NGHIÊN CỨU PHẢN ỨNG OXI HÓA 1-PHENYLETANOL VỚI MUỐI NITRAT KIM LOẠI VÀ $KMnO_4$ TRÊN BENTONIT HOẠT HÓA

Trần Thị Việt Hoa[1], Hồ Sơn Lâm[2],
Trần Bội Châu[1], Huỳnh Khánh Duy[1], Trần Thanh Vũ[1]
(1) Trường Đại học Bách Khoa, ĐHQG-HCM
(2) Phân viện Khoa học Vật liệu
(Bài nhận ngày 29 tháng 12 năm 2005, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 19 tháng 05 năm 2006)

***TÓM TẮT**: Phản ứng oxi hóa 1-phenyletanol thành axetophenon với $Fe(NO_3)_3.9H_2O$, $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ và $KMnO_4$ mang trên bentonit hoạt hóa cho độ chọn lọc và hiệu suất phản ứng cao.*

1. MỞ ĐẦU

Các quá trình oxi hóa ancol truyền thống thường sử dụng $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$ trong môi trường axit mạnh như H_2SO_4. Những phản ứng này có nhiều nhược điểm do độ chọn lọc thấp, ăn mòn, tính độc hại. Ngoài ra, oxi hóa ancol còn được thực hiện với các tác nhân là muối của kim loại như Cr(VI), Mn(VII), Mn(IV), Pb(IV), Ag(I)...Phản ứng tuy có độ chọn lọc cao nhưng cần sử dụng dung môi, thời gian phản ứng lâu, việc tách sản phẩm khó. Vì vậy, khuynh hướng hiện nay là tìm ra quy trình phản ứng mới, đơn giản, sạch với môi trường. Một trong những kĩ thuật đó là đặt tác nhân oxi hóa lên những chất vô cơ như SiO_2, Al_2O_3, graphit, xelit, đất sét, zeolit...Công trình này nhằm nghiên cứu phản ứng oxi hóa 1-phenyletanol với $Fe(NO_3)_3.9H_2O$, $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ tẩm trên bentonit hoạt hóa, $KMnO_4$ trộn cơ học với bentonit hoạt hóa được thực hiện trong môi trường khô, không dung môi.

2.THỰC NGHIỆM

2.1.Điều chế bentonit hoạt hóa [9]

Bentonit Bình Thuận được tạo huyền phù 10% với nước, khuấy 3 giờ, tách bỏ lớp cát thô ở dưới, đổ dung dịch vào ống đong 1 lít, để lắng 3 giờ, dùng ống xiphong hút lấy phần trên cho vào ống đong 1 lít, lắng tiếp 24 giờ, bỏ phần cặn thô lắng phía dưới. Sau đó đem lọc hút chân không, sấy khô ở 120^{oC} thu được bentonit tinh chế.

Bentonit tinh chế được hoạt hóa bằng axit HCl 10%, khuấy trong 3 giờ ở 70^{oC}, tỷ lệ rắn lỏng là 1:22 (tính trên khối lượng khô tuyệt đối), sau đó lọc, rửa đến hết ion Cl^-, sấy khô ở 120^{oC} trong 3 giờ, nghiền mịn, rây qua rây 100 mesh thu được bentonit hoạt hóa (bent.–H^+).

2.2. Điều chế $Fe(NO_3)_3$-bent., $Cu(NO_3)_2$-bent.

Cho lượng bent.-H^+ theo các tỷ lệ cần khảo sát vào dung dịch $M(NO_3)_n$ (gồm 30g $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ hoặc $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ trong 375ml axeton). Khuấy hỗn hợp trong bình cầu 500ml có gắn sinh hàn hồi lưu, cô quay loại dung môi, nghiền mịn và bảo quản trong bình kín.

2.3. Điều chế $KMnO_4$-bent.

Bent.-H^+ được trộn với $KMnO_4$ trong cối, chày sứ theo các tỷ lệ cần khảo sát cho tới khi đạt hỗn hợp đồng nhất, bảo quản trong bình kín.

