

ẢNH HƯỞNG CỦA DUNG MÔI ĐẾN TÍNH BỀN CỦA XÚC TÁC PHỨC COBAN DỊ THỂ TRONG PHẢN ỨNG OXI HOÁ CHỌN LỌC CỦA SEC-PHENETHYL ANCOL

Đến Tòa soạn 25-5-2007

VŨ THỊ THU HÀ¹, ALAIN TUEL²

¹Viện Hoá học công nghiệp

²Institut de Recherches sur la Catalyse, CNRS, 69626 Villeurbanne Cedex, France

SUMMARY

In this work the effect of solvent and N-hydroxyphthalimide (NHPI) on the cobalt leaching and on the activity and the stability of silica based cobalt (II) interphase catalyst for aerobic oxidation of sec-phenethyl alcohol (α -methylbenzyl alcohol) was investigated. The solvents that were used in this work are CH_3CN and $CH_3COOC_2H_5$. It has been found that under similar reaction conditions, with CH_3CN as solvent, the system consisting NHPI combined with ColSBA-15 lead a sec-phenethyl alcohol conversion of 36.4% after 9 h of reaction while in the presence of $CH_3COOC_2H_5$ as solvent, the sec-phenethyl alcohol was completely converted after just 5 h of reaction. Recycling experiments indicates that in CH_3CN , activity of catalyst recycling decreased significantly in first recycle. On the other hand, in $CH_3COOC_2H_5$ as solvent, no loss of the catalytic activity was observed after at least 2 catalytic cycles of the phenethylalcohol oxidation. In the presence of both NHPI and sec-phenethyl alcohol in CH_3CN , the quantity of Co leached is very high. On the contrary, in $CH_3COOC_2H_5$, the leaching of Co is negligible in any cases.

I - MỞ ĐẦU

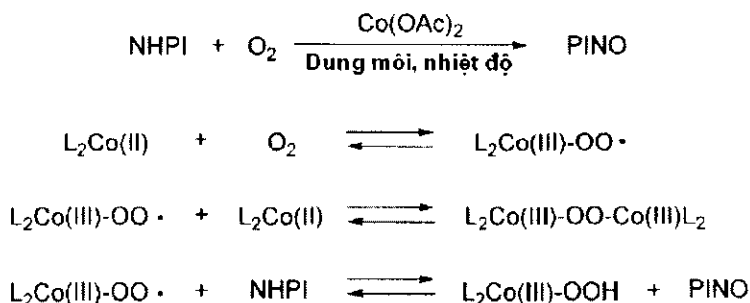
Phản ứng oxi hoá của các ancol thành các hợp chất cacbonyl tương ứng là một trong các chuyển hoá thông dụng và quan trọng trong tổng hợp hữu cơ [1 - 3]. Mới đây, NHPI (N-hydroxyphthalimide) đã được ghi nhận là chất xúc tác có giá trị đối với phản ứng oxi hoá bằng oxi không khí các hợp chất hữu cơ khác nhau trong điều kiện phản ứng mềm [4 - 10]. Người ta đã thừa nhận rằng gốc tự do phthalimide N-oxi (PINO) được sinh ra từ phản ứng của oxi và NHPI có khả năng tách một nguyên tử hydro của chất phản ứng. Sau đó gốc tự do mới tạo thành nhanh chóng phản ứng với oxi để tạo thành sản phẩm oxi hoá tương ứng. Đặc biệt, sự kết hợp giữa NHPI và hợp chất chứa Co làm tăng đáng kể tốc độ oxi hoá. Ishii và các cộng sự

[4] đã chứng minh rằng sự hình thành của PINO từ NHPI và oxi được tăng cường một cách đáng kể bởi muối Co(II) (hình 1).

