Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption
Tạp chí xúc tác và hấp phụ Việt Nam

http://chemeng.hust.edu.vn/jca/

Tổng hợp 4-aminophenol bằng phản ứng khử 4-nitrophenol sử dụng xúc tác Pt/HKUST-1

Reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol using Pt/HKUST-1 catalyst

Bùi Thị Thanh Hà [1], Lê Văn Dương [* 2], Tạ Ngọc Hùng[3], Đinh Thị Thanh Hải[1], Phạm Đại Dương[4], Nguyễn Lê Anh[5], Tạ Ngọc Đôn[2]

[1]*Trường Đại học Dược Hà Nội*
[2]*Viện Kỹ thuật Hóa học, trường Đại học Bách Khoa Hà Nội, Số 1, Đại Cồ Việt, Hà Nội*
[3]*Deakin University, Australia*
[4]*Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga*
[5]*Trường THPT Chuyên, trường Đại học Sư Phạm Hà Nội*
[*]*Email: duong.levan@hust.edu.vn*

ARTICLE INFO

Received: 12/9/2021
Accepted: 26/9/2021
Published: 02/10/2021

Keywords:

HKUST-1, MOFS-199, Metal Organic Frameworks (MOFs), 4-nitrophenol, $NaBH_4$, 4-aminophenol, paracetamol

ABSTRACT

The catalyst Pt/HKHUST-1 was used for synthesis 4-aminophenol (4-AP) by reducsion 4-nitrophenol (4-NP). Factors that affected to the reaction were tested: ratio 4-NP/$NaBH_4$, temperature and time of the reaction. Changing the ratio of 4-NP/$NaBH_4$ in the direction of increasing $NaBH_4$, the reaction rate increases. However, it is acceptable to reduce the reaction rate when synthesizing with high concentration of reactants. The 4-AP synthesis is performed with ratio 4-NP/$NaBH_4$ = 1/5, suitable time and temperature for this reaction is 60 minutes and 15 ^oC. The catalyst sample containing 2% Pt on HKUST-1 material was used to synthesize 4-AP with the yield of 65.3% (average 64.2%), the catalyst has good stability, can reused many times. The purity of 4-AP after refining was > 99 %.

Giới thiệu chung

4-Nitrophenol (4-NP) và các dẫn xuất của nó được sử dụng trong sản xuất thuốc bảo vệ thực vật (như nitrofen và parathion), thuốc diệt cỏ, thuốc diệt côn trùng, chất nổ, thuốc nhuộm tổng hợp dùng để làm tối màu da và một số thuốc dược phẩm. Các hợp chất này có độc tính cao, có khả năng hòa tan trong nước, tính ổn định cao và khó xử lý bằng các phương pháp xử lý nước thải thông thường [1-3]. 4-NP còn là nguyên liệu để điều chế 4-Aminophenol (4-AP) - một chất trung gian có tính thương mại quan trọng, dùng để sản xuất thuốc giảm đau và hạ sốt như acetanilide, paracetamol và phenacetin [3, 4].

Có thể tổng hợp 4-AP bằng một số phương pháp như khử nhiều bước 4-nitrochlorobenzene hoặc khử 4-nitrophenol (4-NP) bằng axit/sắt; hydro hóa 4-NP hoặc nitrobenzene có xúc tác đồng thể hoặc dị thể,...[3-12]. Tuy nhiên, quá trình khử bằng axit/sắt nhiều bước có nhược điểm là tính ăn mòn cao của axit và tạo ra một lượng lớn bùn chứa sắt cần phải xử lý [4, 13].

Quá trình khử 4-NP bằng borohydride với sự có mặt của các chất xúc tác thích hợp là một lựa chọn hấp dẫn vì độc tính thấp của borat làm cho borohydride tương đối dễ sử dụng, thân thiện với môi trường và sự khử của 4-NP có thể dễ dàng quan sát bằng sự thay đổi màu từ vàng sang không màu (trên quang phổ UV-Vis) và không có sản phẩm phụ nào được hình thành [3, 11,

https://doi.org/10.51316/jca.2022.017

14-16]. Các xúc tác chứa kim loại đã được báo cáo có hiệu quả cao như: Pd-Ag tinh thể, nano Ag cố định trong lõi microgel, nano Ag cố định trên sợi polymer có độ phân nhánh cao, nano Pt cố định trên polyme điện ly hình cầu (SPB), nano Pd ổn định trên chitosan và nano Au, Ag, Cu [3, 10-13, 17-19] và gần đây là các xúc tác chứa Cu, Fe_3O_4, Pd trên vật liệu hữu cơ khung kim loại (MOFs, ZIFs) [5-8].

Phản ứng khử 4-NP được thực hiện với sự có mặt của chất xúc tác, sử dụng lượng dư $NaBH_4$ làm chất khử trong môi trường kiềm. Khi thêm $NaBH_4$ vào hệ, 4-NP được chuyển đổi thành 4-nitrophenolate (pKa = 7,15). Đỉnh hấp thụ của 4-NP di chuyển từ bước sóng λ = 317 nm đến λ = 400 nm, cho thấy sự hiện diện của anion 4-nitrophenolate (4-NP^-). Đỉnh này không thay đổi theo thời gian, điều này cho thấy phản ứng khử không xảy ra trong trường hợp không có chất xúc tác, theo như báo cáo của một số tác giả [3, 15] và cả trong thử nghiệm thực tế. Độ hấp thụ giảm đáng kể tại cực đại λ = 400 nm được quan sát thấy ngay sau khi thêm chất xúc tác, cùng với sự gia tăng của một cực đại ở λ = 300 nm, chỉ ra sự hình thành của 4-AP và các điểm đẳng tích rõ ràng cho thấy 4-AP là sản phẩm duy nhất của phản ứng [3, 16].

