

Chế tạo vật liệu axit rắn TiO_2 sunfat hóa làm xúc tác cho phản ứng este hóa để tổng hợp 2-ethylhexyl methoxycinnamate

Nguyễn Thị Minh Thư*, Trần Thị Như Mai, Nguyễn Thị Ba

Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN, 19 Lê Thánh Tông, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 15 tháng 7 năm 2016

Chỉnh sửa ngày 20 tháng 8 năm 2016; Chấp nhận đăng ngày 01 tháng 9 năm 2016

Tóm tắt: Vật liệu TiO_2 sunfat hóa được tổng hợp từ nguồn titanclorua và axit sunfuric bằng quy trình gián tiếp. Xúc tác được đặc trưng bằng các phương pháp hóa lý IR và EDX. Tính chất xúc tác được đánh giá qua phản ứng este hóa giữa axit 4-methoxycinnamic và 2-ethylhexanol để tổng hợp 2-ethylhexyl -4-methoxycinnamate. Độ chuyển hóa (tính theo axit 4-methoxycinnamic) đạt được là 90% sau 3 giờ phản ứng, độ chọn lọc sản phẩm 2-ethylhexyl 4-methoxycinnamate đạt 98,3%.

Từ khóa: TiO_2 sunfat hóa, 2-ethylhexyl -4-methoxycinnamate, ung thư da, hấp thụ tia UV.

1. Mở đầu

Hiện nay, môi trường khí đã và đang bị ô nhiễm bởi các khí thải độc hại nên dẫn đến sự biến đổi khí hậu, tầng ozon ngày càng mỏng đi làm khả năng ngăn bớt các tia cực tím kém đi, tia cực tím (tia UV) chiếu xuống với cường độ mạnh hơn, gây nên các bệnh về da trong đó có ung thư da [1, 2]. Các bệnh này có thể được ngăn ngừa sớm nhờ các biện pháp tránh sự ảnh hưởng của các tia UV đến da. Biện pháp được xem là hữu hiệu nhất là sử dụng các loại kem chống nắng với các thành phần có khả năng hấp thụ các tia UV. Một trong những hợp chất có khả năng hấp thụ tốt tia UV là 2-ethylhexyl-4-methoxycinnamate. Hợp chất này vừa có khả năng hấp thụ tia UV, vừa có khả năng làm mềm da và giữ nước cho da, tránh hiện tượng khô da, cháy da do mất nước. Đồng thời 2-ethylhexyl-4-methoxycinnamate còn có tác dụng làm lành nhanh các tổn thương trên da, hạn chế sự hình

thành sẹo, vì vậy, 2-ethylhexyl-4-methoxycinnamate còn được sử dụng để hỗ trợ chữa trị ung thư da [2-4].

2-ethylhexyl-4-methoxycinnamate là một este được tổng hợp từ quá trình este hóa. Quá trình này thường sử dụng xúc tác axit đặc như H_2SO_4 [4]. Trong khi đó, TiO_2 được biết đến như là một oxit kim loại chuyển tiếp có tính oxi hóa, quang hóa. Trong những công bố gần đây cho thấy TiO_2 còn có vai trò như một axit Lewis, đặc biệt khi TiO_2 được sunfat hóa, sẽ trở thành một siêu axit rắn có độ axit cao hơn H_2SO_4 98% [5]. Trong bài báo này, nhóm tác giả đưa ra kết quả nghiên cứu chế tạo vật liệu TiO_2 sunfat hóa (S-TiO_2) làm xúc tác dị thể cho phản ứng tổng hợp 2-ethylhexyl-4-methoxycinnamate.

2. Thực nghiệm

2.1. Tổng hợp vật liệu xúc tác S-TiO_2

Vật liệu TiO_2 sunfat hóa (S-TiO_2) được tổng hợp bằng phương pháp gián tiếp [6]. 15ml

