

TỔNG HỢP MỘT SỐ OXIM TRONG ĐIỀU KIỆN HÓA ÂM

Lê Ngọc Thạch ⁽¹⁾, Nguyễn Thị Minh ⁽²⁾, Lê Thị Ngọc Trâm ⁽³⁾, Trần Ngọc Ba ⁽³⁾

(1) Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(2) Trường Cao Đẳng Công Nghiệp 2; (3) Trường Đại học Cần Thơ

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Oxim có thể điều chế bằng nhiều phản ứng khác nhau từ nhiều nguồn chất nền khác nhau, trong đó từ phản ứng cộng thân hạch tác chất hidroxilamin vào nhóm định chức carbonil (aldehyd, ceton) là thông thường nhất [1]. Hầu hết các phản ứng thuộc loại này đều sử dụng hidroxilamin dưới dạng muối clorhidrat hidroxilamin trong những điều kiện phản ứng khác nhau [2,3,4,5]. Trong các phản ứng truyền thống muối clorhidrat được sử dụng với một lượng thừa, do đó baz cũng phải sử dụng một lượng thừa tương ứng. Một số phản ứng được kích hoạt bằng vi sóng để gia tăng vận tốc phản ứng [6,7] nhưng trong trường hợp này thường cho ra sản phẩm phụ hoặc phải thực hiện trong hệ thống kín với một khối lượng giới hạn.

Hiện nay, sự sử dụng hoá chất với lượng thừa trong các phản ứng tổng hợp hữu cơ đều được đề nghị nên tránh vì với cách thực hiện như vậy qui trình sản xuất đã thải ra môi trường xung quanh một lượng hóa chất càng ngày càng nhiều.

Song song đó, sự thực hiện phản ứng ở nhiệt độ phòng thí nghiệm ngày càng được đề cao vì như thế năng lượng để đạt được kết quả chỉ sử dụng ở mức thấp nhất mà độ an toàn khi thực hiện phản ứng lại cao [8].

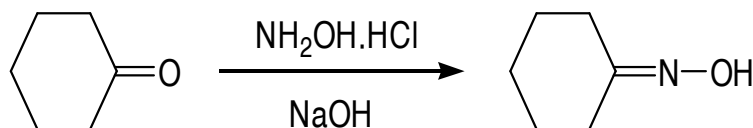
Sau cùng, đây là lần đầu tiên, siêu âm được đưa vào kích hoạt phản ứng oxim hóa với mong muốn làm tăng hiệu suất và thu ngắn thời gian phản ứng so với phương pháp khuấy từ truyền thống [9].

2. KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN

Clorhidrat hidroxilamin được chọn làm tác chất, chất nền là một số aldehyd và ceton thông dụng. Tất cả hóa chất đều được sử dụng theo phương trình tỉ lượng (tỉ lệ mol hợp chất carbonil: $\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}:\text{NaOH}$ là 1:1:1). Phản ứng được thực hiện trong bồn siêu âm ở nhiệt độ phòng. Hiệu suất phản ứng được xác định theo kết quả %GC.

2.1 Tổng hợp cyclohexanon oxim

Cyclohexanon oxim được điều chế theo phản ứng sau đây:



2.1.1 Khảo sát nồng độ dung dịch NaOH

Nhằm mục đích làm giảm thể tích của hỗn hợp phản ứng. Giữ nguyên thời gian phản ứng (3 phút), thay đổi nồng độ dung dịch NaOH, kết quả về hiệu suất ghi trong Bảng 1.

Bảng 1. Hiệu suất cyclohexanon oxim theo nồng độ dung dịch baz

STT	Nồng độ (M)	%GC	Hiệu suất (%)
1	2	90,04	85,10
2	5	90,14	85,09

3	10	90,41	85,92
---	----	-------	-------

Kết quả cho thấy nồng độ dung dịch NaOH ảnh hưởng rất ít đến hiệu suất phản ứng oxim hoá cyclohexanon. Do đó NaOH được pha ở nồng độ là 10 M để sử dụng trong phản ứng.

2.1.2 Khảo sát thời gian phản ứng

Giữ nguyên nồng độ NaOH (10 M) và khối lượng các hoá chất, thay đổi thời gian phản ứng, kết quả thu được ghi trong Bảng 2.

Kết quả cho thấy sau 10 phút hiệu suất phản ứng đạt được 95%, kéo dài thời gian phản ứng hiệu suất không tăng lên thêm.

