

Tổng hợp ligand axit 4,4'-(1h,1'h-5,5'-bibenzo[d]imidazol-2,2'-diyl)dibenzoic làm linke cho vật liệu khung cơ kim

- **Cổ Thanh Thiện**
- **Mai Toàn**
- **Nguyễn Thị Thu Hồng**
- **Nguyễn Ngọc Quỳnh**
- **Hồ Phạm Anh Vũ**

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 20 tháng 03 năm 2013, nhận đăng ngày 20 tháng 10 năm 2013)

TÓM TẮT

Axit 4,4'-(1H,1'H-5,5'-bibenzo [D]imidazol-2,2'-diyl) dibenzoic đã được tổng hợp và xác định đầy đủ đặc trưng hóa lý của nó như phổ hồng ngoại FT-IR, phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^1H và ^{13}C kết hợp với DEPT. Phản ứng thông qua chỉ với một bước đóng vòng kép của pyrazin và nhóm andehyd nên thu được hiệu suất tương đối cao (~80%). Vật liệu MOFs của ligand này

và kẽm nitrat cũng đã được khảo sát bằng phương pháp nhiệt dung. Bên cạnh đó, tinh thể MOFs thu được sau khi tách và trao đổi dung môi đã được phân tích tính chất bằng nhiễu xạ tia X (XRD), phân tích nhiệt vi sai (TGA), phân tích nguyên tố (EA) và diện tích bề mặt. Kết quả cho thấy diện tích bề mặt của MOFs thu được khoảng 147 m^2/g theo phương pháp Langmuir.

Từ khóa: Vật liệu khung cơ kim, ligand, imin hóa, xúc tác, hấp phụ.

MỞ ĐẦU

Vật liệu khung cơ-kim (metal-organic frameworks – MOFs) là loại vật liệu xốp có cấu trúc nano và diện tích bề mặt riêng lớn, có nhiều tiềm năng vượt trội so với các vật liệu xốp truyền thống trong các ứng dụng hấp phụ khí, xúc tác, phân tách hóa học [1] ..., đặc biệt trong lĩnh vực lưu trữ khí hydrogen cho các mục đích cung cấp năng lượng dân dụng. Vì vậy, vật liệu này đã và đang thu hút sự quan tâm của rất nhiều nhà khoa học trên thế giới [2, 3].

Vật liệu MOFs được hình thành từ sự kết hợp của kim loại trung tâm và các ligand chứa hai hay nhiều nhóm chức có khả năng tạo liên kết phối trí. Cho đến nay có rất nhiều dạng ligand được thiết kế, tuy nhiên ligand thuộc nhóm

benzimidazol vẫn còn rất hạn chế. Năm 2009, nhà khoa học Tsai đã tổng hợp thành công vật liệu MAS-1 (Materials of Academia Sinica-1) từ muối đồng $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ và dẫn xuất của benzimidazol [4]. Cho đến thời điểm công bố bài báo thì ligand này có chiều dài lớn nhất so với các ligand đã được tổng hợp trước đó và điều thú vị hơn là mặc dù ligand có chiều dài lớn nhưng vật liệu MAS-1 không xảy ra hiện tượng “interpenetrating”, một hiện tượng làm giảm đường kính lỗ xốp và diện tích bề mặt riêng của vật liệu. Ngày nay người ta lựa chọn các ligand tạo MOFs có chứa nguyên tố mang độ âm điện lớn như N, P, S ..., điều này sẽ làm tăng khả năng hấp phụ khí của vật liệu [5]. Vì thế, việc nghiên cứu tổng hợp các dẫn xuất của

benzimidazol làm linke cho vật liệu MOFs sẽ góp phần làm phong phú thêm kho tàng linke trong lĩnh vực MOFs.

