

TRANG THÔNG TIN TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ

- Nghiên cứu sinh: **NGUYỄN VĂN TÚ**

- Tên đề tài: Introducing fluorine and trifluoromethyl group into organic compounds under heterogeneous transition metal catalysis

- Chuyên ngành: Kỹ thuật Hóa học

- Mã chuyên ngành: 62.52.03.01

- Giảng viên hướng dẫn:

1. GS - TS. Phan Thanh Sơn Nam

2. TS. Trương Vũ Thanh

- Tên cơ sở đào tạo: Trường Đại học Bách khoa Thành phố Hồ Chí Minh, Đại học Quốc gia thành phố Hồ Chí Minh.

- Nội dung tóm tắt những đóng góp mới về mặt học thuật, lý thuyết và điểm mới xuất phát từ kết quả nghiên cứu và khảo sát của luận án:

Mục tiêu tổng quát của luận án này là tổng hợp các hợp chất có chứa flo trên cơ sở sử dụng xúc tác dị thể kim loại chuyển tiếp, điều mà theo tìm hiểu của nhóm nghiên cứu chưa có công trình chính thức được công bố trên tạp chí trong nước và thế giới. Điều kiện phản ứng và các hợp chất dùng cho phản ứng được lựa chọn đáp ứng các tiêu chí rẻ tiền, dễ tổng hợp, có sẵn trên thị trường, dễ thực hiện, điều kiện phản ứng êm dịu và phạm vi chất nền rộng.

Sau đây là những đóng góp chính và điểm mới của luận án:

Trong công trình nghiên cứu này, luận án đã tổng hợp thành công các hợp chất chứa fluorine sử dụng xúc tác dị thể kim loại chuyển tiếp. Cụ thể, nhóm nghiên cứu đã thực hiện phản ứng deboronation gắn nhóm CF_3 lên phân tử hợp chất boronic acid sử dụng xúc tác dị thể MOFs $Cu(INA)_2$ và phản ứng decarboxylation gắn flo vào phân tử hợp chất aliphatic acid sử dụng xúc tác dị thể hạt nano $AgFeO_2$. Theo tìm hiểu của nhóm nghiên cứu, đây là hai hướng tiếp cận mà chưa có công trình chính thức được công bố trong nước và trên thế giới.

MOFs $Cu(INA)_2$ được tổng hợp theo phương pháp nhiệt dung môi. Thông tin về cấu trúc của vật liệu này được xác định bởi các phương pháp phân tích hóa lý hiện đại như XRD, FT-IR, TGA, ICP-MS. Các kết quả phân tích cho thấy $Cu(INA)_2$ tổng hợp được có cấu trúc giống với MOF $Cu(INA)_2$ được các công trình nghiên cứu công bố trước đó. Hình dạng cấu trúc khung kim loại có hình dạng square-pyramidal với sự tồn tại của một nguyên tử oxy tự do của phân tử isonicotinic acid không tham gia liên kết vào khung hữu cơ kim loại. Ngoài ra còn có sự tương tác yếu giữa các tâm kim loại Cu trong cấu trúc khung vật liệu. Điều này làm tăng khả năng làm xúc tác cho phản ứng gắn CF_3 vốn được biết đến là rất khó thực hiện do tính ưa điện tử rất mạnh từ ba nguyên tử flo. Sử dụng MOFs $Cu(INA)_2$ vào phản ứng deboronation và gắn

CF₃ vào phân tử boronic acid là hướng tiếp cận đầu tiên trên thế giới mà chưa có công trình nào công bố trước đó.

Cũng giống như MOFs Cu(INA)₂, việc nhóm nghiên cứu tổng hợp hạt nano delafossite AgFeO₂ và ứng dụng làm xúc tác cho phản ứng decarboxylation gắn flo vào phân tử aliphatic acid cũng là hướng tiếp cận đầu tiên chưa có tiền lệ trước đó. Quy trình tổng hợp hạt nano AgFeO₂ được thực hiện bằng phương pháp đồng kết tủa sau đó vật liệu được nung ở 180°C trong 24 h. Hạt nano thu được được xác định cấu trúc bằng các phương pháp phân tích hiện đại như XRD, SEM, TEM, XRF và TGA. Kết quả phân tích cho thấy sự tương đồng trong cấu trúc của hạt nano tổng hợp với phổ chuẩn JCPDS PDF 21-1081 và các công trình công bố trước đó. Một điểm đặc biệt là hạt nano này trước đó chỉ được sử dụng trong một số ít công trình nghiên cứu ứng dụng trong hóa dược và công nghệ diệt khuẩn dựa vào tính chất của hạt nano bạc. Mặt khác, từ các kết quả nghiên cứu trước đó cho thấy kim loại bạc đóng vai trò xúc tác chính trong phản ứng decarboxylation gắn flo vào phân tử aliphatic acid, trong khi sắt được biết đến là kim loại hỗ trợ cho phản ứng decarboxylation. Do đó, ở đây nhóm nghiên cứu đã thử kết hợp hai yếu tố này lại với nhau và đã đạt được kết quả ngoài dự kiến.

