



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENTIE

(21) Nr. cerere: **a 2009 00737**

(22) Data de depozit: **18.09.2009**

(41) Data publicării cererii:
30.05.2011 BOPI nr. **5/2011**

(71) Solicitant:

• INSTITUTUL NATIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU TEHNOLOGII
IZOTOPICE ȘI MOLECULARE,
STR.DONATH NR.65-103, CP 700,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(72) Inventatori:

• BLANITA GABRIELA, STR. LOTUS NR.1,
BL. C5, SC.A, AP.7, TURDA, CJ, RO;
• ARDELEAN OVIDIU NICOLAE,
STR.ŞTEFAN LUCHIAN NR.20,
BAIA MARE, MM, RO;
• LUPU DAN MIRON, STR.TARNIȚA NR.1,
BL.B5, AP.31, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• SURDUCAN EMANOIL,
STR. GHEORGHE DIMA NR. 10, AP. 19,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;

• BORODI GHEORGHE,
STR. PROFESOR CIORTEA NR.5, BL. K,
AP.36, CLUJ NAPOCA, CJ, RO;
• VLASSA MIRCEA, STR.BRATEŞ NR.4,
AP.19, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• MISAN IOAN, STR. BRATEŞ NR. 5, BL.I3,
SC.6, AP. 60, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• CODLEA IOAN DORIAN,
STR. OCTAVIAN GOGA NR.7A, AP.3,
CLUJ NAPOCA, CJ, RO;
• BIRIŞ ALEXANDRU RADU,
STR. AGRICULTORILOR NR. 3, BL.D32,
AP. 36, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• POPENECIU GABRIEL, STR.CIOCÂRLIEI
NR.1, AP.27, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• SURDUCAN VASILE, STR.NUCULUI
NR. 8, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(54) SINTEZA STRUCTURILOR METAL-ORGANICE PRIN ACTIVARE CU MICROUNDE LA PRESIUNE ATMOSFERICA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de sinteză a structurilor metal-organice poroase, la presiune atmosferică, pentru activarea reacțiilor utilizându-se un spectru larg de frecvențe de microonde și un regim pulsatoriu de putere, structurile putând fi utilizate în aplicațiile de stocare a gazelor, de separare a gazelor și în procesele de cataliză eterogenă. Metoda conform inventiei constă în prepararea, într-un vas de teflon, a amestecului de reacție, prin dizolvarea într-un solvent a precursorilor metalici și a moleculelor organice utilizate ca ligand, vasul de teflon se introduce în incinta instalației unimodale de tratament în câmp de microonde de putere, se stabilește regimul de lucru al generatorului prin selectarea factorului de umplere a pulsului de microonde repetitive cu o rată de 1 puls/s, temperatura maximă de procesare și durata totală a acesteia, se pornește iradierea cu microonde de putere în regim de puls și spectru larg de frecvență, dacă temperatura maximă este atinsă înainte de expirarea dureatei totale

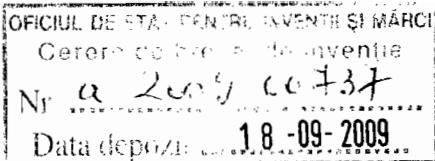
de procesare, aceasta continuă în impulsuri discontinue de putere, pentru menținerea constantă a temperaturii de lucru, în final extragându-se structura metal-organică din amestecul de reacție, precursorii metalici sau compuși metalici folosiți conținând unul sau mai multe metale, respectiv, componente dintre Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Z, Al, Ga, Sn, Pb, As, Sb sau Bi, iar liganzii organici sunt molecule sau amestecuri de molecule din una sau mai multe grupări de carboxil (-COOH), carboxilat (-COO-), amină (-NH₂), amidă (-COHN₂), acid sulfonic (-SO₃H), sulfonat (-SO₃⁻), acid metanditionic (-CS₂H), metanditionat (-CS₂⁻), piridină sau pirazină, materialul metal-organic obținut fiind Zn₄O(benzene-1, 4-dicarboxilat)₃, Zn₄(naftalin-2, 6-dicarboxilat)₃ sau Cu₃(trimesat)₂.

