

Theo yêu cầu của khách hàng, trong một năm qua, chúng tôi đã dịch qua 16 môn học, 34 cuốn sách, 43 bài báo, 5 sổ tay (chưa tính các tài liệu từ năm 2010 trở về trước) Xem ở đây

**DỊCH VỤ
DỊCH
TIẾNG
ANH
CHUYÊN
NGÀNH
NHANH
NHẤT VÀ
CHÍNH
XÁC
NHẤT**

Chỉ sau một lần liên lạc, việc dịch được tiến hành

Giá cả: có thể giảm đến 10 nghìn/1 trang

Chất lượng: Tao dựng niềm tin cho khách hàng bằng công nghệ 1. Bạn thấy được toàn bộ bản dịch; 2. Bạn đánh giá chất lượng. 3. Bạn quyết định thanh toán.

Tài liệu này được dịch sang tiếng việt bởi:

www.mientayvn.com

Từ bản gốc:

<https://drive.google.com/folderview?id=0B4rAPglxIMRDfIBVOnk2SHNlBkR6NHJiN1Z3N2VBaFJpbnlmbjhhqQ3RSc011bnRwbUxsczA&usp=sharing>

Liên hệ dịch tài liệu :

thanhlam1910_2006@yahoo.com hoặc frbwrthes@gmail.com hoặc số 0168 8557 403 (gặp Lâm)

Tìm hiểu về dịch vụ: http://www.mientayvn.com/dich_tiang_anh_chuyen_nghanh.html

Scheme S1. Cyclization of (\pm)-citronellal to isopulegol isomers 10 h 41

Citronellal cyclization: The citronellal cyclization reactions were carried out in 15-mL Ace pressure tube (Sigma-Aldrich) loaded with 50 mg of activated

Sơ đồ S1. Quá trình tạo vòng (\pm)-citronellal thành các đồng phân isopulegol

Quá trình tạo vòng Citronellal: Phản ứng tạo vòng citronellal được tiến hành trong ống chịu áp Ace 15 mL (Sigma-Aldrich) nạp với 50 mg chất xúc tác hoạt hóa. Đầu

catalysts. Each catalyst was first activated under dynamic vacuum at 150 °C for 24 h and stored in an inert atmosphere glovebox. After adding a solution of 1.5 mL (\pm)-citronellal in 5 mL toluene to the reactor (c.a. citronellal:Zr⁴⁺ mole ratio = 35) in the glovebox, the vessels were placed in an aluminum heating block at 60 °C with stirring. Reaction samples were removed in the dry box at different reaction times (0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4, 5, 6, and 8 h), filtered through a 0.2 μ m PTFE membrane filter, diluted 250 times with ethyl acetate and analyzed with a Shimadzu GCMS-QP2010 SE GC-MS, equipped with a SHRXI-5MS capillary column. Column temperature was initially 75 °C for 3 minutes, then gradually increased to 200 °C at 3 °C/min. Cyclohexanone was added as internal standard (S6), and calibration curves for (\pm)-citronellal and (\pm)-isopulegol were obtained using commercially available (\pm)-citronellal and (\pm)-isopulegol for quantification (S7). Conversions of (\pm)-citronellal at a given reaction time (Figure S11) were calculated by dividing the amount of (\pm)-citronellal left in the reaction mixture at that given reaction time (calculated using the calibration curve) over the initial amount of (\pm)-citronellal added. Selectivity towards (\pm)-isopulegol (Scheme S1) was calculated by dividing the amount of (\pm)-isopulegol produced in the reaction mixture over the amount of the (\pm)-citronellal had been converted to that time.

