



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116023249 A

(43) 申请公布日 2023.04.28

(21) 申请号 202310073646.1

B01J 31/24 (2006.01)

(22) 申请日 2023.01.17

(71) 申请人 山东京博石油化工有限公司

地址 256500 山东省滨州市博兴县经济开发
区

(72) 发明人 史会兵 王鹏 冯保林 杨桂爱

晏耀宗 赵德明 张川 李寿丽

王耀伟 张凤岐 栾波

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限

公司 11227

专利代理师 李伟

(51) Int. Cl.

C07C 51/14 (2006.01)

C07C 53/126 (2006.01)

C07C 53/128 (2006.01)

权利要求书1页 说明书8页 附图4页

(54) 发明名称

一种异戊烯制备羧酸的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种异戊烯制备羧酸的方法，包括：将异戊烯和水在催化剂的作用下在CO中进行氢羧化反应，得到羧酸，所述催化剂选自酸或酸、过渡金属钨配合物和有机膦配体的组合。在异戊烯制备羧酸的过程中，在酸催化条件下，得到异戊烯转化率90-99%，产物2,2-二甲基丁酸选择性为73-95%；在酸/钨/有机膦配体催化条件下，异戊烯转化率32-99%，产物3-甲基戊酸选择性为25-95%。该方法相比于现有报道的多步骤合成方法，可一步法获取所需高附加值化学品；分离和纯化步骤操作简单，且产品纯度高。

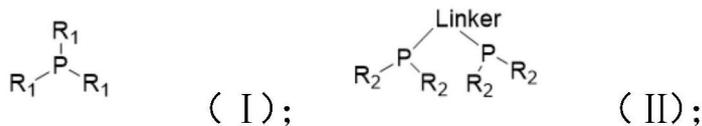
1. 一种异戊烯制备羧酸的方法,包括:

将异戊烯和水在催化剂的作用下在CO中进行氢羧化反应,得到羧酸,所述催化剂选自酸或酸、过渡金属钯配合物和有机膦配体的组合。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述酸选自硫酸、磷酸、盐酸、氢氟酸、路易斯酸和固体酸中的一种或多种,所述酸为酸的水溶液,浓度为30~90wt%。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述过渡金属钯配合物选自醋酸钯、二氯化钯、乙酰丙酮钯、二氯二乙腈钯、二氯二苯甲腈钯、钯/碳和四(三苯基膦)钯中的一种或多种,所述过渡金属钯配合物与所述异戊烯的摩尔比为1:50000~1:10。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述有机膦配体选自如式(I)所示和如式(II)所示的有机膦配体中的一种或多种;



其中, $R_1 \sim R_2$ 各自独立的选自烷基或芳基。

5. 根据权利要求1或4所述的方法,其特征在于,所述有机膦配体选自三正丁基膦、三正丁基亚磷酸酯、三苯基膦、三苯基氧膦、4,5-双二苯基膦-9,9-二甲基氧杂蒽、1,4-双(二苯基膦)丁烷、1,1'-联萘-2,2'-双二苯基膦、双(2-二苯基膦苯基)醚中的一种或多种。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述有机膦配体和所述过渡金属钯配合物的摩尔比为1:1~200:1。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述反应还包括溶剂,所述溶剂选自正己烷、正戊烷、四氢呋喃和水中的一种或多种。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述异戊烯为2-甲基-2-丁烯和2-甲基-1-丁烯的混合物。

9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述反应的温度为25~250℃,时间为1~48h。

10. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述CO的压力为0.1~20.0MPa。

一种异戊烯制备羧酸的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及异戊烯高效合成羧酸的技术领域,尤其涉及一种异戊烯制备羧酸的方法。

背景技术

[0002] 羰基化反应是烯烃(或者卤代烃)与一氧化碳、不同亲核试剂反应合成醛、羧酸、酯、酰胺等高附加值化学品的反应。当水作为亲核试剂时,在过渡金属(或酸)催化剂作用下,生成羧酸的反应称为氢羧化反应。通过该反应生成的有机羧酸类化合物(直链羧酸或支链羧酸)可以广泛应用到医药中间体、食品工业或材料等的生产中,可作为合成橡胶、树脂和有机合成的中间体,亦可作为提高汽油辛烷值的掺合剂。

[0003] 2,2-二甲基丁酸是重要的化工以及医药、农药中间体和润滑剂,其下游可制备2,2-二甲基丁酰氯、辛伐他汀和螺螨酯等重要化学品。3-甲基戊酸由于微带清香气息可用作食品添加剂,也是香料烟叶的特征香气成分;同时也广泛应用于药物合成的原料以及电子液晶方向。

[0004] 在合成以上两种羧酸的过程中存在以下问题:1)传统的工艺收率不高,产品纯度由于夹杂萃取剂或溶剂亦难以提纯,纯度一般为96%,而实际的使用过程中需要的纯度为99%及以上;2)合成步骤繁琐,需要至少2步得到目标产物;3)多步反应中温度和时间的控制也存在问题,会对收率有重要影响;4)通过异戊烯羰基化策略一步法合成目标产物在现有文献和专利的报道极少。因此,如何改善现有技术路线一步法高效合成2,2-二甲基丁酸以及3-甲基戊酸显得尤为重要。

发明内容

[0005] 本发明解决的技术问题在于提供一种异戊烯制备羧酸的方法,本申请提供的方法在酸性条件下,可高效合成2,2-二甲基丁酸,在酸性条件和过渡金属钨配合物的条件下,可高效合成3-甲基戊酸。

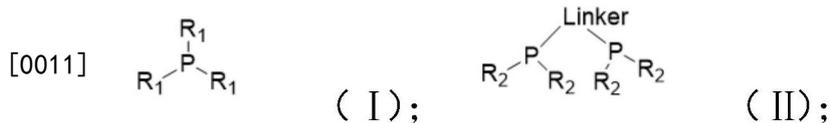
[0006] 有鉴于此,本申请提供了一种异戊烯制备羧酸的方法,包括:

