

NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG BENTONIT BÌNH THUẬN BIẾN TÍNH LÀM XÚC TÁC CHO PHẢN ỨNG HECK GIỮA IOTBENZEN VÀ STYREN

PHAN THANH SƠN NAM, BÙI THỊ HỒNG HƯƠNG, ĐẶNG ĐỨC TUỆ, TRẦN THỊ THANH THẢO

Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc gia TP. Hồ Chí Minh

Đến Tòa soạn 3-8-2010

Abstract

Modified Binh Thuan bentonite catalyst was prepared by exchanging with aqueous solution of PdCl_2 , giving a catalyst loading of 0.14 mmol of Pd/g (AAS). The Pd^{2+} - exchanged bentonite effectively catalyzed the Heck carbon-carbon coupling reaction between iodobenzene and styrene. The reaction was performed using 0.5 mol% catalyst at 120 °C in dimethylformamide (DMF) in the presence of Na_2CO_3 as a base, affording the coupling products in excellent conversions (GC). It was also observed that the catalyst could be facilely separated from the reaction mixture and could be reused in subsequent reaction without significant degradation in activity.

1. MỞ ĐẦU

Phản ứng ghép đôi xây dựng bộ khung carbon từ những phân tử đơn giản nhờ vào các xúc tác kim loại chuyển tiếp đã và đang thu hút sự quan tâm của cộng đồng các nhà khoa học trong suốt hơn 30 năm qua [1]. Trong đó, phản ứng ghép đôi Heck giữa các dẫn xuất halogen của hydrocarbon thơm với các anken dầu mạch như styren và dẫn xuất của nó được xem là một trong những phản ứng quan trọng nhất, được ứng dụng rộng rãi trong ngành sản xuất các hoá chất cao cấp cũng như các vật liệu kỹ thuật có tính năng cao [2]. Phản ứng Heck thường sử dụng xúc tác Pd ở dạng đồng thể hoặc dị thể, trong đó xúc tác Pd dị thể đang được quan tâm do vấn đề tách và tinh chế sản phẩm dễ dàng hơn, cũng như xúc tác dị thể sẽ có khả năng thu hồi và tái sử dụng tốt hơn [3]. Ngày nay, người ta vẫn phải sử dụng các xúc tác phức Pd đắt tiền cho phản ứng Heck, và các nhà khoa học vẫn đang nghiên cứu với mục đích sẽ tìm ra một loại xúc tác tốt nhất cho phản ứng này.

Việc sử dụng bentonit Bình Thuận biến tính làm xúc tác cho các phản ứng tổng hợp hữu cơ đã được các nhà khoa học trong nước nghiên cứu từ nhiều năm qua, đặc biệt là nhóm nghiên cứu của tác giả Ngô Thị Thuận và các cộng sự ở Đại học Quốc gia Hà Nội [4]. Các nghiên cứu nói trên tập trung vào việc trao đổi bentonit Bình Thuận với các kim loại như Fe^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} ... làm xúc tác axit rắn trong các phản ứng ankylation hoặc đồng phân hoá, hoặc sử dụng bentonit Bình Thuận làm chất mang cho các tác nhân oxy hoá. Trong bài báo này, nhóm nghiên cứu của chúng tôi công bố các kết quả nghiên cứu ban đầu về khả năng sử dụng bentonit Bình Thuận trao đổi với Pd^{2+} làm xúc tác cho phản ứng ghép đôi Heck giữa iodobenzene và styren. Theo hiểu biết của

chúng tôi, các nghiên cứu về phản ứng ghép đôi Heck cũng như việc sử dụng xúc tác Pd rắn ở dạng bentonit Bình Thuận biến tính trong phản ứng Heck chưa được công bố ở Việt Nam trước đây.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Điều chế xúc tác