Phản ứng tổng hợp dẫn xuất benzimidazol thông thường phải trải qua 2 giai đoạn: giai đoạn đầu là phản ứng giữa o-phenylenediamin và benzoic axit hoặc dẫn xuất của nó, xúc tác cho phản ứng là axit mạnh và nhiệt độ phản ứng cao, thời gian phản ứng lâu [6]. Giai đoạn tiếp theo là phản ứng giữa o-diaminoaromatic với aromatic andehyd hoặc dẫn xuất của nó; giai đoạn này cần tác nhân oxy hóa để khử hydro trên vòng của chất trung gian base shiff. Rất nhiều tác nhân oxy hóa được sử dụng cho giai đoạn này như nitrobenzen, MnO_2 , benzofuroxan, $Pb(OAc)_4$, ... [7]. Tuy nhiên, những chất oxy hóa này cho hiệu suất phản ứng thấp, thời gian phản ứng kéo dài. Trên cơ sở đó, công trình này sẽ trình bày phương pháp tổng hợp aryl-benzimidazol mới, sử dụng tác nhân oxy hóa là natri hydrogen sulfit thông qua một giai đoạn với hiệu suất cao. Đồng thời khảo sát quá trình tạo MOFs của ligand này với hợp chất kẽm nitrat.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

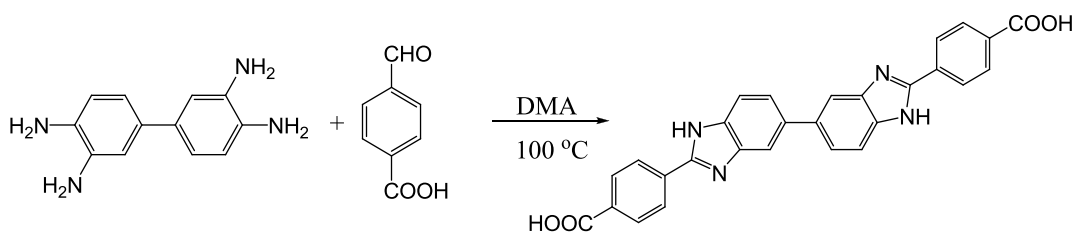
Hóa chất, thiết bị

Các hợp chất 3,3'-diaminobenzidin, axit p-formylbenzoic và natri hydrogen sulfit được mua từ hãng Merck. Dimetylacetamid (DMA) được mua từ hãng Aldrich. Dimetylformamid (DMF) và các dung môi khác được mua từ CHEMSOL

Việt Nam và sử dụng ngay khi nhận. Tất cả phản ứng đều được thực hiện trong môi trường trơ (khí N_2) với hệ Schlenk. Quang phổ hồng ngoại được chạy trên máy Bruker-Equinox 55 trong vùng 400-4000 cm^{-1} , ép tấm trên KBr. Sắc ký khí ghép khối phổ được đo trên máy GC HP Agilent Tech 6890N, cột HP5, khí mang là He. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân được chạy trên máy Bruker 500 MHz với proton 1H và 125 MHz với ^{13}C , dung môi chạy là DMSO- D_6 . Khảo sát bề mặt tinh thể MOFs được thực hiện trên kính hiển vi kim tương Leca 2500M. Phổ nhiễu xạ tia X được thực hiện trên máy Philip X-Ray diffraction với bức xạ Cu $K\alpha$ tại 35 kV/30 mA với góc quét 2θ từ $5^\circ - 75^\circ$ và bước quét 0,2 $^\circ$ /phút. Diện tích bề mặt được đo trên máy AUTOSORB-1C sử dụng khí mang N_2/He ở $-198^\circ C$.

Quy trình tổng hợp ligand

Trong bình cầu 2 cổ 50 ml có ống sinh hàn, cho vào lần lượt 3,3'-diaminobenzidin (10 mmol), axit p-formylbenzoic (25 mmol), $NaHSO_3$ (50 mmol) và dung môi DMA (26 ml). Hỗn hợp được khuấy đều và đun hoàn lưu qua đêm. Sau khi hạ nhiệt độ đến nhiệt độ phòng, tiếp tục cho nước đá tinh khiết vào bình phản ứng thu được kết tủa màu nâu. Lọc lấy kết tủa, rửa lại nhiều lần bằng nước cất, kết tinh lại trong dung môi EtOH thu được sản phẩm dạng bột màu vàng. Hiệu suất 79%.



