

# NGHIÊN CỨU HOẠT TÍNH XÚC TÁC BAZƠ CỦA NHỰA ANIONIT TRONG PHẢN ỨNG ALDOL HOÁ CỦA AXETON

Nguyễn Quang Tùng<sup>1</sup>, Lê Thị Lan Hương<sup>2</sup>, Đặng Đình Bạch<sup>2</sup>, Mai Tuyền<sup>3</sup>

1. Trường CĐSP Hoà Bình. 2. ĐHSPT Hà Nội. 3. Viện Hoá công nghiệp.

*The catalytic activity of anion exchange resins on the aldol condensations of acetone into diacetone alcohol has been studied. The results obtained have shown that the catalytic activity depends on the conditions of NaOH treatment and thermal activation.*

Trong những công trình trước của chúng tôi đã nghiên cứu sự chuyển hoá axeton thành diaxeton ancol (DAA) trên xúc tác hidroxit của kim loại kiềm thổ, đặc biệt là  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$  [1]. Thực nghiệm đã cho thấy hiệu suất chuyển hoá axeton thành DAA phụ thuộc vào nhiệt độ hoạt hoá, thời gian hoạt hoá và số phân tử nước kết tinh cũng như bán kính nguyên tử của kim loại kiềm thổ. Tính hoá lượng tử bằng phương pháp CNDO/2 [2] cho thấy tính bazơ có vai trò quan trọng trong việc hoạt hoá axeton.

Trong những năm gần đây, nhựa anionit [3] cũng đã được sử dụng làm xúc tác. Để mở rộng phạm vi tìm kiếm xúc tác cho phản ứng aldol hoá của axeton thành DAA, trong công trình này chúng tôi trình bày những kết quả nghiên cứu hoạt tính xúc tác của nhựa anionit cho phản ứng nói trên.

## PHẦN THỰC NGHIỆM

1. Chuẩn bị xúc tác: Để thuận tiện cho việc nghiên cứu hoạt tính xúc tác bazơ của nhựa anionit, chúng tôi chuẩn bị một số mẫu xúc tác sau :

a. Dùng nhựa anionit do Đức sản xuất có công thức sau  $-CH_2\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{|}{\text{C}}}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$  ngâm trong 500 ml dung dịch NaOH 0,5M, khuấy đều trong 4 giờ, sau đó rửa bằng nước cất nhiều lần cho đến trung tính. Thu hồi nhựa anionit rồi làm khô ở 40°C dưới áp suất thấp. Lấy từng lượng 3 gam nhựa anionit đã làm khô đem xử lý ở các nhiệt độ khác nhau ở áp suất thường trong 1,5 giờ.

b. Hoà tan những lượng NaOH khác nhau trong metanol, sau đó cho vào dung dịch thu được 3 gam nhựa anionit ở trên, khuấy đều, sấy nhẹ cho bay hết metanol, rồi tiến hành giống như ở phần (a).

c. Làm tương tự như phần (b) nhưng thay nhựa anionit bằng 1gam  $SiO_2$  dạng bột mịn.



2. Phản ứng ngưng tụ aldol của axeton được thực hiện trong bình cầu 3 cổ, đáy tròn, dung tích 250 ml với hệ dị thể xúc tác rắn và axeton lỏng, có kèm theo máy khuấy cơ học, sinh hàn hồi lưu và nhiệt kế để đo nhiệt độ của phản ứng (ở 50°C).

3. Để xác định tính chất của xúc tác và sản phẩm phản ứng chúng tôi đã tiến hành đo phổ hấp thụ hồng ngoại (IR) trên máy FTIR - Shimadzu (Nhật) ở nhiệt độ phòng với kỹ thuật ép viên KBr.

4. Sản phẩm phản ứng ngoài phân tích quang phổ hồng ngoại còn được xác định bằng chỉ số khúc xạ và được định lượng bằng phân tích sắc ký khí trên máy GC-17A với cột mao quản CBP5 - M25, chương trình chạy từ 50°C - 240°C, trong 50 phút.

