

DOI:10.22144/ctu.jvn.2020.051

TỔNG HỢP VẬT LIỆU KHUNG CƠ KIM CẤU TRÚC TINH THỂ 3D DỰA TRÊN DẪN XUẤT CỦA PHENOL

Nguyễn Thị Tuyết Nhung*, Nguyễn Thị Diễm Hương và Hồ Bá Duy

Khoa Sư phạm, Trường Đại học Cần Thơ

*Người chịu trách nhiệm về bài viết: Nguyễn Thị Tuyết Nhung (email: tuyetnhung@ctu.edu.vn)

Thông tin chung:

Ngày nhận bài: 26/12/2019

Ngày nhận bài sửa: 09/04/2020

Ngày duyệt đăng: 29/06/2020

Title:

Synthesizing 3D crystalline metal organic framework based on catecholate linker

Từ khóa:

Catecholate, cấu trúc tinh thể 3D, srs topology, vật liệu khung cơ kim

Keywords:

Catecholate, 3D crystalline structures, srs topology, metal organic frameworks

ABSTRACT

In this study, a 3D crystalline metal organic framework based on catecholate linkers was successfully synthesized. The resulting material was obtained by combining titanium isopropoxide (TTIP) and H_6THO (where THO^{6-} = triphenylene-2,3,6,7,10,11-hexakis(olate)), known as Ti-76. Its crystallinity was analyzed based on powder X-ray diffraction (PXRD) in combining with the charge-flipping method, by using the program "superflip". The result showed that the obtaining material is highly crystalline with 3D framework as expected. More specifically, solution was obtained in $P2_13$ space group with cell parameter $a = 17.996 \text{ \AA}$. The topology was also determined srs net with double interpenetration.

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này vật liệu khung cơ kim cấu trúc tuần hoàn không gian 3 chiều đã được tổng hợp thành công dựa trên dẫn xuất của phenol. Vật liệu được tạo thành do sự kết hợp giữa titanium isopropoxide (TTIP) và hợp chất H_6THO (trong đó THO^{6-} = triphenylene-2,3,6,7,10,11-hexakis(olate)), được gọi là Ti-76. Độ kết tinh của vật liệu được phân tích dựa trên nhiễu xạ tia X dạng bột (PXRD). Cấu trúc của vật liệu được phân tích dựa trên giản đồ PXRD kết hợp với phương pháp "charge flipping", sử dụng phần mềm "superflip". Kết quả cho thấy vật liệu có độ kết tinh cao, có cấu trúc tuần hoàn không gian ba chiều như mong đợi. Cụ thể, vật liệu kết tinh với kiểu mạng tinh thể lập phương với nhóm đối xứng $P2_13$ và kích thước ô mạng cơ sở, $a = 17,996 \text{ \AA}$. "Topology" của vật liệu cũng được xác định, srs với khung sườn đan xen bậc 2.

Trích dẫn: Nguyễn Thị Tuyết Nhung, Nguyễn Thị Diễm Hương và Hồ Bá Duy, 2020. Tổng hợp vật liệu khung cơ kim cấu trúc tinh thể 3D dựa trên dẫn xuất của phenol. Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ. 56(3A): 38-43.

1 GIỚI THIỆU

Vật liệu khung cơ kim (MOFs) là vật liệu rắn có cấu trúc kết tinh cao, độ xốp lớn. Cấu trúc của vật liệu bao gồm các cation kim loại và các cầu nối hữu cơ (Long and Yaghi, 2009). Cả hai thành phần trong

cấu trúc của vật liệu MOF có thể được thay đổi và nhóm chức hóa cho các ứng dụng khác nhau như xúc tác (Garibay *et al.*, 2010, Phan *et al.*, 2011) và đặc biệt là khả năng hấp phụ khí như CO_2 , CH_4 và H_2 (Cheon and Suh, 2009, Farha *et al.*, 2010, Furukawa

