

Ứng dụng vật liệu khung hữu cơ lưỡng kim loại Ni/Fe-MOF làm xúc tác cho phản ứng tổng hợp pyridyl benzamides từ 2-aminopyridine và *trans*-beta-nitrostyrene

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 khung hữu cơ lưỡng kim loại (Ni/Fe-MOF) được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt. Với đặc tính những đặc tính độc đáo như diện tích bề mặt riêng lớn, có cấu trúc tinh thể, khung cấu trúc linh động và có thể thay đổi kích thước. 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 (Ni/Fe-MOF) được sử dụng làm xúc tác trong phản ứng tổng hợp pyridyl benzamides từ 2-aminopyridine và *trans*-beta-nitrostyrene với hiệu suất 82%.

Nhận 01.10.2018

Được duyệt 22.11.2018

Công bố 25.12.2018

Từ khóa
MOFs,
pyridyl benzamides,
xúc tác

© 2018 Journal of Science and Technology - NTTU

1 Giới thiệu

Liên kết amide là một cấu trúc cơ sở, đặc trưng trong nhiều phân tử sinh học và hợp chất hữu cơ như peptide và amino acid. Hơn nữa, cấu trúc amide được tìm thấy như là nhóm chức chủ yếu trong nhiều loại thuốc lâm sàng và các sản phẩm thiên nhiên giá trị [1]. Amide thương mại được tổng hợp dựa vào phản ứng ghép đôi trực tiếp giữa acid carboxylic và amine [2,3]. Qua nhiều thập kỉ, nhiều phương pháp tổng hợp thay thế đã được phát triển bao gồm phản ứng Staudinger [4], phản ứng ghép đôi giữa alkyne với azide [5], phản ứng amine hóa trực tiếp từ aldehyde [6], alcohol [7], ester [8], and alkyne [9] với amine. Pyridyl benzamide là một trong những amide nitơ dị vòng quan trọng nhất có vai trò quan trọng trong hoạt tính sinh học như thuốc chống loét, enzyme phát sáng trong tế bào, thuốc trị nấm...[10]. Mặc dù có rất nhiều phương pháp tổng hợp nhưng việc nghiên cứu phương pháp tổng hợp mới vẫn thu hút rất nhiều sự quan tâm của cộng đồng khoa học. Sự phân tách liên kết C-C đại diện cho một trong những kiểu chuyển đổi liên kết thu hút nhiều sự quan tâm nhất trong hóa hữu cơ hiện đại, và sự kích hoạt liên kết C-C cũng như ứng dụng nó cho việc thiết kế các phương pháp tổng hợp hấp dẫn đang nhận được nhiều quan tâm gần đây [11,12]. Trong số các kiểu liên kết C-C đã biết, sự phân tách liên kết C-C trong các acid carboxylic thông qua sự tách nhóm carboxyl hoặc biến đổi các liên kết khác cho phép tổng hợp

đa dạng các sản phẩm hữu cơ [13]. Gần đây, các phương pháp tổng hợp pyridyl benzamide ngày càng được các nhà khoa học quan tâm. Năm 2014, P.Subramanian và đồng nghiệp đã dùng xúc tác kim loại đồng oxi hóa methyl ketone tạo thành pyridyl benzamide [14]. Cũng trong năm này, J.Liu và đồng nghiệp đã công bố nghiên cứu về amine hóa nhóm carboxyl của acid α -keto hiệu quả dùng ánh sáng nhìn thấy làm trung gian trong môi trường khí oxi [15]. Sau đó vào năm 2016, tác giả A.Ragupathi và đồng nghiệp đã dùng xúc tác đồng và ánh sáng nhìn thấy oxi hóa 2-aminopyridine và alkyl liên kết bội cuối mạch [16]. Bên cạnh đó, nhóm nghiên cứu của E.S.Devi và nhóm nghiên cứu của R.Fu đã thực hiện phản ứng amine hóa trực tiếp giữa aldehyde và amine [17,18]. Trong những năm gần đây, xúc tác kim loại đất hiếm ngày càng có ứng dụng tiềm năng trong vai trò acid Lewis cho phản ứng tổng hợp hữu cơ. Thêm vào đó, những loại xúc tác này có những đặc điểm thuận lợi hơn so với xúc tác acid Lewis thường như là chi phí thấp, hoạt động đơn giản, khả năng tương thích với nước, hiệu quả cao và thân thiện với môi trường [19]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi sẽ báo cáo về vật liệu khung hữu cơ lưỡng kim loại Fe/Ni (Fe/Ni-MOF) với một hoặc nhiều kim loại khác có thể làm tăng diện tích bề mặt và thể lỗ xốp của vật liệu, và tạo ra nhiều tính chất độc đáo mới. Do đó sẽ giúp nâng cao và phát huy tối đa hiệu quả của vật liệu cho các ứng dụng sẵn có và mở ra nhiều hướng ứng dụng mới. 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 Fe/Ni (Fe/Ni-MOF) 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 tổng hợp pyridyl benzamide từ 2-aminopyridine và *trans*-beta-nitrostyrene.

