

DẪN

## ĐIỀU CHẾ MỘT SỐ SẢN PHẨM XUẤT TỪ CITRONELAL CƠ LẬP TỪ TINH DẦU BẠCH ĐÀN CHANH

LÊ NGỌC THẠCH, ĐOÀN NGỌC NHUẬN, TRẦN HỮU ANH,  
CAO NHƯ ANH, ĐỖ QUANG HIỀN, NGUYỄN HỮU DU

Bộ môn Hóa Hữu cơ, Khoa Hóa

Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Tp. Hồ Chí Minh.

**ABSTRACT:** Citronellal was isolated from the essential oils of *Eucalyptus citriodora* Hooks. by using sodium bisulfite. We used citronellal to prepare citronellol and hydroxycitronellal. Sodium borohydride was used as a reductant to obtain citronellol. For hydroxycitronellal preparation, we protected carbonyl group by using sodium bisulfite, diethanolamine before adding water to carbon-carbon double bond. Microwave and ultrasonic are also used as new methods.

Cây bạch đàn chanh, *Eucalyptus citriodora* Hooks., là loại cây gỗ lớn được trồng nhiều ở Úc, châu Phi, Nam Mỹ... và đã được di thực vào Việt Nam [1]. Trên thế giới, người ta đã khai thác tinh dầu này khá nhiều, được dùng trong công nghiệp hương liệu [2]. Ở Việt Nam, cây thường được trồng cho mục đích khai thác gỗ [3]. Chúng tôi đã nghiên cứu lý trích tinh dầu này ở miền Nam Việt Nam cho thấy hàm lượng tinh dầu khá cao (1,86%) [4].

Với cấu tử chính citronelal (70%) thì tinh dầu bạch đàn chanh là nguồn cung cấp citronelal khá dồi dào [2,4,5,6]. Đây là một đơn hương tương đối có giá trị và cũng là một nguồn để điều chế một số dẫn xuất có giá trị khác như citronellol, hidroxycitronelal... dùng trong mỹ phẩm nói riêng và hương liệu nói chung.

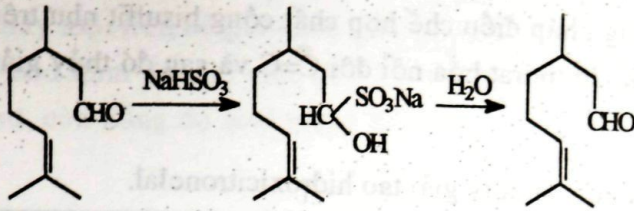
Để điều chế citronellol từ citronelal, tác nhân  $\text{NaBH}_4$  đã được sử dụng để hoàn nguyên nhóm carbonil và nó cũng đã chứng tỏ ưu điểm với hiệu suất điều chế khá cao [7]. Trong điều chế hidroxycitronelal, một số chất dùng bảo vệ nhóm chức aldehyd như các hợp chất amin, alcolamin, bisulfit... được sử dụng [8]. Thực nghiệm cho thấy giai đoạn cộng nước và thủy giải khá phức tạp.

Chúng tôi đã ứng dụng một số phương pháp mới trong tổng hợp hữu cơ nhằm tăng hiệu suất, giảm thời gian phản ứng đồng thời góp phần chứng minh khả năng ứng dụng của vi sóng và siêu âm trong tổng hợp hữu cơ [9,10].

## KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN

### 1. Cơ lập citronelal từ tinh dầu bạch đàn chanh

Hàm lượng citronelal trong tinh dầu bạch đàn chanh là 69,64% (GC).



Citronelal (1) Hợp chất cộng bisulfit Citronelal

**Bảng 1:** Hiệu suất cô lập citronelal từ tinh dầu bạch đàn chanh.

Phương pháp	(1):bisulfit <sup>a</sup> (mol)	Thời gian (phút)	Hiệu suất <sup>b</sup> (%)	Thời gian thủy giải (phút)	Hiệu suất <sup>c</sup> thủy giải (%)	Hiệu suất <sup>d</sup> chung (%)
Khuấy từ	1:1,5	15	82,54	-	-	-
Khuấy từ	1:2	15	92,09	20	92,65	83,30
Khuấy từ	1:2,5	15	92,62	-	-	-
Khuấy từ	1:2	10	72,54	-	-	-
Khuấy từ	1:2	20	92,83	-	-	-
Khuấy từ	1:2	15	92,09	15	82,24	72,98
Khuấy từ	1:2	15	92,09	25	93,04	83,84
Siêu âm	1:2	1	89,43	-	-	-
Siêu âm	1:2	2	94,40	3	88,25	83,31
Siêu âm	1:2	3	94,34	-	-	-
Siêu âm	1:2	2	94,40	5	95,67	90,31
Siêu âm	1:2	2	94,40	7	96,03	90,65

