

República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 0715108-0 A2**

(22) Data de Depósito: 13/07/2007  
(43) Data da Publicação: 19/03/2013  
(RPI 2202)



(51) *Int.Cl.:*  
C07F 1/00

**(54) Título:** PROCESSO PARA PREPARAR UM MATERIAL DE ESTRUTURA ORGANOMETÁLICA POROSA

**(30) Prioridade Unionista:** 27/07/2006 EP 06117958.6

**(73) Titular(es):** Basf SE

**(72) Inventor(es):** Cristoph Kiener, Faruk Özkirim, Markus Schubert, Markus Tonigold, Ulrich Müller

**(74) Procurador(es):** Momsen, Leonardos & CIA.

**(86) Pedido Internacional:** PCT EP2007057252 de 13/07/2007

**(87) Publicação Internacional:** WO 2008/012216 de 31/01/2008

**(57) Resumo:** PROCESSO PARA PREPARAR UM MATERIAL DE ESTRUTURA ORGANOMETÁLICA POROSA. A presente invenção refere-se a processo para produzir um material de estrutura organometálica, porosa contendo um primeiro e pelo menos um segundo composto orgânico pelo menos bidentado coordenadamente ligado a pelo menos um íon de cobre, incluindo as etapas a seguir: (a) reação de uma mistura de reação na fase líquida compreendendo pelo menos um composto de cobre e o primeiro composto orgânico pelo menos bidentado para formar um produto intermediário complexo que contém pelo menos um íon de cobre e o primeiro composto orgânico pelo menos bidentado, segundo o qual o primeiro composto orgânico pelo menos bidentado deriva de um ácido dicarboxílico e tem uma estrutura de hidrocarboneto, e (b) reação do produto intermediário complexo com pelo menos o segundo composto orgânico pelo menos bidentado, segundo o qual pelo menos o segundo composto orgânico pelo menos bidentado é um hidrocarboneto saturado ou insaturado monocíclico, bicíclico ou policíclico opcionalmente substituído em que pelo menos dois átomos de carbonos do anel são substituídos por heteroátomos selecionados do grupo que consiste de N, O e S, segundo a qual a mistura de reação na etapa (a) compreende menos que um excesso de 3 vezes de ácido fórmico 25 baseado no cobre usado no composto de cobre.

## “PROCESSO PARA PREPARAR UM MATERIAL DE ESTRUTURA ORGANOMETÁLICA POROSA”

### DESCRIÇÃO

5 A presente invenção se refere a um processo para preparar um material de estrutura organometálica porosa que compreende pelo menos dois compostos orgânicos os quais são coordenados por íons de cobre.

10 Materiais de estrutura organometálica porosa são geralmente conhecidos na técnica e têm sido propostos para várias aplicações. Tais aplicações são, por exemplo, o armazenamento, separação ou liberação controlada de substâncias químicas, por exemplo, gases, ou no campo da catálise. Aqui, a porosidade do material de estrutura organometálica em particular exerce um papel decisivo. É igualmente importante na preparação de tais materiais de estrutura organometálica para fornecer processos os quais tornam possível fornecer estruturas com alta reprodutibilidade em respeito de  
15 suas propriedades, em particular sua superfície específica.

Materiais de estrutura organometálica porosa são tipicamente formados por um íon de metal e um ligante polidentado, resultando na formação de uma estrutura multidimensional a qual ou se estende infinitamente como um polímero ou, dependendo da escolha dos ligantes,  
20 como poliedro.

Materiais de estruturas uni-, bi- e tridimensionais são também possíveis aqui.

Dependendo da aplicação, a eficiência do material de estrutura organometálica porosa pode ser otimizada pela escolha apropriada do ligante  
25 e do íon de metal.

Existem, portanto, várias propostas na literatura as quais descrevem muitos ligantes e metais.

Um grupo interessante de materiais de estrutura organometálica porosa é baseado no cobre como íon de metal, com dois

compostos orgânicos sendo usados como ligante. Aqui, o primeiro composto orgânico é tipicamente um ácido dicarboxílico com o qual o cobre pode formar um material de estrutura organometálica porosa bi-dimensional. Adição de um outro ligante, o qual é tipicamente baseado em amina, permite  
5 uma estrutura tridimensional ser formada pela coordenação desse segundo composto como consequência desse segundo composto formar ligações entre as camadas propriamente bidimensionais pela complexação do cobre.

Um exemplo de tal um sistema é um complexo de cobre com ácido tereftálico e trietilenodiamina.

10 Para preparar esses materiais de estrutura organometálica porosa, um composto de cobre, tipicamente sulfato de cobre pentahidratado, é usado como material de partida. Além disso, ácido tereftálico é adicionado, com a reação nessa etapa ocorrendo na presença de ácido fórmico.

15 A função do ácido fórmico é permitir a formação de um material de estrutura organometálica apropriado que é então contatado com trietilenodiamina na segunda etapa de modo a formar o material de estrutura organometálica porosa descrito acima.

Aqui, o ácido fórmico serve como um tipo de auxiliar para a precipitação, mas na técnica anterior é empregado em grande excesso baseado  
20 no cobre usado.

