

Título em Português: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR RMN DE VIDROS HÍBRIDOS BASEADOS EM COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS

Título em Inglês: synthesis and solid state nmr characterization of hybrid glasses based on metal-organic framework materials.

Autor: Camila Mizuki Ito Nishida

Instituição: Universidade de São Paulo

Unidade: Instituto de Física de São Carlos

Orientador: Marcos de Oliveira Junior

Área de Pesquisa / SubÁrea: Física da Matéria Condensada

Agência Financiadora: 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

camila.nishida2003@usp.br

Objetivos

Desenvolvimento de estratégias espectroscópicas para a caracterização estrutural detalhada de estruturas organometálicas e de seus vidros híbridos derivados, focado nas mudanças estruturais que ocorrem no ambiente de coordenação local dos ligantes orgânicos por técnicas de RMN em estado sólido, sendo que as amostras para este estudo serão inspiradas em estruturas vítreas do tipo ZIF-62, o qual está entre os MOFs com maior capacidade de formação de vidros.^[1]

Assim, destaca-se o interesse em variações intermetálicas do ZIF-62, cuja obtenção 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.

Métodos e Procedimentos

A pesquisa iniciou-se pela obtenção de isomorfos estáveis do tipo ZIF-62, por meio de sínteses via solvotermal e mecanoquímica, seguindo o procedimento descrito por Thorne et al.^[2]

Os experimentos de RMN em estado sólido de ¹H e de polarização cruzada, ¹³C{¹H}CPMAS forneceram informações de deslocamento químico para a identificação das espécies orgânicas presentes na estrutura do material analisado.

Resultados

Os espectros de RMN de ¹³C 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 (¹³C, neste caso) podem ser observados diretamente através da transferência de polarização a partir de outros núcleos de elevada sensibilidade (¹H).^[3]

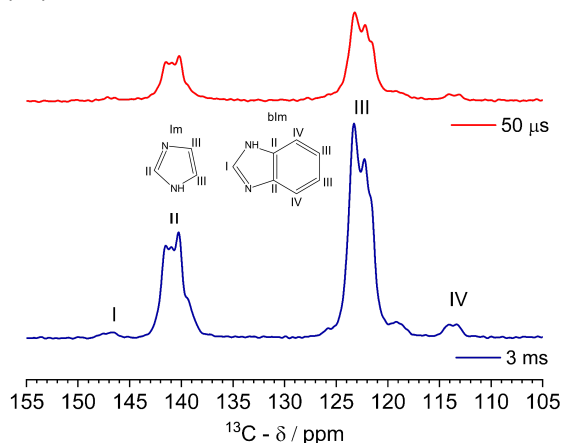


Figura 1: Espectros de ¹³C dos experimentos de polarização cruzada com um tempo de contato de 50μs e 3ms para amostra de 15% Cd ZIF-62 sintetizada por via solvotérmica.

Conforme a Figura 1, o espectro apresenta sinal característico do carbono diretamente ligado aos dois nitrogênios do benzimidazol em

147 ppm (I) e do imidazol em torno de 140 ppm (II). O pico mais intenso em torno de 120-125 ppm (III) corresponde aos carbonos do anel benzênico do benzimidazol que estão mais distantes do átomo de nitrogênio e do restante dos carbonos do imidazol devido à conjugação presente pela deslocalização dos elétrons da ligação. Além disso, o pico em torno de 113 ppm (IV) representa o restante dos carbonos do anel benzênico do benzimidazol. [4,5,6]

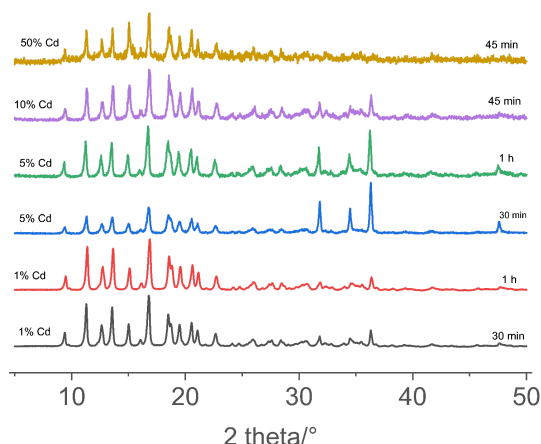


Figura 2: Difratoograma de raios-X das sínteses mecanoquímicas do ZIF-62 com a tentativa de incorporação de cádmio em diferentes porcentagens e tempos de moagem.

