

Título em Português: Investigação dos Detalhes Estruturais de Imidazol Zeolítico Amorfo Obtidas por Diferentes Métodos de Armofização do Estado Sólido

Título em Inglês: investigation of the structural details of amorphous zeolitic imidazole obtained by different solid state armofization methods

Autor: Thalyson Ruan França Moraes

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

INVESTIGAÇÃO DOS DETALHES ESTRUTURAIS DE IMIDAZOL ZEOLÍTICO AMORFO POR DIFERENTES MÉTODOS DE AMORFIZAÇÃO DO ESTADO SÓLIDO

Thalyson Ruan França Moraes

Prof. Dr. Marcos de Oliveira Júnior

Instituto de Física de São Carlos/Universidade de São Paulo

inconscientementefisico@usp.br

Objetivos

Este projeto busca elucidar algumas perguntas que cercam a transição cristal-vidro por meio da investigação de detalhes estruturais em ZIFs, utilizando de técnicas em RMN do estado sólido e de análises termodinâmicas via técnicas em calorimetria de varredura diferencial (DSC). Abordando a possibilidade de transição vítrea em ZIFs, como: ZIF-4, ZIF-7, ZIF-8, ZIF-8-mImb, ZIF-8-PhIm e mistura do ZIF-8 com o ZIF-8-PhIm. As perguntas são motivadas em entender mais claramente as relações entre as estruturas cristalinas e amorfas desses ZIFs em meio ao mecanismo de transformação e mudança de fase, se existe alguma possibilidade de reversibilidade e qual a natureza da extensão dos defeitos ao longo da estrutura.

Métodos e Procedimentos

Os espectros de RMN de estado sólido foram adquiridos em um Espectrômetro BRUKER Avance Neo operando em 14.1 T (600MHz para ^1H) equipado com sondas de ressonância de 2.5mm. Os espectros de ^1H foram medidos usando uma excitação por pulso simples de $\pi/2$ com duração de 3.1 μs . Os espectros de ^{13}C foram medidos utilizando-se a técnica de polarização cruzada, com tempos de contato de 2.0 ms. Todos os experimentos foram realizados com rotação em torno do ângulo mágico (MAS) a 30 KHz. Os desvios químicos foram calibrados usando a α -glicina como padrão secundário (^1H - $\delta_{\text{NH}_3} = 8,5$ ppm e ^{13}C - $\delta_{\text{CO}} = 176,5$ ppm

respectivamente, relativos a TMS). Procedeu-se o processamento de dados por transformada de Fourier em RMN do estado sólido ^[1], ajustes de fases das componentes reais e imaginárias dos espectros e minimização dos sinais ruidosos por softwares em programas apropriados como o TopSpin e ssNake ^[2].

Resultados

Comparam-se os espectros de ^1H para o ZIF-4 e suas atribuições das linhas principais (ver Fig.1). Essas atribuições estão relacionadas a parte orgânica dos ZIFs por meio de seus deslocamentos químicos. A obtenção dos deslocamentos químicos encontra-se em parte na literatura de um modo mais aprofundado através de Levitt ^[1], Günther ^[3], Macomber ^[4] e Slichter ^[5]. Podendo ainda ser encontrado em programas de cálculos químicos como ChemDraw ou em sites como o ChermicalBook e o National Library of Medicine, simulando a localização dos isótopos nas moléculas orgânicas.

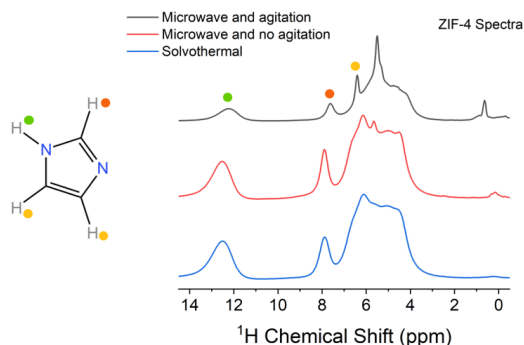


Figura 1: Espectros de ^1H em RMN do estado sólido para diferentes tipos de sínteses químicas submetidas ao ZIF-4

O alargamento das linhas espectrais na Fig.1 nas três rotas sugerem uma combinação de alguns fatores que refletem no grau de cristalinidade da estrutura, como por exemplo; adesão de água à estrutura, presença residual de solventes [6, 7], disposição geométrica dos ligantes orgânicos e ângulos de ligação [8], tais fatores carregam informações sobre a desordem da estrutura. Com a Fig.2 relacionam-se as diferentes rotas de sínteses com os espectros de ^{13}C da mistura de 2-metilimidazol e 2-fenilimidazol atribuindo aos deslocamentos químicos as bolas coloridas para os núcleos de carbono.

