

**ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN**

**NGUYỄN THỊ MINH THƯ**

**NGHIÊN CỨU XÚC TÁC PLATIN, VÀNG MANG TRÊN  
VẬT LIỆU MAO QUẢN TRUNG BÌNH MCM-41, SBA-15 TRONG PHẢN  
ỨNG OXI HOÁ GLUCOZO**

**Chuyên ngành: Hoá học Hữu cơ**

**Mã số: 62.44.27.01**

**TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HOÁ HỌC**

**HÀ NỘI - 2010**

Công trình được hoàn thành tại: Khoa Hoá học - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà nội.

Người hướng dẫn khoa học:

**1. PGS.TS. Trần Thị Như Mai**

**2. GS.TSKH. Ngô Thị Thuận**

**Phản biện 1: GS.TSKH. Hoàng Trọng Yên**

**Trường Đại học Bách Khoa Hà nội**

.....  
**Phản biện 2: PGS.TS Hoa Hữu Thu**

**Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – ĐHQG Hà Nội**

.....  
**Phản biện 3: PGS.TS.Phạm Hữu Diễn**

**Trường Đại học Sư phạm I Hà Nội**

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng cấp Nhà nước chấm luận án tiến sĩ họp tại

Vào hồi ..... giờ ..... , ngày ..... tháng ..... năm .....

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Quốc gia Việt nam
- Trung tâm Thông tin - Thư viện, Đại học Quốc gia Hà nội.

## GIỚI THIỆU LUẬN ÁN

### 1. Tính cấp thiết của luận án

Hiện nay, do nguồn vật liệu hoá thạch thô đang suy giảm nên việc sử dụng các nguồn nguyên liệu tái tạo từ thực vật và động vật để điều chế các sản phẩm hoá học có giá trị là một xu hướng tất yếu. Cacbohidrat có thể là một nguồn quan trọng bởi chúng là phần lớn nhất của sinh khối (75%) và có khung dị thể thích hợp để tổng hợp các hợp chất hữu cơ tinh vi. Glucozơ là một trong số các cacbohidrat phổ biến nhất và hiện đang là đối tượng nghiên cứu cho nhiều quá trình chuyển hóa tạo các sản phẩm có tính ứng dụng trong thực tế. Đặc biệt, sản phẩm của quá trình oxi hoá glucozơ, axit gluconic và các muối gluconat, được sử dụng cho dược phẩm và thực phẩm chức năng. Nhu cầu sử dụng axit gluconic trên thị trường thế giới riêng cho lĩnh vực thực phẩm và dược phẩm ước tính khoảng 1.000.000 tấn/năm và ngày càng tăng.

Phần lớn lượng axit gluconic hiện nay là được sản xuất từ quá trình oxi hoá sinh học glucozơ sử dụng xúc tác enzym. Công nghệ này cho hiệu quả chọn lọc axit gluconic cao song đòi hỏi các điều kiện thực hiện rất nghiêm ngặt, hơn nữa, sự cố định các enzym đặc hiệu trên các chất nền thích hợp là rất khó khăn và sự thải ra một lượng lớn nước thải, chất thải gây ô nhiễm môi trường là những hạn chế của quá trình này. Vì thế, một xu hướng mới được chú trọng cho quá trình oxi hóa điều chế axit gluconic là sử dụng xúc tác dị thể. Xúc tác dị thể thế hệ mới trên cơ sở các kim loại quý Pt, Au mang nhiều ưu điểm vượt trội về độ chọn lọc sản phẩm, an toàn, thân thiện môi trường, khả năng tách loại và điều khiển quá trình được thực hiện một cách thuận lợi hơn. Đặc biệt, khi phân tán nano các kim loại này trên chất nền mao quản trung bình MCM-41, SBA-15 sẽ tạo ra các hệ xúc tác cho phép tiếp cận các hợp chất có kích thước lớn mà những quá trình này không thể thực hiện được trên các vật liệu vi mao quản [ 60].

### 2. Mục đích của luận án

2.1. Nghiên cứu tổng hợp các hệ xúc tác trên cơ sở kim loại quý Pt, Au kích thước nano phân tán trong mao quản của vật liệu mao quản trung bình MCM-41 và SBA-15.

2.2. Nghiên cứu tính chất xúc tác của các hệ vật liệu trong phản ứng oxi hoá glucozơ. Nghiên cứu và giải thích ảnh hưởng của các điều kiện thực nghiệm như nhiệt độ, pH, tốc độ dòng, ... đến sự định hướng sản phẩm và tìm các điều kiện cho sự chọn lọc axit gluconic.

### 3. Những đóng góp mới của luận án

3.1. Đã nghiên cứu chế tạo vật liệu mao quản trung bình MCM-41, SBA-15 và phân tán kim loại Pt từ tiền chất  $H_2PtCl_6$ , kim loại Au từ tiền chất  $HAuCl_4$ . Nghiên cứu tìm được các điều kiện nồng độ tiền chất, tác nhân khử hoá, điều kiện chế hoá để chế tạo xúc tác Pt, Au kim loại kích thước nano. Các yếu tố nồng độ tiền chất, điều kiện khử hoá, nhiệt độ xử lý đều ảnh hưởng đến kích thước nano và trạng thái hoạt động xúc tác của Pt, Au.

3.2. Trạng thái kim loại, kích thước nano của Pt, Au được chứng minh bằng sự phối kết hợp các phương pháp vật lý và hoá lý hiện đại. Hình dạng mao quản, kích thước của hạt kim loại Pt, Au lớn hơn mao quản được xác nhận bằng phương pháp hiển vi điện tử truyền qua TEM. Sự có mặt của Au, Pt phân tán trong mao quản của MCM-41, SBA-15 được minh chứng bằng các phương pháp Hấp phụ và giải hấp phụ  $N_2$ , Phổ tán xạ điện tử EDX và Quang phổ hấp thụ nguyên tử AAS.

3.3. Kích thước nano của Pt, Au, nhiệt độ phản ứng, pH và tốc độ dòng không khí đều ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác và độ chọn lọc sản phẩm của phản ứng oxi hoá glucozơ. Trên xúc tác 1% Au/MCM-41, ở các điều kiện nhiệt độ  $50^{\circ}C$ , pH  $\sim 9$ , tốc độ dòng không khí 20ml/phút cho độ chuyển hoá glucozơ 79%, độ chọn lọc axit gluconic 100%. Xúc tác 1% Pt/MCM-41 hoạt động kém hơn Au, đạt 79,8% chuyển hoá glucozơ, 92% chọn lọc axit gluconic ở nhiệt độ  $80^{\circ}C$ .

3.4. Ngoài vai trò quyết định kích thước nano của kim loại xúc tác Au, Pt, kích thước mao quản của vật liệu nền còn ảnh hưởng đến phản ứng phụ. Vật liệu nền MCM-41 hạn chế các sản phẩm ngưng tụ đi-, tri-, oligo-saccarit so với SBA-15.

3.5. pH có ảnh hưởng quyết định đến tính chất sản phẩm của phản ứng oxi hoá glucozơ. Điều kiện pH tự sinh do gluconic axit xúc tiến cho các quá trình hình thành sản phẩm dime, oligome và gluconolacton. Ở pH cao (pH 10, 11) xảy ra quá trình epime hoá tạo fructozơ.

3.6. Trong điều kiện chọn lọc axit gluconic, đã chế tạo trực tiếp các muối Natri -, Kali gluconat bằng chính tác nhân điều chỉnh pH là NaOH, KOH, vừa giúp chuyển dịch cân bằng đẩy nhanh tốc độ phản ứng, vừa tránh được các phản ứng phụ (ngưng tụ, epime hoá)

3.7. Sản phẩm phản ứng được phân tích bằng phương pháp sắc ký lỏng với sự phối kết hợp các detector đặc hiệu RID và MS, cùng với các điều kiện phân tích thích hợp được nghiên cứu lựa chọn: cột tách, chương trình nhiệt độ, tỉ lệ dung môi pha động, ... cho phép định tính và định lượng chính xác axit gluconic và các sản phẩm khác.

#### 4. Cấu trúc của luận án

Luận án bao gồm 148 trang được chia thành các phần:

- Mở đầu (3 trang)
- Tổng quan (36 trang)
- Thực nghiệm (31 trang)
- Kết quả nghiên cứu và thảo luận (76 trang)
- Kết luận (2 trang)

141 tài liệu tham khảo, 25 bảng, 78 hình

### NỘI DUNG CHÍNH CỦA LUẬN ÁN

#### Chương 1: TỔNG QUAN

- 1.1. Hợp chất cacbohidrat-Nguồn nguyên liệu xanh cho công nghiệp hoá chất
- 1.2. Glucozo - Nguồn gốc và sự chuyển hoá
- 1.3. Axit gluconic và các muối gluconat – Tính chất và ứng dụng
- 1.4. Các quá trình oxi hoá glucozo
- 1.5. Vật liệu mao quản trung bình
- 1.6. Các phương pháp điều chế xúc tác

#### Chương 2: THỰC NGHIỆM

##### 2.1. Tổng hợp vật liệu Me/MCM-41 và Me/SBA-15 (Me: Pt, Au)

Vật liệu MCM-41 và SBA-15 được tổng hợp từ các nguồn tiền chất TEOS, isopropoxit nhôm, natrialuminat với các template CTAB, P123 bằng phương pháp thủy nhiệt. Kim loại Au, Pt kích thước nano được phân tán trong mao quản của MCM-41 và SBA-15 bằng phương pháp phân hủy-kết lắng và trao đổi, sử dụng chất khử  $\text{NaBH}_4$ . Hoạt tính xúc tác của các mẫu vật liệu được đánh giá trong phản ứng oxi hoá glucozo.

