



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2022 00431**

(22) Data de depozit: **21/07/2022**

(41) Data publicării cererii:
30/01/2024 BOPI nr. **1/2024**

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

(72) Inventatori:
• **BAHRIN LUCIAN,
STR. PIAȚA VOIEVOZILOR NR. 8, BL. X6,
ET. 3, AP. 4, IAȘI, IS, RO;**
• **BEJAN DANA, ALEEA ROZELOR NR. 14,
BL. B9, SC. B, ET. 2, AP. 10, IAȘI, IS, RO;**

• **DASCĂLU IOAN - ANDREI,
ȘOS. PĂCURARI, NR. 32, BL. 555, SC. B,
AP. 20, IAȘI, IS, RO;**
• **SOVA SERGIU, STR. SARMISEGETUZA,
NR. 13, BL. J1, AP. 3, ET. 1, IAȘI, IS, RO;**
• **MARANGOCI NARCISA - LAURA,
STR. COLUMNEI, NR. 25, BL. E2, AP. 12,
ET. 3, IAȘI, IS, RO;**
• **ARDELEANU TUDOR-ȘTEFAN,
BD. TUDOR VLADIMIRESCU NR. 16, BL. P14,
SC. D, AP. 9, IAȘI, IS, RO**

(54) **REȚEA METAL- ORGANICĂ CU LIGAND TRITOPIC
ȘI PROCEDEU DE OBTINERE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui polimer de coordinație poros de tip rețea metal-organică, cu proprietăți de cataliză, adsorbție și separare de gaze, cu utilizări în dispozitive electrochimice, protecția mediului, ca electrozi pentru baterii reîncărcabile. Procedeu, conform invenției, constă în complexarea unui ligand de tip acid tricarboxilic aromatic cu structura centrală mesitilenică cu Co^{2+} în condiții solvo-termale, la

temperatura de 80...180°C timp de 48 h, în amestec de solvenți DMF/ EtOH/ H_2O , în raport de 4...1:1...0,25:1...0,25, rezultând un polimer cristalin de tip rețea MOF având o rază medie a porilor de 8,06 Angstrom și o stabilitate termică până la 470°C

Revendicări: 3
Figuri: 8

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 invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art. 23 alin. (1) - (3).



DESCRIEREA INVENȚIEI

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2022 00431
Data depozit	
21-07-2022	

RETEA METAL-ORGANICA CU LIGAND TRITOPIC SI PROCEDEU DE OBTINERE

Inventia se refera la un **produs** numit polimer de coordinatie poros, de tip retea metal-organica, cu proprietati de cataliza, adsorbție și separare de gaze, cu utilizari in dispozitive electrochimice, protectia mediului, ca electrozi pentru baterii reincarcabile, materiale pentru eliberare controlata de medicamente, etc. și la **metoda de obtinere** a lui. **Produsul** retea metal-organica cu ligand tritopic carboxilat (MOF-3831), **conform inventiei**, cuprinde o multitudine de clustere metalice, in care fiecare cluster metalic contine doi ioni metalici Co^{+2} și o molecula de ligand tritopic aromatic carboxilat. Nodurile de coordinare depind de aciditatea grupei carboxil (**Figura 1**). Conform analizei cu raze X pe monocristal, produsul prezinta structuri cristaline de tip polimer de coordinare cu formula chimica $[Co_3LCI(DMF)_2H_2O] \cdot 0.5DMF \cdot 0.75H_2O$ (MOF-3831), corespunzand speciilor cristaline ale ligandului tricarboxilat, care actioneaza ca un linker cu sase puncte de legare prin intermediul grupelor carboxil in forma deprotonata.

In calitate de ligand se utilizeaza un compus chimic de tip acid tricarbolic aromatic, cu structura centrala mesitilenica, acidul 4,4',4''-(2,4,6-trimetilbenzen-1,3,5-triil)tribenzoic sau acidul mesitilen tribenzoic (Figura 2), iar sarea metalica este clorura de cobalt hexahidrata, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ cu $M_m = 237.93$ g/mol.

