

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP AXIT GLYCOLIC BẰNG PHƯƠNG PHÁP OXI HOÁ ETYLEN GLYCOL TRÊN HỆ XÚC TÁC Au/Al₂O₃ VÀ Au/C

Đến Tòa soạn 21-3-2007

HỒ SƠN LÂM¹, NGUYỄN THỊ THU THẢO¹, CỔ THANH THIÊN¹, PHẠM HỮU THIÊN¹,
LÊ THỊ HOÀ¹, HỒ THỊ THU HỒNG¹, NGUYỄN THỤY MỘNG THU²

¹Viện Khoa học Vật liệu ứng dụng, Viện KH&CN VN

²Trường ĐHBC Tôn Đức Thắng, Tp. HCM

SUMMARY

The rate and the products of the oxidation of ethylene glycol on Au/C and Au/Al₂O₃ at room temperature have been studied. The oxidation of ethylene glycol carried out on Au/C gave the conversion about 24%, and selectivity of glycolic acid about 94%; on Au/Al₂O₃ gave the conversion about 41% and selectivity of glycolic acid about 60%. The products were analyzed by GCMS and the mechanism of these compounds formation was discussed.

I - ĐẶT VẤN ĐỀ

Kể từ 1960 đến nay, polyme trên cơ sở lactit và glicosit đã trở thành một sản phẩm chủ lực cho công nghiệp dược và y tế. Sự kết hợp giữa axit glycolic và axit lactic trong phản ứng copolyme đã có nhiều ứng dụng trong công nghiệp dược, để sản xuất màng bọc thuốc cho người và gia súc, chỉ khâu tự tiêu, các vật liệu trong chỉnh hình và ghép xương, cho việc tạo ra các steroid, các chất chống ung thư, tạo ra peptit và protein, các loại kháng sinh, vaxin, chất gây tê [1 - 3]. Trong những năm gần đây, người ta phát hiện ra tính chất tương hợp của axit glycolic với da người, có khả năng phục hồi các phần da đã chết, xóa các nếp nhăn và chống lão hóa da [4 - 6]. Vì vậy, axit glycolic là thành phần hóa học chính trong hỗn hợp kem chống lão hóa, xóa nếp nhăn, tăng tính tương hợp và bảo vệ da.

Mặc dù đã trở thành thương phẩm, nhưng giá thành của axit glycolic vẫn còn khá cao, nên trong những năm gần đây, nhiều công trình nghiên cứu về tổng hợp axit glycolic vẫn được các nhà khoa học trên thế giới quan tâm chú ý

[7 - 9]. Một số công bố nằm dưới dạng patent, nên có rất ít thông tin. ở Việt nam, chúng tôi chưa thấy các thông tin đề cập đến tổng hợp và ứng dụng của axit glycolic trong các tạp chí hay danh mục các công trình nghiên cứu. Vì thế trong bài này chúng tôi đề cập đến việc nghiên cứu tổng hợp axit glycolic bằng phương pháp oxi hoá etylen glycol trên hệ xúc tác kim loại vàng tấm trên nền than hoạt tính (Au/C) và oxit nhôm (Au/Al₂O₃).

II - THỰC NGHIỆM

1. Điều chế xúc tác Au/C và Au/Al₂O₃

Hoà tan 0,5 g Au (99,99%) trong dung dịch nước cường toan. Dung dịch H₂AuCl₄ được bổ sung nước cất đến 500 ml và cho vào bình cầu 2000 ml có chứa 5 g than hoạt tính. Đặt bình cầu trên máy khuấy từ và khuấy trộn trong vòng 30 phút. Cho từ từ 10 ml dung dịch NaBH₄ 0,1 M và 4 ml polyvinylancol (PVA) 2% vào bình cầu và tiếp tục tiến hành khuấy trộn. Tốc độ khuấy 500 — 600 vòng/phút. Thời gian khuấy liên tục từ 1 — 3 ngày. Sau khi màu của dung dịch đã trở nên trong suốt, lọc để thu lấy phần

than hoạt tính đã hấp thu vàng và rửa sạch bằng nước cất. Xúc tác được đem sấy khô, hoạt hoá trong dòng argon ở 350°C và tiến hành phân tích bằng IR cũng như X-ray. Xúc tác Au/Al₂O₃ được tổng hợp tương tự như trên.

