

**ĐIỀU CHẾ PCC/KAOLIN LÀM XÚC TÁC TRONG PHẢN ỨNG OXI HOÁ
ANCOL BENZYLIC THÀNH BENZANDEHIT**

*Nguyễn Văn Bình, Nguyễn Thị Trâm Châu
Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế
Nguyễn Thành Danh
Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam*

TÓM TẮT

Điều chế chất oxi hóa PCC/Kaolin và ứng dụng trong phản ứng oxi hóa ancol benzylic thành benzandehit. Qua đó khảo sát một số điều kiện phản ứng (thời gian phản ứng, khối lượng chất xúc tác và nhiệt độ phản ứng) trên máy khuấy từ. Đồng thời so sánh thời gian phản ứng này trên hai thiết bị khuấy từ và bồn siêu âm.

I. Mở đầu

Kaolin là nguyên liệu khoáng rẻ tiền và có sẵn ở huyện A Lưới, tỉnh Thừa Thiên Huế. Pyridinium clorocromat (PCC) là chất oxi hoá ancol có tính chọn lọc cao, sản phẩm tạo andehit hoặc xeton, ít khi oxi hoá lên axit. Loại hoá chất này có giá thành cao, khó bảo quản do khả năng hấp phụ nước lớn, đặc biệt trong điều kiện không khí ẩm ở nước ta. Do vậy, khi thực hiện phản ứng oxi hoá ancol đã làm tăng sự hình thành axit cacboxylic. Mặt khác, hỗn hợp thu được sau phản ứng còn lẫn pyridin và crom gây khó khăn cho việc xử lý sản phẩm [4]. Để giảm thiểu các vấn đề trên, chúng tôi tiến hành điều chế xúc tác PCC/Kaolin bằng phương pháp tẩm chất oxi hoá PCC lên kaolin đã hoạt hoá. Sau đó, tiến hành khảo sát tính oxi hoá của nó qua phản ứng chuyển hoá ancol benzylic thành benzandehit trên thiết bị khuấy từ và bồn siêu âm để tìm điều kiện tối ưu cho phản ứng.

II. Thực nghiệm

2.1. Hoá chất, dụng cụ và thiết bị

- *Hoá chất:* ancol benzylic, dietyl ete, axeton, dung dịch HCl, diclometan, sắc ký lớp mỏng (TLC) trên bản nhôm, Silica gel dạng 60 F₂₅₄.

- *Thiết bị và dụng cụ:* Cột sắc ký (20-400 mesh, E Merck, Darmstadt, Đức), bồn siêu âm UC 45kHz (Đài Loan), máy cô quay HEIDOLPH 4000, tủ sấy, máy khuấy từ hiệu ARE - VELR[®] Scientifical, máy bơm chân không Trung Quốc, chân không 0,1 bar.

2.2. Cách tính hiệu suất của phản ứng (dựa vào độ sạch của sản phẩm trên GC)

Theo công thức sau:

- Khối lượng ancol benzylic $C_6H_5CH_2OH$ trong hỗn hợp phản ứng đầu:

$$m_{C_6H_5CH_2OH} = d \cdot V_0$$

Trong đó: d : Khối lượng riêng của ancol benzylic (1,05 g/mL).

V_0 : Thể tích của ancol benzylic (0,25 mL).

- Số mol ancol benzylic $C_6H_5CH_2OH$, benzandehit C_6H_5CHO , và axit benzylic C_6H_5COOH trong hỗn hợp phản ứng đầu:

$$n_{C_6H_5CH_2OH} = \frac{m_{C_6H_5CH_2OH}}{M_{C_6H_5CH_2OH}} = n_{C_6H_5CHO} = n_{C_6H_5COOH}$$

- Khối lượng benzandehit C_6H_5CHO , axit benzoic C_6H_5COOH tính theo lý thuyết:

$$m_{C_6H_5CHO(LT)} = n_{C_6H_5CHO} \cdot M_{C_6H_5CHO}$$

$$m_{C_6H_5COOH(LT)} = n_{C_6H_5COOH} \cdot M_{C_6H_5COOH}$$

Trong đó: $M_{C_6H_5CH_2OH}$: Phân tử lượng của ancol benzylic (108 đvC).

