



SỬ DỤNG CUOBA LÀM XÚC TÁC DỊ THỂ CHO PHẢN ỨNG GHÉP ĐÔI C-O TỪ 2'-HYDROXYACETOPHENONE VÀ BENZYL ETHER

Nguyễn Thị Thu Hà¹, Đặng Huỳnh Giao² và Nguyễn Thiện Thảo^{1*}

¹Trường Đại học Trà Vinh

²Khoa Công nghệ, Trường Đại học Cần Thơ

*Người chịu trách nhiệm về bài viết: Nguyễn Thiện Thảo (email: thienthao@tvu.edu.vn)

Thông tin chung:

Ngày nhận bài: 19/04/2019

Ngày nhận bài sửa: 04/06/2019

Ngày duyệt đăng: 27/06/2019

Title:

Using CuOBA as an efficient heterogeneous catalyst for the C-O coupling reaction from 2'-Hydroxyacetophenone and benzyl ether

Từ khóa:

Benzyl ether, benzoate, CuOBA, phản ứng ghép đôi C-O, xúc tác tâm đồng

Keywords:

Benzyl ether, benzoate, copper catalyst, C-O coupling reaction, CuOBA

ABSTRACT

The copper-based metal organic frameworks CuOBA was successfully synthesized from the reaction of copper nitrate trihydrate and 4'-oxybisbenzoic acid ligand by solvothermal method. The physico-chemical properties and structural characteristics of CuOBA were determined by a variety of different techniques including X-ray powder diffraction (PXRD), Scanning electron microscopy (SEM), Transmission electron microscopy (TEM), Thermogravimetric analysis (TGA), and Fourier Transform infrared (FTIR). This material was used as a heterogeneous catalyst for the C-O coupling reaction between 2'-Hydroxyacetophenone and benzyl ether to give 2-acetyl phenyl benzoate as the major product when using tert-butyl hydroperoxide (TBHP) (70% wt. in water) as an oxidant. Reaction yield reached more than 80% at 90°C in the presence of 5 mol% catalyst and 5 equivalents of oxidation TBHP after 8 hours. The results showed that CuOBA could be recovered and reused six times without a significant degradation in catalytic activity.

TÓM TẮT

Vật liệu khung hữu cơ-kim loại tâm đồng CuOBA đã được tổng hợp thành công từ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ và 4'-oxybisbenzoic acid bằng phương pháp nhiệt dung môi. Tính chất hóa lý và đặc trưng cấu trúc của CuOBA được xác định bằng một số phương pháp phân tích hiện đại như nhiễu xạ tia X dạng bột (PXRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) và phổ hồng ngoại (FT-IR). Vật liệu này được sử dụng làm xúc tác dị thể trong phản ứng ghép đôi C-O giữa 2'-hydroxyacetophenone và benzyl ether cho sản phẩm chính là 2-acetyl phenyl benzoate khi sử dụng chất oxy hóa tert-butyl hydroperoxide (TBHP) (70% wt. trong nước). Hiệu suất phản ứng đạt hơn 80% ở nhiệt độ 90°C khi có sự hiện diện của 5 mol% xúc tác và 5 đương lượng chất oxy hóa TBHP sau 8 giờ. Kết quả cho thấy CuOBA có khả năng thu hồi và tái sử dụng sáu lần mà không mất đi hoạt tính xúc tác.

Trích dẫn: Nguyễn Thị Thu Hà, Đặng Huỳnh Giao và Nguyễn Thiện Thảo, 2019. Sử dụng CuOBA làm xúc tác dị thể cho phản ứng ghép đôi C-O từ 2'-hydroxyacetophenone và benzyl ether. Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ. 55(3A): 9-17.

1 GIỚI THIỆU

Trong gần hai thập kỉ qua, việc nghiên cứu vật liệu có cấu trúc xốp và diện tích bề mặt riêng lớn là một trong những hướng nghiên cứu nhận nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học trên thế giới. Trong đó, vật liệu khung hữu cơ-kim loại (metal organic frameworks) được tổng hợp từ kim loại và các hợp chất hữu cơ (Kuppler *et al.*, 2009) đã làm thay đổi diện mạo của hóa học chất rắn (Furukawa *et al.*, 2013). Bởi vì vật liệu này có những tính chất đặc biệt và nhiều ưu điểm vượt trội so với vật liệu silica và zeolite truyền thống như diện tích bề mặt riêng lớn, kích thước lỗ xốp có thể thay đổi, khả năng thu hồi tái sử dụng cao, kết hợp cả thành phần hữu cơ và vô cơ, có độ xốp cao và có khả năng biến đổi cấu trúc... (Dey *et al.*, 2013). Với những tính chất đặc biệt đó, vật liệu MOFs có nhiều ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau như tách chất, hấp phụ, lưu trữ khí, dẫn truyền thuốc, xúc tác... (Lê Thành Dũng và *ctv.*, 2012). Đặc biệt, vật liệu MOFs được ứng dụng làm xúc tác dị thể trong các phản ứng hữu cơ có nhiều ưu điểm nổi bật hơn so với xúc tác truyền thống, điển hình như trong phản ứng ghép đôi C-O giữa 2- acyl phenols và 1,3-dicarbonyl tạo sản phẩm este đã sử dụng xúc tác đồng thể $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (Park *et al.*, 2014) đã cho thấy xúc tác đồng thể không có khả năng thu hồi và tái sử dụng. Để khắc phục nhược điểm của xúc tác truyền thống thì vật liệu MOFs làm xúc tác dị thể là sự lựa chọn tối ưu nhất trong các phản ứng hữu cơ. Trong đó, vật liệu MOFs tâm đồng (Cu-MOFs) đã và đang được quan tâm nghiên cứu trong lĩnh vực xúc tác dị thể vì chúng có những ưu điểm như dễ tách, tinh chế, thu hồi và tái sử dụng nhiều lần từ đó giúp tiết kiệm chi phí, thời gian và hạn chế được chất thải ra môi trường, khắc phục được những nhược điểm của xúc tác truyền thống không có được (Chae *et al.*, 2004). Vì vậy, nghiên cứu này sẽ tổng hợp và khảo sát khả năng ứng dụng của vật liệu Cu-MOFs (CuOBA) làm xúc tác dị thể cho phản ứng ghép đôi C-O từ 2'-hydroxyacetophenone và benzyl ether trong dung môi DMSO.

