

ỨNG DỤNG HỆ XÚC TÁC COMPOSITE CÓ TỪ TÍNH TRONG PHẢN ỨNG TỔNG HỢP IMINE

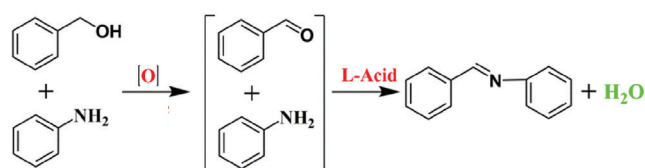
Sử dụng CeO_2 xúc tác cho phản ứng tổng hợp imine từ lâu đã được nhìn nhận là hướng nghiên cứu tiềm năng cho các nhà khoa học nhờ vào đặc tính xanh, sạch của quy trình. Tuy nhiên, CeO_2 thường xuyên thể hiện chỉ số chuyển hóa thấp, thời gian phản ứng kéo dài, kém bền và khả năng thu hồi thấp sau nhiều lần xử lý. Chính vì vậy, gần đây nhóm nghiên cứu của GS Jiantai Ma (Phòng thí nghiệm Kỹ thuật hóa học xúc tác, Đại học Lanzhou, Trung Quốc) đã đề nghị tổng hợp hệ xúc tác composite $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{X}@\text{CeO}_2$ có từ tính với lớp vỏ trung gian X thay đổi từ TiO_2 , SiO_2 , C đến CN. Hệ xúc tác này không chỉ có hoạt tính tổng hợp imine với độ chuyển hóa và độ chọn lọc cao, mà còn có từ tính tốt, cho phép dễ dàng thu hồi xúc tác sau sử dụng.

Những phương pháp tổng hợp imine

Từ lâu, những hợp chất imine đã được các nhà khoa học biết đến rộng rãi như những chất trung gian chứa nitrogen đa năng có thể được sử dụng trong tổng hợp dược liệu cũng như các hóa chất đặc hiệu khác [1, 2]. Theo đó, phương pháp truyền thống dùng để tổng hợp imine là phản ứng ngưng tụ aldehyde-amine thông qua các aldehyde kém bền, xúc tác acid Lewis và các tác nhân khử nước [3]. Ngoài ra, một số kỹ thuật khác cũng được phát triển trong suốt thập kỷ qua, bao gồm quá trình tự ghép nối của các amine bậc nhất [4], thủy hóa amine với alkyne [5], khử hydrogen của amine bậc hai hay ghép nối amine với alcohol [6]. Giữa các phương pháp vừa nêu, kỹ thuật ghép nối amine với alcohol trong sự hiện diện của xúc tác đang ngày càng thu hút sự chú ý của cộng đồng khoa học nhờ những ưu điểm đặc trưng của quá trình tổng hợp xanh, chẳng hạn việc sử dụng alcohol giúp giảm đáng kể giá thành sản xuất imine, đặc biệt nước gần như là sản phẩm phụ duy nhất trong suốt quá trình điều chế. Tuy nhiên, những phản ứng này thường xuyên đòi hỏi nhiệt độ cao, oxygen tinh khiết, sử dụng dung môi độc hại và các xúc tác đắt tiền dựa trên nền tảng các kim loại quý, khiến chúng khó được ứng dụng vào thực tế sản xuất.

Trong bối cảnh đó, Tamura và các cộng sự đã lần đầu tiên sử dụng xúc tác CeO_2 để điều chế imine từ aniline và benzyl alcohol ở 333K trong không khí [7], kết quả cho thấy CeO_2 có hoạt tính xúc tác vượt trội hơn hẳn nhiều xúc tác oxide kim loại khác. Từ

