

**UNIVERSITATEA "BABEȘ-BOLYAI" CLUJ-NAPOCA**

**Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică**

**CONTRIBUȚII LA CHIMIA ETERILOR  
PERAZA COROANĂ ȘI A  
STRUCTURILOR METAL-ORGANICE**

**-rezumatul tezei-**

**Doctorand**

**Gabriela BLĂNIȚĂ**

**Conducător științific:**

**Prof. Dr. Mircea VLASSA**

**Cluj-Napoca**

**2010**

**UNIVERSITATEA "BABEȘ-BOLYAI" CLUJ-NAPOCA**  
**Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică**

**CONTRIBUȚII LA CHIMIA ETERILOR  
PERAZA COROANĂ ȘI A STRUCTURILOR  
METAL-ORGANICE**

**-rezumatul tezei-**

**Doctorand**

**Gabriela BLĂNIȚĂ**

**Comisia:**

**Președinte:** **Conf. Dr. Cornelia Majdik** - Decan Facultatea de  
Chimie și Inginerie Chimică, Cluj-Napoca

**Conducător Științific:** **Prof. Dr. Mircea Vlassa** - Facultatea de Chimie  
și Inginerie Chimică, Cluj-Napoca

**Referenți:** **Prof. Dr. Anca Silvestru** - Facultatea de Chimie  
și Inginerie Chimică, Cluj-Napoca  
**Prof. Dr. Ionel Mangalagiu** -Facultatea de Chimie,  
Universitatea Alexandru Ioan Cuza Iași  
**CS I dr. Ing. Valer Almășan** - INCDTIM Cluj-  
Napoca

**Cluj-Napoca**

**2010**

## Cuprins

Introducere.....	4
I. Contribuții la chimia eterilor peraza coroană.....	6
I.1 Metode de sinteză și condiții specifice ciclizărilor .....	6
I.1.1 Reacția Richman-Atkins .....	6
I.1.2 Obținerea diamidelor ciclice, via diesteri și diamine .....	10
I.1.3 Ciclizari “crab-like” .....	12
I.1.4 Reacția Okahara .....	15
I.1.5 Condiții specifice ciclizărilor .....	17
I.2. Contribuții originale .....	25
I.2.1 Metodă nouă de sinteză a eterilor perazacoroană, în prezența $KF/Al_2O_3$ ..	25
I.2.2 Sinteze de noi compuși macropoliciclici funcționalizați pe bază de 1,4,7-triazaciclononan și 1,4,7,10-tetraazaciclododecan.....	33
I.2.3 Activitatea catalitică a complexului p-xilen-bis{[1,4,7-tris(hidroxietil)] ciclen}-ului cu $NaBH_4$ .....	45
I.3 Parte experimentală .....	47
I.3.1 Materiale și proceduri .....	47
I.3.2 Prepararea compușilor .....	47
Bibliografie .....	61
II. Contribuții la chimia structurilor metal-organice .....	65
II.1 Cherchez la ?... MOF .....	65
Structuri metal-organice și/sau polimeri de coordinare?.....	65
Reprezentanți importanți .....	68
Stocarea hidrogenului în MOF-uri.....	71
II.2 Contribuții originale .....	79
II.2.1 Metodă nouă de sinteză a structurilor metal-organice, în câmp de microunde, la presiune atmosferică .....	79
II.2.2 Gradul de umplere al autoclavei în sinteza solvotermică a MOF-5 .....	115
II.2.3 Compozite noi de tip (structură metal-organică)@(nanofibre de carbon). .....	119
II.2.4 Compozite noi MOF@CNF dopate cu Pd.....	135
II.3. Parte experimentală .....	139
II.3.1 Materiale și proceduri .....	139
II.3.2 Prepararea probelor .....	141
Bibliografie .....	149
III. Concluzii .....	156

**Cuvinte cheie:** eteri peraza coroană, compuși macropoliciclici, structuri metal-organice, stocarea hidrogenului, compozite de tip (structuri metal-organice)@(structuri de carbon)

## Introducere

Eterii peraza-coroană formează unul din cel mai numeroas și mai studiat grup de compuși macrociclici polidentati. Eterii peraza coroană au proprietăți, unice și selective, de-a forma complecși cu cationi, anioni și molecule organice. Acești complecși sunt folosiți în diferite domenii ale activității umane de la tratarea apelor poluate, ca și enzime artificiale și agenți de contrast în imagistica RMN, la tratamentul cancerului sau al SIDA, de la catalizatori la blocuri de construcție în sintezele produșilor naturali.

Structurile metal-organice sunt o clasă nouă de materiale nanoporoase extrem de atrăgătoare pentru stocarea sau separare gazelor și a altor adsorbați, datorită suprafețelor specifice și volumelor porilor mari.

Obiectivele lucrării au fost de a elabora metode noi de sinteză a eterilor peraza coroană și a structurilor metal-organice și de a obține compuși noi.

Lucrarea este structurată în două capitole. Primul capitol prezintă rezultatele proprii obținute în domeniul eterilor peraza coroană, iar cel de-al doilea capitol în domeniul structurilor metal-organice.

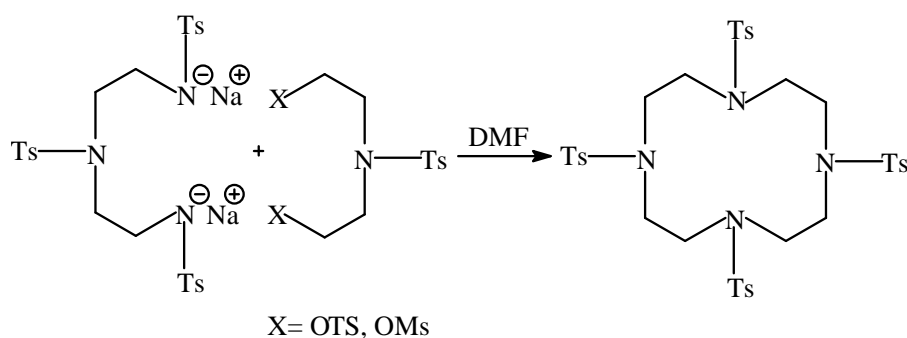
# I. Contribuții la chimia eterilor peraza coroană

## I.1 Metode de sinteză și condiții specifice ciclizărilor

Cele mai cunoscute metode de sinteză ale eterilor peraza coroana sunt: reacția Richman-Atkins<sup>4</sup>, reacția diclorurilor sau diesterilor cu poliamine<sup>29</sup>, reacții de tip „crab like”<sup>39</sup> și reacția Okahara<sup>42</sup>. Toate aceste reacții de ciclizare se află în competiție cu reacții de polimerizare.

Metodelor de sinteză a eterilor aza-coroană pot fi împărțite în 2 categorii: (1) reacții în care obținerea produsului este controlată de prezența unui ion metalic templat, care interacționează cu heteroatomii, și (2) reacții care se desfășoară în condiții de ultradiluție, fără ion templat.

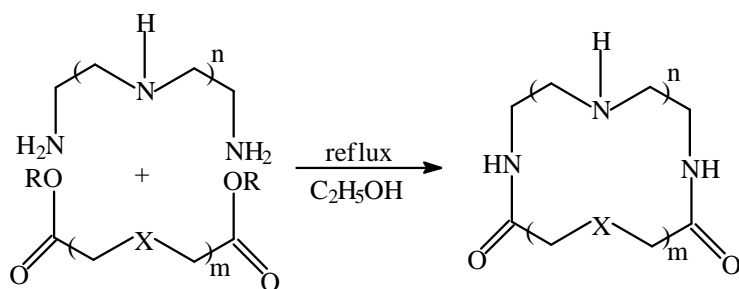
Richman și Atkins prezintă, în 1974, metoda generală de preparare a eterilor poliaza-coroana din polisulfonamide, care constă în reacția acestora sau a sărurilor lor de Na sau K, cu esteri ditosilați sau dimesilați (schema I.1.1.2)<sup>4</sup>.



**Schema I.1.1.2**

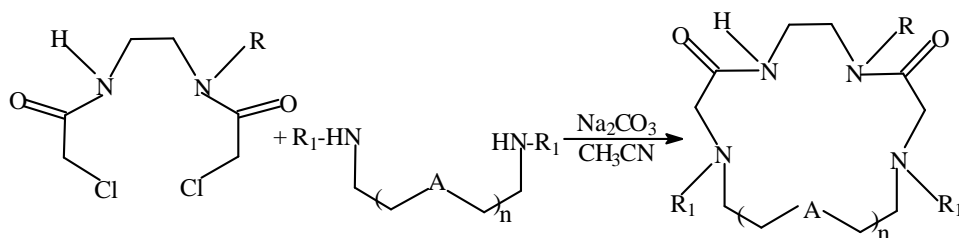
Grupările Ts ale poliaminelor sunt necesare pentru a determina adoptarea de către compusul liniar a conformației care favorizează ciclizarea.