et al., 2010) trong số rất nhiều ứng dụng khác (Mueller *et al.*, 2006, Tranchemontagne *et al.*, 2009, Takashima *et al.*, 2011). Cho đến hiện tại, hầu hết các vật liệu MOF với độ xốp lớn, độ bền nhiệt cao đều được cấu tạo từ những linker hữu cơ đa chức như carboxylate (Eddaoudi *et al.*, 2000, Tranchemontagne *et al.*, 2009), imidazolate (Park *et al.*, 2006, Phan *et al.*, 2010) và tetrazolate (Dincă *et al.*, 2006, Maspero *et al.*, 2009). Tuy nhiên, rất ít vật liệu rắn kết tinh được công bố dựa trên các nhóm chức khác (Férey *et al.*, 2005). Một trong những khó khăn gặp phải khi đi vào nghiên cứu một nhóm họ mới của vật liệu MOF là các phản ứng giữa kim loại và linker hữu cơ có khuynh hướng tạo thành vật liệu vô định hình thay vì tạo thành những đơn tinh thể. Vật liệu cấu trúc tinh thể được ưa thích bởi vì sự thuận lợi trong phân tích cấu trúc vật liệu bằng nhiễu xạ tia X. Thật vậy, mặc dù có hơn 20.000 cấu trúc MOF được biết đến (Phan *et al.*, 2010, Zhang *et al.*, 2012, Furukawa *et al.*, 2013) nhưng chỉ có khoảng tám vật liệu dựa trên dẫn xuất của phenol đa chức (catecholate linker) và trong đó có năm vật liệu có cấu trúc không gian ba chiều (3D) (Abrahams *et al.*, 2002, Shota *et al.*, 2009, Nakabayashi and Ohkoshi, 2009, Abrahams *et al.*, 2011, Hmadeh *et al.*, 2012, Nguyen *et al.*, 2015). Ngoài ra, mặc dù những linker catecholate được biết đến rất phổ biến và có nhiều ứng dụng trong sinh học (Sandy and Butler, 2009), chỉ những linker đơn giản như 1,2,4,5-tetrahydroxybenzene ($H_6C_6O_4$) (Nakabayashi and Ohkoshi, 2009) hoặc 1,4-dihydroxy-benzoquinone và dẫn xuất của chúng ($H_2C_6X_2O_4$, trong đó, X = Cl, Br, NO_2 và CH_3) được sử dụng đưa vào khung sườn của vật liệu cấu trúc kết tinh (Abrahams *et al.*, 2011). Trong đề tài này, sự liên kết giữa hợp chất catechol ba chức có hệ thống pi liên hợp cao, 2,3,6,7,10,11-hexahydroxytriphenylene ($H_{12}C_{18}O_6$, HHTP) với các muối vô cơ cho sự hình thành vật liệu khung cấu trúc mở rộng ba chiều, có độ kết tinh cao được nghiên cứu.

2 PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1 Thiết bị và hóa chất

Thiết bị được sử dụng trong nghiên cứu gồm cân phân tích Mettler Toledo, tủ sấy UM-400, bể rung siêu âm Power Sonic 410, kính hiển vi điện tử NHV-CAM, thiết bị nhiễu xạ tia X D8-Advance (Bruker), thiết bị hoạt hóa Masterprep, thiết bị đo phổ hồng ngoại Vertex 70, mẫu được ép viên với KBr, số sóng được đo trong vùng 4000 – 400 cm^{-1} ở nhiệt độ phòng, thiết bị phân tích nhiệt trọng lượng TGA Q500, thiết bị đo diện tích bề mặt NOVA 3200e. Hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu gồm

Titanium isopropoxide (TTIP), *N,N*-dimethylformamide (DMF), *N,N*-diethylformamide (DEF), trimethylamine, dung dịch ammonium hydroxide (NH_4OH) được mua từ hãng Merck, tetrabutylammonium bromide (NBu_4Br), 1,2-dihydroxybenzene và 2,3,6,7,10,11-hexahydroxytriphenylene (H_6THO) được mua từ hãng Sigma-Aldrich.

