

ĐIỀU CHẾ [AcMI]HSO₄ XÚC TÁC CHO PHẢN ỨNG ESTER HÓA

Lê Ngọc Hà Thu, Lê Ngọc Thạch

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 21 tháng 03 năm 2011, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 16 tháng 04 năm 2012)

TÓM TẮT: Chất lỏng ion có tính acid Bronsted là hidrogen sulfat 1-carboximetil-3-metilimidazolium [AcMI]HSO₄ với 2 tâm acid là -COOH trên cation và anion HSO₄⁻ được điều chế qua 3 giai đoạn. Đầu tiên, clorur 1-carboximetil-3-metilimidazolium [AcMI]Cl được tạo thành bằng phản ứng thế thân hạch S_N2 giữa N-metilimidazol và acid cloroacetic (tỉ lệ mol 1.5:1) trong điều kiện chiếu xạ vi sóng, hiệu suất thu được là 84 %. Sau đó, sử dụng Ag₂O để loại ion Cl⁻ khỏi [AcMI]Cl tạo thành ion lưỡng cực 1-carboxilatmetil-3-metilimidazolium. Cuối cùng, cho lượng vừa đủ H₂SO₄ (98 %) vào ion lưỡng cực nói trên thu được hidrogen sulfat 1-carboximetil-3-metilimidazolium [AcMI]HSO₄ (hiệu suất 96 %). Sử dụng [AcMI]HSO₄ điều chế được làm xúc tác cho phản ứng ester hóa giữa isopropanol và acid cloroacetic với tỉ lệ mol isopropanol:acid cloroacetic:[AcMI]HSO₄ là 1.3:1:0.2 trong thời gian 10 phút, nhiệt độ 60 °C, kích hoạt phản ứng bằng vi sóng, hiệu suất thu được là 86 %. Chất lỏng ion không tan trong ester nên được tách ra dễ dàng, thu hồi và tái sử dụng nhiều lần mà không mất hoạt tính.

Từ khóa: hidrogen sulfat 1-carboximetil-3-metilimidazolium, chiếu xạ vi sóng, phản ứng ester hóa, acid cloroacetic, isopropanol.

MỞ ĐẦU

Chất lỏng ion (ionic liquids, ILs) (còn được gọi bằng những tên gọi khác như muối nóng chảy ở nhiệt độ phòng, muối hữu cơ lỏng...) đang hấp dẫn sự quan tâm mạnh mẽ của các nhà khoa học từ đầu những năm 1990 mà trước đây chỉ sử dụng trong lĩnh vực điện hóa. Chất lỏng ion dành được nhiều sự quan tâm nhờ mang tính chất độc đáo như điểm chảy thấp, không có áp suất hơi, không cháy, độ dẫn điện cao, là một loại dung môi mới và được xem như là một “designer solvents” bởi tính chất hóa lý có thể được thay đổi khi thay đổi cation, anion hay thay thế nhóm R trên cation để chất

lỏng ion có thể được biến đổi cho phù hợp với yêu cầu của phản ứng [1].

Do đó, chất lỏng ion được ứng dụng đa dạng không chỉ trong điện hóa làm chất điện phân lý tưởng cho pin (nhờ độ dẫn điện cao, ổn định) mà còn được sử dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như dung môi, xúc tác cho các phản ứng hữu cơ (có ưu điểm là độ chọn lọc cao, xúc tác có thể thu hồi và tái sử dụng), làm chất ổn định xúc tác, dung môi cho quá trình ly trích, chất hoạt động bề mặt, sử dụng trong sắc ký khí, HPLC, dầu bôi trơn, hấp phụ khí... là một trong những thành viên tích cực của Hóa học Xanh [2].

Chất lỏng ion có cơ cấu gần giống với phức chất, gồm cation có nguồn gốc hữu cơ (như imidazolium, morpholinium, oxazolidium, piperidinium, piperidinium, amonium, piperazinium, piridinium...), và anion có thể có nguồn gốc vô cơ (AlCl_4^- , PF_6^- , BF_4^-) hay hữu cơ (CH_3COO^- , CF_3COO^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$), điểm chảy thấp, dưới nhiệt độ sôi của nước (100°C). Nhiệt độ này không có ý nghĩa vật lý hay hóa học nhưng đã được dùng cho đến nay (do ngay từ đầu ông Paul Walden- người tìm ra chất lỏng ion đầu tiên- đưa ra). Đây là một định nghĩa độc đoán phụ thuộc vào nhiệt độ. Nhiệt độ giới hạn này giúp tách biệt với muối vô cơ đơn giản nóng chảy ở nhiệt độ cao như NaCl nóng chảy ở 900°C , LiCl 780°C [3].

Chất lỏng ion với nhiều loại cation đã được nghiên cứu và sử dụng, trong đó cation dựa trên vòng imidazolium được quan tâm và nghiên cứu nhiều nhất do bền trong điều kiện acid mạnh và đun nóng, mật độ điện tích thấp nhờ hệ thống vòng hương phương nên dễ dàng điều chế chất lỏng ion có điểm chảy thấp, khoảng lỏng rộng [4].