Revendicări: 4
Figuri: 3

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de inventie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de inventie este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



RO 126343 A2



SINTEZA STRUCTURILOR METAL-ORGANICE LA PRESIUNE ATMOSFERICĂ, PRIN ACTIVARE CU MICROUNDE

Prezenta inventie se referă la o metodă de sinteză a structurilor metal-organice poroase, la presiune atmosferică, în câmp de microunde de putere. Pentru activarea reacțiilor, se utilizează un spectru larg de frecvențe de microunde și un regim pulsatoriu de putere.

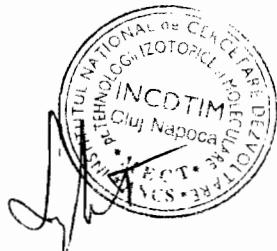
Structurile metal-organice (MOF de la metal-organic framework) sunt solide hibride care se obțin prin legarea tridimensională a clusterilor anorganici prin intermediul liganzilor organici. Datorită suprafețelor specifice și volumelor porilor foarte mari, MOF prezintă potențial mare pentru aplicații în stocarea gazelor (hidrogen, metan, captură de dioxid de carbon), separarea gazelor și cataliză eterogenă.

În general, aceste materiale poroase se sintetizează prin tehnica "difuziei lente" a unei baze în amestecul de reacție [1,2], metoda sintezei hidrotermice (solventul folosit este apa) sau metoda sintezei solvotermice [3,4], procese care pot dura până la câteva săptămâni, în cazul metodei difuziei, respective, până la câteva zile pentru metodele hidrotermice și solvotermice.

Cea mea utilizată metodă de sinteza a MOF este cea solvotermică, care constă în încălzirea amestecului, format prin dizolvarea ligandului organic și a metalului sau sării metalului într-un sistem de solventi, care conține și o formamida, într-un reactor pentru presiuni, cum ar fi o autoclavă. Prin această metodă se obțin cristale potrivite pentru difracția de raze X în monocristal. Activarea termică a reacțiilor solvotermice și hidrotermice se poate face convențional, prin încălzire electrică, sau cu microunde [5,6].

Activarea prin încălzire electrică presupune consum mare de energie, ceea ce nu le recomandă pentru aplicații comerciale. Procesul solvotermic convențional de creștere a cristalelor este lent, deoarece germinarea cristalelor este determinată de imperfecțiunile pereților sau prezenta impurităților solide în masa de reacție. Datorită dificultății de a controla germinarea cristalelor, sintezele solvotermice și hidrotermice sunt greu de reprodus.

Activarea cu microunde simplifică și eficientizează, din punct de vedere energetic, procesele solvotermice și hidrotermice, reducând dramatic timpul de reacție la ordinul secundelor și minutelor. Nucleerea cristalelor se produce în toată masa de reacție datorită supraîncălzirii locale a solventului care declanșează germinarea cristalelor. Datorită controlului germinării cristalelor, tehnica microundelor îmbunătățește reproductibilitatea sintezelor MOF. Totuși, în reacțiile solvotermice sau hidrotermice activate cu microunde,



presiunile din vasul de reacție sunt mult mai mari decât în sintezele convenționale, fapt ce impune folosirea vaselor pentru presiuni înalte pentru a reduce riscul de explozie. Explosiile pot fi accelerate de fenomenul de supraincălzire locală produs de microunde.

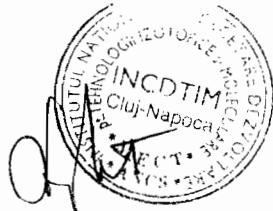
Invenția se referă la o metodă de sinteza a structurilor metal-organice, la presiune atmosferică, prin activare în câmp de microunde de putere în regim pulsatoriu de putere, cu un spectru larg de frecvențe de microunde.

Sinteza structurilor metal-organice poroase, la presiune atmosferică, în câmp de microunde de putere, se face printr-un regim de operare caracterizat de impulsuri de putere de microunde repetitive, cu o rată de 1 impuls pe secundă, cu factor de umplere controlabil. Fiecare impuls de putere este caracterizat de un spectru larg de frecvențe de microunde. Pentru a menține constantă temperatura pe parcursul reacției, energia de microunde este comandată în impulsuri în mod discontinuu.

