



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.07.2012** BOPI nr. 7/2012

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

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL 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.ȘTEFAN 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;**
• **VLISSA MIRCEA, STR.BRATEȘ NR.4,
AP.19, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **MISAN IOAN, STR. BRATEȘ NR. 5, BL.I3,
SC.6, AP. 60, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **COLDEA IOAN DORIAN,
STR. OCTAVIAN GOGA NR.7A, AP.3,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**

• **BIRIȘ ALEXANDRU RADU,
STR. AGRICULTORILOR NR. 3, BL.D32,
AP. 36, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **POPENECIU GABRIEL, STR.CIOCĂRLIEI
NR.1, AP.27, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **SURDUCAN VASILE, STR.NUCULUI
NR. 8, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 122063 B1; US 2009/0130411 A1;
**J.Y. CHOI, J. KIM, S.H. JHUNG, H.K. KIM,
J.S. CHANG, H.K. CHAE, "MICROWAVE
SYNTHESIS OF A POROUS
METAL-ORGANIC FRAMEWORK,
ZINC TEREPHTHALATE MOF-5",
BULL. KOREAN CHEM. SOC., VOL. 27,
NR. 10, PP. 1523-1524, 2006; WO
2008/057140 A2; KR 100695473 B1;**
**WO 2007/091828 A1; Y. YOO, Z. LAI,
H.K. JEONG, "FABRICATION OF MOF-5
MEMBRANES USING
MICROWAVE-INDUCED RAPID SEEDING
AND SOLVOTHERMAL SECONDARY
GROWTH", MICROPOROUS AND
MESOPOROUS MATERIALS, 123,
PP. 100-106, 2009; WO 2008/066293 A1;**
**Z. NI, R.I. MASEL, "RAPID PRODUCTION
OF METAL-ORGANIC FRAMEWORKS VIA
MICROWAVE-ASSISTED SOLVOTHERMAL
SYNTHESIS", J. AM. CHEM. SOC., 128, 38,
PP. 12394-12395, 2006**

(54) **PROCEDEU DE SINTEZĂ A STRUCTURILOR
METAL-ORGANICE PRIN ACTIVARE CU MICROUNDRE**



RO 126343 B1

1 Prezenta invenție se referă la un procedeu de sinteză a structurilor metal-organice
2 poroase, în câmp de microunde de putere. Pentru activarea reacțiilor, se utilizează un spectru
3 larg de frecvențe de microunde și un regim pulsatoriu de putere.

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

9 În general, aceste materiale poroase se sintetizează prin tehnica “difuziei lente” a
10 unei baze în amestecul de reacție [O.M. Yaghi, *Crystalline metal-organic microporous*
11 *materials*, **US 5648508**, 15 iulie 1997, C.J. Kepert, M.J. Rosseinsky, *Porous solid products*
12 *of 1,3,5-benzenetricarboxilate and metal ions*, **US 6372932**, 16 apr. 2002], metoda sintezei
13 hidrotermice (solventul folosit este apa) sau metoda sintezei solvotermice [O.M. Yaghi, M.
14 Eddaoudi, H. Li, J. Kim, N. Rosi, *Isorecticular metal-organic frameworks, process for forming*
15 *the same, and systematic design of pore size and functionality therein, with application for*
16 *gase storage*, **US 6930193**, 16 aug. 2005, O.M. Yaghi, M. Eddaoudi, H. Li, J. Kim, N. Rosi,
17 *Isorecticular metal-organic frameworks, process for forming the same, and systematic design*
18 *of pore size and functionality therein, with application for gase storage*, **US 7196210**, 27 Mar.
19 2007], procese care pot dura până la câteva săptămâni, în cazul metodei difuziei, respectiv,
20 până la câteva zile pentru metodele hidrotermice și solvotermice.

21 Cea mai utilizată metodă de sinteză a MOF este cea solvotermică, care constă în
22 încălzirea amestecului, format prin dizolvarea ligandului organic și a metalului sau sării
23 metalului într-un sistem de solvenți, care conține și o formamidă, într-un reactor pentru
24 presiuni, cum ar fi o autoclavă. Prin această metodă se obțin cristale potrivite pentru difracția
25 de raze X în monocristal. Activarea termică a reacțiilor solvotermice și hidrotermice se poate
26 face convențional, prin încălzire electrică, sau cu microunde [Z. Ni, R.I. Masel, *Rapid metal*
27 *organic framework molecule synthesis method*, **Cerere de brevet internațională**
28 **WO 2008/057140**, 15 mai 2008, J.S. Chang, S.H. Jung, Y.K. Hwang, C. Serre, G. Ferey,
29 *Preparation method of porous organic inorganic hybrid materials*, **Cerere de brevet**
30 **US 2009/0131703**, 21 mai, 2009].

