# TRANG THÔNG TIN LUẬN ÁN

Tên đề tài luận án: “Tổng hợp và chức năng hóa vật liệu khung hữu cơ-kim loại có tính acid cho ứng dụng làm xúc tác và hấp phụ”

Ngành: Hóa hữu cơ

Mã số: 9440114

Họ tên nghiên cứu sinh: NGUYỄN HỒ THÙY LINH

Khóa đào tạo: K29/2019

Người hướng dẫn khoa học: 1. PGS.TS. Trần Hoàng Phương

2. TS. Đoàn Lê Hoàng Tân

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

1. TÓM TẮT NỘI DUNG LUẬN ÁN (SUMMARY):

* *Đối tượng và phương pháp nghiên cứu*
* Tổng hợp vật liệu Zr-MOF và Hf-MOF có 6 liên kết và 12 liên kết thông qua phương pháp nhiệt dung môi và phương pháp vi sóng để tạo vật liệu có khuyết tật, và tính chất Lewis và Brønsted acid. Ngoài ra, chức năng hóa nhóm Brønsted acid trên cụm kim loại Hf-MOF 6 liên kết bằng phương pháp ngâm trong dung dịch sulfuric acid.
* Thực hiện phân tích PXRD, TGA, FT-IR, N2 adsorption/desorption, SEM để hiểu rõ về mối liên hệ giữa cấu trúc, độ bền và hoạt tính của vật liệu MOF.
* Nghiên cứu khảo sát hoạt động xúc tác và độ chọn lọc của MOF cho một số phản ứng cộng và phản ứng đóng vòng để tổng hợp quinazolinone và benzoxazole. Vật liệu Hf-MOF được chức năng hóa nhóm SO3H được xem xét trong phản ứng khử nước để tổng hợp 5-HMF.
* Nghiên cứu khảo sát điều kiện hấp phụ phẩm màu hữu cơ có tính base như methylene xanh (MB) và methyl cam (MO) và một số hợp chất khác như indole, fluoride.
* *Thiết bị và phương pháp thực nghiệm:*
* Trong luận án, các phương pháp phân tích cấu trúc và tính chất vật liệu đã được sử dụng như nhiễu xạ tia X dạng bột (PXRD), Bruker D8 Advance; quang phổ hồng ngoại (FT-IR), Bruker Vertex 70; nhiệt trọng lượng vi sai (TGA), TA Q500 Thermal Analysis System; hấp phụ khí nitrogen 77K, Quantachrome Autosorb-iQ2; kính hiển vi điện tử quét (SEM), Hitachi TM3000; và chuẩn độ điện thế acid-base (Metter Toledo).
* Ngoài ra, các phương pháp sắc ký khí (GC) ghép các đầu dò khối phổ (MS), ion hóa ngọn lửa (FID), Agilent 5977N and a capillary DB–5MS column (30 m x 250 µm x 0.25 µm); quang phổ tử ngoại khả kiến (UV-VIS), JASCO V-670 spectrophotometer; sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC), Agilent 1260 được sử dụng nhằm phân tích thành phần và định lượng sản phẩm trong phần nghiên cứu ứng dụng xúc tác và hấp phụ.
* *Kết quả và kết luận:*
* Luận án đã tổng hợp và phân tích cấu trúc và tính chất của hai nhóm Zr-MOF và Hf-MOF có 6 và 12-liên kết. Trong đó, vật liệu Zr-BDC và Zr-NDC (12 liên kết) được tổng hợp bằng vi sóng cho thấy có sự gia tăng diện tích bề mặt và kích thước lỗ xốp so với vật liệu được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi.
* Trong phản ứng tổng hợp quinazolinone, vật liệu Zr-BDC-MW có khả năng xúc tác cao hơn Zr-BDC-ST và một số xúc tác acid truyền thống khác nhờ vào sự gia tăng tâm hoạt động xúc tác và không gian lỗ xốp. Dưới sự hỗ trợ của chiếu xạ vi sóng và không xử dụng dung môi, vật liệu 6-liên kết tâm hafnium xúc tác hiệu quả hơn vât liệu 12-liên kết và có thể rút ngắn thời gian tổng hợp nhưng vẫn duy trì hiệu suất phản ứng. Phản ứng chuyển hóa glucose thành 5-HMF trên vật liệu Hf-BTC-SO4 cho thấy vai trò hỗ trợ của chất lỏng ion và tâm xúc tác acid của MOF trong giai đoạn đồng phân hóa và khử nước.
* Vật liệu 12-liên kết bao gồm Zr-BDC, Hf-BDC và Zr-NDC được nghiên cứu hấp phụ indole, methyl xanh và methyl cam. Trong đó, Zr-BDC, Hf-BDC hấp phụ hợp chất indole với lượng tải trên 150 m2 g−1 và hiệu suất tải trên 80%. Hệ vật liệu MOF mang indole cho thấy hiệu quả bắt giữ ion fluoride ở nồng độ 1000 ppm sau 120 phút và có thể được theo dõi thông qua cơ chế bật và tắt huỳnh quang của hệ IND/MOF. Nghiên cứu cho thấy tiềm năng của vật liệu xốp mang hợp chất tín hiệu indole trong chế tạo cảm biến bắt giữ ion fluoride trong nước và trong môi trường sinh học. Vật liệu Zr-NDC tổng hợp bởi phương pháp vi sóng có khả năng hấp phụ MB và MO đạt 746.30 và 725.95 mg g−1 cao hơn so với vật liệu này tổng hợp ở điều kiện nhiệt dung môi 585.45 và 537.80 mg g−1. Tính chất acid và độ bền của MOF này quyết định đến khả năng hấp phụ của vật liệu hiệu quả trong vùng pH từ 2-7 và cho khả năng tái sử dụng trên 5 lần mà không ảnh hưởng đáng kể đến hiệu suất hấp phụ. Kết quả nghiên cứu cho thấy vật liệu Zr-NDC rất tiềm năng sử dụng làm vật liệu hấp phụ cho xử lý môi trường.

