

DOI:10.22144/ctujos.2024.388

CHLORINE HÓA VẬT LIỆU MOF DỰA TRÊN LINKER 2-AMINOBENZENE-1,4-DICARBOXYLIC ACID

Lý Thành Đồng, Trần Ngọc Trang Anh, Trần Thị Bích Huyền, Trần Bích Thuận, Nguyễn Mộng Hoàng và Nguyễn Thị Tuyết Nhung*

Khoa Sư phạm, Trường Đại học Cần Thơ

*Tác giả liên hệ (Corresponding author): tuyetnhung@ctu.edu.vn

Thông tin chung (Article Information)

Nhận bài (Received): 25/12/2023

Sửa bài (Revised): 21/03/2024

Duyệt đăng (Accepted): 10/04/2024

Title: Chlorination of MOF material based on 2-aminobenzene-1,4-dicarboxylic acid linker

Author(s): Ly Thanh Dong, Tran Ngoc Trang Anh, Tran Thi Bich Huyen, Tran Bich Thuan, Nguyen Mong Hoang and Nguyen Thi Tuyet Nhung*

Affiliation(s): Can Tho University

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, vật liệu khung cơ kim dựa trên cluster $[Zr_6O_4(OH)_4]$, gọi là Zr-MOF-NH₂ được tổng hợp từ muối zirconium chloride (ZrCl₄) và linker 2-aminobenzene-1,4-dicarboxylic acid (H₂BDC-NH₂) trong hệ dung môi N,N'-dimethylformamide (DMF) và formic acid (HCOOH) bằng phương pháp nhiệt dung môi. Cấu trúc của vật liệu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (PXRD) và phương pháp quang phổ hồng ngoại (FT-IR). Hình thái của mẫu được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) và thành phần nguyên tố được xác định bằng phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS). Vật liệu Zr-MOF-NH₂ tiếp tục được chlorine hóa bằng dung dịch sodium dichloroisocyanurate (NaDCC) 1% tạo thành vật liệu Zr-MOF-NHCl. Hàm lượng chlorine trong vật liệu được xác định bằng phương pháp chuẩn độ iodometric/thiosulfate.

Từ khoá: Chlorine hóa, độ kết tinh, chuẩn độ idometric/thiosulfat, vật liệu khung cơ kim

ABSTRACT

In this study, a metal-organic framework based on $[Zr_6O_4(OH)_4]$ cluster, termed Zr-MOF-NH₂, was synthesized by the reaction of zirconium chloride (ZrCl₄) and 2-aminobenzene-1,4-dicarboxylic acid linker (H₂BDC-NH₂) in N,N'-dimethylformamide (DMF) and formic acid (HCOOH) by solvothermal synthesis. The structure of the resulting material was characterized by powder X-ray diffraction (PXRD) and fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR). The morphology of the compound was observed by scanning electronic microscopy (SEM) and the elemental composition was determined by energy dispersion X-ray spectroscopy (EDS). The Zr-MOF-NH₂ was further chlorinated with 1% NaDCC solution forming the resulting material Zr-MOF-NHCl. The chlorine loading on the material was quantified by the iodometric/thiosulfate titration method.

Keywords: Chlorination, crystallinity, iodometric/thiosulfate titration method, metal-organic framework material

1. GIỚI THIỆU

Vật liệu khung lai hóa hữu cơ - kim loại (MOF) là vật liệu rắn kết tinh được tạo thành từ các cầu nối hữu cơ và các cluster kim loại. Cho đến nay, có hơn 90.000 cấu trúc MOF khác nhau đã được báo cáo và cung cấp một số lượng lớn cấu trúc MOF cho nghiên cứu và ứng dụng (Jones, 2022). Vật liệu MOF có những ưu điểm vượt trội như có độ xốp cao, diện tích bề mặt riêng lớn và cấu trúc linh hoạt (Chen et al., 2020). Vì những đặc điểm này, MOF đã được nghiên cứu với nhiều ứng dụng như hấp phụ/tách khí, xúc tác, dẫn truyền thuốc, cảm biến và xử lý chất ô nhiễm (Ma et al., 2020).