Bentonit Bình Thuận được sơ chế và tinh chế theo quy trình đã công bố trước đây của chúng tôi [5]. Bentonit tinh chế được hoạt hoá bằng dung dịch HCl 10% với tỷ lệ rắn:lỏng là 1:22 (tính trên khối lượng khô tuyệt đối), khuấy liên tục ở 70 °C trong 6 h. Hỗn hợp sau đó đem lọc, rửa bằng nước cất cho đến hết ion Cl^- (kiểm tra bằng dung dịch AgNO_3), sấy khô và nghiền mịn, thu được bentonit- H^+ . Bentonit- H^+ được tiến hành trao đổi với dung dịch muối PdCl_2 0.016 M với tỷ lệ rắn:lỏng là 1:8 (tính trên khối lượng khô tuyệt đối), khuấy liên tục ở 70 °C trong 24 h. Hỗn hợp sau khi trao đổi xong được đem lọc, rửa bằng nước cất cho đến hết ion Cl^- (kiểm tra bằng dung dịch AgNO_3), sấy khô và nghiền mịn, rây qua rây 100 mesh, thu được xúc tác bentonit- Pd^{2+} , bảo quản trong bình hút ẩm.

2.2. Xác định một vài đặc trưng của xúc tác

Mẫu bentonit- H^+ được xác định phổ nhiễu xạ Ronghen tại Viện Dầu Khí Việt Nam, sử dụng máy Ronghen Siemens của Đức trong điều kiện ống phát tia bằng Cu, bước sóng $K_{\alpha} = 1,5046 \text{ \AA}$, cường độ ống phát 35 mA, điện áp 40 KV, góc quét 2θ thay đổi từ 3-65°, phim lọc Ni.

Bề mặt riêng của xúc tác bentonit- Pd^{2+} được xác định bằng phương pháp hấp phụ BET theo N_2 ở 77

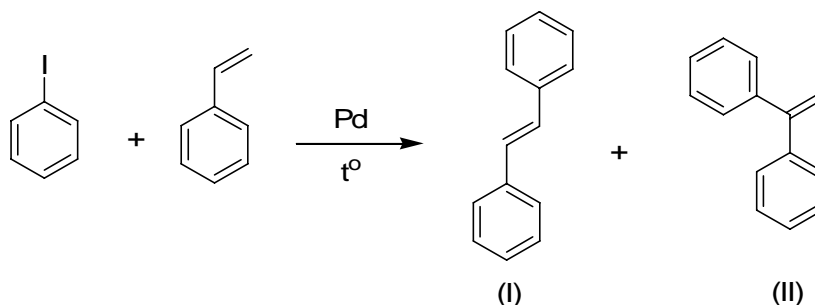
K. Mẫu được đo tại Phòng Thí nghiệm Phân tích thuộc Viện Công nghệ Hoá học TP. Hồ Chí Minh.

Hàm lượng Pd trong xúc tác bentonit-Pd²⁺ được xác định bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS). Mẫu được đo tại Trung tâm Dịch vụ Phân tích Thí nghiệm TP. Hồ Chí Minh.

2.3. Kiểm tra hoạt tính xúc tác trong phản ứng Heck

Hoạt tính của xúc tác bentonit-Pd²⁺ được xác định trong phản ứng ghép đôi Heck giữa iotbenzen và styren. Quy trình phản ứng được thực hiện dựa theo các tài liệu đã công bố trước đây [6]. Pha 250 ml dung dịch gốc của C₆H₅I trong các dung môi tương ứng, có chứa một lượng hexadecan C₁₆H₃₄ dùng làm nội chuẩn cho phản ứng, với tỷ lệ mol C₆H₅I : C₁₆H₃₄ là 1:1.

Mỗi phản ứng thực hiện với 5 ml dung dịch hỗn hợp nói trên, tương ứng với 0,12 ml C₆H₅I. Dung dịch phản ứng được cho vào bình cầu 2 cổ có chứa sẵn một lượng xúc tác tương ứng, và cho thêm một lượng bazơ tương ứng với tỷ lệ mol C₆H₅I : bazơ được cố định là 1:3. Sau đó cho 0.2 ml styren vào dung dịch phản ứng, tương ứng với tỷ lệ mol C₆H₅I : styren cố định là 1:1,5.



