



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 322 497**

51 Int. Cl.:

C07F 7/00 (2006.01)

C07F 11/00 (2006.01)

C07F 9/00 (2006.01)

C07F 5/06 (2006.01)

C07F 19/00 (2006.01)

B01J 31/14 (2006.01)

B01J 20/22 (2006.01)

C09F 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06123650 .1**

96 Fecha de presentación : **08.11.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1785428**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.05.2007**

54 Título: **Materiales de esqueleto metalorgánicos dopados.**

30 Prioridad: **09.11.2005 DE 10 2005 053 430**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.06.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.06.2009

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Schubert, Markus;**
Müller, Ulrich;
Ruetz, Roger y
Hatscher, Stephan

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Materiales de esqueleto metalorgánicos dopados.

5 La presente invención se relaciona con materiales de esqueleto metalorgánicos porosos, cuerpos moldeados que los contengan, procedimiento de elaboración de los materiales de esqueleto, así como su empleo.

Los materiales de esqueleto metalorgánicos porosos representan una clase interesante de sustancias, de interés para múltiples aplicaciones. Aquí están en el punto de mira, particularmente, las propiedades porosas de los materiales de esqueleto que tienen estos materiales de esqueleto metalorgánicos muy prometedoras para aplicaciones técnicas como el almacenamiento y separación de gases o para la catálisis heterogénea.

Los materiales de esqueleto metalorgánicos porosos contienen típicamente un compuesto orgánico, al menos bi-dentado, combinado por coordinación a un ión metálico, que representa, por lo general, un ácido di-, tri- o tetracarbo-xílico. Estos materiales de esqueleto metalorgánicos (MOF = metal organic framework) se describen, por ejemplo, en la US 5,648,508, EP-A-0 790 253, M. O'Keeffe *et al.*, J. Sol. State Chem., 152 (2000), pág. 3 a 20, H. Li *et al.*, Nature 402, (1999), pág. 276 a 279, M. Eddaoudi *et al.*, Topics in Catalysis 9, (1999), pág. 105 a 111, B. Chen *et al.*, Science 291, (2001), pág. 1021 a 1023 y DE-A-101 11 230.

En la literatura reciente se describen, además, materiales de esqueleto metalorgánicos, en los que el esqueleto del material de esqueleto está constituido por diferentes metales. Si uno de los metales se encuentra en deficiencia no este-quiométrica, puede hablarse de un dopaje, si el metal incorporado no varía en su estructura, o sólo insignificantly, al esqueleto básico predeterminado por el primer metal. De aquí hay que diferenciar a los materiales de esqueleto, en los que el esqueleto con varios metales es diferente de aquellos esqueletos formados, en cada caso, por los metales individuales. Aquí hay que tener, sin embargo, en cuenta que el término "dopaje" en el estado actual de la técnica se utiliza también, de una manera más bien poco familiar para el experto, para el impregnado de un material de esqueleto con una sal metálica. Así, por ejemplo, la EP-B 1 070 538 describe el impregnado de un material de esqueleto, formado por cobre(II)- y ácido 1,3,5-benzotricarboxílico, con cloruro de cobre(II).

En el estado actual de la técnica se describen además materiales de esqueleto, en los que el esqueleto está cons-tituido por dos iones metálicos, así como un ligando apropiado, representando, sin embargo, el metal en exceso un lantánido. Debido a la alta capacidad de formación de complejos de los lantánidos, no es sorprendente la posible elaboración de estos materiales de esqueleto.

Y.J. Kim *et al.*, Dalton Trans. 2005, 2603-2609, describen estructuras bidimensionales enlazadas de compuestos de glutamato de erbio(III)-metal de transición (II).

M.-Y. Xu *et al.*, Inorganic Chemistry Communications 6 (2003), 841-844, describen materiales de esqueleto esta-bles, conteniendo erbio y cobre.

En Q. Yue *et al.*, Inorg. Chem. 44 (2005), 5241-5246, se describen materiales de esqueleto tridimensionales de gadolinio y disprosio, conteniendo además níquel o cobalto.

G. Swarnabala *et al.*, Inorg. Chem. 37 (1998), 1483-1485, describen polímeros de condensación unidimensionales con poliedros alternantes de cerio y calcio.

Los materiales de esqueleto, en los que se emplean, muy similares en sus propiedades, metales de transición, se describen, por ejemplo, en Inorganica Chemica Acta 314(2001), 163-171, y Solid State Sciences 6 (2004), 579-591.

Junto a los materiales de esqueleto, que se identifican particularmente por una distribución de poros compara-ble y poseen propiedades correspondientemente comparables, existen sin embargo, en el estado actual de la técnica, asimismo materiales de esqueleto, que destacan por sus propiedades especiales.

Uno de estos materiales de esqueleto es un material de esqueleto basado en aluminio. Así, T. Loiseau *et al.*, Chem. Eur. J. 10 (2004), 1373-1382, describen un poroso tereftalato de aluminio, que se distingue por una alta estabilidad térmica.

Aunque hay numerosas publicaciones referidas a los materiales de esqueleto metalorgánicos, sigue existiendo una necesidad de materiales de esqueleto metalorgánicos porosos modificados adicionalmente, que mejoren adicio-nalmente las notables propiedades ya existentes de los materiales de esqueleto, o las modifiquen de forma que sean especialmente apropiados para determinados ámbitos de aplicación.

Un objetivo de la presente invención es, por tanto, la preparación de un material de esqueleto metalorgánico, que tiene propiedades mejoradas mediante modificación selectiva en ámbitos de aplicación conocidos para materiales de esqueleto metalorgánicos porosos.

El objetivo se resuelve con un material de esqueleto metalorgánico poroso conteniendo una estructura de esqueleto, constituida por un primer ión metálico M_1 , seleccionado del grupo compuesto por Al^{III} , $V^{III/IV}$, Cr^{III} , Fe^{III} , Ga^{III} y

In^{III} y al menos un compuesto orgánico L, al menos bidentado, combinado por coordinación a M_1 , sustituyéndose parcialmente M_1 y/o L en la estructura de esqueleto por al menos un ión metálico M_2 , encontrándose M_2 en cantidad no-estequiométrica.

- 5 Se ha descubierto sorprendentemente, que en caso de empleo de los iones metálicos M_1 anteriormente indicados, puede constituirse un material de esqueleto metalorgánico, que puede contener además un ión metálico M_2 . Los materiales de esqueleto obtenidos presentan aquí sorprendentemente características típicas, tal y como es válido para los materiales de esqueleto de M_1 puros.
- 10 Aquí puede obtenerse, particularmente en el caso del aluminio, un material de esqueleto, que tenga propiedades típicas del material de esqueleto de Al. Aquí han de citarse la inusual estabilidad térmica, la buena estabilidad frente al agua, ácidos y lejías, las propiedades de ácido de Lewis de los compuestos de aluminio en general, así como el inusual enlace Al-O-Al a pesar de la estructura principal mediante el compuesto orgánico al menos bidentado.
- 15 Se ha descubierto de manera particularmente sorprendente, que, en algunos casos, con la presencia del segundo ión metálico M_2 , éste no sólo ocupa posiciones en la estructura de esqueleto del material de esqueleto metalorgánico, en las que se localiza normalmente el ión M_1 , sino que más bien, particularmente en el caso del aluminio, también el compuesto orgánico al menos bidentado puede sustituirse por M_2 .
- 20 Esto podría deberse a que, por ejemplo, en un ácido dicarboxílico como el ácido tereftálico, como compuesto orgánico al menos bidentado, la estructura parcial Al-OC(O)-pH-C(O)-O-Al se sustituye por Al-(O- M_2)_n-O-Al (n = 1 ó un múltiplo).

Este asombroso descubrimiento puede emplearse técnicamente a efectos de que pueda elevarse la proporción de M_2 en el material de esqueleto metalorgánico, sin que se reduzca esencialmente la proporción de M_1 , como aluminio, en el material de esqueleto. Esto es particularmente interesante para aquellas aplicaciones, en las que el ión metálico M_2 juega un papel especial. Por ejemplo, este metal M_2 puede actuar como catalizador y el aumento del contenido de M_2 en el material de esqueleto metalorgánico podría contribuir a una propiedad catalítica mejorada, sin que se modifique sustancialmente el esqueleto de M_1 , que puede ser, por ejemplo, necesario para una estabilidad térmica apropiada.

Junto al aluminio trivalente, en el contexto de la presente invención pueden utilizarse como ión metálico M_1 los trivalentes homólogos galio e indio, así como los iones comparables del vanadio, cromo y hierro. La isotipia entre el aluminio, así como el cromo y el vanadio se describe, por ejemplo, en T. Loiseau *et al.*, Chem. Eur. J. 10 (2004), 1373-1382. La estrecha afinidad de VIII y VIV en relación con los materiales de esqueleto se describe, por ejemplo, en K. Barthelet *et al.*, Angew. Chem. 114 (2002), 291-294.

