



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 334 851**

51 Int. Cl.:
C25B 3/12 (2006.01)
C07D 233/54 (2006.01)
C07D 235/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07729020 .3**
96 Fecha de presentación : **11.05.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2019874**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.02.2009**

54 Título: **Material estructural poroso metalo-orgánico a base de pirroles y piridinonas.**

30 Prioridad: **16.05.2006 EP 06114001**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2010

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

72 Inventor/es: **Richter, Ingo;**
Schubert, Markus y
Müller, Ulrich

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

ES 2 334 851 T3

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

Material estructural poroso metalo-orgánico a base de pirroles y piridinonas.

5 La presente invención se refiere a métodos para la preparación de un material estructural poroso metal-orgánico que contiene al menos un compuesto orgánico enlazado de manera coordinada con al menos un ión metálico.

10 Los materiales estructurales porosos metal-orgánicos, llamados “Metal Organic Frameworks” (MOF), con poros o distribuciones de poros definidos y superficies específicas grandes, se han vuelto objeto de extensas actividades de investigación en los últimos tiempos.

15 Los materiales estructurales porosos metal-orgánicos más conocidos se forman por un ión metálico al cual se enlaza de manera coordinada un ácido di-, tri- o policarboxílico, lo cual da lugar a un polímero de coordinación que tiene poros.

Para la representación de tales materiales estructurales porosos metal-orgánicos a base de ácido carboxílico se han descrito numerosos métodos en la literatura.

20 Así, por ejemplo, la US-A 5,648,508 describe materiales estructurales microporosos estructurales que se preparan en condiciones suaves de reacción a partir de un ión metálico y un ligando en presencia de un compuesto modelo.

25 Otro método de materiales estructurales porosos metal-orgánicos a base de ácido carboxílico se fundamenta en la oxidación anódica de un metal en presencia de un ácido carboxílico para la formación de un material estructural poroso metal-orgánico. La WO-A 2005/049892 describe tales materiales estructurales metal-orgánicos a base de ácido carboxílico.

Debido a la presencia de funciones de ácido carboxílico es posible constituir de manera comparativa materiales estructurales metal-orgánicos porosos robustos.

30 Es mucho más difícil la preparación de materiales estructurales metal-orgánicos porosos en los que el componente orgánico no tiene ningún tipo de grupos funcionales que sean adecuados para la formación de estructura. En este caso una estructura coordinada sólo es posible por la estructura orgánica.

35 Un compuesto orgánico así es, por ejemplo, el imidazol el cual tiene propiedades particularmente interesantes, en especial con respecto a su capacidad de adsorción.

40 X.-C. Huang y colaboradores, *Angew. Chem.* 118 (2006), 1587 - 1589 describen la preparación de cinc-2-metilimidazolidina y cinc-2-etilimidazolidina, así como de un material estructural metal-orgánico el cual contiene tanto 2-etil- como también 2-metilimidazolidina.

En este caso, el imidazol correspondiente en metanol reacciona por un intervalo de tiempo de varios días con una solución de hidróxido de cinc en amoníaco acuoso.

45 Otros ejemplos de tales compuestos orgánicos son triazoles y 2- ó 4-hidroxipirimidina.

A.M. Goforth y colaboradores, *J. Solid State Chem.* 178 (2005), 2511-2518, describen la preparación de materiales estructurales porosos metal-orgánicos que están compuestos de cinc y triazoles, donde el cinc se emplea en forma de un fluoruro de cinc.

50 J.A.R. Navarro y colaboradores, *Inorg. Chem.* 45 (2006), 2397-2399, describen materiales estructurales metal-orgánicos a base de 2- y 4-hidroxipirimidina, los cuales se generan a partir de un precursor complejo. Estos materiales estructurales metal-orgánicos presentan propiedades interesantes con respecto a su capacidad de adsorción frente a hidrógeno, nitrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono.

55 A todas estas estructuras es común que tengan dos átomos de nitrógeno en el anillo que son capaces de coordinar un metal de tal manera que se constituya una estructura porosa y respectivamente pueda desprotonizar un nitrógeno anular, por lo cual se compensa la carga positiva del ión metálico.

60 A pesar de los rendimientos satisfactorios y de las superficies específicas determinadas, existe una necesidad de métodos mejorados para la preparación de tales materiales estructurales metal-orgánicos cuyo componente orgánico se basa en un compuesto orgánico como los descritos previamente.

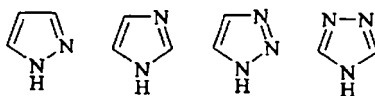
65 De esta manera, un objetivo de la presente invención consiste en suministrar un método para la preparación de tales materiales estructurales porosos metal-orgánicos.

El objetivo se logra mediante un método para la preparación de un material estructural metal-orgánico poroso que contiene al menos un compuesto orgánico enlazado de manera coordinada con al menos un ión metálico, el cual contiene el paso de oxidación de al menos un ánodo que contiene el metal correspondiente a al menos un ión metálico

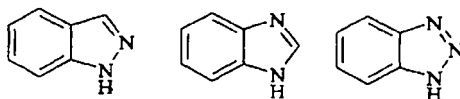
ES 2 334 851 T3

en un medio de reacción en presencia de al menos un compuesto orgánico, donde el compuesto orgánico, al menos uno, es un sistema anular que se selecciona del grupo que se compone de

5



10



15

donde el sistema anular no está sustituido o uno o más sustituyentes se seleccionan independientemente del grupo que se compone de halógeno, alquilo de C₁₋₆, fenilo, NH₂, NH(alquilo de C₁₋₆), N(alquilo de C₁₋₆)₂, OH, Ofenilo y Oalquilo de C₁₋₆, y los sustituyentes alquilo de C₁₋₆ y fenilo no están sustituidos o tienen uno o más sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que se compone de halógeno, NH₂, NH(alquilo de C₁₋₆), N(alquilo de C₁₋₆)₂, OH, Ofenilo y Oalquilo de C₁₋₆ y el metal es cinc.

20

De manera sorprendente se ha encontrado que mediante el suministro del ión metálico puede formarse por oxidación anódica del metal correspondiente en presencia del (al menos un) compuesto orgánico, un material metal-orgánico poroso, el cual en comparación con la síntesis conocida en el estado de la técnica tiene una superficie específica superior y puede obtenerse con rendimientos superiores.

25

El proceso de acuerdo con la invención es la oxidación anódica del metal, al menos uno, en el cual éste entra al medio de reacción en calidad de catión y reacciona con el compuesto orgánico, al menos uno, para llegar a un material estructural metal-orgánico poroso. Este material estructural puede separarse, por ejemplo, mediante filtración.

30

El término “preparación electroquímica”, tal como se usa en el contexto de la presente invención, significa un método de preparación, en el cual en al menos un paso del método la formación de al menos un producto de reacción se asocia con la migración de cargas eléctricas o la aparición de potenciales eléctricos.

35

El término “al menos un ión metálico”, tal como se usa en el contexto de la presente invención, significa modalidades según las cuales al menos un ión de un metal o al menos un ión de un primer metal y al menos un ión de un segundo metal, diferente del primero, se suministra por oxidación anódica.

