

## OXID HÓA MỘT SỐ PROPENILBENZEN VÀ ALCOL NHỊ BẰNG $\text{KMnO}_4\text{-CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ TRONG ĐIỀU KIỆN KHÔNG DUNG MÔI

Lê Ngọc Thạch, Lưu Thị Xuân Thi, Trần Hữu Anh, Cao Như Anh, Đoàn Ngọc Nhuận,  
Đỗ Quang Hiến

Bộ môn Hóa Hữu cơ, Khoa Hóa - Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG TPHCM

*Potassium permanganate absorbed on  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  can be used to oxidize secondary alcohols into ketones and group of propenilbenzen into derivatives of benzaldehyd with high yield in dry media. Under assistance of microwave and ultrasound, these reactions occur faster with higher yield. Moreover, we point out that  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  has a great influence on these reactions such as reaction time, yield and formation of by-product.*

Phản ứng oxid hóa là phản ứng quan trọng trong tổng hợp hữu cơ. Với phản ứng oxid hóa trên các hợp chất propenilbenzen và alcol nhị, chúng ta có thể tổng hợp được các dẫn xuất benzaldehyd và ceton là những hợp chất rất có giá trị về hương liệu, dược phẩm... nhằm làm tăng giá trị tinh dầu tại Việt Nam. Ngoài ra, lần đầu tiên chúng tôi thực hiện phản ứng oxid hóa trong điều kiện không dung môi dưới sự chiếu xạ của vi sóng, siêu âm nhằm phát triển các phương pháp mới trong tổng hợp hữu cơ áp dụng vào phản ứng oxid hóa. Có nhiều tác nhân oxid hóa được sử dụng như tác nhân oxid hóa chứa crom gồm  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CrO}_3$ ..., được khuyến cáo không nên dùng vì người ta đã xác định nó là một nguyên nhân gây ra ung thư [1] hoặc các loại phức chất thì phản ứng rất chọn lọc, nhưng không kinh tế vì thường rất đắt tiền [2]. Trong khi  $\text{KMnO}_4$  là một tác nhân oxid hóa mạnh được sử dụng rộng rãi trong tổng hợp hữu cơ nhưng khả năng này thường bị hạn chế do vấn đề hòa tan. Gần đây người ta mở rộng phạm vi tác dụng của tác nhân này theo hai cách [3]:

\* Kèm theo một xúc tác chuyển pha như dicyclohexyl-18-crown-6 vì  $\text{KMnO}_4$  hình thành phức ổn định với chất xúc tác chuyển pha này. Phức này hòa tan được trong dung môi hữu cơ.

\* Tẩm  $\text{KMnO}_4$  lên một chất mang rắn như polimer [4], silica gel [5], alumina [6], đất sét [7] và muối vô cơ [8].

Tuy nhiên, chúng tôi chọn phương pháp tẩm trên chất mang rắn để khảo sát phản ứng oxid hóa vì phản ứng dễ thực hiện và để có lập sản phẩm.

### Cách điều chế $\text{KMnO}_4 - \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Hòa tan hai dung dịch bão hòa  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KMnO}_4$  trong nước. Sau đó, trộn chung lại, khuấy đều. Hỗn hợp này được loại bỏ nước cho đến khi trọng lượng chất rắn trong bình bằng tổng lượng hai chất rắn trước khi hòa tan. Hỗn hợp rắn này được đem nghiền trong cối cho đến khi thu được bột mịn.

Hỗn hợp  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  và  $\text{KMnO}_4$  khi điều chế được tính theo tỉ lệ mol.

### Cách thực hiện phản ứng oxid hóa dùng $\text{KMnO}_4\text{-CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ trong đề tài.

Điều chế  $\text{KMnO}_4\text{-CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  theo các tỉ lệ thích hợp. Sau đó chất nền được cho vào hỗn hợp rắn này và tiến hành phản ứng theo các phương pháp sau:

- ❖ Phương pháp xáo trộn thông thường: nghiền, lắc hoặc rung ở nhiệt độ phòng.
  - ❖ Phương pháp đun cổ điển.
  - ❖ Các phương pháp mới: phản ứng được tiến hành trong lò vi sóng gia dụng SHARP – 3SV5, SHARP R-218D, vi sóng chuyên dùng Maxidigest MX 350, bồn siêu âm SONICLEAN I60 H, POWER SONIC 405.
- Hiệu suất phản ứng tính theo %GC (GC-MS HP 6890).

