(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 269 761**

(51) Int. Cl.:
C07F 3/00 (2006.01)
F17C 11/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Número de solicitud europea: **02766889 .6**
(86) Fecha de presentación : **29.04.2002**
(87) Número de publicación de la solicitud: **1383775**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **28.01.2004**

(54) Título: **Estructuras organometálicas isorreticulares, procedimiento para su formación, y diseño sistemático del calibre de poros y funcionalidad de los mismos, con aplicación para el almacenamiento de gases.**

(30) Prioridad: **30.04.2001 US 287489 P**
14.12.2001 US 340623 P

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2007

(73) Titular/es:
The Regents of the University of Michigan
Technology Management Wolverine Tower Office
Room 2071, 3003 South State Stre
Ann Arbor, Michigan 48109-1280, US

(72) Inventor/es: **Yaghi, Omar, M.;**
Eddaoudi, Mohamed;
Li, Hailian;
Kim, Jaheon y
Rosi, Nathaniel

(74) Agente: **Carpintero López, Francisco**

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).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Estructuras organometálicas isorreticulares, procedimiento para su formación, y diseño sistemático del calibre de poros y funcionalidad de los mismos, con aplicación para el almacenamiento de gases.

Referencias cruzadas con las solicitudes relacionadas

Esta solicitud reivindica el beneficio de las Solicitudes Provisionales de los Estados Unidos S.N. 60/287.489, presentada el 30 de abril de 2001; y S.N. 60/340.623, presentada el 14 de diciembre de 2001.

Declaración acerca del desarrollo e investigación financiados por el gobierno federal

Esta invención se realizó en el curso de una investigación parcialmente financiada por una beca de la National Science Foundation (Beca Nº DMR-9980469), y una beca del Deparment of Energy (Beca Nº DE-FG02-99ER15000, y Beca Nº DE-FG03-98ER14903). El Gobierno de los Estados Unidos tiene algunos derechos sobre la invención.

Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere de manera general a estructuras organometálicas, y de manera más específica, a dichas estructuras, que están reticuladas en un material poroso predeterminado, con un tamaño de poro y/o funcionalidad diseñados a medida, y a su aplicación como sorbentes para almacenamiento de gases tales como metano.

Uno de los grandes cambios en los materiales porosos es el diseño y la consecución de un material poroso deseado, con un tamaño de poro y/o funcionalidad diseñados a medida. Hasta la fecha, no ha sido posible volver porosos materiales de manera consistente y eficiente (con un rendimiento elevado) que tengan características predeterminadas.

Una meta concreta es alterar la composición química, la funcionalidad, y las dimensiones moleculares sin cambiar la topología subyacente. Véase A. Stein, S. W. Keller y T. E. Mallouk, *Science* **259**, 1558 (1993); y P. J. Fagan y M. D. Ward, *Sci. Am*. **267**, 48 (1992). Aunque esto ha sido un sueño de los científicos e ingenieros durante la mayor parte del último siglo, se han conseguido últimamente pocos progresos, debido principalmente a la ausencia de control en el curso del ensamblaje molecular, y a la incapacidad de predecir la orientación de los grupos atómicos en los cristales. A diferencia del procedimiento de construir moléculas orgánicas, en la que es posible ejecutar la síntesis total de los sistemas de anillos complejos en etapas, la insolubilidad de los sólidos extendidos necesita de manera general que su ensamblaje se lleve a cabo en una única etapa. Véase O. M. Yaghi, M. O. O'Keeffe y M. Kanatzidis, *J. Solid State Chem*., **152**, 1 (2000).

Los materiales porosos se usan de manera principal para la separación gas/líquido, catálisis, sensores basados en luminiscencia, y almacenamiento de gases. Para conseguir una aplicación específica se necesita un material poroso con un tamaño de poro y función definidos. Para alcanzar estos objetivos de interés, muchos científicos han dedicado sus conocimientos y programas al desarrollo de esta área.

Se ha descrito recientemente una estructura organometálica estable. Véase Li, Hailian, Mohamed Eddaoudi, M. O'Keeffe y O. M. Yaghi, "Design and Synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework", *Nature*, vol. 402, pp 276-279 (18 de noviembre de 1999). Se formó esta estructura difundiendo trietilamina en una solución de nitrato de cinc (II) y H_2BDC (ácido benceno dicarboxílico) en N,N'-dimetilformamida/clorobenceno. Esto dio como resultado la desprotonación del H_2BDC y su reacción con los iones Zn^{++}. Los cristales cúbicos formados se consideraron estructuras organometálicas (MOF)-5, y se encontró que comprendían una extensa red porosa, que tiene un sistema tridimensional de canales interconectados con un espaciado de 12,94 Å entre los centros de los grupos adyacentes.

Se acepta de manera general en la bibliografía que la difusión de la base en la solución es una etapa importante en el procedimiento de fabricación de dichos MOF. Véase, por ejemplo, Eddaoudi, Mohamed y col., "Molecular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal Organic Carboxylate Frameworks" *Accounts of Chemical Research*, Vol 34, Nº 4 pp 319-330 (fecha de publicación de la web el 17 de febrero de 2001). Este artículo describe que una etapa clave para obtener cristales es difundir lentamente una amina orgánica en la mezcla de reacción.

Aunque la estructura cristalina MOF-5 descrita en *Nature, más arriba*, tiene características deseables, el procedimiento para fabricar la estructura da lugar en la realidad a una mezcla de estructuras cristalinas, siendo la MOF-5 un porcentaje relativamente pequeño de la mezcla. De manera adicional, la estructura MOF-5 de *Nature* parece limitarse a un único anillo de benceno como enlace entre los grupos $Zn_4(O)O_{12}C_6$ adyacentes. El Documento WO9905151 describe un producto sólido que es una red quiral porosa (10,3)a de moléculas de 1,3,5-bencenotricarboxilato.

Otros autores han conseguido recientemente el ensamblaje de estructuras extendidas a partir de bloques de construcción molecular. Véase V. A. Russell, C. C. Evans, W. J. Li y M.D. Ward, *Science*, **276**, 575 (1997); Y.H. Kiang, G. B. Gardner, S. Lee, Z. T, Xu t E.B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc*., **111**, 5962 (1989).

Los investigadores han intentado formular estructuras que tengan enlaces más largos entre los grupos adyacentes. La síntesis de estructuras abiertas mediante ensamblaje de iones metálicos con enlazantes orgánicos N-enlazados di-, tri- y poli- emplazamiento tales como la 4,4'-bipiridina ha producido muchas estructuras catiónicas. Sin embargo, los intentos por evacuar/intercambiar huéspedes en el interior de los poros dan normalmente como resultado desafortunado el colapso de la estructura de alojamiento.

De manera adicional, se han formado estructuras expandidas usando enlaces largos para aumentar la separación entre los vértices en una red, proporcionando espacio hueco proporcional a la longitud del enlazante. Sin embargo, aunque dichas estructuras expandidas proporcionan grandes poros (y se podría esperar, por tanto, una porosidad elevada), se encuentra a menudo que están altamente interpenetradas de forma indeseable, y tienen baja porosidad.

De esta manera, seria deseable proporcionar un material poroso organometálico reproducible que tuviera un tamaño del poro y/o función predeterminados. Sería deseable de manera adicional proporcionar dicho material poroso de forma que retuviera de manera deseable su topología, incluso con diferentes compuestos de enlace. Más aún, de manera adicional, sería deseable proporcionar un procedimiento de alto rendimiento para preparar dichos materiales porosos. Más aún, de manera adicional, sería deseable proporcionar dicho material poroso que pueda almacenar gases a presiones deseables tales como la del gas natural predominante metano.

Resumen de la invención

La presente invención se dirige y resuelve los problemas anteriormente mencionados proporcionando una estructura organometálica isoreticular (IRMOF) que está constituida esencialmente por una pluralidad de unidades de construcción secundaria (SBU), comprendiendo cada una de la pluralidad de SBU un grupo $M_4O(CO_2)_6$, y un compuesto que enlaza las SBU adyacentes, comprendiendo el compuesto de enlace un carboxilato ditópico lineal que tiene al menos un grupo fenilo y al menos un grupo funcional X ligado con al menos un grupo fenilo.

El IRMOF inventivo tiene una porosidad sustancialmente permanente y es estable, con o sin la presencia de moléculas huésped.

Un procedimiento para formar la estructura organometálica isoreticular inventiva (IRMOF) comprende la etapa de disolver al menos una sal metálica y al menos un carboxilato ditópico lineal en un solvente para formar una solución. A continuación, se cristaliza la solución para formar el IRMOF. La etapa de cristalización se lleva a cabo mediante al menos uno de: dejar la solución a temperatura ambiente; añadir una base diluida a la solución para iniciar la cristalización, y transferir la solución a un recipiente cerrado y calentar a una temperatura predeterminada.