La presente invención también comprende modalidades en las que al menos un ión de al menos un metal se suministra por oxidación anódica y al menos un ión de al menos un metal se suministra por una sal metálica; el metal, al menos uno, en la sal de metal y el metal, al menos uno, que se suministran por oxidación anódica como ión metálico, pueden ser iguales y diferentes uno de otro. De allí que la presente invención comprende, por ejemplo, una modalidad según la cual el medio de reacción contiene una o más sales diferentes de un metal y el ión metálico contenido en esta sal o en estas sales se suministra adicionalmente por oxidación anódica de este metal, de al menos uno. Así mismo, la presente invención comprende una modalidad según la cual el medio de reacción contiene una o más sales diferentes de al menos un metal; al menos un metal distinto de estos metales se suministra por oxidación anódica como un ión metálico al medio de reacción.

45

Según una modalidad preferida de la presente invención, al menos un ión metálico se suministra por oxidación anódica de uno de los ánodos que contiene al menos uno de estos metales y no se suministra ningún otro metal mediante una sal de metal.

50

En otra modalidad preferida, el material estructural metal-orgánico preparado según el método de la invención contiene sólo un metal.

55

Por consiguiente, la presente invención comprende una modalidad según la cual el (al menos uno) ánodo contiene un único metal, o dos o más metales; en el caso que el ánodo contenga un único metal, este metal se suministra por oxidación anódica; y en el caso que el ánodo contenga dos o más metales, al menos uno de estos metales se suministra por oxidación anódica.

60

Aún más, la presente invención comprende una modalidad según la cual se usan al menos dos ánodos y ambos pueden ser iguales o diferentes uno de otro. Cada uno de al menos dos ánodos, o más ánodos puede contener un único metal, o dos o más metales. De este modo es posible, por ejemplo, que dos ánodos diferentes contengan metales iguales, aunque en fracciones diferentes de éstos. Así mismo es posible, por ejemplo, en el caso de ánodos diferentes que un primer ánodo contenga un primer metal y un segundo ánodo contenga un segundo metal y que el primer ánodo no contenga el segundo metal y/o el segundo ánodo no contenga el primer metal.

65

ES 2 334 851 T3

El metal es cinc.

Como ión metálico que se suministra por oxidación anódica en el medio de reacción debe nombrarse Zn^{2+} .

5 La composición del ánodo empleado en el método de acuerdo con la invención puede seleccionarse básicamente de cualquier manera mientras se garantice que por oxidación anódica el ión metálico, al menos uno, puede proporcionarse en el medio de reacción para la formación del material estructural metal-orgánico poroso.

10 Entre otros, se prefieren ánodos en forma de una barra y/o un anillo y/o de disco, como por ejemplo un disco anular y/o una placa y/o un tubo y/o lecho de material suelto y/o un cilindro y/o un cono y/o un cono truncado.

15 Según una modalidad preferida, el proceso de acuerdo con la invención se realiza usando al menos un ánodo de sacrificio. El término "ánodo de sacrificio", tal como se usa en el contexto de la presente invención significa un ánodo que se disuelve, al menos parcialmente, en el transcurso del proceso de la invención. En este caso también se abarcan las formas de realización en las que al menos una parte del material disuelto del ánodo se reemplaza en el transcurso del proceso. Esto puede efectuarse, por ejemplo, introduciendo al sistema de reacción al menos un ánodo nuevo o, según una modalidad preferida, introduciendo un ánodo en el sistema de reacción y en el transcurso del proceso según la invención seguir introduciéndolo continua o discontinuamente en el sistema de reacción.

20 En el proceso de acuerdo con la invención se prefiere usar ánodos que estén compuestos de al menos un metal que sirva como fuente de iones metálicos o que contengan al menos un metal aplicado sobre al menos un material de soporte adecuado.

25 La geometría del material de soporte, al menos uno, no se somete a restricción alguna. Es posible, por ejemplo, el uso de materiales de soporte en forma de un tejido y/o de una lámina y/o de un fieltro y/o de un tamiz y/o de una barra y/o de una vela y/o de un cono y/o de un cono truncado y/o de un anillo y/o de un disco y/o de una placa y/o de un tubo y/o de un lecho con material suelto y/o de un cilindro.

30 Como materiales de soporte pueden tomarse en consideración, por ejemplo, metales tales como, por ejemplo, al menos uno de los metales nombrados, aleaciones como, por ejemplo, aceros o bronces o latón, grafito, fieltro o espumas.

35 Muy particularmente se prefieren ánodos que se componen del metal, al menos uno, que sirve como fuente de iones metálicos.

La composición del cátodo empleado en el proceso de acuerdo con la invención puede seleccionarse básicamente de cualquier manera, siempre que se garantice que al menos un ión metálico puede suministrarse por oxidación anódica en el medio de reacción.

40 Según una modalidad preferida del proceso de la invención, el material de electrodos, que conducen electricidad, del cátodo, al menos uno, se selecciona de modo que no tenga lugar ninguna reacción secundaria que interfiera. Como materiales para el cátodo deben mencionarse, entre otros, grafito, cobre, cinc, estaño, manganeso, hierro, plata, oro, platino o aleaciones tales como aceros, bronces o latón.

45 Entre otras combinaciones preferidas del material de ánodo que sirve como fuente de iones y del material del cátodo que conduce electricidad se deben nombrar, por ejemplo:

Ánodo	Cátodo
Cinc	Cinc
Cinc	Acero
Cinc	Hierro

50 La geometría del cátodo, al menos uno, esencialmente no está sujeta a restricción alguna. Es posible el empleo de cátodos en forma de una barra y/o de un anillo y/o de un disco y/o de una placa y/o de un tubo.

60 En el marco de la presente invención puede usarse cada uno de los tipos de celdas usuales en electroquímica. Muy particularmente se prefiere en el proceso de acuerdo con la invención una celda de electrólisis que es adecuada para el empleo de electrodos de sacrificio.

65 Básicamente es posible usar, entre otros, celdas divididas con una disposición de electrodos con caras paralelas o electrodos con forma de vela, por ejemplo. Como medio de separación entre los compartimientos de la celda pueden emplearse, por ejemplo, membranas intercambiadoras de iones, membranas microporosas, diafragmas, tejidos de filtro de materiales que no conducen electricidad, fritas de vidrio y/o cerámicas porosas. Preferentemente se usan

ES 2 334 851 T3

membranas intercambiadoras de iones, en especial membranas intercambiadoras de cationes, y entre ellas, a su vez, se usan aquellas membranas que se componen de un copolímero de tetrafluoretileno y un monómero per-fluorizado que contiene grupos de ácido sulfónico.

5 En el marco de una modalidad preferida del proceso de acuerdo con la invención se emplean preferiblemente una o más celdas no divididas.

Por consiguiente, la presente invención se refiere también a un proceso como el descrito arriba el cual se realiza en una celda de electrólisis no dividida.

10

Muy particularmente se prefieren combinaciones de geometrías de ánodo y cátodo en las que los lados enfrentados uno a otro del ánodo y el cátodo forman conjuntamente una hendidura que tiene un grosor homogéneo.