Trong các loại vật liệu MOF, MOF dựa trên tâm kim loại zirconium được quan tâm hơn cả vì loại vật liệu này được tạo bởi cluster $[Zr_6O_4(OH)_4]$ nối với nhau qua linker 1,4-benzenedicarboxylic acid (H_2BDC) có độ bền nhiệt và độ bền hóa học cao, gọi là Zr-MOF (Bunge et al., 2018; Cho et al., 2019). Khi thay thế linker H_2BDC bằng 2-aminobenzene-1,4-dicarboxylic acid ($H_2BDC-NH_2$) vẫn thu được vật liệu Zr-MOF- NH_2 có cấu trúc không đổi. Ngoài ra, Zr-MOF- NH_2 không chỉ có độc tính thấp, khả năng chống nước cao, độ ổn định cấu trúc tốt (Gu Na, 2023) mà nhóm $-NH_2$ còn là cơ sở để biến tính hóa học theo định hướng mong muốn. Một ví dụ điển hình là thực hiện biến tính nhóm $-NH_2$ thành $-NHCl$ có khả năng làm tăng tính kháng khuẩn của vật liệu (Si et al., 2017). Trong nghiên cứu này, vật liệu Zr-MOF- NH_2 được tổng hợp từ muối zirconium (IV) chloride ($ZrCl_4$) và linker $H_2BDC-NH_2$. Quá trình chlorine hóa và xác định hàm lượng chlorine trong vật liệu tạo thành Zr-MOF- $NHCl$ cũng được trình bày.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Thiết bị, hóa chất

Các mẫu nhiễu xạ tia X dạng bột (PXRD) được đo trên máy Bruker D8 Advance sử dụng $CuK\alpha$ đã được lọc Ni ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) hoạt động với công suất 40 kV/30 mA, góc quét 2θ từ 3 đến 50° với tốc độ quét $0,01^\circ.s^{-1}$.

Hình thái và thành phần nguyên tố của các mẫu được phân tích bằng thiết bị FESEM (S-4800, Hitachi, Nhật Bản) được trang bị phân tích phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS, Nhật Bản) với điện áp 15 kV.

Phổ hồng ngoại (IR) được đo trên thiết bị Shimadzu IR Affinity-1S – có thêm bộ đo mẫu nhanh QATR 10 Shimadzu, không cần nén viên và phủ KBr.

Hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu gồm $ZrCl_4$ được mua từ công ty Sigma-Aldrich, 2-aminobenzene-1,4-dicarboxylic acid, sodium dichloroisocyanurate (NaDCC) được mua từ công ty Acros; formic acid (HCOOH), acetic acid (AcOH), sodium thiosulfate pentahydrate ($Na_2S_2O_3.5H_2O$), potassium iodide (KI), ethanol (EtOH) được mua từ công ty Fisher; acetone và N,N' -dimethylformamide (DMF) có xuất xứ từ Trung Quốc.

2.2. Quy trình tổng hợp vật liệu Zr-MOF- NH_2

Vật liệu Zr-MOF- NH_2 được tổng hợp bằng cách hòa tan 114,17 mg (0,49 mmol) $ZrCl_4$ trong 0,70 mL DMF và 2,70 mL HCOOH. Hỗn hợp được đánh siêu âm trong 15 giây rồi cho vào lọ phản ứng 20 mL đun ở $120^\circ C$ trong 30 phút, để nguội. Sau đó 0,70 mL dung dịch DMF chứa 50,68 mg (0,28 mmol) $H_2BDC-NH_2$ được thêm vào lọ và lắc đều. Hỗn hợp phản ứng được cho vào tủ sấy ở nhiệt độ $135^\circ C$. Sau 48 giờ, lọ phản ứng được lấy ra và để nguội ở nhiệt độ phòng, thu được bột kết tinh lắng xuống đáy lọ.

Vật liệu Zr-MOF- NH_2 sau khi được tách ra khỏi dung dịch phản ứng được rửa lần lượt bằng DMF và acetone ($3 \times 10 \text{ mL}$, mỗi lần rửa), tiến hành hoạt hóa chân không trong 24 giờ ở nhiệt độ phòng và được giữ trong lọ thủy tinh để sử dụng cho các phân tích tiếp theo.

