

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
6 de enero de 2011 (06.01.2011)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2011/000989 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C07F 3/04 (2006.01) *B01J 31/26* (2006.01)
B01J 20/26 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2010/070439

(22) Fecha de presentación internacional:
29 de junio de 2010 (29.06.2010)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P 200930393 30 de junio de 2009 (30.06.2009) ES

(71) Solicitantes (para todos los Estados designados salvo US): **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES]; C/ Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES). **INSTITUTO MADRILEÑO DE ESTUDIOS AVANZADOS EN ENERGÍA (IMDEA-ENERGÍA)** [ES/ES]; Universidad Rey Juan Carlos, Campus de Móstoles, Centro de Apoyo Tecnológico, C/ Tulipan s/n, E-28933 Móstoles (Madrid) (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): **PLATERO PRATS, Ana Eva** [ES/ES]; Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES). **GUTIÉRREZ PUEBLA, Enrique** [ES/ES]; Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES). **MONGE BRAVO, Ángeles** [ES/ES]; Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES). **SNEJKO, Natalia** [RU/ES]; Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES). **IGLESIAS HERNÁNDEZ, Marta** [ES/ES]; Instituto de Ciencia de Materiales de

Madrid (ICMM), Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES). **GÓMEZ-LOR PÉREZ, Berta** [ES/ES]; Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES). **DE LA PEÑA O'SHEA, Víctor A.** [ES/ES]; Instituto Madrileño de Estudios Avanzados en Energía (IMDEA-Energía), Universidad Rey Juan Carlos, Campus de Móstoles, Centro de Apoyo Tecnológico, C/ Tulipan s/n E-28933 Móstoles (Madrid) (ES).

(74) Mandatario: **PONS ARIÑO, Ángel**; Glorieta de Rubén Dario, 4, E-28010 Madrid (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

(54) Title: ORGANIC/INORGANIC MICROPOROUS CRYSTALLINE MATERIAL BASED ON ALKALINE-EARTH CATIONS, PREPARATION METHOD AND USES

(54) Título : MATERIAL ORGANO-INORGÁNICO MICROPOROSO CRISTALINO BASADO EN CATIONES ALCALINOTÉRREOS, PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN Y USOS

(57) Abstract: The present invention relates to a family of organic/inorganic microporous crystalline materials containing alkaline-earth cations and dicarboxylic acids, the method for preparation thereof and the use thereof as reusable heterogeneous catalysts for reactions in organic chemistry, as molecular sieves and as gas and liquid absorbents.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a una familia de materiales organo-inorgánicos microporosos cristalinos conteniendo cationes alcalinotérreos y ácidos dicarboxílicos, su procedimiento de preparación y su uso como catalizadores heterogéneos reutilizables para reacciones en química orgánica, como tamices moleculares y como absorbentes de gases y líquidos.



WO 2011/000989 A1

MATERIAL ORGANO-INORGÁNICO MICROPOROSO CRISTALINO
BASADO EN CATIONES ALCALINOTÉRREOS, PROCEDIMIENTO DE
PREPARACIÓN Y USOS

5 La presente invención se refiere a una familia de materiales organo-inorgánicos microporosos cristalinos conteniendo cationes alcalinotérreos y ácidos dicarboxílicos, su procedimiento de preparación y su uso como catalizadores heterogéneos reutilizables para reacciones en química orgánica, como tamices moleculares y como absorbentes de gases y líquidos.

10

ESTADO DE LA TÉCNICA

Los materiales híbridos organo-inorgánicos nanoestructurados, también llamados MOFs (del inglés, Metal-Organic Frameworks), han demostrado
15 durante el transcurso de los últimos años su potencial uso como materiales cristalinos multifuncionales con interesantes propiedades y prometedoras aplicaciones. A modo de ejemplo, cabe destacar el uso de este tipo de materiales como catalizadores heterogéneos, tamices moleculares, absorbentes de gases, emisores LEDs y su más reciente aplicación en
20 liberación controlada de fármacos (B. Wang y col., *Nature*. 2008. 453, 207; F. Gándara y col., *Cryst. Growth Des.* 2008, 8, 2, 378; P. Horcajada y col., *J. Am. Chem. Soc.* 2008. 130, 6774). Actualmente, muchos grupos de investigación están intentando preparar MOFs con nuevas estructuras y composición que den lugar a la mejora sustancial de las propiedades de estos sistemas.

25

Durante los últimos años, el uso de cationes divalentes y trivalentes derivados de metales de transición y, más recientemente, de tierras raras, ha dado lugar a la preparación de una gran variedad de esta familia de materiales cristalinos microporosos. Sin embargo, si extendemos nuestra búsqueda a MOFs basados
30 en cationes alcalinotérreos encontramos pocos ejemplos reportados (R. K. B. Nielsen y col., *Solid State Science*. 2006, 8, 1237; C. Vo Ikringer y col., *Solid State Science*. 2007, 9, 455 ; C. Volkringer y col., *Cryst. Growth Des.* 2008, 8,

658; S. Chen y col., *Anorg. Allg. Chem.* 2008, 634, 1591; C. A. Williams y col., *Cryst. Growth Des.* 2008, 8(3), 911), a pesar de las interesantes propiedades de sorción (O_2 , H_2 , CO_2) (M. Dinca y col., *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 9376) y comportamiento catalítico (J. Spielmann y col., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 9434) que ofrecen estos elementos.

Más concretamente, cabe destacar que los MOFs se han propuesto como una nueva clase de catalizadores heterogéneos, debido, sobre todo, a:

- En primer lugar, los MOFs presentan una buena dispersión de los centros catalíticamente activos, debido a que éstos se hallan formando parte de una matriz orgánica.
- En segundo lugar, una gran cantidad de estos compuestos presentan micro o mesoporosidad, lo que no sólo favorece la actividad catalítica sino también tiene una influencia muy notable en la selectividad.
- Además, debido a la naturaleza híbrida de estos materiales organo-inorgánicos, éstos se proponen como potenciales catalizadores bifuncionales, aprovechando las características ácido-base de los ligandos orgánicos y las propiedades reactivas de los metales.
- Por otro lado, este tipo de compuestos están principalmente indicados para reacciones en química fina y obtención de productos de alto valor añadido, ya que éstas se llevan a cabo en condiciones suaves.

Por tanto, y tal y como se mostrará a lo largo de la memoria, el diseño de sistemas tipo MOFs basados en cationes alcalinotérreos y que posean propiedades catalíticas y de sorción se presenta como una alternativa de bajo coste y, sobre todo, de un menor impacto medioambiental, en comparación con los sistemas utilizados actualmente a nivel industrial. En la Tabla 1 se muestran los metales en los que están basados catalizadores comúnmente usados, para alguna de las reacciones más demandadas a nivel industrial.

Tabla 1

Reacción	Catalizadores
Hidroformilación	Co, Rh
Hidrogenación	Pd, Rh, Pt, Ru
Hidrosililación	Pt, Pd, Ir, Ru, Rh, Co, Ni

- 5 Entre los más importantes, la industria petroquímica utiliza anualmente grandes cantidades de metales preciosos soportados en diversos materiales porosos, como sílice o sales inorgánicas divididas (CaCO_3), como catalizador de reacciones de hidrogenación, especialmente de olefinas.