2. NHỮNG KẾT QUẢ MỚI CỦA LUẬN ÁN (NOVELTY OF THESIS):

* Nghiên cứu tổng hợp và phân tích tính chất vật liệu Zr-BDC và Zr-NDC bằng phương pháp nhiệt dung môi và vi sóng.
* Khảo sát tiên phong về khả năng xúc tác của một số vật liệu Zr-MOF và Hf-MOF 6- và 12-liên kết trong tổng hợp một số hợp chất khung quinazolinone giữa anthranilamide và ketone dưới điều kiện nhiệt truyền thống và chiếu xạ vi sóng. Phản ứng chuyển hóa glucose thành 5-HMF dưới xúc tác của MOFs trong dung môi lỏng ion có thể ứng dụng để tăng hiệu suất chuyển hóa sinh khối trong tổng hợp nguyên liệu sản xuất nhiên liệu.
* Khảo sát về khả năng hấp phụ phân hữu cơ màu nhuộm hay indole của vật liệu MOF bền hướng đến ứng dụng xử lý môi trường và y sinh.

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

* Các kết quả đạt được của Luận án thể hiện được tính liên ngành gồm Vật liệu -Hóa học – Môi trường.
* Nghiên cứu phản ứng chuyển hóa glucose thành 5-HMF trong các điều kiện dung môi chất lỏng ion thích hợp hơn nhằm tiếp tục tăng hiệu suất chuyển hóa sinh khối.
* Nghiên cứu vật liệu cảm biến fluoride từ các vật liệu MOF bền có thể được phát triển nhằm tăng khả năng phát hiện ở các nồng độ thấp và ứng dụng trong xử lý môi trường và y sinh.

# THESIS INFORMATION

Thesis title:  "Synthesis and functionalization of acidic metal-organic frameworks for catalysis and adsorption"

Speciality: Organic Chemistry

Code: 9440114

Name of PhD Student: Nguyen Ho Thuy Linh

Academic year: K29/2019

Supervisors: 1. Assoc. Prof. PhD. Tran Hoang Phuong

2. PhD. Doan Le Hoang Tan

At: VNUHCM - University of Science

1. SUMMARY

* *Objective and methodology*

- Zr-MOF and Hf-MOF materials with 6- and 12-coordinated were synthesized via solvothermal method and microwave irradiation to generate materials containing defects and Lewis/Brønsted acid sites. In addition, cluster functionalization was applied to incorporate the Brønsted acid group on the 6-coordinated Hf-MOF.

- PXRD, TGA, FT-IR, N2 sorption, and SEM were applied to characterize the MOFs’ structure and properties for the explaination of relationship between their structure, strength, and activity.