##### 2.2. Các phương pháp nghiên cứu đặc trưng

Xúc tác được đặc trưng bằng các phương pháp vật lý khác nhau: Phương pháp nhiễu xạ Ronghen (XRD), phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ – giải hấp  $\text{N}_2$  theo BET, phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) và phương pháp hiển vi điện tử với độ phân giải cao (HR-TEM), phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) và phương pháp phổ tán xạ điện tử (EDX).

##### 2.3. Nghiên cứu phản ứng oxi hoá glucozo

Phản ứng được thực hiện ở pha lỏng. Sản phẩm phản ứng được xác định bằng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao với các detector khác nhau: khúc xạ (RID) và khối lượng (MS).

2.4. Tổng hợp các muối natri gluconat và kali gluconat trực tiếp từ sự oxi hoá glucozo bằng quy trình một giai đoạn trong điều kiện chọn lọc. Độ tinh khiết của muối được xác định bằng các phương pháp cộng hưởng từ ( $^1\text{H}$  và  $^{13}\text{C}$ ), hồng ngoại (IR), phổ khối lượng (MS) và phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử (AAS).

### Chương 3: KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

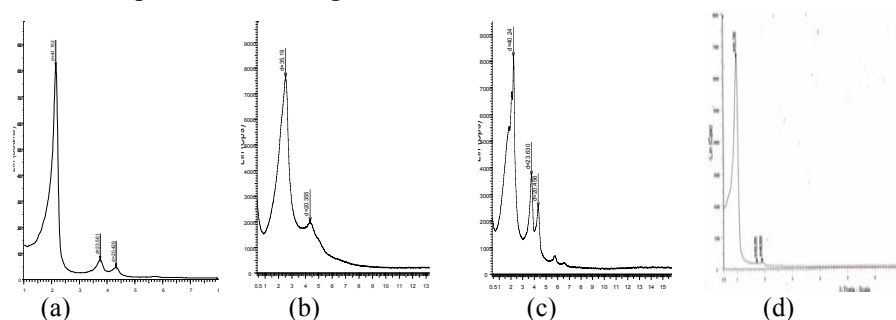
#### 3.1. Tổng hợp vật liệu MCM-41 và SBA-15

Các mẫu vật liệu nền MCM-41 và SBA đã được tổng hợp như phần thực nghiệm. Bảng 3.1 là kết quả và ký hiệu các mẫu vật liệu nền tổng hợp được.

Bảng 3.1: Các mẫu vật liệu nền tổng hợp được

Mẫu vật liệu	Ký hiệu	Nguồn tiền chất
MCM-41	MCM-41 (S)	TEOS
	Al-MCM-41 (A)	TEOS và isopropoxit Al
	Al-MCM-41 (N)	TEOS và Natri aluminat
SBA-15	SBA-15	TEOS

##### 3.1.1. Kết quả nhiễu xạ Ronghen

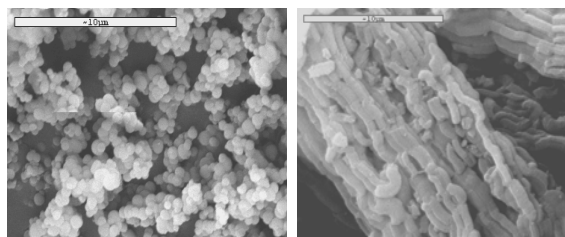


Hình 3.1. Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu: MCM-41 (a); Al-MCM-41 (N) (b); Al-MCM-41 (A) (c) và SBA-15 (d)

Giản đồ nhiễu xạ của các mẫu vật liệu nền đều xuất hiện các đặc trưng cho mao quản trung bình trật tự cao ở vùng góc hẹp  $2\theta = 2,2^\circ$  ( $d_{100}$ ) với các mẫu MCM-41 và  $2\theta = 0,9^\circ$  với SBA-15. Các pic cường độ thấp hơn ở khoảng  $2\theta \sim 3,7^\circ$  ( $d_{110}$ ) và  $4,3^\circ$  ( $d_{200}$ )

đặc trưng cho cấu trúc mao quản lục lăng. Mẫu Al-MCM-41 được tổng hợp từ nguồn tiền chất natrialuminat có sự hình của các hạt nhôm trên thành mao quản cũng làm cho đặc trưng mao quản lục lăng không còn rõ nét.

### 3.1.2 Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM).



(a) (b)

Hình 3.4. Ảnh SEM của MCM-41 (a) và SBA-15(b)

Ảnh hiển vi điện tử quét của mẫu vật liệu MCM-41 tổng hợp từ nguồn tiền chất hữu cơ (Hình 3.4), quan sát thấy các hạt vật liệu có kích thước tương đối đồng đều (khoảng 0,5  $\mu\text{m}$ ) và có dạng hình cầu đặc trưng. Trong khi đó, vật liệu SBA-15 có dạng các bó sợi hay dạng ống nối nhau với kích thước khoảng 1  $\mu\text{m}$  được tạo thành nhờ sự tổ hợp của nhiều vi bán tinh thể dạng lục lăng.

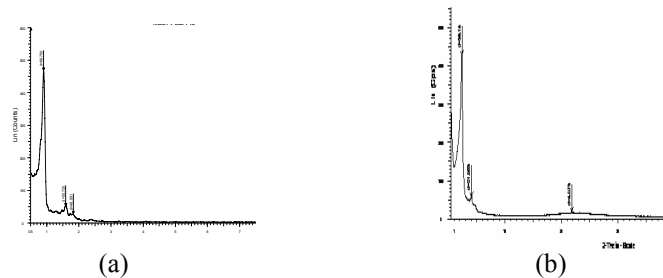
### 3.2 Tổng hợp vật liệu Pt/MCM-41 và Pt/SBA-15

Bảng 3.2: Các mẫu vật liệu phân tán Pt trên vật liệu MCM-41 và SBA-15

Mẫu	Hàm lượng Pt (%)	Ký hiệu
Pt/MCM-41	0,94	PM1
	1,97	PM2
	2,94	PM3
Pt/SBA-15	1,00	PS1

#### 3.2.1. Đặc trưng bằng XRD

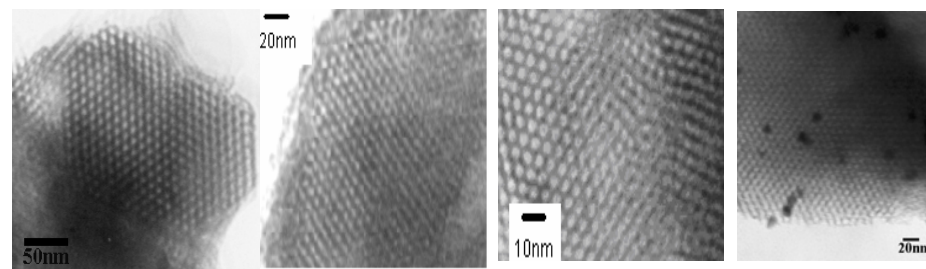
Từ các đặc trưng trên giản đồ nhiễu xạ Ronghen cho thấy sự phân tán platin lên MCM-41 và SBA-15 không làm ảnh hưởng đến đặc trưng mao quản trung bình của các vật liệu nền.



Hình 3.5.XRD của mẫu PM1 và PS1

#### 3.2.2.Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Trên ảnh chụp TEM của mẫu vật liệu MCM-41 (hình 3.7a ) ta thấy rõ vật liệu có mao quản lục lăng với kích thước mao quản trung bình và độ trật tự, độ đồng đều cao. Vật liệu MCM-41 có đường kính mao quản khoảng 5 nm. Hình 3.7b là ảnh TEM của mẫu vật liệu 1%Pt/MCM-41, nồng độ tiền chất Pt ban đầu là  $10^{-2}\text{M}$ . Trên ảnh TEM, xuất hiện các vùng sẫm màu, khả năng là do Pt chế tạo có kích thước nhỏ, hình thành trong mao quản của MCM-41. nồng độ tiền chất  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  cao hơn (0,1M), khi phân tán platin đã hình thành ở nhiều kích thước khác nhau ngoài mao quản (Hình 3.7d)



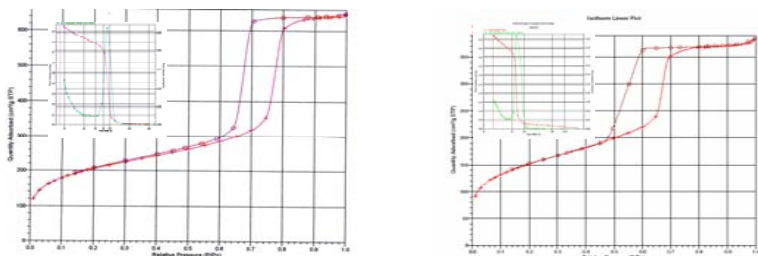
(a) (b) (c) (d)

Hình 3.7 : Ảnh TEM của MCM-41-S (a), PM-1(b), PS-1 (c)và PM-3(d)

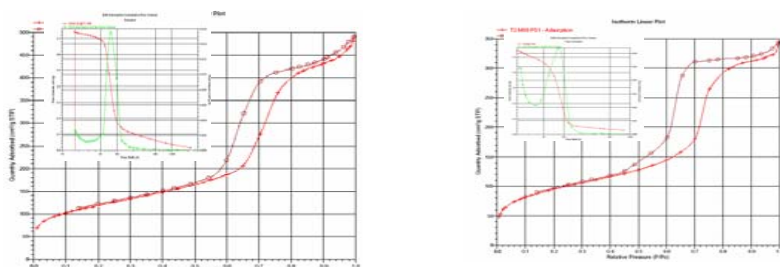
Với SBA-15, do mao quản lớn hơn nên hầu như toàn bộ Pt hình thành trong mao quản tạo nên những vùng sẫm quan sát thấy trên ảnh TEM (Hình 3.7c).

