

· 快 讯 ·

# 手性毛细管气相色谱跟踪苯乙酮 不对称催化氢化反应过程<sup>①</sup>

许翩翩 阮源萍 高景星

(厦门大学化学系 固体表面物理化学国家重点实验室 物理化学研究所 厦门 361005)

在开发研究芳香酮氢化反应的新型手性催化剂时,通常采用苯乙酮不对称催化氢化生成苯乙醇的反应效率来评价手性氢化催化剂的性能<sup>[1]</sup>.因此,建立一种跟踪监测苯乙酮不对称催化氢化反应过程的氢化转化率和产物的对映体过剩值(e.e.%)与反应时间关系的快速分析方法,对于考察手性催化剂的性能,了解不对称催化作用机理和优化反应条件等具有重要的意义.苯乙醇对映体拆分可用气相色谱法和高效液相色谱法<sup>[2-4]</sup>,但文献中很少见到用手性高效色谱法直接对不对称合成反应过程进行跟踪监测.我们采用 $\beta$ -环糊精手性柱的毛细管气相色谱法直接分析苯乙酮催化氢化反应过程的样品液,从色谱数据得出反应过程的转化率和产物的e.e.值.经过大量的实验表明,这一方法具有操作简便、快速、数据可靠准确等优点.

1) 实验条件: SP 3420 气相色谱仪,配 FID 检测器(BEIFEN);全甲基化 $\beta$ -环糊精涂壁弹性石英毛细管柱(Chrompack CP-cyclodextrin $\beta$ -236-M 19, I. D. 0.25 mm $\times$  50 m);氢气作载气,线流速控制在约 35 cm/s;气化温度: 250 $^{\circ}$ C;柱温: 105 $^{\circ}$ C;采用分流进样,每次进样 0.3  $\mu$ L.实验采用自行研制的胺膦钌配合物催化剂,(S)-(-)-1-苯乙醇,(R)-(+)-1-苯乙醇,苯乙酮和 D,L- $\alpha$ -苯乙醇均为日本特级试剂,正己烷、异丙醇、二氯甲烷、甲苯等为国产分析纯试剂.

2) 溶剂、底物和产物的色谱行为: 为了满足跟踪反应过程的要求,考察了 90~120 $^{\circ}$ C 柱温范围内异丙醇、正己烷、甲苯等溶剂,苯乙酮和苯乙醇的对映体在全甲基化 $\beta$ -环糊精涂壁弹性石英毛细管柱的色谱行为,确定最佳柱温为 105 $^{\circ}$ C.图 1 给出分离色谱图,由此可见,溶剂、苯乙酮和苯乙醇对映体完全分离,溶剂峰不干扰底物和产物的色谱分析.(R)-(+)-苯乙醇在(S)-(-)-苯乙醇之前出峰.精密度实验表明,苯乙醇消旋体中两个对映体的归一化百分含量为 50.1: 49.9(n=6),与合理值(50:50)相吻合.

3) 反应过程的跟踪监测: 在不同时间,从反应体系中取出 50~100 $\mu$ L 的样品液,加适量的溶剂稀释后,取 0.3 $\mu$ L 直接注入色谱柱分析.根据峰面积计算不同反应时间的转化率和产物的 e.e. 值,对照保留值确定产物苯乙醇主要对映体的构型.图 2 给出两种自行研制催化剂催化苯乙酮氢化反应过程的转化率和 e.e. 值随反应时间的变化曲线.图 2(a) 表明,延长反应时间,转化率上升,但 e.e. 值明显下降.图 2(b) 表明,e.e. 值随反应时间延长仅缓慢降低.后者的最高转化率和 e.e. 值均优于前者,说明(S)-RuH<sub>2</sub>L 催化剂性能优于(R)-RuCl<sub>2</sub>L 催化剂.

