

HB 催化合成乙酸正龙脑酯的研究

郑康成 林森树 符圣和 詹必增

(中山大学化学系, 广州 510275)

摘要 对 α -蒎烯在硼酸类催化剂体系下与无水乙酸作用合成乙酸正龙脑酯的影响因素进行了研究, 筛选出高选择性及高产率的合成条件, 并通过与非催化实验结果比较, 提出在 HB 类催化剂体系下, 溶液形成酸性络合物 $\text{HB}(\text{AcO})_4$, 在 α -蒎烯与无水乙酸的亲电加成反应中, 提供活性 H 离子和 $\text{B}(\text{AcO})_4^-$ 络负离子, 影响和制约着经典离子作用和非经典离子作用两种内在的反应机理, 从而影响和制约着扩环与开环反应之间、酯化和异构化之间的竞争, 使 α -蒎烯与无水乙酸作用形成乙酸正龙脑酯的反应活性和选择性得到提高, 并提出 HB 催化剂体系的络合催化机理。

关键词 α -蒎烯, 乙酸, 硼酸, 酯化, 络合催化剂, 龙脑酯

分类号 O 643.3, O 629

α -蒎烯与有机酸作用是一类复杂的反应, 在催化剂存在下反应更加复杂^[1,2]。本组初始论文^[3]提出了硼酸类催化剂, 在该催化剂下, α -蒎烯与无水乙酸作用得到两系列产物——酯化和异构化产物。酯化产物主要是乙酸正龙脑酯、葑醇酯和松油酯等。异构化产物主要是蒎烯、苈烯和松油烯等。总酯率在 50% 以上, 其中, 乙酸正龙脑酯在 20% 以上, 这是迄今从 α -蒎烯直接酯化合成乙酸正龙脑酯的最佳实验结果。同时, 对有关的催化剂进行试验、比较和评述, 说明该硼酸类催化剂具有高选择性合成乙酸正龙脑酯的显著优点。本文对影响产率和选择性的主要因素: 温度、时间、助催化剂、溶剂、负离子效应等进行研究, 并进一步探讨其催化反应机理。

1 实验结果

实验的原料、催化剂和实验方法与初始论文^[3]相同。自制的催化剂体系包含主催化剂 H_3BO_3 和助催化剂乙酸酐 Ac_2O , 按一定比例配制而成, 记作 HB 催化剂或 $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{Ac}_2\text{O}$ 。

1.1 温度影响

在 HB 催化剂下, 与非催化剂时的情况^[1]不同 (150°C), 其反应温度低得多。本文从 $30 \sim 70^\circ\text{C}$ 反应 24 h 结果表明: 在 HB 体系下, α -蒎烯的转化率随温度的升高而升高, 升高温度有利于提高催化活性, 缩短反应时间。但选择性却不然, 总酯选择性随温度升高而减少; 松油酯 T-OCOR (3) 选择性也随温度的升高而减少, 特别是当温度大于 60°C 时, 显著下降; 龙

脑酯 B-OCOR(2)和葑醇酯 F-OCOR(1)的选择性在 60°C以下随温度变化不大,而且保持几乎恒定的比率 2.1 ± 0.2 。大于 60°C之后超过此比率,而松油酯的量显著减少,烯烴和聚合物的量却增加,如表 1。

表 1 温度影响
Tab. 1 Temperature effect

$T/^\circ\text{C}$	$Y/\%$	$k(1)/\%$	$k(2)/\%$	$k(3)/\%$	$k(\text{总酯})/\%$	$k(2)/k(1)$	$[k(2)+k(1)]/k(2)$
30	29.6	10.6	23.6	33.2	67.4	2.2	1.0
40	62.6	10.2	21.2	31.4	62.8	2.1	1.0
50	84.4	9.9	21.0	26.2	57.1	2.1	1.2
60	93.4	9.9	22.8	21.5	54.0	2.3	1.5
70	100	11.0	26.1	12.9	50.0	2.4	2.9

1.2 时间影响

在 HB 催化剂且乙酸大大过量的条件下(乙酸 α -蒎烯约为 4), α -蒎烯与无水乙酸的加成服从一级反应动力学规律,与 Valkanas 无催化剂的条件下的规律相同^[1]。但本文目的是深入研究 α -蒎烯转化为乙酸正龙脑酯的选择性,而不是简单的 α -蒎烯的反应活性。因此,需要在合适的初始浓度下从各反应产物随时间的变化情况来深入考察其变化规律,进而探讨其反应机理。故本实验选取 α -蒎烯:乙酸为 1:1(重量比),加入 HB 催化剂,在 60°C 下,考察各反应物随时间的变化,实验结果如图 1。