Trải qua nhiều năm nghiên cứu và phát triển, chất lỏng ion đã có 3 thế hệ, trong đó chất lỏng ion thế hệ thứ 3 đang giành được nhiều quan tâm trong những năm gần đây. Chất lỏng ion thế hệ thứ 3 có tên gọi là chất lỏng ion đặc nhiệm (task-specific ionic liquids, TSIL) là chất lỏng ion mà cation, anion hay cả hai có chứa nhóm định chức, nhóm định chức này có vai trò hóa học đặc biệt tạo ra những đặc tính chuyên biệt của chất lỏng ion đối với từng phản ứng [5],[6].

Trong đề tài nghiên cứu này, chúng tôi đưa ra cách điều chế chất lỏng ion đặc nhiệm có tính acid Bronsted là hydrogen sulfat 1-carboximetil-3-metilimidazolium, $[\text{AcMI}]\text{HSO}_4$, **4** và có so sánh với công trình của các tác giả trước [7],[8],[9].

Nhờ mang nhóm định chức acid, chất lỏng ion này được sử dụng làm xúc tác cho phản ứng ester hóa giữa acid cloroacetic, MCA và isopropanol, IPA, tạo ester cloroacetat isopropil được sử dụng nhiều trong công nghiệp dược phẩm [7].

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Hóa chất

N-Metilimidazol (Aldrich), **1**, MCA, IPA, AgNO_3 (Trung Quốc).

Thiết bị

Phản ứng được thực hiện trong ống nghiệm dành riêng cho lò vi sóng chuyên dụng Discover (CEM).

Điều chế clorur 1-carboximetil-3-metilimidazolium, $[\text{AcMI}]\text{Cl}$, **2**

Phương pháp chiếu xạ vi sóng

Cho vào ống nghiệm chuyên dụng 0,945 g (10 mmol) MCA, 0,821 g (10 mmol) **1**. Lắp hệ thống chiếu xạ vi sóng để tiến hành phản ứng.

Phương pháp đun khuấy từ

Cho vào bình cầu 25 mL 0,945 g (10 mmol) MCA, 1,232 g (15 mmol) **1**. Điều chỉnh máy khuấy từ đạt đến nhiệt độ cần thiết và tốc độ khuấy trung bình (500 vòng/phút), đến khi đạt đến nhiệt độ mong muốn, đặt bình cầu lên máy khuấy từ, có lắp ống hút ẩm tiến hành phản ứng. Hỗn hợp sau phản ứng được rửa nhiều lần

với aceton cho đến khi aceton rửa không làm đổi màu giấy pH, không làm đục dung dịch AgNO_3 /etanol (2 %). Cô quay thu hồi dung môi, cân và tính hiệu suất cô lập.

Carboxilatmetil-3

metilimidazolium(zwitterion), 3

Cân 2,550 g (15 mmol) AgNO_3 hòa tan trong 10 mL nước cất. Cân 0,605 g (15 mmol) NaOH hòa tan trong 10 mL nước cất. Trộn 2 dung dịch trên lại với nhau, khuấy, thu được chất rắn màu đen Ag_2O . Lọc, rửa chất rắn này nhiều lần với nước cất, làm khô thu được 1,647 g Ag_2O (7,1 mmol). Hiệu suất 95 %.

Cân 1,766 g (10 mmol) **2** pha trong 15 mL nước cất. Cho 1,201 g (5,2 mmol) Ag_2O vào điều chế ở trên vào dung dịch. Khuấy khoảng 30 phút. Ly tâm loại bỏ kết tủa ($\text{AgCl} + \text{Ag}_2\text{O}$ dư). Phần dung dịch thu được loại nước được 1,389 g (9,9 mmol) chất rắn màu trắng. Chất rắn này là **3**. Hiệu suất 96 %.

Điều chế 4

Cân 1,000 g (10 mmol) H_2SO_4 (98 %) cho vào ion lưỡng cực **3** vừa thu được. Cho thêm vào dung dịch trên 10 mL nước. Khuấy tại nhiệt độ phòng 60 phút. Loại nước thu được 2,282 g (9,58 mmol) chất lỏng màu vàng nhạt, độ nhớt cao. Đây chính là **4**. Hiệu suất 100 %.

Thực hiện phản ứng ester hóa

Phương pháp chiếu xạ vi sóng

Cho vào ống nghiệm chuyên dụng 0,472 g (5 mmol) MCA, 0,300 g (5 mmol) IPA, 0,238 g (1 mmol) **4**. Cài đặt các thông số nhiệt độ, thời gian cần thiết để tiến hành phản ứng.

