

DOI:10.22144/ctujos.2024.469

ĐIỀU CHẾ PHỨC HỢP CỦA RUTHENIUM-INDENYLIDENE TỪ PROPARGYL ALCOHOL

Nguyễn Thị Ánh Hồng*, Nguyễn Văn Đạt và Triệu Phú Hậu

Khoa Khoa học tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ, Việt Nam

*Tác giả liên hệ (Corresponding author): ntahong@ctu.edu.vn

Thông tin chung (Article Information)

Nhận bài (Received): 28/03/2024

Sửa bài (Revised): 14/04/2024

Duyệt đăng (Accepted): 03/07/2024

Title: Preparation of ruthenium-indenylidene complex from propargyl alcohol

Author(s): Nguyen Thi Anh Hong*, Nguyen Van Dat and Trieu Phu Hau

Affiliation(s): College of Natural Sciences, Can Tho University, Viet Nam

TÓM TẮT

Hai phức hợp mới của oxygen-chelated ruthenium-indenylidene là 1 và 2, có hoạt tính trong phản ứng trùng hợp mở vòng, được tổng hợp từ các chất nền đơn giản của ruthenium: $[Ru(PPh_3)_3Cl_2]$, $[Ru(p\text{-cymene})Cl_2]_2$ hoặc $[Ru(p\text{-cymene})(PCy_3)Cl_2]$ và propargyl alcohol chỉ trong một bước. Cả hai phức hợp 1 và 2 được đánh giá hoạt tính qua phản ứng trùng hợp mở vòng của endo-dicyclopentadiene tạo thành polydicyclopentadien.

Từ khóa: Oxygen-chelated ruthenium-indenylidene, tổng hợp xúc tác, trùng hợp mở vòng

ABSTRACT

Two new oxygen-chelated ruthenium-indenylidene complexes, 1 and 2, with activity for ring-opening metathesis polymerization (ROMP), have been synthesized from simple ruthenium complexes, such as $[Ru(PPh_3)_3Cl_2]$, $[Ru(p\text{-cymene})Cl_2]_2$ or $[Ru(p\text{-cymene})(PCy_3)Cl_2]$ and propargyl alcohol in one step. Complexes 1 and 2 were evaluated by the ROMP of endo-dicyclopentadiene to form polydicyclopentadiene.

Keywords: Catalyst synthesis, oxygen-chelated ruthenium-indenylidene, ring-opening metathesis polymerization

1. GIỚI THIỆU

Oxygen-chelated ruthenium-indenylidene là phức hợp được Hoveyda và các đồng nghiệp phát triển vào năm 1998, đã chứng minh được tốc độ khơi mào phản ứng và sự tăng cường hoạt tính xúc tác - First-generation Hoveyda-Grubbs catalyst (Kingsbury et al., 1999). Trong phức hợp này, các phối tử benzylidene có một nhóm *ortho*-isopropoxy chelate gắn vào vòng benzene, chúng được sử dụng làm chất xúc tác trong nhiều phản ứng tổng hợp olefin, đặc biệt là phản ứng tổng hợp đóng vòng của các diene thẳng, diene mạch hở, enyne metathesis và polyme hóa metathesis mở vòng của cycloolefin.

Oxygen-chelated ruthenium-indenylidene là dạng xúc tác trong hệ thống xúc tác có tên gọi chung là Hoveyda-Grubbs có giá thành rất cao, đắt hơn và thời gian khơi mào phản ứng chậm hơn so với chất xúc tác Grubbs, nhưng chúng lại rất phổ biến vì độ ổn định được cải thiện (Vougioukalakis et al., 2010).

Điều này được nhận thấy rõ ràng trong khảo sát phản ứng cross-metathesis (CM) của methyl oleate và 2-methyl-2-butene do nhóm nghiên cứu của Grell thuộc trường đại học Warsaw, Balan thực hiện năm 2017. Phản ứng này diễn ra rất phức tạp có nhiều sản phẩm không mong muốn tạo thành trong quá trình thực hiện vì vậy tốc độ khơi mào phản ứng là yếu tố rất quan trọng để điều khiển phản ứng theo hướng mong muốn. Kết quả nghiên cứu của nhóm

cho thấy sử dụng Hov-I cho phản ứng cho ra sản phẩm mong muốn và hiệu suất thu hồi tốt hơn xúc tác Gr-I và Ind-I (Kajetanowicz et al., 2017).

Hiện nay, ngày càng có nhiều nghiên cứu về xúc tác của ruthenium dạng chelate indenylindene và cho thấy có nhiều hiệu quả cho chọn lọc hướng phản ứng cũng như tăng hiệu suất thu hồi. Tuy nhiên, mỗi một ligand (phối tử) trong phức mang hiệu quả tốt đối với các loại phản ứng của olefin khác nhau nên việc mở rộng và làm đa dạng các hợp chất phức cần rất nhiều đóng góp của các nhóm nghiên cứu.

Trong nghiên cứu này, phối tử benzylidene được sử dụng có một nhóm methoxy gắn vào vòng benzene tại vị trí ortho và đặc điểm phối tử có cấu trúc đối xứng. Bên cạnh đó, phối tử phosphine của phức được tiến hành thay đổi là triphenylphosphine và tricyclohexylphosphine. Vì vậy, có thể so sánh được hoạt tính của phức oxygen-chelated ruthenium-indenylidene với 2 loại phối tử phosphine khác nhau trong phản ứng polymer hóa dạng mở vòng của endo-dicyclopentadiene.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Vật liệu và thiết bị

Phổ $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ và $^{31}\text{P-NMR}$ được ghi trên máy JEOL 300 MHz (độ dịch chuyển hóa học δ được tính theo ppm, hằng số ghép cặp J tính bằng Hz). Sắc ký lớp mỏng (TLC) là bản nhôm silica gel 60 F254 (Merk) trắng sẵn, độ dày 0,2 mm. Sắc ký cột sử dụng silica gel cỡ hạt 0,040-0,063 mm (Himedia).