Tal y como se ha citado ya, se prefiere especialmente el aluminio como M_1 .

40 El término “compuesto orgánico al menos bidentado” designa un compuesto orgánico, conteniendo al menos un grupo funcional y capaz de configurar, para un ión metálico dado, al menos dos, preferentemente dos, enlaces coordinados, y/o para dos o más, preferentemente dos átomos metálicos, en cada caso, un enlace coordinado.

Como grupos funcionales, a través de los cuales pueden configurarse los enlaces coordinados citados, han de citarse particularmente, por ejemplo, los siguientes grupos funcionales: OH, SH, NH_2 , $\text{NH}(\text{R}-\text{H})$, $\text{N}(\text{R}-\text{H})_2$, CH_2OH , CH_2SH , CH_2NH_2 , $\text{CH}_2\text{NH}(\text{R}-\text{H})$, $\text{CH}_2\text{N}(\text{R}-\text{H})_2$, $-\text{CO}_2\text{H}$, COSH , $-\text{CS}_2\text{H}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{B}(\text{OH})_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{Si}(\text{OH})_3$, $-\text{Ge}(\text{OH})_3$, $-\text{Sn}(\text{OH})_3$, $-\text{Si}(\text{SH})_4$, $-\text{Ge}(\text{SH})_4$, $-\text{Sn}(\text{SH})_3$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{AsO}_3\text{H}$, $-\text{AsO}_4\text{H}$, $-\text{P}(\text{SH})_3$, $-\text{As}(\text{SH})_3$, $-\text{CH}(\text{RSH})_2$, $-\text{C}(\text{RSH})_3$, $-\text{CH}(\text{RNH}_2)_2$, $-\text{C}(\text{RNH}_2)_3$, $-\text{CH}(\text{ROH})_2$, $-\text{C}(\text{ROH})_3$, $-\text{CH}(\text{RCN})_2$, $-\text{C}(\text{RCN})_3$, siendo R, por ejemplo, preferentemente un grupo alquileo con 1, 2, 3, 4 ó 5 átomos de carbono, como por ejemplo, un grupo metileno, etileno, n-propileno, i-propileno, n-butileno, i-butileno, tert-butileno o n-pentileno, o un grupo arílico, conteniendo 1 ó 2 núcleos aromáticos, como por ejemplo, 2 anillos C_6 , que, si fuera necesario, pueden estar condensados y pueden estar sustituidos, independientemente unos de otros, con al menos un sustituyente apropiado en cada caso, y/o que pueden contener, independientemente unos de otros y en cada caso, al menos un heteroátomo, como por ejemplo, N, O y/o S. Conforme a modos de ejecución, asimismo, preferentes, han de citarse aquellos grupos funcionales, en los que el radical R citado anteriormente no esté presente. A este respecto han de citarse, entre otros, $-\text{CH}(\text{SH})_2$, $-\text{C}(\text{SH})_3$, $-\text{CH}(\text{NH}_2)_2$, $\text{CH}(\text{NH}(\text{R}-\text{H}))_2$, $\text{CH}(\text{N}(\text{RH})_2)_2$, $\text{C}(\text{NH}(\text{R}-\text{H}))_3$, $\text{C}(\text{N}(\text{R}-\text{H})_2)_3$, $-\text{C}(\text{NH}_2)_3$, $-\text{CH}(\text{OH})_2$, $-\text{C}(\text{OH})_3$, $-\text{CH}(\text{CN})_2$, $-\text{C}(\text{CN})_3$.

Los, al menos dos, grupos funcionales pueden estar unidos en principio a cualquier compuesto orgánico apropiado, mientras se garantice que el compuesto orgánico que presenta estos grupos funcionales este cualificado para la formación del enlace coordinado y para la elaboración del material de esqueleto.

Los compuestos orgánicos, que contengan al menos dos grupos funcionales, derivan preferentemente de un compuesto alifático saturado o insaturado o de un compuesto aromático o de un compuesto tanto alifático como aromático.

65 El compuesto alifático o la parte alifática del compuesto tanto alifático como aromático puede ser lineal y/o ramificado y/o cíclico, siendo posibles también varios ciclos por compuesto. El compuesto alifático o la parte alifática del compuesto tanto alifático como aromático contiene más preferentemente de 1 a 18, más preferentemente de 1 a 14,

más preferentemente de 1 a 13, más preferentemente de 1 a 12, más preferentemente de 1 a 11 y de manera particularmente preferente de 1 a 10 átomos de carbono, como por ejemplo, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ó 10 átomos de carbono. Aquí se prefieren particularmente, entre otros, metano, adamantano, acetileno, etileno o butadieno.

5 El compuesto aromático o la parte aromática del compuesto tanto aromático como alifático puede tener uno o también varios núcleos, como por ejemplo, dos, tres, cuatro o cinco núcleos, pudiendo encontrarse los núcleos separados unos de otros y/o al menos dos núcleos en forma condensada. El compuesto aromático o la parte aromática del compuesto tanto alifático como aromático presenta de manera especialmente preferente uno, dos o tres núcleos, prefiriéndose especialmente uno o dos núcleos. Independientemente unos de otros, cada núcleo del citado compuesto
10 puede contener adicionalmente al menos un heteroátomo, como por ejemplo, N, O, S, B, P, Si, preferentemente N, O y/o S. El compuesto aromático o la parte aromática del compuesto tanto aromático como alifático contiene más preferentemente uno o dos núcleos C₆, encontrándose los dos por separado o en forma condensada. Como compuestos aromáticos han de citarse particularmente benceno, naftalina y/o bifenil y/o bipyridil y/o piridil.

15 El compuesto orgánico al menos bidentado L deriva de manera especialmente preferente de un ácido di-, tri-, o tetracarboxílico o sus análogos sulfurosos. Análogos sulfurosos son los grupos funcionales -C(=O)SH, así como su tautómero y C(=S)SH, que pueden utilizarse en vez de uno o de varios grupos ácido carboxílico.

20 El término “derivar” significa, en el contexto de la presente invención, que L puede encontrarse en el material de esqueleto en forma parcialmente desprotonada o completamente desprotonada. L puede contener además otros sustituyentes, como por ejemplo, -OH, -NH₂, -OCH₃, -CH₃, -NH(CH₃), -N(CH₃)₂, -CN, así como haluros.

L es más preferentemente un hidrocarburo alifático o aromático, acíclico o cíclico, con de 1 a 18 átomos de carbono, que presenta además exclusivamente al menos dos grupos carboxílicos como grupos funcionales.

