秋莹 孟益民 (64)

环糊精 (CD) 及其包结物的热分析.....弋 璞 童林荟 (75)

4-取代-1-苯并-15-五冠-5与碱金属阳离子络合作用的

量热滴定研究.....刘 育 刘焕遂 郭志全 (82)

2,3,4,5-四基四氧吡啶烯的水合反应.....谭千祖 徐浚哲 薛舜卿 (87)

腔径和取代基对单环冠醚分离锂同位素的影响

.....方胜强 傅立安 王娅妮 姚钟麒 高志昌 张复昇 (94)

仪表研制

高性能的电压——频率变换器.....居圣林 刘兆瑞 孙庆霖 (100)

新技术介绍

噪声谱及其在化学研究中的应用.....李庆霖 (105)

研制简讯

锂离子选择性膜电极的活性物质——四甘酞双二苯胺的合成.....徐浚哲 谭干祖 (114)

苯乙烯氢甲酰化制苯丙醛的研究.....王 琪 田在龙 (116)

烯醛一步法合成异戊二烯 水相产品中酮醛成分分析

第一报 酮醛的定性

吴云霞 郑文儒 赵继东 陈汝熙

摘 要

本文报导烯醛一步法合成异戊二烯水相产品(废水)中酮醛化合物成分研究的结果。由于水相产品组分复杂,其中羰基化合物首先定量转化为其2,4一二硝基苯腙衍生物从废水中沉淀分离,然后采用制备柱色谱和薄层色谱分离腙混合物为单一组分,再藉 R_f 值、红外光谱、紫外光谱和显微熔点等进行鉴定。

从烯醛一步法水相产品中分离、鉴定出C₅以下八个单体酮醛组分。

异丁烯—甲醛一步法合成异戊二烯是制取异戊橡胶单体原料的重要过程。此工作开始于六十年代中期,有关其产品的分析在以往的报导中曾采用气相色谱法,或结合精馏、柱色谱,并配合光谱、物理常数等鉴定方法,分析了气相产品和油相轻馏分产品的单体成分,以及较高沸点馏分的族组成。为阐明反应机理并为逐步放大生产设计需要,必须对气相、油相、水相产品的组成有所了解。我们以薄层色谱结合制备液体色谱分离水相产品中复杂组分;根据分离后各单体成分的薄层色谱 R_f 值、紫外、红外光谱及显微熔点等进行组分的定性。

水相产品中包含有所溶解的含氧化合物和水溶液中呈微粒状悬浮的油珠。其中酮醛存在同系物且含量悬殊,有的酮醛组分不稳定易聚合。为使样品稳定,以2,4一二硝基苯腙盐酸溶液将羰基化合物定量转化为2,4一二硝基苯腙衍生物^[1](以下简称腙),以此方法在水相产品中提取千分之几数量级的全部酮醛化合物。然后,对这些混合腙(黄橙色固体)一方面以制备式高效液体色谱(进料量为30毫克)分为窄馏分,窄馏分再用制备薄层色谱分离为各组分的色谱带,以获得单体成分便于鉴定;另一方面针对可能存在的酮醛的同系物,研究其薄层色谱分离最佳条件,以进行水样中混合腙的薄层色谱分离。本报告报导有关采用铬—磷催化剂,烯醛一步法水相产品中C₅以下酮醛的成分分析定性结果。

各种已知醛的薄层色谱性质研究

根据过去我们的工作^[2]和文献报导^[8], 许多醛同系物可在硅胶薄层板上分离, 但也有某些醛组分其 R_f 值很相近。硅胶品种众多, 不是都具有相同的性能, 而且待分析的反应产品有其本身特定的组成分布和性质, 因此有必要结合水相产品中可能存在的酮醛组分, 考察其相应醛同系物的薄层色谱分离性能。为此, 我们制备和纯化了18种已知醛, 在下述所列的四

**表 1 18种醛在各硅胶层上于环己烷—乙酸乙酯—无水乙醇
(44 : 6 : 0.5) 溶剂中的 R_f 值**

醛	硅胶来源	R_f 值			
		青岛硅胶	E. Merck 硅胶100F254预涂板	E. Merck 硅胶60F254预涂板	西德 MN公司硅胶 预涂板
甲 醛		0.26	0.29	0.22	0.28
乙 醛		0.29	0.34	0.25	0.31
丙 醛		0.40	0.45	0.34	0.43
正 丁 醛		0.46	0.51	0.40	0.51
异 丁 醛		0.46	0.54	0.43	0.51
异 戊 醛		0.51	0.58	0.47	0.55
正 戊 醛		0.52	0.57	0.46	0.55
丙 烯 醛		0.39	0.46	0.33	0.42
丁 烯 醛		0.41	0.47	0.35	0.44
甲 基 丙 烯 醛		0.47	0.54	0.40	0.50
丁 烯 酮		0.44	0.52	0.39	0.49
丙 酮		0.33	0.39	0.30	0.36
丁 酮		0.44	0.50	0.36	0.47
戊 酮 — 2		0.49	0.56	0.43	0.53
戊 酮 — 3		0.52	0.58	0.45	0.55
甲基异丙基甲酮		0.52	0.61	0.50	0.53
甲基异丁基甲酮		0.55	0.59	0.52	0.58
正 辛 醛		0.57	0.65	0.56	0.61

