

ỨNG DỤNG VẬT LIỆU MOFs (CuOBA) LÀM XÚC TÁC CHO PHẢN ỨNG GIỮA 5'-BROM-2'-HYDROXYACETOPHENONE VÀ BENZYL ETHER

Nguyễn Thị Thu Hà¹, Nguyễn Thiện Thảo²

APPLICATIONS OF MOFs MATERIALS (CuOBA) AS A CATALYST FOR REACTION OF 5'-BROMO-2'-HYDROXYACETOPHENONE AND BENZYL ETHER

Nguyen Thi Thu Ha¹, Nguyen Thien Thao²

Tóm tắt – Vật liệu MOFs (CuOBA) được tổng hợp thành công bằng phương pháp nhiệt dung môi. Những đặc trưng hóa lý của xúc tác rắn này đã được xác định bằng một số kỹ thuật phân tích khác nhau bao gồm: nhiễu xạ tia X (XRD), hiển vi điện tử quét (SEM), hiển vi điện tử truyền qua (TEM), phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) và phổ hồng ngoại (FT-IR). CuOBA được sử dụng làm xúc tác dị thể trong phản ứng ghép đôi C=O giữa 5'-bromo-2'-hydroxyacetophenone và benzyl ether với độ chuyển hóa cao. Các yếu tố ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác của phản ứng như thời gian, nhiệt độ, nồng độ tác chất phản ứng, dung môi và khối lượng xúc tác đã được khảo sát. Những kết quả phân tích cho thấy, CuOBA sử dụng xúc tác cho phản ứng với độ chuyển hóa 87% và còn có khả năng thu hồi sáu lần mà không mất đi hoạt tính xúc tác.

Từ khóa: vật liệu MOF, xúc tác đồng, phản ứng ghép đôi C=O.

Abstract The metal organic frameworks material (CuOBA) was synthesized by solvothermal method. The physicochemical characteristics of this solid catalyst

were determined by a number of different analytical techniques including X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), thermogravimetric analysis (TGA), and Fourier transform infrared (FT-IR). The CuOBA was used as a heterogeneous catalyst for the coupling reaction of C=O connection between 5'-bromo-2'-hydroxyacetophenone and benzyl ether in good conversion. The effects of time, temperature, concentration of reactants, solvents, and mass of catalyst were surveyed. The results revealed that CuOBA is used as a catalyst for organic reactions with conversion of 87%, and the solid catalyst could be recovered six times without a significant degradation in catalytic activity.

Keywords: MOF material, copper catalyst, C=O coupling reaction.

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Nghiên cứu vật liệu có cấu trúc xốp và bề mặt riêng lớn là một trong những thử thách của nhiều nhóm nghiên cứu thuộc nhiều trường đại học và viện nghiên cứu trên thế giới. Năm 1999, nhóm nghiên cứu của Omar M. Yaghi đã tìm ra loại vật liệu có cấu trúc lỗ xốp có bề mặt riêng lớn với các tính chất đặc biệt bằng sự kết hợp giữa khung kim loại - hữu cơ (Metal Organic Frameworks - MOFs) [1]–[3]. Vật liệu MOFs có cấu trúc tinh thể được sắp xếp có trật tự trong không gian,

^{1,2}Khoa Hóa học Ứng dụng, Trường Đại học Trà Vinh
Ngày nhận bài: 04/4/2019; Ngày nhận kết quả bình
đuyệt: 09/5/2019; Ngày chấp nhận đăng: 06/6/2019
Email: nttuha@tvu.edu.vn

^{1,2}Department of Applied Chemistry, Tra Vinh University
Received date: 04th April 2019 ; Revised date: 09th
May 2019; Accepted date: 06th June 2019

diện tích bề mặt riêng lớn, khung cấu trúc linh động có thể thay đổi được, độ bền nhiệt cao [4]... Vì những tính chất đặc biệt đó của vật liệu MOFs, nó được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như hấp phụ, tách, lưu trữ khí, xúc tác, làm chất mang, dẫn truyền thuốc trong lĩnh vực vật liệu y sinh [4]–[6]. Đặc biệt, việc ứng dụng vật liệu MOFs làm xúc tác dị thể trong tổng hợp hữu cơ để thay thế xúc tác đồng thể truyền thống không có khả năng thu hồi là vấn đề đang được quan tâm nghiên cứu trong nước và trên thế giới. Xuất phát từ thực trạng chung đó, nghiên cứu “*Ứng dụng vật liệu CuOBA làm xúc tác cho phản ứng giữa 5'-bromo-2'-hydroxyacetophenone và benzyl ether*” đã được thực hiện. Đề tài đã tiến hành khảo sát các đặc tính xúc tác của vật liệu CuOBA trong phản ứng hữu cơ giữa 5'-brom-2'-hydroxyacetophenone và benzyl ether; đồng thời khảo sát về khả năng thu hồi và tái sử dụng của vật liệu CuOBA. Từ đó, chúng tôi sẽ làm nổi bật những tính năng ưu việt của vật liệu CuOBA làm xúc tác dị thể trong tổng hợp hữu cơ có thể đáp ứng được các yêu cầu của hóa học xanh ngày nay, góp phần bảo vệ môi trường.

II. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU

Trên thế giới, vật liệu MOFs đã được nghiên cứu từ rất sớm và cho đến thời điểm hiện tại, vật liệu MOFs đã có những bước tiến triển lớn về khoa học bởi chúng có tiềm năng ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực. Điển hình là các công trình nghiên cứu về vật liệu MOFs lúc này tập trung vào các vấn đề thiết kế, tổng hợp vật liệu MOFs có bề mặt riêng lớn để ứng dụng trong lưu trữ khí, hấp thụ khí, tách khí và đã có những công trình nghiên cứu ứng dụng lưu trữ khí H₂ của các vật liệu IRMOF-1, IRMOF-8, IRMOF-18, IRMOF-11 và MOF-177 [7]–[10]. Năm 1998, Omar M. Yaghi và các đồng nghiệp đã tổng hợp MOF-69, MOF-70, MOF-80 dựa trên cầu nối carboxylic acid và các kim loại như Zn, Pb, Co, Mn và Tb [10].

