

α -羟基羧 与硼 的络合反应对其旋光的影响研究

孟中磊, 秦荣秀, 黎贵卿, 陈海燕

(广西优良用材林资源培育重点实验室/广西壮族自治区林业科学研究院, 广西 南宁, 530002)

摘要: 本论文从筛选和设计催化剂的角度, 测量硼酸加入后 α -羟基羧酸的旋光度的变化, 分析络合反应产物种类与配合物构型变化的关系。采用多项式拟合, 得到了旋光度与硼酸用量之间的函数。通过对拟合的旋光度函数进行微分求导, 得到了旋光度变化率函数。结果表明, 当形成配合物时, 由于反应成环, 电子可极化性增加, 配合物的旋光度增加; 当形成双配体的配合物时, 形成了新的手性中心, 但左旋体和右旋体的量相同, 新形成的手性中心对旋光度增加贡献率为 0。即: 对于旋光度为 0 的 α -羟基羧酸, 加入硼酸后, 测得的旋光度仍为 0; 对于手性 α -羟基羧酸, 加入硼酸后旋光度增加, 增加值的贡献来自于形成的单配体配合物。按照旋光度的相对变化率排序为: L(+)-酒石酸(267%) $\approx$ D(-)-酒石酸(261%)>L(-)-苹果酸(88%)>D-葡萄糖酸(66%)>(R)-(-)-扁桃酸(13%)>D(-)-乳酸(-13%), 其中 D(-)-乳酸的旋光度的绝对值先减小后增加。旋光度变化率的最小处对应的硼酸与 α -羟基羧酸的摩尔比约为 3, 此时单配体络合物的相对含量达到最大。继续增加硼酸用量, 旋光度变化不大。旋光度变化与 pH 的变化具有相关性, 加入硼酸后形成的配合物种类越多, 消耗掉的阴离子就越多, 就更容易促进电离平衡向正方向移动。从热力学上来说, 配合物的种类越多, 熵值增加越大, 络合反应越容易进行。

关键词: α -羟基羧酸; 硼酸; 络合反应; 对应异构体; 旋光度

Study on the Effect of the Complex Reaction between Boric Acid and Hydroxycarboxylic Acid on the Optical Rotation of Hydroxycarboxylic Acid

Meng Zhonglei, Qin Rongxiu, Li Guiqing, Chen Haiyan

(Guangxi Key Laboratory of Superior Timber Trees Resource Cultivation, Guangxi Forestry Research Institute, Nanning 530002, China.)

Abstract: From the perspective of screening and designing catalysts, this paper measured the changes in the optical rotation of hydroxycarboxylic acids after the addition of boric acid, and analyzed the relationship between the types of complexation reaction products and the changes in complex configurations. The polynomial fitting was used to obtain the function between the rotation and the amount of boric acid used. The rate of change function of optical rotation is obtained by differential derivation of the fitted optical rotation function. The results showed that when the complex was formed, the electron Polarizability and the optical rotation of the complex increased due to the ring formation reaction; When a double ligand complex was formed, a new chiral center was formed, but the amount of left-handed and right-handed bodies was the same, and the contribution rate of the newly formed chiral center to the increase in optical rotation was 0. That was, for a rotation of 0 α -hydroxycarboxylic acid, after adding boric acid, the measured optical rotation remained 0; For chirality α -hydroxycarboxylic acid, with the addition of boric acid, the optical rotation increased, and the contribution of the added value comes from the formation of single ligand complexes. According to the relative change rate of optical rotation,

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31860239); 广西优良用材林资源培育重点实验室课题 (2023-A-04-01); 自治区林业科技推广示范项目 (gl2020kt11)

the order is: L (+) - Tartaric acid (267%) $\approx$ D - (-) - Tartaric acid (261%) > L - (-) - Malic acid (88%) > D - Gluconic acid (66%) > (R) - (-) - Mandelic acid (13%) > D - (-) - lactic acid (-13%), where the absolute value of optical rotation of D - (-) - lactic acid first decreased and then increased. The molar ratio of boric acid to α -hydroxycarboxylic acid corresponding to the minimum rate of rotation change was about 3, at which point the relative content of the single ligand complex reaches its maximum. Continue to increase the amount of boric acid, but the change in optical rotation was not significant. There was a correlation between changes in optical rotation and changes in pH. The more types of complexes formed after the addition of boric acid, the more anions consumed, and it was easier to promote the positive shift of ionization equilibrium. From a thermodynamic perspective, the more types of complexes, the greater the entropy increased, and the easier the complexation reaction to occur.

Keywords: α - Hydroxycarboxylic acid; Boric acid; Complexation reaction; Corresponding isomers; Optical rotation

α -羟基羧酸(HCA)在自然界的生物体内广泛存在,如需氧生物体内普遍存在的代谢途径三羧酸循环,又被称为柠檬酸循环。由于HCA无毒、可再生和对环境友好,将其设计为催化剂符合绿色化学的要求,但其催化活性较弱,提高催化活性是其能够应用的前提。前人的研究发现,硼酸能够与HCA形成配合物,从而提高HCA的电离能力。HCA与硼酸形成配合物的结构、反应动力学和反应热力学等方面的研究已有相关报道。这些研究所涉及的HCA的种类较少,加上硼酸与HCA的络合反应产物复杂,目前尚未有关于HCA配合物结构与催化性能的研究报道。本课题组前期研究了蒎烯水合反应中硼酸-HCA的催化性能,发现硼酸与HCA具有很强的协同催化作用,柠檬酸、酒石酸、苹果酸、扁桃酸、乳酸、乙醇酸和葡萄糖酸等与硼酸组成复合催化剂都具有较好的催化性能。油醇的选择性都超过了50%,其中最高的酒石酸为58.7%。其中扁桃酸与硼酸作催化剂,在无需添加乙酸等有机溶剂作助剂的情况下,可以催化蒎烯与水一步合成松油醇,蒎烯的转化率可达96.1%,松油醇的选择性为55.5%。复合催化剂的活性与其组成和HCA的种类有关,但由于硼酸与HCA的络合反应由一系列可逆反应组成,很难分离出单一的络合物并研究其构效关系。前期测量了硼酸对HCA的pH的影响,结果表明随着硼酸与HCA的摩尔比增加,pH逐渐降低。

本文从筛选和设计催化剂的角度,测量硼酸加入后HCA的旋光度的变化,分析络合反应产物种类与配合物构型变化的关系,为揭示催化剂组成、结构和催化活性的关系提供参考。

1 材料和方法

1.1 试验材料

试剂: L-(+)-酒石酸 L-(+)-Tartaric acid(TA, 99.5%), D-(-)-酒石酸 D-(-)-Tartaric acid(TA, 99.5%), D-(-)-乳酸 D-(-)-Lactic acid(LA, 90%), (R)-(-)-扁桃酸(R)-(-)-Mandelic acid(MA, 99%), 苹果酸 L-(-)-Malic acid(H_2Mi , 99%), D-葡萄糖酸 D-Gluconic acid(GlcA, 49-53wt.% in H_2O), 硼酸 Boron oxide(98%), 等, 购买自中国上海市的麦克林、阿拉丁两家试剂公司。磷酸(85%)、硫酸(98%)等购买自四川省成都市科隆化学品有限公司。蒸馏水, 自制。

试验仪器: SGW-2 自动旋光仪, 试管长度 100 mm, 光源波长 589 nm, 上海精科;

2.2 试验方法

硼酸与 HCA 组合物的旋光度测定：将每组 HCA 用蒸馏水配置成 0.2 mol/kg 浓度，并按照硼酸与 HCA 的摩尔比为 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0 加入硼酸配制成 9 个样品，分别测量加入不同比例的硼酸的旋光度，平行测量 3 次，温度控制在 20℃。加入硼酸后 HCA 旋光度的相对变化率为：

$$r(\text{旋光度}) = (\alpha - \alpha_0) / \alpha_0 \quad (1)$$

其中 r 为加入硼酸后旋光度的相对变化率， α_0 为未加入硼酸的旋光度， α 为加入硼酸后的旋光度。

2 结果与讨论

2.1 硼酸对手性 HCA 旋光度的影响的测量

通过测定不同硼酸、HCA 摩尔比的旋光度，可以更好了解 HCA 分子结构对硼酸-HCA 配合物的影响情况。固定 HCA 的浓度为 0.2 mol/kg，按不同硼酸、HCA 的摩尔比加入硼酸，测定旋光度的变化，见图 1。在 25℃ 时，硼酸在水里的溶解度为 5.74 g，即 $S=5.74 \text{ g}/100 \text{ g}$ 水，也即 0.928 mol/kg。对于浓度为 0.2 mol/kg 的 HCA 水溶液，硼酸与 HCA 的摩尔比取值小于 4.6。当硼酸与 HCA 的摩尔比为 4.5 时，因硼酸已经接近饱和，此时旋光度的测量结果波动较大，所以实验测量时硼酸与 HCA 的摩尔比值取 0~4。