注1: 表1中的青岛硅胶板系采用青岛海洋化工厂出品的薄层色谱用硅胶H, 本实验室自制板; 其它三种系从西德进口的薄层色谱预涂板。

注2: 表1中的各已知醛, 其中异戊醛系本所601组合成的异戊醛经本实验室制成醛后再纯化, 其它的醛系国产或进口的分析纯酮、醛制成相应的醛再纯化。

种硅胶板上,以环己烷—乙酸乙酯—无水乙醇(44:6:0.5)为展开剂测其 R_f 值,结果见表1。

为了考察酮同系物在硅胶薄层板上紫外吸收最大“ λ ”值,以便寻找薄层板上斑点原位扫描定性的可能性,以及测出各单体酮定量分析扫描时应选择的最强吸收波长,故测定了这18种已知酮在硅胶板上及甲醇,乙醇溶剂中的“ $\lambda_{\text{最大}}$ ”值,其结果见表2。硅胶层上紫外吸收波长最大“ λ ”值的测定系在双波长薄层色谱扫描仪(CS—910,日本、岛津制作所出品)上进行,采用的薄层板为青岛硅胶H自制板,醇溶剂中各已知酮的紫外“ $\lambda_{\text{最大}}$ ”值之测定系用Specord UV VIS光谱仪(东德Zeiss公司出品)。

从表1可看出这18种已知酮的 R_f 值多数呈现了差别,但彼此之差,大小不一。不同的薄层板对于展现 R_f 值大小差别也略有影响。如果 R_f 值相近的“组分对”在同一块板上共存时,是不能单凭 R_f 值定性的。此外,从表2结果也可看出烯酮、烯醛的酮“ λ ”值略高。

水相产品中酮醛的分离鉴定

一、水样来源

水样来自本所402组(采样时间1982年5月),系铬—磷催化剂上异丁烯与甲醛一步合成异戊二烯的水相产品,反应温度为300~310℃,接触时间为2秒。

二、水样中酮醛的族分离

水样中全部酮醛化合物按经典的有机官能团定量分析方法^[1],即羰基化合物与2,4—二硝基苯肼定量反应生成相应的苯腙衍生物。从水样中沉淀而出,从而达到族分离。

水样中酮醛化合物族分离结果如下:

	水样量(克)	生成酮(克)
第一次	20	0.141
第二次	20	0.126
平均	20	0.133

族分离生成的酮为水样中全部酮醛化合物的混合酮,根据定量分析结果,发现异戊醛酮在水样总酮醛酮内的相对含量较高,此混合酮如以异戊醛酮计算,20克水样生成的0.133克酮相当于0.043克的酮醛化合物,则水样中酮醛的含量为0.22%(重量)。当然,如果求得全部单体酮醛化合物的定量结果,则族分离的定量分析数据将更精确。

三、单体酮的分离

从表1中看出不少酮同系物 R_f 值呈现差别,但也有的“组分对”的 R_f 值很接近。因此单凭 R_f 值定性有困难,必须辅以其它手段。况且水样中酮醛组分复杂,各组分含量悬殊。从薄层色谱试探分离水样混合酮观察,多数酮的斑点浓度很低,因此必须富集这些低浓度组分,分离取得之,以便借助其它定性方法共同鉴定。为此,我们采用制备液相色谱与制备薄层色谱相配合进行单体酮的分离。

制备液相色谱:吸附剂为青岛海洋化工厂出品硅胶H,粒度10—40 μ ,经本实验室改制。色谱柱采用两种规格:一为内径12毫米,柱长60厘米,分离时混合酮进料为8.0毫克(细柱);另一为内径24毫米,柱长50厘米,进料量为30毫克(粗柱)。冲洗剂均为异辛烷—1,2—二氯乙烷—甲醇,采用梯度冲洗,冲洗剂组分比开始为100:20:0.1,在色谱冲

表2 18种醛在硅胶层上和醇溶剂中最大吸收峰 λ 值

醛	λ 最大 (nm)		
	硅 胶 层 上	乙 醇 中	甲 醇 中
甲 醛	354	354	351
乙 醛	354	357	357
丙 醛	357	361	359
正 丁 醛	357	360	359
异 丁 醛	363	363	363
异 戊 醛	367	362	362
正 戊 醛	360	364	364
丙 烯 醛	367	370	370
丁 烯 醛	370	376	376
甲 基 丙 烯 醛	367	369	370
丁 烯 酮	367	367	371
丙 酮	360	362	363
丁 酮	360	364	364
戊 酮 - 2	360	365	366
戊 酮 - 3	360	365	365
甲基异丙基甲酮	360	365	365
甲基异丁基甲酮	360	364	365
正 辛 醛	360	362	364

