

Tổng hợp và khảo sát hoạt tính xúc tác hydroxide kép hệ Mg-Fe trên phản ứng benzylation Friedel–Crafts

- Nguyễn Thị Minh Phượng
- Trần Hoàng Phương
- Nguyễn Quốc Chính

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 28 tháng 06 năm 2016, nhận đăng ngày 02 tháng 12 năm 2016)

TÓM TẮT

Hydroxide kép hệ Mg-Fe được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa với tỷ lệ Mg/Fe lần lượt là 2/1, 3/1 và 4/1, các mẫu hydroxide kép sau khi tổng hợp được nung ở 450 °C để tạo thành hỗn hợp oxide. Cấu trúc và tính chất của các hydroxide kép trước và sau khi nung được xác định thông qua các phương pháp nhiễu xạ tia

Từ khóa: Hydroxide kép Mg-Fe, benzoil hóa Friedel–Crafts, kích hoạt vi sóng

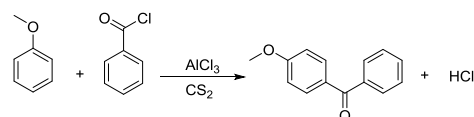
MỞ ĐẦU

Hydroxide kép có công thức tổng quát là $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}]_{x/n}.mH_2O$. Trong đó M^{2+} là kim loại hóa trị (II) như: Mg, Zn, Ca, Fe, Ni, ... M^{3+} là kim loại hóa trị (III) như: Al, Fe, Cr, ... A^{n-} là các anion rất đa dạng có thể là phức anion, anion hữu cơ, x là tỉ số nguyên tử $\frac{M^{3+}}{M^{3+}+M^{2+}}$ ($0,2 \leq x \leq 0,33$). Lớp hydroxide $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}$ là hỗn hợp của các hydroxide của kim loại hóa trị (II) và (III) trong đó một phần kim loại hóa trị (II) được thay thế bằng kim loại hóa trị (III) nên mang điện tích dương, tại đỉnh là các nhóm OH, tâm là các kim loại, có cấu trúc tương tự như cấu trúc brucite trong tự nhiên. Lớp xen giữa $[A^{n-}]_{x/n}.mH_2O$ là các anion mang điện tích âm và các phân tử nước nằm xen giữa lớp hydroxide trung hòa lớp điện tích dương của lớp hydroxide. Các vật liệu có cấu trúc lớp, mà đặc biệt là hydroxide kép (sét anion), có các tính chất hóa-lý độc đáo như có diện tích bề mặt lớn, trương lên khi ngâm vào nước, khả năng trao đổi ion, cùng các liên kết M-O- có hoạt tính cao nên có khả năng hấp phụ, đặc biệt là khả năng xúc tác nhờ có các tâm base

X (XRD), SEM, BET, TGA, ICP. Hydroxide kép sau khi nung được ứng dụng làm xúc tác cho phản ứng benzylation Friedel–Crafts. Ưu điểm của xúc tác này so với xúc tác acid Lewis truyền thống là cho hiệu suất cao, thời gian phản ứng ngắn, dễ dàng thu hồi và có thể tái sử dụng.

và acid xuất hiện sau các quá trình xử lý nhiệt [1-3].

Phản ứng benzylation Friedel–Crafts là một trong những phản ứng quan trọng để điều chế keton hương phươg. Theo truyền thống, phản ứng này sử dụng acyl chloride hoặc acid anhydride làm tác nhân acyl hoá. Đối với phản ứng truyền thống là sử dụng xúc tác $AlCl_3$ phải cần với hai đương lượng và xúc tác sau phản ứng không thể thu hồi được. Quá trình tiến hành phản ứng sử dụng dung môi độc hại, môi trường phản ứng phải khan nước và trợ, thêm vào đó, xúc tác không thể thu hồi và tái sử dụng được [4-5]. Do đó, nhiều loại xúc tác mới và thân thiện với môi trường thay thế cho $AlCl_3$ đang được các nhà khoa học nghiên cứu và phát triển [6-8].



