

# Tổng hợp vật liệu khung hữu cơ kim loại MIL-53(Fe) ứng dụng xúc tác cho phản ứng oxi hóa ghép C-O trong tổng hợp hữu cơ

Nguyễn Thị Kim Oanh, Nguyễn Duy Trinh\*

Viện Kỹ thuật Công nghệ cao Nguyễn Tất Thành, Đại học Nguyễn Tất Thành

\*ndtrinh@ntt.edu.vn

## Tóm Tắt

Vật liệu MIL-53(Fe) bao gồm cụm kim loại Fe liên kết với nhau bởi mỗi liên kết hữu cơ đa chức tạo nên mạng lưới không gian 3 chiều xốp, với thể tích rỗng lớn và diện tích bề mặt lớn. MIL-53(Fe) được tổng hợp từ muối sắt (III) clorua và axit terephthalic ( $H_2BDC$ ) với sự có mặt của DMF ở nhiệt độ cao. MIL-53(Fe) có cấu trúc hình bát diện và diện tích bề mặt BET có thể lên tới  $4000m^2/g$ , kích thước lỗ khoảng  $0,85nm$ . Do đó, vật liệu MOFs được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như: xúc tác, hấp phụ và lưu trữ khí, y học. Trong nội dung này, vật liệu MOFs (Fe-MOF) được sử dụng làm xúc tác trong phản ứng tổng hợp 1,4-dioxan-2-yl benzoate từ benzoic acid và 1,4-dioxane với hiệu suất 70%.

Nhận 31.07.2019  
Được duyệt 28.09.2019  
Công bố 25.12.2019

## Từ khóa

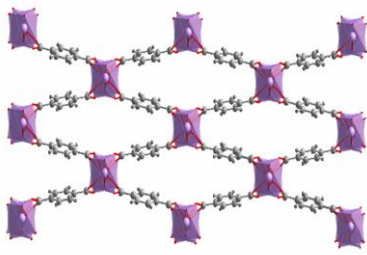
MOFs, 1,4-dioxan-2-yl benzoate, xúc tác

© 2019 Journal of Science and Technology - NTTU

## 1 Giới thiệu

Sự phân tách và chức năng hóa liên kết C-H là mối quan tâm chủ yếu của cả giới học thuật và công nghiệp. Nói chung, sự biến đổi phụ thuộc vào kim loại chuyển tiếp, có 4 phương pháp chính: (1) kích hoạt điện tích của liên kết C-H bằng kim loại chuyển tiếp có hóa trị cao; (2) tăng tính oxi hóa vào liên kết C-H bằng các kim loại hóa trị thấp; (3) kích hoạt liên kết C-H bằng phương pháp trao đổi liên kết s và (4) chèn một kim loại carbenoid/nitrenoid vào liên kết C-H. Sau khi được nghiên cứu rộng rãi, sử dụng kim loại chuyển tiếp làm xúc tác kích hoạt liên kết C-H đã được xem như một phương pháp hiệu quả để xây dựng cấu trúc phức vì nó làm giảm sự tiếp xúc của kim loại với chất nền, trong khi đó cải thiện cơ cấu nguyên tử và hiệu quả năng lượng. Tuy nhiên, việc sử dụng chất xúc tác kim loại đắt tiền và các vấn đề liên quan đến việc loại bỏ kim loại dư khỏi các sản phẩm cuối cùng thường là một quá trình khó khăn, làm hạn chế ứng dụng thực tế của phương pháp này[1]. Sự hình thành liên kết C-O là một chuyển đổi cơ bản trong tổng hợp hữu cơ. Do đó, việc sử dụng xúc tác kim loại chuyển tiếp trong xây dựng liên kết C-O thông qua kích hoạt liên kết C-H rất đáng quan tâm[1]. Tuy nhiên, sự hình thành liên kết C-O thông qua liên kết C-H trong điều kiện xúc tác dị thể ít được khám phá. Năm 2011, tác giả Long Chen và cộng sự đã thực hiện phản ứng từ benzoic acid và 1,4-dioxane để tổng hợp ra 1,4-dioxan-2-yl benzoate với hiệu suất 95%[1]. Tương tự, năm 2012, Quan Wang và cộng sự đã tổng hợp 1,4-dioxan-2-yl benzoate từ benzaldehyde và 1,4-dioxane đạt hiệu suất 90%[2]. Tuy