2.2 Thí nghiệm tạo thành vật liệu kết tinh từ Titanium isopropoxide (TTIP) và 1,2-dihydroxybenzene

Hỗn hợp gồm TTIP (1 mL, 0,0034 mol) và 1,2-dihydroxybenzene (CAT, 1,860 g, 0,0169 mol) hòa tan trong 10 mL DMF. Sau đó, 392 μL amylamine được thêm vào hỗn hợp để hỗ trợ tách hydro của CAT. Hỗn hợp được khuấy trong môi trường N_2 trong 1 giờ ở nhiệt độ 180°C. Sau đó DMF được hút chân không ra khỏi hỗn hợp, tạo thành phức kết tinh $Ti(CAT)_3$.

2.3 Thí nghiệm tạo thành vật liệu kết tinh từ TTIP và 2,3,6,7,10,11-hexahydroxytriphenylene (H_6THO)

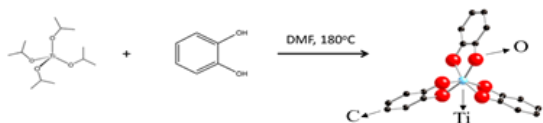
H_6THO (0,050 g, 0,15 mmol) và NBu_4Br (0,050 g, 0,16 mmol) được hòa tan trong 5 mL DMF, sau đó, 45 μL TTIP được thêm vào hỗn hợp phản ứng. Để hỗ trợ cho sự tách hydrogen của H_6THO , 20 μL amylamine được thêm vào dung dịch. Hỗn hợp được khuấy trong môi trường N_2 trong 1 giờ trước khi chuyển sang bình phản ứng autoclave. Bình phản ứng autoclave được đóng chặt và được đặt trong tủ sấy ở nhiệt độ 180°C. Sau 48 giờ, bình phản ứng được làm nguội đến nhiệt độ phòng. Sản phẩm được tách lấy khỏi dung dịch phản ứng bằng cách li tâm với tốc độ 4.000 vòng/phút trong 5 phút (Nguyen *et al.*, 2015).

3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Sự tạo thành vật liệu kết tinh từ TTIP và 1,2-dihydroxybenzene

Sự tạo thành vật liệu kết tinh từ TTIP và CAT được khảo sát để tìm điều kiện thích hợp cho sự tạo thành cluster bát diện giữa Ti và dẫn xuất của phenol. Theo đó, lượng CAT được cố định ở 1,86 g, thể tích của TTIP được khảo sát ở 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 mL, thể tích DMF lần lượt là 5, 10, 15 mL, ở các nhiệt độ 120, 150, 180 và 210°C (Hình 1). Kết quả thu được hầu hết là pha vô định hình. Sau đó amylamine được thêm vào hỗn hợp để tăng cường sự tách proton của nhóm OH trên linker CAT thì vật liệu kết tinh bắt đầu được hình thành. Điều kiện thích hợp để thu được pha nguyên chất cho cluster

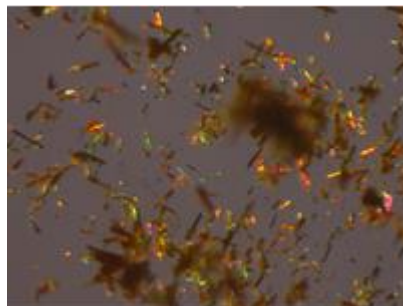
bát diện của Ti và CAT được tìm thấy. Cụ thể, hỗn hợp gồm TTIP (1 mL, 0,0034 mol) và 1,2-dihydroxybenzene (CAT, 1,860 g, 0,0169 mol) hòa tan trong 10 mL DMF. Sau đó 392 μ L amylamine được thêm vào hỗn hợp để hỗ trợ tách hydrogen của CAT. Hỗn hợp được khuấy trong môi trường N₂ trong 1 giờ ở nhiệt độ 180°C. Sau đó DMF được hút chân không ra khỏi hỗn hợp, tạo thành phức kết tinh Ti(CAT)₃. Hình ảnh tinh thể Ti(CAT)₃ được quan sát dưới kính hiển vi (Hình 2) cho thấy kích thước và chất lượng tinh thể tốt đủ điều kiện để phân tích nhiễu xạ tia X đơn tinh thể.