Sơ đồ 1. Phản ứng benzylation anisol sử dụng xúc tác $AlCl_3$

Mục tiêu của đề tài này là nghiên cứu hình thái và cấu trúc của hydroxide kép hệ Mg-Fe với tỷ lệ Mg^{2+}/Fe^{3+} thay đổi lần lượt là 2/1, 3/1 và 4/1, đồng thời khảo sát hoạt tính xúc tác của vật liệu này trên phản ứng benzoilation Friedel-Crafts.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Tổng hợp hydroxide kép Mg-Fe

Hydroxide kép hệ Mg-Fe có công thức tổng quát $[Mg(II)_{1-x}Fe(III)_x(OH)_2]^{x+}(CO_3^{2-})_{x/2} \cdot nH_2O$ được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa. Dung dịch muối chloride của Mg(II) và Fe(III) với tỷ lệ Mg^{2+}/Fe^{3+} xác định được nhỏ từ từ vào dung dịch Na_2CO_3 1 M ở nhiệt độ phòng. Hỗn hợp phản ứng được khuấy trộn liên tục bằng máy khuấy từ với tốc độ 500 vòng/phút. Hỗn hợp sau đó được già hóa ở nhiệt độ phòng trong vòng 24 giờ, sau đó rửa tủa đến khi loại bỏ hết ion Cl^- (thử bằng dung dịch $AgNO_3$ 0.01M), lấy phần rắn để sấy ở 80 °C trong 24 giờ. Nghiền mịn và thu sản phẩm. Sản phẩm được nung ở 450 °C để tạo thành hỗn hợp oxide của Mg (II) và Fe (III) được sử dụng làm chất xúc tác.

Phân tích vật liệu xúc tác

Phương pháp nhiễu xạ tia X sử dụng để định tính thành phần pha của tinh thể trong các mẫu. Thiết bị được sử dụng là máy D2 PHARSER – Hãng Bruker (đôi âm cực là Cu, $K_{1\alpha} = 1,54060$ Å), góc 2θ quét từ 5–85 °, bước nhảy góc 2θ là 0,03 °, thời gian lưu ở mỗi bước là 0,8 giây. Phương pháp hấp phụ đẳng nhiệt BET được sử dụng để xác định diện tích bề mặt riêng của sản phẩm, mẫu được phân tích trên máy Micromeritics Instrument Corp.'s Tristar II 3020 Analyzer và khí được sử dụng là khí nitrogen. Phương pháp chụp ảnh bằng kính hiển vi điện tử quét FE-SEM được sử dụng để xác định hình thái và kích thước hạt, các mẫu được chụp bằng máy FE-SEM S4800-Hitachi ở 10 kV. Phương pháp ICP xác định hàm lượng kim loại Mg và Fe trong mẫu, các mẫu được phân tích trên máy ICP-OES

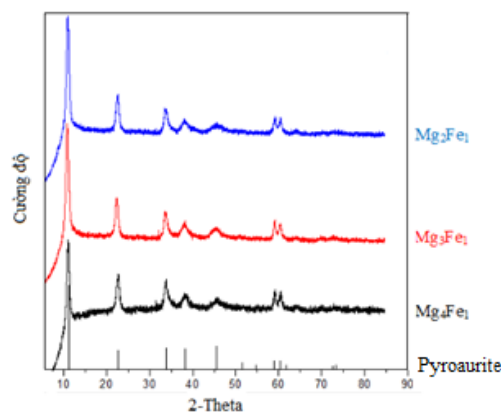
Optima 4300DY Perkin Elmer. Phương pháp phân tích nhiệt cho biết sự thay đổi khối lượng của mẫu theo nhiệt độ, thiết bị được sử dụng là máy TGAQ500, tốc độ nâng nhiệt là 10 °C/phút.