洗过程中,视分离情况递增1,2一二氯乙烷浓度,最后使其组分为68:32:0.1。根据以往的研究^[2]知道C₅以下酮醛的醛均集中在色谱柱的下段,现以粗柱为例,其C₅以下酮醛的醛制备液相色谱分离结果见图1。

制备薄层色谱:在选择色谱条件下,水样混合醛的薄层色谱分析谱图见图2。在此基础上进行混合醛的制备薄层色谱分离,结果见图3。由于水样中酮醛各组分含量悬殊,浓度高的组分用制备薄层色谱分离后,可以得到供光谱鉴定所需的量;但对浓度低的组分或难分离的“组分对”,我们以上述柱色谱预分离富集后的馏分再进行制备薄层色谱分离,以取得单体醛。这样既可提高分离效率,又可获得较好的分离度。柱色谱分离各馏分的制备薄层色谱图示例于图4和图5。

图1色谱柱下段的各馏分,大多并非单一组分,经制备薄层色谱再分离,色谱带刮下后,再用溶剂(无水乙醇或三氯甲烷)脱附,我们取得了供光谱鉴定的单体组分。

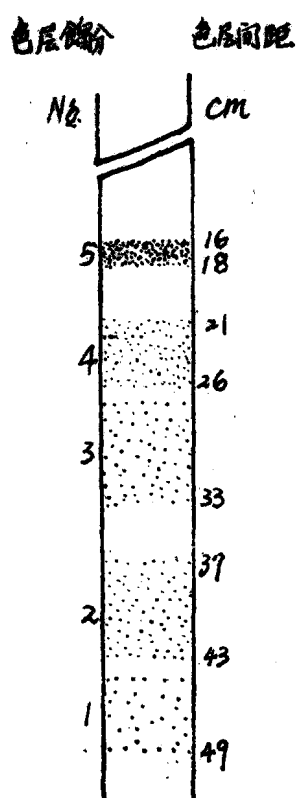


图1 水样中混合胺制备柱色谱柱下段
纵剖面示意图

柱规格：内径24毫米，柱长50厘米；

吸附剂：青岛硅胶H（经改质）；

冲洗剂：异辛烷—1，2—二氯乙烷—

甲醇；

进样量：混合胺30.0毫克

根据各种方法鉴定结果，水样中C₆以下酮醛胺在制备柱色谱中的分布情况见表3。

表3 水样中C₆以下酮醛的胺在制备柱色谱中的分布情况

分离出的胺	在柱色谱中 所处的馏分号	鉴 定 方 法
甲基异丙基甲酮	1	红外光谱；紫外光谱；硅胶层上 紫外扫描；R _f 值
异戊醛	2	红外光谱；紫外光谱；硅胶层上 紫外扫描；R _f 值；显微熔点
丙醛	3	紫外光谱；硅胶层上紫外扫描； R _f 值
异丁醛	3	红外光谱；紫外光谱；硅胶层上 紫外扫描；R _f 值
丙酮	4	红外光谱；紫外光谱；硅胶层上 紫外扫描；R _f 值
乙醛	4	红外光谱；紫外光谱；硅胶层上 紫外扫描；R _f 值
丁烯醛	4~5	红外光谱；紫外光谱；硅胶层上 紫外扫描；R _f 值
丁烯酮	4	紫外光谱；硅胶层上紫外扫描； R _f 值

