

# NGHIÊN CỨU PHẢN ỨNG TỔNG HỢP NOPOL DÙNG VẬT LIỆU MAO QUẢN TRUNG BÌNH CHỨA THIẾC LÀM XÚC TÁC

Lê Thị Hòa\*, Đinh Quang Khiếu, Trần Thái Hòa

Khoa Hóa học, Đại học Khoa học Huế

\*Email: lethihoachem@gmail.com

Đến tòa soạn: 12/7/2012; nhận đăng: 1/11/2012

## TÓM TẮT

Bài báo này giới thiệu vật liệu mao quản trung bình MCM-41 chứa thiếc được tổng hợp bằng phương pháp trực tiếp đưa thiếc vào trong mạng MCM-41. Vật liệu Sn-MCM-41 tổng hợp được dùng làm chất xúc tác cho phản ứng ngưng tụ Prins của  $\beta$ -pinene và paraformaldehyde để tạo nopol. Bài báo đã nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng như nhiệt độ phản ứng, thời gian, dung môi và lượng chất xúc tác đưa vào phản ứng. Phản ứng này xảy ra với độ chuyển hóa của  $\beta$ -pinene là 27 % và độ chọn lọc nopol là 80 %.

*Từ khóa:* biến tính bề mặt bằng thiếc oxit, Sn-MCM-41, tổng hợp Sn-MCM-41, nopol, phản ứng Prins.

## 1. MỞ ĐẦU

Nopol có cấu tạo là 2-(7,7-dimethyl-4-bicyclo[3.1.1]hept-3-enyl)ethanol  $C_{11}H_{18}O$  và là nguyên liệu đầu để tổng hợp các sản phẩm trong các lĩnh vực khác nhau như là dược liệu, phụ gia thực phẩm, dược phẩm v.v. Nopol thường được tổng hợp theo 3 phương pháp sau: (1) trộn  $\beta$ -pinen và paraformaldehyde trong dung dịch acid acetic ở  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  được nopol acetate và xà phòng hóa chuyển về nopol; (2) gia nhiệt hỗn hợp  $\beta$ -pinen và paraformaldehyde với xúc tác đồng thể  $ZnCl_2$  ở  $115 - 120\text{ }^{\circ}\text{C}$  trong khoảng vài giờ; (3) cho  $\beta$ -pinen và paraformaldehyde vào autoclaving trong nhiều giờ từ  $150 - 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Tuy nhiên, cả 3 phương pháp trên đều tạo thành đồng phân nhân đơn vòng tạo ra các sản phẩm phụ khác và xảy ra ở nhiệt độ cao [1]. Điều này đã dẫn đến việc tìm ra chất xúc tác dị thể thay thế để khắc phục được những nhược điểm trên. Hiện nay, trên thế giới có công trình của tác giả Corma, Alarcon công bố về việc sử dụng vật liệu Sn-MCM-41 làm xúc tác cho phản ứng tổng hợp này [2, 3, 4].

Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu biến tính bề mặt vật liệu mao quản trung bình MCM-41 bằng kim loại thiếc làm xúc tác cho phản ứng tổng hợp Nopol và khảo sát các yếu tố như nhiệt độ, thời gian, dung môi đến hiệu suất phản ứng, độ chọn lọc của sản phẩm.

## 2. THỰC NGHIỆM

Vật liệu mao quản trung bình MCM-41 chứa thiếc (Sn-MCM-41) có thành phần gel là: 5,49 mmol CTAB, 14 mmol NaOH, 4,48 mmol  $SnCl_4$ , 44,8 mmol TEOS, 26,67 mmol  $H_2O$  được

tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt đã được công bố [5] dùng làm xúc tác cho phản ứng tổng hợp nopol.

Phản ứng tổng hợp nopol được thực hiện trong bình cầu 3 cổ dung tích 100 ml, một cổ được nối vào hệ thống sinh hàn hồi lưu, một cổ được đậy kín bằng nút cao su có gắn nhiệt kế và một cổ được nút kín để dùng lấy lượng sản phẩm. Hệ thống được đặt trong dầu và thực hiện phản ứng trong khoảng nhiệt độ từ 353K đến 373K trên bếp khuấy từ gia nhiệt Velp (Đức). Tốc độ khuấy từ được giữ cố định ở tốc độ 3.

