

XÚC TÁC ACID RẮN TRAO ĐỔI ION KẼM ỨNG DỤNG TRONG PHẢN ỨNG MANNICH

Lê Thị Thủy⁽¹⁾, Đỗ Thị Thanh⁽²⁾, Lê Thanh Thanh⁽²⁾, Lê Tín Thanh⁽¹⁾

(1) Trường Đại học Sư phạm Thành phố Hồ Chí Minh,

(2) Trường Đại học Thủ Dầu Một

TÓM TẮT

Bài báo trình bày kết quả về khả năng xúc tác của các xúc tác acid rắn trao đổi ion kẽm (zeoliteA-Zn, ZSM-Zn và Bentonite-Zn) trong phản ứng Mannich để tổng hợp hợp chất β -amino carbonyl 1,3-diphenyl-3-(phenylamino)propan-1-one. Kết quả cho thấy các xúc tác acid rắn trao đổi ion kẽm này đều có khả năng xúc tác cho phản ứng Mannich. ZeoliteA-Zn cho kết quả xúc tác tốt nhất. Sản phẩm β -amino carbonyl được định danh bằng phổ IR và $^1\text{H-NMR}$.

Từ khóa: xúc tác acid rắn, zeolite trao đổi ion kim loại, phản ứng Mannich, hợp chất β -amino carbonyl.

1. MỞ ĐẦU

Phản ứng Mannich là một phương pháp cổ điển để tổng hợp β -amino carbonyl và là một trong những phản ứng cơ bản trong hóa học hữu cơ được sử dụng trong tổng hợp hợp chất thiên nhiên và tổng hợp dược. Sử dụng xúc tác dị thể giúp cho quá trình tinh chế sản phẩm trở nên dễ dàng hơn so với trường hợp của xúc tác đồng thể. Ngoài ra, sau khi phản ứng kết thúc, xúc tác cũng được tách ra khỏi hỗn hợp dễ dàng để thu hồi và tái sử dụng. Do đó, xúc tác dị thể ngày càng được ứng dụng rộng rãi trong các quy trình tổng hợp hữu cơ. Một vài nghiên cứu cho thấy rằng việc sử dụng các chất xúc tác zeolite trao đổi ion kim loại như một xúc tác dị thể đem lại hiệu quả cao, như phản ứng Aza-Diels-Alder [1], phản ứng cộng đóng vòng [2], phản ứng đa thành phần [3, 4] và phản ứng aldol hóa Mukaiyama [5]. Trong đó, xúc tác trong phản ứng Mannich cũng được nghiên cứu rất nhiều nhưng ít các nghiên cứu về việc sử dụng xúc tác zeolite. Bài báo trình bày kết quả về khả năng xúc tác của xúc tác acid rắn trong phản ứng Mannich để tổng hợp hợp chất β -amino carbonyl.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị và hóa chất

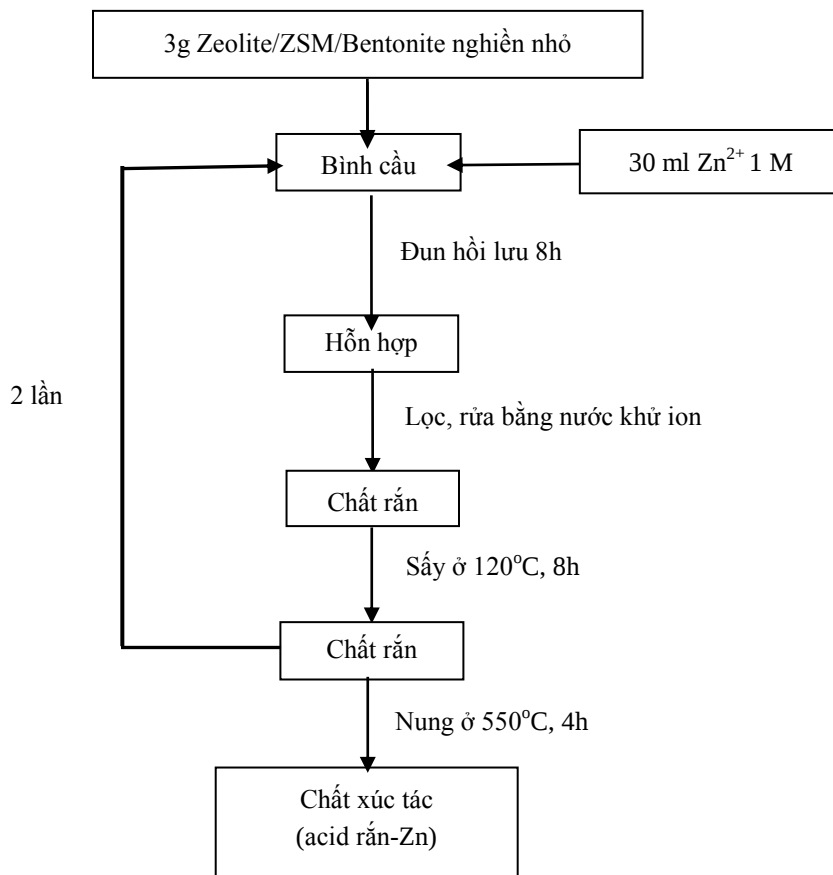
Nhiệt độ nóng chảy được đo trên máy Gallenkamp của Trường Đại học Sư phạm Thành phố Hồ Chí Minh. Phổ IR được đo trên máy đo phổ IR SHIMADZU FTIR 8400S của Trường Đại học Sư phạm Thành phố Hồ Chí Minh. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của các hợp chất được ghi trên máy Bruker Avance - 500MHz trong dung môi CDCl_3 , được thực hiện tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên (Đại học Quốc gia Hà Nội). Diện tích bề mặt riêng