2.3. Quy trình chlorine hóa vật liệu Zr-MOF- NH_2 và xác định hàm lượng chlorine trong vật liệu tạo thành

Vật liệu Zr-MOF- $NHCl$ được tổng hợp bằng cách chlorine hóa nhóm $-NH_2$ trong vật liệu Zr-MOF- NH_2 . Ngâm 100 mg vật liệu Zr-MOF- NH_2 trong 10 mL dung dịch NaDCC 1% trong 8 giờ rồi rửa vật liệu với nước cất 3 lần ($3 \times 10 \text{ mL}$) để loại bỏ tạp chất, trao đổi dung môi với acetone ($3 \times 10 \text{ mL}$). Chất rắn được làm khô bằng hệ thống hút chân không ở nhiệt độ phòng.

Hàm lượng chlorine trong vật liệu được định lượng bằng phương pháp chuẩn độ idometric/thiosulfate; cho 50 mg chất rắn sau chlorine hóa trên vào erlen, thêm tiếp 10 mL hỗn hợp EtOH/ AcOH 0,01 N (tỉ lệ 9:1) và 0,1 gram KI. Erlen được lắc đều trong 5 phút rồi tiến hành chuẩn độ bằng dung dịch sodium thiosulfate ($Na_2S_2O_3$) 0,01 N đến khi màu vàng của dung dịch biến mất và bền trong 20 giây. Phép chuẩn độ được thực hiện lặp lại 3 lần. Hàm lượng chlorine trong vật liệu Zr-MOF- $NHCl$ được xác định bằng công thức (1):

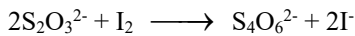
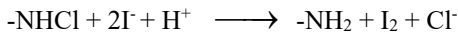
$$\%Cl = \frac{N \times V \times 35,45 \times 100\%}{2W} \quad (1)$$

Trong đó: N: nồng độ đương lượng (eq/L),

V: thể tích Na₂S₂O₃ 0,01 N đã dùng trong chuẩn độ (L),

W: khối lượng của Zr-MOF-NHCl (g).

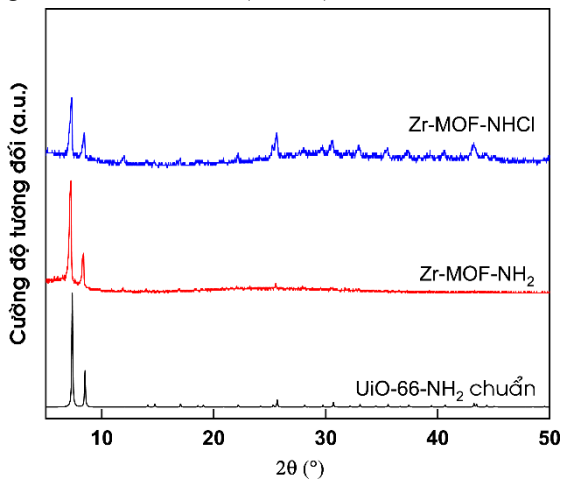
Quá trình chuẩn độ được minh họa như sau:



3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phân tích cấu trúc của vật liệu Zr-MOF-NH₂ và vật liệu Zr-MOF-NHCl

Độ kết tinh của tinh thể Zr-MOF-NH₂ và Zr-MOF-NHCl được kiểm tra bằng phương pháp nhiễu xạ tia X dạng bột PXRD và được so sánh với giản đồ PXRD chuẩn (Hình 1).



Hình 1. Giản đồ PXRD của Zr-MOF-NHCl, Zr-MOF-NH₂ và UiO-66-NH₂ chuẩn

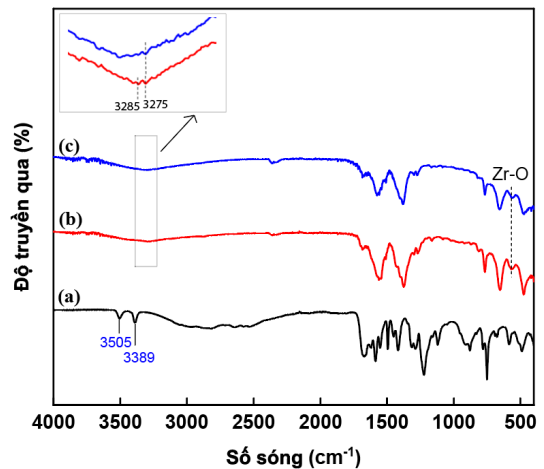
Qua Hình 1, giản đồ PXRD của Zr-MOF-NH₂ tổng hợp có các peak sắc, nhọn chứng tỏ vật liệu có độ kết tinh cao. Giản đồ có 2 peak đặc trưng ở vị trí 2θ ~ 7,2 và 8,3 °, các peak hoàn toàn phù hợp với giản đồ PXRD chuẩn đồng thời không xuất hiện peak lạ. Từ đây chứng minh rằng vật liệu Zr-MOF-NH₂ được tạo thành tinh khiết với nhóm đối xứng *Fm-3m* và thông số ô mạng cơ sở *a* = 20,89 Å, *V*_{ô mạng} = 9116,23 Å³ (Xue et al., 2021).

