



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2018 00323**

(22) Data de depozit: **10/05/2018**

(41) Data publicării cererii:  
**29/11/2019** BOPI nr. **11/2019**

(71) Solicitant:  
• **INSTITUTUL DE CHIMIE  
MACROMOLECULARĂ "PETRU PONI" DIN  
IAȘI, ALEEA GRIGORE GHICA VODĂ  
NR.41 A, IAȘI, IS, RO**

(72) Inventatori:  
• **ZALTARIOV MIRELA-FERNANDA,  
STR.CUZA VODĂ NR.33, BL.D, SC.D,  
AP.51, IAȘI, IS, RO;**  
• **VLAD ANGELICA, ȘOS. PĂCURARI  
NR. 69, BL. 478, SC.B, AP. 20, ET. 5, IAȘI,  
IS, RO**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A REȚELELOR  
METAL-ORGANICE PE BAZĂ DE ACIZI POLICARBOXILICI  
CU SILICIU**

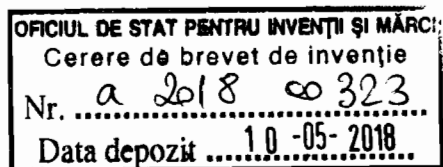
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor rețele metal-organice pe bază de acizi policarboxilici cu siliciu cu proprietăți adsorbante. Procedeu, conform invenției, constă în amestecarea soluțiilor în etanol a acizilor policarboxilici cu siliciu de concentrație 0,23 mM cu o soluție de sare a metalelor tranziționale din blocurile d sau f de concentrație 0,125 mM la temperatura camerei, după care amestecul rezultat se ultrasonează

în baie de ultrasunete și apoi se încălzesc în soba solvotermală la temperatura de 90°C timp de 72 h, rezultând o rețea metal-organică sub formă de monocristale care se spală cu soluție de etanol: apă în raport 4:1 și se usucă în aer la temperatura camerei.

Revendicări: 1





## PROCEDEU DE OBTINERE A REȚELELOR METAL-ORGANICE PE BAZĂ DE ACIZI POLICARBOXILICI CU SILICIU

Invenția se referă la un procedeu de obținere a rețelelor metal-organice pe bază de acizi carboxilici cu siliciu. Acesta constă în complexarea cu diferiți ioni metalici din blocurie *d* sau *f* a doi acizi carboxilici conținând siliciu: bis(carboxifenil)difenilsilan și tris(carboxifenil)fenilsilan, prin amestecarea acidului și a sării metalice în apă/etanol 1:4 și încălzirea amestecului rezultat la 90°C pentru 72h în soba solvotermală.

Rețelele metal-organice reprezintă o nouă clasă de compuși hibridi cristalini poroși constituiți din ioni metalici sau clusteri și liganzi organici cu arhitectură uni-, di- și tridimensionale se arată în **Yaghi, O. M., Li, H. L., J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 10401**. În structura rețelelor metal-organice intră de obicei două componente: *conectorii* și *liganzii*.

Caracteristicile principale ale conectorilor sau ionilor metalici sunt numărul de coordinare și sfera geometrică de coordinare. Orice moleculă polidentată conținând grupări funcționale care pot coordina metale poate îndeplini rolul de ligand organic. Pe lângă ionii metalici, în ultima perioadă, un rol deosebit în constituirea rețelelor metal-organice îl au unitățile de construcție secundare (SBUs). Aceste unități sunt reprezentate de molecule discrete de carboxilați metalici conectați prin liganzi chelanți politopici. Combinația celor două componente ale unei rețele metal-organice, ionul metalic sau cluster și ligandul organic, oferă posibilități infinite. Liganzii carboxilici, cum ar fi cei aromatici, în special, di- și tricarboxilici, sunt cei mai utilizați pentru construirea rețelelor rigide care posedă structură poroasă și manifestă proprietăți adsorbante [Eddaoudi, M., Li, H., Yaghi, O., M., *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 1391].

Pe lângă proprietățile de adsorbție [Ma, S. Q., *Pure Appl. Chem.* 2009, 81, 2235 și Lin, X., Champness, N., Schroder, M., *Top. Curr. Chem.* 2010, 293, 35] MOF-urile pot, de asemenea, prezenta o mulțime de alte proprietăți unice și pot fi utile în domenii precum magnetism și luminiscentă [Allendorf, M. D., Bauer, C. A., Bhakta, R. K., Houk, R. J. T., *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 1330]. În acest mod rețelele metal-organice, se încadrează în familia materialelor poroase cu proprietăți specifice performante comparativ cu ale materialelor poroase cunoscute anterior (zeoliti, silice mezoporoasă, carbon activat) [Valtchev, V., Mintova, S., Tsapatsis, M., **Ordered Porous Solids: Recent Advances and Prospects; Elsevier B.V.: Oxford, 2009**].