2 THỰC NGHIỆM

2.1 Vật liệu và thiết bị

N,N-Dimethylformamide của Sigma – Aldrich (độ tinh khiết $\geq 99.8\%$), dichlorobenzene của Sigma – Aldrich (độ tinh khiết 99%), 2'-hydroxyacetophenone của Sigma – Aldrich ($\geq 98.5\%$), benzyl ether của Sigma – Aldrich ($\geq 98.5\%$).

Nhiễu xạ tia X (XRD) của CuOBA được đo bằng máy D8 Advance - Brucker, sử dụng bức xạ $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ tại 40 KV, 40 mA, $0,03^\circ$, 2θ) tại phòng

Vật Liệu Polymer và Composite ở Trường Đại học Bách Khoa Thành phố HCM, Kính hiển vi điện tử quét (SEM) được sử dụng để xác định hình ảnh bề mặt, kích thước của tinh thể CuOBA, ảnh SEM được chụp tại Khu Công Nghệ Cao Thành phố Hồ Chí Minh (HCM). Phổ hồng ngoại (FT-IR) được đo tại phòng Vật Liệu Polymer và Composite ở Trường Đại học Bách Khoa Thành phố HCM dùng để xác định các nhóm chức trong vật liệu. Trước khi đo, mẫu được ép thành viên với KBr tinh khiết theo tỉ lệ khối lượng mẫu: KBr = 1:200, áp lực ép là 7 kg/cm^2 , bề dày 0,8–1,0 nm. Khoảng bước sóng đo là 400–4000 cm^{-1} , đo ở nhiệt độ phòng. Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) của vật liệu sử dụng máy TA Instruments Q500 vận hành với chương trình nhiệt 10°C/phút trong không khí. Mẫu được đo tại phòng thí nghiệm Khu Công Nghệ Cao Thành phố HCM.

Máy sắc kí khí (Gas chromatography-GC) sử dụng của hãng Shimadzu GC 2010-Plus với đầu dò ion hóa ngọn lửa (FID) và cột SPB-5 (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 giữ ở 120°C trong 1 phút; sau đó gia nhiệt từ 120°C đến 130°C với tốc độ 40°C/phút , giữ mẫu ở 130°C trong 2 phút; gia nhiệt 130°C đến 260°C với tốc độ 40°C/phút , giữ mẫu ở 260°C trong 3 phút. Nhiệt độ đầu vào và đầu ra được đặt ở 260°C . Diphenyl ether được dùng làm nội chuẩn để tính hiệu suất phản ứng.

2.2 Tổng hợp CuOBA

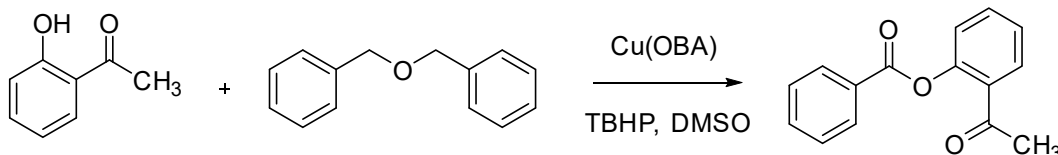
Vật liệu CuOBA được tổng hợp bằng cách cho 0,0968g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,4 mmol) và ligand 4,4'-oxybisbenzoic acid (0,2 mmol) hòa tan trong hỗn hợp dung môi DMF/ H_2O với tỉ lệ 2:1 (6 mL) rồi hỗn hợp đem khuấy ở nhiệt độ phòng và áp suất khí quyển. Sau đó, hỗn hợp được cho vào chai bi 8 mL, đậy nắp kín và gia nhiệt ở 110°C trong 2 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 x 3 ngày để loại bỏ tạp chất và tiếp tục trao đổi bằng dichloromethane trong 3 ngày (1 lần/ngày). Các tinh thể CuOBA thu được sau khi hoạt hóa ở 150°C trong 6 giờ sẽ có màu xanh dương với hiệu suất tổng hợp là 75% (dựa trên 4,4'-oxybisbenzoic acid).

2.3 Khảo sát hoạt tính xúc tác của CuOBA trong phản ứng ghép đôi C-O

Phản ứng tổng hợp 2-acetyl phenyl benzoate được thực hiện giữa 2-hydroxy acetophenone và benzyl ether với nội chuẩn là Diphenyl ether với xúc tác dị thể là CuOBA như sau: lấy 1 mL dung môi dimethyl sulfoxide (DMSO) cho vào chai bi 8 mL, cho vào lần lượt 0,0409 g 2'-hydroxyacetophenone (0,3 mmol), 0,0409 g benzyl ether (0,6 mmol), 0,051

g diphenyl ether (0,3 mmol), 0,0567 g chất oxy hóa *tert*-butyl hydroperoxide (TBHP, 70% wt. trong decane; 3 đương lượng) và 0,145 g CuOBA (5 mol%) đem khuấy gia nhiệt ở 90°C trong 8 giờ (Hình 1). Sau đó, mẫu được đo GC để xác định độ chuyển hóa của phản ứng. Kết quả tính hiệu suất dựa vào đường chuẩn ($y = 0.0082x + 0.0057$) với $R^2=0.9997$. Các thông số cần khảo sát là nhiệt độ, tỉ lệ tác chất, hàm lượng chất xúc tác, dung môi, chất oxy hóa, leaching và khả năng thu hồi đều được thực hiện. Khi khảo sát yếu tố nào là yếu tố đó được thay

đổi và giữ các yếu tố còn lại cố định như ở điều kiện thí nghiệm ở trên, từ đó tìm được điều kiện tối ưu cho phản ứng. Khảo sát khả năng thu hồi của xúc tác là sau khi có các điều kiện tối ưu của phản ứng, thực hiện phản ứng với điều kiện tối ưu đó. Sau khi phản ứng kết thúc, xúc tác CuOBA được tách ra khỏi hỗn hợp phản ứng bằng phương pháp ly tâm và rửa sạch với dung môi DMF (3 mL x 3), trao đổi với dichloromethane (3 mL x 3), sấy trong điều kiện chân không, rồi tiếp tục sử dụng lại xúc tác đó ở các lần phản ứng tiếp theo.