2.4. Xác định tính chất hóa lí của bentonit tinh chế và bentonit hoạt hóa

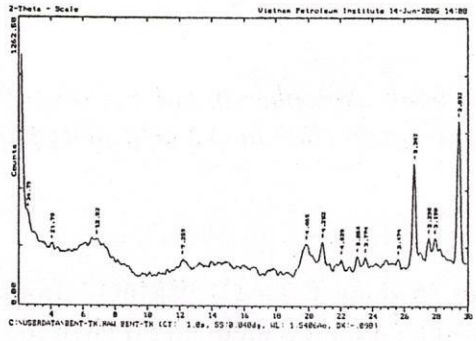
Xác định tính chất hóa lí của bentonit tinh chế và bentonit hoạt hóa bằng phương pháp nhiễu xạ Rơnghen với λ=1,5406Ao, đo bề mặt riêng bằng phương pháp hấp phụ BET theo N_2 ở 77K, đo độ axit bằng phương pháp khử hấp phụ NH_3 theo chương trình nhiệt độ (TPD-NH_3)

2.5. Khảo sát phản ứng oxi hóa 1-phenyletanol thành axetophenon

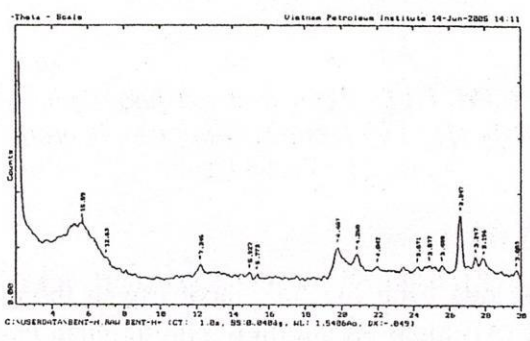
Khảo sát phản ứng oxi hóa 1-phenyletanol thành axetophenon trên 3 tác nhân oxi hóa theo các điều kiện phản ứng khác nhau. Sản phẩm được định tính, định lượng bằng GC, GC-MS, IR.

3. KẾT QUẢ-BÀN LUẬN

3.1. Xác định tính chất hóa lí của bentonit tinh chế và bentonit hoạt hóa



Bentonit tinh chế



Bentonit hoạt hóa

Quá trình hoạt hóa đã loại một phần thạch anh, và nhất là loại bỏ hầu như là toàn bộ khoáng canxit, cường độ peak này còn rất thấp, thậm chí không phát hiện thấy trên các phổ XRD của các mẫu bentonit hoạt hóa. Như vậy quá trình hoạt hóa ngoài việc giúp thay thế phần lớn ion Na^+ nằm giữa các lớp mạng bằng H^+, còn loại bỏ khoáng canxit, thạch anh đầu độc xúc tác, giúp tăng độ xốp nhưng vẫn đảm bảo giữ vững bộ khung của khoáng sét.

3.2. Kết quả đo bề mặt riêng và độ axit

Bảng 2:1 .Kết quả đo bề mặt riêng và độ axit

Thông số	Bentonit tinh chế	Bentonit hoạt hóa
Bề mặt riêng (m^2/g)	20,88	187,86
Độ axit (mmol/g)	0,013	0,116

Để có thể ứng dụng bentonit làm chất mang, chất xúc tác trong tổng hợp hữu cơ thì bentonit cần được hoạt hóa bằng HCl 10% nhằm loại bỏ một số muối sắt, canxi cacbonat, một số khoáng phi sét làm tăng độ xốp của bentonit, thay thế các ion trao đổi bằng H^+ làm tăng độ axit tổng của bentonit.

3.3.Kết quả khảo sát phản ứng oxi hóa 1-phenyletanol với 3 tác nhân oxi hóa thu được