Sau khi chlorine hóa, giản đồ PXRD của Zr-MOF-NHCl có đường nền cao chứng tỏ độ kết

tinh giảm. Tuy nhiên, Zr-MOF-NHCl vẫn giữ được cấu trúc tinh thể của vật liệu Zr-MOF-NH₂ ban đầu với giản đồ PXRD hoàn toàn phù hợp với mẫu chuẩn UiO-66-NH₂ (Hình 1).

Sự thành công của quá trình tổng hợp Zr-MOF-NH₂ và Zr-MOF-NHCl cũng được chứng minh qua phổ FT-IR. Trên Hình 2 là phổ FT-IR của Zr-MOF-NH₂ và Zr-MOF-NHCl được so sánh với linker H₂BDC-NH₂.

Trên phổ FT-IR của Zr-MOF-NH₂ và Zr-MOF-NHCl có peak ở vị trí 569 và 561 cm⁻¹ là tín hiệu đặc trưng của liên kết Zr-O (Liang et al., 2017), được hình thành do sự liên kết giữa nhóm -COOH của linker H₂BDC-NH₂ tâm kim loại Zirconium. Ngoài ra, linker H₂BDC-NH₂ có hai tín hiệu đặc trưng của amine bậc một -NH₂ ở vị trí 3505 và 3389 cm⁻¹ (Abid et al., 2013). Hai tín hiệu này dịch chuyển về vị trí 3275 và 3285 cm⁻¹ và có cường độ giảm khi hình thành vật liệu Zr-MOF-NH₂. Đáng chú ý là trên phổ FT-IR của vật liệu Zr-MOF-NHCl chỉ thấy 1 tín hiệu rõ rệt của N-H ở vị trí 3275 cm⁻¹ do có sự thay thế một nguyên tử H trong gốc -NH₂ bởi Cl. Kết quả này phù hợp với nghiên cứu trước đó của Gu Na (2023). Kết quả phân tích từ FT-IR khẳng định có sự tạo thành vật liệu MOF từ muối ZrCl₄ và linker H₂BDC-NH₂ và vật liệu Zr-MOF-NH₂ tạo thành được chlorine hóa thành công.



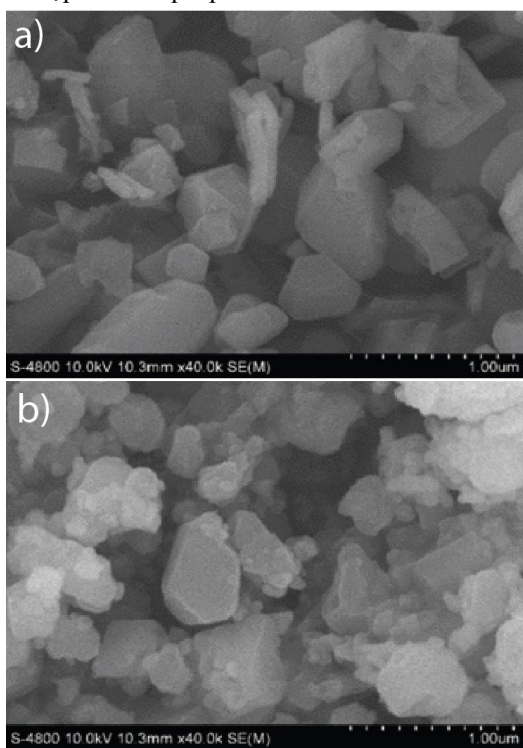
Hình 2. Phổ FT-IR của H₂BDC-NH₂ (a), vật liệu Zr-MOF-NH₂ (b) và Zr-MOF-NHCl (c)

3.2. Phân tích hình thái của vật liệu Zr-MOF-NH₂ và vật liệu Zr-MOF-NHCl

Hình thái của vật liệu Zr-MOF-NH₂ và Zr-MOF-NHCl được mô tả lần lượt ở Hình 3a và Hình 3b.