2.2. Tổng hợp phối tử chính 1,1-bis(3-methoxyphenyl)prop-2-yn-1-ol

2.2.1. Tổng hợp 3,3'-dinitrobenzophenone

Hỗn hợp của benzophenone (20,0 g, 109,8 mmol) với sulfuric acid đặc (110 mL) được cho vào cốc 250 mL và đặt trong chậu đá để làm lạnh đến khoảng 0°C. Tiếp theo, từng giọt hỗn hợp của nitric acid đặc (12 mL) và sulfuric acid đặc (28 mL) trong phễu nhỏ giọt được cho từ từ vào hỗn hợp trên. Hỗn hợp phản ứng sau đó được đun nóng nhẹ đến 75°C trong thời gian 30 phút. Sau đó, hỗn hợp được hạ đến nhiệt độ phòng và cho từ từ nước đá vụn vào; khi cả hỗn hợp chuyển thành dạng rắn thì ngưng cho nước đá. Chất rắn được vớt ra giấy lọc và cho thấm bớt nước, sau đó nghiền thành bột mịn và rửa lại với nước cất đến khi hết acid dư (pH của nước sau khi rửa là 7). Sau đó, bột được để tự khô trong không khí qua một ngày và kết tinh lại từ acetone (150 mL). Tinh thể tạo thành sau một đêm (khoảng 12h) được rửa với một ít acetone và rửa lại thêm một lần với

ethanol. 3,3'-Dinitrobenzophenone là sản phẩm của quá trình này với khối lượng thô là 15,3 g (56,2 mmol, 51%). Nhiệt độ nóng chảy là 148,5–150,0°C tương đương với kết quả phân tích của Klemm et al. (1958) là 148,0–149,0°C. Kết quả kiểm tra TLC với hệ dung môi chloroform/acetone theo tỷ lệ 8:1 có giá trị R_f là 0,8. Phổ $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ_{H} ppm): 8,60 (2H, t, J 1,9 Hz, C2-H và C2'-H), 8,49 (2H, dt, J 2,0 và 8,1 Hz, ArH), 8,12 (2H, d, J 7,7 Hz, ArH) và 7,75 (2H, t, J 7,9 Hz, C5-H và C5'-H). Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , δ_{C} ppm): 191,7, 148,4, 137,7, 135,2, 130,1, 127,5, 124,6.

Từ kết quả phân tích phổ cho thấy chất kết tinh lại từ acetone là **3,3'-dinitrobenzophenone** sạch để có thể thực hiện phản ứng trong giai đoạn tiếp theo.

2.2.2. Tổng hợp 3,3'-Dimethoxybenzophenone

Bước 1: Hỗn hợp gồm 3,3'-dinitrobenzophenone (2,0 g, 7,4 mmol), $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (9,9 g, 44,1 mmol) trong hydrochloric acid đặc (14 mL) trong bình cầu cổ rộng 100 mL có chứa cá từ và kết nối cổ bình với ống dẫn khí qua hệ dầu. Dầu khí thoát ra được đặt trong cốc 250 mL có chứa 100 mL dung dịch NaOH 20% để loại khí HCl. Bình phản ứng thì đặt trong chậu dầu silicone và gia nhiệt đến 70°C trong 6h khuấy liên tục. Tinh thể của benzophenone-3,3'-diammonium chlorostannate tạo thành có màu vàng sẫm và được lọc khỏi hỗn hợp sau khi dừng phản ứng với khối lượng thu được là 12,0 g. Sản phẩm được dùng ở bước tiếp theo mà không cần làm sạch.

Bước 2: Tất cả sản phẩm ở bước 1 được cho vào bình cầu 2 cổ rộng (100 mL), thêm hydrochloric acid đặc (14 mL) và cá từ. Hỗn hợp được làm lạnh trong chậu đá đến 0°C và cho khuấy ở tốc độ 400 vòng/phút. Sau đó, dung dịch của sodium nitrite (1,0 g, 14,5 mmol) trong 4 mL nước cất trong phễu nhỏ giọt được cho từng giọt vào hỗn hợp trong bình cầu, một cổ khác của bình cầu được kết nối đường dẫn khí qua dung dịch NaOH 20% như giai đoạn 1. Sau khi hoàn thành, hỗn hợp được tiếp tục khuấy thêm 1h ở 0°C. Sản phẩm tạo thành là chất rắn màu vàng được lọc nhanh khi đang lạnh, kể đến chuyển tất cả chất rắn sau khi lọc vào cốc chịu nhiệt 100 mL rồi đặt trong chậu đá giữ lạnh; cho từng lượng nhỏ chất rắn này vào cốc 100 mL có chứa 40 mL sulfuric acid 1 N đang được đun sôi; khi hoàn tất tiếp tục giữ sôi hỗn hợp thêm vài phút, dung dịch có màu đỏ sẫm. Màu của dung dịch được khử bằng cách cho thêm 2,0 g than hoạt tính vào, khuấy đều hỗn hợp đang nóng có chứa than bằng đũa thủy tinh và lọc ngay khi dung dịch còn nóng để tránh sản phẩm kết tinh.

Dung dịch sau khi lọc được hạ nhiệt độ từ từ trong không khí đến nhiệt độ phòng. Tinh thể được tạo thành trong quá trình làm nguội và có màu vàng. Khi dung dịch nguội hoàn toàn, tinh thể được thu gom qua phễu lọc và rửa với nước cất 3 lần để loại acid dư (đến pH = 7). Sản phẩm là 3,3'-dihydroxybenzophenone được làm khô trong không khí qua một ngày có khối lượng 1,0 g (4,7 mmol, 43% sau 2 bước). Nhiệt độ nóng chảy là 161,5–163,0°C tương đương với kết quả phân tích của nhóm nghiên cứu Hejaz (2004) là 161,0–163,0°C.