Điểm nóng chảy: $>275^\circ C$. IR (KBr) $\nu = 3381$ cm^{-1} (N-H), 2629-3062 cm^{-1} (OH), 1721 cm^{-1} (C=O), 1636 cm^{-1} (C=N), 1607 cm^{-1} (C=C), 1229

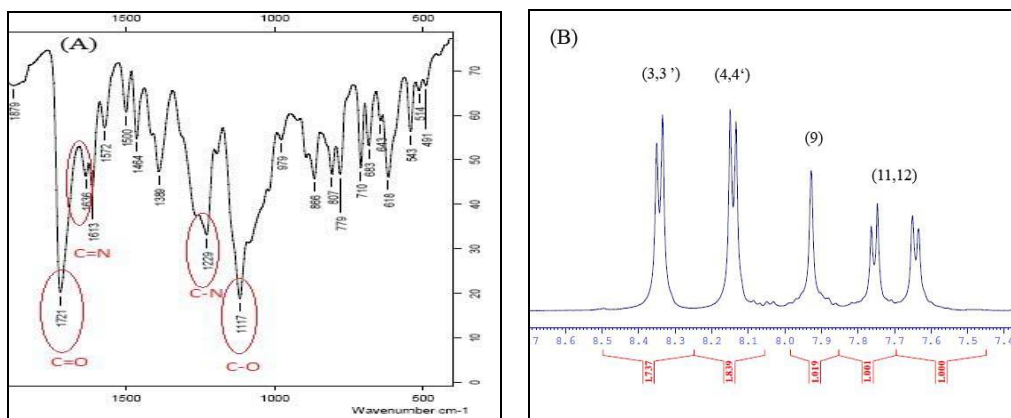
cm^{-1} (C-N), 1117 cm^{-1} (C-O), 757 cm^{-1} (=C-H). 1H NMR (500 MHz, DMSO- D_6): $\delta = 8,34$ (2H, d, $J=8,5$ Hz), 8,19 (2H, d, $J=8,5$ Hz), 8,01 (1H,

s), 7,84 (1H, d, $J=8,5$ Hz), 7,76 (1H, d, $J=8,5$ Hz). ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO- D_6): 167 (1C), 150 (1C), 137 (1C), 133 (1C), 131 (1C), 130 (3C), 127 (3C), 124 (1C), 116 (1C), 113 (1C).

Quy trình tổng hợp MOFs

Cân muối $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ và ligand H_2BID với khối lượng xác định cho vào hai bình erlen riêng rẽ. Dung môi DMF được thêm vào hai bình erlen trên với thể tích xác định, lắc đều và đánh siêu âm cho đến khi các tác chất tan hoàn toàn. Chuẩn bị các lọ chịu nhiệt, đánh số và ký hiệu cụ thể theo từng mẫu khảo sát. Dùng micro pipet rút từng lượng $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, ligand và các dung môi với thể tích xác định cho vào từng lọ chịu nhiệt. Lắc đều cho hỗn hợp được đồng nhất. Đặt tất cả các mẫu vào khay cát, ủ nhiệt trong tủ sấy đã được cài đặt nhiệt độ. Sau thời gian khảo sát, tinh thể MOFs được lọc, rửa và làm khan bằng hút chân không. Tất cả tinh thể MOFs sau khi làm khan, được phân tích các chỉ tiêu hóa lý như XRD, SEM, EA, TGA và diện tích bề mặt.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN



Hình 1. Phổ IR (A) và phổ ^1H NMR (B) của ligand H_2BID

Nhận danh sản phẩm

Sản phẩm sau khi làm khan bằng chân không, được ép mẫu trên muối KBr để xác định quang phổ hồng ngoại (Hình 1A). Phổ IR cho các mũi hấp thụ đặc trưng ứng với dao động của nhóm O-H ($2629\text{-}3062\text{ cm}^{-1}$), C=O của axit