Las condiciones seleccionadas son ideales para formar el grupo $M_4O(CO_2)_6$ (el SBU). Los SBU en el caso de los IRMOF ocupan las esquinas del cubo y los enlazantes ditópicos que los enlazan.

De manera adicional se ha encontrado que el(los) miembro(s) de la serie IRMOF tienen una capacidad de almacenamiento del metano muy elevada. De manera especifica, se ha encontrado que el(los) IRMOF(s) inventivo(s) tienen una capacidad de almacenamiento del metano de aproximadamente 155 cm^3/cm^3, que es la capacidad de almacenamiento del metano más elevada de cualquier material poroso cristalino hasta la fecha.

Breve descripción de los dibujos

Los objetivos, características y ventajas de la presente invención llegarán a ser evidentes por referencia a la siguiente descripción y los dibujos detallados, en los que:

La Figura 1 es una representación del diagrama del IRMOF de la presenta edición;

La Figura 2a es una representación gráfica de un XRPD del IRMOF-1 para el Procedimiento 1 de la presente invención;

La Figura 2b es una representación gráfica de un XRPD del IRMOF-1 para el Procedimiento 2 de la presente invención;

La Figura 2c es una representación gráfica de un XRPD del IRMOF-1 para el Procedimiento 3 de la presente invención;

La Figura 3 es una representación del diagrama de una estructura del IRMOF-3 de la presente edición;

La Figura 4 es una representación gráfica de un XRPD del IRMOF-3 1 de la presente invención;

La Figura 4b es una representación del diagrama de un XRPD simulado del IRMOF-3;

La Figura 5 es una representación gráfica de un espectro infrarrojo del IRMOF-3 de la presente invención;

La Figura 6 es una representación gráfica del TGA en $Zn_4O(BDC[NH_2])_3 \cdot (DEF)_x$ de la presente invención;

La Figura 7 es una representación gráfica de un espectro infrarrojo del $Zn_4O(BDC[NH_2])_3 \cdot (DEF)_x$ de la presente invención;

La Figura 8 es una representación gráfica del TGA $Zn_4O(BDC[NH_2])_3 \cdot (CHCl_3)_x$ de la presente invención;

La Figura 9 es una representación gráfica de un N_2-sorción de un IRMOF-3 @ 77 K de la presente invención;

La Figura 10 es una representación gráfica de una sorción de vapor orgánico a TA del IRMOF-3 de la presente invención;

La Figura 11 es una representación del diagrama de una estructura de cristal del IRMOF-6 de la presente edición;

La Figura 12a es una representación gráfica de un XRPD del IRMOF-6 de la presente invención;

La Figura 12b es una representación gráfica de un XRPD simulado del IRMOF-6 de la presente invención;

La Figura 13 es una representación gráfica de un espectro infrarrojo del IRMOF-6;

La Figura 14 es una representación gráfica del TGA para el IRMOF-6, $Zn_4O(BDC[NH_2])_3 \cdot (DEF)_x$ de la presente invención;

La Figura 15 es una representación gráfica de un espectro infrarrojo del $Zn_4O(BDC[NH_2])_3 \cdot (CHCl_3)_{x;}$

La Figura 16 es una representación gráfica del TGA en $Zn_4O(BDC[NH_2])_3 \cdot (CHCl_3)_x$ de la presente invención;

La Figura 17 es una representación gráfica de la sorción en $Zn_4O([H_4C_2]BDC)_3$ de la presente invención;

La Figura 18 es una representación del diagrama de una estructura de cristal para el IRMOF-7;

La Figura 19a es una representación gráfica de un XRPD del IRMOF-7;

La Figura 19b es una representación gráfica de un XRPD simulado del IRMOF-7 de la presente invención;

La Figura 20 es una representación gráfica de un XRPD del IRMOF-8 de la presente invención;

La Figura 21 es una representación del diagrama de una estructura de cristal para el IRMOF-9 de la presente invención;

La Figura 22a es una representación gráfica de un XRPD del IRMOF-9 de la presente invención;

La Figura 22b es una representación gráfica de un XRPD simulado del IRMOF-9;

La Figura 23 es una representación gráfica de un espectro infrarrojo del IRMOF-9 de la presente invención;

La Figura 24 es una representación del diagrama de una estructura de cristal para el IRMOF-12 de la presente invención;

La Figura 25a es una representación gráfica de un XRPD del IRMOF-12 de la presente invención;

La Figura 25b es una representación gráfica de un XRPD simulado del IRMOF-12 de la presente invención;

La Figura 26 es una representación gráfica de un espectro infrarrojo del IRMOF-12 de la presente invención;

La Figura 27 es una representación del diagrama de una estructura de cristal para el IRMOF-11 de la presente invención;

La Figura 28a es una representación gráfica de un XRPD del IRMOF-11 de la presente invención;

La Figura 28b es una representación gráfica de un XRPD simulado del IRMOF-11 de la presente invención;

La Figura 29 es una representación gráfica de un espectro infrarrojo del IRMOF-11 de la presente invención;

La Figura 30 es una representación del diagrama de una estructura de cristal para el IRMOF-14 de la presente invención;

La Figura 31a es una representación gráfica de un XRPD del IRMOF-14 de la presente invención;

La Figura 31b es una representación gráfica de un XRPD simulado del IRMOF-7 de la presente invención;

La Figura 32 es una representación gráfica de un espectro infrarrojo del IRMOF-14 de la presente invención;

La Figura 33 es una representación gráfica de un XRPD del IRMOF-13 de la presente invención;

La Figura 34 es una representación gráfica de un espectro infrarrojo del IRMOF-13 de la presente invención;

La Figura 35 es una representación gráfica de un XRPD del IRMOF-15 de la presente invención;

La Figura 36 es una representación gráfica de un espectro infrarrojo del IRMOF-15 de la presente invención;

Las Figuras 37-52 son estructuras únicas de rayos X de los IRMOF-1 a -16, respectivamente; Condiciones de esquema de color y de dibujo: Zn (poliedro azul), O (esferas rojas), C (esferas negras y grises), Br (esferas verdes), grupos aminos en la Fig. 3 (esferas azules); Se omiten todos los átomos de hidrógeno y huéspedes, se únicamente se muestra con claridad una única orientación de los átomos desordenados, común a la mayor parte de enlaces y en algunas unidades Zn-O-C;

Las Figs. 53A -53L representen diferentes ligandos;

Fig. 54 (de abajo arriba): para el IRMOF-1-16, A) el porcentaje de volumen libre calculado (usando cerius^2 versión 4;2) (amarillo), B) densidades del cristal (marrón claro), y C) diámetro libre (verde) y diámetro fijo (azul), que se obtienen respectivamente midiendo el diámetro de una esfera que pasaría a través de la apertura y que otra que se alojaría en el interior de los poros sin solapar con los átomos de la estructura; y

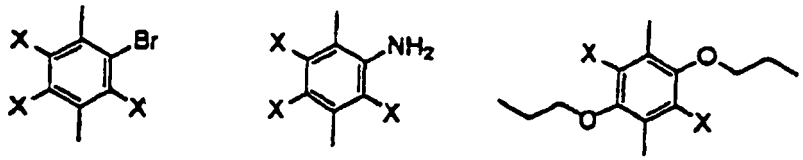
Fig. 55 (A) termogravimetograma del IRMOF-6 que incluye sus (B) isotermas de gas y vapor orgánico, y (C) su captación voluminosa de gas metano; La estabilidad de dos de los IRMOF más abiertos (12 y 14) se muestra mediante sus (D) modelos de difracción de rayos X en polvo, y tras la evacuación de los huéspedes atrapados en los poros;

