ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP. HCM TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN

NGUYỄN THỊ DIỄM HƯƠNG

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 ngành: 62440119

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

TP. Hồ Chí Minh - 2019

Công trình được hoàn thành tại: trường Đại học Khoa học Tự nhiên và Trung tâm nghiên cứu Vật liệu cấu trúc nano và phân tử (Inomar) thuộc Đại học Quốc gia TP.HCM.

Người hướng dẫn khoa học: 1. HDC: TS. HỒ THỊ CẨM HOÀI 2. HDP: TS. NGUYỄN CÔNG TRÁNH

Phản biện 1: PGS.TS. Nguyễn Quang Long

Phản biện 2: TS. Phạm Cao Thanh Tùng

Phản biện 3: TS. Nguyễn Hữu Lương

Phản biện độc lập 1: PGS.TS. Nguyễn Quang Long

Phản biện độc lập 2: PGS.TS. Bạch Long Giang

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng chấm luận án cấp Cơ sở đào tạo họp tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM, vào hồi giờ, ngày tháng năm

Có thể tìm hiểu luận án tại thư viện:

- 1. Thư viện Tổng hợp Quốc gia Tp.HCM
- 2. Thư viện trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

MỞ ĐẦU

Vật liệu khung hữu cơ kim loại (MOFs) là loại vật liệu kết tinh cấu tạo từ các ion kim loại và các cầu nối hữu cơ để tạo thành cấu trúc không gian một, hai hay ba chiều. Vật liệu MOFs có độ xốp cao (lên đến 90% thể tích tự do), diện tích bề mặt riêng lớn, kích thước lỗ rỗng có thể điều chỉnh được nhờ đó MOFs được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như lưu trữ, hấp phụ khí, xúc tác, phát quang, lưu trữ và phân phối thuốc...

Một trong những tính chất nổi bật của vật liệu MOFs là sự đa dạng về cấu trúc dựa trên sự đa dạng các cầu nối của các linker hữu cơ và ion hoặc cluster kim loại. Việc thiết kế và nghiên cứu cấu trúc mới của vật liệu MOFs là một trong những vấn đề rất được quan tâm.

Trong nghiên cứu này chúng tôi miêu tả phương pháp tổng hợp các vật liệu MOFs có cấu trúc mới từ polytopic linker. Hai linker được chọn là tetratopic benzoimidephenanthroline tetracarboxylic acid và hexatopic 1',2',3',4',5',6'-hexa(4-carboxyphenyl)benzene. Các linker carboxylate này có độ bền nhiệt và hóa học cao, cấu tạo đối xứng, với số phối trí cao tạo điều kiện thuận lợi cho khả năng hình thành vật liệu MOFs cấu trúc mới có độ bền và độ xốp cao.

Từ những vật liệu mới thu được chúng tôi tiến hành phân tích cấu trúc và nghiên cứu ứng dụng của các loại vật liệu mới này trong lĩnh vực phân tách khí CO_2 và xúc tác dị thể.

ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

- Tổng hợp thành công bảy vật liệu khung hữu cơ kim loại mới, trong đó có bốn vật liệu MOFs mới hình thành từ linker tetratopic H₄BIPA-TC và ion kim loại La, Ce, Nd, Eu, Tb (đặt tên MOF-588, -589, -590, -591, và -592) và hai vật liệu MOFs mới từ linker hexatopic H₆CPB kết hợp với các ion kim loại Cu và In (đặt tên MOF-891 và MOF-894).

- Phân tích nhiễu xạ tia X đơn tinh thể cho thấy trong bảy vật liệu MOFs mới có 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 chọn lọc khí CO₂ trong hỗn hợp CO₂ và N₂ trong điều kiện khô. 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%, 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.

- Ngoài ra, MOF-590, MOF-591 và MOF-592 còn thể hiện hoạt tính xúc tác dị thể trong phản ứng oxi hóa carboxyl hóa CO₂ trong điều kiện êm dịu (1 atm CO₂, 80 °C, và không sử dụng dung môi). Nổi bật trong đó là vật liệu MOF-590 có hoạt tính xúc tác vượt trội 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 (> 96%) trong điều kiện sóng siêu âm, tại nhiệt độ phòng. Ngoài ra, xúc tác còn tái sử dụng sau sáu lần liên tiếp mà vẫn giữ nguyên hoạt tính.

BỐ CỤC CỦA LUẬN ÁN

Luận án tổng cộng 129 trang trong đó tổng quan 28 trang, thực nghiệm 15 trang, kết quả và đánh giá bàn luận 53 trang, kết luận 3 trang, tài liệu tham khảo 12 trang.