Recyclability tests were performed on MQF-808-2.5SQ4 to test for catalyst stability. Here, the catalyst after the reaction was thoroughly washed by submerging it in anhydrous chloroform for one day, exchanging the solvent six

tiên, mỗi chất xúc tác được hoạt hóa trong môi trường chân không động ở 150°C trong 24 h và được lưu trữ trong hộp khí trơ. Sau khi thêm dung dịch 1.5 mL (\pm)-citronellal trong 5 mL toluene vào buồng phản ứng (ca citronellal: Zr⁴⁺ + tỷ số mol = 35) trong hộp, các lọ được đặt vào khối gia nhiệt bằng nhôm tại 60⁰ C kết hợp với khuấy. Các mẫu phản ứng được lấy ra trong các hộp khô tại các thời điểm phản ứng khác nhau (0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4, 5, 6, và 8 giờ), được lọc qua bộ lọc màng PTFE 0.2 μ m, pha loãng 250 lần với ethyl acetate và được phân tích bằng Shimadzu GCMS-QP2010 SE GC-MS, thiết bị này có trang bị cột mao quản SHRXI-5MS. Nhiệt độ cột ban đầu là 75° C trong 3 phút, sau đó tăng dần đến 200° C với tốc độ 3° C / phút. Cyclohexanone được thêm vào dưới dạng một chất nội chuẩn (S6), và đường cong hiệu chuẩn đối với (\pm)-citronellal và (\pm)-isopulegol được ghi nhận bằng (\pm)-citronellal và (\pm)-isopulegol thương mại để định lượng (S7). Quá trình chuyển đổi (\pm)-citronellal ở một thời gian phản ứng nhất định (Hình S11) được tính bằng cách chia lượng (\pm)-citronellal còn lại trong hỗn hợp phản ứng tại một thời gian phản ứng nhất định (tính bằng **đường cong hiệu chuẩn-đường chuẩn**) cho lượng (\pm)-citronellal được thêm vào lúc đầu. Độ chọn lọc đối với isopulegol (Sơ đồ S1) được tính bằng cách chia lượng (\pm)-isopulegol được tạo ra trong hỗn hợp phản ứng với lượng (\pm)-citronellal đã chuyển đổi tại thời điểm đó.

Các phép kiểm tra khả năng tái tạo được thực hiện trên MQF-808-2.5SQ4 để kiểm tra sự ổn định của chất xúc tác. Ở đây, chất xúc tác sau phản ứng được rửa cẩn thận bằng cách ngâm nó trong chloroform khan trong một ngày, **trao đổi (thay đổi)**

times during the day, and dried under vacuum at 150 °C between consecutive runs (Figure S12). For filtration experiments to test for catalyst leaching, the reaction slurry was split in two parts after 0.5 h. While one part was left undisturbed, from the other part the catalyst was removed by filtration. The supernatant was allowed to react further in a separate reactor (Figure S12).

Limonene ν -Terpinene α -Terpinene
Terpinolene p-Cymene

Scheme S2. Involved compounds in the alpha-pinene isomerization

alpha-Pinene isomerization: The alpha-pinene isomerization reactions were carried out in 4-mL Ace pressure tube (Sigma-Aldrich) loaded with 100 mg of activated catalysts. Each catalyst was first activated under dynamic vacuum at 150 °C for 24 h and stored in an inert atmosphere glovebox. After adding 3 mL of alpha-pinene to the reactor (c.a. pinene:Zr⁴⁺ mole ratio = 40) in glovebox, the vessels were placed in an aluminum heating block at 120 °C with stirring. Reaction samples were removed in the dry box at different reaction times (12, 24, 36, and 48 h), diluted 1000 times with ethyl acetate, filtered through a 0.2 μ m PTFE membrane filter, and analyzed with a Shimadzu GCMS-QP2010 SE GC-MS, equipped with a SHRXI-5MS capillary column. Column temperature was initially 50 °C for 5 minutes, then gradually increased to 100 °C at 2 °C/min, and finally increased to 200 °C at 5 °C/min. Calibration curves for alpha-pinene, camphene and limonene were obtained using commercially available alpha-pinene, camphene and (R)-(+)-Limonene for quantification (S7). Conversions of alpha-pinene at a

dung môi sáu lần mỗi ngày, và sấy khô trong môi trường chân không ở 150 °C giữa hai lần chạy liên tiếp (Hình S12). Trong các thí nghiệm lọc để kiểm tra sự suy hao lượng chất xúc tác, bùn phản ứng tách thành hai phần sau 0.5 giờ. Trong khi một phần giữ nguyên, chất xúc tác bị loại bỏ khỏi phần còn lại bằng cách lọc. Các chất nổi trên bề mặt được cho phản ứng thêm trong một buồng phản ứng riêng (Hình S12).