Quá trình chuyển hóa có thể được đọc trực tiếp từ đồ thị tương ứng do tỷ lệ nồng độ $[4\text{-NP}]_t$ của 4-nitrophenolate tại thời điểm t so với giá trị của nó $[4\text{-NP}]_0$ tại t = 0 ($[4\text{-NP}]_t$ / $[4\text{-NP}]_0$) được tính trực tiếp qua tỷ lệ độ hấp thụ tương ứng ($A_{4\text{-NP(t)}}$ / $A_{4\text{-NP (0)}}$). Do nồng độ $NaBH_4$ vượt quá nồng độ 4-NP để đảm bảo điều kiện phản ứng giả bậc nhất, tốc độ khử có thể được coi là độc lập với nồng độ borohydride. Vì vậy, trong trường hợp này, động học bậc 1 liên quan đến nồng độ 4-nitrophenolate có thể được áp dụng để đánh giá tốc độ xúc tác phản ứng [3].

Có nhiều nghiên cứu đã đưa ra các cơ chế phản ứng khác nhau, Saha và cộng sự [13] đề xuất rằng cơ chế khử 4-NP là một quá trình chuyển sáu electron; Esumi và cộng sự [17] kết luận rằng phản ứng được dựa trên khuếch tán; Khalavka và cộng sự [18] lại cho rằng phản ứng thực hiện theo cơ chế Eley-Rideal: chỉ có một chất phản ứng, trong trường hợp này là hydro cần phải được hấp phụ lên trên bề mặt của các hạt nano Au của chúng. Wunder và cộng sự [19] đã đưa ra một đánh giá động học chuyên sâu và áp dụng cơ chế Langmuir - Hinshelwood (cả hai chất phản ứng đều được hấp phụ trên bề mặt của các hạt nano) là một mô tả phù hợp nhất về phản ứng khử xúc tác của 4-NP sử dụng các phân tử nano kim loại. Bài báo này trình bày ứng dụng vật liệu HKUST-1 chứa Pt (Pt/HKUST-1) làm xúc tác cho phản ứng khử để điều chế 4-aminophenol.

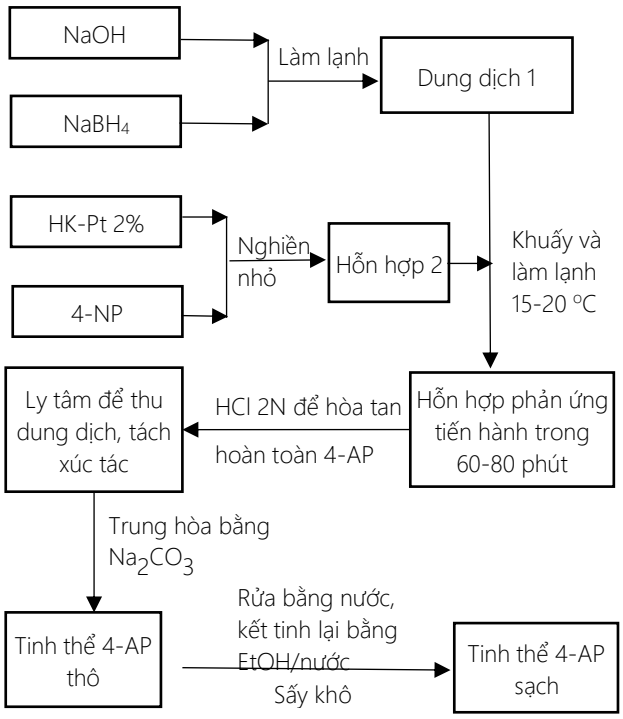
Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Nguyên liệu

Mẫu xúc tác HK-Pt 2% được nhóm nghiên cứu tổng hợp theo [20]. $NaBH_4$ (96 %) và dung môi etanol (EtOH, 99,5 %) là loại tinh khiết Trung Quốc, nước cất hai lần được chưng cất tại phòng thí nghiệm.

Khảo sát phản ứng khử 4-nitrophenol

Thực hiện phản ứng khử 4-NP thực hiện với tỷ lệ mol 4-NP/ $NaBH_4$ = 1/5; 1/50 và 1/100, trong cuvet ở nhiệt độ và áp suất thường. Hấp thụ UV-Vis đo trong khoảng 190-800 nm. Phản ứng khử tương tự như tài liệu [5-9, 21, 22], sử dụng độ hấp thụ tại bước sóng 400 nm để tính độ chuyển hóa: Cho 2,4 mL 4-NP nồng độ 0,1 x 10^{-3} M và lượng $NaBH_4$ tương ứng vào cuvet, bổ sung 30 µL huyền phù xúc tác HK-Pt 2% (nồng độ 5 mg/mL) và tiến hành đo.