nhiên, cả 2 phản ứng này đều sử dụng xúc tác đồng thể cho quá trình phản ứng nên không đáp ứng được tiêu chí hóa học xanh hiện nay. Năm 2014, tác giả Ganesh Majji và đồng nghiệp đã tổng hợp bis-acyl ketals từ phản ứng của ethylacetate và benzylamine với sự có mặt của TBHP như là chất oxi hóa,  $Bu_4NI$  (20mol%) đạt hiệu suất 69%[3]. Tuy nhiên, phản ứng này có nhược điểm là sử dụng xúc tác đồng thể nên khó thu hồi và tái sử dụng. MOFs (Metal-organic frameworks) là vật liệu xốp dạng tinh thể có mạng lưới lai hóa giữa vô cơ và hữu cơ được hình thành do sự phối trí của các cầu nối hữu cơ và các ion kim loại trung tâm với khả năng liên kết đa chiều, khoảng không gian giữa mỗi liên kết kim loại và cầu nối hữu cơ tạo thành các lỗ trống trong cấu trúc[4]. MOFs được chú ý trong những năm gần đây là do chúng có các cấu trúc đa dạng, tính chất xốp, diện tích bề mặt và những ứng dụng tiềm năng như xúc tác, hấp phụ và tách khí, trao đổi ion, từ tính, phát quang, công nghệ cảm biến và quang điện tử, dẫn truyền thuốc...[5]. Cấu trúc đơn tà MIL-53(Fe) có công thức là  $Fe(OH)(BDC)(py)0.85$ , bao gồm các chuỗi bát diện  $FeO_6$  được kết nối với các anion benzen dicarboxylat. Các chuỗi hình thoi một chiều được hình thành chạy dọc theo một trục của cấu trúc như đã trình bày trong Hình 1. Vật liệu MIL-53 chứa ion kim loại crom và nhôm đã được Férey và các cộng sự tổng hợp đầu tiên vào năm 2003[6]. Vật liệu MIL-53-Fe được Whitfield và cộng sự tổng hợp từ nitrat sắt và BDC, có mặt của pyridin trong dimethylformamide (DMF).



**Hình 1** Cấu trúc tinh thể của MIL-53(Fe) gồm bát diện  $\text{FeO}_6$  liên kết với nhóm cacboxylic (cùng một trục) [7]

Cấu trúc của MIL-53(Fe) là rất đa dạng và các thông số tế bào của vật liệu này phụ thuộc rất nhiều vào kích thước của lỗ xốp[8]. Sự đa dạng này làm cho MIL-53(Fe) có khả năng hấp phụ các phân tử hữu cơ khác nhau và là ứng cử viên số một cho cảm biến. Tính đa dạng của cấu trúc vật liệu MIL-53(Fe) có được là do sự hiện diện của liên kết  $\mu_2$ -OH phối hợp với các ion kim loại trung tâm và phụ thuộc vào bản chất của các kim loại trung tâm. Khi thay thế một nguyên tử hydro vào các phối tử thơm của MIL-53(Fe) sẽ gây ra sự thay đổi độ linh hoạt của khung mạng [9,10]. Tuy nhiên, các nghiên cứu trong và ngoài nước trước đó hầu hết chưa tập trung vào tổng hợp các cấu trúc vật liệu khung hữu cơ lưỡng kim loại FeBDC ứng dụng trong lĩnh vực xúc tác. Do đó nghiên cứu này sẽ mở ra hướng tiếp cận mới nhằm nâng cao hiệu quả sử dụng của vật liệu, cụ thể là ứng dụng làm xúc tác trong phản ứng 1,4-dioxan-2-yl benzoate từ benzoic acid và 1,4-dioxane.

## 2 Thực nghiệm

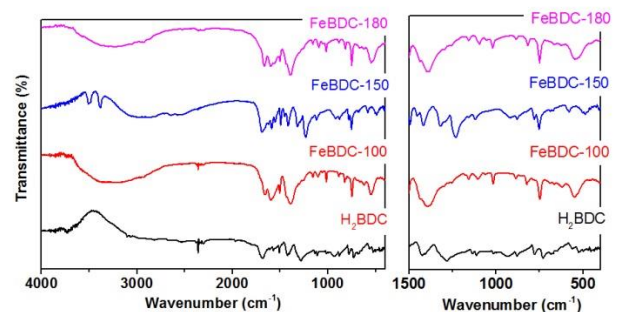
Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm: acid terephthalic ( $\text{H}_2\text{BDC}$ , 98%, Sigma-Aldrich), Iron (III) chloride hexahydrate ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99%, Trung Quốc), N,N-dimethylformamide (DMF, 99.5%, Xilong Chemical, Trung Quốc), 2-aminopyridine (99%, Sigma Aldrich), trans-beta-nitrostyrene (99%, Sigma Aldrich), dichloromethane (DCM, 98%, Xilong Chemical, Trung Quốc).