Bước 3: Hỗn hợp của 3,3'-dihydroxybenzophenone (1,0 g, 4,7 mmol), potassium carbonate (2,6 g, 18,7 mmol) trong 80 mL acetone được chứa trong bình cầu 250 mL có 2 cổ rộng có cả từ: một cổ kết nối hệ hoàn lưu; và một cổ đặt phễu nhỏ giọt có chứa dimethyl sulfate (1,8 mL, 2,4 g, 18,7 mmol). Bình được đặt trong chậu dầu silicone và thực hiện khuấy từ gia nhiệt trong lúc cho từ từ dimethyl sulfate từ phễu xuống bình. Khi hoàn tất và nhiệt độ đạt 60°C thì bình phản ứng được giữ trong điều kiện này trong 16h. Sau đó, hỗn hợp được để nguội đến nhiệt độ phòng là lọc bỏ chất rắn, rửa với acetone (3×10 mL). Nước lọc được thu gom và đuổi dung môi bằng hệ thống cô quay. Dịch chất còn lại được làm sạch bằng phương pháp sắc ký cột (SiO₂) với dung môi rửa giải là ethyl acetate/*n*-hexane. Chất dầu màu vàng 3,3'-dimethoxybenzophenone có khối lượng là 946,0 mg sau khi làm sạch và đuổi dung môi hoàn toàn với hiệu suất của bước này là 94%. Phổ ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ_H ppm): 7,31–7,38 (6H, m), 7,09–7,13 (2H, m), 3,84 (6H, s). Phổ ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, δ_C ppm): 196,2, 159,6, 138,9, 129,2, 122,8, 118,8, 114,3, 55,5.

2.2.3. Tổng hợp 1,1-bis(3-methoxyphenyl)prop-2-yn-1-ol

Bước 1: Dung dịch của trimethylsilylacetylene (244,0 mg, 2,5 mmol) trong 15 mL tetrahydrofuran (THF) chứa trong bình cầu 100 mL có cả từ được niêm chặt bằng nút septum và có gắn bóng chứa khí N₂ khô. Bình phản ứng được hạ nhiệt độ đến -78°C và khuấy 200 vòng/phút trong 15 phút để nhiệt độ bình được ổn định ở nhiệt độ này. Kế đến, *n*-BuLi (2,38 M, 1,05 mL, 2,5 mmol) được cho từng giọt bằng ống tiêm thủy tinh; sau đó tiếp tục khuấy hỗn hợp trong 1h ở cùng điều kiện. Tiếp theo, dung dịch 3,3'-dimethoxybenzophenone (500,0 mg, 2,1 mmol) trong THF (10 mL) được bơm từ từ vào bình phản ứng qua ống tiêm, sau khi hoàn thành bơm chất thì bình phản ứng được lấy ra và làm ấm từ từ đến nhiệt độ phòng trong không khí. Sau đó, hỗn hợp giữ

ở nhiệt độ phòng và khuấy liên tục trong 16h. Dừng phản ứng bằng cách cho từ từ dung dịch bão hòa NH₄Cl (10 mL), sau đó chuyển tất cả qua bình chiết 250 mL và rửa bình phản ứng với ethyl acetate nhiều lần với thể tích bằng thể tích dung dịch. Thực hiện chiết với ethyl acetate: lớp dung môi được cho vào bình tam giác 250 mL, lớp nước bên dưới tiếp tục chiết với ethyl acetate thêm 2 lần (20 mL×2). Lớp dung môi chiết có chứa chất cần thu được gom lại và chiết một lần với dung dịch bão hòa NaCl (10 mL), sau đó làm khô dung dịch chiết bằng Na₂SO₄ khan. Lọc bỏ lớp muối và rửa với ethyl acetate (5 mL×2), sau đó đuổi dung môi bằng phương pháp cô quay thì thu được chất dầu màu vàng (844,0 mg).

Bước 2: Chuyển toàn bộ chất thu được cho vào bình cầu 50 mL có cổ rộng chứa cả từ. Rửa bình chứa chất với methanol (MeOH) nhiều lần và gom chung vào bình phản ứng đến thể tích 25 mL. Sau đó, K₂CO₃ (570,0 mg, 4,1 mmol) được thêm vào bình phản ứng, rồi cổ bình kết nối với bóng khí N₂. Hỗn hợp được khuấy ở nhiệt độ phòng với tốc độ 400 vòng/phút. Sau khi phản ứng kết thúc sau 4h thì ngừng phản ứng bằng cách cho dung dịch bão hòa NH₄Cl (5 mL), sau đó chuyển tất cả qua bình chiết 250 mL và rửa bình phản ứng với dichloromethane nhiều lần với thể tích bằng thể tích dung dịch. Thực hiện chiết với dichloromethane: lớp dung môi được cho vào bình tam giác 250 mL, lớp nước bên trên tiếp tục chiết với dichloromethane thêm 2 lần (10 mL×2). Lớp dung môi chiết có chứa chất cần thu được gom lại và chiết một lần với dung dịch bão hòa NaCl (10 mL), sau đó làm khô dung dịch chiết bằng Na₂SO₄ khan. Lọc bỏ lớp muối và rửa với dichloromethane (5 mL×2), sau đó đuổi dung môi bằng phương pháp cô quay thì thu được chất dầu màu vàng. Dịch chất còn lại được làm sạch bằng phương pháp sắc ký cột (SiO₂) với dung môi rửa giải là ethyl acetate/*n*-hexane tỷ lệ 1:15. Chất dầu màu vàng 1,1-bis(3-methoxyphenyl)prop-2-yn-1-ol có khối lượng là 423,0 mg sau khi làm sạch và đuổi dung môi hoàn toàn với hiệu suất là 76% cả 2 bước. Phổ ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ_H ppm): 7,19–7,29 (6H, m), 6,81–6,85 (2H, m), 3,81 (6H, s), 3,01 (1H, s), 2,88 (1H, s). Phổ ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, δ_C ppm): 159,5, 145,9, 129,3, 118,4, 113,2, 111,8, 86,3, 75,3, 74,1, 55,2.