从图 1 可知，随着硼酸与 HCA 摩尔比的增加，L(+)-酒石酸，D(-)-酒石酸，(R)-(-)-扁桃酸，L(-)-苹果酸，D-葡萄糖酸等旋光度的绝对值增加，而 D(-)-乳酸的旋光度的绝对值先减小后增加。

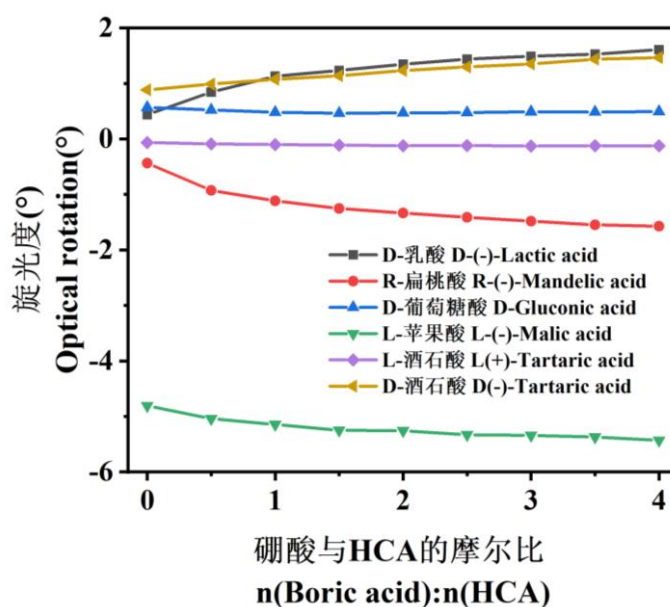


图 1 硼酸对手性 HCA 旋光度的影响，HCA 的浓度为 0.2 mol/kg

Figure 1 Effect of boric acid on the optical rotation of the following chiral HCA at 0.2 mol/kg

通过对图 1 测量旋光度数据进行拟合，可以得到 HCA 的浓度为 0.2 mol/kg 时，HCA 旋光度与硼酸用量变化之间的函数。

$$y(\text{D-LA}) = -0.0069x^3 + 0.0577x^2 - 0.1404x + 0.5729$$

$$R^2 = 0.9799 \quad (2)$$

$$y(\text{R-MA}) = -0.0209x^3 + 0.1662x^2 - 0.4841x - 4.8158$$

$$R^2 = 0.9978 \quad (3)$$

$$y(\text{D-GlcA}) = -0.0003x^3 - 0.0097x^2 + 0.1898x + 0.8887$$

$$R^2 = 0.9977 \quad (4)$$

$$y(\text{L-H}_2\text{Mi}) = -0.0011x^3 + 0.0128x^2 - 0.0475x - 0.0666$$

$$R^2 = 0.9892 \quad (5)$$

$$y(\text{L-TA}) = 0.0339x^3 - 0.2874x^2 + 0.8986x + 0.4504$$

$$R^2 = 0.9971 \quad (6)$$

$$y(\text{D-TA}) = -0.0362x^3 + 0.3001x^2 - 0.9028x - 0.4744$$

$$R^2 = 0.9896 \quad (7)$$

其中 y 为加入硼酸后 HCA 的旋光度, x 为硼酸与 HCA 的摩尔比, R^2 为相关系数。

通过对 HCA 旋光度的拟合函数(2)-(7)求导,可以得到浓度为 0.2 mol/kg 的 HCA 的旋光度变化率函数。

$$\frac{dy(\text{D-LA})}{dx} = -0.0207x^2 + 0.1154x - 0.1404 \quad (8)$$

$$\frac{dy(\text{R-MA})}{dx} = -0.0627x^2 + 0.3324x - 0.4841 \quad (9)$$

$$\frac{dy(\text{D-GlcA})}{dx} = -0.0009x^2 - 0.0194x + 0.1898 \quad (10)$$

$$\frac{dy(\text{H}_2\text{Mi})}{dx} = -0.0033x^2 + 0.0256x - 0.0475 \quad (11)$$

$$\frac{dy(\text{L-TA})}{dx} = 0.1017x^2 - 0.5748x + 0.8986 \quad (12)$$

$$\frac{dy(\text{D-TA})}{dx} = -0.1086x^2 + 0.6002x + 0.9028 \quad (13)$$

其中 y 为 HCA 的旋光度, x 为硼酸与 HCA 的摩尔比, dy/dx 为旋光度随硼酸用量变化的变化率。

根据式(8)-(13)的计算数据作图,可得到 HCA 的旋光度随硼酸用量变化的变化率曲线,见图 2。从图 2 可以看出,除了 D-葡萄糖酸是一直减小外,其他 5 种手性 HCA 的旋光度变化率的绝对值逐渐减小而后又

略增加。图 3 中曲线顶点对应的硼酸与 HCA 的摩尔比分别为：D-(-)-乳酸 2.8，(R)-(-)-扁桃酸 2.7，D-葡萄糖酸-10.8，L-(-)-苹果酸 3.9，L-(+)-酒石酸 2.8，D-(-)-酒石酸 2.8。由于硼酸与 HCA 的摩尔比为正值，所以图中葡萄糖酸的旋光度随硼酸用量的变化的变化率是一直减少的。乳酸和 L-(-)-苹果酸旋光度随硼酸用量变化的变化率有 0 值，对应的硼酸与 HCA 的摩尔比分别为乳酸 1.8 和 3.8，苹果酸 3.1 和 4.7。

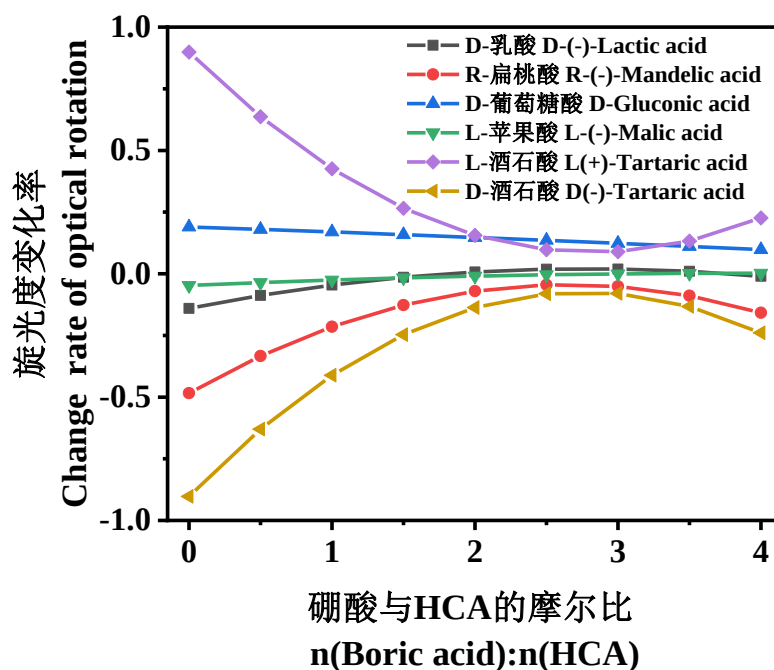


图 2 手性 HCA 的旋光度随硼酸用量变化的变化率

Figure 2 The change rate of optical rotation of chiral HCA with the amount of boric acid