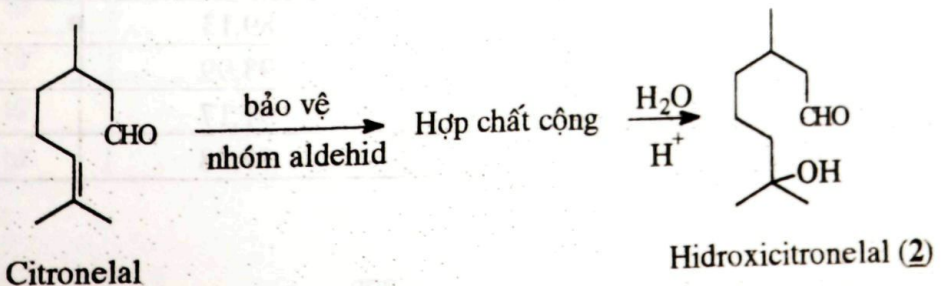
<sup>a</sup> NaHSO<sub>3</sub> sử dụng dưới dạng dung dịch bão hòa; <sup>b</sup> hiệu suất cô lập hợp chất cộng bisulfit.

<sup>c</sup> hiệu suất theo GC; <sup>d</sup> hiệu suất chung = b x c.

Kết quả trong **Bảng 1** cho thấy khi sử dụng thanh siêu âm thì hiệu suất cô lập citronelal được cải thiện hơn so với phương pháp khuấy từ đồng thời làm giảm đáng kể thời gian phản ứng (5 lần). Citronelal cô lập trong phương pháp khuấy từ, thủy giải 20 phút có %GC là 96,59, còn phương pháp siêu âm, thủy giải 5 phút có hàm lượng citronelal theo GC là 96,85%.

## 2. Điều chế hidroxycitronelal từ citronelal

Sơ đồ phản ứng:



## 2.1. Phương pháp dùng bisulfit natrium

Chúng tôi sử dụng phương pháp điều chế hợp chất cộng bisulfit như trên (mẫu citronelal sử dụng có %GC là 96,85%) để hidrat hóa nối đôi C=C và sau đó thủy giải bằng phương pháp khuấy từ và siêu âm.

**Bảng 2:** Hiệu suất hidrat hóa và thủy giải tạo hidroxicitronelal.

Phương pháp	Nồng độ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	T/gian hidrat hóa và thủy giải (phút)	% (2) (GC)	Hiệu suất (%)
Khuấy từ	70	25	89,18	90
<b>Khuấy từ</b>	<b>70</b>	<b>20</b>	<b>97,09</b>	<b>92</b>
Khuấy từ	70	15	60,14	88
Siêu âm	70	2	67,83	82
<b>Siêu âm</b>	<b>70</b>	<b>4</b>	<b>95,76</b>	<b>92</b>
Siêu âm	70	6	90,14	92

Chúng tôi đã tiến hành hidrat hóa và thủy giải với acid H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 80% ở các khoảng thời gian khác nhau nhưng sản phẩm thu được thường kèm theo sản phẩm phụ (thời gian dài), hoặc còn nhiều citronelal (thời gian ngắn). Do đó chúng tôi đã chọn nồng độ acid H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> là 70% để khảo sát. Khi sử dụng thanh siêu âm, thời gian phản ứng giảm đi đáng kể và hiệu suất đạt được khá tốt.

## 2.2. Phương pháp dùng dietanolamin (DEA)

**Bảng 3:** Kết quả điều chế hợp chất cộng oxazolidin.

(1) : DEA (mol)	Thời gian cộng DEA (phút)	Oxazolidin % (GC)	Hiệu suất (%)
1:1	10	91,26	92
1:1,1	10	98,32	98
1:1,1	8	94,54	94

Chúng tôi tiếp tục sử dụng hợp chất cộng oxazolidin (98,32%) vừa điều chế được để hidrat hóa và thủy giải tạo hidroxicitronelal.

**Bảng 4:** Hiệu suất hidrat hóa và thủy giải tạo hidroxicitronelal từ oxazolidincitronelal.

Nồng độ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	Thời gian hidrat hóa và thủy giải (phút)	(2) (%) (GC)	Hiệu suất (%)
90	6	85,12	85
90	8	90,79	90
80	10	89,13	89
80	15	93,99	94
80	20	91,17	91
70	20	87,58	87

Thực nghiệm cho thấy mối liên hệ giữa thời gian phản ứng và nồng độ acid sử dụng rất chặt chẽ. Với nồng độ acid đậm đặc thì việc kéo dài thời gian phản ứng không có lợi, sinh ra nhiều sản phẩm phụ, còn nồng độ acid tương đối loãng hơn thì phản ứng hydrat hóa diễn ra rất chậm.