#### 3.2.3.Phương pháp đo hấp phụ và giải hấp $\text{N}_2$

Hình 3.10, 3.11 là giản đồ hấp thụ -giải hấp  $\text{N}_2$  và sự phân bố mao quản của các mẫu MCM-41, SBA-15, Pt/MCM-41 và Pt/SBA-15.



Hình 3.10: Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N<sub>2</sub> và phân bố mao quản của các mẫu MCM-41 và PM1



Hình 3.11: Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N<sub>2</sub> và phân bố mao quản của mẫu SBA-15 và PSI

Các thông số về đường kính mao quản, diện tích bề mặt, thể tích lỗ,... của các mẫu vật liệu được đưa ra ở bảng 3.3.

Bảng 3.3: Các thông số vật lý của các mẫu vật liệu

Mẫu vật liệu	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>t</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> (nm)
MCM-41	730	0,99	5,4
1%Pt/MCM-41	540	0,58	4,3
SBA-15	727	1,08	6,77
1% Pt/SBA-15	342	0,49	5,83

Theo các kết quả nhận được, các mẫu vật liệu MCM-41 và SBA-15 có diện tích bề mặt riêng khá lớn. Sau khi phân tán Pt, tổng thể tích rỗng của vật liệu giảm từ 0,99 cm<sup>3</sup>/g xuống còn 0,58cm<sup>3</sup>/g với vật liệu nền MCM-41, từ 1,08cm<sup>3</sup>/g xuống 0,49 cm<sup>3</sup>/g với vật liệu nền SBA-15 chứng tỏ có sự tồn tại của Pt trong mao quản vật liệu. Do trọng lượng phân tử của Pt (195) lớn hơn nhiều so với Si (28) nên sự chiếm chỗ của

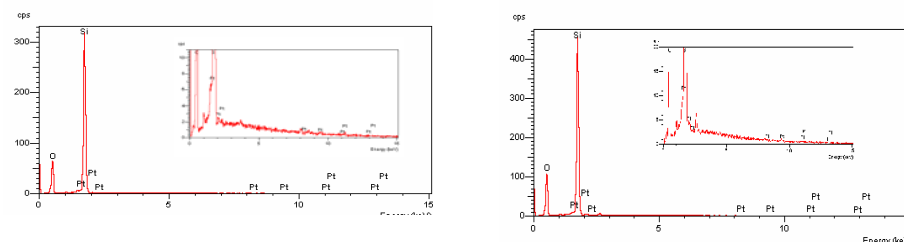
Pt trong mao quản làm cho đường kính mao quản và diện tích bề mặt riêng giảm nhiều. Như vậy, chúng tôi đã phân tán được Pt nano vào trong mao quản của MCM-41 và SBA-15

### 3.2.4. Đo phổ tán xạ điện tử EDX và phổ hấp thụ nguyên tử AAS

Hàm lượng của Pt trong các mẫu được xác định chính xác bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử AAS (bảng 3.4) và sự xuất hiện rõ ràng các pic đặc trưng cho Pt trên phổ EDX một lần nữa đã chứng minh sự có mặt của Pt trong mao quản vật liệu.

Bảng 3.4. Hàm lượng Pt trong các mẫu vật liệu xác định bằng AAS

Mẫu	Hàm lượng Pt (%)	Ký hiệu
Pt/MCM-41	0,94	PM1
	1,97	PM2
	2,94	PM3
Pt/SBA-15	1,00	PS1



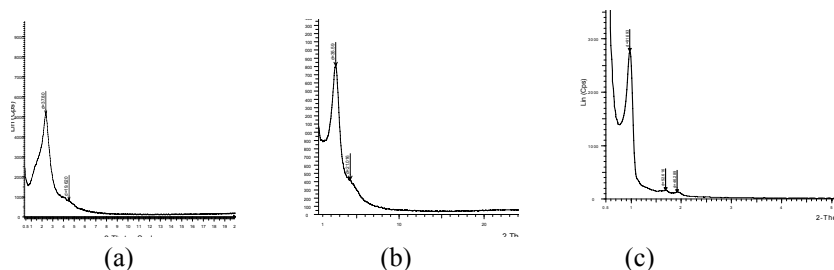
Hình 3.15. EDX của PM1 và PS1

### 3.3. Nghiên cứu đặc trưng của hệ xúc tác Au/Vật liệu mao quản trung bình

Bảng 3.5: Các mẫu vật liệu phân tán Au trên các vật liệu nền

Mẫu	Phương pháp	Ký hiệu
Au/SiO <sub>2</sub>	DP, HAuCl <sub>4</sub>	1ASi
Au/MCM-41	DP, HAuCl <sub>4</sub>	AM1
		AM2
		AM3
Au-Al-MCM-41	EX, HAuCl <sub>4</sub>	Au-EX
Au/SBA-15	DP, HAuCl <sub>4</sub>	1-Au/SBA-15

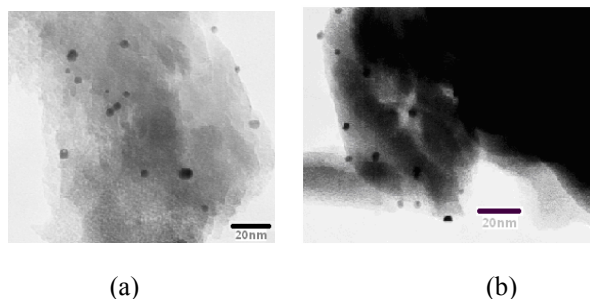
### 3.3.1. Phương pháp nhiễu xạ Ronghen



Hình 3.17 : Giảm đồ XRD của mẫu Au/MCM-41 (S) (a), Au-Al-MCM-41 (b) và Au/SBA-15 (c)

Giảm đồ nhiễu xạ (hình 3.17) của vật liệu Au/MCM-41(S) (a) và Au/SBA-15 (c) điều chế bằng phương pháp phân hủy kết tủa (kí hiệu vật liệu Au/DP) và vật liệu Au-Al-MCM-41 (b) chế tạo bằng phương pháp trao đổi ion (kí hiệu mẫu là Au-EX) cho thấy, đặc trưng mao quản trung bình của vật liệu vẫn được bảo toàn sau khi phân tán Au.

### 3.3.2. Ảnh hiển vi điện tử truyền qua TEM



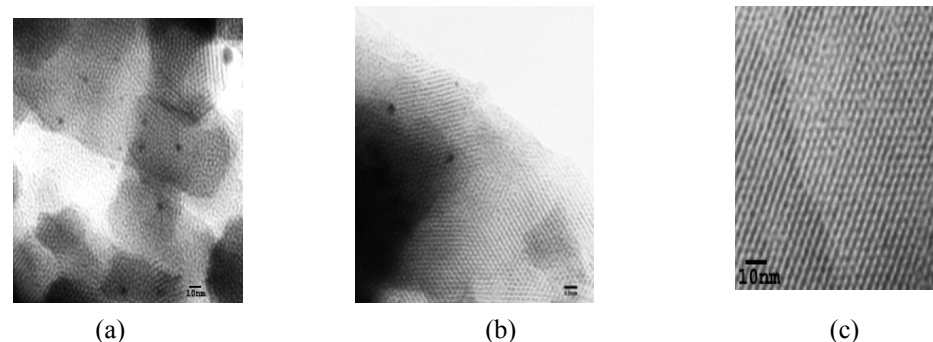
Hình 3.19: Ảnh hiển vi điện tử truyền qua của vật liệu Au/SiO<sub>2</sub>: a) 5<sup>o</sup>/phút ; b) 2<sup>o</sup>/phút

Trên chất nền SiO<sub>2</sub> vô định hình, không có tính tương tác, Au tạo thành phân tán không đều. tốc độ gia nhiệt chậm (2<sup>o</sup>/phút), Au tạo thành có kích thước khoảng 2nm trong khi với tốc độ gia nhiệt cao hơn (5<sup>o</sup>/phút), Au tạo thành với kích thước không đều (1-8nm)

a, Vật liệu Au/DP chế tạo bằng phương pháp phân hủy- kết tủa

Ở nồng độ tiền chất lớn, sự thủy phân mạnh làm một số hạt Au hình thành ngoài mao quản có kích thước tương đối lớn, khoảng 4-6 nm (a), nồng độ nhỏ hơn, Au chủ yếu

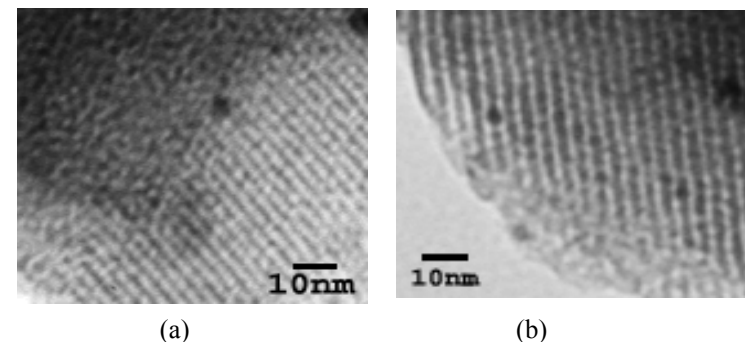
hình thành trong mao quản tạo thành những đăm sẫm màu quan sát thấy trên ảnh TEM (b và c).