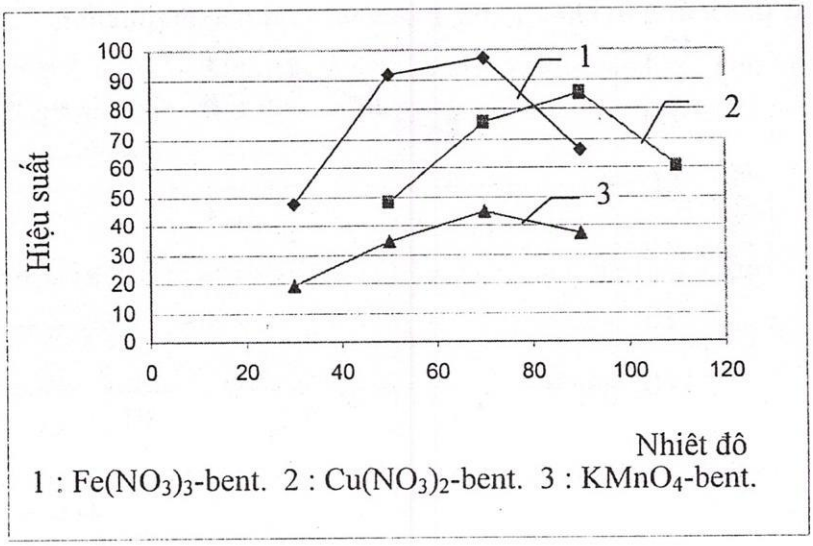
3.3.1. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng

- *Điều kiện phản ứng:*

(1):1 giờ, $Fe(NO_3)_3.9H_2O$:bent.-H^+=1:1 (w/w); $Fe(NO_3)_3.9H_2O$:ancol=2:1(mol/mol)

(2):1 giờ, $Cu(NO_3)_2.3H_2O$:bent.-H^+=1:1 (w/w); $Cu(NO_3)_2.3H_2O$:ancol=1,5:1(mol/mol)

(3):1 giờ, $KMnO_4$:bent.-H^+=1:1 (w/w); $KMnO_4$:ancol =2:1(mol/mol)



Hình1. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ lên hiệu suất tạo axetophenon trên 3 tác nhân oxi hóa

Khi tăng nhiệt độ lên thì hiệu suất tạo axetophenon tăng dần và đạt cực đại ở 70^{oC} với hiệu suất là 97,11%; 44,90% với hệ $Fe(NO_3)_3$-bent. và $KMnO_4$-bent.

Với hệ $Cu(NO_3)_2$-bent., hiệu suất đạt 85,19% ở 90^{oC}. Tiếp tục tăng nhiệt độ thì hiệu suất phản ứng giảm. Như vậy, nhiệt độ ảnh hưởng nhiều đến quá trình oxi hóa do nhiệt độ thấp hơn điều kiện tối ưu cho hiệu suất tạo sản phẩm chính thấp, hoặc khi tăng nhiệt độ cao hơn 70^{oC} (đối với hệ $Fe(NO_3)_3$-bent., $KMnO_4$-bent.) và trên 90^{oC} đối với hệ $Cu(NO_3)_2$-bent., axetophenon bị oxi hóa cắt mạch tạo axit, làm giảm độ chọn lọc phản ứng.

3.3.2 Kết quả khảo sát ảnh hưởng của lượng tác nhân oxi hóa

- *Điều kiện phản ứng*

(1):1 giờ, $Fe(NO_3)_3.9H_2O$:bent.-H^+=1:1 (w/w); nhiệt độ:70^{oC}

(2):1 giờ, $Cu(NO_3)_2.3H_2O$:bent.-H^+=1:1 (w/w); nhiệt độ:90^{oC}

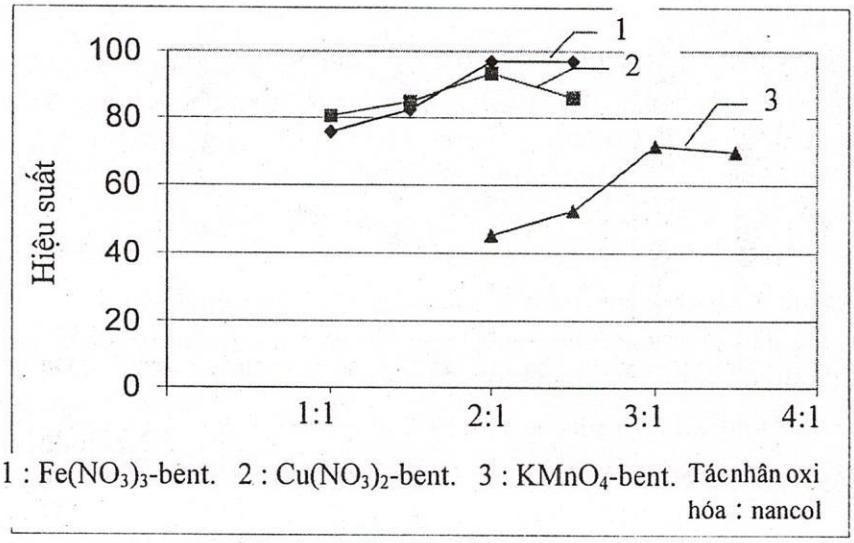
(3):1 giờ, $KMnO_4$:bent.-H^+=1:1 (w/w); nhiệt độ: 70^{oC}