Ciclizarea diesterilor se folosește la sinteza inelelor cu 11-15 atomi. Randamentele acestor sinteze nu sunt mari, dar permit obținerea inelelor cu diferiți substituenți<sup>34</sup>.



**Schema I.1.2.1**

Ciclizarea “crab-like” permite obținerea eterilor poliaza-coroana cu unul sau doi atomi de N nesubstituiți în inel prin reacția bis- $\alpha$ -cloroamidelor cu amine primare sau bis=amine (schema I.1.3.7).



**Schema I.1.3.7**

## ***1.2. Contribuții originale***

Acest capitol prezintă contribuțiile originale aduse în cadrul studiilor efectuate asupra eterilor perazacoroană. Cercetările au urmat câteva direcții:

- (i) elaborarea unei noi metode de sinteză a eterilor perazacoroană mai simplă, mai rapidă, mai eficientă economic și mai puțin nocivă pentru mediu;
- (ii) obținerea unor compuși polimacrociclici pe baza eterilor perazacoroană;
- (iii) studierea proprietăților catalitice potențiale ale complexilor eterilor perazacoroană.

Rezultatele obținute sunt organizate în trei secțiuni:

- metodă nouă de sinteză a eterilor perazacoroana în prezenta  $KF/Al_2O_3$ ;
- sinteze de noi compuși macropoliciclici funcționalizați pe bază de 1,4,7-triaza-ciclononan și 1,4,7,10-tetraazaciclododecan;
- activitatea catalitică a complexului p-xilen-bis{[1,4,7-tris (hidroxietil)]ciclen}-ului cu  $NaBH_4$ .

### I.2.1 Metodă nouă de sinteză a eterilor perazacoroană, în prezența $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Este binecunoscut faptul că reactivitatea și/sau selectivitatea catalizatorilor solizi poate fi modificată prin suportarea lor pe oxizi anorganici, cum sunt: alumina, silicea, zeoliții sau argila.

Din 1979, când a fost publicată prima dată,  $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$  s-a dovedit un reactiv eficient și avantajos<sup>60</sup>. Lucrul cu  $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$  îmbină avantajele reacțiilor în soluție cu cele ale reacțiilor în stare solidă: reactivul suportat se separă din amestecul de reacție prin filtrare, putând fi recirculat, iar produsul de reacție se izolează prin îndepărtarea solventului. Mai mult, monitorizarea reacțiilor și analiza produșilor se pot face prin metode standard cum sunt cromatografia în strat subțire, RMN, spectrometria IR etc.

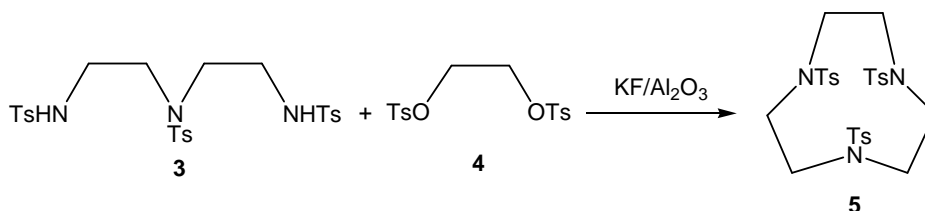
Pe lângă proprietățile sale unice, trebuie subliniate natura benignă față de mediu, lipsa corozivității, și nu în ultimul rând prețul mic.

Cu tot succesul înregistrat, sursa bazicității și identitatea centrilor catalitici ai  $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sunt încă neelucidate. Există trei specii bazice sau mecanisme de apariție a bazicității la suprafața KF-alumină:

- (i) ionii  $\text{F}^-$  reactivi, bine dispersați și incomplet coordinați;
- (ii) ionul  $[\text{Al}-\text{O}^-]$  care în prezența apei generează  $\text{OH}^-$ ;
- (iii) acțiunea conjugată a ionilor  $\text{F}^-$  și a suprafeței hidratate a aluminei,  $[\text{Al}-\text{OH}]$ , care generează baze in-situ pe parcursul reacției<sup>77,78</sup>.

#### I.2.2.1 Sinteza 1,4,7-triazaciclononanului<sup>80</sup>:

S-a sintetizat N,N',N''-tris(p-toluen-sulfonil)-1,4,7-triazaciclononanul în prezența  $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$  pornind de la dietilentriamina tristosilată **3** și etilenglicolul bistosilat **4**, în diferiți solvenți (etanol, acetonitrilul și amestec de tetrahidrofuran și acetonitril în raport de 1 la 1) ( schema I.2.1.2 )<sup>80</sup>.



Schema I.2.1.2

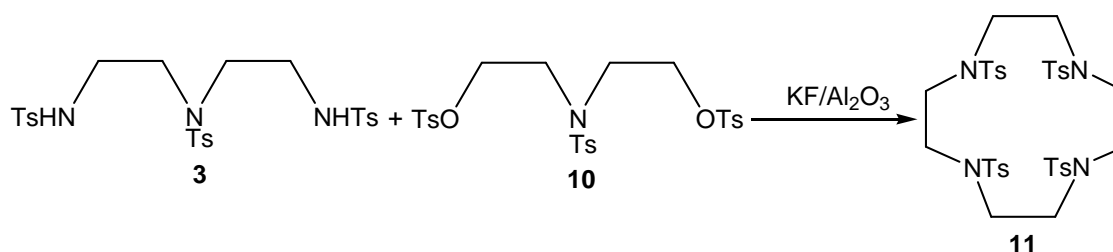
Monitorizarea reacțiilor, separarea și purificarea produșilor s-au făcut în același mod. În cazul reacției efectuate în THF se observă apariția unor spoturi suplimentare

pe care le-am atribuit produșilor secundari. Cel mai bun randament de obținere a N,N',N''-tris(p-toluen-sulfonil)-1,4,7-triazaciclononanului s-a înregistrat în reacția efectuată în CH<sub>3</sub>CN, 75%.

Grupările tosil au fost îndepărtate prin hidroliză acidă cu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrat.

#### I.2.2.2 Sinteza ciclenului<sup>80</sup>:

S-a sintetizat 1,4,7,10-tetrakis(p-toluen-sulfonil)-1,4,7,10-tetraazaciclododecanul **11** în prezența KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pornind de la dietilentriamina tristosilată **3** și dietanolamină bistosilată **10**, în acetonitril cu un randament de 61% (schema I.2.1.4)<sup>80</sup>.



Schema I.2.1.4

În concluzie, utilizarea KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ca bază în sinteza eterilor perazacoroană oferă o alternativă convenabilă, mai eficientă energetic și mai puțin nocivă pentru mediu.

### I.2.2 Sinteze de noi compuși macropoliciclici funcționaliți pe bază de 1,4,7-triazaciclononan și 1,4,7,10-tetraazaciclododecan<sup>85</sup>

S-au sintetizat patru compuși macropoliciclici noi, notați **21**, **24**, **27** și **28**, cu diferite funcțiuni, prin conectarea a câte două molecule de ciclen, respectiv triazaciclononan, prin intermediul unui spacer rigid, m-xililen, din intermediarii noi corespunzători **18**, **19**, **20**, **22**, **23** și **26**.

Funcțiunile macropoliciclicilor se pot introduce pre-sintetic, prin funcționalizarea materiilor prime, sau post-sintetic, prin funcționalizarea scheletului. Macropoliciclii pe bază de ciclen au fost funcționaliți post-sintetic, iar celor pe bază de triazaciclononan li s-au introdus una din funcțiuni pre-sintetic și cealaltă fiind introdusă post-sintetic.