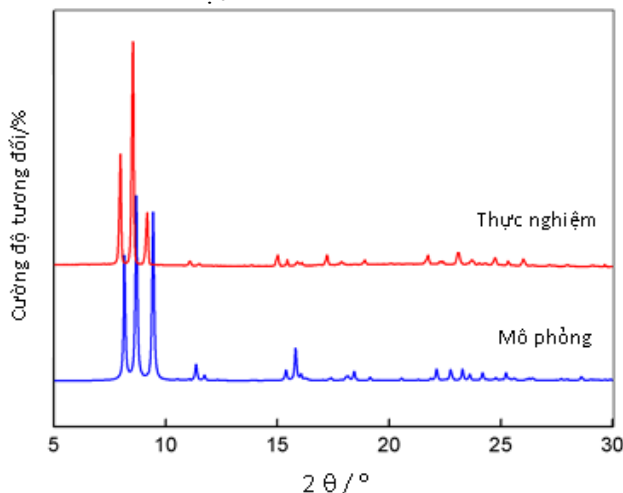
Hình 1: Sự hình thành tinh thể phức Ti(CAT)₃ từ TTIP và CAT

Kết quả phân tích đơn tinh thể cho thấy, các hydrogen trên nhóm OH của linker CAT được khử

hoàn toàn. Kết quả cluster bát diện của Ti với CAT, Ti(CAT)₃ được hình thành (Hình 1). Phân tích PXRD cho mẫu Ti(CAT)₃ cho kết quả hoàn toàn phù hợp với giản đồ PXRD từ phân tích đơn tinh thể (Hình 3). Từ đây cho thấy điều kiện tổng hợp đã thành công để tạo cluster bát diện với linker CAT. Điều kiện này được tham khảo để khảo sát sự tổng hợp vật liệu kết tinh 3D từ H₆THO.



Hình 2: Hình ảnh dưới kính hiển vi của tinh thể phức Ti(CAT)₃



Hình 3: Giản đồ thực nghiệm PXRD của Ti(CAT)₃ được so sánh với giản đồ PXRD mô phỏng từ kết quả phân tích đơn tinh thể

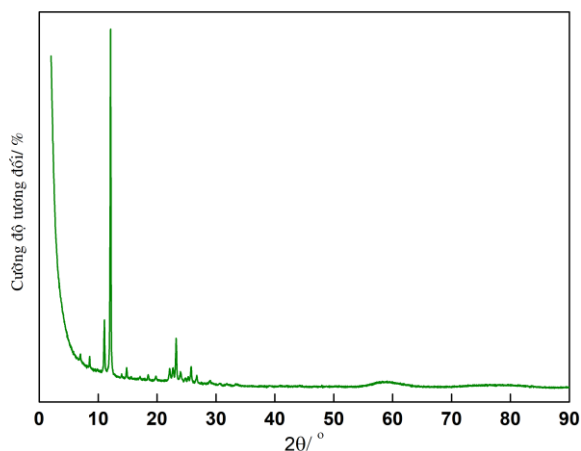
3.2 Sự tạo thành vật liệu kết tinh từ TTIP và 2,3,6,7,10,11-hexahydroxytriphenylene (H₆THO)

Vật liệu có độ kết tinh cao từ H₆THO và TTIP được tạo thành bằng cách hòa tan H₆THO (0,050 g, 0,15 mmol) và NBu₄Br (0,050 g, 0,16 mmol) trong 5 mL DMF, sau đó 45 μ L TTIP được thêm vào hỗn hợp phản ứng. Để hỗ trợ cho sự tách hydrogen của H₆THO, 20 μ L amylamine được thêm vào dung dịch. Hỗn hợp được khuấy trong môi trường khí trơ trong 1 giờ trước khi chuyển sang bình phản ứng autoclave. Bình phản ứng autoclave