Procedeu (metoda) solvo-hidrotermala, este o cale generala de obtinere a unei diversitati de MOF-uri cristaline și, **conform inventiei**, reactia se desfasoara in faza lichida, la temperaturi mari (temperatura mai mare de $100^\circ C$) și presiune, timp de câteva ore sau zile in vase de reactie inchise. De obicei, sunt utilizate autoclave captusite cu teflon, in care se introduc reactantii in solventi polari cu punct de fierbere ridicat, cum ar fi DMF, DEF, DMSO, H_2O , acetona, acetonitril, alcooli. In ciuda faptului ca are cele mai bune rezultate, de foarte multe ori tehnica solvotermala necesita utilizarea de solventi neprietensosi pentru mediu. De aceea, pentru metoda solvo-hidrotermala s-a folosit și apa, cel mai prietenos solvent, motiv pentru care am considerat-o metoda verde.



Dr. Crăciun
Dr. Balaban
Dr. Dorobanț

In literatura de specialitate sunt prezentate rețele metal-organice care contin acidul mesitilen tribenzoic in calitate de linker (H_3L), si anume: MOF-uri cu ioni de Zn^{+2} [1], cu ioni Zr^{+4} [2, 3, 4], precum si rețele cu lantan (III), ceriu (III), neodim (III), europiu (III), gadolinu (III), disprosiu (III) si holmiu (III)], sintetizate in conditii solvotermale[5]. Deasemenea sunt semnalate realizari de MOF-uri in care ionul metalic este selectat din grupul: Li^+ , Na^+ , Rb^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Sc^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Ta^{3+} , Cr^{3+} , Mo^{3+} , W^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ru^{3+} , Ru^{2+} , Os^{3+} , Os^{2+} , Ni^{2+} , Ni^+ , Pd^{2+} , Pd^+ , Pt^{2+} , Pt^+ , Cu^{2+} , Cu^+ , Au^+ , Zn^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Si^{4+} , Si^{2+} , Ge^{4+} , Ge^{2+} , Sn^{4+} , Sn^{2+} , Bi^{5+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Tb^{3+} , Gd^{3+} , Ce^{3+} , La^{3+} , Cr^{4+} si combinatii ale acestora [6]. Diferenta in realizarea unui polimer de coordinatie poros, consta in alegerea linkerului si a procedurii de obtinere.

Sunt descrise in literatura mai multe strategii de sinteza a polimerilor de coordinare, si anume:

1. Sinteza solvotermala, este o metoda larg utilizata in obtinerea de MOF-uri cristaline, datorita posibilitatii de a controla parametrii compositionali (solvent, pH, substituenti ai liganzilor, raportul molar al materiilor prime, contraioni, concentratie, etc.) si parametrii de proces (presiune, timp, temperatura, etc.). Avantajul major al acestei metode este ca ofera o solubilitate ridicata a precursorilor si formarea de cristale MOF de buna calitate.

2. Sinteza modulata: Metoda difuziei lente la temperatura camerei, a fost adoptata pentru mai multe tipuri de structuri, datorita aciditatii Lewis puternice a cationilor metalici si a tendintei ridicate a lor de a coordina cu liganzi organici. Se obtin precipitate, prin nucleatie rapida, care adesea nu sunt MOF-uri. Dezavantajul metodei este ca au fost necesare saptamâni sau chiar luni pentru a obtine monocristale.

3. Sinteza cu linker mixt: Strategia ansamblarii in trepte a materialelor MOF cristaline poroase, ofera posibilitatea de imbina dorinta controlului cat mai precis asupra compozitiei, structurii si proprietatilor cadrelor metalice MOF. Astfel, au fost concepute cadre cu linker mixt tip strat de piloni, cu linker mixt directionat in cusca, cu linker mixt bazat pe cluster sau cadru prestructurat, care s-a conectat la un linker secundar. Metoda este foarte laborioasa si rezultatele sunt adesea imprevizibile.



Dr. Marian
 Cl. Stan
 Barborin
 Ardelean
 N. Herabos

4. Modificare postsintetica: Aceasta tehnica urmareste modificarea nedestructiva a nodurilor metalice, a linkerelor organice sau a ambelor. Cuprinde patru strategii generale de introducere a unor functionalitati in MOF-uri:

- incorporarea ligandului asistat de solvent,
- prelungirea nodului metalic, incluzând depunerea solvotermica a stratului atomic,
- schimbul de cationi (sau transmetalare) la nodurile metalice,
- schimbul de ligand asistat de solvent.