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

36 Activarea cu microunde simplifică și eficientizează, din punct de vedere energetic,
37 procesele solvotermice și hidrotermice, reducând dramatic timpii de reacție la ordinul
38 secundelor și minutelor. Nucleerea cristalelor se produce în toată masa de reacție, datorită
39 supraîncălzirii locale a solventului care declanșează germinarea cristalelor. Datorită
40 controlului germinării cristalelor, tehnica microundelor îmbunătățește reproductibilitatea
41 sintezelor MOF. Totuși, în reacțiile solvotermice sau hidrotermice activate cu microunde,
42 presiunile din vasul de reacție sunt mult mai mari decât în sintezele convenționale, fapt ce
43 impune folosirea vaselor pentru presiuni înalte pentru a reduce riscul de explozie. Exploziile
44 pot fi accelerate de fenomenul de supraîncălzire locală produs de microunde.

45 Problema tehnică pe care încearcă să o rezolve prezenta invenție este de a sintetiza
46 structuri metal-organice poroase printr-o metodă alternativă la metodele solvo- sau
47 hidrotermice activate sau nu cu microunde, care să reducă atât timpii de reacție, cât și riscul
de explozie prezentat de încălzirea azotaților și a solvenților volatili.

RO 126343 B1

Procedeul de sinteză a structurilor metal-organice poroase în câmp de microunde de putere, conform invenției, constă din următoarele etape:	1
1) se prepară amestecul de reacție, prin dizolvarea unor precursori metalici și a unui ligand sau a unui amestec de liganzi în solvent,	3
2) se introduce amestecul de reacție, cu vasul ce îl conține, în incinta de procesare a unei instalații de microunde care operează la presiune atmosferică,	5
3) se stabilește regimul de lucru al generatorului de microunde prin selectarea factorului de umplere a pulsului de microunde între 10 și 100%,	7
4) se stabilește temperatura maximă de procesare la o valoare cuprinsă între 40 și 200°C,	9
5) se stabilește durata totală a procesării de la 3 până la 40 min,	11
6) se pornește iradierea cu microunde,	
7) se îndepărtează structura metal-organică din amestecul de reacție după terminarea expunerii la microunde.	13
Avantajele procedurii de sinteză conform invenției sunt următoarele:	15
- sinteza structurilor metal-organice poroase la presiune atmosferică este mai simplă, mai rapidă și mai economică din punct de vedere al consumului de energie;	17
- timpii de reacție variază de la câteva secunde la câteva minute, față de ore până la zile în cazul metodelor solvotermice și hidrotermice;	19
- riscul de explozie este redus față de metodele solvotermice și hidrotermice.	
Invenția se referă la un procedeu de sinteză 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.	21
Sinteza structurilor metal-organice poroase, la presiune atmosferică, în câmp de microunde de putere, se face folosind o instalație de procesare în câmp de microunde concepută, realizată și brevetată în Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Tehnologii Izotopice și Moleculare Cluj-Napoca [Procedeu și instalație pentru procesarea dinamică a substanței în câmp de microunde de putere, RO 122063 , E. Surducan, V. Surducan, 28 noiembrie 2008]. Instalația de procesare în câmp de microunde are un generator de 900 W care 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. Emisia puterii de microunde în probă, este controlată de timpul total de tratament stabilit și/sau de temperatura probei. Temperatura este monitorizată printr-un senzor de temperatură, specific pentru utilizare în câmp de microunde, ce permite controlul temperaturii de reacție în intervalul (-55)... (+125)°C, cu sensibilitate de 0,1°C. Incinta de tratament este o cavitate de microunde mono-modală, cu geometrie coaxială, prevăzută cu două orificii: unul în care este introdus senzorul de temperatură și cel de-al doilea liber pentru a asigura legătura cu atmosferă. Cavitatea a fost proiectată astfel încât să prezinte volumul maxim pentru o distribuție mono-modală, la frecvența de 2,45 GHz.	23
Sinteza structurilor metal-organice poroase, la presiune atmosferică, în câmp de microunde de putere, conformă acestei invenții, presupune parcurgerea următoarelor etape:	25
- se prepară amestecul de reacție, prin dizolvarea precursorilor metalici și a moleculelor organice utilizate ca ligand, în solvent și amestecarea soluțiilor obținute;	27
- 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;	29
- se stabilește regimul de lucru al generatorului de microunde, prin selectarea factorului de umplere a pulsului de microunde (10 - 100%);	31
- se stabilește temperatura maximă de procesare (40 - 200°C);	33

