

TỔNG HỢP BENZOAT VÀ SALICILAT ISOBUTYL BẰNG PHƯƠNG PHÁP CHIẾU XẠ VI SÓNG

Lê Ngọc Thạch, Trần Hữu Anh, Cao Như Anh, Đoàn Ngọc Nhuận, Đỗ Quang Hiến

Nguyễn Phan Vi Nguyên, Nguyễn Thị Bé

Bộ môn Hóa Hữu cơ, Khoa Hóa

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

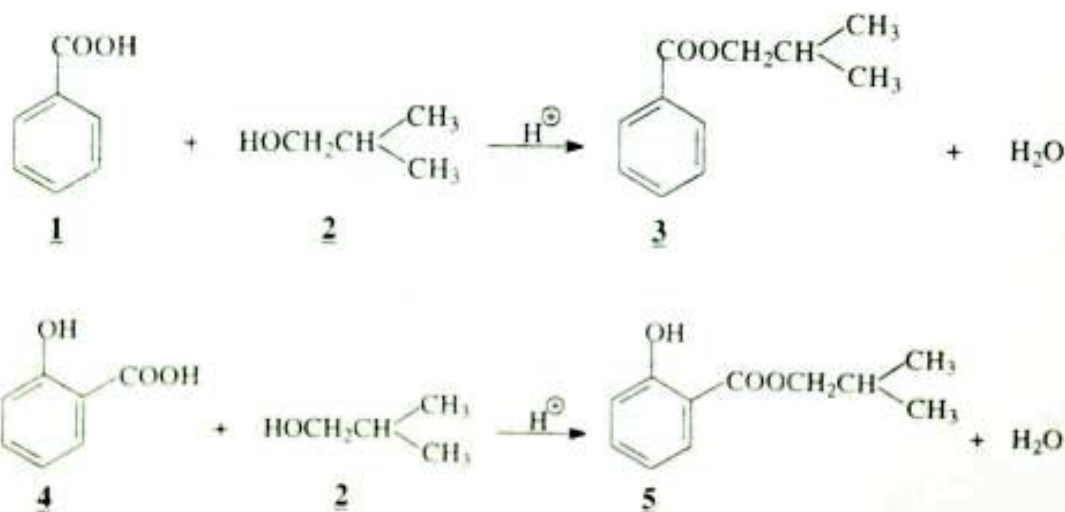
Abstract: According to the reports that organic reactions could be accelerated in microwave ovens. We've studied in the preparing of esters such as isobutyl benzoate, isobutyl salicylate by the direct esterification under microwave irradiation. It takes place rapidly within a few minutes with a high yield.

I. PHẦN MỞ ĐẦU

Sự phát triển của khoa học kỹ thuật đã hỗ trợ và thúc đẩy ngành tổng hợp hữu cơ đạt được nhiều tiến bộ trong nghiên cứu. Vấn đề tìm ra những phương pháp mới nâng cao hiệu suất phản ứng, tiết kiệm năng lượng và giảm bớt ô nhiễm môi trường đang được quan tâm nhiều hơn. Các công trình nghiên cứu gần đây về ứng dụng vi sóng trong tổng hợp tổng hợp hữu cơ cũng nhằm góp phần tìm ra hướng giải quyết vấn đề nêu trên^{[1][2]}. Một số kết quả nghiên cứu về phản ứng ester hóa thực hiện theo phương pháp chiếu xạ vi sóng đã chứng tỏ được ưu điểm là phản ứng xảy ra nhanh chóng và nâng cao hiệu suất phản ứng^[3]. Tiếp tục theo hướng nghiên cứu này, chúng tôi khảo sát phản ứng tổng hợp benzoat và salicilat isobutil thực hiện theo phương pháp chiếu xạ vi sóng.

II. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

Benzoat isobutil và salicilat isobutil được tổng hợp bằng phản ứng ester hóa trực tiếp giữa acid benzoic hay acid salicylic và isobutanol, với xúc tác acid PTSA (acid *p*-toluensulfonic) cũng như H₂SO₄ đậm đặc.