Hình 1: Sơ đồ tổng hợp 4-AP với xúc tác trên cơ sở HKUST-1 tẩm 2 % Pt

Khảo sát ảnh hưởng đến quá trình phản ứng khử của nhiệt độ và thời gian phản ứng với tỉ lệ 4-NP/$NaBH_4$ được chọn là 1/5. Quá trình được thực hiện như sơ đồ hình 1 để thu được tinh thể màu trắng của 4-AP sạch:

https://doi.org/10.51316/jca.2022.017

Lấy 20 mL NaOH 1 M pha với 2,733 g $NaBH_4$ trong bình cầu được làm mát ở 15°C thu được dung dịch 1. Cân 2 g 4-NP nghiền nhỏ trộn đều với 100 mg xúc tác HK- Pt 2%, thu được hỗn hợp 2. Lắp bình cầu chứa dung dịch 1 vào máy khuấy từ. Hỗn hợp 2 được cho từ từ vào dung dịch trong 30 phút. Sau khi cho hết hỗn hợp 4-NP và xúc tác, tiếp tục khuấy thêm cho tới khi 4-NP đã tan hết (tổng thời gian khoảng 60-80 phút). Nhiệt độ được duy trì liên tục ở 15°C trong cả quá trình phản ứng. Sau đó mẫu được tinh chế để thu sản phẩm 4-AP sạch như sơ đồ hình 1.

Hiệu suất 4-AP (sản phẩm cuối) so với lý thuyết được tính theo % khối lượng 4-AP sạch thu được sau kết tinh lại so với lý thuyết (theo đúng phương trình phản ứng).

Các phương pháp đặc trưng

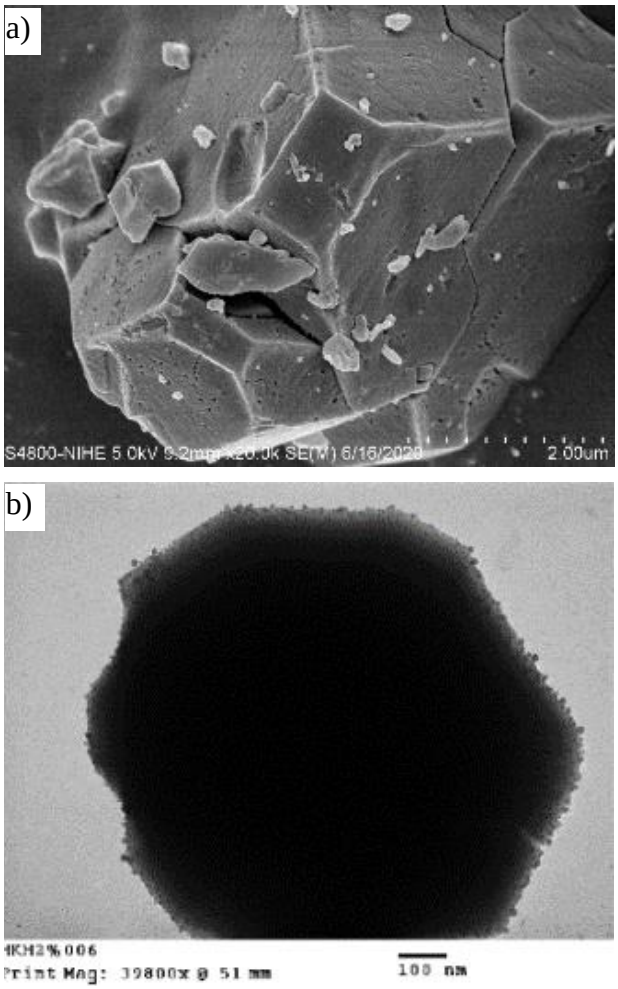
Giản đồ nhiễu xạ tia X được ghi trên máy D8-Brucker (Đức), sử dụng ống phát tia X bằng Cu với bước sóng CuK_α = 1,54056 Å, điện áp 40KV, cường độ dòng điện 40mA, nhiệt độ 25 °C, góc quét 2θ = 5 ÷ 45 ° với tốc độ quét 0,02 °/s. Ảnh SEM được chụp trên máy Field Emission Scaning Electron Microscope S-4800. Mẫu được chụp TEM trên máy JEM 1010 với độ phân giải 2 Å, điện thế 100 kV. Diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp được xác định trên máy Micromeritics Gemini VII 2390 (Mỹ). Phương pháp phân tích UV-Vis được đo trên máy UV-Vis của hãng Agilent với tại phòng thí nghiệm Viện Kỹ thuật Hóa học, trường ĐH Bách khoa Hà Nội. Phổ EDX được ghi trên máy JED-2300 Analysis Station tại Viện Khoa học vật liệu và phổ NMR đo trên máy Bruker tại Viện Hóa học, Viện Hàn lân Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Phổ HPLC đo trên máy HPLC của hãng Hitachi, cột C8 (4,6 x 250 mm, 5 µm) tại Viện Thực phẩm chức năng.

Kết quả và thảo luận

Ảnh hưởng của tỷ lệ 4-NP/$NaBH_4$ đến quá trình khử 4-NP

Các kết quả khảo sát cho thấy dung dịch nước 4-NP có đỉnh hấp thụ tại 317 nm và khi bổ sung thêm $NaBH_4$, sẽ chuyển 4-NP thành các ion 4-nitrophenolate (4-NP^-), màu của dung dịch thay đổi từ vàng nhạt sang vàng đậm (mẫu 4-NP+ $NaBH_4$). Cùng với đó là sự thay đổi quang phổ có cực đại hấp thụ chuyển đến 400 nm của 4-NP^- [5-9, 21, 22].

Xúc tác HK-Pt 2% được tổng hợp trên sở HKUST-1 chứa kim loại Pt (2 % theo lý thuyết) có một số đặc trưng như trong bảng 1 và hình 2. Xúc tác này cho độ chuyển hóa 4-NP thành 4-AP cao khi dùng với tỷ lệ 4-NP/$NaBH_4$ = 1/100 [20].