Limonene ν -Terpinene α -Terpinene
Terpinolene p-Cymene

Sơ đồ S2. Các hợp chất tham gia vào quá trình đồng phân hóa alpha-pinene

Đồng phân hóa alpha-pinene: Các phản ứng đồng phân hóa alpha-pinene được tiến hành trong ống chịu áp Ace 4 mL (Sigma-Aldrich) được nạp 100 mg chất xúc tác hoạt hóa. Mỗi chất xúc tác được hoạt hóa trong chân không động ở 150 °C trong 24 h và được lưu trữ trong một hộp chứa khí trơ. Sau khi thêm 3 mL alpha-pinene vào buồng phản ứng (c.a. pinene:Zr⁴⁺ tỷ lệ mol = 40) trong hộp dụng cụ, các lọ được đặt vào khối gia nhiệt bằng nhôm 120 °C kết hợp với khuấy. Các mẫu phản ứng được lấy ra và đưa vào một hộp khô ở những thời gian phản ứng khác nhau (12, 24, 36, và 48 h), pha loãng 1000 lần với ethyl acetate, lọc qua bộ lọc màng PTFE 0.2 μ m, và được phân tích bằng Shimadzu GCMS-QP2010 SE GC-MS, thiết bị này có trang bị cột mao quản SHRXI-5MS. Nhiệt độ cột ban đầu là 50 °C trong 3 phút, sau đó tăng dần đến 100 °C với tốc độ 2 °C / phút. Đường cong hiệu chuẩn đối với alpha-pinene, camphene và limonene được ghi nhận bằng alpha-pinene, camphene và (R)-(+)-Limonene thương mại để định lượng (S7).

Quá trình chuyển đổi alpha-pinene ở một

given reaction time (Figure S13) were calculated by dividing the amount of alpha-pinene left in the reaction mixture at that given reaction time (calculated using the calibration curve) over the initial amount of alpha-pinene added. Selectivity towards camphene and limonene (Scheme S2) was calculated by dividing the amount of camphene and limonene produced in the reaction mixture over the amount of the alpha-pinene had been converted to that time.

Recyclability tests were performed on MOF-808-2.5SO₄ to test for catalyst stability. Here, the catalyst after the reaction was thoroughly washed by submerging it in anhydrous chloroform for one day, exchanging the solvent six times during the day, and dried under vacuum at 150 °C between consecutive runs (Figure S14). For filtration experiments to test for catalyst leaching, the reaction slurry was split in two parts after 12 h. While one part was left undisturbed, from the other part the catalyst was removed by filtration. The supernatant was allowed to react further in a separate reactor (Figure S14).

Figure S11. Conversion of (±)-citronellal over MOF-808-P (blue), MOF-808-0.65SO₄ (wine), MOF-808-1.3SO₄ (orange) and MOF-808-2.5SO₄ (red).

Figure S12. Recyclability test for MOF-808-2.5SO₄-catalyzed (±)-citronellal cyclization: run 1 (red solid), run 2 (olive), run 3 (violet). Filtration test for MOF-808-2.5SO₄-catalyzed (±)-citronellal cyclization: after 0.5 h in run 1, the reaction mixture was split in two parts and the catalysts was withdrawn from one sample (red hollow).

thời gian phản ứng nhất định (Hình S13) được tính bằng cách chia lượng alpha-pinene còn lại trong hỗn hợp phản ứng tại một thời gian phản ứng nhất định (tính bằng đường cong hiệu chuẩn) cho lượng alpha-pinene được thêm vào lúc đầu. Độ chọn lọc đối với camphene và limonene (Sơ đồ S2) được tính bằng cách chia lượng camphene và limonene được tạo ra trong hỗn hợp phản ứng với lượng alpha-pinene đã được chuyển đổi tại thời điểm đó.