[0007] 将异戊烯和水在催化剂的作用下在CO中进行氢羧化反应,得到羧酸,所述催化剂选自酸或酸、过渡金属钨配合物和有机膦配体的组合。

[0008] 优选的,所述酸选自硫酸、磷酸、盐酸、氢氟酸、路易斯酸和固体酸中的一种或多种,所述酸为酸的水溶液,浓度为30~90wt%。

[0009] 优选的,所述过渡金属钨配合物选自醋酸钨、二氯化钨、乙酰丙酮钨、二氯二乙腈钨、二氯二苯甲腈钨、钨/碳和四(三苯基膦)钨中的一种或多种,所述过渡金属钨配合物与所述异戊烯的摩尔比为1:50000~1:10。

[0010] 优选的,所述有机膦配体选自如式(I)所示和如式(II)所示的有机膦配体中的一种或多种;



[0012] 其中, $R_1 \sim R_2$ 各自独立的选自烷基或芳基。

[0013] 优选的,所述有机膦配体选自三正丁基膦、三正丁基亚磷酸酯、三苯基膦、三苯基氧膦、4,5-双二苯基膦-9,9-二甲基氧杂蒽、1,4-双(二苯基膦)丁烷、1,1'-联萘-2,2'-双二苯基膦、双(2-二苯基磷苯基)醚中的一种或多种。

[0014] 优选的,所述有机膦配体和所述过渡金属钯配合物的摩尔比为1:1~200:1。

[0015] 优选的,所述反应还包括溶剂,所述溶剂选自正己烷、正戊烷、四氢呋喃和水中的一种或多种。

[0016] 优选的,所述异戊烯为2-甲基-2-丁烯和2-甲基-1-丁烯的混合物。

[0017] 优选的,所述反应的温度为25~250℃,时间为1~48h。

[0018] 优选的,所述C0的压力为0.1~20.0MPa。

[0019] 本申请提供了一种异戊烯制备羧酸的方法,包括:将异戊烯和水在催化剂的作用下在C0中进行氢羧化反应,得到羧酸,所述催化剂选自酸或碱、过渡金属钯配合物和有机膦配体的组合。本申请提供的羧酸的制备方法,在酸性条件下,不引入过渡金属催化剂,异戊烯可高效转化为2,2-二甲基丁酸;引入酸、过渡金属钯配合物和有机膦配体可高效合成3-甲基戊酸;因此,本申请通过催化剂体系的调节,能够更加高效高选择性地合成所需要的化学品;传统工艺制造2,2-二甲基丁酸以及3-甲基戊酸收率不高,产品纯度由于夹杂萃取剂或溶剂亦难以提纯,通过该方法合成的产物羧酸纯度可达到98%以上;进一步的,通过氢羧化反应得到的两种羧酸可广泛应用到医药中间体、食品工业或材料等的生产中;可作为合成橡胶、树脂和有机合成的中间体、可作为提高汽油辛烷值的掺合剂和可作食品添加剂或香料烟叶的特征香气成分。另外,现有合成目标产物的步骤繁琐,需要至少两步得到产品,多步反应中温度和控制时间的问题,会对收率有重要影响;本申请提供的方法可一步法高效合成目标产物,步骤简单且产物易分离。

附图说明

[0020] 图1为本发明实施例1中制备的2,2-二甲基丁酸的GC曲线图;

[0021] 图2为本发明实施例1中制备的2,2-二甲基丁酸的氢谱图;

[0022] 图3为本发明实施例1中制备的2,2-二甲基丁酸的碳谱图;

[0023] 图4为本发明实施例10中制备的3-甲基戊酸的GC曲线图;

[0024] 图5为本发明实施例10中制备的3-甲基戊酸的氢谱图;

[0025] 图6为本发明实施例10中制备的3-甲基戊酸的碳谱图。

具体实施方式

[0026] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权利要求的限制。

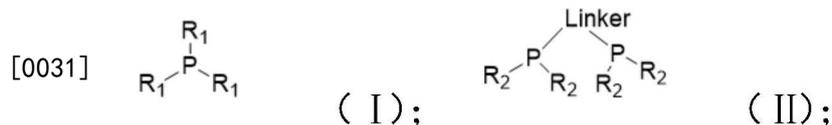
[0027] 鉴于现有技术中烯烃高效合成2,2-二甲基丁酸和3-甲基戊酸的需求,本申请提供

了一种酸性条件下异戊烯发生氢羧化反应高效合成2,2-二甲基丁酸或3-甲基戊酸的方法,具体为酸性条件下,不添加过渡金属催化剂,可高效合成2,2-二甲基丁酸,在酸和过渡金属钯配合物条件下,可高效合成3-甲基戊酸。具体的,本发明实施例公开了一种异戊烯制备羧酸的方法,包括:

[0028] 将异戊烯和水在催化剂的作用下在CO中进行氢羧化反应,得到羧酸,所述催化剂选自酸或酸、过渡金属钯配合物和有机膦配体的组合。

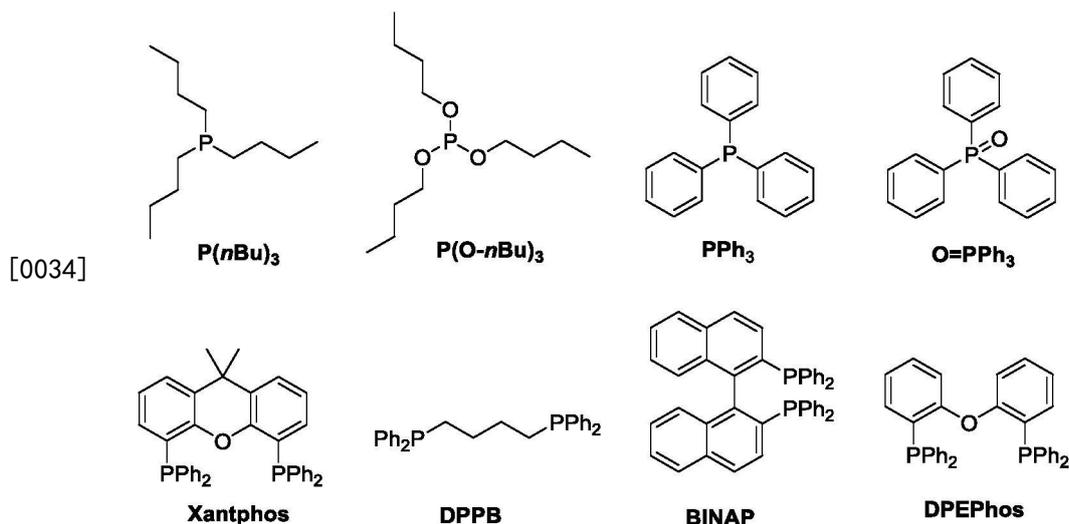
[0029] 在上述制备方法中,在酸性条件下,不引入过渡金属钯配合物,异戊烯可高效转化为2,2-二甲基丁酸,在此过程中,所述酸具体为酸溶解至水中的酸性溶液,其浓度为10~90wt%;所述酸选自硫酸、磷酸、盐酸、氢氟酸、路易斯酸(BF_3)和固体酸中的一种或多种,具体的,所述硫酸的浓度为90wt%,所述盐酸、所述氢氟酸和所述三氟化硼的浓度为30wt%,所述磷酸的浓度为80wt%;在本申请中,所述酸选自90wt%的硫酸。

[0030] 而在加入酸和过渡金属钯配合物的条件下,异戊烯可高效合成3-甲基戊酸;在此制备过程中,催化体系包括酸、过渡金属钯配合物和有机膦配体;所述酸具体为酸溶解至水中的酸性溶液,其浓度为10~90wt%;所述酸选自硫酸、磷酸、盐酸、氢氟酸、路易斯酸(BF_3)和固体酸中的一种或多种,具体的,所述硫酸的浓度为90wt%,所述盐酸、所述氢氟酸和所述三氟化硼的浓度为30wt%,所述磷酸的浓度为80wt%,在本申请中,所述酸选自90wt%的硫酸。所述过渡金属钯配合物选自醋酸钯($\text{Pd}(\text{OAc})_2$)、二氯化钯(PdCl_2)、乙酰丙酮钯($\text{Pd}(\text{acac})_2$)、二氯二乙腈钯($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$)、二氯二苯甲腈钯($\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$)、钯/碳(Pd/C)和四(三苯基膦)钯($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)中的一种或多种,所述过渡金属钯配合物与所述异戊烯的摩尔比为1:50000~1:10;具体的,所述过渡金属钯配合物选自醋酸钯,所述过渡金属钯配合物与所述异戊烯的摩尔比为1:10000~1:1000,更具体为1:5000。所述有机膦配体选自如式(I)所示和如式(II)所示的有机膦配体中的一种或多种;



[0032] 其中, $\text{R}_1 \sim \text{R}_2$ 各自独立的选自烷基或芳基。

[0033] 更具体的,所述有机膦配体选自三正丁基膦($\text{P}(\text{nBu})_3$)、三正丁基亚磷酸酯($\text{P}(\text{O-nBu})_3$)、三苯基膦(PPh_3)、三苯基氧膦($\text{O}=\text{PPh}_3$)、4,5-双二苯基膦-9,9-二甲基氧杂蒽(Xantphos)、1,4-双(二苯基膦)丁烷(DPPB)、1,1'-联萘-2,2'-双二苯基膦(BINAP)、双(2-二苯基膦苯基)醚(DPEPhos),最优选的有机膦配体为三苯基膦(PPh_3);上述有机膦配体的结构具体如下所示;本申请对所述有机膦配体的来源没有特别的限制,可以按照本领域技术人员熟知的方法制备,也可以通过市售获得;



[0035] 在上述催化体系中,所述有机膦配体与所述过渡金属钯配合物的摩尔比为1:1~200:1,具体的,所述有机膦配体与所述过渡金属钯配合物的摩尔比为1:1~50:1,更具体为10:1。

[0036] 本申请在制备羧酸的过程中,可加入溶剂,所述溶剂可选自正己烷、正戊烷、四氢呋喃和水中的一种或多种,具体的,所述溶剂选自正己烷。所述反应的温度为25℃~250℃,具体的,所述反应的温度为50~150℃,更具体的,所述反应的温度为100℃;所述反应的时间为1~48h,具体为5~15h,更具体为10h。所述氢羧基化的反应的一氧化碳(CO)压力为0.1~20.0MPa,具体为1.0~5.0MPa,更具体为2.0MPa。

[0037] 在本申请中,所述异戊烯为2-甲基-2-丁烯和2-甲基-1-丁烯的混合物,二者摩尔比例不受限制,具体的,所述异戊烯为摩尔比为90:10的2-甲基-2-丁烯和2-甲基-1-丁烯。

[0038] 本申请异戊烯制备羧酸的方法具体为:向反应瓶中依次加入一定浓度的酸或钯催化剂、膦配体和酸的催化体系、异戊烯、水,将反应瓶放入高压反应釜中,CO充放气三次清理反应釜中的空气,再充入CO至0.1~20.0MPa;将高压釜置于恒温油浴锅中反应,反应结束后,将高压釜放入冰水中冷却至室温,用胶头滴管转移反应液至2mL玻璃瓶,通过气相色谱分析确定底物转化率和产物选择性,再进行减压蒸馏即得到2,2-二甲基丁酸或3-甲基戊酸;实验期间,一氧化碳压力不足1.0MPa时,补充压力至2.0MPa。

[0039] 实验结果表明,在酸催化条件下,异戊烯转化率90~99%,产物2,2-二甲基丁酸选择性为73~95%;在酸/钯/有机膦配体催化条件下,异戊烯转化率32~99%,产物3-甲基戊酸选择性为25~95%。