15 En la celda no dividida, al menos una, se disponen los electrodos de manera paralela uno con respecto a otro, por ejemplo, y la hendidura de electrodos tiene un grosor homogéneo en el rango de 0,5 mm a 30 mm, por ejemplo; preferible en el rango de 0,75 mm a 20 mm y particularmente preferible en el rango de 1 a 10 mm.

20 En el marco de una modalidad preferida es posible, por ejemplo, disponer un cátodo y un ánodo paralelamente de tal modo que en la celda resultante se forme una hendidura de electrodos con un grosor homogéneo en el rango de 0,5 a 30 mm, preferible en el rango de 1 a 20 mm, más preferible en el rango de 5 a 15 mm y especialmente preferible en el rango de 8 a 12 mm, como por ejemplo en el rango de aproximadamente 10 mm. Este tipo de celdas se designa en el marco de la presente invención con el término "celdas de hendidura".

25 Según una modalidad preferida del proceso de acuerdo con la invención la celda descrita previamente se emplea como celda conmutada de manera bipolar.

30 Junto a la celda descrita arriba, en una modalidad así mismo preferida del proceso de la invención, se aplican los electrodos individualmente o se apilan varios de ellos. En este último caso se trata de los así llamados electrodos apilados que se conectan en una serie bipolar en lo que de manera correspondiente se ha llamado celda de placas apiladas. Particularmente, cuando el proceso de la invención se lleva a cabo a escala industrial se da preferencia a usar al menos una celda de pozo y de manera particularmente preferible celdas de placa apiladas conectadas en serie, cuya estructura se describe en principio en la DE 195 33 773 A1.

35 En el marco de la modalidad preferida de la celda de placa apilada se prefiere, por ejemplo, colocar discos de materiales adecuados, como por ejemplo discos de cobre, en posición paralela de tal modo que entre los discos individuales se forme una hendidura con un grosor homogéneo en el rango de 0,5 a 30 mm, preferible en el rango de 0,6 a 20 mm, más preferible en el rango de 0,7 a 10 mm, más preferible en el rango de 0,8 a 5 mm y en especial en el rango de 0,9 a 2 mm, como por ejemplo en el rango de aproximadamente 1 mm. En esto, las distancias entre los discos individuales pueden ser iguales o diferentes y según una forma particularmente preferida de realización, las distancias entre los discos son esencialmente iguales. Según otra forma de realización, el material de un disco de la celda de placas apiladas puede diferenciarse del material de otro disco de la celda de placas apiladas. Por ejemplo, un disco puede manufacturarse de grafito, otro disco de cobre, y el disco de cobre se conecta como ánodo y el disco de grafito como cátodo.

45 Además, en el contexto de la presente invención se prefiere usar preferiblemente, a manera de ejemplo, las celdas llamadas "pencil sharpener" (tajalápices), tal como se describen, por ejemplo, en J. Chaussard y colaboradores, J. Appl. Electrochem. 19 (1989) 345-348. En especial, en el proceso de acuerdo con la invención se prefiere emplear electrodos pencil-sharpener con electrodos en forma de barra, susceptibles de seguimiento.

50 Según esto, la presente invención también se refiere especialmente a un proceso como el descrito arriba el cual puede realizarse en una celda de hendidura o una celda de placas apiladas.

Celdas en las que la distancia entre electrodos está en el rango de menos de o igual a 1 mm, se denominan celdas de hendidura capilar.

55

Según formas de realización también preferidas del proceso de la invención, las celdas de electrólisis pueden emplearse, por ejemplo, con electrodos porosos de lechos de partículas metálicas o con electrodos porosos, por ejemplo, de mallas metálicas o, por ejemplo, con electrodos tanto de lechos de partículas metálicas como también de mallas metálicas.

60

65 Según otra forma de realización preferida, en el proceso de la invención se emplean celdas de electrólisis que tienen al menos un ánodo de sacrificio con un corte transversal redondo en forma de disco y al menos un cátodo con un corte transversal en forma de anillo; el diámetro particularmente preferido del ánodo, preferiblemente con forma de cilindro, es más pequeño que el diámetro interno del cátodo, y el ánodo se localiza en el cátodo de tal modo que entre la superficie externa de la envoltura del cilindro del ánodo y la superficie interna del cátodo que circunda al menos parcialmente al ánodo, se forma una hendidura de grosor homogéneo.

ES 2 334 851 T3

En el marco de la presente invención también es posible revertir la polaridad de modo que el ánodo original se vuelva el cátodo y el cátodo original se vuelva el ánodo. En esta variante de proceso es posible, por ejemplo, que al elegir electrodos adecuados que contienen metales diferentes, poner a disposición primero un metal como catión metálico por oxidación anódica y en un segundo paso poner a disposición otro metal después de revertir la polaridad. Así mismo es posible revertir la polaridad aplicando corriente AC.

Fundamentalmente es posible realizar el proceso por lotes o continuamente o en operación mixta. Se prefiere realizar el proceso de manera continua, en especial en al menos una celda de flujo.

Las tensiones que se aplican en el proceso de la invención pueden ajustarse al respectivo metal, al menos a uno, del ánodo, al menos uno, que sirve como fuente de iones metálicos para el material estructural metal-orgánico poroso, y/o a las propiedades de al menos el primer compuesto orgánico y/o, opcionalmente, a las propiedades del solvente descrito abajo y/o, opcionalmente, a las propiedades de la sal conductora, al menos una, descritas abajo y/o a las propiedades de al menos un compuesto de despolarización catódica descritas abajo.

En general, las tensiones por par de electrodos se encuentran en el rango de 0,5 a 100 V, preferible en el rango de 1 a 40 V y particularmente preferible en el rango de 1,5 a 20 V. Rangos preferidos son, a manera de ejemplo, alrededor de 1,5 a 10 V ó 10 a 20 V ó 20 a 25 V ó 10 a 25 V ó 4 a 20 V ó 4 a 25 V. La tensión puede ser constante en el transcurso del proceso según la invención o puede modificarse continua o discontinuamente en el transcurso del proceso.

A manera de ejemplo, en el caso de que el cobre se oxide anódicamente, las tensiones en general se encuentran en el rango de 3 a 20 V, preferiblemente en el rango de 3,5 a 15 V y particularmente preferible en el rango de 4 a 15 V.

Las densidades de corriente que tienen lugar en el marco de la preparación según la invención del material estructural orgánico poroso se encuentran en general en el rango de 0,01 a 1000 mA/cm², preferible en el rango de 0,1 a 1000 mA/cm², más preferible en el rango de 0,2 a 200 mA/cm², aún más preferible en el rango de 0,3 a 100 mA/cm² y particularmente preferible en el rango de 0,5 a 50 mA/cm².

El proceso de acuerdo con la invención se realiza en general a una temperatura en el rango de 0°C hasta el punto de ebullición, preferible en el rango de 20°C hasta el punto de ebullición del respectivo medio de reacción o del solvente empleado, de al menos uno, preferiblemente a presión normal. Así mismo es posible realizar el proceso a presión; la presión y temperatura se seleccionan preferiblemente de tal manera que el medio de reacción sea fluido preferiblemente al menos parcialmente.