Quy trình tổng hợp nopol như sau: Lấy 5 mmol  $\beta$ -pinen ( $d = 0,872$  g/l, Merck), 10 mmol paraformaldehyde ( $d = 0,87$  g/l, Merck) hòa tan trong 6 ml dung môi toluen ( $d = 1,09$  g/ml, Merck) và khối lượng xúc tác Sn-MCM-41 là 0,2 g. Sau các thời gian xác định, sản phẩm phản ứng được lấy ra làm lạnh, ly tâm tách xúc tác và được phân tích bằng GC (GC-HP 6890 – MS-HP- 5973). Độ chuyển hóa và độ chọn lọc được xác định bằng công thức sau:

$$X_P(\%) = \frac{C_P^0 - C_P}{C_P^0} \cdot 100 \quad S_N(\%) = \frac{C_N}{C_P^0 - C_P} \cdot 100$$

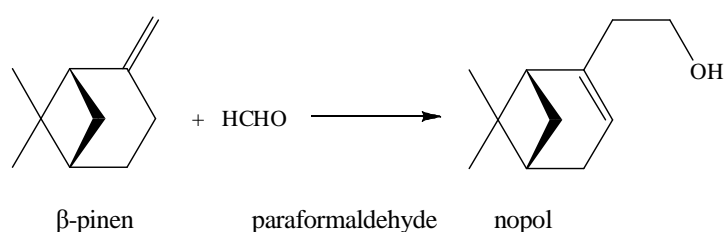
với  $X_P$  là độ chuyển hóa  $\beta$ -pinen,  $S_N$  là độ chọn lọc nopol,  $C_P^0$ ,  $C_P$ ,  $C_N$  tương ứng là nồng độ của  $\beta$ -pinen ban đầu, sau phản ứng và nồng độ của nopol.

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Vật liệu Sn-MCM-41 được tổng hợp và đặc trưng bằng XRD, SEM, hấp phụ và khử hấp phụ  $N_2$ , UV-Vis, EDX của nhóm tác giả theo công bố [5] có các thông số đặc trưng lỗ xốp như sau:

$d_{(100)}$ (Å)	$a_0$ (Å)	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	D (Å)	$V_{mes}$ (Å)
44,5	48,1	707	29,5	0,5

làm xúc tác cho phản ứng như sơ đồ 1:



Sơ đồ 1. Tổng hợp nopol từ phản ứng ngưng tụ  $\beta$ -pinen và paraformaldehyde

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến phản ứng được khảo sát ở ba nhiệt độ: 80 °, 90 °, 100 °C và thời gian phản ứng tiến hành ở 6 giờ, 9 giờ và 12 giờ. Kết quả được đưa ra ở bảng 1 cho thấy khi thời gian phản ứng là 6 giờ, nhiệt độ tăng từ 80 °C đến 90 °C thì phản ứng gần như chưa xảy ra và khi nhiệt độ tăng đến 100 °C thì phản ứng có xảy ra nhưng chậm (độ chuyển hóa  $\beta$ -pinen 5,4 %). Khi thời gian phản ứng là 9 giờ thì độ chuyển hóa  $\beta$ -pinen tăng đạt giá trị 22,6 % ở 90 °C và cho độ chọn lọc

Nghiên cứu phản ứng tổng hợp Nopol dùng vật liệu mao quản trung bình chứa thiếc làm xúc tác

nopol là cao nhất 81,6 %. Khi thời gian phản ứng là 12 giờ, độ chuyển hóa  $\beta$ -pinen là cao ở 80°C, 100 °C tương ứng 32 % , 45 % nhưng độ chọn lọc nopol thấp tương ứng 7,31 %, 42,4 % vì ở nhiệt độ này tạo ra nhiều sản phẩm đồng phân như camphene, limonene, 5,7octadien-2-ol,2,6-dimethyl... là các đồng phân được hình thành từ sự chuyển vị đồng phân của  $\beta$ -pinen . Phản ứng này được xúc tác bởi tâm axit có trong vật liệu làm xúc tác Sn-MCM-41. Việc đưa thiếc vào trong mao quản trung bình có vai trò để làm tâm xúc tác. Như vậy, trong điều kiện khảo sát thì nhiệt độ 90°C, thời gian phản ứng 12 giờ là điều kiện tối ưu để tổng hợp phản ứng nopol nên được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

*Bảng 1. Ảnh hưởng của thời gian, nhiệt độ đến độ chuyển hóa  $\beta$ -pinen và độ chọn lọc nopol*