NỘI DUNG LUẬN ÁN

1. Tổng quan

1.1 Giới thiệu vật liệu khung hữu cơ kim loại (MOFs)

1.2 Các vật liệu MOFs từ linker đa nhóm chức carboxylate

1.3 Ứng dụng vật liệu MOFs trong phân tách chọn lọc khí CO2

1.4 Ứng dụng vật liệu MOFs trong xúc tác

1.5 Mục đích của nghiên cứu

2. Thực nghiệm

2.1 Hóa chất, vật liệu, và thiết bị sử dụng trong nghiên cứu

2.2 Quy trình tổng hợp MOFs: MOF-588, MOF-589, MOF-590, MOF-591, MOF-592, MOF-891 và MOF-894

2.3 Quy trình phân tích cấu trúc MOF-588,-589,-590,-591,-592,-891,-8942.4 Phân tích tính chất hấp phụ khí

2.5 Quy trình nghiên cứu phản ứng oxi hóa carboxyl hóa styrene và CO_2

2.6 Quy trình nghiên cứu phản ứng akyl hóa Friedel–Crafts trong tổng hợp Bis(indolyl)methanes

3. Kết quả và đánh giá bàn luận

3.1 Phân tích cấu trúc MOF-588, -589, -590, -591, -592, -891 và -894

3.1.1 Cấu trúc vật liệu MOF-588

MOF-588 kết tinh thuộc hệ tam tà, nhóm không gian *P*-1, với các thông số mạng a = 8.1401(11) Å, b = 11.1959(15) Å, và c = 17.511(2) Å. Trong cấu trúc của MOF-588, ba nhóm carboxylic của 1 linker HBIPA-TC

liên kết với ba ion La³⁺ theo kiều liên kết monodentate (chỉ một O trong nhóm –COO liên kết với kim loại) và một nhóm carboxylic kết nối tới ion La³⁺ khác theo kiểu bidentate (2 O của nhóm –COO cùng liên kết với kim loại) (Hình 17). Như minh họa Hình 17A, binuclear có thể xem như nút liên kết



Hình 17. Cấu trúc tinh thể của MOF-588. (A) Sự kết hợp của linker BIPA-TC và SBU [La(-COO)₆(-COOH)₂(H₂O)₆] tạo thành (B) MOF-588. (C) Cấu trúc của MOF-888 có topology sqc495. Màu nguyên tử: C, đen; O, đỏ; N, lục, La, xanh dương.

có số phối trí tám bởi vì chúng kết nối với tám linker xung quanh. Bên cạnh đó linker HBIPA-TC có thể được xem như nút điểm có số phối trí bốn kết nối khi mỗi linker liên kết với bốn binulcear. Kết quả thu được vật liệu có cấu trúc khung 3D với kiểu topology là **sqc495** (Hình 17B,C).

3.1.2 Cấu trúc vật liệu MOF-589

Kết quả phân tích SCXRD cho thấy MOF-589 kết tinh thuộc hệ tam tà, nhóm không gian *P*-1, với các thông số a = 8.4259(4) Å, b = 11.4299(6) Å, và c = 17.9923(9) Å. Vật liệu cũng đồng cấu trúc với MOF-588 với topology là **sqc495** (Hình 17).

3.1.3 Cấu trúc vật liệu MOF-590



Hình 21. Cấu trúc tinh thể của MOF-590. (A) Sự kết hợp của linker BIPA-TC và SBU [Nd(-COO)4(H₂O)₃]⁻ và [Nd₂(-COO)4(H₂O)₁₀]²⁺ tạo thành (B) MOF-590. (C) Cấu trúc của MOF-590 có topology **nkp**. Màu nguyên tử: C, đen; O, đó; N, lục, Nda, xanh dương và cam.

Kết quả phân tích SCXRD cho thấy MOF-590 kết tinh thuộc hệ tam tà, nhóm không gian *P*-1, với các thông số mạng a = 10.222, b = 12.708, và c = 19.864 Å. Trong cấu trúc MOF-590, nguyên tử Nd thứ nhất (Nd₁) liên kết với sáu nguyên tử O thuộc nhóm –COO của bốn linker BIPA-TC và ba O còn lại từ phân tử nước. Phân tích dạng hình học của SBU thứ nhất tương ứng là một tứ diện (tetragonal). Trong SBU thứ hai, Nd₂ tạo thành dimeric



Hình 24. Cấu trúc tinh thể của MOF-592. (A) Sự kết hợp của linker BIPA-TC và SBU [Tb₂(-COO)₈(DMF)₄(H₂O)₂]²⁻ tạo thành (B) MOF-592. (C) Cấu trúc của MOF-592 có topology **ndh**. Màu nguyên tử: C, đen; O, đỏ; N, lục; H, hồng; Tb, xanh dương.