Desse modo, por exemplo, JP-A 2005/093181 descreve a preparação de Cu-BDC-TEDA com o ácido fórmico sendo usado em um excesso de 95 vezes. A estrutura obtida nessa forma é adequada para o armazenamento de gases, em particular hidrogênio. Entretanto, JP-A  
25 2005/093181 propõe usar ligantes heterocíclicos baseados em tetrazina no lugar do ácido tereftálico como ligante aromático. Como consequência, a reação com trietilenodiamina pode ser realizada de forma bem sucedida sem uso de ácido fórmico. Isso é considerado ser requerido somente quando nenhum ligante heterocíclico é usado. A razão para isso pode desse modo ser

que a formação de um primeiro produto intermediário complexo é mais facilmente possível, de modo que a reação subsequente com trietilenodiamina é menos problemática do que seria possível se, por exemplo, ácido tereftálico fosse usado.

5                   A preparação de Cu-BDC-TEDA como material de estrutura organometálica porosa é também descrita por K. Seki et al., J. Phys. Chem. B 106 (2002), 1380-1385. Aqui um excesso de 43 vezes de ácido fórmico sobre cobre é usado.

10                   Finalmente, JP-A 2004/305985 descreve o material de estrutura organometálica descrito acima, com ácido fórmico sendo usado em um excesso de 7 vezes nesse caso. O material obtido é adequado para o armazenamento de gás liquefeito.

15                   Embora existam vários processos para preparar os materiais de estrutura organometálica descritos acima, continua existindo uma necessidade de processos alternativos em que, em particular, um aumento indexado é possível e os quais são adequados para fornecer o material de estrutura organometálica desejado em uma forma reprodutível, em particular em relação a sua superfície específica.

20                   É, portanto, um objeto da presente invenção fornecer tal um processo.

Esse objeto é obtido por um processo para preparar um material de estrutura organometálica porosa que compreende um primeiro e pelo menos um segundo composto orgânico pelo menos bidentado coordenado por pelo menos um íon de cobre, o qual compreende as etapas

25                   (a) reação de uma mistura de reação na fase líquida compreendendo pelo menos um composto de cobre e o primeiro composto orgânico pelo menos bidentado para formar um produto intermediário complexo que compreende pelo menos um íon de cobre e o primeiro composto orgânico pelo menos bidentado, com o primeiro composto orgânico

pelo menos bidentado sendo derivado de um ácido dicarboxílico e tendo uma estrutura principal o qual é um hidrocarboneto, e

(b) reação do produto intermediário complexo com pelo menos o segundo composto orgânico pelo menos bidentado, com o segundo pelo menos o segundo composto orgânico pelo menos bidentado sendo um hidrocarboneto saturado ou insaturado monocíclico, bicíclico ou policíclico opcionalmente substituído em que pelo menos dois carbonos do anel foram substituídos por heteroátomos selecionados do grupo que consiste de N, O e S.

segundo a qual a mistura de reação na etapa (a) compreende menos que um excesso de 3 vezes de ácido fórmico baseado no cobre do composto de cobre usado.

Surpreendentemente foi revelado que, em particular, um uso reduzido de ácido fórmico e muito preferivelmente omissão de ácido fórmico na preparação dos materiais de estrutura organometálica descritos acima leva a essas estruturas sendo obtidas com altas áreas de superfície específicas e uma alta reprodutibilidade de tais estruturas sendo capazes de ser alcançadas. A presunção na técnica anterior que a presença de ácido fórmico ou outros ácidos monocarboxílicos é necessária para ser capaz de obter os materiais de estrutura organometálica porosa descritos acima em uma forma apropriada pode ser superada pelo presente processo de acordo com a invenção.

O processo da invenção para preparar um material de estrutura organometálica porosa que compreende um primeiro e pelo menos um segundo composto orgânico pelo menos bidentado coordenado por pelo menos um íon de cobre compreende pelo menos duas etapas.

Na etapa a), uma mistura de reação que compreende pelo menos um composto de cobre e o primeiro composto orgânico pelo menos bidentado é reagido na fase líquida. A reação forma um produto intermediário complexo a qual compreende pelo menos um íon de cobre e o primeiro

composto orgânico pelo menos bidentado.

O composto de cobre usado é um composto de cobre (I) ou cobre (II). É preferivelmente um composto de cobre (II). Preferência particular é dada ao composto de cobre estando presente na forma de um sal.

5 Em particular, esse sal é um sal de cobre inorgânico.

O composto de cobre (II) é preferivelmente selecionado do grupo que consiste de sulfato, brometo, cloreto, carbonato de cobre (II) e seus hidratos. É igualmente possível usar nitrato de cobre (II) ou seu hidrato.

10 Preferência particular é dada a sulfato de cobre (II) e seu monohidrato ou pentahidrato.

Compostos de cobre (I) preferidos são igualmente aqueles compostos listados para cobre (II), isto é, sulfato, brometo, cloreto, carbonato, nitrato e seus hidratos.

15 Em contraste com a técnica anterior, menos que um excesso de 3 vezes de ácido fórmico baseado em cobre dos compostos de cobre usados é empregado na etapa a) do processo da invenção para preparar um material de estrutura organometálica porosa.

20 Para o propósito da presente invenção, o termo “excesso” é a relação da quantidade molar de ácido fórmico, formato ou a soma das quantidades molares de ácido fórmico e formato para a quantidade molar de cobre do composto de cobre quando essa relação é  $> 1$ . Conseqüentemente, uma quantidade estequiométrica está presente quando a relação é  $< 1$ . De acordo com a presente invenção, uma quantidade estequiométrica está, assim, presente quando o valor para o excesso é  $< 1$ .

