

|                                    |                                                                                                              |
|------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Título em Português:</b>        | SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR RMN DE VIDROS HÍBRIDOS BASEADOS EM COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS         |
| <b>Título em Inglês:</b>           | synthesis and solid state nmr characterization of hybrid glasses based on metal-organic framework materials. |
| <b>Autor:</b>                      | Camila Mizuki Ito Nishida                                                                                    |
| <b>Instituição:</b>                | Universidade de São Paulo                                                                                    |
| <b>Unidade:</b>                    | Instituto de Física de São Carlos                                                                            |
| <b>Orientador:</b>                 | Marcos de Oliveira Junior                                                                                    |
| <b>Área de Pesquisa / SubÁrea:</b> | Física da Matéria Condensada                                                                                 |
| <b>Agência Financiadora:</b>       | FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo                                                |

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR RMN DE VIDROS HÍBRIDOS BASEADOS EM COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS

Camila Mizuki Ito Nishida

Prof. Dr. Marcos de Oliveira Junior

Instituto de Física de São Carlos/Universidade de São Paulo

e-mail: [camila.nishida2003@usp.br](mailto:camila.nishida2003@usp.br)

### Objetivos

O desenvolvimento de estratégias espectroscópicas para a caracterização estrutural detalhada de estruturas organometálicas e dos vidros híbridos deles derivados, focado nas mudanças estruturais que ocorrem no ambiente de coordenação local dos ligantes orgânicos, por técnicas de RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  e nos centros metálicos, por técnicas de RMN de  $^{113}\text{Cd}$ , sendo as amostras selecionadas para este estudo inspiradas em estruturas vítreas do tipo ZIF-62, o qual está entre os MOFs com maior capacidade de formação de vidro.<sup>[1]</sup>

Portanto, destaca-se o interesse em variações intermetálicas do ZIF-62, em que a obtenção bem sucedida das composições desejadas será verificada por técnicas de difração de raios-X e a capacidade de formação do vidro será testada por Calorimetria de Varredura Diferencial - DSC.

### Métodos e Procedimentos

A pesquisa iniciou-se pela obtenção de isomorfos estáveis do tipo ZIF-62, por meio de síntese mecanoquímica, seguindo o procedimento descrito por Thorne et al.<sup>[2]</sup> Tal rota de síntese foi realizada com a utilização do equipamento de moagem, *planetary ball milling*.

Os espectros de  $^1\text{H}$  RMN foram obtidos

utilizando sequências de pulso simples e Depth para amostras de ácido benzeno-1,3,5-tricarboxílico (CdBTC), onde esta segunda é otimizada para remover o sinal de fundo das sondas utilizadas por meio da aplicação de um pulso de  $90^\circ$  seguido de dois pulsos de  $180^\circ$  com ciclagem de fase apropriada, sendo possível obter uma remoção efetiva do sinal de fundo (*background*) da sonda no experimento Depth.<sup>[3]</sup>

Além disso, os experimentos de polarização cruzada de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , forneceram informações de deslocamento químico de  $^{13}\text{C}$  para a identificação das espécies orgânicas.

Experimentos de correlação homonuclear  $^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$  e heteronuclear  $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$  serão usados para sondar a proximidade espacial entre as diferentes porções presentes no sistema, a fim de procurar identificar a falta de conectividade (ou defeitos) e o papel estrutural das espécies de hidratação nestes sistemas amorfs. Enquanto que os experimentos de RMN de estado sólido focados no isótopo  $^{113}\text{Cd}$  fornecerão informações sobre mudanças estruturais que ocorrem no ambiente de coordenação do centro metálico.

Por fim, investigações de RMN em estado sólido de composições selecionadas serão realizadas para caracterizar mudanças estruturais no ambiente de coordenação local dos ligantes orgânicos e do centro metálico quando os materiais passam pela transição cristal-vidro.

## Resultados

Até o momento, o espectro de  $^1\text{H}$  apresentou picos em 1,4; 6,1; 7,7 e 12,8 ppm. O deslocamento químico em 1,4 ppm corresponde à moléculas de água isoladas adsorvidas nos poros do material, os sinais em 6,1 e 7,7 ppm correspondem aos prótons no anel aromático do BTC e o sinal em 12,8 ppm corresponde a prótons em moléculas de água coordenadas com o cádmio, sendo que o tempo da moagem executada (30 minutos, 1 hora e 2 horas) teve pouca influência sobre os espectros de  $^1\text{H}$ .

Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  foram obtidos a partir de experimentos de polarização cruzada, a qual é utilizada para obter um aumento de sensibilidade em sólidos, onde os núcleos de baixa sensibilidade e pouco abundantes ( $^{13}\text{C}$ , por exemplo) podem ser observados diretamente através da transferência de polarização a partir de outros núcleos de elevada sensibilidade ( $^1\text{H}$ ).<sup>[4,5,6]</sup>

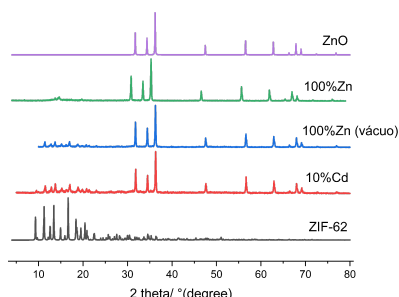


Figura 1: Resultado dos experimentos de difração de raios-X para as sínteses mecanoquímicas e uma comparação com o padrão de difração de raio-X de óxido de zinco (ZnO) e do ZIF-62 descrito na literatura, os quais estão localizados no extremo superior e inferior, respectivamente.<sup>[2,7]</sup>

Por meio da observação qualitativa dos experimentos de difração de raios-X mostrados acima é notório que todas as sínteses corresponderam a reações incompletas que apresentam contaminação por óxido de zinco. Além disso, foi obtido uma maior eficiência do processo que utiliza o forno a vácuo em comparação com o forno convencional durante a secagem do produto.

## Conclusões

Com a pesquisa ainda em andamento, foi possível iniciar a síntese dos compostos organometálicos por via mecanoquímica e analisar os espectros de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . Atualmente, tentativas de síntese solvotérmica do ZIF-62 estão sendo realizadas, a fim de investigar por RMN em estado sólido as composições com potencial de se obter vidros para se caracterizar as mudanças estruturais no ambiente de coordenação local dos ligantes orgânicos e do centro metálico quando os materiais passam pela transição vítrea.

## Referências

- [1] Qiao, A.; Bennett, T. D.; Tao, H.; Krajnc, A.; Mali, G.; Doherty, C. M.; Thornton, A. W.; Mauro, J. C.; Greaves, G. N.; Yue, Y. A Metal-Organic Framework with Ultrahigh Glass-Forming Ability. *Sci. Adv.* **2018**, 4 (3), eaao6827.
- [2] Thorne, M. F.; Gómez, M. L. R.; Bumstead, A. M.; Li, S.; Bennett, T. D. Mechanochemical Synthesis of Mixed Metal, Mixed Linker, Glass-Forming Metal-Organic Frameworks. *Green Chem.* **2020**, 22 (8), 2505–2512.
- [3] D.G. Cory, W.M. Ritchey. Suppression of signals from the probe in block decay spectra, *Journal of Magnetic Resonance* (1969), Volume 80, Issue 1, 1988, 128-132, DOI:
- [4] H.E. Bleich and A.G. Redfield, Modified Hartmann-Hahn double NMR in solids for high resolution at low gyromagnetic ratio: calcium fluoride and quadrupole interaction in magnesium fluoride, *J. Chem. Phys.*, 67 (11) (1977) 5040-5047.
- [5] S.R. Hartmann and E.L. Hahn, Nuclear double resonance in the rotating frame, *Phys. Rev.*, 128 (1962) 2042-2053.
- [6] P. Mansfield and P.K. Grannell, Improved resolution of small resonance shifts of dilute nuclear spin systems in solids by pulsed double resonance, *J. Phys. C*, 4 (10) (1971) 197-200.
- [7] H. Schulz, K. Thiemann. Structure parameters and polarity of the wurtzite type compounds  $\text{SiC}-2\text{H}$  and  $\text{ZnO}$ . *Solid State Commun.*, 32 (9) (1979).

## SYNTHESIS AND SOLID STATE NMR CHARACTERIZATION OF HYBRID GLASSES BASED ON METAL-ORGANIC FRAMEWORK MATERIALS.

Camila Mizuki Ito Nishida

Prof. Dr. Marcos de Oliveira Junior

Instituto de Física de São Carlos/Universidade de São Paulo

e-mail: camila.nishida2003@usp.br

### Objectives

The development of spectroscopic strategies for the detailed structural characterization of organometallic structures and their objective hybrid glasses, focused on the structural changes that occur in the local development environment of organic ligands, by  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  NMR techniques and in metallic centers, by  $^{113}\text{Cd}$  NMR techniques, with the samples selected for this study inspired by glassy structures of the ZIF-62 type, which is among the MOFs with the highest glass-forming capacity.<sup>[1]</sup>

Therefore, the interest in the intermetallic variations of ZIF-62 stands out, in which X-ray diffraction techniques will verify the successful obtaining of the intended compositions and the glass forming capacity will be tested by Differential Scanning Calorimetry.

### Materials and Methods

The research began with obtaining stable isomorphs of the ZIF-62 type, through mechanochemical synthesis, following the procedure described by Thorne et al.<sup>[2]</sup> This synthesis route was carried out using planetary ball milling equipment.

The  $^1\text{H}$  NMR spectra were obtained using single pulse and Depth sequences for samples of benzene-1,3,5-tricarboxylic acid (CdBTC), where the latter is optimized to remove the

background signal from the probes used through the application of a  $90^\circ$  pulse followed by two  $180^\circ$  pulses with appropriate phase cycling, making it possible to effectively remove the probe's background signal in the Depth experiment.<sup>[3]</sup>

Furthermore,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  cross-polarization experiments provided  $^{13}\text{C}$  chemical shift information for the identification of organic species.