(BET) được đo trên máy Quantachrome NavaWin tại khu Công nghệ cao Thành phố Hồ Chí Minh. Các hóa chất thương mại với độ tinh khiết cao và được sử dụng mà không cần tinh chế lại: zeolite A (Việt Nam), ZSM-5 (Việt Nam), Bentonite (Ấn Độ), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Trung Quốc), anilin (Acros Organics), benzaldehyde (Acros Organics), acetophenone (Acros Organics).

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Điều chế xúc tác

Quy trình chung của zeolite A, Bentonite, ZSM trao đổi với ion kim loại Zn được mô tả như trong sơ đồ 1:



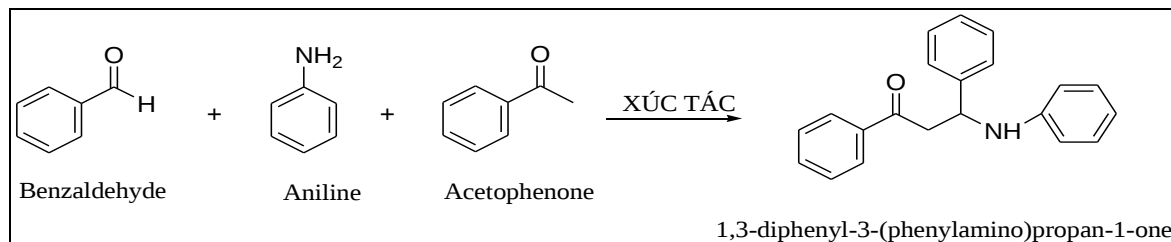
Sơ đồ 1: Sơ đồ quy trình trao đổi chung của xúc tác acid rắn trao đổi ion kim loại kẽm

Cân 3g zeolite A (hoặc Bentonite, ZSM) đã nghiền nhỏ cho vào bình cầu. Sau đó cho thêm vào 30ml dung dịch Zn^{2+} 1M, đun hồi lưu trong 8 giờ. Dem hỗn hợp đi lọc chân không bằng phễu lọc xốp và rửa sạch bằng nước khử ion. Thu lấy phần chất rắn, sấy khô ở 120°C trong 8 giờ. Tiếp tục bỏ phần chất rắn này vào bình cầu, thêm tiếp 30ml dung dịch Zn^{2+} 1M và lặp lại một lần nữa các bước trên. Cuối cùng, đem chất rắn đi nung ở 550°C trong 4 giờ ta sẽ được xúc tác acid rắn-Zn.[6]

2.2.2. Ứng dụng xúc tác acid rắn trong phản ứng Mannich

Cho vào bình cầu lần lượt 2 mmol (0.186g) anilin, 2 mmol (0.212g) benzaldehyde và 2.4 mmol (0.288g) acetophenone. Thêm tiếp 0.05g xúc tác. Khuấy và đun hỗn hợp bằng

bếp điều nhiệt ở 60°C trong 5 giờ. Sau 5 giờ, hỗn hợp thu được lọc bằng phễu xốp. Rửa xúc tác nhiều lần bằng ethyl acetate. Tiếp theo, đem dung dịch màu vàng thu được cô quay loại bỏ dung môi thu được sản phẩm thô. Kết tinh lại trong ethyl acetate:hexane (1:3) thu được sản phẩm rắn màu trắng, nhiệt độ nóng chảy đo được là 167°C – 169°C. Sản phẩm được định danh bằng phổ IR và ¹H-NMR.