Từ năm 2010 trở lại đây, hướng nghiên cứu ứng dụng các vật liệu MOFs trong kỹ thuật xúc tác ngày càng thu hút sự chú ý của nhiều

nhóm nghiên cứu trên thế giới. Trong đó, những nhóm nghiên cứu nổi bật là Garcia, Cejka và De Vos cùng với các cộng sự. Tuy nhiên, các công trình nghiên cứu này chỉ tập trung vào ứng dụng của vật liệu MOFs làm xúc tác, hoặc chất mang xúc tác ở mức độ khảo sát hoạt tính của một số vật liệu MOFs trong các phản ứng tổng hợp hữu cơ và hóa dầu thông dụng, nên có thể nói đây là một lĩnh vực đang cần thêm rất nhiều nghiên cứu để có thể xây dựng được một cơ sở dữ liệu về hoạt tính xúc tác của loại vật liệu này.

Năm 2014, In Su Kim et al. đã nghiên cứu về xúc tác đồng thể Cu(OAC)₂ và CuI làm xúc tác cho phản ứng ghép C=O giữa 2 acyl phenols and 1,3-dicarbonyl tạo sản phẩm este. Kết quả là hiệu suất tổng hợp sản phẩm tùy theo mỗi nhóm, hiệu suất thay đổi khác nhau trong khoảng từ 68% đến 97% [11]. Nghiên cứu cho thấy rằng xúc tác đồng thể không có khả năng thu hồi và tái sử dụng nhiều lần trước khi mất đi hoạt tính xúc tác.

Để cải thiện những nhược điểm của xúc tác đồng thể trong phản ứng ghép đôi C=O, năm 2016, Phan Thanh Sơn Nam cùng với các học trò đã nghiên cứu tổng hợp vật liệu Cu-MOF-74 và ứng dụng làm xúc tác cho phản ứng ghép đôi C=O giữa 2-hydroxi acetophenone và benzyl ether đạt hiệu suất trên 85%. Nghiên cứu đã chứng tỏ vật liệu Cu-MOF-74 có khả năng thu hồi và tái sử dụng sáu lần thực hiện phản ứng mà vẫn đạt được hiệu suất cao [12].

Cũng tiếp tục nghiên cứu về vật liệu Cu-MOF-74, năm 2017, Yonghui Li et al. đã khảo sát sự ảnh hưởng của nhiệt độ và dung môi đến hoạt tính và cấu trúc của vật liệu Cu-MOF-74 trong quá trình xử lý khí NH₃. Nhóm nghiên cứu đã thành công trong việc tổng hợp vật liệu Cu-MOF-74 bằng phương pháp nhiệt dung môi và áp dụng thành công vật liệu Cu-MOF-74 làm xúc tác phản ứng trong quy trình xử lý khí NO_x với khả năng xúc tác rất hiệu quả của vật liệu khi xử lý khí NO đạt hiệu suất lên đến 97.8% ở 270°C [13].

Các nghiên cứu trên đã chứng minh được việc sử dụng vật liệu MOFs làm xúc tác cho phản ứng hữu cơ đều đạt hiệu suất rất cao

so với các vật liệu truyền thống và cũng thấy được sự ưu việt về khả năng thu hồi và tái sử dụng của vật liệu. Điều đó chứng tỏ vật liệu MOFs được ứng dụng trong lĩnh vực xúc tác cho các phản ứng hóa học rất có tiềm năng phát triển và cần được nghiên cứu rộng rãi hơn. Vì vậy, vật liệu CuOBA được nghiên cứu làm xúc tác cho phản ứng giữa 5'-bromo-2'-hydroxyacetophenone và benzyl ether trong đề tài này là vật liệu đáp ứng được các điều kiện của xúc tác dị thể với tâm xúc tác là kim loại đồng. Nhưng đây là lần đầu tiên vật liệu CuOBA làm xúc tác cho phản ứng giữa 5'-bromo-2'-hydroxyacetophenone và benzyl ether với vai trò là một xúc tác dị thể.

III. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

A. Tổng hợp vật liệu CuOBA

Vật liệu CuOBA được tổng hợp bằng cách cho 0.0968g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.4 mmol) và ligand 4,4'-Oxybisbenzoic acid (0.2 mmol) hòa tan trong hỗn hợp dung môi DMF/ H_2O với tỉ lệ 2:1 (6 mL) rồi tiến hành khuấy hỗn hợp ở nhiệt độ phòng và áp suất khí quyển. Sau đó, hỗn hợp được cho vào chai bi 8 mL, đậy nắp kín và gia nhiệt ở 110°C trong hai ngày. Sau khi làm nguội đến nhiệt độ phòng, thu lấy phần chất rắn bằng phương pháp li tâm, chất rắn sau đó được rửa với DMF 3 lần/ngày trong ba ngày để loại bỏ tạp chất và tiếp tục trao đổi bằng dichloromethane trong ba ngày (1 lần/ngày). Các tinh thể CuOBA thu được sau khi hoạt hóa ở 150°C trong sáu giờ sẽ có màu xanh dương với hiệu suất tổng hợp là 75% (dựa trên 4,4'-Oxybisbenzoic acid). Sản phẩm sau khi tổng hợp đem phân tích FT-IR, XRD, và TGA [14].