RO 126343 B1

- 1 - se stabilește durata totală a procesării (3 - 40 min);
- se pornește iradierea cu radiație de microunde de putere în regim de puls și spectru
3 larg de frecvență;
- se îndepărtează structura metal-organică din amestecul de reacție după terminarea
5 expunerii la microunde.

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.

Precursorii metalici folosiți pot fi săruri (azotați, acetati, sulfați, cloruri etc.) sau oxizi ai elementelor metalice și semimetalice.

Orice moleculă polidentată care conține grupări funcționale care pot coordina metale, cum sunt carboxil (-COOH), carboxilat (-COO⁻), amină (-NH₂), amidă (-COHN₂), acid sulfonic (-SO₃H), sulfonat (-SO₃⁻), piridină, pirazină etc., poate îndeplini rolul ligandului organic.

Invenția furnizează o metodă de sinteză a structurilor metal-organice poroase la presiune atmosferică, 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 solvotermice și hidrotermice.

Spre deosebire de metodele solvotermice și hidrotermice, activate cu microunde, metoda descrisă de invenție presupune lucrul la presiune atmosferică, ceea ce reduce riscul de explozie prezentat de încălzirea azotaților și solvenților volatili.

Prin metoda descrisă de invenție se obțin cristale de calitate asemănătoare și chiar mai bune (IRMOF-8 și HKUST-1 din exemple) celor obținute prin metodele solvotermice sau hidrotermice. Sintezele, la presiune atmosferică, prin activarea cu microunde sunt selective, conduc la un singur produs, și sunt reproductibile.

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

- Fig. 1 prezintă difractogramele de raze X pentru: a) MOF-5, simulată din datele cristalografice [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] și b) MOF-5, pulbere, sintetizat prin activare cu microunde conform invenției.

- Fig. 2 prezintă difractogramele de raze X pentru: a) IRMOF-8, simulată din datele cristalografice [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] și b) IRMOF-8, pulbere, sintetizat prin activare cu microunde conform invenției.

- Fig. 3 prezintă difractogramele de raze X pentru: a) HKUST-1, simulată din datele cristalografice [S.S.-Y. Chui, S.M.-F. Lo, J.P.H. Charmant, A. Guy Orpen, I.D. Williams, *A chemically functionalizable nanoporous material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n*, Science 1999, 283, 1148-1150] și b) HKUST-1, pulbere, sintetizat prin activare cu microunde conform invenției.

În continuare, sunt prezentate trei sinteze de compuși metal-organici poroși cunoscuți, conform invenției.

Exemplul 1: Zn₄O(BDC)₃ (MOF-5)

Se dizolvă Zn(NO₃)₂•6H₂O (0,9 g, 3 mmoli) și acid benzen-1,4-dicarboxilic (H₂BDC) (0,169 g, 1 mmol) în N,N-dimetilformamidă (DMF) (98 ml) și H₂O (2 ml). Amestecul de reacție se agită magnetic, circa 1 min, 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%

RO 126343 B1

(360 W), temperatura de reacție la 85°C și durata totală a procesării la 210 s. Se pornește iradierea cu radiație de microunde de putere. Structura metal-organică poroasă, MOF-5, se recuperează prin răcire la temperatura 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 h. DMF se decantează și solidul se spală, de 6 ori, cu câte 30 ml CH₂Cl₂ anhidră, lăsând, de fiecare dată, solidul în CH₂Cl₂, câte 8 h. Difractograma de raze X în pulbere confirmă obținerea MOF-5.

Exemplul 2: Zn₄O(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 (H₂NDC) în loc de acid tereftalic. Factorul de umplere a pulsului de microunde s-a stabilit la 40% (360 W), temperatura de reacție la 80°C și durata totală a procesării la 10 min. Difractograma de raze X în pulbere confirmă obținerea IRMOF-8.