10 DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Por tanto, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a un material organo-inorgánico microporoso cristalino AEPF, del inglés Alkaline Earth Polymeric Framework (a partir de ahora material de la invención), caracterizado porque presenta como unidad de repetición la siguiente fórmula genérica:



donde:

- M es un catión alcalinotérreo, en estado de oxidación +2,
- A es una molécula huésped, que comprende un solvente seleccionado de la lista que comprende etanol, propanol, butanol, tolueno, ciclohexano, hexano, heptano, octano, piridina y cualquiera de sus combinaciones, procedente del medio de reacción,
- R es un grupo orgánico, preferiblemente es un grupo aromático seleccionado entre fenilo, naftilo o difenilo, que está ramificado o no con otros grupos, es decir, un grupo aromático aislado o varios unidos entre sí por medio de un alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_6$) lineal o ramificado, que a su vez puede estar sustituido, preferiblemente sustituido por un halógeno,
- x representa un valor menor o igual a 4 ($x \leq 4$), preferiblemente inferior a 2 ($x \leq 2$),
- y representa un valor de entre 0,5 y 2, ($0,5 \leq y \leq 2$),
- z representa un valor de entre 0 y 4, ($0 \leq z \leq 4$) y

- n es el número de moléculas huésped y representa un valor entre 0 y 4 ($0 < n \leq 4$), preferiblemente entre 0 y 2 ($0 < n \leq 2$).

El término “alquilo” se refiere, en la presente invención, a cadenas alifáticas, lineales o ramificadas, que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, terc-butilo, sec-butilo, n-pentilo, n-hexilo, etc. Preferiblemente, el grupo alquilo tiene entre 1 y 4 átomos de carbono. Los grupos alquilo pueden estar opcionalmente sustituidos por uno o más sustituyentes tales como halógeno, hidroxilo, azida o ácido carboxílico.

10

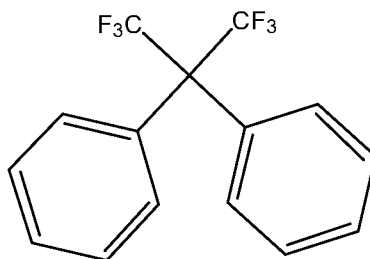
Por “halógeno” se entiende, en la presente invención, un átomo de bromo (Br), cloro (Cl), yodo (I) o flúor (F), preferiblemente flúor (F).

En una realización preferida, M se selecciona entre Mg, Ca, Sr o Ba.

15

En otra realización preferida, A es un solvente seleccionado de la lista que comprende etanol, propanol, butanol, tolueno, ciclohexano, hexano, heptano, octano, piridina o cualquiera de sus combinaciones.

- 20 En otra realización preferida, R se representa por la fórmula general $R_1-C(R_2)_2-R_1$, donde R_1 es un grupo aromático seleccionado de entre fenilo, naftilo o difenilo y R_2 es un grupo seleccionado de entre metilo, etilo, isopropilo, terbutilo o CF_3 . Preferiblemente, R_1 es un grupo fenilo y R_2 es un grupo CF_3 y, por tanto, R se representa por:



25

En otra realización preferida, la relación x:y:z es 0,5:1:1 y n representa un valor entre 0 y 2 ($0 < n \leq 2$).

Por “materiales organo-inorgánicos microporosos cristalinos AEPP” en la presente invención se entiende aquellos materiales híbridos organo-inorgánicos nanoestructurados, también llamados MOFs (del inglés, Metal-Organic Frameworks), que han demostrado durante el transcurso de los últimos años su potencial uso como materiales cristalinos multifuncionales con interesantes propiedades y prometedoras aplicaciones. Estos MOFs son compuestos cristalinos que consisten en iones metálicos o racimos coordinados a menudo a moléculas orgánicas rígidas para formar estructuras de una, dos o tres dimensiones que pueden ser porosas. En algunos casos, los poros son estables a la eliminación de las moléculas huésped (a menudo disolventes) y pueden ser utilizados para el almacenamiento de gases como el hidrógeno y el dióxido de carbono. Los MOFs también son conocidos como matrices híbridas y de coordinación de polímeros, aunque estos términos no son estrictamente idénticos.

15

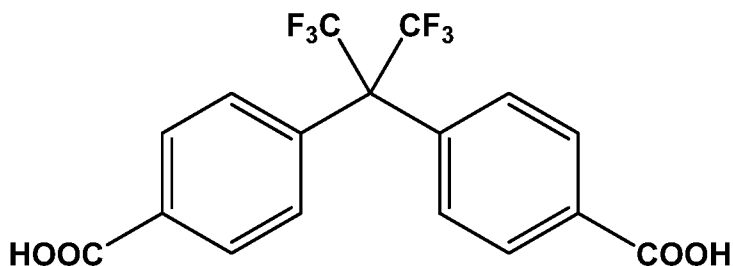
En el Esquema 1 se representa de forma genérica la familia de ácidos carboxílicos componentes de AEPP.



20

Esquema 1

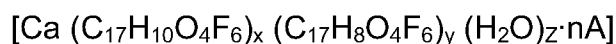
En el Esquema 2 se representa una realización preferida de la familia de ácidos carboxílicos componentes de AEPP, donde R es un difenilo como se ha descrito anteriormente:



25

Esquema 2

En una realización preferida, en la composición química del material organo-inorgánico de la invención, M es Ca, la relación x:y:z es 0,5:1:1 y n es menor que 1 ($n \leq 1$). Más preferiblemente, el material organo-inorgánico de la invención es AEPF-1, y se representa por la siguiente unidad de repetición de fórmula empírica:

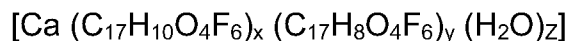


donde:

- x representa un valor de 0,5,
- y representa un valor de 1,
- 10 - z representa un valor de 1,
- n representa un valor de 0,7 y
- A se selecciona de entre etanol, propanol, butanol, tolueno, ciclohexano, hexano, heptano, octano o cualquiera de sus combinaciones. Preferiblemente propanol, y aún más preferiblemente isopropanol.

15

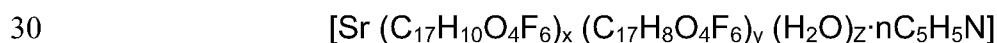
En otra realización más preferida, la composición química del material organo-inorgánico de la invención, AEPF-2, se representa por la siguiente unidad de repetición de fórmula empírica:



20 donde:

- x representa un valor de 0,5,
- y representa un valor de 1,
- z representa un valor de 1,
- n representa un valor de 0.

25 En otra realización preferida, en la composición química del material organo-inorgánico de la invención, M es Sr, la relación x:y:z es 0,5:1:1, n es menor que 1 ($n \leq 1$) y A es piridina. Más preferiblemente, el material organo-inorgánico de la invención es AEPF-3, y se representa por la siguiente unidad de repetición de fórmula empírica:



donde:

- x representa un valor de 0,5,

- y representa un valor de 1,
- z representa un valor de 1,
- n representa un valor entre 0 y 1 ($0 < n \leq 1$).

5 En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación del material organo-inorgánico de la invención (a partir de ahora procedimiento de la invención), que comprende:

a) preparación de una mezcla de reacción que comprende:

- un catión alcalinotérreo M,
- 10 - un ácido dicarboxílico $\text{HOOC-R}_1\text{-C(R}_2)_2\text{-R}_1\text{-COOH}$, donde R_1 es un grupo aromático seleccionado de entre fenilo, naftilo o difenilo y R_2 es un grupo seleccionado de entre metilo, etilo, isopropilo, terbutilo o CF_3 , preferiblemente en forma de sal,
- una molécula huésped A, que comprende un solvente
15 seleccionado de la lista que comprende etanol, propanol, butanol, tolueno, ciclohexano, hexano, heptano, octano, piridina y cualquiera de sus combinaciones, que procede del medio de reacción y
- agua;

20 b) tratamiento térmico de la mezcla de reacción de la etapa (a) a una temperatura de entre 80°C y 220°C , hasta conseguir su cristalización.