Khảo sát hoạt tính xúc tác

Phản ứng được thực hiện trong máy vi sóng chuyên dùng CEM Discover. Cho vào ống nghiệm vi sóng chuyên dùng một hỗn hợp gồm anisole (0,108 g, 1 mmol), benzoyl chloride (0,21 g, 1,5 mmol) và xúc tác hydroxide kép Mg-Fe nung (0,0324 g, 30 % theo khối lượng anisole). Đặt hỗn hợp phản ứng vào lò vi sóng, điều chỉnh công suất, nhiệt độ và thời gian thích hợp. Sau khi phản ứng kết thúc, để nguội hỗn hợp đến nhiệt độ phòng và tiến hành ly trích sản phẩm bằng dung môi ethyl acetate. Lớp hữu cơ được rửa với dung dịch $NaHCO_3$ bão hòa (3×10 mL) và rửa lại với nước (3×10 mL). Hỗn hợp sản phẩm được làm khan với Na_2SO_4 và cô quay thu hồi dung môi. Độ chuyển hoá của phản ứng được xác định bằng GC sử dụng hợp chất nội chuẩn dodecane.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Tính chất của xúc tác



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu hydroxide kép Mg-Fe sau khi tổng hợp

Từ giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu hydroxide kép được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa (Hình 1) nhận thấy cả 3 mẫu hydroxide kép đều có vị trí các mũi tín hiệu nhiễu

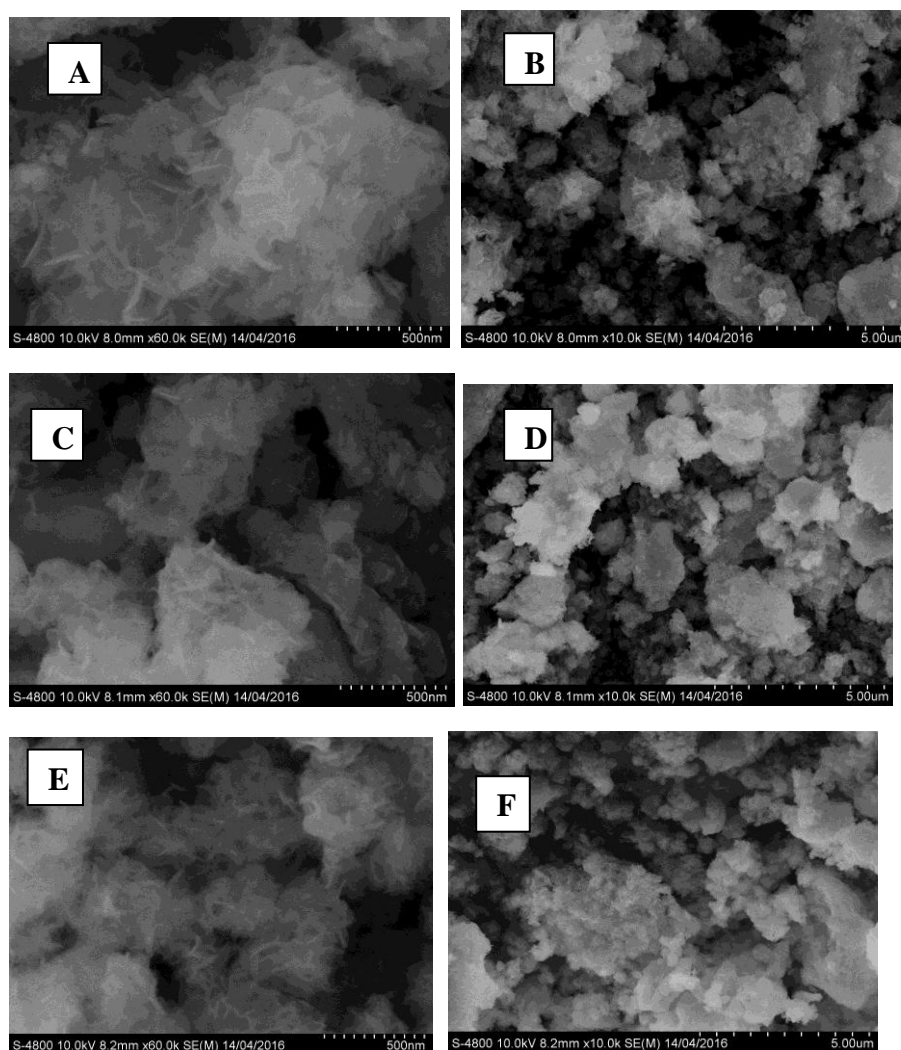
xạ trùng với phổ tham chiếu của khoáng pyroaurite $Mg_6Fe_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$. Do đó, có thể kết luận rằng cả 3 mẫu đều có cấu trúc dạng pyroaurite.