Gần đây, với cố gắng dị thể hoá hệ xúc tác đồng thể nhằm đơn giản hoá quá trình thu hồi xúc tác và xử lý sản phẩm, đồng thời tránh ô nhiễm môi trường bởi chất thải chứa Co, người ta đã thấy rằng sự kết hợp giữa NHPI và phức của Co(II) gắn trên oxit silic đã xúc tác một cách có hiệu quả phản ứng oxi hoá nhiều loại rượu khác nhau thành các hợp chất cacbonyl tương ứng [11]. Babak Karimi và các cộng sự [11] đã chỉ ra rằng chất xúc tác có chứa Co(II) gắn trên oxit silic có tính bền nhiệt cao đồng thời có thể thu hồi và tái sử dụng khi kết hợp với NHPI ít nhất 5 lần mà vẫn chưa bị giảm hoạt tính. Tuy nhiên, sự di chuyển của kim loại hoạt

tính Co (II) của chất xúc tác từ pha rắn vào pha lỏng đến nay vẫn chưa được nghiên cứu một cách có hệ thống. Chưa có nghiên cứu nào được

công bố liên quan đến ảnh hưởng của môi trường phản ứng đến sự tan ra của pha hoạt tính của phức dị thể của Co(II).



Hình 1: Cơ chế tạo thành PINO từ NHPI và muối Co

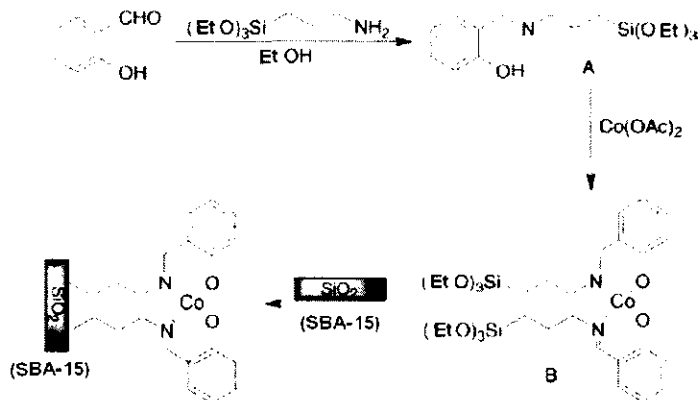
Do sự tan ra của Co dưới các điều kiện phản ứng và hoạt tính của xúc tác sau khi tái sinh là hai yếu tố quan trọng đối với quá trình oxi hoá pha lỏng trên xúc tác dị thể nên trong bài báo này chúng tôi báo cáo sự ảnh hưởng của môi trường phản ứng đến khả năng tan của Co từ pha rắn vào pha lỏng và đến hoạt tính và tính bền của chất xúc tác Co (II) gắn trên chất mang oxit silic, dạng mao quản trung bình có trật tự SBA-15.

II - THỰC NGHIỆM

1. Nguyên liệu và quá trình điều chế xúc tác dị thể

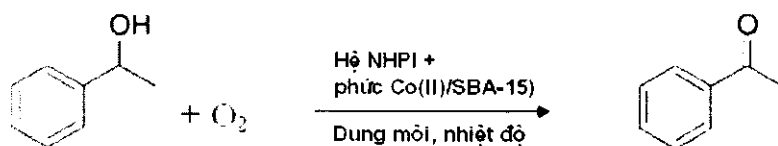
Các hoá chất sử dụng trong công trình này được cung cấp bởi hãng Merck, Fluka và Sigma Aldrich. Việc điều chế chất mang mao quản trung bình SBA-15 được thực hiện theo phương

pháp trình bày trong tài liệu tham khảo [12]. Xúc tác phức Co/SBA-15 được điều chế bằng cách gắn trực tiếp phức Co (II) với tiền chất oxit silic - Schiffbase trên SBA-15 - hình 2 [11, 13]. Cụ thể, salicylandehit (1 đương lượng gam) được cho vào trong một lượng dư etanol tuyệt đối. Sau đó, thêm một lượng xác định của 3-aminopropyl(trietoxy)silan. Dung dịch lập tức có màu vàng do sự tạo thành của imin. Sau đó, muối coban (II), $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,5 đương lượng gam) được thêm vào dung dịch và hỗn hợp được đun hồi lưu có khuấy trong 30 phút để cho các ligand mới tạo phức với Co. Sau đó, SBA-15 được thêm vào và hỗn hợp được đun hồi lưu và khuấy qua đêm. Sản phẩm được rửa với nước cho đến khi nước rửa trở nên không màu. Tiến hành sấy sản phẩm trong tủ sấy ở 100°C trong 2 giờ để thu được xúc tác dị thể phức Co/SBA-15.