Các phản ứng sử dụng hai loại vật liệu nói trên được khảo sát các điều kiện tối ưu, xúc tác được so sánh với các loại xúc tác có tiềm năng khác, phạm vi chất nền được khảo sát cho nhiều hợp chất có nhóm thế khác nhau, xúc tác được chứng minh tính dị thể và có khả năng tái sử dụng nhiều lần làm tăng tính ứng dụng của các loại xúc tác được sử dụng. Cụ thể như sau:

Phản ứng 1: Deboronation gắn CF₃ vào phân tử boronic acid sử dụng xúc tác dị thể MOFs Cu(INA)₂. Phản ứng được tiến hành ở nhiệt độ phòng trong thời gian 2 h. Hiệu suất phân tách của phản ứng cho các loại chất nền với các nhóm thế khác nhau là 40 - 80%. Xúc tác được tái sử dụng 4 lần mà hiệu suất giảm không đáng kể. Kết quả phân tích cấu trúc của xúc tác thu hồi cho thấy sự ổn định về mặt cấu trúc sau nhiều lần sử dụng.

Kết quả của phản ứng này được nhóm nghiên cứu đăng trên tạp chí ISI MOLECULAR CATALYSIS với thông tin sau đây: “Tu V. Nguyen, Toan D. Ong, Anh H.M. Lam, Vu. T. Pham, Nam T.S. Phan, Thanh Truong, *Nucleophilic trifluormethylation of aryl boronic acid under heterogeneous Cu(INA)₂ catalysis at room temperature: The catalytic copper-based protocol*. Molecular Catalysis, 2017. **436**: p. 60-66. (DOI: 10.016/j.mcat.2017.04.010) (IF = **4.0**)”

Phản ứng 2: Decarboxylation gắn flo vào phân tử aliphatic acid sử dụng xúc tác dị thể hạt nano AgFeO₂. Phản ứng được tiến hành ở nhiệt độ phòng trong thời gian 3 h. Hiệu suất phân tách của phản ứng cho các loại chất nền với các nhóm thế khác nhau là 41 - 93%. Xúc tác được tái sử dụng 6 lần mà hiệu suất phản ứng giảm không đáng kể. Kết quả phân tích cấu trúc của xúc tác thu hồi cho thấy sự ổn định về mặt cấu trúc so với mẫu sử dụng ban đầu. Vai trò xúc tác của kim loại Ag và Fe cũng được xác định thông qua các thí nghiệm thăm dò, qua đó cho thấy vai trò xúc tác chính là Ag và Fe có vai trò là tăng thêm khả năng xúc tác của Ag thông qua thúc đẩy tốc độ phản ứng decarboxylation.

Kết quả của phản ứng này được nhóm nghiên cứu đăng trên tạp chí ISI JOURNAL OF CATALYSIS với thông tin sau đây: “Tu V. Nguyen, Vu T. Pham, Tin V.T. Nguyen, Nam T.S. Phan, Thanh Truong, *Decarboxylative fluorination of aliphatic carboxylic acids under heterogeneous delafossite AgFeO₂ nanoparticle catalysis: the utilization of bimetallic cooperativity*. Journal of Catalysis, 2018. **360**: p. 270–276. (DOI: 10.1016/j.jcat.2018.02.018) (IF = 7.0)”

Các sản phẩm chính thu được trong mỗi phản ứng được xác định cấu trúc bằng GC-MS, ¹H-NMR, ¹³C - NMR và ¹⁹F - NMR.

Điểm mới của Luận án là việc lần đầu tiên sử dụng MOFs Cu(INA)₂ vào phản ứng tổng hợp gắn nhóm CF₃ vào vòng thơm của phân tử boronic acid, vốn được coi là rất khó thực hiện do tính hoạt động hóa học mạnh của nhóm CF₃, và là lần đầu tiên sử dụng hạt nano AgFeO₂ vào phản ứng gắn flo decarboxylation của phân tử aliphatic acid trong khi AgFeO₂ chưa hề có một ứng dụng nào vào lĩnh vực hóa học flo trước đó mà chỉ có một số ít công trình ứng dụng vào dược phẩm và sát khuẩn. Và đây cũng là hai hướng tiếp cận dị thể đầu tiên được công bố trên thế giới theo tìm hiểu của nhóm nghiên cứu. Các loại xúc tác được lựa chọn thể hiện mức độ tương thích rất cao với phản ứng lựa chọn, bằng chứng là phạm vi chất nền tương đối rộng, hiệu suất cao cho đa số các nhóm thế khác nhau và được tái sử dụng nhiều lần mà cấu trúc vẫn tương đối ổn định.

Tập thể giáo viên hướng dẫn

Nghiên cứu sinh

GS-TS. Phan Thanh Sơn Nam

TS. Trương Vũ Thanh

Nguyễn Văn Tú