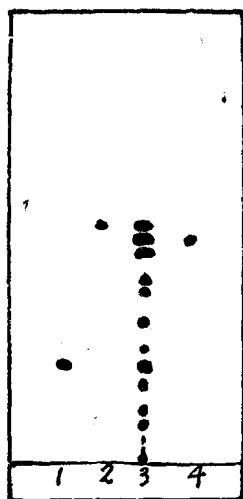


图2 水样混合脲薄层色谱分析谱图

薄层板: 青岛硅胶自制板(6×15厘米),
展开剂: 环己烷—乙酸乙酯—乙醇
(88:12:1),

样品 1—乙醛脲,
2—甲基异丙基甲酮脲,
3—水样混合脲,
4—异戊醛脲

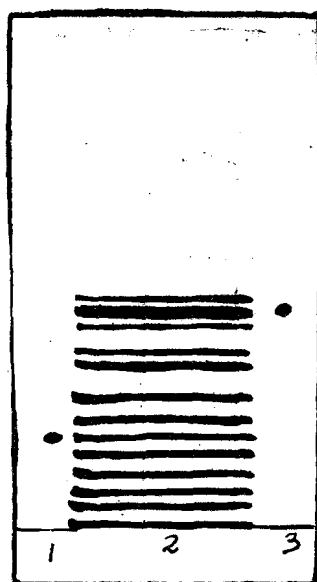


图3 水样混合脲制备薄层色谱图

薄层板: 青岛硅胶自制板(10×15厘米),
展开剂: 同图2,

样品: 1—乙醛脲,
2—水样混合脲,
3—异戊醛脲

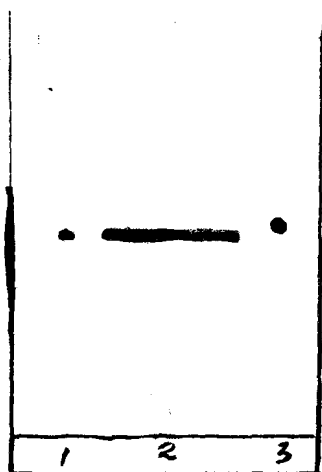


图4 柱色谱2号馏分制备薄层色谱分离
色谱条件同图2,

样品: 1—已知异戊醛脲,
2—柱色谱2号馏分,
3—已知甲基异丙基
甲酮脲

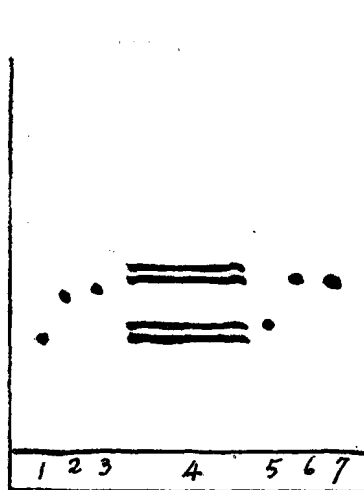


图5 柱色谱4号馏分制备薄层色谱分离
色谱条件同图2,

样品: 1—已知乙醛脲,
2—已知丙醛脲,
3—已知丁烯醛脲,
4—柱色谱4号馏分,
5—已知丙酮脲,
6—已知丁烯酮脲,
7—已知丁酮脲

四、单体醛的鉴定

采用薄层色谱结合制备液相色谱分离酮醛的醛，并以红外光谱、紫外光谱、硅胶板上斑点组分原位扫描、薄层色谱 R_f 值以及显微熔点测定等方法，鉴定了水相产品中下列 C_5 以下酮醛（以醛的形式）：

1. 异戊醛醛——水样中分离出的异戊醛醛具有下列性质：

	R_f 值	硅胶层上紫外扫描 $\lambda_{\text{最大}}(\text{nm})$	乙醇中紫外吸收 $\lambda_{\text{最大}}(\text{nm})$
分离出的 异戊醛醛	0.52	367	362
已知的 异戊醛醛	0.51	367	362

分离出的异戊醛醛红外光谱图见图6。由于戊醛醛具有异构体，其红外谱图近似，为确证起见，我们进行了显微熔点测定。分离出的和已知的异戊醛醛之晶形摄象见图7。分离出的异戊醛醛显微熔点为 92.0°C ，与Sadtler标准红外谱图异戊醛醛的熔点^[4]相同（Sadtler标准谱图No. 4176 Isoraleraldehyde, 2,4-DNPN m. p. 92°C ），为3-甲基丁醛醛（异戊醛醛）；