En general, el proceso de la invención se lleva a cabo a una presión en el rango de 0,5 a 50 bar, preferible en el rango de 1 a 6 bar y especialmente preferible a presión normal.

Según el tipo y el estado de agregación de los componentes del medio de reacción, la preparación electroquímica según la invención del material estructural metal orgánico también puede realizarse sin solvente adicional. Este es el caso, por ejemplo, especialmente cuando el compuesto orgánico, al menos uno, en el medio de reacción funge como solvente.

Así mismo es posible básicamente sin empleo de un solvente llevar a cabo el proceso de la invención en estado de fusión, por ejemplo; en tal caso, al menos un componente del medio de reacción se encuentra en estado fundido.

Según una modalidad preferida de la presente invención el medio de reacción contiene al menos un solvente adecuado adicional al, por lo menos un, compuesto orgánico y opcionalmente a al menos una sal conductora y opcionalmente a al menos un compuesto de despolarización catódica. En tal caso, la naturaleza química y la cantidad de este, al menos uno, solvente orgánico puede adaptarse al, por lo menos uno, compuesto orgánico y/o a la, por lo menos una, sal conductora y/o al, por lo menos uno, compuesto de despolarización catódico y/o al, por lo menos uno, ión metálico.

Como solvente son concebibles básicamente todos los solventes, o todas las mezclas solventes, en los que los compuestos de partida empleados en el proceso según la invención pueden disolverse, al menos parcialmente, o suspenderse en las condiciones seleccionadas de reacción, tales como presión y temperatura. En el marco de la presente invención, el término "solvente" comprende también mezclas de solventes. Los solventes empleados son, entre otros, por ejemplo:

- agua;

- alcoholes con 1, 2, 3 ó 4 átomos de carbono como metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, iso-butanol, terc-butanol;

- ácidos carboxílicos con 1, 2, 3 ó 4 átomos de carbono, como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico o ácido butanoico;

- nitrilos como, por ejemplo, acetonitrilo o cianobenceno;

ES 2 334 851 T3

- cetonas como, por ejemplo, acetona;

- alcanos inferiores sustituidos con halógeno, al menos una vez, tales como por ejemplo cloruro de metileno o 1,2-dicloroetano;

- amidas de ácido como, por ejemplo, amidas de ácidos carboxílicos inferiores, tales como ácidos carboxílicos con 1, 2, 3 ó 4 átomos de carbono, por ejemplo, como amidas del ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico o ácido butanoico, como por ejemplo formamida, dimetilformamida (DMF), dietilformamida (DEF), t-butilformamida, acetamida, dimetilacetamida, dietilacetamida o t-butil-acetamida;

- ésteres cíclicos como, por ejemplo, tetrahidrofurano o dioxano;

- N-Formilamidas o N-acetilamidas o derivados de urea simétricos o asimétricos de aminas primarias, secundarias o cíclicas, como por ejemplo etilamina, dietilamina, piperidina o morfolina;

- aminas, como por ejemplo etanolamina, trietilamina o etilendiamina;

- dimetilsulfóxido;

- piridina;

- trialquilfosfitos y fosfatos;

o mezclas de dos o más de los compuestos previamente mencionados.

El medio de reacción contiene preferiblemente un solvente orgánico que está presente opcionalmente en una mezcla con agua, de manera especialmente preferida el solvente orgánico contiene un alcohol.

En el término “solvente orgánico”, tal como se ha usado previamente, caben tanto los solventes orgánicos puros como también solventes orgánicos que contienen al menos otro compuesto en cantidades bajas, como por ejemplo agua. En este caso los contenidos de agua del solvente arriba mencionado se encuentran en el rango de hasta 1% en peso, preferible en el rango de hasta 0,5% en peso, particularmente preferible en el rango de 0,01 a 0,5% en peso y de manera especialmente preferida en el rango de 0,1 a 0,5% en peso. Por el término “metanol” o “etanol” o “acetonitrilo” o “DMF” o “DEF” también se entiende, por ejemplo, en el contexto de la presente invención un solvente que puede contener agua de manera especialmente preferida en el rango de 0,1 a 0,5% en peso. El, al menos uno, otro compuesto también puede ser de otra naturaleza química. Especialmente no debe tratarse en tal caso de un solvente corriente. A manera de ejemplo se nombrarían estabilizadores. Si se presenta una mezcla de solventes orgánicos con agua, obviamente pueden estar presentes mayores fracciones de agua en la mezcla de solventes.

Como solventes preferidos se emplean en el proceso de la invención metanol, etanol, acetonitrilo, DMF y DEF o una mezcla de dos o más de estos compuestos. Muy particularmente se prefieren como solventes metanol, etanol, DMF, DEF y una mezcla de dos o más de estos compuestos. En especial se prefiere metanol.

En el marco de una forma preferida de realización, como solvente se emplea al menos un solvente prótico. Este se emplea preferiblemente entre otros si se debe lograr la formación catódica de hidrógeno para evitar la redeposición en el cátodo abajo descrita de al menos un ión metálico suministrado por oxidación anódica.

Sin embargo, en el contexto de la presente invención también puede prescindirse de un solvente prótico, ya que el, al menos uno, compuesto orgánico tiene al menos un nitrógeno anular al cual está enlazado un átomo de hidrógeno - al menos como se representa por una fórmula limitante - y puede disociarse y reducirse.

Por ejemplo, en el caso en que se emplea etanol como solvente, la temperatura para el proceso de la invención a presión normal se encuentra en general en el rango de 0 a 90°C; preferible en el rango de 0 a 65°C y especialmente preferible en el rango de 15 a 65°C.

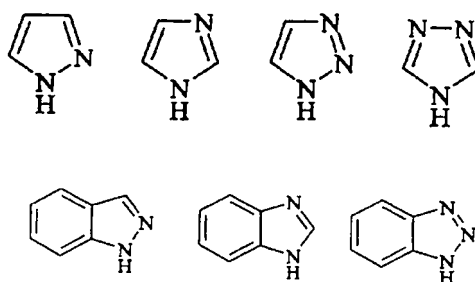
A manera de ejemplo, en el caso de emplear etanol como solvente la temperatura en el proceso de la invención a presión normal se encuentra generalmente en el rango de 0 a 100°C; preferible en el rango de 0 a 78°C y especialmente preferible en el rango de 25 a 78°C.

El valor de pH del medio de reacción se establece en el proceso de la invención de tal modo que sea favorable para la síntesis o la estabilidad o preferiblemente para la síntesis y la estabilidad del material estructural. Por ejemplo, el valor de pH puede ajustarse por medio de al menos una sal conductora.

Si la reacción se realiza como una reacción por lotes, la duración de la reacción se encuentra en general en el rango de hasta 30 horas, preferible en el rango de hasta 20 horas, más preferible en el rango de 1 hasta 10 h y de manera especialmente preferida de 1 a 5 h.