25 Para os propósitos da presente invenção, o excesso tem de ser menor que um excesso de 3 vezes de ácido fórmico baseado no cobre dos compostos de cobre usados. O excesso é mais preferivelmente menor que um excesso de 2 vezes. É ainda mais preferido para uma quantidade estequiométrica de ácido fórmico baseado no cobre usado a estar presente.

Ainda mais preferivelmente, nenhum ácido fórmico é usado na etapa (a) do processo da invenção para preparar um material de estrutura organometálica porosa.

Para os propósitos da presente invenção, a expressão “nenhum ácido fórmico” significa que a relação da quantidade molar de ácido fórmico, formato ou a soma das quantidades molares de ácido fórmico e formato para a quantidade molar de cobre do composto de cobre tem um valor o qual é  $< 1000$  ppm, preferivelmente menos que 10 ppm, ainda mais preferivelmente menos que 1 ppm.

Além disso, preferência é dada, para os propósitos da presente invenção, a proporção de ácido fórmico sendo menos que 2% em peso, mais preferivelmente menos que 1% em peso, ainda mais preferivelmente menos que 0,1% em peso e em particular menos que 0,01% em peso, em cada caso baseado no peso total da mistura de reação.

Em particular, a expressão “nenhum ácido fórmico” significa que a presença de ácido fórmico ou formato não pode ser detectada por pelo menos um método de detecção o qual é adequado em princípio. Vários métodos de detecção comuns podem ser usados para detectar ácido fórmico. Exemplos são espectroscopia por UV, espectroscopia por IR, espectroscopia por ressonância magnética nuclear, espectrometria de massa, detecção por ionização de chama e outros métodos.

Além disso, outra preferência é dada a não somente ácido fórmico ou formato ou ambos não estando presente nas quantidades indicadas acima no processo da invenção para preparar um material de estrutura organometálica porosa, mas outros ácidos monocarboxílicos ou seus carboxilatos ou ambos estando presentes nas quantidades molares indicadas para ácido fórmico.

Ácidos monocarboxílicos os quais podem ser mencionados por meio de exemplo são ácido benzóico, ácido acético, ácido propiônico, ácido

butírico, ácido acrílico e ácido metacrílico.

Na etapa a) do processo da invenção para preparar um material de estrutura organometálica porosa, a reação ocorre na presença de um primeiro composto orgânico pelo menos bidentado.

5                   Aqui, o primeiro composto orgânico pelo menos bidentado é derivado de um ácido dicarboxílico e tem uma estrutura principal o qual é um hidrocarboneto.

Para os propósitos da presente invenção, o termo “derivado” significa que o ácido dicarboxílico pode estar presente na forma totalmente desprotonada ou parcialmente desprotonada na estrutura. Além disso, o ácido dicarboxílico pode compreender um substituinte ou uma pluralidade de substituintes independentes. Exemplos de tais substituintes são  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{NH}(\text{CH}_3)$ ,  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{CN}$  e haletos. Além disso, o termo “derivado” significa, para os propósitos da presente invenção, que o ácido dicarboxílico pode também estar presente na forma dos análogos de enxofre correspondentes. Análogos de enxofre são os grupos funcionais  $-\text{C}(=\text{O})\text{SH}$  e seu tautômetro e  $\text{C}(=\text{S})\text{SH}$  o qual pode ser usado no lugar de um ou mais grupos de ácido carboxílico. Além disso, o termo “derivar” significa, para os propósitos da presente invenção, que uma ou mais funções do ácido carboxílico pode ser substituída por um grupo de ácido sulfônico ( $\text{SO}_3\text{H}$ ). Além disso, um grupo de ácido sulfônico pode igualmente estar presente em adição as duas funções de ácido carboxílico.

Em adição aos grupos funcionais mencionados acima, o ácido dicarboxílico compreende uma estrutura principal orgânico ou um composto orgânico para o qual esses são ligados. Os grupos funcionais acima mencionados podem em princípio ser ligados a qualquer composto orgânico contanto que ele assegure que esse composto orgânico que tem grupos funcionais seja capaz de formar uma ligação coordenada para produzir a estrutura e seja uma hidrocarboneto.

O primeiro composto orgânico é preferivelmente derivado de um composto alifático saturado ou insaturado ou um composto aromático ou um composto ambos alifático e aromático.

5 O composto alifático ou a parte alifática do composto ambos alifático e aromático pode ser linear e/ou ramificado e/ou cíclico, com uma pluralidade de anéis por composto também sendo possível. Além disso, o composto alifático ou a parte alifática do composto ambos alifático e aromático preferivelmente compreende de 1 a 18, mais preferivelmente de 1 a 14, mais preferivelmente de 1 a 13, mais preferivelmente de 1 a 12, mais  
10 preferivelmente de 1 a 11 e particularmente preferivelmente de 1 a 10 átomos de carbono, por exemplo, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10 átomos de carbono. Preferência particular é dada a, entre outros, metano, adamantano, acetileno, etileno ou butadieno.

O composto aromático ou parte aromática do composto ambos  
15 aromático e alifático pode ter um ou mais anéis, por exemplo, dois, três, quatro ou cinco anéis, com os anéis sendo capazes de estar presentes separadamente um do outro e/ou pelo menos dois anéis sendo capazes de estar presentes na forma fundida. O composto aromático ou a parte aromática do composto ambos alifático e aromático particularmente preferivelmente tem  
20 um, dois ou três anéis, com um ou dois anéis sendo particularmente preferidos. Outra preferência é dada ao composto aromático ou a parte aromática do composto ambos aromático e alifático que compreende um ou dois anéis C<sub>6</sub>, com no caso de dois anéis esses estando também presentes ou separadamente um do outro ou na forma fundida. Menção particular pode ser  
25 feita a benzeno, naftaleno, pireno e dihidropireno como compostos aromáticos.