Các phép kiểm tra khả năng tái tạo được thực hiện trên MOF-808-2.5SO₄ để kiểm tra độ ổn định của chất xúc tác. Ở đây, chất xúc tác sau phản ứng được rửa cẩn thận bằng cách ngâm nó trong chloroform khan trong một ngày, trao đổi dung môi sáu lần mỗi ngày, và sấy khô trong môi trường chân không ở 150 °C giữa hai lần chạy liên tiếp (Hình S12). Trong các thí nghiệm lọc để kiểm tra sự suy hao lượng chất xúc tác, bùn phản ứng tách thành hai phần sau 12 giờ. Trong khi một phần giữ nguyên, chất xúc tác bị loại bỏ khỏi phần còn lại bằng cách lọc. Các chất nổi trên bề mặt được cho phản ứng thêm trong một buồng phản ứng riêng (Hình S14).

Hình S11. Quá trình chuyển đổi (±) -citronellal qua MOF-808-P (xanh), MOF-808-0.65SO₄ (rượu), MOF-808-1.3SO₄ (cam) và MOF-808-2.5SO₄ (đỏ).

Hình S12. Kiểm tra khả năng tái tạo của quá trình tạo vòng (±) –citronellal xúc tác bằng MOF-808-2.5SO₄: lần chạy thứ nhất (đường liền nét màu đỏ), lần chạy thứ 2 (ô liu), lần chạy thứ 3 (tím). Kiểm tra khả năng lọc của quá trình tạo vòng (±) –citronellal xúc tác bằng MOF-808-2.5SO₄: sau 0.5 h trong lần chạy thứ nhất, hỗn hợp phản ứng được chia làm hai phần và các chất xúc tác được lấy ra từ một

Figure S13. Conversion of alpha-pinene over MQF-808-P (blue, hidden under the wine curve), MQF-808-0.65SQ4 (wine), MQF-808-1.3SQ4 (orange) and MQF-808-2.5SQ4 (red).

Figure S14. Recyclability test for MQF-808-2.5SQ4-catalyzed alpha-pinene isomerization: run 1 (red), run 2 (olive solid). Filtration test for MQF-808-2.5SQ4-catalyzed alpha-pinene isomerization: after 12 h in run 2, the reaction mixture was split in two parts and the catalysts was withdrawn from one sample (olive hollow).

Scheme S3. Friedel-Crafts acylation of anisole

Friedel-Crafts acylation of anisole: The Friedel-Crafts acylation of anisole (Scheme S3) was carried out in 15-mL Ace pressure tube (Sigma-Aldrich) loaded with 50 mg of activated catalysts (250 mg when using benzoic acid as the acylation reagent). Each catalyst was first activated under dynamic vacuum at 150 °C for 24 h and stored in an inert atmosphere glovebox. After adding a solution of acylation reagents in 5 mL anisole to the reactor in the glovebox (c.a. carboxylic acid:Zr⁴⁺ mole ratio = 0.4; carboxylic anhydride:Zr⁴⁺ mole ratio = 2; acyl chloride:Zr⁴⁺ mole ratio = 9), the vessels were placed in an aluminum heating block at 110 °C with stirring (180 °C when using benzoic acid as the acylation reagent). Reaction samples were removed after 12 h, filtered through a 0.2 µm PTFE membrane filter, diluted 20 times with ethyl acetate and analyzed with a Shimadzu GCMS-QP2010 SE GC-MS, equipped with a SHRXI-5MS capillary

mẫu (đường rỗng màu đỏ).

Hình S13. Quá trình chuyển đổi của alpha-pinen nhờ MQF-808-P (đường màu xanh, ẩn dưới đường cong của rượu), MQF-808-0.65SQ4 (rượu), MQF-808-1.3SQ4 (màu cam) và MQF-808-2.5SQ4 (màu đỏ).

Hình S14. Kiểm tra khả năng tái tạo của quá trình đồng phân hóa alpha-pinen xúc tác bằng MQF-808-2.5SQ4: lần chạy thứ 1 (đỏ), lần chạy thứ 2 (olive đặc). Kiểm tra lọc của quá trình đồng phân hóa alpha-pinen xúc tác bằng MQF-808-2.5SQ4: sau 12 h trong lần chạy thứ 2, hỗn hợp phản ứng được chia làm hai phần và các chất xúc tác được lấy ra từ mẫu (olive rỗng).