2.2 硼 与 HCA 形成配合物的构型与旋光度变化

硼酸与 HCA 形成配合物时，羧基、 α 碳及其连接的羟基与硼原子形成五元环，硼原子上连接的四个硼氧键呈四面体分布。硼酸与 HCA 形成 1:1 单配体配合物时，五元环的硼原子上连接两个相同的羟基，硼原子不显示手性，而配合物是否有对映体，取决于连接在五元环 α 碳原子上的两个基团，如图 3。当 R_1 和 R_2 为相同的基团时，单配体没有对映异构体；当 R_1 和 R_2 为不同的基团时，单配体有对映异构体。如没有手性的乙醇酸、柠檬酸等与硼酸形成的单配体没有对映异构体；乳酸、扁桃酸、葡萄糖酸、苹果酸、酒石酸等手性的 HCA 与硼酸形成的单配体有对映异构体。形成的单配体的构型取决于 HCA 参与成环的手性碳的构型，HCA 与硼酸成环时构型得到保持，即 R 构型的 HCA 得到 R 构型的单配体，S 构型的 HCA 得到 S 构型的单配体。

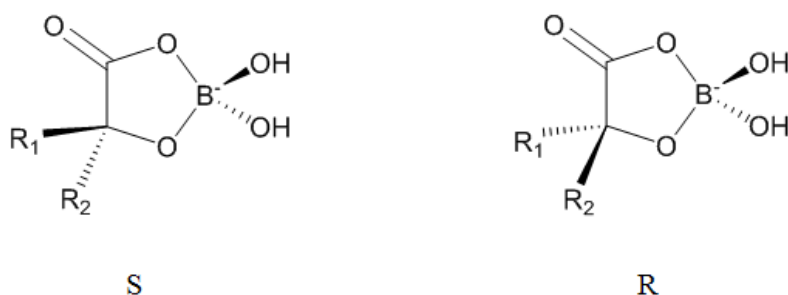


图3 硼酸与 HCA 形成的 1:1(5)单配体

Figure 3 The 1:1(5) ligands formed by boric acid and HCA

注: R_1 和 R_2 为连接在 HCA 的 α 碳上的基团, $R_1 < R_2$ Note: R_1 and R_2 were groups linked by HCA on the α carbon

当 HCA 的 β 碳上连接有羟基时, α 碳上的羧基和 β 碳上的羟基可以与硼原子形成六元环, 如酒石酸和葡萄糖酸。当 HCA 的 β 碳上连接有羧基时, α 碳上的羟基和 β 碳上连接的羧基可以与硼原子形成六元环, 如苹果酸和柠檬酸。当 α 、 β 碳上分别连接有不同的基团, 会形成四种对映体异构体, 见图 4。酒石酸和葡萄糖酸与硼酸形成六元环的单配体时, 分别有 RR、RS、SS、SR 等 4 种对映异构体。如果 β 碳上连接两个氢, 则有 R、S 两种异构体。六元环单配体的旋光方向与 HCA 保持一致, 即 RR 构型的 HCA 形成 RR 的单配体, SS 构型的 HCA 形成 SS 的单配体。内消旋的 HCA, 可以等量形成 RS 和 SR 两种对映体。无旋光性的柠檬酸, 可以形成等量的 R 和 S 两种异构体。无论是五元环还是六元环的单配体, 按螺旋理论判断, HCA 与硼酸反应成环后, 螺旋匝数增加, 电子可极化性增加, 旋光度增加。对于无旋光和内消旋的 HCA, 与硼酸结合后形成了外消旋体, 总的旋光度仍为 0。

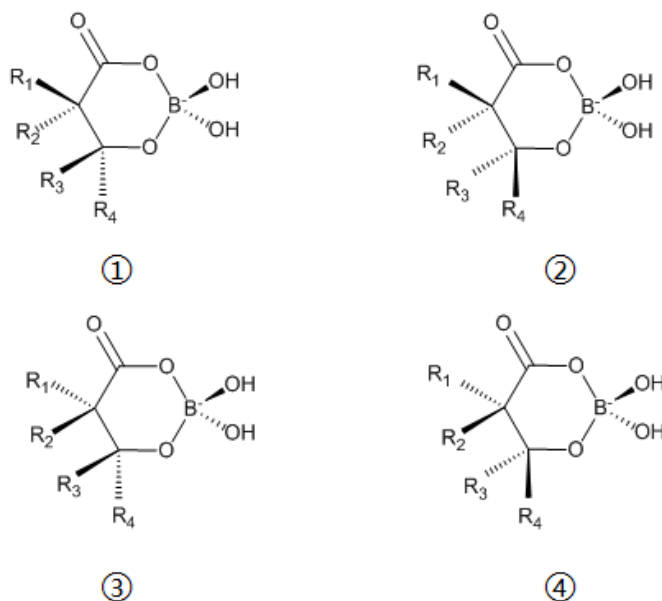


图4 硼酸与 HCA 形成的 1:1(6)单配体

Figure 4 The 1:1(6) ligands formed by boric acid and HCA

注: $R_1 \sim R_4$ 为连接在 HCA 的 α 、 β 碳上的基团。当 $R_1 < R_2$, $R_3 < R_4$ 时, ①SS;②SR;③RS;④RRNote: $R_1 \sim R_4$ were groups linked by HCA on the α and β carbon. $R_1 < R_2$, $R_3 < R_4$, ①SS;②SR;③RS;④RR

当硼酸与 HCA 形成 1:2 的五元环的双配体配合物, 与硼原子连接的两个五元环形成两个交叉的面, 见图 5。同一种 HCA, 无论它是否有手性, 在与硼酸形成双配体时, 以硼原子为交叉点的两个面都形成 R, S 两种构型。如果以 R' 和 S' 表示双环形成的两种构型, 对于无手性碳的 HCA, 它与硼酸形成的双配体的构型为 R'、S'; 对于构型为 R 的 HCA, 它与硼酸形成的双配体的构型为 RR'R、RS'R; 对于构型为 S 的 HCA, 它与硼酸形成的双配体的构型为 SR'S、SS'S; 对于外消旋 HCA, 它与硼酸形成的双配体的构型还包括 RR'S 和 RS'S, 共 6 种对应异构体; 对应内消旋的 HCA, 它与硼酸形成的双配体的构型为 R(S)R'R(S)、R(S)S'R(S)、R(S)R'S(R)、S(R)R'S(R)、S(R)S'S(R)、S(R)S'R(S) 共六种对映体。按照螺旋理论, 硼酸与 HCA 形成 1:2 的配合物时, 由于双环的形成, 配合物分子的螺旋匝数增加, 电子可极化性增加, 无论与 HCA 还是单配体相比, 旋光度都增加。但由于硼酸与 HCA 形成 1:2 的双配体反应的随机性, 生成这些对映体的量相等, 也即双环的 R、S 构型量相等, 抵消了因成环对旋光度的影响。这导致加入硼酸后, 无旋光性的 HCA 仍无旋光性, 有旋光性的 HCA 理论上总的旋光不变。

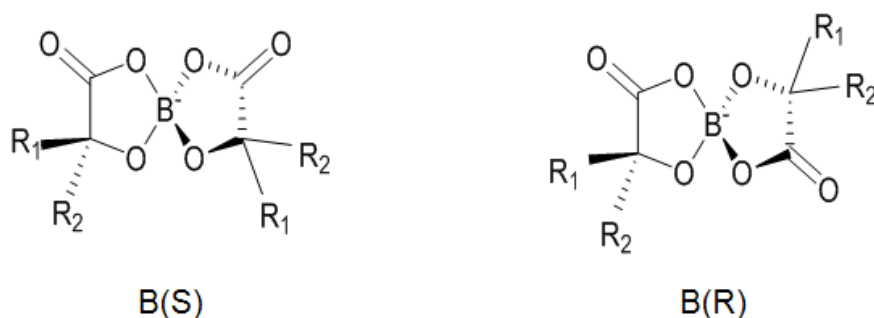


图 5 硼酸与 HCA 形成的 1:2(5,5)双配体

Figure 5 The 1:2(5,5) ligands formed by boric acid and HCA

注: R_1 和 R_2 为连接在 HCA 的 α 碳上的基团, $R_1 < R_2$

Note: R_1 and R_2 were groups linked by HCA on chiral carbon, $R_1 < R_2$

当硼酸与 HCA 形成 1:2 的六元环的双配体配合物, 以硼原子为交叉点的两个六元环形成 R、S 两种构型, 如图 6。当 HCA 的 α 、 β 碳原子连接的基团不同时, 每个六元环有 RR、RS、SR、SS 四种构型。如果以 R' 和 S' 表示双环形成的两种构型, 对于构型为 RR 的 HCA, 它与硼酸形成的双配体的构型为 (RR)R'(RR)、(RR)S'(RR); 对于构型为 S 的 HCA, 它与硼酸形成的双配体的构型为 (SS)R'(SS)、(SS)S'(SS); 对于内消旋的 HCA, 它与硼酸形成的双配体的构型为 (RS)R'(RS)、(RS)R'(SR)、(SR)R'(SR)、(SR)R'(RS)、(RS)S'(RS)、(RS)S'(SR)、(SR)S'(SR)、(SR)S'(RS) 等共八种对映体。对于硼酸与 HCA 形成六元环的双配体, 由成环造成的旋光度增加与五元环类似, 也因等量对映异构体的生成而互相抵消。