2 Thực nghiệm

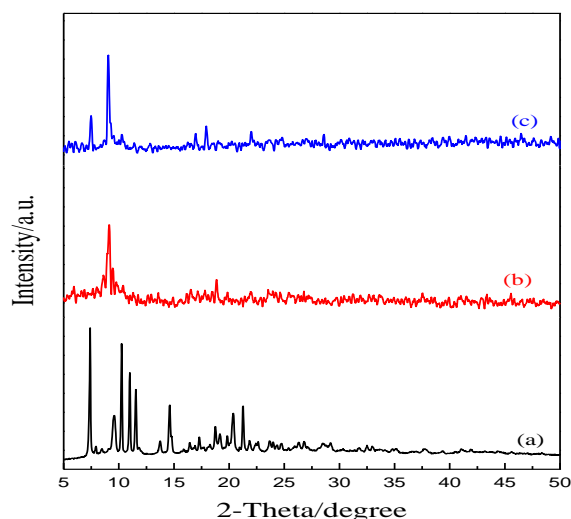
Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm: acid terephthalic (H_2BDC , 98%, Sigma-Aldrich), Iron (III) chloride hexahydrate ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 99%, Trung Quốc), Nickel (II) Nitrate hexahydrate ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 98%, Trung Quốc), N,N-dimethylformamide (DMF, 99.5%, Xilong Chemical, Trung Quốc), 2-aminopyridine (99%, Sigma Aldrich), *trans*-beta-nitrostyrene (99%, Sigma Aldrich), dichloromethane (DCM, 98%, Xilong Chemical, Trung Quốc).

Ni/Fe-MOF được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt. Quá trình được thực hiện khi hòa tan 9mmol of H_2BDC , 6mmol of $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ và 1.8mmol $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ trong 60mL DMF khoảng 30 phút để tạo thành hỗn hợp đồng nhất. Sau đó, hỗn hợp được cho vào ống Teflon có bọc thép không gỉ và được gia nhiệt ở $100^\circ C$ trong thời gian 3 ngày. Cuối cùng, sản phẩm thu được có màu cam và được sấy ở $60^\circ C$ trong 24 giờ. Vật liệu tổng hợp được sử dụng làm xúc tác cho phản ứng giữa 2-aminopyridine và *trans*-beta-nitrostyrene tạo ra pyridyl benzamide trong môi trường không khí. Cấu trúc vật liệu thu được được phân tích với nhiều phương pháp khác nhau. Phương pháp phổ nhiễu xạ tia X (XRD) được thực hiện trên máy D8 Advance Bruker, ống phát tia Ronggen với bước sóng $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, ở nhiệt độ $25^\circ C$, góc 2θ từ 2 đến 50° , tốc độ quét $0.04^\circ/\text{giây}$. Phép đo quang phổ hồng ngoại 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 $100 - 1900 \text{ cm}^{-1}$. Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ, khử hấp phụ khí 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 N_2 ở $300^\circ C$ trong 5 giờ. Cấu trúc sản phẩm hữu cơ pyridyl benzamide được xác định bằng phương pháp sắc ký khí ghép khối phổ (GC-MS) và phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR).