Hidrocarbonetos particularmente preferidos são benzeno, naftaleno, bifenil, pireno, dihidropireno e eteno.

Por exemplo, o primeiro composto orgânico é derivado de um

ácido dicarboxílico tais como ácido oxálico, ácido succínico, ácido tartárico, ácido 1,4-butanodicarboxílico, ácido 1,4-butanodicarboxílico, ácido 1,6-hexanodicarboxílico, ácido decanodicarboxílico, ácido 1,8-heptadecanodicarboxílico, ácido 1,9-heptadecanodicarboxílico, ácido 5 heptadecanodicarboxílico, ácido acetilenodicarboxílico, ácido 1,2-benzenodicarboxílico, ácido 1,3-benzenodicarboxílico, ácido 1,3-butadieno-1,4-dicarboxílico, ácido 1,4-benzenodicarboxílico, ácido 4,4'-diaminofenilmetano-3,3'-dicarboxílico, ácido preileno-3,9-dicarboxílico, ácido perilenodicarboxílico, ácido 3,5-ciclohexanodieno-1,2-dicarboxílico, 10 ácido octadicarboxílico, ácido pentano-3,3-dicarboxílico, ácido 4,4'-diamino-1,1'-bifenil-3,3'-dicarboxílico, ácido benzidina-3,3'-dicarboxílico, ácido 1,1'-binaftildicarboxílico, ácido 1,4,5,6,7,7-hexacloro-5-norborneno-2,3-dicarboxílico, ácido fenilnodianodicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido naftaleno-1,8-dicarboxílico, ácido 15 hidroxibenzofenonadicarboxílico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 1,3-adamantanodicarboxílico, ácido 1,8-naftalenodicarboxílico, ácido 2,3-naftalenodicarboxílico, ácido 8-metoxi-2,3-naftalenodicarboxílico, ácido 8-nitro-2,3-naftalenodicarboxílico, ácido antraceno-2,3-dicarboxílico, ácido 5-terc-butil-1,3-benzenodicarboxílico, 20 ácido 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico, ácido tetradecanodicarboxílico, ácido 1,7-heptadecanodicarboxílico, ácido 5-hidroxi-1,3-benzenodicarboxílico, ácido 2,5-dihidroxibenzeno-1,4-dicarboxílico, ácido 1-noneno-6,9-dicarboxílico, ácido eicosenodicarboxílico, ácido 4,4'-dihidroxidifenilmetano-3,3'-dicarboxílico, ácido ciclohexeno-2,3-dicarboxílico, ácido 2-25 nitrobenzeno-1,4-dicarboxílico, ácido heptano-1,7-dicarboxílico, ácido ciclobutano-1,1-dicarboxílico, ácido 1,14-tetradecanodicarboxílico, ácido 5,6-dehidronorborano-2,3-dicarboxílico ou ácido camfordicarboxílico.

Além disso, o primeiro composto orgânico é mais preferivelmente um dos ácidos dicarboxílicos mencionados acima por meio

de exemplo como tal.

Ácidos dicarboxílicos particularmente preferidos são ácido tereftálico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico, ácido 1,5-naftalenodicarboxílico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 1,5-bifenildicarboxílico, ácido 4,4'-beifenildicarboxílico, ácido fumárico, ácido isoftálico. Preferência muito particular é dada a ácido tereftálico e ácido 2,6-naftalenodicarboxílico.

A reação na etapa (a) do processo da invenção para preparar um material de estrutura organometálica porosa fornece um produto intermediário complexo o qual compreende o primeiro composto orgânico pelo menos bidentado e pelo menos um íon de cobre.

Após a preparação, o produto intermediário complexo poroso cristalino está geralmente presente na forma de cristais primários no líquido mãe.

Após a preparação do produto intermediário complexo, a estrutura sólida do produto intermediário complexo pode ser separada de seu líquido mãe. Essa separação pode em princípio ser realizada por todos métodos adequados. O intermediário é preferivelmente separado pela separação sólido-líquido, centrifugação, extração, filtração, filtração por membrana, filtração por fluxo cruzado, diafiltração, ultrafiltração, floculação usando floculantes tais como auxiliares não iônicos, catiônicos e/ou aniônicos, troca de pH pela adição de aditivos tais como sais, ácidos ou bases, flutuação, secagem por pulverização, granulação por pulverização, ou evaporação do líquido mãe em temperaturas elevadas e/ou sob pressão reduzida e concentração do sólido.

A separação pode ser seguida por pelo menos uma etapa de lavagem adicional, pelo menos uma etapa de secagem adicional e/ou pelo menos uma etapa de calcinação adicional.

Se etapa (a) no processo da invenção é seguida por pelo menos uma etapa de lavagem, lavagem é preferivelmente realizada usando pelo

menos um dos solventes usados na reação na etapa (a).

Solventes adequados para etapa (a) do processo da invenção são, por exemplo, N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-diethylformamida (DEF) ou N,N-dimetilacetamida (DMAc). Esses podem preferivelmente também ser usados como uma mistura com álcoois tais como metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, cetonas tais como acetona, metil etil cetona ou água.