Hình 2: Ảnh SEM (a) và TEM (b) của mẫu HK-Pt 2%

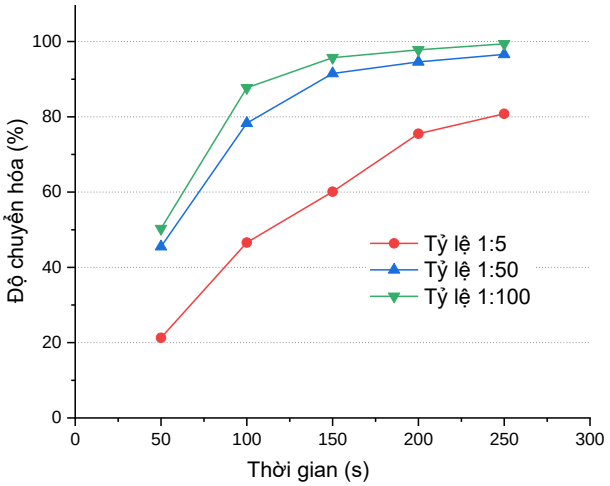
Bảng 1: Một số đặc trưng mẫu xúc tác HK-Pt 2%

Mẫu	Hàm lượng Pt lý thuyết, % kl	Hàm lượng Pt theo EDX, % kl	Diện tích bề mặt, S_{BET}, m^2/g	thể tích vi mao quản, cm^3/g	Bền nhiệt, °C
HK-Pt 2%	2	1,79	370	0,162	320

Kết quả khảo sát của chính nhóm nghiên cứu [20] cũng thấy rằng phản ứng khử sẽ gần như không xảy ra nếu không có chất xúc tác. Điều này cũng phù hợp với các tài liệu [3, 6, 9] đã công bố.

Phản ứng khử hoá 4-NP với tác nhân $NaBH_4$ được thực hiện với các tỷ lệ 4-NP/$NaBH_4$ là 1/5; 1/50 và 1/100 trong cùng thời gian phản ứng 60 phút, ở nhiệt độ 15 °C và xúc tác HK-Pt 2%. Kết quả được trình bày trên hình 3.

https://doi.org/10.51316/jca.2022.017



Hình 3: Độ chuyển hóa 4-NP khi tỷ lệ 4-NP/$NaBH_4$ khác nhau

Khi thay đổi tỷ lệ các chất phản ứng 4-NP/ $NaBH_4$ theo hướng tăng dần $NaBH_4$ thì tốc độ phản ứng tăng dần thể hiện qua đồ thị có độ dốc tăng dần. Sau 50 s mẫu có tỷ lệ 4-NP/ $NaBH_4$ = 1/5 mới chuyển hóa được 20 % trong khi sử dụng tỉ lệ 1/100 với cùng khối lượng xúc tác, độ chuyển hóa lên tới hơn 50 %. Tuy nhiên tốc độ phản ứng ở giai đoạn sau vẫn khá nhanh, sử dụng tỉ lệ 4-NP/$NaBH_4$ bằng 1/5 vẫn đạt được độ chuyển hoá trên 80 % sau 250s phản ứng. Kết quả trên hình 3 cũng cho thấy khi thay đổi tỷ lệ 4-NP/$NaBH_4$ thì độ chuyển hoá 4-NP đều tăng dần theo thời gian phản ứng và tỷ lệ 4-NP/$NaBH_4$ bằng 1/100 luôn cho độ chuyển hoá cao nhất trong cùng thời gian phản ứng.

Theo cơ chế Langmuir-Hinshelwood: cả hai chất phản ứng cần phải được hấp phụ trên bề mặt của chất xúc tác trước khi phản ứng nên thời gian đầu là thời gian khuếch tán các chất phản ứng đến bề mặt chất xúc tác và hấp phụ lên trung tâm phản ứng. Theo nghiên cứu của Wunder và cộng sự [19], hằng số hấp phụ của 4-NP cao hơn 100 lần so với $NaBH_4$ nên khi giảm tỷ lệ $NaBH_4$ thì thời gian hấp phụ để đạt đến giá trị nồng độ thích hợp cho phản ứng sẽ dài hơn. Mặt khác, việc sử dụng nồng độ $NaBH_4$ cao sẽ đảm bảo điều kiện phản ứng giả bậc nhất, tốc độ khử có thể được coi là độc lập với nồng độ borohydride trong dung dịch. Còn khi giảm nồng độ $NaBH_4$ thì điều kiện giả bậc nhất không còn tuân thủ tốt nên cần tính đến nồng độ thích hợp.

Từ kết quả ở trên và các nghiên cứu [3, 5, 6, 9, 20], có thể mô tả quá trình khử 4-nitrophenol trên xúc tác xốp Pt/HKUST-1 bằng các phương trình sau:

$$BH_4^- + 2H_2O \xrightarrow{Pt/HKUST\text{-}1} BO_2^- + H \text{ hoạt tính}$$

$$4\text{-}NP \xrightarrow{Pt/HKUST\text{-}1} 4\text{-}NP^- + H^+$$

$$4\text{-}NP^- + H \text{ hoạt tính} \xrightarrow{Pt/HKUST\text{-}1} 4\text{-}AP$$

Ngoài vai trò tạo H hoạt tính, BH_4^- còn đóng vai trò trung hòa H^+ sinh ra, tạo môi trường kiềm để duy trì dạng $4\text{-}NP^-$ và đồng thời ngăn chặn quá trình oxy hóa trong không khí của 4-AP [3], nên khi lấy dư phản ứng sẽ thuận lợi hơn.