Sơ đồ 1: Phản ứng Heck giữa iotbenzen và styren

Hoạt tính của xúc tác bentonit-Pd²⁺ được đánh giá thông qua phản ứng ghép đôi Heck giữa iotbenzen và styren (Sơ đồ 1). Phản ứng được thực hiện trong dung môi với sự có mặt của một bazơ. Sản phẩm của phản ứng là *trans*-stiben (I) và 1,1-diphenyl etylen (II), trong đó sản phẩm chính luôn luôn là *trans*-stiben [2], được phân biệt dựa trên thời gian lưu của các chất chuẩn (Sigma-Aldrich) trên sắc ký đồ. Cần lưu ý là trong hỗn hợp phản ứng còn xuất hiện vết của đồng phân *cis*-stiben. Kết quả này tương tự như kết quả nghiên cứu của nhóm nghiên cứu Varma và cộng sự ở Trường Đại học Sam Houston State (Hoa Kỳ) trong đó xúc tác Pd được điều chế dựa trên khoáng sét montmorillonit K10 [7].

Kết quả phân tích sắc ký khí cho thấy tỷ lệ sản phẩm (I) : (II) hầu như không thay đổi nhiều, có giá trị vào khoảng 7,5 – 8,5 : 1. Ví dụ đối với phản ứng thực hiện trong dung môi DMF ở 120 °C và sử dụng

Hỗn hợp phản ứng được nâng đến nhiệt độ thích hợp bằng bếp khuấy từ gia nhiệt. Tại thời điểm ban đầu và cách mỗi giờ phản ứng, dùng kim tiêm lấy 0.2 ml mẫu, hoà tan vào 1 ml ete và trích ly với 1 ml nước cất. Tác chất và sản phẩm tan trong pha ete và bazơ tan trong pha nước. Pha ete được đem đi phân tích sắc ký khí (GC), từ đó tính độ chuyển hoá của phản ứng theo phương pháp dựa trên nội chuẩn. Sản phẩm của phản ứng còn được kiểm chứng bằng phương pháp sắc ký khí ghép khối phổ (GC-MS).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

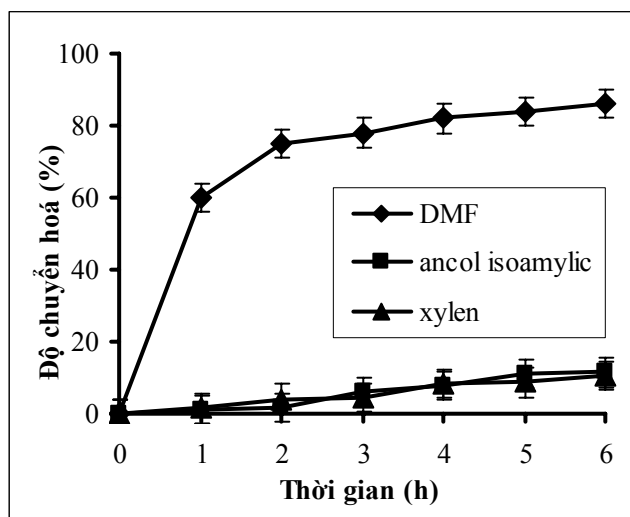
Tương tự như công bố trước đây của nhóm nghiên cứu chúng tôi khi điều chế xúc tác bentonit Bình Thuận biến tính cho phản ứng alkyl hoá [5], kết quả phổ nhiễu xạ Ronghen của mẫu bentonit-H⁺ cho thấy bentonit Bình Thuận hoạt hoá bằng dung dịch HCl 10% chứa thành phần chủ yếu là montmorillonit và quá trình hoạt hóa đã loại bỏ hoàn toàn lượng khoáng canxi. Kết quả phân tích bề mặt riêng BET cho thấy diện tích bề mặt riêng của xúc tác bentonit-Pd²⁺ là 160,36 m²/g. Kết quả phân tích quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) cho thấy hàm lượng Pd có trong xúc tác bentonit-Pd²⁺ là 0,14 mmol/g xúc tác.