Homonuclear  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  and heteronuclear  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  correlation experiments will be used to probe the spatial proximity between the different portions present in the system, in order to seek to identify the lack of connectivity (or defects) and the structural role of hydration species in these amorphous systems. Solid-state NMR experiments focused on the  $^{113}\text{Cd}$  isotope will provide information about structural changes occurring in the coordination environment of the metal center.

Finally, solid-state NMR investigations of selected compositions will be performed to characterize structural changes in the local coordination environment of the organic ligands and metal centers as the materials undergo the crystal-glass transition.

### Results

At the moment, the  $^1\text{H}$  spectrum has shown peaks at 1.4, 6.1, 7.7 and 12.8 ppm. The chemical shift at 1.4 ppm corresponds to isolated water molecules adsorbed in the pores

of the material, the signals at 6.1 and 7.7 ppm correspond to protons in the BTC aromatic ring and the signal at 12.8 ppm corresponds to protons in water molecules coordinated with cadmium, and the grinding time performed (30 minutes, 1 hour and 2 hours) had little influence on the  $^1\text{H}$  spectra.

The  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were obtained from cross-polarization experiments, which are used to obtain an increase in sensitivity in solids, where low-sensitivity and low-abundance nuclei ( $^{13}\text{C}$ , for example) can be observed directly through the polarization transfer from other high-sensitivity ( $^1\text{H}$ ) nuclei.<sup>[4,5,6]</sup>

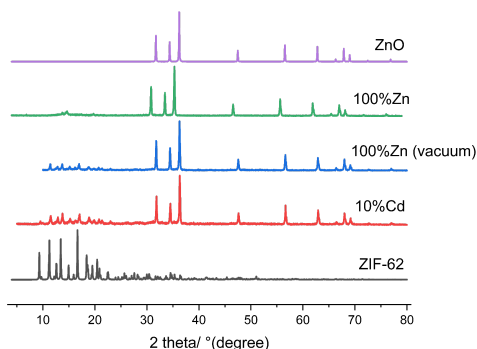


Figure 1: Result of X-ray diffraction experiments for mechanochemical syntheses and a comparison with the X-ray diffraction pattern of zinc oxide (ZnO) and ZIF-62 described in the literature, which is located at the extreme upper and lower, respectively.<sup>[2,7]</sup>

Through qualitative observation of the X-ray diffraction experiments shown above, it is clear that all syntheses corresponded to incomplete reactions that present contamination by zinc oxide. Furthermore, greater efficiency was obtained from the process using the vacuum oven compared to the conventional oven during product drying.

## Conclusions

It was possible to begin the synthesis of organometallic compounds via mechanochemistry and analyze the  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  spectra. Currently, attempts at a solvothermal synthesis of ZIF-62 are being carried out, in

order to investigate the compositions with the potential to obtain glasses by solid-state NMR to characterize the structural changes in the local coordination environment of the organic ligands and the metallic center when the materials go through the glass transition.

## Acknowledgments

This project is being developed with support from the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo through the granting of a scientific initiation grant, 2022/12427-8.

## References

- [1] Qiao, A.; Bennett, T. D.; Tao, H.; Krajnc, A.; Mali, G.; Doherty, C. M.; Thornton, A. W.; Mauro, J. C.; Greaves, G. N.; Yue, Y. A Metal-Organic Framework with Ultrahigh Glass-Forming Ability. *Sci. Adv.* **2018**, *4* (3), eaao6827.
- [2] Thorne, M. F.; Gómez, M. L. R.; Bumstead, A. M.; Li, S.; Bennett, T. D. Mechanochemical Synthesis of Mixed Metal, Mixed Linker, Glass-Forming Metal-Organic Frameworks. *Green Chem.* **2020**, *22* (8), 2505–2512.
- [3] D.G. Cory, W.M. Ritchey. Suppression of signals from the probe in bloch decay spectra, *Journal of Magnetic Resonance* (1969), Volume 80, Issue 1, 1988, 128-132, DOI:
- [4] H.E. Bleich and A.G. Redfield, Modified Hartmann-Hahn double NMR in solids for high resolution at low gyromagnetic ratio: calcium fluoride and quadrupole interaction in magnesium fluoride, *J. Chem. Phys.*, *67* (11) (1977) 5040-5047.
- [5] S.R. Hartmann and E.L. Hahn, Nuclear double resonance in the rotating frame, *Phys. Rev.*, *128* (1962) 2042-2053.
- [6] P. Mansfield and P.K. Grannell, Improved resolution of small resonance shifts of dilute nuclear spin systems in solids by pulsed double resonance, *J. Phys. C*, *4* (10) (1971) 197-200.
- [7] H. Schulz, K. Thiemann. Structure parameters and polarity of the wurtzite type compounds  $\text{SiC}-2\text{H}$  and  $\text{ZnO}$ . *Solid State Commun.*, *32* (9) (1979).