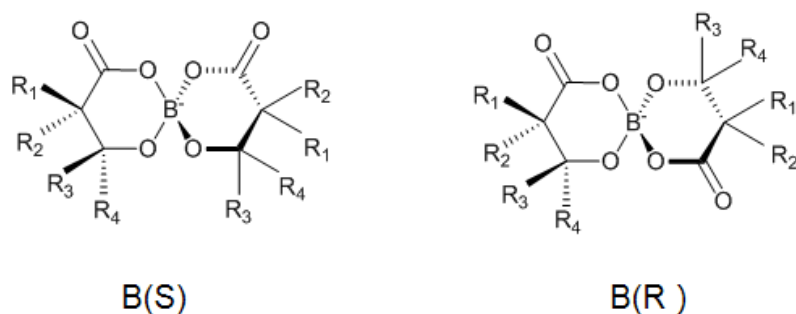


图6 硼酸与 HCA 形成的 1:2(6,6)双配体

Figure 6 The 1:1(6,6) ligands formed by boric acid and HCA

注: $R_1 \sim R_4$ 为连接在 HCA 的 α 、 β 碳上的基团; 当 $R_1 < R_2$, $R_3 < R_4$ 时, ①(SS)R(SS); ②(SS)S(SS)Note: $R_1 \sim R_4$ were groups linked by HCA on the α and β carbon. $R_1 < R_2, R_3 < R_4$, ①SRS; ②SSS

由于硼酸与 HCA 可以形成 1:1 和 1:2 两种配合物, 因此手性的 HCA 在加入硼酸后理论上旋光度增加。但在测量硼酸对乳酸旋光度的影响时, 发现随着硼酸与乳酸摩尔比的增加, 旋光度先减小然后又略微增加。由于乳酸的手性碳上连接的 R_1 和 R_2 分别为 H 和 CH_3 , 形成配合物时少量乳酸的构型可能发生了反转, 在加上乳酸的分子较小, 相对容易形成 1:2 的配合物, 从而造成旋光度减少, 见图 2-10 和图 2-12。但随着硼酸与乳酸摩尔比增加, 由于单配体的旋光度是增加, 所以旋光度在减少之后又有所回升。

2.3 不同无机 对 HCA 旋光度的影响

硫酸、磷酸等质子酸对 HCA 的旋光度变化也有影响, 见图 7。从图 7 可知, 硫酸加入 D-酒石酸溶液后, 旋光度降低, 而磷酸加入后旋光度先增加后降低。这可能是在强酸条件下, 由于氢离子对羟基的进攻, 使手性碳的构型部分发生了反转。磷酸加入后旋光度的增加, 可能是磷酸与 HCA 发生了络合反应形成了配合物。随着磷酸浓度的增加, 溶液中的 $[\text{H}^+]$ 增加, 溶液的酸性增强使手性碳的构型部分发生了反转, 导致旋光度又减小。

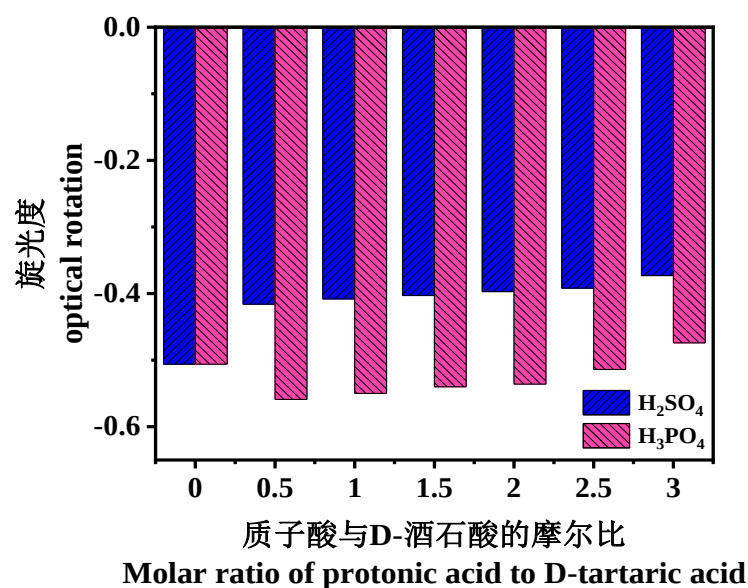


图 7 质子酸对 D-酒石酸旋光度的影响

Figure 7 Effect of proton acids on the rotation of D-tartaric acid

注：D-酒石酸的浓度为 0.2mol/kg，测量温度 20℃

Note: The concentration of D-tartaric acid was 0.2 mol/kg, the measurement temperature was 20℃

硼酸与硫酸等强质子酸不同，硼酸与手性 HCA 形成配合物时，随着硼酸与 HCA 摩尔比的增加，旋光度的绝对值逐渐增加。硼酸对手性 HCA 旋光度的影响，按总的相对变化率从大到小排序为：L(+)-酒石酸(267%)≈D(-)-酒石酸(261%)>L(-)-苹果酸(88%)>D-葡萄糖酸(66%)>(R)-(-)-扁桃酸(13%)>D(-)-乳酸(-13%)，见图 1。L(+)-酒石酸和 D(-)-酒石酸两个对映体的旋光度，随硼酸与酒石酸摩尔比的增加而增加，形成上下对称的两条曲线，表明硼酸与 HCA 形成配合物时对映体遵守相同的规律。从总的旋光度相对变化率排序可以看出，与手性碳相连的烷基链上含有羟基、羧基的个数多，旋光度相对变化率越大。

从旋光度变化率看，随着硼酸与 HCA 摩尔比的增加，葡萄糖酸旋光度的变化率逐渐减小；乳酸的旋光度变化率先增加后减小；酒石酸、苹果酸、扁桃酸的旋光度的变化率逐渐减小趋于 0，见图 2。葡萄糖酸由于含有多个羟基，除了羧基参与硼酸配合物的形成，其它 4 个羟基也能与硼酸形成配合物并增加旋光度。在实验测量的范围内，葡萄糖酸的旋光度一直增加，其旋光度变化率一直减小，但没有最小值。

同样为 0.2 mol/kg 浓度的 HCA，其旋光度变化率曲线和 pH 变化率曲线相比，最小值对应的硼酸与 HCA 的摩尔比变大。这主要是因为硼酸与 HCA 形成 1:2 的配合物，对旋光度增量没有贡献，但对[H⁺]浓度增加有帮助。这也说明随着硼酸与 HCA 摩尔比的增加，单配体的含量在增加，旋光度变化率最小处对应的单配体含量达到最大值。

2.4 常见 HCA 与硼 形成的配合物的可能构型

本文选取乙醇酸、乳酸、扁桃酸、葡萄糖酸、苹果酸、酒石酸和柠檬酸等常见的 7 中 α-羟基羧酸，将它们设计为适用于单萜烯水合和酯化反应的催化剂。它们与硼酸可能形成的配合物种类如图 8 至图 18。