Phương pháp đun khuấy từ

Cho vào bình cầu 25 ml, 0,472 g (5 mmol) MCA, 0,390 g (6,5 mmol) IPA, 0,238 g **4**. Điều chỉnh máy đun khuấy từ đạt đến nhiệt độ cần thiết và tốc độ khuấy trung bình (500 vòng/phút), đến khi máy đun đạt đến nhiệt độ mong muốn, đặt bình cầu lên, lắp ống hoàn lưu và ống hút âm, tiến hành phản ứng.

Hỗn hợp sau phản ứng được ly trích bằng dietil eter. Sản phẩm ester tan trong dietil eter còn **4** không tan, được tách ra để tái sử dụng. Phần dung dịch dietil eter được rửa bằng dung dịch NaOH 1 %, sau đó rửa lại nhiều lần với nước cất để loại NaOH dư, IPA dư và muối của MCA. Cô quay thu hồi dietil eter, sản phẩm thu được là chất lỏng không màu, cân và tính hiệu suất cô lập.

Thu hồi 4

Chất lỏng ion sau phản ứng được tách ra, rửa nhiều lần với aceton để loại bỏ IPA và MCA. Cô quay thu hồi dung môi, cô lập **4** và đem sử dụng lại.

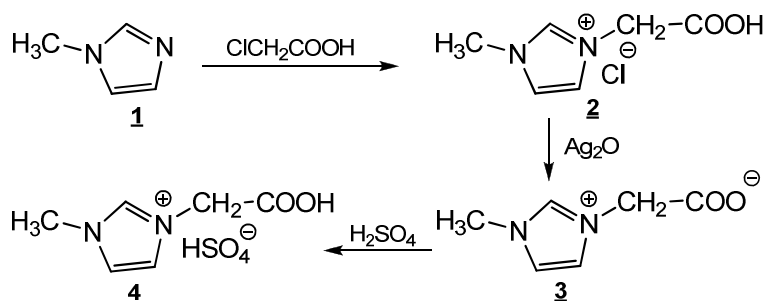
Xác định

Cơ cấu **2** và **4** được xác định bằng phổ ^1H , ^{13}C NMR (Bruker 500 MHz).

Cơ cấu của ester cloroacetat isopropil được xác định bằng GC-MS (Agilent 6190N).

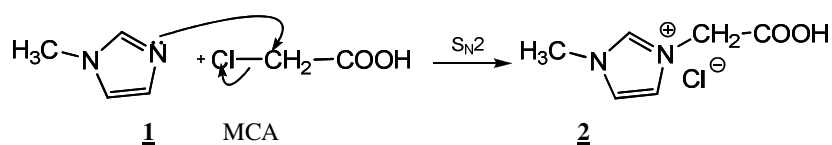
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Chất lỏng ion đặc nhiệm **4** được điều chế theo qui trình sau:



Điều chế 2

Tối ưu hóa phản ứng điều chế 2 trong điều kiện không dung môi, dưới sự chiếu xạ vi sóng



Chọn tỉ lệ mol MCA:1 là 1:1, nhiệt độ 70 °C, 5 phút. Phản ứng được kích hoạt bằng chiếu xạ vi sóng trong lò vi sóng chuyên dụng Discover (CEM) ở các công suất khác nhau: 30 W, 10 W, 5 W, 3 W, 2 W, 1 W. Kết quả thu được: dưới các công suất chiếu xạ lớn 30, 10, 5, 3, 2 W phản ứng xảy ra mãnh liệt, nhiệt độ trong quá trình phản ứng tăng cao trên 100 °C, sản phẩm bị cháy đen. Chỉ ở công suất chiếu xạ 1

W, sản phẩm không bị cháy đen, hiệu suất 60%. Tuy chiếu xạ với công suất nhỏ nhất (1 W), nhiệt độ phản ứng vẫn tăng mạnh đến 100 °C và dao động quanh nhiệt độ này trong suốt thời gian chiếu xạ.

Chọn công suất chiếu xạ 1 W, tỉ lệ mol MCA:1 là 1:1 thay đổi thời gian phản ứng. Kết quả thu được trình bày trong Bảng 1.

Bảng 1. Hiệu suất phản ứng điều chế 2 theo thời gian

Thực nghiệm	Thời gian (phút)	Hiệu suất (%)
1	5	60
2	6	76
3	7	76

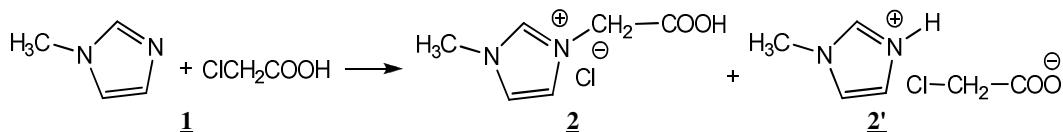
Từ Bảng 1 cho thấy hiệu suất phản ứng tăng nhanh từ 4,5 đến 6 phút. Sau 6 phút, hiệu suất phản ứng tăng không đáng kể. Do đó, chúng tôi chọn thời gian 6 phút để khảo sát các điều kiện tiếp theo.