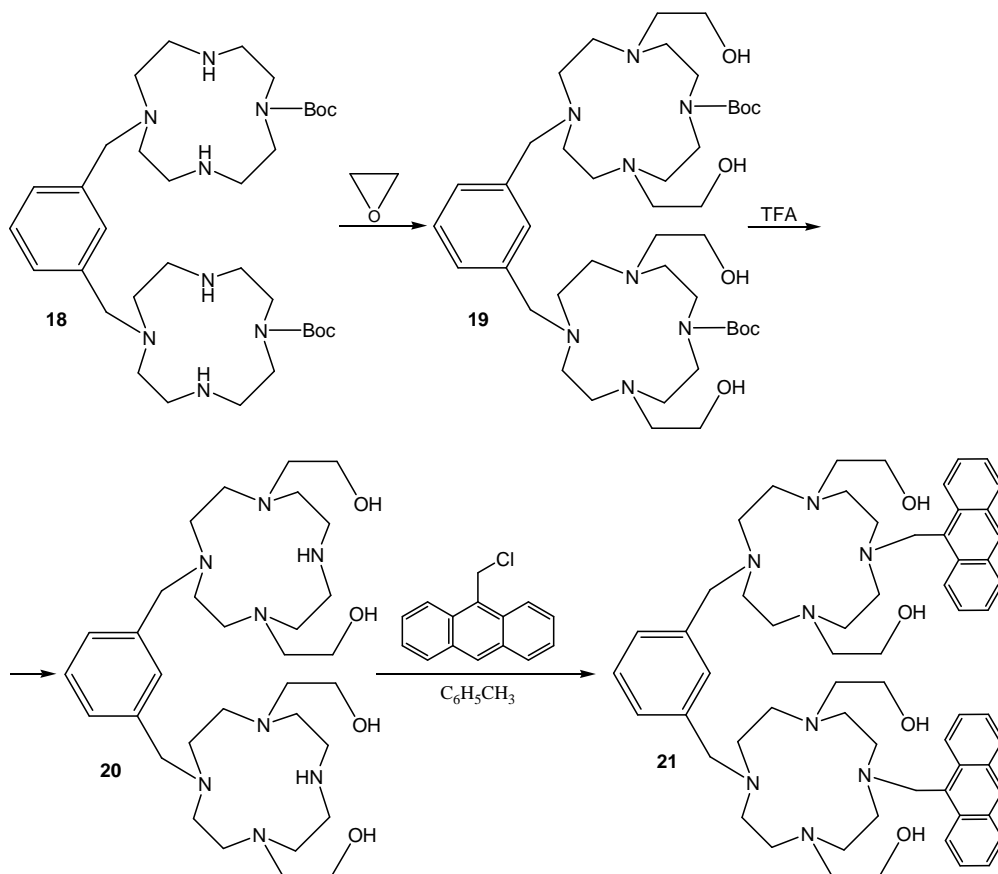
#### I.2.2.1 Sinteza 1,1'-(m-Xililen)-bis[4,10-di(hidroxietyl)-7-metilantracen]-1,4,7,10-tetraazaciclododecan]-ului<sup>85</sup> (**21**)

Strategia de obținere a compusului **21** presupune :

(i) obținerea scheletului macropoliciclicului m-xililen-bis(ciclen)-ul și



(ii) funcționizarea post-sintetică a celor două inele ciclen cu două grupări hidroxietyl în pozițiile 4 și 10 și o grupare metilantracen în poziția 7 (schema I.2.2.1).



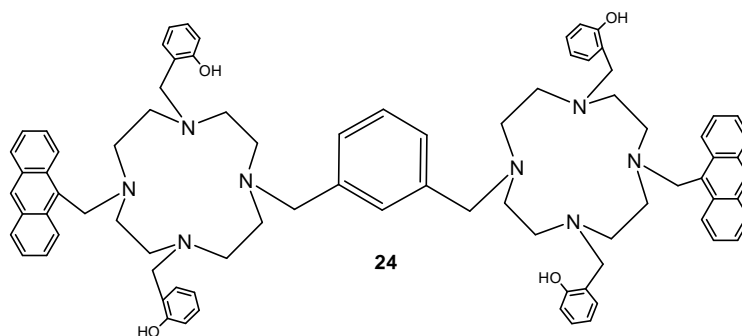
**Schema I.2.2.1**

1,1'-xililen-bis[4,10-bis(hidroxietyl)-7-t-butiloxicarbonil-1,4,7,10-tetraazaciclododecan]-ul **19** se obține prin reacția compusului **18** cu oxid de etenă<sup>88</sup>. Se îndepărtează grupările protectoare, Boc, din compusul **19**, prin tratare cu acid trifluoroacetic și se obține 1,1'-(*m*-Xililen)-bis[4,10-di(*o*-hidroxietil)-1,4,7,10-tetraazaciclododecan]-ul **20**<sup>86</sup>. Acesta, prin introducerea funcțiilor metilantracen în pozițiile 7 și 7', conduce la 1,1'-(*m*-Xililen)-bis[4,10-di(hidroxietyl)-7-(metilantracen)-1,4,7,10-tetraazaciclododecan]-ul **21**<sup>89</sup>.

### I.2.2.2 Sinteza 1,1'-(*m*-Xililen)-bis[4,10-di(hidroxibenzil)-7-(metilantracen)-1,4,7,10-tetraazaciclododecan]-ului (**24**)<sup>85</sup>

1,1'-(*m*-Xililen)-bis[4,10-di(*o*-hidroxibenzil)-7-(metilantracen)-1,4,7,10-tetraazaciclododecan]-ul **24** are același schelet *m*-xililen-bis(ciclen)-ul ca și compusul **21** (schema

I.2.2.2). Diferențele între cei doi macropolimerici sunt substituenții din pozițiile 4 și 10 ale celor două inele ciclen, în cazul compusului **24** fiind grupări hidroxibenzilice. Acestea se introduc prin reacția compusului **18** cu formaldehidă și fenol, în mediu inert<sup>90</sup>.



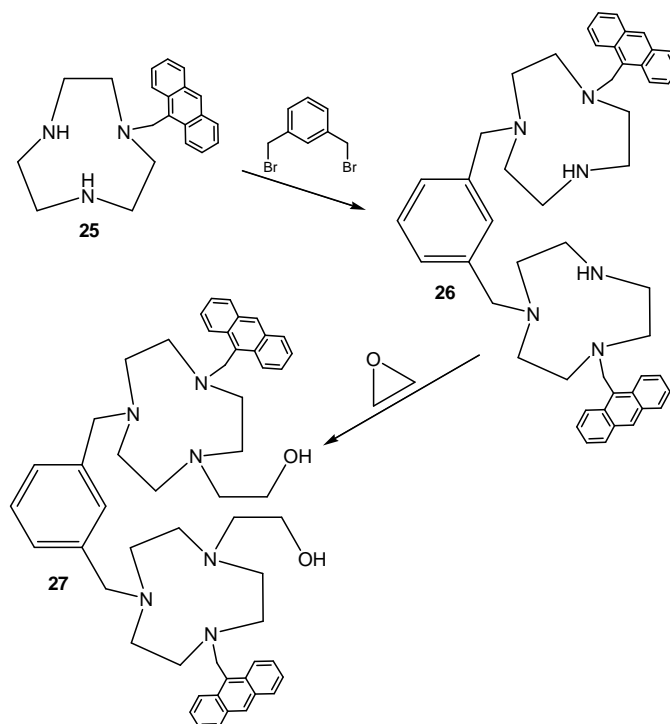
**Schema I.2.2.2**

### **I.2.2.3 Sinteza 1,1'-(*m*-Xililen)-bis[4-metilantracen-7-hidroxi-etil-1,4,7-triazaciclononan]-ului (**27**)<sup>85</sup>**

În cazul 1,1'-(*m*-Xililen)-bis[4-metilantracen-7-hidroxi-etil-1,4,7-triazaciclononan]-ului **27** prin funcționalizarea prealabilă a unității de construcție 1,4,7-triazaciclononan, este posibilă o strategie care nu necesită etape de deprotejare. Această strategie presupune :

- (i) obținerea 1-metilantracen-1,4,7-triazaciclononanului **25**,
- (ii) obținerea scheletului macropolimericului *m*-xililen-bis(triazaciclononan)-ul și
- (iii) funcționalizarea post-sintetică a celor două inele triazaciclononan cu grupări hidroxi-etil în pozițiile 7 și 7' (schema I.2.2.3).

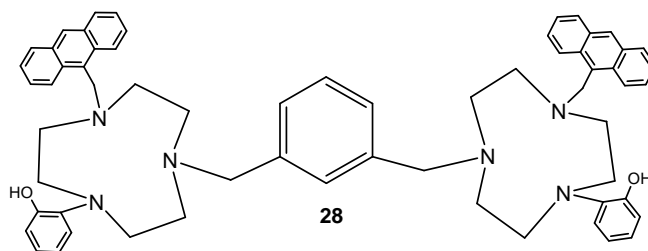
Funcțiunea metilantracen este introdusă pre-sintetic în scheletul macropolimericului **27** prin funcționalizarea triazaciclononanului<sup>89</sup>. Prin condensarea acestuia cu dibromo-*m*-xililen se obține scheletul macropolimericului 1,1'-(*m*-Xililen)-bis[4-metilantracen-1,4,7-triazaciclononanul] **26**<sup>87</sup>. 1,1'-(*m*-Xililen)-bis[4-metilantracen-7-hidroxi-etil-1,4,7-triazaciclononan]-ul **27** se obține prin reacția compusului **26** cu oxid de etenă<sup>90</sup>.



Schema I.2.2.3

#### I.2.2.4 Sinteza 1,1'-(*m*-Xililen)-bis[4-metilantracen-7-hidrobenzil-1,4,7-triazaciclonoan]-ului (28)<sup>85</sup>

Prin grefarea funcțiunii hidroxibenzil pe scheletul compusului **27** se obține 1,1'-(*m*-Xililen)-bis[4-metilantracen-7-hidrobenzil-1,4,7-triazaciclonoan], notat cu numărul **28** în schema I.2.2.4. Acestea se introduc prin reacția compusului **27** cu formaldehidă și fenol, în mediu inert<sup>90</sup>.