Exemplul 3: Cu₃(BTC)₂ (HKUST-1)

Se dizolvă Cu(NO₃)₂•3H₂O (1,54 g, 6,44 mmoli) și acid benzen-1,3,5-tricarboxilic (H₃BTC) (0,77g, 3,6 mmoli) în 75 ml amestec de solvent DMF:H₂O:C₂H₅OH=1:1:1. După agitare magnetică, timp de circa 1 min, se introduce în incinta de tratament. Se stabilesc: factorul de umplere a pulsului de microunde la 40% (360 W), temperatura de reacție la 70°C și durata totală a procesării la 10 min. HKUST-1 (Cu₃(trimesat)₂) se recuperează prin răcirea amestecului de reacție la temperatura 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.

RO 126343 B1

Revendicări

1

3

1. Procedeu de sinteză a structurilor metal-organice poroase, în câmp de microunde de putere, prin utilizarea unui spectru larg de frecvențe de microunde și a unui regim pulsatoriu de putere, **caracterizat prin aceea că** se realizează prin următoarele etape: 1) se prepară amestecul de reacție, prin dizolvarea unor precursori metalici și a unui ligand sau a unui amestec de liganzi în solvent, 2) se introduce amestecul de reacție, cu vasul ce îl conține, în incinta de procesare a unei instalații de microunde care operează la presiune atmosferică, 3) se stabilește regimul de lucru al generatorului de microunde prin selectarea factorului de umplere a pulsului de microunde între 10 și 100%, 4) se stabilește temperatura maximă de procesare la o valoare cuprinsă între 40 și 200°C, 5) se stabilește durata totală a procesării de la 3 până la 40 min, 6) se pornește iradierea cu microunde, 7) se îndepărtează structura metal-organică din amestecul de reacție după terminarea expunerii la microunde.

15

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** precursorii metalici sunt săruri sau oxizi ai elementelor metalice și semimetalice.

17

3. Procedeu conform revendicărilor 1 și 2, **caracterizat prin aceea că** sărurile elementelor metalice și semimetalice sunt selectate dintre azotați, perclorați, acetati, sulfați, cloruri.

19

21

4. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** liganzii organici sunt molecule sau amestecuri de molecule care conțin una sau mai multe grupări funcționale selectate dintre carboxil, carboxilat, amină, amidă, acid sulfonic, sulfonat, piridină sau pirazină.

23

25

5. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** materialul metal-organic poros rezultat în etapa 7 poate fi $Zn_4O(\text{benzene-1,4-dicarboxilat})_3$, $Zn_4O(\text{naftalin-2,6-dicarboxilat})_3$, $Cu_3(\text{trimesat})_2$.