Descripción detallada de las formas de realización preferidas

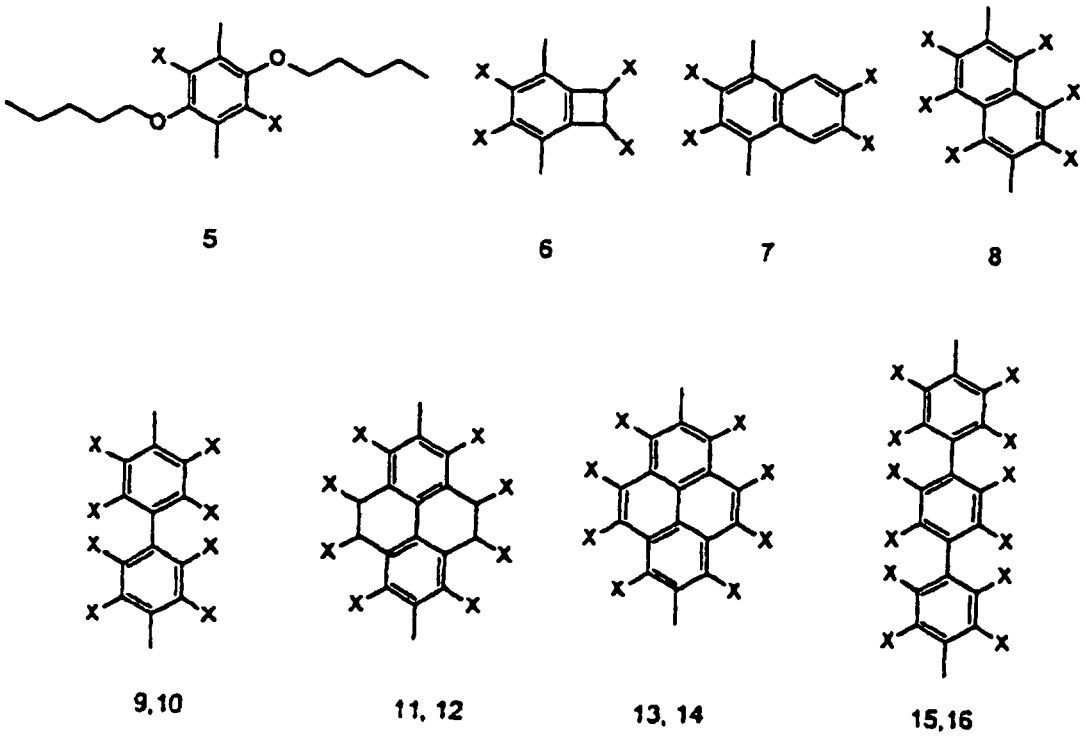
La presente invención se manifiesta tras el descubrimiento inesperado y fortuito de que se puede formar una estructura organometálica isoreticular extremadamente estable (con o sin la presencia de moléculas huésped en el interior de los poros de la estructura) y altamente porosa (de forma sustancialmente permanente) que tiene una topología similar a la que se muestra en la Figura 1, incluso cuando se utilizan otros enlazantes diferentes al bencenodicarboxilato. Los enlaces de la Figura 1 son anillos únicos de benceno no sustituidos. De forma contraria a lo establecido en la bibliografía, se ha encontrado de manera fortuita que el anillo de benceno del dicarboxilato puede estar sustituido con un grupo funcional y/o el enlace puede comprender una pluralidad de anillos de benceno (formando una línea horizontal, una línea vertical, o ambas, es decir, la pluralidad de anillos puede ser tan alta como se desee y/o tan gruesa como se desee), reteniendo a la vez una red estable con una porosidad muy alta y una interpenetración sustancialmente no indeseable.

Este descubrimiento fortuito permite la fabricación de materiales porosos deseados con funcionalidades y/o tamaños de poro diseñados a medida, dependiendo del(de los) ligando(s) usado(s).

Se representan inmediatamente a continuación algunos compuestos/ligandos enlazantes de ejemplo (señalar que los números que aparecen en la parte inferior de los compuestos corresponden al número del IRMOF del cual forman parte), donde X significa un grupo funcional, tal como, por ejemplo, hidrógeno, aminas, haluros. X puede ser también un grupo R, por ejemplo, alcanos lineales, sustituidos o cíclicos (CH_3-$(CH_2)_n$-CH_2-) n = 0, 1, 2, ..., alquenos (doble enlace), alquinos (triple enlace), cadenas, o éter O -R, en el que R es el mismo que se ha mencionado más arriba. De manera más específica, X puede comprender aminas (primarias, secundarias, terciarias); aminas aromáticas, piridina, y anillos de cinco o seis miembros similares a la pirimidina; haluros entre los que se incluyen RX sustituidos; alcoholes: ROH; tioles; RSH; sulfonatos R-SO_3: grupos nitro -R(NO_2^-): fosfatos -R-PO_2^-; epóxido; alcanos: $CH_2(CH_3)_n(CH_2)$ n = 0, 1, ...; alquenos; alquinos; aldehidos (RCOH); cetonas (-RCOR); ésteres RCO_2R; ácidos carboxílicos; cicloalcanos; cicloalquenos; cicloalquinos; derivados de sililos; derivados de boranos; y ferrocenos y otros metalocenos, y en los que X se presenta(n) como:



2 3 4



La presente invención describe la primera serie de materiales porosos diseñados a medida. Las estructura organometálicas *iso*reticulares (IRMOF) son importantes avenidas hacia la estabilizacion de manera consistente y eficiente (con un alto rendimiento) de materiales porosos sustancialmente permanentes con una caracterización predeterminada. "Reticular" es un adjetivo definido en el Random House Webster Unabridged Dictionary como "que tienen forma de red; en forma similar a una red". Se puede definir isoreticular por tanto como: que tiene la misma topología reticular.

De manera general, los MOF se forman mediante una combinación de cationes metálicos y enlazantes orgánicos polidentados. La incorporación de enlazantes orgánicos como una parte integral en la estructura es de gran ventaja debido a la capacidad de aplicar todos los conocimientos bien establecidos de la química orgánica para funcionalizar el enlazante. La presente invención demuestra que es posible diseñar materiales porosos, "IRMOF", con tamaños de poro y funcionalidad/des diseñados a medida con un éxito sin precedentes hasta la fecha.

Con el fin de diseñar una estructura extendida diana con la misma precisión que se consigue en la síntesis orgánica, es deseable que (a) los bloques de construcción de partida tengan los atributos necesarios relevantes para ensamblarse en el esqueleto de la estructura deseada, (b) la síntesis debe adaptarse al uso de derivados de dichos bloques de construcción para producir estructuras con el mismo esqueleto pero con funcionalidades y dimensiones diferentes y, de manera importante, (c) los productos deberán ser altamente cristalinos para permitir la caracterización completa de su conectividad atómica mediante las técnicas de difracción de rayos X.

El ejemplo más notable de estructuras organometálicas porosas verdaderas (MOF) es el MOF-5, en el que los grupos Zn-O-C octaédricos se enlazan mediante refuerzos de benceno para reticularse en una estructura cúbica primitiva (Fig. 1). La rigidez excepcional y alta porosidad del MOF-5 conduce a su uso como diana en los estudios dirigidos a superar los tres desafíos descritos inmediatamente más arriba en el presente documento, y también para desarrollar la siguiente fase de esta química, es decir, la funcionalización de los poros y variación sistemática de su tamaño - aspecto que es altamente deseada en la química del estado sólido y sólo conseguida de manera reciente en la investigación de la zeolita cristalina. Véase C. W. Jones, K. Tsuji y M. E. Davis, *Nature* **393**, 52, (1958).

En la presente invención describimos el diseño y la construcción sistemática y satisfactoria de una serie de estructuras que tienen las estructuras basadas en el esqueleto del MOF-5, en los que se han variado funcionalidad y tamaño del poro sin cambiar la topología cúbica original. Más aún, las implicaciones y alcance de dicho diseño controlado se revelan mediante las propiedades de diversos miembros de esta serie, en los que se han conseguido tamaños de poro comprendidos en el intervalo del mesoporo (> 20 Å), se ha medido la capacidad de almacenamiento de metano más elevada y se ha alcanzado la densidad cristalina más pequeña de cualquier material.

De manera general, se disolvieron en un solvente predefinido una sal metálica específica y un carboxilato ditópico lineal. Dependiendo de la solubilidad y de la acidez del ligando, la mezcla puede mantenerse a temperatura ambiente para cristalizar, y/o si se necesita o se desea, se añade o se permite difundir en la mezcla una base diluida para iniciar la reacción, y/o se transfiere a un recipiente cerrado y se calienta a una temperatura precisa predeterminada.

Las condiciones seleccionadas son ideales para formar el grupo $M_4O(CO_2)_6$ (denominado también una unidad de construcción secundaria (SBU)). La SBU en el caso de los IRMOF ocupa las esquinas del cubo, y los enlazantes ditópicos los enlazan. La dimensión resultante, el tamaño de poro y el volumen libre están relacionados con los enlazantes: la estructura expandida es resultado de expandir el enlazante en una serie lineal de anillos de benceno, y se genera una reducción en el volumen de poro introduciendo grupos funcionales en los anillos de benceno (estos apuntan hacia las cavidades internas).

Se describen de manera amplia en la Patente de los Estados Unidos Nº 5.648.508 algunos materiales microporosos organometálicos cristalinos, que se incorpora por referencia en su totalidad en el presente documento.

Una estructura organometálica isoreticular (IRMOF) de acuerdo con la presente invención está constituida esencialmente por una pluralidad de unidades de construcción secundaria (SBU), comprendiendo cada una de la pluralidad de SBU un grupo $M_4O(CO_2)_6$. Un compuesto enlaza las SBU adyacentes, comprendiendo el compuesto enlazante un carboxilato ditópico lineal que tiene al menos un grupo fenilo y al menos un grupo funcional X ligado al menos con un grupo fenilo. El IRMOF formado tiene una porosidad sustancialmente permanente y es muy estable, con o sin la presencia de moléculas huésped.