En una realización preferida del procedimiento de la invención, la mezcla de
25 reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares, comprendida entre los intervalos:

- $\text{M/ácido dicarboxílico} = 0,25\text{-}1$
- $\text{H}_2\text{O/S} = 4,5\text{-}10,3$
- $\text{H}_2\text{O/M} = 300\text{-}800$

30

En otra realización preferida del procedimiento de la invención, el tratamiento térmico al que se somete la mezcla de reacción en la etapa (b) se realiza a una

temperatura de entre 100° C y 200° C. Preferiblemente, el tratamiento térmico se realiza a una temperatura de entre 130° C y 180° C. Dicho tratamiento térmico puede realizarse en estático o con agitación de la mezcla.

- 5 Una vez finalizada la cristalización, el producto cristalino se separa por filtración, se lava con agua y disolventes orgánicos comunes y se seca al aire.

Por ello, otra realización preferida del procedimiento de la invención, además comprende:

- 10 c) separación, lavado y tratamiento térmico del producto cristalino obtenido en la etapa (b) a una temperatura entre 40° C y 150° C.

- Más preferiblemente, la etapa de separación, lavado y tratamiento térmico del producto cristalino obtenido en la etapa (b) se lleva a cabo a una temperatura de secado de entre 100° C y 120° C y a vacío durante un tiempo de entre 10 y 20 h.

- El análisis por termogravimetría determina el contenido (n) de A cuando el material se calienta a temperaturas de hasta 150° C en atmósfera inerte de N₂.

- 20 La técnica de espectroscopía IR permite la caracterización de estos materiales. Así, los espectros de IR de estos materiales pueden registrarse en el modo de transmisión preparando obleas de estos sólidos que sean transparente a la radiación infrarroja mediante compresión a presiones entre 1 y 10 Tm x cm² durante un tiempo entre 1 y 5 min.

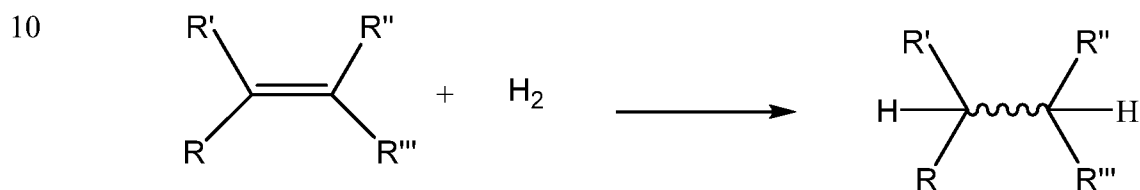
La difracción de rayos X demuestra la pureza y cristalinidad del material.

- El área superficial de estos materiales se puede determinar mediante isotermas de adsorción de gases (N₂ y Ar) aplicando algoritmos Langmuir.

30

En un último aspecto, la presente invención se refiere al uso del material organo-inorgánico de la invención como catalizador en un proceso de conversión de compuestos, que comprende poner en contacto una alimentación de compuestos, como substratos, con una cantidad del material de la invención y de otros compuestos reactivos.

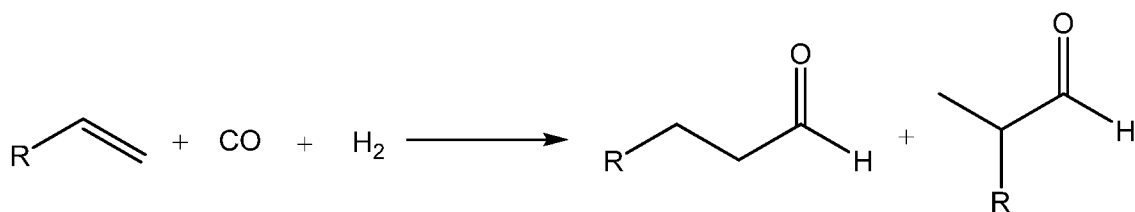
En una realización más preferida, el proceso de conversión de compuestos es una hidrogenación de alquenos usando como agente reductor H_2 . (Esquema 3).



Esquema 3

Donde R, R', R'', R''' representan grupos alquilo o arilo.

En otra realización más preferida, el proceso de conversión de compuestos es una hidroformilación de alquenos. (Esquema 4).

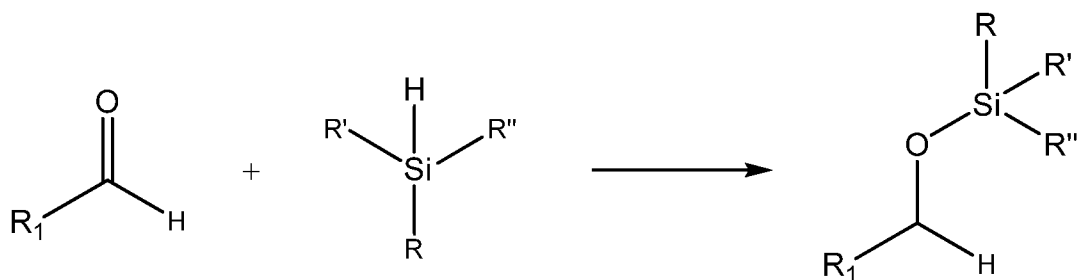


Esquema 4

Donde R representan un grupo alquilo o arilo

En otra realización más preferida, el proceso de conversión de compuestos es una hidrosililación de aldehídos usando como reactivo un compuesto orgánico derivado del silano. (Esquema 5).

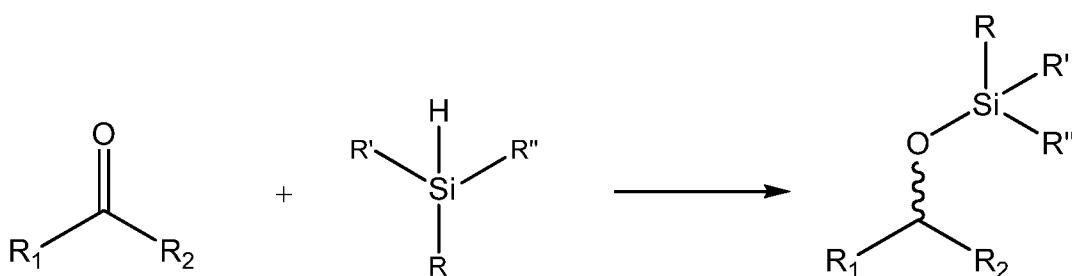
10



Esquema 5

Donde R, R', R'', R_1 representan grupos alquilo o arilo.

En otra realización más preferida, el proceso de conversión de compuestos es una hidrosililación de cetonas usando como reactivo un compuesto orgánico derivado del silano. (Esquema 6).

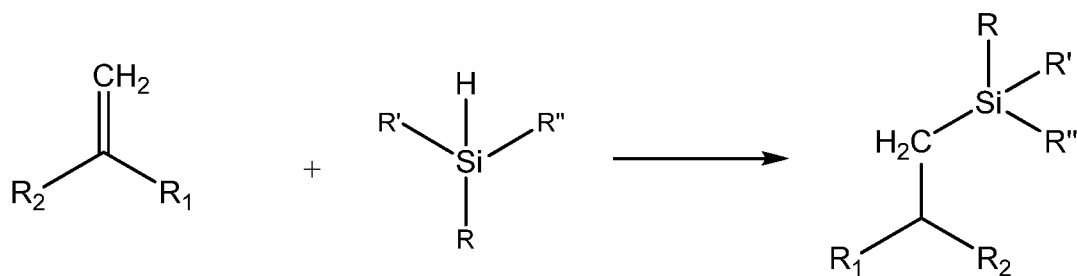


Esquema 6

Donde R, R', R'', R_1, R_2 representan grupos alquilo o arilo.