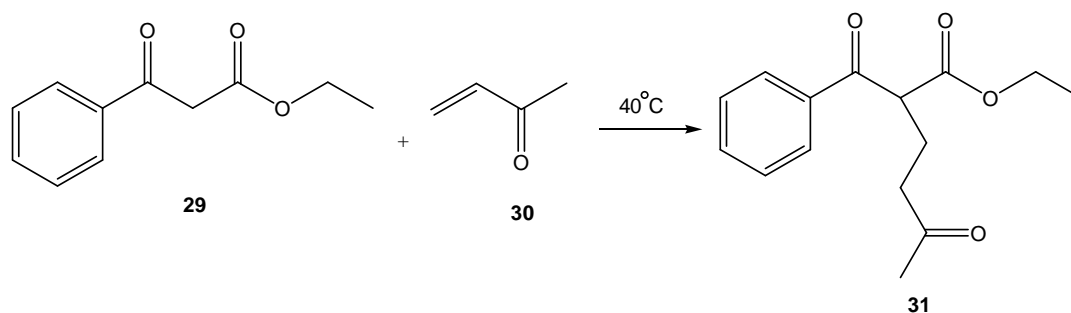


Schema I.2.2.4

Compușii **18-24** și **26-28** au fost caracterizați prin spectroscopie RMN(<sup>1</sup>H- și <sup>13</sup>C-) și analiză elementală.

### I.2.3 Activitatea catalitică a complexului p-xilen-bis{[1,4,7-tris(hidroxietyl)] ciclen}-ului cu NaBH<sub>4</sub>

Proprietățile catalitice ale complexului desolvatat 2NaBH<sub>2</sub>·{p-xililen-bis[1,4,7-tris(hidroxietyl)-ciclen]}<sup>88</sup> au fost testate la obținerea 2-benzil-5-oxo-hexanoatului de etil **31** din benzoil-acetatul de etil **29** și metil vinil cetona **30** în diferiți solvenți (schema I.2.5.1)<sup>91</sup>.



Schema I.2.3.1

Complexul s-a dovedit suficient de bazic a favoriza obținerea 2-benzil-5-oxo-hexanoatului de etil. În absența complexului reacția nu se produce.

## II. Contribuții la chimia structurilor metal-organice

### II.1 Cherchez la ?... MOF

Structurile metal-organice, notate MOF (abrevierea pentru **metal-organic frameworks**), reprezintă o nouă clasă de compuși cristalini poroși hibridi care, în ultimii ani, au atras interesul mediilor academic și industrial<sup>1-3</sup>. În principiu, structurile metal-organice constau în clusteri anorganici poliatomici interconectați tridimensional prin link-eri organici.

#### Structuri metal-organice și/sau polimeri de coordinare?

Literatura folosește termenii structuri metal-organice<sup>11</sup>, polimeri de coordinare<sup>7</sup>, rețele coordinative metal-organice, materiale hibride organico-anorganice<sup>8</sup>, zeoliți organici pentru speciile care implică ioni metalici și liganzi organici. Dintre aceștia primii doi sunt cei mai vehiculați. Există diferite argumente pro sau contra unei sau altei terminologii, dar nu s-a ajuns la un acord, unanim acceptat, care să elimine confuziile.

#### Stocarea hidrogenului în MOF-uri

Datorită porozității lor extrem de mari, structurile metal-organice sunt cei mai buni candidați, dintre materialele poroase, la stocarea hidrogenului prin fizisorbție.

Hidrogenul este purtătorul ideal de energie: valoarea căldurii sale de ardere este aproape triplă față de cea a benzinei (120 MJ/kg față de 44.5 MJ/kg), iar produsul arderii sale este apa. Departamentul de Energie al SUA (DOE) a stabilit următoarele ținte pentru sistemele de stocare a hidrogenului: capacitate de stocare de 6% (% raportat la masă) și 45 g/l până în anul 2010, respectiv, 9% și 81 g/l până în 2015, la temperaturi cuprinse între (-40)-85°C și presiuni mai mici de 100 atm<sup>19</sup>.

Structurile metal-organice ating cerințele DOE dar la 77K, capacitățile de adsorbție la temperatura ambientului fiind mult mai mici. Cele mai mari capacități de adsorbție a hidrogenului la 77K s-au înregistrat în cazurile: MOF-210 8.6%<sup>18</sup>, MOF-177 7.6% (66 bar)<sup>17</sup>, MOF-5 7.1% (40 bar)<sup>14</sup>, UMCM-2 (UMCM-2 abreviere pentru **University of Michigan Crystalline Material-2**) 6.9% (46 bar)<sup>21</sup>, IRMOF-20 6.7% (70 bar)<sup>22</sup>, MIL-101 (MIL abreviere pentru **Materials of the Institut Lavoisier**) 6.1% (60 bar)<sup>23</sup>.

Capacitatea structurilor metal-organice de a adsorbi hidrogenul este influențată de o serie de factori: suprafața specifică, volumul porilor, dimensiunea porilor, prezența pozițiilor metalice coordinative deschise, structura ligandului, catenarea, doparea chimică, prepararea probei. Cu excepție suprafeței specifice, volumului porilor și preparării probei, restul factorilor au influență directă asupra entalpiei de adsorbție a hidrogenului.

## **II.2 CONTRIBUȚII ORIGINALE**

Acest capitol prezintă contribuțiile originale aduse în cadrul studiilor efectuate asupra structurilor metal-organice cu scopul de a le îmbunătăți capacitatea de stocare a hidrogenului.

Cercetările au urmat câteva direcții:

- (i) elaborarea și optimizarea unei noi metode de sinteză, mai simplă, mai rapidă, mai economică, prin care să se obțină eficient structuri metal-organice cu caracteristici similare celor obținute prin metodele prezentate în literatură;
- (ii) identificarea factorilor sintetici care influențează caracteristicile texturale (suprafață specifică, volumul porilor) ale structurilor metal-organice sintetizate solvotermic;
- (iii) prepararea unui nou tip de compozit, pe bază de structuri metal-organice, pentru stocarea eficientă a hidrogenului.

Rezultatele obținute sunt organizate în patru secțiuni care prezintă:

- o nouă metodă de sinteză a structurilor metal-organice, în câmp de microunde la presiune atmosferică,
- influența gradului de umplere al autoclavei asupra caracteristicilor MOF-5 sintetizat solvotermic;
- sinteza unui noi tip de compozit, de tip MOF@CNF și
- doparea cu Pd a compozitelor de tip MOF@CNF.

### **II.2.1 Metodă nouă de sinteză a structurilor metal-organice, în câmp de microunde, la presiune atmosferică**

Am elaborat o nouă metodă de sinteză a structurilor metal-organice prin activare cu microunde la presiune atmosferică<sup>77</sup>. Sinteza structurilor MOF, 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 și 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.

S-au sintetizat prin această metodă MOF-5, IRMOF-8 și HKUST-1. Sintezele s-au efectuat 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<sup>78</sup>.

### ***II.2.1.3 Sinteza tetra- $\mu_2$ -trimesato-dicupru (II) ( $Cu_3[C_6H_3(COO)_3]_2$ , HKUST-1)***<sup>77</sup>

S-a studiat efectul diferiților parametrii sintetici [concentrație (probele c/2, c, 2c), solvenți (c, s1, s2), temperatură (2c, t1, t2), timp de expunere la câmpul de microunde (2c,  $\theta_1$ ,  $\theta_2$ ), puterea câmpului de microunde (2c, p1, p2), activarea (c, a)] și s-a optimizat metoda de sinteză a HKUST-1 în câmp de microunde de putere, la presiune atmosferică.