Sinteza structurilor metal-organice poroase, la presiune atmosferică, în câmp de microunde de putere, conformă acestei inventii, presupune următoarele etape:

- se prepară amestecul de reacție, prin dizolvarea precursorilor metalici și a moleculelor organice utilizate ca ligand, în solvent și se amestecă soluțiile obținute;
- se introduce amestecul de reacție, cu vasul de Teflon care îl conține, în incinta de tratament în câmp de microunde de putere, unimodală a instalației;
- se stabilește regimul de lucru al generatorului de microunde, prin selectarea factorului de umplere a pulsului de microunde;
- se stabilește temperatura maximă de procesare;
- se stabilește durata totală a procesării;
- se pornește iradierea cu radiație de microunde de putere în regim de puls și spectru larg de frecvență;
- dacă se atinge temperatura maximă de procesare înainte de expirarea duratei totale de procesare, procesarea continuă în pulsuri discontinue de putere, pentru menținerea constantă a temperaturii, până la terminarea duratei totale a procesării;
- se îndepărtează structura metal-organică din amestecul de reacție după terminarea expunerii la microunde.

Precursorii metalici folosiți pot fi una sau mai multe metale selectate dintre Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, sau Bi; sau compuși metalici care au una sau mai multe componente selectate dintre Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Mg, Ca, Sr,



Ba, Sc, Y, Al, Ga, In, Ti, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, sau Bi.

Orice molecule polidentată care conține grupări funcționale care pot coordina metale poate îndeplini rolul ligandului organic. Grupările funcționale care coordinează metale sunt: carboxil (-COOH), carboxilat (-COO⁻), amină (-NH₂), amidă (-COHN₂), acid sulfonic (-SO₃H), sulfonat (-SO₃⁻), acid metanditionic (-CS₂H), metanditionat (-CS₂⁻), piridină, pirazină etc.

Invenția furnizează o metodă de sinteză a structurilor metal-organice poroase mai simplă, mai rapidă și mai economică din punct de vedere al consumului de energie, alternativă la metodele solvo- sau hidrotermice. Timpii de reacție variază de la câteva secunde la câteva minute, față de ore până la zile în cazul metodelor solvoterme și hidrotermice.

Spre deosebire de metodele solvoterme și hidrotermice, activate cu microunde, metoda descrisă de invenție presupune lucru la presiune atmosferică, ceea ce reduce riscul de explozie prezentat de încălzirea azotațiilor și solventilor volatili.

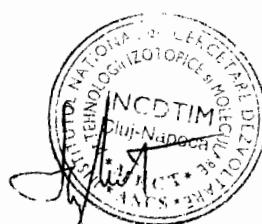
Prin metoda descrisă de invenție se obțin cristale de calitate asemănătoare celor obținute prin metodele solvoterme sau hidrotermice. Sintezele, la presiune atmosferică, prin activarea cu microunde sunt selective, conduc la un singur produs, și reproductibile.

Desenele au fost introduse cu scopul de a facilita o buna înțelegere a invenției. Astfel:

- Figura 1. prezintă difractogramele de raze X pentru: (a) MOF-5, simulată din datele cristalografice [7] și (b) MOF-5, pulbere, sintetizat prin activare cu microunde conform invenției.
- Figura 2. prezintă difractogramele de raze X pentru: (a) IRMOF-8, simulată din datele cristalografice [7] și (b) IRMOF-8, pulbere, sintetizat prin activare cu microunde conform invenției.
- Figura 3. prezintă difractogramele de raze X pentru: (a) HKUST-1, simulată din datele cristalografice [8] și (b) HKUST-1, pulbere, sintetizat prin activare cu microunde conform invenției.

În continuare sunt prezentate trei sinteze de compusi metal-organici poroși cunoscuți, conform invenției. Pentru efectuarea sintezelor se folosește o instalație de procesare în câmp de microunde, al cărui generator emite impulsuri de putere, cu rata de un impuls pe secundă, cu factor de umplere a pulsului de microunde controlabil și cu spectru larg de frecvențe de microunde pentru fiecare puls de tratament [9]. Emisia puterii de microunde în probă, este controlată de timpul total de tratament, prestatabilit și/sau de temperatura probei.