BẢNG 1: SO SÁNH THỜI GIAN VÀ HIỆU SUẤT PHẢN ỨNG GIỮA HAI PHƯƠNG PHÁP ĐUN HOÀN LƯU VÀ CHIẾU XẠ VI SÓNG

TỈ LỆ MOL GIỮA CÁC TÁC CHẤT	ĐIỀU KIỆN PHẢN ỨNG	THỜI GIAN (PHÚT)	GC (%)		HIỆU SUẤT (%)
			ALCOL	ESTER	
1 : 2 = 1 : 4 4% mol PTSA	(C) 180 W T ^t 152°C	10	0	99	<u>3</u> (94)
	(B) 400 W T ^t 149°C	10	0	100	<u>3</u> (92)
	(A) 120 °C	600	0	99	<u>3</u> (75)
4 : 2 = 1 : 2 2% mol PTSA	(C) 150 W	5	0,7	98	<u>5</u> (94)
	(B) 240 W	5	4	96	<u>5</u> (82)
	(A) 150 °C	360	0,6	97	<u>5</u> (75)

(A) Đun hoàn lưu có khuấy từ 1000vòng/phút

(B) Chiếu xạ vi sóng ở lò gia dụng Sharp R-218D

(C) Chiếu xạ vi sóng ở lò chuyên dùng Maxidigest MX-350

T^t nhiệt độ sau t phút chiếu xạ vi sóng

Kết quả bảng 1 cho thấy rằng phương pháp chiếu xạ vi sóng rút ngắn được thời gian phản ứng 60-72 lần so với phương pháp đun hoàn lưu cổ điển, đồng thời hiệu suất phản ứng ở lò vi sóng chuyên dùng cũng như lò gia dụng đều tăng lên rõ rệt.

Một số công trình nghiên cứu về phản ứng ester hóa thực hiện trong lò vi sóng đã xác nhận hoạt tính xúc tác của PTSA tốt hơn H₂SO₄^{[4][5]}. Khi sử dụng một lượng tương đối lớn H₂SO₄ đậm đặc trong điều kiện chiếu xạ vi sóng thường có nhược điểm là dễ oxid hóa làm phân hủy các hợp chất hữu cơ. Tuy nhiên, trong một vài trường hợp sử dụng xúc tác H₂SO₄ đậm đặc với lượng nhỏ hiệu suất phản ứng đạt được cũng rất đáng quan. Về phương diện kinh tế, acid sulfuric đậm đặc là một xúc tác tương đối rẻ tiền và dễ tìm, do đó việc khảo sát tỉ lệ xúc tác này trong phản ứng ester hóa là rất cần thiết.

BẢNG 2: SO SÁNH HOẠT TÍNH XÚC TÁC CỦA H_2SO_4 VÀ PTSA TRONG PHẢN ỨNG ESTER HÓA THEO PHƯƠNG PHÁP CHIẾU XẠ VI SÓNG

TỈ LỆ MOL GIỮA CÁC TÁC CHẤT	ĐIỀU KIỆN PHẢN ỨNG	THỜI GIAN (PHÚT)	GC (%)		HIỆU SUẤT (%)
			ALCOL	ESTER	
$\underline{1} : \underline{2} = 1 : 4$ 4% mol PTSA	(C) 180 W	10	0	99	<u>3</u> (94)
$\underline{1} : \underline{2} = 1 : 4$ 4% mol H_2SO_4			0	99	<u>3</u> (72)
$\underline{4} : \underline{2} = 1 : 2$ 2% mol PTSA	(C) 150 W	5	0,7	98	<u>5</u> (94)
$\underline{4} : \underline{2} = 1 : 2$ 2% mol H_2SO_4			0	99	<u>5</u> (93)

Quá trình điều chế benzoat isobutil, tỉ lệ mol $\underline{1} : \underline{2}$ thích hợp là 1:4 và 4% mol xúc tác PTSA chiếu xạ ở lò chuyên dùng 10 phút với công suất 180 W. Trường hợp điều chế salicilat isobutil, tỉ lệ mol $\underline{4} : \underline{2}$ thích hợp là 1:2 và 2% mol xúc tác PTSA chiếu xạ ở lò chuyên dùng 5 phút với công suất 150 W.

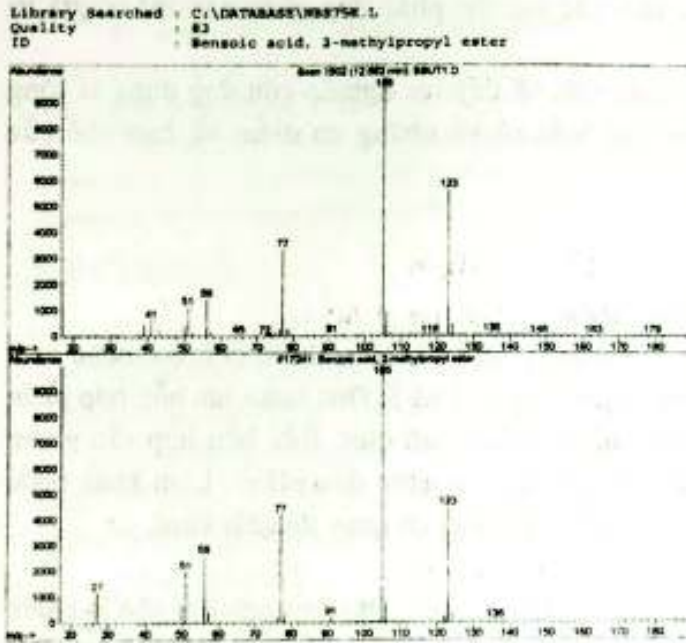
BẢNG 3: SO SÁNH HIỆU QUẢ XÚC TÁC CỦA H_2SO_4 VÀ PTSA TRONG TRƯỜNG HỢP ĐUN HOÀN LƯU