$M_{C_6H_5CHO}$: Phân tử lượng của benzandehit (106 đvC).

$M_{C_6H_5COOH}$: Phân tử lượng của axit benzoic (122 đvC).

- Khối lượng benzandehit C_6H_5CHO , axit benzoic C_6H_5COOH thực tế thu được sau phản ứng (tính theo phần trăm benzandehit, axit benzoic trên GC):

$$m_{C_6H_5CHO(TT)} = m_{sp} \cdot \%_{C_6H_5CHO(GC)}$$

$$m_{C_6H_5COOH(TT)} = m_{sp} \cdot \%_{C_6H_5COOH(GC)}$$

Trong đó: m_{sp} : Khối lượng sản phẩm thu được sau phản ứng.

$\%_{C_6H_5CHO(GC)}$: Phần trăm benzandehit trên phổ GC.

$\%_{C_6H_5COOH(GC)}$: Phần trăm axit benzoic trên phổ GC.

- Hiệu suất chuyển hoá ancol benzylic thành benzandehit:

$$H_1 = \frac{m_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}_{(\text{TT})}}}{m_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}_{(\text{LT})}}} \cdot 100\%$$

- Hiệu suất chuyển hoá ancol benzylic thành axit benzoic:

$$H_2 = \frac{m_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{(\text{TT})}}}{m_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{(\text{LT})}}} \cdot 100\%$$

- Hiệu suất chuyển hoá ancol benzylic thành benzandehit và axit benzoic:

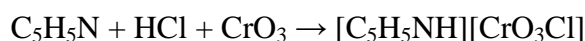
$$H_3 = H_1 + H_2$$

- Độ chọn lọc của benzandehit:

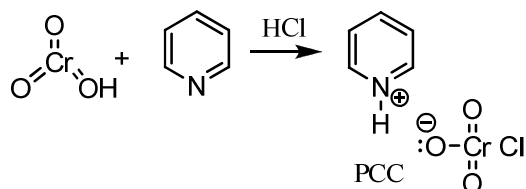
$$S = \frac{H_1}{H_3} \cdot 100\%$$

2.3. Điều chế chất xúc tác PCC/Kaolin

Năm 1975, *Corey* và *Suggs* [2] điều chế PCC bằng cách thêm một đương lượng pyridin vào một đương lượng crom (VI) trioxit (CrO_3) và axit HCl đậm đặc:



Trong qui trình này đã tạo ra sản phẩm độc hại cromyl clorua (CrO_2Cl_2). Để tránh sự bất lợi này, chúng tôi sử dụng cách tổng hợp của *Agarwal* (1990) [1], crom (VI) trioxit được xử lý với pyridinium clorua: $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+]\text{Cl}^- + \text{CrO}_3 \rightarrow [\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}][\text{CrO}_3\text{Cl}]$



Lắp hệ thống khuấy cơ, bình ba cổ 250 mL, phễu nhỏ giọt, phía dưới bình lắp bồn siêu âm nhiệt độ ở 40°C . Cho vào bình ba cổ 11 mL axit HCl 6M, nhỏ giọt 4,75g pyridin khan, vừa khuấy vừa chạy siêu âm trong 10 phút ở 40°C . Nhỏ giọt tiếp 6g dung dịch crom (VI) trioxit, vừa khuấy vừa chạy siêu âm trong 15 phút ở 40°C . Lấy bồn siêu âm ra, làm lạnh bình bằng đá muối cho đến khi chất rắn vàng cam tạo thành (PCC). Lắp lại bồn siêu âm và tiếp tục vừa khuấy vừa chạy siêu âm ở 40°C cho đến khi chất rắn chuyển lại thành dung dịch thì thêm tiếp 20g kaolin đã axit hoá vào, vừa khuấy vừa chạy siêu âm ở 40°C trong 1 giờ. Thêm vào hỗn hợp 50 mL axeton rồi khuấy thêm 10 phút nữa. Cho hỗn hợp ra cốc thuỷ tinh 500 mL, để lắng và gạn phần nước trong ra. Dem phần rắn làm khô trong chân không 3 giờ đến khô dung môi, được chất bột màu vàng cam (PCC/Kaolin).