10

En otra realización más preferida, el proceso de conversión de compuestos es una hidrosililación de alquenos usando como reactivo un compuesto orgánico derivado del silano. (Esquema 7).

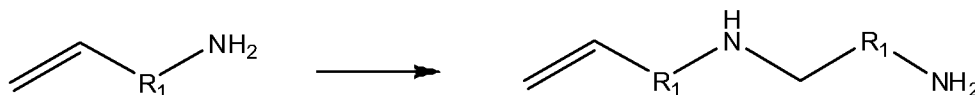


Esquema 7

Donde R, R', R'', R_1, R_2 representan grupos alquilo o arilo.

15

En otra realización más preferida, el proceso de conversión de compuestos es una hidroaminación intermolecular de aminoalquenos lineales.



5

Esquema 8

donde R₁ representa un grupo alquilo.

En otro aspecto, la presente invención se refiere al uso del material organo-inorgánico de la invención como componente absorbente selectivo de compuestos, que comprende poner en contacto una alimentación de una mezcla de compuestos, incluidos isómeros, con una cantidad del material de la invención.

En otro aspecto, la presente invención se refiere al uso del material organo-inorgánico de la invención como tamiz molecular selectivo, que comprende poner en contacto una alimentación de una mezcla de compuestos, incluidos de isómeros, con una cantidad del material de la invención pasando a través de dicho material sólo aquellas moléculas que por su forma y/o tamaño puedan hacerlo, reteniendo a las demás.

20

En otro aspecto, la presente invención se refiere al uso del material organo-inorgánico de la invención como sistema de liberación controlada de fármacos.

Los expertos en la materia valorarán que la presente invención pueda realizarse dentro de un amplio margen de parámetros, concentraciones y condiciones equivalentes sin alejarse del espíritu y del alcance de la invención y sin experimentaciones indebidas. Si bien esta invención se ha descrito en relación con dichos modos de realización, se entiende que puede ser objeto de modificaciones adicionales. Este documento pretende abarcar cualquier variante, uso o adaptación de la invención siguiendo los principios generales de

30

la misma e incluyendo las variantes procedentes de la presente divulgación, tal como lo disponen las prácticas conocidas o consuetudinarias del sector técnico al cual pertenece la invención.

5 DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Fig. 1. Muestra el patrón de difracción de rayos X en polvo para el compuesto AEFP-1.

10 **Fig. 2.** Muestra el patrón de difracción de rayos X en polvo para el compuesto AEFP-2.

Fig. 3. Muestra el patrón de difracción de rayos X en polvo para el compuesto AEFP-3.

15

Fig. 4. Muestra la vista estructural del compuesto AEFP-1. Las moléculas del compuesto orgánico huésped han sido eliminadas de la figura para la mayor comprensión de la estructura.

20 EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos se presentan como guía adicional para el experto medio en la materia y en ningún caso deben considerarse como una limitación de la invención. Estos ensayos realizados por los inventores ponen de
25 manifiesto la especificidad y efectividad del material organo-inorgánico microporoso cristalino AEFP objeto de la presente invención.

Ejemplo 1. Síntesis de AEFP-1

30 Se mezclan una disolución de H_2L (400 mg, 1 mmol) en 9 ml de isopropanol (Propan-2-ol, $CH_3CH(OH)CH_3$) con otra disolución de $Ca(CH_3CO_2)_2 \cdot 4 H_2O$ (178 mg, 1mmol) en 10 ml de agua destilada, bajo continua y vigorosa agitación.

La dispersión resultante se calienta a 170° C, bajo presión autógena del sistema, durante 72 h. A continuación, la mezcla se enfría rápidamente a temperatura ambiente. El producto se filtra y se lava sucesivas veces con agua
5 destilada y acetona.

En el Esquema 2 se representa el ácido carboxílico componente de AEFP-1, denominado H₂L de ahora en adelante.

10 En AEFP-1, el patrón de difracción de rayos X de $[\text{Ca}(\text{C}_{25.5}\text{F}_9\text{O}_6\text{H}_{15}) \cdot 0.7\text{C}_3\text{H}_7\text{O}]$ tal y como se sintetiza, obtenido por el método de polvo utilizando una rendija de divergencia fija, con un equipo Bruker Advance equipado con anticátodo de cobre, se caracteriza por los valores angulares, los espaciados interplanares (d) correspondientes y las intensidades relativas (I/I₀) mostradas en la Tabla 2
15 y en la Figura 1. Se estima una discrepancia de 0.3°, en función del alineamiento del equipo, la cristalinidad de la muestra y grado de pureza.

Por difracción de rayos X de monocristal se ha determinado la estructura del material AEFP-1. Pertenece al sistema cristalino monoclinico, grupo espacial *P*
20 $2/n$ y los parámetros de celdilla son: $a = 18,791(1) \text{ \AA}$, $b = 7,5961(5) \text{ \AA}$, $c = 20,9987(5) \text{ \AA}$, $\beta = 104,6(1)^\circ$.

Siguiendo el mismo procedimiento, sustituyendo el propanol por butanol (C₄H₁₀O), tolueno (metilbenceno, C₆H₅CH₃), hexano (C₆H₁₄) heptano (C₇H₁₆),
25 octano (C₈H₁₈) se obtiene el respectivo compuesto AEFP-1 isoestructural, $[\text{Ca}(\text{C}_{25.5}\text{F}_9\text{O}_6\text{H}_{15}) n\text{A}]$ ($0 < n \leq 1$), con una ligera variación en la intensidad relativa de los picos de difracción debido a la variación de composición según A utilizado.

30 **Ejemplo 2. Síntesis de AEFP-2**

Mediante un proceso de secado, entre 100° C y 120° C y a vacío durante un tiempo de entre 10 y 20 h, del compuesto AEPP-1 se obtiene el compuesto AEPP-2.

- 5 En el Esquema 2 se representa el ácido carboxílico componente de AEPP-2.

En AEPP-2, el patrón de difracción de rayos X de $[\text{Ca} (\text{C}_{25.5}\text{F}_9\text{O}_6\text{H}_{15})]$ tal y como se sintetiza, obtenido por el método de polvo utilizando una rendija de divergencia fija, con un equipo Bruker Advance equipado con anticátodo de cobre, se caracteriza por los valores angulares, los espaciados interplanares (d) correspondientes y las intensidades relativas (I/I₀) mostradas en la Tabla 3 y Figura 2. Se estima una discrepancia de 0,3°, en función del alineamiento del equipo, la cristalinidad de la muestra y grado de pureza.

- 15 Por difracción de rayos X de muestra policristalina se ha determinado el grupo espacial y parámetros de celdilla del material AEPP-2. Pertenece al sistema cristalino monoclinico, grupo espacial *P* 2/c y los parámetros de celdilla son: *a* = 24,614(1) Å, *b* = 7,367(5) Å, *c* = 31,519(5) Å, β = 89,858(1)°.

20 **Ejemplo 3. Síntesis de AEPP-3**

Se añade 101 mg de H₂L (1 mmol) y 51 mg de Sr(CH₃CO₂)₂ a una mezcla de 10 ml de H₂O y 0,5 ml de piridina (C₅H₅N).