TỈ LỆ MOL GIỮA CÁC TÁC CHẤT	ĐIỀU KIỆN PHẢN ỨNG	THỜI GIAN (PHÚT)	GC (%)		HIỆU SUẤT (%)
			ALCOL	ESTER	
$\underline{1} : \underline{2} = 1 : 4$ 4% mol PTSA	(A)	600	0	99*	<u>3</u> (75)
$\underline{1} : \underline{2} = 1 : 4$ 4% mol H_2SO_4			0	97	<u>3</u> (72)
$\underline{4} : \underline{2} = 1 : 3$ 2% mol PTSA			0,4	99	<u>5</u> (80)
$\underline{4} : \underline{2} = 1 : 3$ 2% mol H_2SO_4			0	98	<u>5</u> (72)

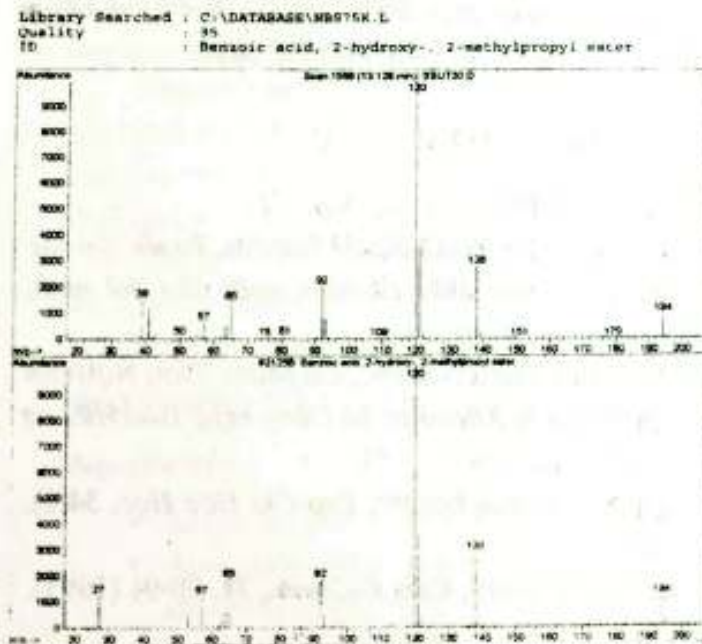
Qua kết quả ở bảng 2 và 3, cho thấy rằng PTSA có hoạt tính xúc tác tốt hơn H_2SO_4 trong điều kiện chiếu xạ vi sóng cũng như ở phương pháp đun hoàn lưu.

Tuy nhiên, hiệu suất phản ứng đạt được trong trường hợp sử dụng xúc tác H₂SO₄ cũng tương đối khả quan 72% benzoat isobutil và 93% salicilat isobutil.

Chúng tôi đã khảo sát các hợp chất tạo thành trong quá trình phản ứng bằng phương pháp phân tích sắc ký khí ghép khối phổ các sản phẩm ester tổng hợp.



KHỐI PHỔ CỦA BENZOAT ISOBUTIL

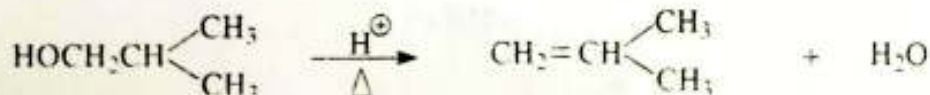


KHỐI PHỔ CỦA SALICILAT ISOBUTIL

- Kết quả GC-MS hỗn hợp phản ứng ester hóa giữa isobutanol và acid benzoic cho thấy sản phẩm chính là benzoat isobutil.

- Kết quả GC-MS hỗn hợp phản ứng ester hóa giữa isobutanol và acid salicilic, sản phẩm chính là salicilat isobutil, ngoài ra còn có sự hình thành salicilat phenil trong một vài mẫu tổng hợp.