Hình 2: Sơ đồ các bước phản ứng điều chế xúc tác phức Co/SBA-15

Thử hoạt tính xúc tác



Phản ứng oxi hoá sec-phenethyl ancol được tiến hành với tác nhân oxi hoá là oxi không khí. Trước tiên, dung dịch của NHPI (1 mmol, 10% mol) và phức Co/SBA-15 (0,25% mol tính theo Co) trong dung môi CH_3CN hoặc $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (15 ml) được cho vào bình cầu 3 cổ. Sau đó, 10 mmol chất phản ứng (ancol) được thêm vào và hỗn hợp phản ứng được khuấy ở 60°C qua đêm dưới dòng không khí. Trong trường hợp sử dụng xúc tác đồng thể làm mẫu đối chứng, quá trình phản ứng được tiến hành dưới cùng điều kiện nhưng phức Co/SBA-15 được thay thế bằng $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ với lượng mol Co tương đương. Sản phẩm oxi hoá được định lượng định kỳ bằng máy sắc ký khí GC-14B trang bị cột mao quản AT-WAX 30 m \times 0,53 \times 1,2 μm . Sau khi kết thúc phản ứng, các chất xúc tác được tách khỏi hỗn hợp phản ứng bằng cách lọc và rửa với dung môi CH_3CN hoặc $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, sấy trong không khí rồi tái sử dụng. Định lượng Co trong dung dịch sản phẩm phản ứng bằng thiết bị ICP - AES.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

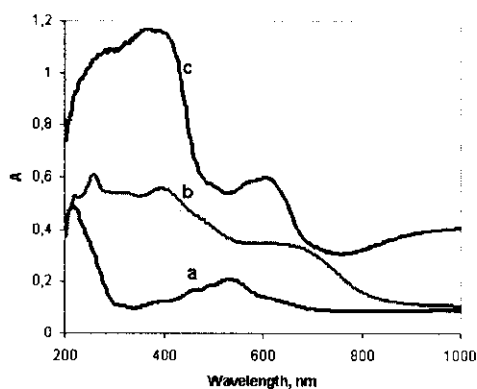
Tổng hợp và đặc trưng tính chất của xúc tác

Việc cố định phức Co(II) trên chất mang oxit silic mao quản trung bình đã được thực hiện thành công. Hàm lượng của Co/SBA-15 đạt được khoảng $0,33 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ (xác định bằng phổ hấp thụ nguyên tử). Chất xúc tác có kích thước mao quản nằm trong khoảng 30 Å và diện tích bề mặt riêng $870 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Phổ tử ngoại của chất xúc tác chỉ ra pic ở 600 nm tương ứng với chuyển tiếp d-d của phức kim loại. Pic này dịch chuyển về phía bước sóng cao hơn (khoảng 630 cm^{-1}) đối với mẫu phức Co hấp phụ vật lý trên oxit silic (hình 3).

Phản ứng oxi hoá của sec-phenethyl ancol

Hoạt tính xúc tác của các chất xúc tác

Co/SBA-15 đối với phản ứng oxi hoá bằng oxi không khí của sec-phenethyl ancol được đánh giá và so sánh với tính chất của xúc tác đồng thể. Ngoài ra, ảnh hưởng của dung môi đến hoạt tính của các chất xúc tác đồng thể và dị thể đã được nghiên cứu. Các kết quả nghiên cứu được trình bày trong bảng 1.



Hình 3: Phổ tử ngoại – (a) Muối Co hấp phụ vật lý trên SBA-15; (b) Phức Co hấp phụ vật lý trên SBA-15; (c) Phức Co gắn trên SBA-15