Tổng hợp ligand axit 4,4'-(1H,1'H-5,5'-bibenzo[d]imidazol-2,2'-diyl) dibenzoic

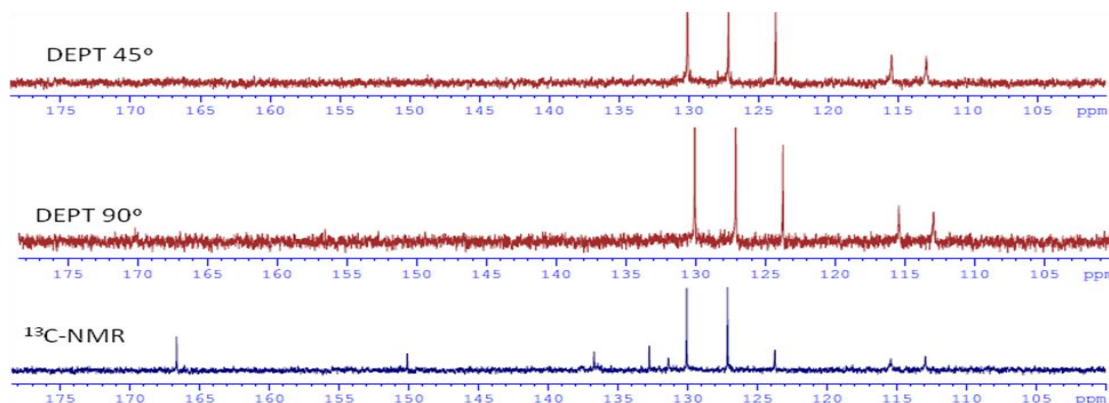
Khảo sát điều kiện phản ứng

Phản ứng được thực hiện ở điều kiện thay đổi về thời gian và nhiệt độ. Qua đó ta thấy với tỉ lệ mol giữa amin/andehyd là 1:2,5 trong điều kiện phản ứng có mặt tác nhân oxy hóa là NaHSO_3 , thời gian để hiệu suất đạt cực đại là 24 giờ. Tương tự, kết quả trên cho thấy nhiệt độ cho hiệu suất tốt nhất là 100°C . Khi nhiệt độ và thời gian phản ứng tiếp tục tăng, hiệu suất phản ứng không thay đổi và có phần giảm xuống. Điều này có thể giải thích là khi tăng nhiệt độ và thời gian tác chất bị phân hủy nên hiệu suất phản ứng giảm. Nói tóm lại, bằng phương pháp đun hoàn lưu, axit 4,4'-(1H,1'H-5,5'-bibenzo[d]imidazol-2,2'-diyl) dibenzoic (H_2BID) được tổng hợp chỉ qua một giai đoạn từ chất ban đầu là 3,3'-diaminobenzidin và axit p-formylbenzoic khi có mặt của NaHSO_3 trong dung môi DMA trong thời gian 24 giờ, hiệu suất phản ứng đạt được cao nhất là 79%.

(1229 cm^{-1}), C=C hương phương (1607 cm^{-1}), =C-H hương phương (757 cm^{-1}).

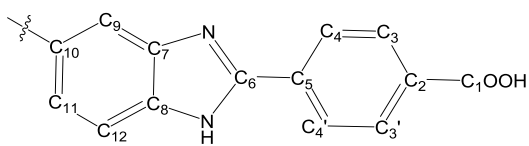
Trên Hình 1B là phổ proton $^1\text{H-NMR}$ trong dung môi DMSO- D_6 , ở vị trí $\delta = 8,34$ ppm, mũi đôi tương ứng với H ở vị trí carbon số 3 và 3', hằng số ghép đôi là 8,5 Hz. Tương tự, vị trí mũi đôi ở 8,19 ppm tương ứng với proton ở vị trí

carbon số 4 và 4'. Mũi đơn 8,01 ppm là proton ở vị trí carbon số 9. Hai mũi đôi có độ dịch chuyển hóa học là 7,84 và 7,76 ppm có hằng số ghép là 8,5 Hz tương ứng cho proton vị trí carbon số 11 và 12. Hai proton của nhóm axit và amin không thể hiện rõ trên phổ đồ.



Hình 2. Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ và DEPT của ligand H_2BID

Mặt khác, trên Hình 2 thể hiện phổ $^{13}\text{C-NMR}$ kết hợp với phổ DEPT của ligand H_2BID ta thấy tại vị trí: $\delta = 166,61$ ppm là tín hiệu của nhóm carbonyl axit (C_1), $\delta = 150,08$ ppm là tín hiệu của carbon tứ cấp gắn với hai nguyên tử nitrogen (C_6). Năm tín hiệu có $\delta = 130,05$; 127,11, 123,72; 115,41; 112,93 ppm tương ứng với 7 carbon tam cấp (-CH) trong đó có 2 carbon ở vị trí C_3 và C_3' , và 2 carbon ở vị trí C_4 và C_4' có độ dịch chuyển giống nhau. Năm tín hiệu có $\delta = 136,69$; 132,72; 131,35; 130,05 và 127,11 ppm tương ứng với 5 carbon tứ cấp còn lại.