được đóng chặt và được đặt trong tủ sấy ở nhiệt độ 180°C. Sau 48 giờ, bình phản ứng được làm nguội đến nhiệt độ phòng. Sản phẩm được tách lấy khỏi dung dịch phản ứng bằng cách li tâm với tốc độ 4.000 vòng/phút trong 5 phút. Từ đây mẫu có tên gọi là Ti-76. Các thí nghiệm khảo sát khác được thực hiện bằng cách cố định hàm lượng H₆THO, lượng TTIP thay đổi từ 9-81 μ L (mỗi lần tăng 9 μ L), thể tích amylamine được thay đổi từ 20-100 μ L (mỗi lần tăng 20 μ L). Các thí nghiệm có sự hiện diện và không có sự hiện diện của NBu₄Br cũng như thay base amylamine bằng các base khác như

trimethylamine, NH_4OH cũng được thực hiện. Kết quả cho thấy điều kiện thí nghiệm ở mẫu Ti-76 cho kết quả kết tinh tốt nhất (Hình 4). Khi thay amylamine bằng các base khác độ kết tinh của tinh thể thấp. Đặc biệt khi không có sự hiện diện của NBu_4Br kết quả thu được chỉ là pha vô định hình. Điều này được giải thích do NBu_4Br đóng vai trò như một chất định hướng cấu trúc “structural directing agent” giúp cho quá trình kết tinh xảy ra

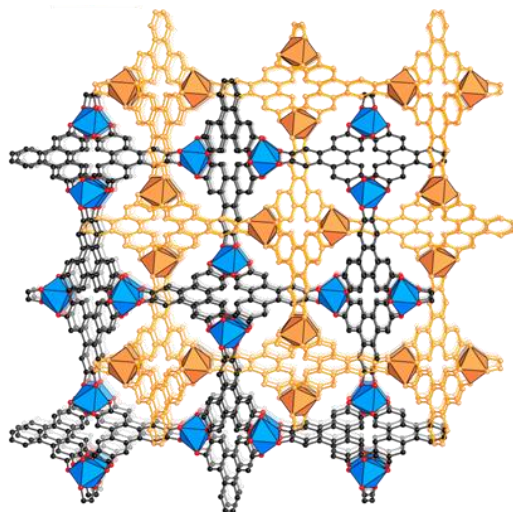
dễ hơn. Nhiệt độ phản ứng từ 180°C cũng được khảo sát giảm xuống 150 và 120°C . Ở những điều kiện nhiệt độ thấp hơn, vật liệu tạo thành có độ kết tinh thấp. Thời gian phản ứng 2 ngày cho tinh thể có độ kết tinh cao. Khi giảm thời gian phản ứng xuống 1 ngày thì tinh thể chưa kết tinh hoàn chỉnh, hoặc khi tăng thời gian phản ứng lên 3 và 4 ngày thì độ kết tinh tinh thể bị suy giảm. Từ đây mẫu Ti-76 được sử dụng cho các phân tích tiếp theo.



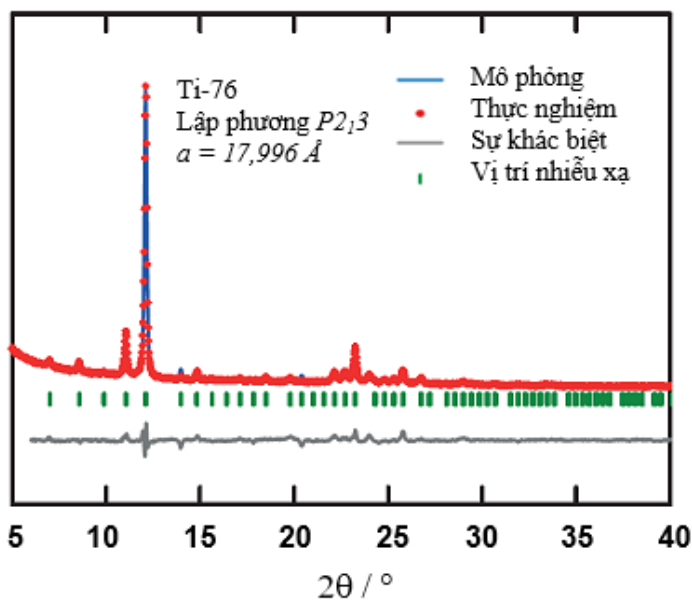
Hình 4: Giảm đồ thực nghiệm PXRD của Ti-76