Primele trei tehnici vizeaza nodul metalic, in timp ce ultima este centrata pe linker. Dezavantajul metodei este ca implica prea multe etape de protocol, ceea ce scade predictibilitatea structurii rețelei.

5. Sinteza cu microunde sau cu ultrasunete: Metoda cu ultrasunete de inalta intensitate, permit sinteze sonochimice controlate ale MOF-urilor, in timp ce miclele formate in solventii organici, servesc drept vectori structurali pentru MOF-uri. Dezavantajul metodei este ca labilizeaza nodurile de legatura ale liganzilor.

Problema tehnica pe care o rezolva inventia, este aceea ca, prezinta un produs retea metal-organica cu ligand tritopic carboxilat (MOF-3831), care prin analiza cu raze X, prezinta structura cristalina de tip polimer de coordinare, iar compozitia chimica corespunde speciilor formulate ca $[\text{Co}_3\text{LCl}(\text{DMF})_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 0.5\text{DMF} \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$, unde L^{3-} reprezinta ligandul 2,4,6-tris(4-carboxifenil)-1,3,5-trimetilbenzen in forma deprotonata. Structura unitatii asimetrice din cristale este reprezentata in **Figura 1**. Linkerul L^{3-} manifesta functie structurala similara ca un ligand polidentat de tip tripod, coordinat prin gruparile carboxilice bidentate, ce interconecteaza nodurile metalice dinucleare, consolidand astfel formarea unor rețele polimerice de coordinare bidimensionala, dupa cum este aratat in **Figura 2**. Difractograma de raze X inregistrata pe pudra, este in buna concordanta cu difractograma simulata din structura de raze X (**fig. 8**). In experimentele de fizisorbtie a azotului, compusul a prezentat porozitate permanenta cu suprafete Brunauer-Emmett-Teller (BET) de $703 \text{ m}^2/\text{g}$ si stabilitate termica pâna la 470°C (**fig. 5**).

Solutia tehnica a inventiei consta in utilizarea unui ligand de tip tricarboxilat, cu inel mesitilenic in unitatea centrala si a ionilor de cobalt(II) ca centru metalic, in vederea



Dr. *[Signature]*
 C. *[Signature]*
 B. *[Signature]*
 M. *[Signature]*

Obtinerea rețelei [Co₃LCI(DMF)₂H₂O]·0.5DMF·0.75H₂O (MOF-3831)

Intr-un vas inchis de (4 ml...20 ml), se pregateste o solutie de ligand tricarboxilic (24 mg...120 mg, (0.05 mmoli...0.125 mmoli) in amestec DMF/EtOH/H₂O (1.2...5 /1.2...5 /1.2...5 ml). La aceasta, se adauga clorura de cobalt hexahidrata (75 mg...375 mg, 0.25 mmoli...0.125 mmoli), iar amestecul rezultat se agita pâna la omogenizare. Solutia limpede astfel obtinuta se incalzeste la (80 °C... 180 °C) timp de 1...6 zile. Initial, are loc formarea unui produs solid de culoare alb-galbuie. Acesta incepe sa se dizolve dupa 2...4 zile, fiind treptat inlocuit de cristale de culoare mov intens. In final, amestecul de reactie se raceste la temperatura camerei, se filtreaza, iar solidul se spala pe filtru cu etanol (0.5ml...2.5 ml) si se usuca in aer. Se obtin (42 mg...220 mg) de produs cristalin albastru.

Difractie de raze X pe monocristal:

Structura cristalina a compusului MOF-3831 a fost demonstrata prin difractie de raze X pe monocristal. Un sumar al parametrilor cristalografici este prezentat in tabelul 1.

Tablul 1. Date cristalografice:

Compus	3831
Formula chimica	C _{37.5} H ₄₁ ClCo ₂ N ₂
M (g·mol ⁻¹)	836.04
Grup spatial	P2 ₁ /c
a (Å)	10.0151(9)
b (Å)	28.2262(18)
c (Å)	15.4024(11)
α (°)	90
β (°)	101.060(8)
γ (°)	90
V (Å ³)	4273.2(6)
Z	4
D _{calc} (g·cm ⁻³)	1.300
Marime cristal (mm)	0.35 × 0.15 ×
Temperatura (K)	180
μ (mm ⁻¹)	0.891
Domeniul 2θ	3.056 - 50.052
Nr. reflexii colectate	17800
Reflexe	7524 [R _{int} =
Date/restrictii/Para	7524/0/493
R ₁	0.0873
wR ₂	0.2496
GOF	1.042