Kết quả phân tích phổ hồng ngoại, phổ $^1\text{H-NMR}$ và phổ $^{13}\text{C-NMR}$ cho thấy hợp chất này có công thức phù hợp với công thức dự kiến.

Khảo sát khả năng tạo MOFs

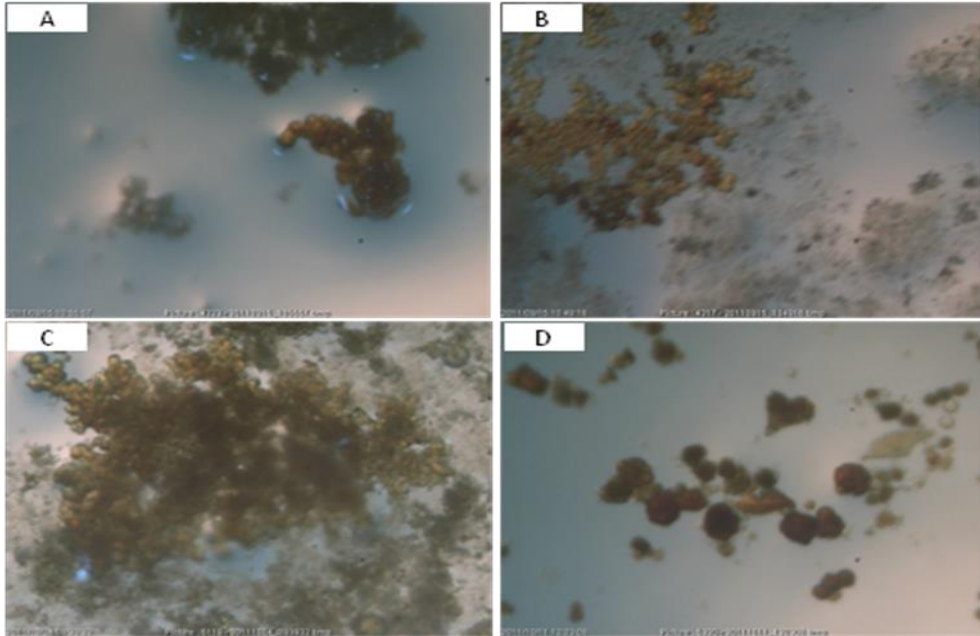
Vật liệu MOFs hình thành từ ligand H_2BID và dung dịch kẽm $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ được tiến hành khảo sát thông qua các yếu tố như nồng độ của kim loại và ligand, nhiệt độ phản ứng, hàm lượng chất thêm vào và tỉ lệ dung môi. Kết quả được trình bày trên Hình 3.

Trên Hình 3A ta thấy tinh thể MOFs được hình thành khi thay đổi nồng độ của ligand từ 0,25 mM cho đến 8,00 mM và tỉ lệ nồng độ dung dịch kẽm nitrat đối với ligand thay đổi từ 1:1 cho đến 1:5. Hầu hết MOFs thu được ở dạng kết tủa vô định hình xen lẫn với các tinh thể nhỏ li ti. Chỉ với nồng độ của ligand là 3,00 mM cho được mẫu tinh thể tương đối rõ, tuy nhiên hình dạng vẫn còn quá nhỏ để xác định cấu trúc của MOFs.

Với điều kiện thu được tinh thể, tiếp tục thực hiện việc khảo sát theo nhiệt độ, ta có trên Hình 3B ở nhiệt độ 120°C thu được mẫu tinh thể tốt nhất. Trên Hình 3C là kết quả của thí nghiệm

thêm vào axit acetic nồng độ 1,85 mM, tinh thể thu được bị xen lẫn nhiều kết tủa, nhưng so với việc thêm vào triethyl amin ở cùng nồng độ vẫn cho tinh thể tốt hơn.