SBU gồm hai cầu nối và hai phối tử từ nhóm carbboxylate. Dạng hình học của SBU thứ hai tương ứng là hình bình hành (parallelogram) với số nhóm điểm mở rộng là bốn (Hình 21A). Điểm đặc biệt khi phân tích topology của MOF-590 cho thấy MOF-590 có topology hoàn toàn mới và được đặt tên là **nkp** với kí hiệu nhóm điểm là $(4.10^2)_2(4.6.8^4)_2(4.6^2)_2(4^2.6^2.8^2)(6^2.8)_2$ được hình thành từ sự liên kết của hai SBU kim loại có phối trí bốn và ba loại nút có phối trí 3 từ linker hữu cơ (Hình 21B,C)

3.1.4 Cấu trúc vật liệu MOF-591 và MOF-592

Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X đơn tinh thể (SCXRD) cho thấy MOF-591 và MOF-592 đồng cấu trúc, do đó MOF-592 được chọn làm mẫu đại diện để phân tích toplogy chi tiết hơn. MOF-592 kết tinh thuộc hệ tam tà, nhóm không gian *P*-1, với các thông số mạng a = 10.657, b = 18.130, và c =19.501 Å. Cấu trúc của MOF-592 gồm các dinuclear SBUs [Tb₂(COO)₈(DMF)₄(H₂O)₂]²⁻ với hai nhóm carboxylate phối trí dạng cầu nối, hai nhóm phối trí dạng dimonodentate và bốn nhóm phối trí dạng monodentate. Dung môi DMF và H₂O liên kết để hoàn thành số phối trí của tâm kim loại. Ion đối DMA⁺ trong lỗ xốp giúp cân bằng điện tích của cấu trúc. Điểm nổi bật trong MOF-591 và MOF-592 là liên kết hydrogen giữa



Hình 25. Cấu trúc tinh thể của MOF-891. (A) Sự kết hợp của CPB và SBU $Cu_3(CO_2)_6(H_2O)_2$ và $[Cu_3(CO_2)_6(H_2O)_2]_{\infty}$ tạo thành (B) MOF-891. (C) Cấu trúc của MOF-891 có topology hhp. Màu nguyên tử: C, đen; O, đỏ; N, lục, Cu, xanh dương, hồng.

các nhóm carboxylate đã proton hóa của linker tạp thành chuỗi zigzag $(H_2BIPA-TC)^{2-}_n$ mở rộng theo hướng [100]. Phân tích topology cũng cho thấy MOF-592 có cấu trúc hoàn toàn mới, được đặt tên **ndh**, với kí hiệu nhóm điểm $(4.6^2)_2(4^2.6^{12}.8^{14})(6^2.8)_4$ do sự liên kết giữa SBU kim loại 8-c và ba loại 3-c của linker. (Hình 24B,C).

3.1.5 Cấu trúc vật liệu MOF-891



Hình 28. Cấu trúc tinh thể của MOF-894. (A) Sự kết hợp của CPB và SBU [In(- CO_2)₃(CH₃CO₂)]⁻ và In(- CO_2)₃(H₂O)(DMF) tạo thành (B) MOF-894. (C) Cấu trúc của MOF-894 có topology **kgd**

Từ kết quả SCXRD cho thấy MOF-891 kết tinh dưới dạng triclinic thuộc nhóm *P-1* với ô mạng cơ sở a = 12.633, b = 17.473, và c = 27.967 Å. Cấu trúc gồm hai loại Cu₃ SBUs, một loại là dạng rod (chuỗi cluster) và một loại cluster có công thức Cu₃(CO₂)₆(H₂O)₂ được tạo thành thông qua liên kết hydrogen giữa hai cluster nhỏ hơn là [Cu₂(CO₂)₃(H₂O)]⁺ và [Cu(CO₂)₃(H₂O)]⁻ (Hình 25A). Kết quả phân tích topology cũng chứng tỏ đây là vật liệu có cấu trúc hoàn toàn mới và được đặt tên topology là **hhp** (Hình 25B, C). Đây cũng là vật liệu đầu tiên trong cấu trúc tồn tại đồng thời cluster dạng cụm và dạng rod.

3.1.6 Cấu trúc vật liệu MOF-894

Kết quả phân tích SCXRD cho thấy MOF-894 kết tinh thuộc hệ tam tà, nhóm không gian *P*-1, với các thông số mạng a = 10.222, b = 12.708, và c = 19.864 Å. Trog MOF-894 tồn tại đống thời hai loại SBUs có công thức In(-CO₂)₃(H₂O)(DMF) và [In(-CO₂)₃(CH₃CO₂)]⁻. Kết quả phân tích topology cho thấy MOF-894 có topolygy là **kgd** (Hình 28).

3.2. Phân tích tính chất MOF-588, -589, -590, -591, -592, -891 và -8943.2.1 Phân tích nhiễu xạ tix X (PXRD)

Sự đồng nhất pha trong tổng hợp vật liệu được chứng minh bằng phân tích PXRD, trong đó giản đồ thực nghiệm trước và sau khi hoạt hóa thì hoàn toàn phù hợp với giản đồ mô phỏng từ cấu trúc đơn tinh thể.

3.2.2 Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA)

Độ bền nhiệt của các vật liệu được đánh giá qua phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA). Kết quả cho thấy các MOFs đều có độ bền nhiệt cao 400-500 °C, lượng oxit còn lại sau khi đốt trùng khớp với kết quả tính toán từ công thức phân tử và kết quả phân tích nguyên tố.