2. 异丁醛醛；
3. 丙酮醛；
4. 乙醛醛；

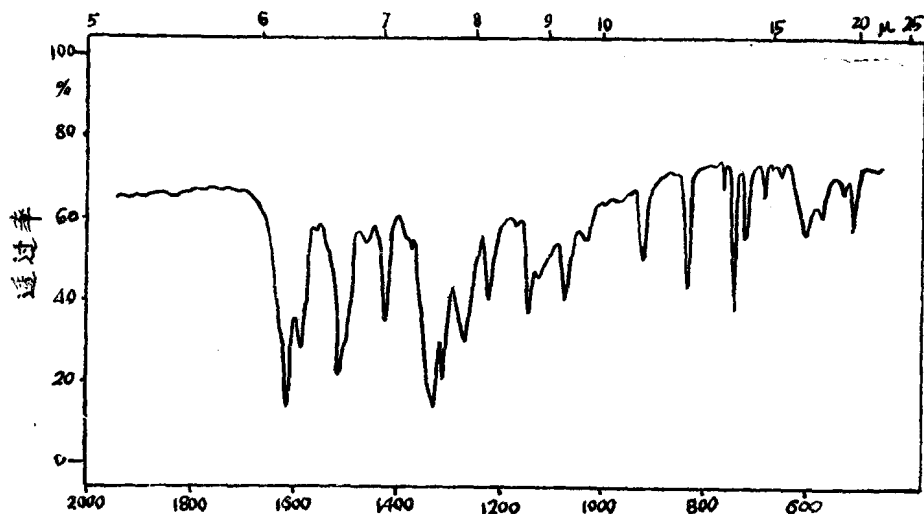


图6 分离出的异戊醛醛的红外光谱图

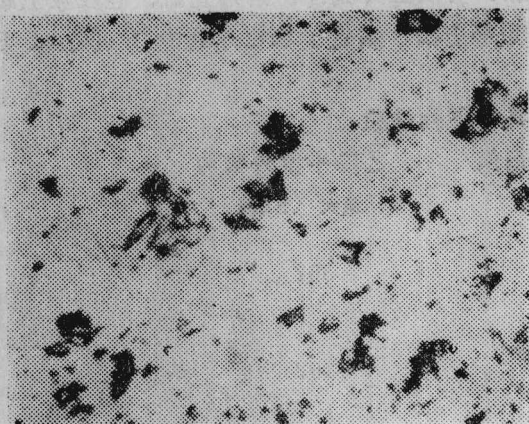


图7—1 分离出的异戊醛脞之晶形

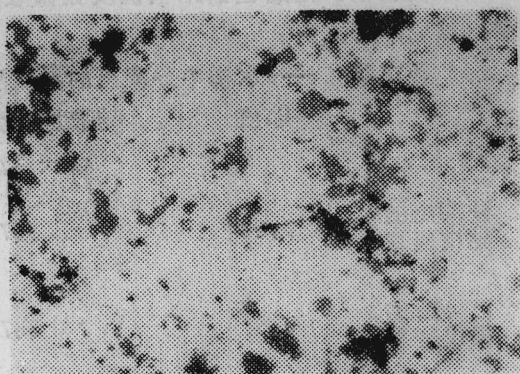


图7—2 已知异戊醛脞之晶形

5. 甲基异丙基甲酮脞;
6. 丁烯醛脞;
7. 丙醛脞;
8. 丁烯酮脞

脞2~8的性质列于表4, 光谱图见图8~12。表4中的丙醛脞, 是柱色谱3号馏分经制备薄层色谱分离出的一条色带, 其 R_f 值为0.40, 已知的丙醛脞 R_f 值为0.40; 而已知丙烯醛脞 R_f 值为0.39, 此二者 R_f 值之差别在测定误差范围之内, 但硅胶层上或乙醇溶剂中的紫外吸收 $\lambda_{\text{最大}}$ 值却有明显差别(见表2), 故以紫外光谱作为定性的依据。

表4 分离出的单体脞之性质

脞	R _f 值		硅胶层上紫外扫描 $\lambda_{\text{最大}}$ (nm)		乙醇中紫外吸收 $\lambda_{\text{最大}}$ (nm)		光 谱		柱色谱中所处的馏分
	分离的	已知的	分离的	已知的	分离的	已知的	谱图类别	图 号	
异 丁 醛	0.46	0.46	363	363	366	362	常量红外	8	3
丙 酮	0.35	0.33	360	360	362	362	微量红外	9	4
乙 醛	0.29	0.29	357	357	357	357	常量红外	10	4
甲基异丙基甲酮	0.53	0.52	360	360	365	365	常量红外	11	1
丁 烯 醛	0.41	0.42	370	370	374	376	微量红外	12	4—5
丙 醛	0.40	0.40	363	363	361	361			3
丁 烯 酮	0.44	0.44	360	360	369	364			4

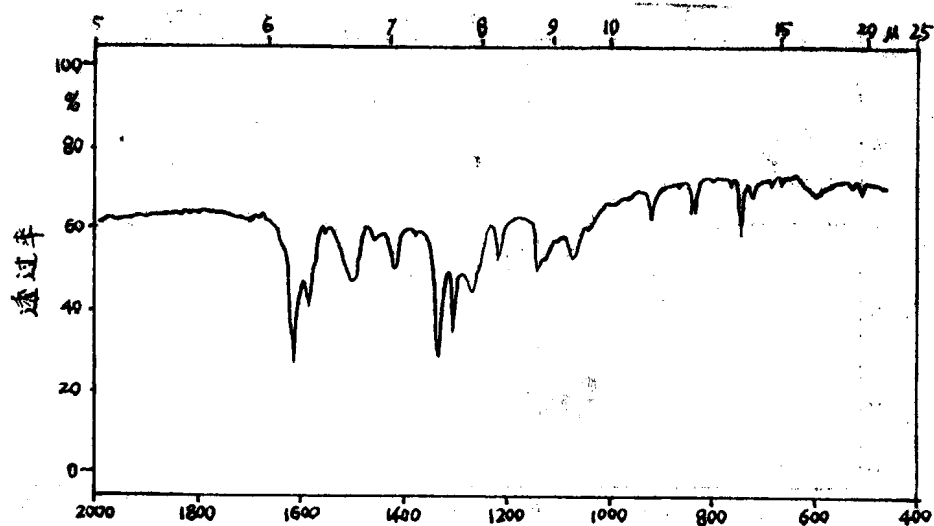


图 8 分离出的异丁醛之红外光谱图
(与Sadtler标准谱图9126异丁醛一致)