Sơ đồ 2: Sơ đồ phản ứng Mannich

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ dung dịch ion kim loại trao đổi trong phản ứng Mannich

Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch ion Zn^{2+} trao đổi ZSM trong phản ứng Mannich cũng được nghiên cứu. Thực hiện phản ứng tại nhiệt độ là 60°C, lượng xúc tác là 0,05 g và tỉ lệ anilin: benzaldehyde : acetophenone là 1 : 1 : 1,2 (mmol). Dung dịch ion Zn^{2+} trao đổi với zeolite được thực hiện ở nhiều nồng độ khác nhau (0,25M đến 1,5M). Kết quả được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1: Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch ion kim loại

STT	Xúc tác	Hiệu suất (%)
1	ZSM-Zn (0,25 M)	14,5
2	ZSM-Zn (0,5 M)	29,6
3	ZSM-Zn (1,0 M)	42,2
4	ZSM-Zn (1,5 M)	39,3

Từ bảng 1, ta thấy khi tăng nồng độ dung dịch muối từ 0,25 M đến 1 M thì hiệu suất tăng từ 14,5% đến 42,2%. Điều này có thể giải thích là khi tăng nồng độ của ion kim loại thì khả năng trao đổi của kim loại với zeolite tăng nên làm tăng tính acid Lewis của xúc tác. Khi nồng độ dung dịch đạt 1,5 M thì hiệu suất giảm (39,3%) có thể

do tính acid của xúc tác giảm. Khi nồng độ dung dịch ion Zn^{2+} là 1 M thì hiệu suất phản ứng cao nhất (42,2%).

3.2. Diện tích bề mặt riêng của xúc tác

Diện tích bề mặt riêng được đo bằng hấp phụ N_2 theo phương pháp của Brunauer-Emmett-Teller (BET). Kết quả được trình bày như trong bảng 2. Diện tích bề mặt riêng của ZeoliteA-Zn là lớn nhất, giá trị này nhỏ nhất với mẫu Bentonite-Zn.

Bảng 2: Diện tích bề mặt riêng các mẫu acid rắn-Zn

STT	Mẫu	Diện tích bề mặt riêng (m^2/g)
1	ZeoliteA-Zn	288,360
2	Bentonite-Zn	60,316
3	ZSM-Zn	283,063

3.3. Khả năng xúc tác của acid rắn trong phản ứng Mannich

Các xúc tác acid rắn xúc tác cho phản ứng Mannich được thực hiện trong điều kiện nhiệt độ phản ứng là 60°C, lượng xúc tác là 0,05 g và tỉ lệ anilin: benzaldehyde: acetophenone là 1:1:1,2 (mmol: mmol: mmol). Kết quả được trình bày trong bảng 3.

Bảng 3: Kết quả khả năng xúc tác của các mẫu zeolite-kim loại

STT	Xúc tác	Hiệu suất (%)
1	ZeoliteA-Zn	57
2	Bentonite-Zn	12
3	ZSM-Zn	42,2

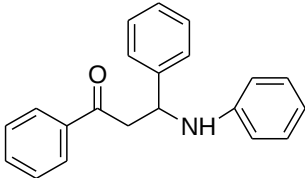
Kết quả bảng 3 cho thấy phản ứng đạt hiệu suất cao nhất (57 %) khi sử dụng xúc tác ZeoliteA-Zn. Kết quả này phù hợp với các giá trị diện tích bề mặt của xúc tác (bảng 2) ở mục 3.2. Diện tích bề mặt càng lớn thì khả năng xúc tác càng lớn.

3.4. Định danh sản phẩm base Mannich

Trên phổ hồng ngoại (IR) của 1,3-diphenyl-3-(phenylamino)propan-1-one (sơ

đồ 2) xuất hiện các vân hấp thụ phù hợp với các liên kết đặc trưng trong sản phẩm. Vân hấp thụ sắc nhọn ở khoảng 3387 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết N-H trong phân tử. Các đỉnh hấp thụ tại 1674 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm C=O. Các vân hấp thụ của $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ no thể hiện ở vùng $2877\text{-}2916\text{ cm}^{-1}$. Trong vùng $1450\text{-}1388\text{ cm}^{-1}$, phổ xuất hiện các vân hấp thụ đặc trưng cho các dao động biến dạng của C=C. Các vân hấp thụ vùng $3024\text{-}3055\text{ cm}^{-1}$ chứng tỏ có các liên kết $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$. Để tăng tính chính xác trong việc xác định cấu trúc của sản phẩm Mannich, phổ $^1\text{H-NMR}$ của sản phẩm cũng được tiến hành đo. Kết quả được trình bày trong bảng 4.