5. Từ phân tích sắc ký khí định lượng, xác định được độ chuyển hoá của axeton cũng như hiệu suất và độ chọn lọc thành DAA dựa vào biểu thức:

$$\text{Hiệu suất tạo thành DAA} = \frac{\text{tổng lượng axeton chuyển thành DAA}}{\text{tổng lượng axeton cung cấp}} \times 100\%$$

$$\text{Độ chọn lọc tạo thành DAA} = \frac{\text{tổng lượng axeton chuyển thành DAA}}{\text{tổng lượng axeton chuyển thành các sản phẩm}} \times 100\%$$

$$\text{Độ chuyển hoá của axeton} = \frac{\text{tổng lượng axeton chuyển thành sản phẩm}}{\text{tổng lượng axeton cung cấp}} \times 100\%$$

## KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Phân tích quang phổ hồng ngoại của nhựa anionit, thấy xuất hiện các vạch 3429 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động hoá trị của nhóm OH tham gia vào liên kết hiđro; 2925 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động hoá trị của nhóm (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N; 1615 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động biến dạng của nhóm (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N; 1488 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động hoá trị của liên kết C-H no; 3020 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động hoá trị của liên kết C - H trong vòng benzen. Từ các dữ kiện trên, chứng tỏ nhựa anionit là một bazơ, do có nhóm hoạt tính (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NJOH được gắn trên polistiren, có cấu tạo  $-\text{CH}_2\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}}\text{H}-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{O}^-\text{H}^+$  phù hợp với cấu tạo được ghi trên nhãn của Đức sản xuất.

Trên sắc ký đồ của hỗn hợp phản ứng thấy xuất hiện 2 đỉnh chính, 1 đỉnh ứng với thời gian lưu 0,886 - 0,917 và đỉnh kia ứng với thời gian lưu là 3,486-4,712, ngoài ra còn có một số đỉnh ứng với thời gian lưu 2,574 - 2,77; 10,387 - 10,76 và một vài đỉnh khác có nhiệt độ sôi cao, có hàm lượng không đáng kể. Đỉnh thứ nhất là của axeton (nhiệt sôi 56,5°C), hợp chất ứng với đỉnh thứ 2 có chỉ số khúc xạ là 1,4257 phù hợp với chỉ số khúc xạ của DAA [4]. Mặt khác, phân tích quang phổ hồng ngoại của hợp chất này thấy xuất hiện các vạch 1714 cm<sup>-1</sup> ứng với dao động hoá trị của liên kết C=O; 1386 cm<sup>-1</sup> ứng với dao động biến dạng đối xứng của nhóm CH<sub>3</sub>;



2890-2891 $\text{cm}^{-1}$  ứng với dao động hoá trị của nhóm  $\text{CH}_3$ ; 3423 -3484  $\text{cm}^{-1}$  ứng với dao động của nhóm OH tham gia liên kết hiđrô [5]. Sự xuất hiện của nhóm OH cùng với nhóm  $\text{C}=\text{O}$  trong cùng một phân tử chứng tỏ phản ứng ngưng tụ axeton xảy ra theo hướng tạo thành DAA. Từ phân tích sắc ký định lượng, có thể xác định được hiệu suất, độ chọn lọc tạo thành DAA và độ chuyển hoá của axeton (bảng 1).

**Bảng 1: Ảnh hưởng của nhiệt độ hoạt hoá nhựa anionit đến hiệu suất tạo thành diaxeton ancol**

TT	Xúc tác			
	N10	N20	N30	N40
Nhiệt độ hoạt hoá ( $^{\circ}\text{C}$ )	55	65	75	90
Thời gian phản ứng (giờ)	2	2	2	2
Khối lượng nhựa anionit (g)	3,00	3,00	3,00	3,00
Hiệu suất tạo thành DAA(%)	6,99	8,38	2,08	0,35
Độ chọn lọc tạo thành DAA(%)	81,09	87,12	94,16	74,74
Độ chuyển hoá của axeton (%)	8,62	9,62	2,21	0,47

Qua bảng 1, thấy rằng nhiệt độ hoạt hoá đã ảnh hưởng rất lớn đến hoạt độ bazơ của nhóm OH trong nhựa anionit. Khi tăng nhiệt độ từ  $55^{\circ}\text{C}$ - $65^{\circ}\text{C}$  thì hiệu suất, độ chọn lọc tạo thành DAA tăng, trong điều kiện này độ chuyển hoá của axeton cũng tăng. Nhưng khi nhiệt độ hoạt hoá tăng từ  $65^{\circ}\text{C}$  đến  $75^{\circ}\text{C}$  rồi  $90^{\circ}\text{C}$  thì cả 3 yếu tố này đều giảm. Điều này có lẽ do ở nhiệt độ cao, nhựa anionit đã bị một biến dạng nào đó mà qua đó đã làm giảm mạnh trung tâm bazơ là nhóm OH của nhựa anionit. Để tìm hiểu thêm về hoạt tính của nhựa anionit, chúng tôi đã tiến hành khảo sát và so sánh hoạt tính xúc tác của nhựa anionit với  $\text{NaOH}/\text{SiO}_2$ . Kết quả đưa ra ở bảng 2. Ảnh hưởng của lượng  $\text{NaOH}$  được dùng để xử lý anionit được nêu trong bảng 3.

