

THÔNG BÁO NGẮN

NGHIÊN CỨU PHẢN ỨNG OZON HOÁ CỦA α -PINEN, LIMONEN VÀ ISO-SAFROL

Đến Tòa soạn 11-2-2009

TRẦN VĂN SUNG, TRẦN ĐỨC QUÂN, PHẠM VĂN LÝ VÀ TRẦN VĂN LỘC

Viện Hoá học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

I - ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong hoá học hữu cơ, phản ứng ozon hoá các hydrocacbon không no là một phản ứng khá chọn lọc và êm dịu. Trong nhiều trường hợp nó được sử dụng để định vị nối đôi trong việc xác định cấu trúc hoá học của các hợp chất chưa biết.

Sản phẩm của phản ứng ozon hoá các hợp chất có chứa nối đôi thường là các keto-andehit. Trong một số trường hợp phản ứng ozon hoá có thể cho sản phẩm là các epoxit. Đối với các hợp chất có chứa nhiều nối đôi thì phản ứng ozon hoá hầu như xảy ra ở tất cả các nối đôi. Với các hợp chất có chứa nối ba thì sản phẩm ozon hoá đa phần là các axit cacboxylic. Ngoài ra người ta còn thu được các sản phẩm là α -diketon hoặc α -ketoeste, đây là những sản phẩm có giá trị trong công nghiệp hương liệu, hoặc là các hợp chất trung gian quan trọng trong các chuyển hoá hoá học tiếp theo để tạo ra các sản phẩm mới có thể dùng trong các ngành công nghiệp y dược, bảo vệ cây trồng.

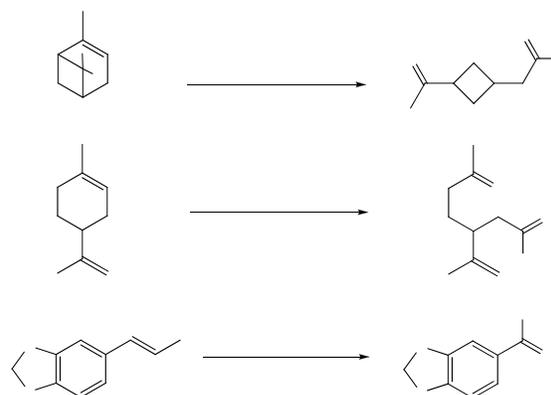
Cho đến nay trong các nghiên cứu chuyển hoá hoá học ở Việt Nam thì phương pháp ozon hoá vẫn còn ít được sử dụng bởi vì phản ứng ozon hoá xảy ra ở điều kiện ngặt nghèo, trang thiết bị tương đối phức tạp, sản phẩm trung gian của phản ứng ozon hoá là các hợp chất ozonid là những chất có khả năng gây nổ cao.

Chúng tôi đã tiến hành phản ứng ozon hoá các hợp chất α -pinen (1) tách từ dầu thông, limonen (3) tách từ tinh dầu chanh cam và iso-safrol (5) (sản phẩm đồng phân hoá safrol tách từ tinh dầu xá xị).

II - PHẦN THỰC NGHIỆM

Phản ứng ozon hoá được thực hiện trong hỗn

hợp dung môi $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOH}$ hoặc $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$. Nguồn ozon được cung cấp bởi máy phát ozon "Ozonía CFS 1A" do hãng Ozonia sản xuất. Hợp chất ozonid tạo thành được phân huỷ bằng dimetylsunfit. Sản phẩm của phản ứng ozon hoá được tinh chế bằng phương pháp chưng cất phân đoạn dưới áp suất thấp hoặc phương pháp sắc ký cột nhanh, chất hấp phụ là silica gel hệ dung môi là cyclohexan/etylaxetat. Phổ hồng ngoại được đo trên máy FTIR Impact 410 của hãng Carl Zeiss Jena, phổ NMR được đo trên máy Bruker 500 MHz, phổ khối được đo trên máy Finigan của Mỹ.