Hình 3.21 : Ảnh TEM của AM3(a) AM2 (b) và AM1 (c)

b, Vật liệu Au-EX chế tạo bằng phương pháp trao đổi cation.

Nhiệt độ xử lý có ảnh hưởng đến kích thước Au trong phương pháp trao đổi. Ảnh TEM của vật liệu Au-EX1, xử lý nhiệt độ cao 200<sup>o</sup>C, xuất hiện các hạt kim loại Au phân tán trên bề mặt ngoài của chất nền. Hạt Au là các tinh thể có kích thước tương đối lớn ~ 5 nm và không đồng đều. Trong khi đó, mẫu Au-EX2, xử lý nhiệt độ tương đối thấp (120<sup>o</sup>C), quan sát thấy rõ ràng sự xuất hiện các hạt Au kích thước rất nhỏ, cỡ hạt nhỏ nằm phân tán một cách đồng đều trên bề mặt ngoài, và nhất là trên thành mao quản chất nền.

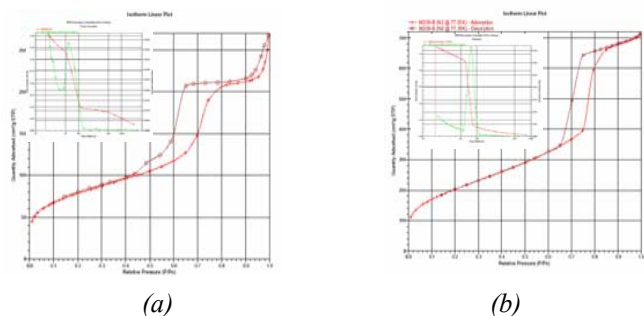


Hình 3.23 Ảnh Tem của Au-EX1 và Au-EX2

### 3.3.3. Hấp phụ và giải hấp N<sub>2</sub>

Giảm đồ hấp phụ - giải hấp và phân bố lỗ của các mẫu 1-Au/DP1 và 1-Au/SBA-15 (Hình 3.24) cho thấy sau khi phân tán, cấu trúc mao quản của MCM-41

hầu như không bị ảnh hưởng. Đường hấp phụ - giải hấp vẫn trùng với dạng IV đặc trưng cho vật liệu mao quản trung bình và đặc trưng mao quản hình trụ của vật liệu không thay đổi. Đường phân bố lỗ cũng cho thấy sự đồng đều kích thước của mao quản vật liệu.



Hình 3.24 :Giản đồ hấp phụ và giải hấp nitơ của Au/MCM-41 (DP)-a và Au/SBA-15-b. Các thông số về đường kính mao quản, diện tích bề mặt, độ dày thành mao quản, thể tích lỗ, ..... của các vật liệu được đưa ra ở bảng 3.6

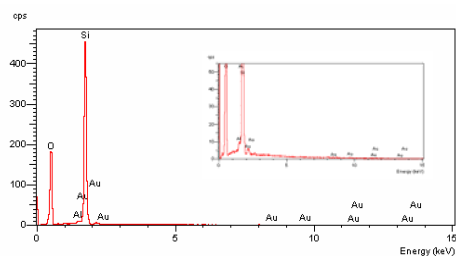
Bảng 3.6: Các thông số cấu trúc của các mẫu Au/vật liệu mao quản trung bình

Mẫu	$a_0$ (nm)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_t$ (cm <sup>3</sup> /g)	$D_p$ (nm)	$W$ (nm)
Au/MCM-41	4,5	687	0,6	3,5	1,0
Au/SBA-15	10,8	422	0,71	5,9	4,9

Tương tự kết quả của Pt, sau khi phân tán Au, các thông số diện tích bề mặt, đường kính mao quản và nhất là tổng thể tích rỗng giảm chứng tỏ đã đưa được Au (trọng lượng nguyên tử 197 vào trong mao quản )

### 3.3.4. Phổ EDX và AAS

Sự xuất hiện các pic Au trên phổ đồ EDS của mẫu 1-Au/MCM-41 (DP) (Hình 3.26) một lần nữa chứng tỏ sự thành công trong việc tổng hợp được vật liệu mao quản trung bình chứa Au trong mao quản.



Hình 3.26. Phổ EDX của mẫu 1% Au/MCM-41

Hàm lượng chính xác của Au trong các mẫu cũng được xác định lại bằng phương pháp AAS.

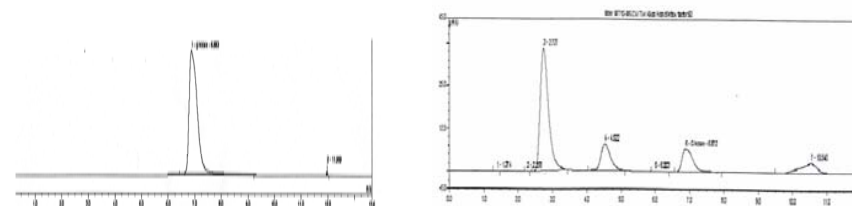
Bảng 3.7 : Hàm lượng Au trong hệ vật liệu Au/MCM-41

Hệ xúc tác	Hàm lượng Au (%)	
	Theo tính toán	Theo AAS
Au/MCM-41	1	0,90
	2	1,90
Au/SBA-15	2	1,95

### 3.4. Nghiên cứu phản ứng oxi hoá glucozo

#### 3.4.1. Phản ứng oxi hoá glucozo trên các xúc tác và phương pháp phân tích sản phẩm

Hình 3.27 là sắc ký đồ HPLC-RID của phản ứng oxi hoá glucozo trên xúc tác 1%Pt/SBA-15 (b), thực hiện phản ứng ở 90<sup>0</sup>C, pH 9 và chất chuẩn glucozo ( a ) .



Hình 3.27: Sắc ký đồ HPLC-RID của sản phẩm phản ứng oxi hoá glucozo: a) Glucozo chuẩn, b) sử dụng xúc tác Pt/SBA-15

Quan sát trên sắc ký đồ HPLC-RID thấy các pic sản phẩm của quá trình oxi hoá glucozo được phân tách tốt, rõ ràng, không chồng chập. Có thể nói rằng, đây chính là phương pháp thích hợp để phân tích các hợp chất đường và các sản phẩm chuyển hoá.

Phổ khối lượng chứng minh sự có mặt của axit gluconic (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub> có M = 196), gluconolacton (M= 178), đisaccarit (M=342), oligosaccarit,... và một số sản phẩm khác của quá trình oxi hoá sâu glucozo như axit glucaric (M<sup>+</sup> = 210) và hidroxi malonic HOOC-CHOH-COOH (M<sup>+</sup> = 120). Các kết quả phân tích bằng phương pháp LC-MS cho phép định tính được thành phần sản phẩm của quá trình oxi hoá glucozo.

Sau khi biết được chính xác các sản phẩm, phương pháp HPLC-RID được sử dụng để định lượng các sản phẩm này.

### 3.2.2. Nghiên cứu các điều kiện phản ứng của quá trình oxi hoá glucozơ

#### 3.2.2.1. Ảnh hưởng của bản chất xúc tác

**Bảng 3.8: Thành phần sản phẩm phản ứng oxi hóa glucozơ trên các mẫu xúc tác và tác nhân khác nhau**

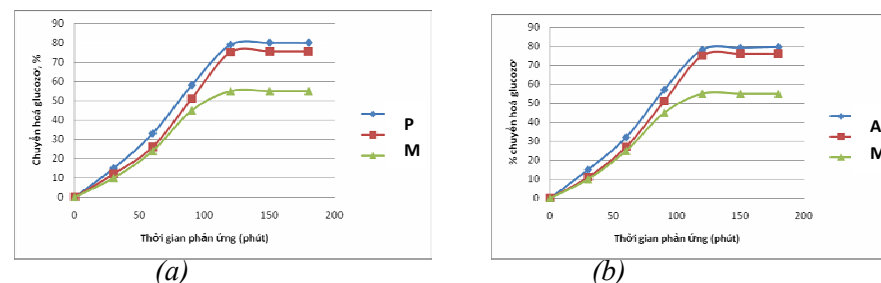
Xúc tác	Độ chuyển hoá glucozơ (%)	Thành phần sản phẩm chuyển hóa (%)			
		Axit gluconic	Lacton	Disaccarit	Sp khác
HNO <sub>3</sub>	87,67	15,80	15,69	12,60	57,01
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /MCM-41(80 <sup>0</sup> C)	90,01	29,1	10,7	1,01	34,2
Pt/MCM-41(80 <sup>0</sup> C)	78,54	87,81	10,15	-	1,04
Au/MCM-41(DP)(50 <sup>0</sup> C)	79.64	100	-	-	-

*Các sản phẩm khác như: axit gluconic và các sản phẩm ngắn mạch: axit oxalic, axit glixeric, axit ribonic, axit tartaric...*

Tác nhân oxi hoá mạnh dẫn đến sự oxi hoá xảy ra ở nhiều vị trí, theo nhiều chiều hướng nên tính chất sản phẩm rất phức tạp (57% sản phẩm phụ). Xúc tác dị thể nano V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/MCM-41 cho độ chọn lọc của sản phẩm tốt hơn so với khi oxi hóa bằng HNO<sub>3</sub>, tuy nhiên vẫn còn ở mức thấp và vẫn còn nhiều sản phẩm phụ (34%). Như vậy, với tiêu chí chọn lọc sản phẩm axit gluconic, tác nhân oxi hoá HNO<sub>3</sub> và hệ xúc tác dị thể nano V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/MCM-41 không dùng được cho qui trình phản ứng này.