Dr. Mandy
 Clap Stan
 N. Arabaz Berberin
 Aradilovan

Conform datelor de analiza cu raze X, compusul MOF-3831 prezinta structura cristalina de tip polimer de coordinare, iar compozitia chimica corespunde speciei formulate ca $[Co_3LCl(DMF)_2H_2O] \cdot 0.5DMF \cdot 0.75H_2O$, unde L^{3-} reprezinta ligandul 2,4,6-tris(4-carboxifenil)-1,3,5-trimetilbenzen in forma deprotonata.

Inventia prezinta urmatoarele avantaje:

- realizarea unui ligand de tip acid tricarboxilic aromatic (tripod polidentat), cu structura centrala mesitilenica, acidul 4,4',4''-(2,4,6-trimetilbenzen-1,3,5-triil)tribenzoic sau acidul mesitilen tribenzoic, care asigura atât rigiditatea moleculei cât si o stabilitatea termica ridicata a complexului, prin legaturi simple de tip σ si interactiuni π - π între inelele aromatice.

- obtinerea unei retele metal-organice cu cationi Co^{+2} (MOF-3831), prin coordinarea gruparilor carboxilice bidentate apartinatoare ligandului tripod, ce interconecteaza nodurile metalice dinucleare, consolidand astfel formarea unor retelelor polimerice poroase bidimensionale.

- posibilitatea utilizarii unor conditii optime de reactie între o sare a ionului metalic Co^{+2} si linkerul acid 1,3,5-tris(4-carboxifenil)-2,4,6-trimetilbenzen, la temperatura de aproximativ 80 °C.....180 °C, timp de 48 ore.....144 ore, in amestec DMF/EtOH/H₂O (4...1/1...0.25/1...0.25 ml), prin aplicarea metodei solvo-hidrotermale, fara a utiliza modulatori traditionali, care ar complica structura cristalina a produsului;



Dr. Ivan
Coșe
N. Harabes
Chuan
Belwin
Arduwin

FISA BIBLIOGRAFICA

1. Self-Assembly of Rigid Three-Connecting Mesitylenetricarboxylic Acid: Multifarious Supramolecular Synthons and Solvent-Induced Supramolecular Isomerism
Alankriti Bajpai, Paloth Venugopalan, and Jarugu Narasimha Moorthy;
Cryst. Growth Des. 2013, 13, 4721–4729
2. Highly Stable Zr(IV)-Based Metal-Organic Frameworks for the Detection and Removal of Antibiotics and Organic Explosives in Water;
Bin Wang, Xiu-Liang Lv, Dawei Feng, Lin-Hua Xie, Jian Zhang, Ming Li, Yabo Xie, Jian-Rong Li, and Hong-Cai Zhou;
J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 6204–6216.
3. Modulator-Controlled Synthesis of Microporous STA-26, an Interpenetrated 8,3-Connected Zirconium MOF with the *t*-Topology, and its Reversible Lattice Shift;
Alice M. Bumstead, David B. Cordes, Daniel M. Dawson, Kristina K. Chakarova, Mihail Y. Mihaylov, Claire L. Hobday, Tina Deren, Konstantin I. Hadjiivanov, Alexandra M. Z. Slawin, Sharon E. Ashbrook, Ram R. R. Prasad, and Paul A. Wright;
Chem. Eur. J. 2018, 24, 6115 – 6126.
4. Face-Sharing Archimedean Solids Stacking for the Construction of Mixed-Ligand Metal-Organic Frameworks; Yu-Chen Qiu, Shuai Yuan, Xiao-Xin Li, Dong-Ying Du, Cong Wang, Jun-Sheng Qin, Hannah F. Drake, Ya-Qian Lan, Lei Jiang, and Hong-Cai Zhou; J. Am. Chem. Soc. 2019, 141, 13841–13848.
5. New Microporous Lanthanide Organic Frameworks. Synthesis, Structure, Luminescence, Sorption, and Catalytic Acylation of 2-Naphthol; Dana Bejan, Lucian Gabriel Bahrin, Sergiu Shova, Narcisa Laura Marangoci, Ülkü Kökçam-Demir, Vasile Lozan, and Christoph Janiak; Molecules 2020, 25, 3055.
6. US 8,841,471 B2 - OPEN METAL, ORGANIC FRAMEWORKS WITH EXCEPTIONAL SURFACE AREA AND HIGH GAS STORAGE CAPACITY – Omar Yaghi s.a.– 2014