3 Kết quả và thảo luận

Cấu trúc của vật liệu tổng hợp được xác định bằng các phương pháp khác nhau. Quan sát hình 1 cho thấy, phổ

XRD của NiBDC (hình 1a) phù hợp với kết quả đã được công bố trước đây [20, 21]. Các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng xuất hiện tại vị trí 2θ của 11° , 11.5° , 14° , 15° , 16.5° , 17.5° , 28° và 29° . Bên cạnh đó, mẫu xúc tác NiBDC vẫn còn các đỉnh nhiễu xạ của tạp chất. Ở hình 1b thể hiện kết quả của mẫu MIL-53(Fe), các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng thể hiện tại vị trí 2θ của 9.1° , 9.4° , 14.1° , 16.5° và 18.8° tương đồng với kết quả đã công bố trước đây [22, 23]. Kết quả mẫu Ni/Fe-MOF (hình 1c), các đỉnh nhiễu xạ thể hiện tại vị trí 2θ của 7.3° , 8.9° , 9.3° , 9.9° , 16.8° , 18.7° , 17.7° , 20.1° and 21.9° phù hợp với kết quả đã công bố trước đây của MIL-88B trong dung môi DMF [24]. Đặc biệt, không có đỉnh nhiễu xạ khác chứng tỏ mẫu có độ tinh khiết cao. Bên cạnh đó, kết quả cho thấy sự có mặt của hỗn hợp ion kim loại Ni^{2+} và Fe^{3+} có sự ảnh hưởng rất lớn đến cấu trúc tinh thể của Ni/Fe-MOF, và các ion này có thể liên kết trực tiếp với H_2BDC .

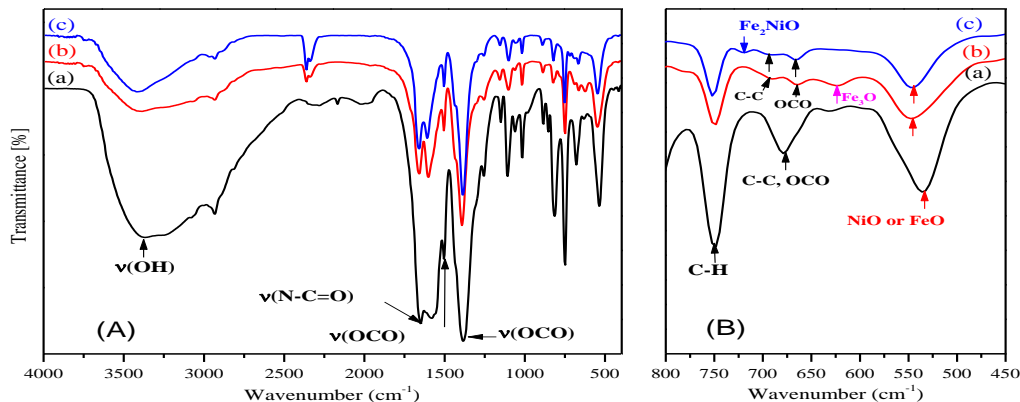


Hình 1 Phổ XRD của NiBDC (a), MIL-53(Fe) (b) và Ni/Fe-MOF

Để hiểu rõ hơn về cấu trúc vật liệu khung hữu cơ kim loại trên phổ FT-IR của vật liệu NiBDC, MIL-53(Fe) và Ni/Fe-MOF được thực hiện ở vùng bước sóng $400 - 4000\text{cm}^{-1}$. Hình 2A cho thấy xuất hiện các đỉnh dao động đặc trưng ở vị trí khoảng 1657 , 1601 , 1391 , 1017 và 749cm^{-1} của các liên kết $\nu(C=O)$, $\nu_{\text{asym}}(\text{OCO})$, $\nu_{\text{sym}}(\text{OCO})$, $\nu(C-O)$ và $\delta(C-H)$. Điều này cho thấy có sự hiện diện của cầu nối liên kết giữa ion kim loại và khung hữu cơ [25, 26]. Bên cạnh đó, dãy dao động của DMF và H_2O thể hiện tại 1657cm^{-1} , 3387cm^{-1} . Đặc biệt, không có đỉnh dao động tại 1700cm^{-1} chứng tỏ không có sự hiện diện của H_2BDC [24]. Ở tầng số dao động thấp hơn, đỉnh dao động ở các vị trí khoảng 750cm^{-1} , 690cm^{-1} , and 660cm^{-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 (hình 2B) [24]. Tuy nhiên, đỉnh dao động mạnh tại bước sóng 547cm^{-1} có thể đặc trưng cho dao động của FeO hoặc NiO [25]. Ngoài ra, đỉnh dao động yếu tại bước sóng 720cm^{-1} phù hợp với dao động của Fe_2NiO ,

mà được thăm dò trong mẫu Ni/Fe-MOF-x [24]. Kết quả này cho thấy rằng ion Ni^{2+} và Fe^{3+} có liên kết với H_2BDC