图 1 表明:在 24 h 反应的时间内,酯化产率始终高于异构化的产率。在 α -蒎烯的转化率约在 90% 以下时,松油酯产率始终高于龙脑酯。在该转化率附近有一交叉点,大于该转化率时,松油酯的产率已开始下降,而龙脑酯的产率则继续上升,进而大于松油酯。龙脑酯与葑醇酯产率随反应时间而平行上升,其比率保持在 2.1 ± 0.2 范围。苈烯(Cf)在上述交叉点前后曲线平坦,而苈烯(Lm)和松油烯(Tp)在交叉点后增长的速度加快。

1.3 助催化剂的影响

HB 催化剂体系是由主催化剂硼酸和助催化剂乙酸酐配制而成。助催化剂对反应活性有十分显著的影响。

在对 α -蒎烯:HOAc:HB₃O₃:Ac₂O=10:10:0.8:c(重量比)的体系,40°C 下反应 12 h 的实验结果表明:HB₃O₃ 不溶于乙酸,但在乙酸酐存在下可完全溶解,而溶解后加入少量水,又会有固体析出(HB₃O₃),因此该催化反应是在助催化剂乙酸酐存在的条件下进行的。实验还表明,少量水的存在对催化活性的影响很大,原料冰乙酸中含有少量水,故加入的乙酸酐必定有少量用于除水。按冰乙酸含水量为 2% 计算,加进 1.1 g Ac₂O 刚好使水全部

图 1 反应产物随时间的变化

Fig. 1 The curves for the products vs time

与 Ac_2O 作用形成 HOAc , 这时实际体系中的乙酸酐含量仍为 0, 不显示催化活性. 随着乙酸酐的加入量 c 达到 5.1 g 时 (除掉乙酸的水并形成 HB 催化剂络合物所需的量), 反应活性大增. 在加入量大于该比率后, 尽管成倍地增加乙酸酐的量, 对酯的选择性影响也不大.

1.4 负离子的影响

实验发现: 少量草酸加入虽能使催化剂的活性大增, 但产物分布却发生显著恶化, 即酯中扩环酯大为减少, 而松油酯却大为增加, 如表 2.

表 2 草酸对 HB 催化体系的影响

Tab. 2 The effect of $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ on HB catalyt system

k(草酸) /g	t/h	Y %	k(1) %	k(2) %	k(3) %	k(总酯) %
0	2	6.15	12.52	22.52	30.08	64.72
	6	18.48	10.69	25.63	32.48	68.80
	12	29.17	13.71	27.05	29.26	70.03
0.1	2	45.05	3.67	7.62	40.70	51.99
	6	56.58	5.46	8.71	38.28	52.44
	12	61.50	4.67	7.19	36.52	48.36

表 2 为络合催化机理提供了重要实验事实. 为了进一步证实这一机理, 对初始论文研究过的催化剂, 如杂多酸、多聚磷酸、硫酸、高氯酸和 HB 体系等在转化率相近的条件下, 研究其负离子的影响. 结果如表 3.

表 3 负离子对产物分布的影响

Tab. 3 The effect of the anions on the product distribution

负离子	d/mg \cdot L $^{-1}$	Y %	k(1) %	k(2) %	k(3) %	k(总酯) %	[k(1)+ k(2)]/k(2)
$\text{H}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	$4.0 \cdot 10^{-3}$	68.01	2.82	11.81	36.69	51.32	0.398
$\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$	$2.4 \cdot 10^{-2}$	53.63	4.79	9.66	35.67	50.32	0.405
ClO_4^-	$3.8 \cdot 10^{-2}$	58.32	2.94	2.54	16.82	22.30	0.326
PPA^-	$9.3 \cdot 10^{-2}$	52.81	5.30	5.02	26.31	36.64	0.392
HSO_4^-	$4.3 \cdot 10^{-1}$	55.98	4.05	0.00	10.89	14.93	0.592
$\text{B}(\text{OAc})_4^-$ ¹⁾	$6.9 \cdot 10^{-1}$	56.96	9.10	18.56	28.82	56.50	0.962

1) 在 HB 催化剂体系下形成络离子 $\text{B}(\text{OAc})_4^-$ (见下)

由表 3 可见: 负离子对酯化产物的选择性有十分显著的影响. 磷钨酸、多聚磷酸、高氯酸、硫酸和草酸的负离子都不能使扩环酯的选择性增加, 其扩环酯 (k(1)+ k(2)): 开环酯 (k(3)) 在 0.3~0.6 范围. 而 HB 催化剂体系却能显著改变扩环酯对开环酯的比率, 使之达到 1.0 左右, 在较佳条件下可达 1.0 以上. 为下面提出的络合催化机理提供了最重要的依据.