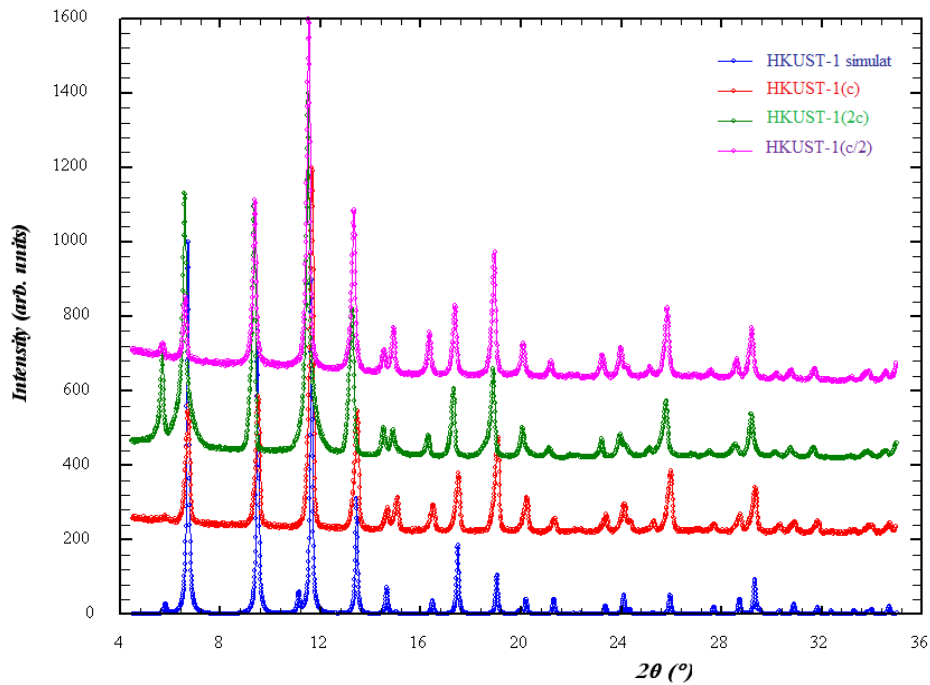
Identitatea probelor de HKUST-1, preparate în diferite condiții, a fost confirmată prin compararea difractogramei XRD în pulbere cu difractograma HKUST-1 simulată din datele de monocristal<sup>88</sup>. Compușii au fost caracterizați prin adsorbția/desorbția azotului, la temperatura azotului lichid, și analiză termogravimetrică.

De exemplu, în cazul studiului *efectului concentrației*, s-au sintetizat probele notate HKUST-1(c), HKUST-1(2c) și HKUST-1(c/2). Gradul ridicat de corespondență între difractogramele de raze X în pulbere ale probelor (c), (2c) și (c/2) și difractograma simulată din datele de monocristal<sup>88</sup> confirmă obținerea structurii metal-organice cristaline (figura II.2.1.3.7). Proba (2c) are cristalite de dimensiuni mai mici, deoarece reflexiile Bragg sunt mai largi decât cele ale probelor (c) și (c/2).

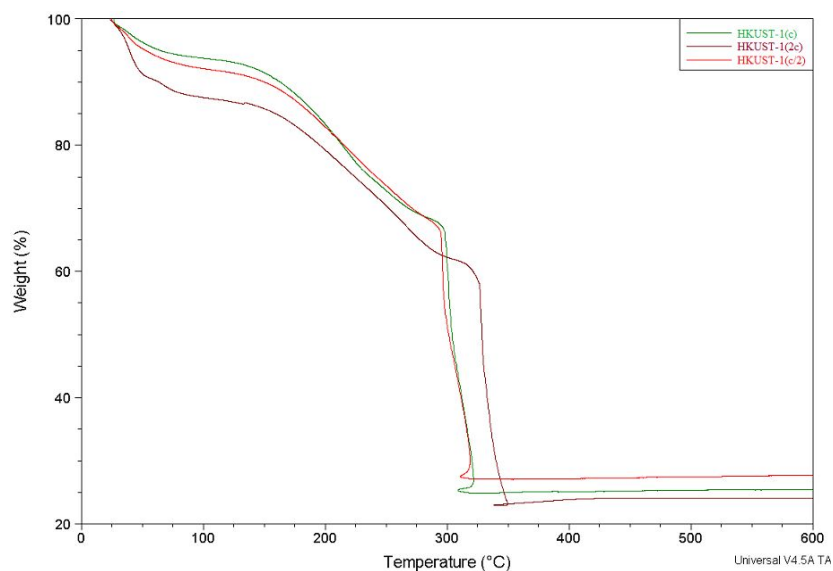
Comportamentul termic al celor trei probe este asemănător (Fig. II.2.1.3.8.). HKUST-1(c) și HKUST-1(c/2) se comportă aproape identic și se descompun termic în intervalul 290-325°C. Curba TGA a compusului HKUST-1(2c) are un parcurs paralel celorlalte două, iar descompunerea structurii are loc între 310 și 350°C.

Izotermele de adsorbție a  $N_2$  ale celor trei probe au fost măsurate volumetric, la 77K, după o degazare la 200°C timp de 3 ore. După cum se observă în figura II.2.1.3.9, probele HKUST-1(c) și HKUST-1(2c) au izoterme de adsorbție de tip I, adică

ambii compuși sunt microporoși. În cazul HKUST-1(c/2), izoterma de adsorbție este de tip II. Acest tip de izotermă este asociat cu adsorbția monostrat-multistrat pe suprafețele



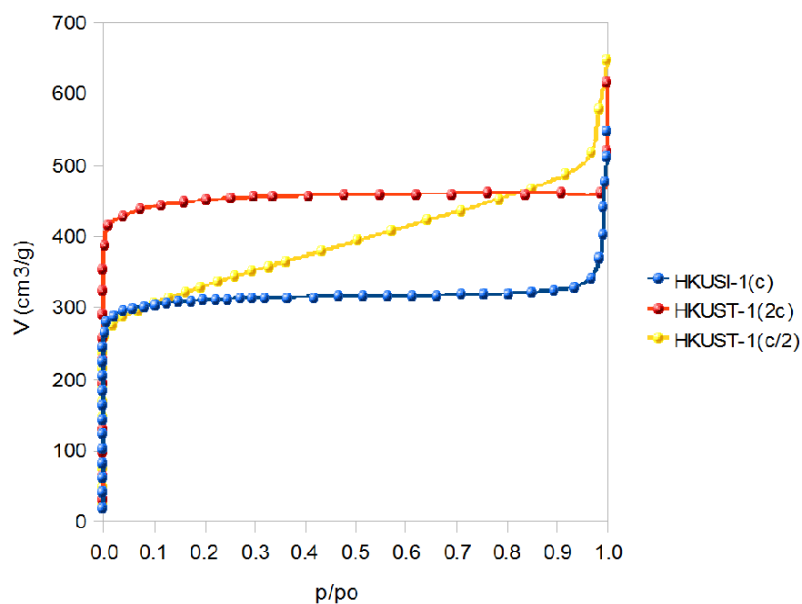
**Fig. II.2.1.3.7** Compararea difractogramelor de raze X în pulbere ale HKUST-1(c) (roșu), HKUST-1(2c) (verde) și HKUST-1(c/2) (violet) cu difractograma simulată din datele cristalografice (albastru)<sup>88</sup>.



**Fig. II.2.1.3.8.** Termogramele HKUST-1(c) (verde), HKUST-1(2c) (maron) și HKUST-1(c/2) (roșu)



pulberilor neporoase, macroporoase sau, la limită, microporoase<sup>101</sup>. Izoterma HKUST-1(c/2) este liniară în intervalul  $p/p_0$  0.0416-0.9157, ceea ce indică formarea prin adsorbție a unui strat care se îngroșă pe măsură ce presiunea relativă crește spre 1. Fiecare din cele trei izoterme prezintă histereză de tip  $H_1$  caracteristică adsorbentilor cu o distribuție îngustă a porilor uniformi.



**Fig. II.2.1.3.9** Izotermele de adsorbție a  $N_2$  în HKUST-1(c) (albastru), HKUST-1(2c) (roșu) și HKUST-1(c/2) (galben), la 77K

Din izotermele de adsorbție a  $N_2$  la 77K s-au estimat suprafețele specifice BET și Langmuir și volumele specifice ale porilor tuturor probelor HKUST-1 sintetizate. Cele mai mari valori s-au înregistrat în cazul probei HKUST-1(2c) (tabel II.2.1.3.3)

**Tabel II.2.1.3.3** Caracteristicile texturale ale HKUST-1(2c)

Nr. crt.	Compus	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$S_{Langmuir}$ ( $m^2/g$ )	$V_{pori}$ ( $cm^3/g$ )
2	HKUST-1(2c)	1736	2005	0.71

Condițiile optime pentru sinteza HKUST-1 prin activare cu microunde la presiune atmosferică sunt:

- concentrații 0.1M de acid trimesic în amestec de solvenți DMF:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:H<sub>2</sub>O=1:1:1;
- factor de umplere a pulsului de 40%,
- temperatura de 70°C,
- durată totală de expunere 10 minute,
- purificare cu DMF anhidru și activare cu CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhidru.

## II.2.2 Gradul de umplere al autoclavei în sinteza solvotermică a MOF-5

Pentru MOF-5, au fost raportate valori diferite pentru suprafața specifică și volumul porilor, fapt ce poate fi explicat prin influența condițiilor sintetice (concentrație, solvenți, temperatură, durata reacției, metoda de purificare și activare) asupra proprietăților fizico-chimice ale produsului.

Am constatat că un alt factor care influențează proprietățile produsului este gradul de umplere a autoclavei<sup>103</sup>. S-au sintetizat patru probe, notate MOF-5(a), MOF-5(b), MOF-5(c) și MOF-5(d), pornind de la amestecuri de reacție obținute din reactanți și solvenți identici, în același raport stoichiometric între ei, dar la grade de umplere a autoclavei de 0.196, 0.365, 0.551, respectiv 0.926.

