**TRANG THÔNG TIN VỀ LUẬN ÁN**

Tên đề tài luận án: “*Nghiên cứu tổng hợp và ứng dụng của vật liệu khung hữu cơ kim loại (MOFs) từ linker đa nhóm chức”*

Ngành: Hóa lý thuyết và hóa lý, chuyên ngành Vật liệu cấu trúc nano và phân tử

Mã số: 62440119

Họ tên nghiên cứu sinh: Nguyễn Thị Diễm Hương

Khóa đào tạo: 2011 - 2016

Người hướng dẫn khoa học: TS. Hồ Thị Cẩm Hoài và TS. Nguyễn Công Tránh

Cơ sở đào tạo: Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

1. TÓM TẮT NỘI DUNG LUẬN ÁN:

Trong nghiên cứu này chúng tôi sử dụng linker tetratopic benzoimidephenanthroline tetracarboxylic acid và hexatopic 1',2',3',4',5',6'-hexa(4-carboxyphenyl)benzene tổng hợp thành công bảy vật liệu khung hữu cơ kim loại mới (đặt tên MOF-588, -589, -590, -591, -592, -891 và MOF-894 bằng phương pháp nhiệt dung môi. Cấu trúc và tính chất của các vật liệu MOFs mới được phân tích bằng các phương pháp SCXRD, PXRD, TGA, EA, IR và các phép đo hấp phụ khí (N2, CO2, CH4). Đặc biệt, bốn vật liệu (MOF-590, -591, 592 và -891) có cấu trúc hoàn toàn mới chưa từng được công bố.

MOF-591 và 592 thể hiện khả năng hấp phụ tốt khí CO2 (tại áp suất thấp và nhiệt độ phòng) cũng như hấp phụ chọn lọc khí CO2 trong hỗn hợp CO2/N2 và CO2/CH4. Kết quả khảo sát nghiên cứu động học cho thấy vật liệu MOF-592 có khả năng phân tách khí CO2 trong hỗn hợp với N2. Hơn nữa, cả 3 MOFs (MOF-590, MOF-591, và MOF-592) thể hiện hoạt tính xúc tác tốt trong phản ứng một bước oxy hóa carboxyl hóa styrene và CO2 thành styrene carbonate trong điều kiện êm dịu (1 atm CO2, 80 °C, không dung môi).

MOF-891 được ứng dụng trong phản ứng alkyl hóa Friedel–Crafts tổng hợp các hợp chất có hoạt tính sinh học, bis(indolyl)methanes dưới điều kiện sóng siêu âm.

2. NHỮNG KẾT QUẢ MỚI CỦA LUẬN ÁN:

 MOF-590 có cấu trúc mới với kí hiệu topology là **nkp** ((4.102)2(4.6.84)2(4.62)2(42.62.82)(62.8)2) do sự kết hợp của hai loại 4-c SBUs kim loại và 3 loại 3-c của linker. MOF-591 và -592 đồng cấu trúc mới với kí hiệu là **3,3,8-connected** ((4.62)2(42.612.814)(62.8)) do sự kết hợp của 8-c SBU kim loại và 3 loại 3-c được xác đinh từ sự phân tích linker hữu cơ. MOF-891 có topology mới **hhp** từ sự kết nối của cluster Cu (dạng rod và tháp tam giác) và linker hữu cơ dạng hexagonal. Đây là vật liệu đầu tiên có sự kết hợp giữa SBUs dạng rod và dạng rời trong cùng một cấu trúc.

Kết quả khảo sát nghiên cứu động học phân tách khí CO2 cho thấy vật liệu MOF-592 có khả năng lưu trữ 1.2 wt% CO2, sau quá trình giải hấp bắng dòng khí N2 tại nhiệt độ phòng, vật liệu có khả năng tái sử dụng sau ba lần liên tiếp.

MOF-590 thể hiện hoạt tính xúc tác dị thể vượt trội trong phản ứng oxi hóa carboxyl hóa CO2 trong điều kiện êm dịu (1 atm CO2, 80 °C, và không sử dụng dung môi) với độ chuyển hóa 96%, hiệu suất 91% và độ chọn lọc 95%.

MOF-891 thể hiện hoạt tính xúc tác dị thể vượt trội trong phản ứng tổng hợp bis(indolyl)methanes với hiệu suất > 92% trong điều kiện sóng siêu âm, tại nhiệt độ phòng từ 1,5-2 h.

3. CÁC ỨNG DỤNG/ KHẢ NĂNG ỨNG DỤNG TRONG THỰC TIỄN HAY NHỮNG VẤN ĐỀ CÒN BỎ NGỎ CẦN TIẾP TỤC NGHIÊN CỨU

Kết quả nghiên cứu chứng minh vai trò quan trọng của việc chọn lựa linker và kim loại ảnh hưởng đến cấu trúc và tính chất của vật liệu MOFs. Trong đó sự kết hợp của các kim loại và linker có phối trí cao, tương tác pi-pi giữa các vòng thơm định hướng thu được các vật liệu có cấu trúc hoàn toàn mới với độ bền và hoạt tính cao ứng dụng tiềm năng trong lĩnh vực phân tách khí CO2 và xúc tác.

Sự kết hợp của các cluster kim loại Ln và linker naphtalene diimide đã thể hiện hoạt tính xúc tác cao trong phản ứng một bước oxy hóa carboxyl hóa.