Sơ đồ phản ứng ozon hóa α -pinen, limonen và iso-safrol

Phản ứng ozon hoá α -pinen

Hoà tan 50 g (0,37 mol) α -pinen trong 750 ml hỗn hợp dung môi $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOH}$ (3:2 v/v). Hỗn hợp phản ứng được làm lạnh tới -16°C . Dòng khí ozon được dẫn vào phản ứng với tốc độ sao cho nhiệt độ của phản ứng không vượt quá -12°C . Phản ứng ozon hoá diễn ra trong khoảng 1 giờ (xuất hiện màu xanh của khí ozon dư). Cho thêm vào hỗn hợp phản ứng 60 ml

Me₂S để phân huỷ hợp chất ozonid, nâng dần nhiệt độ phản ứng tới nhiệt độ phòng. Hỗn hợp phản ứng được rửa bằng nước đến môi trường trung tính, làm khan bằng Na₂SO₄, cất loại CH₂Cl₂ và chưng cất phân đoạn qua cột Vigorơ dưới áp suất thấp thu được 33,9 g (0,2 mol) chất **2**.

2: d_s: 99 - 100°C/3 mm Hg; n_D²⁰ = 1,4628. Hiệu suất 54%.

Phản ứng ozon hoá limonen được thực hiện trong điều kiện tương tự như ở α-pinen. Từ 50 g limonen đã thu được 40,4 g (0,24 mol) chất **4**.

4: d_s: 87 - 92°C/1 mm Hg; n_D²⁰ = 1,4605. Hiệu suất 65%.

Phản ứng ozon hoá *iso*-safrol được thực hiện trong hỗn hợp dung môi CH₂Cl₂/ MeOH ở -60°C. Cho sản phẩm là heliotropin (**6**) với hiệu suất 91% (tính theo *iso*-safrol).

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Từ nguồn nguyên liệu là các tinh dầu chanh, cam, tinh dầu thông và tinh dầu xá xị sẵn có trong nước, bằng phương pháp chưng cất phân đoạn qua cột Vigorơ dưới áp suất thấp, chúng tôi đã thu được α-pinen, limonen và *iso*-safrol (qua bước đồng phân hoá và tinh chế lại) với độ sạch > 97% làm nguyên liệu cho phản ứng ozon hoá.

Phản ứng ozon hoá α-pinen (**1**) chỉ cho một sản phẩm chính. Khảo sát cấu trúc sản phẩm thu được bằng phổ hồng ngoại, phổ khối và phổ cộng hưởng từ hạt nhân ¹H-NMR cho thấy sản phẩm ozon hoá α-pinen là 3-axetyl-2,2-dimethylcyclobutan axetaldehyt (**2**). Trong quá trình tinh chế sản phẩm bằng phương pháp sắc ký cột chất hấp phụ là silica gel, chất **2** không bền và tiếp tục bị chuyển hoá, do vậy chúng tôi

đã sử dụng phương pháp chưng cất phân đoạn dưới áp suất thấp và thu được sản phẩm ozon hoá α-pinen với hiệu suất 54% [1 - 4].

Phân tử limonen có chứa hai nối đôi, vì vậy về mặt lý thuyết thì tùy theo điều kiện tiến hành mà phản ứng ozon hoá có thể xảy ra ở cả hai nối đôi hoặc ở từng nối đôi một. Khi thực hiện phản ứng ozon hoá limonen trong hỗn hợp dung môi là diclometan/axit axetic ở nhiệt độ -15 °C, chúng tôi đã chỉ thu được sản phẩm ozon hoá nối đôi trong vòng của limonen. Việc tinh chế sản phẩm cũng được thực hiện bằng phương pháp chưng cất phân đoạn dưới áp suất thấp do sản phẩm ozon hoá limonen cũng kém bền. Các dữ liệu phổ thu được cho phép khẳng định sản phẩm ozon hoá limonen là 4-metyl-3-(3-oxobutyl) pent-4-enal (**4**).

Từ *iso*-safrol chúng tôi đã thu được heliotropin dạng tinh thể với hiệu suất trên 90% cao hơn nhiều so với phương pháp oxy hoá trực tiếp bằng K₂Cr₂O₄. Heliotropin là một chất quan trọng trong ngành hương liệu và mỹ phẩm, nó có tác dụng tạo mùi ngọt và định hương tốt.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Valentin Rautenstrauch, Bruno Willhalm, Walter Thommen and Gunter Ohloff. Helvetica Chimica Acta, Vol. 67, (1984), pp. 325-331.
2. Derek H. R., Barton and Giovanni Fontana. Synthetic Communication, 26 (10), 1953 - 1968 (1996).
3. J. Kula and J. Podlejski. Liebigs Ann. Chem., 2098 - 2100 (1985).
4. Karl Greisbaum, Michael Hilss and Joachim Bosch. Tetrahedron, Vol. 52 (47), 14813 - 14826 (1996).