2.3. Tổng hợp xúc tác oxygen-chelated ruthenium-indenylidene

2.3.1. Oxygen-chelated ruthenium indenylidene triphenylphosphine (1)

Cho vào bình cầu cổ rộng có cả từ đã được khử không khí và làm khô bằng cách nạp N₂ vào; sau đó

cho nhanh 50,0 mg $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (0,052 mmol), thêm THF (14,5 mL) và 16,7 mg phối tử chính **1,1-bis(3-methoxyphenyl)prop-2-yn-1-ol** (0,062 mmol) và đặt bình phản ứng bằng nút septum có gắn bóng khí N_2 . Bình phản ứng được đặt trong chậu dầu silicone và đun hoàn lưu có khuấy từ gia nhiệt đến 60°C . Phản ứng được thực hiện trong 3,5h ở nhiệt độ này, dung dịch phản ứng có màu đỏ sẫm. Tiếp theo, bình phản ứng được để nguội đến nhiệt độ phòng. Khi phản ứng kết thúc, đuổi dung môi bằng phương pháp cô quay và làm khô dưới áp suất thấp. Khối lượng sản phẩm thô thu được là 66,7 mg. Sản phẩm thô được sử dụng để thực hiện phản ứng trong giai đoạn tiếp theo. Sản phẩm được làm sạch để phân tích phổ cộng hưởng từ bằng cách sau: Bình phản ứng được nạp N_2 và thêm 205,9 mg CuCl (2,1 mmol) cùng với 5 mL dichloromethane khan để loại bỏ PPh_3 . Hỗn hợp trong bình được khuấy ở nhiệt độ phòng khoảng 3h. Đuổi dung môi bằng phương pháp cô quay thu được một hỗn hợp rắn hơi sệt, kế tiếp thêm 5 mL hỗn hợp dung môi toluene/*n*-hexane có tỷ lệ 4/1 vào hỗn hợp này để loại bỏ $\text{CuCl} \times \text{PPh}_3$ polymer hình thành trong phản ứng. Sau đó, lọc bỏ phần rắn của polymer và thu dung dịch lọc. Tiếp tục, hỗn hợp dung môi trên được thêm vào dung dịch lọc để loại bỏ polymer (thực hiện 2 lần nữa); kế tiếp đuổi dung môi và làm khô dưới áp suất thấp thì thu được chất rắn có khối lượng là 10,9 mg (0,016 mmol, 31%). Kết quả phân tích các phổ cho thấy đây là oxygen-chelated ruthenium indenylidene triphenylphosphine (**1**). Phổ $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ_{H} ppm): 7,70–7,67 (6H, m), 7,56 (3H, s), 7,51–7,42 (7H, m), 7,24–7,22 (2H, m), 7,16 (1H, s), 7,06 (2H, d, *J* 4,35 Hz), 6,95 (1H, s), 6,70 (1H, d, *J* 4,4 Hz), 6,03 (1H, s), 3,87 (6H, d). Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , δ_{C} ppm): 195,34 (s, $\text{Ru}=\text{C}$), 163,53 (s), 160,11, 159,48, 146,11, 134,13, 133,83, 131,77, 131,62, 129,68, 128,25, 128,08, 124,53, 124,33, 124,13, 119,33, 115,43, 112,48, 110,74, 110,02, 55,69, 55,20. Phổ $^{31}\text{P-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , rel. ext. H_3PO_4 , δ_{P} ppm): 30,6 ppm.

2.3.2. Oxygen-chelated ruthenium indenylidene tricyclohexylphosphine (**2**)

Phương pháp A: cho vào bình cầu cổ rộng có cá từ đã được khử không khí và làm khô bằng cách nạp N_2 vào; sau đó cho nhanh 22,9 mg $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})_2]$ (0,038 mmol), thêm THF (2 mL) và 20,1 mg phối tử chính **1,1-bis(3-methoxyphenyl)prop-2-yn-1-ol** (0,075 mmol), 21,1 mg tricyclohexylphosphine (0,075 mmol) và đặt bình phản ứng bằng nút septum có gắn bóng khí N_2 ; bình phản ứng được đặt trong chậu dầu silicone và đun hoàn lưu có khuấy từ gia nhiệt đến 60°C . Phản ứng

được thực hiện trong 16h ở nhiệt độ này, dung dịch phản ứng có màu đỏ sẫm; bình phản ứng được để nguội đến nhiệt độ phòng. Khi phản ứng kết thúc, đuổi dung môi bằng phương pháp cô quay và làm khô dưới áp suất thấp. Khối lượng sản phẩm thô thu được là 51 mg. Sản phẩm thô được sử dụng để thực hiện phản ứng trong giai đoạn tiếp theo. Sản phẩm được làm sạch để phân tích phổ cộng hưởng từ bằng phương pháp sắc ký cột (SiO_2) với dung môi rửa giải là dichloromethane. Băng tần màu đỏ trên cột sắc ký được thu và sau đó đuổi dung môi bằng cách cô quay. Khối lượng sản phẩm **2** là 17,4 mg (0,024 mmol, 33%).