Như vậy: Khi thay đổi tỉ lệ phản ứng với 4-NP/$NaBH_4$ = 1/5, 1/50 và 1/100, thấy rằng phản ứng trong cuvet (nồng độ 4-NP thấp) thì tỉ lệ 1/100 vẫn hiệu quả nhất. Tỷ lệ 1/5, 1/50 kém hơn, đặc biệt giai đoạn đầu phản ứng, nồng độ $NaBH_4$ thấp hơn làm lượng hydro mới sinh giảm đi tại giai đoạn đầu dẫn đến phản ứng chậm lại. 4-NP là chất ít tan và giá trị hấp thụ A cao nên trong dung dịch phản ứng ở cuvet cần dùng nồng độ thấp. Tuy nhiên khi tổng hợp lượng lớn với nồng độ chất phản ứng cao để tiết kiệm hóa chất ($NaBH_4$ bị phân hủy dần theo thời gian, hóa chất trung hòa và nồng độ 4-AP có thể kết tinh) và yêu cầu thiết bị không khắt khe thì có thể chấp nhận giảm tốc độ phản ứng khi giảm tỉ lệ $NaBH_4$ sử dụng. Có thể cải thiện một phần bằng cách cho từ từ 4-NP vào dung dịch $NaBH_4$. Khi đó sẽ giúp tăng khả năng hòa tan của 4-NP và đặc biệt sẽ tăng tỷ lệ $NaBH_4$ /4-NP ở giai đoạn đầu, giúp tăng cường hiệu suất phản ứng.

Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến quá trình khử 4-NP

Phản ứng khử hoá 4-NP với tác nhân $NaBH_4$ theo tỷ lệ mol 1/5 được thực hiện ở các nhiệt độ 5, 15 và 25 °C với thời gian phản ứng là 60 phút, xúc tác HK-Pt 2%. Các mẫu tương ứng với nhiệt độ phản ứng được ký hiệu AP-T5, AP-T15 và AP-T25, kết quả được thể hiện ở bảng 2.

Bảng 2. Hiệu suất tổng hợp 4-AP ở các nhiệt độ khác nhau

TT	Ký hiệu	Nhiệt độ, °C	Màu sắc của mẫu, sau phản ứng	Khối lượng 4-AP sau tinh chế, g	Hiệu suất 4-AP so với lý thuyết, % kl
1	AP-T5	5	Màu vàng đậm	0,320	20,4
2	AP-T15	15	Mẫu gần như hết màu vàng	1,024	65,3
3	AP-T25	25	Vẫn còn màu vàng, khó kết tinh	0,822	52,4

Từ bảng 2 có thể thấy, khi duy trì phản ứng ở nhiệt độ 5 °C, hiệu suất tạo ra 4-AP thấp, chỉ đạt 20,4 %. Khi tăng nhiệt độ phản ứng lên 15 °C, hiệu suất của phản

https://doi.org/10.51316/jca.2022.017

ứng tăng lên 65,3 %. Nhưng khi tăng tiếp lên 25 ^{o}C hiệu suất tạo 4-AP lại giảm xuống còn 52,4 %. Đó là do khi tăng nhiệt độ sẽ dễ xảy ra phản ứng oxy hoá sản phẩm 4-AP, mặt khác vật liệu HKUST-1 có thể bị phân huỷ khi tăng nhiệt độ do môi trường phản ứng khử 4-NP là môi trường kiềm mạnh. Vì vậy nhiệt độ thuận lợi cho phản ứng khử hoá 4-NP thành 4-AP ở điều kiện này là 15 ^{o}C.

Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến quá trình khử 4-NP

Phản ứng khử hoá 4-NP với tác nhân $NaBH_4$ theo tỷ lệ mol 1/5 được thực hiện ở các nhiệt độ 15 ^{0}C, xúc tác bổ sung HK-Pt 2 % với thời gian phản ứng là 40, 60 và 80 phút. Kết quả được thể hiện ở bảng 3.

Từ bảng 3 có thể thấy mẫu phản ứng trong 40 phút có hiệu suất 35,5 % thấp hơn nhiều mẫu tiến hành trong 60-80 phút (hiệu suất ≥ 64,5 %). Như vậy, khi phản ứng ở nồng độ cao và tỷ lệ $NaBH_4$ thấp thì tốc độ phản ứng giảm, sau 60 phút phản ứng đã gần như đạt cân bằng, đồng thời mẫu 4-AP dễ bị oxy hóa nên hạn chế kéo dài thời gian phản ứng. Chọn thời gian phản ứng thích hợp là 60 phút.

Bảng 3: Kết quả thay đổi thời gian phản ứng của xúc tác HK- Pt 2%

TT	Ký hiệu	Thời gian, phút	Màu sắc của mẫu, sau phản ứng	Khối lượng 4-AP sau tinh chế, g	Hiệu suất 4-AP so với lý thuyết, % kl
1	AP-40p	40	Vẫn còn màu vàng, khó kết tinh	0,556	35,5
2	AP-60p	60	Mẫu gần như hết màu vàng	1,024	65,3
3	AP-80p	80	Vẫn còn màu vàng	1,012	64,5