Quá trình tổng hợp MIL-53(Fe) được tiến hành theo qui trình như sau: hòa tan 10mmol  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2,7g) trong 100ml N,N-dimethylformamide (DMF), sau đó cho từ từ 20mmol axit terephthalic ( $\text{H}_2\text{BDC}$ , 3,32g) vào dung dịch trên, dưới tác dụng của khuấy tạo thành hỗn hợp trong suốt màu vàng. Sau đó cho hỗn hợp thu được vào bình teflon đặt trong autoclave rồi tiến hành gia nhiệt ở  $100^\circ\text{C}$  trong 72 giờ. Sản phẩm thu được vật liệu MIL-53(Fe) có màu vàng bằng phương pháp li tâm. Sản phẩm sau khi sấy được rửa lại bằng nước cất trong 16 giờ. Cuối cùng, li tâm và sấy qua đêm ở  $60^\circ\text{C}$  trong 24 giờ. Cấu trúc vật liệu được phân tích với nhiều phương pháp khác nhau. Phương pháp phổ nhiễu xạ tia X (XRD) được thực hiện trên máy D8 Advance Bruke, ống phát tia Rongen với bước sóng  $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ , ở nhiệt độ  $25^\circ\text{C}$ , góc  $2\theta$  từ 2 đến  $50^\circ$ , tốc độ quét 0,04

độ/giây. Phép đo quang phổ hồng ngoại (FT-IR) dùng phép biến đổi Fourier được thực hiện trên máy EQUINOX 55 (Bruker). Mẫu được trộn với KBr tỉ lệ 1/10, nghiền mịn và ép thành viên. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM) được đo trên thiết bị JSM 7401F (Jeol). Phổ Raman được đo trên phổ kế Raman của hãng HORIBA Jobin Yvon sử dụng bước sóng kích thích ở 633nm và phổ được ghi ở vùng bước sóng từ  $100 - 1900\text{cm}^{-1}$ . Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) được tiến hành trên máy Netzsch Thermoanalyzer STA 409 với tốc độ gia nhiệt  $10^\circ\text{C}/\text{phút}$  từ nhiệt độ phòng lên  $800^\circ\text{C}$  trong điều kiện khí trơ. Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ, khử hấp phụ khí  $\text{N}_2$  được thực hiện trên thiết bị TriStar 3000 V6.07 A của hãng Micromeritics. Trước khi đo, mẫu hấp phụ được làm sạch bề mặt bằng dòng khí  $\text{N}_2$  ở  $300^\circ\text{C}$  trong 5 giờ.

## 3 Kết quả và thảo luận

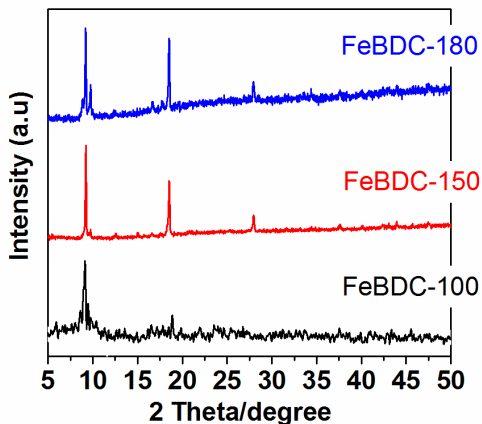
Để hiểu rõ hơn về cấu trúc vật liệu khung hữu cơ kim loại, trên phổ FT-IR của vật liệu MIL-53(Fe) được thực hiện ở vùng bước sóng  $400 - 4000\text{cm}^{-1}$ . Hình 2 cho thấy xuất hiện các đỉnh dao động đặc trưng ở vị trí khoảng 1657, 1601, 1391, 1017 và  $749\text{cm}^{-1}$  của các liên kết  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ,  $\nu_{\text{asym}}(\text{OCO})$ ,  $\nu_{\text{sym}}(\text{OCO})$ ,  $\nu(\text{C}-\text{O})$  và  $\delta(\text{C}-\text{H})$ . Điều này cho thấy có sự hiện diện của cầu nối liên kết giữa ion kim loại và khung hữu cơ[11,12]. Bên cạnh đó, dãy dao động của DMF và  $\text{H}_2\text{O}$  thể hiện tại  $1657\text{cm}^{-1}$ ,  $3387\text{cm}^{-1}$ . Đặc biệt, không có đỉnh dao động tại  $1700\text{cm}^{-1}$  chứng tỏ không có sự hiện diện của  $\text{H}_2\text{BDC}$ [13]. Ở tầng số dao động thấp hơn, đỉnh dao động ở các vị trí khoảng  $750\text{cm}^{-1}$ ,  $690\text{cm}^{-1}$ ,  $660\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho các liên kết C-H, C=C và nhóm chức  $-\text{OCO}$ , cho thấy sự có mặt của cầu nối hữu cơ BDC[13]. Tuy nhiên, đỉnh dao động mạnh tại bước sóng  $547\text{cm}^{-1}$  và  $720\text{cm}^{-1}$  có thể đặc trưng cho dao động của  $\text{FeO}$ [11]. Kết quả này cho thấy rằng,  $\text{Fe}^{3+}$  có liên kết với  $\text{H}_2\text{BDC}$  trong cấu trúc Fe-MOF ở các nhiệt độ  $100^\circ\text{C}$ ,  $150^\circ\text{C}$  và  $180^\circ\text{C}$ .