25 En el contexto de la presente invención han de citarse, por ejemplo, los ácidos dicarboxílicos, como por ejemplo,

ácido oxálico, ácido succínico, ácido tartárico, ácido 1,4-butandicarboxílico, ácido 1,4-butendicarboxílico, ácido 4-oxo-pirano-2,6-dicarboxílico, ácido 1,6-hexandicarboxílico, ácido decandicarboxílico, ácido 1,8-heptadecandicarboxílico, ácido 1,9-heptadecandicarboxílico, ácido heptadecandicarboxílico, ácido acetilendicarboxílico, ácido 1,2-benzenodicarboxílico, ácido 1,3-benzenodicarboxílico, ácido 2,3-piridindicarboxílico, ácido piridin-2,3-dicarboxílico, ácido 1,3-butadien-1,4-dicarboxílico, 1,4-bencenoácido dicarboxílico, ácido p-benzenodicarboxílico, ácido imidazol-2,4-dicarboxílico, ácido 2-metilquinolin-3,4-dicarboxílico, ácido quinolin-2,4-dicarboxílico, ácido quinoxalin-2,3-dicarboxílico, ácido 6-cloroquinoxalin-2,3-dicarboxílico, ácido 4,4'-diaminifenilmetano-3,3'-dicarboxílico, ácido quinolin-3,4-dicarboxílico, ácido 7-cloro-4-hidroxiquinolin-2,8-dicarboxílico, ácido diimidodicarboxílico, ácido piridin-2,6-dicarboxílico, ácido 2-metilimidazol-4,5-dicarboxílico, ácido tiófen-3,4-dicarboxílico, ácido 2-isopropilimidazol-4,5-dicarboxílico, ácido tetrahidropiran-4,4-dicarboxílico, ácido perilen-3,9-dicarboxílico, ácido perilendicarboxílico, ácido Pluriol E 200-dicarboxílico, ácido 3,6-dioxaoctandicarboxílico, ácido 3,5-ciclohexadien-1,2-dicarboxílico, ácido octadecadicarboxílico, ácido pentano-3,3-dicarboxílico, ácido 4,4'-diamino-1,1'-difetil-3,3'-dicarboxílico, ácido 4,4'-diaminodifenil-3,3'-dicarboxílico, ácido benzidin-3,3'-dicarboxílico, ácido 1,4-bis-(fenilamino)-benceno-2,5-dicarboxílico, ácido 1,1'-dinaftildicarboxílico, ácido 7-cloro-8-metilquinolin-2,3-dicarboxílico, ácido 1-anilinoantraquinon-2,4'-dicarboxílico, ácido politetrahidrofuran-250-dicarboxílico, ácido 1,4-bis-(carboximetil)-piperazin-2,3-dicarboxílico, 7-ácido cloroquinolin-3,8-dicarboxílico, ácido 1-(4-carboxi)-fenil-3-(4-cloro)-fenilpirazolin-4,5-dicarboxílico, ácido 1,4,5,6,7,7-hexacloro-5-norbornen-2,3-dicarboxílico, ácido fenilindandicarboxílico, ácido 1,3-dibenzil-2-oxoimidazolidin-4,5-dicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico, ácido naftalina-1,8-dicarboxílico, ácido 2-benzoil-benceno-1,3-dicarboxílico, ácido 1,3-dibenzil-2-oxoimidazolidin-4,5-cis-dicarboxílico, ácido 2,2'-biquinolin-4,4'-dicarboxílico, ácido piridin-3,4-dicarboxílico, ácido 3,6,9-trioxaundecandicarboxílico, ácido hidroxibenzofenona-dicarboxílico, ácido pluriol e 300-dicarboxílico, ácido pluriol e 400-dicarboxílico, ácido pluriol e 600-dicarboxílico, ácido pirazol-3,4-dicarboxílico, ácido 2,3-pirazindicarboxílico, ácido 5,6-dimetil-2,3-pirazindicarboxílico, ácido 4,4'-diaminodifeniléterdiimidodicarboxílico, ácido 4,4'-diaminodifenilmetanodiimidodicarboxílico, ácido 4,4'-diaminodifenil-sulfondiimidodicarboxílico, ácido 1,4-naftalindicarboxílico, ácido 2,6-naftalindicarboxílico, ácido 1,3-adamantanodicarboxílico, ácido 1,8-naftalindicarboxílico, ácido 2,3-naftalindicarboxílico, ácido 8-metoxi-2,3-naftalindicarboxílico, ácido 8-nitro-2,3-naftalindicarboxílico, ácido 8-sulfo-2,3-naftalindicarboxílico, ácido antracen-2,3-dicarboxílico, ácido 2',3'-difetil-p-terfenil-4,4''-dicarboxílico, ácido difeniléter-4,4'-dicarboxílico, ácido imidazol-4,5-dicarboxílico, ácido 4(1 H)-oxotiocromo-2,8-dicarboxílico, ácido 5-tert-butil-1,3-benzenodicarboxílico, ácido 7,8-quinolindicarboxílico, ácido 4,5-imidazoldicarboxílico, ácido 4-ciclohexen-1,2-dicarboxílico, ácido hexatriacontandicarboxílico, ácido tetradecandicarboxílico, ácido 1,7-heptadecandicarboxílico, ácido 5-hidrox-1,3-benzenodicarboxílico, ácido 2,5-dihidrox-1,4-dicarboxílico, ácido pirazin-2,3-dicarboxílico, ácido furan-2,5-dicarboxílico, ácido 1-nonen-6,9-dicarboxílico, ácido eicosendicarboxílico, ácido 4,4'-dihidroxidifenilmetano-3,3'-dicarboxílico, ácido 1-amino-4-metil-9,10-dioxo-9,10-dihidroantracen-2,3-dicarboxílico, ácido 2,5-piridindicarboxílico, ácido ciclohexen-2,3-dicarboxílico, 2,9-diclorofluorubin-4,11-dicarboxílico, ácido 7-cloro-3-metilquinolin-6,8-dicarboxílico, ácido 2,4-Diclorobenzofenona-2',5'-dicarboxílico, ácido 1,3-benzenodicarboxílico, ácido 2,6-piridindicarboxílico, ácido 1-metilpirrol-3,4-dicarboxílico, ácido 1-benzil-1H-pirrol-3,4-dicarboxílico, ácido Antraquinon-1,5-dicarboxílico, ácido 3,5-pirazoldicarboxílico, ácido ácido 2-Nitrobenceno-1,4-dicarboxílico, ácido heptan-1,7-dicarboxílico, ácido Ciclobutan-1,1-dicarboxílico, ácido 1,14-Tetradecandicarboxílico, ácido 5,6-Dehidronorbornan-2,3-dicarboxílico, ácido 5-etil-2,3-piridindicarboxílico o ácido alcanfordicarboxílico,

Ácidos tricarboxílicos, como por ejemplo,

ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico, ácido 7-Cloro-2,3,8-quinolintricarboxílico, ácido 1,2,3-, 1,2,4- ben-
cenotricarboxílico, ácido 1,2,4-butanotricarboxílico, ácido 2-fosfono-1,2,4-butanotricarboxílico, ácido 1,3,5-bence-
notricarboxílico, ácido 1-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico, ácido 4,5-dihidro-4,5-dioxo-1 h-pirrol[2,3-ph]quino-
lin-2,7,9-tricarboxílico, ácido 5-acetil-3-amino-6-metilbenceno-1,2,4-tricarboxílico, ácido 3-amino-5-benzoil-6-me-
tilbenceno-1,2,4-tricarboxílico, ácido 1,2,3-propanotricarboxílico o ácido aurintricarboxílico, o

Ácidos tetracarboxílicos, como por ejemplo,

ácido 1,1-dioxidoperilo[1,12-BCD]tiofen-3,4,9,10-tetracarboxílico, ácidos perilentetracarboxílicos como el ácido
perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico o ácido perilen-1,12-sulfon-3,4,9,10-tetracarboxílico, ácidos butantetracarboxílicos
como el ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico o ácido meso-1,2,3,4-butanotetracarboxílico, ácido decan-2,4,6,8-tetracar-
boxílico, ácido 1,4,7,10,13,16-hexaoxaciclooctadecan-2,3,11,12-tetracarboxílico, ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxí-
lico, ácido 1,2,11,12-dodecantetracarboxílico, ácido 1,2,5,6-hexan-tetracarboxílico, ácido 1,2,7,8-octantetracarboxí-
lico, ácido 1,4,5,8-naftalinatetracarboxílico, ácido 1,2,9,10-decantetracarboxílico, ácido benzofenonatetracarboxílico,
ácido 3,3',4,4'-benzo-fenonatetracarboxílico, ácido tetrahidrofuranotetracarboxílico o ácidos ciclopentantetracarboxí-
licos como ácido ciclopentan-1,2,3,4-tetracarboxílico.

De manera muy especialmente preferente se emplean ácidos di-, tri- o tetracarboxílicos aromático mono-, di-, tri-,
tetra- o polinucleados, si fuera necesario, al menos simplemente sustituidos, pudiendo contener cada uno de los núcleos
al menos un heteroátomo, pudiendo contener dos o más núcleos los mismos o diferentes heteroátomos. Se prefieren,
por ejemplo, los ácidos di-, tri- y tetracarboxílicos muno-, bi-, tri y tetranucleados. Son heteroátomos apropiados, por
ejemplo, N, O, S, B, P, prefiriéndose aquí N, S y/o O. Como sustituyentes apropiados a este respecto han de citarse,
entre otros, -OH, un grupo nitro, un grupo amino o un grupo alquil o alcoxi.

Como compuesto orgánico al menos bidentado se emplean de manera particularmente preferente los ácidos aceti-
lendicarboxílico (adc), alcanfordicarboxílico, fumárico, succínico, benzenodicarboxílicos, naftalindicarboxílicos, bi-
fenildicarboxílicos, como por ejemplo, 4,4'-bifenildicarboxílico (BPDC), pirazindicarboxílicos, como 2,5-pirazindi-
carboxílico, bupiridindicarboxílicos, como por ejemplo, 2,2'-bupiridindicarboxílicos, como por ejemplo, 2,2'-bupiridin-
5,5'-dicarboxílico, benzenotricarboxílicos, como por ejemplo, 1,2,3-, 1,2,4-benzenotricarboxílico o 1,3,5-benzenotri-
carboxílico (BTC), benzenotetracarboxílico, adamantanotetracarboxílico (ATC); adamantanodibenzoato (ADB) ben-
cenotribenzoato (BTB), metanotetrabenzoato (MTB), adamantanotetrabenzoato o ácidos dihidroxitereftálicos, como
por ejemplo, 2,5-ácido dihidroxitereftálico (DHBDC).

De manera muy especialmente preferente se emplean, entre otros, los ácidos isoftálico, tereftálico, 2,5-dihidroxi-
tereftálico, 1,2,3-benzenotricarboxílico, 1,3,5-benzenotricarboxílico, 2,6-naftalindicarboxílico, 1,4-naftalindicarboxí-
lico, 1,2,3,4- y 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico, alcanfordicarboxílico o 2,2'-bupiridin-5,5'-dicarboxílico.