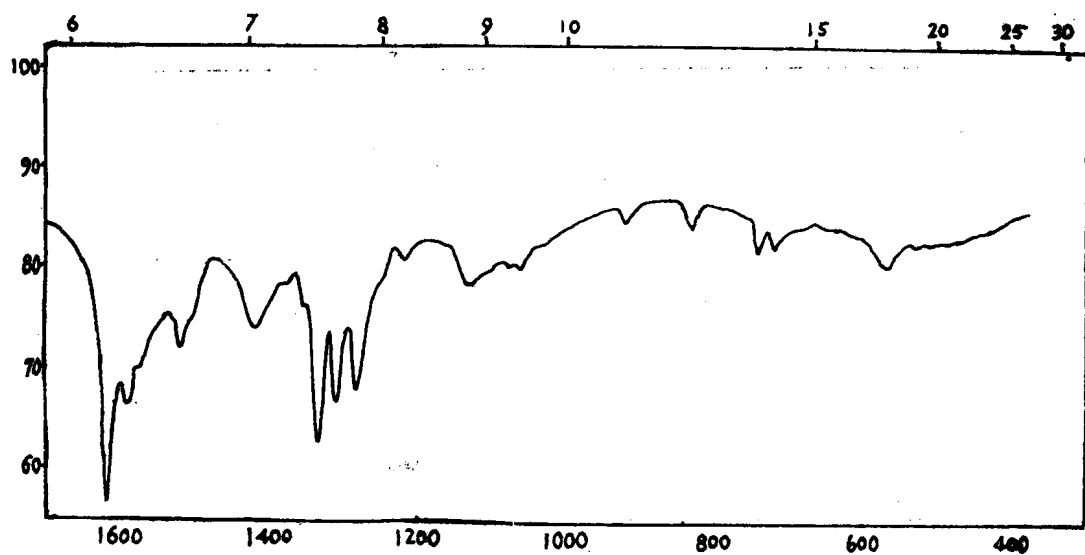


图 9 分离出的丙酮之微量红外光谱图
(与已知丙酮之微量红外光谱图相符)

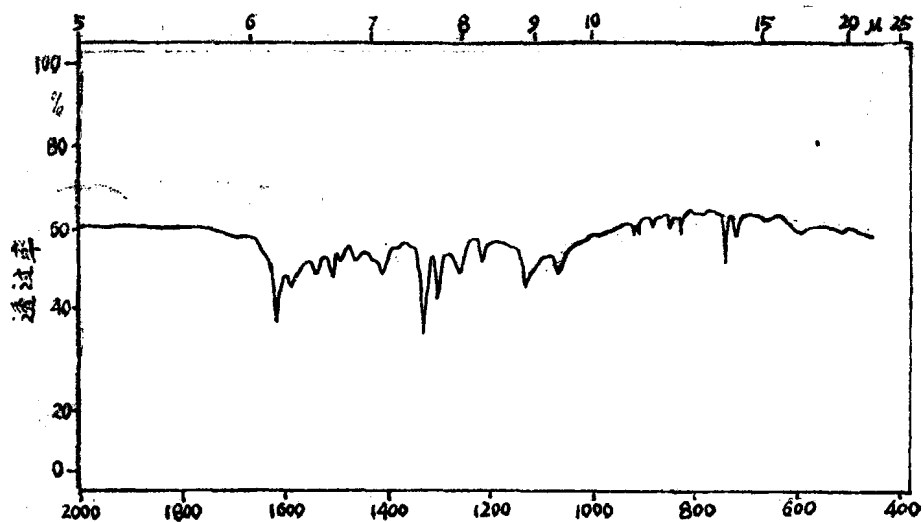


图10 分离出的乙醛脌之红外光谱图
(与DMS卡2170乙醛脌谱图一致)

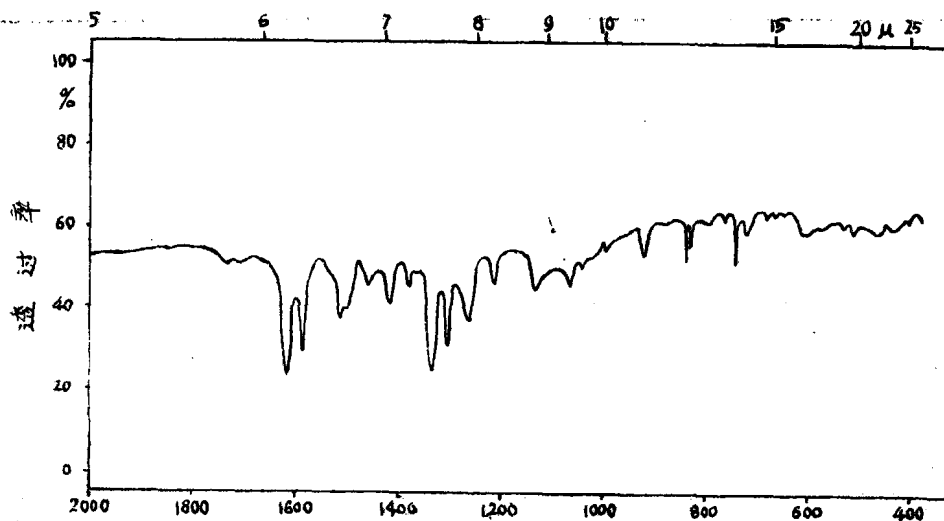


图11 分离出的甲基异丙基甲酮之红外光谱图
(与DMS卡2150甲基异丙基甲酮脌谱图相符)