Bảng 1. Thành phần khối lượng Mg và Fe trong các mẫu hydroxide kép Mg-Fe

STT	Ký hiệu mẫu	Tỷ lệ mol Mg/Fe*
1	Mg_2Fe_1	1,77
2	Mg_3Fe_1	2,86
3	Mg_4Fe_1	4,00

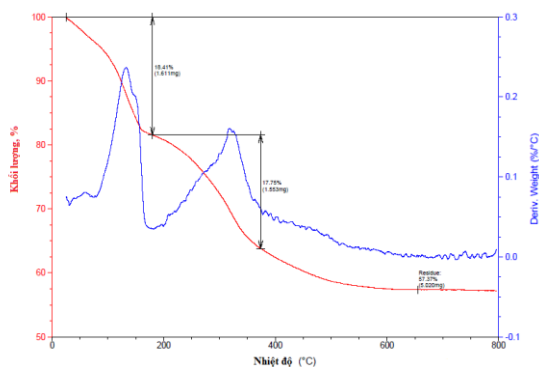
*Tỷ lệ mol Mg/Fe được xác định bằng phương pháp ICP-OES

Kết quả phân tích thành phần nguyên tố của các mẫu bằng phương pháp ICP (Bảng 1) cho thấy tỷ lệ Mg/Fe gần đạt với tỷ lệ kim loại mong muốn. Điều này có thể được lý giải là do pH của dung dịch kiềm hóa đều ở dưới pH kết tủa của ion Mg^{2+} , pH sau phản ứng nằm ở khoảng 11. Việc chọn pH nằm giữa khoảng kết tủa của ion Mg^{2+} và ion Fe^{3+} là để cho sản phẩm không bị định hướng tạo hoàn toàn kết tủa $Mg(OH)_2$ và kết tủa $Fe(OH)_3$ riêng rẽ. Vì vậy, khi mới tạo thành sản phẩm, trong sản phẩm chứa ít Mg hơn lượng lý thuyết.



Hình 2. Ảnh SEM của các mẫu hydroxide kép Mg_2Fe_1 (A, B), Mg_3Fe_1 (C, D) và Mg_4Fe_1 (E, F) sau khi nung ở các độ phóng đại khác nhau

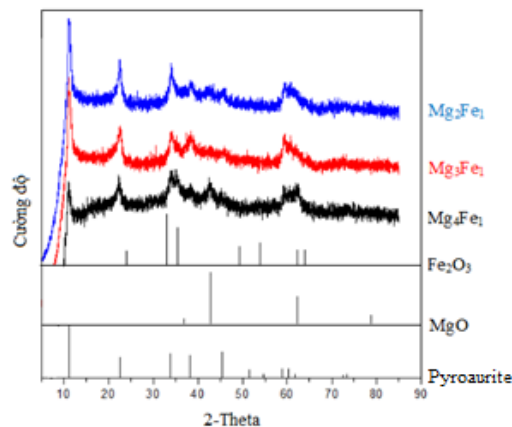
Ảnh SEM cho thấy hình thái của hydroxide kép sau khi nung có dạng phiến, kích thước hạt không đồng đều, bề mặt vật liệu tạo thành gồ ghề và có sự keo tụ chúng tỏ chúng có cấu trúc khá xốp, có tác dụng nâng cao diện tích bề mặt riêng. So sánh kết quả của mẫu hydroxide kép đã tổng hợp được so với nhóm tác giả Breu thấy có sự tương đồng về hình thái vật liệu, kích thước hạt khá đồng đều với đường kính khoảng 2 μm [9].