Giữ công suất 1 W trong thời gian 6 phút, thay đổi tỉ lệ mol giữa MCA và 1. Kết quả thu được trình bày trong Bảng 2.

Bảng 2. Hiệu suất phản ứng điều chế **2** theo tỉ lệ mol **1**: MCA

Thực nghiệm	1 :MCA	Hiệu suất (%)
1	2.5:1	87
2	2:1	86
3	1.5:1	84
4	1:1	76
5	1:1.2	56
6	1:1.5	25
7	1:2	0

Kết quả thu được trong Bảng 2 có thể giải thích như sau:



Vì **1** là baz, MCA là một acid nên có quá trình tạo muối **2'**. Như vậy, phản ứng giữa **1** và MCA cho 2 sản phẩm **2** và **2'**. Nếu tăng lượng MCA lên, quá trình tạo muối **2'** tăng lên, **1** trở thành cation, không còn là tác nhân thân hạch của phản ứng thế S_N2, nên hiệu suất của phản ứng thế S_N2 giảm đáng kể và giảm đến 0 khi tỉ lệ mol **1**:MCA là 1:2. Ngược lại khi tăng **1**, cung cấp thêm tác nhân thân hạch cho phản ứng S_N2 làm hiệu suất của phản ứng tạo **2** tăng lên.

Như vậy, chọn tỉ lệ mol **1**:MCA là 1.5:1, công suất 1 W, thời gian 6 phút làm điều kiện tối ưu cho phản ứng. Hiệu suất đạt được là 84 %.

Kích hoạt phản ứng bằng các phương pháp khác nhau

Thực hiện phản ứng ở điều kiện tối ưu trên, lần lượt thay đổi phương pháp kích hoạt. Kết quả được trình bày trong Bảng 3.

Bảng 3. Hiệu suất phản ứng điều chế **2** theo các phương pháp kích hoạt khác nhau

Thực nghiệm	Phương pháp kích hoạt	Hiệu suất (%)
1	Vi sóng	84
2	Đun khuấy từ	54

So sánh 2 phương pháp kích hoạt:

- Đun khuấy từ: phản ứng êm dịu, ổn định, sản phẩm trắng nhưng thời gian phản ứng dài.

- Chiếu xạ vi sóng: Hỗn hợp phản ứng được làm nóng một cách trực tiếp, nhanh chóng nên

đạt hiệu suất tối đa trong thời gian ngắn nhưng sản phẩm hơi sậm màu hơn.

So sánh với tác giả trước

Cách điều chế **2** của Dan Liu [7]: Hòa tan MCA (1 mmol) trong cloroform khan (80 mL)

tại nhiệt độ phòng, thêm vào **1** (1 mmol). Hỗn hợp được đun hoàn lưu trong 50 h (3000 phút). Sau phản ứng, sản phẩm rắn thu được rửa với

etanol khan để loại tác chất chưa phản ứng ban đầu. Sau đó sấy khô trong chân không. Hiệu suất 78 %.

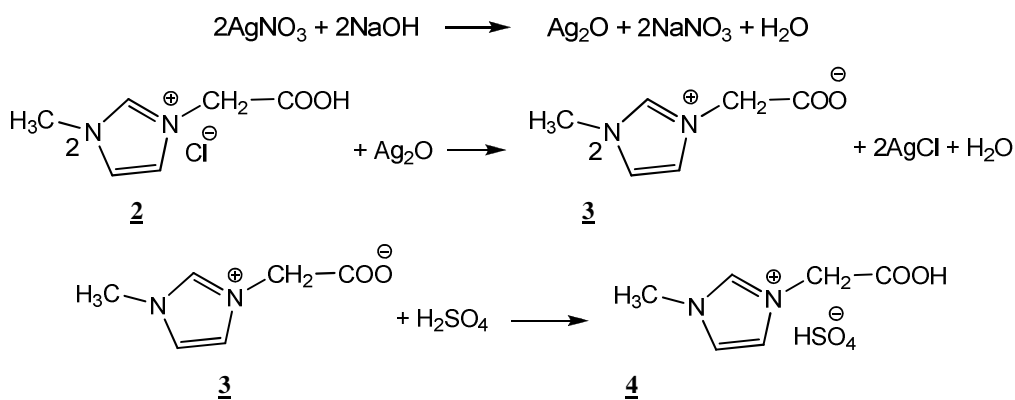
Bảng 4. So sánh giữa cách thực hiện của chúng tôi và Dan Liu

Điều kiện phản ứng	Nghiên cứu	[7]
Môi trường phản ứng	Không dung môi	Cloroform
Phương pháp kích hoạt	Chiếu xạ vi sóng	Đun hoàn lưu
Tỉ lệ mol 1 :MCA	1:1	1:1
Thời gian (phút)	6	3000
Hiệu suất (%)	76	78

So với cách điều chế của Dan Liu, cách thực hiện của chúng tôi có ưu điểm là không sử dụng dung môi, phản ứng được kích hoạt bằng vi sóng nên thời gian phản ứng được rút ngắn đáng kể.