Probele (a), (b) și (c) sunt MOF-5 fapt confirmat prin compararea difractogramelor de raze X în pulbere cu difractograma simulată din datele de monocristal<sup>88</sup>.

S-au măsurat izotermele de adsorbție/desorbție a N<sub>2</sub>, la 77K, pentru cele patru probe. Din datele de adsorbție s-au estimat suprafețele specifice BET și Langmuir și volumele specifice ale porilor (tabel II.2.2.1). Se observă că un grad de umplere mai mare al autoclavei are ca efect scăderea suprafeței specifice și a volumului specific al porilor probei.

**Tabel II.2.2.1** Caracteristici texturale și capacități de adsorbție a H<sub>2</sub> pentru probele MOF-5

Proba	Grd. umplere autoclavă	S <sub>BET</sub> / S <sub>Lang</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	Q <sub>H2 ads.</sub> (% masă)
MOF-5(a)	0.196	3019 / 3501	1.35	5.2, 60 bar, 77K
MOF-5(b)	0.365	2680 / 3153	1.14	4.8, 66.7 bar, 77K 0.68, 88 bar, 298K
MOF-5(c)	0.551	2151 / 2470	1.24	-
MOF-5(d)	0.926	1099 / 1235	0.41	-

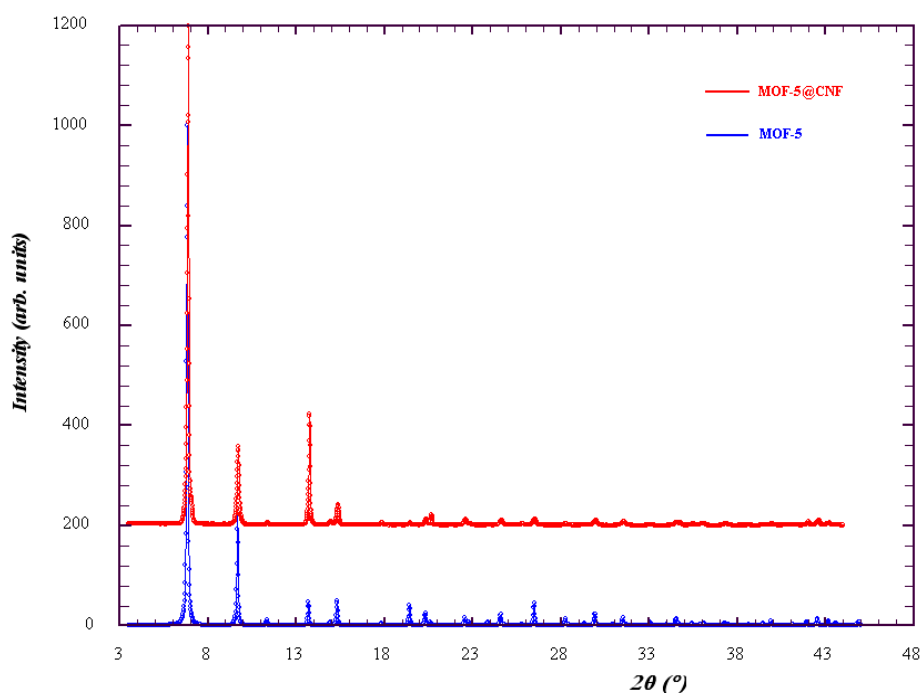
## II.2.3 Compozite (structură metal-organică)@(nanofibre de carbon)

S-au sintetizat și caracterizat două compozite noi MOF-5@CNF<sup>112</sup> și HKUST-1@CNF<sup>118</sup>.

### II.2.3.1 MOF-5@CNF

Caracterizarea MOF-5@CNF s-a făcut prin spectroscopie IR, difractometrie de raze X în pulbere, analiză termogravimetrică, adsorbția/desorbția azotului la 77K și adsorbția H<sub>2</sub> la 77K și 293K.

Difractograma de raze X în pulbere a compozitului, comparată cu difractograma simulată din datele cristalografice<sup>15</sup>, prezintă toate reflexiile Bragg caracteristice MOF-5. Deci, introducerea nanofibrelor de carbon în MOF-5 nu perturbă și nu distruge structura cristalină a structurii metal-organice.



**Figura II.2.3.1.4** Compararea difractogramei de raze X în pulbere a compozitului MOF-5@CNF cu difractograma de raze X a MOF-5 simulată din datele cristalografice<sup>15</sup>.

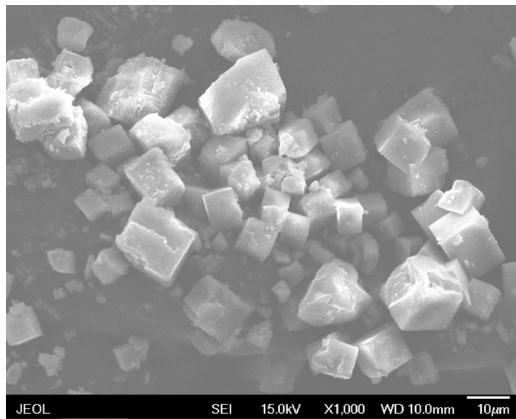
În tabelul II.2.3.1.2 sunt prezentate comparativ suprafețele specifice estimate,

**Tabel II.2.3.1.2** Compararea caracteristicilor MOF-5, CNF, MOF-5@CNF și MOFMC

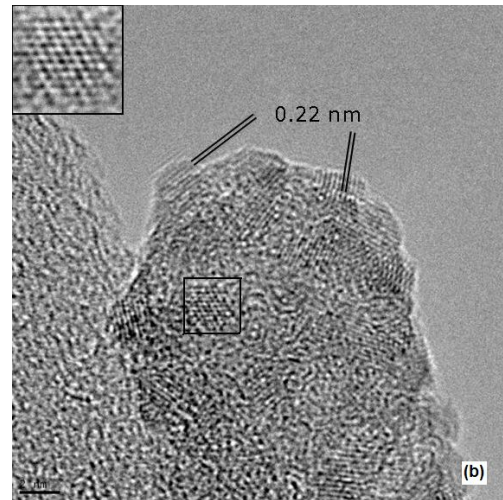
Material	S <sub>BET</sub> /S <sub>Lang.</sub> [m <sup>2</sup> /g]	Adsorbția max., 77K [%H]	Adsorbție, 298K [%H]
MOF-5(s)	2681 / 3153	4.8 (55.12 bar)	0.42 (91.0 bar)
CNF	234 / 354	0.33 (55.99 bar)	0.13 (70.0 bar)
MOF@CNF	2494 / 2856	4.11 (55.93 bar)	0.56 (93.0 bar)

BET și Langmuir, și capacitățile de adsorbție a hidrogenului pentru MOF-5(s), CNF, MOF@CNF.

Morfologia particulelor compozitului MOF-5@CNF a fost analizată prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) și microscopie de transmisie electronică (TEM).



**Figura II.2.3.1.8** Imagine SEM a MOF-5@CNF



**Figura II.2.3.1.11** Imagine TEM a structurii de pori a MOF-5@CNF

Cristalele compozitului reflectă simetria cubică și sunt bine structurate, cu muchii bine definite și fețe curate, ceea ce susține obținerea unui produs de calitate (figura II.2.3.1.8).

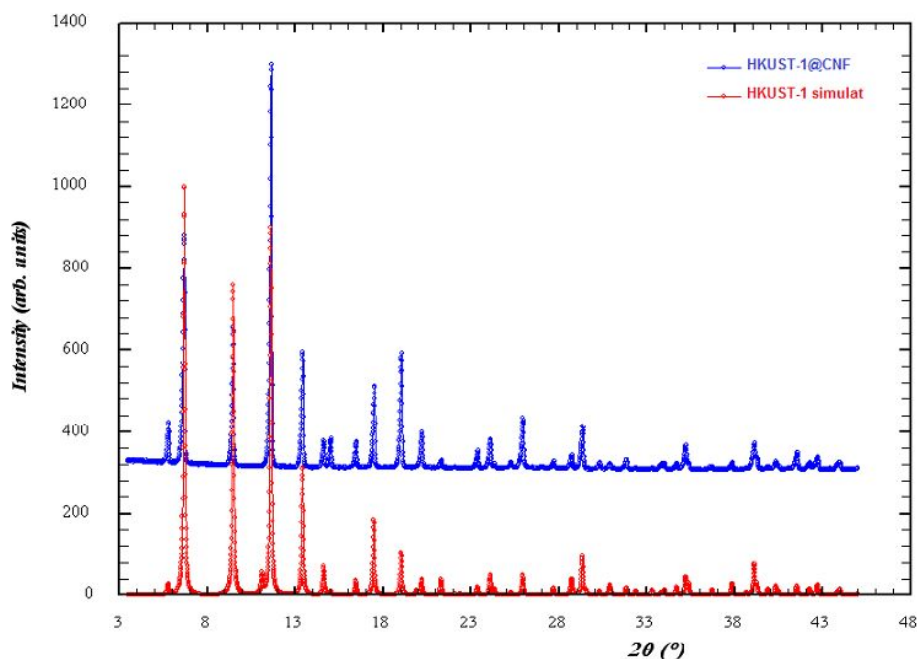
Deși nu s-a reușit obținerea imaginilor TEM ale cristalelor cubice de compozit, datorită sensibilității structurii metal-organice la fluxul de electroni, s-au obținut în premieră imagini ale structurii de pori și ale secțiunilor pătrate a porilor cubici ai MOF-5 (figura II.2.3.1.11b). S-au determinat valorile distanțelor interplanare pentru MOF-5 și nanofibrele de carbon (figura II.2.3.1.11b) folosind FFT (Fast Fourier Transform) de 0.22, respectiv 0.32 nm.