## 1. KHẢO SÁT PHẢN ỨNG OXID HÓA MỘT SỐ PROPENILBENZEN

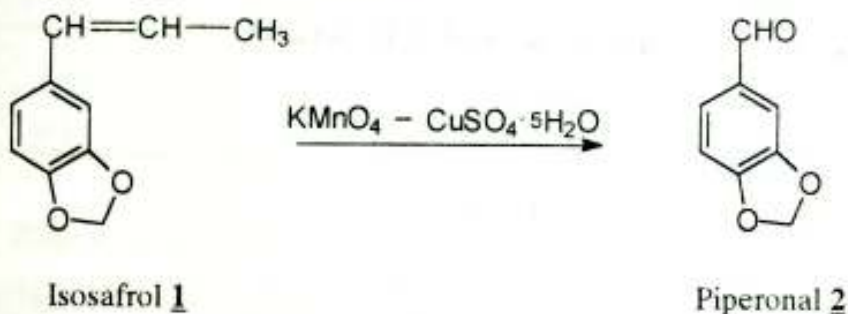
### 1.1. Oxid hóa acetat isoeugenil thành acetat vanilin.

(*Tạp chí Hóa học*, 34(3), 5, 1996).

### 1.2. Oxid hóa anetol thành anisaldehyd.

(*Tạp chí Hóa học*, 34(2), 80, 1998).

### 1.3. Oxid hóa isosafrol thành piperonal.



**Bảng 1:** Hiệu suất phản ứng theo các phương pháp tổng hợp.

Tỉ lệ mol <u>1</u> : KMnO <sub>4</sub> : CuSO <sub>4</sub> . 5H <sub>2</sub> O (mmol)	Phương pháp	Thời gian (phút)	Nhiệt độ (°C)	%GC		Hiệu suất (%)
				<u>1</u>	<u>2</u>	
1 : 5 : 1	Nghiền	5	nđp	57	41	40
1 : 3 : 1	Siêu âm	60	nđp	43	51	50
1 : 2 : 2,5	Vi sóng, 45W	10	102 <sup>a</sup>	3	91	82
1 : 2 : 2,5	Đun cổ điển	70	120	4	91	88

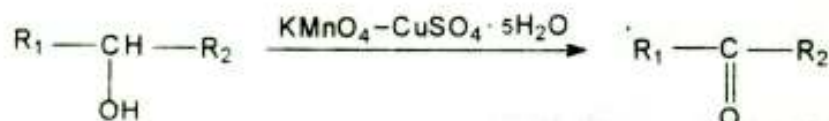
a. Nhiệt độ sau khi chiếu xạ trong lò vi sóng chuyên dùng Maxidigest MX 350.  
nđp: nhiệt độ phòng.

### \*Kết luận

Qua các thí nghiệm trên propenilbenzen, chúng tôi nhận thấy:

- Phản ứng oxid hóa này khó xảy ra ở nhiệt độ phòng. Tuy nhiên, với sự trợ giúp của siêu âm thì phản ứng xảy ra trong điều kiện khô, nhiệt độ phòng.
- Phản ứng cần được cung cấp nhiệt. Tuy nhiên, việc cung cấp năng lượng chỉ cần trong một thời gian. Nếu lượng nhiệt cung cấp quá nhiều hoặc quá lâu thì sự oxid hóa quá mức để hình thành các acid xuất hiện làm cho hiệu suất phản ứng giảm rõ rệt trong khi độ chuyển hóa của các propenilbenzen không tăng.
- Phản ứng cần có sự hiện diện của nước. Do đó, khi tăng lượng  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  thì hiệu suất phản ứng tăng và thời gian phản ứng giảm.
- Hầu hết các phản ứng oxid hóa này đều cho hiệu suất đạt tối đa là 82% (acetal vanilin), 88% (anisaldehyd) và 88% (piperonal).

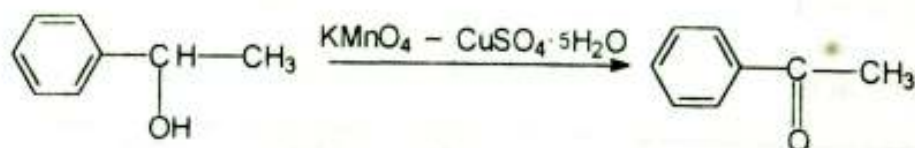
## 2. KHẢO SÁT PHẢN ỨNG OXID HÓA ALCOL NHỊ CẤP



### 2.1. Oxid hóa mentol thành menton, borneol và isoborneol

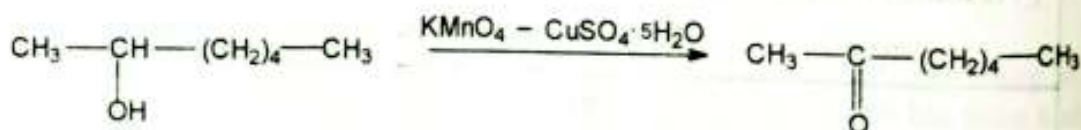
(*Tap chí Hóa học*, 33 (4), 33, 1995)