Định danh sản phẩm

Điều chế 4



Anion Cl được loại bằng cách cho **2** phản ứng với Ag₂O tạo ra ion lưỡng cực **3**. Ion **3** là chất rắn, màu trắng, trung tính (không làm đổi màu giấy pH ướt) [8]. Hiệu suất là 96 %. Ion **3** này tiếp tục phản ứng với H₂SO₄ đậm đặc (98 %) để tạo thành **4**. Hiệu suất là 100 %.

Cách điều chế **4** từ **2** của Dan Liu [7]: sản phẩm **4** được tạo thành bằng cách nhỏ từng giọt

Cơ cấu của **2** được xác định bởi phổ NMR:

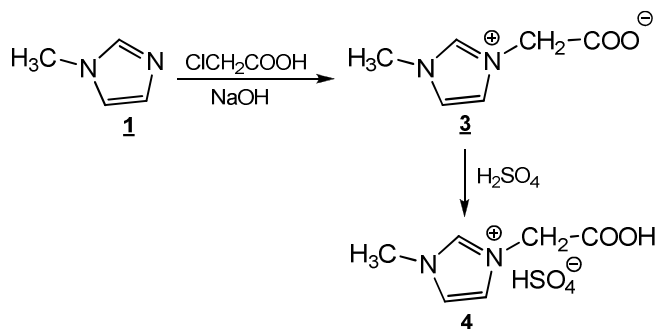
¹H NMR (500 MHz, DMSO), δ (ppm): 3,912 (s, 3H), 5,083 (s, 2H), 7,741-7,752 (d, 2H), 9,245 (s, 1H). ¹³C NMR (125 MHz, DMSO), δ (ppm): 35,76; 50,16; 122,95; 123,62; 137,44; 167,98. Số liệu phổ phù hợp với [7].

acid H₂SO₄ đậm đặc (một đương lượng) vào dung dịch **2** (một đương lượng) trong CH₂Cl₂ khan được làm lạnh tại 0 °C. Hỗn hợp sau đó được đun hoàn lưu trong 48 h, sản phẩm phụ HCl hình thành trong phản ứng được đẩy ra khỏi hệ thống dưới dòng khí N₂ khô, HCl được hấp thụ vào nước lạnh. Sau khi loại bỏ hoàn toàn HCl, sản phẩm thu được sấy trong chân

không tại 70 °C trong 6 h. Hiệu suất phản ứng là 97.5 %.

Chúng tôi cũng đã điều chế **4** theo phương pháp này, nhận thấy rằng phương pháp này có nhiều nhược điểm: - Sục khí N₂ trong thời gian rất dài; - Không loại bỏ hoàn toàn được Cl⁻.

Trong cách điều chế của chúng tôi, **4** thu được không còn lẫn ion Cl⁻, có thể dễ dàng nhận biết ion Cl⁻ đã được loại hết hay chưa bằng cách kiểm tra ion lưỡng cực **3** có tạo kết



Cách điều chế **4** theo Zhiming Wang: MCA (9,5 g) được cho vào dung dịch **1** (8,2 g) và NaOH (4,0 g) trong 200 mL MeOH, khuấy mạnh trong 0.5 h. Hỗn hợp được đun hoàn lưu trong 10 h. Sau phản ứng NaCl tạo thành được lọc bỏ. Phần còn lại được rửa với CH₂Cl₂ (3 x 20 mL) thu được 11,2 g chất rắn. Hiệu suất 80%. Sản phẩm được làm sạch hơn nữa bằng sắc ký cột với hệ dung ly metanol: acetat etil là 2:1. Chất rắn thu được phản ứng với H₂SO₄ (63%) tỉ lệ 1:1. Sản phẩm **4** được làm khô, thu được 19 g, hiệu suất 100%.

Theo cách điều chế này, NaOH được thêm vào hỗn hợp phản ứng giữa MCA và **1** tạo môi trường baz, hạn chế sản phẩm phụ **2'**, sản phẩm **2** tạo thành sẽ phản ứng ngay với NaOH tạo **3** nên rút ngắn 1 giai đoạn phản ứng. Tuy nhiên

tủa trắng AgCl với AgNO₃ hay không. Sử dụng dung môi nước tinh khiết và thân thiện với môi trường, phản ứng xảy ra tại nhiệt độ phòng trong thời gian ngắn.

Bên cạnh cách điều chế này, tác giả Zhiming Wang cùng cộng sự [8] đưa ra qui trình điều chế **4** như sau:

nhược điểm của phương pháp này là **3** lẫn NaCl rất khó loại bỏ.

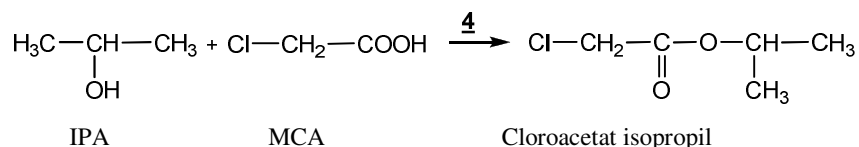
Như vậy, với cách thực hiện của chúng tôi, tuy **4** phải điều chế qua 3 giai đoạn nhưng sản phẩm thu được sạch, loại bỏ được hoàn toàn ion Cl⁻.