 Trong MOF-891, hai loại cluster kim loại (tâm acid Lewis) dạng rod và dạng rời kết hợp với nhau qua thông qua liên kết hydrogen với các phân tử H2O (tâm acid Brønsted mạnh) đóng vai trò tâm hoạt tính xúc tác hiệu quả cho phản ứng Friedel–Crafts alkyl hóa.

|  |  |
| --- | --- |
| **CÁN BỘ HƯỚNG DẪN** |  **NGHIÊN CỨU SINH** |

**Hồ Thị Cẩm Hoài Nguyễn Công Tránh Nguyễn Thị Diễm Hương**

**XÁC NHẬN CỦA CƠ SỞ ĐÀO TẠO**

**KT. HIỆU TRƯỞNG**

**PHÓ HIỆU TRƯỞNG**

**Trần Lê Quan**

**THESIS INFORMATION**

Thesis title: *“Study on the synthesis and applications of polytopic linkers based metal-organic frameworks”*

Speciality: Theoretical and Physical Chemistry-Molecular and Nano Architectures

Code: 62440119

PhD Student: Nguyen Thi Diem Huong

Academic year: 2011 - 2016

Supervisors: Assoc. Dr. Ho Thi Cam Hoai and Dr. Nguyen Cong Tranh

At: UNIVERSITY OF SCIENCE – VNU.HCMC

1. SUMMARY:

 In this thesis, the tetratopic linker, benzoimidephenanthroline tetracarboxylic acid (H4BIPA-TC) and hexatopic linker, 1',2',3',4',5',6'-hexa(4-carboxyphenyl)benzene (H6CPB) were used in the construction of seven new metal-organic frameworks, namely MOF-588, -589, -590, -591,-592, -891 and -894 by solvothermal method. Their structures and properties were fully characterized by using SCXRD, PXRD, FTIR, TGA, FTIR and gas (N2, CO2, CH4) adsorption measurements. Interestingly, four members of this series, MOF-590, -591, 592 and -891 exhibited three-dimensional frameworks, which adopt unprecedented topologies in MOF field.

 MOF-591 and -592 revealed good adsorption of CO2 (low pressure, at room temperature) and moderate CO2 selectivity over N2 and CH4. Consequently, breakthrough experiments illustrated the separation of CO2 from binary mixture of CO2 and N2 with the use of MOF-592. Moreover, MOF-590, MOF-591, and MOF-592 showed to be catalytically active in the oxidative carboxylation of styrene and CO2 for a one-pot synthesis of styrene carbonate under mild conditions (1 atm CO2, 80 °C, and without solvent).

 MOF-891 was sucessfuly applied for the Friedel–Crafts alkylation reaction in the synthesis of the family of bioactive compounds, bis(indolyl)methanes under ultrasound irradiation.

2. OUTCOMES:

Three-dimensional framework of MOF-590 adopts the **nkp** topology, with a point symbol of (4.102)2(4.6.84)2(4.62)2(42.62.82)(62.8)2 due to the linkage of two distinct types of 4-c inorganic SBUs and three distinct types of 3-c nodes upon simplifying the organic linkers. MOF-591 and -592 are isostructural frameworks, with identical connections and conformations of Eu and Tb, respectively. Topological analysis reveals that the three-dimensional framework of MOF-592 adopts a new **3,3,8-connected** net with a point symbol of (4.62)2(42.612.814)(62.8)4 due to the linking of 8-c inorganic SBUs and three distinct types of 3-c nodes derived from the organic linkers. MOF-891 with the new **hhp** topology results from the linking of infinite rods with trigonal prismatic (discrete Cu3 clusters) and hexagonal (CPB linker) SBUs. This is the first framework with a topology derived from a combination of discrete and rod-shaped SBUs in one structure.

MOF-592 was proven as a promising adsorbent for the CO2 separation over N2 (1.2 wt% CO2 capacity). The effective CO2 separation by MOF-592 was successfully demonstrated in three consecutive cycles of dynamic measurement with simple N2 flow for regeneration.

MOF-590 was found to be an excellent recyclable catalyst with with exceptional conversion (96%), selectivity (95%), and yield (91%) under mild condition (1 atm CO2, 80 °C, and without solvent).

MOF-891 was demonstrated to exhibit remarkable catalytic activity in the bis(indolyl)methanes synthesis. The method was carried out under mild conditions (room temperature, 1.5-2 h) with the effective assistance of ultrasound irradiation leading to excellent product yields (up to 92% yield).

3. APPLICATIONS AND OUTLOOKS

These finding demonstrate that the choice of linker and metal system is important for the constitution of a framework structure as well as for its properties. Due to the high coordination number of metal and organic SBUs and the pi-pi interactions between aromatics, the resultant frameworks are not only new, stable but also highly active for CO2 separation and catalytic application.

The combination of Ln clusters and naphtalene diimide-linker shows high catalytic activity for the one-pot oxidative carboxylation.

In MOF-891, there exist two types of copper clusters (Lewis acidic sites), one discrete and one infinite rod, both are formed through water molecules (hypothetically served as strong Brønsted acidic sites) triggering hydrogen bonds demonstrated the participation as highly catalytic active site for the Friedel–Crafts alkylation reaction.

|  |  |
| --- | --- |
| **SUPERVISOR****Ho Thi Cam Hoai Nguyen Cong Tranh** | **PhD STUDENT****Nguyen Thi Diem Huong** |

**CONFIRMATION OF THE UNIVERSITY OF SCIENCE**

**VICE PRESIDENT**

**Tran Le Quan**