Sinteza rețelelor metal-organice poate fi solvotermală, în dispozitive închise, la presiune ridicată, sub temperatura de fierbere a solventului sau non-solvotermală, realizată la temperatura de fierbere a solventului și presiune ambientală. Variația temperaturii influențează nu doar structura finală a rețelelor metal-organice, ci și morfologia cristalelor prin acțiunea directă asupra cineticilor de cristalizare. pH-ul reacției în sinteza rețelelor metal-organice se poate modifica prin schimbarea gradului de protonare a liganzilor organici și prin echilibrul de sarcini în produsul final [Kitagawa, S., Matsuda, R., *Coord. Chem. Rev.* 2007, 251, 2490].

În ultimul deceniu dezvoltarea rapidă a acestui domeniu a fost promovată în principal de observarea proprietăților interesante și a posibilelor aplicații ale acestui tip de materiale poroase. Mai mult, flexibilitatea structurală a rețelelor metal-organice combinată și cu alte caracteristici unice au contribuit la diferențierea acestora de solidele poroase tradiționale [Bradshaw, D., Claridge, J. B., Cussen, E. J., Prior, T. J., Rosseinsky, M. J., *Acc. Chem. Res.* 2005, 38, 273 și Horike, S., Shimomura, S., Kitagawa, S., *Nat. Chem.* 2009, 1, 695].

Fiind un domeniu relativ nou, complexitatea compoziției și structurilor este în continuă creștere, noi aplicații ale acestor compuși fiind în curs de evaluare. Una dintre cele mai importante motivații pentru cercetarea rețelelor metal-organice se datorează porozității lor, regularității, flexibilității/rigidității, varietății structurale, de aceea sunt considerate și materiale poroase avansate.

Totuși, deși în cererile de brevet **EP 2 578 593 A1**, **US 8668764 B2**, **US 9724668 B2**, **US 2012/0091064 A1**, **US 2012/0055880 A1** au fost studiate numeroase procedee de obținere a rețelelor metal-organice pe bază de acizi organici aromatici sau alifatici, nu se cunosc brevete care se referă la structuri metal-organice preparate din acizi care să conțină unități cu siliciu în structură (fenil- sau difenilsilanice). Cele mai multe procedee de obținere a rețelelor metal-organice implică fie utilizarea acizilor aromatici: 1,4-benzendicarboxilic sau 1,3,5-benzentricarboxilic, fie a celor alifatici : fumaric, succinic sau glutaric ca în brevetele **US 8668764 B2**, **US 9724668 B2**, **US 2012/0082864 A1** și **US 2012/0055880 A1**, fie utilizarea acizilor cu spațiatori diferiți între grupările carboxilice ca în cererea de brevet **US 9724668 B2** cu obținerea unor serii izoreticulare. Din această perspectivă, obținerea structurilor izoreticulare constituie o strategie adecvată pentru dezvoltarea unor noi structuri cu proprietăți îmbunătățite, în special porozitate, prin modificarea dimensiunii ligandului carboxilic. Această metodă a condus la obținerea unor structuri mezoporoase, cu densitate scăzută [Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N. L., Vodak, D., Wachter, J., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M., *Science* 2002, 295, 469].

Brevetul **US 8668764 B2** dezvăluie un procedeu de obținere a rețelelor metal-organice sub formă de nanocristale prin metoda hidrotermală, pornind de la acidul 4,4'-(hexafluoroisopropiliden)benzoic și azotat de cupru ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ ), la un raport molar acid:sare de 1:1,5 pentru aplicații în separarea gazelor, care constă în utilizarea ultrasunetelor și a temperaturii scăzute (0 °C) pentru reducerea dimensiunii cristalelor.

De asemenea, brevetul **US 2012/0091064 A1** se referă la un procedeu de obținere a rețelelor metal-organice poroase prin metoda solvotermală pornind de la acidul 1,3, 5-benzentricarboxilic și azotat de cupru ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ ) în amestec etilenglicol: apă 1:1 în recipient din teflon la 110 °C pentru 18h. Produsul, sub formă de pulbere cristalinaă este filtrat și spălat cu apă și uscat la 100 °C timp de 16 h.