Định danh sản phẩm

Cơ cấu của **4** được xác định bởi phổ NMR.

¹H NMR (500 MHz, DMSO), δ (ppm): 3,892 (s, 3H), 4,986 (s, 2H), 7,690 – 7,693 (d, 2H), 9,083 (s, 1H). ¹³C NMR (125 MHz, DMSO), δ (ppm): 35,745; 50,283; 122,964; 123,649; 137,525; 167,979. Số liệu phù hợp với [7].

Điều chế cloroacetat isopropil, xúc tác 4



Tối ưu hóa phản ứng điều chế cloroacetat isopropil trong điều kiện không dung môi dưới sự chiếu xạ vi sóng

vi sóng chuyên dụng ở 60 °C trong những khoảng thời gian khác nhau. Kết quả được trình bày trong Bảng 5.

Chọn tỉ lệ mol giữa MCA: IPA: 4 là 1:1:0.2, phản ứng được kích hoạt bằng vi sóng trong lò

Bảng 5. Hiệu suất phản ứng điều chế cloroacetat isopropil theo thời gian

Thực nghiệm	Thời gian (phút)	Hiệu suất (%)
1	5	13
2	10	79
3	15	62

Kết quả cho thấy hiệu suất cao nhất tại 10 phút. Chọn thời gian là 10 phút để khảo sát những điều kiện tiếp theo.

của lò vi sóng chuyên dụng trong 10 phút ở những nhiệt độ khác nhau. Kết quả được trình bày trong Bảng 6.

Chọn tỉ lệ mol giữa MCA: IPA: 4 là 1:1:0.2, phản ứng được kích hoạt bằng chiếu xạ vi sóng

Bảng 6. Hiệu suất phản ứng điều chế cloroacetat isopropil theo nhiệt độ

Thực nghiệm	Nhiệt độ (°C)	Hiệu suất (%)
1	50	56
2	60	79
3	65	62
4	70	51
5	80	39

Hiệu suất đạt cực đại tại 60 °C. Khi nhiệt độ tăng thì hiệu suất giảm do IPA bay hơi, thất thoát trong quá trình phản ứng. Chọn nhiệt độ 60 °C để khảo sát các điều kiện tiếp theo.

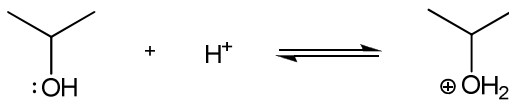
nhiệt độ 60 °C, kích hoạt bằng chiếu xạ vi sóng của lò vi sóng chuyên dụng, tỉ lệ mol giữa IPA và MCA là 1:1. Thay đổi tỉ lệ mol 4 so với MCA. Kết quả được trình bày trong Bảng 7.

Phản ứng được thực hiện ở những điều kiện tối ưu đã tìm được ở trên: thời gian 10 phút,

Bảng 7. Hiệu suất phản ứng điều chế cloroacetat isopropil theo tỉ lệ mol **4** và MCA

Thực nghiệm	MCA: 4	Hiệu suất (%)
1	1:0.1	37
2	1:0.2	79
3	1:0.3	62

Kết quả cho thấy khi tăng **4** hiệu suất phản ứng tăng và đạt cực đại với tỉ lệ mol MCA:**4** là 1:0.2. Nhưng khi tiếp tục tăng **4** thì hiệu suất



Phản ứng được thực hiện ở những điều kiện tối ưu đã tìm được ở trên: thời gian 10 phút, nhiệt độ 60 °C, kích hoạt bằng chiếu xạ vi sóng của lò vi sóng chuyên dụng, tỉ lệ mol giữa

giảm do **4** sẽ kết hợp với IPA làm mất hoạt tính thân hạch của IPA.

MCA và **4** là 1:0.2. Thay đổi tỉ lệ mol giữa MCA và IPA. Kết quả được trình bày trong Bảng 8.

Bảng 8. Hiệu suất phản ứng điều chế cloroacetat isopropil theo tỉ lệ mol giữa MCA và IPA

Thực nghiệm	MCA:IPA	Hiệu suất (%)
1	1:1	79
2	1:1.2	80
3	1:1.3	86
4	1:1.4	76
5	1:1.5	53
6	1:2	45

Kết quả cho thấy, khi tăng IPA cân bằng phản ứng dịch chuyển về phía tạo ester nên hiệu suất tăng và đạt cực đại tại tỉ lệ mol MCA:IPA là 1:1.3, tiếp tục tăng IPA thì hiệu suất phản ứng giảm do IPA tăng sẽ cản trở sự tiếp xúc giữa MCA và **4**.