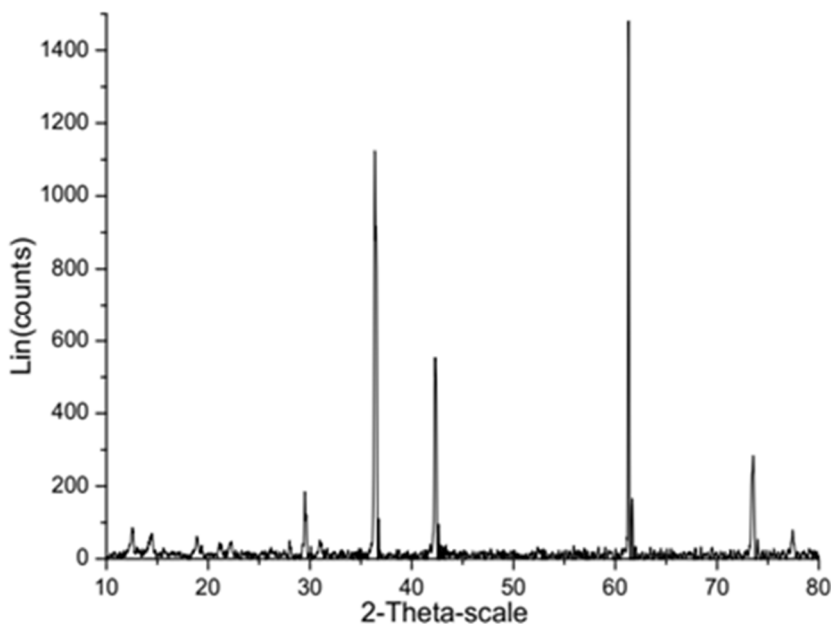


Hình 1: Phản ứng ghép đôi C-O giữa 2'-hydroxy acetophenone và benzyl ether

3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

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

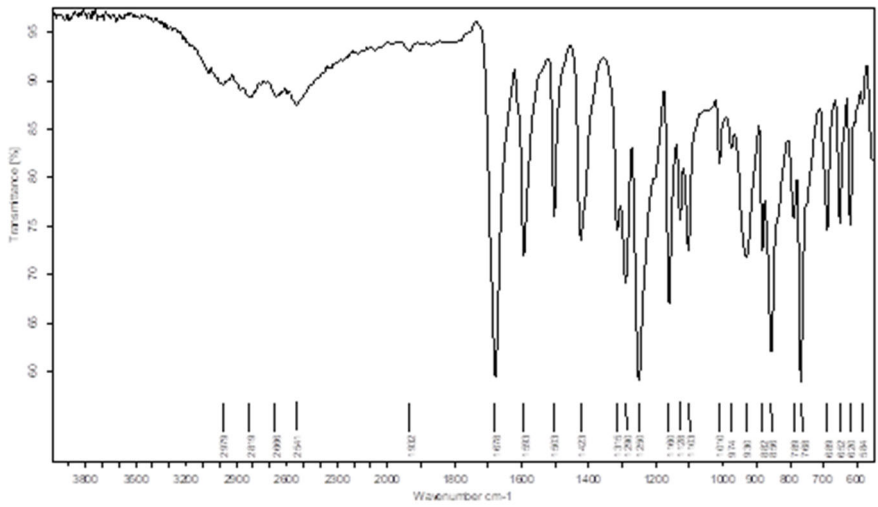
bằng nhiễu xạ tia X dạng bột (PXRD) (Hình 2). Kết quả cho thấy đều có các góc nhiễu xạ đặc trưng ở các góc $2\theta = 12.5^\circ, 29.0^\circ, 36.5^\circ, 42.5^\circ, 16.5^\circ, 18.0^\circ, 61.5^\circ, 73.5^\circ, 78.5^\circ$, phù hợp với nghiên cứu cấu trúc trước đó (Zhang *et al.*, 2011). Điều này cho thấy CuOBA đã được tổng hợp thành công.



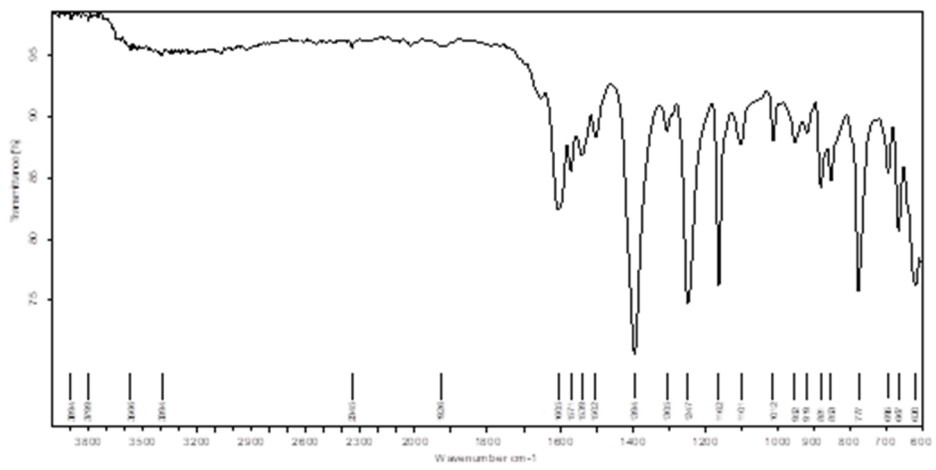
Hình 2: PXRD của vật liệu CuOBA

Cấu trúc vật liệu CuOBA tiếp tục được phân tích bằng phổ hồng ngoại (FTIR) thể hiện trên Hình 3 và Hình 4. Kết quả cho thấy phổ FTIR 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 FTIR của CuOBA xuất hiện các peak trong khoảng 600-1600 cm^{-1} là những dao