Chúng tôi đang thực hiện phản ứng bảo vệ nhóm aldehyd bằng alcolamin, amin nhất, amin nhị sử dụng thanh siêu âm và đã cho một số kết quả ban đầu rất khả quan.

### 3. Điều chế citronelol

Chúng tôi sử dụng tác nhân  $\text{NaBH}_4$  để hoàn nguyên citronelal thành citronelol.

**3.1. Phản ứng có dung môi:** thể tích dung môi phản ứng trong các thí nghiệm là như nhau.

**Bảng 5:** Kết quả điều chế citronelol, trường hợp có dung môi.

Phương pháp	(1) : $\text{NaBH}_4$ (mol)	Dung môi	Thời gian	Hiệu suất (%)
Khuấy từ	1 : 1,1	MeOH	6 phút	85,10
<b>Khuấy từ</b>	<b>1 : 1,2</b>	<b>MeOH</b>	<b>6 phút</b>	<b>97,80</b>
Khuấy từ	1 : 1,3	MeOH	6 phút	97,65
Khuấy từ	1 : 1,2	MeOH	5 phút	94,24
Khuấy từ	1 : 1,2	EtOH	6 phút	88,40
Vi sóng	1 : 1,2	MeOH	30 giây	95,60
<b>Vi sóng</b>	<b>1 : 1,2</b>	<b>MeOH</b>	<b>1 phút</b>	<b>98,01</b>

Các kết quả cho thấy phản ứng hoàn nguyên với tác nhân  $\text{NaBH}_4$  xảy ra rất tốt trong dung môi metanol. Khi chiếu xạ vi sóng thì phản ứng xảy ra nhanh hơn (6 lần).

### 3.2. Phản ứng không dung môi

Tỉ lệ mol phản ứng giữa citronelal :  $\text{NaBH}_4 = 1 : 2$

**Bảng 6:** Kết quả điều chế citronelol không sử dụng dung môi.

Phương pháp	Alumin	Thời gian	Hiệu suất (%)
Khuấy từ	Không	2 giờ	51,40
Khuấy từ	Không	6 giờ	82,20
Khuấy từ	Không	12 giờ	60,00
Khuấy từ	Có	15 phút	71,65
Khuấy từ	Có	30 phút	95,25
Khuấy từ	Có	45 phút	85,34

Trong trường hợp phản ứng không dung môi thì hiệu suất điều chế không cao. Khi sử dụng nhôm thì hiệu suất đạt được tương đối nhưng thời gian phản ứng khá dài. Chúng tôi cũng tiến hành phản ứng sử dụng lò vi sóng và bồn siêu âm nhưng không cho được kết quả khả quan.

## THỰC NGHIỆM

Các thí nghiệm điều chế hợp chất cộng cũng như thủy giải để điều chế hidroxycitronelal đều được thực hiện ở nhiệt độ thấp (0-10°C). Trong điều chế citronelol, lượng nhôm sử dụng theo tỉ lệ  $\text{NaBH}_4 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 10$  (khối lượng). Chúng tôi sử dụng lò vi sóng chuyên dùng MAXIDIGEST MX 350, Prolabo để chiếu xạ cho phản ứng. Thanh siêu âm Sonics Vibra Cell VC 130 được sử dụng trong phương pháp siêu âm.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Viện Y Học, *Tài nguyên cây thuốc Việt Nam*, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 57-60 (1993).
2. B.M. Lawrence, *Essential Oils 1987-1991*, Allured Publishing, Illinois, 2-3 (1993).
3. Trần Hợp, Nguyễn Bội Quỳnh, *Cây gỗ kinh tế Việt Nam*, NXB Nông Nghiệp, 831 (1993).
4. Đoàn Ngọc Nhuận, *Tiểu luận tốt nghiệp*, Bộ môn Hóa Hữu cơ, ĐHKHTN, ĐHQG TPHCM (1998).
5. B.M. Lawrence, *Essential Oils 1981-1987*, Allured Publishing, Illinois, 187-188 (1987).
6. B.M. Lawrence, *Essential Oils 1979-1980*, Allured Publishing, Illinois, 2-3 (1981).
7. Hisahiro Hagiwara et al., *J. Org. Chem.*, **65**(21), 7231-7234 (2000).
8. R. Ishino, J. Kumanotani, *J. Org. Chem.*, **39**(1), 108-110 (1974)
9. Trần Kim Qui, Lê Ngọc Thạch, André Loupy, *Phương pháp luận trong tổng hợp hữu cơ*, Tủ sách Đại Học Tổng Hợp Thành phố Hồ Chí Minh (1995).
10. Rajender S. Varma and Rajesh K. Saini, *Tetrahedron Letters*, **38**(25), 4337-4338 (1997).