Kết quả tổng hợp 4-AP từ 4-NP sử dụng xúc tác trên cơ sở HKUST-1

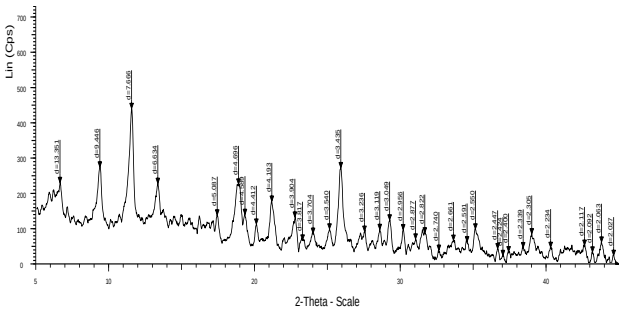
Mẫu 4-AP11 được tổng hợp và tinh chế theo cách tiến hành đã đưa ra trong phần thực nghiệm. Mẫu 4-AP12, 4-AP13 tiến hành tương tự nhưng sử dụng xúc tác thu lại được từ quá trình điều chế (tái sử dụng lần 2, lần 3). Hai mẫu 4-AP2 và 4-AP3 cũng sử dụng xúc tác lần 1 tương tự 4-AP11 để kiểm tra độ lặp lại và tính ổn định của quy trình.

Bảng 4: Hiệu suất tổng hợp 4-AP

TT	Mẫu	Ký hiệu sản phẩm	Hiệu suất 4-AP so với lý thuyết, % kl
1	Không xúc tác	4-AP0	0,0
2	Mẫu xúc tác 1 dùng phản ứng lần 1	4-AP11	65,3
3	Mẫu xúc tác 1 dùng phản ứng lần 2	4-AP12	64,1
4	Mẫu xúc tác 1 dùng phản ứng lần 3	4-AP13	62,3
5	Mẫu xúc tác 2 kiểm tra độ lặp lại	4-AP2	65,6
6	Mẫu xúc tác 3 kiểm tra độ lặp lại	4-AP3	63,8
Trung bình các mẫu dùng xúc tác			64,2

Kết quả trong bảng 4 đã cho thấy khi sử dụng 03 mẫu xúc tác mới (xúc tác 1, 2 và 3 lần 1) chế tạo độc lập (HKUST-1 chứa 2 % Pt- theo lý thuyết) đều cho hiệu suất thu 4-AP cao (tương ứng bằng 65,3; 65,6 và 63,8 %). Mẫu xúc tác 1 sau 3 lần phản ứng vẫn cho kết quả tốt, thu 4-AP chỉ giảm nhẹ từ 65,3% xuống 62,3%. Năm mẫu sử dụng xúc tác có hiệu suất thu 4-AP trung bình là 64,2% so với lý thuyết. Kết quả trong bảng 4 cho thấy đã tổng hợp thành công và tinh chế được 4-AP, đồng thời xúc tác sử dụng bước đầu đã cho thấy khả năng tái sử dụng cũng như độ lặp lại của quy trình tốt.

Mẫu xúc tác sau 3 lần phản ứng được kiểm tra lại bằng XRD để xác định khả năng tái sử dụng lâu dài.

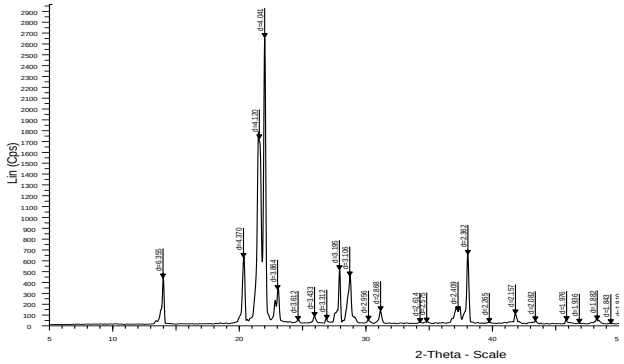


Hình 4: XRD mẫu xúc tác 1 sau phản ứng lần 3

Giản đồ XRD của mẫu xúc tác sau phản ứng (hình 4) cho thấy đường nền cao hơn nhưng mẫu vẫn có bộ pic đặc trưng của vật liệu HKUST-1 với cường độ cao chứng tỏ mẫu cấu trúc bền, vẫn có thể tiếp tục tái sử dụng.

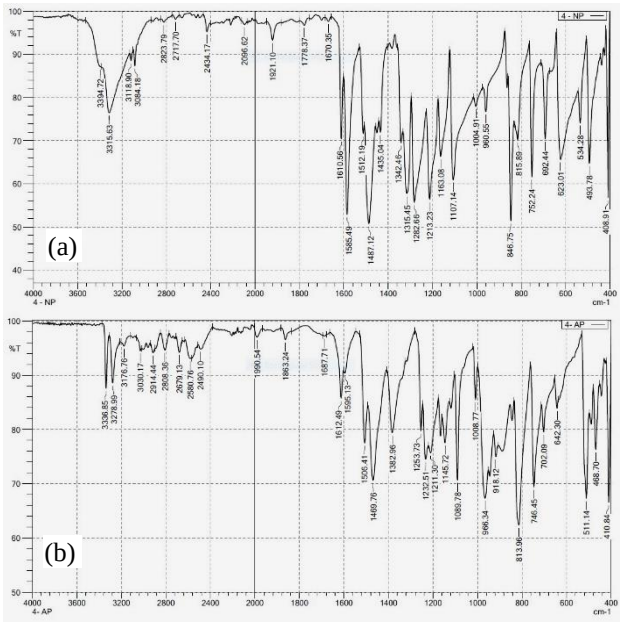
https://doi.org/10.51316/jca.2022.017

Sản phẩm 4-AP thu được sau quá trình phản ứng là tinh thể thô, còn có màu nâu nhạt, chuyển sang màu nâu đậm hơn sau khi sấy. Sản phẩm được kết tinh lại bằng hệ ethanol/nước (tỷ lệ 1/1, mL/mL) để thu được 4-AP dạng tinh sạch. Mẫu sản phẩm 4-AP sau tinh chế được khảo sát bằng các phương pháp XRD, FTIR, NMR (^{1}H và ^{13}C), HPLC để khẳng định.