Hình 3. Giải đồ phân tích nhiệt TGA của mẫu Mg_3Fe_1

Kết quả phân tích nhiệt (Hình 3) cho thấy hai quá trình giảm khối lượng ở khoảng 30–100 °C và 100–200 °C tương ứng với sự mất nước hút ẩm và mất nước cấu trúc của mẫu. Độ giảm khối lượng của mẫu trong khoảng nhiệt độ từ 30 đến 200 °C là 18,41 %. Khoảng 200–500 °C: Khối lượng giảm mạnh và độ giảm khối lượng khoảng 24–25 %, nguyên nhân do có sự mất nước ở lớp hydroxide kèm với quá trình phân hủy carbonate ở lớp xen giữa tạo hỗn hợp MgO và MgFe_2O_4 . Căn cứ trên giải đồ phân tích nhiệt chúng tôi chọn nhiệt độ nung các mẫu hydroxide kép là 450 °C trong vòng 4 giờ với mục đích dựa vào sự mất nước cấu trúc tạo ra các vật liệu có bề mặt riêng cao có thể sử dụng làm chất xúc tác cho phản ứng benzoylation Friedel–Crafts.

Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu hydroxide kép sau khi nung ở 450 °C (Hình 4) có các mũi tín hiệu nhiễu xạ đặc trưng ứng với pha tinh thể của pha MgO và pha Fe_2O_3 , các mũi tín hiệu này có độ rộng chân phổ lớn và cường độ thấp gần như lẫn vào đường nền.



Hình 4. Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu hydroxide kép Mg-Fe sau khi nung

Bảng 2. Diện tích bề mặt riêng của các mẫu hydroxide kép sau khi nung

STT	Ký hiệu mẫu	Diện tích bề mặt riêng (m^2/g) [*]
1	Mg_2Fe_1	71,694
2	Mg_3Fe_1	13,315
3	Mg_4Fe_1	7,310

* Diện tích bề mặt riêng của các mẫu nung được xác định bằng phương pháp BET

Diện tích bề mặt riêng của các mẫu sau khi nung chênh lệch đáng kể, cụ thể mẫu có tỷ lệ Mg/Fe là 2/1 có diện tích bề mặt riêng cao nhất là 71,694 m^2/g , và mẫu tỷ lệ 4/1 có diện tích bề mặt riêng thấp nhất 7,310 m^2/g , dự đoán là do khi hàm lượng sắt trong mẫu càng tăng thì lượng anion ở lớp xen giữa (CO_3^{2-}) càng nhiều vì thế trong quá trình xử lý nhiệt ở 450 °C các anion này bị phân hủy làm cho vật liệu toi xốp hơn, dẫn đến tăng diện tích bề mặt riêng.

Hoạt tính của xúc tác

Khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố khối lượng xúc tác, nhiệt độ, thời gian, tỷ lệ mol giữa chất nền và tác chất đến hiệu suất của phản ứng, xúc tác sử dụng là hydroxide kép Mg-Fe tỷ lệ 3/1, phản ứng không dung môi thực hiện trong máy vi sóng CEM, thu được kết quả trong Bảng 3.

Bảng 3. Khảo sát khối lượng xúc tác, nhiệt độ, thời gian và tỷ lệ giữa chất nền và tác chất

STT	Khối lượng xúc tác (%) ^a	Tỷ lệ anisole:benzoyl chloride	Thời gian (phút)	Nhiệt độ (°C)	Độ chuyển hóa (%) ^b
1	10	1:1	15	100	40
2	20	1:1	15	100	40
3	30	1:1	15	100	63
4	40	1:1	15	100	11
5	50	1:1	15	100	51
6	100	1:1	15	100	42
7	30	1:1	15	80	30
8	30	1:1	15	120	43
9	30	1:1	15	140	61
10	30	1:1,2	15	100	65
11	30	1:1,5	15	100	75
12	30	1:2	15	100	74
13	30	1:1,5	5	100	65
14	30	1:1,5	10	100	73
15	30	1:1,5	20	100	77

^a Khối lượng chất xúc tác được tính theo phần trăm khối lượng anisole.

^b Độ chuyển hóa được xác định dựa vào GC sử dụng nội chuẩn dodecane.