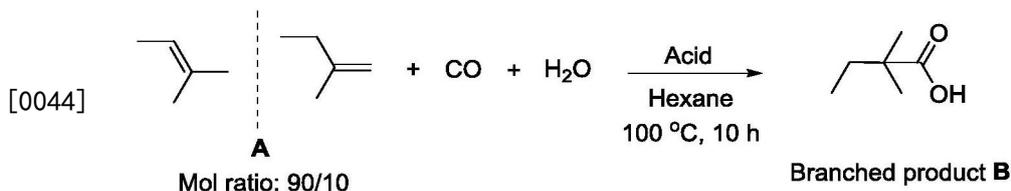
[0040] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明提供的异戊烯制备羧酸的方法进行详细说明,本发明的保护范围不受以下实施例的限制。

[0041] 实施例1-5

[0042] 不同酸催化异戊烯氢羧化反应高效制备2,2-二甲基丁酸,操作步骤:

[0043] 向反应瓶中依次加入酸催化剂150mmol、异戊烯100mmol、水200mmol、正己烷100mL,将反应瓶放入高压反应釜中,0.2MPa的CO充放气三次清理反应釜,再充入CO至2.0MPa,将高压釜置于恒温油浴锅中,温度为100摄氏度反应10h,反应结束后,通过气相色谱分析确定底物转化率和产物选择性;减压蒸馏分离得到高纯度产物核磁表征结构,核磁谱图以及GC纯度如图1~图3所示,其为实施例1制备的2,2-二甲基丁酸的核磁谱图和GC纯

度曲线图;由图1可知,产品纯度为99.7%,图2和图3的数据为 ^1H NMR (400MHz, Chloroform-d) δ 12.11 (s, 1H), 1.60 (q, $J=7.5\text{Hz}$, 2H), 1.18 (s, 6H), 0.89 (t, $J=7.5\text{Hz}$, 3H); ^{13}C NMR (101MHz, Chloroform-d) δ 185.31, 42.48, 33.11, 24.37, 9.14。上述反应过程如下式所示:



[0045] 表1提供了不同酸催化剂催化异戊烯氢羧化反应合成2,2-二甲基丁酸的实验结果;

[0046] 表1不同酸催化异戊烯氢羧化反应合成2,2-二甲基丁酸的数据表^a

[0047]

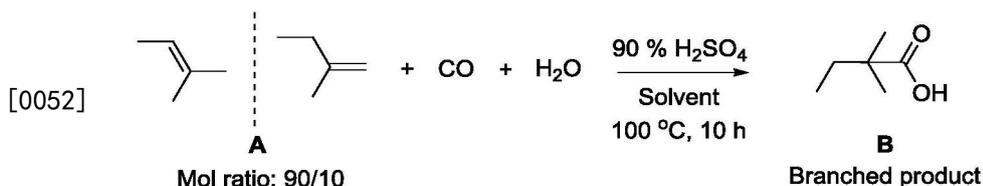
实施例	酸	异戊烯转化率(%) ^b	2,2-二甲基丁酸B收率(%) ^b
1	硫酸	99	95
2	磷酸	97	85
3	盐酸	99	73
4	氢氟酸	93	90
5	三氟化硼	90	91

[0048] 表中,a表示异戊烯100.0mmol,90%硫酸150.0mmol(其中,盐酸、氢氟酸、三氟化硼为30%的水溶液,磷酸为80%水溶液),水200.0mmol,正己烷100mL,CO2.0MPa,100°C,10小时;b表示气相色谱分析,正十二烷作内标。

[0049] 实施例6-9

[0050] 不同溶剂下浓硫酸催化异戊烯氢羧化反应高效制备2,2-二甲基丁酸,操作步骤:

[0051] 向反应瓶中依次加入90%硫酸催化剂150mmol、异戊烯100mmol、水200mmol、溶剂100mL,将反应瓶放入高压反应釜中,0.2MPa的CO充放气三次清理反应釜,再充入CO至2.0MPa,将高压釜置于恒温油浴锅中,温度为100摄氏度反应10h,反应结束后,通过气相色谱分析确定底物转化率和产物选择性。上述反应过程具体如下式所示:



[0053] 表2提供了不同溶剂条件下硫酸催化异戊烯氢羧化反应合成2,2-二甲基丁酸的实验结果;

[0054] 表2不同溶剂条件下硫酸催化异戊烯氢羧化反应合成2,2-二甲基丁酸的数据表^a

[0055]

实施例	溶剂	异戊烯转化率(%) ^b	2,2-二甲基丁酸B收率(%) ^b
6	无	99	93
7	环戊烷	98	83
8	四氢呋喃	95	79
9	水	90	90

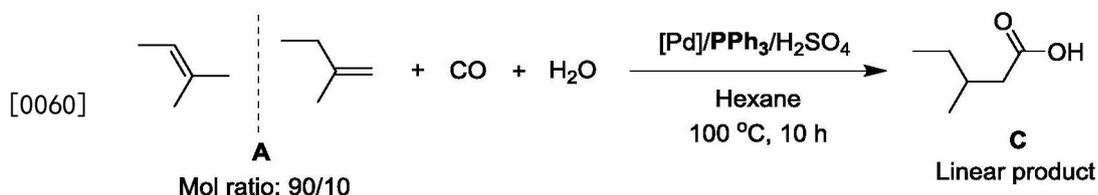
[0056] 表中,a表示异戊烯100.0mmol,90%硫酸150.0mmol,水200.0mmol,溶剂100mL,

CO₂.0MPa, 100°C, 10小时, b表示气相色谱分析, 正十二烷作内标。

[0057] 实施例10-16

[0058] 不同钯配合物参与“酸/钯/有机膦配体”催化异戊烯氢羧化反应高效制备3-甲基戊酸, 操作步骤:

[0059] 向反应瓶中依次加入钯催化剂0.02mmol、三苯基膦0.2mmol、90%硫酸100mmol、异戊烯100mmol、水200mmol、正己烷100mL, 将反应瓶放入高压反应釜中, 0.2MPa的CO充放气三次清理反应釜, 再充入CO至2.0MPa, 将高压釜置于恒温油浴锅中, 温度为100摄氏度反应10h, 反应结束后, 通过气相色谱分析确定底物转化率和产物选择性; 减压蒸馏分离得到高纯度产物核磁表征结构, 核磁谱图以及GC纯度如图4~图6所示, 其为实施例10制备的3-甲基戊酸的核磁谱图和GC纯度曲线图; 由图4可知, 3-甲基戊酸的纯度为99.9%, 图5和图6的数据为¹H NMR (400MHz, Chloroform-d) δ11.56(s, 1H), 2.36(dd, J=15.0, 6.1Hz, 1H), 2.15(dd, J=14.9, 8.1Hz, 1H), 1.96-1.81(m, 1H), 1.46-1.19(m, 2H), 1.08-0.76(m, 6H); ¹³C NMR (101MHz, Chloroform-d) δ180.27, 41.26, 31.70, 29.25, 19.18, 11.21。上述反应过程如下式所示:



[0061] 表3提供了不同钯配合物参与酸/钯/有机膦配体催化异戊烯氢羧化反应高效制备3-甲基戊酸的实验结果;

[0062] 表3不同钯配合物参与“酸/钯/有机膦配体”催化异戊烯氢羧化反应高效制备3-甲基戊酸的结果数据表^a

[0063]

实施例	钯催化剂	异戊烯转化率(%) ^b	3-甲基戊酸C收率(%) ^b
10	醋酸钯	99	95
11	二氯化钯	99	94
12	乙酰丙酮钯	98	90
13	二氯二乙腈钯	90	80
14	二氯二乙腈钯	90	82
15	钯/碳	32	25
16	四(三苯基膦)钯	99	92

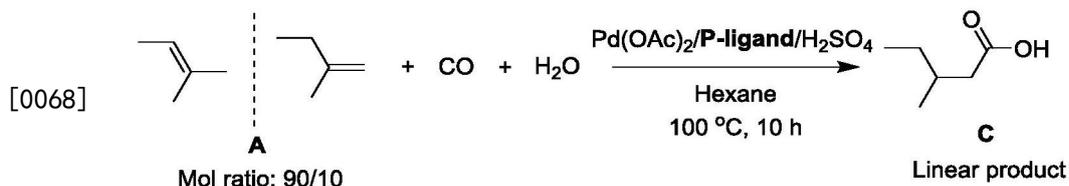
[0064] 表中, a表示钯催化剂0.02mmol, 三苯基膦0.2mmol, 异戊烯100.0mmol, 90%硫酸100.0mmol, 水200.0mmol, 正己烷100mL, CO₂.0MPa, 100°C, 10小时, b表示气相色谱分析, 正十二烷作内标。

[0065] 实施例17-23

[0066] 不同有机膦配体参与“硫酸/醋酸钯/有机膦配体”催化异戊烯氢羧化反应高效制备3-甲基戊酸, 操作步骤:

[0067] 向反应瓶中依次加入醋酸钯0.02mmol、有机膦配体0.2mmol、90%硫酸100mmol, 异戊烯100mmol、水200mmol、正己烷100mL, 将反应瓶放入高压反应釜中, 0.2MPa的CO充放气三

次清理反应釜,再充入CO至2.0MPa,将高压釜置于恒温油浴锅中,温度为100摄氏度反应10h,反应结束后,通过气相色谱分析确定底物转化率和产物选择性。上述反应过程具体如下式所示:



[0069] 表4提供了不同有机膦配体参与“硫酸/醋酸钯/有机膦配体”催化异戊烯氢羧化反应高效制备3-甲基戊酸的实验结果。

[0070] 表4不同有机膦配体参与“硫酸/醋酸钯/有机膦配体”催化异戊烯氢羧化反应高效制备3-甲基戊酸^a

[0071]

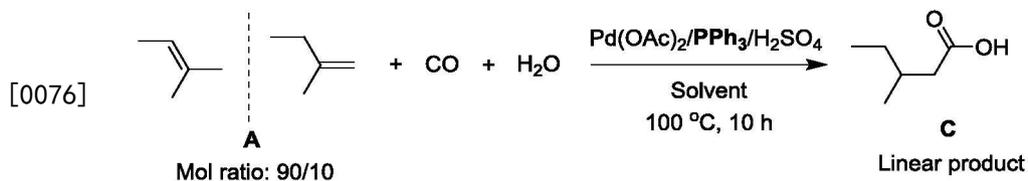
实施例	有机膦配体	异戊烯转化率(%) ^b	3-甲基戊酸C收率(%) ^b
17	P(nBu) ₃	85	75
18	P(O-nBu) ₃	90	80
19	O=PPh ₃	88	79
20	Xantphos	98	78
21	DPPB	99	80
22	BINAP	95	88
23	DPEPhos	90	86

[0072] 表中,a表示Pd(OAc)₂0.02mmol,有机膦配体0.2mmol,异戊烯100.0mmol,90%硫酸100.0mmol,水200.0mmol,正己烷100mL,CO2.0MPa,100℃,10小时;b表示气相色谱分析,正十二烷作内标。

[0073] 实施例24-27

[0074] 不同溶剂参与硫酸/醋酸钯/三苯基膦催化异戊烯氢羧化反应高效制备3-甲基戊酸,操作步骤:

[0075] 向反应瓶中依次加入醋酸钯0.02mmol、三苯基膦0.2mmol、90%硫酸100mmol,异戊烯100mmol、水200mmol、溶剂100mL,将反应瓶放入高压反应釜中,0.2MPa的CO充放气三次清理反应釜,再充入CO至2.0MPa,将高压釜置于恒温油浴锅中,温度为100摄氏度反应10h,反应结束后,通过气相色谱分析确定底物转化率和产物选择性。上述反应过程具体如下式所示:



[0077] 表5给出不同溶剂参与硫酸/醋酸钯/三苯基膦催化异戊烯氢羧化反应高效制备3-甲基戊酸的实验结果;

[0078] 表5不同溶剂参与“硫酸/醋酸钯/三苯基膦”催化异戊烯氢羧化反应高效制备3-甲基戊酸数据表^a

[0079]