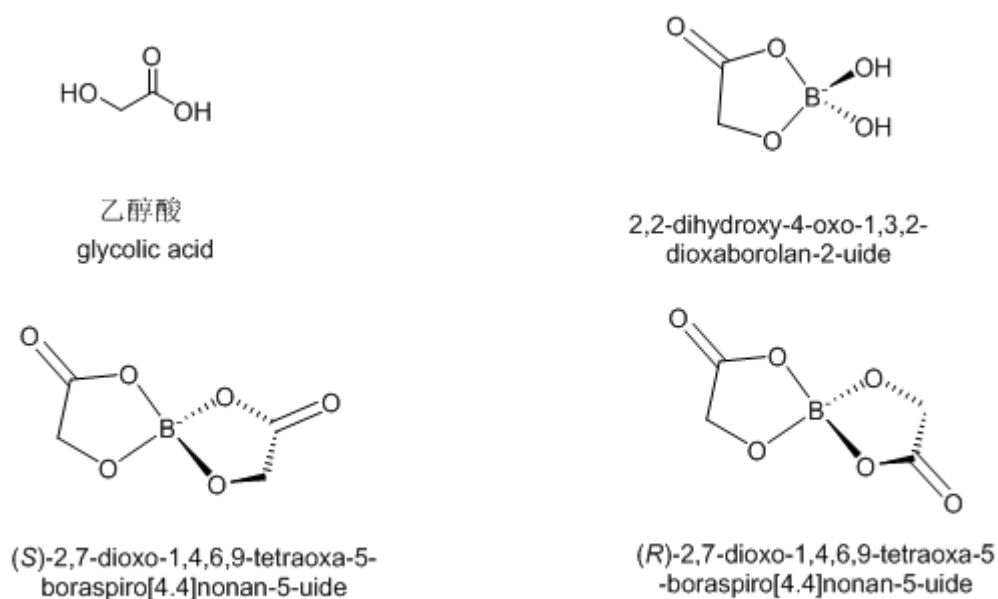


图 8 乙醇酸与硼酸形成的配合物
Figure 8 The complexes formed by glycolic acid and boric acid

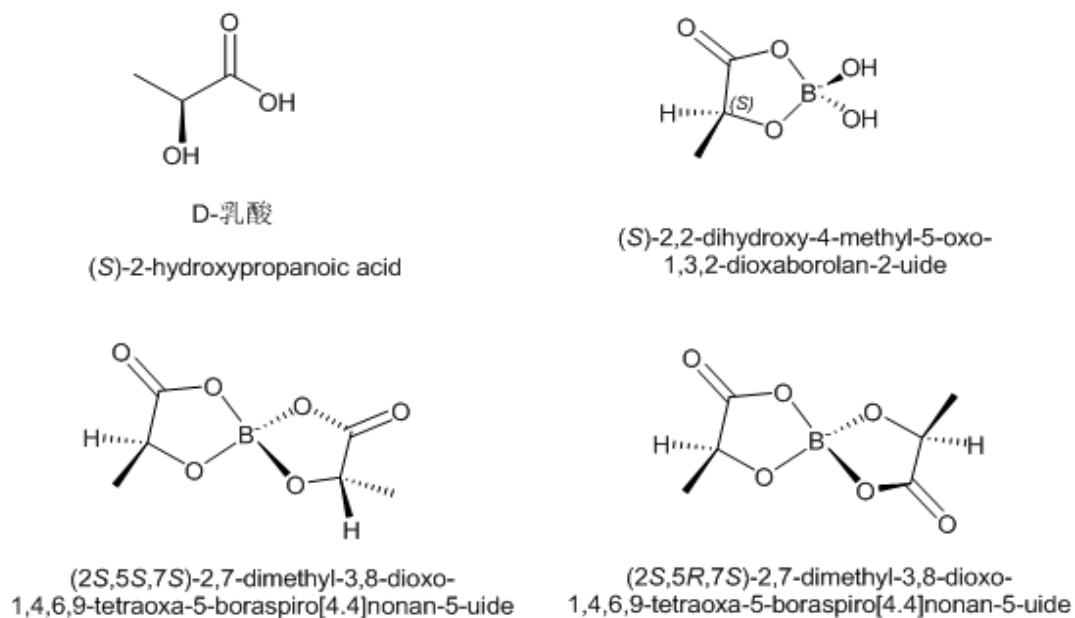


图 9 D-乳酸与硼酸形成的配合物
Figure 9 The complexes formed by D-lactic acid and boric acid

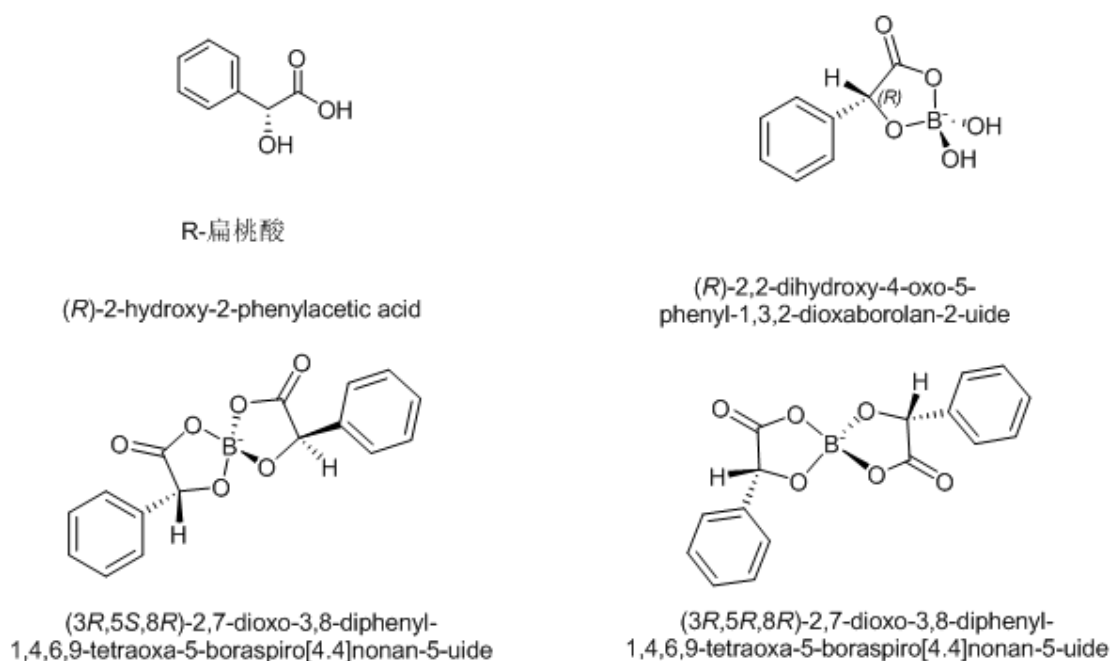


图 10 R-扁桃酸与硼酸形成的配合物
Figure 10 The complexes formed by R-mandelic acid and boric acid

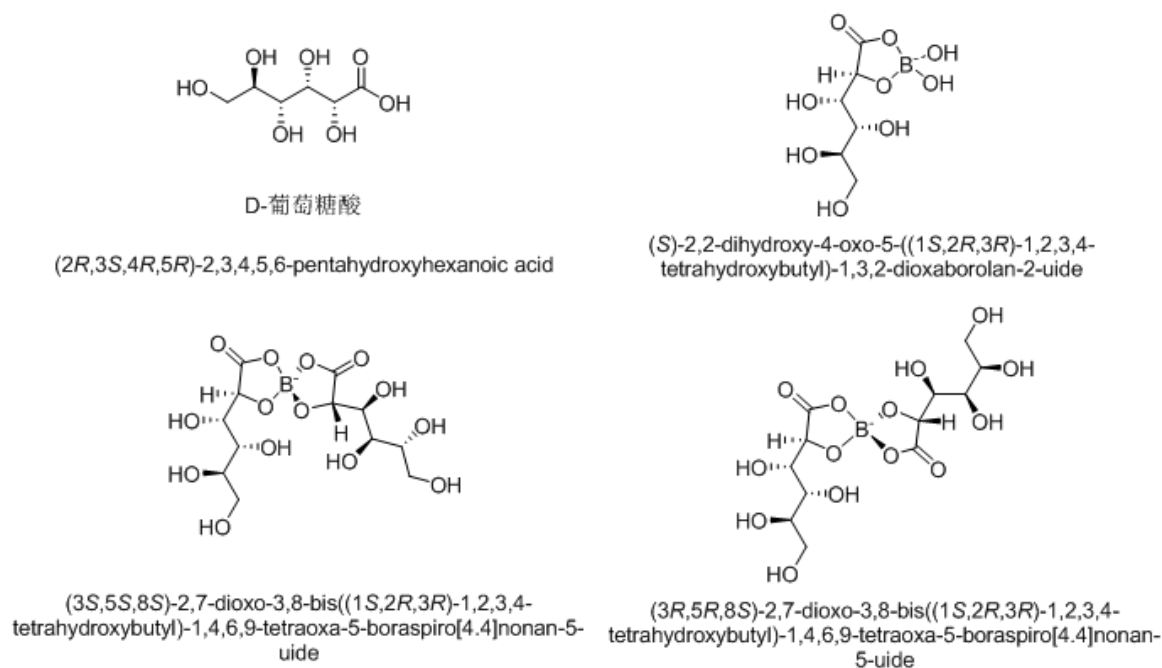


图 11 D-葡萄糖酸与硼酸形成的五元环的配合物
Figure 11 Complexes of D-gluconic acid with boric acid forming the 5-membered rings