- The catalytic activity of MOF were studied in the addition and cyclization reactions to synthesize quinazolinone and benzoxazole. The sulfuric-functionalized Hf-MOF material was used as an efficient catalyst in the dehydration reaction for the synthesis of 5-HMF.

- The adsorption conditions for organic dyes such as methylene blue (MB), methyl orange (MO), and some other compounds such as indole and fluoride were investigated.

* *Experimental procedure*

- In the thesis, the structure and properties and materials were analyzed by methods such as powder X-ray diffraction (PXRD), Bruker D8 Advance; infrared spectroscopy (FT-IR), Bruker Vertex 70; differential thermal gravimetric (TGA), TA Q500 Thermal Analysis System; 77K nitrogen gas adsorption, Quantachrome Autosorb-iQ2; scanning electron microscope (SEM), Hitachi TM3000; and acid-base titration (Metter Toledo).

- In addition, gas chromatography (GC) methods coupled with mass spectrometry (MS), and flame ionization (FID) detectors, Agilent 5977N, and a capillary DB–5MS column (30 m x 250 µm x 0.25 µm); ultraviolet-visible spectroscopy (UV-VIS), JASCO V-670 spectrophotometer; High performance liquid chromatography (HPLC), HPLC Agilent technologies 126 infinity system are used for compositional analysis and product quantification in catalytic and adsorption applications studies.

* *Results and conclusions*

- The thesis results have synthesized and analyzed the structure and properties of Zr-MOF and Hf-MOF groups with 6 and 12-coordinated. Among them, Zr-BDC and Zr-NDC (12-coordinated) were synthesized by microwave method and showed an increase in surface area and pore size compared with materials synthesized by solvothermal method.

- In quinazolinone synthesis, Zr-BDC-MW has higher catalytic ability than Zr-BDC-ST and some other traditional acid catalysts thanks to the increase in the catalytic activity sites and pore space. With the help of microwave irradiation and without the use of solvents, the 6-coordinated Hf-based MOF catalyzes more efficiently than the 12-coordinated Zr-based MOF and can shorten the synthesis time while maintaining efficiency. The reaction of converting glucose to 5-HMF on Hf-BTC-SO4 material shows the supporting role of ionic liquid and acid-catalyzed sites of MOF in the isomerization and dehydration steps.

- 12-coordinated MOFs including Zr-BDC, Hf-BDC, and Zr-NDC were studied for indole, methyl blue, and methyl orange adsorption. Among them, Zr-BDC and Hf-BDC adsorb indole with adsoption capacity over 150 m2 g-1 and loading efficiency over 80%. The loaded indole into MOF showed an effective capture of fluoride ions at a concentration of 1000 ppm after 120 min and could be monitored through the fluorescence on/off mechanism. The study shows the potential of IND@MOF in fabricating sensors that capture fluoride ions in water and biological environments. The Zr-NDC material synthesized by microwave method can absorb MB and MO reaching 746.30 and 725.95 mg g-1 higher than this material synthesized at the solvent heat condition of 585.45 and 537.80 mg g-1. The acidic properties and stability of this MOF determine the effective adsorption capacity of the material in the pH range of 2-7 and give it the ability to be reused more than 5 times without significantly affecting the adsorption performance. Research results show that Zr-NDC materials are very potential to be used as adsorbents for environmental remediation.

2. NOVELTY OF THESIS

- Research on synthesis and characterization of Zr-BDC and Zr-NDC materials by solvothermal and microwave methods.

- Theinvestigation on the catalytic ability of some 6- and 12-coordinated Zr-MOF and Hf-MOF materials in synthesizing quinazolinone framework compounds between anthramide and ketone under traditional heat and microwave irradiation conditions. Or the combination of Hf-BTC-SO4 and ionic liquid solvent in the glucose/fructose conversion reaction to 5-HMF.

- Study of adsorption of organic dyes or indole on 12-connected MOFs towards environmental and biomedical applications.

3. APPLICATIONS/ APPLICABILITY/ PERSPECTIVE

- The results of the thesis are obtained from the interdisciplinary research of Materials - Chemistry - Environment.

- The reaction to convert glucose into 5-HMF under catalysis of MOFs in ionic liquid solvents can be applied to increase biomass conversion efficiency in synthesis of feedstock for the production of fuels.

- Research on fluoride sensing materials from durable MOF materials can ~~must~~ be developed to increase detection at low concentrations and applications in environmental remediation and biomedicine.