Trong khi đó, kết quả nghiên cứu phản ứng oxi hoá glucozơ trên các hệ xúc tác MCM-41 phân tán Pt, Au kích thước nano đã cho thấy một hiệu quả vượt trội đối với phản ứng này. Ở 80<sup>0</sup>C, sử dụng hệ Pt/MCM-41 cho sự chuyển hoá glucozơ đạt 78,54%, sản phẩm chính gluconic đạt 87,81%. Phản ứng sử dụng xúc tác AM1 cho độ chọn lọc axit gluconic gần như là tuyệt đối (100%). Một ưu điểm nữa của vật liệu nano Au là phản ứng sử dụng xúc tác này diễn ra ở nhiệt độ thấp hơn (50<sup>0</sup>C) so với Pt (80<sup>0</sup>C). Với ưu điểm có khả năng oxi hoá chọn lọc cao trong điều kiện nhiệt độ thấp, xúc tác Au tỏ ra có lợi thế hơn so với xúc tác Pt trong quá trình oxi hoá chọn lọc glucozơ.

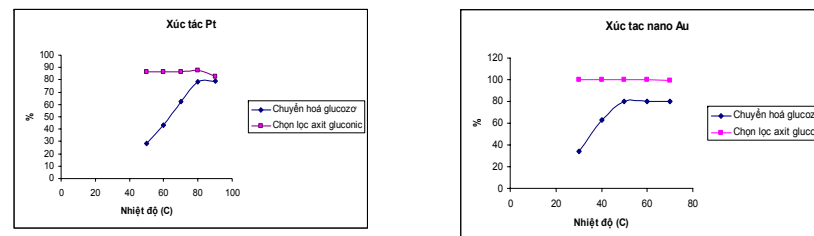
#### 3.2.2.2. Ảnh hưởng của kích thước hạt xúc tác



**Hình 3.35. Đồ thị sự chuyển hoá glucozơ trên các xúc tác mang Pt (a) và Au (b) ở các hàm lượng khác nhau**

Trên các mẫu xúc tác mang hàm lượng kim loại phân tán trên MCM-41 khoảng 1% và 2% cho độ chuyển hoá và lượng axit gluconic khá cao (~ 80% với mẫu 1 và 75% với mẫu 2). Trên các mẫu vật liệu này, kim loại Pt và Au chủ yếu được phân tán trong mao quản của MCM-41 (phần 3.1.2 và 3.1.3). Ở mẫu vật liệu 3%, với một phần Pt, Au ở dạng các cụm cluster phân tán ngoài mao quản, cho độ chuyển hoá lại thấp hơn nhiều. Nguyên nhân là do ở mẫu AM3, ngoài các hạt nano kim loại nhỏ được tạo thành bên trong mao quản còn có sự tồn tại của các cụm nano lớn nằm ngoài mao quản nên số tâm xúc tác giảm dẫn tới hiệu quả xúc tác giảm. Mặt khác, do các hạt nano Au nằm bên trong mao quản bị giới hạn về không gian, các tâm hoạt động nằm trong một không gian kín, tốc độ va chạm của chúng với các phân tử đường sẽ tăng lên, do đó hiệu quả xúc tác của các hạt nano kim loại nằm trong các mao quản sẽ cao hơn của các cụm cluster lớn nằm bên ngoài.

#### 3.2.2.3. Nghiên cứu sự ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình oxi hoá glucozơ



**Hình 3.37 : Sự liên quan giữa nhiệt độ và độ chuyển hoá glucozơ trên xúc tác PM2 và 1-Au/DP**



Nhiệt độ cao xúc tiến cho các phản ứng thứ cấp xảy ra. Khoảng nhiệt độ thích hợp của quá trình oxi hoá glucozơ với xúc tác Au là 40-50<sup>0</sup>C, thấp hơn so với xúc tác Pt (70 – 80<sup>0</sup>C) .

#### 4.2.4. Nghiên cứu ảnh hưởng của pH

**Bảng 3.9: Ảnh hưởng của pH đến phản ứng oxi hoá glucozơ**

pH	Chuyển hoá glucozơ(%)	Thành phần sản phẩm phản ứng (%)			
		Gluconic axit	Glucono lacton	Fructozơ	Disaccarit
9	79,64	100	0	0	0
10	76,83	76,22	0	0,61	0
11	56,8	40,7	0	16,1	0
pH*	51,72	26,57	12,17	0	12,98

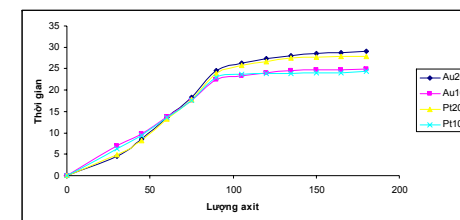
pH\*: Trước khi tiến hành phản ứng, điều chỉnh pH 9, trong khi tiến hành phản ứng không điều chỉnh pH

Giá trị pH thấp có thể xúc tác cho quá trình ngưng tụ các phân tử glucozơ tạo sản phẩm disaccarit (quá trình 2), hơn nữa, pH thấp (môi trường axit) còn xúc tiến cho quá trình đồng phân hoá sản phẩm gluconic axit tạo dạng gluconolacton . Giá trị pH cao (>10) cũng không thuận lợi cho quá trình oxi hoá chọn lọc glucozơ tạo axit gluconic, bởi vì ở giá trị pH cao (môi trường kiềm) sẽ dẫn đến khả năng epime hoá tạo fructozơ không phản ứng. Kết quả phản ứng cũng cho thấy ở giá trị pH thấp hoặc pH>11, độ chuyển hoá glucozơ cũng giảm rõ rệt, theo Laura Prati và các cộng sự [6,7], ở điều kiện pH<7 hoặc pH>11, hoạt tính của xúc tác vàng giảm rất nhanh. Sự mất hoạt tính này xảy ra do sự hấp thụ mạnh các sản phẩm gluconat, disaccarit lên bề mặt xúc tác, gây ra hiện tượng ngộ độc xúc tác bởi sản phẩm (“chemical poisoning”). Phản ứng oxi hoá glucozơ đạt độ chuyển hoá cao nhất ở giá trị pH ~9 và cũng ở giá trị pH này, độ chọn lọc sản phẩm axit gluconic gần như tuyệt đối. Như vậy trong quá trình thực hiện phản ứng, cần liên tục thêm kiềm để trung hoà lượng axit gluconic sinh ra, giữ pH ổn định ở 9 để tránh tạo các sản phẩm phụ không mong muốn. Mặt khác, việc trung hoà axit gluconic sinh ra bằng kiềm còn giúp cho việc chuyển dịch cân bằng và đẩy nhanh tốc độ phản ứng.

#### 4.2.5. Nghiên cứu ảnh hưởng của lưu lượng dòng khí

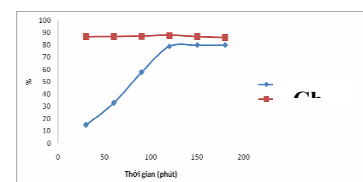
Trong nghiên cứu này, quá trình oxi hoá glucozơ được thực hiện ở tốc độ dòng khí 20ml/phút. Sự chuyển hoá glucozơ được đánh giá qua thể tích NaOH tiêu tốn trong khi phản ứng. Sau 2 giờ phản ứng, độ chuyển hoá glucozơ đạt 78,64%(xúc tác

Pt) và 79,8 % (xúc tác Au). Ở tốc độ cung cấp oxi lớn,100ml/phút, ban đầu tốc độ phản ứng tăng hơn so với trường hợp ở lưu lượng thấp (20ml/phút). Tuy nhiên, sau một thời gian khoảng 50 phút, tốc độ phản ứng có dấu hiệu giảm rõ rệt. Hiện tượng này có thể là do sự cung cấp oxi quá mức, lượng oxi hấp thụ lên bề mặt xúc tác quá nhiều, tạo ra một sự phủ oxi lên các tâm hoạt động xúc tác, khả năng làm biến đổi trạng thái kim loại dẫn tới làm giảm hoạt tính của xúc tác . Hiện tượng này được gọi là “ngộ độc oxy”.