2. Tiến hành phản ứng

50 ml etylen glycol và 0,21 g xúc tác Au/Al₂O₃ (Au/C) được cho vào bình cầu 3 cổ có lắp sinh hàn hồi lưu, máy khuấy có tốc độ 500 vòng/phút và đầu dẫn oxy từ bình khí với vận tốc 5 lít/giờ. Nhiệt độ phản ứng ở nhiệt độ phòng (32°C). Phản ứng được thực hiện trong các khoảng thời gian 1 - 12 giờ. Sau mỗi khoảng thời gian, lấy mẫu để phân tích sản phẩm phản ứng bằng sắc ký khối phổ (GCMS).

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Oxi hoá etylen glycol trong môi trường không có xúc tác

Bảng 1: Kết quả oxy hoá etylen glycol trên xúc tác Au/C, ở nhiệt độ phòng (32°C)

Thời gian phản ứng (h)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
EG ban đầu (mmol)	0,94	0,94	0,94	0,94	0,94	0,94	0,94	0,94	0,94	0,94	0,94	0,94
EG dư (mmol)	0,94	0,94	0,94	0,94	0,94	0,94	0,83	0,82	0,81	0,72	0,71	0,71
pH ban đầu	5,13	5,13	5,13	5,13	5,13	5,13	5,13	5,13	5,13	5,13	5,13	5,13
pH kết thúc phản ứng	5,13	5,13	5,13	5,13	5,13	5,13	3,70	3,70	3,70	2,93	2,93	2,93
Sản phẩm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,11	0,12	0,21	0,22	0,23

b) Trường hợp xúc tác là Au/Al₂O₃

Qua theo dõi pH của hỗn hợp phản ứng và phân tích sản phẩm phản ứng trên GC-MS (bảng 1 và 2), có thể rút ra một số nhận xét như sau:

+ Phản ứng chỉ xảy ra ở giờ thứ 7 và không thay đổi trong 2 giờ tiếp theo. Từ giờ thứ 10 trở đi, độ chuyển hoá etylen glycol bắt đầu tăng lên và tăng theo thời gian nhưng không nhiều.

Phản ứng được tiến hành bằng cách sục oxy qua 50 ml etylen glycol ở nhiệt độ phòng (32°C), trong khoảng thời gian 1 - 12 giờ. Sau mỗi khoảng thời gian, lấy mẫu đi phân tích sản phẩm bằng GC và GCMS. Kết quả không có sản phẩm. Tương tự như trên, nhưng có 0,21 g chất mang là than hoạt tính hay Al₂O₃, sau 12 giờ không thấy xuất hiện sản phẩm, vì vậy có thể khẳng định, than hoạt tính hay Al₂O₃ trong trường hợp này không xúc tiến phản ứng oxi hoá etylen glycol (EG).

2. Oxi hoá etylen glycol với xúc tác

Kết quả thực nghiệm khảo sát độ pH, hàm lượng EG trước và sau phản ứng cũng như hàm lượng sản phẩm tạo thành khi sử dụng xúc tác vàng trên hai loại chất mang khác nhau, phụ thuộc vào thời gian tiến hành phản ứng, được trình bày trong bảng 1 và 2.

a) Trường hợp xúc tác là Au/C

+ Trong trường hợp xúc tác là Au/C, sản phẩm chủ yếu là axit glycolic, nên pH cuối của nó phụ thuộc chủ yếu vào hàm lượng của chất này (từ 5,13 xuống 2,93) và độ chuyển hoá EG là 24,5%.

+ Trong những điều kiện tương tự, xúc tác Au/Al₂O₃ cho độ chuyển hoá EG là 60,6%, pH giảm nhanh từ 5,13 xuống 1,42.

Bảng 2: Kết quả oxi hoá etylen glycol trên xúc tác Au/Al₂O₃, ở nhiệt độ phòng (32°C)

Thời gian phản ứng (h)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
EG ban đầu (mmol)	0,94	0,94	0,94	0,94	0,94	0,94	0,94	0,94	0,94	0,94	0,94	0,94
EG dư (mmol)	0,94	0,94	0,94	0,94	0,94	0,94	0,28	0,29	0,30	0,39	0,38	0,37
pH ban đầu	5,13	5,13	5,13	5,13	5,13	5,13	5,13	5,13	5,13	5,13	5,13	5,13
pH kết thúc phản ứng	5,13	5,13	5,13	5,13	5,13	5,13	2,50	2,50	2,50	1,42	1,42	1,42
Sản phẩm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,46	0,47	0,48	0,55	0,56	0,57

Bảng 3: Kết quả xác định thành phần sản phẩm oxi hoá etylen glycol trên hệ xúc tác Au/C và Au/Al₂O₃ bằng GC/MS