Theo hình ảnh FE-SEM (Hình 3a) cho thấy các tinh thể Zr-MOF-NH₂ có dạng hình bát diện với kích thước micro. Tuy nhiên, kích thước của các tinh thể không đồng đều và hình dạng bát diện của tinh thể không rõ nét, điều này được giải thích bởi tác dụng của việc sử dụng modulator HCOOH. Kết quả này phù hợp với nghiên cứu của Ali-Ahmad et al. (2023). Cụ thể là, sự cạnh tranh giữa modulator HCOOH và linker H₂BDC-NH₂ trong việc phối trí với ion kim loại để tạo nên các đơn vị xây dựng cấu trúc (SBU) ảnh hưởng đến tốc độ tạo mầm, kích thước tinh thể gia tăng nhanh dẫn đến kích thước không đồng đều và hình dạng tinh thể không sắc nét. Tuy nhiên, không sử dụng modulator thì không thành công để hình thành vật liệu kết tinh Zr-MOF-NH₂.

Hình thái bề mặt của vật liệu Zr-MOF-NHCl gồ ghề hơn sau khi chlorine hóa (Hình 3b) nhưng hình dáng và kích thước vật liệu không đổi. Kết quả này phù hợp với kết quả phân tích PXRD trước đó.



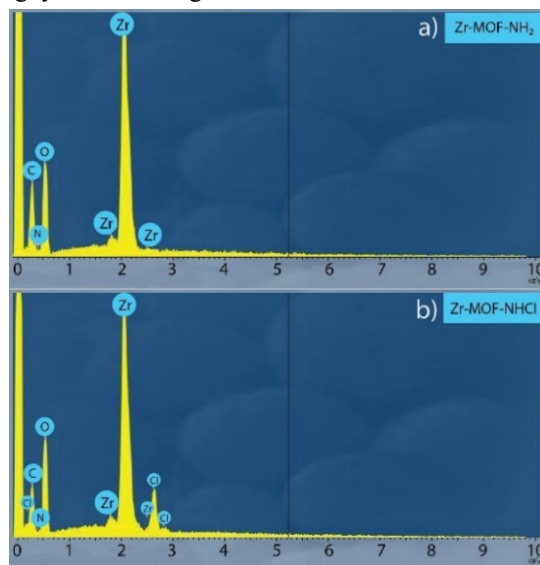
Hình 3. Ảnh hiển vi FE-SEM của vật liệu Zr-MOF-NH₂ (a) và Zr-MOF-NHCl (b)

3.3. Phân tích thành phần nguyên tố của vật liệu Zr-MOF-NH₂ và Zr-MOF-NHCl

Để xác định thành phần hóa học của vật liệu Zr-MOF-NH₂ và Zr-MOF-NHCl, phân tích EDS đã được thực hiện. Kết quả EDS của Zr-MOF-NH₂ và

Zr-MOF-NHCl được trình bày lần lượt ở Hình 4a và Hình 4b.

Phổ EDS cho thấy vật liệu Zr-MOF-NH₂ có thành phần các nguyên tố đúng như mong đợi bao gồm C (33,55%), O (28,34%), Zr (35,69%) và N (2,42%). Sau khi chlorine hóa, có sự hiện diện rõ rệt nguyên tố Cl trong cấu trúc của Zr-MOF-NHCl.