Por meio da observação qualitativa dos experimentos de difração de raios-X mostrados na Figura 2 é possível observar que as sínteses correspondem a reações incompletas que apresentam contaminação por óxido de zinco, exceto a de 50% de cádmio.

Conclusões

Com a pesquisa ainda em andamento, foi possível sintetizar o ZIF-62 por via solvotérmica e analisar os espectros de RMN em estado sólido dos núcleos ^1H e ^{13}C . Atualmente, tentativas de síntese mecanoquímica do ZIF-62 com incorporação de Cd 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.

Agradecimentos

Agradeço a Universidade de São Paulo e o Instituto de Física de São Carlos pelo suporte para realizar este projeto, que está sendo desenvolvido com apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, por meio da concessão de bolsa de iniciação científica, processo 2022/12427-8.

Referências

- [1] QIAO, A. et al. A Metal-Organic Framework with Ultrahigh Glass-Forming Ability. *Science Advances*, v. 4, n. 3, p. eaao6827, 2018.
- [2] THORNE, M. F. et al. Mechanochemical Synthesis of Mixed Metal, Mixed Linker, Glass-Forming Metal-Organic Frameworks. *Green Chemistry*, v. 22, n. 8, p. 2505–2512, 2020.
- [3] KLINOWSKI, J. NMR of Solids. In: LINDON, J. C. (Ed.). *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. 2. ed. San Diego: Academic Press, p. 1826-1832, 1999.
- [4] SCHRÖDER, C. A.; BABURIN, I. A.; VAN WÜLLEN, L.; WIEBCKE, M.; LEONI, S. *CrystEngComm*, v. 15, p. 4036–4040, 2013.
- [5] ALI, M. A.; REN, J.; ZHAO, T.; LIU, X.; HUA, Y.; YUE, Y.; QIU, J. Broad Mid-Infrared Luminescence in a Metal-Organic Framework Glass. *ACS Omega*, v. 4, n. 7, p. 12081-12087, 2019. doi: 10.1021/acsomega.9b01559.
- [6] NIETO, C. I.; CABILDO, P.; GARCÍA, M. Á.; CLARAMUNT, R. M.; ALKORTA, I.; ELGUERO, J. An Experimental and Theoretical NMR Study of NH-Benzimidazoles in Solution and in the Solid State: Proton Transfer and Tautomerism. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, v. 10, p. 1620-1629, 2014. doi: 10.3762/bjoc.10.168.

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

camila.nishida2003@usp.br

Objectives

Developing spectroscopic strategies for the detailed structural characterization of organometallic structures and their derived hybrid glasses, focusing on the structural changes occurring in the local coordination environment of the organic ligands using solid-state NMR techniques. The samples for this study will be inspired by glassy structures of the ZIF-62 type, which is among the MOFs with the highest glass-forming capacity.^[1]

Therefore, there is a particular interest in intermetallic variations of ZIF-62, where the desired compositions will be verified using X-ray diffraction techniques, and the glass-forming ability will be tested by Differential Scanning Calorimetry.

Materials and Methods

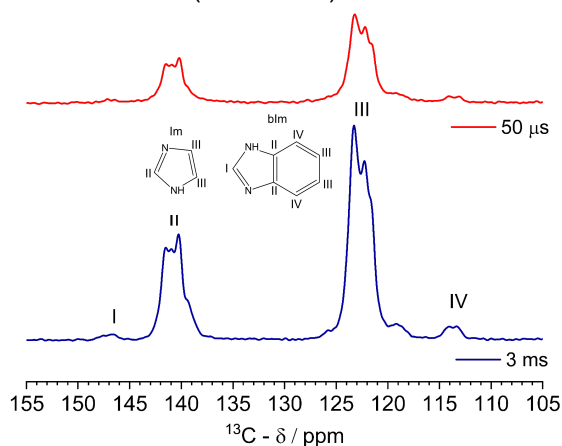
The research began with the synthesis of stable ZIF-62-type isomorphs, through solvothermal and mechanochemical methods, following the procedure described by Thorne et al.^[2]

Solid-state NMR experiments of ^1H and cross-polarization $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ CPMAS provided chemical shift information for the identification of the organic species present in the structure of the analyzed material.