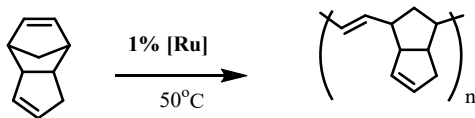
Phương pháp B: cho vào bình cầu cổ rộng có cá từ đã được khử không khí và làm khô bằng cách nạp N_2 vào; sau đó cho nhanh 44 mg $\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})(\text{PCy}_3)$ (0,075 mmol), thêm THF (2 mL) và 20,1 mg phối tử chính **1,1-bis(3-methoxyphenyl)prop-2-yn-1-ol** (0,075 mmol) và đặt bình phản ứng bằng nút septum có gắn bóng khí N_2 . Thực hiện phản ứng và làm sạch tương tự phương pháp A. Khối lượng sản phẩm **2** là 30,6 mg (0,0435 mmol, 58%).

Kết quả phân tích phổ của sản phẩm **2** cho thấy cả 2 phương pháp đều cho cùng một chất (**2**). Phổ $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ_{H} ppm): 7,52–7,37 (2H, m), 7,28–7,11 (4H, m), 7,03–6,73 (5H, m), 6,48 (0,5H, s), 3,87–3,73 (10H, m), 2,33–2,21 (3H, m), 1,95–1,86 (11H, m), 1,78–1,55 (9H, m), 1,544–1,13 (14H, m). Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , δ_{C} ppm): 285,6 (d, $J_{\text{Ru-C}}$ 10,4 Hz, $\text{Ru}=\text{C}$), 160,3, 159,7, 159,2, 145,3, 143,1, 138,8, 136,6, 134,8, 129,9, 129,3, 128,9, 127,4, 121,1, 120,4, 119,4, 115,7, 114,3, 114,0, 111,9, 111,0, 107,9, 55,5, 35,9, 35,5, 29,6, 27,5, 27,3, 26,0. Phổ $^{31}\text{P-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , rel. ext. H_3PO_4 , δ_{H} ppm): 51,7 ppm.

2.4. Thử hoạt tính trên phản ứng trùng hợp

Từ năm 1950, phản ứng trùng hợp mở vòng (Ring opening metathesis polymerization – ROMP) đã được áp dụng để điều chế nhiều loại polymer khác nhau và tạo ra một số vật liệu quan trọng trong công nghiệp. Ví dụ, gel polydicyclopentadiene (PDCPD) - một loại polymer không hòa tan, có liên kết ngang cao, được điều chế thông qua phản ứng ROMP của dicyclopentadiene – DCPD (Lepine, 2007; Leitgeb, 2010; Leimgruber, 2015) đã thu hút nhiều sự chú ý do dễ chế tạo, chi phí vật liệu thấp, khả năng xử lý và khả năng sửa đổi sau polymer hóa trên các olefin còn lại (Perring, 2010). Các đặc tính vật lý và hóa học thuận lợi của PDCPD (Chen et al., 2016) bao gồm mô đun cao, độ bền tuyệt vời và khả

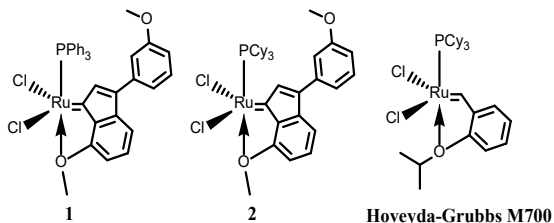
năng kháng hóa chất, đã tạo động lực để áp dụng vật liệu này trong các lĩnh vực khác nhau.



Dicyclopentadiene

Hình 1. Phản ứng trùng hợp mở vòng của dicyclopentadiene

Phản ứng ROMP của dicyclopentadiene (Hình 1) được thực hiện với hai xúc tác được tổng hợp (1 và 2) so sánh với khả năng xúc tác của Hoveyda-Grubbs M700 (Hình 2) trong phản ứng này. Một gram DCPD được chứa trong ống nghiệm có nắp đã đuổi oxygen bằng khí N₂, tiếp tục cho thêm 10,0 mg xúc tác [Ru] (trong 0,1 mL dichloromethane) và khuấy nhẹ hỗn hợp nhanh tay. Phản ứng được thực hiện ở 50°C, trạng thái polymer hóa dựa vào tình trạng đông cứng sau thời gian phản ứng.



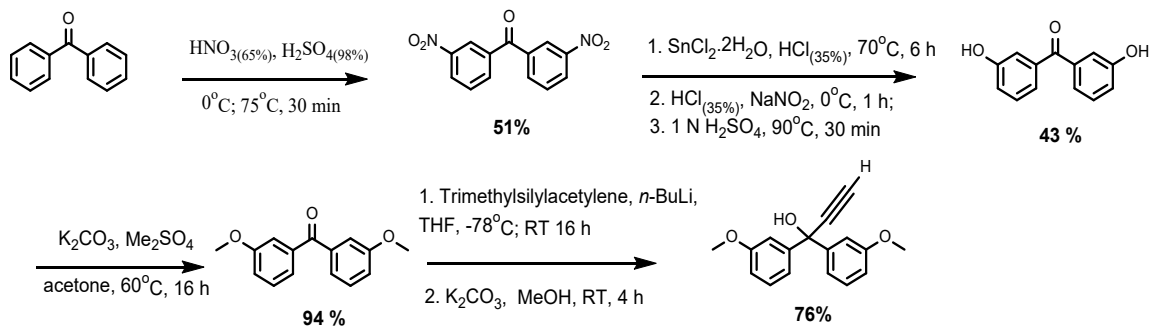
Hình 2. Cấu trúc của các phức hợp 1, 2 và Hoveyda-Grubbs M700