B. Khảo sát hoạt tính xúc tác của vật liệu CuOBA vào phản ứng ghép đôi C=O

Vật liệu CuOBA được tổng hợp ở trên và ứng dụng làm xúc tác trong phản ứng ghép đôi C=O giữa 5'-bromo 2'-hydroxyacetophenone (0.3 mmol) và benzyl ether (0.6 mmol) tạo thành sản phẩm 2-acetyl-4-bromophenyl benzoate, phản ứng được thực hiện với chất oxi hóa TBHP (3 đương lượng), 10 mol% xúc tác CuOBA

trong 1 mL DMSO ở 80°C trong 8 giờ và chất nội chuẩn là diphenyl ether như ở Hình 1.

1) Chuẩn bị mẫu phân tích GC: Sau khi phản ứng kết thúc, ta tiến hành phân tích mẫu bằng máy sắc kí khí (GC) để xác định hiệu suất phản ứng. Máy GC của hãng Shimadzu với đầu dò ion hóa ngọn lửa (FID) và cột Zb Wax (chiều dài là 30 m, đường kính trong là 0.25 mm, và chiều dày lớp film là 0.25 μm). Chương trình nhiệt cho máy GC như sau: mẫu được gia nhiệt từ 100°C đến 120°C và giữ ở 120°C trong một phút; sau đó gia nhiệt từ 120°C đến 130°C với tốc độ $40^\circ\text{C}/\text{phút}$, giữ mẫu ở 130°C trong hai phút; gia nhiệt 130°C đến 260°C với tốc độ $40^\circ\text{C}/\text{phút}$, giữ mẫu ở 260°C trong ba phút.

Sau khi thực hiện phản ứng kết thúc, sản phẩm được trích mẫu bằng dung môi ethyl acetate/nước với tỉ lệ 3/1, sau đó được làm khan bằng 2 g sodium sulfate, rồi rút 1 mL mẫu để phân tích GC.

Hiệu suất phản ứng được xác định dựa vào diện tích peak sản phẩm và nội chuẩn, thông qua đường chuẩn ($y = 0.009x + 0.012$ với $R^2 = 0.9986$) ta có công thức:

$$Hiệusuat(\%) = [0.009 \cdot \frac{S_{sp}}{S_{nc}} + 0.012] \cdot 100$$

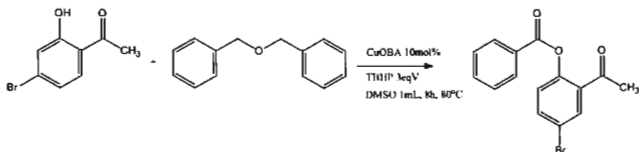
Trong đó:

S_{sp} : diện tích peak của sản phẩm

S_{nc} : diện tích peak của nội chuẩn

2) Kiểm tra tính dị thể của vật liệu CuOBA: Để kiểm tra tính dị thể của MOF CuOBA, phản ứng được thực hiện với điều kiện như sau: tỉ lệ mol giữa 5'-bromo-2'-hydroxyacetophenone/benzyl ether = 1/3, hàm lượng chất xúc tác 3 mol% CuOBA, bốn đương lượng chất oxi hóa TBHP (trong nước) trong 1 mL DMSO, ở nhiệt độ 100°C , trong năm giờ, sau đó tách xúc tác ra khỏi hỗn hợp phản ứng bằng cách li tâm và lọc xúc tác ra, sau đó lấy hỗn hợp phản ứng đã được tách xúc tác cho vào chai bi đậy nắp kín và tiếp tục thực hiện phản ứng như ở điều kiện trên.

3) Khảo sát khả năng thu hồi và tái sử dụng của vật liệu CuOBA: Thí nghiệm khảo sát được thực hiện điều kiện phản ứng 100°C ,



Hình 1: Phản ứng giữa 5'- bromo- 2'-hydroxyacetophenone và benzyl ether

dung môi DMSO (1 mL), tỉ lệ mol 5'-bromo-2'-hydroxyacetophenone/benzyl ether là 1/3, tỉ lệ mol xúc tác là 3 mol% với bốn đương lượng chất oxy hóa TBHP (trong nước). Sản phẩm được phân tích GC sau thời gian 14 giờ phản ứng. Sau khi phản ứng kết thúc, xúc tác CuOBA được tách ra khỏi hỗn hợp phản ứng bằng phương pháp li tâm và rửa với DMF (3 mL/lần/ngày) trong ba ngày và trao đổi với dichloromethane (3 mL/lần/ngày) trong ba ngày, sau đó sấy trong điều kiện chân không thu được vật liệu CuOBA và tái sử dụng như quy trình trên ở các lần phản ứng tiếp theo.

IV. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

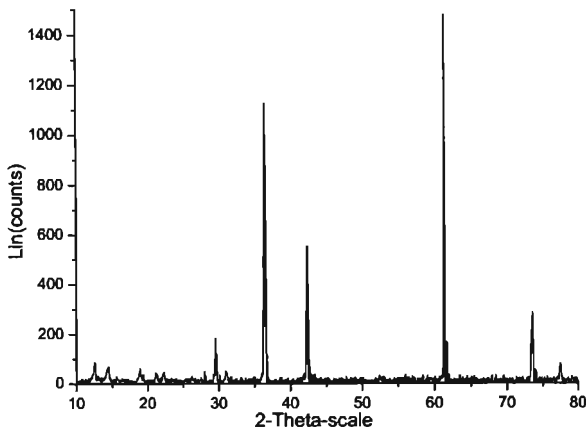
A. Tổng hợp vật liệu CuOBA

Tinh thể CuOBA đã được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi từ muối $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ và 4,4'-Oxybisbenzoic acid với hiệu suất 75%. Vật liệu CuOBA sau đó được xác định đặc trưng cấu trúc bằng nhiễu xạ tia X dạng bột (PXRD) (Hình 2). Kết quả cho thấy đều có các góc nhiễu xạ đặc trưng ở các góc $2\theta = 12.5^\circ, 29.0^\circ, 36.5^\circ, 42.5^\circ, 16.5^\circ, 18.0^\circ, 61.5^\circ, 73.5^\circ, 78.5^\circ$, phù hợp với nghiên cứu trước đó [14]. Điều này cho thấy CuOBA đã được tổng hợp thành công.