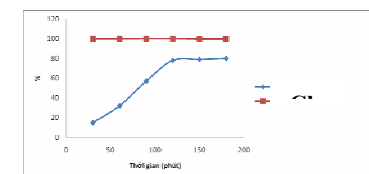


Hình 3.45. Ảnh hưởng của lưu lượng khí đến phản ứng

#### 3.2.2.4. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng :



(a)

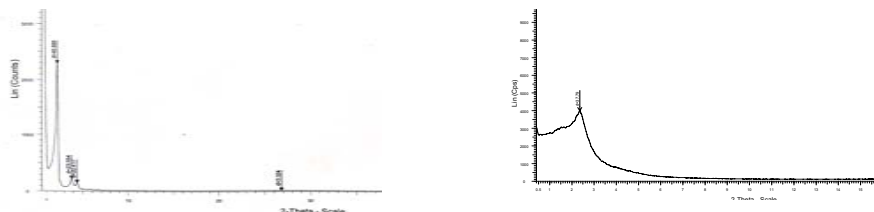


(b)

Hình 3.46. Ảnh hưởng của thời gian đến phản ứng trên xúc tác Pt (a) và Au(b)

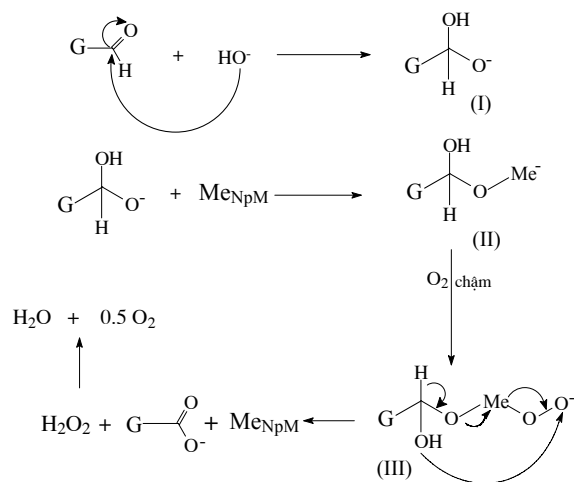
Nhìn chung, phản ứng oxi hoá glucozơ xảy ra khá nhanh. Độ chuyển hóa và độ chọn lọc sản phẩm đạt cực đại sau 2 giờ phản ứng. Sau đó, sự chuyển hoá glucozơ tăng chậm khả năng do phản ứng đã đạt cân bằng. Nguyên nhân ở đây có thể do xảy ra đồng thời cả hai hiện tượng “ngộ độc hoá chất” và sự “ngộ độc oxy”. Để giải quyết vấn đề này và cũng là có được sự đánh giá về tính bền của hoạt tính của xúc tác. Trong quá trình thực hiện phản ứng, thỉnh thoảng, một lượng khí trơ (N<sub>2</sub>) được đưa vào phản ứng thay cho oxi trong khoảng thời gian ngắn (1 phút) nhằm mục đích giảm sự hấp thụ oxi lên các tâm xúc tác kim loại. Sau đó, phản ứng lại được tiến hành bình thường. Sau 2,5 giờ thực hiện phản ứng, sản phẩm được thu lại, xúc tác lấy ra được rửa nhiều lần bằng nước cất, sấy nhẹ ở 80<sup>0</sup>C trong 3 giờ và được tiếp tục sử dụng cho chu trình khác. Kết quả nghiên cứu thấy rằng sau 10 chu trình phản ứng liên tục, xúc tác AM1 vẫn cho

chuyển hoá glucozo 75,6%. Trong khi đó, với xúc tác PM1, sau 7 chu trình phản ứng, hoạt tính giảm rõ rệt (37%). Nguyên nhân có thể do hệ xúc tác Pt làm việc ở điều kiện nhiệt độ 80°C cao hơn vàng dẫn đến sự không bền của vật liệu nền MCM-41. Hình 3.52 là giản đồ nhiễu xạ Rongen của hai mẫu vật liệu sau khi phản ứng. Rõ ràng rằng, sau 7 chu trình phản ứng, hệ vật liệu Pt/MCM-41 có sự thay đổi mạnh về cấu trúc



Hình 3.48. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu vật liệu sau khi thực hiện phản ứng:  
a) Mẫu AM1 sau 10 chu trình phản ứng; b) Mẫu PM1 sau 7 chu trình phản ứng.

Từ các kết quả nghiên cứu về xúc tác, pH và tốc độ khí, đã góp phần giải thích cơ chế của phản ứng oxi hoá glucozo trên xúc tác nano Me/MCM-41 (Me: Pt, Au) có thể xảy ra theo các bước chính sau (Hình 3) (Trong phản ứng oxi hoá glucozo, xúc tác kim loại quý nghiên cứu chỉ oxi hóa nhóm andehit mà không động chạm đến các nhóm chức khác trong phân tử glucozo, vì thế chúng tôi ký hiệu gốc  $\text{CH}_2\text{OHCHOHCHOHCHOHCHOH}$  là G):



Hình 3.49: Cơ chế của phản ứng oxi hoá glucozo trên xúc tác vàng

Trong môi trường kiềm yếu,  $\text{HO}^-$  tấn công vào nhóm andehit của phân tử glucozo chuyển thành dạng hemiacetal kiểu anion (I). Môi trường kiềm yếu ( $\text{pH} \sim 9$ ) cũng giúp cho việc bền hoá anion này [4,6]. Tiếp theo, anion hemiacetal sẽ hấp thụ trên các tâm nano kim loại quý để tạo thành dạng phức trung gian (II), phức này dễ dàng kết hợp với oxi tạo dạng phức (III) và nhanh chóng hình thành gluconat ( $\text{GCHO}^-$ ), giải phóng lại xúc tác và  $\text{H}_2\text{O}_2$  [6]. Ở đây, giai đoạn quyết định phản ứng chính là giai đoạn phức (II) kết hợp chậm với oxi để tạo thành phức (III), điều này chứng tỏ rằng tốc độ cung cấp oxi có ảnh hưởng lớn đến tốc độ phản ứng. Như vậy, môi trường kiềm yếu ( $\text{pH} \sim 9$ ) giúp cho việc bền hoá anion hemiacetal và tốc độ cung cấp oxi không chỉ ảnh hưởng đến tính bền của xúc tác mà còn ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng tạo sản phẩm gluconat. Bên cạnh yếu tố xúc tác, sự chọn lọc sản phẩm của quá trình oxi hoá glucozo còn phụ thuộc chặt chẽ vào hai yếu tố này.

### 3.2.2.5. Phản ứng oxi hoá glucozo trên các hệ xúc tác có chất nền khác nhau

Bảng 3.10: Thành phần sản phẩm của phản ứng oxi hóa glucozo trên các xúc tác có chất nền khác nhau

Xúc tác	Thành phần sản phẩm (%)			
	Axit gluconic	Lacton	Disaccarit	Oligosaccarit
1-Pt/MCM-41	78,54	9,93	-	-
1- Pt/SBA-15	76,41	10,60	12,99	-
1-Au/MCM-41 (DP)	100	-	-	-
1Au-EX	76,84	18,58	4,58	-
1-Au/SBA-15	74,78	9,58	12,73	-
PM3	53,23	12,21	17,81	16,75

Tính chất và thành phần sản phẩm của phản ứng oxi hoá glucozo có sự khác biệt khi sử dụng các chất nền khác nhau. Xúc tác Pt, Au phân tán trên chất nền MCM-41 (S) cho độ chọn lọc axit gluconic cao, đặc biệt là trường hợp sử dụng xúc tác 1-Au/DP, độ chọn lọc axit gluconic  $\sim 100\%$ , phản ứng hầu như không tạo sản phẩm nào khác. Trong khi đó, với xúc tác 1-Au-EX, ngoài sản phẩm chính là axit gluconic (chiếm 76.84%), còn có glucono-lacton (18.58 %) và một lượng nhỏ disaccarit do trên chất nền Al-MCM-41, là vật liệu có các tâm axit Bronsted (nhóm -OH) và Lewis gây ra bởi các nguyên tử nhôm thay thế nguyên tử Si trên khung cấu trúc. Khi phản ứng xảy

ra, các tâm axit này tham gia vào quá trình hình thành sản phẩm và thúc đẩy sự tạo ra sản phẩm dime hóa là disaccarit. Sự có mặt của tâm axit nhôm trên chất mang là không có thuận lợi cho tính chọn lọc sản phẩm của phản ứng oxi hóa glucozơ [4,16]. Theo tính toán kích thước phân tử của một số sản phẩm oxi hoá glucozơ tính theo phương pháp QSAR bằng phần mềm Hyper Chem 7.0 cho các thông số như sau:

Bảng 3.11: Tính toán kích thước của các phân tử sản phẩm

Phân tử	d1 (Å)	d2 (Å)	d3 (Å)
Glucozơ	9,09	4,58	2,37
Fuctozơ	9,03	4,27	2,36
Axit gluconic	9,96	3,82	2,28
Gluconolacton	5,53	5,05	4,59
Saccarozơ	6,23	7,09	9,31

Với các kích thước này, trên cả hai vật liệu nền MCM-41 và SBA-15 đều có khả năng hình thành sản phẩm disaccarit. Song với chất nền SBA-15, mao quản có thể tích lớn khiến không gian phản ứng rộng hơn, dẫn đến tạo ra lượng lớn hơn nhiều các sản phẩm disaccarit do quá trình ngưng tụ hai phân tử đường so với trường hợp chất nền MCM-41.