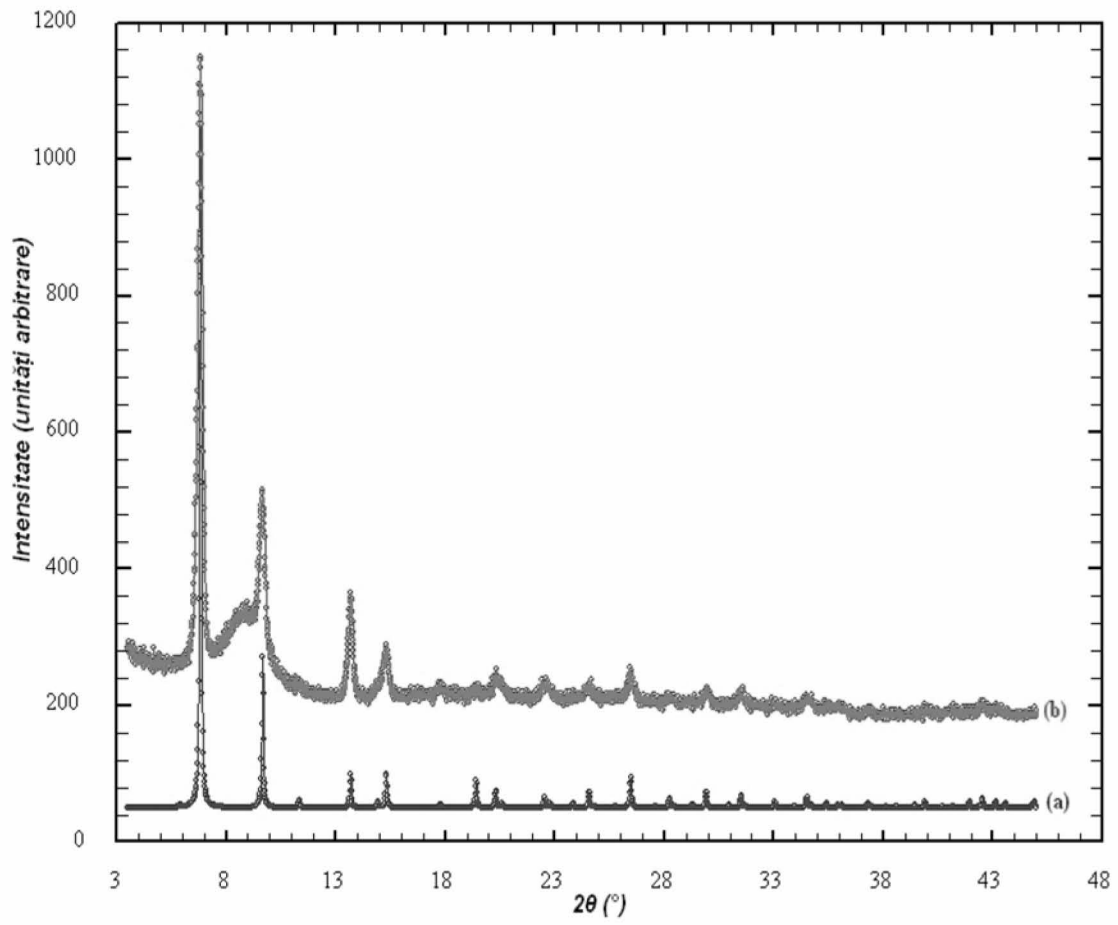


Fig. 1

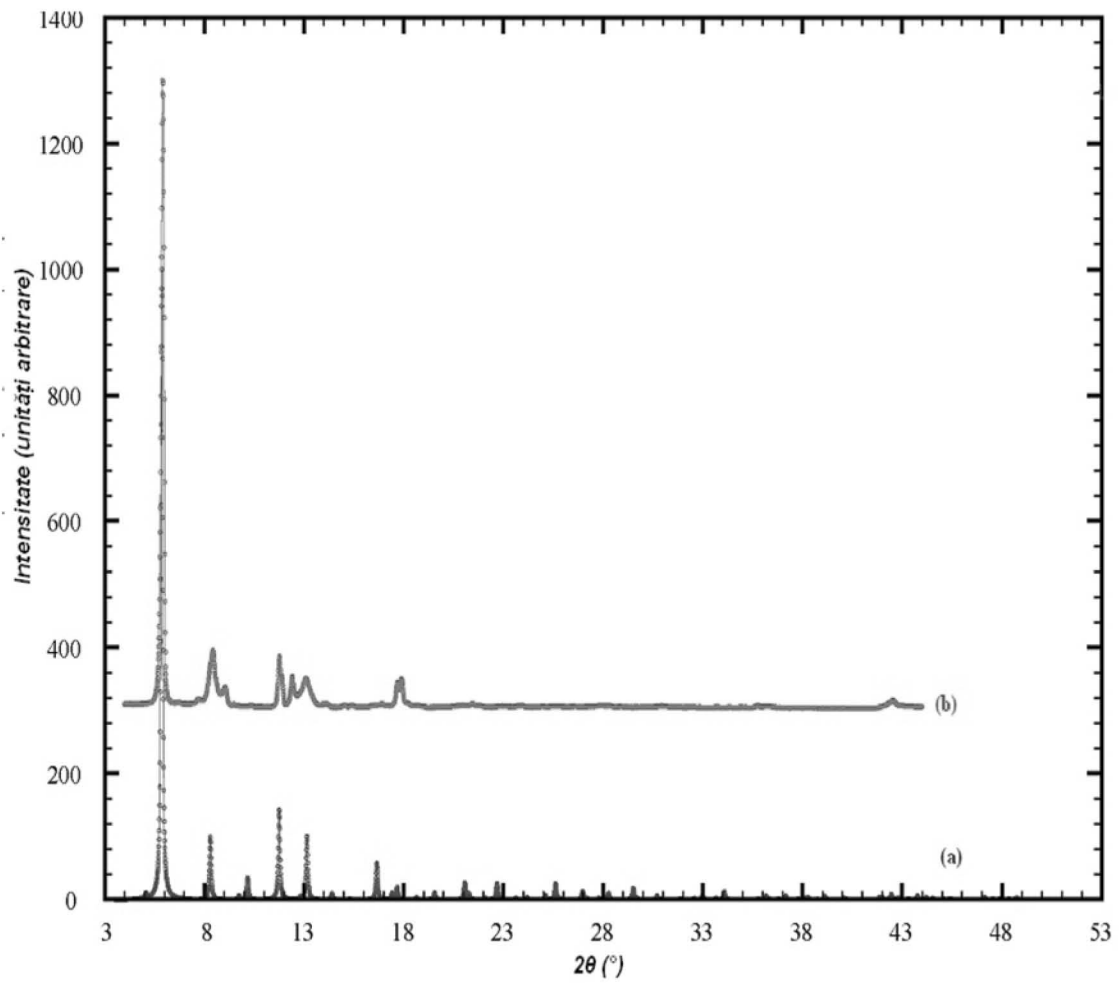