1.5 乙酸用量的影响

在 HB 催化剂体系下, α -蒎烯: $\text{HOAc} = 1:b$, 40°C , 反应 12 h 的实验结果显示以下规

律: 随着乙酸用量 b 增加, 反应速度加快, 在同样的时间内, α -蒎烯的转化率提高; 扩环酯与开环酯的比率随乙酸用量的增加而减小, 即乙酸用量的增加有利于松油酯而不利于扩环酯的生成, 但龙脑酯与葑醇酯之比却不随乙酸用量而变, 保持在 2 ± 0.2 的范围内。

1.6 与无催化剂的情况比较

在 HB 催化剂体系下、 60°C 、 α -蒎烯: HOAc = 1: 1 (重量比) 的反应与不加催化剂、 150°C 、反应 24 h 的结果比较如表 4。

表 4 有、无催化剂的反应结果比较

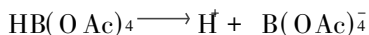
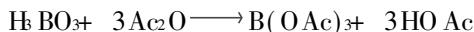
Tab. 4 Comparison of reactions between in HB and not in it

$T/^{\circ}\text{C}$	催化剂	$Y/\%$	$k(1)/\%$	$k(2)/\%$	$k(3)/\%$	$k(\text{总酯})/\%$	$k(2)/k(1)$
60	有	93.4	9.9	22.8	21.4	54.1	2.3
150	没	53.0	11.3	18.1	11.9	41.3	1.6

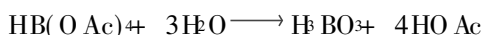
与无催化剂的情况比较, 得到的反应产物是相近的, 说明反应历程是相似的。所不同的是由于催化剂的存在, 反应活性及选择性不一样。除了活性具有显著优势外, 还显示了使酯化选择性提高的重要的实验现象: 扩环酯的酯化率提高了, 由 29% 提高到 33%; 龙脑酯与葑醇酯产率之比提高了, 由 $1.6 \pm 0.2^{[1]}$ 提高到 2.1 ± 0.2 ; 总酯化率提高了, 由 41% 提高到 54%。

2 反应机理讨论

这些实验现象可从络合催化机理得到解释。HB 不溶于乙酸, 但在乙酐中完全溶解。硼易以 sp^3 杂化轨道与负离子配位体形成络离子, 如下式所示:



当体系有水时, 硼络合物发生以下的分解反应:



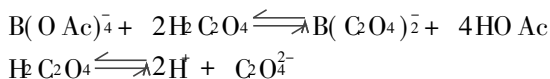
这就是当体系存在少量水时 HB 催化剂体系不显活性的原因。 α -蒎烯与羧酸的作用是亲电加成反应^[1,2], 首先在氢离子的作用下形成正碳离子 II, 然后按下图所示的反应途径进行, B 代表 $\text{B}(\text{OAc})_4^-$ 络离子。

由于 $\text{HB}(\text{OAc})_4$ 络合物的形成,使溶液中活性氢离子的浓度增加,从而使 α -蒎烯反应活性增加,这就是在催化剂下反应条件变得温和的原因.正碳离子 II 可通过经典离子和非经典离子途径得到酯化产物,非经典正碳离子途径是通过骨架松弛形成正碳离子 III 和 IV,这些正碳离子在无催化剂的情况下,与带有负电的羧酸根离子 OAc^- 始终保持紧密接触形成紧密离子对, OAc^- 的电子云不断填充 C_6 的空轨道,进而形成龙脑酯和葑醇酯,因此它们的酯化不受到有机酸稀释效应及亲核性的影响.另外,形成龙脑酯和葑醇酯两种产物是由于 α -蒎烯具有四元环结构的原因,这种四元环结构导致 α -蒎烯正离子 II 在骨架松弛过程中有两种不同的扩环形式.带有异丙基的扩环比甲叉的扩环容易,因此形成龙脑酯较葑醇酯容易.由于它们的形成是由本身的结构因素决定,故两者的比率一定,在无催化剂时为 1.6 ± 0.2 .在 HB 催化剂条件下,与正碳离子形成紧缩密离子对的不是 OAc^- ,而是络离子 $\text{B}(\text{OAc})_4^-$.它是由 B 的 sp^3 轨道形成的正四面体络离子,该络离子使 OAc^- 活化,从而使其电子云填充 C_6 的空轨道变得容易,结果活化了了的 OAc^- 便从硼络离子的配位体转入 C_6 位置上,这就是扩环酯总产率提高的原因.另外,也许由于 $\text{B}(\text{OAc})_4^-$ 与异丙基朝外 III 式结合成离子对要紧密些,使带有异丙基的扩环较带有甲叉的扩环变得更加容易,因此在 HB 催化剂下龙脑酯与葑醇酯的比率升高,其常数升为 2.1 ± 0.2 .可见,龙脑酯和葑醇酯保持恒定比率是由于 α -蒎烯本身的结构因素决定,但是有无加进催化剂和加进何种催化剂会导致该比率常数的不同.另一方面,在经典正碳离子途径中,由于负离子 OAc^- 或 $\text{B}(\text{OAc})_4^-$ 与经典离子 V 形成疏松离子对,而且占浓度优势的是 OAc^- 离子,因此,HB 催化剂的存在,对该酯化途径的影响不大,其综合结果,正龙脑酯的选择性显著提高.

