

NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC VẬT LIỆU KHUNG HỮU CƠ KIM LOẠI KẼM – TEREPHTHALATE BẰNG PHƯƠNG PHÁP NHIỀU XẠ ĐƠN TINH THỂ

Trần Thanh Minh^{1*}, Mai Thị Thanh^{1,2}, Mai Xuân Tịnh¹, Nguyễn Hải Phong¹

¹Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học – Đại học Huế

²Khoa Lý-Hóa-Sinh, Trường Đại học Quảng Nam

*Email: trthminh@gmail.com

TÓM TẮT

Trong bài báo này trình bày kết quả phân tích cấu trúc vật liệu khung hữu cơ kim loại kẽm - terephthalate (Zn-TPA). Vật liệu Zn-TPA được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt. Zn-TPA được đặc trưng bằng các phương pháp phân tích hóa lý như nhiễu xạ tia X bột (PXRD) và nhiễu xạ tia X đơn tinh thể (SXRD). Kết quả cho thấy vật liệu tổng hợp được có cấu trúc trigonal, nhóm không gian $R\bar{3}m$, công thức phân tử $C_{24}H_{12}O_{13}Zn_4$. Vật liệu Zn-TPA điều chế được trong nghiên cứu này có cấu trúc không giống với các công bố về cấu trúc của nhóm vật liệu khung hữu cơ kim loại kẽm - terephthalate (MOF-5) đã công bố trước đây.

Từ khóa: Kẽm – terephthalate, trigonal, nhóm không gian $R\bar{3}m$, nhiễu xạ đơn tinh.

1. MỞ ĐẦU

Vật liệu khung hữu cơ kim loại (metal organic frameworks, MOFs) là loại vật liệu được các nhà khoa học trên thế giới quan tâm nghiên cứu vào thập niên 90 của thế kỷ 20. Kể từ đó đến nay, số công trình nghiên cứu về loại vật liệu này ngày mỗi tăng lên một cách nhanh chóng. Vật liệu MOFs được cấu trúc từ các ion hoặc các cụm ion kim loại với các cầu nối hữu cơ trong không gian ba chiều, là loại vật liệu xốp vừa có mao quản trung bình vừa có vi mao quản. Tùy thuộc vào phương pháp tổng hợp, loại ion kim loại hoặc loại cầu nối hữu cơ có thể thu được các loại vật liệu MOFs khác nhau như MOF-5, MOF-77, MIL-101, MIL-125, MIL-47, MIL-53... [1, 2]. Với những ưu điểm nổi bật như có độ xốp khổng lồ (khoảng trống có thể 90%), diện tích bề mặt và thể tích mao quản rất lớn (2000 - 6000 m²/g; 1-2 cm³/g), hệ thống khung mạng ba chiều, cấu trúc hình học đa dạng, có cấu trúc tinh thể và tâm hoạt động xúc tác tương tự zeolite [3], vật liệu MOFs đã tạo ra một sự phát triển đột phá trong suốt thập kỉ qua trong lĩnh vực hấp phụ và xúc tác [4].

Trong số các vật liệu MOFs, kẽm - terephthalate (Zn-TPA) là một trong những loại vật liệu được nghiên cứu tổng hợp từ rất sớm và hiện đang được các nhà khoa học trên thế giới và trong nước quan tâm nghiên cứu ứng dụng trong hấp phụ và xúc tác. Từ các muối Zn^{2+} và acid terephthalic, đã có nhiều công bố tổng hợp được vật liệu MOF-5 [5, 6].

Trong nghiên cứu này, vật liệu Zn-TPA đã được tổng hợp theo các quy trình đã công bố tổng hợp MOF-5 nhưng cấu trúc thu được không giống với cấu trúc MOF-5 đã công bố trước đây. Cấu trúc vật liệu mới Zn-TPA sẽ được trình bày trong nghiên cứu này bằng phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể.