đó, nhiều nhà nghiên cứu đã phát triển các hệ xúc tác khác nhau dựa trên CeO_2 , như carbon xốp phủ trên que nano CeO_2 [8, 9], cũng như nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng chuyển hóa aniline và benzyl alcohol thành imine, từ phương pháp điều chế đến hình thái [10], lỗ khuyết oxygen trên bề mặt xúc tác [11]. Một cách tổng quát, trong phản ứng ghép nối liên tục (hình 1), giai đoạn đầu tiên - oxy hóa benzyl alcohol thành benzaldehyde - là giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng [12], và môi trường kiềm được nhận thấy sẽ thúc đẩy cho giai đoạn đầu tiên xảy ra dễ dàng hơn. Trong khi đó, độ acid càng cao hoặc sử dụng xúc tác có tâm acid Lewis sẽ tăng tốc cho giai đoạn hai - ngưng tụ aldehyde-amine [6]. Vì vậy, theo nhiều nhà khoa học, kiểm soát tốt độ acid/kiềm của xúc tác sẽ cho phép nâng cao hoạt tính xúc tác cho phản ứng điều chế imine. Tuy nhiên, để tối ưu hóa độ acid/kiềm của CeO_2 , xúc tác này thường cần được pha tạp nhiều thành phần khác. Ngoài ra, hàm lượng Ce^{3+} lớn cũng như giai đoạn chuyển hóa Ce^{3+} sang Ce^{4+} được nhận thấy đóng vai trò quan trọng trong việc hình thành các vòng lặp xúc tác cho quá trình tổng



Hình 1. Phản ứng ghép nối tổng hợp N-benzalaniline từ aniline và benzyl alcohol.

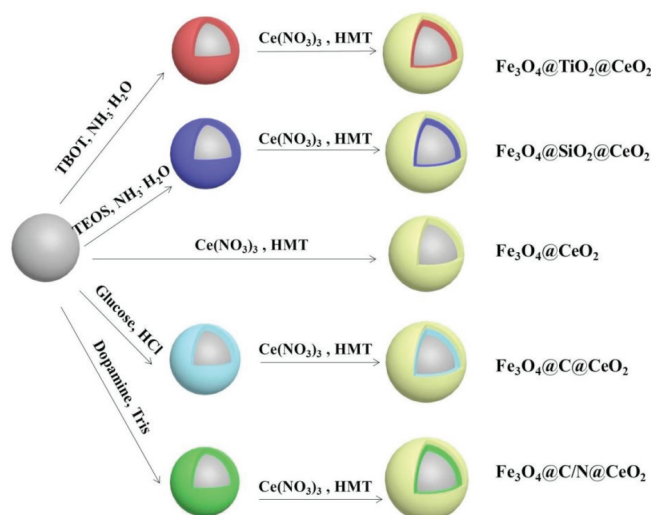
hợp imine từ aniline và benzyl alcohol [13]. Mặc dù vậy, một lần nữa các nghiên cứu này vẫn cho thấy nhiều hạn chế của xúc tác CeO_2 , khi thường xuyên thể hiện chỉ số chuyển đổi (turnover number) thấp, thời gian phản ứng kéo dài, kém bền và khả năng thu hồi thấp sau nhiều lần xử lý.