Sơ đồ S3. Acetyl hóa anisol Friedel-Crafts

Acetyl hóa anisol Friedel-Crafts: Acetyl hóa anisol Friedel-Crafts (sơ đồ S3) được tiến hành trong ống chịu áp lực Ace 15 mL (Sigma-Aldrich) nạp 50 mg chất xúc tác hoạt hóa (250 mg khi dùng axit benzoic làm tác nhân tạo phản ứng acyl hóa). Trước hết mỗi chất xúc tác được hoạt hóa trong môi trường chân không động ở 150 °C trong 24 h và được lưu trữ trong một hộp chứa khí trơ. Sau khi thêm vào dung dịch chất tạo acetyl hóa trong 5 mL anisole vào buồng phản ứng trong hộp (c.a. axit carboxylic:Zr⁴⁺ tỷ lệ mol = 0.4; carboxylic anhydride:Zr⁴⁺ tỷ lệ mol = 2; acyl chloride:Zr⁴⁺ tỷ lệ mol = 9), các lọ được đặt trong một bộ gia nhiệt bằng nhôm ở 110 °C kết hợp với khuấy (180 °C khi dùng axit benzoic làm chất tạo phản ứng acetyl hóa). Các mẫu phản ứng được loại bỏ sau 12 giờ, sau đó được lọc qua một bộ lọc màng PTFE 0.2 µm, được pha loãng 20 lần với ethyl acetate và được phân tích bằng Shimadzu GCMS-QP2010 SE GC-MS, thiết bị này có trang bị cột mao quản SHRXI-5MS. Nhiệt độ

column. Column temperature was initially 40 °C for 1 minutes, then gradually increased to 300 °C at 10 °C/min. Benzophenone was added as internal standard (S6). Conversions of acylation reactions (Table 2) were calculated by dividing the amount of acylation reagents left in the reaction mixture over the initial amount added.

Scheme S4. Esterification of oleic acid with methanol

Esterification of oleic acid with methanol: The esterification of oleic acid with methanol (Scheme S4) was carried out in 15-mL Ace pressure tube (Sigma-Aldrich) loaded with 200 mg of activated catalysts. Each catalyst was first activated under dynamic vacuum at 150 °C for 24 h and stored in an inert atmosphere glovebox. After adding a solution of 1.0 g oleic acid in 10 mL anisole to the reactor in the glovebox (c.a. oleic acid:Zr⁴⁺ mole ratio = 4), the vessels were placed in an aluminum heating block at 65 oC with stirring. Reaction samples were removed in the dry box at different reaction times (1, 2, 3, 4, 5, and 6 h), filtered through a 0.2 μm PTFE membrane filter, diluted 250 times with methanol and analyzed with a Shimadzu GCMS-QP2010 SE GC-MS, equipped with a SHRXI-5MS capillary column. Column temperature was initially 75 °C for 1 minutes, then gradually increased to 300 °C at 10 °C/min. Methyl heptadecanoate was added as internal standard (S6). Calibration curves for oleic acid were obtained using commercially available oleic acid for quantification (S7). Conversions of oleic acid at a given reaction time (Figure S15) were calculated by dividing the amount of oleic acid left in the reaction mixture at

cột ban đầu là 40° C trong 1 phút., sau đó tăng dần đến 300° C với tốc độ 10° C / phút. Benzophenone được thêm vào dưới dạng một chất nội chuẩn (S6). Quá trình chuyển đổi của các phản ứng acetyl hóa được tính bằng cách chia lượng chất tạo phản ứng acetyl hóa còn lại trong hỗn hợp phản ứng cho lượng được thêm vào lúc đầu.