**Hình 2** Phổ FT-IR của MIL-53(Fe) tại  $100^\circ\text{C}$ ,  $150^\circ\text{C}$  và  $180^\circ\text{C}$

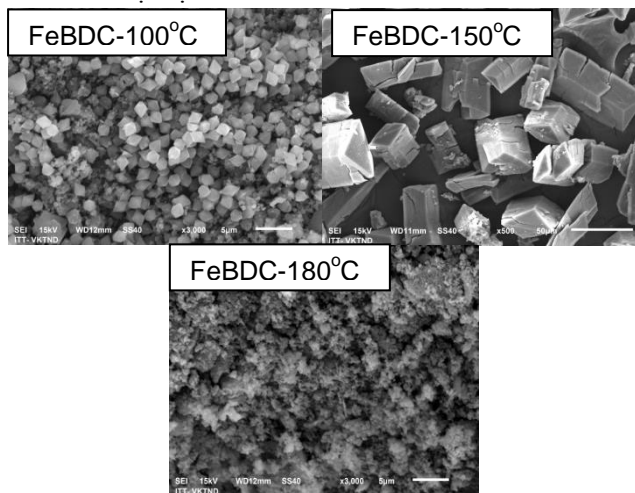
Cấu trúc của vật liệu tổng hợp được xác định bằng các phương pháp khác nhau. Quan sát Hình 3 cho thấy, phổ XRD của mẫu MIL-53(Fe) có các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng thể hiện tại vị trí  $2\theta$  của  $9,1^\circ$ ,  $9,4^\circ$ ,  $14,1^\circ$ ,  $16,5^\circ$  và  $18,8^\circ$  tương đồng với kết quả đã công bố trước đây[14,15]. Trong

khi đó, mẫu MIL-53(Fe) ở nhiệt độ 150°C và 180°C có thêm các đỉnh nhiễu xạ ở vị trí 2θ của 28°, 37,5°, 40° và 44,5° phù hợp với kết quả đã công bố trước đây của oxit sắt Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>[16]. Kết quả này cho thấy vật liệu MIL-53(Fe) được tổng hợp ở nhiệt độ cao sẽ có từ tính.



**Hình 3** Phổ XRD của vật liệu MIL-53(Fe) ở 100°C, 150°C và 180°C.

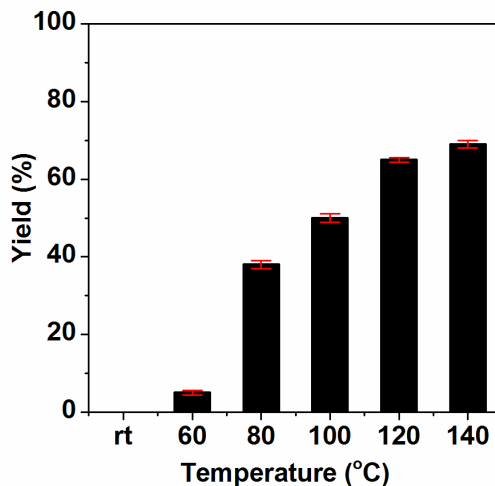
Ở Hình 4 thể hiện rõ hình dáng vật liệu qua kết quả SEM. Kết quả cho thấy tinh thể mẫu MIL-53(Fe) có mặt các tinh thể hình bát diện kích thước nhỏ và đều. Sự tạo thành tinh thể đồng nhất có thể do quá trình tạo mầm và phát triển tinh thể xảy ra đồng thời trong quá trình tổng hợp vật liệu. Đây là hiện tượng thường thấy đối với vật liệu tổng hợp bằng phương pháp dung nhiệt. Kích thước tinh thể này phù hợp với peak nhiễu xạ rộng trên giản đồ XRD của vật liệu. Tương tự với mẫu MIL-53(Fe) ở nhiệt độ 150°C có sự xuất hiện của các tinh thể lớn và ở nhiệt độ 180°C thì các tinh thể bị biến đổi gần như hoàn toàn thành các hạt tròn nhỏ. Điều này có thể ảnh hưởng đến đặc tính của vật liệu và tính từ tính của vật liệu.