Din brevetul **131775 A0** se cunoaște un procedeu și o instalație pentru activarea structurilor metal-organice, cu scopul de a obține structuri poroase care pot fi utilizate în aplicații

precum stocare de energie, separare, cataliză, transportul de medicamente în celula animală, senzori, imagistica medicală și altele asemenea.

Brevetul **WO2016134459A1** descrie un alt procedeu de obținere a rețelelor metal-organice în CO<sub>2</sub> lichid și/sau CO<sub>2</sub> supercritic ca mediu de reacție între precursorul metalic (acetat de cupru monohidrat) și ligandul organic (acidul isonicotinic). Produsul se obține sub formă de pulbere cristalină.

Se cunoaște din brevetele **EP1928831 (B1)** și **US8466285 (B2)** un alt procedeu de preparare a rețelelor metal-organice microporoase pornind de la ioni metalici și liganzi organici prin metoda mecanochimică prin macinare, în absența solvenților. Prin acest procedeu s-au obținut șase tipuri de rețele metal-organice cunoscute cu denumirile Zn-SIFSIX-pirazina, HKUST-1, ZIF-8, Al-fum MOF, ZIF-67, MOF-74 (Mg).

Un dezavantaj al rețelelor metal-organice cunoscute este solubilitatea lor scăzută și instabilitatea în aer sau umiditate [**Zuluaga, S., Fuentes-Fernandez, E. M. A., Tan, K., Xu, F., Li, J., Chabal, Y. J., Thonhauser, T., J. Mater. Chem. A 2016, 4, 5176; Taylor, J. M., Vaidhyanathan, R., Iremonger, S. S., Shimizu, G. K. H., J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, 14338; Jasuja, H., Zang, J., Sholl, D. S., Walton, K. S., J. Phys. Chem. C, 2012, 116, 23526 și Wang, J.-H., Li, M., Li, D., Chem.–Eur. J., 2014, 20, 12004**] aspect care reprezintă o problemă în cazul în care ar fi utilizate în aplicații industriale sau comerciale. În acest scop, un număr de cercetători au investigat metode pentru îmbunătățirea stabilității în prezența umidității, prin încorporarea de grupări hidrofobe în apropierea situsurilor de coordinare [**Ma, D., Li, Y., Li, Z., Chem. Commun. 2011, 47, 7377**].

Un alt dezavantaj în obținerea rețelelor metal-organice este dat de dificultatea cristalizării acestora în vederea confirmării structurale prin difracție de raze X pe monocristal, majoritatea fiind obținute sub forma de pulberi.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în utilizarea unor liganzi de tip acizi carboxilici cu siliciu în vederea îmbunătățirii solubilității, hidrofobicității și flexibilității structurale. Lungimea legăturii Si-C de 1.90 Å comparativ cu legătura C-C de 1.5 Å conferă flexibilitate, în timp ce prezența unităților fenil-și difenilsilanice conferă o mai bună solubilitate și hidrofobicitate.

Procedeul de obținere a rețelelor metal-organice pe bază de acizi policarboxilici cu siliciu, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că soluțiile în etanol a acizilor

policarboxilici cu siliciu de concentrație 0,23 mM se amestecă cu o soluție de sare a metalelor tranziționale din blocurile *d* sau *f* de concentrație 0,125 mM la temperatura camerei, după care amestecul rezultat se transferă într-un tub de sticlă prevăzut cu dop pentru închidere, iar tubul se introduce în soba solvotermală la temperatura de 90 °C timp de 72 h, iar la final rețeaua metal-organică obținută sub formă de monocristale se spală cu soluție de etanol:apă 4:1 și se usucă în aer la temperatura camerei.

Structura rețelei metal-organice se determină prin difracție de raze X pe monocristal, și prin metode complementare de confirmare structurală: spectroscopie în infraroșu IR, analiză elemental sau analiza de difracție de raze X pe pulberi.

Prin aplicarea invenției, se obțin următoarele avantaje:

- Se obține, cu randamente ridicate, un produs pur, sub formă de monocristale, care nu necesită etape suplimentare de purificare;
- Se obțin rețele metal-organice cu structuri diverse în funcție de ligandul policarboxilic cu siliciu și ionii metalici folosiți.

Invenția de față oferă o soluție simplă și economică pentru obținerea rețelelor metal-organice pe bază de liganzi de tip acizi policarboxilici cu siliciu și diferite metale din blocurile *d* și *f* cu posibile aplicații în cataliză, sorbție de gaze, magnetism, luminiscentă, stocare de gaze.