Nhiệt độ (K)	Thời gian (giờ)	Độ chuyển hóa $\beta$ -pinen (%)	Độ chọn lọc nopol (%)	Hiệu suất (%)
353	6	0	0	0
353	9	0.1	Trace	-
353	12	32.0	7,31	2.4
363	6	0.9	Vết	-
363	9	22.6	81.6	18.4
363	12	27.0	80.0	21.6
373	6	5.4	13.8	7.5
373	9	9.6	12.4	11.9
373	12	45.0	42.4	19.1

*Bảng 2. Ảnh hưởng của dung môi đến độ chuyển hóa  $\beta$ -pinen và độ chọn lọc nopol*

Dung môi	Hằng số điện môi [7]	Độ chuyển hóa $\beta$ -pinene (%)	Độ chọn lọc nopol (%)	Hiệu suất (%)
Toluen	2.4	22.6	81,6	18,4
Methanol	33,0	2,1	41,2	0,9
Etanol	24,6	2,1	41,6	0,9
Propanol	20,0	2,5	100,0	2,5
n-butanol	18,0	2,0	100,0	2,0
acetonitril	37,5	18,1	80,1	14,5

Bảng 2 cho thấy các dung môi ancol có chứa proton thì không tạo điều kiện cho sự tạo thành sản phẩm nopol hay sản phẩm nopol được bảo vệ trong dung môi phân cực. Cụ thể là đi từ dung môi methanol đến n-butanol có hằng số điện môi giảm dần thì sự tạo thành sản phẩm nopol tăng dần. Mặt khác, do paraformaldehyde không tan trong dung môi metanol, etanol, propanol, n-butanol làm cho hiệu suất của phản ứng tổng hợp nopol là thấp [6]. Đối với dung môi không proton như toluene, acetonitril thì độ chuyển hóa  $\beta$ -pinen và độ chọn lọc nopol tăng lên một cách đáng kể. Dung môi acetonitril là dung môi lưỡng cực cho hiệu suất phản ứng thấp hơn so với dung môi không phân cực là toluene. Như vậy, dung môi toluene là dung môi phù hợp cho phản ứng tổng hợp nopol.

Ảnh hưởng của tỉ lệ mol Sn/Si đến phản ứng cũng được nghiên cứu. Kết quả nghiên cứu hai tỉ lệ mol Sn/Si là 0,1 và 0,07 được đưa ra ở bảng 3 cho thấy tỉ lệ mol Sn/Si lớn hay hàm lượng thiếc trong mao quản nhiều làm tăng độ chuyển hóa  $\beta$ -pinen từ 10,7 % lên 22,6 % ở 9 giờ và 12,7 % lên 27 % ở 12 giờ. Điều này là do sự tăng số tâm hoạt tính thiếc dẫn đến độ chuyển hóa tăng.

Bảng 3. Ảnh hưởng của tỉ lệ mol Sn/Si đến độ chuyển hóa  $\beta$ -pinen và độ chọn lọc nopol

Mẫu	Độ chuyển hóa $\beta$ -pinen			Độ chọn lọc nopol		
	6 giờ	9 giờ	12 giờ	6 giờ	9 giờ	12 giờ
Sn-MCM-41(0,1)	0,9	22,6	27,0	Vết	81,6	80,0
Sn-MCM-41(0,07)	0	10,7	12,7	0	77,5	74,6

Khối lượng chất xúc tác có ảnh hưởng đến độ chuyển hóa  $\beta$ -pinen. Khi tăng khối lượng xúc tác lên 0,3 g, 0,4 g thì độ chuyển hóa tương ứng là 28,2 % , 32,3 % nhưng độ chọn lọc nopol giảm 68,1 % , 61,3 %. Điều này là do  $\beta$ -pinen có liên kết nối đôi C = C dễ chuyển thành ion carben và khi có mặt xúc tác tâm axit Bronsted sự chuyển vị đồng phân  $\beta$ -pinen nhanh dẫn đến sắp xếp lại thành các đồng phân đơn vòng hay dị vòng [8], do đó lượng  $\beta$ -pinen cho phản ứng ngưng tụ Prins giảm dẫn đến độ chọn lọc nopol giảm.

Chất xúc tác sau khi dùng được sử dụng lại bằng cách rửa với acetone ở 50 °C để loại bỏ hết các chất hữu cơ và phục hồi bằng cách nung ở 200 °C trong 3 giờ được đưa ra ở bảng 4. Kết quả cho thấy sau hai lần sử dụng độ chuyển hóa  $\beta$ -pinen giảm nhưng độ chọn lọc sản phẩm nopol tăng. Điều này là do hoạt tính của chất xúc tác giảm làm cho độ chuyển hóa  $\beta$ -pinen giảm. Mặt khác, khi hoạt tính của chất xúc tác giảm dẫn đến sự chuyển vị  $\beta$ -pinen là khó hơn so với khi dùng xúc tác ban đầu nên các sản phẩm đồng phân của  $\beta$ -pinen ít được tạo ra làm tăng độ chọn lọc nopol [8]. Ngoài ra, phản ứng cũng được thực hiện khi không có chất xúc tác, kết quả độ chuyển hóa  $\beta$ -pinen bằng 0 cho thấy rằng phản ứng không xảy ra khi không có mặt chất xúc tác.