**Hình 4** Kết quả SEM của vật liệu MIL-53(Fe) ở 100°C, 150°C và 180°C.

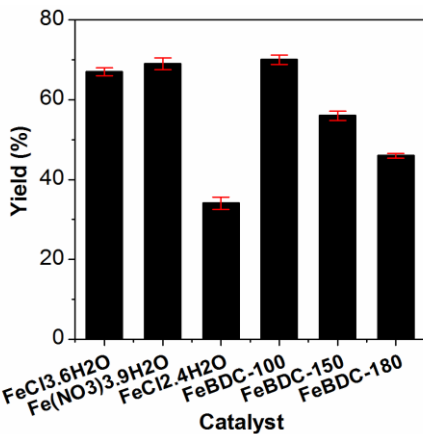
Bên cạnh việc phân tích cấu trúc vật liệu, tiến hành khảo sát đặc tính xúc tác của vật liệu cho phản ứng tổng hợp 1,4-dioxan-2-yl benzoate từ benzoic acid và 1,4-dioxane. Đầu tiên, hỗn hợp phản ứng gồm benzoic acid (0,0244g, 0,2mmol), DTBP (0,0584g, 2 equiv) và 1ml dung môi 1,4-dioxane được cho vào chai bi có dung tích 15ml với xúc tác được sử dụng là Fe-MOF 10mol%. Sau đó, hỗn hợp phản ứng được khuấy ở 100°C trong 24 giờ ở môi trường không khí và tiến hành khảo sát các điều kiện phản ứng như là nhiệt độ, phần trăm khối mol xúc tác, tỉ lệ tác chất...

Đầu tiên thực hiện phản ứng ở các nhiệt độ khác nhau. Khi thực hiện phản ứng ở nhiệt độ phòng thì phản ứng không xảy ra và khi tăng nhiệt độ lên 60°C thì hiệu suất phản ứng chỉ đạt khoảng 7%. Khi tiếp tục tăng nhiệt độ lên 80°C và 100°C thì hiệu suất phản ứng tăng lên đáng kể đạt khoảng 40% và 50%. Sau đó tiếp tục tăng nhiệt độ lên 120°C thì hiệu suất sản phẩm đạt gần 70%. Tuy nhiên, khi nhiệt độ được tăng lên 140°C thì gần như không đổi với 71% (Hình 5). Kết quả này cho thấy phản ứng chỉ xảy ra trong điều kiện được gia nhiệt.



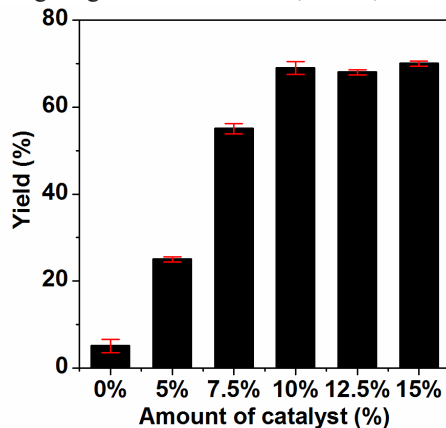
**Hình 5** Ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ chuyển hóa phản ứng

Tiếp theo, khi phản ứng được thực hiện với các loại xúc tác khác nhau như: Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, FeBDC-100, FeBDC-150 và FeBDC-180, vật liệu FeBDC-100 thể hiện hoạt tính tốt nhất đạt hiệu suất 70%, trong khi đó cũng là vật liệu FeBDC nhưng được tổng hợp ở điều kiện nhiệt độ cao hơn ở 150°C và 180°C thì hiệu suất chỉ đạt 46% và 57% (Hình 6). Ngoài ra, xúc tác dị thể cũng cho hiệu suất phản ứng tương đối cao, khoảng 67% và 69%, tương ứng với FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O và Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O. Tuy nhiên, xúc tác đồng thể không có khả năng thu hồi và tái sử dụng, vì vậy xúc tác dị thể được lựa chọn làm xúc tác cho phản ứng.