Vật liệu cấu trúc lõi - vỏ

Để có thể cải thiện đặc tính của xúc tác, một trong những phương pháp được ưa chuộng là cố định các thành phần hoạt tính lên chất mang phù hợp. Cụ thể, CeO_2 thường xuyên được dùng làm chất mang cho nhiều hạt nano kim loại [14]. Ngược lại, gần như có rất ít nghiên cứu báo cáo về hoạt tính của CeO_2 khi được gắn lên các chất mang khác. Một vấn đề khác là ngay khi được phủ lên các chất mang thông dụng như than hoạt tính, silica, zeolite, những hệ xúc tác này vẫn rất khó được thu hồi. Gần đây, nhiều nhà khoa học đã đề nghị sử dụng các chất mang từ tính, như Fe_3O_4 , vốn có thể dễ dàng tách ra khỏi môi trường bằng từ trường ngoài [15]. Kể từ đó, hàng loạt nghiên cứu đã được triển khai nhằm tổng hợp các hệ xúc tác theo cấu trúc lõi - vỏ với lõi làm từ các hạt từ tính. Tuy nhiên, cho đến hiện tại, vẫn chưa có báo cáo khoa học nào về việc tổng hợp xúc tác CeO_2 phủ lên lõi từ tính Fe_3O_4 cũng như nghiên cứu hoạt tính xúc tác của hệ vật liệu này. Chính vì vậy, gần đây, nhóm nghiên cứu của GS Jiantai Ma (Phòng thí nghiệm Kỹ thuật hóa học xúc tác, Đại học Lanzhou, Trung Quốc) đã đề nghị tổng hợp hệ xúc tác composite $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{X}@\text{CeO}_2$ có từ tính với lớp vỏ trung gian X thay đổi từ TiO_2 , SiO_2 , C đến CN, sử dụng cho phản ứng ghép nối tổng hợp imine [16]. Quá trình tổng hợp trong nghiên cứu này hoàn toàn không sử dụng tác chất đắt tiền hoặc độc hại. Ngoài ra hệ xúc tác cho thấy từ tính tốt, có thể dễ dàng thu hồi và tái sử dụng, từ đó phù hợp với các nguyên tắc của hóa học xanh.

Tổng hợp xúc tác composite $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{X}@\text{CeO}_2$

Quá trình tổng hợp hệ xúc tác composite được GS Jiantai Ma thực hiện qua ba giai đoạn. Đầu tiên, lõi từ Fe_3O_4 được điều chế bằng phương pháp thủy nhiệt với hỗn hợp trisodium citrate, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và sodium acetate trong 150 ml ethylene glycol ở 200°C trong 10 giờ. Sản phẩm từ tính sau đó được tuyển từ, rửa và sấy khô ở 80°C , thu được các hạt từ màu đen. Ở giai đoạn thứ hai, TiO_2 , SiO_2 , C hoặc CN sẽ được phủ lên lõi từ Fe_3O_4 một cách riêng biệt. Đối với hệ vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$, 100 mg hạt Fe_3O_4 được phân tán trong 95 ml dung môi ethanol tuyệt



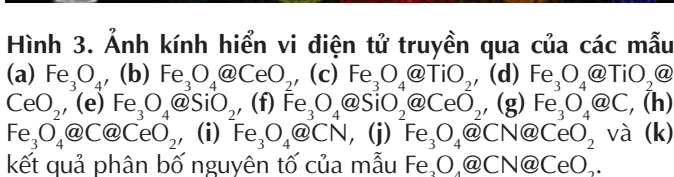
Hình 2. Sơ đồ tổng hợp các mẫu xúc tác composite có từ tính.

đối chứa NH_3 , sau đó khoảng 1,5 ml tetrabutyl orthotitanate (TBOT) được nhỏ giọt vào hỗn hợp rồi khuấy đều ở 45°C trong 24 giờ. Đối với hệ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CN}$, TBOT lần lượt được thay thế bởi 3 ml tetraethyl orthosilicate (TEOS) và 250 mg dopamine. Trong trường hợp composite $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$, các hạt Fe_3O_4 được phân tán trong 200 ml dung dịch chứa HCl và glucose (15 g) rồi tiến hành thủy nhiệt ở 200°C trong 12 giờ. Cuối cùng, tất cả các mẫu sẽ được rửa và sấy ở 80°C suốt 12 giờ.

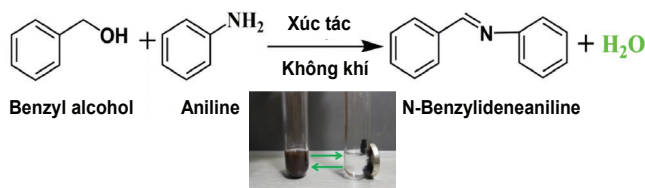
Ở giai đoạn thứ 3, bột $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{X}$ (với X là TiO_2 , SiO_2 , C hoặc CN) được phân tán trong dung môi chứa nước và ethanol. Sau đó 100 mg $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và 600 mg hexamethylenetetramine (HMT) được cho vào dung dịch, đun hoàn lưu 80°C trong 2 giờ. Các sản phẩm sinh ra sẽ được tuyển từ một lần nữa, rửa và sấy khô.