În concluzie, s-a sintetizat un nou compozit hibrid, notat MOF-5@CNF, caracterizat prin suprafață specifică și volum specific al porilor mari. Introducerea nanofibrelor de carbon în cristalele structurii metal-organice a făcut posibilă obținerea primelor imagini ale structurii de pori și secțiunii porilor MOF-5.

### II.2.3.2 HKUST-1@CNF<sup>118</sup>

Caracterizarea produsului s-a făcut prin spectroscopie IR, difractometrie de raze X în pulbere, analiză termogravimetrică, adsorbția/desorbția azotului la 77K, microscopie electronică de baleiaj (SEM) și microscopie de transmisie electronică de înaltă rezoluție (HR-TEM).

Formarea HKUST-1 în compozit este confirmată de difractograma de raze în pulbere (figura II.2.3.2.2) comparată cu difractograma simulată pentru HKUST-1<sup>88</sup>.



**Figura II.2.3.2.2** Difractograma XRD în pulbere a HKUST-1@CNF (albastru) și difractograma HKUST-1 simulată din datele cristalografice (roșu)<sup>88</sup>

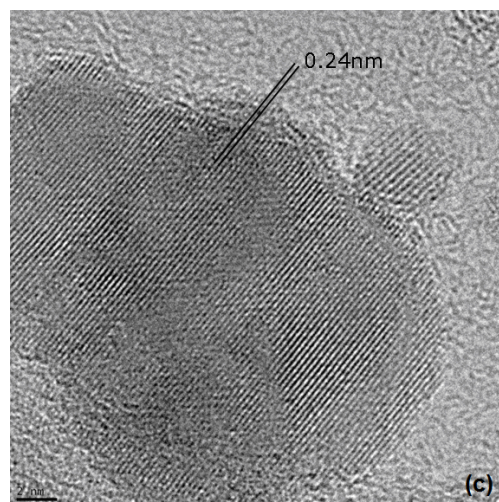
Din datele de adsorbție a azotului la 77K s-au estimat suprafețele specifice BET și Langmuir, folosind ecuațiile BET în puncte multiple și Langmuir. Astfel, s-a obținut 1270 m<sup>2</sup>/g pentru suprafața BET, 1471 m<sup>2</sup>/g pentru suprafața Langmuir și un volum specific al porilor de 0.67 cm<sup>3</sup>/g.

În figura II.2.3.2.5 se observă prezența cristalelor de formă octaedrică, specifice HKUST-1. Printre ele șerpuiesc fibre de carbon.

Figura II.2.3.2.6 prezintă imaginea TEM a succesiunii de planuri a rețelei cristaline a HKUST-1. Valoarea distanței interplanare, determinată folosind FFT, este de 0.24 nm, diferită de 0.32 nm cât s-a obținut pentru CNF.



**Figura II.2.3.2.5** Imagine SEM a HKUST-1@CNF



**Figura II.2.3.2.6** Imagine TEM a HKUST-1@CNF

În concluzie, s-a obținut și caracterizat compozitul hibrid HKUST-1@CNF. Datorită prezenței nanofibrelor de carbon, s-au înregistrat pentru prima oară imagini ale planurilor structurii cristaline și structurii de pori ale HKUST-1.

## II.2.4 Compozite (structură metal-organică)@(nanofibre de carbon) dopate cu Pd

### II.2.4.1 MOF-5@(Pd/CNF)

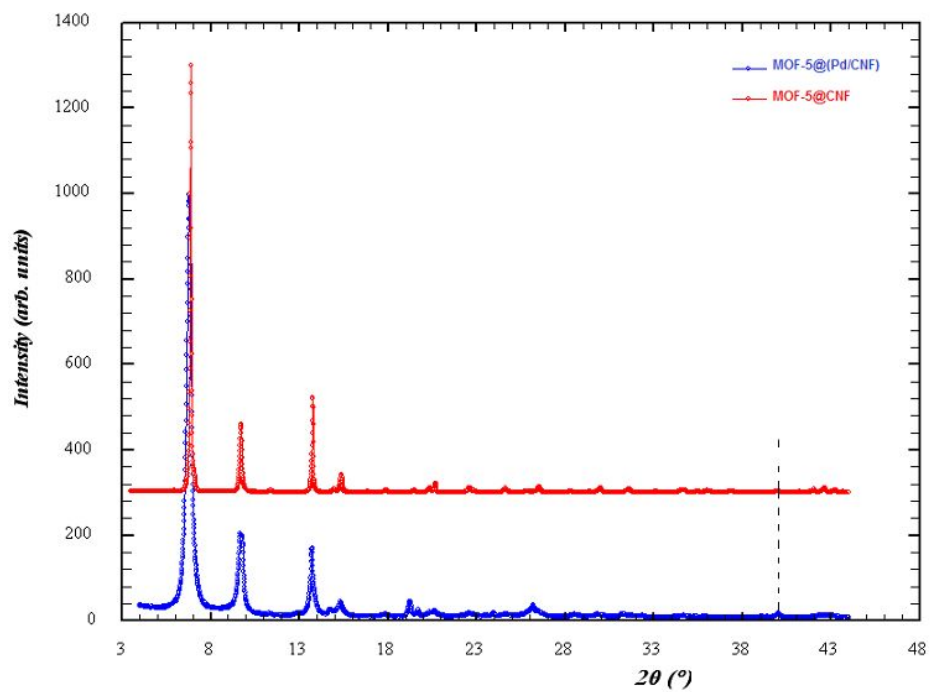
Compozitul nou MOF-5@(Pd/CNF) este varianta dopată cu Pd a compozitului MOF-5@CNF.

Identitatea produsului a fost confirmată prin difracție de raze X în pulbere (figura II.2.4.1.1). În difractograma de raze X în pulbere a MOF-5@(Pd/CNF) s-au regăsit toate reflexiile Bragg din difractograma compozitului nedopat. Difractograma compozitului dopat prezintă la  $2\theta = 40^\circ$  reflexia (111) caracteristică Pd metallic<sup>5,7</sup>.

S-au măsurat izotermele de adsorbție a N<sub>2</sub> și H<sub>2</sub> la 77K. Din datele de adsorbție a N<sub>2</sub> s-au estimat suprafețele specifice BET și Langmuir, prezentate în tabelul II.2.4.1.1, prin comparație cu varianta sa nedopată, MOF-5@CNF.

**Tabel II.2.4.1.1** Caracteristici texturale MOF-5@(Pd/CNF) și MOF-5@CNF

Material	$S_{BET} / S_{Lang.}$ ( m <sup>2</sup> /g )	$V_{pori}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$Q_{H_2 ads.}$ (% masă), 77K
MOF-5@(Pd/CNF)	1474 / 1695	0.63	2.87 (58.98 bar)
MOF-5@CNF	2494 / 2856	1.06	4.11 (70.62 bar)



**Figura II.2.4.1.1** Compararea difractogramei de raze X în pulbere a MOF-5@(Pd/CNF) (albastru) cu cea a MOF-5@CNF (roșu).

### III. Concluzii

1. S-a elaborat și optimizat o nouă metodă de sinteză a eterilor peraza coroaă folosind ca bază  $KF/Al_2O_3$ . S-au sintetizat prin această metodă 1,4,7-tris(p-toluen-sulfonil)-1,4,7-triazaciclononanul **5** și 1,4,7,10-tetrakis(p-toluen-sulfonil)-1,4,7,10-tetraazaciclododecanul **11**. Prin această metodă se evită condiționările impuse de lucrul în mediu inert și cu cantități însemnate de solvenți, presupuse de metoda Richman-Atkins. Noua metodă de sinteză este mai eficientă din punct de vedere energetic și mai prietenoasă cu mediul.

2. S-au preparat diferiți compuși macropoliciclici noi diferit substituiți pe bază de:

(a) m-xililen-bis(ciclen) compușii **21** și **24** și intermediarii **18**, **19**, **20**, **22**, **23**;

(b) m-xililen-bis(triazaciclononan) compușii **27** și **28** și intermediarul **26**.