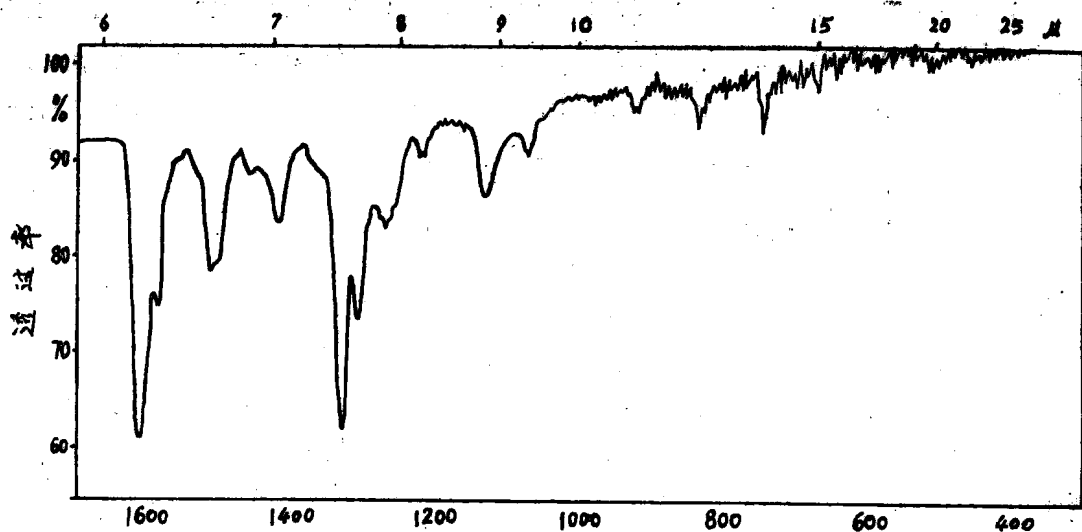


图12 分离出的丁烯醛之微量红外光谱图
(与已知的丁烯醛微量红外光谱图一致)

结 论

采用制备液相色谱、薄层色谱结合红外光谱、紫外光谱和显微融点测定等方法共分离、鉴定出烯醛一步法合成异戊二烯水相产品中C₅以下八个单体酮醛化合物，即异戊醛、异丁醛、丙酮、乙醛、甲基异丙基甲酮、丁烯醛、丙醛和丁烯酮。该水相产品中所含酮醛化合物的总量约为0.22%（重量）。

参 考 文 献

1. F. E. Critchfield, "Organic Functional Group Analysis", Pergamon Press Inc., London, 1963, P78.
2. 陈汝熙, 郑文儒, 段玉容, 薄层色谱分析含氧化合物和高聚物, 中德色谱学术讨论会, 1981年.
3. J. G. Kirchner, "Thin Layer Chromatography" 2nd Edition, John Wiley & sone, Inc., USA 1978, P 546.
4. Sadtler Infrared Spectra No. 4176, 1967.

致 谢

本报告中有些数据如常量红外光谱由本所103组 于翠琴、微量红外光谱由地质研究所罗大恒、紫外光谱由本所301组 赵建生和郭志全、显微晶形摄象由本所二室张汉提供，在此一并致谢。

Analysis of Ketonic and Aldehydic Constituents in the Liquid Product of One-Step Synthesis Process of Isoprene from Isobutylene and Formaldehyde Part I Qualitative Analysis of Ketones and Aldehydes

Wu Yunxia Zheng Wenru Zhao Jidong Chen Ruxi

Abstract

This paper concerns the study of ketonic and aldehydic components in the liquid product (waste water) produced in the one-step process of isoprene from isobutylene and formaldehyde. Because of the complexity of constituent the carbonyl compounds were previously converted quantitatively to 2, 4-dinitrophenylhydrazone derivatives (2, 4-DNPHs) which were precipitated from waste water. A combined method of preparative column chromatograph and thin layer chromatography was used for separating the 2, 4-DNPH derivatives into individual components which were identified by R_f , IR, UV and microscopic melting point.

Eight ketones and aldehydes (below C_6) were isolated and identified in the liquid product of one-step synthesis process of isoprene.