Sơ đồ S4. Quá trình este hóa của axit oleic với methanol

Quá trình este hóa của axit oleic với methanol: Quá trình este hóa của axit oleic với methanol được tiến hành trong ống chịu áp Ace 15 mL (Sigma-Aldrich) nạp với 200 mg chất xúc tác hoạt hóa. Đầu tiên, mỗi chất xúc tác được hoạt hóa trong môi trường chân không động ở 150° C trong 24 h và được lưu trữ trong hộp khí trơ. Sau khi thêm dung dịch 1.0 g axit oleic trong 10 mL anisol vào buồng phản ứng (ca citronellal: Zr⁴⁺ + tỷ số mol = 4) , các lọ được đặt vào khối gia nhiệt bằng nhôm tại 65oC kết hợp với khuấy. Các mẫu phản ứng được lấy ra bằng một hộp khô tại các thời điểm phản ứng khác nhau (1, 2, 3, 4, 5, và 6 h), được lọc qua bộ lọc màng PTFE 0.2 μm, pha loãng 250 lần với methanol và được phân tích bằng Shimadzu GCMS-QP2010 SE GC-MS, thiết bị này có trang bị cột mao quản SHRXI-5MS. Nhiệt độ cột ban đầu là 75 ° C trong 1 phút, sau đó tăng dần đến 300° C với tốc độ 10° C / phút. Methyl heptadecanoate được thêm vào dưới dạng một chất nội chuẩn (S6), và đường cong hiệu chuẩn đối với acid oleic được ghi nhận bằng acid oleic thương mại để định lượng (S7). Quá trình chuyển đổi acid oleic ở một thời gian phản ứng nhất định (Hình S15) được tính bằng cách chia lượng acid oleic còn lại trong hỗn hợp phản ứng tại một thời gian phản ứng nhất định (tính bằng đường cong hiệu chuẩn)

that given reaction time (calculated using the calibration curve) over the initial amount of oleic acid added.

Recyclability tests were performed on MOF-808-2.5SO₄ to test for catalyst stability. Here, the catalyst after the reaction was quickly washed with 10 mL of anhydrous methanol followed by 6 x 10 mL of anhydrous chloroform, and dried under vacuum at 150 °C between consecutive runs (Figure S15). For control experiments, the reaction was stirred without catalysts or with same amount (200 mg) of activated MOF-808-P, and analyzed in the same manner (Figure S15).

Figure S15. Recyclability test for MOF-808-2.5SO₄-catalyzed oleic acid esterification with methanol: run 1 (red), run 2 (olive), run 3 (violet). Control experiments for esterification of oleic acid and methanol with no catalysts added (black) and MOF-808-P added (orange).

Menthene 3-Menthene p-Cymene
Scheme S5. Involved compounds in limonene isomerization (S8)

Limonene isomerization: The limonene isomerization reactoin (Scheme S3) was carried out in 4-mL Ace pressure tube (Sigma-Aldrich) loaded with 150 mg of activated catalysts. Each catalyst was first activated under dynamic vacuum at 150 °C for 24 h and stored in an inert atmosphere glovebox. After adding 2.5 mL limonene to the reactor in the glovebox (c.a. limonene:Zr⁴⁺ mole ratio = 20), the vessels were placed in an aluminum heating block at 60 oC with stirring. Reaction samples were removed after 1 h, filtered through a 0.2 p,m PTFE membrane filter, diluted 1000 times with ethyl acetate and analyzed

cho lượng acid oleic được thêm vào lúc đầu.

Các phép kiểm tra khả năng tái tạo được thực hiện trên MQF-808-2.5SQ₄ để kiểm tra sự ổn định của chất xúc tác. Ở đây, chất xúc tác sau phản ứng được rửa nhanh trong 10 mL methanol khan, sau đó là 6 x 10 mL chloroform khan, và sấy khô trong môi trường chân không ở 150 °C giữa hai lần chạy liên tiếp (Hình S15). Trong các thí nghiệm có kiểm soát, phản ứng được khuấy khi không có các chất xúc tác hoặc với cùng một lượng (200 mg) MOF-808-P hoạt hóa, và được phân tích theo cách tương tự (Hình S15).

Hình S15. Kiểm tra khả năng tái tạo quá trình este hóa axit oleic với methanol xúc tác bằng MOF-808-2.5SO₄: lần chạy thứ 1 (đỏ), lần chạy thứ 2 (ô liu), lần chạy thứ 3 (tím). Thí nghiệm có kiểm soát quá trình este hóa của axit oleic và methanol khi không có chất xúc tác (đen) và khi có MOF-808-P (cam).