2.4. Phản ứng oxi hoá chuyển ancol benzylic thành benzandehit

Sắc ký khí (GC) thực hiện trên máy Hewlett-Packard 6890 Series II (USA). Sắc ký khí ghép khối phổ (GC/MS) thực hiện trên máy Agilent Technologies 6890N (USA)

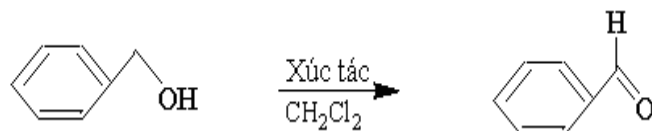
Phản ứng được tiến hành trong bình tam giác 100 mL. Cho 0,25 mL ancol benzylic trong 20 mL dung môi CH_2Cl_2 , thêm chất xúc tác đúng lượng cần khảo sát vào bình phản ứng có lắp hệ thống thổi khí N_2 . Sau khi phản ứng kết thúc, thêm vào hỗn hợp 50 mL dietyl ete ($\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ khan, lắc và để lắng dung dịch. Lọc dung dịch sau phản ứng qua sắc ký \varnothing 20 mm, nhồi 10 g silica gel, dung môi là dietyl ete. Tiến hành cô đuổi dung môi, thu được sản phẩm.

Các phản ứng được tiến hành trên hai thiết bị khuấy từ và siêu âm với các điều kiện khảo sát:

- a. Khuấy từ: - Thời gian: 60 phút, 90 phút, 120 phút.
- Khối lượng xúc tác: 2g; 3,5g; 5g.
- Nhiệt độ phản ứng: 0°C , 30°C (nhiệt độ phòng), 35°C .
- b. Siêu âm: - Thời gian: 5 phút, 15 phút, 25 phút.
- Khối lượng: 3,5g.
- Nhiệt độ phòng.

III. Kết quả và thảo luận

Hoạt tính xúc tác PCC/kaolin được khảo sát trên phản ứng oxi hoá ancol benzylic thành benzandehit.

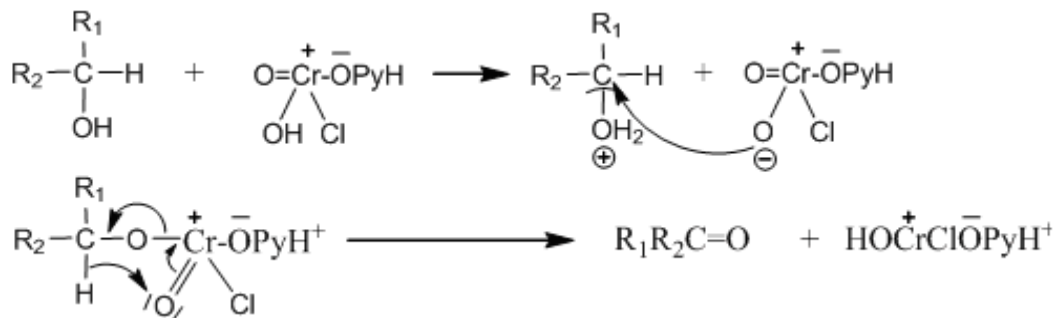


Dựa theo tài liệu [5], chúng tôi đề xuất cơ chế phản ứng có thể xảy ra như sau:

Cơ chế 1: Trực tiếp



Cơ chế 2: Qua trung gian phức cromat



(Phức trung gian cromat)

Trong đó R₁ là hydro và R₂ là hydrocacbon.