ES 2 334 851 T3

El compuesto orgánico, al menos uno, es un sistema de anillo que se selecciona del grupo que se compone de



donde el sistema de anillo esta sin sustituir o tiene uno o varios sustituyentes independientemente seleccionados del grupo que se compone de halógeno, alquilo de C_{1-6} , fenilo, NH_2 , NH (alquilo de C_{1-6}), N (alquilo de C_{1-6})₂, OH, Ofenilo y Oalquilo de C_{1-6} , y los sustituyentes alquilo de C_{1-6} y fenilo están sin sustituir o tienen uno o más sustituyentes independientemente seleccionados del grupo que se compone de halógeno, NH_2 , NH (alquilo de C_{1-6}), N (alquilo de C_{1-6})₂, OH, Ofenilo y Oalquilo de C_{1-6} .

El término “alquilo de C_{1-6} ” significa en el contexto de la presente invención un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono. Ejemplos de estos son metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo, t-butilo, pentilo, hexilo. Residuos preferidos son metilo y etilo. Cuando se presenta un residuo alquilo de C_{1-6} , al menos un átomos de hidrógeno se reemplaza por otro sustituyente.

En el marco de la presente invención, el término “halógeno” significa flúor, cloro, bromo o yodo. Se prefieren flúor y cloro.

El sistema anular puede estar sin sustituir.

Además, el sistema anular puede tener uno o más sustituyentes. Si están presentes varios sustituyentes, estos pueden ser iguales o diferentes.

Los sustituyentes que están enlazados al sistema anular pueden ser halógeno, alquilo de C_{1-6} , fenilo, NH_2 , NH (alquilo de C_{1-6}), N (alquilo de C_{1-6})₂, OH, Ofenilo o Oalquilo de C_{1-6} .

Si al menos uno de los sustituyentes arriba mencionados en el sistema de anillo es un alquilo de C_1-C_6 o fenilo, estos también pueden estar sin sustituir o tener uno o más sustituyentes. Aquí también es posible, para el caso en que estén presentes varios sustituyentes, que estos sean iguales o diferentes. Estos se seleccionan del grupo que se compone de halógeno, NH_2 , NH (alquilo de C_{1-6}), N (alquilo de C_{1-6}), N (alquilo de C_{1-6})₂, OH, Ofenilo y Oalquilo de C_{1-6} .

Si tiene lugar el grupo alquilo C_{1-6} , estos grupos alquilo pueden ser iguales o diferentes.

Se prefiere que los sustituyentes que están enlazados con el sistema de anillo no tengan ningún otro sustituyente.

Sustituyentes preferidos que están enlazados al sistema de anillo son alquilo de C_{1-6} , fenilo, NH_2 y OH. Además, particularmente se prefieren alquilo de C_{1-6} y NH_2 . Particularmente se prefiere alquilo de C_{1-6} .

Además, el sistema de anillo es preferiblemente un imidazol, bencimidazol, o triazol.

Muy particularmente se prefiere el compuesto orgánico, al menos uno, seleccionado del grupo que se compone de 2-metilimidazol, 2-etilimidazol, bencimidazol, 1,2,4-triazol, 3-amino-1,2,4-triazol, y 3,5-diamino-1,2,4-triazol, o bien su forma desprotonizada.

En la formación de la estructura del material estructural poroso metal orgánico puede emplearse un compuesto orgánico como los descritos arriba. Aunque así mismo también pueden emplearse más de tales compuestos orgánicos.

Aunque preferiblemente solo se emplea un compuesto orgánico como se describen arriba, el cual participa en la formación de la estructura.

En consecuencia, una forma de realización preferida del proceso de acuerdo con la invención para la preparación de un material estructural poroso metal orgánico se produce porque el material estructural metal orgánico poroso contiene solo un compuesto orgánico, como los que se describen arriba.

ES 2 334 851 T3

El compuesto orgánico, al menos uno, se emplea en una concentración que se encuentra en general en el rango de 0,1 a 30% en peso, preferible en el rango de 0,5 a 20% en peso y particularmente preferible en el rango de 2 a 10% en peso, respectivamente con respecto al peso total del sistema de reacción deduciendo el peso del ánodo y del cátodo. Por consiguiente, el término "concentración" comprende en este caso tanto la cantidad disuelta en el medio de reacción como también, por ejemplo, la suspendida opcionalmente en el medio de reacción, del compuesto orgánico, de al menos uno.

Según una modalidad preferida del proceso de acuerdo con la invención el, al menos uno, compuesto orgánico se adiciona en dependencia del progreso de la electrólisis y en especial en dependencia de la descomposición del ánodo o bien de la liberación del ión metálico, al menos uno, y/o dependiendo de la formación del material estructural metal orgánico poroso.

Pueden adicionarse otros compuestos orgánicos al electrolito en calidad de modelo, cuya presencia es ventajosa para la formación de una estructura deseada.

Según una modalidad especialmente preferida del proceso de acuerdo con la invención el medio de reacción contiene al menos una sal conductora. Dependiendo del compuesto orgánico empleado, al menos uno, y/o del solvente empleado opcionalmente, también es posible en el proceso de acuerdo con la invención realizar la preparación del material estructural metal orgánico poroso sin sal conductora adicional.

Respecto de la sal conductora que puede emplearse en el proceso de acuerdo con la invención no existen esencialmente limitaciones. Se prefieren, por ejemplo, sales de ácidos minerales, ácidos sulfónicos, ácidos fosfónicos, ácidos borónicos, ácidos alcoxisulfónicos o ácidos carboxílicos o de otros compuestos ácidos como, por ejemplo, amidas de ácido sulfónico o imidas.

Componentes aniónicos posibles de al menos una sal conductora son, por consiguiente sulfatos, monoalquilsulfatos, como monometilsulfato, nitrato, nitrito, sulfito, disulfito, fosfato, hidrofosfato, dihidrofosfato, difosfato, trifosfato, fosfito, cloruro, clorato, bromuro, bromato, yoduro, yodato, carbonato o hidrocarbonato, entre otros.

Como componentes de catión de la sal que puede emplearse de acuerdo con la invención se nombran, entre otros, iones de metal alcalino como, por ejemplo, Li^+ , Na^+ , K^+ o Rb^+ , iones de metal alcalino térreo como por ejemplo Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} o Ba^{2+} , iones de amonio o de fosfonio.

Con respecto a los iones de amonio se nombran iones de amonio cuaternario y mono- di- y triaminas protonizadas.

Ejemplos de iones amonio cuaternarios empleados de manera preferida de acuerdo con la invención en el proceso de la invención son, entre otros - iones amonio simétricos como, por ejemplo, tetraalquilamonio preferible con alquilo de C_1 - C_4 , por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, como tetrametilamonio, tetraetilamonio, tetrapropilamonio, tetrabutilamonio o

- iones amonio asimétricos como, por ejemplo, tetraalquilamonio asimétrico, preferible como alquilo de C_1 - C_4 , por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, como por ejemplo metiltributilamonio o

- iones amonio con al menos un arilo, como por ejemplo fenilo o naftilo o al menos una alcarilo, como por ejemplo bencilo o al menos un aralquilo y al menos un alquilo, preferible alquilo de C_1 - C_4 , por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, como por ejemplo ariltrialquilo, como por ejemplo benciltrimetilamonio o benciltriethylamonio.