### 3.3. Nghiên cứu xây dựng phương pháp phân tích nhanh sản phẩm và tổng hợp các muối Me gluconat (Me: Na, K)

#### 3.3.1. Nghiên cứu xây dựng phương pháp phân tích nhanh sản phẩm bằng chuẩn độ pH

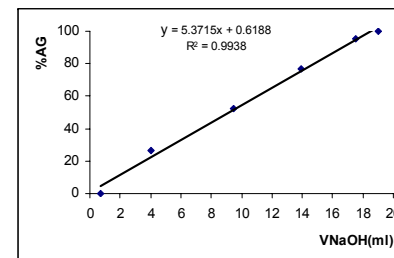
Trong điều kiện chọn lọc sản phẩm axit gluconic, hoàn toàn có thể xác định được axit gluconic qua thể tích NaOH dùng để chuẩn pH. Vì thế, một đề xuất mới của luận án là xây dựng phương pháp xác định nhanh sản phẩm trong điều kiện chọn lọc bằng phương pháp chuẩn độ pH, sử dụng các dung dịch kiềm để điều chỉnh pH là NaOH, KOH.

##### 3.3.1.1. Xây dựng đường chuẩn pH và xác định mối tương quan giữa hàm lượng axit gluconic và thể tích dung dịch NaOH.

Bảng 3.12 : Hàm lượng axit gluconic và thể tích dung dịch NaOH

Thể tích glucozơ (ml)	Axit gluconic		V <sub>NaOH 1.6M</sub> (ml)
	Thể tích (ml)	Hàm lượng (%)	
10	0.0	0.00	0.7 (V* <sub>NaOH</sub> )

7.5	2.5	26.63	4.0
5.0	5.0	52.13	9.5
2.5	7.5	76.56	13.9
0.5	9.5	95.39	17.5
0.0	10.0	100	19.0



Hình 3.50: Đường chuẩn thể tích NaOH và hàm lượng axit gluconic

#### 3.3.1.2. Đánh giá lượng axit gluconic trong phản ứng oxi hoá glucozơ bằng phương pháp chuẩn độ NaOH

Bảng 3.13: Thể tích NaOH tiêu tốn theo thời gian phản ứng

Thời gian phản ứng (phút)	15	30	45	60	75	90	105	120	Tổng (ml)
V <sub>NaOH</sub> (ml)	1,6	2,1	2,6	3,1	3,3	1,7	0,5	0,0	14,9

Phản ứng oxi hóa glucozơ trên xúc tác nano Au/MCM-41 ở nhiệt độ 50°C xảy ra nhanh và đạt cân bằng sau thời gian phản ứng ngắn (sau khoảng 2 giờ), chứng tỏ nano Au có hiệu quả tốt. Thể tích dung dịch NaOH tiêu tốn trong quá trình phản ứng sẽ tương ứng với lượng axit tạo thành từ phản ứng oxi hóa glucozơ. Dựa vào đường chuẩn (Hình 3.50), xác định được lượng axit gluconic tạo thành trong phản ứng oxi hóa glucozơ thông qua thể tích dung dịch NaOH tiêu tốn. Bảng 3.13 là kết quả xác định lượng axit gluconic tạo thành trong quá trình oxi hoá glucozơ sử dụng xúc tác Au/DP, điều chỉnh pH bằng dung dịch NaOH (Thể tích NaOH đưa ra là giá trị trung bình của 3 lần chuẩn độ)

Bảng 3.14: Lượng axit gluconic tạo thành xác định theo phương pháp chuẩn độ NaOH và phương pháp HPLC-RID

V <sub>NaOH</sub> (ml)	Lượng axit gluconic-AG (%)	
	%AG-CĐ	%AG-HPLC
14,9	80,85	79,64

- %AG-CD: Lượng axit gluconic tính theo phương pháp chuẩn độ

- %AG-HPLC: Lượng axit gluconic tính theo phương pháp HPLC-RID

Sự tính toán lượng axit gluconic tạo thành bằng phương pháp phương pháp HPLC-RID và chuẩn độ là tương đương. Kết quả này là cơ sở quan trọng để có thể xác định nhanh sản phẩm trong điều kiện phản ứng chọn lọc, góp phần xây dựng phương pháp đánh giá hoạt tính xúc tác, theo dõi tiến trình phản ứng trong điều kiện pilot hoặc công nghệ.

### 3.3.2. Tổng hợp các muối natri gluconat và kali gluconat

Từ các kết quả nghiên cứu cho thấy phản ứng oxi hoá glucozo trên xúc tác Au/MCM-41 được thực hiện ở điều kiện êm dịu: nhiệt độ 50°C, tốc độ dòng không khí 20ml/phut. Ở điều kiện pH 9, độ chọn lọc với sản phẩm axit gluconic ~ 100%, nghĩa là phản ứng hầu như chỉ tạo ra axit gluconic. Để tổng hợp các muối gluconat, chúng tôi cũng giữ nguyên điều kiện như vậy. Các muối tổng hợp được xác định bằng các phương pháp phổ cộng hưởng từ 1H và 13C, phổ hồng ngoại và phổ khối lượng.

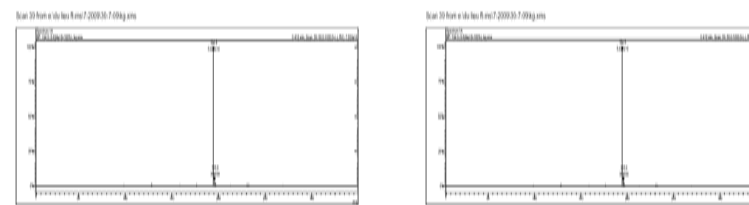
	<sup>1</sup> H-NMR (D <sub>2</sub> O, δ ppm):	<sup>13</sup> C-NMR (D <sub>2</sub> O, δ ppm)
<b>Natrigluconat</b>	3,61 (1H, m, C <sub>4</sub> -H); 3,71-3,8 (3H, m, C <sub>5</sub> -H và C <sub>6</sub> -H), 4,00 (1H, t, C <sub>3</sub> -H, J=3,5 Hz), 4,09 (1H, d, C <sub>2</sub> -H, J=3,5Hz)	178,64 (C-1), 74,11 (C-2), 72,62 (C-3), 71,28 (C-4), 71,04 (C-5), 62,67 (C-6).
<b>Kaligluconat</b>	3,61 (1H, m, C <sub>4</sub> -H); 3,71-3,8 (3H, m, C <sub>5</sub> -H và C <sub>6</sub> -H), 4,00 (1H, t, C <sub>3</sub> -H, J=3,5 Hz), 4,09 (1H, d, C <sub>2</sub> -H, J=3,5Hz)	178,64 (C-1), 74,11 (C-2), 72,62 (C-3), 71,28 (C-4), 71,04 (C-5), 62,67 (C-6).

Các giá trị độ chuyển dịch hoá học δ ppm của các tín hiệu thu được trên phổ <sup>1</sup>H-NMR và <sup>13</sup>C-NMR đều trùng với phổ chuẩn của natri gluconat và kali gluconat [6], chứng tỏ rằng đã tổng hợp thành công các muối này

Trên phổ hồng ngoại của natri gluconat và kali gluconat đều xuất hiện đặc trưng cho dao động hoá trị của ion cacboxylat 1630 cm<sup>-1</sup> (kali gluconat) và 1623cm<sup>-1</sup> (với natri gluconat) chứng tỏ đã chế tạo muối thành công.

Phổ khối lượng của muối natri gluconat và kali gluconat, sử dụng phần mềm lọc chọn lọc ion phân tử, đều cho giá trị M<sup>+</sup> = 195. Giá trị này trùng với M của anion gluconat.

Ở đây muối bị phân ly trong điều kiện chụp phổ. Cation Na<sup>+</sup> K<sup>+</sup> không thể hiện khối lượng trên phổ đồ nên chỉ nhận được khối lượng của anion gluconat.



Hình 3.54. Phổ MS của natrigluconat(a) và kaligluconat (b)

Kết quả phân tích phổ MS cho thấy muối natrigluconat và kaligluconat tổng hợp được có độ sạch cao.

Hiệu suất tạo muối, nhiệt độ nóng chảy của các muối được xác định. Hàm lượng kim loại Na, K trong muối được xác định bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử AAS. Các kết quả được đưa ra trong bảng 3.16 và 3.17

Bảng 3.15. Các thông số phân tích của muối natrigluconat tổng hợp

Mẫu	Hiệu suất (%)	T <sub>nc</sub> <sup>0</sup>	T <sub>nc</sub> <sup>0</sup> chuẩn	% Na	% Na lý thuyết	Độ tinh khiết	USP 30
M1	79,36	206	205-209	10,43	10,55	98,9	98-102
M2	79,1	206	205-209	10,47	10,55		98-102
M3	79,5	206	205-209	10,44	10,55		98-102

Bảng 3.17. Các thông số phân tích của muối natrigluconat tổng hợp

Mẫu	Hiệu suất (%)	T <sub>nc</sub> <sup>0</sup>	T <sub>nc</sub> <sup>0</sup> chuẩn	% Na	% Na lý thuyết	Độ tinh khiết	USP 30
M1	78,72	175	174-176	17,2	16,67	103	97-103
M2	79,1	174	174-176		16,67		97-103
M3	78,8	175	174-176		16,67		97-103

Hiệu suất tổng hợp muối cao và sự lặp lại của các kết quả thí nghiệm cho thấy hiệu quả của quá trình tổng hợp natri- và kali- gluconat. Sự phù hợp của nhiệt độ nóng chảy của muối kali gluconat tổng hợp được với khoảng cho phép và kết quả xác định hàm lượng kim loại kali cho thấy muối tổng hợp có độ tinh khiết cao, đạt tiêu chuẩn được điển Mỹ và có thể sử dụng trong dược phẩm và thực phẩm.

