

# 钨离子催化氧化（RICO）分析饱和烃类化合物

## 1 原理

在三氯化钨的催化下，高碘酸钠可以将烃类化合物进行氧化，其中烷烃会被首先氧化成醇类化合物，如果是叔碳被氧化后，无法继续被氧化，而仲碳会被进一步氧化为酮类化合物。如果体系中出现芳烃，会被氧化为羧酸，并进一步在纯化过程中被硅胶吸附，不影响醇的检测。

## 2 试剂与材料

试剂：三氯化钨，高碘酸钠，四氯化碳，乙腈，水，硅胶或碱改硅胶，无水硫酸钠，二氯甲烷。

材料：40 mL 玻璃瓶，量筒，转子，色谱柱（SPE 或四组分用柱子），玻璃滴管，氮吹仪，取样器。

## 3 操作方法

### 3.1 取样和反应

取 40 mL 玻璃瓶，装入 10 ~ 30 mg 饱和分，三氯化钨 15 mg，高碘酸钠 0.25 g，加入溶剂四氯化碳（ $\text{CCl}_4$ ）2 mL，乙腈（ACN）2 mL，超纯水 3 mL，加入转子。磁力搅拌反应 24 h。

### 3.2 还原反应

如果需要进行酮类化合物的还原反应，可以使用异丙醇铝对其进行还原。

还原反应使用萃取得到的 RICO 反应产物，氮气吹干所有溶剂后，加入 4.5 mL  $\text{CCl}_4$ ，0.5 mL 异丙醇，0.17 g 异丙醇铝，然后在 50℃ 下搅拌反应 24 h。反应结束后，加入 3 ~ 5 mL 浓度为 2 M 的盐酸终止反应。

### 3.3 产物纯化

反应产物使用  $\text{CCl}_4$  萃取，分三次每次加 2 mL 萃取三次，用玻璃滴管取下层有机相，提取出萃取产物后氮吹或通风橱挥干。

硅胶提前 4 h 在烘箱中用 110℃ 活化 4 h，装色谱柱，地化四组分用的柱子加 5.5 g 硅胶或碱改硅胶（填到 80% 左右），盖少量无水硫酸钠。

挥干后的反应产物用 1 ~ 2 mL 的重蒸二氯甲烷（DCM）溶解，柱子用 10 mL DCM 润湿，然后加溶解的反应产物，上样完成后加一点硅胶防返混，产物用 40

mL DCM 洗脱，收集后挥发浓缩至 1 mL。

#### 4 产物分析方法

产物分析需要用 ESI(-) 进行分析。浓缩后的样品取 20  $\mu$ L，溶解在 1 mL 甲苯/甲醇 1:1 的溶剂中，并加入 15  $\mu$ L 氨水（25%）。样品使用 FT-ICR MS 进行分析。

除直接质谱分析之外，还可以使用吡啶衍生化方法处理其中的醇酮类化合物，并且直接在 ESI(+) 的条件下进行分析。

#### 5 安全风险点及防护措施

##### 5.1 安全风险点

1) 钪离子催化氧化和异丙醇铝还原反应需要使用水浴锅加热，需注意水浴锅的液面高度。

2) 异丙醇铝反应产物需要使用浓度为 2M 的盐酸进行猝灭，需注意腐蚀。反应产物纯化使用碱改硅胶进行，需防止强碱性的碱改硅胶腐蚀。

##### 5.2 防护措施

1) 钪离子催化氧化和异丙醇铝还原反应水浴锅加热温度分别为 40 $^{\circ}$ C 和 50 $^{\circ}$ C，水浴锅需按照实验室要求每 30 min 巡查一次，检查温度稳定情况和液面高度，液面需要高于反应溶液高度。同时反应瓶需要完全拧紧，尽量减少漏气，反应过程中发现反应瓶内溶剂减少时，同时补充三种溶剂。

2) 取用 2M 盐酸时，佩戴防酸手套。取用碱改硅胶时，佩戴手套，取用后剩余的碱改硅胶全部回收，并擦干净陶瓷碗。