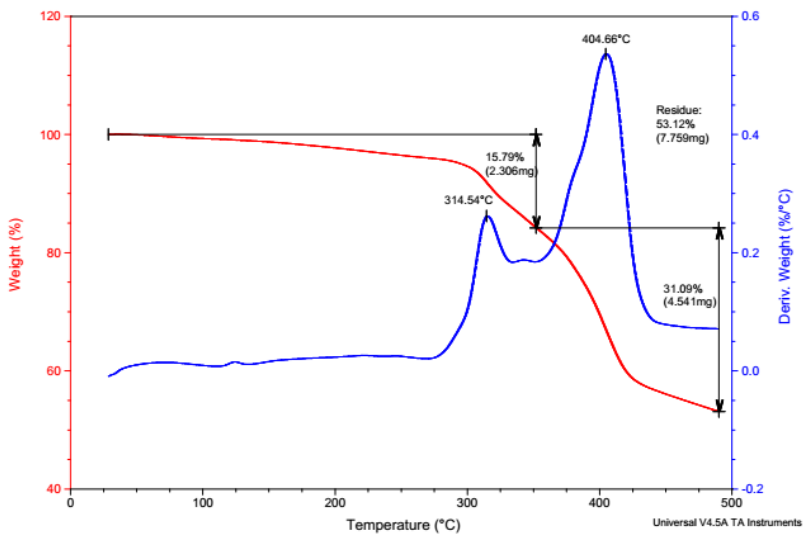
động dẫn liên kết của CuOBA (Hình 4). Tại peak 1675 cm^{-1} trên phổ 4,4'-oxybisbenzoic acid (Hình 3) đó là sự dao động co dãn liên kết C=O, trong khi trên phổ FTIR của CuOBA độ dịch chuyển của liên kết C=O là 1605 cm^{-1} , chứng tỏ đã có sự hình thành liên kết Cu-O, làm độ dịch chuyển của liên kết C=O giảm đi 70 cm^{-1} . Từ kết quả trên có thể kết luận rằng vật liệu CuOBA đã được tổng hợp thành công.



Hình 3: Phổ FTIR của 4,4'-oxybisbenzoic acid



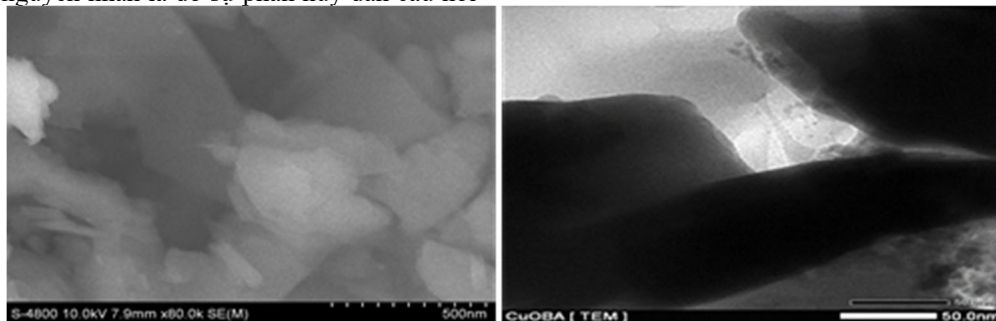
Hình 4: Phổ FTIR của CuOBA



Hình 5: Phân tích nhiệt trọng lượng TGA của CuOBA

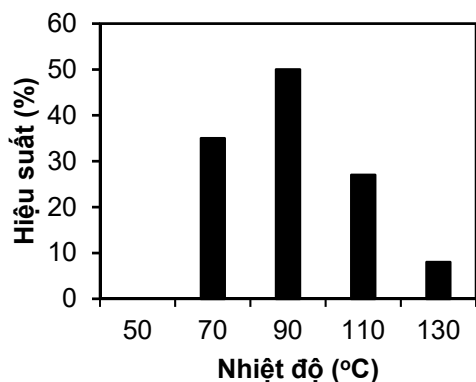
Một trong những yếu tố quan trọng nhất đối với vật liệu là yếu tố bền nhiệt, vì vậy, vật liệu CuOBA tiếp tục được tiến hành phân tích nhiệt trọng lượng (TGA). Hình 5 cho thấy từ 30°C cho đến 300°C có sự thay đổi trọng lượng không đáng kể, đó có thể là do sự bay hơi của một số phân tử nhỏ và dung môi còn sót lại. Từ 300°C thấy bắt đầu có sự giảm khối lượng, nguyên nhân là do sự phân hủy dần cầu nối

hữu cơ, đến nhiệt độ 405°C hầu như cấu trúc của CuOBA bị phá vỡ hoàn toàn. Điều này cho thấy CuOBA được tổng hợp vẫn đảm bảo được đặc tính bền nhiệt đến khoảng 300°C như những nghiên cứu trước (Howarth *et al.*, 2016). Bên cạnh đó, Hình 6 cho thấy các tinh thể CuOBA thu được có hình dạng như những lát mỏng (Hình 6a) và có cấu trúc xốp (Hình 6b).



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

Vật liệu CuOBA sau đó được ứng dụng làm xúc tác cho phản ứng ghép đôi C-O giữa 2'-hydroxyacetophenone và benzyl ether để hình thành sản phẩm chính là 2-acetyl phenyl benzoate (Hình 1).

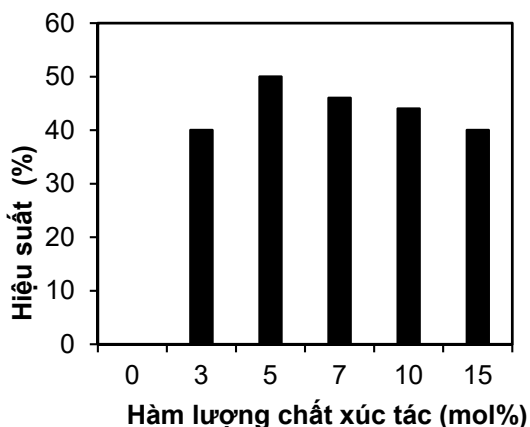


Hình 7: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất phản ứng

Trong các phản ứng hữu cơ, nhiệt độ ảnh hưởng rất lớn đến hiệu suất phản ứng, vì vậy khảo sát yếu tố nhiệt độ là điều cần thiết. Phản ứng được thực hiện trong dung môi DMSO trong 8 giờ với sự hiện diện của 5 mol% xúc tác CuOBA, 3 đương lượng chất oxy hóa *tert*-butyl hydroperoxide (TBHP trong decane, 0,0576 g), tỉ lệ tác chất phản ứng 2'-hydroxyacetophenone và benzyl ether là 1:2 ở các nhiệt độ lần lượt tại 50°C, 70°C, 90°C, 110°C và 130°C. Kết quả khảo sát được trình bày ở Hình 7 cho thấy phản ứng hoàn toàn không xảy ra ở 50°C, khi tăng nhiệt độ lên 70°C thì phản ứng xảy ra tương đối chậm với hiệu suất chỉ đạt 34,8%. Phản ứng đạt hiệu suất cao nhất 50,1% ở nhiệt độ 90°C. Tuy nhiên, khi