Results

The ^{13}C NMR spectra were obtained from cross-polarization experiments, which are used to enhance sensitivity in solids, where nuclei

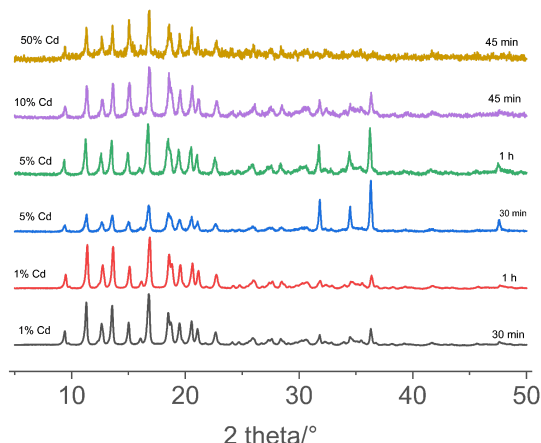
with low sensitivity and low abundance (such as ^{13}C) can be observed directly through the transfer of polarization from other highly sensitive nuclei (such as ^1H).^[3]



Picture 1: ^{13}C spectra from cross-polarization experiments with a contact time of 50 μs and 3 ms for a 15% Cd ZIF-62 sample synthesized via solvothermal method.

As shown in Picture 1, the spectrum exhibits a characteristic signal for the carbon directly bonded to the two nitrogens of the benzimidazole at 147 ppm (I) and for the imidazole around 140 ppm (II). The most intense peak around 120-125 ppm (III) corresponds to the carbon atoms of the benzene ring of the benzimidazole that are farther from the nitrogen atom and the other carbon atoms of the imidazole due to the conjugation effect resulting from the

delocalization of electrons in the bond. Additionally, the peak around 113 ppm (IV) represents the remaining carbon atoms of the benzene ring of the benzimidazole. [4,5,6]



Picture 2: X-ray diffractogram of the mechanochemical syntheses of ZIF-62 with attempts to incorporate cadmium at different percentages and milling times.

Through the qualitative observation of the X-ray diffraction experiments shown in Picture 2, it is possible to see that the syntheses correspond to incomplete reactions that exhibit contamination by zinc oxide, except for the 50% cadmium sample.

Conclusões

With the research still ongoing, it has been possible to synthesize ZIF-62 via solvothermal methods and analyze the solid-state NMR spectra of the ^1H and ^{13}C nuclei. Currently, attempts to mechanochemically synthesized ZIF-62 with cadmium incorporation are being conducted to investigate through solid-state NMR the compositions with the potential to form glasses, aiming 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

I would like to thank the University of São Paulo and the Institute of Physics of São Carlos for their support in carrying out this project, which is being developed with the support of the São Paulo Research Foundation (FAPESP) through the grant for scientific initiation, process number 2022/12427-8.

References

- [1] QIAO, A. et al. A Metal-Organic Framework with Ultrahigh Glass-Forming Ability. *Science Advances*, v. 4, n. 3, p. eaao6827, 2018.
- [2] THORNE, M. F. et al. Mechanochemical Synthesis of Mixed Metal, Mixed Linker, Glass-Forming Metal-Organic Frameworks. *Green Chemistry*, v. 22, n. 8, p. 2505–2512, 2020.
- [3] KLINOWSKI, J. NMR of Solids. In: LINDON, J. C. (Ed.). *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. 2. ed. San Diego: Academic Press, p. 1826-1832, 1999.
- [4] SCHRÖDER, C. A.; BABURIN, I. A.; VAN WÜLLEN, L.; WIEBCKE, M.; LEONI, S. *CrystEngComm*, v. 15, p. 4036–4040, 2013.
- [5] ALI, M. A.; REN, J.; ZHAO, T.; LIU, X.; HUA, Y.; YUE, Y.; QIU, J. Broad Mid-Infrared Luminescence in a Metal-Organic Framework Glass. *ACS Omega*, v. 4, n. 7, p. 12081-12087, 2019. doi: 10.1021/acsomega.9b01559.
- [6] NIETO, C. I.; CABILDO, P.; GARCÍA, M. Á.; CLARAMUNT, R. M.; ALKORTA, I.; ELGUERO, J. An Experimental and Theoretical NMR Study of NH-Benzimidazoles in Solution and in the Solid State: Proton Transfer and Tautomerism. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, v. 10, p. 1620-1629, 2014. doi: 10.3762/bjoc.10.168.