### 2.2. Oxid hóa alcol 1-phenyletil, 2-heptanol



Alcol 1-phenyletil 3

Acetophenon 4



2-Heptanol 5

2-Heptanon 6

#### 2.2.1 Khảo sát phản ứng theo phương pháp xáo trộn thông thường

**Bảng 2:** Hiệu suất theo phương pháp xáo trộn thông thường.

Chất nền (mmol)	KMnO <sub>4</sub> (mmol)	CuSO <sub>4</sub> . 5H <sub>2</sub> O (mmol)	Phương pháp	Thời gian (phút)	%GC		Hiệu suất (%)
					Chất nền	Sản phẩm	
<u>3</u> (1)	2	2,5	Nghiền	5	0	100	99
<u>5</u> (3)	3	12	Lắc	60	0	100	98

**2.2.2 Khảo sát phản ứng theo phương pháp mới****2.2.2.1 Trong bồn siêu âm SONICLEAN 160H.****Bảng 3:** Hiệu suất phản ứng dưới sự trợ giúp của siêu âm.

Chất nền (mmol)	KMnO <sub>4</sub> (mmol)	CuSO <sub>4</sub> . 5H <sub>2</sub> O (mmol)	Thời gian (phút)	%GC		Hiệu suất (%)
				Chất nền	Sản phẩm	
<u>3</u> (1)	2	2,5	60	0	50	50
<u>5</u> (3)	3	12	60	0	100	97

**2.2.2.2 Khảo sát phản ứng dưới bức xạ vi sóng.****Bảng 4:** Hiệu suất dưới sự chiếu xạ vi sóng.

Chất nền (mmol)	KMnO <sub>4</sub> (mmol)	CuSO <sub>4</sub> . 5H <sub>2</sub> O (mmol)	Công suất (W)	Thời gian (phút)	Nhiệt độ <sup>a</sup> (°C)	%GC		Hiệu suất (%)
						Chất nền	Sản phẩm	
<u>3</u> (1)	2	2,5	300 <sup>b</sup>	5	90	7	93	90
<u>3</u> (1)	2	2,5	105 <sup>c</sup>	5	86	4	96	94
<u>5</u> (3)	3	6	60 <sup>b</sup>	4	76	0	100	94
<u>5</u> (3)	3	6	30 <sup>c</sup>	3	88	14	86	79

a: Nhiệt độ sau khi chiếu xạ.

b: Trong lò vi sóng gia dùng.

c: Trong lò vi sóng chuyên dùng.

### \* Kết luận:

Qua các thí nghiệm trên alcohol nh $\acute{a}$  cấp, chúng tôi nhận thấy rằng:

- Phản ứng xảy ra được, thậm chí xảy ra ở nhiệt độ phòng, không dung môi khi có sự hiện diện của cả  $\text{KMnO}_4$  và  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Phản ứng càng xảy ra nhanh và cho hiệu suất cao khi lượng  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  tăng đến mức thích hợp. Nếu lượng này tăng cao sẽ dẫn đến hình thành các sản phẩm phụ.
- Phản ứng có thể thực hiện ở điều kiện khô dưới bức xạ vi sóng cho hiệu suất cao trong thời gian rất ngắn.
- Phản ứng có thể thực hiện trong siêu âm, nhiệt độ phòng, không dung môi. Mặc dù, thời gian phản ứng không ngắn như phương pháp vi sóng nhưng sản phẩm không bị thất thoát nhiều.
- Phản ứng dễ thực hiện, không gây ô nhiễm môi trường.
- Hiệu suất đạt được cao.

### Tóm lại:

$\text{KMnO}_4$  khi tẩm trên  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  có khả năng oxid hóa các propenilbenzen và alcohol nh $\acute{a}$  cấp ngay cả trong điều kiện nhẹ nhàng nhất như nhiệt độ phòng, không dung môi.

### Tài liệu tham khảo:

- [1]. S. V. Rajender, K.S. Rajesh, *Tetrahedron Letters*, **39**, 1481 (1998).
- [2]. S.S. Mitra, K. Sreekumar, *Eur. Polym. J.*, **34** (3-4), 561 (1998).
- [3]. S. L. Regen, C. Koteel, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3837 (1977).
- [4]. Jerry March, *Advanced Organic Chemistry*, 3<sup>rd</sup> Edition, John Wiley & Sons, 1057 (1985).
- [5]. Abdulazziz Al Jazzaa, James H. Clark, Malcolm Robertson, *Chemistry Letters*, 405 (1982)
- [6]. Didier Villemin, Michèle Ricard, *Nouveau Journal de Chimie*, **8** (3), 185 (1984).
- [7]. N.A. Noureldin, Donald G. Lee, *Tetrahedron Letters*, **22** (49), 4889 (1981).
- [8]. N.A. Noureldin, Jody W. Bellegarde, *Synthesis*, **6**, 939 (1999).