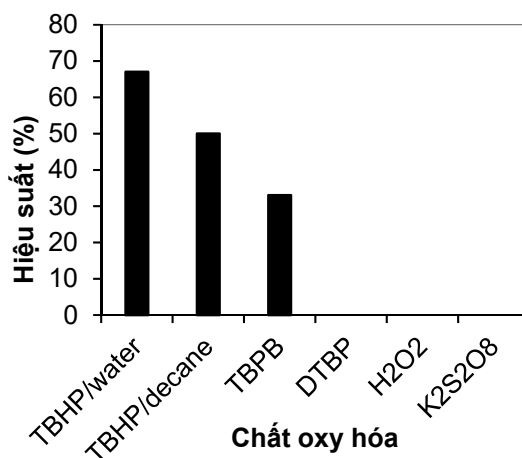
tăng nhiệt độ lên 110°C thì hiệu suất phản ứng giảm, chỉ đạt 23,6% sau 8 giờ phản ứng. Nếu tiếp tục tăng nhiệt độ phản ứng đến 130°C thì hiệu suất phản ứng tiếp tục giảm, chỉ còn 7,6%. Điều này có thể giải thích ở những nhiệt độ thấp phản ứng không xảy ra hay xảy ra ở độ chuyển hóa thấp do không đủ năng lượng hoạt hóa cung cấp cho các tác chất tham gia phản ứng. Còn ở nhiệt độ quá cao thì phản ứng có thể sinh ra nhiều sản phẩm phụ nên hiệu suất phản ứng giảm.

Bên cạnh yếu tố nhiệt độ, hàm lượng chất xúc tác cũng là một trong những yếu tố ảnh hưởng rất lớn đến hiệu suất của phản ứng. Phản ứng được thực hiện trong dung môi DMSO ở 90°C trong 8 giờ với tỉ lệ tác chất 2'-hydroxyacetophenone/benzyl ether là 1:2, có sự hiện diện của 3 đương lượng chất oxy hóa TBHP trong decane (0,0567 g) với hàm lượng xúc tác CuOBA lần lượt sử dụng là 0 mol%, 3 mol%, 5 mol%, 7 mol%, 10 mol%, 15 mol%. Kết quả khảo sát được trình bày ở Hình 8. Như dự đoán ban đầu, phản ứng hầu như không xảy ra khi không có xúc tác. Khi có sự hiện diện của 3 mol% xúc tác CuOBA, hiệu suất tăng lên 40% và đạt 50,1% khi sử dụng 5 mol% xúc tác sau 8 giờ phản ứng. Tuy nhiên, tiếp tục tăng hàm lượng xúc tác thì hiệu suất phản ứng càng có xu hướng giảm. Cụ thể, khi tăng hàm lượng xúc tác lên 7 mol% thì hiệu suất phản ứng chỉ đạt 46%, đạt 44% trong điều kiện 10 mol% xúc tác và giảm xuống còn 40% khi sử dụng 15 mol% xúc tác CuOBA sau 8 giờ phản ứng. Điều này có thể giải thích rằng khi tăng lượng xúc tác lên quá nhiều có thể ảnh hưởng đến quá trình truyền khối của hỗn hợp phản ứng, dẫn đến hiệu suất phản ứng giảm. Như vậy, hàm lượng xúc tác 5 mol% được sử dụng để khảo sát yếu tố tiếp theo.

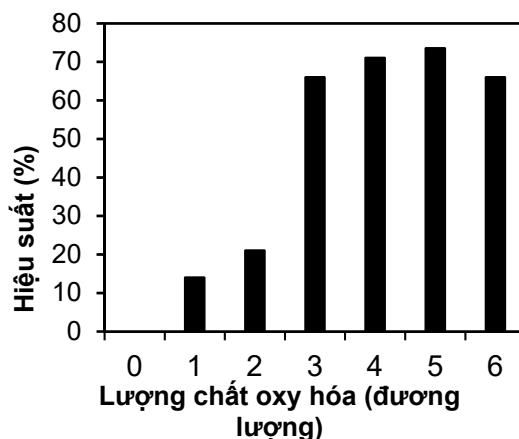


Hình 8: Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác đến hiệu suất phản ứng

Để khảo sát sự ảnh hưởng của các chất oxy hóa khác nhau đến hiệu suất phản ứng, giữ cố định các yếu tố như nhiệt độ, thời gian, dung môi, tỷ lệ các tác chất phản ứng, chỉ thay đổi các loại chất oxy hóa khác nhau. Kết quả được trình bày ở Hình 9. Cụ thể, phản ứng hoàn toàn không xảy ra khi sử dụng các chất oxy hóa di-*tert*-butyl peroxide (DTBP), K₂S₂O₈, H₂O₂ là do chất oxy hóa vô cơ này không có khả năng tan trong dung môi hữu cơ và chúng có thể phá vỡ cấu trúc của vật liệu CuOBA. Khi dùng chất oxy hóa *tert*-butyl peroxybenzoate (TBPB), tốc độ phản ứng xảy ra chậm hơn, dẫn đến hiệu suất phản ứng chỉ đạt 32,8% sau 8 giờ phản ứng. Hiệu suất phản ứng tăng lên 50,2% khi sử dụng chất oxy hóa TBHP trong decane và hiệu suất đạt cao nhất 66,8% trong trường hợp sử dụng chất oxy hóa TBHP trong nước. Kết quả khảo sát sự ảnh hưởng hàm lượng chất oxy hóa TBHP trong nước được thể hiện ở Hình 10, như dự đoán phản ứng hầu như không xảy ra khi không có sự hiện diện của chất oxy hóa. Điều này cho thấy chất oxy hóa đóng vai trò hết sức quan trọng trong phản ứng ghép đôi C-O giữa 2'-hydroxyacetophenone và benzyl ether để thu được sản phẩm chính là 2-acetyl phenyl benzoate. Phản ứng xảy ra với hiệu suất thấp là 13,7% khi có mặt 1 đương lượng chất oxy hóa, tuy nhiên chỉ cần tăng lượng chất oxy hóa lên 2 đương lượng thì hiệu suất đã được cải thiện đáng kể 20,7%. Khi tăng dần lượng chất oxy hóa thì hiệu suất cũng tăng theo tương ứng và đạt tương đối cao ở 5 đương lượng chất oxy hóa với hiệu suất 73,6%. Khi tiếp tục tăng lượng chất oxy hóa TBHP thêm nữa thì hiệu suất phản ứng giảm chỉ đạt 66% với 6 đương lượng chất oxy hóa sử dụng. Chính vì vậy, 5 đương lượng chất oxy hóa TBHP trong nước là lượng chất oxy hóa tối ưu được sử dụng để khảo sát các yếu tố tiếp theo.