- 25 La mezcla resultante se calienta a 180° C, bajo presión autógena del sistema, durante 48 h. A continuación, la mezcla se enfría rápidamente a temperatura ambiente. El producto se filtra y se lava sucesivas veces con agua destilada y acetona. El patrón de difracción del sólido obtenido blanco se muestra en la Figura 3.

30

En AEPP-3, el patrón de difracción de rayos X de $[\text{Sr}(\text{C}_{25.5}\text{F}_9\text{O}_6\text{H}_{15}) \cdot n\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]$ ($0 < n \leq 1$) tal y como se sintetiza, obtenido por el método de polvo utilizando una

rendija de divergencia fija, con un equipo Bruker Advance equipado con anticátodo de cobre, se caracteriza por los valores angulares, los espaciados interplanares (d) correspondientes y las intensidades relativas (I/I_0) mostradas en la Tabla 4 y Figura 3. Se estima una discrepancia de $0,3^\circ$, en función del
5 alineamiento del equipo, la cristalinidad de la muestra y grado de pureza.

Por difracción de rayos X de monocristal se ha determinado la estructura de del material AEPF-3. Pertenecen al sistema cristalino monoclinico, grupo espacial $P 2/n$ y los parámetros de celdilla son: $a = 18,588(1) \text{ \AA}$, $b = 7,8223(5) \text{ \AA}$, $c =$
10 $21,399(1) \text{ \AA}$, $\beta = 105,9(1)^\circ$.

Tabla 2

2 θ (°)	d(Å)	I (%)
5.64	15.68	5
7.29	12.14	37
7.29	12.14	98
8.70	10.17	100
9.71	9.12	29
11.27	7.86	2
11.65	7.60	12
12.38	7.16	4
12.73	6.96	40
13.79	6.43	27
14.18	6.25	17
14.60	6.07	29
15.20	5.84	28
15.99	5.55	7
16.26	5.46	28
17.30	5.13	24
17.49	5.08	7
17.68	5.02	17
18.37	4.83	7
18.69	4.75	10
19.08	4.66	5
19.50	4.56	4
20.08	4.43	6
20.61	4.31	11
21.10	4.22	6
22.15	4.02	3
22.65	3.93	2
23.73	3.75	9
24.19	3.68	2
24.59	3.62	4

5

10

15

20

25

30

24.81	3.59	4
24.99	3.57	9
25.39	3.51	2
25.96	3.44	4
26.48	3.37	3
27.38	3.26	3
27.68	3.23	8
28.14	3.17	4
28.49	3.14	3
28.81	3.10	9
29.49	3.03	2
30.21	2.96	3
30.46	2.94	4
30.70	2.92	4
30.89	2.90	5
31.39	2.85	2
31.78	2.82	4
32.20	2.78	4
32.33	2.77	2
32.99	2.72	2
33.32	2.69	2
34.07	2.63	2
34.88	2.57	3
35.39	2.54	2
36.20	2.48	2
36.52	2.46	4
37.28	2.41	2
37.99	2.37	2
39.03	2.31	2
40.41	2.23	5

Tabla 3

2 θ (°)	d(Å)	I (%)
5.57	15.88	1
7.31	12.11	100
8.57	10.33	39
9.87	8.97	20
11.30	7.84	23
12.09	7.33	3
12.50	7.09	86
13.50	6.57	35
14.29	6.20	43
14.69	6.04	15
15.00	5.91	21
15.80	5.62	4
15.99	5.55	12
16.49	5.38	5
16.88	5.26	20
17.19	5.16	8
17.41	5.10	8
18.08	4.91	3
18.20	4.88	1
18.73	4.74	10
18.87	4.71	4
19.40	4.58	4
19.79	4.49	9
20.05	4.43	19
20.38	4.36	4
20.59	4.32	10
20.79	4.28	8
22.00	4.05	5
22.67	3.93	2
23.61	3.77	4

5

10

15

20

25

30

24.00	3.71	8
24.37	3.66	9
24.81	3.59	11
25.30	3.52	3
25.99	3.43	4
27.27	3.27	9
27.47	3.25	6
28.29	3.16	7
28.74	3.11	6
29.90	2.99	7
30.03	2.98	3
30.32	2.95	9
30.58	2.93	5
30.99	2.89	4
31.21	2.87	4
31.48	2.85	5
31.97	2.80	5
32.40	2.77	4
32.78	2.74	2
32.96	2.72	3
32.99	2.72	4
33.70	2.66	4
33.76	2.66	3
35.12	2.56	1
36.91	2.44	4
37.63	2.39	4
38.75	2.33	4
38.99	2.31	2
39.65	2.28	7
40.43	2.23	4

Tabla 4

2 θ (°)	d(Å)	I (%)
5.78	15.30	7
7.15	12.38	11
7.34	12.05	38
7.88	11.24	7
9.28	9.54	74
11.30	7.84	7
11.96	7.41	22
12.18	7.28	31
13.01	6.81	29
13.50	6.57	100
14.16	6.26	41
14.55	6.09	55
15.26	5.81	24
15.61	5.68	19
16.62	5.34	34
17.30	5.13	8
18.42	4.82	47
19.01	4.67	29
19.83	4.48	12
20.23	4.39	13
20.75	4.28	11
20.90	4.26	11
21.44	4.15	9
21.61	4.12	10
21.80	4.08	10
22.12	4.02	20
22.40	3.97	27
23.46	3.80	9
23.84	3.74	9
24.45	3.64	14

5

10

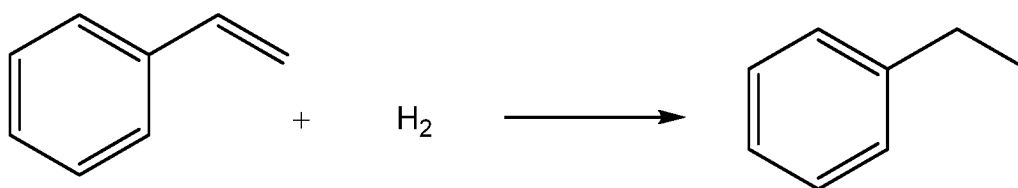
15

20

24.60	3.62	17
24.98	3.57	22
25.37	3.51	13
25.76	3.46	22
26.09	3.42	19
26.42	3.38	9
26.86	3.32	12
27.81	3.21	9
28.01	3.19	10
28.39	3.15	11
28.93	3.09	12
29.15	3.07	11
29.66	3.02	10
30.30	2.95	9
30.65	2.92	9
31.03	2.88	8
31.67	2.83	9
32.03	2.80	7
32.80	2.73	6
33.29	2.69	9
33.89	2.65	7
34.77	2.58	7
36.59	2.46	6
37.22	2.42	6
38.56	2.34	8
40.23	2.24	6

Ejemplo 4. Aplicación***Hidrogenación de alquenos***

- 5 La hidrogenación de estireno (vinilbenceno, C_8H_8) con H_2 (Esquema 7) se consigue con selectividad del 100% y conversión de alqueno del 100% mediante el tratamiento de una mezcla de alqueno disuelto en tolueno con una presión de H_2 de 5 atm, en presencia del catalizador del Ejemplo 1 en una relación catalizador/alqueno del 1% molar. La temperatura de reacción puede
- 10 variar entre la ambiente y $100^\circ C$, consiguiéndose una velocidad óptima a $70^\circ C$.