M en la SBU es un catión metálico de un metal seleccionado entre el grupo constituido por berilio, cinc, cadmio, mercurio, y cualquiera de los metales de transición (en la tabla periódica de escandio a cobre, de itrio a plata, de lantano a oro y todos los elementos conocidos desde el actinio en adelante). X puede ser cualquier grupo funcional adecuado tal como sea necesario y/o deseado. En la forma de realización preferida, X se selecciona entre el grupo enumerado más arriba en el presente documento.

Un procedimiento para formar una estructura organometálica isoreticular (IRMOF) comprende la etapa de disolver al menos una sal metálica y al menos un carboxilato ditópico lineal en un solvente para formar una solución. El solvente puede ser cualquier solvente adecuado, sin embargo, en la forma de realización preferida, el solvente es cualquier solvente que contenga nitrógeno y que tenga un punto de ebullición de menos de aproximadamente 250ºC. A continuación se cristaliza la solución para formar el IRMOF diana.

La sal metálica se forma a partir de un catión metálico y un anión, siendo el catión metálico un catión de un metal seleccionado entre el grupo constituido por berilio, cinc, cadmio, mercurio, y cualquiera de los metales de transición. El anión se selecciona entre el grupo constituido por F^-, Cl^-, Br^-, I^-, ClO^-, ClO_2^-, ClO_3^-, ClO_4^-, OH^-, NO_3^-, NO_2^-, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, PO_4^{3-}, CO_3^{2-} y PF_6^- y los contraiones orgánicos tales como acetato, $CH_3CO_2^{2-}$ y triflatos $CF_3SO_3^-$.

En la forma de realización preferida, el carboxilato ditópico lineal/ácido carboxílico tiene al menos un grupo fenilo. En otra forma de realización preferida, se liga al menos un grupo funcional X con al menos un grupo fenilo. X es tal como se ha definido más arriba en el presente documento.

La etapa de cristalización se lleva a cabo mediante: dejar la solución a temperatura ambiente; añadir una base diluida a la solución para iniciar la cristalización; difundir una base diluida en la solución para iniciar la cristalización; y/o transferir la solución a un recipiente cerrado y calentar a una temperatura predeterminada.

Se ha descubierto de manera inesperada y fortuita en la presente invención, que mientras que, aunque se ha reconocido que la difusión de una base en la solución es una etapa clave en la formación de los MOF, el procedimiento de la presente invención ha conseguido de manera ventajosa rendimientos muy elevados (aproximadamente del 93%) del IRMOF puro, tanto sin nada de base como mediante la adición (no difusión) de la base en la solución.

Se debe entender que los compuestos/ligantes enlazantes que poseen grupos funcionales multi- y/o poli- dentados pueden o no llevar con ellos uno o más contracationes correspondiente, tales como, por ejemplo, H^+, Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, ión amonio, iones amonio alquil sustituidos, e iones amonio aril sustituidos, o uno o más contraniones, tales como, por ejemplo, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, ClO^-, ClO_2^-, ClO_3^-, ClO_4^-, OH^-, NO_3^-, NO_2^-, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, PO_4^{3-}, CO_3^{2-} y PF_6^- y los contraiones orgánicos tales como acetato, $CH_3CO_2^{2-}$ y triflatos $CF_3SO_3^-$.

Se pueden sintetizar los materiales microporosos cristalinos de la presente invención usando iones metálicos que tengan geometrías de coordinación individuales diferentes, en combinación con un ligando que posea grupos funcionales multi- y/o poli- dentados.

Se debe entender que los iones metálicos pueden estar en forma de una sal metálica formada a partir de iones metálicos con aniones, tales como, por ejemplo F^-, Cl^-, Br^-, I^-, ClO^-, ClO_2^-, ClO_3^-, ClO_4^-, OH^-, HCO_2^-, NO_3^-, NO_2^-, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, PO_4^{3-}, CO_3^{2-}, $B_4O_7^{2-}$ y PF_6^- y los contraiones orgánicos tales como acetato, $CH_3CO_2^{2-}$ y triflatos $CF_3SO_3^-$.

Señalar que en diversas figuras de estructuras cristalinas, las esferas amarillas representan las esferas de van der Waals más grandes que podrían ajustarse en las cavidades sin tocar la estructura.

El diseño de una serie de estructuras organometálicas isoreticulares (IRMOF) basadas en el MOF-5 se inició determinando las condiciones de reacción necesarias para producir, *in situ*, el grupo octaédrico con un enlace de carboxilato lineal ditópico. En este contexto, se examinó la síntesis original de bajo rendimiento del MOF-5 (descrita en *Natu-*

re **402**, *supra*) y desarrolló una preparación de alto rendimiento: se calentó (85-105ºC) en un recipiente cerrado una mezcla de solución en N,N'-dietilformamida (DEF) de $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ y la forma ácida del 1,4-bencenodicarboxilato (BDC) para dar el MOF-5 cristalino $Zn_4O(R_1\text{-BDC})_3$ (R_1 = H), denominado a partir de ahora como IRMOF-1, con un rendimiento del 90%. La simplicidad del procedimiento y la facilidad con la que se puede obtener el IRMOF-1 fueron algunas de las indicaciones de que el uso de otros carboxilatos ditópicos de enlace en condiciones muy parecidas, si no idénticas, darían como resultado el mismo tipo de estructuras que tuvieran tamaños de poro y funcionalidades diferentes.

Por tanto, empleando cada uno de los enlaces R_2-BDC, R_3-BDC, R_4-BDC, R_5-BDC, R_6-BDC, R_7-BDC, 2,6-NDC, BPDC, HPDC, PDC y TPDC en lugar del BCD da como resultado los IRMOF-2 -16, entre los que se incluyen las estructuras no interpenetrantes de BPDC, HPDC, PDC, y TPDC. Véanse las Figs. 53A53L. Se prefiere que el solvente usado para sintetizar los IRMOF sea N,N'-dietilformamida (DEF) o se combine con otros solventes tales como alcoholes y similares. Se pueden fabricar también los IRMOF usando cualquier derivado de formamida, por ejemplo, N,N'-R_2formamida (R puede ser un alcano, alqueno y similar), en forma de solvente principal o mezclado.

Se ha aislado cada miembro de la serie IRMOF, y se formulado se manera subsiguiente mediante microanálisis químico y estudios de cristal único mediante difracción de rayos X. Se formularon todos los IRMOF en forma de $Zn_4O(enlace)_3 \cdot (DEF)_x$. Se recogieron todos los datos de intensidad en un difractómetro Bruker SMART CCD con una radiación monocromada en grafito MoKα (λ = 0,71073 Å). Se resolvieron las estructuras mediante procedimientos directos y síntesis de Fourier de diferencias sucesivas con el paquete de software SHELXTL. Se calcularon los valores R1 con $I > 2\sigma(I)$.

Datos del cristal para:

IRMOF-2: cúbico, grupo espacial *Fm-3m*, α = 25,772(1) Å, V = 17117(1) Å^3, Z = 8, *R*1 = 0,096

IRMOF-3: cúbico, *Fm-3m*, α = 25,747(1) Å, V = 17067(2) Å^3, Z = 8, *R*1 = 0,1160

IRMOF-4: cúbico, *Fm-3m*, α = 25,849(1) Å, V = 17272(2) Å^3, Z = 8, *R*1 = 0,0706

IRMOF-5: cúbico, *Pm-3m*, α = 12,882(1) Å, V = 2137,6(3) Å^3, Z = 1, *R*1 = 0,1181

IRMOF-6: cúbico, *Fm-3m*, α = 25,842(2) Å, V = 17258(2) Å^3, Z = 8, *R*1 = 0,1325

IRMOF-7: cúbico, *Pm-3m*, α = 12,914(3) Å, V = 2153,9(7) Å^3, Z = 8, *R*1 = 0,1957

IRMOF-8: cúbico, *Fm-3m*, α = 30,092(2) Å, V = 27248(3) Å^3, Z = 8, *R*1 = 0,1691

IRMOF-9: ortorrómbico, α = 17,147(1) Å, *B* = 23,322(1) Å, *C* = 25,255(1) Å, *V* = 10.099,6(8) Å^3, Z = 4, *R*1 = 0,0802

IRMOF-10: no fue posible obtener cristales únicos de calidad suficiente para llevar a cabo un estudio de cristal único mediante difracción de rayos X. Sin embargo, se observó que el modelo de difracción de rayos X en polvo fue el mismo que el observado para el IRMOF-12 (a continuación) y esto se confirmó mediante un modelo simulado del IRMOF-10 basado en las coordenadas del IRMOF-12: cúbico, *Fm-3m*, α = 34,281(2) Å, V = 40286(4) Å^3, Z = 8.