* Tác giả liên hệ. ĐT.: 84-904291542
Email: ngtmthu79@gmail.com

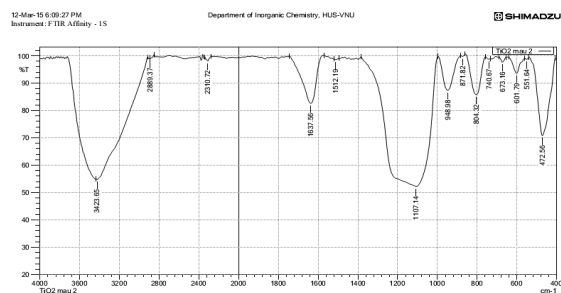
dung dịch H_2SO_4 0,5M được cho vào cốc thủy tinh 100ml, thêm từ từ 1g TiO_2 [6] và thực hiện khuấy trộn trong 1h. Sau đó lọc rồi sấy trong 24h ở 80°C , nung ở 350°C trong 5h thu được mẫu vật liệu màu trắng (lần 1). Vật liệu được tiếp tục sunfat lần 2 với các điều kiện tương tự lần 1. Vật liệu TiO_2 sau hai lần sunfat hóa có dạng bột màu trắng, mịn.

2.2. Phương pháp đặc trưng vật liệu

Vật liệu S- TiO_2 được xác định các đặc trưng bằng các phương pháp phổ hồng ngoại (IR) đo trên thiết bị FTIR Affinity-1S (SHIMADZU) và xác định kích thước hạt xúc tác cũng như thành phần các nguyên tố trên thiết bị EDAX 9900.

2.3. Nghiên cứu phản ứng tổng hợp 2-ethylhexyl-4-methoxycinnamate

Axit 4-methoxycinnamic và 2-ethylhexanol tỉ lệ số mol $n_{\text{axit}} : n_{\text{ancol}} = 1 : 4$ được cho vào bình cầu 2 cổ. Xúc tác S- TiO_2 được thêm vào (0,1g xúc tác/20ml 2-ethylheanol). Lắp nhiệt kế để theo dõi nhiệt độ phản ứng. Tiến hành phản ứng, đun hồi lưu trong 3h. Hỗn hợp sau phản ứng được ly tâm để tách xúc tác. Phần dịch lỏng được phân tích trên thiết bị GC-MS HP 6890 tại Trung tâm Hóa Dầu - Khoa Hóa học - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQG Hà Nội.



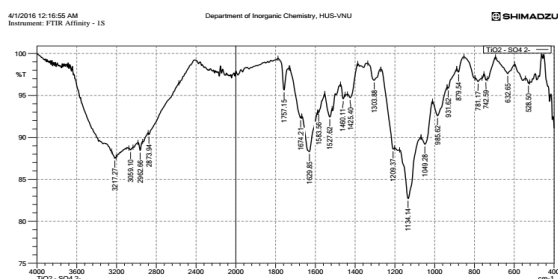
Hình 1. Phổ IR của mẫu S- TiO_2 .

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Tổng hợp và đặc trưng vật liệu

Hình 1, 2 là phổ hồng ngoại (IR) của mẫu vật liệu TiO_2 được sunfat hóa 1 lần và 2 lần. Trên phổ IR xuất hiện các đỉnh phổ ở 472 cm^{-1} đặc trưng cho các dao động hóa trị của các liên kết Ti-O bên trong tứ diện TiO_4 ; các đỉnh 804 và 1107 cm^{-1} đặc trưng cho các dao động hóa trị bất đối xứng của liên kết Ti-O-Ti trong và ngoài tứ diện TiO_4 ; đỉnh ở 3423 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của nhóm OH bề mặt hoặc cũng có thể là nhóm OH của nước hấp thụ; đỉnh phổ 1637 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng của nhóm OH.