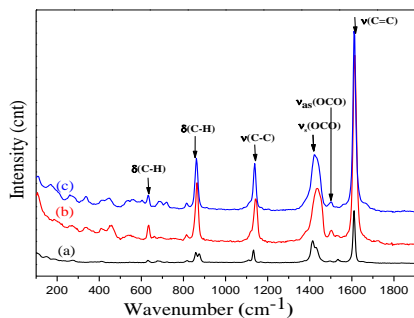
trong cấu trúc Ni/Fe-MOF.



Hình 2 Phổ FT-IR của NiBDC (a), MIL-53(Fe) (b) và Ni/Fe-MOF (c)

Để hiểu rõ về sự thay đổi của vật liệu, mẫu xúc tác được phân tích bằng phổ Raman bước sóng kích thích tại 633nm và phổ được ghi lại ở vùng bước sóng 100-1900 cm^{-1} (hình 3). Theo như các công bố trước đây, cấu trúc BDC trong cấu trúc MOF có các tín hiệu dao động đặc trưng của dao động biến dạng đối xứng $\nu_{sym}(COO)$ và bất đối xứng $\nu_{asym}(COO)$ tại 1445 cm^{-1} và 1501 cm^{-1} của nhóm carboxylate. Dao động đặc trưng của liên kết C-C giữa vòng benzen và nhóm carboxylate tại 1140 cm^{-1} , và dao động biến dạng của liên kết C-H tại 865 cm^{-1} và 630 cm^{-1} [27]. Theo kết quả trong hình 3 cho thấy, sự tồn tại của cầu nối BDC đã được kiểm tra trong mẫu vật liệu, và không có dấu hiệu tồn tại của NiO, FeO hoặc các tạp chất khác được tìm thấy trong mẫu xúc tác, điều này phù hợp với kết quả XRD của mẫu. Đặc biệt, dấu hiệu của dao động đối xứng $\nu_{sym}(COO)$ của nhóm carboxylate được phát hiện ở bước sóng thấp hơn và biên độ dao động bị chế đôi khi tăng tỉ lệ mol của Ni^{2+}/Fe^{3+} . Kết quả này cho thấy có sự thay đổi trong các liên kết hữu cơ khi chúng liên kết với các ion kim loại khác nhau. Vì ion Ni^{2+} tạo liên kết với nhóm OCO yếu hơn Fe^{3+} nên dao động biến dạng đối xứng $\nu_{sym}(COO)$ của nhóm carboxylate tạo liên kết với ion Ni^{2+} di chuyển ở bước sóng thấp hơn Fe^{3+} [28]. Kết quả này phù hợp với kết quả phổ FT-IR và XRD của xúc tác Ni/Fe-MOF. Bên cạnh việc phân tích cấu trúc vật liệu, chúng tôi còn tiến hành khảo sát đặc tính xúc tác của vật liệu cho phản ứng tổng hợp pyridyl benzamide từ