IRMOF-11: trigonal, *R-3m*, α = 24,822(1) Å, *c* = 56,734(3) Å, V = 30272(3) Å^{3,} Z = 12, *R*1 = 0,0963.

IRMOF-12: cúbico, *Fm-3m*, α = 34,282(2) Å, V = 40286(4) Å^3, Z = 8, *R*1 = 0,1080

IRMOF-13: mismo tratamiento que para IRMOF-10, pero usando IRMOF-11: trigonal *R-3m*, α = 24,822(1) Å, *c* = 56,734(3) Å, V = 30272(3) Å^{3,} Z = 12..

IRMOF-14: cúbico, *Fm-3m*, α = 34,381(13) Å, V = 40642(26) Å^3, Z = 8, *R*1 = 0,1914.

IRMOF-15: cúbico, *Im-3m*, α = 21,459(1) Å, V = 9882(1) Å^3, Z = 1, *R*1 = 0,1164.

IRMOF-16: cúbico, *Pm-3m*, α = 21,490(1) Å, V = 9925(1) Å^3, Z = 1, *R*1 = 0,1845.

Todos los IRMOF tienen la topología esperada de CaB_6 (véase M. O'Keeffe y B. G. Hyde, *Crystal Structures I: Patterns and Symmetry* (Mineralogy Society of America, Washington, DC 1996)) adaptado mediante el prototipo IRMOF-1 (Fig. 37), en el que un tetraedro centrado en el óxido Zn_4O está enlazado en su borde mediante seis carbo-

xilatos para dar el SBU con forma de octaedro que se reticula en forma de una red porosa cúbica en 3-D. sin embargo, los IRMOF difieren en la naturaleza de los grupos funcionales que decoran los poros, y en la métrica de su estructura de poro.

En los IRMOF-2 al -7, el BDC se enlaza con bromuro, amina, N-propoxi, N-pentoxi, ciclobutilo y grupos funcionales de benceno fusionados se reticulan en la estructura deseada en la que estos grupos apuntan ahora hacia los vértices (Figs 2 a 7). Estos resultados indican la naturaleza general del procedimiento sintético e ilustran su capacidad de emplear una amplia variedad de enlaces de carboxilato que tengan una diversidad de grupos funcionales - relaciones de aspecto que hasta la fecha estaban ausentes en la investigación de materiales de estado sólido cristalinos y porosos. Véase C. W. Jones, K. Tsuji y M. E. Davis, *Nature* **393**, 52 (1998).

De manera adicional, la presente invención demuestra que la expansión de los poros se contempla también entre el alcance de la presente invención. Esto se ilustra mediante las estructuras de los IRMOF-8 a -16 (Figs. 8 a 16) en las que se han empleado de manera satisfactoria enlaces progresivamente más largos.

El análisis geométrico previo del sistema cúbico primitivo mostró que la expansión de los enlaces da como resultado estructuras interpenetrantes, algunas veces con porosidad óptima. Véase T. M. Reineke, M. Eddaoudi, D. Moller, M. O'Keeffe, y O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc*. **122**, 4843 (2000). De hecho, con la excepción de la estructura no interpenetrante que implica 2,6 - NDC (IRMOF-8) (Fig. 44) cada uno de BPDC, HPDC, PDC y TPDC (de manera respectiva los IRMOF-9, -11, -13, y -15; Figs. 9, 11, 13, y 15) están reticulados en forma de estructuras doblemente interpenetradas. Sin embargo, llevando a cabo las reacciones originales bajo condiciones de mayor dilución, se han conseguido de manera satisfactoria contrapartes no interpenetrantes para todos los enlaces que incluyan TPEC (IRMOF-10, -12, -14, y -16; Figs. 10, 12, 14, y 16); una meta extraña a la vista del hecho que no hay estrategias que hayan descrito hasta la fecha la síntesis de formas tanto interpenetrantes como no interpenetrantes de la misma estructura extendida (se ha descrito un comportamiento similar para las moléculas discretas catenadas: M. Fugita, *Acc. Chem. Res*. **32**, 53 (1999)).

La comparación del porcentaje de volumen libre en los cristales de los IRMOF-1 -16 (Fig. 54A) muestra que este varía en incrementos pequeños (1 a 5%) desde un 55,8% en IRMOF-5 a un 91,1% en IRMOF-16. De manera remarcable, el porcentaje más bajo de volumen libre en esta serie excede del encontrado en alguna de las zeolitas más abiertas, tales como la faujasita (véase M. J. Bennett, J. V. Smith, *Matter. Res. Bull*. **3**, 633 (1968)) en el que el espacio libre es del 45-50% del volumen del cristal. De hecho, la fracción de espacio libre en los cristales de la serie IRMOF expandida, de manera especial los de los IRMOF-8, -10, -12, -14 y -16 únicamente se pueden conseguir en sistemas porosos no cristalinos, tales como xerogeles y aerogeles de SiO_2. Véase N. Hüsing, U. Schubert, *Angew. Chem. Int. Ed*. **37**, 22 (1998).

Es interesante tener en cuenta también que las densidades calculadas del cristal (en ausencia de huéspedes) de estos materiales varía también en incrementos pequeños (ca. 0,1) en el intervalo de 1,00 g/cm^3 para el IRMOF-5 a 0,21 g/cm^3 para el IRMOF-16 (Fig. 54B). Más aún, es remarcable que las densidades de los IRMOF-8, -10, -12, -14, -15, y -16 sean las más bajas registradas para cualquier material cristalino conocido hasta la fecha. Según nuestros conocimientos, la menor densidad más cercana es la del Li metálico (0,56 g/cm^3). La capacidad de diseñar IRMOF con densidades bajas inferiores a 1 ml/g y de manera específica, inferiores a 0,6 ml/g, es una consecuencia clara del poder de la química isoreticular.

Según lo esperado, el impacto de la funcionalización sobre las dimensiones del poro es pronunciado: en relación al IRMOF-1, los diámetros libre y fijo de los poros en los IRMOF-2 a -7 se modulan hacia abajo a intervalos aproximados de 2Å, en los intervalos respectivos, 11,3 a 3,8 Å y 18,6 a 12,8 Å (Fig. 54C). Igualmente, se observó una tendencia similar para las estructuras interpenetrantes, en la que se obtuvieron tamaños de poro que están por debajo de los del IRMOF-1. Sin embargo, todas las estructuras expandidas no interpenetrantes tienen valores de diámetros libres y fijos que son mucho mayores, cayendo dentro de los intervalos respectivos de 12,6 a 19,1 Å, y 21,4 a 28,8 Å (Fig. 18) estando el límite superior ulterior en el tamaño del mesoporo, indicando la posibilidad que se pueda emplear dicha química reticular más rutinariamente para el diseño y síntesis de materiales cristalinos y cristales de mesoporos completamente ordenados.

Dados los atributos excepcionales de dichos materiales, entre los que se incluyen su estabilidad térmica, periodicidad, capacidad de de colgar grupos funcionales en los poros y la variación sistemática demostrada en el tamaño del poro y en la porosidad, se espera que cada miembro de esta serie presentará una química de inclusión inusualmente rica. Los resultados que se muestran más adelante en el presente documento en al menos una dirección, la del almacenamiento de metano, proporciona una pista acerca del vasto potencial de los IRMOF.

Aunque el metano constituye una de las fuentes más abundantes de energía sobre la Tierra, es la fuente de combustible menos utilizada debido al duradero desafío de su trasporte y almacenamiento, a temperatura y presiones prácticas; se cree que se pueden conseguir las condiciones mediante la sorción del metano en materiales porosos. Véase W. C. Menon, S. Komaeneni, *J. Porous Mater*. **5**, 43 (1998). Dado que el IRMOF-6 tiene una apertura (dimensión de Van der Waals de 5,9 Å) (se empleó un radio de van der Waals de C (1,70 Å) en la determinación de los parámetros de distancia; Bondi, A. *J. Phys. Chem*. **68**, 441 (1964)) consideró que era adecuado para la captación de metano. Los presentes inventores desearían examinar su viabilidad para el almacenamiento de metano.

Fue necesario estudiar en primer lugar el IRMOF-6 usando técnicas termogravimétricas y sorción de gas para demostrar que su estructura tiene la elevada porosidad y rigidez necesarias para permitir la máxima captación de metano. De esta manera, el IRMOF-6 intercambiado con cloroformo, $Zn_4O(R_6BDC)_3 \cdot (CHCl_3)_7$ se calentó de forma gradual a 800ºC bajo atmósfera inerte. Se observó una pérdida de peso grande y brusca del 50% de la muestra original por debajo de 100ºC, que se atribuyó a la liberación de todo el cloroformo huésped de los poros (calc.: 49%) (Fig. 55A). La estructura evacuada tiene un intervalo de estabilidad de 100 a 400ºC, tal como se evidencio por el hecho que no se observó pérdida adicional de peso a aquellas temperaturas, tras lo cual la estructura se descompuso, eventualmente.