3.3. Tính chất hấp phụ khí

3.3.1 Độ xốp của MOF-588, -589, -590, -591, -592, -891 và -894

Từ đường đẳng nhiệt hấp phụ khí N₂ tại 77K (Hình 46), diện tích bề mặt riêng theo BET/Langmuir của MOF-588, MOF-589, MOF-591, MOF-592, MOF-891 lần lượt là 40/70, 70/90, 960/1100, 900/990, 100/170. Riêng MOF-590 và MOF-894 kích thước lỗ xốp tương đối nhỏ, cấu trúc các lớp liên kết xen kẽ và chặt khít nên diện tích bề mặt riêng xác định từ đường đắng nhiệt hấp phụ khí N₂ rất thấp 0-5 m² g⁻¹.



Hình 46. Đường hấp phụ đẳng nhiệt N₂ của MOF-592 (đỏ), MOF-591(xanh), MOF^{1.0} 590(hồng), MOF-589(lục), MOF-588(cam)(trái) và MOF-894 (đỏ), MOF-891(xanh) (phải) ở 77 K.

3.3.2 Dung lượng hấp phụ nhiệt động

Bảng 8. Diện tích bề mặt riêng, dung lượng hấp phụ CO_2 , N_2 , và CH_4 tại 298 K của MOF-591 và MOF-592

MOF	A_{BET}	Dung lượng hấp phụ CO ₂	Dung lượng hấp phụ N ₂	Dung lượng hấp phụ CH ₄	
	$[m^2 g^{+}]^a$	$[\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}]^b$	$[\text{cm}^3 \text{g}^{-1}]^b$	$[\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}]^b$	
MOF-591	960	36	2.3	7.4	
MOF-592	900	42	2.1	7.0	

^aTính toán theo mô hình BET. ^bỞ 800 Torr và 298 K

MOF-591 và -592 có diện tích bề mặt cao nhất trong các MOFs còn lại. Đồng thời các tâm kim loại mở có mật độ cao, kích thước lỗ xốp phù hợp được tiến hành nghiên cứu sâu hơn về khả năng hấp phụ và phân tách chọn lọc khí. Bảng 8 cho thấy MOF-592 có dung lượng hấp phụ khí CO₂ cao nhất 42 cm³ g⁻¹ tại 800 Torr và 298 K. Ngược lại dung dung lượng hấp phụ khí N₂ và CH₄ lần lượt la 2.1 và 7.0 cm³ g⁻¹ (Hình 48). Tính chất này thể hiện tiềm năng cao cho những ứng dụng trong lưu trữ và phân tách chọn lọc khí CO₂. **3.3.3 Hiệu ứng nhiệt của quá trình hấp phụ và đô hấp phụ chon lọc**

MOF	Q _{st} [kJ mol ⁻¹]	Độ chọn lọc CO ₂ /N ₂	Độ chọn lọc CO ₂ /CH ₄
MOF-591	23	21	5.6
MOF-592	22	27	6.8

Bảng 9. Nhiệt hấp phụ CO₂ (Qst) và độ chọn lọc CO₂/N₂ & CO₂/CH₄ của MOF-592

Enthalpy của quá trình hấp phụ đẳng nhiệt (Q_{st}) được tính cho MOF-591 và -592 tương ứng là 23 và 22 kJ mol⁻¹ (Bảng 9). Độ chọn lọc so với N₂ và CH₄ của MOF-592 cũng có giá trị cao nhất (27 và 6.8). Do đó MOF-592 được chọn đánh giá khả năng phân tách động học CO₂ trong hỗn hợp với N₂.



Hình 48. Đường hấp phụ đẳng nhiệt CO_2 (đỏ), CH_4 (xanh dương) và N_2 (xanh lá cây) của MOF-592 ở 298 K

3.3.4 Hấp phụ động học

Kết quả thực nghiệm "breakthough" cho thấy dung lượng hấp phụ CO_2 trong hỗn hợp CO_2/N_2 là 6.2 (1.2) cm³ g⁻¹ (wt%). Vật liệu MOF-592 còn được tái sử dụng sau 3 lần liên tiếp thông qua quá trình giải hấp bằng dòng khí N_2 tại nhiệt độ phòng.

3.4 MOFs xúc tác cho phản ứng oxy hóa carboxyl hóa của olefin3.4.1 Giới thiệu

3.4.2 Phản ứng oxy hóa carboxyl hóa của Styrene và CO2

MOF-590 được chọn để khảo sát điều kiện tối ưu của phản ứng, sử dụng styrene (3.9 mmol), đồng xúc tác nBu₄NBr (8 mol%), anhydrous TBHP (1.9 equiv), không sử dụng dung môi tại nhiệt độ 80 °C dưới dòng CO₂ từ bong bóng khí trong 12 h. Theo kết quả bảng 10, điều kiện tối ưu được chọn là 0.18 mol% của MOF-590, với độ chuyển hóa của styrene là 96%, độ chọn lọc 95% và hiệu suất tạo thành của sản phẩm styrene carbonate là 91%.