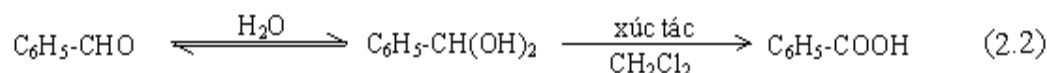
3.1. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất chuyển hoá trên máy khuấy từ

Bảng 1. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất phản ứng trên máy khuấy từ

Thời gian (phút)	Hàm lượng benzandehit trên GC (%)	Hàm lượng benzoic trên GC (%)	Khối lượng sản phẩm (m _{sp} ; gam)	Hiệu suất chuyển hoá benzylic thành benzandehit (%)	Hiệu suất chuyển hoá benzylic thành benzoic (%)	Hiệu suất chuyển hoá của benzylic (%)	Độ chọn lọc tạo benzandehit (%)
0	89,17	0,00	0,2541	87,96	0,00	87,96	100,00
0	90,88	9,12	0,2575	90,84	7,92	98,76	91,98
20	83,26	16,74	0,2610	84,36	14,74	99,10	85,13

Tại thời gian 90 phút, hiệu suất chuyển hoá tạo benzandehit là cao nhất (90,84%) và độ chọn lọc là tối đa (100%). Khi tăng thời gian phản ứng từ 60 phút, 90 phút, 120 phút, hiệu suất chuyển hoá của benzylic có tăng nhưng độ chọn lọc benzandehit lại giảm.

Thời gian đầu phản ứng, lượng benzandehit tăng nhưng nếu phản ứng thực hiện trong thời gian dài thì một phần benzandehit sẽ bị oxi hoá tiếp lên axit benzoic do có hơi ẩm. Nói cách khác, tùy thuộc vào điều kiện phản ứng mà trong hệ sẽ xảy ra các phản ứng sau:



Phản ứng (2.1) làm tăng lượng benzandehit, phản ứng (2.2) làm giảm lượng

benzandehit. Khi kéo dài thời gian, phản ứng (2.1) xảy ra đã làm cho lượng ancol trong hỗn hợp giảm. Trong khi đó lượng benzandehit tạo ra nhiều sẽ bị hấp phụ trên bề mặt xúc tác, đồng thời với sự có mặt hơi nước đã làm oxi hoá tiếp thành axit benzoic (2.2). Do đó, hiệu suất chuyển hoá thành benzandehit giảm dần, còn hiệu suất tạo axit benzoic tăng dần.

Để có sản phẩm mong muốn là benzandehit, chọn thời gian phản ứng 90 phút.

3.2. Ảnh hưởng của khối lượng xúc tác đến hiệu suất chuyển hoá trên máy khuấy từ

Bảng 2. Ảnh hưởng của khối lượng xúc tác đến hiệu suất phản ứng trên máy khuấy từ

Khối lượng (gam)	Hàm lượng benzandehit trên GC (%)	Hàm lượng benzoic trên GC (%)	Khối lượng sản phẩm (m_{sp} ; gam)	Hiệu suất chuyển hoá benzylic thành benzandehit (%)	Hiệu suất chuyển hoá benzylic thành benzoic (%)	Hiệu suất chuyển hoá của benzylic (%)	Độ chọn lọc tạo benzandehit (%)
2	59,83	0,00	0,2556	59,37	0,00	59,37	100,00
3,5	100,00	0,00	0,2535	98,41	0,00	98,41	100,00
5	90,88	9,12	0,2575	90,84	7,92	98,76	91,98

Với khối lượng xúc tác 2g thì quá trình chuyển hoá tạo benzandehit còn thấp, lượng ancol benzylic vẫn chưa phản ứng hết. Khi tăng lượng xúc tác lên 3,5g thì quá trình tạo benzandehit đạt hiệu suất cao (98,41%). Khi tiếp tục tăng khối lượng xúc tác lên 5g thì hiệu suất chuyển hoá tạo benzandehit giảm xuống, trong khi đó hiệu suất chuyển hoá axit benzoic tăng làm giảm độ chọn lọc tạo benzandehit.