El ión metálico M_2 es diferente de M_1 respecto a la naturaleza del metal y/o su etapa de oxidación. M_2 se dife-
rencia preferentemente de M_1 en la naturaleza del metal (tiene, por tanto, un numero ordinal en el sistema periódico
de los elementos diferente al de M_1) y se distinguen también preferentemente en la etapa de oxidación. M_2 se selec-
ciona preferentemente de los grupos 2 a 15 (1a - 7a, 8, 1B-5B) del sistema periódico de los elementos, así como los
lantánidos.

M_2 es, de manera especialmente preferente, un ión de Mg, Ca, Sn, Ti, Zr, V, Mo, W, Re, Mn, Fe o de los lantánidos.

La razón de la cantidad molar M_2 respecto a la suma de las cantidades M_1 y M_2 $\left(\frac{M_2}{M_1 + M_2} \right) < 50\%$. M_2 se encuentra
preferentemente en cantidad no-estequiométrica.

Los materiales de esqueleto metalorgánicos conformes a la presente invención contienen poros, particularmente
micro- y/o mesoporos. Los microporos se definen como aquellos con un diámetro de 2 nm o menores y los mesoporos
están definidos por un diámetro en el rango de 2 a 50 nm, en cada caso correspondientemente a la definición, tal y
como se indica en Pure & Applied Chem. 57 (1985), 603-609, pág. 71, particularmente en la pág. 606. La presencia
de micro- y/o mesoporos puede comprobarse con ayuda de mediciones de la absorción, determinado estas medidas la
capacidad de incorporación del MOF para el nitrógeno a 77 Kelvin conforme a la DIN 66131 y/o a la DIN 66134.

La superficie específica - calculada según el modelo de Langmuir conforme a la DIN 66135 (DIN 66131, 66134)
para un material de esqueleto metalorgánico en forma de polvo asciende preferentemente a más de 5 m²/g, más
preferentemente a más de 10 m²/g, más preferentemente a más de 50 m²/g, muy preferentemente a más de 500 m²/g,
muy preferentemente a más de 1000 m²/g y de manera especialmente preferente a más de 1250 m²/g.

Los cuerpos moldeados de MOF pueden tener una superficie específica menor; aunque preferentemente de más de
10 m²/g, más preferentemente de más de 50 m²/g, muy preferentemente de más de 500 m²/g.

El tamaño de poro del material de esqueleto metalorgánico puede controlarse mediante la selección del ligando apropiado y/o del compuesto orgánico al menos bidentado. Frecuentemente, es válido que cuanto mayor sea el compuesto orgánico tanto mayor será el tamaño de poro. El tamaño de poro asciende preferentemente a de 0,2 nm a 30 nm, encontrándose de manera especialmente preferente en el rango de 0,3 nm a 9 nm, relativo al material cristalino.

En un cuerpo moldeado de MOF aparecen también poros mayores, cuya distribución de tamaños puede variar. Sin embargo, más del 50% del volumen total de poro, particularmente más del 75%, está formado preferentemente por poros con un diámetro de poro de hasta 1000 nm. No obstante, una mayor parte del volumen de poro de los poros está formada referentemente por dos rangos de diámetro. Se prefiere, por tanto, más especialmente, que más del 25% del volumen total de poros, particularmente más del 50% del volumen total de poros esté formado por poros, situados en un rango de diámetros de 100 nm a 800 nm y que más del 15% del volumen total de poros, particularmente más del 25% del volumen total de poros de los poros esté formado por poros, situados en un rango de diámetros de hasta 10 nm. La distribución de poros puede determinarse por medio de porosimetría de mercurio.

El material de esqueleto metalorgánico puede encontrarse en polvo o como aglomerado. El material de esqueleto puede emplearse como tal o transformarse en un cuerpo moldeado. Conforme a esto, otro aspecto de la presente invención es un cuerpo moldeado conteniendo un material de esqueleto conforme a la invención.

Los procedimientos preferentes de elaboración de cuerpos moldeados son aquí el acordonado o tabletado. Durante la elaboración de los cuerpos moldeados, el material de esqueleto puede tener otros materiales, como por ejemplo, ligante, lubricante u otros aditivos, que se añaden durante la elaboración. Resulta asimismo concebible que el material de esqueleto tenga otros componentes, como por ejemplo, absorbentes como carbono activo o similares.

En lo que se refiere a las posibles geometrías de los cuerpos moldeados no existe esencialmente ninguna limitación. Han de citarse entre otros, por ejemplo, los pellets, como por ejemplo, pellets laminados, píldoras, esferas, granulados, extrusionados, como por ejemplo, cordones, celdillas, rejillas o cuerpos huecos.

Para la elaboración de estos cuerpos moldeados son posibles, en principio, todos los procedimientos apropiados. Se prefieren particularmente los siguientes regímenes de procedimiento:

- amasado/deglución del material de esqueleto en solitario o junto con al menos un ligante y/o al menos un agente de empastado y/o al menos un compuesto patrón con obtención de una mezcla; conformado de la mezcla obtenida por medio de al menos un método apropiado, como por ejemplo, por extrusión; lavado opcional y/o secado y/o calcinado del extrusionado; confección opcional.
- tabletado junto con al menos un ligante y/o otro auxiliar.
- aplicación del material de esqueleto sobre al menos un material portador, si fuera necesario, poroso. El material obtenido puede tratarse entonces ulteriormente, según el método descrito anteriormente, para obtener un cuerpo moldeado.
- aplicación del material de esqueleto sobre al menos un sustrato, si fuera necesario, poroso.

El amasado/deglución y el conformado pueden realizarse por cualquier procedimiento apropiado, tal y como se describe, por ejemplo, en la Enciclopedia Ullmanns de Química Industrial, 4ª Ed., Vol. 2, pág. 313 y siguientes (1972).

Por ejemplo, el amasado/deglución y/o conformado puede realizarse por medio de una prensa de pistón, prensa de laminado en presencia o ausencia de al menos un material ligante, formación de compuestos, pelletizado, tabletado, extrusión, co-extrusión, espumado, Verspinnen, recubrimiento, granulado, preferentemente granulado por atomizado, atomizado, secado por atomizado o una combinación de dos o más de estos métodos.

De manera muy especialmente preferente se elaboran pellets y/o tabletas.

El amasado y/o conformado puede realizarse a temperaturas elevadas, como por ejemplo, en el rango desde temperatura ambiente hasta 300°C y/o a presión elevada, como por ejemplo, en el rango desde presión normal hasta algunos cientos de bar y/o en una atmósfera de gas protector, como por ejemplo, en presencia de al menos un gas noble, nitrógeno o una mezcla de dos o más de los mismos.

El amasado y/o conformado se efectúa, conforme a otro modo de ejecución, con adición de al menos un ligantes, pudiendo emplearse como ligante, en principio, cualquier compuesto químico, que garantice la viscosidad deseada de la masa a amasar y/o conformar para el amasado y/o conformado. Conforme a esto, los ligantes en el sentido de la presente invención pueden ser compuestos tanto elevadores de la viscosidad como también reductores de la misma.

Como ligantes preferentes, entre otros, han de citarse, por ejemplo: óxido de aluminio u óxido de aluminio conteniendo ligante, tal y como se describen, por ejemplo, en la WO 94/29408; dióxido de silicio, tal y como se describe, por ejemplo, en la EP 0 592 050 A1; mezclas como dióxido de silicio y óxido de aluminio, tal y como se describen, por ejemplo, en la WO 94/13584; minerales arcillosos, tal y como se describen, por ejemplo, en la JP 03-037156

A, por ejemplo, montmorillonita, caolín, bentonita, halosiato, diquita, nacrita y anauxita; alcoxisilanos, tal y como se describen, por ejemplo, en la EP 0 102 544 B1, por ejemplo, tetraalcoxisilanos, como por ejemplo, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetrapropoxisilano, tetrabutoxisilano, o, por ejemplo, trialcoxisilanos, como por ejemplo, trimetoxisilano, trietoxisilano, tripropoxisilano, tributoxisilano; alcoxitanatos, por ejemplo, tetraalcoxitanatos, como por ejemplo, tetrametoxitanato, tetraetoxitanato, tetrapropoxitanato, tetrabutoxititanato o, por ejemplo, trialcoxitanatos, como por ejemplo, trimetoxitanato, trietoxitanato, tripropoxitanato, tributoxititanato; alcoxizirconatos, por ejemplo, tetraalcoxizirconatos, como por ejemplo, tetrametoxizirconato, tetraetoxizirconato, tetrapropoxizirconato, tetrabutoxizirconato o, por ejemplo, trialcoxizirconatos, como por ejemplo, trimetoxizirconato, trietoxizirconato, tripropoxizirconato, tributoxizirconato, soles de sílice, sustancias anfífilas y/o grafitos.