Bảng 10. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ MOF-590 lên phản ứng oxy hóa carboxyl hóa Styrene và CO_2 _O

+ CO_2 $\xrightarrow{MOF-590, TBHP}$ \xrightarrow{O}					
#	MOF-590 /	Con $/\%^b$	Sel. / % ^b	Yield/% ^b	
"	mol %		500,70	SC	SO
1	0.09	88	97	86	3
2	0.18	96	95	91	0
3	0.27	90	70	63	0
4	None	92	41	38	7

^aĐiều kiện phản ứng: styrene (3.9 mmol), TBHP in decane (7.4 mmol), nBu4NBr (8 mol %), CO₂ (áp suất trong bong bóng), 80 °C, 12 h. ^bĐộ chuyển hóa (Con.), độ chọn lọc(Sel.), và hiệu suất phản ứng được xác định bằng GC-FID và sử dụng biphenyl làm chất nội chuẩn. SC = styrene carbonate; SO = styrene oxide.

3.4.3 Thí nghiệm chứng minh tính dị thể và nghiên cứu khả tái sử dụng của xúc tác

Tính dị thể được chứng minh qua các thí nghiệm loại bỏ xúc tác sau 2 h và 6 h. Từ kết quả hình 50 cho thấy không có sự thay đổi đáng kể hiệu suất sau khi xúc tác bị loại bỏ. Ngoài ra dung dịch sau lọc được phân tích ICP-MS cho thấy nồng độ Nd³⁺ có trong dung dịch < 3ppm, chứng tỏ không có ion Nd³⁺ bị thoát vào trong dung dịch.



Hình 50. MOF-590 xúc tác phản ứng trong điều kiện tối ưu (đỏ), lọc xúc tác sau 2 h (xanh dương), sau 6 h (lục).



Recycle

Hình 51. Đồ thị thể hiện độ chuyển hóa, độ chọn lọc và hiệu suất của phản ứng hi sử dụng xúc tác MOF-590

Độ bền khả năng thu hồi và tái sử dụng của vật liệu cũng được đánh giá. Trong đó MOF-590 thể hiện độ bền và khả năng thu hồi tái sử dụng sau năm lần liên tiếp mà vẩn giữ nguyên hoạt tính xúc tác (Hình 51). Các kết quả phân tích PXRD, IR và SEM (Hình 52-54) chứng minh cấu trúc khung vẫn được giữ so với mẫu MOF đã hoạt hóa và tổng hợp, các nhóm chức chính và hình thái tinh thể vẫn được duy trì sau phản ứng xúc tác.



Hình 52. Giản đồ PXRD của MOF-590 tính toán (đen), vừa tổng hợp (đỏ), hoạt hóa (xanh dương), sau năm lần xúc tác (lục).



Hình 53. FT-IR của MOF-590 (đỏ) and sau năm lần xúc tác (xanh dương).



Hình 54. Ảnh SEM của MOF-590 sau phàn ứng xúc tác.

ц	Last	Víchic	Con.	S.a.1. /0/ 6	Yield/% ^c	
# Loại		Auc tac	/% ^c	Sel. / %0°	SC	SO
1		Nd(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	88	55	48	15
2		$Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	92	30	27	13
3	Hom.	Tb(NO ₃) ₃ ·xH ₂ O	90	52	47	15
4		H ₄ BIPA-TC	66	57	38	10
5		$\begin{array}{l} H_4BIPA\text{-}TC & + \\ Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O \end{array}$	91	45	41	12
6		MOF-590	93	94	87	3
7		MOF-591	95	85	81	3
8		MOF-592	98	82	80	5
9		Al-MIL-53	77	49	38	15
10 ^b	MOE	UiO-67	62	63	39	20
11	MOF	ZIF-8	67	33	22	12
12		HKUST-1	99^{d}	0	0	0
13		MOF-177	97	54	53	12
14 ^b		Mg-MOF-74	82	61	50	14
15 ^b		Nd-BDC	98	52	51	0

3.4.4 So sánh hoạt tính xúc tác của MOF-590 với các loại xúc tác khác

Bảng 12. Bảng so sánh các xúc tác khác nhau cho phản ứng mốt giai đoạn oxi hóa carboxyl hóa Styrene

^aĐiều kiện phản ứng: styrene (3.9 mmol), MOF(0.18 mol%), TBHP in decane (7.4 mmol), nBu4NBr (8 mol%), CO2 (áp suất trong bong bóng), 80 °C, 10 h. ^bĐộ chuyển hóa (Con.), độ chọn lọc(Sel.), và hiệu suất phản ứng được xác định bằng GC-FID và sử dụng biphenyl làm chất nội chuẩn. Hom = xúc tác đồng thể; SC= styrene carbonate; SO = styrene oxide.