Cấu trúc vật liệu CuOBA tiếp tục được phân tích bằng phổ hồng ngoại (FT-IR) thể hiện trên Hình 3. Kết quả phân tích cho thấy phổ FT-IR của CuOBA tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi có những điểm giống và một số peak có sự giảm

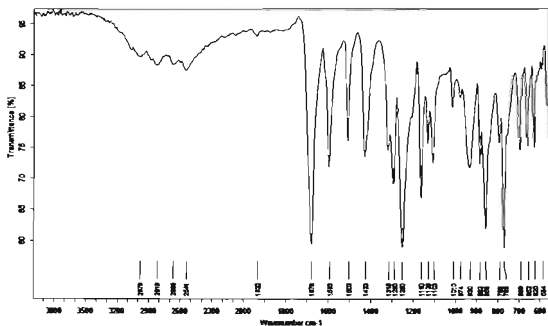
độ dịch chuyển nhỏ so với phổ của 4,4'-Oxybisbenzoic acid. Cụ thể, trên phổ FT-IR của CuOBA xuất hiện các peak trong khoảng $600\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ là những dao động dân liên kết của CuOBA (Hình 4). Tại peak 1675 cm^{-1} trên phổ 4,4'-Oxybisbenzoic acid (Hình 3) là sự dao động co dân liên kết $\text{C}=\text{O}$, trong khi trên phổ FT-IR của CuOBA độ dịch chuyển của liên kết $\text{C}=\text{O}$ là 1605 cm^{-1} , chứng tỏ đã có sự hình thành liên kết Cu-O, làm độ dịch chuyển của liên kết $\text{C}=\text{O}$ giảm đi 70 cm^{-1} . Từ kết quả trên, chúng tôi có thể kết luận rằng vật liệu CuOBA đã được tổng hợp thành công.

Một trong những yếu tố quan trọng nhất đối với vật liệu là yếu tố bền nhiệt. Vì vậy, vật liệu CuOBA tiếp tục được tiến hành phân tích nhiệt trọng lượng (TGA). Hình 5 cho thấy từ 50°C cho đến 250°C có sự thay đổi trọng lượng không đáng kể, đó có thể là do sự bay hơi của một số phân tử nhỏ và dung môi còn sót lại. Từ 350°C bắt đầu có sự giảm khối lượng, nguyên nhân là do sự phân hủy dần cấu trúc của CuOBA bắt đầu bị phá vỡ. Từ kết quả trên, chúng tôi có thể kết luận rằng, CuOBA được tổng hợp vẫn đảm bảo được đặc tính bền nhiệt đến khoảng 300°C như những nghiên cứu trước. Và ảnh SEM của CuOBA được trình bày ở Hình 6 cho thấy các tinh thể CuOBA thu được có hình dạng như những lát mỏng và có cấu trúc xốp.

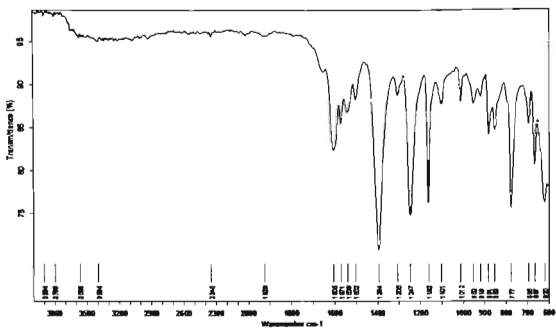


Hình 2: PXRD của vật liệu CuOBA

Sample: 4,4'-OXYBISBENZOIC ACIDE	Resolution: 2	Apertures Area	Instrum: TMSX001
Technique: FTIR	Nr. of Scans: 32	Scanrate Velocity: 1610Hz	Source: MTE
POKLAB	Customer: TRUONG DINH VA VINH		

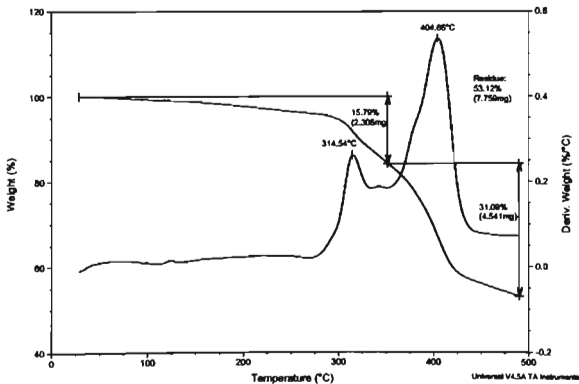


Hình 3: Phổ FT-IR của 4,4'-Oxybisbenzoic acid

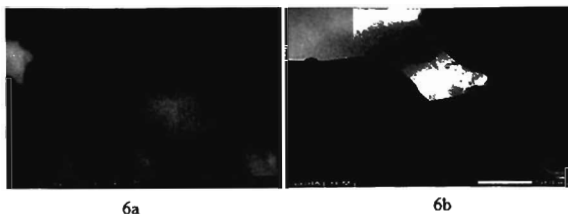


Sample: CuOBA	Resolution: 2	Acquisition: Auto	Instrument: TEHSC017
Technique: FT-IR	No. of Scans: 64	Scanner Velocity: 16 KHz	Source: MTE
Measured by: NGUYEN QUOC VET	Customer: NGUYEN TH THU HA		

Hình 4: Phổ FT-IR của CuOBA



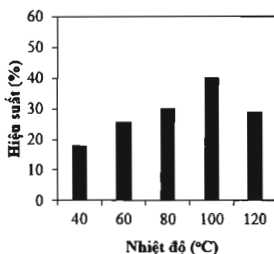
Hình 5: Phân tích nhiệt trọng lượng TGA của CuOBA



