

CƠ CHẾ CỦA PHẢN ỨNG OXI HOÁ BENZYLALCOL BẰNG H_2O_2 TRÊN XÚC TÁC VANADI OXIT / CHẤT MANG

Ngô Thị Thuận*, Trần Thị Văn Thi**

* Khoa Hoá, trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội.

** Khoa Hoá, trường Đại học Khoa học Huế.

SUMMARY

MECHANISM OF BENZYL ALCOLHOL OXIDATION REACTION BY H_2O_2 ON VANADIUM OXIDE / SUPPORTS.

Based on references and the experiment evidence, we have proposed the oxidation mechanism of benzyl alcohol over vanadium oxide / support. The role of active metal sites on the surface of catalyst and the role of H_2O_2 have been proved.

Trên hệ xúc tác VO_x / TiO_2 - ZrO_2 - K_2O , chúng tôi đã tiến hành oxi hoá benzylalcol và thu được sản phẩm oxi hoá hữu hạn benzandehit với độ chọn lọc cao. Trong bài báo này, chúng tôi khảo sát các bằng chứng và đề nghị cơ chế của phản ứng oxi hoá benzylalcol trên hệ xúc tác nghiên cứu.

THỰC NGHIỆM

Các bằng chứng về sự hấp phụ của benzylalcol trên xúc tác được chứng minh bằng phổ IR. Tương tác giữa xúc tác và H_2O_2 được khảo sát bằng phổ UV - VIS - DRS và phổ IR. Sử dụng chất ức chế Pa (*p* - nitrosodimetylanilin), chúng tôi chứng minh được sự tạo thành của OH trong quá trình phản ứng.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Các bằng chứng về cơ chế phản ứng.

1.1. Sự hấp phụ của benzylalcol trên xúc tác.

Xử lý xúc tác trong benzylalcol ở điều kiện phản ứng không có mặt chất oxi hoá. Lọc, sấy khô ở nhiệt độ phòng và chụp phổ IR. Các dải mới xuất hiện cho thấy benzylalcol đã hấp phụ trên bề mặt xúc tác để tạo thành dạng ancolat bề mặt.

1.2. Vai trò của H_2O_2 :

Khi cho H_2O_2 dư vào phản ứng và phân tích hàm lượng H_2O_2 còn lại ở từng thời điểm, chúng tôi nhận thấy có sự giảm liên tục của H_2O_2 song song với sự tạo thành sản phẩm. Tiến hành phản ứng trong điều kiện có đầy đủ các yếu tố khác nhưng không có H_2O_2 hay dùng $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ thay thế H_2O_2 (môi trường axit), chúng tôi nhận thấy phản ứng đều không xảy ra.

1.3. Vai trò của xúc tác:

Trong điều kiện phản ứng không có mặt xúc tác, phản ứng không xảy ra. Mặt khác, chúng tôi cũng tiến hành phản ứng chỉ sử dụng chất mang làm xúc tác và nhận thấy chất phản ứng không bị chuyển hóa trên các xúc tác này ở điều kiện nghiên cứu. Với xúc tác là V_2O_5 , độ chuyển hóa của benzylalcol là 24,56% và độ chọn lọc benzandehit bằng 0.

Như vậy, dạng hoạt tính xúc tác đối với hai phản ứng này là do sự kết hợp của xúc tác và H_2O_2 , không thể thiếu một trong hai yếu tố này. Các trung tâm hoạt động là VO_x bề mặt trên chất mang dưới tác dụng của H_2O_2 .

1.4. Khảo sát sự thay đổi của xúc tác trong quá trình xử lý H_2O_2 :

Xúc tác được xử lý trong điều kiện phản ứng, có mặt dung môi và H_2O_2 nhưng không có chất phản ứng trong thời gian 2 giờ, lọc, để khô và chụp phổ.

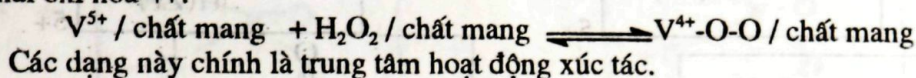
Phổ UV-VIS -DRS cho thấy: trong môi trường phản ứng, một phần các tâm hoạt động V^{5+} trên xúc tác VO_x đã bị khử thành V^{4+} (có thể là VO^{2+}) [1].