Vật liệu MOF-590, -591, -592 còn thể hiện hoạt tính xúc tác dị thể hữu hiệu trong phản ứng oxi hóa carboxyl hóa styrene thành styrene

carbonate. Cả ba MOFs đều có hoạt tính xúc tác vượt trội hơn so với các xúc tác dị và đồng thể khác với hiệu suất tạo thành sản phẩm styrene carbonate trên 80%.

Trong đó nổi bật nhất là MOF-590 với độ chuyển hóa, chọn lọc và hiệu suất thu được cao nhất (93%, 94% và 87% tương ứng). Nhìn chung các xúc tác đồng thể cùng kim loại với các MOF như Nd(NO₃)₃·6H₂O, Eu(NO₃)₃·5H₂O, và Tb(NO₃)₃·xH₂O thể hiện hoạt tính thấp (Bảng 12, 1-3). Mặc dù độ chuyển hóa (88, 92, 90%) nhưng các xúc tác đồng thể tâm kim loại Nd, Eu và Tb thu được độ chọn lọc (55, 30, 52%) và hiệu suất thu sản phẩm styrene carbonate thấp (48, 27, 47%).

Tương tự với các MOF Al-MIL-53, UiO-67-bpydc, and ZIF-8 cũng đạt hiệu suất thấp 38, 39, và 22% tương ứng (Bảng 12, 9-11) trong cùng điều kiện. Đặc biệt là vật liệu HKUST-1 không có hoạt tính chuyển hóa thu sản phẩm sytrene carbonate mặc dù độ chuyển hóa phản ứng lên đến 99% (Bảng 12, 12), các sản phẩm phụ thu được chủ yếu là benzaldehyde và 2-hydroxy-2-phenylethyl benzoate.

3.4.5 Cơ chế đề nghị cho phản ứng oxy hóa carboxyl hóa styrene và CO2

Cơ chế gồm 2 giai đoạn (i) oxi hóa styrene thành styrene oxide và (ii) phản ứng cộng đóng vòng styrene oxide với CO_2 thành styrene carbonate. Trong giai đoạn (i): cluster Nd³⁺ hoạt hóa TPHP tạo thành Nd⁴⁺-peroxy. Sau đó giải phóng gốc tự do *t*-butoxy kết hợp với styrene tạo thành styrene oxide. Trong giai đoạn (ii): O trên styrene oxide được hoạt hóa bởi cluster Nd³⁺, và mở vòng do tác nhân thân hạch Br⁻ tác kích vào. CO₂ phản ứng vào nối Nd-O tạo sản phẩm trung là kim loại – carbonate. Cuối cùng là bước đóng vòng tạo styrene carbonate và giải phóng xúc tác MOF-590 và đồng xúc tác *n*Bu₄NBr (Sơ đồ 6).



Sơ đồ 6. Cơ chế đề nghị cho phản ứng tổng hợp styrene carbonate xúc tác bới MOF-590

3.5 MOF-891 xúc tác dị thể tổng hợp bis(indolyl)methanes

3.5.1 Giới thiệu

3.5.2 Phản ứng alkyl hóa Friedel–Crafts tổng hợp bis(indolyl)methanes trong điều kiện siêu âm

Bảng 14. Ảnh hưởng của dung môi trong tổng hợp 3,3'- (phenylmethylene)bis(1H-indole)

	+ MOF-891 (1 solvent, sonic	mol %) ation, 1.5 h		NH NH
STT ^a	Loại dung môi	Dung môi	Hiệu (%)	suất ^b
1	Phân cực proton	ethanol	82	
2	· •	<i>t</i> -butanol	80	
3		<i>n</i> -butanol	78	
4	Phân cực phi proton	ethyl acetate	80	
5		THF	80	
6		DMF	68	
7	Không phân cực	1,4-dioxane	75	
8		toluene	85	
9		<i>m</i> -xylene	92	
10		<i>p</i> -xylene	70	



Bảng 15. Phản ứng tổng hợp dẫn xuất bis(indolyl)methane dưới xúc tác MOF-891

Kết quả khảo sát ảnh hưởng dung môi (Bảng 14) cho thấy tất cả dung môi phân cực hữu proton và hầu hết dung môi phân cực phi proton cho hiệu suất cô lập từ 68-82% sản phẩm. Đối với dung môi không phân cực 1,4dioxane và toluen cho kết quả tương tự như dung môi phân cực (tương ứng hiệu suất là 75 và 85%), ngoại trừ m-xylene đạt được kết quả nổi bật khi hiệu suất tạo ra **1** là 92% chỉ sau 1.5 h.