Hình 4. Phổ EDS của vật liệu Zr-MOF-NH₂ (a) và Zr-MOF-NHCl (b)

3.4. Phân tích hàm lượng chlorine trên vật liệu Zr-MOF-NHCl

Hàm lượng chlorine trong vật liệu Zr-MOF-NHCl cũng được xác định bằng phương pháp chuẩn độ idometric/thiosulfate. Kết quả cho thấy thể tích trung bình qua ba lần chuẩn độ của Na₂S₂O₃ 0,01 N là 5,1 mL. Từ đó hàm lượng chlorine trong mẫu Zr-MOF-NHCl được xác định theo công thức (1) là 1,8%.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã tổng hợp thành công vật liệu Zr-MOF-NH₂ từ muối ZrCl₄ và linker H₂BDC-NH₂ trong dung môi DMF/HCOOH bằng phương pháp nhiệt dung môi. Vật liệu tạo thành được chlorine hóa thành công hình thành nên vật liệu Zr-MOF-NHCl với hàm lượng chlorine là 1,8%. Nghiên cứu chi tiết về quy trình chlorine hóa Zr-MOF-NH₂ để xác định điều kiện tối ưu nhằm đạt hàm lượng chlorine cao nhất sẽ được làm rõ trong nghiên cứu tiếp theo.

LỜI CẢM ƠN

Đề tài này được tài trợ bởi Trường Đại học Cần Thơ, mã số: TSV2023-84.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Abid, H. R., Shang J., Ang H.-M., & Wang, S. (2013). Amino-functionalized Zr-MOF nanoparticles for adsorption of CO₂ and CH₄. *International Journal of Smart and Nano Materials*, 4(1), 72-82. <https://doi.org/10.1080/19475411.2012.688773>
- Ali-Ahmad A., Hamieh T., Roques-Carnes T., Hmadeh M., & Toufaily J. (2023). Effect of Modulation and Functionalization of UiO-66 Type MOFs on Their Surface Thermodynamic Properties and Lewis Acid-Base Behavior. *13(1)*, 205. <https://doi.org/10.3390/catal13010205>
- Bunge, M. A., Davis, A. B., West, K. N., West, C. W., & Glover, T. G. (2018). Synthesis and characterization of UiO-66-NH₂ metal-organic framework cotton composite textiles. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(28), 9151-9161. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b01010>
- Chen, L., Zhang, X., Cheng, X., Xie, Z., Kuang, Q., & Zheng L. (2020). The function of metal-organic frameworks in the application of MOF-based composites. *Nanoscale Advances*, 2(7), 2628-2647. <https://doi.org/10.1039/D0NA00184H>
- Cho, K. Y., Seo, J. Y., Kim, H.-J., Pai, S. J., Do, X. H., Yoon, H. G., Hwang, S. S., Han, S. S., & Baek K.-Y. (2019). Facile control of defect site density and particle size of UiO-66 for enhanced hydrolysis rates: insights into feasibility of Zr (IV)-based metal-organic framework (MOF) catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 245, 635-647. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.01.033>
- Gu Na, W. T., Li Hong, Ren Weijie, Dong Quianru, & Gao Jinlong. (2023). Activated chlorine modified zirconium-based MOF composites for efficient bacterial inhibition. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 40(10), 5760-5771. <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230104.001>
- Jones, C. W. (2022). Metal-organic frameworks and covalent organic frameworks: emerging advances and applications. *Jacs Au*, 2(7), 1504-1505. <https://doi.org/10.1021/jacsau.2c00376>
- Liang, Q., Zhang, M., Zhang, Z., Liu, C., Xu, S., & Li Z. (2017). Zinc phthalocyanine coupled with UiO-66 (NH₂) via a facile condensation process for enhanced visible-light-driven photocatalysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 690, 123-130. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.087>
- Ma, K., Idrees, K. B., Son, F. A., Maldonado, R., Wasson, M. C., Zhang, X., Wang, X., Shehayeb, E., Merhi, A., & Kaafarani, B. R. (2020). Fiber composites of metal-organic frameworks. *Chemistry of Materials*, 32(17), 7120-7140. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c0239>
- Si, Y., Li, J., Zhao, C., Deng, Y., Ma, Y., Wang, D., & Sun G. (2017). Biocidal and rechargeable N-halamine nanofibrous membranes for highly efficient water disinfection. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 3(5), 854-862. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.7b0011>
- Xue, Q., Chan, K. H., Yim, C. K., Ng, B. K. Y., Chen, T., Day, S. J., Tang, C., Kawaguchi, S., Wong, K.-Y., & Lo, T. W. B. J. C. o. M. (2021). Guest-Anion-Induced Rotation-Restricted Emission in UiO-66-NH₂ and Advanced Structure Elucidation, 33(13), 5422-5429. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c0164>