Trong quá trình oxi hóa ancol, lượng tác nhân oxi hóa ảnh hưởng đến hiệu suất chuyển hóa thành sản phẩm chính. Nếu sử dụng lượng tác nhân oxi hóa dư sẽ hình thành nhiều sản phẩm phụ do phản ứng oxi hóa cắt mạch tạo axit hoặc oxi hóa sâu tạo CO_2, ngược lại thì lượng ancol chưa chuyển hóa còn nhiều. Cả hai trường hợp đều làm giảm hiệu suất phản ứng.

Từ hình 2 nhận được

- Hiệu suất chuyển hóa thành axetophenon đạt cao nhất là 97,11%; 93,13% ở tỉ lệ mol tác nhân oxi hóa:1-phenyletanol là 2:1 đối với hệ $Fe(NO_3)_3$-bent. và $Cu(NO_3)_2$-bent.. Như vậy đối với hệ $Cu(NO_3)_2$-bent. khi tăng tỉ lệ mol tác nhân oxi hóa:1-phenyletanol từ 1,5 lên 2 thì hiệu suất phản ứng tăng từ 85,19% lên 93,13%.

- Hệ $KMnO_4$-bent. đạt hiệu suất chuyển hóa thành axetophenon là 71,42% ở tỉ lệ mol $KMnO_4$:1-phenyletanol là 3:1, tăng lên rất nhiều so với tỉ lệ mol $KMnO_4$: 1-phenyletanol là 2:1 (44,90%).



Hình 2. Khảo sát ảnh hưởng của lượng tác nhân oxi hóa lên hiệu suất tạo axetophenon

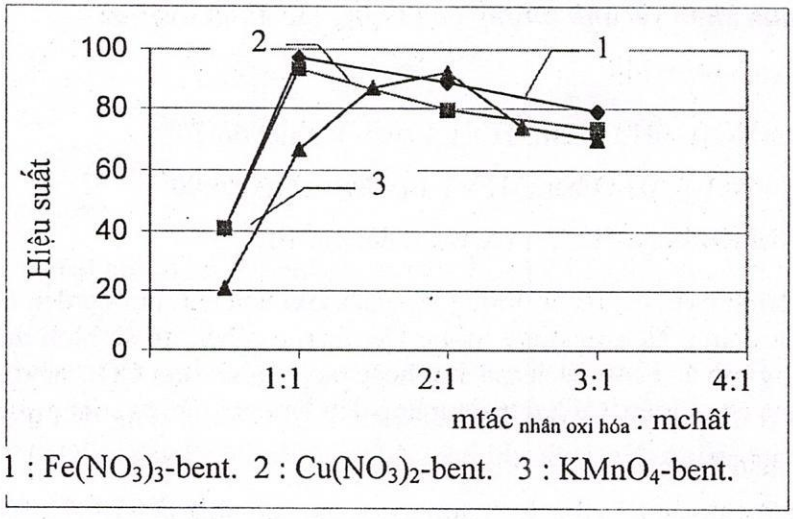
3.3.3.Kết quả khảo sát ảnh hưởng của lượng chất mang