Tính linh hoạt của xúc tác được ứng dụng trong tổng hợp phạm vi rộng các chất nền khác nhau đã được khảo sát (Bảng 15). Kết quả cho thấy khi thay các nhóm thế rút điện tử và nhả điện tử trên vòng thom của chất nền benzaldehyde hiệu suất sản phẩm cô lập được đều trên 70%. Các aldehyde dị vòng như 1H-imidazole-4-carbaldehyde chuyển thành sản phẩm 11 với hiệu suất là 70%. Hiệu suất thấp có thể do có sự tương tác nhỏ giữa amine và xúc tác MOF. Chất nền giàu điện tử 3,4-dihydroxybenzaldehyde tạo ra sản phẩm **12** (hiệu suất 85%), đây là một hợp chất bis(indolyl)methane hoàn toàn mới được tổng hợp. Cuối cùng, phản ứng đối với 5-methyl-1Hindole và 5-bromo-1H-indole được quan sát, khi sử dụng MOF-891 tạo ra sản phẩm tương ứng là bis(indolyl)methane với hiệu suất cao và thời gian phản ứng giảm. Vì vậy, có thể nói rằng hoạt tính đặc biệt của MOF-891 đã được xác nhận cho một phạm vi rộng các chất nền.

3.5.3 Thí nghiệm chứng minh tính dị thể và nghiên cứu khả tái sử dụng của xúc tác

Để chứng minh họa tính xúc tác dị thể của MOF-891 không do bất cứ ion Cu^{2+} nào tan trong dung dịch tạo ra. Thí nghiệm được tiến hành và loại bỏ xúc tác sau 0.5 h, 1.0 h và tiếp tục phản ứng cho đến 1.5 h (Bảng 16). Kết quả cho thấy tại khi loại bỏ xúc tác sau 0.5 h hoặc 1.0 h thì phản ứng thu đượch hiệu suất thấp, đồng thời kết quả ICP-MS cũng chứng minh không có bất cứ ion Cu^{2+} nào bị rò rĩ vào trong dung dịch.

Bång 16. Thí nghiệm "leaching"

Thời gian	0.5 h	1.0 h	1.5 h
Hiệu suất (%)	52	78	92
Nồng độ Cu ²⁺ (ppm)	1.78	0.12	0.09

Khả năng tái sử dụng của vật liệu MOF-891 cũng được chứng minh sau hơn sáu vòng lặp với hiệu suất vẫn trên 90%.

3.5.4 So sánh hoạt tính xúc tác của MOF-590 với các loại xúc tác khác

Tính quan trọng của xúc tác MOF-891 được nghiên cứu bằng việc thực hiện các phản ứng so sánh hoạt tính xúc tác với các MOFs khác cũng như là xúc tác dị thể và đồng thể được trình bày trong bảng 17. Nhìn chung, muối kim loại đồng thể và các oxit kim loại dị thể hiệu suất thấp hơn so với MOF-891 trong phản ứng tổng hợp 3,3'-(phenylmethylene)bis(1H-idole). Kết quả **Bảng 17.** So sánh hoạt tính xúc tác MOF-891 với các xúc tác đồng và dị thể khác

Loại xúc tác	Xúc tác	Hiệu suất (%)
MOFs	MOF-891	92
	MOF-890	83
	HKUST-1	85
	Cu-MOF-2	55
	ZIF-8	60
	MOF-177	80
Xúc tác dị thể oxide	CuO	60
	ZnO	55
	Al ₂ O ₃	56
	MgO	57
	Fe ₂ O ₃	52
	TiO ₂	38

Xúc tác đồng thể	CuSO ₄	75
	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	80
	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	81
	Cu(CH ₃ COO) ₂	63
	AlCl ₃ ·6H ₂ O	73
	FeCl ₃	76
	HfCl ₄	72
	Không xúc tác	0

so sánh hoạt tính xúc tác với các MOF có tính acid Lewis, MOF-890, HKUST-1, Cu-MOF-2, ZIF-8, và MOF-177 cho thấy MOF-891 hiệu suất cao nhất so với các MOF trên. Hoạt tính xúc tác của Cu-MOF-2 và ZIF-8 đạt hiệu suất thấp nhất trong tất cả các MOFs khi khảo sát ở cùng điều kiện phản ứng.

3.5.5 Cơ chế đề nghị



Sơ đồ 7. Cơ chế đề nghị

Trong MOF-891, hoạt tính xúc tác nằm trên các cluster Cu(II), $[Cu_3(CO_2)_6(H_2O)_2]$ và $[Cu_3(CO_2)_6(H_2O)_2]_{\infty}$. Các cluster này có tính acid mạnh giúp hoạt hóa nhóm carbonyl của benzaldehyde. Nhóm carbonyl được hoạt hóa tham gia phản ứng ngưng tụ. Indole tiếp tục tác kích vào nhóm carbonyl đã hoạt hóa, và tiếp tục bởi phản ứng khử nước tạo chất trung gian. Chất trung gian phản ứng với indole thứ hai tạo sản phẩm bis(indolyl)methane (Sơ đồ 7).

3.5.6 Phân tích MOF-891 sau khi xúc tác phản ứng

Giản đố PXRD và phổ FT-IR chứng tỏ độ kết tinh và nhóm chức chín trong cấu trúc vật liệu vẫn được duy trì sau 6 lần sữ dụng. (Hình 56).



Hình 56. Giản đồ PXRD và phổ FT-IR của MOF-891 hoạt hóa (đỏ) và sau sáu lần xúc tác (xanh).