STT	Sản phẩm phản ứng	Xúc tác			
		Au/C		Au/Al ₂ O ₃	
		Hiệu suất (%khối lượng)	Độ chọn lọc (%)	Hiệu suất (%khối lượng)	Độ chọn lọc (%)
1	Glycolic axit	23	94	41,5	68,5
2	Dietylen glycol	0,92	-	vết	-
3	Glycolat etyleste	0	-	6,19	10,4
4	Peroxit dietyl	0	-	11,53	19,4
5	Etylen glycol dư	76	-	40,7	-
6	Tổng	99,92		99,92	

3. Thảo luận kết quả thực nghiệm

Với việc xác định các sản phẩm chính và phụ trong phản ứng oxi hoá etylen glycol bằng GCMS như trên, có thể đưa ra một số giải thích về sự hình thành của chúng như sau:

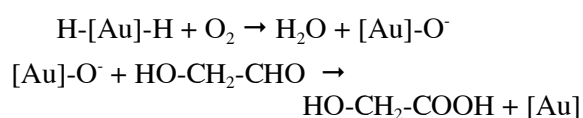
a) Sự hình thành axit glycolic và dietylen glycol

Cũng như một số kim loại khác, vàng (Au) có khả năng thực hiện phản ứng chuyển vị hydro (*hydrogen transfer reactions*).

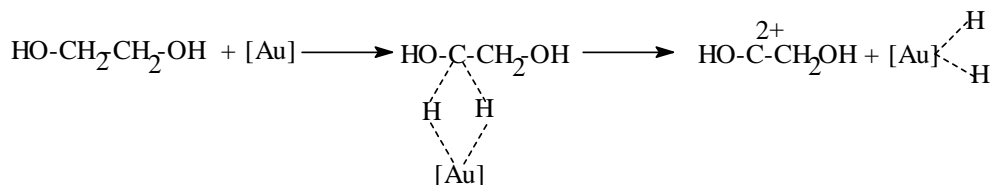
a/ Một nguyên tử hydro (H) ở vị trí cacbon thứ nhất hoặc ở vị trí cacbon thứ hai và một nguyên tử hydro của nhóm OH liền kề nó của phân tử EG kết hợp với tâm hoạt động của xúc

tác (trong trường hợp này là các nguyên tử kim loại vàng) để tạo nên một liên kết dạng *hydride* và glycolic andehyde: HO-CH₂-CH₂-OH + [Au] → OH-CH₂-CH₂-O-[Au]-H → HO-CH₂-CHO + H-[Au]-H

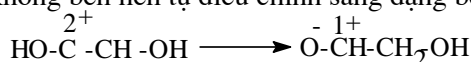
Liên kết *hidrit* này kết hợp với oxi trong môi trường để tạo thành nước và tạo ra một liên kết mới giữa Au với oxi, đồng thời kết hợp với glycolic anhydrit vừa hình thành ở trên để cho ra glycolic axit và trả xúc tác trở lại trạng thái ban đầu:



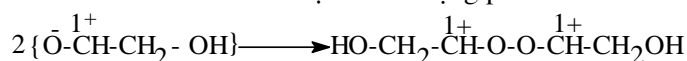
b/ Hai nguyên tử hydro (H) ở vị trí carbon thứ nhất hoặc thứ hai của phân tử EG kết hợp với Au để tạo nên một liên kết dạng *hydride* và cation etylen glycol:



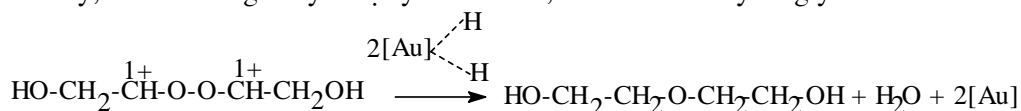
Cation etylen glycol này không bền nên tự điều chỉnh sang dạng bền hơn về năng lượng:



Sau đó, kết hợp với nhau để hình thành một kation dạng peroxit:

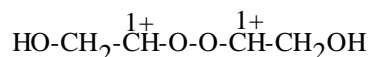


Từ đây, với khả năng chuyển vị hydro của Au, hình thành dietylen glycol:

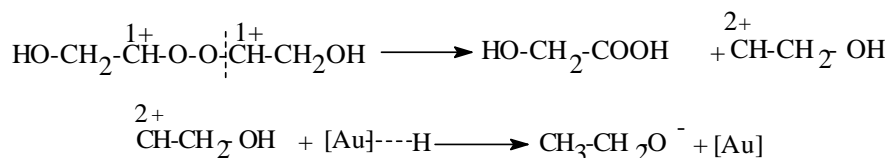


2. Sự hình thành peroxit dietyl

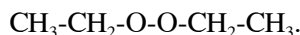
Chính sự có mặt của peroxit dietyl trong sản phẩm của hệ xúc tác Au/Al₂O₃ đã chứng minh những đề xuất của chúng tôi ở trên là phù hợp, đặc biệt là sự hình thành cation dạng peroxit:



Khả năng liên kết với oxi của kim loại nhôm trong chất mang đã ngăn cản quá trình hình thành dietylen glycol như đã trình bày ở trên (dietylen glycol trong trường hợp sử dụng xúc tác Au/Al₂O₃ hầu như không có), làm đứt mạch peroxit để hình thành axit glycolic và một etyl-kation:



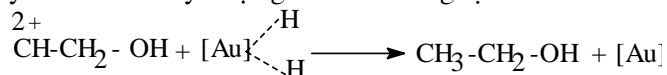
Hai anion này kết hợp với nhau để hình thành peroxit diethyl:

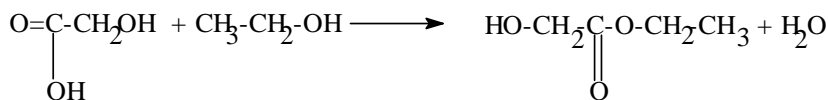


Hàm lượng peroxit dietyl đối với xúc tác Au/Al₂O₃ là trên 11%.

3. Sự hình thành glycolat etyleste: Song song với việc tạo thành anion

CH₃-CH₂-O⁻ như đã trình bày ở trên, khả năng hình thành một lượng etanol đáng kể cũng cần được đặt ra bởi vì trong sản phẩm của phản ứng oxy hoá etylen glycol trên xúc tác Au/Al₂O₃ có đến 6% là glycolat ethyleste. Điều này được giải thích tương tự như trên:

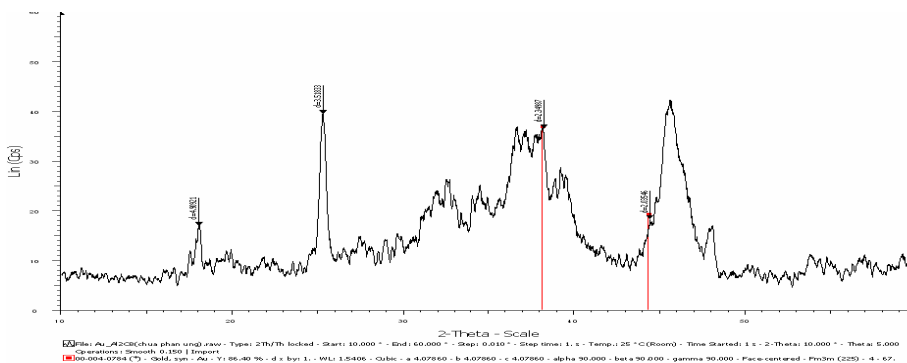




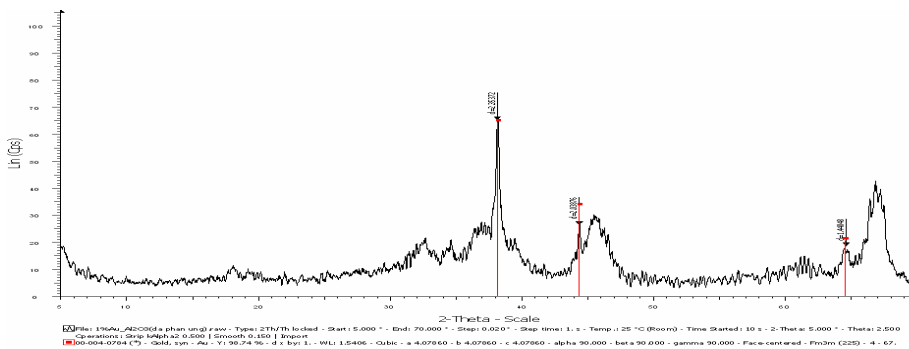
4. Vai trò của xúc tác trong việc hình thành các sản phẩm

Như đã trình bày ở phần III.1, các chất mang như than hoạt tính, oxit nhôm không xúc tiến phản ứng oxi hoá etylen glycol. Phản ứng chỉ xảy ra khi có mặt kim loại vàng (Au) mang trên các chất mang đó. Kết quả chụp X-Ray mẫu xúc tác trước và sau phản ứng cho phép khẳng định rằng Au đã xúc tiến quá trình oxi

hoá etylen glycol để tạo ra các sản phẩm nói trên. Hình 1 là phổ đồ X-ray của mẫu xúc tác vàng mang trên oxit nhôm. Qua đây có thể thấy rằng kim loại vàng phân tán trên bề mặt chất mang và ở dạng mầm tinh thể có cấu trúc rất nhỏ (khoảng 8-9 nanomet) nên khi chụp X-Ray, mặc dù vẫn có các pic đặc trưng của Au ở $d = 2,34987$ và ở $d = 2,03546$, nhưng bị che phủ bởi chất mang là oxit nhôm:



Hình 1: Phổ đồ X-ray của Au/Al₂O₃ khi chưa tiến hành phản ứng



Hình 2: Phổ đồ X-ray của Al₂O₃ sau phản ứng

Hình 2 cho thấy tinh thể Au đã hình thành rất rõ, làm che phủ các pic đặc trưng của chất mang. Việc hình thành nên tinh thể lớn qua quá trình phản ứng cho thấy rằng Au đã tham gia vào phản ứng oxi hoá nên đã có sự biến đổi cấu trúc tinh thể từ dạng nano sang dạng cấu trúc lớn hơn và thấy rõ một pic thứ ba của Au ở $d = 1,4049$.

Trong bài này chúng tôi chỉ giới thiệu các sản phẩm của phản ứng oxi hoá etylen glycol trên hai hệ xúc tác đã tổng hợp được và đề xuất cơ chế hình thành chúng. Các kết quả phân tích cho thấy rằng chính các cấu trúc dạng tinh thể của Au đã tham gia vào việc hình thành các sản phẩm.

Những nghiên cứu về cấu trúc và bản chất

của chất xúc tác, hàm lượng Au trên chất mang cũng như tỉ lệ xúc tác/nguyên liệu sẽ được nghiên cứu kỹ hơn và công bố trong những công trình tiếp theo.

IV - KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp được axit glycolic từ etylen glycol trên các hệ xúc tác Au/C và Au/Al₂O₃ trong điều kiện nhiệt độ phản ứng ở nhiệt độ phòng (32°C), khuấy với tốc độ 500 vòng/phút và đầu dẫn oxi từ bình khí với vận tốc 5 lít/giờ. Trong những điều kiện cụ thể nói trên, phản ứng bắt đầu xảy ra ở giờ thứ 7, với độ chuyển hoá 10% (đối với xúc tác Au/C) và 49% (đối với xúc tác Au/Al₂O₃). Kéo dài phản ứng đến 12 giờ, độ chuyển hoá EG tăng lên 24% và 60% tương ứng.

2. Đối với xúc tác Au/C, độ chuyển hoá thành sản phẩm chính không cao (24%), nhưng độ chọn lọc của sản phẩm chính là khá cao (94%) và chỉ có 1 sản phẩm phụ tạo thành với hàm lượng chưa đầy 1%.

3. Đối với xúc tác Au/Al₂O₃, độ chuyển hoá thành sản phẩm chính đạt gần 42% nhưng độ chọn lọc chỉ 60%. Có 2 sản phẩm phụ với hàm lượng là 6,2% (glycolat etyleste) và 11,5% (peroxit dietyl).

Lời cảm ơn: Các tác giả xin chân thành cảm ơn Chương trình Nghiên cứu cơ bản của Nhà nước đã hỗ trợ kinh phí để thực hiện công trình này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Scott. G. "Green" polymers. Polymer Degradation and Stability, 68, 1 - 7 (2000).
2. Alain Domard and Monique Domard. Polymeric Biomaterial, Marcel Dekker, Inc. NewYork-Basel, 87 - 212 (2001).
3. Masahiko Okada. Prog. Polym. Sci., 27, 87 - 133 (2002).
4. D. A. Davis. Drug Cosmet. Ind., 30 - 34, 107 (1995).
5. W. P. Smith. Cosmet. Sci., 18, 75 - 83 (1996)
6. M. J. Stiller et al. Arch. Dermatol, 132, 631 - 636 (1996).
7. S. Biella et.al. Catalysis Today, 72, 43 - 49 (2002).
8. Y. Onal, S. Schimpf, P. Claus. J. Catalysis, 223, 122 — 133 (2004).
9. S. Demirel-Gulen, M. Lucas, P. Claus. Liquid phase oxidation of glycerol over carbon supported gold catalysts, Catalysis Today, 102 - 103, 166 - 172 (2005).
10. Hồ Sơn Lâm et al. J. Hetero. Cyclic. Chem., 39, 421 (2002).
11. Hồ Sơn Lâm và cộng sự. Tạp chí Hóa học, T. 43(1), 14 - 18 (2005).