Vậy chọn tỉ lệ mol IPA: MCA: **4** là 1.3:1:0.2, nhiệt độ 60 °C, thời gian 10 phút là điều kiện

tối ưu của phản ứng. Hiệu suất đạt được là 86 %.

Kích hoạt phản ứng bằng các phương pháp khác nhau

Thực hiện phản ứng ở điều kiện tối ưu trên tỉ lệ mol IPA: MCA: **4** là 1.3:1:0.2, nhiệt độ 60 °C, thời gian 10 phút. Thay đổi sự kích hoạt, kết quả được trình bày trong Bảng 9.

Bảng 9. Hiệu suất cloroacetat isopropil theo các phương pháp kích hoạt khác nhau

Thực nghiệm	Phương pháp	Hiệu suất (%)
1	Vi sóng	86
2	Đun khuấy từ	30

So sánh 2 phương pháp kích hoạt:

- Đun khuấy từ: phản ứng êm dịu, ổn định, có thể gắn ống hoàn lưu tránh isopropanol thất thoát nhưng thời gian phản ứng dài.

- Chiếu xạ vi sóng: hỗn hợp phản ứng được làm nóng một cách trực tiếp, nhanh chóng nên đạt hiệu suất tối đa trong thời gian ngắn. Tuy nhiên, do điều kiện hệ thống lò không có ống

hoàn lưu nên IPA bị thất thoát trong quá trình phản ứng làm hiệu suất giảm.

Hoạt tính của chất lỏng ion sau nhiều lần tái sử dụng

Phản ứng được tiến hành ở điều kiện tối ưu nói trên với **4** được thu hồi sau mỗi phản ứng và tái sử dụng cho thực nghiệm tiếp theo. Kết quả được trình bày trong Bảng 10.

Bảng 10. Hiệu suất cloroacetat isopropil sau nhiều lần tái sử dụng **4**

Thực nghiệm	Lần thu hồi	Hiệu suất (%)
1	1	85
2	2	84
3	3	86
4	4	84
5	5	83

Như vậy, sau sự ester hóa, chất lỏng ion có thể thu hồi và tái sử dụng nhiều lần mà hiệu suất của phản ứng không thay đổi đáng kể.

Chỉ số hoạt tính của **4** không thay đổi nhiều sau nhiều lần tái sử dụng.

So sánh hiệu suất phản ứng trong điều kiện không xúc tác, xúc tác **2 và **4****

Bảng 11. Hiệu suất cloroacetat isopropil trong điều kiện xúc tác khác nhau

Thực nghiệm	Xúc tác	Hiệu suất (%)
1	Không	3
2	2	30
3	4	86

So sánh với tác giả trước

Theo Dan Liu [7], cloroacetat isopropil được điều chế bằng sự ester hóa giữa MCA và IPA,

xúc tác **4** với tỉ lệ mol MCA:IPA:**4** là 1:1:0.2, kích hoạt phản ứng bằng phương pháp đun khuấy từ tại 60 °C trong 3 h. Hiệu suất là 94.5

%. Như vậy, kích hoạt phản ứng ester hóa bằng phương pháp chiếu xạ vi sóng như chúng tôi đã thực hiện giúp rút ngắn thời gian phản ứng nhưng hiệu suất chưa cao do IPA bị thất thoát do điều kiện hệ thống lò.

Nhiều xúc tác đã được thực hiện trên phản ứng ester hóa này như các acid Lewis: FeCl₃, PCl₃, SnCl₄, các muối metansulfonat kẽm, nhôm, cerium, dodecil sulfat natrium [10] cho hiệu suất rất cao (metansulfonat cerium hiệu suất 98.6 %) nhưng chất lỏng ion **4** vẫn khẳng định vị trí của nó nhờ mang những ưu điểm vượt trội: bền, không bay hơi, không ăn mòn, phản ứng êm dịu, cho hiệu suất cao, dễ dàng tách xúc tác ra khỏi sản phẩm sau phản ứng, có thể thu hồi và tái sử dụng, đặc biệt dễ phân hủy khi thải ra môi trường. Tuy nhiên, bên cạnh những ưu điểm đó, chất lỏng ion vẫn có nhược điểm là độ nhớt cao, lượng sử dụng nhiều và giá thành còn cao.

Định danh sản phẩm

Cơ cấu của cloroacetat isopropil được xác định bằng phương pháp sắc kí khí ghép khối phổ (GC-MS).

KẾT LUẬN

Sự khảo sát phản ứng điều chế **2** dưới sự chiếu xạ vi sóng so sánh với đun khuấy từ đem đến những kết quả: - Công suất chiếu xạ, thời gian, tỉ lệ mol **1**:MCA ảnh hưởng rõ rệt đến hiệu suất phản ứng; - Kích hoạt phản ứng bằng phương pháp chiếu xạ vi sóng rút ngắn thời gian phản ứng rất nhiều so với phương pháp đun khuấy từ mà hiệu suất vẫn tương đương.