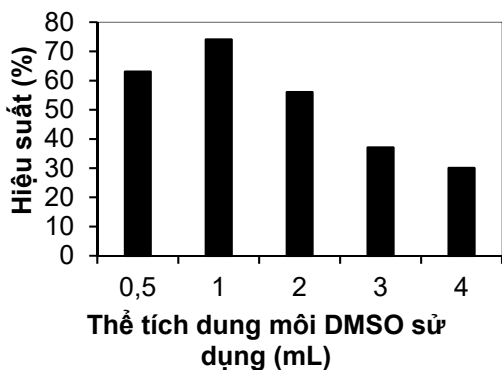


Hình 9: Ảnh hưởng của loại chất oxy hóa đến hiệu suất phản ứng



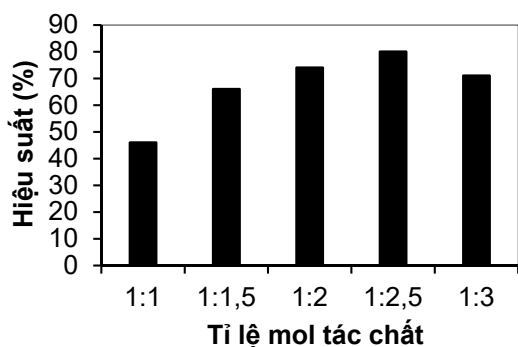
Hình 10: Ảnh hưởng của của lượng chất oxy hóa đến hiệu suất phản ứng

Với kết quả thu được, lượng dung môi sử dụng là yếu tố quan trọng tiếp theo được chọn khảo sát. Phản ứng được thực hiện tại 90°C khi có sự hiện diện của 5 mol% xúc tác CuOBA, tỉ lệ mol 2'-hydroxyacetophenone/benzyl ether là 1:2 và 5 đương lượng chất oxy hóa TBHP (trong nước) với lượng dung môi DMSO lần lượt là 0,5 mL, 1 mL, 2 mL, 3 mL và 4 mL. Kết quả khảo sát được trình bày ở Hình 11. Kết quả cho thấy trong trường hợp sử dụng 0,5 mL dung môi DMSO thì hiệu suất chỉ đạt 62%. Như mong đợi, hiệu suất phản ứng cao nhất khi sử dụng 1 mL dung môi DMSO, cụ thể, phản ứng đạt 73,6% hiệu suất sau 8 giờ phản ứng. Khi tiếp tục tăng lượng dung môi lên lần lượt 2 mL, 3 mL và 4 mL thì hiệu suất phản ứng giảm dần từ 55,8%, 36,7% và 30,2% sau 8 giờ phản ứng. Điều này có thể giải thích rằng khi tăng lượng dung môi lên thì nồng độ các tác chất phản ứng giảm dần, dẫn đến khả năng tiếp xúc các chất phản ứng giảm theo.

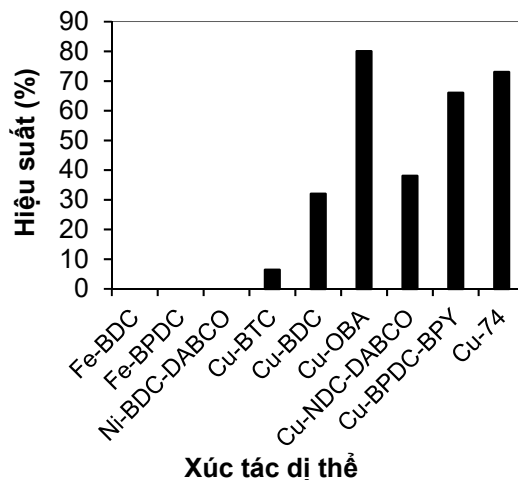


Hình 11: Ảnh hưởng của của lượng dung môi đến hiệu suất phản ứng

Một trong những yếu tố cũng ảnh hưởng rất lớn đến hiệu suất phản ứng là tỉ lệ mol tác chất. Vì vậy, tỉ lệ mol tác chất tiếp tục được chọn để khảo sát. Phản ứng được thực hiện trong 1 mL dung môi DMSO tại nhiệt độ 90°C trong 8 giờ, sử dụng 5 mol% xúc tác CuOBA với 5 đương lượng chất oxy hóa TBHP (trong nước) với tỉ lệ mol 2'-hydroxyacetophenone/benzyl ether lần lượt là 1:1; 1:1,5; 1:2; 1:2,5 và 1:3. Kết quả khảo sát được trình bày ở Hình 12. Thực nghiệm cho thấy, tỉ lệ mol tác chất tác động đáng kể đến hiệu suất của phản ứng ghép đôi C-O giữa 2'-hydroxyacetophenone và benzyl ether. Cụ thể, khi tăng tỉ lệ mol tác chất lên từ 1:1, 1:1,5 đến 1:2 thì hiệu suất phản ứng tăng lần lượt là 46%, 65,6% và 73,6 % sau 8 giờ phản ứng. Hiệu suất phản ứng đạt 80,3% sau 8 giờ khi sử dụng tỉ lệ mol tác chất là 1:2,5. Tuy nhiên, việc tăng tiếp tục tỉ lệ mol tác chất là không cần thiết. Cụ thể, hiệu suất phản ứng chỉ đạt 71,3% sau 8 giờ trong trường hợp tỉ lệ mol tác chất là 1:3 (Hình 12).