Preferência é dada para introduzir o primeiro composto orgânico pelo menos bidentado em DMF, DEF ou DMAc na mistura de reação e introduzindo o composto de cobre junto com o álcool, acetona, ou água na mistura de reação de modo que a fase líquida compreenda as misturas acima mencionadas.

Preferência é dada a misturas de álcool; preferência particular é dada à mistura de DMF/metanol.

Se etapa (a) no processo da invenção é, se apropriado após pelo menos uma etapa de lavagem, seguida por pelo menos uma etapa de secagem, a estrutura sólida é geralmente seca em temperaturas na faixa de 20 a 200°C, preferivelmente na faixa de 25 a 120°C e particularmente preferivelmente na faixa de 56 a 65°C.

Secagem sob pressão reduzida é igualmente preferida, com as temperaturas geralmente sendo capazes de ser escolhidas de modo que pelo menos um líquido de lavagem seja pelo menos parcialmente removido, preferivelmente essencialmente completamente removido, do material de estrutura organometálica porosa cristalina e a constituição da estrutura é ao mesmo tempo não destruída.

Temperaturas aqui estão, por exemplo, na faixa de 40°C a 200°C, preferivelmente na faixa de 50°C a 120°C e em particular na faixa de 20°C a 110°C.

O tempo de secagem está geralmente na faixa de 0,1 a 15 h, preferivelmente na faixa de 0,2 a 5 h e particularmente preferivelmente na

faixa de 0,5 a 1 h.

A se apropriada pelo menos uma etapa de lavagem e se apropriada pelo menos uma etapa de secagem na etapa (a) podem ser seguidas por pelo menos uma etapa de calcinação em que as temperaturas são  
5 preferivelmente escolhidas de modo que a constituição da estrutura não seja destruída.

É, por exemplo, possível, em particular por meio de lavagem e/ou secagem e/ou calcinação, para pelo menos um composto padrão o qual pode ter sido usado para preparação eletroquímica de acordo com a invenção  
10 da estrutura a ser pelo menos parcialmente, preferivelmente essencialmente quantitativamente, removido.

Como indicado acima, na etapa (b) do processo da invenção, ou o produto intermediário complexo não isolado é reagido com um segundo composto orgânico ou o intermediário é separado e reagido com o segundo  
15 composto orgânico, preferivelmente em um solvente. Essa reação é tipicamente realizada em uma maneira análoga a etapa (a). Isso também se aplica a um desenvolvimento subsequente.

Preferência é dada ao produto intermediário complexo sendo obtido separando o líquido mãe e sendo usado sem posterior desenvolvimento  
20 na etapa (b).

A reação na etapa (b) é preferivelmente realizada em um solvente ou mistura de solvente. Aqui, é possível usar fases líquidas como podem ser usadas para etapa (a) do processo da invenção. Aparte do produto intermediário complexo e o segundo composto orgânico, outros aditivos  
25 podem participar na reação.

Solventes adequados são álcoois tais como metanol, etanol, n-propanol, i-propanol ou cetonas tais como acetona, metil etil cetona. Preferência é dada ao metanol.

O que tem sido dito em relação ao ácido fórmico ou ácido

monocarboxílico para etapa (a) preferivelmente se aplica à etapa (b).

Na etapa (b) do processo da invenção, o produto intermediário complexo é reagido com o pelo menos segundo compostos orgânico pelo menos bidentado, com o pelo menos segundo composto orgânico pelo menos bidentado sendo um hidrocarboneto saturado ou insaturado monocíclico, bicíclico ou policíclico opcionalmente substituído em que pelo menos dois carbonos do anel têm sido substituídos por heteroátomos selecionados do grupo que consiste de N, O e S.

O segundo composto orgânico preferivelmente compreende pelo menos nitrogênio como átomo do anel; mais preferivelmente somente nitrogênio acha-se como heteroátomo.

O hidrocarboneto pode ser substituído ou não substituído. Se mais que um substituinte está presente, os substituintes podem ser idênticos ou diferentes. Substituintes podem ser, independentemente um do outro, fenila, amino, hidróxi, tio, halogênio, pseudohalogênio, formila, amida, uma acila tendo um radical hidrocarboneto saturado ou insaturado alifático tendo de 1 a 4 átomos de carbono e um hidrocarboneto saturado ou insaturado ramificado ou não ramificado alifático tendo de 1 a 4 átomos de carbono. Se os substituintes compreendem um ou mais átomos de hidrogênio, cada desses pode independentemente também ser substituído por um hidrocarboneto saturado ou insaturado ramificado ou não ramificado alifático tendo de 1 a 4 átomos de carbono.

Halogênio pode ser flúor, cloro, bromo ou iodo. pseudohalogênio é, por exemplo, ciano, cianato ou isocianato.

Um hidrocarboneto saturado ou insaturado ramificado ou não ramificado alifático tendo de 1 a 4 átomos de carbono é, por exemplo, metila, etila, n-propila, i-propila, n-butila, i-butila, t-butila, vinila, etinila ou alila.

Uma acila tendo um radical de hidrocarboneto saturado ou insaturado alifático tendo de 1 a 4 átomos de carbono é, por exemplo, acetila

ou etilcarbonila.

Preferência é dada ao segundo composto orgânico sendo não substituído ou tendo um substituinte o qual é metila ou etila.

O hidrocarboneto monocíclico, bicíclico ou policíclico preferivelmente tem anéis de 5- ou 6 membros, mais preferivelmente anéis de 6 membros.