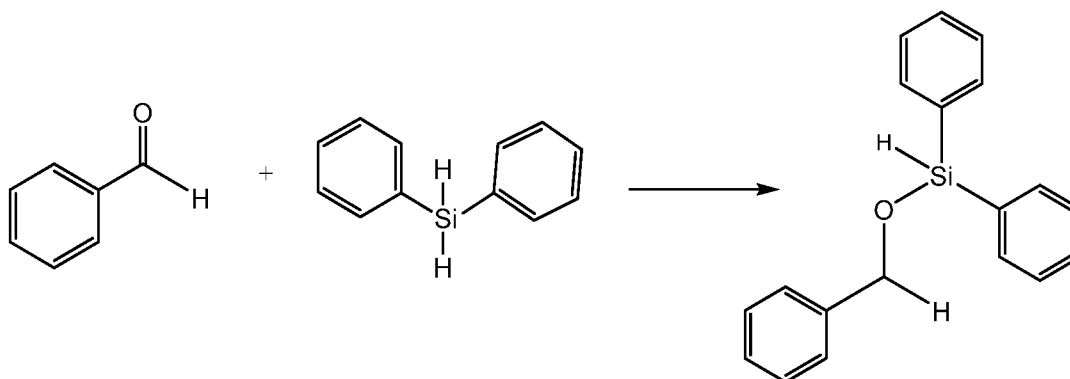
Esquema 9

Ejemplo 5. Aplicación

15

Hidrosililación de aldehídos

- La hidrosililación de benzaldehído (C_6H_5CHO) con difenilsilano (Esquema 8) se consigue con selectividad del 100% y conversión de aldehído del 100% mediante el tratamiento de una mezcla de aldehído y silano en una relación de
- 20 1:2 disueltos en tolueno seco en presencia del catalizador del Ejemplo 1 en una



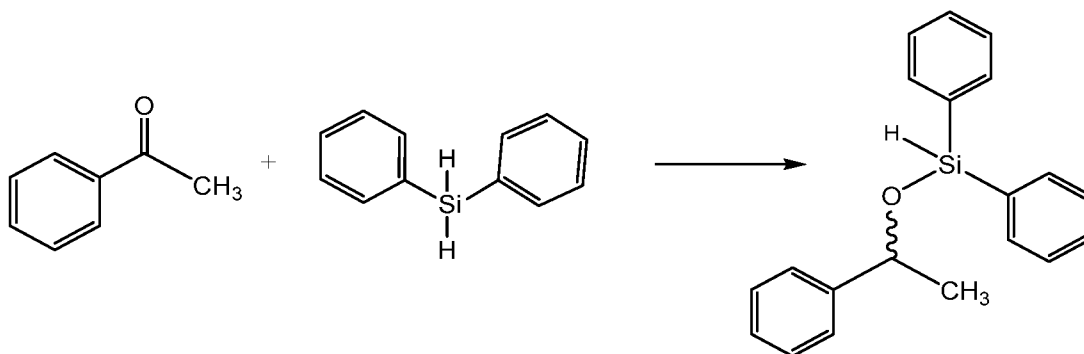
relación catalizador/aldehído del 10% molar.

Esquema 10

Ejemplo 6. Aplicación

5 Hidrosililación de cetonas

La hidrosililación de acetofenona con difenilsilano (Esquema 9) se consigue selectividad del 100% y conversión de acetofenona mayor al 70% mediante el tratamiento de una mezcla de cetona y silano en una relación de 1:2 disueltos en tolueno seco a 90° C, en presencia del catalizador del Ejemplo 1 en una relación catalizador/acetona del 10% molar.



Esquema 11

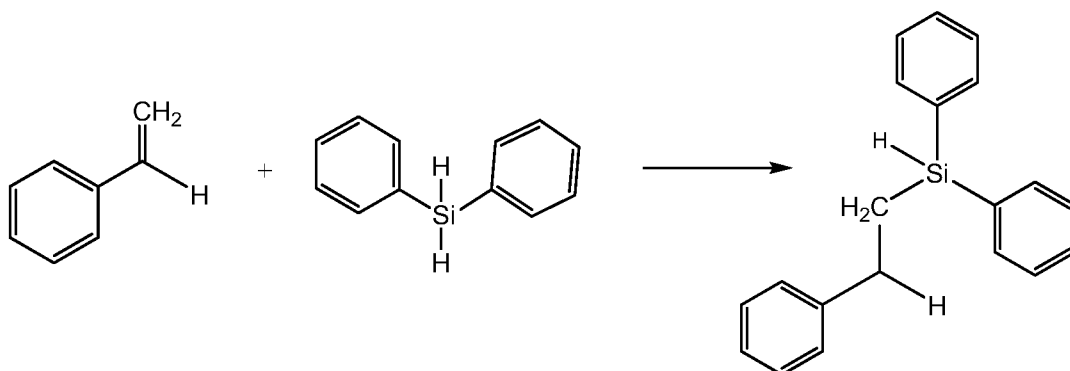
Ejemplo 7. Aplicación

15

Hidrosililación de alquenos

La hidrosililación de estireno con difenilsilano (Esquema 10) se consigue selectividad del 100% al producto lineal y conversión de alqueno del 100% mediante el tratamiento de una mezcla de alqueno y silano en una relación de 3:1 disueltos en tolueno seco a 90° C, en presencia del catalizador del Ejemplo 1 en una relación catalizador/alqueno del 10% molar.

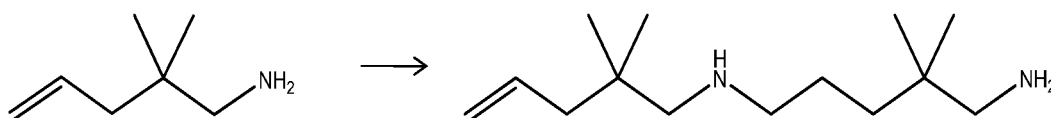
20



Esquema 12

Ejemplo 8. Aplicación***Hidroaminación intermolecular de alquenos.***

5



Esquema 13

- 10 La hidroaminación intermolecular de 1-amino-2,2-dimetilhex-5-eno (Esquema 13) se consigue en 2 horas, con 100% de selectividad, en benceno a 80 °C, en presencia del catalizador del Ejemplo 1 en una relación de catalizador/aminoalqueno del 10% molar.

REIVINDICACIONES

1. Material organo-inorgánico de fórmula:



5 donde:

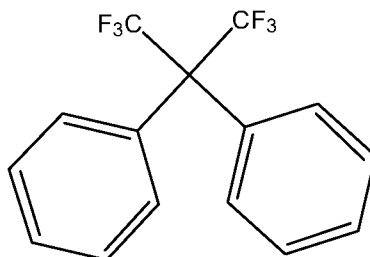
- M es un catión alcalinotérreo,
- A es una molécula huésped, que comprende un solvente seleccionado de la lista que comprende etanol, propanol, butanol, tolueno, ciclohexano, hexano, heptano, octano, piridina y cualquiera de sus combinaciones,
- R es un grupo aromático seleccionado entre fenilo, naftilo o difenilo, que está ramificado o no con otros grupos,
- x representa un valor menor o igual a 4,
- y representa un valor de entre 0,5 y 2,
- z representa un valor de entre 0 y 4 y
- n representa un valor de entre 0 y 4.

2. Material según la reivindicación 1, donde M se selecciona entre Mg, Ca, Sr o Ba.

3. Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde la relación x:y:z es 0,5:1:1 y n representa un valor de entre 0 y 2.

4. Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde R se representa por la fórmula general $R_1-C(R_2)_2-R_1$, donde R_1 es un grupo aromático seleccionado de entre fenilo, naftilo o difenilo y R_2 es un grupo seleccionado de entre metilo, etilo, isopropilo, terbutilo o CF_3 .