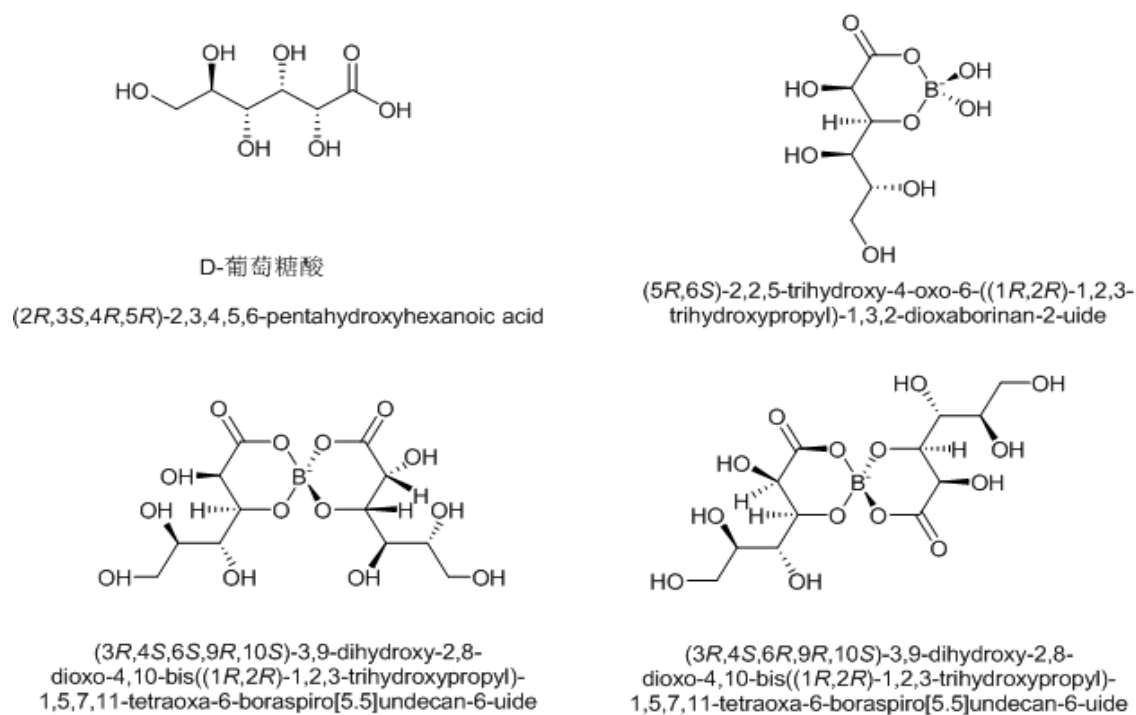


图 12 D-葡萄糖酸与硼酸形成的六元环的配合物

Figure 12 Complexes of D-gluconic acid with boric acid forming the 6-membered rings

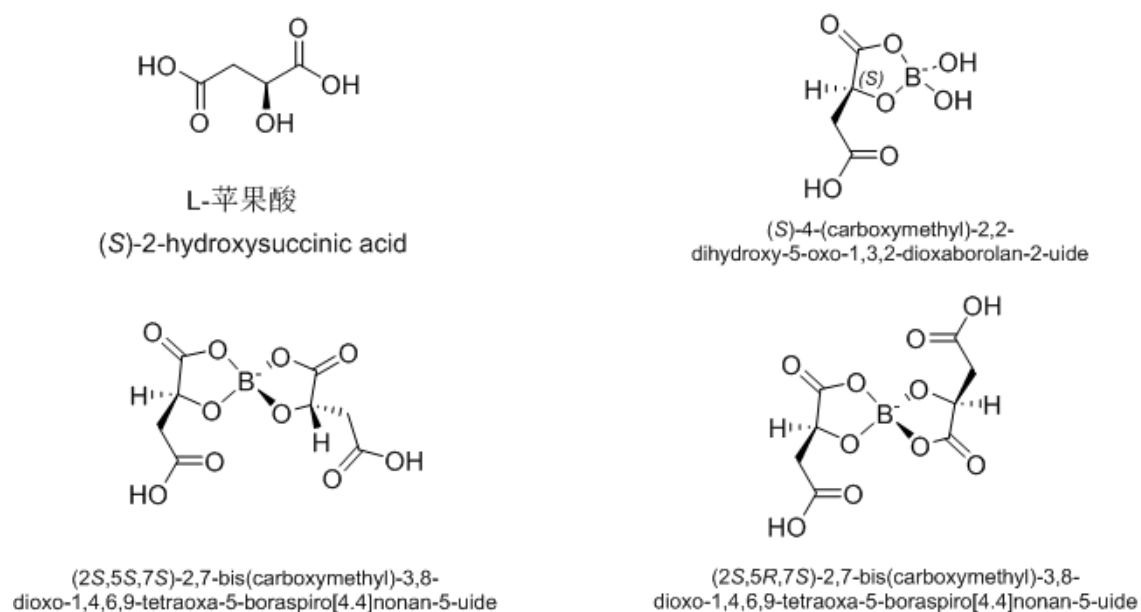


图 13 L-苹果酸与硼酸形成的五元环的配合物

Figure 13 Complexes of L-malic acid with boric acid forming the 5-membered rings

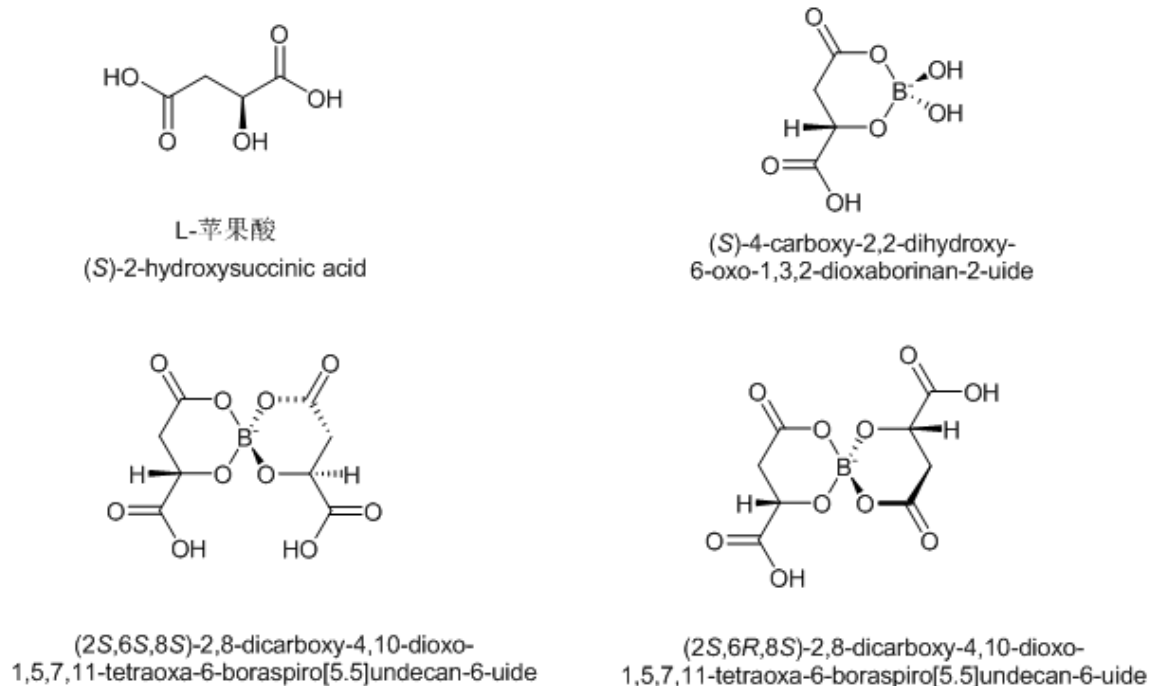


图 14 L-苹果酸与硼酸形成的六元环的配合物
Figure 14 Complexes of L-malic acid with boric acid forming the 6-membered rings