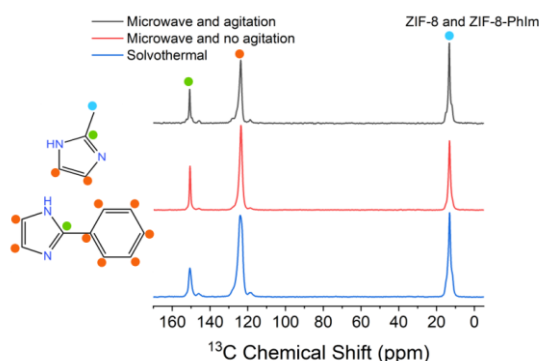


Figura 2: Espectros de ^{13}C em RMN do estado sólido para diferentes tipos de sínteses químicas submetidas aos ZIF-8/ZIF-8-PhIm

Avalia-se através da Fig.2 a inexistência de relevantes contrastes entre os espectros provocados pelas diferentes sínteses e a prevalência dos deslocamentos químicos devidos aos carbonos do 2-metilimidazol frente ao 2-fenilimidazol, porque não é mais possível diferenciar mais do que dois tipos de ambientes químicos para o carbono.

Conclusões

Com o andamento deste projeto de iniciação científica, pudemos caracterizar alguns dos principais fatores que modificam os ambientes químicos dos ZIFs provocados por diferentes vias de sínteses. Desse modo, selecionamos as amostras menos afetadas pelas rotas sintéticas para as posteriores análises via DSC e assim investigar com mais profundidade a natureza estrutural desses compostos.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente à minha família que possibilitou minha chegada à universidade, em especial minha mãe. Ao professor orientador que possibilitou a criação e enriquecimento deste projeto. A Universidade de São Paulo e ao Instituto de Física de São Carlos que fornecem os meios técnicos e acadêmicos para manutenção da iniciação científica juntamente com a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, por meio da concessão da bolsa de IC, pelo processo 2024/03731-0.

Referências

- [1] Malcolm H Levitt. Spin dynamics: basics of nuclear magnetic resonance. John Wiley & Sons, 2008.
- [2] Van Meerten S G J et al. "ssNake: A cross-platform open-source NMR data processing and fitting application". Em: J Magn Reson 301 (2019), pp. 56–66.

[3] Harald Günther. NMR spectroscopy: basic principles, concepts and applications in chemistry. John Wiley & Sons, 2013.

[4] Roger S Macomber. A complete introduction to modern NMR spectroscopy. John Wiley & Sons, 1997.

[5] Charles P Slichter. Principles of magnetic resonance. Vol. 1. Springer Science & Business Media, 2013.

[6] Gregor Mali. "Looking into Metal-Organic Frameworks with Solid-State NMR Spectroscopy". Em: Metal-Organic Frameworks. Ed. por Fahmina Zafar e Eram Sharmin. Rijeka: IntechOpen, 2016. Cap. 3. doi: 10.5772/64134. url: <https://doi.org/10.5772/64134>.

[7] AD Buckingham. "Chemical shifts in the nuclear magnetic resonance spectra of molecules containing polar groups". Em: Canadian Journal of Chemistry 38.2 (1960), pp. 300–307.

[8] Robert F Moran, Daniel M Dawson e Sharon E Ashbrook. "Exploiting NMR spectroscopy for the study of disorder in solids". Em: International Reviews in Physical Chemistry 36.1 (2017), pp. 39–115.

INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL DETAILS OF AMORPHOUS ZEOLITE IMIDAZOLE BY DIFFERENT SOLID STATE AMORPHIZATION METHODS

Thalyson Ruan França Moraes

Prof. Dr. Marcos de Oliveira Júnior

Institute of Physics of São Carlos/University of São Paulo

inconscientementefisico@usp.br

Objectives

This project seeks to elucidate some questions surrounding the crystal-glass transition through the investigation of structural details in ZIFs, using solid state NMR techniques and thermodynamic analyzes via differential scanning calorimetry (DSC) techniques. Addressing the possibility of glass transition in ZIFs, such as: ZIF-4, ZIF-7, ZIF-8, ZIF-8-mImb, ZIF-8-PhIm and mixture of ZIF-8 with ZIF-8-PhIm. The questions are motivated to understand more clearly the relationships between the crystalline and amorphous structures of these ZIFs through the mechanism of transformation and phase change, whether there is any possibility of reversibility and the nature of the extension of the defects throughout the structure.

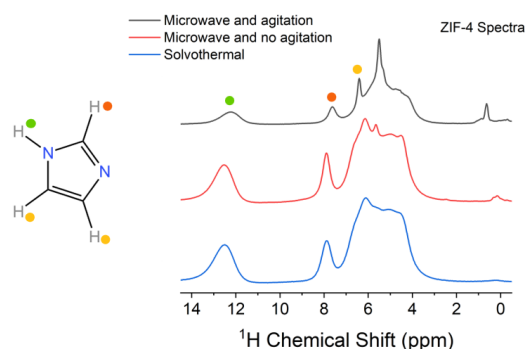
Materials and Methods

Solid state NMR spectra were acquired on a BRUKER Avance Neo Spectrometer operating at 14.1 T (600MHz for ^1H) equipped with 2.5 mm resonance probes. ^1H spectra were measured using a single $\pi/2$ pulse excitation of 3.1 μs duration. The ^{13}C spectra were measured using the crossed polarization technique, with contact times of 2.0 ms. All experiments were performed with rotation around the magic angle (MAS) at 30 KHz. Chemical shifts were calibrated using α -glycine as secondary standard (^1H - δ_{NH_3} = 8.5 ppm and ^{13}C - δ_{CO} = 176.5 ppm respectively,

relative to TMS). Data processing was carried out using Fourier transform in solid state NMR ^[1], phase adjustments of the real and imaginary components of the spectra and minimization of noisy signals using software in appropriate programs such as TopSpin and ssNake ^[2].