[Handwritten signatures and initials]

REVEDICARI

Revendicare 1:

Produsul retea metal-organica cu ligand tritopic carboxilat (MOF-3831), este polimer de coordinatie poros, de tip retea metal-organica, **caracterizat prin aceea ca**, are o structura chimica in care linkerul acid mesitilen tribenzoic manifesta functionalitate structurala similara ca un ligand polidentat de tip tritopic, coordonat prin gruparile carboxilice bidentate, ce interconecteaza nodurile metalice dinucleare, conform formulei generale $[\text{Co}_3\text{LCI}(\text{DMF})_2\text{H}_2\text{O}]\cdot 0.5\text{DMF}\cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$, consolidand astfel formarea unor retele polimerice poroase bidimensionale, dupa cum este aratat in Figura 1.

Revendicare 2:

MOF-3831 din revendicarea 1, **caracterizat prin aceea ca**, fiecare grup metalic cuprinde doi atomi de Co^{+2} si este coordonat cu un ligand tridentat hexavalent prin gruparile carboxilice bidentate, pentru a crea un numar suficient de site-uri accesibile fizisorbtiei, raza medie ale porilor 8.06 Å, suprafata BET inregistrata are o valoare de 703 m²/g, are o stabilitate termica ridicata, pâna la o temperatura de aproximativ 470°C, prezentând o pierdere de masa de aproximativ 28% in 3 trepte, atribuite pierderii moleculelor de apa si solventi din pori, iar dupa aproximativ 470°C, are loc procesul de descompunere a retelei si ligandului organic.

Revendicare 3:

Metoda solvo-hidrotermala de obtinere a retelei metal-organice poroase, **caracterizat prin aceea ca**, a permis optimizarea conditiile de reactie pentru a obtine produse cristaline adecvate analizei prin difractia cu raze X, printr-un protocol experimental ce a constatat in reactia dintre o sare a ionului metalic Co^{+2} si precursorul ligand 1,3,5-tris(4-carboxifenil)-2,4,6-trimetilbenzen, in conditii solvo-hidrotermale, la temperatura de aproximativ 80 °C.....180 °C, timp de 48 ore.....144 ore, in amestec DMF/EtOH/H₂O (4... 1/1...0.25/1...0.25 ml).