**Bảng 2 : Ảnh hưởng của nhiệt độ hoạt hoá  $\text{NaOH}$  trên chất mang  $\text{SiO}_2$  đến hiệu suất tạo thành diaxeton ancol .**

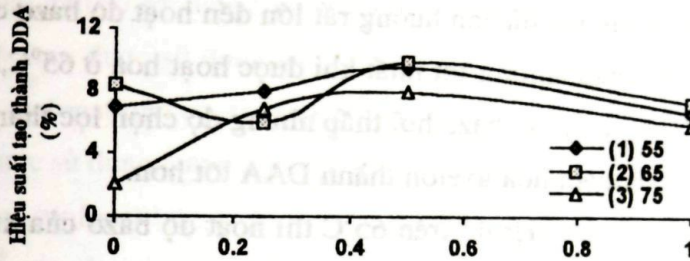
TT	Xúc tác			
	N14	N24	N34	N44
Nhiệt độ hoạt hoá ( $^{\circ}\text{C}$ )	55	65	75	90
Thời gian phản ứng (giờ)	2	2	2	2
Khối lượng $\text{NaOH}/1\text{g SO}_2$ (g)	05/1	05/1	05/1	05/1
Hiệu suất tạo thành DAA(%)	0,0	0,0	0,0	0,0
Độ chọn lọc tạo thành DAA(%)	0,0	0,0	0,0	0,0
Độ chuyển hoá của axeton (%)	0,06	0,03	0,02	0,05



**Bảng 3: Ảnh hưởng của nhiệt độ hoạt hoá và lượng NaOH đến nhựa anionit đến hiệu suất tạo thành diaxeton ancol**

TT	Xúc tác								
	N11	N12	N13	N21	N22	N23	N31	N32	N33
Nhiệt độ hoạt hoá (°C)	55	55	55	65	65	65	75	75	75
Thời gian phản ứng (giờ)	2	2	2	2	2	2	2	2	2
K/lượng Anionit/(g)/ NaOH (g)	3/0,15	3/0,5	3/1	3/0,25	3/0,5	3/1	3/0,25	3/0,5	3/1
Hiệu suất tạo thành DAA(%)	8,01	9,63	6,69	5,99	9,73	7,37	7,09	8,27	7,74
Độ chọn lọc tạo thành DAA(%)	87,37	99,68	62,69	69,31	71,16	72,27	80,39	66,05	39,61
Độ chuyển hoá của axeton (%)	10,22	9,66	10,67	8,64	13,67	10,21	8,82	12,52	19,54