Quy trình điều chế **4** từ **2** trong nghiên cứu này đơn giản và kinh tế vì xảy ra tại nhiệt độ phòng, sử dụng dung môi nước trong thời gian phản ứng ngắn và hiệu suất cao.

Sự khảo sát phản ứng ester hóa giữa IPA và MCA xúc tác **4** cho thấy: - **4** là xúc tác tốt; - Sản phẩm ester tạo thành không tan trong **4** nên dễ dàng tách ester ra khỏi xúc tác **4**; - **4** có thể thu hồi và tái sử dụng nhiều lần mà không mất hoạt tính.

PREPARATION OF [AcMI]HSO₄ AND USING AS CATALYST FOR ESTERIFICATION

Le Ngoc Ha Thu, Le Ngoc Thach

University of Science, VNU-HCM

ABSTRACTS: *New Bronsted acidic ionic liquid, 1-carboxymethyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate [AcMI]HSO₄, has two acidic sites -COOH and HSO₄⁻. It has been synthesized by three steps. First, 1-carboxymethyl-3-methylimidazolium chloride [AcMI]Cl was prepared by alkylation of 1-methylimidazole with chloroacetic acid (molar ratio is 1.5:1) under microwave irradiation in 6 min (84 % isolated yield). Then, zwitter ion 1-carboxylatmethyl-3-methylimidazolium was obtained by using Ag₂O to remove ion chloride Cl⁻ from [AcMI]Cl. At last, concentrated sulfuric acid (98 %) was added into zwitter ion to give 1-carboxymethyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate (yield 96 %). This ionic liquid used as a recyclable catalyst for the esterification of isopropanol and chloroacetic acid. The optimal reaction conditions were obtained as follows: isopropanol: chloroacetic acid:[AcMI]HSO₄ are 1.3:1:0.2, reaction time for 10 min at 60 °C under microwave irradiation. The yield of isopropyl chloroacetate was 86 %. This ionic liquid was removed from ester easily, recovered and recycled without loss of activity.*

Key words: *1-carboxymethyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate, microwave, esterification, chloroacetic acid, isopropanol.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. K. Mikami, *Green Reaction Media in Organic Synthesis*, Blackwell Publishing, Oxford (2005).
- [2]. M. Doble, A. K. Kruthiventi, *Green Chemistry and Processes*, Academic Press, Burlington (2007).
- [3]. P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim (2008).
- [4]. F. M. Kerton, *Alternative Solvents for Green Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge (2009).
- [5]. U. Hakala, *Ionic Liquids and Microwaves in Promotion of Organic Synthesis*, Academic Dissertation, University of Helsinki, Finland (2009).
- [6]. J. H. Davis, Task-specific ionic liquids. *Chem. Lett* 33, 1072-1077 (2004).
- [7]. D. Liu, J. Gui, X. Zhu, L. Song, Z. Sun, Synthesis and characterization of task-specific ionic liquids possessing two Bronsted acid sites. *Synth. Commun.* 37, 759-765 (2007).
- [8]. Z. Wang, C. Wang, W. Bao, T. Ying, Task-specific ionic liquids as efficient, green and recyclable reagents and

- solvents for oxidation of olefins. *J. Chem. Res.* 6, 388-390 (2005).
- [9]. R. Zheng, X. Wang, H. Xu, J. Du, Bronsted acidic ionic liquid: an efficient and reusable catalyst for the synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones. *Synth. Commun.* 36, 1503-1513 (2006).
- [10]. a) G. Zhang, C. Zheng, Y. Li, Catalytic synthesis of with ferric chloride, *Huahai Gongxue Yuan Xuebao* 8, 42-43 (1999); b) C. Liang, Y. Lin, D. Shen, Synthesis of isopropyl chloroacetate by using phosphorus trichloride catalyst, *Xiangtan Daxue Ziran Kexue Xuebao* 19, 49-50 (1997); c) D. Wu, J. Luo, X. Yang, Synthesis of isopropyl chloroacetate catalyzed by SnCl₄, *Hecheng Huaxue* 9, 347-349 (2001); d) J. Ma, H. Jiang, H. Gong, Z. Sun, Esterification of chloroacetic acid with alcohols catalyzed by zinc methanesulfonate, *Petroleum Science and Technology* 24, 431-440 (2006); e) M. Wang, H. Jiang, H. Gong, R. Wang, L. Liu, Study on the catalytic activity of aluminum methanesulfonate in synthesizing chloroacetate, *Huagong Keji* 11(5), 40-43 (2003); f) M. Wang, H. Jiang, H. Gong, T. Su, Study on catalytic activity of cerous methanesulfonate in synthesizing chloroacetate, *Jingxi Huagong Zhongjianiti* 34, 36-38 (2004); g) J. Xu, M. Wang, H. Jiang, H. Gong, R. Wang, Synthesis of isopropyl chloroacetate catalyzed by sodium dodecylsulfate, *Fudan Xuebao Ziran Kexueban* 42, 329-332 (2003).