Như vậy, nếu khối lượng xúc tác nhỏ thì diện tích bề mặt nhỏ và nồng độ chất oxi hoá thấp, nên số lượng phân tử ancol benzylic bị hấp phụ và bị oxi hoá không cao, dẫn đến quá trình oxi hoá ancol benzylic thành benzandehit đạt hiệu suất thấp. Khi tăng khối lượng xúc tác (3,5g) thì làm tăng diện tích bề mặt và nồng độ chất oxi hoá, dẫn đến lượng benzandehit tạo thành trong hỗn hợp đạt cực đại, xảy ra phản ứng (2.1). Khi tiếp tục tăng khối lượng xúc tác (5g) thì khi đó lượng ancol benzylic đã hết, lượng benzandehit tạo thành trong hỗn hợp phản ứng bị hấp phụ trên bề mặt của xúc tác và bị oxi hoá tiếp. Xảy ra đồng thời hai phản ứng (2.1) và (2.2). Phản ứng (2.2) xảy ra nhanh nên độ chuyển hoá tạo benzoic tăng nhanh làm giảm lượng benzandehit, độ chọn lọc giảm. Chọn khối lượng xúc tác 3,5g là thích hợp.

3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến hiệu suất chuyển hoá trên máy khuấy từ

Bảng 3. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất phản ứng trên máy khuấy từ

Nhiệt độ (°C)	Hàm lượng benzandehit trên GC (%)	Hàm lượng benzoic trên GC (%)	Khối lượng sản phẩm (m _{sp} ; gam)	Hiệu suất chuyển hoá benzylic thành benzandehit (%)	Hiệu suất chuyển hoá benzylic thành benzoic (%)	Hiệu suất chuyển hoá của benzylic (%)	Độ chọn lọc tạo benzandehit (%)
0	47,17	3,49	0,2599	47,59	3,06	50,56	93,96
30	100,00	0,00	0,2535	98,41	0,00	98,41	100,00
35	82,75	17,25	0,2596	83,39	15,10	98,49	84,67

Quá trình chuyển hoá tạo benzandehit đạt hiệu suất cao (98,41%) tại nhiệt độ 30°C (nhiệt độ phòng). Khi tiếp tục tăng nhiệt độ lên 35°C thì hiệu suất chuyển hoá tạo benzandehit giảm xuống, hiệu suất chuyển hoá tạo axit benzoic tăng làm giảm độ chọn lọc.

Khi tăng nhiệt độ 0°C, 30°C (nhiệt độ phòng) và 35°C, trong điều kiện khuấy từ liên tục, hiệu suất chuyển hoá của ancol benzylic tăng dần, nhưng hiệu suất tạo benzandehit giảm, độ chọn lọc giảm. Tại nhiệt độ quá thấp (0°C) đã làm tăng độ ẩm trong bình phản ứng. Do đó, một phần benzandehit đã chuyển hoá thành axit benzoic (phản ứng 2.2) mặc dù lượng ancol benzylic chưa chuyển hoá hết. Phản ứng (2.1) và (2.2) đã diễn ra đồng thời tại nhiệt độ 0°C.

Như vậy, để có sản phẩm mong muốn là benzandehit khi thực hiện phản ứng trên máy khuấy từ, chúng tôi chọn nhiệt độ phản ứng là 30°C (nhiệt độ phòng).

3.4. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu suất chuyển hoá trên bồn siêu âm

Bảng 4: Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất phản ứng trên siêu âm

Thời gian (phút)	Hàm lượng benzandehit trên GC (%)	Hàm lượng benzoic trên GC (%)	Khối lượng sản phẩm (m _{sp} ; gam)	Hiệu suất chuyển hoá benzylic thành benzandehit (%)	Hiệu suất chuyển hoá benzylic thành benzoic (%)	Hiệu suất chuyển hoá của benzylic (%)	Độ chọn lọc tạo benzandehit (%)
5	83,36	0,00	0,2544	82,32	0,00	82,32	100,00
15	100,00	0,00	0,2509	97,40	0,00	97,40	100,00
25	91,04	8,96	0,2540	89,77	7,68	97,45	92,12

Quá trình chuyển hoá tạo benzandehit đạt hiệu suất cao (97,40%) tại thời gian 15 phút. Khi tăng thời gian phản ứng từ 5 phút, 15 phút, 25 phút thì độ chuyển hoá của ancol benzylic tăng, độ chọn lọc tạo benzandehit giảm.