实施例	溶剂	异戊烯转化率 (%) ^b	3-甲基戊酸C收率 (%) ^b
24	无	99	90
25	环戊烷	97	79
26	四氢呋喃	93	81
27	水	92	90

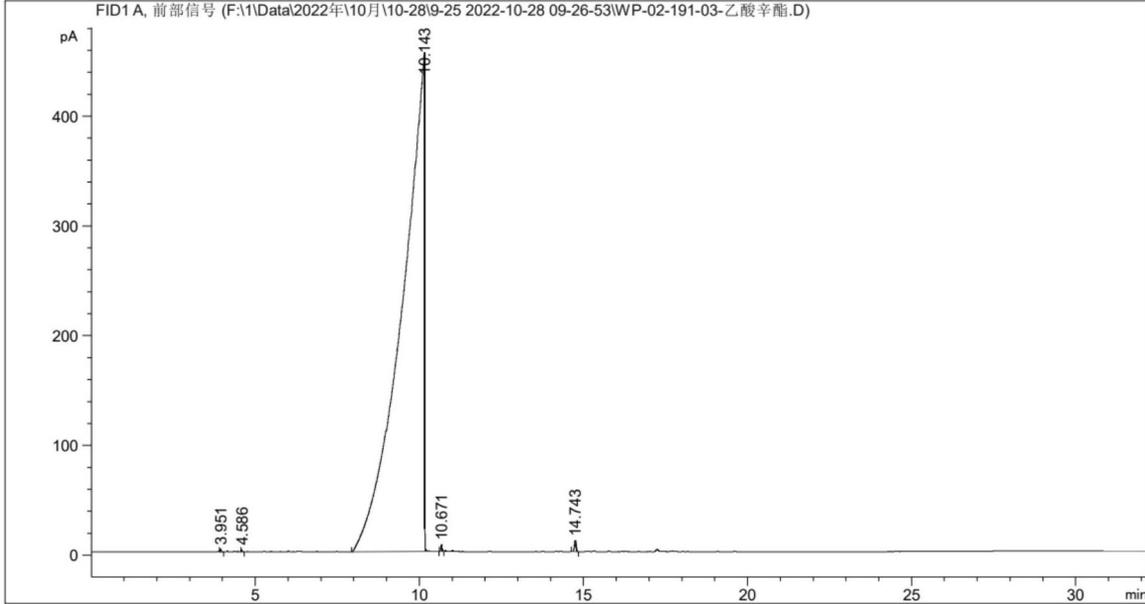
[0080] 表中,a表示Pd(OAc)₂0.02mmol,三苯基膦0.2mmol,异戊烯100.0mmol,90%硫酸100.0mmol,水200.0mmol,溶剂100mL,CO₂.0MPa,100℃,10小时;b表示气相色谱分析,正十二烷作内标。

[0081] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

[0082] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和和特点相一致的最宽的范围。

```

=====
操作者      : 系统                      序列行 : 2
仪器        : 7890-3161                位置   : 102 (F)
进样日期    : 2022/10/28 10:11:40      进样次数 : 1
                                           进样量 : 0.2 µl
方法        : F:\1\Data\2022年\10月\10-28\9-25 2022-10-28 09-26-53\C4C9醇.M (序列方法)
最后修改    : 2022/3/17 18:49:10 : 系统
    
```



面积百分比报告

```

=====
排序      : 信号
乘积因子  : 1.0000
稀释因子  : 1.0000
内标中不使用乘积因子和稀释因子
    
```

信号 1: FID1 A, 前部信号

峰 #	保留时间 [min]	类型	峰宽 [min]	峰面积 [pA*s]	峰高 [pA]	峰面积 %
1	3.951	BB	0.0231	3.64625	2.49430	0.01726
2	4.586	BB	0.0259	3.16459	1.85805	0.01498
3	10.143	BB	0.5466	2.10685e4	457.21695	99.73292
4	10.671	BB	0.0332	13.45973	6.23780	0.06371
5	14.743	BB	0.0560	36.15031	10.29160	0.17113