Hình 6: Ảnh SEM (6a) và TEM (6b) của CuOBA

B. Khảo sát hoạt tính xúc tác của vật liệu CuOBA vào phản ứng ghép đôi C=O

1) *Ảnh hưởng của nhiệt độ:* Trong các phản ứng hữu cơ, nhiệt độ ảnh hưởng lớn đến hiệu suất phản ứng vì vậy khảo sát yếu tố nhiệt độ là điều cần thiết để giúp tiết kiệm năng lượng trong phản ứng. Phản ứng được khảo sát tại các nhiệt độ 40°C, 60°C, 80°C, 100°C và 120°C để tìm được nhiệt độ tối ưu. Kết quả khảo sát nhiệt độ thể hiện ở Hình 7. Cụ thể tại nhiệt độ 40°C và 60°C, phản ứng xảy ra chậm, chỉ đạt hiệu suất lần lượt là 17.91% và 25.73%. Khi tăng lên 80°C, hiệu suất tăng lên và đạt 29.82%. Nhưng khi tăng nhiệt độ lên 100°C, hiệu suất phản ứng đã tăng lên đáng kể là 40.25%. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng nhiệt độ lên 120°C, hiệu suất lại giảm còn 28.89%. Điều đó có thể giải thích là ở những nhiệt độ thấp phản ứng không xảy ra hay xảy ra ở độ chuyển hóa thấp do không đủ năng lượng hoạt hóa cung cấp cho các tác chất tham gia phản ứng, còn ở nhiệt độ quá cao, dung môi bay hơi nhanh không đủ thời gian phản ứng, như vậy tại nhiệt độ 100°C cho hiệu suất phản ứng cao nhất nên chọn nhiệt độ tối ưu để khảo sát các yếu tố tiếp theo. Với kết quả này, khi so sánh với xúc tác Cu-MOF-74 trong phản ứng ghép đôi C=O thì xúc tác CuOBA xảy ra ở nhiệt độ cao hơn, điều này cũng phù hợp bởi nhóm thế brom của 2'-hydroxyacetophenone ở điều kiện khó xảy ra hơn khi không có nhóm thế brom [12]

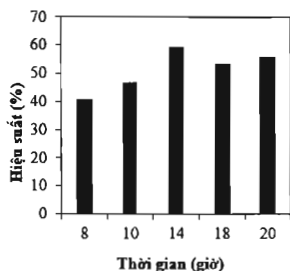


Hình 7: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất phản ứng

2) *Ảnh hưởng của thời gian phản ứng:* Thời gian phản ứng cũng là một yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất của phản ứng. Để khảo sát yếu tố này, phản ứng được thực hiện trong dung môi DMSO (1 mL), sử dụng 10 mol% xúc tác CuOBA tại 100°C với tỉ lệ mol 5'-brom-2'-hydroxyacetophenone/benzyl ether là 1/2, lượng chất oxy hóa TBHP (trong nước) là ba đương lượng.

Kết quả khảo sát sự ảnh hưởng của thời gian phản ứng được thể hiện trong Hình 8. Khi tăng thời gian phản ứng từ 8 giờ đến 10 giờ, đến 14 giờ thì hiệu suất tăng lên từ 40.47%, đến 46.6% và 59.44. Nhưng khi tiếp tục tăng thời gian phản ứng thêm nữa, hiệu

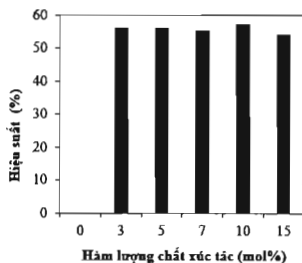
suất phản ứng không tiếp tục tăng nữa mà thể hiện giảm hiệu suất, cụ thể là khi tăng lên 18 giờ và 20 giờ, hiệu suất đạt tương ứng là 53.26% và 56.37%. Điều này có thể giải thích khi thời gian quá ngắn sẽ không đủ thời gian để các tác chất phản ứng hoàn toàn, còn nếu thời gian quá dài sẽ sinh ra các sản phẩm phụ và làm giảm hiệu suất. Vì vậy, thời gian phản ứng 14 giờ là tối ưu nhất được chọn để khảo sát các yếu tố tiếp theo.



Hình 8: Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất phản ứng

3) *Ảnh hưởng của hàm lượng chất xúc tác:* Hàm lượng chất xúc tác là một trong những yếu tố ảnh hưởng rất quan trọng đến hiệu suất của phản ứng. Thí nghiệm khảo sát lượng xúc tác sử dụng thay đổi từ 0 mol%, 3 mol%, 5 mol%, 7 mol%, 10 mol%, 15 mol%. Các yếu tố còn lại giữ cố định nhiệt độ tại 100°C trong thời gian 14 giờ, tỉ lệ mol 5-bromo-2-hydroxyacetophenone/benzyl ether = 1/2, trong 1 mL dung môi DMSO, diphenyl ether (0.3 mmol), TBHP trong nước (ba đương lượng). Kết quả khảo sát được trình bày ở Hình 9 cho thấy rằng phản ứng hầu như không xảy ra ở hàm lượng xúc tác 0 mol%, khi sử dụng 3 mol% xúc tác CuOBA thì hiệu suất phản ứng đạt 56.34% và hàm lượng 5 mol% xúc tác thì hiệu suất là 55.82%. Khi tăng hàm lượng xúc tác từ 7 mol% xúc tác, 10

mol% xúc tác và 15 mol% xúc tác, hiệu suất có sự thay đổi không đáng kể. Vì vậy, việc tăng hàm lượng xúc tác lên đến 15 mol% thực sự không cần thiết vì hiệu suất hầu như không tăng lên nữa. Nguyên nhân của điều này là do hàm lượng xúc tác quá nhiều có thể ảnh hưởng đến quá trình truyền khối, làm giảm diện tích tiếp xúc của các tác chất trong hỗn hợp phản ứng nên làm hiệu suất của phản ứng giảm. Vì vậy, lượng xúc tác CuOBA tối ưu dùng để khảo sát các yếu tố khác là 3 mol%. Như vậy, so với nghiên cứu trước trong phản ứng ghép đôi C=O của vật liệu MOF, lượng xúc tác sử dụng là tương đương, còn thời gian phản ứng của phản ứng với xúc tác CuOBA kéo dài hơn so với vật liệu MOF-Cu-74 do yếu tố bền nhiệt của vật liệu CuOBA cao hơn [12], nhưng khi so sánh với xúc tác đồng thể, thời gian phản ứng lại rút ngắn hơn sáu giờ trong nghiên cứu của In su Kim et al. là 20 giờ [11].