Qua rất nhiều nỗ lực khảo sát quá trình kết tinh từ H_6THO và TTIP đã tạo được pha tinh thể có độ kết tinh cao Ti-76. Tuy nhiên, mẫu thu được có kích thước vô cùng nhỏ, không đủ lớn cho phân tích đơn tinh thể. Cấu trúc của Ti-76 được giải dựa trên giản đồ PXRD kết hợp với phương pháp “charge flipping”, sử dụng phần mềm “super flip” (Palatinus and Chapuis, 2007, Gándara *et al.*, 2012). Kết quả thu được Ti-76 kết tinh theo kiểu mạng lập

phương đơn giản với kích thước ô mạng $a = 17,996$ Å. Từ mật độ electron (Palatinus and Chapuis, 2007, Gándara *et al.*, 2012) xác định được khung sườn của vật liệu Ti-76 có “topology” srs với khung sườn đan xen bậc 2. Sau đó mô hình mô phỏng của Ti-76 được xây dựng (Hình 5). Giảm đồ PXRD từ mô hình mô phỏng hoàn toàn phù hợp với giản đồ PXRD từ thực nghiệm, chứng minh cấu trúc Ti-76 đã được làm sáng tỏ (Hình 6).



Hình 5: Cấu trúc tinh thể của Ti-76 có topology srs với khung sườn đan xen bậc 2



Hình 6: Giải đồ PXRD thực nghiệm (đỏ) và mô phỏng (xanh) của Ti-76

4 KẾT LUẬN

Vật liệu kết tinh cấu trúc không gian ba chiều đã được thành công tạo thành từ H_6THO và TTIP, Ti-76. Vật liệu tạo thành có độ kết tinh cao. Cấu trúc của vật liệu được làm sáng tỏ dựa trên phân tích PXRD kết hợp với phương pháp “charge flipping”. Kết quả cho thấy vật liệu Ti-76 kết tinh theo kiểu mạng lập phương đơn giản, kích thước ô mạng $a = 17,996 \text{ \AA}$, topology srs với cấu trúc khung sườn đan xen bậc 2.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Abrahams, B. F., Coleiro, J., Ha, K., Hoskins, B. F., Orchard, S. D. and Robson, R., 2002. Dihydroxybenzoquinone and chloranilic acid derivatives of rare earth metals. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. (8): 1586-1594.

Abrahams, B. F., Hudson, T. A., McCormick, L. J. and Robson, R., 2011. Coordination polymers of 2,5-dihydroxybenzoquinone and chloranilic acid with the (10,3)-a Topology. *Crystal Growth & Design*. 11 (7): 2717-2720.

Cheon, Y. E. and Suh, M. P., 2009. Enhanced hydrogen storage by palladium nanoparticles fabricated in a redox-active metal-organic framework. *Angewandte Chemie International Edition*. 48 (16): 2899-2903.

Dincă, M., Yu, A. F. and Long, J. R., 2006. Microporous metal-organic frameworks incorporating 1,4-benzeneditrazolate: Syntheses, structures, and hydrogen storage

properties. *Journal of the American Chemical Society*. 128 (27): 8904-8913.

Eddaoudi, M., Li, H. and Yaghi, O. M., 2000. Highly porous and stable metal-organic frameworks: Structure design and sorption properties. *Journal of the American Chemical Society*. 122 (7): 1391-1397.

Farha, O. K., Özgür Yazaydın, A., Eryazici, I. et al., 2010. De novo synthesis of a metal-organic framework material featuring ultrahigh surface area and gas storage capacities. *Nature Chemistry*. (2): 944.

Férey, G., Mellot-Draznieks, C., Serre, C., et al., 2005. A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area. *Science*. 309 (5743): 2040-2042.

Furukawa, H., Cordova, K. E., O’keeffe, M. and Yaghi, O. M., 2013. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science*. 341 (6149): 1230444.