Se midió la isoterma de sorción del gas del IRMOF-6, para demostrar que éste tiene una estructura rígida, y que puede mantener su porosidad en ausencia de huéspedes. Se introdujo una cantidad exacta del IRMOF-6 intercambiado con cloroformo en un equipo de microbalanza, y se evacuó a temperatura ambiente 10^{-5} torr (0 N/m^2) de acuerdo con los protocolos ya publicados. Véase M. Eddaoudi, H. Li y O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc*. **122**, 1391 (2000). Se eliminaron todas las moléculas huésped de cloroformo de los poros, tal como se confirmó mediante el hecho que no se observó cambio de peso adicional tras la evacuación de la muestra durante la noche y calentando esta a 150ºC.

En este punto, se encontró que la difracción de rayos X en polvo de la forma evacuada del IRMOF-6 era idéntica a la de la forma sintetizada, indicando la estabilidad de la arquitectura de la estructura evacuada. Así, se introdujeron los incrementos de nitrógeno gas en la cámara que contenía la estructura evacuada, a 78 K, y se registraron y representaron de forma gráfica los cambios de peso resultantes tras cada adición (Fig. 55B). Esto reveló características de comportamiento de una isoterma de tipo I reversible característica de un material microporoso. Se alcanzó la meseta a una temperatura relativamente baja, sin captación adicional a presiones relativamente medias (próximas a la presión de condensación $P/P_0 \sim 0{,}5$), confirmando la homogeneidad de los poros.

Aplicando las ecuaciones de Langmuir y DR, se estimó que el área superficial de Langmuir y el volumen del poro, respectivamente, eran $S_{Langmuir} = 2630\ m^2/g$ y $V_p = 0{,}60\ cm^3/cm^3$. Más aún, se expuso también la muestra evacuada a diferentes vapores orgánicos (CH_2Cl_2, C_6H_6, CCl_4, y C_6H_{12}) que dieron también las isotermas reversibles de tipo I (Fig. 55B), y volúmenes de poro que convergieron en los mismos valores (0,57 a 0,60 cm^3/cm^3) para todos los sorbentes, confirmación adicional de la homogeneidad de los poros. Véase S. J. Gregg y K. S. W., *Adsorption Surface Area and Porosity*, Academic Press, Londres, GB, segunda edición (1982).

El área superficial excepcionalmente elevada y los volúmenes de poro observado para el IRMOF-6 acoplados su apertura diseñada de manera adecuada lo convierten en un candidato ideal para el almacenamiento de metano. Por tanto, se midió la isoterma de sorción del metano en el intervalo de presión comprendido entre 0 y 45 atm (0 a 4,5 x 10^6 N/m^2) a temperatura ambiente, y se encontró que tenía una captación de 240 cm^3/g (155 cm^3/cm^3) a 36 atm (3,6 x 10^6 N/m^2) (Fig. 55C), que es la capacidad de almacenamiento de metano más elevada registrada para cualquier material cristalino, incluyendo la zeolita 5A (87 cm^3/cm^3) y otros estructuras de coordinación de hasta (213 cm^3/g). Véase V. C. Menon, S. Komaeneni, *J. Porous. Mater*. **5**, 43 (1998); K. Seki, *Chem. Común*. **16**, 1496 (2001); y S. Noro, S. Kitagawa, M. Kondo y K. Seki, *Angew. Chem., Int. Ed*., **39**, 2081 (2000).

Basándose en v/v, la cantidad de metano sorbido por el IRMOF-6 a 36 atm (3,6 x 10^6 N/m^2) (considerado por lo general un límite de presión sustancialmente seguro y coste - efectivo) representa un 70% de la cantidad generalmente almacenada en los cilindros de metano comprimido de laboratorio en los que se emplea una presión más elevada, menos coste efectiva, y en algunas circunstancias, potencialmente menos segura (205 atm, 2,05 x 10^7 N/m^2). Se cree que la presente invención es un avance que tendrá el impacto de impulsar el uso de estos materiales en el suministro de combustible de automóviles. Véase la Patente de los Estados Unidos Nº 5.862.796, publicada por K. Seki y col. el 26 de enero de 1999.

Se evaluó también la captación de metano por ensayo de los IRMOF-1 y IRMOF-2 bajo las mismas condiciones, y se encontró que su captación era menor (135 y 120 cm^3/cm^3) que la del IRMOF-6 - una diferencia significativa que se puede atribuir a la naturaleza hidrófoba de las unidades H_4C_2 del IRMOF-6. De esta manera, funcionalizando los poros con hidrocarburos más grandes tal como se ilustra en los IRMOF-4, -5 y -7 se puede por lo tanto dar como resultado capacidades incluso mayores.

Para demostrar que las estructuras expandidas, para los cuales se calcularon el elevado volumen libre y las bajas densidades, pueden mantener por tanto su porosidad permanente en ausencia de huéspedes, los presentes inventores examinaron algunas de sus isotermas de sorción. Se encontró por tanto que alguno de los miembros más abiertos de esta serie (IRMOF-12 y -14) es poroso porque presentan un comportamiento similar al descrito más arriba para el IRMOF-6. De manera adicional, mantienen su cristalinidad en ausencia de huéspedes tal como se evidenció mediante la coincidencia de los modelos de difracción de rayos X en polvo del material sintetizado con los medidos para la forma evacuada de cada IRMOF-12 y -14 (Fig. 55D).

Antes de la presente invención, se había limitado el ensamblaje de las estructuras extendidas de manera deliberada a las redes de guanidina - sulfonato unidas con puentes de hidrógeno (V. A. Russell, C. C. Evans, W. J. Li y M. D. War, *Science* **276**, 575 (1997)), y a las redes basadas en enlaces donadores de nitrógeno y plata (I. H. Kiang, G. B. Gardner, S. Lee, Z. T. Xu y E. B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc*. **121**, 8204 (1999)). En contraste, la presente invención proporciona una única hipótesis que tiene éxito en el ensamblaje del armazón esquelético rígido prediseñado, y que imparte la funcionalidad y variación métrica a sus poros, conduciendo finalmente a materiales funcionales capaces de una elevada captación de gases y vapores orgánicos. El valor intrínseco de esta hipótesis de diseño reside en la

capacidad de controlar y dirigir el resultado del ensamblaje molecular de las redes extendidas. Se cree que la presente invención anuncia una nueva era en la síntesis del estado sólido.

Para ilustrar de manera adicional los IRMOF y los procedimientos inventivos para fabricarlos, se proporcionan los siguientes ejemplos. Se debe entender que estos ejemplos se proporcionan con objetivos ilustrativos, y no se construyen como limitantes del alcance de la presente invención.

Ejemplos

Preparación del IRMOF-1

Procedimiento 1

Se disolvieron ácido 1,4-bencenodicarboxílico H_2BDC, (0,070 g, 0,42 mmoles) y nitrato de cinc hexahidrato, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, (0,250 g, 0,84 mmoles) en 10 ml de dimetilformamida, DMF. A continuación, se añadieron 0,10 ml de peróxido de hidrógeno H_2O_2 (solución acuosa al 30%), seguido por la adición de 0,10 ml de dimetilamina (DMA) (solución acuosa al 40%) diluida 50 veces en DMF. Se diluyó la mezcla de nuevo resultante 10 veces con DMF. Tras varios días (~ 7-10 días) se formó una fase pura del IRMOF-1.

En la Fig. 1 se muestra una representación del plano {100} de la estructura IRMOF-1 a lo largo del eje a (C = gris; O = verde). El tetraedro de ZnO_4 se indica en púrpura. La estructura se interconecta para formar una estructura cristalina porosa estable 3-D.

Se confirmó la pureza del compuesto así sintetizado mediante el modelo de difracción de rayos X en polvo (XRPD) tal como se muestra en la Figura 2a.

Procedimiento 2

Se disolvieron ácido 1,4-bencenodicarboxílico H_2BDC, (0,033 g, 0,20 mmoles) y nitrato de cinc tetrahidrato, $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, (0,156 g, 0,60 mmoles) en 5 ml de dietilformamida, DEF, y se mantuvieron a temperatura ambiente. Después de una semana, se formó el compuesto IRMOF-1 deseado con un rendimiento elevado (~ 85%). Se confirmó la pureza del compuesto así sintetizado mediante el modelo de difracción de rayos X en polvo (XRPD) tal como se muestra en la Figura 2b.