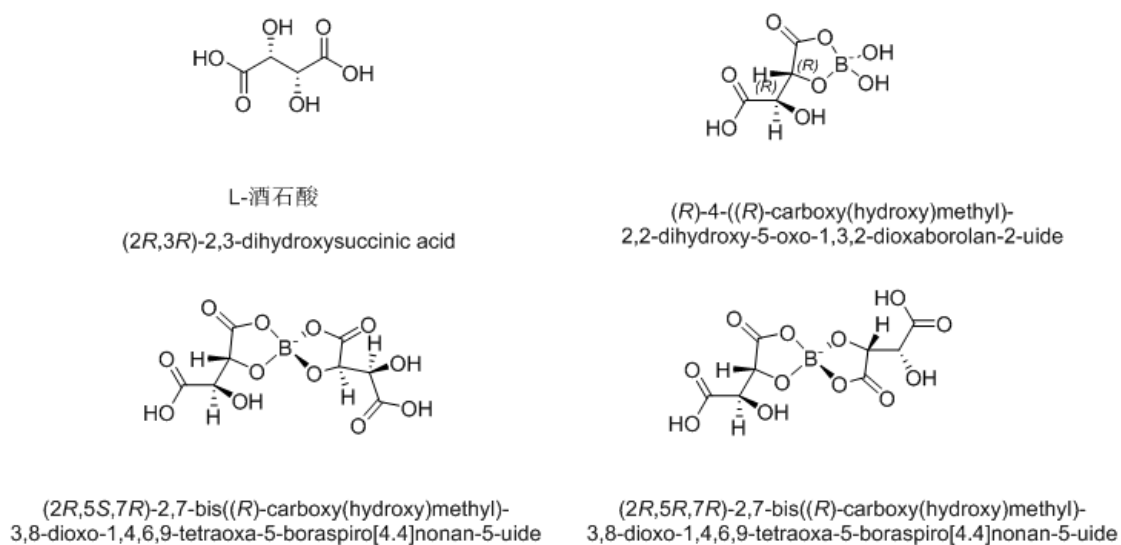


图 15 L-酒石酸与硼酸形成的五元环的配合物
Figure 15 Complexes of L-tartaric acid with boric acid forming the 5-membered rings

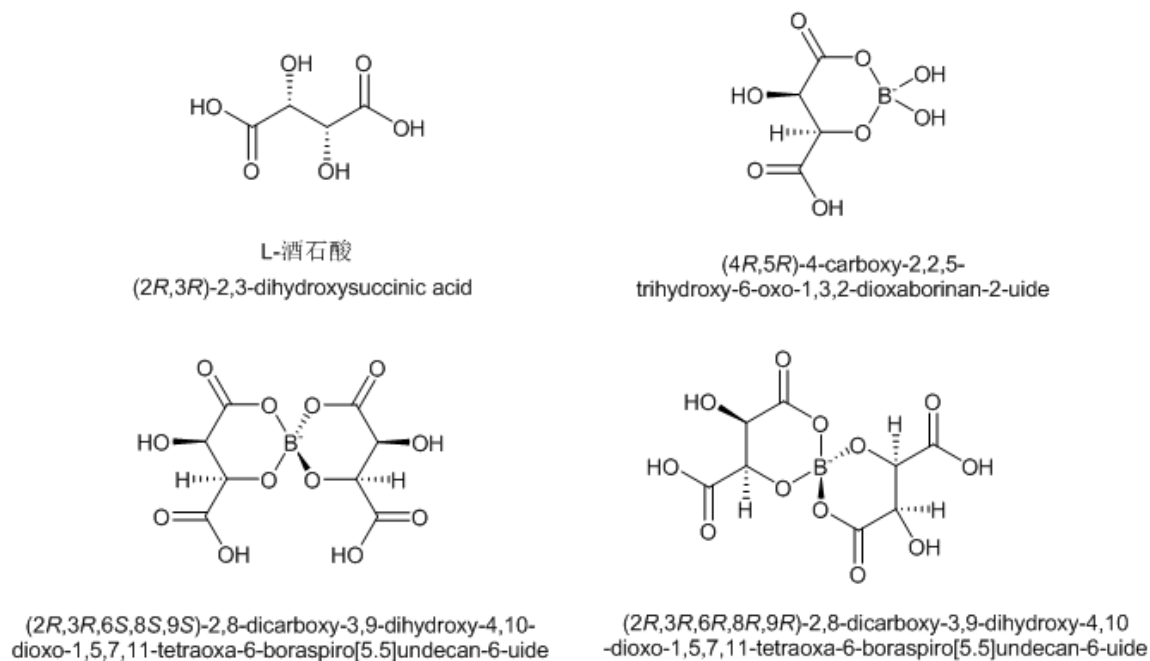


图 16 L-酒石酸与硼酸形成的六元环的配合物

Figure 16 Complexes of L-tartaric acid with boric acid forming the 6-membered rings