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Trong thiết kế này, propargyl alcohol được chọn làm phối tử chính để điều chế phức hợp oxygen-chelated ruthenium indenylidene. Benzophenone, một chất thương mại rẻ tiền với cấu trúc 2 vòng benzene nối với nhau bằng nhóm carbonyl là một

khung sườn tốt cho việc thiết kế phối tử chính (Hình 3). Theo quy trình của nhóm nghiên cứu Hejaz (2004), việc tổng hợp 3,3'-dihydroxybenzophenone từ benzophenone được thực hiện qua 4 bước mà không cần làm sạch: bước đầu tiên nitro hóa với hiệu suất 51% sau khi kết tinh trong acetone và được kiểm chứng cấu trúc bằng phổ ¹H và ¹³C-NMR; bước tiếp theo khử nhóm nitro với SnCl₂.2H₂O trong HCl đặc, sau đó tiếp tục chuyển hóa thành diazonium bằng hỗn hợp NaNO₂/HCl đặc; bước cuối cùng hydroxylation với dung dịch H₂SO₄ loãng đun sôi. Hiệu suất tổng hợp ở 3 bước này đạt 43% và sản phẩm được kiểm chứng bằng nhiệt độ nóng chảy là 161,5–163,0°C tương đương với kết quả phân tích của nhóm nghiên cứu Hejaz (2004) là 161,0–163,0°C.

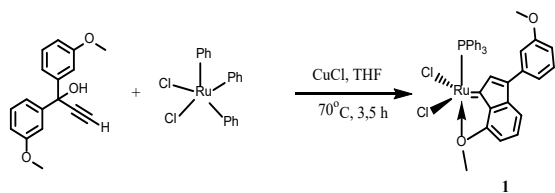
Tiếp theo là quá trình methylation với dimethylsulfide (Me₂SO₄) và potassium carbonate trong acetone với hiệu suất lên đến 94% sau khi làm sạch. Hợp chất được kiểm chứng cấu trúc qua phổ proton và carbon. Cuối cùng, nhóm acetylene được thêm vào cấu trúc bằng phản ứng với lithium trimethylsilylacetylide/THF được chuẩn bị ở -78°C, sau đó phản ứng được tiếp diễn tại nhiệt độ phòng. Nhóm trimethylsilyl bị loại bỏ bằng K₂CO₃ trong methanol và tạo thành propargyl alcohol. Tổng hiệu suất phản ứng ở cả 2 bước đạt đến 76%; và sản phẩm được xác định cấu trúc qua phân tích phổ cộng hưởng từ hạt nhân. Từ phổ proton trong dung môi CDCl₃ cho thấy cộng hưởng đặc trưng của nhóm alcohol (mũi đơn, 2,88 ppm) và nhóm acetylenic (mũi đơn, 3,01 ppm), trong khi đó sự cộng hưởng của các proton của nhóm methoxy xuất hiện dưới dạng mũi đơn ở 3,81 ppm. Phổ ¹³C-NMR của sản phẩm có tổng cộng 10 mũi trong đó có hai mũi đơn ở 86,3 và 75,3 ppm tương ứng với các nguyên tử carbon acetylenic.



Hình 3. Tổng hợp phối tử chính 1,1-bis(3-methoxyphenyl)prop-2-yn-1-ol từ benzophenone

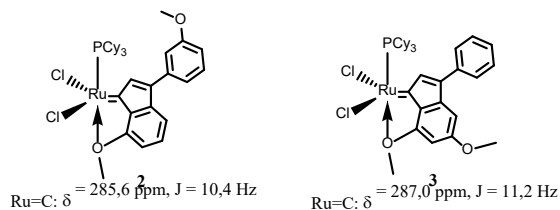
RT: nhiệt độ phòng.

Cho đến nay thì các thiết kế xúc tác với phối tử indenylidene vẫn rất được chú trọng trong các nghiên cứu về phản ứng cross-metathesis (Holtcamp et al., 2011, 2012; Jimenez et al., 2012; Kabro et al., 2010, 2012; Yu et al., 2015). Lấy cảm hứng từ các chất xúc tác Hoveyda với cấu trúc aryl-ether-chelated, phức ruthenium mới 2 (Sơ đồ 2) mang phối tử bidentate (k^2O,C)-methoxy indenylidene đã được tổng hợp. Propargyl alcohol phản ứng với $RuCl_2(PPh_3)_3$ trong THF khi hoàn lưu ($70^\circ C$) và kết quả là phức 1 được hình thành (Hình 3). Trong quá trình tổng hợp này, $Cu(I)Cl$ được sử dụng làm chất loại bỏ phosphine, nó còn đóng vai trò là chất xúc tác để tạo ra liên kết chelate của $Ru-O$. Với hiệu suất là 31% sau khi được làm sạch, sản phẩm được phân tích phổ carbon trong $CDCl_3$ và cho thấy tín hiệu của liên kết $Ru=C$ là một mũi đơn ($\delta = 195,34$ ppm) và độ dịch chuyển trên phổ phosphor là 30,6 ppm.



Hình 4. Tổng hợp oxygen-chelated ruthenium indenylidene triphenylphosphine 1

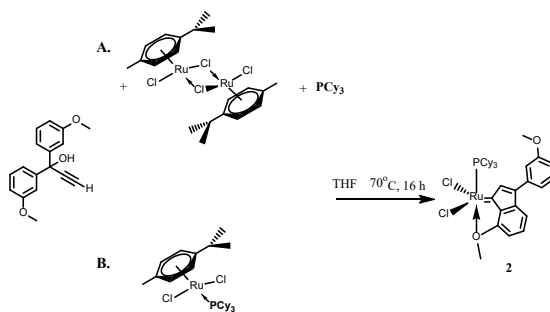
Phức hợp 2 có cấu trúc gần giống như 1 nhưng phối tử phosphine được thay đổi, vì vậy chất nền cho phản ứng tổng hợp 2 được dùng là $[RuCl_2(\eta^6-p\text{-cymene})]_2$ và $RuCl_2(p\text{-cymene})(PCy_3)$ với điều kiện dung môi, nhiệt độ và thời gian phản ứng như nhau (Sơ đồ 2). Tuy nhiên, kết quả cho thấy khi sử dụng $RuCl_2(p\text{-cymene})(PCy_3)$ lại cho hiệu suất tổng hợp khá tốt, cao hơn dùng $[RuCl_2(\eta^6-p\text{-cymene})]_2$ lần lượt là 58% và 33% sau khi làm sạch.