5. Material según la reivindicación 4, donde R_1 es un grupo fenilo y R_2 es un grupo CF_3 , y se representa por:



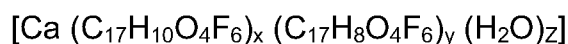
6. Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, de fórmula:



donde:

- x representa un valor de 0,5,
- y representa un valor de 1,
- z representa un valor de 1,
- 10 - n representa un valor de 0,7 y
- A se selecciona de entre etanol, propanol, butanol, tolueno, ciclohexano, hexano, heptano, octano o cualquiera de sus combinaciones.

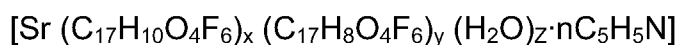
15 7. Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, de fórmula:



donde:

- x representa un valor de 0,5,
- y representa un valor de 1,
- 20 - z representa un valor de 1,
- n representa un valor de 0.

8. Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, de fórmula:



25 donde:

- x representa un valor de 0,5,
- y representa un valor de 1,

- z representa un valor de 1,
- n representa un valor de entre $0 < n \leq 1$.

9. Procedimiento de preparación del material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende:

5 a) preparación de una mezcla de reacción que comprende:

- un catión alcalinotérreo M,
- un ácido dicarboxílico $\text{HOOC-R}_1\text{-C(R}_2)_2\text{-R}_1\text{-COOH}$, donde R_1 es un grupo aromático seleccionado de entre fenilo, naftilo o difenilo y R_2 es un grupo seleccionado de entre metilo, etilo, isopropilo, terbutilo o CF_3 ,
- una molécula huésped A, que comprende un solvente seleccionado de la lista que comprende etanol, propanol, butanol, tolueno, ciclohexano, hexano, heptano, octano, piridina y cualquiera de sus combinaciones y

10 - agua;

15 b) tratamiento térmico de la mezcla de reacción de la etapa (a) a una temperatura de entre 80°C y 220°C hasta conseguir su cristalización.

20 10. Procedimiento según la reivindicación 9, donde en el ácido dicarboxílico $\text{HOOC-R}_1\text{-C(R}_2)_2\text{-R}_1\text{-COOH}$, R_1 es un grupo fenilo y R_2 es un grupo CF_3 .

25 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 ó 10, donde el ácido dicarboxílico de la mezcla de reacción de la etapa (a) está en forma de sal.

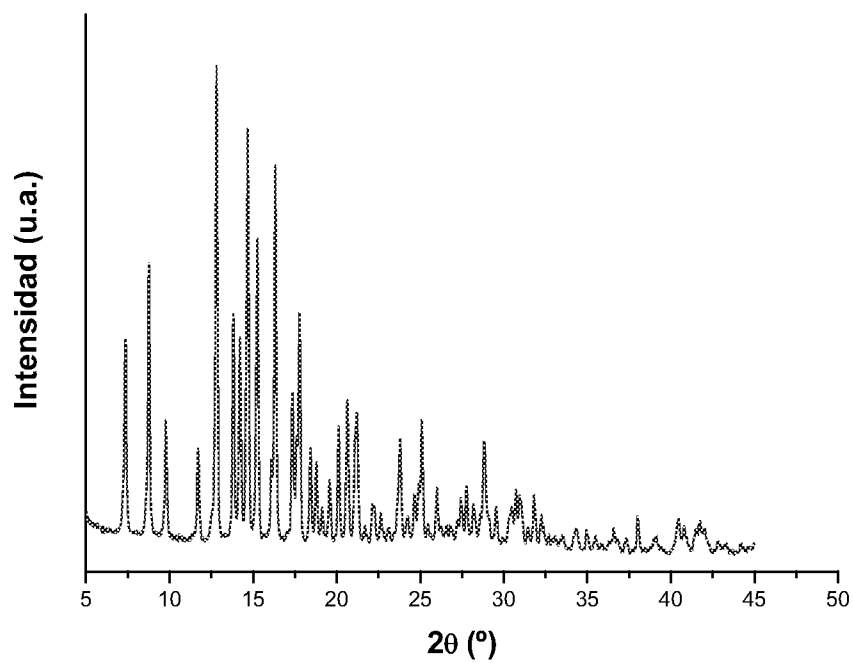
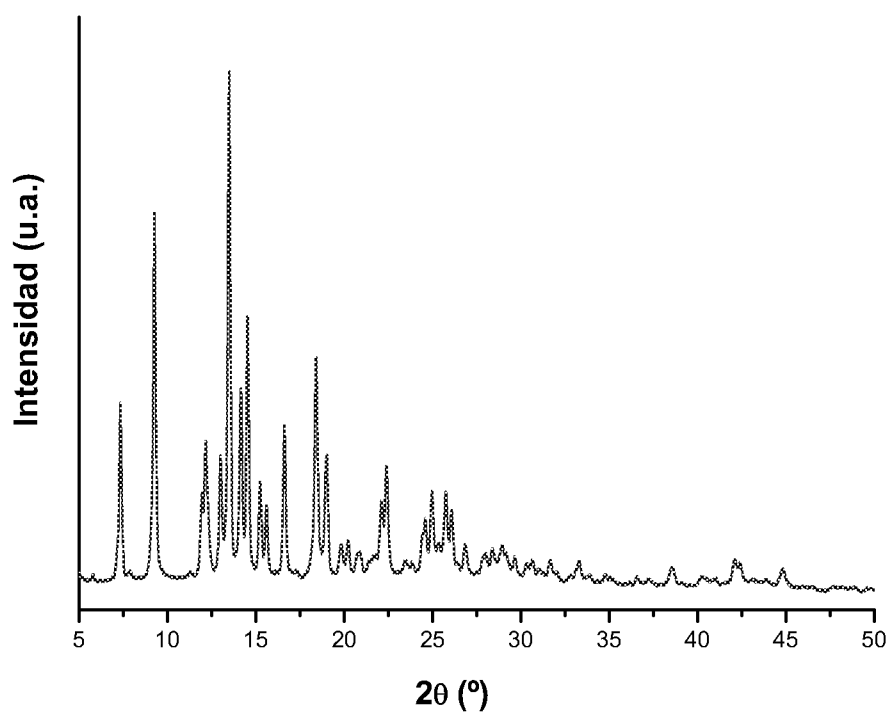
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, donde la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares, comprendida entre los intervalos:

- 30
- M/ácido dicarboxílico = 0,25-1
 - $\text{H}_2\text{O/S}$ = 4,5-10,3
 - $\text{H}_2\text{O/M}$ = 300-800