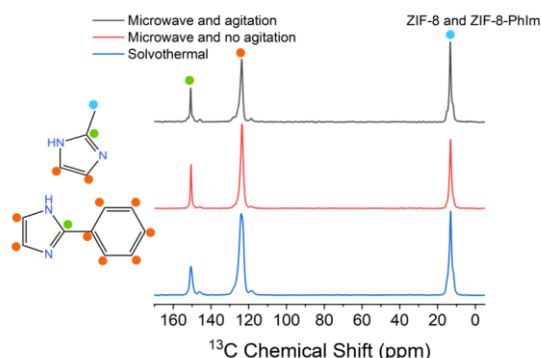
Results

The ^1H spectra for ZIF-4 and their main line assignments are compared (see Pic. 1). These assignments are related to the organic part of the ZIFs through their chemical shifts. Obtaining chemical shifts is partly found in the literature in more depth through Levitt ^[1], Günther ^[3], Macomber ^[4] and Slichter ^[5]. It can also be found in chemical calculation programs such as ChemDraw or on websites such as ChemicalBook and the National Library of Medicine, simulating the location of isotopes in organic molecules.



Picture 1: Solid state ^1H NMR spectra for different types of chemical syntheses subjected to ZIF-4

The broadening of the spectral lines in Pic.1 in the three routes suggests a combination of some factors that reflect the degree of crystallinity of the structure, such as; adhesion of water to the structure, residual presence of solvents [6, 7], geometric arrangement of organic ligands and bond angles [8], such factors carry information about the disorder of the structure. With Pic.2, the different synthetic routes are related to the ^{13}C spectra of the mixture of 2-methylimidazole and 2-phenylimidazole, attributing the colored balls to the carbon nuclei to the chemical shifts.



Picture 2: Solid state ^{13}C NMR spectra for different types of chemical syntheses subjected to ZIF-8/ZIF-8-PhIm

It is assessed through Pic.2 the lack of relevant contrasts between the spectra caused by the different syntheses and the prevalence of chemical shifts due to the carbons of 2-methylimidazole compared to 2-phenylimidazole, because it is no longer possible to differentiate more than two types of chemical environments for carbon.

Conclusions

As this scientific initiation project progressed, we were able to characterize some of the main factors that modify the chemical environments of ZIFs caused by different synthetic pathways. In this way, we selected the samples least affected by synthetic routes for subsequent analyzes via

DSC and thus investigate the structural nature of these compounds in more depth.

Acknowledgements

First of all, I would like to thank my family who made it possible for me to arrive at university, especially my mother. To the guiding professor who made the creation and enrichment of this project possible. The University of São Paulo and the São Carlos Physics Institute provide the technical and academic means for maintaining scientific initiation together with the São Paulo State Research Support Foundation, through the granting of the CI scholarship, through the process 2024/03731-0.

References

- [1] Malcolm H Levitt. Spin dynamics: basics of nuclear magnetic resonance. John Wiley & Sons, 2008.
- [2] Van Meerten S G J et al. "ssNake: A cross-platform open-source NMR data processing and fitting application". Em: J Magn Reson 301 (2019), pp. 56–66.
- [3] Harald Günther. NMR spectroscopy: basic principles, concepts and applications in chemistry. John Wiley & Sons, 2013.
- [4] Roger S Macomber. A complete introduction to modern NMR spectroscopy. John Wiley & Sons, 1997.
- [5] Charles P Slichter. Principles of magnetic resonance. Vol. 1. Springer Science & Business Media, 2013.
- [6] Gregor Mali. "Looking into Metal-Organic Frameworks with Solid-State NMR Spectroscopy". Em: Metal-Organic Frameworks. Ed. por Fahmina Zafar e Eram Sharmin. Rijeka: IntechOpen, 2016. Cap. 3. doi: 10.5772/64134. url: <https://doi.org/10.5772/64134>.
- [7] AD Buckingham. "Chemical shifts in the nuclear magnetic resonance spectra of molecules containing polar groups". Em: Canadian Journal of Chemistry 38.2 (1960), pp. 300–307.

[8] Robert F Moran, Daniel M Dawson e Sharon E Ashbrook. "Exploiting NMR spectroscopy for the study of disorder in solids". Em: International Reviews in Physical Chemistry 36.1 (2017), pp. 39–115.