Bằng cách sử dụng CH_3CN làm dung môi, độ chuyển hoá của sec-phenethyl ancol khi không có mặt xúc tác chứa Co là 20% (thực nghiệm 1) sau 9 giờ phản ứng trong khi với sự có mặt của dung môi $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, độ chuyển hoá đạt 37% tại cùng thời gian (thực nghiệm 2). Có vẻ như phản ứng oxi hoá sec-phenethyl ancol trong dung môi $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ diễn ra dễ dàng hơn trong dung môi CH_3CN . Sau khi thu được các kết quả đáng quan tâm này, chúng tôi đã quyết định nghiên cứu sự ảnh hưởng của dung môi đến hoạt tính của các chất xúc tác đồng thể và dị thể. Một điều lý thú là hoạt tính của chất xúc tác đồng thể tăng mạnh $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ khi ta thay thế dung môi CH_3CN bằng dung môi $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (thực nghiệm 3 và 4). Kết quả tương tự cũng quan sát được trong trường hợp của chất xúc tác dị thể. Dưới cùng

Bảng 1: Ảnh hưởng của dung môi đến hạt tính của xúc tác đồng thể và dị thể

Thực nghiệm	Xúc tác*	Dung môi	Thời gian phản ứng, h	Hiệu suất chuyển hoá, %
1	Không sử dụng xúc tác Co	CH ₃ CN	9	20
2	Không sử dụng xúc tác Co	CH ₃ COOC ₂ H ₅	9	37
3	(CH ₃ COO) ₂ Co.4H ₂ O	CH ₃ CN	8	34,2
4	(CH ₃ COO) ₂ Co.4H ₂ O	CH ₃ COOC ₂ H ₅	3	100
5	Co/SBA-15	CH ₃ CN	9	36,4
6	Co/SBA-15	CH ₃ COOC ₂ H ₅	5	100

(*) trong mọi thực nghiệm đều sử dụng NHPI.

một điều kiện phản ứng, khi sử dụng dung môi CH₃CN, hệ phản ứng bao gồm NHPI tổ hợp với Co/SBA-15 cho hiệu suất chuyển hoá sec-phenetyl ancol đạt 36,4% sau 9 giờ phản ứng (thực nghiệm 5) trong khi trong sự có mặt của dung môi CH₃COOC₂H₅, sec-phenetyl ancol được chuyển hoá hoàn toàn chỉ sau 5 giờ phản ứng (hiệu suất chuyển hoá 100%, thể hiện bởi phổ GC).

Trong cả hai trường hợp, dung môi CH₃CN hoặc CH₃COOC₂H₅, hoạt tính của xúc tác dị thể Co/SBA-15 (thực nghiệm 5 và 6) đều xấp xỉ hoạt tính của xúc tác đồng thể (CH₃COO)₂Co.4H₂O (thực nghiệm 3 và 4).

Tái sử dụng xúc tác

Để nghiên cứu ảnh hưởng của dung môi đến

tính bền của xúc tác dị thể Co/SBA-15, các thực nghiệm tái sử dụng xúc tác đã được tiến hành trên phản ứng oxy hoá của sec-phenetyl ancol sử dụng dung môi CH₃CN hoặc CH₃COOC₂H₅. Các kết quả thực nghiệm được trình bày trong bảng 2. Có thể thấy rất rõ, trong dung môi CH₃CN, hoạt tính của xúc tác tái sử dụng giảm đáng kể ngay trong lần tái sử dụng đầu tiên (thực nghiệm 2). Kết quả phân tích nguyên tố sản phẩm của phản ứng cho thấy tính chất không bền của xúc tác trong dung môi CH₃CN. Sau lần tái sử dụng đầu tiên (thực nghiệm 1), 36,9% Co đã bị tan từ pha rắn vào pha lỏng. Điều đáng ngạc nhiên là trong dung môi CH₃COOC₂H₅, hoạt tính xúc tác không giảm đi sau ít nhất 2 lần tái sử dụng (thực nghiệm 5, 6).

Bảng 2: Ảnh hưởng của dung môi đến hoạt tính và độ bền của xúc tác dị thể

Thực nghiệm	Xúc tác	Thời gian phản ứng, h	Hiệu suất chuyển hoá, %	Co (% trọng lượng)**
Dung môi CH ₃ CN				
1	Co/SBA-15 mới	23,5	99,6	36,9
2	Co/SBA-15 tái sinh lần 1*	28	71	-
3	Không có xúc tác dị thể	23,5	35,4	-
Dung môi CH ₃ COOC ₂ H ₅				
4	Co/SBA-15 mới	5	100	0,9
5	Co/SBA-15 tái sinh lần 1	8	100	5,4
6	Co/SBA-15 tái sinh lần 2*	12	99	1,4
7	Không có xúc tác dị thể	23,5	55,2	-

(*) Tổn hao xúc tác (7-10% trọng lượng) do lọc; (**) % trọng lượng của Co tan vào pha lỏng sau phản ứng.