Según una modalidad preferida, en el proceso de acuerdo con la invención en calidad de sal conductora se usa sulfato de metilo sódico o sulfato de metilo de tributilmetilamonio.

En el contexto de una forma de realización, preferida entre otras, del proceso de acuerdo con la invención es posible introducir al medio de reacción mediante los componentes catiónicos y/o aniónicos de al menos una sal conductora compuestos que se emplean para la estructura del material estructural metal orgánico poroso. En especial puede introducirse en el proceso de acuerdo con la invención al menos un compuesto orgánico mediante al menos una sal conductora que está contenida en el material estructural metal orgánico poroso resultante.

En el marco de una modalidad del proceso de acuerdo con la invención es posible, por lo tanto, introducir el ión metálico al medio de reacción en adición al ánodo, al menos uno, como fuente de iones metálicos por medio de los componentes catiónicos de al menos una sal conductora. Así mismo es posible introducir al menos un ión metálico al medio de reacción por medio de componentes catiónicos de al menos una sal conductora; este ión metálico es diferente del ión metálico introducido mediante oxidación anódica y esta diferencia puede referirse a la valencia del catión y/o al tipo del metal.

Por consiguiente, la presente invención describe también un proceso como el arriba descrito en el que al menos una sal conductora contiene una sal de al menos un compuesto orgánico.

ES 2 334 851 T3

5 La concentración de al menos una sal conductora se encuentra en el contexto del proceso de acuerdo con la invención en general en el rango de 0,01 a 10% en peso, preferible en el rango de 0,05 a 5% en peso y de manera especialmente preferida en el rango de 0,1 a 3% en peso, respectivamente con base en la suma de los pesos de todas las sales conductoras presentes en el medio de reacción y más allá, con base en el peso total del medio de reacción sin consideración de los ánodos y cátodos.

10 Si el proceso de acuerdo con la invención se realiza por lotes, entonces en general el medio de reacción que comprende los materiales de partida se suministra primero, luego se aplica la corriente eléctrica y después se hace circular el medio mediante bombeo.

10 Si el proceso se lleva a cabo de manera continua, generalmente se ramifica una sub-corriente del medio de reacción, el material estructural metal orgánico poroso contenido allí se aísla y la lejía madre (el medio de reacción remanente) se hace recircular.

15 Según una modalidad particularmente preferida, el proceso de la invención se lleva a cabo de modo que se prevenga la re-deposición sobre el cátodo del ión metálico liberado por oxidación anódica. De acuerdo con la invención, esta re-deposición se previene preferiblemente, por ejemplo, usando un cátodo que tenga un sobre-voltaje de hidrógeno adecuado en un medio de reacción dado. Tales cátodos son, por ejemplo, los cátodos arriba mencionados de grafito, hierro, cobre, cinc, estaño, manganeso, plata, oro, platino o cátodos que comprenden aleaciones tales como aceros, bronce o latón.

20 Además, de acuerdo con la re-deposición se previene preferiblemente, por ejemplo, usando un electrolito que favorece la formación catódica de hidrógeno en el medio de reacción. A este respecto, se prefiere entre otros un electrolito que comprende al menos un solvente prótico, por ejemplo. Ejemplos preferidos de tales solventes ya se han dado arriba. Particularmente se prefieren aquí alcoholes, en particular metanol y etanol.

30 Además, de acuerdo con la re-deposición se previene preferiblemente, por ejemplo, porque en el medio de reacción está contenido al menos un compuesto que conduce a una despolarización catódica. Por un compuesto que conduce a una despolarización catódica se entiende en el marco de la presente invención cada compuesto que se reduce en el cátodo en las condiciones de reacción dadas.

35 Como despolarizadores catódicos se prefieren entre otros compuestos los que se hidrodimerizan en el cátodo. Por ejemplo, particularmente se prefieren en este contexto el acrilonitrilo, ésteres de ácido acrílico y ésteres de ácido maléico, como por ejemplo más preferido el éster dimetilo de ácido maleico.

40 Como despolarizadores catódicos se prefieren además, entre otros compuestos, los que contienen al menos un grupo carbonilo que se reduce en el cátodo. Ejemplos de tales compuestos que contienen grupos carbonilo son cetonas, como por ejemplo acetona.

40 Como despolarizadores catódicos se prefieren, entre otros compuestos, los que tienen al menos un enlace nitrógeno-oxígeno, un enlace nitrógeno-nitrógeno y/o un enlace nitrógeno-carbono, los cuales se reducen en el cátodo. Ejemplos de tales compuestos son compuestos con un grupo nitro, con un grupo azo, con un grupo azoxi, oxima, piridina, imina, nitrilo y/o cianato.

45 En el contexto del proceso de acuerdo con la invención es posible, además, combinar al menos dos de las medidas mencionadas para evitar la redeposición catódica. Por ejemplo, es posible emplear tanto un electrolito que favorezca la formación catódica de hidrógeno, como también un electrodo con una sobre-tensión adecuada de hidrógeno. Así mismo es posible emplear tanto un electrolito que favorezca la formación catódica de hidrógeno como también adicionar al menos un compuesto que conduce a una despolarización catódica. Así mismo es posible, tanto adicionar al menos un compuesto que conduce a una despolarización catódica, como también emplear un cátodo con una sobre-tensión de hidrógeno adecuada. Además, es posible tanto emplear un electrolito que favorezca la formación catódica de hidrógeno, como también adicionar un electrodo con una sobre-tensión adecuada, como también adicionar al menos un compuesto que conduce a una despolarización catódica.

55 Según esto, la presente invención se refiere también a un proceso como el descrito arriba donde la redeposición catódica del ión metálico, al menos uno, se evita, al menos parcialmente, mediante al menos una de las siguientes medidas:

- 60 (i) Uso de un electrolito que favorece la formación catódica de hidrógeno;
- (ii) Adición de al menos un compuesto que conduce a la despolarización catódica;
- (iii) Empleo de un cátodo con una sobre-tensión de hidrógeno adecuada.

65 Así mismo, la presente invención se refiere también a un proceso como el descrito arriba, en el cual el electrolito según (i) contiene al menos un solvente prótico, en especial un alcohol, más preferible metanol y/o etanol.

ES 2 334 851 T3

Como ya se ha descrito, estas medidas no son necesariamente obligatorias ya que en principio es posible la deposición de hidrógeno y puede estar presente en principio una suficiente conductividad.

5 Según una forma de realización particularmente preferida, el proceso de acuerdo con la invención se opera en modo de circulación. En el contexto de la presente invención, este "circuito de electrólisis" es cualquier procedimiento en el que al menos parte del sistema de reacción presente en la celda de electrólisis se descarga desde la celda de electrólisis, opcionalmente se somete a al menos un paso de tratamiento intermedio como, por ejemplo, un tratamiento de temperatura o adición y/o separación de al menos un componente de la corriente descargada y se recircula a la celda de electrólisis. En el contexto de la presente invención particularmente se prefiere realizar un circuito de electrólisis así
10 en combinación con una celda de placas apiladas, con una celda de tubo o con una celda pencil-sharpener (tajalápices).