**Hình 6** Ảnh hưởng của các loại xúc tác đến độ chuyển hóa phản ứng

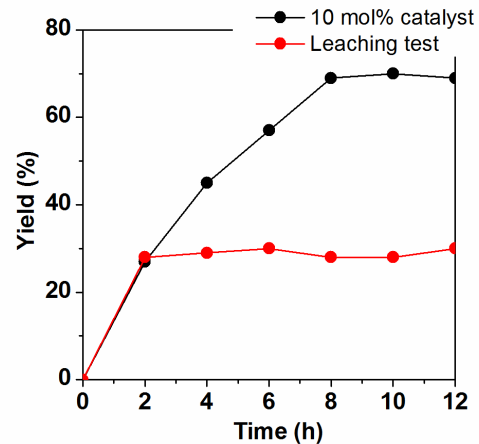
Tiến hành khảo sát hàm lượng xúc tác phản ứng ở các mức 5mol%, 7,5mol%, 10mol%, 12,5mol% và 15mol%. Kết quả cho thấy, khi thực hiện phản ứng với hàm lượng càng tăng thì hiệu suất phản ứng tăng và hiệu suất đạt kết quả tốt nhất là 70% với 10mol% xúc tác. Khi hàm lượng xúc tác tiếp tục tăng lên 12,5mol% và 15mol% thì hiệu suất phản ứng gần như không tăng với 69% và 71% (Hình 7).



**Hình 7** Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác đến độ chuyển hóa phản ứng

Trong các phản ứng hữu cơ sử dụng xúc tác rắn có một vấn đề cần được chú ý là, một số tâm hoạt tính trên xúc tác rắn có thể bị hòa tan vào pha lỏng trong quá trình phản ứng. Thực tế thì những tâm hoạt tính bị lẫn vào hỗn hợp phản ứng như thế này, trong một số trường hợp vẫn có khả năng xúc tác và cho độ chuyển hóa cao và do đó rất có thể phản ứng đã không thực sự diễn ra với quá trình xúc tác dị thể[17]. Vì vậy, để xác định xem tâm sắt bị hòa tan từ xúc tác Fe-MOF có hoạt tính đáng kể trong phản ứng ghép đôi C-O giữa benzoic acid và 1,4-dioxane hay không, tiến hành phản ứng rồi tách bỏ xúc tác rắn bằng phương pháp li tâm và dùng dịch phản ứng làm dung môi cho lần phản ứng tiếp theo với cùng điều kiện như ban đầu. Nếu lần phản ứng thứ hai này có hiệu suất đáng kể, có nghĩa là phản ứng ban đầu đã không thực sự diễn ra với quá trình xúc tác dị thể mà

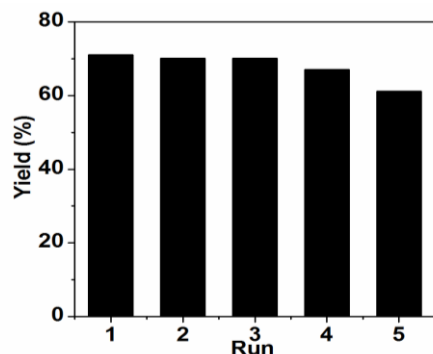
diễn ra với quá trình xúc tác đồng thể hoặc một phần dị thể - một phần đồng thể bởi tâm kim loại sắt rơi ra từ xúc tác rắn. Cụ thể, một phản ứng được thực hiện sử dụng 10mol% xúc tác Fe-MOF, ở 120°C trong dung môi 1,4-dioxane với tác chất benzoic acid sau 24 giờ trong không khí. Sau phản ứng xúc tác Fe-MOF được tách ra bằng phương pháp li tâm. Pha lỏng được dùng làm dung môi phản ứng cho phản ứng mới với điều kiện phản ứng như ban đầu. Kết quả thực nghiệm cho thấy rằng hiệu suất của pyridyl benzamide gần như không thay đổi khi phản ứng được thực hiện mà xúc tác Fe-MOF được tách bỏ (Hình 8).