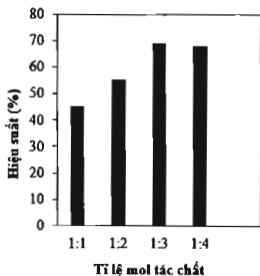


Hình 9: Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác đến hiệu suất phản ứng

4) *Ảnh hưởng của tỉ lệ mol tác chất:* Một yếu tố nữa ảnh hưởng đến hiệu suất phản ứng là tỉ lệ mol của tác chất phản ứng. Vì vậy, nghiên cứu này tiếp tục khảo sát sự ảnh hưởng của tỉ lệ mol tác chất 5'-bromo-2'-hydroxyacetophenone/benzyl ether đến độ chuyển hoá của phản ứng. Phản ứng được thực hiện trong dung môi DMSO, sử

dùng 3 mol% xúc tác CuOBA với ba đương lượng chất oxy hóa TBHP tại 100°C trong 14 giờ với tỉ lệ mol 5'-brom-2'-hydroxyacetophenone/benzyl ether lần lượt khảo sát là 1/1; 1/2; 1/3 và 1/4.

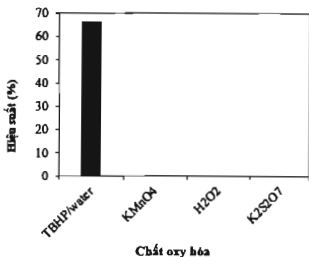
Kết quả khảo sát ở Hình 10 cho thấy rằng, tỉ lệ mol tác chất có tác động đáng kể đến hiệu suất của phản ứng ghép đôi C-O, phản ứng xảy ra khá chậm với tỉ lệ mol sử dụng là 1/1 và hiệu suất chỉ đạt 44.76%. Nhưng khi tăng tỉ lệ mol lên 1/2, 1/3 và 1/4 thì hiệu suất phản ứng có sự thay đổi lần lượt đạt các giá trị 54.51%, 68.51% và 67.62%. Hiệu suất ở tỉ lệ 1/3 và 1/4 chênh lệch không đáng kể. Vì vậy, tỉ lệ tác chất 1/3 được chọn để khảo sát các yếu tố khác.



Hình 10: Ảnh hưởng của tỉ lệ mol tác chất đến hiệu suất phản ứng

5) *Ảnh hưởng của chất oxy hóa*: Để khảo sát sự ảnh hưởng của các chất oxy hóa khác nhau đến hiệu suất phản ứng, giữ cố định các yếu tố còn lại, chỉ thay đổi các loại chất oxy hóa khác nhau. Phản ứng được thực hiện trong DMSO (1 mL), sử dụng 3 mol% xúc tác CuOBA, tỉ lệ mol tác chất 5'-brom-2'-hydroxyacetophenone/benzyl ether là 1/3 với ba đương lượng chất oxy hóa tại 100°C, thời gian phản ứng là 14 giờ. Kết quả ở Hình 11 cho ta kết luận rằng phản ứng hoàn toàn không xảy ra khi sử dụng các chất oxy hóa KMnO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 . Nguyên nhân đây là

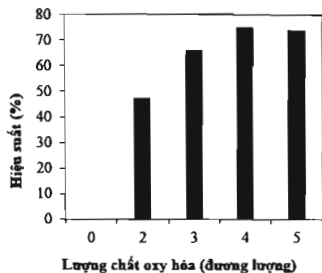
những chất oxy hóa vô cơ không có khả năng tan trong dung môi hữu cơ và chúng có thể sẽ phá vỡ cấu trúc của vật liệu CuOBA. Tiếp đến, khi dùng chất oxy hóa TBHP trong nước thì hiệu suất tăng lên đáng kể.



Hình 11: Ảnh hưởng của chất oxy hóa đến hiệu suất phản ứng

6) *Ảnh hưởng của hàm lượng chất oxy hóa*: Tiếp tục khảo sát sự ảnh hưởng hàm lượng chất oxy hóa đến hiệu suất phản ứng, phản ứng được thực hiện trong dung môi DMSO (1 mL), sử dụng 3 mol% xúc tác CuOBA, tỉ lệ mol 5'-brom-2'-hydroxyacetophenone/benzyl ether là 1/3 tại 100°C, thời gian phản ứng là 14 giờ. Số đương lượng chất oxy hóa TBHP lần lượt được khảo sát từ không đương lượng, hai đương lượng, ba đương lượng, bốn đương lượng và năm đương lượng. Kết quả khảo sát thể hiện ở Hình 12 cho thấy rằng, hàm lượng chất oxy hóa ảnh hưởng đến phản ứng ghép đôi C=O vì khi không có chất oxy hóa thì phản ứng không xảy ra, khi tăng lượng chất oxy hóa từ hai đương lượng đến bốn đương lượng thì hiệu suất phản ứng tăng lên từ 46.54%; 65.88% và 75.29%. Nhưng khi tiếp tục tăng hàm lượng chất oxy hóa lên năm đương lượng thì hiệu suất giảm còn 73.94%. Điều này được giải thích do vai trò của chất oxy hóa là tạo nên các gốc tự do ở các liên kết trong tác chất phản ứng để các tác chất mất điện tử dễ dàng tương tác với các chất khác và xảy ra phản ứng, nhưng khi hàm lượng

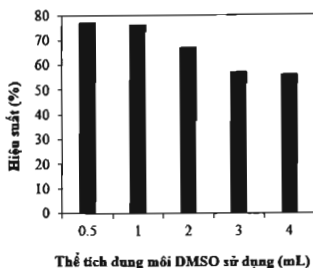
chất oxy hóa quá cao sẽ gây lên các phản ứng phụ và làm giảm hiệu suất. Vì vậy, hàm lượng chất oxy hóa tại bốn đương lượng là tối ưu nhất.