Além disso, preferência é dada a pelo menos dois heteroátomos sendo nitrogênio.

O segundo composto orgânico mais preferivelmente tem precisamente dois heteroátomos, preferivelmente nitrogênio.

Se o hidrocarboneto tem um anel de 6 membros em que dois heteroátomos, preferivelmente nitrogênio, estão presentes, essas estão preferivelmente na posição para com relação um ao outro.

Além disso, preferência é dada ao segundo composto orgânico sendo capaz de ser derivado de um hidrocarboneto insaturado o qual é aromático ou totalmente saturado. Se o segundo composto orgânico tem mais que um anel, preferência é dada a pelo menos um anel sendo aromático.

O hidrocarboneto monocíclico do qual o segundo composto orgânico é derivado é, por exemplo, ciclobutano, ciclobuteno, ciclobutadieno, ciclopentano, ciclopenteno, ciclopentadieno, benzeno, ciclohexano ou ciclohexeno. O hidrocarboneto monocíclico do qual o segundo composto orgânico é derivado é preferivelmente benzeno ou ciclohexano.

O hidrocarboneto bicíclico do qual o segundo composto orgânico é derivado pode, por exemplo, compreender dois anéis que são ligados um ao outro via uma ligação covalente ou via um grupo R.

R pode ser -O-, -NH-, -S-, -OC(O)-, -NHC(O)-, -N=N- ou um hidrocarboneto saturado ou insaturado ramificado ou não ramificado alifático o qual tem de 1 a 4 átomos de carbono e pode ser interrompido por um ou mais átomos ou grupos funcionais selecionados independentemente do grupo

que consiste de -O-, -NH-, -S-, -OC(O)-, -NHC(O)- e -N=N-.

Exemplos de um hidrocarboneto bicíclico do qual o primeiro composto orgânico é derivado e o qual compreende dois anéis os quais são ligados um ao outro via uma ligação covalente ou via um grupo R são  
5 bifenila, estilbeno, difenil éter, N-fenilbenzamida e azobenzeno. Preferência é dada a bifenila.

Além disso, o hidrocarboneto bicíclico do qual o segundo composto é derivado pode ser um sistema de anel fundido.

Exemplos são decalina, tetralina, naftaleno, indeno, indano,  
10 pentaleno. Preferência é dada a tetralina e naftaleno.

Além disso, o hidrocarboneto bicíclico do qual o segundo composto orgânico é derivado pode ter um sistema de anel ligado.

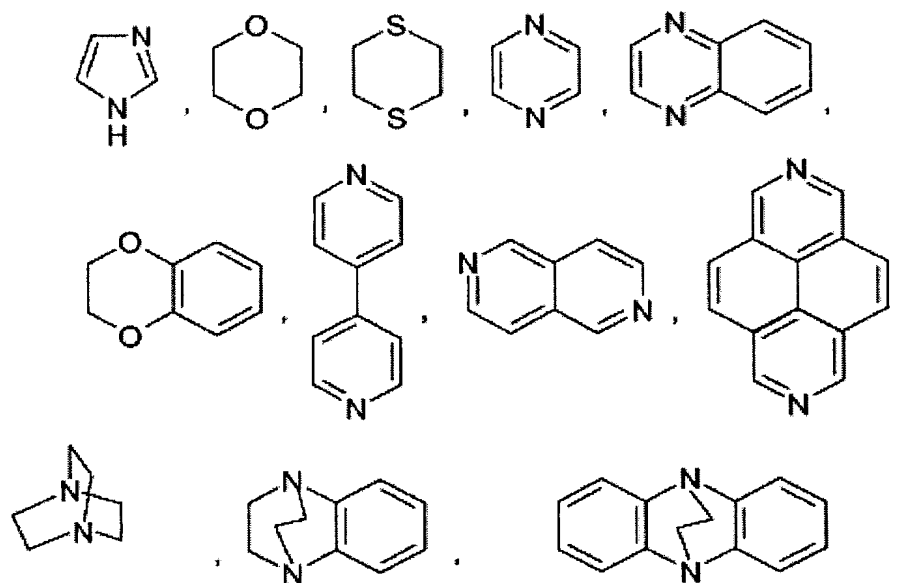
Exemplos são biciclo[2,2,1]heptano e biciclo[2,2,2]octano, com o último sendo preferido.

15 O hidrocarboneto policíclico do qual o primeiro composto orgânico é derivado pode igualmente compreender sistemas de anel fundido e/ou ligado.

Exemplos são bifenileno, indaceno, fluoreno, fenaleno, fenantreno, antraceno, naftaceno, pireno, quriseno, trifenileno, 1,4-dihidro-  
20 1,4-etanonaftaleno e 9,10-dihidro-9,10-etanoantraceno. Preferência é dada a pireno, 1,4-dihidro-1,4-etanonaftaleno e 9,10-dihidro-9,10-etanoantraceno.

Se o segundo composto orgânico tem mais que um anel, pelo menos os dois heteroátomos podem ser localizados em um anel ou em uma pluralidade de anéis.

25 O segundo composto orgânico é particularmente preferivelmente selecionado do grupo que consiste de



e seus derivados substituídos.

Substituintes adequados são os substituintes mencionados acima em termos gerais para o segundo composto orgânico. Substituintes particularmente preferidos são metila e etila. Em particular, os derivados substituídos têm somente um substituinte. Derivados substituídos muito particularmente preferidos são 2-metilimidazol e 2-etilimidazol.