Como compuesto elevador de la viscosidad puede utilizarse, por ejemplo, también, si fuera necesario, además de los compuestos citados anteriormente, un compuesto orgánico y/o un polímero hidrófilo, como por ejemplo, celulosa o un derivado de la celulosa, como por ejemplo, metilcelulosa y/o un poliacrilato y/o un polimetacrilato y/o un polivinilalcohol y/o una polivinilpirrolidona y/o un poliisobuteno y/o un politetrahidrofurano y/o un óxido de polietileno.

Como agente de empastado pueden utilizarse, entre otros, preferentemente agua o al menos un alcohol, como por ejemplo, un monoalcohol con de 1 a 4 átomos de carbono, como por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, 1-butanol, 2-butanol, 2-metil-1-propanol ó 2-metil-2-propanol o una mezcla de agua y al menos uno de los alcoholes citados o un alcohol polivalente, como por ejemplo, un glicol, preferentemente un alcohol polivalente miscible en agua, en solitario o como mezcla con agua y/o al menos uno de los alcoholes monovalente citados.

Otros aditivos, que pueden utilizarse para el amasado y/o conformado son, entre otros, las aminas o derivados amínicos, como por ejemplo, los compuestos de tetraalquilamonio o aminoalcoholes y compuestos conteniendo carbonatos, como por ejemplo, carbonato cálcico. Estos otros aditivos se describen aprox. en la EP 0 389 041 A1, en la EP 0 200 260 A1 ó en la WO 95/19222.

La secuencia de los aditivos, como compuesto patrón, ligante, agente de empastado, sustancia elevadora de la viscosidad, durante el conformado y amasado no es, en principio, crítica.

Conforme a otro modo de ejecución preferente, el cuerpo moldeado obtenido por amasado y/o conformado se somete a al menos un secado, efectuado generalmente a una temperatura en el rango de 25 a 500°C, preferentemente en el rango de 50 a 500°C y de manera especialmente preferente en el rango de 100 a 350°C. Resulta asimismo posible, secarlo al vacío o en atmósfera de gas protector o mediante secado por atomizado.

Conforme a un modo de ejecución especialmente preferente, en el contexto de este proceso de secado se elimina al menos uno de los compuestos añadidos como aditivos, al menos parcialmente, del cuerpo moldeado.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento de elaboración de un material de esqueleto conforme a la invención, comprendiendo los pasos

- puesta en contacto del ión metálico M_1 y al menos del ión metálico M_2 en forma de sus sales, óxidos o alcoholatos con el compuesto orgánico L debajo, si fuera necesario, condiciones desprotonantes y
- aislamiento del material de esqueleto.

Son alcoholatos apropiados, por ejemplo, los metanolatos, etanolatos, propanolatos.

El procedimiento conforme a la invención de elaboración de los materiales de esqueleto conformes a la presente invención tiene lugar preferentemente en disolventes orgánicos a temperaturas, que correspondas, como máximo, al punto de ebullición del disolvente utilizado en condiciones normales. La elaboración tiene lugar correspondientemente a presión normal.

Otro objeto de la presente invención es el empleo de un material de esqueleto conforme a la invención como ácido de Lewis, adsorbente, intercambiador iónico o en la catálisis.

Ejemplos

Ejemplo 1

Elaboración/Caracterización de un Al-BDC-MOF Dopado con Ti - Sustitución de Al y/o Moléculas de Enlace por Átomos Extraños

10,21 g de aluminotriisopropilato, 6,8 g de tetrabutylorto-titanato y 5,8 g de ácido tereftálico se suspenden en 100 g de agua en un recipiente autoclave y se agita durante 1 h. La mezcla de reacción se mantiene, a continuación, 96 h a 220°C en un autoclave Berghoff ("Teflon-Liner"). Tras el enfriamiento se filtra el sólido, se lava con DMF y se trata ulteriormente durante 3 días en un horno de mufla (100 l/h aire) a 330°C (calentamiento con aprox. 75°C/h). Se obtienen 9,2 g de un Al-BDC-MOF dopado con Ti con una superficie de 1060 m²/g de (según Langmuir).

ES 2 322 497 T3

El análisis química muestra una razón Al-Ti de 2,4:1 en la estructura de esqueleto. La Figura 1 muestra el XRD, representándose en esta, así como en las demás Figuras, que muestran un XRD, la intensidad I (Lion (Counts)) como función de la escala 2-Theta (2q). El difractograma es muy similar al de un Al-BDC-MOF. No se puede comprobar ninguna fase de TiO₂. Esto es una clara referencia a la incorporación real del Ti en la retícula de Al-BDC.

La distribución de poros del material de esqueleto se muestra en la Figura 2 (Desorción Dv (log d) [cc/g] como función del diámetro de poro d en Å). El volumen de poros asciende a 0,97 ml/g.

La titración con NaOH en medio acuoso se representa en la Figura 3 (línea superior pH, inferior dpH). Del resultado puede derivar la presencia de un gran número de centros ácidos débiles.

Para comprobar si se ha incorporado el Ti a la estructura o se encuentra como fase de TiO₂ independiente, se efectuó además un ensayo para la descomposición del peróxido de hidrógeno en disolución acuosa.

Para ello se añaden 500 mg del material en estudio a una mezcla de 6,64 g de disolución de H₂O₂ al 40% con 30 g de agua a 80°C. Después de, en cada caso, tiempos fijos, se extraen muestras y se tritan cerimétricamente en base al contenido residual de H₂O₂. El MOF dopado con Ti muestra sólo una actividad relativamente baja para la descomposición del H₂O₂, lo que supone otra clara referencia a la incorporación real de los átomos de en la retícula y la ausencia de fases de TiO₂.

Ejemplo Comparativo 2

Al-Ácido Tereftálico-MOF No Dopado

466,5 g de Al₂(SO₄)₃*18H₂O y 398,7 g de ácido tereftálico se suspenden en 2000 ml de DMF y se cuecen con agitación durante 24 h con reflujo. Se obtiene además un sedimento, que se filtra y se lava con 3x400 ml de DMF y 400 ml de metanol. El polvo se seca previamente a temperatura ambiente durante 96 h y se calcina posteriormente en un horno de mufla a 330°C durante 16 h en aire.

El difractograma de rayos X se representa en la Fig. 4. El análisis elemental da por resultado: 12,6% en peso de Al y 45,0% en peso de C. La superficie se determina por medio de absorción de N₂ en 1442 m²/g (superficie de Langmuir).

Ejemplo Comparativo 3

Al-BTC-MOF No Dopado

29,4 g de AlCl₃*6H₂O y 15,6 g de ácido bencenotricarboxílico se suspenden en 520,5 g de DMF y se cuecen con agitación durante 4 días con reflujo. Se obtiene además un sedimento, que se filtra y se lava con 2x100 ml de DMF y 4x100 ml de metanol. El polvo se seca previamente en el horno de secado al vacío durante 16 h a 200°C y se calcina posteriormente en un horno de mufla a 330°C durante 72 h en aire.

El difractograma de rayos X se representa en la Fig. 5. El análisis elemental da por resultado: 15,0% en peso de Al y 33,6% en peso de C. La superficie se determina por medio de absorción de N₂ en 1914 m²/g (superficie de Langmuir).

Ejemplo 4

Elaboración/Caracterización de un Al-BTC-MOF Dopado con V

28 g de AlCl₃*6H₂O y 15,6 g de ácido bencenotricarboxílico (BTC) y 0,96 g de VCl₃ se suspenden en 520,5 g de DMF y se agitan durante 24 h a 130°C en un matraz de cristal. El precipitado se lava con 2 x 100 ml de DMF y 4 x 100 ml de metanol y se seca previamente en el horno de secado al vacío durante 16 h a 200°C. Finalmente se calcina durante 72 h a 330°C en aire.

Se obtiene un polvo con una superficie de 1604 m²/g de (absorción de N₂ según Langmuir). El XRD se representa en la Fig. 6. El análisis elemental muestra un 0,72% en peso de V y 20,5% en peso de Al. La razón molar Al:V asciende a aprox. 50:1.

Ejemplo 5

Sustitución de Al por un Átomo Extraño: Al-Mg-BTC-MOF

- 5 5 g de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1,05 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 2,9 g de ácido bencenotricarboxílico se suspenden en 300 ml de DMF y se cuecen con agitación durante 16 h con reflujo. Se obtiene además un sedimento, que se filtra y se lava con 50 ml de DMF y 4x50 ml de metanol. El polvo se seca previamente en el horno de secado al vacío durante 21 h a 150°C y se calcina posteriormente en un horno de mufla a 330°C durante 48 h en aire.
- 10 El difractograma de rayos X corresponde al de un Al-BTC-MOF puro (Fig. 7). No se reconoce ninguna nueva reflexión. El análisis elemental da por resultado: 1,3% en peso de Mg, 13,7% en peso de Al y 33,6% en peso de C. La razón molar Al:Mg es de aprox. 9:1. La superficie se determina por medio de absorción de N_2 en 1246 m^2/g (superficie de Langmuir).