Ngoài ra, kết quả phân tích nguyên tố sản phẩm phản ứng đã khẳng định hầu như không có Co tan từ pha rắn vào pha lỏng trong lần sử dụng đầu tiên (thực nghiệm 4) và chỉ có 5,4% trọng lượng Co bị tan từ pha rắn vào pha lỏng trong lần tái sử dụng đầu tiên (thực nghiệm 5). Việc Co trong xúc tác tan từ pha rắn vào pha lỏng có thể liên quan đến dung môi và/hoặc NHPI. Để khảo sát ảnh hưởng của NHPI, một loạt thực nghiệm đã được tiến hành. Các kết quả được trình bày trong bảng 3.

Một điều lý thú là Co trong xúc tác dị thể không bị tan vào pha lỏng khi không có mặt NHPI (thực nghiệm 1, 2, 5 và 6). Trong dung môi CH_3CN , khi không có mặt chất phản ứng, chỉ có mặt NHPI, 6,4% Co tan từ pha rắn vào pha lỏng (thực nghiệm 3). Khi có mặt cả chất phản ứng, cả NHPI trong dung môi CH_3CN , lượng Co tan từ pha rắn vào pha lỏng là rất cao, đến 36,9% (thực nghiệm 7). Ngược lại, trong dung môi $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, Co hầu như không bị tan vào pha lỏng trong mọi trường hợp. Một cách cảm quan, dung dịch sản phẩm phản ứng trong trường hợp sử dụng dung môi CH_3CN luôn có màu xanh của muối Co trong khi trong

trường hợp sử dụng dung môi $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ luôn thu được dung dịch sản phẩm gần như không màu. Thật khó giải thích một cách chính xác ảnh hưởng của các dung môi đến tính tan của Co. Rất có thể điều này liên quan đến bản chất của dung môi. Dung môi $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ là dung môi không phân cực có hằng số điện môi và mô men lưỡng cực tương ứng là 6,02 và 1,88 còn dung môi CH_3CN là dung môi phân cực có hằng số điện môi và mô men lưỡng cực tương ứng là 37,5 và 3,54. Trong dung môi CH_3CN , ngay cả khi chưa có mặt chất phản ứng sec-phenetyl ancol, chỉ có NHPI, xúc tác Co/SBA-15 và oxi đã có hiện tượng Co bị tan từ pha rắn vào pha lỏng. Khi cho thêm chất phản ứng sec-phenetyl ancol, lượng Co bị tan ta nhiều gấp gần 6 lần. Có vẻ như tính phân cực của dung môi CH_3CN có vai trò trong việc làm phân cực mối liên kết giữa bề mặt của SBA-15 với phức của Co và NHPI trong quá trình tạo thành gốc tự do PINO và làm cho Co dễ dàng rời khỏi bề mặt của SBA-15. Sự ra đi của Co khỏi bề mặt của SBA-15 diễn ra càng mạnh hơn khi có phản ứng giữa hợp chất trung gian PINO và chất phản ứng, tức là khi PINO liên tục được tạo thành từ NHPI và Co để tham gia vào phản ứng oxi hoá.

Bảng 3: Ảnh hưởng của NHPI đến sự tan của Co từ pha rắn vào pha lỏng

Thực nghiệm	Điều kiện phản ứng			Co (% trọng lượng)*
	Dung môi	NHPI	Chất phản ứng	
1	CH_3CN	Không	Không	0
2	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	Không	Không	0
3	CH_3CN	NHPI	Không	6,4
4	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	NHPI	Không	0
5	CH_3CN	Không	sec-phenetyl ancol	0
6	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	Không	sec-phenetyl ancol	0
7	CH_3CN	NHPI	sec-phenetyl ancol	36,9
8	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	NHPI	sec-phenetyl ancol	0,9

(*) % trọng lượng của Co tan vào pha lỏng sau thực nghiệm.