Compușii au fost caracterizați prin analiză elementală și spectroscopie RMN ( $^1H$ - și  $^{13}C$ -) și li s-au determinat punctele de topire.

3. S-a studiat activitatea catalitică a complexului  $2NaBH_2 \cdot \{p\text{-xililen-bis}[1,4,7\text{-tris(hidroxi-etil)-ciclen]}\}$ -ul în reacția de obținerea a 2-benzil-5-oxo-hexanoatului de etil **31** din benzoil-acetatul de etil **29** și metil vinil cetona **30**, în diferiți solvenți.

4. S-a elaborat o nouă metodă de sinteză a structurilor metal-organice în câmp de microunde la presiune atmosferică. Această metodă de sinteză este mai simplă, mai rapidă și mai eficientă energetic, constituind o 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, presupune lucrul la presiune atmosferică, ceea ce reduce riscul de explozie prezentat de încălzirea azotaților și solvenților volatili. Se obțin cristale cu calități asemănătoare celor obținute prin metodele solvotermice sau hidrotermice. Sintezele, la presiune atmosferică, prin activarea cu microunde sunt selective și reproductibile.

5. S-au sintetizat prin metoda nouă de sinteză, în microunde la presiune atmosferică, MOF-5 și IRMOF-8. Identitatea probelor a fost confirmată prin compararea difractogramelor XRD în pulbere cu difractogramele simulate din datele de monocristal. Compușii au fost caracterizați prin spectrometrie vibrațională, adsorbția/desorbția azotului, la temperatura azotului lichid, și analiză termogravimetrică.



6. S-a studiat efectul diferiților parametrii sintetici [concentrație (probele c/2, c, 2c), solvenți (c, s1, s2), temperatură (2c, t1, t2), timp de expunere la câmpul de microunde (2c,  $\theta_1$ ,  $\theta_2$ ), puterea câmpului de microunde (2c, p1, p2), activarea (c, a)] și s-a optimizat metoda nouă de sinteză a HKUST-1 în câmp de microunde de putere, la presiune atmosferică. Identitatea probelor a fost confirmată prin compararea difractogramelor XRD în pulbere cu difractogramele simulate din datele de monocristal. Compușii au fost caracterizați prin spectrometrie IR, adsorbția/desorbția azotului la 77K și analiză termogravimetrică.

7. S-a elaborat un procedeu de obținere a unui noi tip de compozite (structuri metal-organice poroase)@(structuri de carbon).

8. S-au preparat compozitele noi MOF-5@CNF și HKUST-1@CNF. Caracterizarea compozitelor s-a făcut prin difracție de raze X în pulbere, spectrometrie IR, adsorbția/desorbția N<sub>2</sub> la 77K, adsorbția H<sub>2</sub> la 77K și la 298K. Morfologia particulelor celor două compozite a fost analizată prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) și microscopie de transmisie electronică (TEM).

9. Introducerea nanofibrelor de carbon în cristalele MOF-5 a făcut posibilă obținerea primelor imagini ale structurii de pori și secțiunii porilor MOF-5.

10. Datorită prezenței nanofibrelor de carbon, s-au înregistrat pentru prima oară imagini ale planurilor structurii cristaline și structurii de pori ale HKUST-1.

11. S-a preparat compozitul nou MOF-5@(Pd/CNF), varianta dopată a compozitului MOF-5@CNF. Compozitul a fost caracterizat prin difracție de raze X în pulbere, adsorbția/desorbția N<sub>2</sub> la 77K și adsorbția H<sub>2</sub> la 77K.

## **Bibliografie selectivă:**

### **I. Contribuții la chimia eterilor peraza coroană:**

4. Richman, J. E.; Atkins, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 2268;
29. Tabushi, I.; Okino, H.; Koroda, Y *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4339;
34. Kodama, M.; Kimura, E. *J. Chem. Soc., Daltona Trans.* **1981**, 694;
39. Krakowiak, K. E.; Bradshaw, J. S.; Dalley, N. K.; Jiang, W. W.; Izatt, R. M. *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 2897;
42. Kuo, P. L.; Miki, M.; Ikeda, I.; Okahara, M. *Tetrahedron Lett.* **1978**, 4273;
60. Yamawaki, J.; Ando, T. *Chem. Letts.* **1979**, 755;
77. Ando, T.; Clark, J.H.; Cork, D.G.; Hanafusa, T.; Ichihara, J.; Kimura, T. *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28(13), 1421;
78. Ando, T. *Acid-base catalysis II: Proceedings of the International Symposium on Acid-base catalysis II, Sapporo-Japan 1994*, Kodansha, Tokyo and Elsevier, Amsterdam;
80. **Blăniță, G.**; Bucșa, M.; Vlassa, M. *Synthetic Commun.* **2006**, 36, 1569;
85. **Blăniță, G.**; Bucșa, M.; Coroș, M.; Vlassa, M. *Rev. Roumaine de Chimie* **2008**, 53(1), 15;
86. Fabbrizzi, L.; Kaden, T.A.; Perotti, A.; Seghi, B.; Siegfried, L. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 321-327;
88. Custelcean, R.; Vlassa, M.; Jackson, J.E. *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 302;
89. Akkaya, E.U., Huston, M.E., Czarnik, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3590;
90. **Blăniță, G.**; Vlassa, M. *Rev. Chim.* **2006**, 57(2), 167;
91. **Blăniță, G.**; Vlassa, M. *Rev. Chim.* **2005**, 56(9), 962;

### **II. Contribuții la chimia structurilor metal-organice:**

1. Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Nori, S.I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 2334;
2. Rowsell, J.L.C.; Yaghi, O.M. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2004**, 73, 3;
3. Mueller, U.; Schubert, M.; Teich, F.; Puetter, H.; Schierle-Arndt, K.; Pastre, J. *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 626;
5. Abrahams, B.F.; Hoskins, B.F., Michail, D.M.; Robson, R. *Nature* **1994**, 369, 727;
7. Janiak, C, *Dalton Trans.* **2003**, 2781;

8. Moulton, B.; Zaworotko, M.J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1629;
11. Tranchemontagne, D.J.; Mendoza-Cortes, J.L.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O.M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1257;
14. Kaye, S.S.; Dailly, A.; Yaghi, O.M.; Long, J.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14176;
15. Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi O.M. *Science* **2002**, *295*, 469;
17. Furukawa, H.; Miller, M.A.; Yaghi, O.M. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3197;
18. Furukawa, H.; Ko, N.; Go, Y.B.; Aratani, N.; Choi, S.B.; Choi, E.; Yazaydin, Ö.; Snurr, R.Q.; O'Keeffe, M.; Kim, J.; Yaghi, O.M. *Science* **2010**, *329*, 424;
19. U.S. DOE Energy Efficiency and Renewable Energy (EERE)  
(<http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/storage.pdf>);
21. Koh, F.; Wong-Foy, A.; Matzger, A.J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4184;
22. Rowsell, J.L.C.; Yaghi, O.M. *Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1304;
23. Latroche, M.; Surble, S.; Serre, C.; Mellot-Draznieks, C.; Llewellyn, P.L.; Lee, J.-H.; Chang, J.-S.; Jung, S.H.; Férey, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 8227;
77. **Blăniță, G.**; Ardelean, O.N.; Lupu, D.M.; Surducan, E.; Borodi, G.; Vlassa, M.; Mișan, I.; Coldea, I.D.; Biriș, A.R.; Popeneciu, G.; Surducan V. *Cerere de brevet de inventie nr. A/00737*, 18 septembrie **2009**;
78. Surducan, E.; Surducan, V. *Brevet RO-122063*, 28 noiembrie **2008**;
88. Chui, S.S.-Y.; Lo, S.M.-F.; Charmant, J.P.H.; Guy Orpen, A.; Williams I.D. *Science* **1999**, *283*, 1148;
101. Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. *Adsorption by powders and porous solids – Principle, Methodology and Applications*, Academic Press Publishers, Londra, **1999**;
103. **Blăniță, G.**; Lupu, D.M.; Lazăr, M.; Biriș, A.R.; Pașcalău, V.; Ardelean, O.; Coldea, I.; Mișan, I.; Popeneciu, G.; Vlassa, M. *Journal of Physics: Conference Serie (JPCS)* **2009**, *182*, 012047;
112. **Blăniță, G.**; Lupu, D.M.; Vlassa, M.; Biriș, A.R.; Mișan, I.; Popeneciu, G.; Coldea, I.D.; Ardelean, O.N. *Cerere de brevet de inventie nr. A/00400 din 21.05.2009*;
118. **Blăniță, G.**; Lupu, D.M.; Ardelean, O.N.; Lazăr, M.D.; Borodi, G.; Vlassa, M.; Mișan I.; Coldea, I.D.; Biriș, A.R.; Popeneciu, G. *Cerere de brevet de inventie nr. A/00758 din 24.09.2009*;