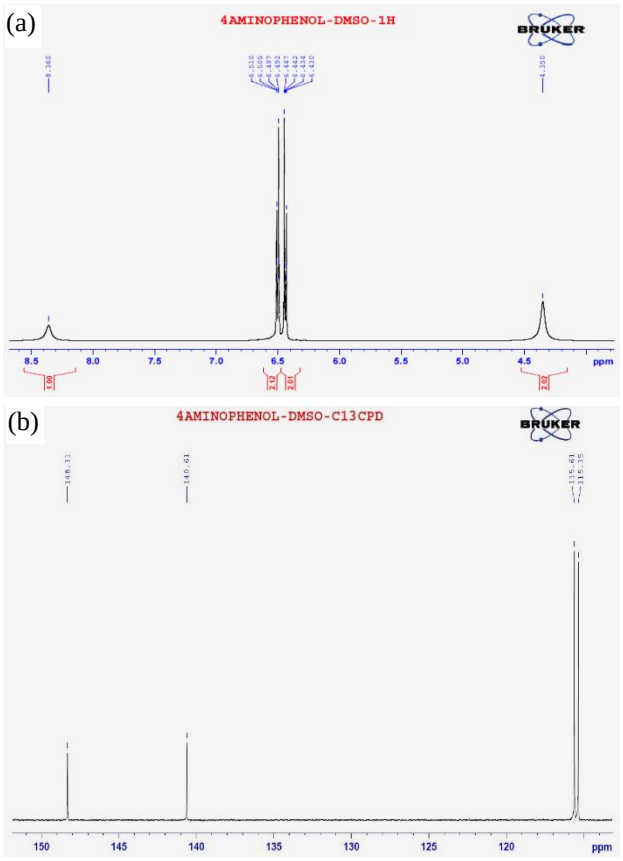
Hình 5: Giản đồ XRD của 4-AP

Giản đồ XRD (hình 5) cho thấy tinh thể 4-AP có các pic đặc trưng ở góc 2θ = 20,2; 21,4; 21,9.



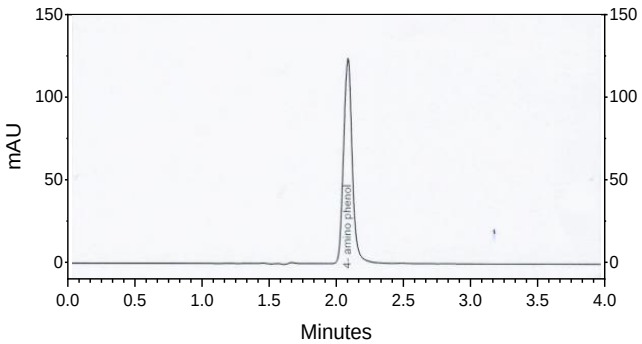
Hình 6: Phổ FTIR của mẫu nguyên liệu 4-NP (a) và sản phẩm 4-AP tinh chế (b)

Kết quả FTIR trên hình 6 cho thấy 4-NP và 4-AP có các vân phổ đặc trưng cho vòng thơm (752-746 cm^{-1}, 1612-1470 cm^{-1}, 3084-3030 cm^{-1}); đặc trưng cho liên kết C-O (1232-1211 cm^{-1}) và nhóm OH của phenol có liên kết Hydro (3200-2500 cm^{-1}). Mẫu 4-NP có pic đặc trưng của Ar-NO_2 (1585-1315 cm^{-1}), trong khi 4-AP có đặc trưng của amin bậc 1 (-NH_2 ở 3336-3279 cm^{-1}, pic đôi). Kết quả phổ FTIR đo được của mẫu tinh chế là khá phù hợp khi gán với công thức cấu tạo đã biết của 4-AP. Điều này cũng được khẳng định khi so sánh phổ ^{1}H NMR và ^{13}C NMR (hình 7) của mẫu tinh chế với các giá trị tham khảo. Do đó có thể xác định là đã tổng hợp được thành công 4-AP.



Hình 7: Phổ NMR ^{1}H (a) và ^{13}C (b) của mẫu 4-AP tinh chế

Kết quả phân tích sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC - hình 8) của mẫu 4-AP tinh chế được thể hiện ở hình 8 cho thấy mẫu 4-AP tinh chế không lẫn tạp chất, độ tinh khiết đạt tới 99,8 %.



Hình 8: Phổ HPLC của 4-AP (tổng hợp được) sau tinh chế

Kết luận

https://doi.org/10.51316/jca.2022.017

Đã khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng khử 4-NP, kết quả cho thấy: Tỉ lệ 4-NP/$NaBH_4$ có ảnh hưởng tới tốc độ phản ứng, với phản ứng trong cuvet (nồng độ 4-NP thấp) thì tỉ lệ 1/100 đạt hiệu quả cao nhất. Tuy nhiên khi tổng hợp với nồng độ chất phản ứng cao, để tiết kiệm hóa chất và yêu cầu thiết bị không khắt khe thì có thể chấp nhận giảm tốc độ phản ứng và thực hiện phản ứng với tỉ lệ 4-NP/$NaBH_4$ = 1/5, khi đó thời gian và nhiệt độ thích hợp cho phản ứng tổng hợp 4-AP là 60 phút ở 15 ^oC. Đồng thời, có thể cải thiện độ chuyển hóa bằng cách nghiền nhỏ, bổ sung từ từ 4-NP.