A reação na etapa (a) e/ou (b) é preferivelmente realizada em uma faixa de temperatura de 50°C a 160°C. A reação é mais preferivelmente realizada em uma faixa de temperatura de 55°C a 135°C, ainda mais preferivelmente na faixa de 60°C a 100°C e em particular na faixa de 60°C a 80°C. Além disso, é vantajoso para a reação na etapa (a) ocorrer sob pressão atmosférica.

A reação na etapa (a) e/ou (b) no processo da invenção preferivelmente ocorre em pressão atmosférica. Assim, pressão elevada não é requerida para realizar a reação. Em particular, não é necessário trabalhar sob pressão superatmosférica de modo a obter áreas de superfície específicas mais altas. Embora a reação seja realizada em pressão atmosférica, pressões levemente superatmosféricas ou subatmosféricas podem ocorrer durante a reação devido ao aparelho usado. Por essa razão, o termo “pressão

atmosférica” se refere, para os propósitos da presente invenção, a uma faixa de pressão de não mais que 250 mbar abaixo, preferivelmente não mais que 200 mbar abaixo, de pressão atmosférica não mais que 250 mbar acima, preferivelmente não mais que 200 mbar acima, de pressão atmosférica. A  
5 pressão real na reação está assim na faixa indicada acima. A pressão real é mais preferivelmente igual à pressão atmosférica.

### EXEMPLOS

EXEMPLO 1: Preparação de um material de estrutura organometálica composta de Cu-BDC-TEDA

10 Uma solução de 6,2 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$  em 100 ml de metanol é adicionada a uma suspensão de 4,2 g de ácido tereftálico (BDC) em 120 ml de DMF em um frasco de vidro fornecido com um agitador. Formação rápida de precipitação ocorre espontaneamente. A solução é agitada a  $65^\circ\text{C}$  por outras 6 horas. O precipitado azul é subsequentelemente filtrado e agitado  
15 em uma solução de 1,4 g de trietilenodiamina (TEDA) em 160 ml de metanol em cerca de  $70^\circ\text{C}$  sob refluxo por 16 horas.

O produto é uma vez novamente filtrado e lavado um número de vezes com metanol. O produto é subsequentelemente seco a  $110^\circ\text{C}$  em um forno de secagem a vácuo por 16 horas. Isso fornece 5,7 g de um Cu-BDC-  
20 TEDA MOF turquesa. A superfície (sorção de  $\text{N}_2$  pelo método de Langmuir) é  $2063 \text{ m}^2/\text{g}$ .

### EXEMPLO 2 e 3: Reprodutibilidade da síntese

Exemplo 1 é repetido duas vezes. Em um caso, trietilenodiamina da outra empresa é usado (exemplos 1 e 2: marca Alfa Aesar  
25 de Johnson Matthey, exemplo 3: de Aldrich).

Produtos tendo uma superfície de  $2031 \text{ m}^2/\text{g}$  (exemplo 2) e  $1889 \text{ m}^2/\text{g}$  (exemplo 3) são obtidos. A síntese é assim em princípio muito reprodutível quando os mesmos materiais de partida são usados. Quando obviamente materiais de partida de menor qualidade são usados, diferenças

podem obviamente ocorrer. Entretanto, mesmo nesse caso, altos valores da superfície com um desvio de menos que 10% são ainda obtidos.

A cor de todas as amostras é similar (turquesa).

EXEMPLO 4: Preparação de um Cu-BDC-TEDA MOF na presença de uma grande quantidade (8% em peso) de HCOOH

A síntese é realizada como no exemplo 1, mas 12,8 ml de ácido fórmico são inicialmente carregados juntos com o DMF. Isso fornece 5,2 g de um produto o qual tem uma superfície de somente 621 m<sup>2</sup>/g.

EXEMPLO COMPARATIVO 5: Preparação de um Cu-BDC-TEDA MOF na presença de uma pequena quantidade (2% em peso) de HCOOH

A síntese é realizada como no exemplo 1, mas 3,2 ml de ácido fórmico são inicialmente carregados juntos com o DMF. Isso fornece 1,2 g de um produto o qual tem uma superfície de somente 1329 m<sup>2</sup>/g.

EXEMPLOS COMPARATIVOS 6-10: Preparação de um Cu-BDC-TEDA MOF na presença de uma quantidade intermediária (4% em peso) de HCOOH

A síntese é realizada como no exemplo 1, mas 6,4 ml de ácido são inicialmente carregados juntos com o DMF. Isso fornece produtos tendo as seguintes áreas de superfície:

| Exemplo nº | Superfície de N <sub>2</sub> (Langmuir) |
|------------|-----------------------------------------|
| 6          | 1202 m <sup>2</sup> /g                  |
| 7          | 1777 m <sup>2</sup> /g                  |
| 8          | 1540 m <sup>2</sup> /g                  |
| 9          | 957 m <sup>2</sup> /g                   |
| 10         | 1475 m <sup>2</sup> /g                  |
| Média      | 1390 m <sup>2</sup> /g                  |

Uma média de somente 1390 m<sup>2</sup>/g é obtida. Além disso, as sínteses são significativamente menos reprodutíveis. O desvio a jusante máximo é 31%. O desvio padrão é 317 m<sup>2</sup>/g (37%). As cores das amostras individuais também apresentam claramente diferenças visíveis e variam de verde menta a turquesa.