Formarea rețelelor metal-organice este dirijată din sinteză de către legătura coordinativă dintre metal și ligand. Legăturile coordinative sunt termodinamic puternice ca și legăturile covalente, dar cinetic sunt mai slabe, prin urmare, rețelele metal-organice sunt mai ușor de sintetizat, modificat, asamblat și dezamblat în mod repetat, în condiții controlate. Cea mai uzuală metodă de preparare a rețelelor metal-organice este cea solvotermală. Totodată, se folosesc și metode neconvenționale cu ajutorul microundelor sau a ultrasunetelor pentru eficientizarea producției acestora în scopul aplicabilității lor la nivel industrial [Kitagawa, S., Matsuda, R., *Coord. Chem. Rev.* 2007, 251, 2490].

Se prezintă, în continuare, patru exemple nelimitative de realizare a procedurii conform invenției.

**Exemplul 1.** Se tratează în prealabil 0,1 g acid bis(carboxifenil)difenil silan dizolvat în 8 mL etanol absolut cu 0,04 g acetat de zinc anhidru dizolvat în 2 mL apă distilată, la temperatura camerei sub agitare continuă timp de 5 minute. Amestecul rezultat se ultrasoniază în baie de ultrasunete Elmasonic P-Elma Schmidbauer GmbH-ELMA Ultrasonic la temperatura camerei,

frecvența 37 kHz, timp de 2 minute. Amestecul rezultat se transferă într-un tub de sticlă Duran GL 18 Schott prevăzut cu dop pentru închidere, care se introduce în soba solvothermală VENTICELL-MMM Medcenter Einrichtungen GmbH. După introducerea tubului, temperatura crește de la 24 °C până la 90 °C cu 1°C/min și se menține la 90 °C timp de 72 h, apoi are loc răcirea cu 1°C/min. După răcire, produsul rezultat sub formă de monocristale se filtrează, se spală cu amestec etanol:apa 4:1 și se usucă în aer la temperatura camerei.

Se obțin monocristale incolore, care se analizează prin difracție de raze X pe monocristal în vederea stabilirii structurii cristaline.

**Exemplul 2.** Se tratează în prealabil 0,1 g acid tris(carboxifenil)fenilsilan dizolvat în 8 mL etanol absolut cu 0,07 g acetat de cadmiu anhidru dizolvat în 2 mL apă distilată, la temperatura camerei sub agitare continuă timp de 5 minute. Amestecul rezultat se ultrasonează în baie de ultrasunete Elmasonic P-Elma Schmidbauer GmbH-ELMA Ultrasonic la temperatura camerei, frecvența 37 kHz, timp de 2 minute, apoi se transferă într-un tub de sticlă Duran GL 18 Schott prevăzut cu dop pentru închidere, care se introduce în soba solvothermală VENTICELL-MMM Medcenter Einrichtungen GmbH. După introducerea tubului, temperatura crește de la 24 °C până la 90 °C cu 1°C/min și se menține la 90 °C timp de 72 h, apoi are loc răcirea cu 1°C/min. După răcire, produsul rezultat sub formă de monocristale se filtrează, se spală cu amestec etanol:apă 4:1 și se usucă în aer la temperatura camerei.

Se obțin monocristale incolore, care se analizează prin difracție de raze X pe monocristal în vederea stabilirii structurii cristaline.

**Exemplul 3.** Se tratează în prealabil 0,1 g acid bis(carboxifenil)difenil silan dizolvat în 8 mL etanol absolut cu 0,07 g azotat de praseodimium anhidru dizolvat în 2 mL apă distilată, la temperatura camerei sub agitare continuă timp de 2 minute. pH se ajustează cu 0,02 g de 1,10 fenantrolină. Amestecul rezultat se ultrasonează în baie de ultrasunete Elmasonic P-Elma Schmidbauer GmbH-ELMA Ultrasonic la temperatura camerei, frecvența 37 kHz, timp de 2 minute, apoi se transferă într-un tub de sticlă Duran GL 18 Schott prevăzut cu dop pentru închidere, care se introduce în soba solvothermală VENTICELL-MMM Medcenter Einrichtungen GmbH. După introducerea tubului, temperatura crește de la 24 °C până la 90 °C cu 1°C/min și se menține la 90 °C timp de 72 h, apoi are loc răcirea cu 1°C/min. După răcire, produsul rezultat sub formă de monocristale se filtrează, se spală cu amestec etanol:apă 4:1 și se usucă în aer la temperatura camerei.