Ejemplo 6

Sustitución de Al por un Átomo Extraño: Al-Mg-BDC-MOF

- 20 5 g de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,47 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 7,88 g de ácido tereftálico se suspenden en 300 ml de DMF y se cuecen con agitación durante 16 h con reflujo. Se obtiene además un sedimento, que se filtra y se lava con 3x50 ml de DMF y 4x50 ml de metanol. El polvo se seca previamente en el horno de secado al vacío durante 21 h a 150°C y se calcina posteriormente en un horno de mufla a 330°C durante 48 h en aire.
- 25 El difractograma de rayos X corresponde al de un Al-BDC-MOF puro (Fig. 8). No se reconoce ninguna nueva reflexión. El análisis elemental da por resultado: 0,7% en peso de Mg, 11,6% en peso de Al y 44,0% en peso de C. La razón molar Al:Mg es de aprox. 15:1. La superficie se determina por medio de absorción de N_2 en 1477 m^2/g (superficie de Langmuir).

Ejemplo 7

Sustitución de Al por un Átomo Extraño: Al-Zr-BTC-MOF

- 35 Análisis elemental: 10% de Zr, 11,8% de Al, 33,4% de C. (Al:Zr = 4:1)
- 5 g de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1,69 g de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 3,63 g de ácido bencenotricarboxílico se suspenden en 300 ml de DMF y se cuecen con agitación durante 16 h con reflujo. Se obtiene además un sedimento, que se filtra y se lava con 3x50 ml de DMF y 4x50 ml de metanol. El polvo se seca previamente en el horno de secado al vacío durante 68 h a 200°C y se calcina posteriormente en un horno de mufla a 330°C durante 48 h en aire.
- 40 El difractograma de rayos X corresponde al de un Al-BTC-MOF puro (Fig. 9). No se reconoce ninguna nueva reflexión. El análisis elemental da por resultado: 10,0% en peso de Zr, 11,8% en peso de Al y 33,4% en peso de C. La razón molar Al:Zr es de aprox. 4:1. La superficie se determina por medio de absorción de N_2 en 1809 m^2/g (superficie de Langmuir).

Ejemplo 8

Sustitución de Al por un Átomo Extraño: Al-La-BTC-MOF

- 50 5 g de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2,24 g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 3,26 g de ácido bencenotricarboxílico se suspenden en 300 ml de DMF y se cuecen con agitación durante 16 h con reflujo. Se obtiene además un sedimento, que se filtra y se lava con 3x50 ml de DMF y 4x50 ml de metanol. El polvo se seca previamente en el horno de secado al vacío durante 68 h a 200°C y se calcina posteriormente en un horno de mufla a 330°C durante 48 h en aire.
- 55 El difractograma de rayos X corresponde al de un Al-BTC-MOF puro (Fig. 10). No se reconoce ninguna nueva reflexión. El análisis elemental da por resultado: 8,2% en peso de La, 13,0% en peso de Al y 32,7% en peso de C. La razón molar Al:La es de aprox. 11:1. La superficie se determina por medio de absorción de N_2 en 1431 m^2/g (superficie de Langmuir).

Ejemplo 9

Sustitución de Al por un Átomo Extraño: Al-Mo-BTC-MOF

- 65 5 g de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1,41 g de MoCl_5 y 3,99 g de ácido bencenotricarboxílico se suspenden en 300 ml de DMF y se cuecen con agitación durante 17 h con reflujo. Se obtiene además un sedimento, que se filtra y se lava con 3x50

ES 2 322 497 T3

ml de DMF y 4x50 ml de metanol. El polvo se seca previamente en el horno de secado al vacío durante 24 h a 200°C (cantidad obtenida: 4,42 g) y se calcina posteriormente en un horno de mufla a 330°C durante 96 h en aire.

El difractograma de rayos X corresponde al de un Al-BTC-MOF puro (Fig. 11). No se reconoce ninguna nueva reflexión. El análisis elemental da por resultado: 1,0% en peso de Mo, 11,2% en peso de Al y 33% en peso C. La razón molar Al:La es de aprox. 40:1. La superficie se determina por medio de absorción de N₂ en 1754 m²/g (superficie de Langmuir).

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Material de esqueleto metalorgánico poroso conteniendo una estructura de esqueleto, constituido por un primer ión metálico M_1 seleccionado del grupo compuesto por Al^{III} , $V^{III/IV}$, Cr^{III} , Fe^{III} , Ga^{III} y In^{III} y al menos un compuesto orgánico L al menos bidentado combinado por coordinación a M_1 , estando parcialmente sustituidos M_1 y/o L en la estructura de esqueleto por al menos un metal M_2 y encontrándose M_2 en cantidad no-estequiométrica.

2. Material de esqueleto conforme a la Reivindicación 1, **caracterizado** porque M_1 es Al^{III} .

3. Material de esqueleto conforme a la Reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque L deriva de un ácido di-, tri- o tetracarboxílico o análogo sulfurado de estos.

4. Material de esqueleto según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque L es un hidrocarburo alifático o aromático, acíclico o cíclico, con de 1 a 18 átomos de carbono, que presenta además exclusivamente al menos dos carboxigrupos como grupos funcionales.

5. Material de esqueleto según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque M_2 es el ión de un metal seleccionado de los grupos 2 a 15 del sistema periódico de los elementos y los lantánidos.

6. Material de esqueleto conforme a la Reivindicación 5, **caracterizado** porque M_2 es un ión de Mg, Ca, Sn, Ti, Zr, V, Mo, W, Re, Mn, Fe o lantánidos.

7. Material de esqueleto según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque la razón de la cantidad molar M_2 respecto a la suma de las concentraciones M_1 y M_2 es $< 50\%$.

8. Cuerpo moldeado conteniendo un material de esqueleto según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 7.

9. Procedimiento de elaboración de un material de esqueleto según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 7, comprendiendo los pasos

- puesta en contacto del ión metálico M_1 y al menos un ión metálico M_2 en forma de sus sales, óxidos o alcoholatos con el compuesto orgánico L en, si fuera necesario, condiciones desprotonantes y
- aislamiento del material de esqueleto.

10. Procedimiento de elaboración de un material de esqueleto conforme a la Reivindicación 9, discurriendo la elaboración en disolventes orgánicos a temperaturas de, como máximo, el punto de ebullición del disolvente en condiciones normales.

11. Empleo de un material de esqueleto según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 7 como ácido de Lewis, adsorbente, intercambiador de iones o en la catálisis.