Từ các kết quả thực nghiệm ở bảng 1,2,3 xây dựng được đồ thị

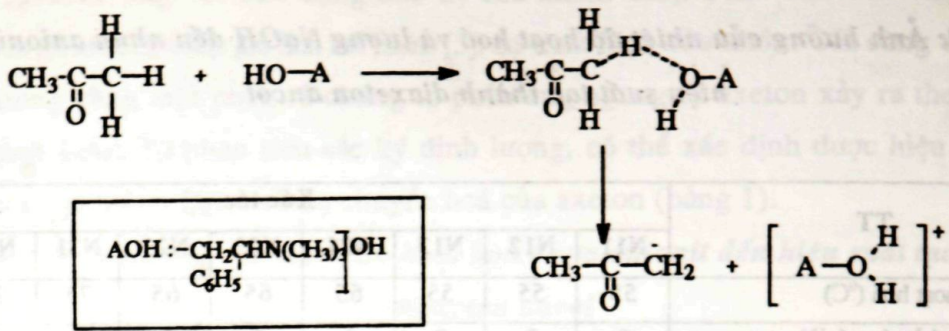


**Đồ thị: Sự phụ thuộc của hiệu suất phản ứng tạo thành DDA vào lượng NaOH trên nhựa anionit**

Từ dữ kiện thực nghiệm cho thấy, khi phủ NaOH trên  $\text{SiO}_2$  dạng bột mịn, trên sắc ký đồ của hỗn hợp phản ứng không thấy xuất hiện đỉnh ứng với thời gian lưu là 3,486-4,712 của DAA. Điều này chứng tỏ rằng ở hàm lượng NaOH thấp không có hoạt tính xúc tác cho sự chuyển hoá của axeton thành DAA. Nhưng khi phủ NaOH trên nhựa anionit và so sánh các kết quả thu được từ bảng 1,2,3 thấy rằng NaOH đã kích thích và làm tăng hoạt tính bazơ của nhựa anionit, do đó hiệu suất và độ chọn lọc tạo thành DAA cũng như độ chuyển hoá của axeton tăng. Kết quả đạt được tốt nhất khi tỷ lệ khối lượng giữa nhựa anionit và NaOH là 3: 0,5. Hiệu suất tạo thành DAA cao nhất (9,73%) khi hoạt hoá xúc tác ở 65°C, còn ở 55°C tuy hiệu suất hơi thấp hơn ở 65°C không nhiều (9,63%) nhưng độ chọn lọc lại cao hơn (99,68% so với 71,16%). Từ đó thấy rằng khi điều chế DAA từ axeton nên hoạt hoá xúc tác ở 55°C.

Trên cơ sở thực nghiệm, kết hợp với công trình nghiên cứu hoá lượng tử của chúng tôi [2], có thể giả thiết rằng quá trình tạo thành hạt hoạt động cacbanion là giai đoạn chậm nhất trong phản ứng ngưng tụ axeton.





Nếu như vậy, độ bazơ của nhóm OH trong A-OH càng cao thì tốc độ tạo thành cacbanion càng lớn và hiệu suất tạo thành DAA càng cao. Điều này phù hợp với kết quả nghiên cứu trước của chúng tôi và có thể kiểm tra thêm bằng tính hoá lượng tử.

### KẾT LUẬN

-Nhiệt độ hoạt hoá xúc tác đã ảnh hưởng rất lớn đến hoạt độ bazơ của nhựa anionit. Hoạt độ bazơ của nhựa anionit tốt nhất khi được hoạt hoá ở 65°C, khi hoạt hóa nhựa anionit ở 55°C, tuy hoạt độ bazơ hơi thấp nhưng độ chọn lọc thành DAA lại cao do đó ở nhiệt độ này chuyển hoá axeton thành DAA tốt hơn.

-Khi hoạt hoá xúc tác ở nhiệt độ trên 65°C thì hoạt độ bazơ của xúc tác giảm có lẽ do nhựa anionit đã bị biến dạng mà làm giảm mật độ tâm bazơ trên xúc tác.

-Khi xử lý NaOH trên SiO<sub>2</sub> dạng bột mịn, trong hỗn hợp phản ứng không tìm thấy DAA. Nhưng khi xử lý NaOH với nhựa anionit thì thấy tăng đáng kể độ chuyển hoá của axeton thành DAA. Theo chúng tôi nguyên nhân có thể là do ảnh hưởng của hiệu ứng cộng tính giữa nhựa anionit với NaOH gây ra.

*Công trình này được hoàn thành với sự hỗ trợ về tài chính của chương trình nghiên cứu cơ bản trong lĩnh vực khoa học tự nhiên.*

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Mai Tuyên, Nguyễn Quang Tùng, Đặng Đình Bạch. *Tạp chí hoá học*, T.34, số 4, tr.8-11, 1996
2. Mai Tuyên, Nguyễn Quang Tùng, Đặng Đình Bạch, Trần Quang Chúc. *Tuyển tập báo cáo toàn văn hội nghị hoá học toàn quốc lần thứ III tin học ứng dụng trong hoá học & công nghệ hoá học*. T.p Hồ Chí Minh, tr. 64 (1998)
3. Sun Hong Wei, Hefei, Xu Genhui, Ma Xinbin. *Chinese J. Catal.*, **17**(5), 446 (1996)
4. *Kimitreskii Enxyclopeditreskii slovari, Moskva*, 1983, tr. 161 (Tiếng Nga)
5. Nguyễn Hữu Đĩnh, Trần Thị Đà. *ứng dụng một số phương pháp phổ nghiên cứu cấu trúc phân tử*, Nhà xuất bản giáo dục, 1999, tr. 63.