- Qua quá trình điều chế hai ester trên, chúng tôi nhận thấy trong một số mẫu sản phẩm không còn lượng dư isobutanol và thành phần phần trăm ester có trong sản phẩm $\geq 97\%$ nhưng hiệu suất phản ứng chưa đạt đến 90%, điều này chứng tỏ có thể xảy ra sự cạnh tranh của phản ứng dehidrat hóa isobutanol tạo thành isobutilen (ở dạng khí) khi có sự hiện diện của xúc tác acid. Theo một vài nghiên cứu cho thấy isobutanol và các đồng phân vị trí của nó như alcol *n*-butil, alcol *s*-butil và alcol *t*-butil dễ bị khử nước ở nhiệt độ 70-200°C trong điều kiện xúc tác acid^[6]. Vì vậy, theo điều kiện tiến hành thí nghiệm (hệ thống hở) chúng tôi không thể kiểm soát được lượng khí isobutilen sinh ra



III. KẾT LUẬN

Phản ứng ester hóa giữa isobutanol và acid benzoic cũng như với acid salicylic xảy ra nhanh chóng khi thực hiện trong lò vi sóng, do đó có thể tiết kiệm năng lượng (điện năng) so với các kiểu đun nóng thông thường.

Phương pháp chiếu xạ vi sóng tạo điều kiện cho phản ứng đạt hiệu suất cao hơn, phản ứng tiến hành trong môi trường không sử dụng dung môi nên hạn chế được ô nhiễm môi trường. Với những alcol no bền với acid sulfuric, chúng ta có thể sử dụng lượng tương đối nhỏ H_2SO_4 đậm đặc làm xúc tác cho phản ứng, điều này rất có giá trị về mặt kinh tế.

Qua những kết quả đạt được, chúng tôi sẽ tiếp tục nghiên cứu ứng dụng vi sóng trong tổng hợp các ester khác, nhằm tìm hiểu rõ về những ưu điểm và hạn chế của phương pháp này.

VI. THỰC NGHIỆM

• Phương pháp đun hoàn lưu cổ điển:

Cho vào bình cầu đáy tròn hỗn hợp phản ứng gồm isobutanol, acid benzoic hoặc acid salicylic, xúc tác acid theo tỉ lệ mol ghi trong bảng 1, 2 và 3. Đun hoàn lưu hỗn hợp phản ứng theo từng điều kiện cụ thể. Trích sản phẩm với etil eter. Rửa hỗn hợp sản phẩm bằng dung dịch $NaHCO_3$ bão hòa, sau đó rửa lại với nước đến pH=7. Làm khan nước bằng Na_2SO_4 khan. Thu hồi dung môi etil eter trên máy cô quay áp suất kém.

• Phương pháp vi sóng:

Cho vào ống nghiệm hỗn hợp phản ứng tương tự như trên. Đặt ống nghiệm vào lò chiếu xạ vi sóng. Điều chỉnh công suất lò và thời gian chiếu xạ theo điều kiện ghi ở bảng 1 và 2. Sau phản ứng tiến hành cô lập hỗn hợp sản phẩm như trên.

• Hiệu suất phản ứng được xác định bằng phương pháp sắc ký khí (GC). Sản phẩm được định danh bằng phổ hồng ngoại trên máy SHIMADZU IR-470 và bằng phương pháp sắc ký khí ghép khối phổ thực hiện trên máy GC-MS HP 6890.

V. TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. LÊ NGỌC THẠCH, *Công Nghệ Hóa Học*, **3**, 5 (1994).
2. LÊ NGỌC THẠCH, TRẦN HỮU ANH, CAO NHƯ ANH, ĐOÀN NGỌC NHUẬN, *Tuyển tập các Công trình Hội nghị Khoa học và Công nghệ Hóa Hữu cơ toàn quốc lần thứ nhất*, Qui Nhơn, 45 (1999).
3. LÊ NGỌC THẠCH, CAO NHƯ ANH, TRINH THỊ MỘNG THƯƠNG, LÊ MINH TẤN, NGUYỄN THỊ DIỄM HẰNG, *Tuyển tập các Công trình Hội nghị Khoa học và Công nghệ Hóa Hữu cơ toàn quốc lần thứ nhất*, Qui Nhơn, 50 (1999).
4. LÊ NGỌC THẠCH, ĐẶNG NGỌC TÔN QUYÊN, ANDRÉ LOUPY, *Tap Chí Hóa Học*, **34**(1), 41-43 (1996).
5. ANDRÉ LOUPY, A. PETIT, M. RAMDANI, C. YVANAEFF, *Can. J. Chem.*, **71**, 90-91 (1993).
6. LEVINE, *US Patent*. 4.165.343 (1979).