Bảng 4: Số liệu phổ $^1\text{H-NMR}$ (dung môi CDCl_3) (δ , ppm và J, Hz) của 1,3-diphenyl-3-(phenylamino)propan-1-one

										
H_{Ar}	H_{Ar}	H_{Ar}	H_{Ar}	H_{Ar}	H_{Ar}	H_{Ar}	H_{Ar}	CH	NH	CH_2
7,90 (d, 2H, J=7,5)	7,56 (t, 1H, J=7,5)	7,45- 7,42 (m, 4H)	7,32 (t, 2H, J=7,5)	7,23 (t, 2H, J=7,5)	7,08 (t, 2H, J=7,5)	6,66 (t, 1H, J=7,5)	6,56 (d, 2H, J=7,5)	5,00 (dd, 1H, J=5, J=2,5)	4,63 (br, 1H)	3,53-3,41 (m, 2H)

Dựa vào phổ $^1\text{H-NMR}$, các proton của nhân thơm được quy kết với các tín hiệu từ 6,56 ppm đến 7,9 ppm (3 vòng thơm). Các tín hiệu tại $\delta = 3,53\text{-}3,41$ ppm có cường độ tích phân bằng 2 tách mũi *multiplet* được quy kết cho proton của nhóm CH_2 . Tín hiệu tại $\delta = 5,00$ ppm có cường độ tích phân bằng 1 dạng *doublet-doublet* ($J = 5\text{ Hz}$; $J = 2,5\text{ Hz}$) được quy kết cho proton của CH. Tín hiệu tại $\delta = 4,63$ ppm có cường độ tích phân bằng 1 dạng *singlet* được quy kết cho proton linh động của NH. Các kết quả quy kết trên hoàn toàn phù hợp với số liệu đã công bố trước đây.[7]

4. KẾT LUẬN

Nồng độ dung dịch ion Zn^{2+} dùng để trao đổi với xúc tác acid rắn ZSM là 1M cho kết quả xúc tác tốt nhất (42,2%). Thay đổi các xúc tác acid rắn khác nhau trao đổi ion kim loại

ứng dụng trong phản ứng Mannich, zeoliteA-Zn cho hiệu suất tạo sản phẩm 1,3-diphenyl-3-(phenylamino)propan-1-one cao nhất (57%). Kết quả này phù hợp với các giá trị của diện tích bề mặt riêng của các xúc tác.

ZINC-ION EXCHANGED SOLID ACID CATALYSIS FOR THE MANNICH REACTION

Le Thi Thuy, Do Thi Thanh, Le Thanh Thanh, Le Tin Thanh

ABSTRACT

The results of catalytic ability of zinc-ion exchanged solid acid catalysis (zeoliteA-Zn, ZSM-Zn and Bentonite-Zn) for Mannich reaction are presented. The obtained results showed that all of catalysis were able to catalyse for the Mannich reaction. The zeoliteA-Zn gave the best result. The structure of the β -amino carbonyl compound was confirmed by IR and ^1H -NMR spectral data.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A. Olmos, S. Rigolet, B. Louis, P. Pale (2012), “Design of Scandium-Doped USY Zeolite: An Efficient and Green Catalyst for Aza-Diels–Alder Reaction”, *J. Phys. Chem. C*, 116, 13661.
- [2] S. Chassaingc, A. Alixa, A. Olmosa, M. Kellerb, J. Sommerb, P. Palea (2010), “Metal-doped Zeolites as Green Catalysts for Organic Synthesis”, *Z. Naturforsch*, 65b, 783-790.
- [3] R. Maggi, A. Bello, C. Oro, G. Sartori, L. Soldi (2008), “AgY zeolite as catalyst for the effective three-component synthesis of propargylamines”, *Tetrahedron*, 64, 1435-1439.
- [4] M. K. Patil, M. Keller, B. M. Reddy, P. Pale, J. Sommer (2008), “Copper Zeolites as Green Catalysts for Multicomponent Reactions of Aldehydes, Terminal Alkynes and Amines: An Efficient and Green Synthesis of Propargylamines”, *Eur. J. Org. Chem.*, 26, 4440-4445.
- [5] A. Olmos, A. Alix, J. Sommer, P. Pale (2009), “Sc^{III}-Doped Zeolites as New Heterogeneous Catalysts: Mukaiyama Aldol Reaction”, *Chem. Eur. J.*, 15, 11229.
- [6] Vijikumar S. Marakatti, Anand B. Halgeri and Gana V. Shanbhag (2014), “Metal ion-exchanged zeolites as solid acid catalysts for green synthesis of Nopol from Prins reaction”, *Catalysis Science & Technology*, vol. 4, pp. 4065-4074.
- [7] M. P. Pachamuthu, K. Shanthi, R. Luque, A. Ramanathan (2013), “A solid acid catalyst for three component coupling reactions at room temperature”, *Green Chem.*, 15, 2158-2166.

- Ngày nhận bài: 15/09/2016
- Chấp nhận đăng: 5/10/2016

Liên hệ: Lê Thanh Thanh
 Trường Đại học Thủ Dầu Một
 Email: thanhht@tdmu.edu.vn