总量 : 2.11249e4 478.09870

图1

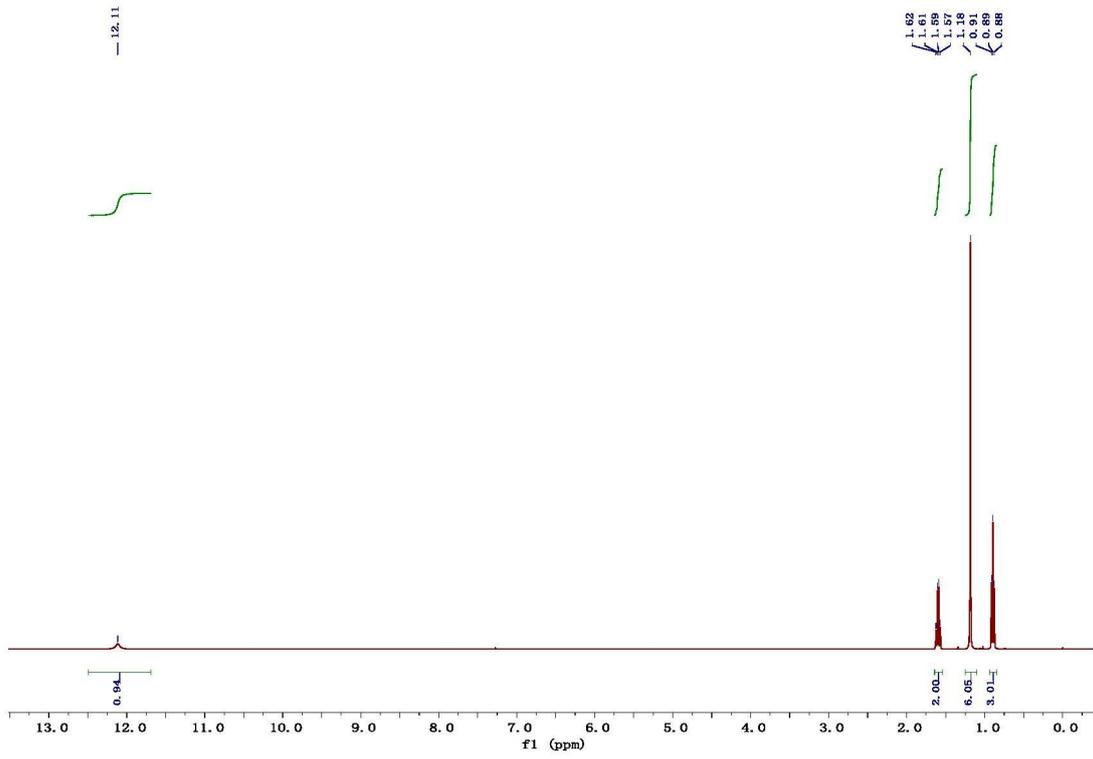


图2

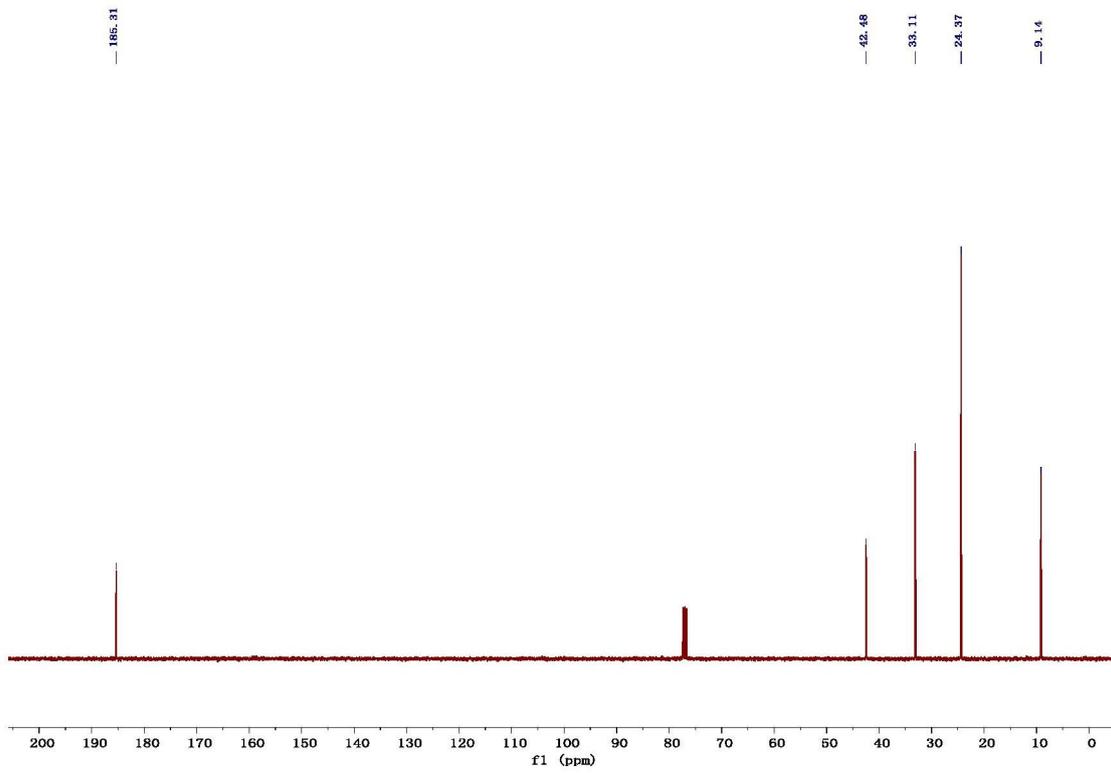
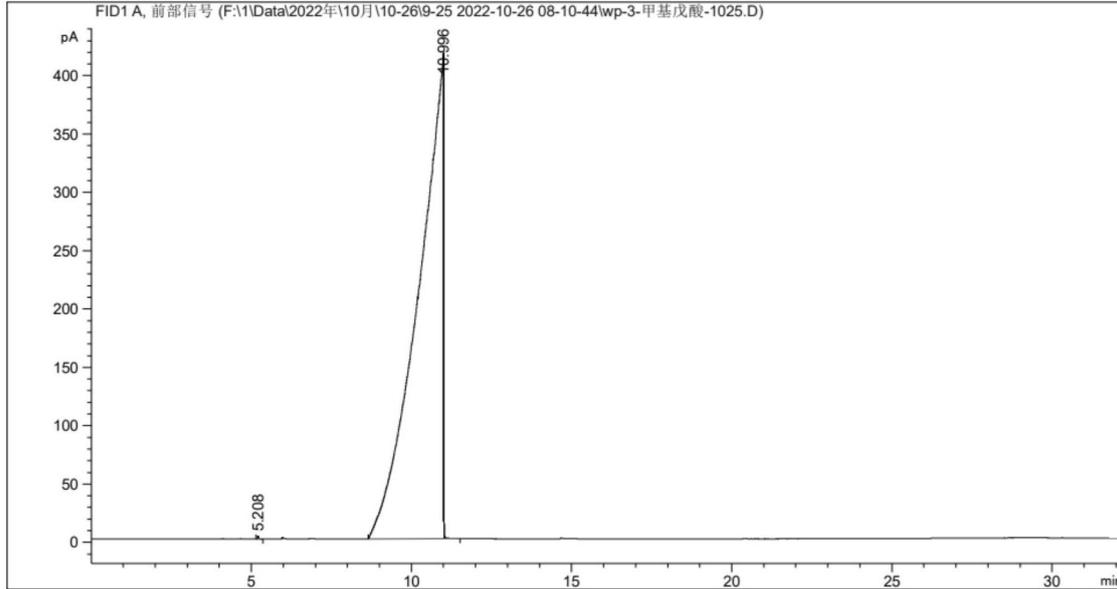


图3

操作者 : 系统 序列行 : 14
 仪器 : 7890-3161 位置 : 115 (F)
 进样日期 : 2022/10/26 17:21:17 进样次数 : 1
 进样量 : 0.2 μ l
 方法 : F:\1\Data\2022年\10月\10-26\9-25 2022-10-26 08-10-44\C4C9醇.M (序列方法)
 最后修改 : 2022/3/17 18:49:10 : 系统