Hình 12: Ảnh hưởng của hàm lượng chất oxy hóa đến hiệu suất phản ứng

7) *Ảnh hưởng của lượng dung môi:* Lượng dung môi sử dụng là yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến hiệu suất của phản ứng. Vì vậy, chúng ta tiếp tục khảo sát lượng dung môi DMSO cho phản ứng ở các giá trị là 0.5 mL, 1 mL, 2 mL, 3 mL và 4 mL. Các điều kiện khảo sát của phản ứng được cố định từ các yếu tố tối ưu ở trên. Kết quả khảo sát ở Hình 13 cho thấy khi sử dụng 0.5 mL và 1 mL dung môi DMSO thì hiệu suất đạt được tương ứng là 76.48% và 75.5%, nhưng khi tăng lượng dung môi lên 2 mL, 3 mL, 4 mL, hiệu suất của phản ứng lại giảm xuống lần lượt là 66.79%, 57.07%, 56.15%. Điều này là do khi tăng lượng dung môi lên làm cho nồng độ các chất giảm dẫn đến khả năng tiếp xúc các chất phản ứng giảm theo. Lượng dung môi sử dụng là 0.5 mL và 1 mL cho hiệu suất tương đối cao, nhưng nếu chọn điều kiện 0.5 mL để khảo sát các yếu tố khác sẽ gây khó khăn trong quá trình trích mẫu và phân tích. Do đó, lượng dung môi được chọn để khảo sát các yếu tố khác là 1 mL.

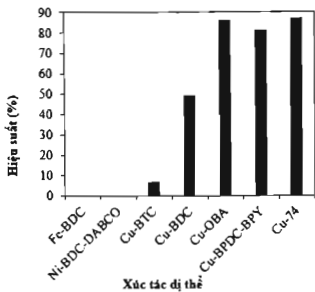
8) *Ảnh hưởng của xúc tác dị thể:* Để làm nổi bật những ưu điểm khi sử dụng



Hình 13: Ảnh hưởng của lượng dung môi đến hiệu suất phản ứng

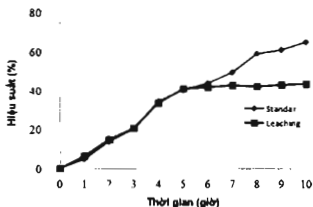
vật liệu MOFs (CuOBA) làm xúc tác cho phản ứng ghép đôi C=O, độ hoạt động xúc tác của nó được so sánh với những xúc tác MOFs khác bao gồm vật liệu MOFs tâm đồng, tâm sắt và tâm niken. Kết quả khảo sát ở Hình 14 cho thấy: Fe-BDC, Ni-BDC-DABCO hiệu suất 0% phản ứng không xảy ra; khi dùng xúc tác Cu(BTC), hiệu suất đạt rất thấp chỉ 6.5% sau 14 giờ phản ứng; khi sử dụng xúc tác Cu(BDC), hiệu suất đạt được 49%. Còn khi tiến hành sử dụng xúc tác dị thể tâm đồng khác nhau như đối với Cu(BPDC)(BPY), Cu-74, Cu(OBA), hiệu suất đạt lần lượt là 81%, 87%, 86%. Vậy, kết quả cho thấy vật liệu CuOBA làm xúc tác cho phản ứng hữu cơ giữa 5'-bromo-2'-hydroxyacetophenone và benzyl ether cho hiệu suất tương đối cao 87%, gần bằng với nghiên cứu trước của vật liệu Cu-MOF-74 [12].

9) *Kiểm tra tính dị thể của xúc tác CuOBA:* Một yếu tố rất quan trọng trong xúc tác dị thể trong các phản ứng hữu cơ là kiểm tra khả năng leaching của xúc tác vào phản ứng, tức là kiểm tra tính dị thể của xúc tác. Kết quả khảo sát tính dị thể của vật liệu CuOBA được thể hiện ở Hình 15 cho thấy rằng, khi tách xúc tác CuOBA ra khỏi hỗn hợp thì phản ứng không thể xảy ra nữa, điều này đã chứng



Hình 14: Ảnh hưởng của xúc tác dị thể

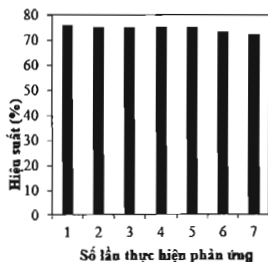
minh phản ứng ghép đôi C=O giữa 5'-bromo-2'-hydroxyacetophenone và benzyl ether chỉ có thể diễn ra khi có mặt xúc tác CuOBA thể hiện tính chọn lọc của xúc tác dị thể.



Hình 15: Kiểm tra tính dị thể của xúc tác

10) **Khả năng thu hồi và tái sử dụng của xúc tác CuOBA:** Khả năng thu hồi là ưu điểm nổi bật của xúc tác dị thể và là mục tiêu hướng đến của hóa học xanh. Nhờ khả năng tái sử dụng cao, xúc tác dị thể luôn được ưu tiên sử dụng trong các quá trình tổng hợp hữu cơ bởi vì các xúc tác này có khả năng thu hồi và tái sử dụng nhiều lần trước khi bị mất hẳn hoạt tính xúc tác. Kết quả ở Hình 16 cho thấy CuOBA có khả năng thu hồi và tái sử dụng sau sáu lần mà hiệu suất của phản ứng hầu

như không thay đổi. Kết quả thí nghiệm cho ta thấy rõ ưu điểm vượt bậc của xúc tác dị thể có khả năng thu hồi và tái sử dụng cao.