- *Điều kiện phản ứng*

(1):1 giờ, $Fe(NO_3)_3.9H_2O$:1-phenyletanol=2:1 (mol/mol); nhiệt độ:70^{oC}

(2):1 giờ, $Cu(NO_3)_2.3H_2O$:1-phenyletanol=2:1 (mol/mol); nhiệt độ:90^{oC}

(3):1 giờ, $KMnO_4$:1-phenyletanol=3:1 (mol/mol); nhiệt độ: 70^{oC}



Hình 3. Khảo sát ảnh hưởng của lượng chất mang lên hiệu suất tạo axetophenon

Quá trình oxi hóa ancol bị ảnh hưởng nhiều bởi lượng chất mang sử dụng. Bentonit với cấu trúc lớp tạo nên bề mặt phẳng với không gian hai chiều, làm tăng khả năng va chạm giữa các chất tham gia phản ứng. Ngoài ra, trong phản ứng oxi hóa ancol thành hợp chất cacbonyl tương ứng, khi sử dụng bentonit làm chất mang còn tránh được sự oxi hóa thành axit vì phản ứng có độ chọn lọc cao hơn. Đối với hệ $Fe(NO_3)_3$-bent., $Cu(NO_3)_2$-bent., trong quá trình thực hiện thí nghiệm, nhận thấy khi tăng lượng chất mang lên thì sự tạo khí NO_2 giảm rõ rệt và hiệu suất phản ứng giảm.

Từ hình 3 nhận được:

- Đối với hệ $Fe(NO_3)_3$-bent., và $Cu(NO_3)_2$-bent. ở tỉ lệ khối lượng tác nhân oxi hóa và khối lượng chất mang là 1:0,5 thì hiệu suất hình thành axetophenon thấp (như đã giải thích ở trên). Ngoài ra, $Fe(NO_3)_3$ và $Cu(NO_3)_2$ còn tạo ra các phản ứng nitro hóa làm hao hụt chất nền, giảm độ chọn lọc. Khi tiếp tục tăng lượng chất mang thì hiệu suất phản ứng tăng dần và đạt cực đại là 97,11% với hệ $Fe(NO_3)_3$-bent. và 93,13% với hệ $Cu(NO_3)_2$-bent. ở tỉ lệ 1:1. Nếu tiếp tục tăng lượng chất mang thì hiệu suất phản ứng giảm.

- Đối với hệ $KMnO_4$-bent. (ở tỉ lệ mol $KMnO_4$: 1-phenyletanol là 3:1), khi tăng lượng chất mang thì lúc đầu hiệu suất phản ứng tăng dần và đạt cực đại là 91,59% ở tỉ lệ 1:2, sau đó hiệu suất cũng như độ chọn lọc phản ứng đều giảm.

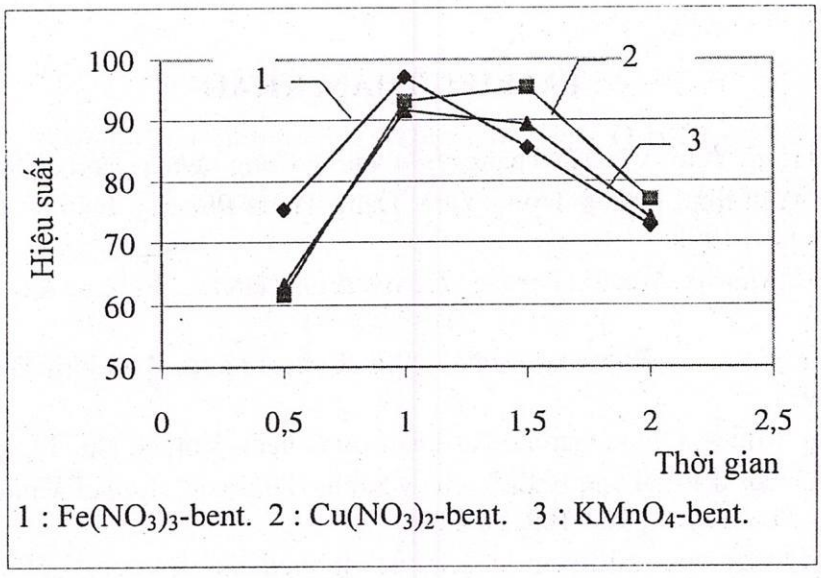
3.3.4.Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian phản ứng

- *Điều kiện phản ứng*

(1):70^{oC}, $Fe(NO_3)_3.9H_2O$:ancol =2:1 (mol/mol); $Fe(NO_3)_3.9H_2O$:bent.-H^+=1:1(w/w)