Chúng ta có thể so sánh quá trình chuyển hoá ancol benzylic thành benzandehit khi thực hiện phản ứng trên máy khuấy từ và bồn siêu âm thể hiện trong bảng sau;

Bảng 5. So sánh khả năng phản ứng trên khuấy từ và siêu âm

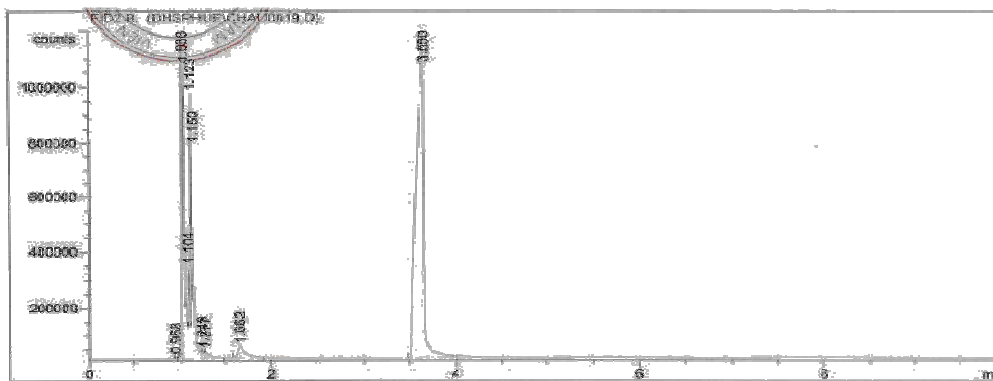
Thiết bị	Thời gian (phút)	%GC của benzandehit (%)	Hiệu suất tạo benzandehit (%)	Hiệu suất tạo axit benzoic (%)	Độ chọn lọc tạo benzandehit (%)
Khuấy từ	90	100,00	98,41	0,00	100,00
Siêu âm	15	100,00	97,40	0,00	100,00

Khi thực hiện phản ứng oxi hoá ancol benzylic trên máy khuấy từ đạt hiệu suất chuyển hoá tạo benzandehit cao (98,41%), độ chọn lọc tối đa (100%) thì cần thời gian phản ứng là 90 phút. Nhưng với thiết bị bồn siêu âm để đạt hiệu suất chuyển hoá tạo benzandehit 97,40%, độ chọn lọc 100% thì chỉ cần thời gian phản ứng là 15 phút.

Nhìn chung, khi thực hiện phản ứng oxi hoá ancol trên thiết bị bồn siêu âm xảy ra nhanh (15 phút), giúp rút ngắn được thời gian phản ứng rất nhiều mà không làm giảm hiệu suất tạo benzandehit và độ chọn lọc phản ứng cao. Ngược lại, cũng với kết quả phản ứng đạt được gần như nhau nhưng trên máy khuấy từ thì đòi hỏi thời gian phản ứng dài (90 phút). Do khi thực hiện phản ứng trên bồn siêu âm đã cung cấp một dạng năng lượng để thúc đẩy phản ứng. Chính sóng siêu âm tạo ra những bọt nhỏ và làm vỡ các bọt khí, sinh ra áp suất hàng trăm atm và nhiệt độ cục bộ có thể lên tới nghìn độ, làm xáo trộn rất tốt hỗn hợp phản ứng, làm tăng sự tiếp xúc giữa các phân tử ancol benzylic với chất xúc tác rắn AK-PCC đạt đến mức tối đa.

Như vậy, để có được sản phẩm mong muốn là benzandehit trong điều kiện tối ưu nhất chúng tôi chọn thiết bị phản ứng là bồn siêu âm ở nhiệt độ phòng (30⁰C) với thời gian 15 phút.