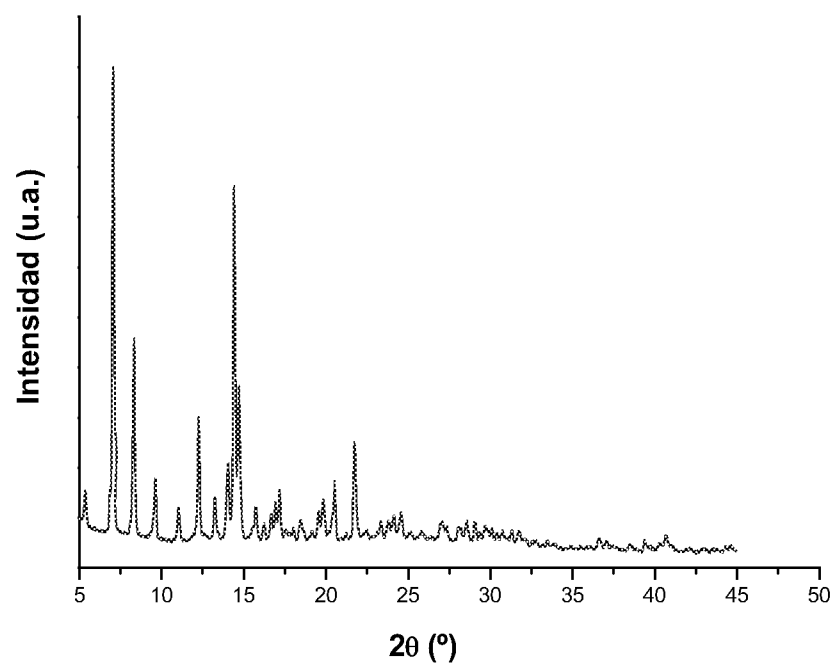
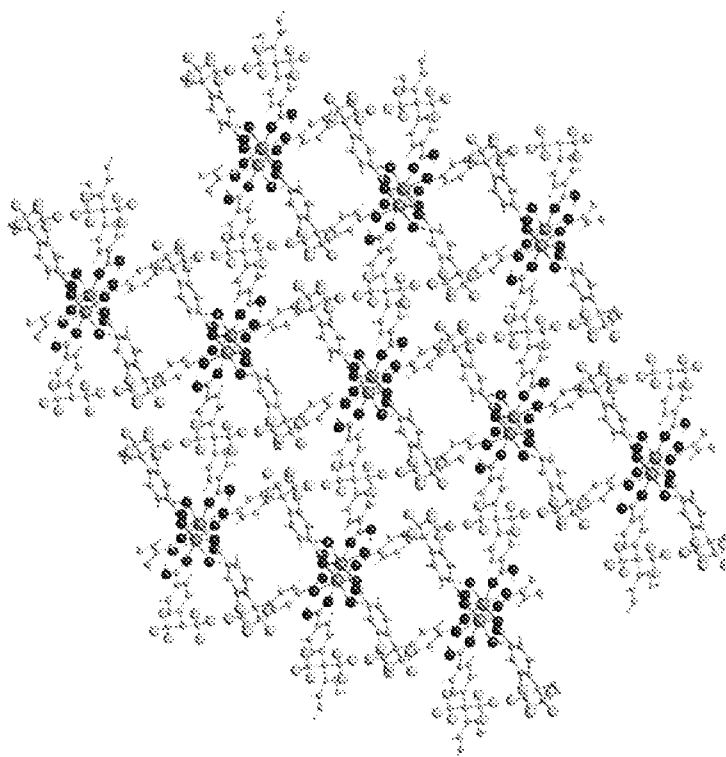
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, donde el tratamiento térmico al que se somete la mezcla de reacción en la etapa (b) se realiza a una temperatura de entre 130° C y 200° C.
- 5 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, que además comprende:
- a) separación, lavado y tratamiento térmico del producto cristalino obtenido en la etapa (b) a una temperatura de secado de entre 40° C y 150° C.
- 10 15. Procedimiento según la reivindicación 14, donde la separación, lavado y tratamiento térmico del producto cristalino obtenido en la etapa (b) se lleva a cabo a una temperatura de secado de entre 100° C y 120° C y a vacío durante un tiempo de entre 10 y 20 h.
- 15 16. Uso del material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 como catalizador en un proceso de conversión de compuestos.
- 20 17. Uso del material según la reivindicación 16, donde el proceso de conversión de compuestos es una hidrogenación de alquenos usando como agente reductor H₂.
- 25 18. Uso del material según la reivindicación 16, donde el proceso de conversión de compuestos es una hidroformilación de alquenos.
19. Uso del material según la reivindicación 16, donde el proceso de conversión de compuestos es una hidrosililación de aldehídos usando como reactivo un compuesto orgánico derivado del silano.
- 30 20. Uso del material según la reivindicación 16, donde el proceso de conversión de compuestos es una hidrosililación de cetonas usando como reactivo un compuesto orgánico derivado del silano.

21. Uso del material según la reivindicación 16, donde el proceso de conversión de compuestos es una hidrosililación de alquenos usando como reactivo un compuesto orgánico derivado del silano.
- 5 22. Uso del material según la reivindicación 16, donde el proceso de conversión de compuestos es una hidroaminación intermolecular de aminoalquenos lineales.
- 10 23. Uso del material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 como absorbente de compuestos.
24. Uso del material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 como tamiz molecular.
- 15 25. Uso del material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 como sistema de liberación controlada de fármacos.

1/2

**FIG. 1****FIG. 2**

2/2

**FIG. 3****FIG. 4**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ ES 2010/070439

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

see extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07F, B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL, HCAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	COLLEEN A. ET AL. "Novthe Metal-Organic Frameworks Derived from Group II Metal Cations and Aryldicarboxylate Anionic Ligands" Cryst. Growth Des. 05-02-2008 [online], Vol.8 (3) pages 811-922; Experimental Details.	1-25
A	VOLKRINGER, C. ET AL. "Hydrothermal Crystallization of Three Calcium-Based Hybrid Solids with 2,6-Napthalene- or 4,4'Biphenyl-Dicarboxylates" Cryst. Growth Des. 15-12-2007 [online] Vol.8 (2) pages 685-689; Experimental Procedures: Synthesis.	1-25

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

01 October 2010 (01.10.2010)

Date of mailing of the international search report

(15/10/2010)

Name and mailing address of the ISA/
O.E.P.M.

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.
Facsimile No. 34 91 3495304

Authorized officer

V. Balmaseda Valencia

Telephone No. +34 91 349 30 48

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 2010/070439

C (continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DAVIES, R.P. "Framework materials assembled from magnesium carboxylate building units" Dalton Transactions. 18-05-2007 [online] pages 2528-2535;	1-25
A	DINCA, M. ET AL. "Strong H ₂ Binding and Selective Gas Adsorption within the Microporous Coordination Solid Mg ₃ (O ₂ C-C ₁₀ H ₆ -CO ₂) ₃ J. AM.SOC. 06-09-2005 [online] Vol.127, pages 9376-9377;	1-25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ ES 2010/070439

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F 3/04 (2006.01)

B01J 20/26 (2006.01)

B01J 31/26 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/ ES 2010/070439

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver hoja adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C07F, B01J

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL, HCAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
A	COLLEEN A. ET AL. "Novel Metal-Organic Frameworks Derived from Group II Metal Cations and Aryldicarboxylate Anionic Ligands" Cryst. Growth Des. 05-02-2008 [online], Vol.8 (3) páginas 811-922; Experimental Details.	1-25
A	VOLKRINGER, C. ET AL. "Hydrothermal Crystallization of Three Calcium-Based Hybrid Solids with 2,6-Napthalene- or 4,4'Biphenyl-Dicarboxylates" Cryst. Growth Des. 15-12-2007 [online] Vol.8 (2) páginas 685-689; Experimental Procedures: Synthesis.	1-25

☒ En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos ☐ Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.

01 Octubre 2010 (01.10.2010)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

15-OCTUBRE-2010 (15/10/2010)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M.

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.

N° de fax 34 91 3495304

Funcionario autorizado

V. Balmaseda Valencia

N° de teléfono +34 91 349 30 48

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/ES 2010/070439

C (continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
A	DAVIES, R.P. "Framework materials assembled from magnesium carboxylate building units" Dalton Transactions. 18-05-2007 [online] páginas 2528-2535;	1-25
A	DINCA, M. ET AL. "Strong H2 Binding and Selective Gas Adsorption within the Microporous Coordination Solid Mg3(O2C-C10H6-CO2)3 J. AM.SOC. 06-09-2005 [online] Vol.127, páginas 9376-9377;	1-25

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C07F 3/04 (2006.01)

B01J 20/26 (2006.01)

B01J 31/26 (2006.01)