温度效应可从温度对酯化和异构化竞争的影响得到解释.异构化反应涉及 H 的消除和键的断裂,对温度影响较为敏感.温度高则有利于异构化,而对酯化的直接影响不大,但由于酯化与异构化同处一个统一的体系中,故高温有利于异构化,低温有利于酯化.表 1 正显示了这种规律性.从反应活性与选择性综合考虑,在 HB 催化剂体系下,合成乙酸正龙脑酯的温度 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 为适宜.温度高于 60°C 时,裂化反应占优势,总酯化率减少,这时由于异构化使蒎烯增加导致异龙脑也增加^[3,4]的原因,龙脑酯与葑醇酯之比也不保持在恒定值 2.1 ± 0.2 的范围内了,如 70°C 时为 2.4,容易出现正异龙脑混杂的复杂情况.

反应随时间的变化规律也可从非经典离子和经典离子途径的竞争得到解释.在 HB 催化剂体系下乙酸用量的影响与无催化剂的情况^[1]相类似.

令人最感兴趣的是负离子的影响,因为它是说明络合催化机理的最重要的实验依据.草酸的加入导致了 α -蒎烯反应活性大增及松油酯产率大增,其原因是由于草酸根的络合能力比较强.溶液中存在以下平衡:



溶液中活性 H 的浓度增加,至使 α -蒎烯的亲电加成反应的活性显著增加.另外,由于形成的 $\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ 络离子并不具有活化 OAc^- 的能力,故非经典离子化途径的酯化比 HB 催化差.多聚磷酸和杂多酸也可以使活性 H 离子的浓度增加^[5],与 H_2SO_4 , HClO_4 不同,它们的负离子都是络离子或大的负离子团,也与正碳离子形成紧密离子对,它们能够对正碳离子起到一定的稳定作用,生成松油酯等酯化产物,从而使总酯化率提高,但它们也没有(或较少)活化 OAc^- 的能力,故其扩环酯的选择性比 HB 体系差.关于杂多酸和多聚磷酸的催化机理

有待进一步研究 .

参 考 文 献

- 1 Valkanas G N. Interaction of α -pinene with carboxylic acids. *J Org Chem*, 1976, 41(7): 1179-1183
- 2 Williams C M, Whittaker D. Rearrangements of pinane derivatives. Part II. *J Chem Soc(B)*, 1971, 4 672- 677
- 3 林森树,符圣和,郑康成,等. 从 α -蒎烯直接催化酯化高选择性地合成乙酸正龙脑酯的研究——催化剂与反应机理初探. *分子催化*, 1994, 8(1): 384- 391
- 4 Rand L, Dolinski R J. Competitive carbonium Ion processes. *J Org Chem*, 1966, 31: 4061- 4066
- 5 蔡天锡,黄河,刘金龙,等. 杂多酸催化剂作用下丙烯与醋酸的加成酯化反应. *催化学报*, 1988, 9 (4): 404- 410

The Study on HB-Catalysed Synthesis of Bornyl Ester

Zheng Kangcheng* Lin Senshu Fu Shenghe Zhan Bizeng

Abstract In this paper, the various effects influencing activity and selectivity of catalytic esterification reaction of α -pinene with acetic acid to form bornyl ester, including temperature, time, co-catalyst, solvent and anion effect etc., have been studied. The better synthesis conditions in order to obtain high yield of bornyl ester is also given. The complex-catalysis-mechanism is presented that an acidic complex compound $\text{HB}(\text{AcO})_4$ forms in HB solution system. It is the complex compound that affords active H^+ and $\text{B}(\text{AcO})_4^-$ in the solution, which influences the two distinct reaction mechanisms (ionizing and non-ionizing) and controls the competitions between ring-enlarging and ring-opening reactions, between esterification and isomerization, so that the activity and selectivity in the formation of bornyl ester from α -pinene and acetic acid are greatly improved. For all these results, the satisfied mechanistic explanations have been given.

Keywords α -pinene, acetic acid, boric acid, esterification, complex-catalyst, bornyl ester

* Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275