IV - KẾT LUẬN

Tóm lại, chúng tôi đã chỉ ra rằng môi trường phản ứng có ảnh hưởng mạnh đến hoạt tính của hệ xúc tác NHPI và Co/SBA-15 trong phản ứng

oxi hoá rượu để tạo thành các andehit tương ứng. Dưới cùng một điều kiện phản ứng, với dung môi CH_3CN , hệ xúc tác NHPI và Co/SBA-15 cho hiệu suất chuyển hoá sec-phenetyl ancol thành andehit tương ứng đạt 36,4% sau 9 giờ

phản ứng trong khi với dung môi $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, sec-phenetyl ancol chuyển hoá hoàn toàn thành andehit tương ứng chỉ sau 5 giờ phản ứng. Các thực nghiệm tái sử dụng xúc tác cho thấy trong dung môi CH_3CN , hoạt tính của xúc tác giảm đáng kể ngay từ lần tái sử dụng đầu tiên. Trong dung môi $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, không có sự giảm hoạt tính xúc tác sau ít nhất hai lần tái sử dụng. Trong dung môi CH_3CN , với sự có mặt của NHPI và oxi cùng với sự có mặt hoặc không có mặt của sec-phenetyl ancol, lượng Co bị tan từ xúc tác rắn vào dung dịch là rất lớn trong khi trong dung môi $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, lượng Co bị tan ra là không đáng kể trong mọi trường hợp. Những nghiên cứu sâu hơn để hiểu rõ vai trò của dung môi và môi trường phản ứng đến khả năng xúc tác của hệ xúc tác NHPI và Co/SBA-15 trong phản ứng oxi hoá bằng oxi không khí một số hợp chất khác sẽ được tiếp tục tiến hành trong phòng thí nghiệm của chúng tôi.

Lời cảm ơn: Các tác giả chân thành cảm ơn sự tài trợ kinh phí của Trung tâm nghiên cứu khoa học quốc gia Cộng hoà Pháp trong khuôn khổ thoả ước hợp tác giữa Viện Hoá học Công nghiệp (Việt Nam) và Viện Nghiên cứu xúc tác và môi trường (Cộng hoà Pháp).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. R. A. Sheldon, J. K. Kochi. Metal-Catalyzed Oxidation of Organic Compounds, Academic Press, New York (1984).
2. M. Hudlicky. Oxidations in Organic Chemistry, ACS Monograph Series, American Chemistry Society, Washington, DC (1990).
3. For a review on metal-mediated oxidations, see: W. J. Mijs, C. R. H. de Jonge, Organic Syntheses by Oxidation with Metal Compounds, Plenum, New York (1986).
4. Y. Ishii, S. Sakaguchi, T. Iwahama. Adv. Synth. Catal., 343, 5, 393 - 427 (2001).
5. S. Isozaki, Y. Nishiwaki, S. Sakaguchi, Y. Ishii. Chem. Commun., 1352 (2001).
6. S. Sakaguchi, Y. Nishiwaki, T. Kitamura, Y. Ishii. Angew. Chem. Int. Ed., 40, 222 (2001).
7. Y. Nishiwaki, S. Sakaguchi, Y. Ishii. J. Org. Chem., 67, 5663 (2002).
8. S. Sakaguchi, A. Shibamoto, Y. Ishii. Chem. Commun., 180 (2002).
9. S. Yamamoto, S. Sakaguchi, Y. Ishii. Green Chem., 5, 300 (2003).
10. S. Sakaguchi, T. Hirabayashi, Y. Ishii. Chem. Commun., 516 (2002).
11. Fatemeh Rajabi, Babak Karimi. J. Mol. Catal. A: Chemical, 232, 95 - 99 (2005).
12. Vinh-Thang, H.; Huang Q.; Eie M.; Trong-On D.; Kaliaguine S.; Langmuir, 21, 2051 (2005).
13. J. C. Chisem, J. Rafelt, M. T. Shieh, J. Chisem, J. H. Clark, R. Jachuck, D. J. Macquarie, C. Ramshaw, K. Scott. Chem. Commun., 1949 (1998).