Exemplul 1: Zn₄O(BDC)₃ (MOF-5)



Se dizolvă $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.9 g, 3 mmoli) și acid benzen-1,4-dicarboxilic (H_2BDC) (0.169g, 1 mmol) în N,N-dimetilformamida (DMF) (98ml) și H_2O (2ml). Amestecul de reacție se agită magnetic, cca. 1 minut pentru omogenizare și se introduce într-un vas de Teflon, adaptat la geometria coaxială a incintei de tratament în câmp de microunde de putere, unimodală a instalației. Se stabilesc: factorul de umplere a pulsului de microunde la 40%, temperatură de reacție la $85^\circ C$ și durata totală a procesării la 210 secunde. Se pornește iradierea cu radiație de microunde de putere. Structura metal-organică poroasă, MOF-5, se recuperează prin răcire la temperatură camerei, decantare și introducere în atmosferă inertă. Purificarea se face prin spălare, de 6 ori cu câte 30 ml DMF anhidră, lăsând, de fiecare dată, solidul în DMF, câte 8 ore. DMF se decantează și solidul se spală, de 6 ori, cu câte 30 ml CH_2Cl_2 anhidră, lăsând, de fiecare dată, solidul în CH_2Cl_2 , câte 8 ore. Difractograma de raze X în pulbere confirmă obținerea MOF-5.

Exemplul 2: $Zn_4O(NDC)_3$ (IRMOF-8)

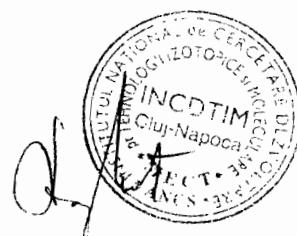
Sinteza compusului metal-organic poros se face conform Exemplului 1, cu excepția faptului că se folosește acid naftalin-2,6-dicarboxilic (H_2NDC) în loc de acid tereftalic. Factorul de umplere a pulsului de microunde s-a stabilit la 40%, temperatură de reacție la $80^\circ C$ și durata totală a procesării la 10 minute. Difractograma de raze X în pulbere confirmă obținerea IRMOF-8.

Exemplul 3: $Cu_3(BTC)_2$ (HKUST-1)

Se dizolvă $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (1.54g, 6.44 mmoli) și acid benzen-1,3,5-tricarboxilic (H_3BTC) (0.77g, 3.6 mmoli) în 75 ml amestec de solvent DMF: $H_2O:C_2H_5OH=1:1:1$. După agitare magnetic, timp de cca 1 min, se introduce în incinta de tratament. Se stabilesc: factorul de umplere a pulsului de microunde la 40%, temperatură de reacție la $70^\circ C$ și durata totală a procesării la 10 minute. HKUST-1 se recuperează prin răcirea amestecului de reacție la temperatură camerei și decantare. Purificarea se face ca în Exemplul 1, dar nu în atmosferă inertă. Difractograma de raze X în pulbere confirmă obținerea HKUST-1.

Bibliografie:

1. O.M. Yaghi, *Crystalline metal-organic microporous materials*, US Patent No. 5,648,508, Jul. 15, 1997;
2. C.J. Kepert, M.J. Rosseinsky, *Porous solid products of 1,3,5-benzenetricarboxilate and metal ions*, US Patent No.US 6,371,932, Apr. 16, 2002;
3. O.M. Yaghi, M. Eddaoudi, H. Li, J. Kim, N. Rosi, *Isoreticular metal-organic frameworks, process for forming the same, and functionality therein, with application for gase storage*, US Patent No. US 6,930,193, Aug. 16, 2005;
4. O.M. Yaghi, M. Eddaoudi, H. Li, J. Kim, N. Rosi, *Isoreticular metal-organic frameworks, process for forming the same, and functionality therein, with application for gase storage*, US



AN-2009-00731

18-09-2009

Patent No. US 7,196,210, Mar. 27, 2007;

5. Z. Ni, R.I. Masel, *Rapid metal organic framework molecule synthesis method*, Int. Pat. No. WO 2008/057140, 15 May 2008;
6. J.-S. Chang, S.-H. Jhung, Y.-K. Hwang, C. Serre, G. Ferey, *Preparation method of porous organic inorganic hybrid materials*, Pat. No. US 2009/0131703, May 21, 2009;
7. M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage*, Science 2002, 295, 469-472;
8. S.S.-Y. Chui, S.M.-F. Lo, J.P.H. Charmant, A. Guy Orpen, I.D. Williams, *A chemically functionalizable nanoporous material $[Cu_3(TMA)_2(H_2O)_3]_n$* , Science 1999, 283, 1148-1150;
9. Procedeu și instalație pentru procesarea dinamică a substanței în câmp de microunde de putere, Brevet RO-122063, E. Surducan, V. Surducan, 28 noiembrie 2008;