Đặc tính và hoạt tính xúc tác của vật liệu composite $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{X}@\text{CeO}_2$

Để có thể tìm hiểu cấu trúc, hình thái và thành phần của các hệ xúc tác, nhóm nghiên cứu đã lần lượt sử dụng các kỹ thuật kính hiển vi điện tử truyền qua ghép nối phổ tán xạ phân tán, nhiễu xạ tia X và phổ hồng ngoại. Hình 3 trình bày ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua, cho thấy các mẫu đều có kích thước hạt đồng nhất dưới dạng hình cầu, các hạt nano CeO_2 đã được cố định thành công lên bề mặt của lõi từ và lớp vỏ trung gian. Đồng thời, kết quả phổ phát xạ phân tán chứng minh tất cả các hạt đều có sự phân tán tốt các nguyên tố thành phần, phù hợp với yêu cầu về một vật liệu xúc tác hiệu năng cao.



Kết quả nhiễu xạ tia X (hình 4) cũng góp phần chứng tỏ thành phần của các mẫu vật liệu composite. Tất cả những mũi tín hiệu với góc $2\theta > 30^\circ$ đều thuộc về pha spinel lập phương ngược của Fe_3O_4 . Khi lõi từ được phủ các lớp vỏ trung gian khác nhau (TiO_2 , SiO_2 , C, CN), giản đồ nhiễu xạ tia X cơ bản không bị thay đổi do quá trình điều chế các lớp vỏ trung gian đều được tiến hành ở nhiệt độ phòng, vì thế không tạo ra tinh thể mới. Tuy nhiên, khi các mẫu này tiếp tục được phủ CeO_2 , nhóm tác giả nhận thấy có sự xuất hiện của mũi tín hiệu mới trong khoảng $28-30^\circ$, tương ứng với cấu trúc fluorite lập phương tâm diện của CeO_2 . Điều này cho thấy bất chấp quá trình điều chế chỉ sử dụng nhiệt độ thấp, cấu trúc fluorite của CeO_2 vẫn có thể được hình thành trên bề mặt xúc tác, dù chỉ ở mức độ tinh thể hóa chưa cao.



Hình 6. Phản ứng tổng hợp N-Benzylideneaniline và quá trình thu hồi xúc tác bằng nam châm.

Như vậy, bằng cách kết hợp hạt từ tính với các thành phần chất mang và pha hoạt tính CeO₂, nhóm nghiên cứu của GS Jiantai Ma đã thành công trong việc tạo ra một hệ xúc tác mới không chỉ có độ chuyển hóa và độ chọn lọc cao trong phản ứng chuyển hóa benzyl alcohol và aniline thành N-Benzylideneaniline ở điều kiện thường, mà còn thể hiện từ tính tốt, cho phép dễ dàng thu hồi sau phản ứng. Thành công này cho thấy hướng nghiên cứu về các vật liệu xúc tác composite từ tính tiếp tục sẽ là hướng đi tiềm năng cho các nhà khoa học trong tương lai, đặc biệt đối với lĩnh vực xúc tác tổng hợp hữu cơ.