De manera típica el material estructural metal orgánico poroso está presente como suspensión. El material estructural puede separarse de su lejía madre. Este procedimiento de separación puede efectuarse básicamente según proceso adecuado en su totalidad. Se prefiere separar el material estructural mediante separación sólido-líquido, centrifugación, extracción, filtración, filtración con membrana, filtración de crossflow (flujo cruzado), diafiltración, ultrafiltración, floculación usando auxiliares de floculación como, por ejemplo, auxiliares no iónicos, catiónicos y/o aniónicos, desplazamiento de pH por adición de aditivos como, por ejemplo, sales, ácidos o bases, flotación, secado por aspersión, granulación por aspersión, o evaporación de la lejía madre a temperaturas elevadas y/o al vacío y concentración del sólido.
15

20 El medio de reacción (lejía madre) separado del material estructural metal orgánico poroso puede desecharse. Aunque preferiblemente este se recircula a la reacción de modo que se emplee nuevamente para la oxidación.

Después de la separación puede seguir al menos un paso adicional de lavado, al menos un paso adicional de secado y/o al menos un paso adicional de calcinación.
25

Si en el proceso de acuerdo con la invención se realiza al menos un paso de lavado, se lava preferiblemente con al menos un solvente usado en la síntesis.

30 Si en el proceso de acuerdo con la invención, opcionalmente después de al menos un paso de lavado, sigue al menos un paso de secado, entonces el material estructural sólido se seca a temperaturas en general en el rango de 20 a 200°C, preferible en el rango de 40 a 120°C y particularmente preferible en el rango de 56 a 60°C.

35 También se prefiere secar al vacío y las temperaturas pueden seleccionarse en general de tal manera que el solvente, al menos uno, se retire, al menos parcialmente, preferiblemente de forma esencialmente total, del material estructural metal orgánico poroso cristalino y simultáneamente no se destruya la estructura.

40 El tiempo de secado se encuentra en general en el rango de 0,1 a 15 h, preferible en el rango de 0,2 a 5 h y en especial preferible en el rango de 0,5 a 1 h.

Al paso de lavado opcional, al menos uno, al paso de secado opcional, al menos uno, puede seguir un paso de calcinamiento, al menos uno, en el que las temperaturas se seleccionen preferible de tal manera que la estructura del material estructural no se destruya.

45 Especialmente mediante lavado y/o secado y/o calcinación es posible, por ejemplo, retirar al menos parcialmente, preferible de manera esencialmente cuantitativa, al menos un compuesto modelo que se ha empleado opcionalmente para la preparación electroquímica según la invención del material estructural.

50 Normalmente se realiza el proceso según la invención para la preparación de un material estructural metal orgánico poroso en agua como solvente adicionando otra base. Mediante el uso preferido del solvente orgánico no es indispensable emplear una base así. No obstante, el solvente para el proceso de la invención puede seleccionarse de tal modo que este reaccione como tal básicamente, lo cual, sin embargo, no debe ser obligatorio para la realización del proceso de acuerdo con la invención. Además, el solvente orgánico puede estar presente en una mezcla con agua.

55 Así mismo, puede emplearse una base. Aunque se prefiere que no se emplee ninguna base adicional.

De manera complementaria o alternativa a los pasos mencionados de calcinamiento y/o de lavado, puede realizarse la remoción del compuesto orgánico, al menos uno, (ligando) con otro solvente de los poros del material estructural metal orgánico poroso mediante el tratamiento del material estructural formado. En tal caso, el ligando se retira en tipo de "proceso de extracción" y se reemplaza opcionalmente por una molécula de solvente en el material estructural. Este método suave es particularmente adecuado el solvente es un compuesto con un punto alto de ebullición.
60

El tratamiento se efectúa preferiblemente durante al menos 30 minutos y puede realizarse normalmente hasta 2 días. Este puede tener lugar a temperatura ambiente o a temperatura elevada. Preferiblemente se efectúa a temperatura elevada, por ejemplo a al menos 40°C, preferible 60°C. Además, la extracción se lleva a cabo preferiblemente a la temperatura de punto de ebullición del solvente usado (bajo reflujo).
65

ES 2 334 851 T3

El tratamiento puede efectuarse en una marmita sencilla formando una lechada del material estructural y revolviendo. También pueden usarse aparatos de extracción como los aparatos de Soxhlet, en especial aparatos industriales de extracción.

5 Como solventes adecuados pueden usarse, por ejemplo, alcohol de C₁₋₆, dimetilsulfóxido (DMSO), N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-dietilformamida (DEF), acetonitrilo, tolueno, dioxano, benceno, clorobenceno, metiletilcetona (MEK), piridina, tetrahidrofurano (THF), acetato de etilo, alcano de C₁₋₂₀₀ opcionalmente halogenado, sulfolano, glicol, N-metilpirrolidona (NMP), gamma-butirolactona, alcoholes alicíclicos como ciclohexanol, cetonas, como acetona o acetilacetona, ciclocetonas, wie ciclohexanona o mezclas de los mismos.

10 Un alcohol de C₁₋₆ significa un alcohol con 1 a 6 átomos de C. Ejemplos de estos son metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol, i-butanol, t-butanol, pentanol, hexanol así como mezclas de los mismos.

15 Un alcano de C₁₋₂₀₀ opcionalmente halogenado significa un alcano con 1 a 200 átomos de C, en el cual uno o varios o todos los átomos de hidrógeno pueden reemplazarse por halógeno, preferiblemente cloro o flúor, en particular cloro. Ejemplos de estos son cloroformo, diclorometano, tetraclorometano, dicloroetano, hexano, heptano, octano así como mezclas de los mismos.

20 Se prefieren metanol, etanol, propanol, acetona, MEK (metil etil cetona) y mezclas de los mismos.

Un solvente de extracción muy particularmente preferido es metanol.

El solvente usado es preferibelmente anhidro.

25 Ejemplo 1

Zn²⁺(2-metil-imidazolato)₂

30 El electrolito que se compone de 3,0 g de 2-metilimidazol, 4 g de NaMeSO₄, 178,6 ml de metanol y 71,4 ml de agua se introdujeron en el circuito de celda. Se midió una conductividad de 4,8 mS/cm.

El circuito de celda se compone de una celda de tubo, un refrigerante de vidrio y una bomba para circulación. La bomba impulsa el electrolito o la suspensión que se va formando con aproximadamente 100 L/h en el circuito.

35 La celda de tubo se compone de un tubo de acero inoxidable (longitud: 10,2 cm, diámetro interno: 1,75 cm) como cátodo y una barra de cinc como ánodo (longitud: 10,2 cm, diámetro: 1,4 cm, área: 45 cm²). La disposición en la celda de electrólisis asegura mediante diferentes sellos herméticos al aire y conexiones roscadas que los electrodos se dispongan de manera concéntrica y garantiza una hendidura homogénea en torno entre el cátodo y el ánodo a través de la cual se bombea el electrolito termostatzado a 20°C.