Điều kiện tối ưu cho phản ứng benzylation anisole với tác chất benzoyl chloride là chiều vi sóng trong 10 phút ở 100 °C, tỉ lệ mol anisole:benzoyl chloride là 1:1,5, lượng xúc tác tối ưu là 30 % khối lượng chất nền anisole. Sau khi tiến hành tối ưu hóa nhiệt độ, thời gian và các điều kiện phản ứng khác thu được hiệu suất tối ưu là 73 %. Khi tăng thời gian lên 15 phút thì độ chuyển hoá chỉ tăng 2 % là không đáng kể. Từ kết quả khảo sát trên, chúng tôi tiếp tục tiến hành khảo sát trên các mẫu hydroxide kép nung với tỷ lệ Mg²⁺/Fe³⁺ thay đổi, thu được kết quả như trong Bảng 4.

Từ Bảng 4 có thể thấy mẫu hydroxide kép có tỷ lệ Mg²⁺/Fe³⁺ là 2/1 cho hiệu suất cao nhất là


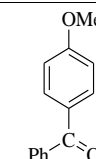
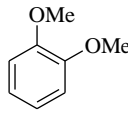
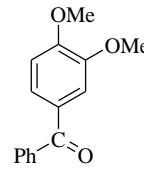
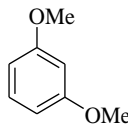
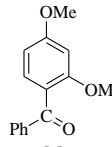
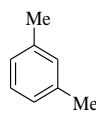
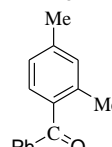
87 %, có thể giải thích là do mẫu này có diện tích bề mặt riêng lớn nhất, tạo điều kiện cho sự phân tán đều các tâm hoạt tính trên bề mặt. Từ kết quả khảo sát trên, chúng tôi tiến hành phản ứng benzylation Friedel-Crafts sử dụng hệ xúc tác Mg-Fe tỷ lệ 2/1 trên một số chất nền khác thu được kết quả như trong Bảng 5.

Bảng 4. Khảo sát hoạt tính xúc tác với chất nền anisole với các mẫu có tỷ lệ Mg²⁺/Fe³⁺ thay đổi

STT	Tỷ lệ Mg ²⁺ /Fe ³⁺	Độ chuyển hóa (%) [*]
1	2:1	87
2	3:1	73
3	4:1	75

^{*} Độ chuyển hóa được tính dựa vào GC sử dụng nội chuẩn dodecane

Bảng 5. Khảo sát phản ứng benzylation một số chất nền với xúc tác hydroxide kép Mg_2Fe_1 nung

STT	Chất nền	Điều kiện phản ứng	Sản phẩm	Độ chuyển hóa (%)*
1		100°C 10 phút		87
2		100°C 10 phút		83
3		120°C 20 phút		96
4		100°C 10 phút		100

*Độ chuyển hóa được tính dựa vào GC sử dụng nội chuẩn dodecane

1,2-Dimethoxybenzene có hai nhóm methoxy làm tăng hoạt cho vòng benzene nhưng đồng thời cũng làm cản trở lập thể nên hiệu suất phản ứng giảm. Tương tự 1,3-dimethoxybenzene cũng có 2 nhóm methoxy làm tăng hoạt cho vòng benzene và cùng định hướng vào một vị trí làm cho điện tử trong vòng cũng tăng lên nên hiệu suất phản ứng tăng, tuy nhiên do nhóm benzoyl tác kích vào vị trí *ortho* so với nhóm methoxy nên bị cản trở lập thể dẫn đến điều kiện phản ứng khó khăn hơn so với anisole và 1,2-dimethoxybenzene. Đối với *m*-xylene do có hai nhóm methyl làm tăng hoạt cho vòng benzene đồng thời kích thước của nhóm methyl nhỏ hơn nhóm methoxy nên hiệu suất phản ứng cao hơn so với 3 chất nền còn lại là 100 %.

Thu hồi và tái sử dụng xúc tác

Mẫu Mg_2Fe_1 sau khi xúc tác cho phản ứng benzylation anisole với benzoyl chloride bằng phương pháp vi sóng ở 100 °C, 10 phút được thu hồi bằng cách ly tâm khỏi hỗn hợp sau phản ứng,

sau đó được rửa bằng ethyl acetate (3×10 mL) và ethanol (3×10 mL), sấy ở 80 °C trong vòng 24 giờ và tái sử dụng trong cùng điều kiện, hiệu suất phản ứng được trình bày ở Bảng 6 cho thấy xúc tác có độ bền cao và có thể tái sử dụng khoảng 3 lần với độ chuyển hóa giảm không đáng kể sau mỗi lần sử dụng.