Phổ hồng ngoại chứng minh rằng, trong điều kiện xử lý với H_2O_2 , trên bề mặt xúc tác xuất hiện các liên kết peroxo O-O (V-O-O: vanadi peroxo).

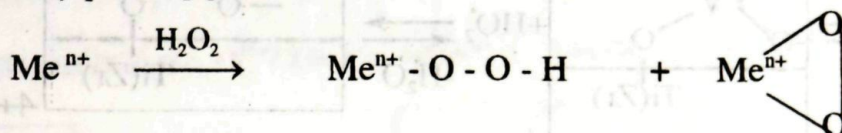
Trong môi trường H_2O_2 , mẫu VO_x chuyển từ màu vàng nhạt của V^{5+} sang màu da cam, đó là màu rất đặc trưng của vanadi peroxo [1].

Sau khi thực hiện xong phản ứng, lọc lấy các mẫu xúc tác, sấy, nung để tái tạo xúc tác và ghi phổ. Chúng tôi nhận thấy các phức xúc tác - H_2O_2 vừa hình thành ở trên đã phân hủy, phổ UV-VIS-DRS và IR của các mẫu trở lại như trước khi xử lý H_2O_2 (trước phản ứng). Như vậy, quá trình tạo phức vanadi-peroxo là quá trình thuận nghịch.

Như vậy, sự tương tác của H_2O_2 với xúc tác VO_x tạo thành phức V-O-O với V ở trạng thái oxi hóa 4+:



Trong hệ xúc tác đồng thể, dưới tác dụng của H_2O_2 , các cation kim loại tạo thành hai dạng phức kim loại peroxo [2]:



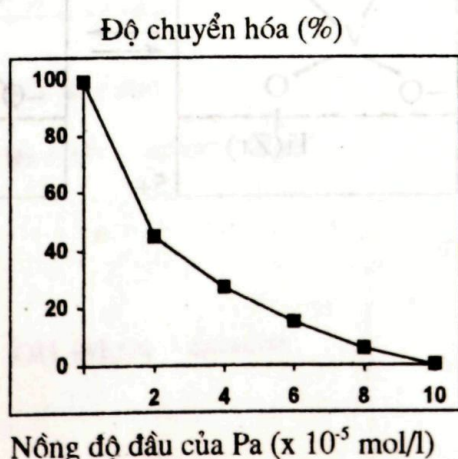
Các kim loại peroxo là những chất oxi hóa có hiệu quả và mạnh hơn nhiều so với H_2O_2 ban đầu [2].

Trên hệ xúc tác nghiên cứu, với các bằng chứng về phổ UV-VIS-DRS và IR, chúng tôi cũng nhận thấy có các dạng peroxo oxi hóa và dạng khử, các peroxo này đã được chứng minh là đóng vai trò quan trọng không thể thiếu được trong phản ứng xúc tác.