Fig. 1

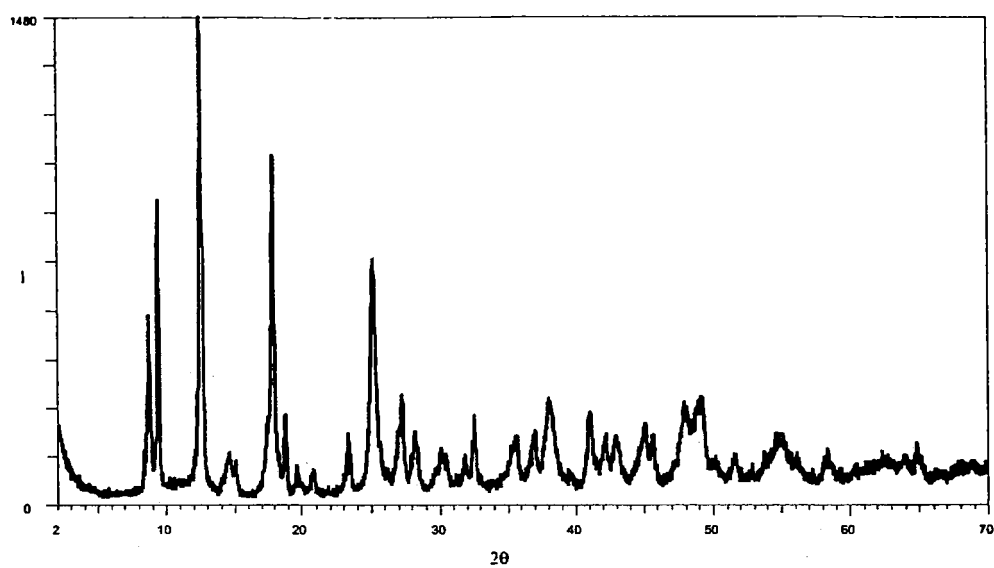


Fig. 2

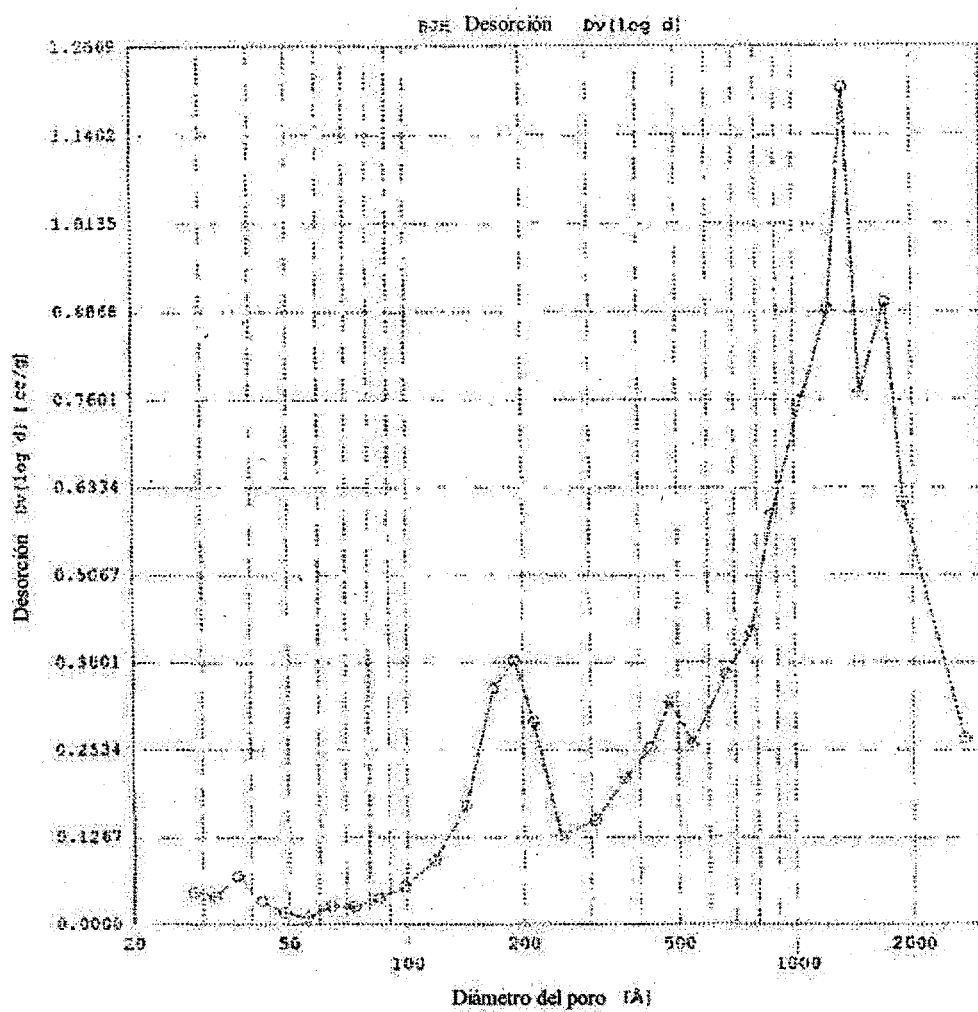


Fig. 3

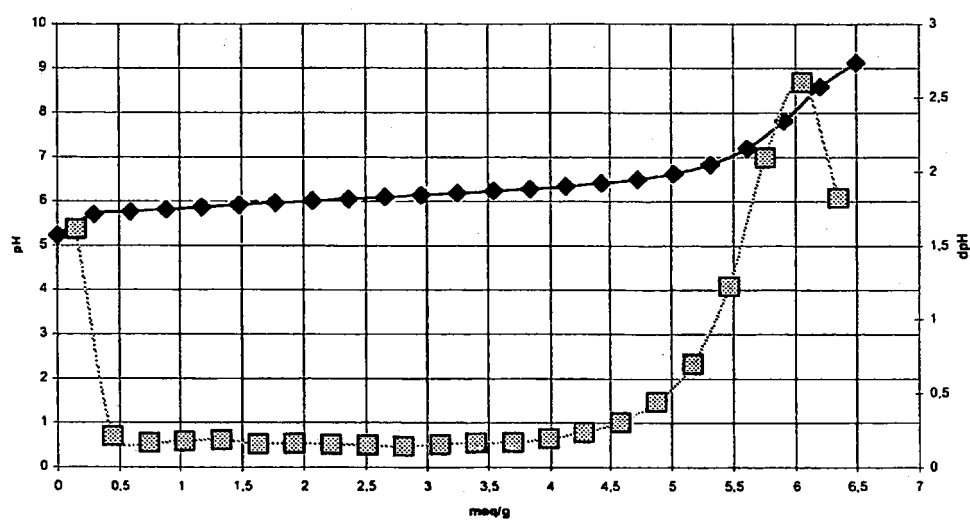


Fig. 4

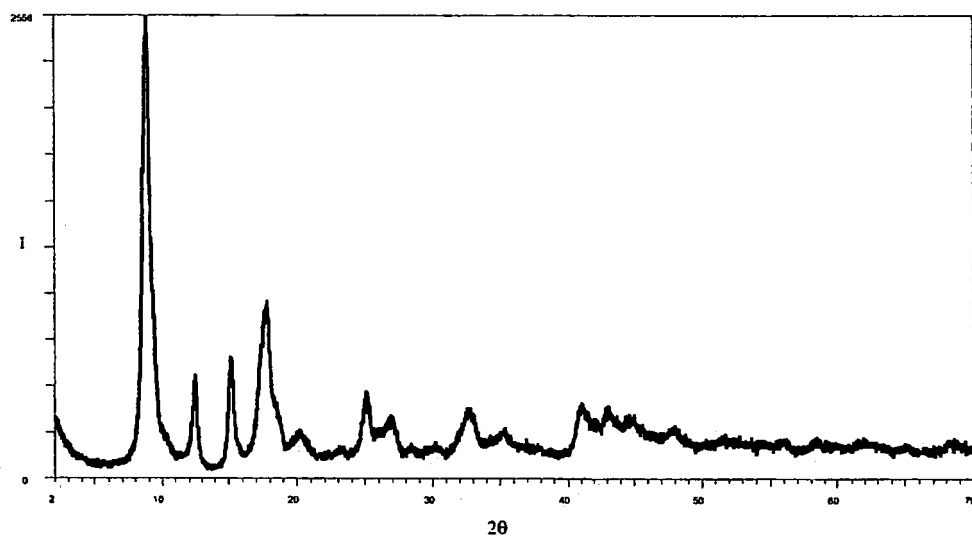


Fig. 5

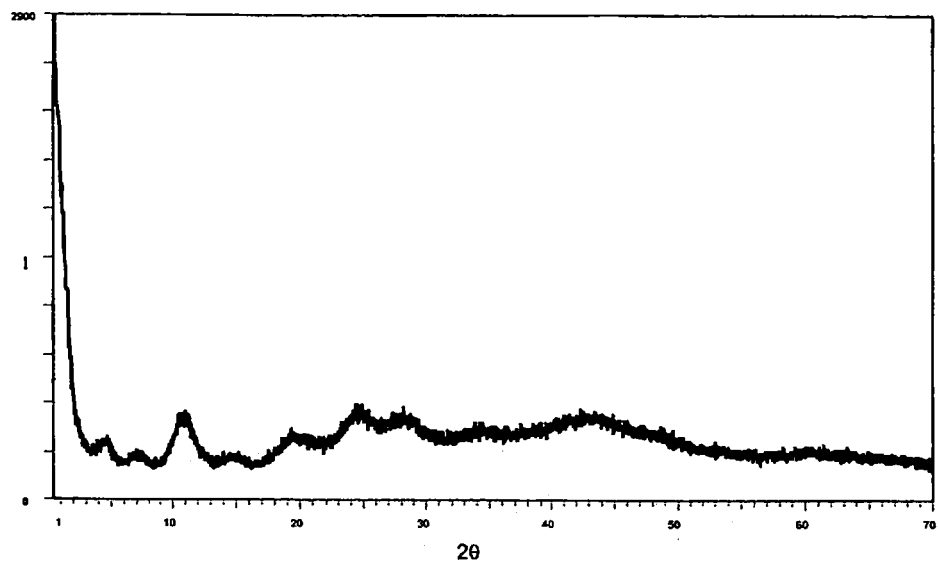


Fig. 6