Bảng 2. Hiệu suất cyclohexanon oxim theo thời gian

STT	Thời gian (phút)	%GC	Hiệu suất (%)
1	3	91,41	85,92
2	5	95,96	92,04
3	10	97,01	95,23
4	15	97,06	95,57

Thực hiện lại phản ứng nói trên bằng phương pháp khuấy từ ở nhiệt độ phòng trong 10 phút, hiệu suất phản ứng là 90%. Kết quả cho thấy hai phương pháp kích hoạt là siêu âm và khuấy từ cho hiệu suất không khác nhau nhiều.

2.2 Oxim hóa một số ceton khác

Áp điều kiện phản ứng tối ưu vừa tìm được trong trường hợp cyclohexanon sang một số ceton khác như: 2-butanon, acetophenon, benzalacetophenon. Kết quả về hiệu suất ghi trong Bảng 3.

Bảng 3. Hiệu suất phản ứng oxim hóa một số ceton khác

Cetoxim	Siêu âm		Khuấy từ	
	%GC	%H	%GC	%H
2-Butanon oxim	99,74	93,17	93,88	88,04
Acetophenon oxim	0	0	0	0
Benzalacetophenon oxim	0	0	0	0

Kết quả cho thấy với 2-butanon hiệu suất hiệu suất oxim thu được từ hai phương pháp kích hoạt không khác nhau nhiều. Nhưng đặc biệt là hai ceton hương phươg (acetophenon và benzalacetophenon) trong thời gian 10 phút phản ứng đã không xảy ra.

Do đó chúng tôi kéo dài thêm thời gian phản ứng đối với hai chất nền này. Kết quả được ghi trong Bảng 4.

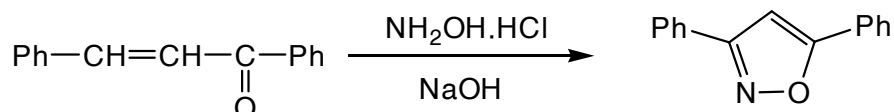
Bảng 4. Hiệu suất acetophenon oxim theo thời gian

STT	Thời gian (giờ)	%GC	Hiệu suất (%)
1	2	46,70	42,01
2	4	78,62	74,41
3	6	90,63	87,29

4	8	92,84	88,26
---	---	-------	-------

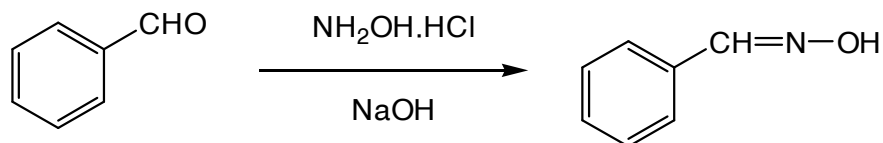
Như vậy sau 6 giờ chiếu xạ siêu âm hiệu suất phản ứng đạt được là 87%. Nhưng cũng trong cùng thời gian đó khi thực hiện phản ứng trong điều kiện khuấy từ hiệu suất phản ứng chỉ đạt được 20%.

Nhưng đối với benzalacetophenon phản ứng vẫn không xảy ra sau 6 giờ trong bồn siêu âm có thể vì carbon của nhóm định chức carbonil trong trường hợp này có tính thân hạch quá kém (vì mang hai nhóm thế phenil, một trực tiếp và một tiếp cách). Chỉ một ít benzalacetophenon (khoảng 4%) chuyển hóa thành 3,5-diphenylisoxazol theo phản ứng sau (xác định bằng phương pháp GC-MS).



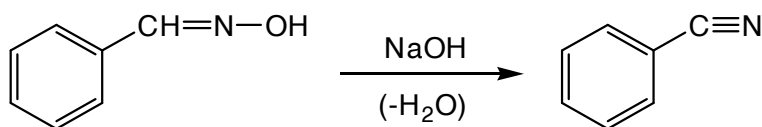
2.3 Oxim hóa benzaldehyd

Benzaldehyd được oxim hóa theo phản ứng sau đây



2.3.1 Khảo sát nồng độ dung dịch NaOH

Khác với trường hợp các cetoxim, aldoxim vì còn một hydrogen, nên có thể cho phản ứng khử nước trong môi trường baz thành benzonitril theo phản ứng sau.



Do đó chúng tôi phải khảo sát lại nồng độ dung dịch baz trong trường hợp này. Giữ nguyên thời gian phản ứng là 3 phút trong bồn siêu âm, các hoá chất cũng sử dụng trong điều kiện tỉ lượng mol, thay đổi nồng độ dung dịch baz, kết quả hiệu suất benzaloxim được ghi trong Bảng 5.

Bảng 5. Hiệu suất benzaloxim theo nồng độ dung dịch NaOH

STT	Nồng độ (M)	%GC		Hiệu suất (%)
		Benzonitril	Benzaloxim	
1	4	3,62	78,16	64,28
2	6	3,37	89,76	83,25
3	8	7,92	88,39	80,32
4	10	11,98	61,79	46,76

Kết quả khảo sát cho thấy nồng độ 6 M là thích hợp nhất.