2. THỰC NGHIỆM

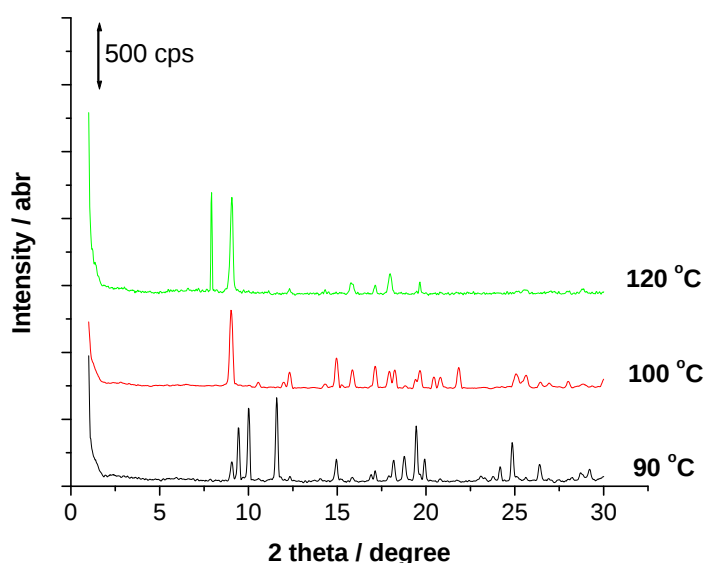
Hóa chất sử dụng: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck), acid terephthalic (H_2TPA) (được điều chế từ nhự PET như công bố trước đây [7]), dimethylformamide (DMF) (Trung Quốc), dichloromethane (CH_2Cl_2) (Trung Quốc).

Nhiều xạ tia X bột (PXRD) được đo trên máy D8 Advance Bruker, tia phát xạ CuK_α có bước sóng $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Nhiều xạ tia X đơn tinh thể (SXRD) được đo trên máy D8 Quest Bruker, ở nhiệt độ 100 K, tia phát xạ $\text{MoK}_\alpha = 0,71 \text{ \AA}$. Quá trình xử lý số liệu được thực hiện trên phần mềm Apex 2, cấu trúc được xác định theo phương pháp trực tiếp. Sử dụng phần mềm XT tích hợp trong Olex2 để tính và tối ưu hóa cấu trúc.

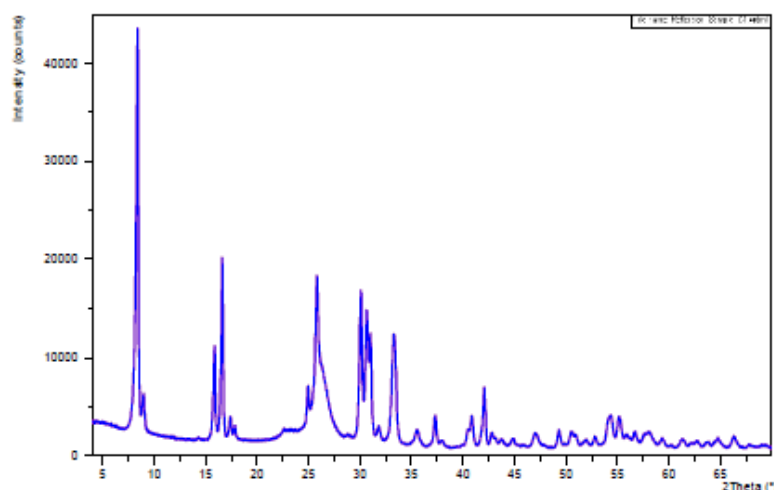
Vật liệu Zn-TPA được tổng hợp theo phương pháp thủy nhiệt. Hỗn hợp 1,566 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0,249 g H_2TPA , 150 ml DMF được khuấy tan trong 15 phút, sau đó cho hỗn hợp vào bình teflon và gia nhiệt đến nhiệt độ $t^\circ\text{C}$ trong 24 giờ ở điều kiện tĩnh. Sản phẩm thu được có dạng tinh thể trong suốt. Sản phẩm được ngâm trong 10 ml dung môi DMF trong ba ngày và mỗi ngày thay dung môi hai lần, sau đó cũng tiến hành ngâm tương tự bằng dung môi CH_2Cl_2 . Các quá trình ngâm và rửa sản phẩm được thực hiện ở nhiệt độ phòng. Sản phẩm thu được mang đi hoạt hóa ở nhiệt độ 100°C trong 12 giờ. Đối với mẫu Zn-TPA ở 100°C khi đo SXRD được lấy trực tiếp từ dung dịch, không qua giai đoạn hoạt hóa.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hình thành vật liệu Zn-TPA. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành xem xét sự ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng ở các mức 90, 100 và 120°C đến sự hình thành cấu trúc vật liệu. Các mẫu Zn-TPA tổng hợp ở các nhiệt độ 90, 100 và 120°C được đặc trưng bằng PXRD. Kết quả được trình bày ở hình 1.

