

# 气相色谱法测定苯乙酮不对称硅氢化反应的转化率

姚金水 蒋文强

(山东轻工业学院化学工程系 济南 250100)

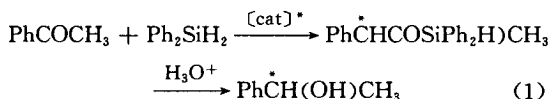
**提 要** 建立了由气相色谱法测定苯乙酮不对称硅氢化反应转化率的定量方法,操作简便、迅速,重复性和精密度较好,多个样品各重复 6 次的变异系数均小于 1%,且结果与 <sup>1</sup>HNMR 法测定结果一致。

**关键词** 气相色谱法,苯乙酮,α-苯基乙醇,不对称硅氢化

**分类号** O658/Q621

## 1 前言

苯乙酮常作为不对称还原尤其是不对称硅氢化反应(式 1)的酮类底物<sup>[1,2]</sup>,它方便易得,产物稳定性好,比旋光度值大。一般利用 <sup>1</sup>HNMR 测定其转化率及最终的化学产率,即利用苯乙酮中乙酰基质子(δ2.6)单峰与产物 α-苯基乙醇中甲基质子(δ1.47)双峰的积分值之比来测定反应混合物中苯乙酮与 α-苯基乙醇的摩尔比。该法快速准确,但核磁谱仪在实验室中比较少见,且测试及维护费用昂贵。我们在进行苯乙酮不对称硅氢化反应研究时<sup>[3,4]</sup>,利用现有条件,采用气相色谱法测定反应转化率,摸索出了合适的色谱操作条件,测定结果与 <sup>1</sup>HNMR 法一致。



## 2 实验部分

### 2.1 仪器

SP-2305 型气相色谱仪(北京分析仪器厂),配有 HP-3304 微处理机。Bruker AC-P200 核磁共振谱仪(200MHz,CDCl<sub>3</sub>,TMS)。

### 2.2 试剂

苯乙酮为分析纯试剂,二甲基二氯硅烷(DMCS)为光谱纯试剂,二苯基硅烷、催化剂按文献<sup>[3]</sup>制备。

### 2.3 色谱条件

色谱柱为硅烷化白色 102 担体担载 10%PEG 20M 不锈钢柱,φ 2 mm×1 m;载气 H<sub>2</sub>,流速 50 mL/min;热导检测器;柱温 160 °C,汽化室温度 200 °C,检测室温度 190 °C。

### 2.4 不对称硅氢化反应转化率的测定

不对称硅氢化反应操作按文献<sup>[3]</sup>进行。取反应一定时间的混合液,以 10%盐酸及丙酮溶液于 0 °C 下水解 1 h(水解反应可定量进行),用饱和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 中和后以乙醚萃取,取有机相在气相色谱仪上检测。

## 3 结果与讨论

产品混合物的气相色谱图如图 1 所示。

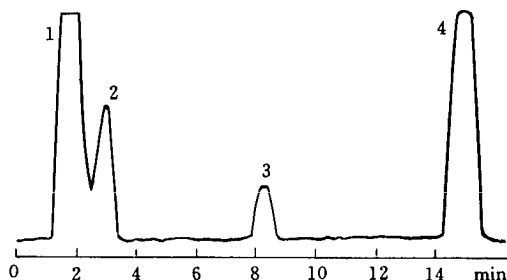


图 1 产品混合物 GC 图

Fig. 1 Chromatogram of product mixture

- 1. 乙醚(ether), 2. 丙酮(acetone),
- 3. 苯乙酮(acetophenone),
- 4. α-苯基乙醇(α-phenyl ethanol)。

反应转化率的计算公式为:

$$P = \frac{S_1 / (R_1 M_1)}{S_1 / (R_1 M_1) + S_2 / (R_2 M_2)} =$$
$$(1 + \frac{S_2}{S_1} \cdot \frac{R_1 M_1}{R_2 M_2})^{-1}$$

其中, P 为转化率, S 为峰面积, R 为克分子响应值(RMR 值), M 为摩尔质量, 1 代表 α-苯基乙醇, 2 代表苯乙酮, M<sub>1</sub> = 122, M<sub>2</sub> = 120。

苯乙酮的 R<sub>2</sub> 可测, 而纯的 α-苯基乙醇难于得到, 因而无法测 R<sub>1</sub> 值, 但按经验的“基团贡献法”估

计,  $R_1=161, R_2=163$ , 这样,

$$P = (1 + S_2/S_1 \cdot \frac{122 \times 161}{120 \times 163})^{-1} \approx (1 + S_2/S_1)^{-1}$$

$$= \frac{S_1}{S_1 + S_2}$$

按以上公式由测得的苯乙酮与  $\alpha$ -苯基乙醇峰面积之比即可求得反应转化率, 无需定量进样, 也无需蒸除溶剂和考虑溶剂量的影响。而利用  $^1\text{HNMR}$  法, 必须除掉丙酮, 因乙酰质子对苯乙酮乙酰质子峰有干扰。

为了考察该法的准确性, 我们将该法测得的结

果与  $^1\text{HNMR}$  法所得的结果进行比较(表 1)发现, 二者吻合得很好。

表 1 GC 法和  $^1\text{HNMR}$  法测定结果的比较

方法 Method	测量样品号 Sample code			
	1	2	3	4
GC	89.69%	71.15%	55.41%	36.65%
$^1\text{HNMR}$	89.36%	71.30%	55.45%	36.48%

GC 法快速准确, 4 个反应样品 6 次重复测定的变异系数均小于 1%, 测量结果列于表 2 中。

表 2 GC 分析结果

Table 2 Analysis results by GC

样 品 Sample	分析结果 Analysis results (%)						平均 Average	CV(%)
	1	2	3	4	5	6		
1	90.38	89.21	89.95	89.14	89.38	90.10	89.69	0.58
2	71.89	71.11	70.28	70.90	71.62	71.08	71.15	0.79
3	55.82	55.21	55.06	55.71	55.18	55.29	55.41	0.56
4	36.21	36.48	36.94	36.52	36.90	36.85	36.65	0.80

## 参 考 文 献

- 1 Balavvoine G, Clinet J C, Lellouchi I. *Tetrahedron Lett*, 1989, 30:5141-5144
- 2 Brunner H, Kürzinger A. *J Organomet Chem*, 1988,

346:413-424

- 3 李 弘, 姚金水, 何炳林. *中国科学(B辑)*, 1997, 27: 316~320
- 4 李 弘, 姚金水, 何炳林. *催化学报*, 1997, 18:341~344

# Determination of Conversion of Asymmetric Hydrosilylation of Acetophenone by Gas Chromatography

Yao Jinshui and Jiang Wenqiang

(Department of Chemical Engineering, Shandong Institute of Light Industry, Jinan, 250100)

**Abstract** A gas chromatographic method to determine the conversion of asymmetric hydrosilylation of acetophenone has been established. The gas chromatographic conditions were as follows: column, 10% PEG20M on white 102 support (DMCS), 1 m  $\times$  2 mm i. d. stainless-steel column; column temp., 160  $^{\circ}\text{C}$ ; injector temp., 200  $^{\circ}\text{C}$ ; thermal conductivity detector temp., 190  $^{\circ}\text{C}$ ; carrier gas  $\text{H}_2$  with flow rate of 50 mL/min. The results show that the method is simple and rapid, and has good reproducibility. The coefficient of variation of the method was less than 1% ( $n=6$ ). The results were also confirmed with  $^1\text{HNMR}$ .

**Key words** gas chromatography, acetophenone,  $\alpha$ -phenyl ethanol, asymmetric hydrosilylation