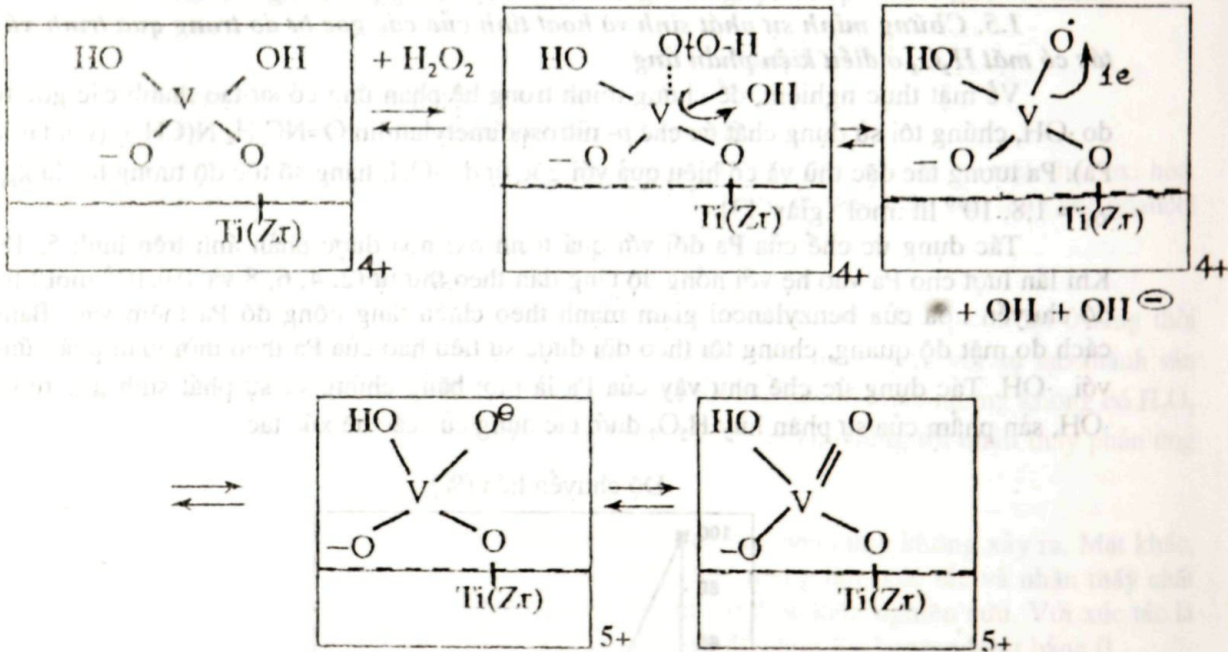
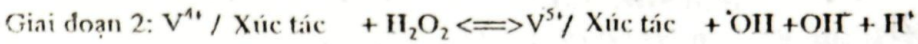
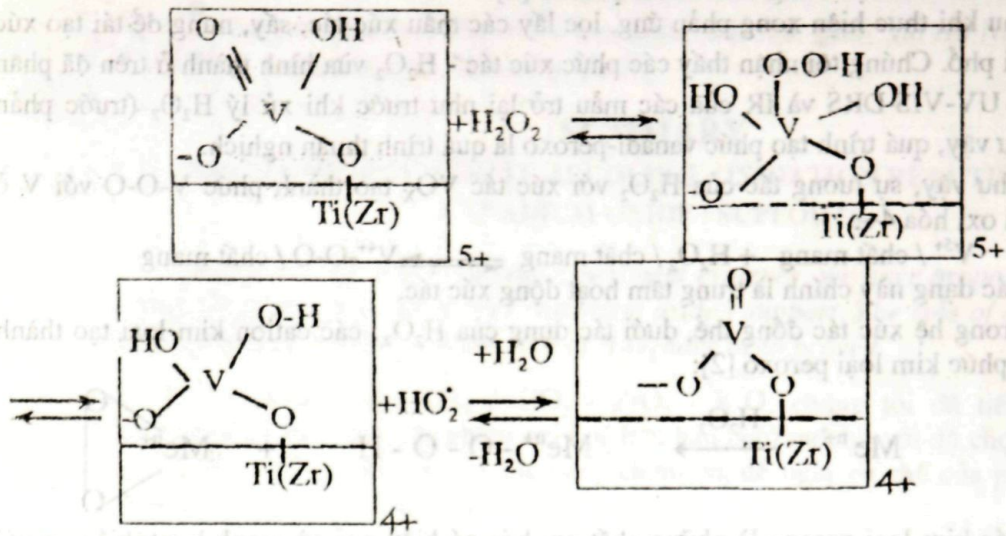
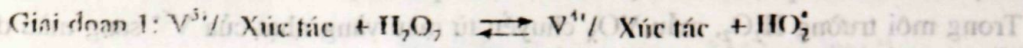
1.5. Chứng minh sự phát sinh và hoạt tính của các gốc tự do trong quá trình xúc tác có mặt H_2O_2 ở điều kiện phản ứng