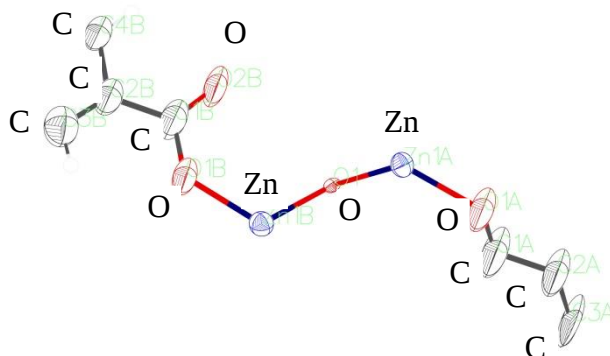


Hình 1. Giản đồ PXRD của các mẫu Zn-TPA ở các nhiệt độ khác nhau

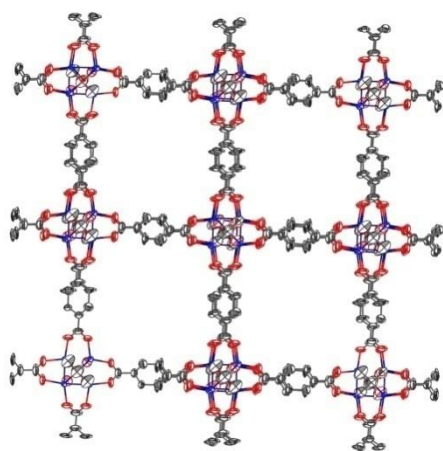


Hình 2. Giản đồ PXRD của MOF-5 [6]

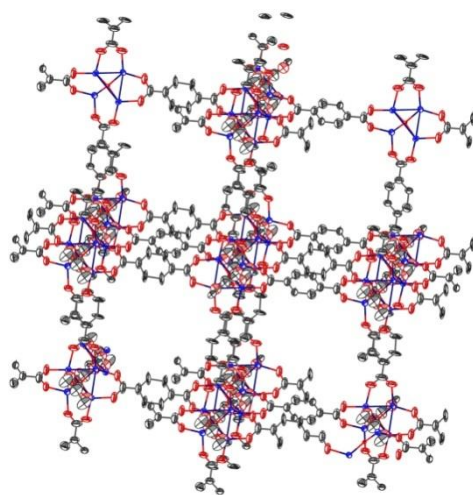
Giản đồ của các mẫu đều có các peak nhiễu xạ đặc trưng rất rõ ràng, chứng tỏ chúng đều có cấu trúc tinh thể. Tuy nhiên vị trí của các peak nhiễu xạ (khoảng cách không gian d) của các mẫu có sự khác nhau, chứng tỏ ở các nhiệt độ khác nhau, Zn-TPA kết tinh với các cấu trúc khác nhau. Theo các công bố trước đây [5], Zn-TPA thường kết tinh ở dạng MOF-5 có cấu trúc không gian $Fm\bar{3}m$. Tuy nhiên giản đồ PXRD của các mẫu Zn-TPA mà chúng tôi tổng hợp được ở 3 nhiệt độ khác nhau không trùng với giản đồ PXRD của MOF-5 [6]. Trong khuôn khổ của bài báo này, chúng tôi phân tích cấu trúc của mẫu Zn-TPA tổng hợp ở 100°C bằng phương pháp SXRD. Kết quả phân tích được trình bày ở hình 3, hình 4 và hình 5.



Hình 3. Cấu trúc đơn vị cơ sở của Zn-TPA ở 100°C



Hình 4. Cấu trúc 2 chiều của Zn-TPA ở 100°C



Hình 5. Cấu trúc không gian 3 chiều của Zn-TPA ở 100°C

Kết quả SXRD cho thấy vật liệu thu được có công thức hóa học tương tự MOF-5 nhưng có cấu trúc trigonal thuộc nhóm không gian $R\bar{3}m$, khác với MOF-5 có cấu trúc cubic thuộc nhóm không gian $Fm\bar{3}m$. Sự so sánh chi tiết về các thông số vật lý giữa mẫu Zn-TPA tổng hợp với MOF-5 được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1. Các thông số vật lý của mẫu Zn-TPA tổng hợp so sánh với MOF-5