2-aminopyridine và *trans*- β -nitrostyrene (bảng 1). Đầu tiên, hỗn hợp phản ứng gồm 2-aminopyridine **1a** và *trans*- β -nitrostyrene **2a** được thực hiện trong dung môi DCM với sự có mặt của Ni/Fe-MOF trong không khí. N-(pyridin-2-yl)-benzamide được tạo ra khi hỗn hợp được thực hiện trong 24 giờ. Sau đó ta tiến hành khảo sát các điều kiện phản ứng như là nhiệt độ, phần trăm khối mol xúc tác, tỉ lệ tác chất... Khi phản ứng được thực hiện với các loại xúc tác khác nhau như: $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, Ni-MOF, Fe-MOF, Ni/Fe-MOF, ta thấy rằng vật liệu MOF có hai tâm kim loại Ni/Fe-MOF thể hiện hoạt tính tốt nhất đạt hiệu suất 82%, trong khi đó cũng là vật liệu MOF nhưng có một tâm kim loại NiBDC, MIL-53(Fe) thì hiệu suất chỉ đạt 65% và 70% (bảng 1, 1-5). Điều kiện tiếp theo thực hiện phản ứng ở các nhiệt độ khác nhau. Khi thực hiện phản ứng ở nhiệt độ phòng thì phản ứng gần như không xảy ra và khi tăng nhiệt độ lên 60°C và 80°C thì hiệu suất phản ứng tăng lên đáng kể đạt khoảng 57% và 82%. Khi tiếp tục tăng nhiệt độ lên 100°C thì hiệu suất sản phẩm gần như không đổi với 80% (bảng 1, 6-8). Kết quả này cho thấy phản ứng chỉ xảy ra trong điều kiện được gia nhiệt. Tiếp theo ta khảo sát hàm lượng xúc tác phản ứng ở các mức 5mol%, 7.5mol%, 10mol%, 12.5mol% và 15mol%. Ta thấy rằng 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 82% 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 79% và 80% (bảng 1, 9-12). Cuối cùng ta thực hiện phản ứng với tỉ lệ tác chất khác nhau là 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3. Trong quá trình khảo sát ta thấy rằng phản ứng xảy ra tốt nhất với tỉ lệ tác chất là 1:1 với hiệu suất 82%. Trong khi đó khi tăng hàm lượng tác chất **1a** với các tỉ lệ 3:1 và 2:1 thì hiệu suất chỉ đạt 56% và 35%, nhưng khi tăng hàm lượng tác chất **2a** với các tỉ lệ 1:2 và 1:3 thì hiệu suất đạt 78% và 75% (bảng 1, 13-16).



Hình 3 Phổ Raman của NiBDC (a), MIL-53(Fe) và Ni/Fe-MOF

Bảng 1 Điều kiện khảo sát phản ứng

STT	Xúc tác	mol% xúc tác	Dung môi	Nhiệt độ	Hiệu suất (%)
1	Ni/Fe-MOF	10	DCM	80	82
2	NiBDC	10	DCM	80	65
3	MIL-53(Fe)	10	DCM	80	70
4	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	10	DCM	80	50
5	FeCl ₃ .6H ₂ O	10	DCM	80	73
6	Ni/Fe-MOF	10	DCM	rt	5
7	Ni/Fe-MOF	10	DCM	60	57
8	Ni/Fe-MOF	10	DCM	100	80
9	Ni/Fe-MOF	5	DCM	80	47
10	Ni/Fe-MOF	7.5	DCM	80	60
11	Ni/Fe-MOF	12.5	DCM	80	79
12	Ni/Fe-MOF	15	DCM	80	80
13 ^b	Ni/Fe-MOF	10	DCM	80	56
14 ^b	Ni/Fe-MOF	10	DCM	80	35
15 ^b	Ni/Fe-MOF	10	DCM	80	78
16 ^b	Ni/Fe-MOF	10	DCM	80	75

Điều kiện phản ứng: 1a (0.2mmol), 2a (0.2mmol), catalyst (0.02mmol), dung môi 1mL, khuấy từ khoảng 24 giờ trong không khí. ^bPhản ứng được thực hiện với các tỉ lệ mol tác chất khác nhau 2:1, 3:1, 1:2, 1:3.

4 Kết luận

Tóm lại, vật liệu khung hữu cơ lưỡng kim loại Ni/Fe-MOF đã được tổng hợp thành công và được sử dụng làm xúc tác thành công cho phản ứng giữa 2-aminopyridine và *trans*-β-

nitrostyrene tạo ra N-(pyridin-2-yl)-benzamide trong môi trường không khí. Vật liệu Ni/Fe-MOF được sử dụng làm xúc tác cho phản ứng tạo N-(pyridin-2-yl)-benzamide đạt hiệu suất cao hơn so với vật liệu MOF chỉ có một tâm kim loại. Vì vậy, vật liệu Ni/Fe-MOF có tiềm năng rất lớn trong lĩnh vực xúc tác cho 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 trong đề tài mã số 2018.01.18.