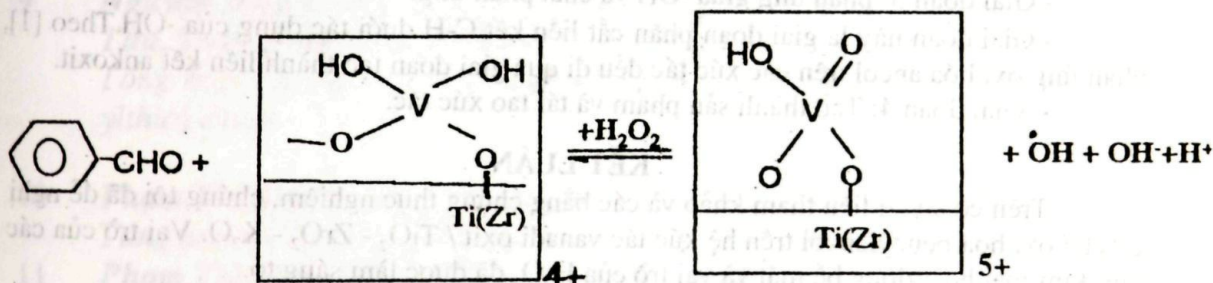
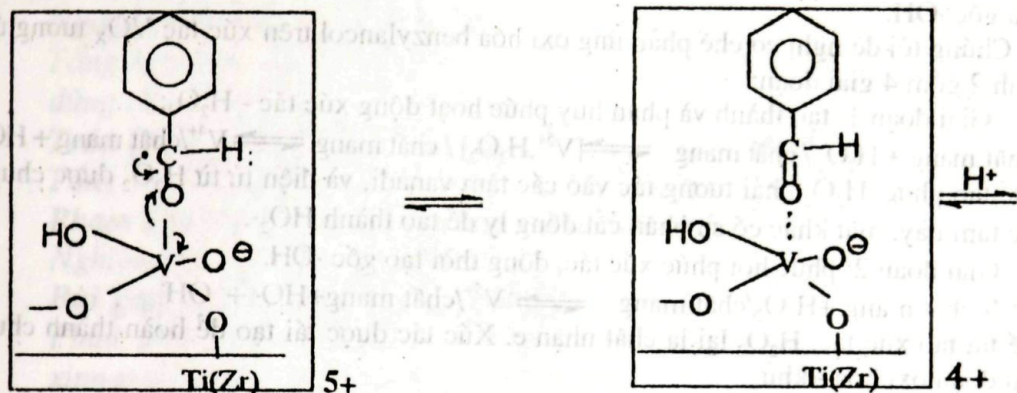
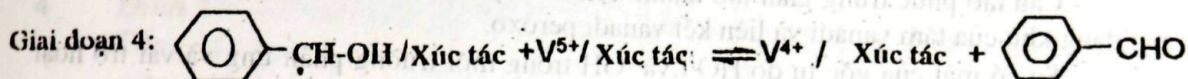
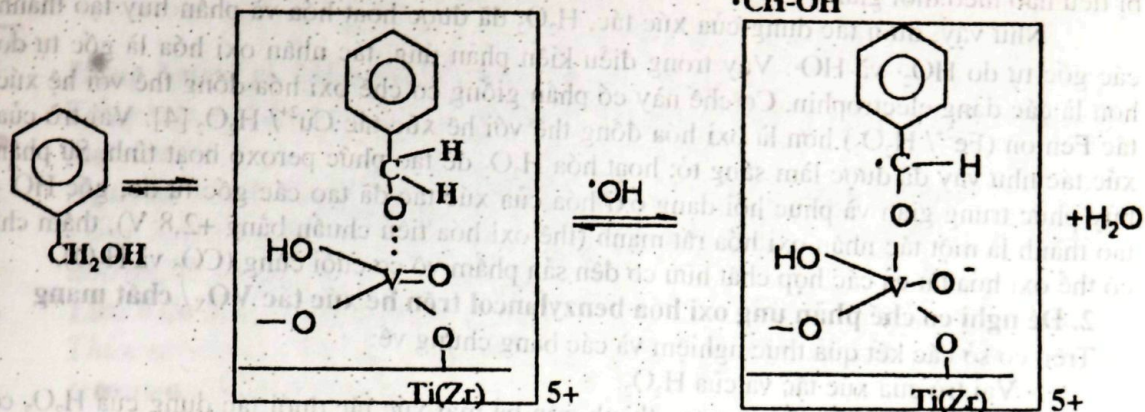
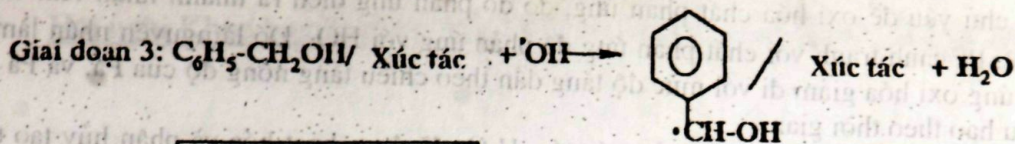
Về mặt thực nghiệm, để chứng minh trong hệ phản ứng có sự tạo thành các gốc tự do $\cdot OH$, chúng tôi sử dụng chất ức chế *p*-nitrosodimetylanilin $O=NC_6H_4N(CH_3)_2$ (gọi tắt là Pa). Pa tương tác đặc thù và có hiệu quả với gốc tự do $\cdot OH$, hằng số tốc độ tương tác là $k_{Pa} \cdot OH = 1,8 \cdot 10^{10} \text{ lít} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{giây}^{-1}$ [3].