Bảng 6. Thu hồi và tái sử dụng xúc tác Mg_2Fe_1 trên phản ứng benzoyl hóa anisole

Lần tái sử dụng	Độ chuyển hóa (%)*
Lần 0	87
Lần 1	84
Lần 2	75
Lần 3	71

*Độ chuyển hóa được tính dựa vào GC sử dụng nội chuẩn dodecane

So sánh với những xúc tác đồng thể thường sử dụng trong phản ứng acylation Friedel-Crafts như triflate kim loại [7, 10] hay chất lỏng ion [6] thì hydroxide kép hệ Mg-Fe là xúc tác dị thể nên dễ dàng thu hồi và tái sử dụng hơn, sau phản ứng

chỉ cần lọc lấy xúc tác và rửa sạch với dung môi thì có thể tái sử dụng được. Còn so với những xúc tác dị thể khác chẳng hạn như MOFs (vật liệu hữu cơ khung kim loại) [8] thì xúc tác hydroxide kép hệ Mg-Fe dễ dàng điều chế với giá thành thấp mà hoạt tính xúc tác tương đương.

KẾT LUẬN

Tổng hợp thành công hydroxide kép hệ Mg-Fe với tỷ lệ Mg/Fe thay đổi bằng phương pháp đồng kết tủa. Hydroxide kép tạo thành được nung ở 450 °C trong 4 giờ được sử dụng làm xúc tác cho phản ứng benzoyl hóa Friedel–Crafts cho hiệu suất và độ chọn lọc tương đối cao. Trong đó, mẫu có tỷ lệ Mg/Fe là 2/1 có diện tích bề mặt riêng lớn nhất nên cho hiệu suất cao nhất. Ngoài ra, sau phản ứng chất xúc tác có thể dễ dàng thu hồi và tái sử dụng vài lần.

Trong tương lai có thể cải thiện hoạt tính của xúc tác hydroxide kép Mg-Fe bằng cách thay đổi một số điều kiện tổng hợp khác nhau và ứng dụng xúc tác cho các phản ứng tổng hợp các hợp chất hương thơm.

Các sản phẩm được định danh bằng phương pháp sắc ký khí ghép khối phổ (GC-MS) và phổ NMR.

4-Methoxybenzophenone

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ_{H} 7.86 – 7.81 (m, 2H), 7.75 (dd, $J = 8.3, 1.4$ Hz, 2H), 7.55 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.50-7.44 (m, 2H), 6.96 (d, $J = 9.0$

Hz, 2H), 3.88 (s, 3H). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ_{C} 195.6, 163.2, 138.3, 132.6, 131.9, 130.2, 129.8, 128.2, 113.6, 55.5. **GC-MS** (EI, 70 eV) m/z : 212 ($[\text{M}]^+$).

3,4-Dimethoxybenzophenone

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ_{H} 7.77 (dd, $J = 8.4, 1.4$ Hz, 2H), 7.49 (s, 1H), 7.46 – 7.36 (m, 3H), 6.53 (m, 2H), 3.86 (s, 3H), 3.69 (s, 3H). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 195.6, 153.0, 149.0, 138.3, 131.9, 130.2, 129.7, 128.2, 125.5, 112.1, 109.7, 56.1, 56.1$. **GC-MS** (EI, 70 eV) m/z : 242 ($[\text{M}]^+$).

2,4-Dimethoxybenzophenone

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.77$ (dd, $J = 8.4, 1.4$ Hz, 2H), 7.49 (s, 1H), 7.42 (dt, $J = 1.8, 0.6$ Hz, 1H), 7.39 (s, 2H), 6.53 (dd, $J = 9.6, 5.3$ Hz, 2H), 3.86 (s, 3H), 3.69 (s, 3H). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 195.6, 163.4, 159.6, 138.8, 132.3, 132.2, 129.7, 128.0, 121.5, 104.6, 98.8, 55.6, 55.5$. **GC-MS** (EI, 70 eV) m/z : 242 ($[\text{M}]^+$).