Bảng 4. Ảnh hưởng của sự phục hồi xúc tác đến độ chuyển hóa  $\beta$ -pinen và độ chọn lọc nopol

	Độ chuyển hóa $\beta$ -pinen (%)	Độ chọn lọc nopol (%)	Hiệu suất (%)
Ban đầu	27,0	80,0	21,6
Sử dụng lại lần 1	18,5	85,9	15,9
Sử dụng lại lần 2	17,8	86,3	15,2
Không xúc tác	0	0	0

#### 4. KẾT LUẬN

Vật liệu mao quản trung bình MCM-41 chứa thiếc tổng hợp là có hoạt tính xúc tác cho phản ứng ngưng tụ Prins của  $\beta$ -pinen và paraformaldehyde để tạo nopol. Chất xúc tác Sn-MCM-41 cho độ chuyển hóa  $\beta$ -pinen là 27 % với độ chọn lọc nopol là 80 %. Độ chuyển hóa và độ chọn lọc bị ảnh hưởng bởi các yếu tố như nhiệt độ, thời gian, dung môi, tỉ lệ mol Sn/Si, khối lượng chất xúc tác đưa vào. Điều kiện tối ưu nghiên cứu để tổng hợp phản ứng nopol là thời gian 12 giờ, nhiệt độ là 90 °C với tỉ lệ số mol  $\beta$ -pinen: paraformaldehyde = 1: 2 và tỉ lệ số mol Sn/Si là 0,1.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bain J. P. - J. Am Chem Soc **68** (1946) 638-641.
2. Corma A., Renz. M. - Arkivoc (2007) 40-48.
3. Corma A, Iborra S., Mifsud M., and Renz M. - Mesoporous molecular sieve Sn-MCM-41 as Baeyer-Villiger oxidation catalyst for sterically demanding aromatic and  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated aldehydes, Arkivoc (2005) 124-132.
4. Alarcon E. A, Aida L.Villa - Characterization of Sn- and Zn- loaded MCM-41 catalyst for nopol synthesis, Microporous and Mesoporous Materials **122** (2009) 208-215.
5. Lê Thị Hòa, Đinh Quang Khiếu, Trần Thái Hòa - Nghiên cứu tổng hợp vật liệu mao quản trung bình Sn-MCM-41 có cấu trúc mao quản trung bình trật tự với hàm lượng thiếc cao bằng phương pháp thủy nhiệt, Tạp chí Hóa học **48** (5A) (2010) 76-81.
6. Alarcon. E. A, Correa. L, Montes. C, Aida L. V. - Nopol production over Sn-MCM-41 synthesized by different procedures-solvent effects, Microporous Mesoporous Mater. **136** (2010) 59-67.
7. Liu. Z. C, Chen. H.R, Huang. W.M, Gu. J.L, Bu W.B, Hua Z.L, Shi J. L. - Mic. Mes. Mat. **89** (2005) 270-275.
8. Wang Tu. X, Hua. W, Yeu. Y, Gao. Z. - Microporous Mesoporous Mater. **142** (2011) 82.

## ABSTRACT

### NOPOL SYNTHESIS OVER TIN INCORPORATED MESOPOROUS MCM-41 CATALYST

Le Thi Hoa\*, Dinh Quang Khieu, Tran Thai Hoa

*Faculty of Chemistry, Hue University of Science*

\*Email: lethihoachem@gmail.com

In the present paper, tin modified MCM-41 materials (Sn-MCM-41) were synthesized through the direct incorporation of tin oxide into MCM-41 framework. The Sn-MCM-41 samples have been used for the synthesis of nopol by Prins condensation of  $\beta$ -pinene and paraformaldehyde. The influence of various reaction parameters such as reaction temperature, time, solvent and catalyst loading have been investigated. It gave 27 % conversion of  $\beta$ -pinene with 80 % selectivity to nopol.

**Keyword:** tin oxide modified MCM41, Sn-MCM41, synthesis of Sn-MCM41, nopol, Prins reaction.