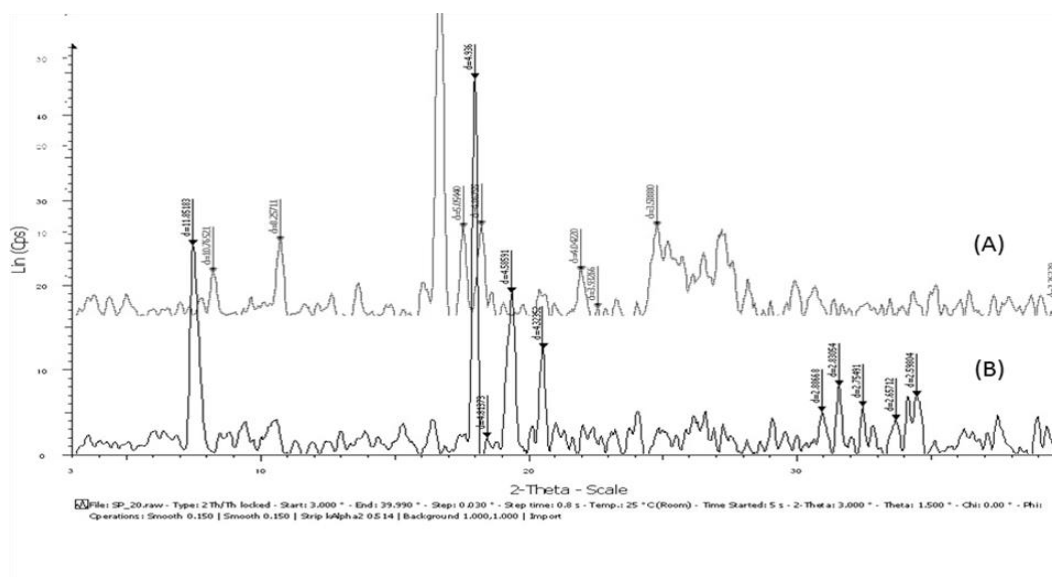
Quá trình khảo sát được tiếp tục với việc thay đổi tỉ lệ dung môi DMF, ethanol và nước. Kết quả thu được các tinh thể MOFs khá rõ (Hình 3D) tuy nhiên vẫn còn nhỏ mặc dù đã kéo dài thời gian cho quá trình tạo tinh thể lớn hơn.



Hình 3. Ảnh chụp của MOFs theo các điều kiện khác nhau

Tinh thể MOF- H_2BID thu được từ quá trình kết tinh, được tiến hành phân tích phổ nhiễu xạ tia X. Kết quả được trình bày trên Hình 4, ta thấy, đối với ligand xuất hiện các mũi 8,2°; 10,8°, 16,8°; 17,7° và 25°. Trong khi MOFs của ligand này lại cho các mũi tương ứng nhưng vị trí có khuynh hướng lệch về vùng có 2 theta độ lớn hơn

như các mũi 9,5°; 10,5°; 18,0°; 19,2°; 20,5° và 31,0°. Đặc biệt có sự xuất hiện một mũi có cường độ mạnh ở góc thấp là 7,8°. Điều này chứng tỏ đã có sự hình thành tinh thể MOFs. Tuy nhiên, để khẳng định giả thuyết này, ta tiếp tục tiến hành xác định thêm các tính chất hóa lý khác.



Hình 4. Giản đồ XRD của ligand H₂BID (A) và MOF-H₂BID (B)

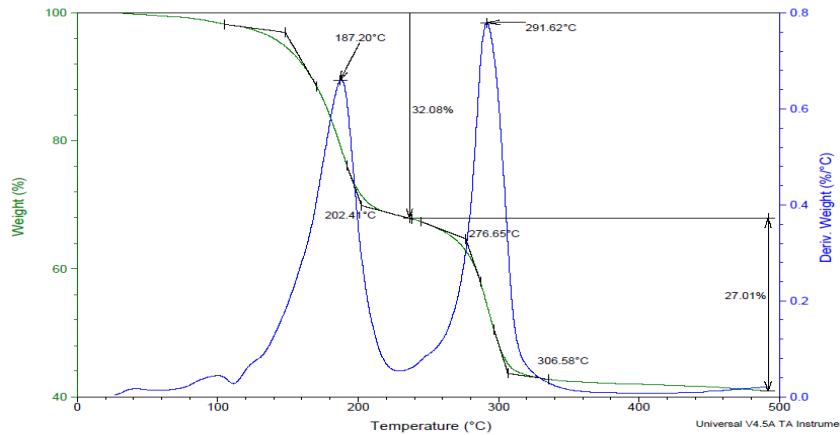
Mẫu tinh thể MOF-H₂BID sau khi được hút chân không 2 ngày để chắc chắn rằng không còn sự hiện diện của dung môi và chất dễ bay hơi khác được chạy phân tích nguyên tố. Do vấn đề kỹ thuật, chỉ có thành phần N và Zn được phân tích, kết quả phân tích nguyên tố được trình bày trong phần phụ lục, qua đó cho thấy N có mặt trong mẫu là 10,69% và Zn là 14,64%. Giá trị tính toán lý thuyết với N là 9,92 và Zn là 15,44 cho cấu trúc tỉ lệ cluster Zn và ligand là 1:3 tương ứng với công thức phân tử C₈₄H₄₈N₁₂O₁₃Zn₄. Trong đó, một cluster Zn tương ứng với công thức phân tử Zn₄O.