Tài liệu tham khảo

1. L. Deng, B. Huang, and Y. Liu, "Copper(ii)-mediated, carbon degradation-based amidation of phenylacetic acids toward N-substituted benzamides," *Org Biomol Chem*, vol. 16, pp. 1552-1556, Feb 28 2018.
2. E. Valeur and M. Bradley, "Amide bond formation: beyond the myth of coupling reagents," *Chem Soc Rev*, vol. 38, pp. 606-31, Feb 2009.
3. O. T. K. Nguyen, A. L. T. Phan, P. T. Phan, V. D. Nguyen, T. Truong, N. T. H. Le, *et al.*, "Ready Access to 3-Substituted Quinoxalin-2-ones under Superparamagnetic Nanoparticle Catalysis," *ChemistrySelect*, vol. 3, pp. 879-886, 2018.
4. M. Kohn and R. Breinbauer, "The Staudinger ligation-a gift to chemical biology," *Angew Chem Int Ed Engl*, vol. 43, pp. 3106-16, Jun 14 2004.
5. M. P. Cassidy, J. Raushel, and V. V. Fokin, "Practical Synthesis of Amides from In Situ Generated Copper(I) Acetylides and Sulfonyl Azides," *Angewandte Chemie*, vol. 118, pp. 3226-3229, 2006.
6. D. Leow, "Phenazinium salt-catalyzed aerobic oxidative amidation of aromatic aldehydes," *Org Lett*, vol. 16, pp. 5812-5, Nov 7 2014.

