

## PHẢN ỨNG CHUYỂN HOÁ CỦA $\alpha$ -PINENE

Lê Khắc Tích, Đinh Tấn Phúc, Bùi Thọ Thanh  
 Khoa Hoá học, Trường Đại Học Khoa Học Tự Nhiên - ĐHQG TP Hồ Chí Minh

### Summary

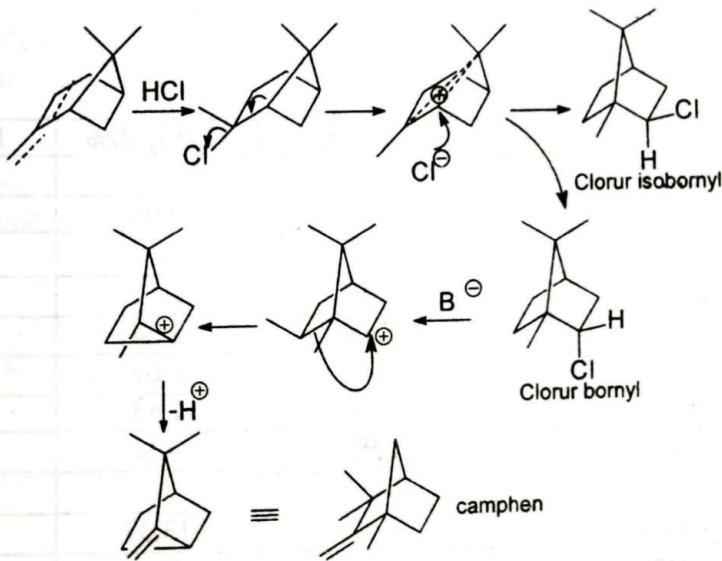
The conversion of  $\alpha$ -pinene into main monocyclic terpenes such as limonene,  $\alpha$ -terpinene,  $\alpha$ -terpinolene, camphene and terpene alcohols has been studied with selected acids. However, the products of these reactions are rather complex mixtures and may be considered as fractions of artificial essential oils.

### 1. Giới thiệu.

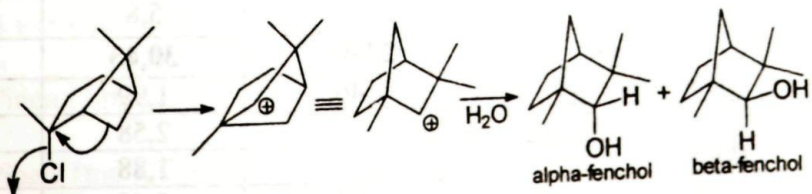
Trong ngành hoá học về hương liệu, các pinen có vai trò quan trọng, được sử dụng làm hoá chất đầu để tổng hợp nhiều loại đơn hương.

Theo những kết quả nghiên cứu đã công bố phản ứng xúc tác acid thường được phân ra ba nhóm :

Nhóm 1 : cho camphen, borneol, isoborneol, fenchol và các loại este tương ứng (xúc tác HCl) theo cơ chế



và



Nhóm 2: cho terpin, và  $\alpha$ -terpineol (xúc tác  $H_2SO_4$ )

Nhóm 3: cho limonen, terpinolen và  $\alpha$ -terpinen (xúc tác : acid Acetic, acid Formic,...)

Tuy nhiên, phản ứng chuyển hoá của  $\alpha$ -pinen với xúc tác acid có thể cho một tập hợp khá phức tạp gồm nhiều hợp chất.

## 2. Phân nghiên cứu.

Trong phần nghiên cứu sau đây chúng tôi thực hiện các phản ứng chuyển hoá  $\alpha$ -pinen với mục đích định hướng phản ứng theo nhóm sản phẩm và tìm các phân đoạn tinh dầu nhân tạo để dùng trong ngành phối chế hương liệu.

Chất xúc tác là những acid được chọn đặc biệt như :

Acid Lactic 50%.

$H_3PO_4$  10%

R-SO<sub>3</sub>H (acid dodecyl benzen sulfonic),

Acid Acetic + cocamid,

Chất hấp phụ có tính acid (Silicagel, Alumin),

Acid Oxalic.

Các điều kiện phản ứng như nhiệt độ, thời gian và phân lượng thay đổi sao cho phản ứng có độ chuyển hoá rõ nét.

## 3. Kết quả.

Sau đây là một số kết quả tiêu biểu:

a) Acid Lactic 50%,  $H_3PO_4$  10%, R-SO<sub>3</sub>H

Thành phần hoá học theo GCMS

Cấu tử	Ac.Lactic 50%	$H_3PO_4$ 10%	R-SO <sub>3</sub> H
Cyclofenchen	-	-	2,02
Bornylen	-	0,04	-
Tricyclen	0,27	0,32	7,87
$\alpha$ -pinen	3,01	6,11	4,12
Camphen	2,48	3,24	<b>40,30</b>
$\beta$ -Myrcen	-	0,67	-
l-Phelandren	0,84	1,55	0,56
$\Delta$ -3-Caren	0,99	4,11	2,32
$\alpha$ -Terpinen	<b>30,14</b>	-	7,24
$\alpha$ -Humulen	3,82	13,37	-
Dipenten	10,42	<b>21,4</b>	16,18
1,8-Cineol	3,73	5,81	-
$\gamma$ -Terpinen	-	5,8	2,75
$\alpha$ -Terpinolen	<b>24,41</b>	<b>30,43</b>	12,05
Alcol d-fenchyl	1,46	1,99	-
Terpinen-1-ol	-	2,58	-
Borneol	-	1,88	-
$\alpha$ -Terpineol	6,25	5,40	-

b) Phản ứng của  $\alpha$ -Pinen với acid Acetic trong cocamid sản phẩm chính được định danh (GCMS) là:

**d-Limonen (29,73%) ,**

**$\alpha$ -Terpineol (20,25%),**

**Camphen (9,57%)**

c) Hàm lượng d-Limonen tăng lên rõ rệt khi phản ứng được thực hiện với chất xúc tác rắn như silicagel hoặc alumin như sau :

Silicagel :

**d-Limonen 37,61%, Camphen 23,63%**

$Al_2O_3$ :

**d-Limonen 53,84%, Camphen 11,19%**

d) Phản ứng chuyển hoá  $\alpha$ -pinen thông qua terpin - Phản ứng chuyển hoá terpin với acid oxalic

Kết quả:

Thí nghiệm	Terpin (g)	A.Oxalic (g)	Phân đoạn 140° (g)	Phân đoạn 160-170° (g)	Còn(g)
1	20	5,2	6	1	1
2	20	10,5	8	2	1

Phổ IR cho thấy sự hiện diện của limonen trong phân đoạn '140°' của thí nghiệm 1

Phổ GCMS xác định có 27,58% limonen , 32,95%  $\alpha$ -terpinen, 12,04%  $\alpha$ -terpinen và 3,44% 1,8-cineol trong phân đoạn '140°' của thí nghiệm 2

#### 4. Phản thực hành.

Phản ứng được thực hiện trong các điều kiện thông thường của phòng thí nghiệm: đun bằng bếp điện điều nhiệt, với máy khuấy cơ hoặc từ trong bình cầu 3 cổ có gắn ống hoàn lưu.

a) Acid Lactic 50%

Điều kiện phản ứng :nhiệt độ T = 105°C, thời gian: 5 giờ, tỷ lệ mol acid/pinen =(1/1), phân lượng  $\alpha$ -pinen: 68g, khối lượng sản phẩm thu được sau khi chưng cất phân đoạn : 60g

b)  $H_3PO_4$  10%

T = 105o C, t = 24 giờ, tỷ lệ mol = 1/1, tỷ số  $\alpha$ -pinen/sản phẩm = 27,2/24,6 g

c) R-SO<sub>3</sub>H,

T = 160o C, t = 8 giờ, tỷ lệ mol R-SO<sub>3</sub>H/pinen = 1/10, tỷ số  $\alpha$ -pinen/sản phẩm = 68/62 g

d) Acid Acetic(1mol) +  $\alpha$ -Pinen (1mol)trong cocamid(20g), (T = 110°C, t= 24 giờ)

e) Silicagel(20g),  $\alpha$ -Pinen (1 mol) , T = 110°C, t = 24 giờ

f)  $Al_2O_3$ (20g) và  $\alpha$ -Pinen(1mol), T =110°C , t =24 giờ

g) Phản ứng chuyển hoá pinen thông qua terpin

Điều kiện phản ứng:

- tinh dầu thông đã xử lý : 20ml

- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 30% (VN): 20ml
- EtOH 99% (VN): 10ml

Thu được 7g terpin mp = 104-105° C

*Phản ứng chuyển hoá terpin với acid oxalic:*

Sấy acid oxalic ở 100°C trong 2 giờ. Trộn đều terpin và acid oxalic theo tỷ lệ đã tính. Nâng nhiệt độ lên dần đến 110°, khuấy đều. Sản phẩm được trích ly theo cách lôi cuốn bằng hơi nước.

*Sắc ký lỏng rắn*

- Cột sắc ký: dài 30 cm, đường kính 1 cm
- Silicagel (Merck) : 10g
- Dung môi : Hexan (Trung quốc), Aceton (TQ, Đan mạch)
- Tinh dầu : 1ml

**5. Kết luận.**

Mỗi chất xúc tác chỉ cho 1 hoặc 2 sản phẩm chính, phản ứng như vậy có thể được định hướng. Các acid sử dụng thường là acid yếu, có sẵn trên thị trường, giá cả có tính kinh tế và không gây độc hại cho thành phẩm khi được tiếp tục xử lý để làm hương liệu.

**Tài liệu tham khảo**

[1]. Akergomard, *Bull. Soc. Chim.Fr.*, 1356-1360,(1956)  
 [2]. E. Von Rudloff, *Can. J. Chem.*, 39, 1-12, (1961)  
 [3]. J.Verghese, *Perf & E.O. Hexagon*. London, 976-886(1968)  
 [4]. P.J. Teisseire, *Chimie des Substances Odorantes*, Lavoisier, Paris, 95-99, (1991)