Hình 5. So sánh độ dịch chuyển hóa học ^{13}C -NMR của 2 và 3

Kết quả phân tích ^{31}P -NMR của mẫu thô 2 cho 2 tín hiệu ở 51,7 và 53,2 ppm với tỉ lệ tích phân là 1,0:0,8. Khi tiến hành làm sạch bằng phương pháp sắc ký cột chỉ thu được mẫu sạch có tín hiệu ^{31}P -NMR là 51,7 ppm. Phức hợp 2 được phân tích ^{13}C -NMR cho thấy một mũi đôi có hằng số ghép 10,4

Hz tại vị trí 285,6 ppm. So sánh kết quả này với dữ liệu phân tích cấu trúc của 3 (Jimenez et al., 2012) cho thấy có sự tương đồng (Hình 4), chúng tỏ có sự hình thành liên kết $Ru=C$ và $Ru-O$.



Hình 6. Tổng hợp oxygen-chelated ruthenium indenylidene tricyclohexylphosphine (2) (A – 33%, B – 58%)

Hai phức hợp 1 và 2 được tổng hợp có cấu trúc khá gần với Hoveyda-Grubbs thế hệ thứ nhất (Hoveyda-Grubbs M700), do đó dự đoán khả năng hoạt động cũng khá tương đồng. Điều này được thấy rõ trong phản ứng ROMP của DCPD (Hình 1) với điều kiện phản ứng như nhau cho kết quả khảo sát như Bảng 1.

Bảng 1. Khảo sát phản ứng ROMP của DCPD

Xúc tác	^{31}P -NMR (ppm)	Thời gian phản ứng – trạng thái
Hoveyda-Grubbs M700	60,6	6h – rất cứng
1	30,5	6h – khá cứng
Mẫu thô 2	53,2 : 51,7	6 h – khá cứng
2	51,7	6 h – rất cứng

Trạng thái của polymer cho biết mức độ polymer hóa diễn ra tốt hay không: không có phản ứng hoặc phản ứng rất chậm nếu hỗn hợp sau đó ở dạng lỏng hoặc gel; hỗn hợp rất cứng cho thấy phản ứng diễn ra gần như hoàn toàn. Xúc tác cho phản ứng được kiểm chứng phổ ^{31}P -NMR trước khi sử dụng khảo sát phản ứng ROMP. Độ dịch chuyển hóa học của các xúc tác trong $CDCl_3$ tương ứng là 60,6 ppm - Hoveyda-Grubbs M700 (Sauvage, 2009), 30,5 ppm – phức hợp 1, 51,7 ppm – phức hợp 2.

Bảng 1 cho thấy 1 và 2 có hoạt tính cho phản ứng ROMP của DCPD khá tốt sau thời gian 6h so với Hoveyda-Grubbs M700. Phức hợp 2 khi chưa làm sạch (mẫu thô) tạo dạng polymer không hoàn toàn trong 6h. Và sau khi làm sạch tách chất có hàm lượng cao hơn với độ dịch chuyển hóa học trong phổ ^{31}P -NMR ở 51,7 ppm thì cho tốc độ phản ứng nhanh hơn, polymer hóa hoàn toàn sau 6h (rất cứng).

Vì lý do này nên phức hợp **2** được tiếp tục khảo sát hoạt tính dựa trên phản ứng ROMP với DCPD theo hàm lượng xúc tác (Bảng 2). Cùng hàm lượng của **2** như Bảng 1 nhưng khi để phản ứng ở nhiệt độ phòng (25°C) thì thời gian phản ứng như nhau (6h) nhưng khả năng polymer hóa rất kém. Tuy nhiên, tốc độ phản ứng trùng hợp tăng lên khi tăng hàm lượng chất **2** lên 2% (50°C, 2,5h) và giảm mạnh khi chỉ còn 0,5% và 0,25% (lần lượt là 20h và 144h). Việc tối ưu hóa thêm quá trình trùng hợp là cần thiết để cải thiện hiệu suất polymer hóa. Phức hợp **2** đã thể hiện các tính năng chính của chất xúc tác tiềm ẩn cho quá trình trùng hợp, nghĩa là hoạt tính rất thấp ở nhiệt độ phòng được phục hồi khi kích hoạt nhiệt và tốc độ phản ứng diễn ra nhanh hơn khi tăng hàm lượng của **2**.

Bảng 2. Khảo sát hoạt tính của 2 theo hàm lượng

Hàm lượng	Nhiệt độ	Thời gian phản ứng – trạng thái
1%	25°C	6h – gel lỏng
2%	50°C	2,5h – rất cứng
0,5%	50°C	20h – gel lỏng
0,25%	50°C	144h – gel rất lỏng

TÀI LIỆU THAM KHẢO (REFERENCES)

Chen, J., Burns, F. P., Moffitt, M. G., & Wulff, J. E. (2016). Thermally Crosslinked Functionalized Polydicyclopentadiene with a High T_g and Tunable Surface Energy. *ACS Omega*, *1*(4), 532-540. <https://doi.org/10.1021/acsomega.6b00193>

Hejaz, H. A., Woo, L. L., Purohit, A., Reed, M. J., & Potter, B. V. (2004). Synthesis, in vitro and in vivo activity of benzophenone-based inhibitors of steroid sulfatase. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, *12*(10), 2759-2772. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2004.02.040>

Holtcamp, M. W., Faler, C. A., Huff, C. P., Bedoya, M. S., & Hagadorn, J. R. (2011). *US Patent*, US 2011/0112349.