28

DESENE EXPLICATIVE

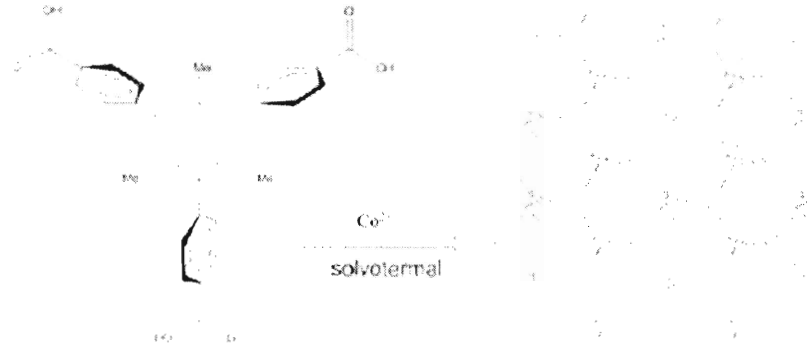


Figura 1

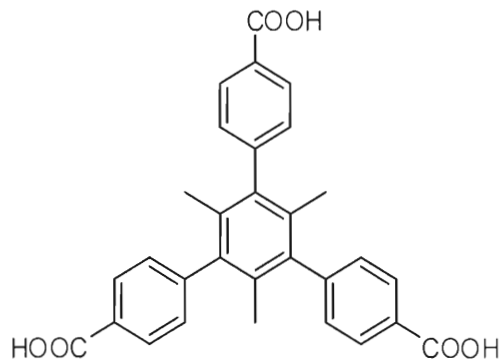


Figura 2

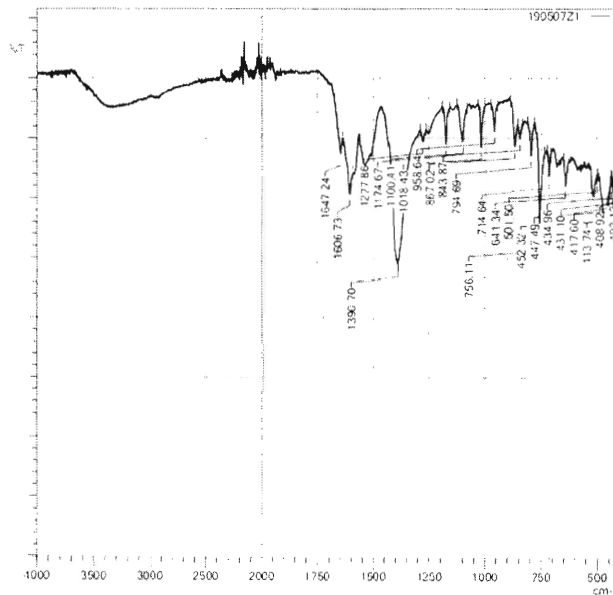


Figura 3



Dr. Oana
 Dr. Berberin
 Dr. Harabag / Aradon

Handwritten mark

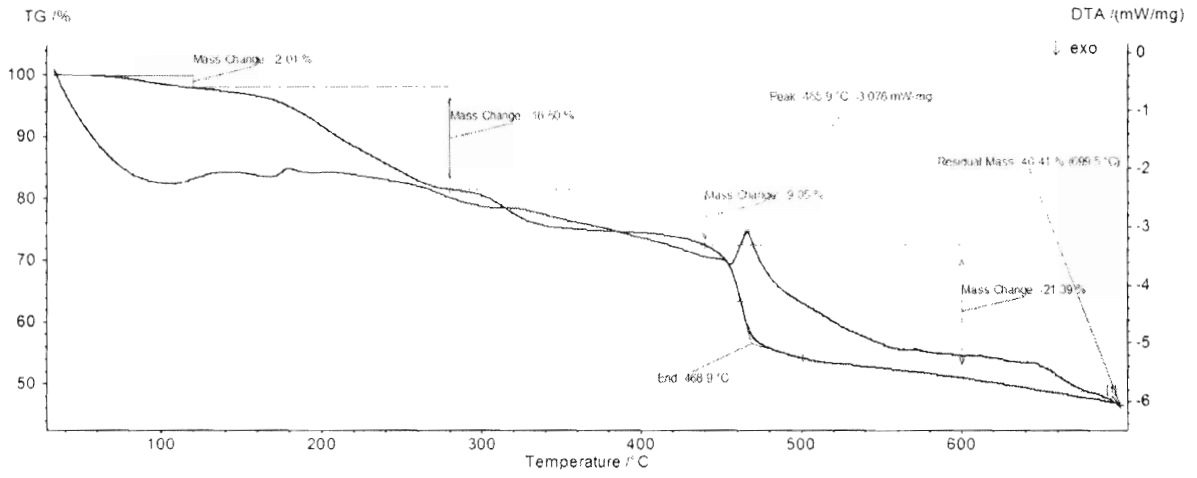


Figura 4