Procedimiento 3

Se disolvieron una cantidad exacta de ácido 1,4-bencenodicarboxílico H_2BDC, (0,033 g, 0,20 mmoles) y nitrato de cinc tetrahidrato, $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, (0,156 g, 0,60 mmoles) en 5 ml de dietilformamida, DEF y se colocaron en un reactor de acero inoxidable recubierto con teflón Parr (23 ml). Se selló el reactor y se calentó a una velocidad constante de 2ºC/min hasta 105ºC durante 20 h, y a continuación se enfrió a temperatura ambiente a una velocidad de 1ºC/min. El compuesto resultante fue un IRMOF-1 tal como se confirmó mediante el modelo de difracción de rayos X en polvo (XRPD) tal como se muestra en la Figura 2c.

Preparación del IRMOF-2

Se disolvieron una cantidad exacta de ácido 2-bromobencenodicarboxílico, (o-$BrBDCH_2$) (0,040 g, 0,160 mmoles) y nitrato de cinc tetrahidrato, $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, (0,156 g, 0,20 mmoles) en 15 ml de dietilformamida, DEF y se colocaron en un reactor de acero inoxidable recubierto con teflón Parr (23 ml). Se selló el reactor y se calentó a temperatura constante (2ºC/min) hasta 95ºC durante 20 h, y a continuación se enfrió a temperatura ambiente a una velocidad de 1ºC/min. Se filtró la muestra resultante (67%) y se lavó con DEF (3 x 5 ml) dando como resultado el IRMOF-2.

Análisis elemental: $C_{59}H_{86}Br_3O_{20}N_7Zn_4$ = Zn_4O (o-BRBDC)$_3 \cdot (DEF)_7$ calcd. C, 41,33; H, 5,06; N, 5,72. *Encontrado*: C, 41,23; H, 5,28; N, 5,59.

FT-IR (KBr, 3500-400 cm^{-1}): 3455 (br), 2982 (m), 2940 (w), 2874 (w), 1668 (vs), 1647 (s), 1622 (s), 1556 (w), 1485 (m), 1449 (s), 1387 (vs), 1260 (m), 1214 (m), 1118 (w), 1042 (w), 827 (w), 776 (w), 741 (w), 665 (w), 542 (w).

Preparación del IRMOF-3

$Zn_4O(H_2NBDC)_3 \cdot (DEF)_x$ (IRMOF-3): se colocó una mezcla de dietilformamida y etanol DEF/C_2H_5OH : 9/3 ml que contenía ácido 2-amino 1,4-bencenodicarboxílico, H_2BDCNH_2, (0,036 g, 0,20 mmoles) y nitrato de cinc tetrahidrato, $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, (0,156 g, 0,60 mmoles), DEF y se colocaron en un reactor de acero inoxidable recubierto con teflón Parr (23 ml). Se selló el reactor y se calentó a una velocidad constante de 2ºC/min hasta 105ºC durante 20 h, y a continuación se enfrió a temperatura ambiente a una velocidad constante de 1ºC/min. El producto resultante IRMOF-3 (90%) se filtró y se lavó con una mezcla de DEF/etanol (3 x 5 ml).

IRMOF-3 es insoluble en agua, y en todos los solventes orgánicos comunes tales como etanol, acetonitrilo, tetrahidrofurano, cloroformo, diclorometano, acetona, N,N'-dimetilformamida, y N,N'-dietilformamida.

Se confirmo la pureza de fase de los productos a granel mediante la comparación de los modelos de difracción de rayos X en polvo observados (XRPD) que se muestran en la Figura 4a y los modelos de difracción de rayos X en polvo calculados (XRPD) que se muestran en la Figura 4b simulados a partir de los datos de estructura cristalina única del IRMOF-3.

Análisis elemental del IRMOF-3: $C_{59}H_{92}O_{20}N_{10}Zn_4 = Zn_4O\ (H_2NBDC)_3\ (DEF)_7$ calcd. C, 44,31; H, 6,04; N, 9,20. *Encontrado*: C, 46,59; H, 6,04; N, 9,24.

Espectro infrarrojo del IRMOF-3 (Figura 5)

FT-IR del IRMOF-3 (KBr, 3500-400 cm^{-1}): picos característicos del espectro infrarrojo: 3455 (br), 3338 (br), 2976 (m), 2936 (w), 2879 (w), 1673 (vs), 1571 (s), 1496 (w), 1433 (s), 1387 (vs), 1260 (m), 1214 (m), 1153 (w), 1113 (w), 944 (w), 899 (w), 827 (w), 782 (m), 710 (w), 717 (m), 644 (w), 593 (w), 517 (w).

Análisis termogravimétrico del IRMOF-3 (Figura 6): se calentó una muestra cristalina a velocidad constante, 5ºC/min, bajo caudal de nitrógeno (20 ml/min) desde 30 a 700ºC. Tal como se muestra en la Figura 6, se observaron dos etapas de perdida de peso por debajo de 350ºC: la primera se puede atribuir a la pérdida de DEF libre (~ 6 DEF), y la segunda, que se produce entre 150 y 350ºC hasta la desorción del DEF ligado mediante puentes de hidrógeno. En la última etapa, que se produjo entre 350 y 500ºC, se descompuso la estructura.

Preparación del IRMOF-3 con moléculas de cloroformo como huésped, $Zn_4O(H_2NBDC)_3\cdot(CHCl_3)_X$: se sumergió una muestra fresca tal como se había sintetizado en solución de cloroformo, se rellenó la solución dos veces con cloroformo y se mantuvo durante toda la noche para un intercambio completo. El compuesto intercambiado conserva su integridad global, tal como se muestra mediante la retención del modelo XRPD original. El IR, el análisis elemental y el análisis termogravimétrico confirmaron la finalización del intercambio tal como se muestra mediante los datos siguientes:

Análisis elemental del $Zn_4O(H_2NBDC)_3\cdot(CHCl_3)_x$: $C_{30,8}H_{21,8}O_{13}N_3Cl_{6,8}Zn_4 = Zn_4O\ (H_2NBDC)_3\ (CHCl_3)_{6,8}$ calcd. C, 23,00; H, 1,38; N, 2,65. *Encontrado*: C, 22,92; H, 1,53; N, 2,67.

FT-IR de $Zn_4O(H_2NBDC)_3\cdot(CHCl_3)_x$ (KBr, 3500-400 cm^{-1}): (Figura 7): 3460 (br), 3353 (br), 1571 (s), 1505 (w), 1428 (s), 1383 (vs), 1260 (w), 1163 (w), 959 (w), 893 (w), 837 (w), 802 (w), 717 (m), 705 (w), 675 (w), 588 (w), 522 (w). El pico más intenso a 1673 cm^{-1} desapareció tal como se esperaba debido al intercambio completo de dietilformamida, DEF, con el cloroformo. $v_{C=O}$ (DEF) = 1673 cm^{-1}.

Análisis termogravimétrico de $Zn_4O(H_2NBDC)_3\cdot(CHCl_3)_x$ *(Figura 8)*: se calentó la muestra cristalina intercambiada a velocidad constante, 5ºC/min, bajo caudal de nitrógeno (20 ml/min) desde 30 a 760ºC. Tal como se muestra en la Figura 8, se observó una pérdida de peso aguda por debajo de 80ºC, que corresponde a la perdida de moléculas huésped de cloroformo (~ 7,2 $CHCl_3$). En la última etapa, que se produjo entre 380 y 500ºC, la estructura se descompuso.

Estudios de porosidad del $Zn_4O(H_2NBDC)_3$ *IRMOF-3*

Tal como se observó en el análisis termogravimétrico (TGA), la muestra intercambiada puede perder todas las moléculas huésped de cloroformo bajo un caudal de nitrógeno a una temperatura relativamente baja (~ 80ºC), mientras que la dietilformamida, DEF, requiere temperaturas más elevadas para la eliminación. Como consecuencia, optamos por seleccionar la estructura intercambiada para los estudios de sorción.

Una cantidad exacta de la muestra intercambiada $Zn_4O(H_2NBDC)_3\cdot(CHCl_3)_x$, se introdujo en una microbalanza de Cahn C-1000. El compuesto se evacuó a temperatura ambiente a $P = 10^{-5}$ torr (0 N/m^2). Todas las moléculas huésped de cloroformo desaparecieron en un corto periodo de tiempo (~ 15 min) lo que se confirmó por no producirse variación adicional en el peso tras exposición de la muestra a vacío durante toda la noche o extenso calor (~ 150ºC).

Para confirmar la estabilidad y porosidad de la estructura evacuada, se monitorizó la sorción de nitrógeno a 78 K introduciendo diferentes incrementos de gas nitrógeno en la cámara de muestra. Como se muestra en la Figura 9, la isoterma de sorción de nitrógeno es una isoterma de Tipo I y completamente reversible, característica de un material microporoso (< 2,0 nm). Se alcanzó la mesera a presión relativamente baja sin captación adicional a presiones relativamente medias (cerca de la presión de condensación (P/P_0 ~ 0,5), lo que confirma la homogeneidad de los poros y la ausencia de cualquier mesoporosidad y macroporosidad.