Mẫu xúc tác chứa 2% Pt trên cơ sở HKUST-1 đã được sử dụng để tổng hợp 4-AP với hiệu suất đạt đến 65,3 % (trung bình 64,2 %), xúc tác có độ bền tốt, có thể tái sử dụng nhiều lần. Các kết quả phân tích đã chứng minh sản phẩm phản ứng khử là 4-AP (với độ tinh khiết 99,8 %) và khẳng định xúc tác tổng hợp được có thể sử dụng làm xúc tác hiệu quả cho phản ứng khử 4-NP thành 4-AP.

Lời cảm ơn

Nhóm tác giả trân trọng cảm ơn Bộ Giáo dục và Đào tạo, Trường ĐH Bách khoa Hà Nội đã tài trợ kinh phí thực hiện qua đề tài B2018-BKA-66.

Tài liệu tham khảo

1. 4-Nitrophenols, Health and Environmental Effects Profile in US Environmental Protection Agency, Washington, DC (1980); 135. (Update 2000: https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-09/documents/4-nitrophenol.pdf)
2. O.A. O'Connor, L.Y. Young, Environ. Toxicol. Chem., 8 (1989) 853–862. https://doi.org/10.1002/etc.5620081003
3. J.-H. Noh, R. Meijboom, in: Ajay Kumar Mishra (ed.) Application of Nanotechnology in Water Research, © Scrivener Publishing LLC, (2014) 333–405. https://doi.org/10.1002/9781118939314.ch13
4. R.V. Chaudhari, S.S. Divekar, M.J. Vaidya, C.V. Rode, US Patent 6 028 227 (2000).
5. X. Jiang, B. Han, C. Zhou, K. Xia, Q. Gao, J. Wu, ACS Appl. Nano Mater. 1,12 (2018) 6692-6700. https://doi.org/10.1021/acsanm.8b01506
6. D. Wu, X. Zhang, J. Zhu, D. Cheng, Eng. Sci., 2 (2018) 49–56. https://doi.org/10.30919/es8d718
7. S. Lee, C. Yim, S. Jeon, RSC Adv., 7 (2017) 31239-31243. https://doi.org/10.1039/C7RA04711H
8. Tuan T. Dang, Yinghuai Zhu, Joyce S. Y. Ngiam, Subhash C. Ghosh, Anqi Chen, and Abdul M. Seayad, ACS Catalysis, 3 (6) (2013) 1406-1410. https://doi.org/10.1021/cs400232b
9. D. Meziane, A.B. Kordjani, G. Nezzal, S. Benammar, A. Djadoun, Reac. Kinet. Mech. Cat. 122 (2) (2017), 1145–1158. https://doi.org/10.1007/s11144-017-1261-4
10. N. Goswami, M.L. Rahman, M.E. Huque, M. Qaisuddin, J. Chem. Technol. Biotech., 34 (1984) 195–202. https://doi.org/10.1002/jctb.5040340502
11. Y. Mei, Y. Lu, F. Polzer, M. Ballauff, Chem. Mater., 19 (2007) 1062–1069. https://doi.org/10.1021/cm062554s
12. N. Pradhan, A. Pal, T. Pal, Langmuir, 17 (2001) 1800–1802. https://doi.org/10.1021/la000862d
13. S. Saha, A. Pal, S. Kundu, S. Basu, T. Pal, Langmuir, 26 (2010) 2885–2893. https://doi.org/10.1021/la902950x
14. X. Yan, S. Komarneni, Z. Zhang, Z. Yan, Micropor. Mesopor. Mater. 183 (2014) 69–73. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.09.009
15. S. Senthil kumar, C. Siva kumar, J. Mathiyarasu, K.L.N. Phani, Langmuir 23 (2007) 3401-3408. https://doi.org/10.1021/la063150h.
16. J.-H. Noh, R. Meijboom, Applied Catalysis A: General, 497 (2015) 107–120. https://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2015.02.039
17. K. Esumi, R. Isono, T. Yoshimura, Langmuir, 20 (2004) 237–243. https://doi.org/10.1021/la035440t
18. Y. Khalavka, J. Becker, C. Sönnichsen, J. Am. Chem. Soc., 131 (2009), 1871–1875. https://doi.org/10.1021/ja806766w
19. S. Wunder, F. Polzer, Y. Lu, Y. Mei, M. Ballauff, J. Phys. Chem. C, 114 (2010) 8814–8820. https://doi.org/10.1021/jp101125j
20. Bui Thi Thanh Ha, Le Van Duong, Ta Ngoc Hung, Le Ngoc Duong, Ta Ngoc Don, Modification HKUST-1 as a catalyst for the reduction of 4-nitrophenol, Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption, 10 (4) (2021) 27-38 https://doi.org/10.51316/jca.2021.065
21. X. Sun, P. He, Z. Gao, Y. Liao, S. Weng, Z. Zhao, H. Song, Z. Zhao, Journal of Colloid and Interface Science, 553 (2019) 1–13. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.06.004
22. C. Duan, C. Liu, X. Meng, W. Lu, Y. Ni, Appl Organometal Chem. (2019) e4865. https://doi.org/10.1002/aoc.4865