=====
 面积百分比报告
 =====

排序 : 信号
 乘积因子 : 1.0000
 稀释因子 : 1.0000
 内标中不使用乘积因子和稀释因子

信号 1: FID1 A, 前部信号

峰 #	保留时间 [min]	类型	峰宽 [min]	峰面积 [pA*s]	峰高 [pA]	峰面积 %
1	5.208	BB	0.0277	4.81576	2.59424	0.02148
2	10.996	BB	0.6367	2.24160e4	415.31232	99.97852

总量 : 2.24208e4 417.90656

图4

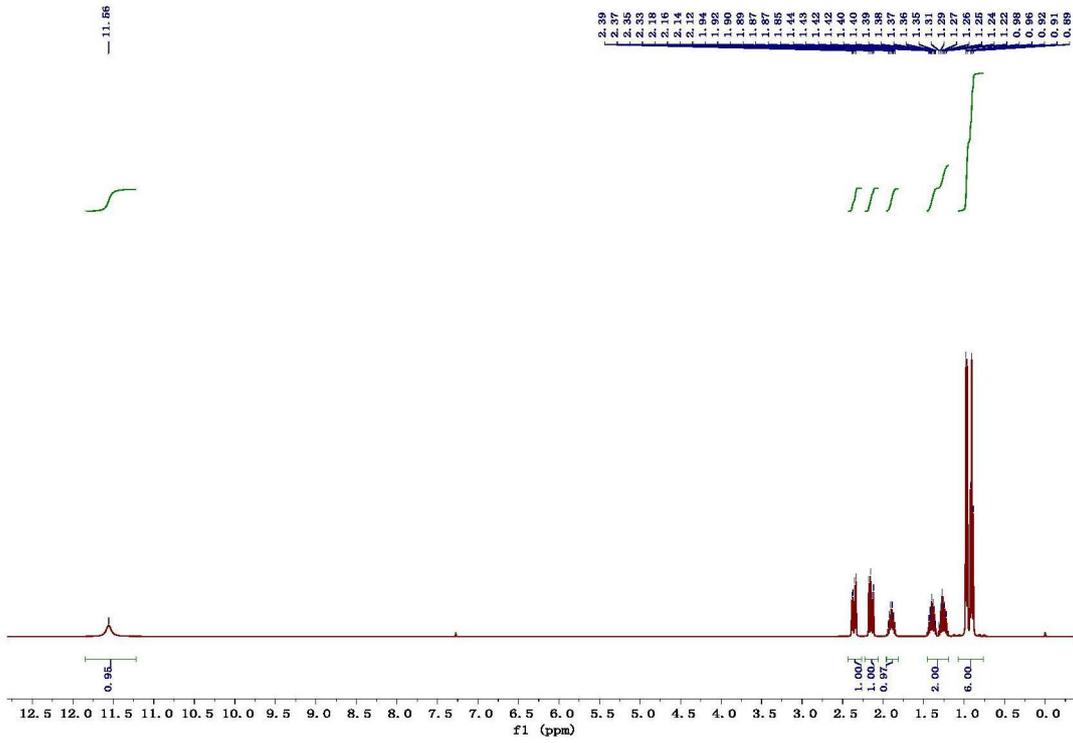


图5

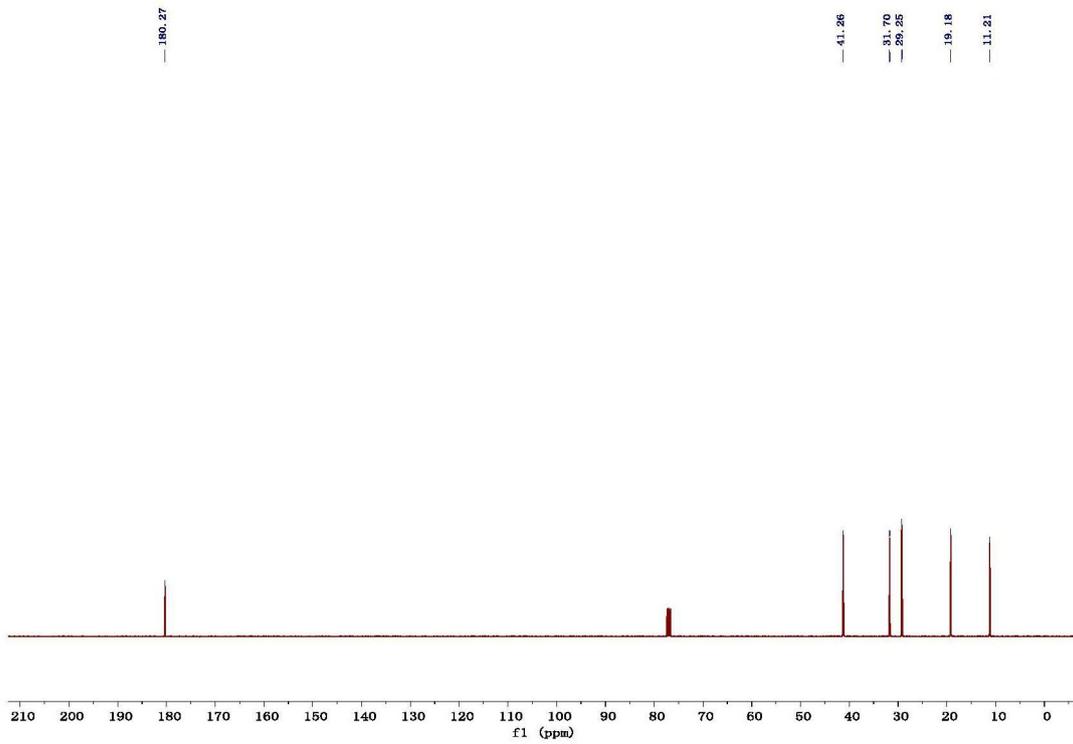


图6