bazơ là Na₂CO₃, sau 1 giờ, 2 giờ, 3 giờ, 4 giờ, 5 giờ và 6 giờ phản ứng, tỷ lệ sản phẩm (I) : (II) lần lượt là 7,6; 7,9; 8,1; 8,4; 8,0 và 8,2. Phản ứng thực hiện trong các điều kiện khác cũng cho tỷ lệ sản phẩm tương tự. Một số xúc tác được công bố trước đây cho tỷ lệ sản phẩm (I) : (II) vào khoảng 5 – 7 : 1 [2, 8], một số xúc tác khác cho tỷ lệ cao hơn, tùy thuộc vào bản chất xúc tác và tác chất tham gia phản ứng [2, 7]. Lần lượt khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố dung môi phản ứng, loại base, nhiệt độ phản ứng, hàm lượng xúc tác lên độ chuyển hoá tổng cộng của phản ứng.

3.1. Ảnh hưởng của dung môi phản ứng

Phản ứng Heck sử dụng xúc tác bentonit Bình Thuận biến tính được thực hiện trong 3 loại dung môi khác nhau: dung môi phân cực không có proton là dimetyl formamid (DMF), dung môi phân cực có

proton là ancol isoamylic ($C_5H_{11}OH$), và dung môi không phân cực là xylene. Nhiệt độ của phản ứng là $120^\circ C$, bazơ sử dụng là trietyl amin (Et_3N), hàm lượng xúc tác sử dụng là 0,5 mol% (tỷ lệ mol giữa Pd và C_6H_5I). Kết quả nghiên cứu cho thấy phản ứng đạt độ chuyển hóa tổng cộng cao nhất khoảng 86% trong dung môi DMF sau 6 h phản ứng, trong khi đó các dung môi $C_5H_{11}OH$ và xylene chỉ cho độ chuyển hóa khoảng trên 10% trong cùng thời gian phản ứng (hình 1).

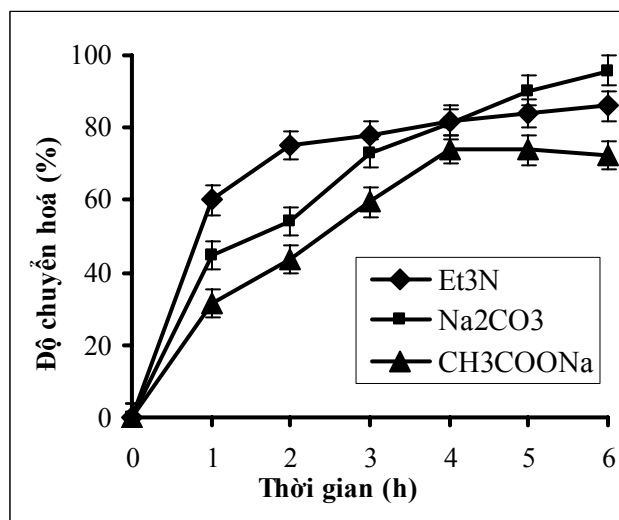


Hình 1: Ảnh hưởng của dung môi lên độ chuyển hóa của phản ứng

Từ đó cho thấy DMF là dung môi thích hợp cho phản ứng. Có nhiều quan điểm cho rằng các dung môi phân cực không có proton như DMF có khả năng góp phần hỗ trợ cho quá trình khử Pd (II) về Pd (0), và Pd (0) mới là xúc tác thực sự cho phản ứng Heck [2]. Quá trình khử Pd (II) về Pd (0) càng thuận lợi thì càng thúc đẩy cho phản ứng Heck xảy ra. Tuy nhiên, cơ chế của quá trình này vẫn chưa được giải thích rõ ràng trong các công trình khoa học đã công bố.