Menthene 3 Menthene p-xymen
Sơ đồ S5. Các hợp chất tham gia vào quá trình đồng phân hóa limonene (S8)

Quá trình đồng phân hóa Limonene: Phản ứng đồng phân hóa Limonene (Sơ đồ S3) được tiến hành trong ống chịu áp Ace 4 mL (Sigma-Aldrich) nạp với 150 mg chất xúc tác hoạt hóa. Đầu tiên, mỗi chất xúc tác được hoạt hóa trong môi trường chân không động ở 150° C trong 24 h và được lưu trữ trong hộp khí trơ. Sau khi thêm 2.5 mL limonene vào buồng phản ứng trong hộp (c.a. limonene:Zr⁴⁺ tỷ số mol = 20), các lọ được đặt vào khối gia nhiệt bằng nhôm tại 60 oC kết hợp với khuấy. Các mẫu phản ứng được lấy ra sau 1 h, được lọc qua bộ lọc màng PTFE 0.2 p,m, pha loãng 1000 lần với ethyl acetate và được phân tích bằng Shimadzu GCMS-

with a Shimadzu GCMS-QP2010 SE GC-MS, equipped with a SHRXI-5MS capillary column. Column temperature was initially 50 °C for 5 minutes, then gradually increased to 100 °C at 2 °C/min, and finally increased to 200 °C at 5 °C/min. Calibration curves for limonene were obtained using commercially available (R)-(+)-Limonene for quantification (S7). Conversion of limonene (Table 2) was calculated by dividing the amount of limonene left in the reaction mixture (calculated using the calibration curve) over the initial amount of limonene added.

Methylcyclopentane conversion: Various hydrocarbon products can be obtained through gas-phase methylcyclopentane (MCP) conversion via typical catalytic reforming pathways such as cracking, dehydrogenation, ring-opening followed with isomerization, and ring-enlargement followed with hydrogenation or dehydrogenation (Scheme S6) (S9).

Scheme S6. Five reaction pathways of catalytic reforming of MCP, which are indicated by different numbers and colors. As the first pathway, MCP can be converted into the dehydrogenated version of MCP (1, green). Second pathway is ring-opening of MCP followed with isomerization to branched isomers as well as the linear isomer (2, pink). The C5-based cyclic ring of MCP can be further enlarged to C6-cyclic rings through hydrogenation (3, blue) or dehydrogenation (4, red) via cyclohexene intermediate species. The last reaction pathway is cracking (5, gray) to produce C1 ~ C5 based hydrocarbons. Among the five reaction pathways, no cracking was observed in

QP2010 SE GC-MS, thiết bị này có trang bị cột mao quản SHRXI-5MS. Nhiệt độ cột ban đầu là 50° C trong 5 phút, sau đó tăng dần đến 100° C với tốc độ 2° C / phút và cuối cùng tăng đến 200 °C với tốc độ 5 °C/phút. Đường cong hiệu chuẩn đối với limonene được ghi nhận bằng (R)-(+)-Limonene thương mại để định lượng (S7). Quá trình chuyển đổi limonene (Bảng 2) được tính bằng cách chia lượng limonene còn lại trong hỗn hợp phản ứng (tính bằng đường cong hiệu chuẩn) cho lượng limonene được thêm vào lúc đầu.

Quá trình chuyển đổi Methylcyclopentane: các sản phẩm hydrocarbon khác nhau có thể hình thành thông qua chuyển đổi methylcyclopentane pha khí (MCP) bằng các quá trình reforming xúc tác thông thường chẳng hạn như cracking, khử hydro, mở vòng kết hợp đồng phân hóa, và mở rộng vòng kết hợp với hydro hóa hoặc khử hydro (Sơ đồ S6) (S9).