Revendicări:

1. Metoda de sinteză a structurilor metal-organice poroase, la presiune atmosferică, în câmp de microunde de putere, prin utilizarea unui spectru larg de frecvențe de microunde și a unui regim pulsatoriu de putere, **caracterizată prin aceea că** se prepară amestecul de reacție, prin dizolvarea precursorilor metalici și ligandului sau amestecului de liganzi în solvent, se introduce amestecul de reacție, cu vasul ce îl conține, în incinta de procesare a instalației, se stabilește regimul de lucru al generatorului de microunde, prin selectarea factorului de umplere a pulsului de microunde, se stabilește temperatura maximă de procesare, se stabilește durata totală a procesării, se pornește iradierea cu radiație de microunde de putere în regim de puls și spectru larg de frecvențe; procesarea durează până la expirarea duratei totale prestabilite, iar dacă temperatura maximă de procesare, prestabilită, se atinge înainte de expirarea duratei totale de procesare, procesarea va continua cu pulsuri discontinue de putere, care au rolul să mențină temperatura constantă, până la expirarea duratei prestabilite de procesare.
2. Metoda de sinteză a structurilor metal-organice poroase, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** precursorii metalici sunt una sau mai multe metale selectate dintre Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, sau Bi; sau compuși metalici care au una sau mai multe componente selectate dintre Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, sau Bi.
3. Metoda de preparare a structurilor metal-organice poroase, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** liganzii organici sunt molecule sau amestecuri de molecule care conțin una sau mai multe grupări funcționale selectate din carboxil (-COOH), carboxilat (-COO⁻), amină (-NH₂), amidă (-COHN₂), acid sulfonic (-SO₃H), sulfonat (-SO₃⁻), acid metanditionic (-CS₂H), metanditionat(-CS₂⁻), piridină sau pirazină.
4. Metoda de preparare a structurilor metal-organice poroase, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** materialul metal-organic poros poate fi Zn₄O(benzene-1,4-dicarboxilat)₃, Zn₄O(naftalin-2,6-dicarboxilat)₃, Cu₃(trimesat)₂.



2009-00737--
18-09-2009

21

Desene explicative

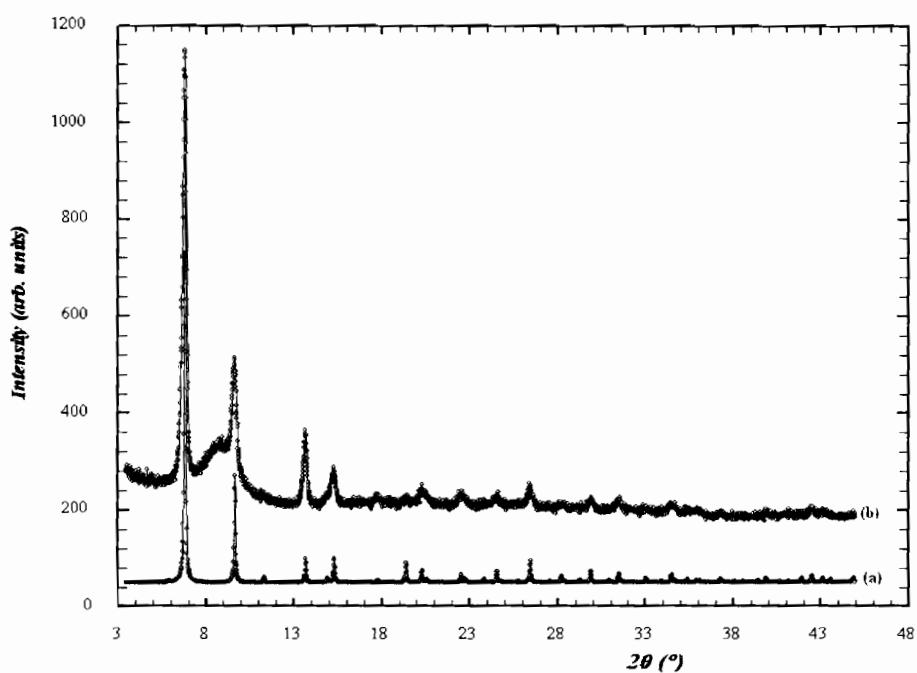


Figura 1.