Bên cạnh đó phân tích SEM của MOF-891 cũng cho thấy hình thái học dạng lớp của tinh thể MOF-891 không thay đổi đáng kể (Hình 57).



Hình 57. Ảnh SEM của MOF-891 sau hoạt hóa (a) và sau sáu lần xúc tác (b).

4. Kết luận

4.1 Tổng hợp và phân tích vật liệu

Trong nghiên cứu này chúng tôi đã tổng hợp thành công bảy vật liệu khung hữu cơ kim loại mới, trong đó có năm MOFs mới hình thành từ linker tetratopic H₄BIPA-TC và ion kim loại La, Ce, Nd, Eu, Tb (đặt tên MOF-588, -589, -590, -591, và -592) và hai MOFs mới từ linker hexatopic H₆CPB kết hợp với các ion kim loại Cu và In (đặt tên MOF-891 và MOF-894).

Phân tích nhiễu xạ tia X đơn tinh thể cho thấy trong bảy vật liệu MOFs mới có bốn vật liệu (MOF-590, -591, 592 và -891) có cấu trúc hoàn toàn mới chưa từng được công bố. Topology của các MOFs được đặt tên là **nkp**, **3,3,8-conected**, **hhp** tương ứng với MOF-590, MOF-591 và MOF-592 đồng topology, MOF-891.

4.2 Ứng dụng của MOF-590, -591 và -592

MOF-591 và 592 thể hiện khả năng hấp phụ chọn lọc khí CO₂, với tổng lượng hấp phụ CO₂ lần lượt là 36 cm³ g⁻¹ và 42 cm³ g⁻¹ tại 800 Torr, 298 K. Hơn nữa, kết quả nghiên cứu động học phân tách khí CO₂ cho thấy vật liệu MOF-592 có khả năng lưu trữ CO₂ là 1.2 wt% trong hỗn hợp CO₂ /N₂ ở điều kiện khô. Sau quá trình giải hấp bằng dòng khí N₂ tại nhiệt độ phòng, vật liệu có khả năng tái sử dụng sau ba lần liên tiếp.

MOF-590, MOF-591 và -592 còn thể hiện hoạt tính xúc tác dị thể vượt trội trong phản ứng một bước oxi hóa carboxyl hóa của styrene và CO₂ thu sản phẩm styrene carbonate tại điều kiện êm dịu (1 atm CO₂, 80 °C, 10 h và không sử dụng dung môi) mà không cần phân tách styrene oxide. Nổi bật nhất là MOF-590 xúc tác phản ứng thu được sản phẩm styrene carbonate với độ chuyển hóa 96%, hiệu suất 91% và độ chọn lọc 95%. Sau khi xử lí, xúc tác MOF-590 còn tái sử dụng sau năm lần liên tiếp mà vẫn giữ nguyên hoạt tính.

4.3 Ứng dụng vật liệu MOF-891

MOF-891 thể hiện hoạt tính xúc tác dị thể vượt trội trong phản ứng tổng hợp 19 dẫn xuất của bis(indolyl)methanes với hiệu suất (70-96%) trong điều kiện sóng siêu âm, tại nhiệt độ phòng. Ngoài ra, xúc tác còn tái sử dụng sau sáu lần liên tiếp.

4.4 Kiến nghị

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 pipi 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 CO_2 và xúc tác.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH

Bài báo khoa học quốc tế

1. <u>Nguyen H. T. D.</u>, Tran Y. B. N., Nguyen H. N., Nguyen T. C., Gándara F., Nguyen P. T. K. (2018), A Series of Metal–Organic Frameworks for Selective CO2 Capture and Catalytic Oxidative Carboxylation of Olefins, *Inorganic Chemistry*, *57* (21), pp. 13772-13782. (IF = 4.700)

2. Nguyen P. T. K., <u>Nguyen H. T. D.</u>, Nguyen H. N., Trickett C. A., Ton Q. T., Gutiérrez-Puebla E., Monge M. A., Cordova K. E., Gándara F. (2018), New Metal–Organic Frameworks for Chemical Fixation of CO_2 , *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(1), pp. 733-744. (IF = 8.097).

3. <u>Nguyen H. T. D.</u>, Nguyen T. T., Nguyen P. T. K., Tran P. H. (2017), A highly active copper-based metal-organic framework catalyst for a friedel–crafts alkylation in the synthesis of bis(indolyl)methanes under ultrasound irradiation, *Arabian Journal of Chemistry*, DOI: 10.1016/j.arabjc.2017.11.009. (IF = 2.969).

4. Nguyen P. T. K., <u>Nguyen H. T. D.</u>, Pham H. Q., Kim J., Cordova K. E., Furukawa H. (2015), Synthesis and Selective CO_2 Capture Properties of a Series of Hexatopic Linker-Based Metal–Organic Frameworks, *Inorganic Chemistry*, 54(20), pp. 10065-10072. (IF = 4.700).