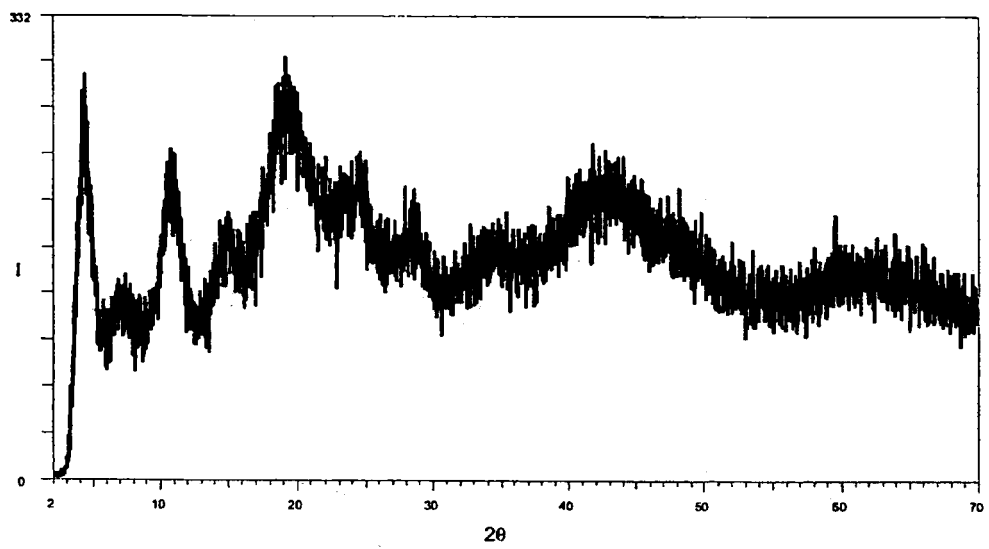


Fig. 7

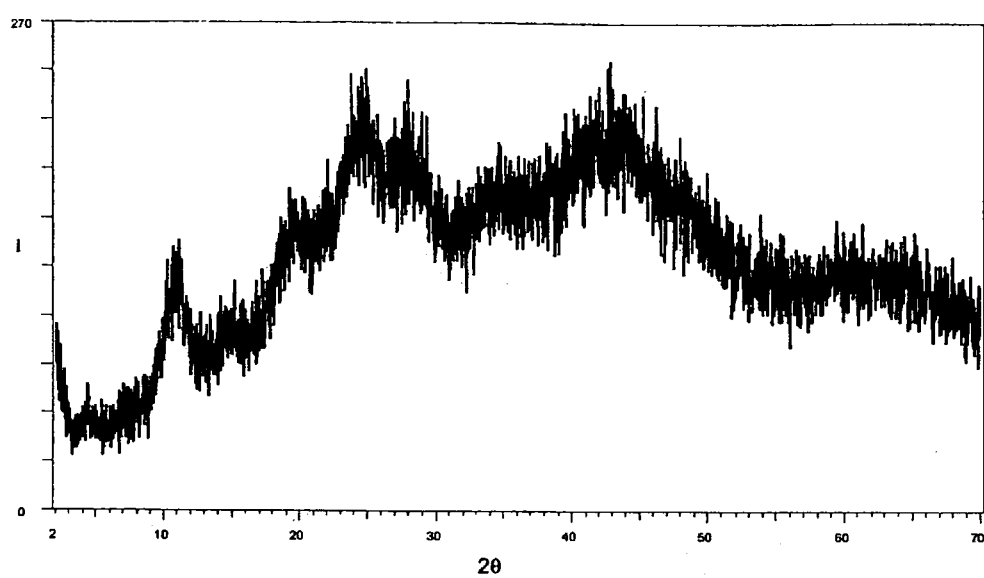


Fig.. 8

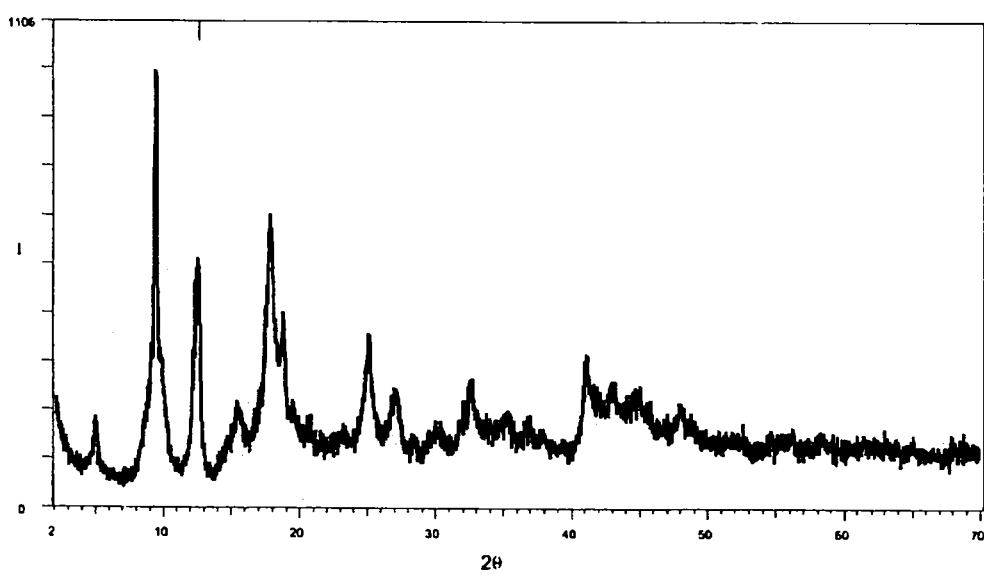


Fig. 9

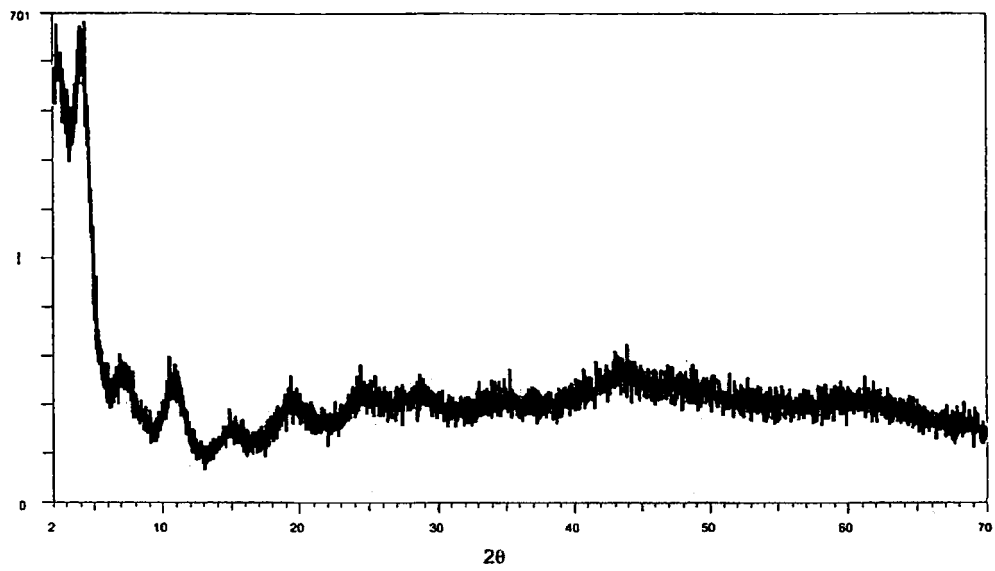


Fig. 10

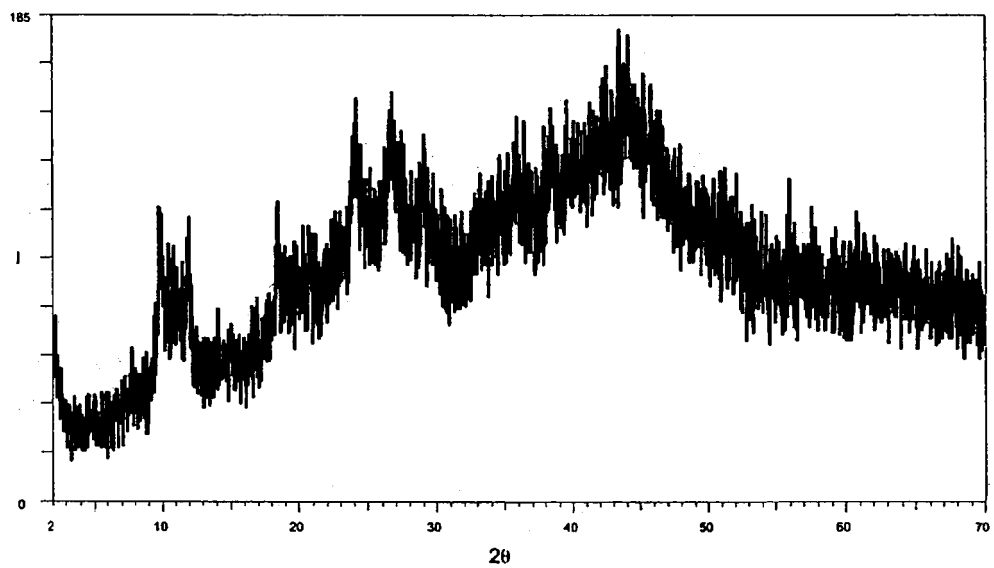


Fig. 11