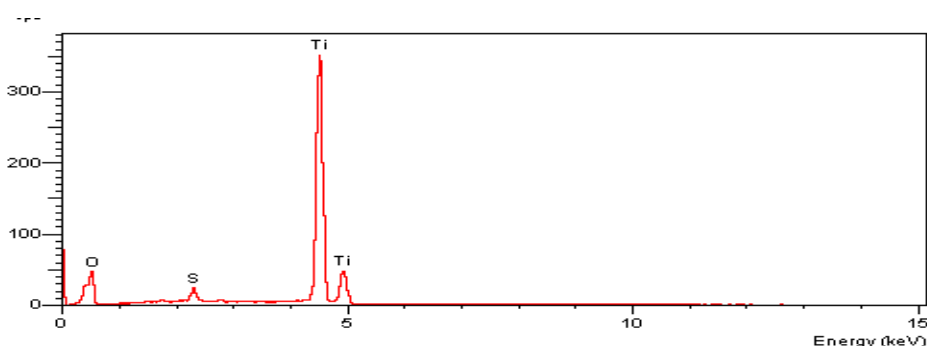
Theo các tài liệu [5], tín hiệu phổ ở tần số 949 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị đối xứng của liên kết S-O. Ngoài ra sự xuất hiện các đỉnh hấp thụ ở vùng $1000-1200 \text{ cm}^{-1}$ và $1400 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ là các tín hiệu đặc trưng cho dao động hóa trị đối xứng và bất đối xứng đặc trưng liên kết S=O. Trên phổ IR của mẫu vật liệu sunfat hóa 1 lần (hình 1), các tín hiệu đặc trưng cho dao động của các liên kết S-O, S=O không rõ ràng, cường độ rất thấp, thậm chí dao động của liên kết S=O tại vùng $1100 - 1120 \text{ cm}^{-1}$ còn bị trùm khuất bởi tín hiệu đặc trưng cho dao động hóa trị bất đối xứng của nhóm Ti-O-Ti ngoài tứ diện TO_4 , khả năng trong trường hợp sunfat hóa 1 lần chỉ mang được một số lượng rất ít các nhóm sunfat lên bề mặt TiO_2 .



Hình 2. Phổ IR của mẫu S- TiO_2 (mẫu sunfat hóa 2 lần).

Khi sunfat hóa 2 lần, số lượng nhóm sunfat mang trên TiO₂ tăng đáng kể (hình 2), thể hiện bởi sự xuất hiện các đỉnh hấp thụ cường độ mạnh đặc trưng cho các liên kết S-O, S=O ở vùng 1000-1200cm⁻¹ và 1400 - 1600cm⁻¹, tín hiệu phổ đặc trưng cho dao động hóa trị đối xứng của liên kết S=O ở 1000-1200cm⁻¹ đã hoàn toàn che khuất tín hiệu hấp thụ của nhóm Ti-O-Ti ngoài tứ diện TO₄ của TiO₂.

Để xác định sự có mặt và hàm lượng của các nguyên tố trong mẫu vật liệu, chúng tôi sử dụng phương pháp tán sắc năng lượng tia X (EDX). Hình 3 là giản đồ tán sắc năng lượng tia X của mẫu vật liệu TiO₂ sunfat hóa 2 lần. Trên giản đồ EDX của mẫu S-TiO₂ có tín hiệu của các nguyên tố Ti, O và S. Hàm lượng S tính toán được là 2,5 % khối lượng.



Hình 3. Giản đồ EDX của mẫu S-TiO₂.

Từ kết quả hồng ngoại và EDX nhận được đã chứng tỏ sự thành công trong việc sunfat hóa, mang được các nhóm sunfat trên bề mặt của TiO₂. Sự có mặt của các nhóm này sẽ làm tăng tính axit cho vật liệu, tính chất này sẽ được nghiên cứu trong phản ứng este hóa của axit 4-methoxycinnamic và 2-ethylhexanol.

3.2. Kết quả nghiên cứu phản ứng tổng hợp 2-ethylhexyl-4-methoxycinnamate

Bản chất của sự tổng hợp 2-ethylhexyl-4-methoxycinnamate là quá trình este hóa, nên trong các quy trình truyền thống thường dùng các axit lỏng H₂SO₄ làm xúc tác [4, 6]. Tuy nhiên, khi dùng H₂SO₄, độ chọn lọc của sản phẩm thấp, khoảng 35%, do phản ứng chuyển

hóa phức tạp, nhiều sản phẩm phụ. Đối với các quy trình công nghệ, tỉ lệ ancol : axit thường rất lớn, khoảng 25 - 30 về số mol nên khó khăn trong quá trình tách sản phẩm, thu ancol dễ quay vòng, hơn nữa, phải kèm theo thiết bị tách nước và tách axit, độ chuyển hóa đạt khoảng 45% [4].