丁烯氧化脱氢气相产物中 微量炔烃的气相色谱分析

董 坤 年

摘 要

本文提出一种用气相色谱法测定丁烯氧化脱氢气相产物中微量乙炔、丙炔、丁炔—1及乙烯基乙炔的分析方法。炔烃的最小检测浓度是1 ppm,相对偏差小于10%。在色谱系统中,采用了两根不同填料的色谱柱及一个切换阀。

前 言

丁二烯—1, 3所含微量杂质,特别是微量炔烃的存在,会直接影响顺丁橡胶的聚合速度及聚合物的物性。用气相色谱法测定精丁二烯—1, 3中的微量杂质已有报导。Corcia等^[1, 2]采用不同浓度的苦味酸改质的具有不同比表面的石墨化碳黑作固定相,使二十个杂质峰(包括丙炔、丁炔—1)在主峰丁二烯—1, 3之前出峰,这对微量杂质的测定十分有利。国内^[3]采用 β , β' -氧二丙腈和角鲨烷两种固定相,用二次进料的方法分别对精丁二烯—1, 3中微量三碳炔和四碳炔进行了分析。

有关粗丁二烯—1, 3中微量炔烃的分析,特别是丁烯氧化脱氢气相产物(以下简称气相产物),因其中除主要含丁二烯—1, 3外,还含有较大量的四碳烷、烯烃及小量的乙烯、丙烯及含氧化合物。这些物质的存在,特别是含氧化合物的干扰,都使微量炔烃的分析变得复杂而困难。

本文采用GDX—501和Tenax GC两种高分子聚合固定相。它们都具有良好的热稳定性^[4, 5]。试验表明, GDX—501能将气相产物中乙炔、丁炔—1及乙烯基乙炔和其它组份(乙烯、乙烷、丙烯、丙烷、正丁烷、异丁烷、反丁烯—2、顺丁烯—2、丁二烯—1, 3及含氧化合物)分离;而Tenax GC则具有从气相产物碳四烯烃中分离出微量丙炔的特性。

本文列出了在选定的气相色谱条件下对三碳炔样(主要含丁二烯—1, 3及丙炔)、四碳炔样(主要含丁二烯—1, 3、丁炔—1及乙烯基乙炔)及气相产物的分析结果,并着重讨论了有关高含量组份中微量组份分析峰切割(Peak-Cutting)流程以及气相产物中微量炔烃的定性定量问题。本方法的主要特点是:样品用量少,毋需浓缩(每次分析只需1.6毫升),一次进料,用一个检测器就能测出气相产物中微量乙炔、丙炔、丁炔—1及乙烯基乙炔。对

丁炔-1的最小检测量为1.0ppm,对丙炔为0.5ppm,相对偏差<10%,分析时间1小时左右。为精丁二烯-1,3或粗丁二烯-1,3中微量炔烃的测定提供了一个简便易行的分析方法。

试验结果及讨论

一、气相色谱条件

所用经改装的GC-501型气相色谱仪为山东滕县无线电厂生产。

1. GDX-501色谱柱(以下简称柱I)

柱尺寸: 6 m × 2 mm 不锈钢螺旋柱;

填料粒度: 60—80目;

柱温: 90℃;

氮气流速: 23毫升/分。

图1所示为三碳炔和四碳炔混合样在上述条件下的色谱图。

图2为气相产物在上述条件下的色谱图。

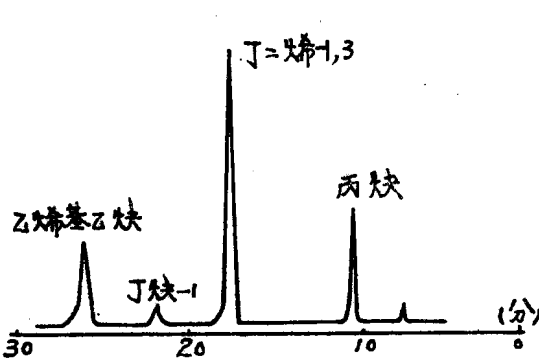


图1 三碳炔和四碳炔混合样在GDX-501柱上的色谱图

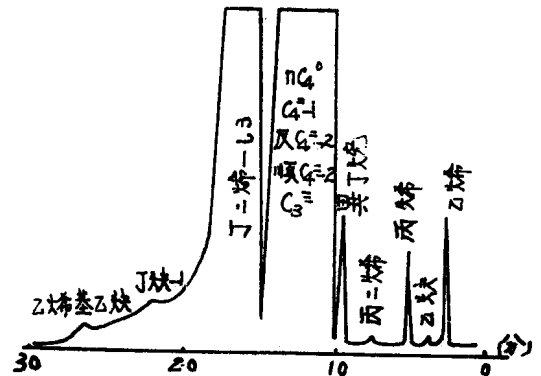


图2 气相产物在GDX-501柱上的色谱图

从图1及图2可见,在GDX-501色谱柱上能满足大量丁二烯-1,3和微量丁炔-1及乙烯基乙炔的分离。

2. Tenax GC柱(以下简称柱II)

柱尺寸: 45cm × 3 mm 不锈钢U型柱;

填料粒度: 60—80目;

柱温: 32℃;

柱I + 柱II 氮气流速: 23毫升/分。

图3为丙炔和四碳烯烃混合样在柱I + 柱II串联柱上的色谱图。试验结果表明,柱I和柱II串联使用能从大量四碳烯烃中分离出丙炔。

3. 色谱流程

在测定高含量组份中的微量组份(特别是当测定紧靠丰量组份之后出峰的微量组份)