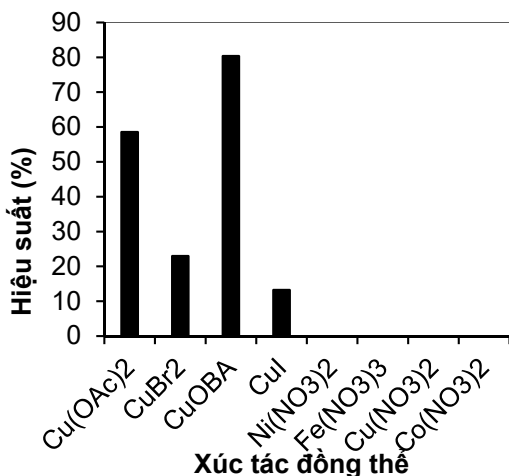


Hình 12: Ảnh hưởng của tỉ lệ mol tác chất đến hiệu suất phản ứng



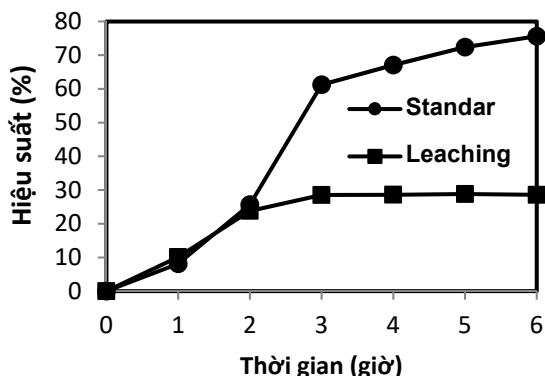
Hình 13: Ảnh hưởng của các loại xúc tác dị thể khác nhau

Để làm nổi bật những ưu điểm khi sử dụng vật liệu CuOBA làm xúc tác dị thể cho phản ứng ghép đôi C-O, hoạt tính xúc tác CuOBA được so sánh với những vật liệu MOF khác và xúc tác đồng thể. Phản ứng được thực hiện trong 1 mL DMSO ở nhiệt độ 90°C trong 8 giờ với sự hiện diện 5 đương lượng chất oxy hóa TBHP trong nước, tỉ lệ mol tác chất phản ứng 2'-hydroxyacetophenone và benzyl ether là 1:2, sử dụng 5 mol% xúc tác. Kết quả cho thấy phản ứng hầu như không xảy ra khi sử dụng Fe-BDC, Fe-BPDC, Ni(BDC)(DABCO) làm xúc tác (Hình 13). Tương tự, phản ứng cũng không xảy ra trong trường hợp sử dụng xúc tác đồng thể Fe(NO₃)₃.9H₂O, Ni(NO₃)₂.H₂O, Cu(NO₃)₂.H₂O và Co(NO₃)₂.6H₂O (Hình 14). Bên cạnh đó, so với các MOF có chứa tâm đồng như Cu(BTC), Cu(BDC), Cu(NDC)(DABCO), Cu(BPDC)(BPY) và Cu-MOF-74 thì CuOBA cho hiệu suất cao nhất. Cụ thể, hiệu suất đạt được 80,3% sau 8 giờ phản ứng (Hình 13). Ngoài ra, khi sử dụng xúc tác đồng thể CuBr₂, CuI thì hiệu suất phản ứng thấp, lần lượt 22,4% và 13,2% (Hình 14). Trong điều kiện sử dụng xúc tác đồng thể Cu(OAc)₂.H₂O thì hiệu suất tăng lên, đạt 58,5% sau 8 giờ phản ứng, nhưng vẫn thấp hơn khi sử dụng CuOBA. Điều đó chứng tỏ rằng CuOBA là xúc tác dị thể cho hiệu suất cao nhất trong phản ứng ghép đôi C-O giữa 2'-hydroxyacetophenone và benzyl ether sinh ra sản phẩm 2-acetyl phenyl benzoate.



Hình 14: Ảnh hưởng của các loại xúc tác đồng thể khác nhau

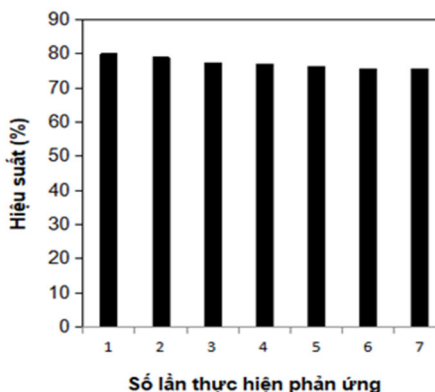
Để kiểm tra tính dị thể của vật liệu CuOBA trong hỗn hợp phản ứng, phản ứng được thực hiện ở điều kiện tối ưu nhất, cụ thể, tỉ lệ mol giữa 2'-hydroxyacetophenone/benzyl ether là 1:2,5, hàm lượng chất xúc tác 5 mol% CuOBA, 1 mL dung môi DMSO, ở nhiệt độ 90°C. Sau 2 giờ phản ứng, xúc tác được tách ra khỏi hỗn hợp phản ứng bằng cách lấy hỗn hợp phản ứng đem ly tâm, rồi lọc để tách xúc tác, sau đó tiếp tục lấy hỗn hợp phản ứng còn lại cho vào hủ bi đậy nắp kín và tiếp tục thực hiện phản ứng ở nhiệt độ 90°C. Kết quả khảo sát ở Hình 15 cho thấy khi tách CuOBA ra khỏi hỗn hợp phản ứng thì hiệu suất không tăng. Điều này chứng tỏ rằng phản ứng ghép đôi C-O giữa 2-hydroxyacetophenone và benzyl ether chỉ có thể diễn ra khi có mặt xúc tác CuOBA.



Hình 15: Khảo sát tính dị thể của vật liệu CuOBA

Khả năng thu hồi và tái sử dụng là ưu điểm nổi bật nhất của xúc tác dị thể vì đó là mục tiêu hướng đến của hóa học xanh. Trong các phản ứng tổng hợp hữu cơ, xúc tác dị thể giúp cho quá trình tổng hợp

có thể tiết kiệm lượng xúc tác sử dụng và cũng hạn chế lượng hóa chất thải ra môi trường. Từ đó, việc sử dụng xúc tác dị thể mang lại hiệu quả kinh tế hơn và thân thiện với môi trường hơn. Vì vậy, trong nghiên cứu này, khảo sát khả năng thu hồi của vật liệu CuOBA được tiếp tục khảo sát. Phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ 90°C trong dung môi DMSO (1 mL), tỉ lệ mol 2'-hydroxyacetophenone/benzyl ether là 1:2,5, với 5 đương lượng chất oxy hóa TBHP (trong nước) và 5 mol% xúc tác. Sản phẩm được phân tích GC sau thời gian 8 giờ phản ứng. Sau khi phản ứng kết thúc, xúc tác CuOBA được tách ra khỏi hỗn hợp phản ứng bằng phương pháp ly tâm và rửa sạch với dung môi DMF (3 mL x 3), trao đổi với dichloromethane (3 mL x 3), sấy trong điều kiện chân không, tiếp tục thực hiện như trên ở các lần phản ứng tiếp theo. Kết quả khảo sát khả năng thu hồi và tái sử dụng của vật liệu CuOBA được thể hiện ở Hình 16. Lần đầu tiên, hiệu suất của phản ứng là 80,3%, qua các lần phản ứng tiếp theo, từ lần thu hồi tái sử dụng thứ 1 đến lần thu hồi tái sử dụng thứ 6 có hiệu suất lần lượt là 78,9%; 77,3%; 76,9%; 76,3%; 75,7%; và 75,6%. Như vậy, qua 7 lần phản ứng mà giá trị hiệu suất hầu như thay đổi không đáng kể (không quá 5% so với giá trị hiệu suất ban đầu), chứng tỏ CuOBA có khả năng thu hồi và tái sử dụng sau sáu lần phản ứng.