Sơ đồ S6. Năm phản ứng reforming xúc tác của MCP, được biểu thị bằng các số và màu khác nhau. Đối với phản ứng thứ nhất, MCP có thể chuyển thành phiên bản khử hydro của MCP (1, xanh). Phản ứng thứ hai là mở vòng MCP tiếp theo là đồng phân hóa thành các đồng phân phân nhánh cũng như đồng phân tuyến tính (2, hồng). Vòng C5 của MCP có thể mở rộng thêm thành các vòng C6 thông qua quá trình hydro hóa (3, xanh) hoặc khử hydro (4, đỏ) thông qua chất trung gian cyclohexene. Phản ứng cuối cùng là cracking (5, xám) để tạo ra các hydrocarbon C1 ~ C5. Trong số năm dạng phản ứng, chúng tôi không quan sát thấy phản ứng cracking trong nghiên cứu hiện tại (In lại theo sự cho phép của ref.

the current study (Reprinted with permission from ref. S9 (a). Copyright (2014) American Chemical Society).

The catalytic testing was performed using lab-built plug-flow reactor connected to a Hewlett Packard 5890 gas chromatograph (GC). A 10% SP-2100 on 100/120 Supelco port packed column in line with a FID detector was used to separate and analyze the C1 - C6 hydrocarbons. Mass flow controllers were carefully calibrated using a bubble flow meter and used to introduce the ultra-high purity (99.9999% Praxair) H₂ and He gases. Saturated vapor pressure of methylcyclopentane (MCP) was introduced to the reactor using a bubbler. The reactant flow was carefully calibrated at different temperatures and partial pressures of He carrier. A total flow of 40 mL/min was used. Partial pressure of reactant was calculated by using the known temperature vs. saturated vapor pressure plots and was 50 Torr with 5:1 H₂ excess. 50 - 100 mg charges of the catalysts were diluted by quartz sand loaded in the reactor bed. The activated catalysts were reduced at 150 - 200 °C for 2 h under a flow of 210 Torr H₂ in 550 Torr He prior to catalytic testing. The catalytic activity and selectivity were evaluated for total MCP conversions around 3% (Table S3).

Table S3. Mass activity and product selectivity of MOF-808-P and MOF-808-2.5S04 to various products on methylcyclopentane conversion

S9 (a). Bản quyền (2014) Hội Hóa Học Hoa Kỳ).

Phép kiểm tra xúc tác được thực hiện trong buồng phản ứng dòng chảy đều có sẵn trong phòng thí nghiệm kết nối với bộ sắc ký khí (GC) Hewlett Packard 5890. 10% SP-2100 trên cột nhồi công Supelco 100/120 kết hợp với detector FID được dùng để tách và phân tích các hydrocarbon C1 đến C6. Các bộ điều khiển lưu lượng được hiệu chuẩn cẩn thận bằng đồng hồ lưu lượng kiểu bong bóng và được dùng để đưa vào các khí H₂ và He siêu tinh khiết (99.9999% Praxair). Áp suất hơi bão hòa của methylcyclopentane (MCP) được đưa vào buồng phản ứng thông qua một máy sục khí. Dòng chảy của chất phản ứng đã được hiệu chỉnh cẩn thận ở các nhiệt độ và áp suất riêng phần của khí mang He khác nhau. Trong thí nghiệm này chúng ta dùng lưu lượng toàn phần là 40 ml / phút. Áp suất riêng phần của chất phản ứng được tính dựa vào đồ thị nhiệt độ theo áp suất hơi bão hòa và bằng 50 Torr với phần dư H₂ 5:1. 50 đến 100 mg chất mang xúc tác được pha loãng bằng cát thạch anh nạp vào tầng phản ứng. Các chất xúc tác hoạt hóa bị khử ở 150 - 200 °C trong 2 giờ dưới dòng khí H₂ 210 Torr trong He 550 Torr trước khi kiểm tra khả năng xúc tác. Hoạt tính xúc tác và tính chọn lọc được đánh giá cho toàn bộ các quá trình chuyển đổi MCP quanh 3% (Bảng S3).

Bảng S3. Hoạt tính khối và sự chọn lọc sản phẩm của MOF-808-P và MOF-808-2.5S04 với các sản phẩm khác nhau trong quá trình chuyển đổi methylcyclopentane.