40 A una fuerza de corriente de 0,5 A y una tensión de celda de 1,5 a 3,2 V se operó hasta transferencia de carga de 1 Faraday por mol de 2-metilimidazol durante 1,9 horas (0,97 Ah). Durante el experimento la celda se lava con una corriente de gas inerte para retirar el hidrógeno que se forma y para excluir una formación de gas detonante.

45 Después de finalizada la electrólisis se filtró el electrolito y se lavó 2 veces con 50 ml de MeOH. El producto cristalino se secó a 80°C a 5 mbar y se obtuvieron 3,4 g de Zn²⁺(2-metil-imidazolato)₂ (rendimiento 81%). El área se determinó según Langmuir de acuerdo con DIN 66135 y se encontró en 1746 m²/g.

50 Ejemplo 2

Zn²⁺(2-metil-imidazolato)₂

55 El electrolito compuesto de 76,1 g de 2-metilimidazol, 85,8 g de metiltributilamoniosulfato (MTBS), 1810 g de metanol y 750,2 g de agua se introdujeron al circuito de celda. Se midió una conductividad de 4,8 mS/cm.

El circuito de celda se compone de una celda de tubo, un refrigerante de vidrio y una bomba de circulación. La bomba impulsa el electrolito o la suspensión que se forma con 600 L/h en el circuito.

60 La celda de tubo se compone de un tubo de acero inoxidable (longitud: 55 cm, diámetro interno: 5 cm) como cátodo y una barra de cinc como ánodo (longitud: 55 cm, diámetro: 1,94 cm, área: 3,41 cm²). La disposición en la celda de electrólisis asegura mediante diversos sellos herméticos al aire y conexiones roscadas que los electrodos se dispongan de manera concéntrica y garantiza una hendidura homogénea en torno entre el cátodo y el ánodo, a través de la cual se bombea el electrolito termostatzado a 29°C.

65 A una fuerza de corriente de 5,1 A y una tensión de celda de 4,6 a 5 V se opera hasta una transferencia de carga de 1 Faraday por mol de 2-metilimidazol durante 4,8 horas (24,6 Ah). Durante el experimento la celda se enjuaga con una corriente de gas inerte para retirar el hidrógeno que se forma y excluir la formación de gas detonante.

ES 2 334 851 T3

Después de terminada la electrólisis se filtró el electrolito y se lavó con 300 g de MeOH. El peso del ánodo de cinc se redujo en 29,0 g. El producto cristalino se secó a 80°C a 1 mbar y se obtuvieron 100,9 g de $Zn^{II}(2\text{-metil-imidazolato})_2$ (rendimiento 98%). El área se determinó según Langmuir de acuerdo con DIN 66135 y fue de 1718 m²/g.

5 Ejemplo 3

Zn^{II}(bencimidazolato)₂

10 El electrolito compuesto de 4,3 g de bencimidazol, 1 g de metiltributilamoniosulfato y 254,7 g de metanol se introdujeron al circuito de celda. Se midió una conductividad de 0,5 mS/cm.

El circuito de celda se compuso de una celda de tubo, un refrigerante de vidrio y una bomba de circulación. La bomba impulsa el electrolito o la suspensión que se forma con aproximadamente 200 L/h en el circuito.

15 La celda de tubo se compuso de un tubo de acero inoxidable (longitud: 10,2 cm, diámetro interno: 1,75 cm) como cátodo y una barra de cinc como ánodo (longitud: 10,2 cm, diámetro: 1,4 cm, área: 45 cm²). La disposición en la celda de electrólisis asegura mediante diversos sellos herméticos al aire y conexiones roscadas que los electrodos se dispongan de manera concéntrica y garantiza una hendidura homogénea en torno entre el cátodo y el ánodo a través de la cual se bombea el electrolito termostatzado a 30°C.

20 A una fuerza de corriente de 0,2 A y una tensión de celda de 3,0 a 7,9 V se operó hasta una transferencia de carga de 1 Faraday por mol de benzimidazol durante 4,8 horas (0,97 Ah). Durante el experimento se enjuaga la celda con una corriente de gas inerte para retirar el hidrógeno que se forma y excluir una formación de gas detonante.

25 Después de finalizar la electrólisis se filtró el electrolito y se lavó con MeOH. El producto cristalino se secó a 50°C a 4 mbar y se obtuvieron 9,5 g de $Zn^{II}(\text{benzimidazolato})_2 \cdot 7\text{MeOH}$ (rendimiento de 98%).

30 El área se determinó después de 16 h a 50°C a alto vacío (pérdida de masa 39%) según Langmuir de acuerdo con DIN 66135 y fue de 465 m²/g.

30

35

40

45

50

55

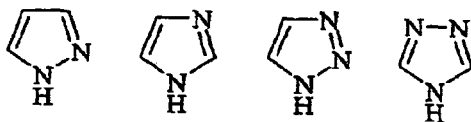
60

65

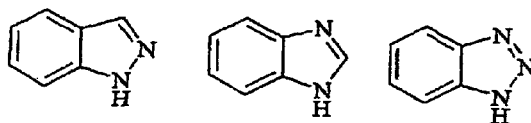
REIVINDICACIONES

5 1. Proceso para la preparación de un material estructural metal orgánico poroso que contiene al menos un compuesto orgánico enlazado de manera coordinada con al menos un ión metálico, que comprende el paso de oxidación de al menos un ánodo que contiene un metal correspondiente a al menos un ión metálico en un medio de reacción en presencia del, al menos uno, compuesto orgánico, y el, al menos uno, compuesto orgánico es un sistema de anillo que se selecciona del grupo compuesto de

10



15



20

25 donde el sistema de anillo no está sustituido tiene uno o varios sustituyente seleccionados independientemente del grupo compuesto de halógeno, alquilo de C_{1-6} , fenilo, NH_2 , NH (alquilo de C_{1-6}), N (alquilo de C_{1-6})₂, OH , Ofenilo y Oalquilo de C_{1-6} , donde los sustituyentes alquilo de C_{1-6} y fenilo no están sustituidos o tienen uno o más sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que se compone de halógeno, NH_2 , NH (alquilo de C_{1-6}), N (alquilo de C_{1-6})₂, OH , Ofenilo y Oalquilo de C_{1-6} y donde el metal es cinc.

30 2. Proceso según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el material estructural metal orgánico poroso solo contiene un metal.

3. Proceso según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque el material estructural metal orgánico poroso solo contiene un compuesto orgánico.

35 4. Proceso según la reivindicación 1 a 3, **caracterizado** porque el sistema de anillo se selecciona del grupo que se compone de imidazol, benzimidazol y triazol.

40 5. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque El compuesto orgánico, al menos uno, se selecciona del grupo que se compone de 2-metilimidazol, 2-etilimidazol, benzimidazol, 1,2,4-triazol, 3-amino-1,2,4-triazol y 3,5-diamino-1,2,4-triazol o bien su forma desprotonizada.

6. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque el medio de reacción contiene un solvente orgánico.

45 7. Proceso según la reivindicación 6, **caracterizado** porque el solvente contiene un alcohol.

8. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque la oxidación se realiza de manera continua.

50 9. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque el medio de reacción después de la separación del material estructural metal orgánico poroso se usa nuevamente en la oxidación para la preparación del material estructural metal orgánico poroso.

55

60

65