Se obțin monocristale de culoare galben, care se analizează prin difracție de raze X pe monocristal în vederea stabilirii structurii cristaline.

**Exemplul 4.** Se tratează în prealabil 0,1 g acid tris(carboxifenil)fenilsilan dizolvat în 8 mL etanol absolut cu 0,07 g azotat de europium anhidru dizolvat în 2 mL apă distilată, la temperatura camerei sub agitare continuă timp de 2 minute. Amestecul rezultat se ultrasonează în baie de ultrasunete Elmasonic P-Elma Schmidbauer GmbH-ELMA Ultrasonic la temperatura camerei, frecvența 37 kHz, timp de 2 minute, apoi se transferă într-un tub de sticlă Duran GL 18 Schott prevăzut cu dop pentru închidere, care se introduce în soba solvothermală VENTICELL-MMM Medcenter Einrichtungen GmbH. După introducerea tubului, temperatura crește de la 24 °C până la 90 °C cu 1°C/min și se menține la 90 °C timp de 72 h, apoi are loc răcirea cu 1°C/min. După răcire, produsul rezultat sub formă de monocristale se filtrează, se spală cu amestec etanol:apă 4:1 și se usucă în aer la temperatura camerei.

Se obțin monocristale incolore, care se analizează prin difracție de raze X pe monocristal în vederea stabilirii structurii cristaline.



**BIBLIOGRAFIE**

1. Yaghi, O. M., Li, H. L., J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 10401.
2. Eddaoudi, M., Li, H., Yaghi, O., M., J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 1391.
3. Ma, S. Q., Pure Appl. Chem. 2009, 81, 2235 si Lin, X., Champness, N., Schroder, M., Top.Curr. Chem. 2010, 293, 35.
4. Allendorf, M. D., Bauer, C. A., Bhakta, R. K., Houk, R. J. T., Chem. Soc. Rev. 2009, 38, 1330.
5. Valtchev, V., Mintova, S., Tsapatsis, M., Ordered Porous Solids: Recent Advances and Prospects; Elsevier B.V.: Oxford, 2009.
6. Kitagawa, S., Matsuda, R., Coord. Chem. Rev. 2007, 251, 2490.
7. Bradshaw, D., Claridge, J. B., Cussen, E. J., Prior, T. J., Rosseinsky, M. J., Acc. Chem. Res. 2005, 38, 273.
8. Horike, S., Shimomura, S., Kitagawa, S., Nat. Chem. 2009, 1, 695.
9. Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N. L., Vodak, D., Wachter, J., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M., Science 2002, 295, 469.
10. Zuluaga, S., Fuentes-Fernandez, E. M. A., Tan, K., Xu, F., Li, J., Chabal, Y. J., Thonhauser, T., J. Mater. Chem. A 2016, 4, 5176.
11. Taylor, J. M., Vaidhyanathan, R., Iremonger, S. S., Shimizu, G. K. H., J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, 14338.
12. Jasuja, H., Zang, J., Sholl, D. S., Walton, K. S., J. Phys. Chem. C, 2012, 116, 23526.
13. Wang, J.-H., Li, M., Li, D., Chem.–Eur. J., 2014, 20, 12004.
14. Ma, D., Li, Y., Li, Z., Chem. Commun. 2011, 47, 7377.
15. Kitagawa, S., Matsuda, R., Coord. Chem. Rev. 2007, 251, 2490.

**REVENDICARE**

Procedeu de obținere a rețelelor metal-organice pe bază de acizi policarboxilici cu siliciu, **caracterizat prin aceea că** soluțiile acizilor policarboxilici cu siliciu dizolvați în etanol se tratează cu soluțiile sărurilor ionilor mealice din blocurile *d* și *f* dizolvate în apă în raport molar de 1:1 sau 1:1,5 la temperatura camerei, sub agitare continuă timp de 2 minute, după care amestecul rezultat se ultrasonează în baie de ultrasunete cu frecvența 37 kHz, timp de 2 minute și apoi se transferă într-un tub de sticlă prevăzut cu dop pentru închidere, care se introduce în soba solvothermală menținându-se la o temperatură de 90 °C pentru 72 h, iar rețelele metal-organice rezultate sub formă de monocristale se spală cu amestec etanol:apă 4:1 și se usucă în aer la temperatura camerei.