3.2. Ảnh hưởng của loại bazơ được sử dụng

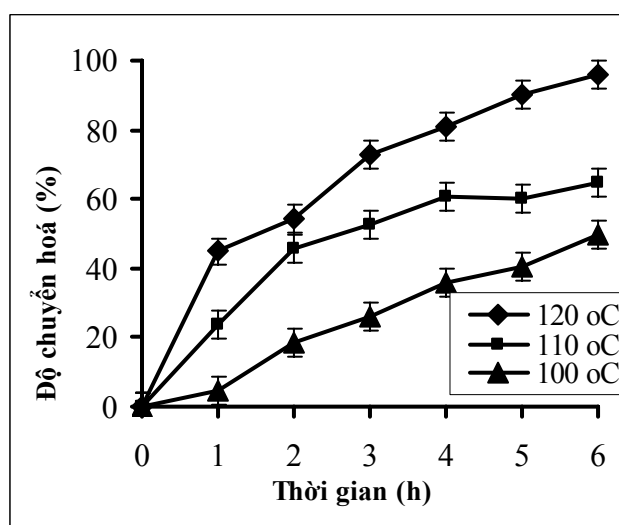
Phản ứng Heck giữa iotbenzen và styren sinh ra sản phẩm phụ là HI, và axit này sẽ phản ứng với xúc tác Pd. Vì vậy, cần phải sử dụng một bazơ để trung hòa lượng axit này, tái sinh lại xúc tác [2]. Để khảo sát ảnh hưởng của các bazơ sử dụng, phản ứng được thực hiện trong dung môi DMF ở nhiệt độ $120^\circ C$ với hàm lượng xúc tác là 0,5 mol%. Các nghiên cứu trước đây cho thấy có thể sử dụng nhiều loại bazơ khác nhau cho phản ứng Heck, tùy thuộc vào loại xúc tác cũng như điều kiện phản ứng [6]. Các bazơ được sử dụng cho phản ứng giữa iotbenzen và styren trong nghiên cứu này lần lượt là trietyl amin (Et_3N), Na_2CO_3 , và CH_3COONa .



Hình 2: Ảnh hưởng của bazơ lên độ chuyển hóa của phản ứng

Kết quả nghiên cứu (hình 2) cho thấy trong giai đoạn đầu, phản ứng sử dụng bazơ ở dạng hòa tan là Et_3N cho độ chuyển hóa cao hơn so với các trường hợp sử dụng Na_2CO_3 và CH_3COONa . Do xúc tác Pd sử dụng ở dạng rắn, lượng HI sinh ra vẫn còn kết hợp với các trung tâm Pd ở dạng rắn này. Vì vậy, quá trình trung hòa HI phụ thuộc vào quá trình khuếch tán bazơ vào bentonit. Trong giai đoạn đầu, bazơ Na_2CO_3 ở dạng bột rắn có độ tan trong DMF thấp hơn so với Et_3N nên phản ứng tương ứng cho độ chuyển hóa thấp hơn. Sau khoảng 4 h phản ứng, lượng Na_2CO_3 tan trong DMF đủ lớn, độ chuyển hóa của phản ứng tăng lên và đạt 96% sau 6 h, cao hơn so với phản ứng sử dụng Et_3N (86%) và CH_3COONa (72%). Như vậy Na_2CO_3 thích hợp cho phản ứng Heck sử dụng xúc tác bentonit biến tính.