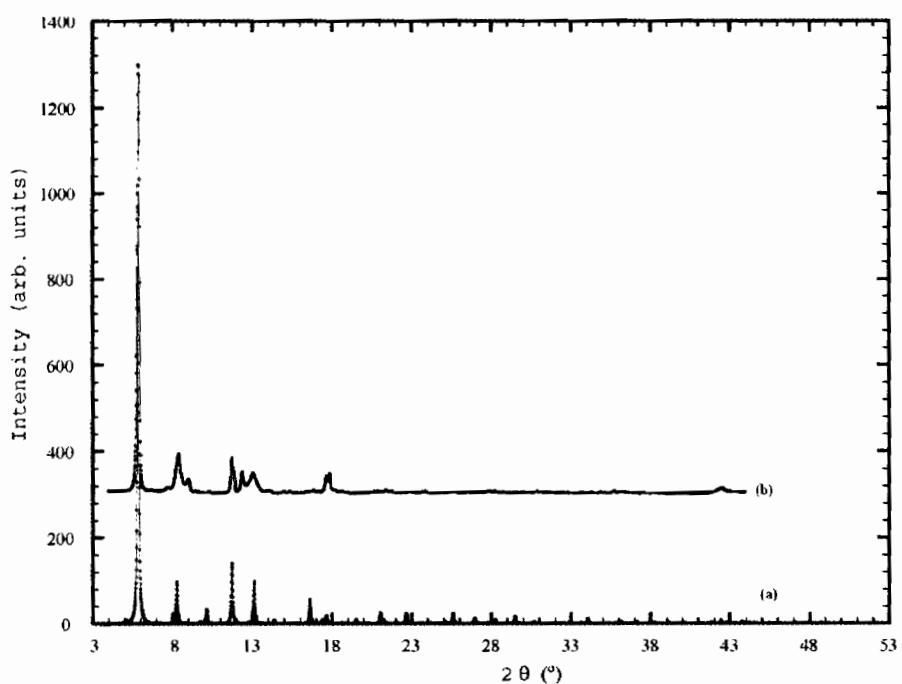


Figura 2.



a - 2 0 0 9 - 0 0 7 3 7 - -
1 8 - 0 9 - 2 0 0 9

20

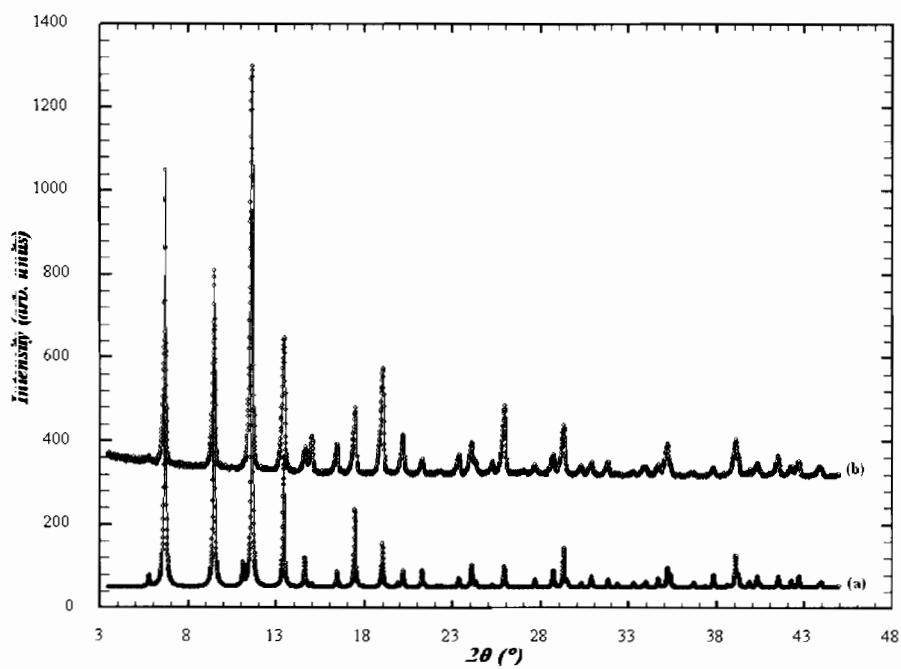


Figura 3.