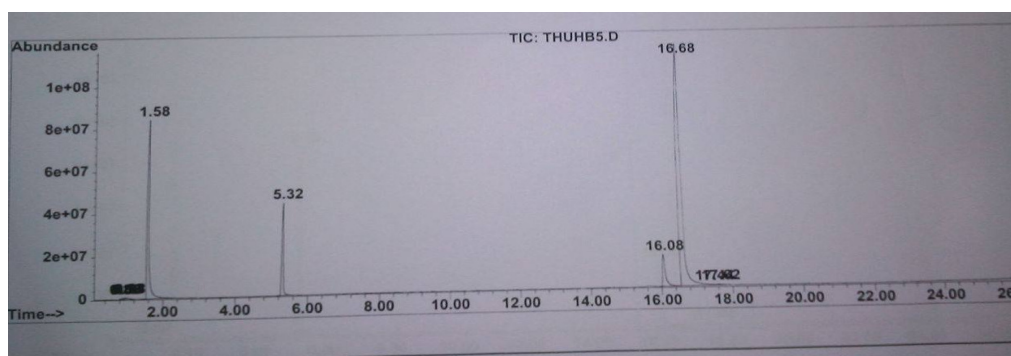
Trong nghiên cứu này, phản ứng tổng hợp 2-ethylhexyl-4-methoxycinnamate được thực hiện bằng quá trình este hóa với tỉ lệ axit 4-methoxycinnamic và 2-ethylhexanol là 1:4 về số mol, sử dụng xúc tác là dị thể axit rắn S-TiO₂ bằng quá trình đun hồi lưu trong 3 giờ. Kết quả phân tích GC-MS của mẫu hỗn hợp sản phẩm phản ứng được đưa ra trong bảng 1.

Bảng 1. Kết quả phân tích hỗn hợp sản phẩm sau phản ứng bằng GC-MS

Xúc tác TiO ₂ sunfat hóa	Chuyển hóa (%)	Chọn lọc sản phẩm 2-ethylhexyl - 4 - methoxycinnamate (%)
Sunfat hóa 1 lần	1,0	99,9
Sunfat hóa 2 lần	90,0	98,3

Kết quả phân tích GC-MS cho thấy, với mẫu xúc tác TiO_2 sunfat hóa một lần, sau 3 giờ đun hồi lưu, phản ứng hầu như không xảy ra, sản phẩm 2-ethylhexyl-4-methoxycinnamate nhận được ở dạng vết. Như vậy, rõ ràng rằng việc sunfat hóa 1 lần chỉ đưa được một lượng

rất ít các nhóm sunfat trên bề mặt TiO_2 , bởi vậy tính axit của xúc tác này không cao nên hiệu quả xúc tác cho phản ứng este hóa là rất thấp. Hình 4 là sắc đồ GC-MS của mẫu sản phẩm nhận được khi thực hiện phản ứng với xúc tác S- TiO_2 sunfat hóa 2 lần.



Hình 4. Sắc đồ hỗn hợp mẫu sản phẩm phản ứng trên xúc tác S- TiO_2 (sunfat hóa 2 lần).

Từ việc so sánh phổ đồ của các chất trên sắc ký đồ mẫu phân tích với các phổ đồ chất chuẩn trong thư viện, với độ trùng lặp được chấp nhận là >90% cùng với khối lượng phân tử chất nhận được từ phổ đồ MS, cho thấy thành phần của mẫu hỗn hợp gồm có sản phẩm của phản ứng este hóa là 2-ethylhexyl 4-methoxycinnamate (thời gian lưu 16,68 phút, $M = 290$), ancol 2-ethylhexanol còn dư (thời gian lưu 5,32 phút, $M = 130$) và acid 4-methoxycinnamic chưa phản ứng hết (thời gian lưu 16,08 phút, $M = 178$). Như vậy độ chuyển hóa thu được khoảng 90% và độ chọn lọc sản phẩm 2-ethylhexyl 4-methoxycinnamate khoảng 98,3%.

Kết quả nhận được cho thấy xúc tác S- TiO_2 sunfat hóa 2 lần có hiệu quả rất tốt cho phản ứng este hóa giữa axit 4-methoxycinnamic với 2-ethylhexanol để tạo sản phẩm 2-ethylhexyl 4-methoxycinnamate, rõ ràng hệ vật liệu này đã thể hiện tính axit để phản ứng xảy ra. Thông thường các phản ứng este hóa thường xảy ra thuận nghịch, nhưng khi sử dụng xúc tác S- TiO_2 , nhận được sự chuyển hóa rất cao, là do bản thân TiO_2 có khả năng hấp phụ nước sinh ra, làm chuyển dịch cân bằng nên hiệu suất phản ứng cao hơn. Với việc sử dụng xúc tác rắn, mặc dù thời gian kéo dài hơn so với xúc tác

axit đồng thể nhưng lại hạn chế các phản ứng phụ xảy ra, do đó sự chọn lọc 2-ethylhexyl 4-methoxycinnamate nhận được là cao hơn nhiều, mặt khác, xúc tác dị thể còn có ưu điểm là tách loại sản phẩm dễ dàng hơn, không gây ăn mòn thiết bị và ô nhiễm môi trường như H_2SO_4 .