3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ

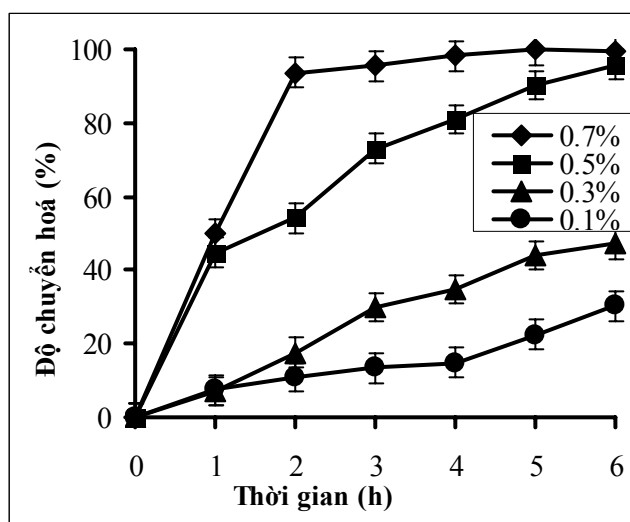


Hình 3: Ảnh hưởng của nhiệt độ lên độ chuyển hóa của phản ứng

Trong nhiều nghiên cứu, phản ứng Heck với xúc tác Pd rắn được thực hiện trong một khoảng nhiệt độ khá rộng, khoảng từ 80°C đến 150°C, tùy thuộc vào loại xúc tác và tác nhân phản ứng [9]. Nhiệt độ cao giúp cho phản ứng xảy ra dễ dàng hơn. Tuy nhiên DMF dễ bị phân huỷ một phần ở nhiệt độ gần nhiệt độ sôi (153°C) nên trong nghiên cứu này, các phản ứng được khảo sát ở các nhiệt độ lần lượt là 120°C, 110°C và 100°C. Các phản ứng sử dụng hàm lượng xúc tác là 0,5 mol% và bazơ là Na₂CO₃ trong dung môi DMF. Kết quả nghiên cứu (hình 3) cho thấy sau 6 h phản ứng, phản ứng thực hiện ở nhiệt độ 120 °C, 110°C và 100°C có độ chuyển hóa lần lượt là 96%, 65% và 50%.

3.4. Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác

Phản ứng Heck giữa iotbenzen và styren được khảo sát với các hàm lượng xúc tác khác nhau: 0,7 mol%, 0,5 mol%, 0,3 mol% và 0,1 mol%. Các phản ứng được thực hiện trong dung môi DMF, ở nhiệt độ 120 °C với bazơ là Na₂CO₃. Kết quả thí nghiệm (hình 4) cho thấy sau 6 h phản ứng, độ chuyển hóa đạt được lần lượt là > 99% (ở hàm lượng xúc tác 0,7 mol%), 96% (ở hàm lượng xúc tác 0,5 mol%), 47% (ở hàm lượng xúc tác 0,3 mol%) và 30% (ở hàm lượng xúc tác 0,1 mol%). Kết quả này tương tự như nhiều nghiên cứu khác, trong đó tốc độ phản ứng tăng theo hàm lượng xúc tác sử dụng. Tuy nhiên do Pd là một kim loại quý và xúc tác có chi phí cao, trong thực tế tùy điều kiện cụ thể mà chọn lượng xúc tác thích hợp. Kết quả nghiên cứu còn cho thấy xúc tác bentonit Bình Thuận biến tính có hiệu quả trong phản ứng Heck ở hàm lượng tương đối thấp.



Hình 4: Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác lên độ chuyển hóa của phản ứng