Mẫu	Zn-TPA (của nghiên cứu này)	MOF-5[5]
Công thức	$C_{24}H_{12}O_{13}Zn_4$	$C_{24}H_{12}O_{13}Zn_4$
Cấu trúc	Trigonal	Cubic
Nhóm không gian	$R\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$
Thông số ô mạng	$a = b = 18,445 \text{ Å}, c = 43,496 \text{ Å}$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	$a = b = c = 25,67 \text{ Å}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Để khẳng định chi tiết hơn cấu trúc, chúng tôi phân tích giản đồ PXRD với nhóm không gian $R\bar{3}m$, điều kiện nhiễu xạ là [8]:

$$hkl: -h + k + l = 3n$$

$$hk0: -h + k = 3n$$

$$hhl: l = 3n$$

$$h\bar{h}l: h + l = 3n$$

$$00l: l = 3n$$

$$h\bar{h}0: h = 3n$$

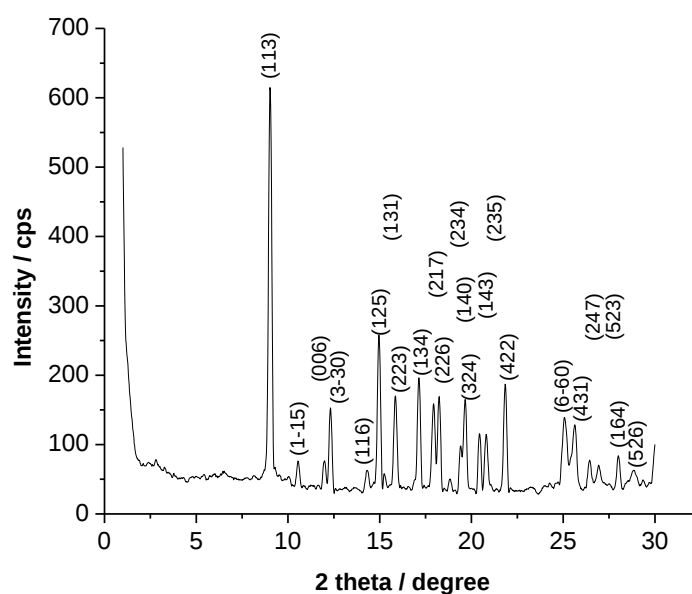
Kết quả phân tích chỉ số Miller được trình bày ở bảng 2.

Bảng 2. Kết quả phân tích chỉ số Miller của giản đồ PXRD của mẫu Zn-TPA ở 100°C *

2 theta	d_{TN}	h	k	l	$d_{mô\ hình}$
9,07	9,780	1	1	3	9,378
10,54	8,380	1	-1	5	8,053
11,98	7,379	0	0	6	7,249
12,28	7,181	3	-3	0	7,099
14,35	6,181	1	1	6	6,245
14,89	5,916	1	2	5	5,908
14,92	5,808	1	3	1	5,853
15,82	5,587	2	2	3	5,660
16,93	5,170	1	3	4	5,191
18,19	4,944	2	1	7	4,919
18,22	4,860	2	2	6	4,689
18,76	4,710	2	3	4	4,767
19,42	4,571	1	4	0	4,648
19,63	4,514	3	2	4	4,457
20,44	4,341	1	4	3	4,426
20,77	4,266	2	3	5	4,260
21,88	4,066	4	2	2	3,958

25,30	3,547	6	-6	0	3,550
25,57	3,473	4	3	1	3,490
26,41	3,369	2	4	7	3,378
26,92	3,307	5	2	3	3,320
28,18	3,183	1	6	4	3,112
28,84	3,094	5	2	6	3,086

* d_{TN} : khoảng cách không gian thực nghiệm; $d_{mô\ hình}$: khoảng cách không gian tính theo mô hình;
 h, k, l : các chỉ số Miller.



Hình 6. Giản đồ PXRD của mẫu Zn-TPA ở 100°C

Để kiểm tra tính chính xác của phép phân tích SXRD, chúng tôi tiến hành tính toán kích thước tế bào của mẫu Zn-TPA ở 100°C.

Công thức diễn tả mối quan hệ giữa các chỉ số Miller và khoảng cách không gian của cấu trúc trigonal [9]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{3(h^2+hk+k^2)}{4a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Trong đó: d là khoảng cách không gian

h, k, l là các chỉ số Miller

$a = b, c$ là các tham số của tế bào mạng

Tối ưu hóa các giá trị này sao cho tổng các giá trị $(d_{TN} - d_{mô\ hình})^2$ là nhỏ nhất, chúng tôi có được các giá trị $a = b = 18,512$ và $c = 44,657$. Kết quả này tương đương với kết quả phân tích SXRD với $a = b = 18,445$ và $c = 43,496$.