2, 4-Dimethylbenzophenone

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ_{H} 7.77 (dd, $J = 8.3, 1.2$ Hz, 2H), 7.54 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.42 (m, 2H), 7.21 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.09 (s, 1H), 7.02 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 2.36 (s, 3H), 2.31 (s, 3H). $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ_{C} 198.5, 140.6, 138.3, 137.3, 135.7, 132.8, 131.9, 130.1, 129.2, 128.4, 127.5, 125.8, 21.4, 20.1. **GC-MS** (EI, 70 eV): m/z 210 (M^+).

Synthesis of Mg-Fe layered double hydroxides and its application as catalyst for Friedel–Crafts benzylation

- Nguyen Thi Minh Phuong
- Tran Hoang Phuong
- Nguyen Quoc Chinh

University of Science, VNU-HCM

ABSTRACT

Mg-Fe layered double hydroxides were synthesized by the coprecipitation method with different of Mg/Fe ratio (2/1, 3/1 and 4/1) and then were thermally transformed into mixed metal oxides. The obtained materials before and after the calcination at 450 °C were

characterized by X-ray diffraction (XRD), SEM, BET, TGA, ICP. The samples were used as a catalyst for Friedel–Crafts benzylation reactions. The catalyst can be easily separated and recycled compared to the traditional one.

Keywords: Mg-Fe layered double hydroxides, Friedel–Crafts benzylation, microwave

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. P.S. Braterman, Z.P. Xu, F. Yarberry, Layered Double Hydroxides (LDHs), in *Handbook of Layered Materials* (S.M. Auerbach, Kathleen A. Carrado, Prabir K. Dutta), Marcel Dekker, Inc, 373–474 (2004).
- [2]. C.H. Zhou, An overview on strategies towards clay-based designer catalysts for green and sustainable catalyst, *Applied Clay Science*, 53, 87–93 (2011).
- [3]. Z.P. Xu, J. Zhang et al., Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives, *Applied Clay Science*, 53, 139–150 (2011).
- [4]. Y. Matsushita, K. Sugamoto, T. Matsui, The Friedel–Crafts acylation of aromatic compounds with carboxylic acids by the combined use of perfluoroalkanoic anhydride and bismuth or scandium triflate, *Tetrahedron Letters*, 45, 4723–4727 (2004).
- [5]. H. Firouzabadi, N. Iranpoor, F. Nowrouzi, Solvent-Free Friedel–Crafts acylation of aromatic compounds with carboxylic acids in the presence of trifluoroacetic anhydride and aluminum dodecatungstophosphate, *Tetrahedron Letters*, 44, 5343–5345 (2003).
- [6]. P.H. Tran, H.T. Nguyen, P.E. Hansen, T.N. Le, An efficient and green method for regio- and chemo-selective Friedel–Crafts acylations using a deep eutectic solvent ([CholineCl][ZnCl₂]₃), *RSC Advances*, 6, 37031–37038 (2016).
- [7]. P.H. Tran, H.Q. Phung, P.E. Hansen, H.N. Tran, T.N. Le, Efficient Friedel–Crafts benzylation of aniline derivatives with 4-fluorobenzoyl chloride using copper triflate in the synthesis of aminobenzophenones, *Synthetic Communications*, 46, 893–901 (2016).
- [8]. T.L.H. Doan, T.Q. Dao, H.N. Tran, P.H. Tran, T.N. Le, An efficient combination of Zr-MOF and microwave irradiation in catalytic Lewis acid Friedel–Crafts benzylation, *Dalton Transactions*, 45, 7875–7880 (2016).

- [9]. M.R. Schütz, A.E. Schedl, F.E. Wagner, J. Breu, Complexing agent assisted synthesis of high aspect ratio Fe³⁺/Mg²⁺ layered double hydroxides, *Applied Clay Science*, 54, 281–286 (2016).
- [10]. T.H. Phương, N.T. Hải, L.N. Thạch, Nghiên cứu phản ứng benzoyl hóa một số aryl methyl ether bằng benzoic acid sử dụng hệ xúc tác Gd(OTf)₃/MSAA, *Tạp chí Phát triển Khoa học & Công nghệ*, 18, T3, 224–230 (2015).