3.5. Khả năng thu hồi và tái sử dụng xúc tác

Một vấn đề cần quan tâm của các phản ứng sử

dụng xúc tác rắn là khả năng thu hồi và tái sử dụng xúc tác. Sau khi các phản ứng kết thúc, lượng xúc tác bentonit-Pd²⁺ được lọc rửa nhiều lần với các dung môi như toluen, DMF, nước, etanol để loại bỏ các tác chất hấp phụ vật lý trên bề mặt xúc tác. Sau đó xúc tác thu hồi được sấy khô và sử dụng lại cho phản ứng mới giữa iotbenzen và styren. Điều kiện phản ứng tương tự như phản ứng với xúc tác mới: dung môi sử dụng là DMF, bazơ sử dụng là Na₂CO₃, nhiệt độ phản ứng là 120°C, khối lượng xúc tác thu hồi và lượng tác chất phản ứng tương tự như trường hợp phản ứng sử dụng xúc tác mới. Kết quả nghiên cứu cho thấy sau 6 h, phản ứng sử dụng xúc tác thu hồi cho độ chuyển hóa 89% (phản ứng sử dụng xúc tác mới trong cùng điều kiện cho độ chuyển hóa 96%). Như vậy mặc dù hoạt tính giảm, xúc tác bentonit Bình Thuận biến tính vẫn có khả năng thu hồi và tái sử dụng. Tuy nhiên, vấn đề này cần được tiếp tục ở các nghiên cứu tiếp theo.

4. KẾT LUẬN

Tóm lại, nhóm nghiên cứu chúng tôi đã điều chế xúc tác bentonit Bình Thuận biến tính theo phương pháp trao đổi cation với dung dịch PdCl₂, với hàm lượng Pd có trong xúc tác là 0,14 mmol/g xúc tác. Xúc tác Pd điều chế được có hoạt tính cao trong phản ứng ghép đôi Heck giữa iotbenzen và styren, đạt được độ chuyển hóa 96% (trong đó tỷ lệ sản phẩm *trans*-stiben : 1,1-diphenyl etylen vào khoảng 88:12) sau 6 giờ phản ứng với điều kiện: dung môi phản ứng là DMF, hàm lượng xúc tác là 0.5 mol%, nhiệt độ phản ứng là 120°C, bazơ sử dụng là Na₂CO₃. Kết quả nghiên cứu còn cho thấy xúc tác điều chế được có khả năng thu hồi và tái sử dụng trong phản ứng Heck. Mặc dù đây mới chỉ là những kết quả bước đầu nhưng đã mở ra triển vọng sử dụng bentonit Bình Thuận biến tính làm xúc tác cho các phản ứng ghép đôi xây dựng bộ khung carbon – là các phản ứng quan trọng đang được các nhà khoa học trên thế giới quan tâm nhưng vẫn chưa được nghiên cứu nhiều ở Việt Nam - và hướng nghiên cứu này cần được tiếp tục.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. F. Diederich, P. J. Stang. Metal-catalysed Cross-coupling Reactions, p.1, Wiley- VCH (1998).
2. I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov. Chem. Rev., **100**, 3009 (2000).
3. K. Kölher, M. Wagner, L. Djakovitch. Catal. Today, **66**, 105 (2001).
4. Ngô Thị Thuận, Nguyễn Văn Bình, Hoa Hữu Thu. Tạp chí Hóa học, **T. 36**, tr. 58 (1998).

5. Trần Thị Việt Hoa, Trần Hữu Hải, Phan Thanh Sơn Nam. Tạp chí Phát triển Khoa học & Công nghệ, **T. 3**, tr. 64 (2000).
6. Nam T. S. Phan, Matthew Van Der Sluys, Christopher W. Jones. Adv. Synth. Catal., **348**, 609-679 (2006).
7. R. S. Varma, K. P. Naicker, P. J. Liesen. Tetrahedron Lett., **40**, 2075 (1999).
8. N. T. S. Phan, D. H. Brown, H. Adams, S. E. Spey, P. Styring. Daltons, 1348 (2004).
9. I. J. S. Fairlamb. Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. B., **101**, 69 (2005).

Liên hệ: Phan Thanh Sơn Nam

Trường Đại học Bách Khoa, Đại học Quốc gia TP. Hồ Chí Minh

268 Lý Thường Kiệt, Quận 10, TP. Hồ Chí Minh

Điện thoại: 8647256 (số nội bộ 5681), fax: 8637504, di động: 0917416018

Email: ptsnam@hcmut.edu.vn hoặc ptsnam@yahoo.com