Mặt khác, phương pháp tổng hợp các muối natri và kali gluconat trực tiếp từ quá trình oxi hoá glucozo sử dụng xúc tác dị thể cho việc tách thu sản phẩm rất dễ

dàng, sử dụng tác nhân tạo muối là các dung dịch kiềm cũng chính là tác nhân chính pH đã giảm số giai đoạn trong quy trình chế tạo muối xuống chỉ còn một giai đoạn. Điều này chứng tỏ quy trình oxi hoá xúc tác dị thể nano vàng có hiệu quả về mặt công nghệ và kinh tế hơn nhiều so với phương pháp oxi hoá sinh học dùng xúc tác enzym. Hơn nữa, đây còn là một quá trình hoá học xanh (green chemistry), hầu như không tạo các sản phẩm gây ảnh hưởng xấu đến môi trường. Đó là những ưu điểm vượt trội của phương pháp này so với phương pháp lên men truyền thống. Kết quả nghiên cứu này đã mở ra khả năng ứng dụng của phương pháp oxi hoá xúc tác dị thể trong công nghệ sản xuất lượng lớn các muối gluconat, đáp ứng nhu cầu sử dụng ngày càng lớn các muối này trong công nghiệp hoá dược và thực phẩm.

Để có những nhận định thêm về khả năng ứng dụng khác của muối gluconat ngoài dược phẩm và thực phẩm chức năng, đặc biệt là khả năng chuyển hoá thành các hợp chất có hoạt tính sinh học như các hidrazon, muối natri gluconat được chuyển hoá thành etyl este, hidrazit và cuối cùng thành các 12 hidrazon. Kết quả nghiên cứu hoạt tính sinh học cho thấy hầu hết các hidrazon đều có khả năng kháng khuẩn cả Gr (+) và Gr (-), cũng như chống nấm men ở mức đáng chú ý, nhất là ở mức 150µl. Đây là một kết quả đáng quan tâm về khả năng ứng dụng phong phú của muối gluconat, đặc biệt trong lĩnh vực y dược.

## KẾT LUẬN

1. Đã nghiên cứu tổng hợp được các vật liệu MCM-41 và SBA-15 bằng phương pháp thủy nhiệt. Đặc trưng mao quản trung bình và diện tích bề mặt riêng lớn đã được xác nhận bằng các phương pháp XRD, TEM, hấp phụ và giải hấp N<sub>2</sub>.
2. Đã phân tán Pt, Au trên các vật liệu nền MCM-41, SBA-15 bằng phương pháp phân hủy-kết tủa sử dụng chất khử NaBH<sub>4</sub>. Tìm được các điều kiện chế tạo để đưa platin, vàng về trạng thái kim loại, kích thước nano thích hợp cho sự oxi hoá. Các kết quả đặc trưng XRD, TEM, hấp phụ và giải hấp N<sub>2</sub>, AAS và EDX đã xác nhận Au, Pt đạt kích thước nano phân tán ổn định trong mao quản của MCM-41 và SBA-15.
3. Sản phẩm phản ứng được phân tích bằng phương pháp sắc ký lỏng với sự phối kết hợp các detector RID và MS. Đã nghiên cứu lựa chọn được các điều kiện phân tích thích hợp: cột tách, chương trình nhiệt độ, tỉ lệ và tốc độ dung môi pha động, ... cho phép xác định chính xác axit gluconic và các sản phẩm khác.

4. Các hệ xúc tác chế tạo được đánh giá tính chất qua quá trình oxi hoá glucozo. Xúc tác dị thể nano Au, Pt/vật liệu mao quản trung bình đều có hiệu quả cho quá trình này. Đã nghiên cứu và giải thích ảnh hưởng của các điều kiện thực nghiệm: kích thước hạt, nhiệt độ, thời gian, pH, lưu lượng dòng khí đến tính chất sản phẩm phản ứng. Xúc tác nano Au hoạt động ở nhiệt độ 50<sup>0</sup>C, thấp hơn Pt (80<sup>0</sup>C). Trên xúc tác nano 1% Au/MCM-41, tìm được các điều kiện cho độ chọn lọc axit gluconic gần 100%.

5. Trong điều kiện pH tự sinh, sản phẩm ngưng tụ disaccarit hình thành trên cả hai hệ vật liệu nền MCM-41 và SBA-15 phân tán kim loại. Vật liệu nền MCM-41 hạn chế các sản phẩm ngưng tụ so với SBA-15. Như vậy, ngoài vai trò quyết định kích thước nano của kim loại xúc tác Au, Pt, kích thước mao quản của vật liệu nền còn ảnh hưởng đến phản ứng phụ.

6. Đã xây dựng được phương pháp xác định nhanh sản phẩm axit gluconic bằng chuẩn độ pH, điều chỉnh bằng dung dịch NaOH trong điều kiện chọn lọc axit gluconic. Các kết quả này sẽ là cơ sở cho việc xây dựng phương pháp đánh giá hoạt tính xúc tác, theo dõi tiến trình phản ứng và xác định sản phẩm trong điều kiện công nghiệp sản xuất các muối gluconat.

7. Đã chế tạo trực tiếp các muối Natri -, Kali gluconat bằng chính tác nhân điều chỉnh pH là NaOH, KOH, vừa giúp chuyển dịch cân bằng đẩy nhanh tốc độ phản ứng, vừa tránh được các phản ứng phụ (ngưng tụ, epime hoá). Natri gluconat và kali gluconat được đánh giá bằng IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, MS và AAS. Nhiệt độ nóng chảy và hàm lượng kim loại phù hợp với dược điển Mỹ USP 30. Quá trình này có ý nghĩa lớn về mặt kinh tế và công nghệ so với các quá trình đồng thể enzym hiện nay.

8. Muối natri gluconat được chuyển qua etyl este rồi hidrazit và ngưng tụ với các hợp chất cacbonyl để tạo thành một dãy 12 hợp chất hidrazon của axit gluconic. Các hợp chất này đều có hoạt tính kháng khuẩn và chống nấm. Đây cũng là một trong những khả năng ứng dụng đáng quan tâm ngoài dược phẩm và thực phẩm chức năng của muối natri gluconat.

**DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ CÔNG BỐ  
LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN**

1. Trần Thị Như Mai, Ngô Thị Thuận, **Nguyễn Thị Minh Thụ**, Nguyễn Anh Tuấn. Tính chất sản phẩm của phản ứng oxi hoá glucozơ trên hệ xúc tác Me/MCM-41 (Me:V, Pt). Tuyển tập các công trình khoa học tại Hội nghị Khoa học và Công nghệ Hoá Hữu cơ toàn quốc lần thứ IV, Hà nội, 10/2007, tr.736-742. 2007
2. **Nguyễn Thị Minh Thụ**, Giang Thị Phương Ly, Trần Thị Như Mai, Ngô Thị Thuận. Xác định thành phần sản phẩm của quá trình oxi hoá glucozơ bằng phương pháp sắc ký lỏng (HPLC-UVD, HPLC-RID, LC-MS). Tạp chí Hoá học, T.46, số 5A, tr.101-111. 2008
3. **Nguyễn Thị Minh Thụ**, Nguyễn Khánh Quyên, Trần Thị Như Mai, Ngô Thị Thuận. Tính chất xúc tác của vật liệu Pt/MCM-41 và Pt/SBA-15 trong phản ứng oxi hoá D-glucozơ. Tạp chí Hoá học, T. 47, Số 2A, tr. 54-58, 2009.
4. **Nguyễn Thị Minh Thụ**, Bùi Thị Minh Thuỳ, Trần Thị Như Mai. Tổng hợp và đặc trưng hệ xúc tác nano Au/Al-MCM-41 bằng phương pháp hoá lý. Tạp chí Phân tích Hoá, Lý và Sinh học, T. 14, số 2; tr. 76-81 , 2009.
5. Trần Thị Như Mai, Ngô Thị Thuận, **Nguyễn Thị Minh Thụ**, Giang Thị Phương Ly. Nghiên cứu quá trình oxi hoá chọn lọc glucozơ trên xúc tác vàng. Tạp chí Hoá học, T.47; số 4A, tr.149-153, 2009.
6. Trần Thị Như Mai, **Nguyễn Thị Minh Thụ**, Bùi Thị Minh Thuỳ, Giang Thị Phương Ly. Tổng hợp natri gluconat và kali gluconat bằng phản ứng oxi hoá glucozơ trên xúc tác vàng. Tạp chí Hoá học, T. 47; Số 4A, tr. 145-148, 2009.
7. Nguyễn Minh Thảo, **Nguyễn Thị Minh Thụ**, Trần Thị Như Mai, Ngô Thị Thuận, Lê Thị Phương Dung. Tổng hợp một số dẫn xuất hidrazon của axit gluconic. Tạp chí Hoá học và Ứng dụng , số 20 (104), tr.41 – 44, 2009.
8. **Nguyễn Thị Minh Thụ**, Trần Thị Như Mai, Ngô Thị Thuận. Chế tạo xúc tác Au/MCM-41 cho phản ứng oxi hoá chọn lọc glucozơ. Tạp chí Khoa học, Khoa học tự nhiên và Công nghệ, ĐHQG Hà Nội, Tập 25, số 2S, 2009.