2.3.2 Khảo sát thời gian siêu âm

Kết quả được ghi trong Bảng 6.

Bảng 6. Hiệu suất benzaldoxim theo thời gian chiếu xạ siêu âm

STT	Thời gian (phút)	%GC		Hiệu suất (%)
		Benzaldehyd	Benzaldoxim	
1	3	6,85	89,76	83,25
2	5	2,46	92,88	86,56
3	10	0,86	95,80	89,47
4	15	0	97,11	89,93

Nếu lặp lại phản ứng này trong điều kiện khuấy từ trong 10 phút thì hiệu suất của benzaldoxim chỉ có 58%.

2.4 Oxim hóa một số aldehyd khác

Áp dụng điều kiện (NaOH 6 M, 10 phút) trong trường hợp benzaldehyd vào một số aldehyd khác. Kết quả phản ứng oxim hóa được ghi trong Bảng 7.

Bảng 7. Hiệu suất một số aldoxim khác

Aldoxim	Siêu âm		Khuấy từ	
	%GC	Hiệu suất (%)	%GC	Hiệu suất (%)
Vanilin oxim	77,28	65,86	49,13	37,52
<i>trans</i> -Cinamaldehyd oxim	74,20	64,76	41,49	35,25
<i>n</i> -Butiraldehyd oxim	94,04	77,42	91,53	74,45

Tương tự như ceton, aldehyd chỉ phương cho phản ứng oxim hóa dễ dàng ngay trong điều kiện khuấy từ, còn aldehyd hương phương sự kích hoạt phản ứng oxim hóa bằng siêu âm tỏ ra rất hiệu quả hơn phương pháp khuấy từ.

3. KẾT LUẬN

- Phản ứng oxim hóa vẫn cho hiệu suất cao ngay khi sử dụng các hoá chất trong điều kiện tỉ lượng.
- Siêu âm hỗ trợ rất tốt cho phản ứng oxim hóa aldehyd lẫn ceton (làm tăng hiệu suất, vận tốc), rõ rệt nhất là trong trường hợp các hợp chất carbonil hương phương so với phương pháp khuấy từ truyền thống.

4 THỰC NGHIỆM TỔNG QUÁT

Cân vào bình cầu các hóa chất theo điều kiện tỉ lượng mol, NaOH được pha trong nước theo các nồng độ nhất định (M). Đặt bình cầu vào bồn siêu âm (Power Sonic 405, 40 KHz, 400 W) sao cho mực nước trong bồn cao hơn mực hỗn hợp phản ứng bên trong bình cầu. Chiếu xạ siêu âm trong những thời gian nhất định. Ly trích hỗn hợp sản phẩm bằng dietil eter. Rửa bằng nước cho đến khi trung hòa. Làm khan, thu hồi dung môi. Cân, ghi kết quả %GC, suy ra hiệu suất phản ứng. Trừ trường hợp cyclohexanon, các aldehyd và ceton bất đối xứng trong phản ứng oxim hóa đều cho ra một hỗn hợp sản phẩm hai đồng phân hình học *E* và *Z* (đồng phân *Z* thường rất ít so với đồng phân *E*). Kết quả về hiệu suất trong bài báo này được tính trên tổng số hai đồng phân.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Sahbari et al., *United States Patent* 6,235,935 May 22, (2001).
- [2]. Hashem Sharghi, Mona Hosseini Sarvari, *Synlett*, 1, 99-101 (2001).
- [3]. Jun-Jie Guo, Tong-Shou Jin, Su-Ling Zhang, Tong-Shuang Li, *Green Chemistry*, 3, 193-195 (2001).
- [4]. M. Osadchenko, A. P. Tomilov, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 75(3), 511-512 (2001).
- [5]. Hashem Sharghi, Mona Hosseini Sarvari, *J. Chem. Research (S)*, 24-25 (2000).
- [6]. Béatrice Touaux, Françoise Texer-Boullet, Jack Hamelin, *Heteroatom Chemistry*, 9(3), 351-354 (1998).
- [7]. Goverdhan L. Kad, Monica Bhandari, Jasamrit Kaur, Raman Rathee, Jasvinder Singh, *Green Chemistry*, 3, 275-277 (2001).
- [8]. James Clark, Duncan Macquarrie, *Handbook of Green Chemistry and Technology*, Blackwell, Oxford (2002).
- [9]. Jean-Louis Luche, *Synthetic Organic Sonochemistry*, Plenum, New York (1998).