Tác dụng ức chế của Pa đối với quá trình oxi hóa được phản ánh trên hình 5. 18. Khi lần lượt cho Pa vào hệ với nồng độ tăng dần theo thứ tự (2, 4, 6, 8 và 10) $\cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ thì độ chuyển hóa của benzylancol giảm mạnh theo chiều tăng nồng độ Pa thêm vào. Bằng cách đo mật độ quang, chúng tôi theo dõi được sự tiêu hao của Pa theo thời gian phản ứng với $\cdot OH$. Tác dụng ức chế như vậy của Pa là một bằng chứng về sự phát sinh gốc tự do $\cdot OH$, sản phẩm của sự phân hủy H_2O_2 dưới tác dụng của các hệ xúc tác.

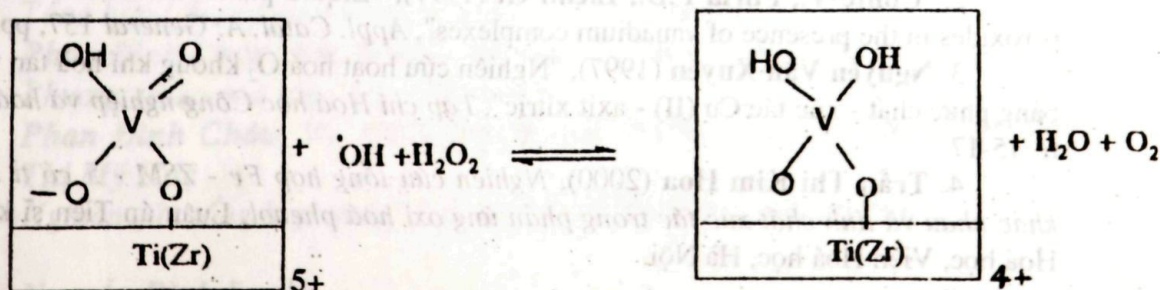
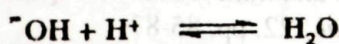


Hình 1. Tác dụng ức chế của Pa đối với quá trình oxi hóa benzylancol trên hệ xúc tác vanadi oxit / chất mang.





Phản ứng phụ :



Hình 2. Cơ chế (đề nghị) của phản ứng oxi hoá benzyllanol trên xúc tác $\text{VO}_x / \text{chất mang}$

Nếu trong hệ không có chất ức chế Pa thì gốc tự do $\text{HO}\cdot$ vừa được phát sinh chỉ tập trung chủ yếu để oxy hóa chất phản ứng, do đó phản ứng diễn ra nhanh nhất. Khi cho Pa vào hệ, Pa cạnh tranh với chất phản ứng để phản ứng với $\text{HO}\cdot$. Đó là nguyên nhân làm cho phản ứng oxy hóa giảm đi với mức độ tăng dần theo chiều tăng nồng độ của Pa, và Pa cũng bị tiêu hao theo thời gian.

Như vậy, dưới tác dụng của xúc tác, H_2O_2 đã được hoạt hóa và phân hủy tạo thành các gốc tự do $\text{HO}_2\cdot$ và $\text{HO}\cdot$. Vậy trong điều kiện phản ứng, tác nhân oxy hóa là gốc tự do hơn là các dạng electrophin. Cơ chế này có phần giống cơ chế oxy hóa đồng thể với hệ xúc tác Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) hơn là oxy hóa đồng thể với hệ xúc tác $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ [4]. Vai trò của xúc tác như vậy đã được làm sáng tỏ: hoạt hóa H_2O_2 để tạo phức peroxo hoạt tính. Sự phân hủy phức trung gian và phục hồi dạng oxy hóa của xúc tác đã tạo các gốc tự do, gốc $\text{HO}\cdot$ tạo thành là một tác nhân oxy hóa rất mạnh (thế oxy hóa tiêu chuẩn bằng +2,8 V), thậm chí có thể oxy hóa tất cả các hợp chất hữu cơ đến sản phẩm vô cơ cuối cùng (CO_2 và H_2O).