4. Kết luận

Đã tổng hợp vật liệu xúc tác dị thể axit rắn S- TiO_2 bằng quy trình gián tiếp, sunfat hóa 2 lần. Kết quả đặc trưng vật liệu bằng các phương pháp IR và EDX đã chứng minh được sự tồn tại của S trong hệ vật liệu và hàm lượng S là 2,5 % khối lượng.

Đã nghiên cứu hoạt tính xúc tác của S- TiO_2 trong phản ứng este hóa giữa axit 4-methoxycinnamic và 2-ethylhexanol để tổng hợp 2-ethylhexyl 4-methoxycinnamate. Kết quả cho thấy khi sử dụng hệ xúc tác dị thể axit rắn S- TiO_2 có hiệu quả tốt cho phản ứng này. Độ chuyển hóa (tính theo axit 4-methoxycinnamic) đạt được là 90% sau 3 giờ phản ứng, chọn lọc sản phẩm 2-ethylhexyl 4-methoxycinnamate đạt 98,3%.

Tài liệu tham khảo

- [1] John H. Epstein, Stephen Q. Wang, Understanding UVA and UVB, Skin cancer foundation, 2014.
- [2] Antoniou C., Kosmadaki M.G., Stratigos A.J., Katsambas A.D., Sunscreens - what's important to know, J. Eur. Acad. Dermatol. Venereol., v.22, n.9, pp.1110- 1118, 2008.
- [3] Morabito K., Shapley N. C., Steeley K. G. and Tripathi A., Review of sunscreen and the emergence of non-conventional absorbers and their applications in ultraviolet protection, International Journal of Cosmetic Science, 33, pp. 385-390, 2011.
- [4] Sun Baiwang, Maoqiu Xia. Synthesis method of 2-ethylhexyl salicylate, patent, CN102838487 (A), 2012.
- [5] Imteaz Ahmed, Nazmul Abedin Khan, Dinesh Kumar Mishra, Ji Sun Lee, Jin-Soo Hwang, Sung Hwa Jung. Liquid - phase dehydration of sorbitol to isosorbide using sulfated titania as a solid acid catalyst. Chemical Engineering Science 93, 91 - 95, 2013.
- [6] Nguyễn Thị Minh Thu, Triệu Thanh Hải. Nghiên cứu tổng hợp 2-ethylhexyl salicylat trên hệ xúc tác dị thể axit rắn S-TiO₂. Tạp chí Hóa học, tập 53, số 6e 1, 2, 2015.

Synthesis of Sulfated Titania as a Solid Acid Catalyst for Esterification of 4-methoxycinnamic Acid and 2-ethylhexanol to 2-ethylhexyl -4-methoxycinnamate

Nguyen Thi Minh Thu, Tran Thi Nhu Mai, Nguyen Thi Ba

Faculty of Chemistry, VNU University of Science, 19 Le Thanh Tong, Hoan Kiem, Hanoi, Vietnam

Abstract: Sulfated titania (S-TiO₂) catalyst was prepared from titanium tetrachloride and sulfuric acid as the source of TiO₂ and the sulfate group, respectively. The catalyst has characterized by IR spectroscopy, XRD, and SEM-EDX techniques. The esterification of 4-methoxycinnamic acid and 2-ethylhexanol to 2-ethylhexyl -4-methoxycinnamate over S-TiO₂ catalyst has been investigated. The highest activity (90% salicylic acid conversion) and selectivity product (98,3% 2-ethylhexyl -4-methoxycinnamate selective) were observed after 3 hours of interaction.

Keywords: Sulfated titanium, 2-ethylhexyl -4-methoxycinnamate, skin cancer, UV adsorpti.