Lê Tiến Khoa (tổng hợp)

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] S.-I. Murahashi (1995), "Synthetic aspects of metal-catalyzed oxidations of amines and related reactions", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **34**, pp.2443-2465.
- [2] S. Yao, S. Saaby, R.G. Hazell, K.A. Jørgensen (2000), "Catalytic enantioselective aza-diels-alder reactions of imines-an approach to optically active nonproteinogenic α -amino acids", *Chem. Eur. J.*, **6**, pp.2435-2448.
- [3] A. Ziarati, A. Badiei, G. Mohammadi Ziarani, H. Eskandarloo (2017), "Simultaneous photocatalytic and catalytic activity of p-n junction NiO@anatase/rutile-TiO₂ as a noble-metal free reusable nanoparticle for synthesis of organic compounds", *Catal. Commun.*, **95**, pp.77-82.
- [4] F. Su, S.C. Mathew, L. Möhlmann, M. Antonietti, X. Wang, S. Blechert (2011), "Aerobic oxidative coupling of amines by carbon nitride photocatalysis with visible light", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, pp.657-660.
- [5] R. Severin, S. Doye (2007), "The catalytic hydroamination of alkynes", *Chem. Soc. Rev.*, **36**, pp.1407-1420.
- [6] S. Sithambaram, R. Kumar, Y.-C. Son, S.L. Suib (2008), "Tandem catalysis: Direct catalytic synthesis of

imines from alcohols using manganese octahedral molecular sieves", *J. Catal.*, **253**, pp.269-277

[7] M. Tamura, K. Tomishige (2015), "Redox properties of CeO₂ at low temperature: the direct synthesis of imines from alcohol and amine", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, pp.864-867.

[8] Z.X. Zhang, Y.H. Wang, M. Wang, J.M. Lu, L.H. Li, Z. Zhang, M.R. Li, J.Y. Jiang, F. Wang (2015), "An investigation of the effects of CeO₂ crystal planes on the aerobic oxidative synthesis of imines from alcohols and amines", *Chin. J. Catal.*, **36**, pp.1623-1630.

[9] L. Geng, J. Song, Y. Zhou, Y. Xie, J. Huang, W. Zhang, L. Peng, G. Liu (2016), "CeO₂ nanorods anchored on mesoporous carbon as an efficient catalyst for imine synthesis", *Chem. Commun.*, **52**, pp.13495-13498.

[10] H. Zhang, C. Wu, W. Wang, J. Bu, F. Zhou, B. Zhang, Q. Zhang (2018), "Effect of ceria on redox-catalytic property in mild condition: A solvent-free route for imine synthesis at low temperature", *Appl. Catal. B: Environ.*, **227**, pp.209-217.

[11] J. Zhang, J. Yang, J. Wang, H. Ding, Q. Liu, U. Schubert, Y. Rui, J. Xu (2017), "Surface oxygen vacancies dominated CeO₂ as efficient catalyst for imine synthesis: Influences of different cerium precursors", *Mol. Catal.*, **443**, pp.131-138.

[12] H. Sun, F.-Z. Su, J. Ni, Y. Cao, H.-Y. He, K.-N. Fan (2009), "Gold supported on hydroxyapatite as a versatile multifunctional catalyst for the direct tandem synthesis of imines and oximes", *Angew. Chem., Int. Ed.*, **48**, pp.4390-4393.

[13] M. Tamura, K. Tomishige (2015), "Redox properties of CeO₂ at low temperature: the direct synthesis of imines from alcohol and amine", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, pp.864-867.

[14] S. Zhang, C.-R. Chang, Z.-Q. Huang, J. Li, Z. Wu, Y. Ma, Z. Zhang, Y. Wang, Y. Qu (2016), "High catalytic activity and chemoselectivity of sub-nanometric Pd clusters on porous nanorods of CeO₂ for hydrogenation of nitroarenes", *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, pp.2629-2637.

[15] V. Polshettiwar, R. Luque, A. Fihri, H.B. Zhu, M. Bouhrara, J.M. Bassett (2011), "Magnetically recoverable nanocatalysts", *Chem. Rev.*, **111**, pp.3036-3075.

[16] Y. Long, Z. Gao, J. Qin, P. Wang, W. Wu, L. Zhang, Z. Dong, J. Ma (2018), "CeO₂ immobilized on magnetic core-shell microparticles for one-pot synthesis of imines from benzyl alcohols and anilines: support effects for activity and stability", *J. Colloid Interface Sci.*, **538**, pp.709-719.