(2):90^{oC}, $Cu(NO_3)_2.3H_2O$:ancol =2:1 (mol/mol); $Cu(NO_3)_2.3H_2O$:bent.-H^+=1:1(w/w)

(3):70^{oC}, $KMnO_4$: ancol=3:1 (mol/mol); $KMnO_4$: bent.-H^+=1:2 (w/w)



Hình 4. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian lên hiệu suất tạo axetophenon

Từ kết quả ở đồ thị 2.4 có thể nhận định thời gian ảnh hưởng đến quá trình oxi hóa. Khi tăng thời gian từ 0,5 giờ đến 1 giờ thì hiệu suất chuyển hóa 1-phenyletanol thành axetophenon tăng dần.

Thời gian thích hợp cho phản ứng oxi hóa 1-phenyletanol thành axetophenon cho hai hệ $Fe(NO_3)_3$-bent. và $KMnO_4$-bent. đều là 1 giờ với hiệu suất phản ứng là 97,11% và 91,54%. Sau 1 giờ thì hiệu suất tạo sản phẩm chính giảm.

Với hệ $Cu(NO_3)_2$-bent. thời gian phản ứng để đạt hiệu suất cực đại (93,13-95,40%) là 1-1,5 giờ.

Kết quả cho thấy, khi kéo dài thời gian sẽ dẫn đến phản ứng oxi hóa cắt mạch tạo axit hoặc oxi hóa đến CO_2

4. KẾT LUẬN

Phản ứng oxi hóa 1-phenyletanol thành axetophenon với $Fe(NO_3)_3.9H_2O$, $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ và $KMnO_4$ mang trên bentonit hoạt hóa cho hiệu suất phản ứng 92-97% và độ chọn lọc phản

ứng 95-99%. Kết quả nghiên cứu cho thấy bentonit hoạt hóa bằng axit đóng vai trò tích cực trong phản ứng oxi hóa ancol, có khả năng tránh sự oxi hóa cao hơn của hợp chất cacbonyl thành axit, tăng độ chọn lọc và hiệu suất phản ứng.

OXIDATION OF 1-PHENYLETHANOL WITH NITRATE METAL, $KMnO_4$ ON ACID-ACTIVATED BENTONITE

Tran Thi Viet Hoa[(1)], Ho Son Lam[(2)]
Tran Boi Chau[(1)], Huynh Khanh Duy[(1)], Tran Thanh Vu[(1)]
(1) University of Technology, VNU-HCM
(2) Material Science Institute

ABSTRACT: *Oxidation of 1-phenylethanol into acetophenone by $Fe(NO_3)_3.9H_2O$, $Cu(NO_3)_2.3H_2O$, and $KMnO_4$ on H^+-activated bentonite gives good yield and high selectivity.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Hoàng Trọng Yêm, Vũ Đào Thắng, *Hóa học & Công nghiệp Hoá chất*, Số 1, 4-7, 1997.
[2]. Nguyễn Hữu Phú, Hoàng Trọng Yêm, Đặng Tuyết Phương, luận án Phó Tiến sĩ Khoa học Hóa học, 1995.
[3]. Sandra E. Martín, Analía Garrone, *Tetrahedron Letters*, Volume 44, Issue 3, 549-552, 2003.
[4]. Rajender S. Varma, Rajender Dahiya, *Tetrahedron Letters*, Volume 38, Issue 12, 2043-2044, 1997.
[5]. Luis A.Martínez, Olivia García, *Tetrahedron Letters*, Vol.34, No. 33, 5293-5294, 1993.
[6]. Unnikrishnan R.Pillai and Endalkachew Sahle-Demessie, *Applied Catalysis A: General*, Volume 245, Issue 1, 103-109, 2003.
[7]. Nadežda Jovanovic and Jovan Janackovic, *Applied clay science*, 6, 59-68, 1991.
[8]. Sandra E. Martin, Dario F. Suárez, *Tetrahedron Letters* 43, 4475-4479, 2002.
[9]. Trần Thanh Vũ, *Nghiên cứu phản ứng oxi hóa ancol bằng tác nhân oxy hóa trên pha rắn không dung môi*, luận văn thạc sĩ, trường Đại học Bách Khoa Thành phố Hồ Chí Minh, 2003