

PHẢN ỨNG TRÊN CHẤT MANG RẮN KHÔNG DUNG MÔI
III. PHẢN ỨNG OXID HÓA CINNAMALDEHID VÀ
ESTER HÓA CINNAMIC ACID

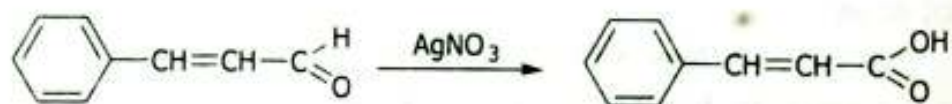
Bùi Văn Minh, Tân Hoàng, Trần Kim Qui
 Đại Học Khoa Học Tự Nhiên, Đại Học Quốc Gia TP.HCM

Abstract : The reaction on support solid without solvent is generally used in modern organic synthesis to replace the classic reaction which is difficult to carry out. This paper describes the oxydation of cinnamaldehyd and the esterification of cinnamic acid on the support solid silicagel without solvent. The reaction is carried out in the mild condition but the yield increases notably comparing to the classic reaction.

Trong tổng hợp hữu cơ để thực hiện phản ứng giữa hai chất không tan vào nhau, một chất tan trong pha nước một chất tan trong pha hữu cơ, người ta thường dùng các dung môi phi proton lưỡng cực. Tuy nhiên, các dung môi này giá đắt và việc cô lập sản phẩm khó thực hiện. Để khắc phục những nhược điểm này ngày nay người ta thường sử dụng chất mang rắn không dung môi. Theo phương pháp này, tác chất được tẩm lên chất mang rắn mà phần lớn là các oxit vô cơ như alumin, silicagel, đất sét... Các chất này có diện tích bề mặt riêng lớn và là những acid yếu hay baz yếu nên có thể được dùng đồng thời làm chất xúc tác. Nếu tác chất là chất lỏng, nó được sử dụng nguyên chất, còn nếu tác chất là chất rắn, nó được hòa tan trong dung môi rồi tẩm lên chất mang và cho bốc hơi dung môi trong chân không. Phản ứng xảy ra do sự tiếp xúc khô giữa các chất được tẩm. Sau khi phản ứng kết thúc, sản phẩm được thu hồi bằng cách hòa tan trong etil eter hay diclorometan (1).

Silicagel hình thành do các hạt silic vô định hình kết hợp dưới dạng siloxan -Si-O-Si- hay silanol -Si-OH. Các silanol là acid yếu nên silicagel có tính acid yếu. Khi tẩm trên silicagel, các tác chất được hoạt hóa một cách đáng kể vì đôi ion trở nên lỏng lẻo hơn (2,3).

Điều chế cinnamic acid



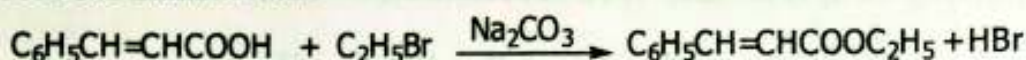
Cho 41g (2,51 cc) cinnamaldehyd (0,02 mol) vào erlen có chứa chất mang silicagel đã tẩm AgNO₃. Trộn đều và đun hỗn hợp phản ứng ở 70°C trong 4 giờ. Kết thúc phản ứng, cho nước vào và khuấy đều. Trung hòa dung dịch với HCl 10% đến pH =7. Lọc và trích dịch lọc với etil eter. Đuổi etil eter thu hồi cinnamic acid. Kết tinh sản phẩm trong nước nóng và sấy khô, thu được 2,49g cinnamic acid. Hiệu suất 84%.

Cinnamic acid thu được là những tinh thể hình kim, màu trắng, có nhiệt độ nóng chảy 132-133°C (lý thuyết : 133°C).

Phổ hồng ngoại lấy trên máy PERKIN ELMER 4367 có các mũi đặc trưng sau:
 ν_{cm-1} : 3425 (νOH); 3010 (ν=CH); 2924 (νCH₃); 2853 (νCH₂); 1674 (νC=O); 1618 (νC=C); 1605, 1495, 1466 (vòng thơm).

Theo phương pháp cổ điển, cinnamic acid được oxid hóa với AgNO_3 theo tỷ lệ 1:2,4 ở nhiệt độ 70°C trong 6 giờ với dung môi DMF, hiệu suất đạt được 67,2%.

Điều chế cinnamat etil



Cân 2,96g cinnamic acid (0,02 mol) kiềm hóa với Na_2CO_3 đến pH=9 và tẩm lên 14,8g silicagel theo tỷ lệ 1 cinnamic acid : 5 silicagel. Cô chân không để đuổi nước, sấy khô sản phẩm ở 110°C và bảo quản trong bình hút ẩm. Cho 3,48g (2,38 cc) etil bromur (0,032 mol) vào chất mang silicagel, thu được etil cinnamat thô. Chưng cất dưới áp suất kém thu được 2,67g etil cinnamat, Đs $116^\circ\text{C}/5\text{mmHg}$. Hiệu suất 85,7%.

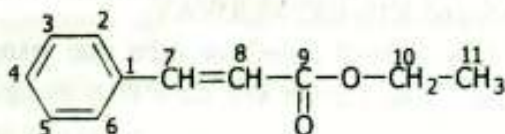
Etil cinnamat điều chế được là chất lỏng, dạng dầu, màu vàng nhạt có mùi thơm nhẹ. $d_4^{20} = 1,045$, tan trong alcol, cloroform, benzen, etil eter.