Fig. 2

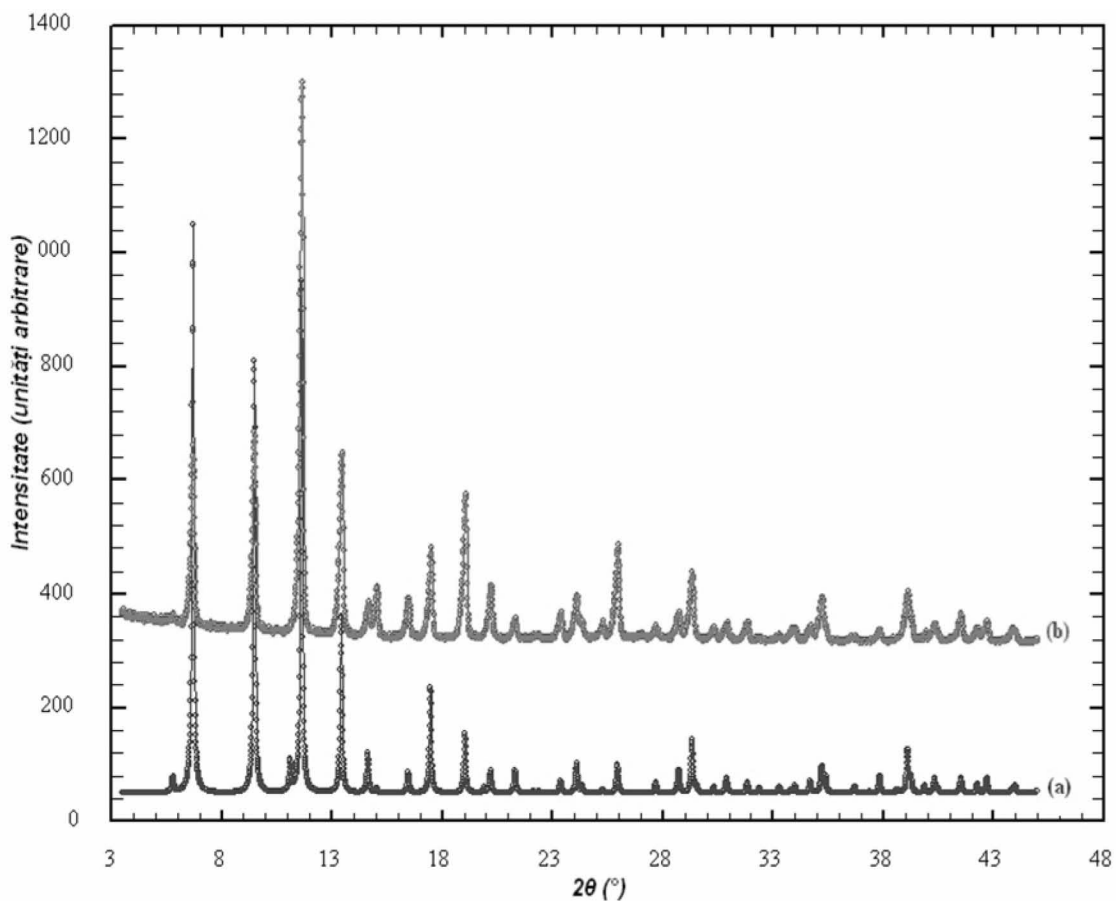


Fig. 3