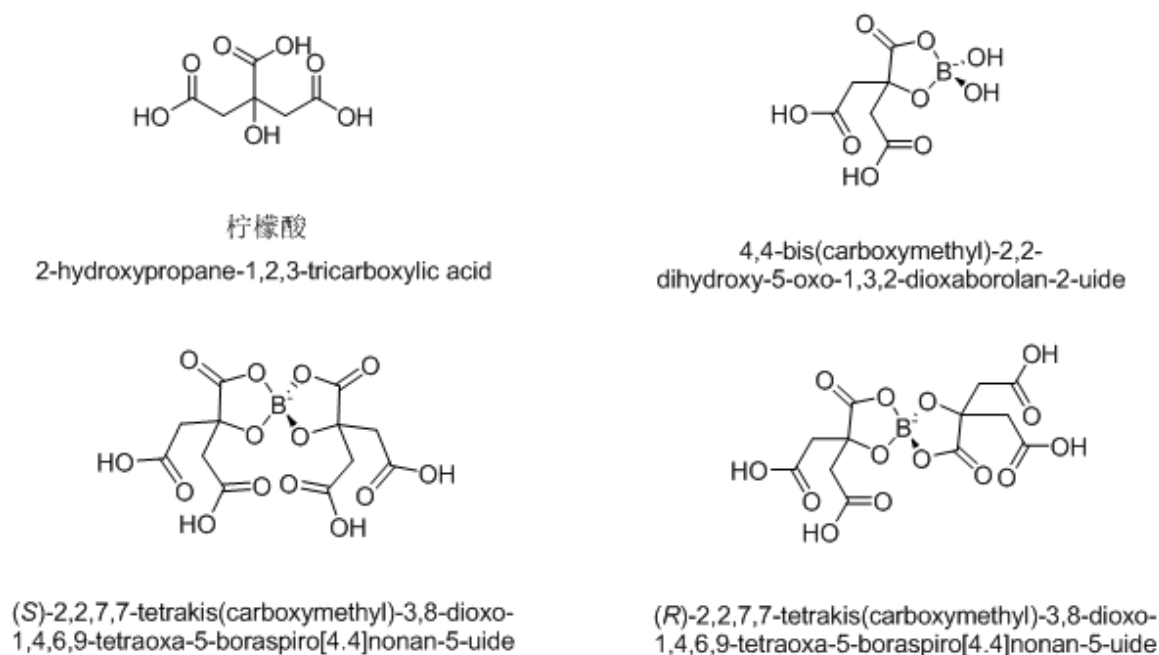


图 17 柠檬酸与硼酸形成的五元环的配合物

Figure 17 Complexes of citric acid with boric acid forming the 5-membered rings

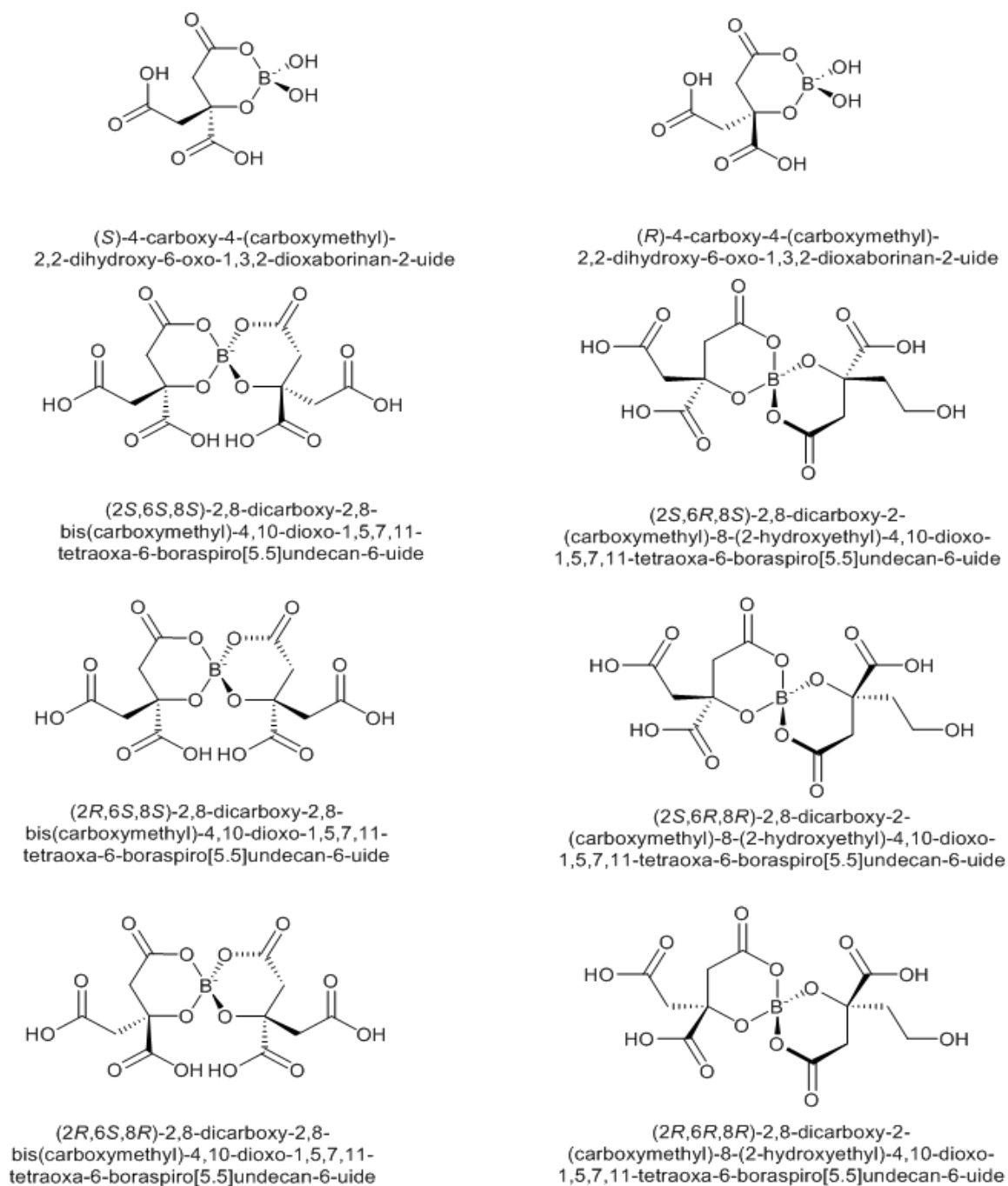


图 18 柠檬酸与硼酸形成的六元环的配合物

Figure 18 Complexes of citric acid with boric acid forming the 6-membered rings

从图 8 至图 10 可知,乙醇酸、乳酸和扁桃酸等,仅能与硼酸形成五元环的配合物。当形成单配体时,配合物不形成新的手性中心;当形成双配体时在双环的交叉点形成新的手性中心,即硼原子为新的手性中心。乙醇酸与硼酸形成双配体时,虽然产生了新的手性中心,但由于反应的随机性,生成的左旋和右旋的量是相等的,即得到是外消旋体。

从图 11 至图 16 可知, 葡萄糖酸、苹果酸和酒石酸等, 即能与硼酸形成五元环的配合物也能形成六元环的配合物。同样, 当形成单配体时, 配合物不形成新的手性中心; 当形成双配体时在双环的交叉点形成新的手性中心, 即硼原子为新的手性中心。葡萄糖、酒石酸等含有 4 个以上的羟基, 其与硼酸形成的配合物种类比苹果酸的多, 本论文仅将羧酸参与形成的配合物列举出。

从图 17 可以看出, 柠檬酸与硼酸形成五元环时, 仅双配体能形成手性中心, 即在硼原子处形成一个新的手性中心。但当柠檬酸与硼酸形成六元环时, 无论是单配体还是双配体都形成了新的手性中心, 见图 18。形成单配体时在柠檬酸的 α 碳的位置产生了手性中心, 而形成双配体时, 分别在硼原子和柠檬酸的 α 碳的位置产生了新的手性中心。柠檬酸与硼酸形成六元环时, 共产生 8 个对映异构体, 分别为 2 个单配体对映异构体和 6 个双配体对映异构体。柠檬酸与硼酸发生络合反应时, 形成的配合物是随机的, 左旋和右旋的对映异构体的量相等, 即得到是外消旋体。旋光度的测量结果也证明了这一点, 即硼酸加入柠檬酸水溶液后, 测量不同的硼酸与柠檬酸摩尔比的旋光度, 结果都为 0。

通过对硼酸与 HCA 形成配合物的构型进行分析, 可知: 当形成配合物时, 由于反应成环, 电子可极化性增加, 配合物的旋光度增加; 当形成双配体的配合物时, 形成了新的手性中心, 但左旋体和右旋体的量相同, 即新形成的手性中心对旋光度增加贡献率为 0。具体表现为: 对于旋光度为 0 的 HCA, 加入硼酸后, 测得的旋光度仍为 0; 对于手性 HCA, 加入硼酸后旋光度增加, 增加值的贡献来自于形成的单配体配合物。

通过对配合物的构型分析, 结合硼酸与 HCA 的络合反应方程, 可知: 对于 HCA 在水溶液中的电离来说, 加入硼酸后形成的配合物种类越多, 消耗掉的阴离子就越多, 就更容易促进电离平衡向正方向移动。从热力学上来说, 配合物的种类越多, 熵值增加越大, 络合反应越容易进行。例如同为一元羧酸的葡萄糖酸, 由于含有多个羟基, 加入硼酸后, 随着硼酸与葡萄糖酸的摩尔比的增加, 其 pH 值降低率明显大于乙醇酸、乳酸和扁桃酸。

3 结论

本论文通过测量和分析硼酸与 HCA 的络合反应对 HCA 电离平衡和旋光度变化的影响, 为揭示催化剂的组成、结构与催化性能的关系提供了参考。HCA 与硼酸形成配合物时, 旋光能力增强, 但由于双配体络合物形成了等量的对映异构体, 其对旋光度增加的贡献率为 0, 仅单配体络合物促进了手性 HCA 旋光度的增加。当硼酸与 HCA 的摩尔比约为 3 时, HCA 的旋光度的变化率降到最小, 此时单配体的相对含量达到最大。加入硼酸后的旋光度变化与 pH 变化具有相关性, 加入硼酸后形成的配合物种类越多, 消耗掉的阴离子就越多, 就更容易促进电离平衡向正方向移动。从热力学上来说, 配合物的种类越多, 熵值增加越大, 络合反应越容易进行。硼酸与 HCA 的摩尔比取 2~3 时, 水溶液中 $[H^+]$ 浓度最高。所以将 HCA 与硼酸组成复合催化剂时, 硼酸与 HCA 的摩尔比取 2~3 合适。