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparar um material de estrutura organometálica porosa, compreendendo um primeiro e pelo menos um segundo composto orgânico pelo menos bidentado coordenado por pelo menos um íon de cobre, que compreende as etapas

(a) reação de uma mistura de reação na fase líquida compreendendo pelo menos um composto de cobre e o primeiro composto orgânico pelo menos bidentado para formar um produto intermediário complexo que compreende o pelo menos um íon de cobre e o primeiro composto orgânico pelo menos bidentado, com o primeiro composto orgânico pelo menos bidentado sendo derivado de um ácido dicarboxílico e tendo uma estrutura principal que é um hidrocarboneto, e

(b) reação do produto intermediário complexo com pelo menos o segundo composto orgânico pelo menos bidentado, com o segundo pelo menos o segundo composto orgânico pelo menos bidentado sendo um hidrocarboneto saturado ou insaturado monocíclico, bicíclico ou policíclico opcionalmente substituído em que pelo menos dois átomos de carbonos do anel foram substituídos por heteroátomos selecionados do grupo que consiste de N, O e S.

caracterizado pelo fato de que a mistura de reação na etapa (a) compreende menos que um excesso de 3 vezes de ácido fórmico baseado no cobre do composto de cobre usado.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o composto de cobre é selecionado do grupo de compostos de cobre (II) consistindo de sulfato, brometo, cloreto, carbonato de cobre (II) e seus hidratos.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que nenhum ácido fórmico é usado.

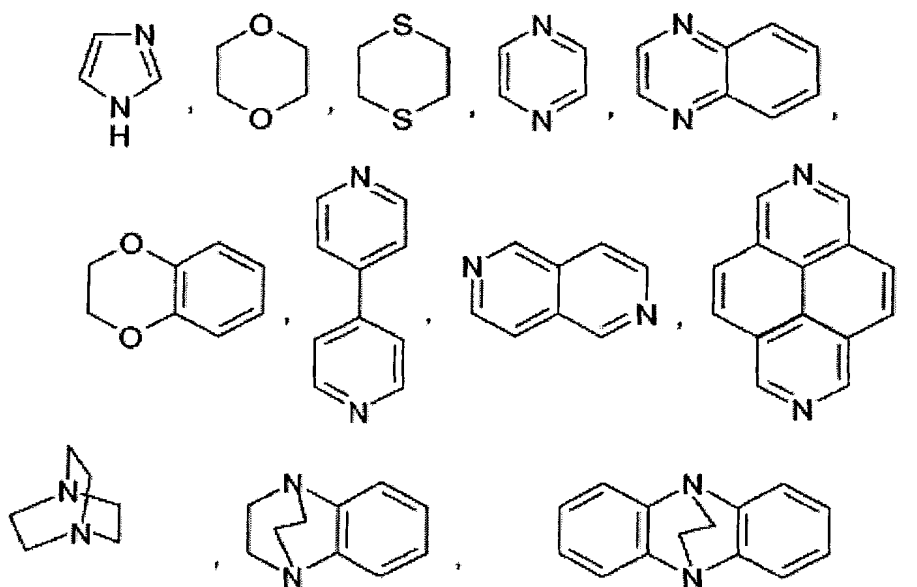
4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1

a 3, caracterizado pelo fato de que a mistura de reação na etapa (a) compreende menos que um excesso de 3 vezes de um ácido monocarboxílico baseado no cobre do composto de cobre usado.

5 5 a 4, caracterizado pelo fato de que nenhum ácido monocarboxílico é usado.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o hidrocarboneto é selecionado do grupo que consiste de benzeno, naftalina, bifenila, pireno, dihidropireno e eteno.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1  
10 a 6, caracterizado pelo fato de que o pelo menos segundo composto orgânico  
pelo menos bidentado é selecionado do grupo que consiste de



e seus derivados substituídos.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que a reação na etapa (a) é realizada em uma faixa de temperatura de 50°C a 160°C.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que a reação na etapa (a) ocorre sob pressão atmosférica.

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1

a 9, caracterizado pelo fato de que o produto intermediário complexo é obtido separando o líquido mãe e é usado sem posterior desenvolvimento na etapa (b).

## RESUMO

### “PROCESSO PARA PREPARAR UM MATERIAL DE ESTRUTURA ORGANOMETÁLICA POROSA”

A presente invenção refere-se a processo para produzir um material de estrutura organometálica, porosa contendo um primeiro e pelo menos um segundo composto orgânico pelo menos bidentado coordenadamente ligado a pelo menos um íon de cobre, incluindo as etapas a seguir: (a) reação de uma mistura de reação na fase líquida compreendendo pelo menos um composto de cobre e o primeiro composto orgânico pelo menos bidentado para formar um produto intermediário complexo que contém pelo menos um íon de cobre e o primeiro composto orgânico pelo menos bidentado, segundo o qual o primeiro composto orgânico pelo menos bidentado deriva de um ácido dicarboxílico e tem uma estrutura de hidrocarboneto, e (b) reação do produto intermediário complexo com pelo menos o segundo composto orgânico pelo menos bidentado, segundo o qual pelo menos o segundo composto orgânico pelo menos bidentado é um hidrocarboneto saturado ou insaturado monocíclico, bicíclico ou policíclico opcionalmente substituído em que pelo menos dois átomos de carbonos do anel são substituídos por heteroátomos selecionados do grupo que consiste de N, O e S, segundo a qual a mistura de reação na etapa (a) compreende menos que um excesso de 3 vezes de ácido fórmico baseado no cobre usado no composto de cobre.