Qua kết quả phân tích cấu trúc vật liệu Zn-TPA tổng hợp được và so sánh với cấu trúc MOF-5, cho thấy vật liệu Zn-TPA tổng hợp được có cấu trúc mới khác với MOF-5 thông thường.

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp vật liệu Zn-TPA ở các điều kiện nhiệt độ 90, 100 và 120 °C. Kết quả PXRD cho thấy các mẫu này có cấu trúc không giống nhau. Kết quả phân tích SXRD và PDRD mẫu Zn-TPA ở 100°C cho thấy đây là một loại vật liệu Zn-TPA có cấu trúc trigonal thuộc nhóm không gian $R\bar{3}m$, các thông số ô mạng là $a = b = 18,445 \text{ \AA}$, $c = 43,496 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. Vật liệu này có cấu trúc không trùng với cấu trúc của vật liệu MOF-5 đã công bố trước đây.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. R. Kitaura, K. Seki, G. Akiyama, S. Kitagawa (2003). Porous coordination-polymer crystals with gated channels specific for supercritical gases, *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 42 (4), pp. 367–473.
- [2]. L. Hamon, C. Serre, T. Devic, T. Loiseau, F. Millange, G. Férey, G. D. Weireld (2009). Comparative study of hydrogen sulfide adsorption in the MIL-53(Al, Cr, Fe), MIL-47(V), MIL-100(Cr), and MIL-101(Cr) metal organic frameworks at room temperature”, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 131, pp. 8775–8777.
- [3]. C. Janiak, J. K. Vieth (2010). MOFs, MILs and more: concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs), *New J. Chem.*, Vol. 34 (11), pp. 2366–2388.
- [4]. C. Chen, M. Zhang, Q. Guan, W. Li (2012). Kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of xylene orange onto MIL-101(Cr), *Chem. Eng. J.*, 183, pp. 60–67.
- [5]. H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi (1999). Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework, *Nature*, Vol. 402, pp. 276–279.
- [6]. B. Souad, B. Mohammed (2015). In situ polymerization of the metal-organic framework 5 (MOF-5) by the use of maghnite- H^+ as a green solid catalyst, *Adv. Mater. Lett.*, Vol. 6 (3), pp. 271–277.
- [7]. Trần Thanh Minh, Mai Thị Thanh, Nguyễn Thị Huyền Trang, Nguyễn Ngọc Linh, Nguyễn Phi Hùng, Đinh Quang Khiếu (2015). Điều chế acid terephthalic từ nhựa PET làm nguồn nguyên liệu tổng hợp MOF-Kẽm terephthalate, *Tạp chí Xúc tác và hấp phụ*, Tập 4, số 4B, tr. 47–53.
- [8]. T. Hahn (2005). Space-group symmetry, *Inter. Tab. F. Crystallography*, 5th Ed., Vol. A, Springer, pp. 544–547.
- [9]. Đinh Quang Khiếu (2015). Cơ sở nhiễu xạ tia X, *Một số phương pháp phân tích hóa lý*, NXB Đại học Huế, tr. 72.

A STUDY ON STRUCTURE OF METAL ORGANIC FRAMEWORK - ZINC - TEREPHTHALATE BY SINGLE CRYSTAL X-RAY DIFFRACTION

Tran Thanh Minh^{1*}, Mai Thi Thanh^{1,2}, Mai Xuan Tinh¹, Nguyen Hai Phong¹

¹Department of Chemistry, Hue University College of Sciences

²Physics-Chemistry-Biology Department, Quang Nam University

*Email: trthminh@gmail.com

ABSTRACT

In the article, the analysis of metal organic framework prepared from zinc-terephthalate (Zn-PTA) was demonstrated. The Zn-TPA was synthesized by hydrothermal process. The obtained sample was characterized by powder X-ray diffraction (PXRD) and single crystal X-ray diffraction (SXRD). The results show that the formation of crystal structure of Zn-TPA depended on the synthesized temperature. In this paper, we focused on the analyses of Zn-TPA synthesized at 100⁰C. The structure of Zn-TPA synthesized at 100⁰C is rather different from known structure of MOF-5 which is also prepared from source of zinc and terephthalic acid. The obtained Zn-TPA with the formula of C₂₄H₁₂O₁₃Zn₄ possesses trigonal structure with space group of R $\bar{3}$ m.

Keywords: Zinc-terephthalate, trigonal, space group of R $\bar{3}$ m, single crystal X-ray diffraction.