Hình 16: Khả năng thu hồi của vật liệu CuOBA qua sáu lần tái sử dụng

V. KẾT LUẬN

Nghiên cứu này đã tổng hợp vật liệu Cu-MOFs (CuOBA) thành công bằng phương pháp nhiệt dung môi và đã ứng dụng vật liệu CuOBA làm xúc tác cho phản ứng ghép đôi C=O, với nhóm thế brom của 2'-hydroxyacetophenone và benzyl ether. Những đặc trưng lí hóa của vật liệu đã được kiểm tra như PXRD, FTIR, TGA, SEM và TEM đã chứng tỏ vật liệu CuOBA có cấu trúc tinh thể và ổn định nhiệt đến 404°C. Các kết quả khảo sát hoạt tính xúc tác của vật liệu CuOBA vào phản ứng ghép đôi C=O giữa 5'-bromo-2'-hydroxyacetophenone/benzyl ether trong nghiên cứu này với các thông số tối ưu về: nhiệt độ 100°C, dung môi DMSO (1 mL), tỉ lệ mol 5'-bromo-2'-hydroxyacetophenone/benzyl ether là 1/3, hàm lượng xúc tác là 3 mol% với 4 đương lượng chất oxi hóa TBHP (trong nước) cho hiệu suất phản ứng cao nhất đến 87% và có thể thu hồi tái sử dụng sáu lần mà không làm mất đi hoạt tính xúc tác của vật liệu. Từ đó, chúng ta thấy những ứng dụng của vật liệu MOFs làm xúc tác dị thể đã đáp ứng được những yêu cầu về hóa học xanh, góp phần

bảo vệ môi trường và phát triển ngành công nghiệp hóa học.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Omar M Yaghi, Hailian Li, Charles Davis, David Richardson, Thomas L Groy. Synthetic Strategies, Structure Patterns, and Emerging Properties in the Chemistry of Modular Porous Solids. *Acc Chem Res.* 1998;31:474-484.
- [2] You-Kyong Seo, G H, In Tae Jang, Young Kyu Hwang, Chul-Ho Jun, Jong-San Chang. Microwave synthesis of hybrid inorganic-organic materials including porous $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ from Cu(II)-trimesate mixture. *Microporous and Mesoporous Materials.* 2009;119:331-337.
- [3] David J Tranchemontagne, José L Mendoza - Cortés, Michael O' Keffe, Omar M Yaghi. Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal - organic frameworks. *Chemical Society Review.* 2009;38:1257-1283.
- [4] Pichon A, Lazuen-Garay A, James S L. Solvent-free synthesis of a microporous metal-organic framework. *CrystEngComm.* 2006;8:211.
- [5] U Mueller, M Schubert, F Teich, H Puetter, K chierle Arndt, J Pastre. Metal-organic frameworks prospective industrial applications. *J Mater Chem.* 2006;16:626-636.
- [6] Lê Thành Dũng, Nguyễn Thanh Tùng, Phan Thanh Sơn Nam. Vật liệu khung cơ kim (mofs): các ứng dụng từ hấp phụ khí đến xúc tác. *Tạp chí Khoa học và Công nghệ.* 2012;50(6):751-766.
- [7] Jian-Rong Li, Ryan J Kuppler, Hong-Cai Zhou. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Chem Soc Rev.* 2009;38:1477-1504.
- [8] Mohamed Eddaoudi, Hailian Li, O M Yaghi. Highly Porous and Stable Metal-Organic Frameworks: Structure Design and Sorption Properties. *J Am Chem Soc.* 2000;122:1391-1397.
- [9] Mohamed Eddaoudi, Jaheon Kim, Nathaniel Rosi, David Vodak, Joseph Wachter, Michael O'Keffe, et al. Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage. *Science.* 2002;295:469-472.
- [10] Li H, Davis C E, Groy T L, Kelley D G, Yaghi O M. Coordinatively unsaturated metal Centers in the Extended Porous Framework of $\text{Zn}_3(\text{BDC})_3 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ (BDC=1,4-benzenedicarboxylate). *J Am Chem Soc.* 1998;120:2186.
- [11] Jihye Park, Sang Hoon Han, Satyasheel Sharma, Sangil Han, Youngmi Shin, Neeraj Kumar Mishra, et al. Copper-Catalyzed Oxidative C-O Bond Formation of 2-Acyl Phenosand 1,3-Dicarbonyl Compounds with ethers: Direct access to phenol esters and enol esters. *J Org Chem.* 2014,79(10):4735-4742.
- [12] Thien N Lieu, Ha T T Nguyen, Ngoc D M Tran, Thanh Truong, Nam T S Phan. O Acetyl Substituted Phenol Ester Synthesis via Direct Oxidative Esterification Utilizing Ethers as an Acylating Source with $\text{Cu}_2(\text{dhtp})$ Metal Organic Framework as a Recyclable Catalyst. *Ind Eng Chem Res.* 2016;55:11829-11838.
- [13] Haoxi Jiang, Jiali Zhou, Caixia Wang, Yonghui Li, Yifei Chen, Minhua Zhang. Effect of Co-solvent and Temperature on the Structures and Properties of Cu-MOF-74 in Low-temperature NH_3 -SCR. *Ind Eng Chem Res.* 2017;55(13):3542-3550.
- [14] ZHANG XiaoFeng, YANG Qian, ZHAO JiongPeng, HU Tong-Liang, CHANG Ze, BU Xian-He. Three interpenetrated copper(II) coordination polymers based on a V-shaped ligand: Synthesis, structures, sorption and magnetic properties. Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071; 2011.