**Hình 8** Kết quả kiểm tra tính dị thể của xúc tác Ni/Fe-MOF

Mặc dù một số muối đồng thể cũng có hoạt tính cao trong phản ứng ghép đôi C-O giữa benzoic acid và 1,4-dioxane để tạo ra 1,4-dioxan-2-yl benzoate, nhưng có khuyết điểm là muối đồng thể không thể thu hồi. Ngày nay, một xúc tác không chỉ cần có hoạt tính cao, mà với quan điểm “Hóa học xanh” thì xúc tác đó còn nên có khả năng thu hồi dễ dàng từ hỗn hợp phản ứng và có thể tái sử dụng vài lần mà hoạt tính thay đổi không đáng kể trước khi bị mất hoạt tính hoàn toàn. Trong khi đó, so với các hệ xúc tác đồng thể thì xúc tác rắn thể hiện những ưu điểm nhất định như dễ phân riêng xúc tác cũng như dễ thu hồi và tái sử dụng. Do đó, nghiên cứu này đã khảo sát khả năng thu hồi và tái sử dụng của xúc tác Fe-MOF trong phản ứng ghép đôi C-O giữa benzoic acid và 1,4-dioxane. Phản ứng được thực hiện ở 120°C dưới điều kiện không khí trong 24 giờ, với sự có mặt 10mol% xúc tác, chất oxy hóa TBHP 2 đương lượng. Sau phản ứng xúc tác Fe-MOF được tách ra từ hỗn hợp phản ứng bằng phương pháp li tâm, rồi rửa lại nhiều lần với DMF, ethylacetate và ethanol để loại bỏ sự hấp phụ tác chất trong xúc tác, sau đó hoạt hóa trong chân không ở 150°C sau 2 giờ. Sau khi thu hồi thì xúc tác được tái sử dụng trong phản ứng mới với điều kiện phản ứng như ban đầu. Tương tự như vậy, sau khi khảo sát vài lần thì quá trình thu hồi và tái sử dụng xúc tác Fe-MOF trong phản ứng ghép đôi C-O giữa benzoic acid và 1,4-dioxane để tạo ra 1,4-dioxan-2-yl benzoate có hoạt tính xúc tác giảm không đáng kể. Thật

vậy, hiệu suất phản ứng đạt được 62% sau 5 lần thu hồi và tái sử dụng (Hình 9).



Hình 9 Thu hồi và tái sử dụng xúc tác

## 4 Kết luận

Phản ứng ghép đôi C-O giữa benzoic acid và 1,4-dioxane ở điều kiện thuận lợi là nhiệt độ 120°C, với sự có mặt của 10mol% xúc tác Fe-MOF thì có thể đạt hiệu suất 70% sau 24 giờ. Mặt khác, xúc tác Fe-MOF sau thu hồi được kiểm tra lại các thông số hóa lý đặc trưng và kết quả cho thấy cấu trúc xúc tác vẫn được giữ vững sau phản ứng mà không bị biến đổi về cấu trúc. Những điều này, nó nói lên rằng vật liệu Fe-MOF tổng hợp được đều có tiềm năng để sử dụng như là xúc tác dị thể hiệu quả cho những phản ứng tổng hợp hữu cơ.

### Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ NTTU, đề tài mã số 2019.01.24.