Hình 16: Khả năng thu hồi của vật liệu CuOBA

4 KẾT LUẬN

Vật liệu CuOBA đã được tổng hợp thành công trong dung môi DMF/H₂O ở điều kiện nhiệt độ phòng và áp suất khí quyển bằng phương pháp nhiệt dung môi. Đặc trưng cấu trúc và tính chất hóa lý của vật liệu này đã được kiểm tra bằng các phương pháp như XRD, FTIR, TGA, SEM và TEM. CuOBA được sử dụng làm xúc tác dị thể cho phản ứng ghép đôi C-O giữa 2'-hydroxyacetophenone và benzyl ether cho hiệu suất phản ứng 80,3 % trong dung môi DMSO ở nhiệt độ 90°C, khi có sự hiện diện của 5 mol% xúc tác, 5 đương lượng chất oxy hóa TBHP (70% wt. trong nước), tỉ lệ mol tác chất 2'-hydroxy

acetophenone/benzyl ether là 1:2,5 sau 8 giờ. Xúc tác này có thể thu hồi và tái sử dụng sáu lần mà hoạt tính giảm không đáng kể. Từ đó cho thấy những ứng dụng của vật liệu MOF 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 nghệ hóa học bền vững.

LỜI CẢM ƠN

Đề tài này được tài trợ từ nguồn Nghiên cứu khoa học của trường Đại học Trà Vinh.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Britt, D., Tranchemontagne, D., and Yaghi, O. M., 2008. Metal-organic frameworks with high capacity and selectivity for harmful gases. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 105(33): 11623-11627.

Chae, H.K., D. Y. Siberio-Perez, J. Kim, *et al.*, 2004. A Route to High Surface Area, Porosity and Inclusion of Large Molecules in Crystals. *Nature.* 427(6974): 523-527.

Chughtai, A. H., Ahmad, N., Younus, H. A., Laypkov, A., and Verpoort, L., 2015. Metal-organic frameworks: Versatile heterogeneous catalysts for efficient catalytic organic transformations. *Chem Soc Rev.* 44(19): 6804-6849.

Dang, H. G., Vu. T. H. Yen., Dong, A. Q., Le, T. D., Truong, T., and Phan, N. T. S., 2015. Quinoxaline synthesis via oxidative cyclization reaction using metal-organic framework Cu(BDC) as an efficient heterogeneous catalyst. *Applied Catalysis A: General.* 491: 189-195.

Dey, C., Kundu, T., Biswal, B. P., Mallick, A., and Banerjee, R., 2013. Crystalline metal-organic frameworks (MOFs): synthesis, structure and function. *Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials.* 70(1): 3-10.

Furukawa, Cordova, K.E., O'Keeffe M., and Yaghi, O.M., 2013. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science.* 341(6149):1230444.

Howarth, A. J., Liu, Y., Li, P., *et al.*, 2016. Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal-organic frameworks. *Nature Reviews Materials.* 1(15018): 1-15.

Kuppler, R. J., Timmons, D. J., Fang, Q-R., *et al.*, 2009. Potential applications of metal-organic

frameworks. *Coordination Chemistry Reviews.* 253: 3042-3066.

Lê Thành Dũng, Nguyễn Thanh Tùng và Phan Thanh Sơn Nam, 2012. Vật liệu khung cơ kim (mofs): Các ứng dụng từ hấp phụ khí đến xúc tác. *Tạp chí Khoa học và Công nghệ.* 50(6): 751-766.

Li, J-R., Kuppler, R.J., and Zhou, H.C., 2009. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* 38(5): 1477-1504.

Millward, A. R., and Yaghi, O. M., 2005. Metal Organic Frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature. *J. Am. Chem. Soc.* 127 (51): 17998-17999.

Nguyen, L.T.L., Nguyen, T.T., Nguyen, K.D., and Phan, N. T.S., 2012. Metal-organic framework MOF199 as an efficient heterogeneous catalyst for the aza-Michael reaction. *Applied Catalysis A: General.* 425-426: 44-52.

Park, J., Han, S. H., Sharma, S., *et al.*, 2014. Copper-Catalyzed Oxidative C-O Bond Formation of 2-Acyl Phenols and 1,3-Dicarbonyl Compounds with Ethers: Direct Access to Phenol Esters and Enol Esters. *The journal of Organic Chemistry.* 79: 4735-4742.

Phan, N.T.S., Le, K.K.A., and Phan, T.D., 2010. MOF-5 as an efficient heterogeneous catalyst for Friedel-Crafts alkylation reactions. *Applied Catalysis A: General.* 382(2): 246-253.

Phan, N.T.S., Vu, P.H.L., and Nguyen, T.T., 2013. Expanding applications of copper-based metal-organic frameworks in catalysis: Oxidative C-O coupling by direct C-H activation of ethers over Cu₂(BPDC)₂(BPY) as an efficient heterogeneous catalyst. *Journal of Catalysis.* 306: 38-46.

Truong, T., Dang, G. H., Tran, N.V., Truong, N.T., Le, D.T., and Phan, N.T.S., 2015. Oxidative cross-dehydrogenative coupling of amines and α -carbonyl aldehydes over heterogeneous Cu-MOF-74 catalyst: A ligand- and base-free approach. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 409: 110-116.

Zhang, X., Yang, Q., Zhao, J., Hu, T. L., Chang, Z., and Bu, X-H., 2011. Three interpenetrated copper (II) coordination polymers based on a V-shaped ligand: Synthesis, structures, sorption and magnetic properties. *Science China Chemistry.* 54:1446.