IV. Kết luận



Hình 1. Kết quả GC của phản ứng chuyển hoá ancol benzylic trên bồn siêu âm (thời gian: 15 phút, khối lượng xúc tác 3,5g, nhiệt độ phòng). Độ chọn lọc benzandehit 100%.

Chúng tôi đã điều chế được xúc tác PCC/Kaolin có tính chọn lọc cao, chỉ oxi hoá ancol thành andehit, ít khi tạo sản phẩm axit và dễ bảo quản ở điều kiện thường trong thời gian dài mà vẫn sử dụng tốt. Đặc biệt xúc tác này sẽ không phá vỡ liên kết đôi (C=C) và các nhóm chức khác trong ancol [2], [4], [5]. PCC/Kaolin là chất oxi hoá có nhiều ưu điểm đóng vai trò quan trọng trong các phản ứng tổng hợp hữu cơ và có thể điều chế trong điều kiện phòng thí nghiệm ở nước ta. Đã xác định được điều kiện tối ưu cho xúc tác PCC/Kaolin trong phản ứng chuyển hoá ancol benzylic thành benzandehit. Đồng thời so sánh được khả năng phản ứng trên hai thiết bị khuấy từ và bồn siêu âm, kết quả cho thấy phản ứng trên bồn siêu âm xảy ra nhanh (15 phút) và đạt hiệu suất tạo benzandehit cao.

- *Khuấy từ*: đạt hiệu suất 98,41%, độ chọn lọc 100%.

+ Thời gian phản ứng: 90 phút

+ Khối lượng xúc tác: 3,5g

+ Nhiệt độ phản ứng: 30⁰C

+ Dung môi CH₂Cl₂: 20 mL

+ Áp suất thường

- *Bồn siêu âm*: đạt hiệu suất 97,40%, độ chọn lọc 100%

+ Thời gian phản ứng: 15 phút

+ Khối lượng xúc tác: 3,5g

+ Nhiệt độ phản ứng: 30⁰C

+ Dung môi CH₂Cl₂: 20 mL

+ Áp suất thường

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Agarwal, S.; Tiwari, H. P.; Sharma, J. P. *Pyridinium Chlorochromate: an Improved Method for its Synthesis and use of Anhydrous acetic acid as catalyst for oxidation reactions, Tetrahedron Lett.*, (46), (1990), 4417- 4420.
2. Corey, E. J.; Suggs, W. *Pyridinium Chlorochromate An Efficient Reagent for Oxidation of Primary and Secondary Alcohols to Carbonyl Compounds, Tetrahedron Lett*, (16), (1975), 2647 - 2650.
3. Little, R. D.; and Muller, G. W. The Chemistry of double-bonded junctional groups, *J. Am. Chem. Soc.*, (103), (1981), 2744.
4. Luzzio, F. A.; Fitch, F. W.; Moor, W. J.; and Mudd, K. J. *A Facile Oxidation of Alcohols using Pyridinium Chlorochromate/Silica Gel*, *Journal of chemical Education*, Vol.76(7), (1999), 974-975.

5. Mannabendra, N. B.; Mihir, K. C.; and Himadri, S. D. *Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Alcohols by Pyridinium Fluorochromate*, Bull. Chem. Soc. Japan, Vol.57(1), (1983), 258-260.

**THE PREPARE OF PCC/KAOLIN IS CATALYSIS
IN OXIDATION REACTION BENZYL ALCOHOL TO BENZALDEHYDE**

*Nguyen Van Binh, Nguyen Thi Tram Chau
College of Pedagogy, Hue University
Nguyen Thanh Danh
Vietnam Academy of Science and Technology*

SUMMARY

A new method in the preparation of benzaldehyde from benzyl alcohol and pyridinium chlorochromate/kaolin (PCC/Kaolin) by magnetic stirring or ultrasound. We survey several advantages of this reaction in terms of time, amount and temperature.