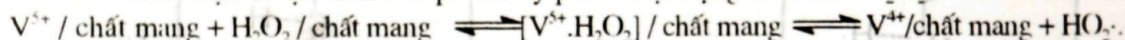
2. Đề nghị cơ chế phản ứng oxy hóa benzylnacol trên hệ xúc tác VO_x / chất mang

Trên cơ sở các kết quả thực nghiệm và các bằng chứng về:

- Vai trò của xúc tác và của H_2O_2 .
- Cấu tạo phức trung gian tạo thành trên bề mặt xúc tác dưới tác dụng của H_2O_2 có mặt dạng khử của tâm vanadi và liên kết vanadi peroxo.
- Sự có mặt của gốc tự do $\text{HO}_2\cdot$ và $\cdot\text{OH}$ trong môi trường phản ứng và vai trò hoạt tính của gốc $\cdot\text{OH}$.

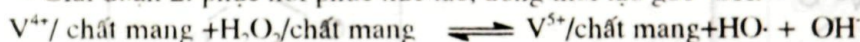
Chúng tôi đề nghị cơ chế phản ứng oxy hóa benzylnacol trên xúc tác VO_x tương ứng trên hình 2 gồm 4 giai đoạn:

- Giai đoạn 1: tạo thành và phân hủy phức hoạt động xúc tác - H_2O_2 :



Để tạo phức, H_2O_2 phải tương tác vào các tâm vanadi, và điện tử từ H_2O_2 được chuyển vào các tâm này, mặt khác có sự phân cắt đồng ly để tạo thành $\text{HO}_2\cdot$.

- Giai đoạn 2: phục hồi phức xúc tác, đồng thời tạo gốc $\cdot\text{OH}$.



Để tái tạo xúc tác, H_2O_2 lại là chất nhận e. Xúc tác được tái tạo để hoàn thành chu kỳ hai giai đoạn oxy hóa - khử.

- Giai đoạn 3: phản ứng giữa $\cdot\text{OH}$ và chất phản ứng:
- Giai đoạn này là giai đoạn phân cắt liên kết C-H dưới tác dụng của $\cdot\text{OH}$. Theo [1], phản ứng oxy hóa ancol trên các xúc tác đều đi qua giai đoạn tạo thành liên kết ankoxit.
- Giai đoạn 4: Tạo thành sản phẩm và tái tạo xúc tác.

KẾT LUẬN

Trên cơ sở tài liệu tham khảo và các bằng chứng thực nghiệm, chúng tôi đã đề nghị cơ chế oxy hóa benzylnacol trên hệ xúc tác vanadi oxit / TiO_2 - ZrO_2 - K_2O . Vai trò của các tâm kim loại hoạt động bề mặt và vai trò của H_2O_2 đã được làm sáng tỏ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Neumann R. (1995), "Vanadium silicate xerogels in hydrogen peroxide catalyzed oxidations, *Appl. Catal. A: General* 122, pp. 85-87.
2. Conte V., Furia F.D., Licini G. (1997), "Liquid phase oxidation reactions by peroxides in the presence of vanadium complexes", *Appl. Catal. A: General* 157, pp. 45-55.
3. Nguyễn Văn Xuyên (1997), "Nghiên cứu hoạt hoá O_2 không khí hoà tan và H_2O_2 bằng phức chất - xúc tác Cu (II) - axit xitric", *Tạp chí Hoá học Công nghiệp và hoá chất* 2, tr. 15-17.
4. Trần Thị Kim Hoa (2000), *Nghiên cứu tổng hợp Fe - ZSM - 5 có tỉ số Si/Fe khác nhau và tính chất xúc tác trong phản ứng oxy hoá phenol*, Luận án Tiến sĩ khoa học Hoá học, Viện Hoá học, Hà Nội.