Phổ hồng ngoại có các mũi đặc trưng sau :

$\nu_{\text{cm}^{-1}}$: 3025 ($\nu=\text{C}-\text{H}$); 2969 ($\nu\text{C}-\text{H}$); 1699 ($\nu\text{C}=\text{O}$); 1630 ($\nu\text{C}=\text{C}$); 1178 ($\nu\text{C}-\text{O}$)

Các mũi trên trùng với phổ IR chuẩn của etil cinnamat.

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân $^1\text{H}-\text{MNR}$ được ghi trên máy BRUCKER-AC 200



δ ppm : 1,29-1,36 (m, 3H); 4,20-4,43 (m, 2H); 6,39-6,47 (d, H); 7,36-7,50 (m, 5H); 7,64-7,72 (d, H).

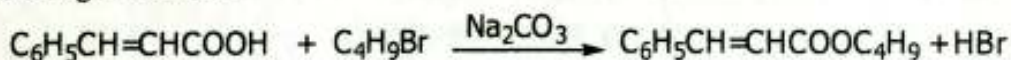
Etil cinnamat điều chế được có độ tinh khiết 100% xác định bằng phương pháp GC-MS lấy trên máy GIRDER 32 ghép khối phổ R10-10C NERWAY.

Theo phương pháp cổ điển, etil cinnamat điều chế bằng cách đun hoàn lưu cinnamic acid với etanol theo tỷ lệ 1:9 với xúc tác PTSA trong 10 giờ, hiệu suất đạt tối đa 74,9%.

Điều chế n-butyl cinnamat

N-butyl cinnamat được điều chế từ cinnamic acid và n-butyl bromur tẩm trên chất

mang silicagel như sau :



Hỗn hợp phản ứng gồm 14,8g chất mang silicagel có tẩm cinnamic acid (0,02 mol) đã kiềm hóa với Na_2CO_3 và 3,84g (3,02 cc) butyl bromur (0,028 mol) được trộn thật đều và đun hoàn lưu ở nhiệt độ 90°C trong 10 giờ. Kết thúc phản ứng dùng etil eter chiết n-butyl cinnamat ra khỏi hỗn hợp. Cô đuổi etil eter thu được n-butyl cinnamat thô. Chưng cất dưới áp suất kém thu được 3,29g n-butyl cinnamat, Đs $145^\circ\text{C}/13\text{mmHg}$. Hiệu suất 80,5%.

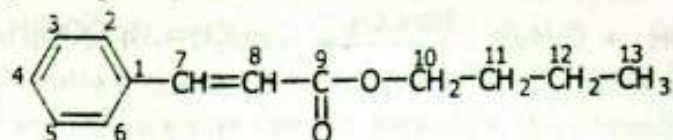
Butyl cinnamat điều chế có màu vàng sậm, mùi thơm, $d_4^{20} = 1,012$; hòa tan trong alcol, cloroform, benzen.

Phổ hồng ngoại có các mũi đặc trưng sau :

$\nu_{\text{cm}^{-1}}$: 3019 ($\nu=\text{C}-\text{H}$); 2967 ($\nu\text{C}-\text{H}$); 1701 ($\nu\text{C}=\text{O}$); 1630 ($\nu\text{C}=\text{C}$); 1301 ($\nu\text{C}-\text{O}$)

Các mũi hấp thụ trên trùng với phổ IR chuẩn của butyl cinnamat

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân $^1\text{H-NMR}$ có các mũi sau :



δ ppm : 0,9-1,2 (m, 3H); 1,3-1,5 (m, 2H); 1,7-1,8 (m, 2H); 4,2 (m, 2H); 6,4-6,5 (d, H); 7,3-7,4 (m, 5H); 7,6-7,7 (d, H).

Phổ cộng hưởng từ $^{13}\text{C-NMR}$ được ghi trên máy BRUCKER-AC 200 có tần số cộng hưởng 200 MHz có các mũi sau :

δ ppm : 11 (t, C-13); 15 (s, C-12); 31 (s, C-11); 66 (t, C-10); 118 (d, C-8); 128 (m, C-2); 129 (m, C-4); 130 (d, C-7); 134 (s, C-3); 144 (d, C-1); 167 (s, C-9).

Phổ $^{13}\text{C-DEPT}$ lấy ghi trên máy BRUCKER-AC 200 có các mũi sau :

Các mũi tại các vị trí C-10, C-11, C-12 là các mũi của nhóm $-\text{CH}_2$.

Độ tinh khiết của butyl cinnamat là 100%, xác định bằng phương pháp GC-MS lấy trên máy GIRDER 32 ghép khối phổ R10-10C NERWAY.

Theo phương pháp cổ điển, n-butyl cinnamat điều chế bằng cách đun hoàn lưu cinnamic acid với n-butanol theo tỷ lệ 1:9 với xúc tác PTSA trong thời gian 10 giờ, hiệu suất đạt tối đa 35,8%.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A. Loupy, Trần Kim Qui, Lê Ngọc Thạch, *Phương pháp luận mới về tổng hợp hữu cơ*, Tủ sách Đại học Tổng hợp TP.HCM, 85-121, 135-149 (1995).
2. K.Smith, *Solid support catalysts inorganic synthesis*, Ellis Horwood and Prentice hall, 3, 37, 68 (1992).
3. Georges Bram, Andre Loupy, Mustapha Majdoub, Alkylation of potassium acetat in "dry media", *Tetrahedron*, **46**(15), 5167-5176 (1990).