Holtcamp, M. W., Faler, C. A., Huff, C. P., Bedoya, M. S., & Hagadorn, J. R. (2012). *US Patent*, US 2012/0289729.

Jimenez, L. R., Tolentino, D. R., Gallon, B. J., & Schrodi, Y. (2012). Development of a method for the preparation of ruthenium indenylidene-ether olefin metathesis catalysts. *Molecules*, *17*(5), 5675-5689. <https://doi.org/10.3390/molecules17055675>

4. KẾT LUẬN

Các chất xúc tác thay thế phối tử phosphine với cùng cấu trúc phối tử indenylidene chelate hóa oxygen là một trong những nghiên cứu gần đây để làm đa dạng thiết kế các chất xúc tác oxygen-chelated ruthenium trong tương lai. Ngoài ra, việc biến đổi propargyl alcohol (cần thiết để tạo ra indenylidene) có thể cải thiện hoạt tính xúc tác. Nghiên cứu sâu hơn có thể tập trung vào: thứ nhất là chelate hóa oxygen có thể được thay thế bằng nhóm N, S,...; thứ 2 là kiểm soát hơn nữa tốc độ khởi đầu thông qua hoạt hóa nhiệt, cảm ứng quang học hoặc hóa học; vì chất xúc tác ruthenium được chelate hóa bằng oxygen cho thấy tốc độ khởi đầu tương đối gần với Hoveyda-Grubbs M700.

Chất xúc tác indenylidene được chelate hóa bằng oxygen cho thấy khả năng trùng hợp khá tốt đối với DCPD. Có thể tiến hành nghiên cứu sâu hơn để so sánh với cấu trúc không có oxygen-chelate và so sánh hoạt tính trong các phản ứng cross-metathesis của olefin.

LỜI CẢM ƠN

Chúng tôi xin gửi lời cảm ơn sâu sắc tới Trường Đại học Cần Thơ vì đã hỗ trợ tài chính cho nghiên cứu “Tổng hợp xúc tác phức hợp oxygen-chelated ruthenium-indenylidene” - Mã số: T2023-10.

Kabro, A., Roisnel, T., Fischmeister, C., & Bruneau, C. (2010). Ruthenium-indenylidene olefin metathesis catalyst with enhanced thermal stability. *Chemistry—A European Journal*, *16*(40), 12255-12261. <https://doi.org/10.1002/chem.201001659>

Kabro, A., Ghattas, G., Roisnel, T., Fischmeister, C., & Bruneau, C. (2012). New ruthenium metathesis catalysts with chelating indenylidene ligands: Synthesis, characterization and reactivity. *Dalton Transactions*, *41*(13), 3695-3700. <https://doi.org/10.1039/c2dt12271e>

Kajetanowicz, A., & Grela, K. (2017). Catalysis Science & Technology. *Catalysis*, *7*(6), 1269-1450. <https://doi.org/10.1039/C6CY02623K>

Kingsbury, J. S., Harrity, J. P., Bonitatebus, P. J., & Hoveyda, A. H. (1999). A recyclable Ru-based metathesis catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, *121*(4), 791-799. <https://doi.org/10.1021/ja983222u>

Klemm, L. H., Mann, R., & Lind, C. D. (1958). Syntheses of 3, 3'-Dimethoxybenzophenone. Para Substitution in Acylation of the Organocadmium Reagent from m-Haloanisoles 1,

2. *The Journal of Organic Chemistry*, 23(3), 349-353. <https://doi.org/10.1021/jo01097a007>
- Leimgruber, S., & Trimmel, G. (2015). Olefin metathesis meets rubber chemistry and technology. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 146, 1081-1097. <https://doi.org/10.1007/s00706-015-1501-0>
- Lepine, O., Birot, M., & Deleuze, H. (2007). Elaboration of open-cell microcellular nanocomposites. *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry*, 45(18), 4193-4203. <https://doi.org/10.1002/pola.22160>
- Leitgeb, A., Wappel, J., & Slugovc, C. (2010). The ROMP toolbox upgraded. *Polymer*, 51(14), 2927-2946. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.05.002>
- Perring, M., Long, T. R., & Bowden, N. B. (2010). Epoxidation of the surface of polydicyclopentadiene for the self-assembly of organic monolayers. *Journal of Materials Chemistry*, 20(39), 8679-8685. <https://doi.org/10.1039/C0JM01999B>
- Sauvage, X., Demonceau, A., & Delaude, L. (2009). Imidazol (in) ium-2-carboxylates as N-Heterocyclic Carbene Precursors for the Synthesis of Second Generation Ruthenium Metathesis Catalysts. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 351(11-12), 2031-2038. <https://doi.org/10.1002/adsc.200900422>
- Vougioukalakis, G. C., & Grubbs, R. H. (2010). Ruthenium-based heterocyclic carbene-coordinated olefin metathesis catalysts. *Chemical reviews*, 110(3), 1746-1787. <https://doi.org/10.1021/cr9002424>
- Yu, B., Xie, Y., Hamad, F. B., Leus, K., Lyapkov, A. A., Van Hecke, K., & Verpoort, F. (2015). Synthesis and characterization of non-chelating ruthenium-indenylidene olefin metathesis catalysts derived from substituted 1, 1-diphenyl-2-propyn-1-ols. *New Journal of Chemistry*, 39(3), 1858-1867. <https://doi.org/10.1039/C4NJ02034K>