<sup>①</sup> 本文 1998-06-20 收到; 国家自然科学基金资助项目

本文建立的快速色谱分析方法,还可以用于其它手性芳香酮的不对称催化氢化反应过程的跟踪监测,这对于设计合成新型手性催化剂,选择最佳反应条件,都具有重要的意义。

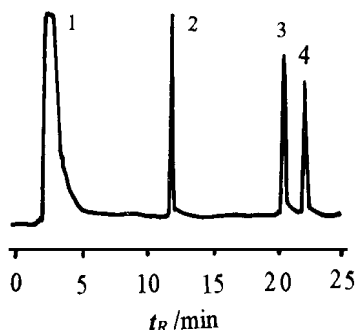


图 1 样品色谱图

1. 溶剂, 2. 苯乙酮, 3. (*R*)-  
苯乙醇, 4. (*S*) 苯乙醇,  
柱温: 105°C

Fig. 1 Chromatogram of analyte  
solution

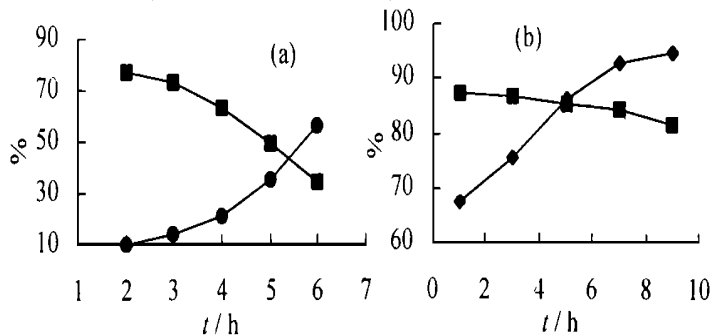


图 2 不同反应时间转化率和 e. e. 值变化

○ 转化率; ■ e. e. 值

(a) 催化剂: (*R*)-Ru Cl<sub>2</sub>L, 产物苯乙醇主要构型为 (*S*)

(b) 催化剂: (*S*)-Ru H<sub>2</sub>L, 产物苯乙醇主要构型为 (*R*)

Fig. 2 The change of conversion and e. e. value with reaction  
time

## 参 考 文 献

- 1 Hashiguchi S, Fujii A, Takehara J et al. Asymmetric Transfer Hydrogenation of Aromatic Ketones Catalyzed by Chiral Ruthenium(II) Complexes, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117 7 562~ 7 563
- 2 吴兰均, 李智, 宓爱巧等. 对映体的气相色谱II. 手性芳香二级醇的分离测定. 色谱, 1996, 14(2): 81~ 85
- 3 Schmalzing D, Jung M, Mayer S et al. Extending the scope of Enantiomer Separations on Chirasil-Dex by GLC-Comparison with Permethylated beta-cyclodextrin Dissolved in OV-1701, *HRC-J. of High Res. Chromatogr.* 1992, 15 723~ 729
- 4 Wainer L W, Stiffin R E, Shibata T. Resolution of enantiomeric aromatic alcohols on a cellulose tribenzoate high-performance liquid chromatography chiral stationary phase, *J. Chromatogr.* 1987, 411 139~ 151

## Analytical Control of Asymmetric Transfer Hydrogenation of Acetophenone using Chiral Capillary Gas Chromatography

Xu Pianpian Ruan Yuanping Gao Jingxing

(Dept. of Chem., State Key Lab. for Phys. Chem. of Solid Surf.,  
Inst. of Phys. Chem., Xiamen Univ., Xiamen 361005)

### Abstract

This paper deals with the process analysis of asymmetric transfer hydrogenation of acetophenone by using Chiral capillary gas chromatography. The solvents, acetophenone and phenylethanol enantiomers were well-separated on a Chrompack CP-cyclodextrin- $\beta$ -236-M19 column with FID detector. The racemic phenylethanol was determined and the relative content of the enantiomer was 50.1: 49.9 ( $n=6$ ). The chromatographic separation enable accurate determination of e. e. value and conversion (%) of acetophenone. The absolute configuration of the major enantiomer of phenylethanol was determined from the elution order. This method may be suitable for research in process of asymmetric transfer hydrogenation of aromatic ketones.

### Key words

Chiral Capillary Gas Chromatography, Phenylethanol Enantiomers