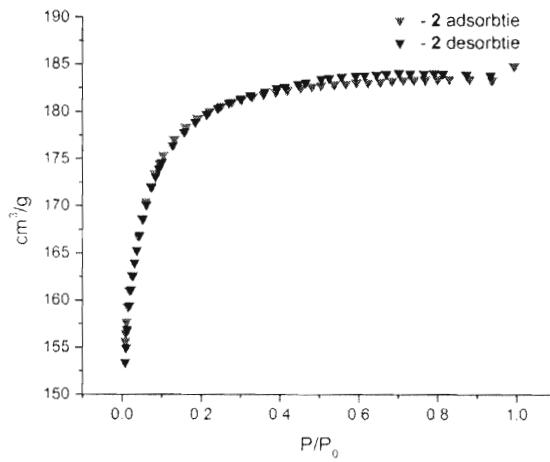


Figura 5

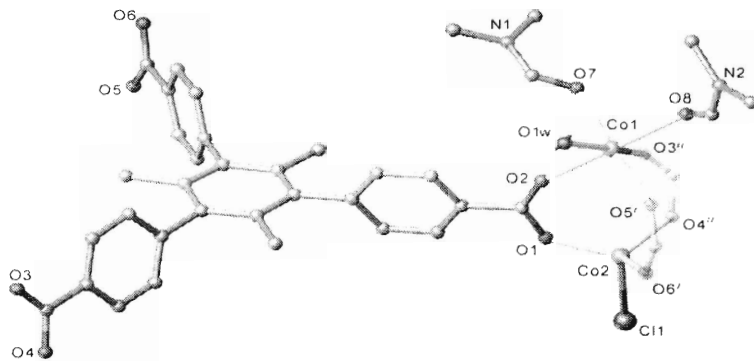


Figura 6



Handwritten signatures and names:
 Dr. Ivan
 Dr. Berber
 N. Haraba
 Holhor

26

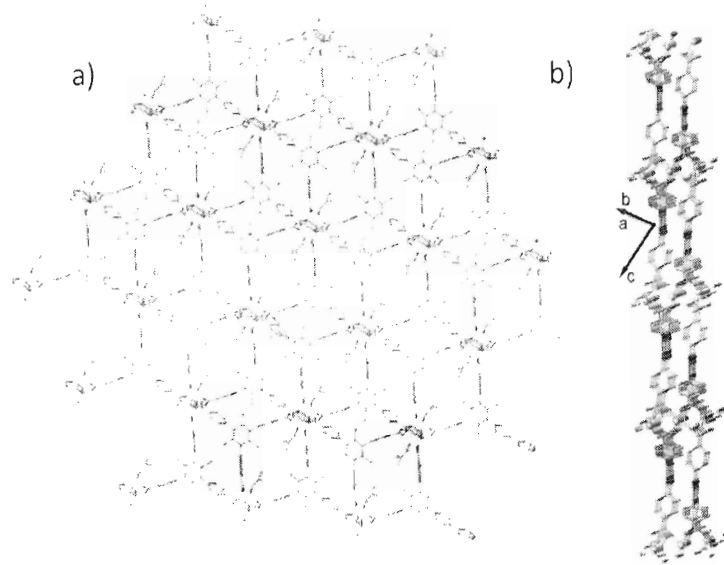


Figura 7

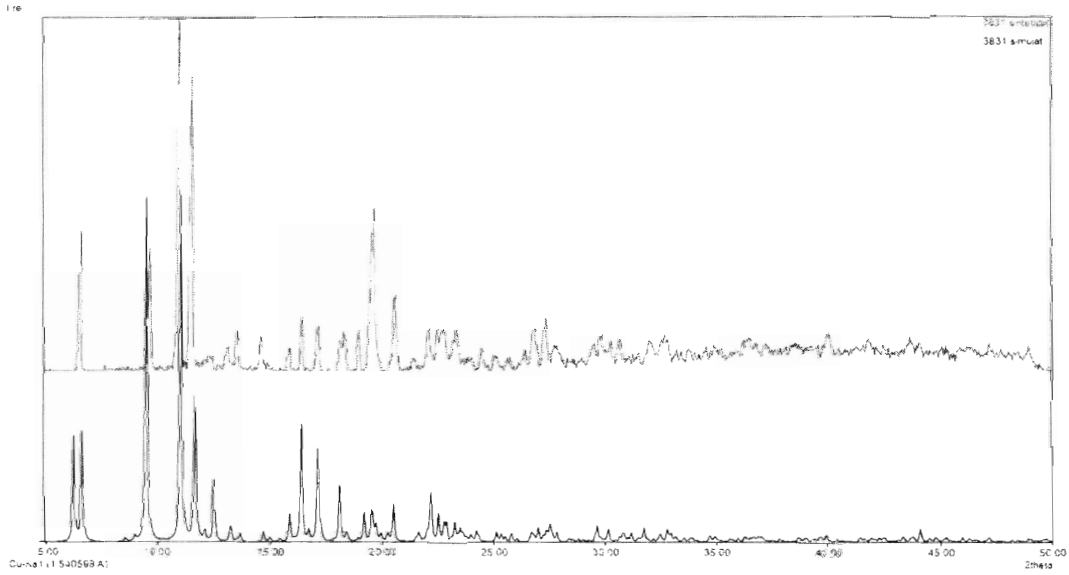


Figura 8



Dr. Marian
Barborin
U. Karabaz
Mollier