## Tài liệu tham khảo

1. L. Chen, E. Shi, Z. Liu, S. Chen, W. Wei, H. Li, K. Xu, X. Wan, Bu<sub>4</sub>NI-catalyzed C-O bond formation by using a cross-dehydrogenative coupling (CDC) reaction, *Chem. - A Eur. J.* 17 (2011) 4085–4089. doi:10.1002/chem.201100192.
2. Q. Wang, H. Zheng, W. Chai, D. Chen, X. Zeng, R. Fu, R. Yuan, Copper catalyzed C-O bond formation via oxidative cross-coupling reaction of aldehydes and ethers, *Org. Biomol. Chem.* (2014). doi:10.1039/c4ob00862f.
3. G. Majji, S. Rajamanickam, N. Khatun, S.K. Santra, B.K. Patel, Generation of bis-Acyl ketals from esters and benzyl amines under oxidative conditions, *J. Org. Chem.* 80 (2015) 3440–3446. doi:10.1021/jo502903d.
4. T. Ladrak, S. Smulders, O. Roubeau, S.J. Teat, P. Gamez, J. Reedijk, Manganese-based metal-organic frameworks as heterogeneous catalysts for the cyanosilylation of acetaldehyde, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2010) 3804–3812.
5. R.J. Kuppler, D.J. Timmons, Q. Fang, J. Li, T.A. Makal, M.D. Young, D. Yuan, D. Zhao, W. Zhuang, H. Zhou, Potential applications of metal-organic frameworks, *Coord. Chem. Rev.* 253 (2009) 3042–3066.
6. G. Férey, M. Latroche, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, A. Percheron-Guégan, Hydrogen adsorption in the nanoporous metal-benzenedicarboxylate M(OH)(O<sub>2</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>)(M = Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>), MIL-53, *Chem. Commun.* (2003). doi:10.1039/b308903g.
7. J. Jia, F. Xu, Z. Long, X. Hou, M.J. Sepaniak, Metal-organic framework MIL-53(Fe) for highly selective and ultrasensitive direct sensing of MeHg<sup>+</sup>, *Chem. Commun.* (2013).
8. X.D. Do, V.T. Hoang, S. Kaliaguine, MIL-53(Al) mesostructured metal-organic frameworks, *Microporous Mesoporous Mater.* (2011).
9. F. Millange, N. Guillou, M.E. Medina, G. Férey, A. Carlin-Sinclair, K.M. Golden, R.I. Walton, Selective sorption of organic molecules by the flexible porous hybrid metal-organic framework MIL-53(Fe) controlled by various host-guest interactions, *Chem. Mater.* (2010).
10. T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration, *Chem. - A Eur. J.* (2004). doi:10.1002/chem.200305413.
11. X. Feng, H. Chen, F. Jiang, In-situ ethylenediamine-assisted synthesis of a magnetic iron-based metal-organic framework MIL-53(Fe) for visible light photocatalysis, *J. Colloid Interface Sci.* 494 (2017) 32–37. doi:10.1016/j.jcis.2017.01.060.
12. T.A. Vu, G.H. Le, C.D. Dao, L.Q. Dang, K.T. Nguyen, Q.K. Nguyen, P.T. Dang, H.T.K. Tran, Q.T. Duong, T. V. Nguyen, G.D. Lee, Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption using novel MIL-53(Fe) as a highly efficient adsorbent, *RSC Adv.* 5 (2015) 5261–5268. doi:10.1039/C4RA12326C.
13. G.T. Vuong, M.H. Pham, T.O. Do, Synthesis and engineering porosity of a mixed metal Fe<sub>2</sub>Ni MIL-88B metal-organic framework, *Dalt. Trans.* 42 (2013) 550–557. doi:10.1039/c2dt32073h.

14. E. Haque, N.A. Khan, H.J. Park, S.H. Jung, Synthesis of a metal-organic framework material, iron terephthalate, by ultrasound, microwave, and conventional electric heating: A kinetic study, *Chem. - A Eur. J.* 16 (2010) 1046–1052. doi:10.1002/chem.200902382.
15. N.D. Trinh, S.-S. Hong, Photocatalytic Decomposition of Methylene Blue Over MIL-53(Fe) Prepared Using Microwave-Assisted Process Under Visible Light Irradiation, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 15 (2015) 5450–5454. doi:10.1166/jnn.2015.10378.
16. A. Ruíz-Baltazar, R. Esparza, G. Rosas, R. Pérez, Effect of the Surfactant on the Growth and Oxidation of Iron Nanoparticles, *J. Nanomater.* 2015 (2015).
17. R. Zou, P.Z. Li, Y.F. Zeng, J. Liu, R. Zhao, H. Duan, Z. Luo, J.G. Wang, R. Zou, Y. Zhao, Bimetallic Metal-Organic Frameworks: Probing the Lewis Acid Site for CO<sub>2</sub> Conversion, *Small.* 12 (2016) 2334–2343. doi:10.1002/smll.201503741.

## Synthesis of MIL-53 (Fe) metal organic framework materials catalyzing application of C-O oxidation reaction in organic synthesis

Oanh Thi Kim Nguyen, Trinh Nguyen Duy\*

Nguyen Tat Thanh Institute of High Technology, Nguyen Tat Thanh University

\*ndtrinh@ntt.edu.com

**Abstract** MIL-53 (Fe) includes Fe metal clusters interlinked through multi-functional organic bonds to create a 3-dimensional porous network, with large empty volume and large surface area. MIL-53 (Fe) is synthesized from iron (III) chloride and terephthalic acid (H<sub>2</sub>BDC) in the presence of DMF solvent at high temperature, MIL-53 (Fe) has an octahedral structure and its surface area (BET) can be up to 4000m<sup>2</sup>/g, hole size is about 0.85 nm. Therefore, MOFs are widely used in many fields such as catalysis, adsorption and storage of gases and medicine. In this experiment, MOFs (Fe-MOF) are used as catalysts in the synthesis of 1,4-dioxan-2-yl benzoate from benzoic acid and 1,4-dioxane with 70% efficiency.

**Keywords** MOFs, 1,4-dioxan-2-yl benzoate, catalyst.