Bên cạnh đó, MOF-H₂BID còn được phân tích bằng TGA, như trình bày trên Hình 5, ta thấy pic thu nhiệt ở nhiệt độ 187°C có thể là do quá trình bay hơi của dung môi trong mao quản vật liệu, quá trình này làm giảm 32% khối lượng. Pic thu nhiệt thứ hai tại 277°C làm giảm 27% khối

lượng có thể là do cấu trúc khung MOF-H₂BID bị phá vỡ. Như vậy, có thể nói MOF-H₂BID tổng hợp được có độ bền nhiệt trung bình, điều này có thể lý giải là do cấu trúc ligand tương đối lớn công kênh làm suy giảm độ bền của cấu trúc khung trong vật liệu.

Nguyên tố	Thực nghiệm	Lý thuyết	Độ sai lệch
N	10,69	9,92	± 0,77
Zn	14,64	15,44	± 0,84

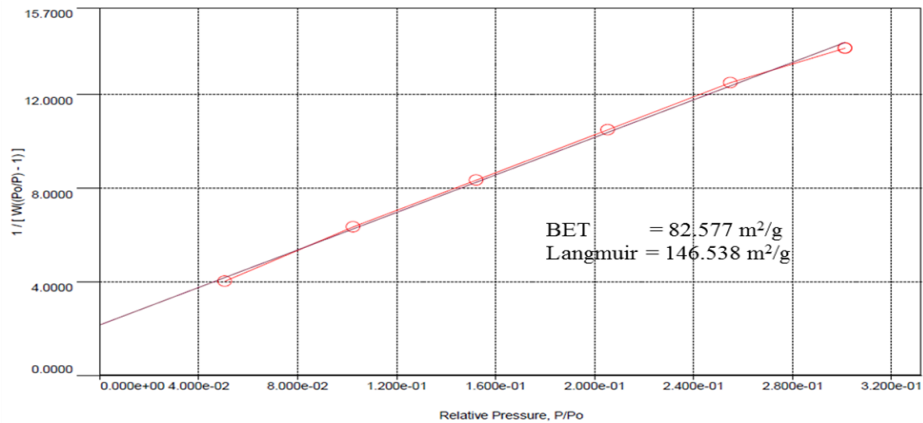
Hơn nữa, trên ligand hữu cơ còn tồn tại một liên kết kém bền giữa 2 vòng benzen, đây có thể là nguyên nhân gây ra sự sụp đổ của khung sườn hữu cơ ở nhiệt độ quá cao.



Hình 5. Giản đồ phân tích nhiệt vi sai TGA của MOF-H₂BID

Ngoài ra, tinh thể MOF-H₂BID mới còn được phân tích bề mặt bằng phương pháp hấp phụ Langmuir và BET, kết quả được trình bày

trên Hình 6, sau khi mẫu tinh thể được trao đổi dung môi bằng dichlorometan (3 lần, 1 lần/ngày) và hoạt hóa ở nhiệt độ 100°C trong 72 giờ.



Hình 6. Đường hấp phụ BET của tinh thể MOF-H₂BID

Nhìn chung, diện tích bề mặt thu được theo thuyết hấp phụ BET là 83 m²/g và theo Langmuir là 147 m²/g còn thấp so với các vật liệu MOFs đã công bố trong thời gian gần đây. Nguyên nhân này có thể lý giải một phần là do cấu trúc ligand khá cồng kềnh làm hạn chế khả năng tạo khung, trong quá trình hoạt hóa mẫu cấu trúc khung sườn của vật liệu bị sụp đổ hoặc có thể do cấu trúc vật liệu MOFs thu được chính là sự lồng ghép của những tinh thể lại với nhau (hiệu ứng interpenetrating) làm giảm tính xốp của vật liệu,

nên diện tích bề mặt riêng không cao hoặc cũng có thể vật liệu thu được không tồn tại ở cấu trúc ba chiều mà chỉ tồn tại ở cấu trúc hai chiều. Đồng thời quá trình trao đổi dung môi chưa hoàn toàn, các mao quản bên trong còn bị chiếm giữ bởi các phân tử dung môi này, điều này phù hợp với kết quả phân tích nhiệt TGA.

KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công hợp chất mới axit 4,4'-(1H,1'H-5,5'-bibenzo[d]imidazol-2,2'-diyl)dibenzoic với hiệu suất cao là 79%. Phản ứng chỉ xảy ra một giai đoạn thông qua việc sử dụng tác nhân oxy hóa là NaHSO₃. Cấu trúc sản phẩm được xác định bằng các phương pháp phổ cộng hưởng từ ¹H-NMR và ¹³C-NMR. Hơn nữa, vật liệu MOF-H₂BID mới từ ligand trên cũng đã được tổng hợp thành công kèm theo các đặc

trung hóa lý như phân tích XRD, EA, TGA và khảo sát bề mặt bằng phương pháp hấp phụ BET và Langmuir. Kết quả đạt được 147 m²/g theo Langmuir. Tuy kết quả còn thấp so với các vật liệu MOFs đã công bố trên thế giới, nhưng điểm nổi bật của nghiên cứu này là đã tổng hợp thành công ligand và vật liệu MOFs của nó hoàn toàn mới, chưa được công bố trên bất kỳ tạp chí nào.

Synthesis of ligand 4,4'-(1h,1'h-5,5'-bibenzo[d]imidazol-2,2'-diyl) dibenzoic acid: a new linker for MOFs

- Co Thanh Thien
- Mai Toan
- Nguyen Thi Thu Hong
- Nguyen Ngoc Quynh
- Ho Pham Anh Vu

University of Science, VNU-HCM

ABSTRACT

A novel ligand 4,4'-(1H,1'H-5,5'-bibenzo[D]imidazol-2,2'-diyl)dibenzoic acid, was synthesized and fully characterized by various spectroscopic methods such FT-IR, ¹H, ¹³C-NMR and DEPT analysis. MOFs material derived from this ligand and zinc nitrate has been synthesized by

solvothermal method. The structure of the new MOFs was examined by powder XRD, thermogravimetric analysis (TGA) and the nitrogen physical uptake reveal the surface area based on Langmuir theory is up to 147 m²/g.

Keywords: MOFs, ligand, linker, imination, catalysis, absorption.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] H. Furukawa, N. Ko, Y.B. Go, N. Aratani, S.B. Choi, E. Choi, A.Ö. Yazaydin, R.Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim, O.M. Yaghi, Ultrahigh Porosity in Metal-Organic Frameworks, *Science*, 329, 424 (2010).

[2] P.T.S. Nam, L.K.A. Ky, P.D. Tuan, MOF-5 as an efficient heterogeneous catalyst for Friedel-Crafts alkylation reactions, *Appl. Catal. General: A*, 382 (2), 246 (2010).

- [3] V.T. Huyền, P.T.T. Nga, P.T.T. Loan, N.T. Nga, N.V. Huyền, P.T. Huyền, Nghiên cứu một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình kết tinh MOF-5, *TC Hóa học*, T.49, 665 (2011).
- [4] C.C. Tsai, T.T. Luo, J.F. Yin, H.C. Lin, K.L. Lu, An Unprecedentedly Huge Square-Grid Copper(II)-Organic Framework Material Built from a Bulky Pyrene-Derived Elongated Cross-Shaped Scaffold, *Inorg. Chem.*, 48, 8650 (2009).
- [5] H. Chae, D.Y. Siberio-Perez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A. Matzger, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals, *Nature*, 427, 523 (2004).
- [6] S.E. Lopez, J. Restrepo, B. Perez, S. Ortiz, J. Salazar, One Pot Microwave Promoted Synthesis of 2-Aryl-1H-Benzimidazoles Using Sodium Hydrogen Sulfite, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 30, 1628 (2009).
- [7] L.H. Du, Y.G. Wang, A Rapid and Efficient Synthesis of Benzimidazoles Using Hypervalent Iodine as Oxidant, *Synthesis*, 675 (2007).