Furukawa, H., Ko, N., Go, Y. B., Aratani, N., Choi, S. B., Choi, E., Yazaydin, A. Ö., Snurr, R. Q., O’keeffe, M., Kim, J. and Yaghi, O. M., 2010. Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks. *Science*. 329 (5990): 424-428.

Gándara, F., Uribe-Romo, F. J., Britt, D. K., Furukawa, H., Lei, L., Cheng, R., Duan, X., O’keeffe, M. and Yaghi, O. M., 2012. Porous, conductive metal-triazolates and their structural elucidation by the charge-flipping method. *Chemistry – A European Journal*. 18 (34): 10595-10601.

- Garibay, S. J., Wang, Z. and Cohen, S. M., 2010. Evaluation of heterogeneous metal–organic framework organocatalysts prepared by postsynthetic Modification. *Inorganic Chemistry*. 49 (17): 8086-8091.
- Hmadeh, M., Lu, Z., Liu, Z., et al., 2012. New porous crystals of extended metal-catecholates. *Chemistry of Materials*. 24 (18): 3511-3513.
- Long, J. R. and Yaghi, O. M., 2009. The pervasive chemistry of metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*. 38 (5): 1213-1214.
- Maspero, A., Galli, S., Colombo, V., Peli, G., Masciocchi, N., Stagni, S., Barea, E. and A. R. Navarro, J. 2009. Metalorganic frameworks based on the 1,4-bis(5-tetrazolyl) benzene ligand: The Ag and Cu derivatives.
- Mueller, U., Schubert, M., Teich, F., Puetter, H., Schierle-Arndt, K. and Pastré, J., 2006. Metal–organic frameworks—prospective industrial applications. *Journal of Materials Chemistry*. 16 (7): 626-636.
- Nakabayashi, K. and Ohkoshi, S.-I., 2009. Monometallic lanthanoid assembly showing ferromagnetism with a curie temperature of 11 K. *Inorganic Chemistry*. 48 (18): 8647-8649.
- Nguyen, N. T. T., Furukawa, H., Gándara, F., Trickett, C. A., Jeong, H. M., Cordova, K. E. and Yaghi, O. M., 2015. Three-dimensional metal-catecholate frameworks and their ultrahigh proton conductivity. *Journal of the American Chemical Society*. 137 (49): 15394-15397.
- Palatinus, L. and Chapuis, G., 2007. Superflip— a computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions. *Journal of Applied Crystallography*. 40 (4): 786-790.
- Park, K. S., Ni, Z., Côté, A. P., et al., 2006. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 103 (27): 10186-10191.
- Phan, A., Czaja, A. U., Gándara, F., Knobler, C. B. and Yaghi, O. M., 2011. Metal–organic frameworks of vanadium as catalysts for conversion of methane to acetic acid. *Inorganic Chemistry*. 50 (16): 7388-7390.
- Phan, A., Doonan, C. J., Uribe-Romo, F. J., Knobler, C. B., O’keeffe, M. and Yaghi, O. M., 2010. Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks. *Accounts of Chemical Research*. 43 (1): 58-67.
- Sandy, M. and Butler, A., 2009. Microbial iron acquisition: Marine and terrestrial siderophores. *Chemical Reviews*. 109 (10): 4580-4595.
- Shota, M., Teppei, Y. and Hiroshi, K., 2009. Crystal structure and proton conductivity of a one-dimensional coordination polymer, {Mn(DHBQ)(H₂O)₂}. *Chemistry Letters*. 38 (7): 654-655.
- Takashima, Y., Martínez, V. M., et al., 2011. Molecular decoding using luminescence from an entangled porous framework. *Nature Communications*. 2: 168.
- Tranchemontagne, D. J., Mendoza-Cortés, J. L., O’keeffe, M. and Yaghi, O. M., 2009. Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*. 38 (5): 1257-1283.
- Zhang, J.-P., Zhang, Y.-B., Lin, J.-B. and Chen, X.-M., 2012. Metal azolate frameworks: From crystal engineering to functional materials. *Chemical Reviews*. 112 (2): 1001-1033.