7. X. Liu and K. F. Jensen, "Multistep synthesis of amides from alcohols and amines in continuous flow microreactor systems using oxygen and urea hydrogen peroxide as oxidants," *Green Chemistry*, vol. 15, p. 1538, 2013.
8. H. Morimoto, R. Fujiwara, Y. Shimizu, K. Morisaki, and T. Ohshima, "Lanthanum(III) triflate catalyzed direct amidation of esters," *Org Lett*, vol. 16, pp. 2018-21, Apr 4 2014.
9. Z.-W. Chen, H.-F. Jiang, X.-Y. Pan, and Z.-J. He, "Practical synthesis of amides from alkynyl bromides, amines, and water," *Tetrahedron*, vol. 67, pp. 5920-5927, 2011.
10. L. Ferrins, M. Gazdik, R. Rahmani, S. Varghese, M. L. Sykes, A. J. Jones, *et al.*, "Pyridyl benzamides as a novel class of potent inhibitors for the kinetoplastid *Trypanosoma brucei*," *J Med Chem*, vol. 57, pp. 6393-402, Aug 14 2014.
11. H. Yan and C. Zhu, "Recent advances in radical-mediated fluorination through C-H and C-C bond cleavage," *Science China Chemistry*, vol. 60, pp. 214-222, 2016.
12. Y. F. Liang and N. Jiao, "Oxygenation via C-H/C-C Bond Activation with Molecular Oxygen," *Acc Chem Res*, vol. 50, pp. 1640-1653, Jul 18 2017.
13. H. Bao, Y. Li, L. Ge, and M. Muhammad, "Recent Progress on Radical Decarboxylative Alkylation for Csp³-C Bond Formation," *Synthesis*, vol. 49, pp. 5263-5284, 2017.
14. P. Subramanian, S. Indu, and K. P. Kaliappan, "A one-pot copper catalyzed biomimetic route to N-heterocyclic amides from methyl ketones via oxidative C-C bond cleavage," *Org Lett*, vol. 16, pp. 6212-5, Dec 5 2014.
15. J. Liu, Q. Liu, H. Yi, C. Qin, R. Bai, X. Qi, *et al.*, "Visible-light-mediated decarboxylation/oxidative amidation of alpha-keto acids with amines under mild reaction conditions using O₂," *Angew Chem Int Ed Engl*, vol. 53, pp. 502-6, Jan 7 2014.
16. A. Ragupathi, A. Sagadevan, C. C. Lin, J. R. Hwu, and K. C. Hwang, "Copper(i)-catalysed oxidative C-N coupling of 2-aminopyridine with terminal alkynes featuring a C[triple bond, length as m-dash]C bond cleavage promoted by visible light," *Chem Commun (Camb)*, vol. 52, pp. 11756-11759, Sep 27 2016.
17. A. A. E. S. Devi and S. N. A. Tamilselvi, V. Sridharan, "Metal-free oxidative amidation of aldehydes with aminopyridines employing aqueous hydrogen peroxide.pdf," *Org. Biomol. Chem.*, vol. 14, p. 8228, 2016.
18. Y. Y. R. Fu, W. Jin, H. Gu, X. Zeng, W. Chai, Y. Ma, and J. Y. a. R. Y. Q. Wang, "Microwave-assisted heteropolyanion-based ionic liquid promoted sustainable protocol to N-heteroaryl amides via N-directing dual catalyzed oxidative amidation of aldehydes.pdf," *RSC Adv.*, vol. 6, p. 107699, 2016.
19. M. S. Shū Kobayashi*, Hidetoshi Kitagawa, and William W.-L. Lam, "Rare-Earth Metal Triflates in Organic Synthesis.pdf," *Chem. Rev.*, vol. 102, p. 2227, 2002.
20. M.-S. Wu, C.-Y. Chen, Y.-R. Chen, and H.-C. Shih, "Synthesis of bimodal mesoporous carbon with embedded nickel nanoparticles through pyrolysis of nickel-organic framework as a counter-electrode catalyst for dye-sensitized solar cells," *Electrochimica Acta*, vol. 215, pp. 50-56, 2016.
21. M.-S. Wu, F.-Y. Chen, Y.-H. Lai, and Y.-J. Sie, "Electrocatalytic oxidation of urea in alkaline solution using nickel/nickel oxide nanoparticles derived from nickel-organic framework," *Electrochimica Acta*, vol. 258, pp. 167-174, 2017.
22. E. Haque, N. A. Khan, J. H. Park, and S. H. Jung, "Synthesis of a metal-organic framework material, iron terephthalate, by ultrasound, microwave, and conventional electric heating: a kinetic study," *Chemistry*, vol. 16, pp. 1046-52, Jan 18 2010.
23. N. D. Trinh and S.-S. Hong, "Photocatalytic Decomposition of Methylene Blue Over MIL-53(Fe) Prepared Using Microwave-Assisted Process Under Visible Light Irradiation," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 15, pp. 5450-5454, 2015.
24. G. T. Vuong, M. H. Pham, and T. O. Do, "Synthesis and engineering porosity of a mixed metal Fe₂Ni MIL-88B metal-organic framework," *Dalton Trans*, vol. 42, pp. 550-7, Jan 14 2013.
25. X. Feng, H. Chen, and 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*, vol. 494, pp. 32-37, May 15 2017.
26. T. A. Vu, G. H. Le, C. D. Dao, L. Q. Dang, K. T. Nguyen, Q. K. Nguyen, *et al.*, "Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption using novel MIL-53(Fe) as a highly efficient adsorbent," *RSC Advances*, vol. 5, pp. 5261-5268, 2015.

27. M.-H. P. G.-T. Vuong, T.-O. Do, "Direct synthesis and mechanism of the formation of mixed metal Fe₂Ni-MIL-88B.pdf," *CrystEngComm*, vol. 15, p. 9694, 2013.
28. K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds," *John Wiley & Sons, Inc.*, p. 1873, 2006.

The application of Ni / Fe-MOF bimetal metal material catalyzing the synthesis of pyridyl benzamides from 2-aminopyridine and trans-beta-nitrostyrene

Oanh Thi Kim Nguyen, Trinh Nguyen Duy*

NTT Hi-Tech Institute, Nguyen Tat Thanh University, Ho Chi Minh City

*ndtrinh@ntt.edu.vn

Abstract Metallic bimetal material (Ni / Fe-MOF) is synthesized by hydrothermal method. Featuring unique features such as large surface area, crystal structure, flexible and resizable frame structure. Therefore, MOFs are widely used in many fields such as catalysis, adsorption and storage of gas, medicine. In this context, MOFs (Ni / Fe-MOF) are used as catalysts for the synthesis of pyridyl benzamides from 2-aminopyridine and trans-beta-nitrostyrene with an efficiency of 82%.

Keywords MOFs, pyridyl benzamides, xúc tác.