Aplicando las ecuaciones de Langmuir y DR, se estimaron la superficie de Langmuir y el volumen de poros, respectivamente: $S_{Langmuir}$ = 2701 m^2/g y Vp = 0,58 cm^3/cm^3.

La muestra evacuada se expuso también a diferentes vapores orgánicos tales como diclorometano CH_2Cl_2, benceno C_6H_6, tetracloruro de carbono CCl_4, y ciclohexano C_6H_{12}. Todas las isotermas resultantes fueron de tipo I y reversibles, tal como se muestra en la Figura 10. Los datos se resumen en la Tabla 1, e indican que, sin tener en cuenta el huésped sorbido, los volúmenes de poro convergen en los mismos valores (0,52-0,59 cm^3/cm^3), prueba final de la homogeneidad de los poros.

Se recogieron los cristales cúbicos resultantes del IRMOF-3 y se caracterizaron de forma completa. Se resumen en la Figura 3 los parámetros cristalográficos y una representación pictográfica de la estructura. El análisis elemental confirma la composición como la descrita más arriba, y el espectro infrarrojo confirma que los carboxilatos están completamente desprotonados. La superposición de los XRPD simulado y observado confirma la pureza de la muestra. Las moléculas de dietilformamida ocupan los espacios huecos en el interior de la estructura porosa del IRMOF-3. Se pueden eliminar las moléculas huésped DEF de los poros bajo vacío extendido, o calentando la muestra tal como se muestra en la Figura 6. Se pueden intercambiar también completamente las moléculas huésped de DEF con una molécula volátil, tal como cloroformo, tal como se ha demostrado con los datos anteriores. Para confirmar que mantiene su estructura y principalmente, su porosidad tras eliminar las moléculas huésped, se llevaron a cabo los estudios de sorción en el IRMOF-3 completamente evacuado. Tal como se muestra en la Figura 9, la isoterma es una isoterma de Tipo I característica de un material microporoso, la isoterma de sorción del nitrógeno es universal y una herramienta poderosa para caracterizar el material poroso. Los datos que se resumen en la Tabla 1 demuestran que el IRMOF-3 tiene una porosidad homogénea y es capaz de sorber moléculas huésped diferentes. Se cree que la estabilidad de la estructura puede ser debida especialmente a la estabilidad del grupo $M_4O(CO_2)_6$ (unidad de construcción secundaria).

Preparación del IRMOF-4

Se disolvieron una cantidad exacta de ácido 2,5-propil-bencenodicarboxílico, ($[OC_3H_7]_2BDCH_2$), (0,032 g, 0,111 mmoles) y nitrato de cinc tetrahidrato, $Zn(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$, (0,126 g, 0,48 mmoles) en 10 ml de dietilformamida, DEF y se colocaron en un reactor de acero inoxidable recubierto con teflón Parr (23 ml). Se selló el reactor y se calentó a velocidad constante (2ºC/min) hasta 95ºC durante 36 h, y a continuación se enfrió a temperatura ambiente a una velocidad de 1ºC/min. Se filtró la muestra resultante y se lavó con DEF (3 x 5 ml) dando como resultado el IRMOF-4.

Análisis elemental: $C_{77}H_{125}O_{26}N_7Zn_4 = Zn_4O\ (BRBDC)_3{\cdot}(DEF)_7$ calculado. C, 50,64; H, 6,90; N, 5,37. *Encontrado*: C, 50,79; H, 7,20; N, 5,61.

FT-IR (KBr, 3500-400 cm^{-1}): 3455 (br), 2976 (m), 2945 (w), 2936 (w), 2879 (w), 1663 (s), 1607 (vs), 1495 (w), 1423 (vs), 1494 (w), 1393 (s), 1270 (m), 1210 (m), 1118 (w), 1067 (w), 980 (w), 802 (m), 746 (w), 644 (w), 552 (w).

Preparación del IRMOF-5

Se disolvieron una cantidad exacta de ácido 2,5-pentil-bencenodicarboxílico, ($[OC_5H_{11}]_2BDCH_2$), (0,044 g, 0,131 mmoles) y nitrato de cinc tetrahidrato, $Zn(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$, (0,130 g, 0,50 mmoles) en 10 ml de dietilformamida, DEF y se colocaron en un reactor de acero inoxidable recubierto con teflón Parr (23 ml). Se selló el reactor y se calentó a velocidad constante (2ºC/min) hasta 95ºC durante 36 h, y a continuación se enfrió a temperatura ambiente a una velocidad de 1ºC/min. Se filtró la muestra resultante y se lavó con DEF (3 x 5 ml) dando como resultado el IRMOF-5.

Análisis elemental: $C_{71}H_{111}O_{24}N_5Zn_4 = Zn_4O\ ([OC_5H_{11}]_2BDC)_3{\cdot}(DMF)_1(DEF)_4$ calculado. C, 50,75; H, 6,86; N, 4,21. *Encontrado*: C, 50,04; H, 6,86; N, 4,21.

FT-IR (KBr, 3500-400 cm^{-1}): 3445 (br), 2961 (m), 2931 (m), 2865 (w), 1658 (s), 1607 (vs), 1495 (w), 1429 (vs), 1388 (s), 1281 (w), 1200 (m), 1052 (w), 1006 (w), 904 (w), 807 (m), 761 (w), 731 (w), 665 (w), 552 (w).

Preparación del IRMOF-6

$Zn_4O([C_2H_4]BDC)_3{\cdot}(DEF)_X$ (IRMOF-6): se disolvieron ácido ciclobuteno 1,4-bencenodicarboxílico, $H_2BDC[C_2H_4]$, (0,045 g, 0,20 mmoles) y nitrato de cinc tetrahidrato, $Zn(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$, (0,156 g, 0,60 mmoles) en 12 ml de dietilformamida, DEF y se colocaron en un reactor de acero inoxidable recubierto con teflón Parr (23 ml). Se selló el reactor y se calentó a velocidad constante (2ºC/min) hasta 105ºC durante 20 h, y a continuación se enfrió a temperatura ambiente a una velocidad de 1ºC/min. Se filtró la muestra resultante (92%), IRMOF-2, y se lavó con DEF (3 x 5 ml). Es insoluble en agua y en todos los solventes orgánicos comunes, tales como etanol, acetonitrilo, tetrahidrofurano, cloroformo, diclorometano, acetona, N,N'-dimetilformamida, y N,N'-dietilformamida.

Se confirmó la pureza de fase del producto a granel mediante comparación del modelo de difracción del rayos X en polvo observado (XRPD) que se muestra en la Figura 12a y el modelo de difracción del rayos X en polvo calculado, que se muestra en la Figura 12b, simulado a partir de los datos de estructura del cristal único del IRMOF-2, $Zn_4O([C_2H_4]BDC)_3{\cdot}(DEF)_X$.

Análisis elemental del IRMOF-6: $C_{57,5}H_{78,5}O_{18,5}N_{5,5}Zn_4 = Zn_4O\ ([C_2H_4]BDC)_3{\cdot}(DEF)_{5,5}$ calculado. C, 46,77; H, 5,22; N, 5,86. *Encontrado*: C, 46,75; H, 5,45; N, 5,19.

Espectro infrarrojo del IRMOF-6 (Figura 13)

FT-IR del IRMOF-6: (KBr, 3500-400 cm^{-1}): 3419 (br), 2976 (m), 2936 (m), 2365 (w), 2340 (w), 1668 (s), 1605 (vs), 1489 (m), 1398 (vs), 1303 (w), 1265 (w), 1112 (w), 941 (w), 812 (m), 782 (m), 735 (w), 542 (m).

Análisis termogravimétrico del IRMOF-6 (Figura 14): se calentó una muestra cristalina a velocidad constante, 5ºC/min, bajo caudal de nitrógeno (20 ml/min) desde 30 a 700ºC. Tal como se muestra en la Figura 14, se observaron

dos etapas de perdida de peso por debajo de 400ºC: la primera se puede atribuir a la pérdida de DEF en la superficie del cristal (~ 1,65 DEF), y la segunda, se produjo entre 100-200ºC, hasta la desorción de las moléculas huésped de DEF. En la última etapa, 400-500ºC, la estructura se descompuso.

Preparación del IRMOF-6 con moléculas de cloroformo como huésped, $Zn_4O([C_2H_4]BDC)_3\cdot(CHCl_3)_X$: se sumergió una muestra fresca tal como se había sintetizado en solución de cloroformo, se rellenó la solución dos veces con cloroformo y se mantuvo durante toda la noche para un intercambio completo. El compuesto intercambiado conserva su integridad global, tal como se muestra mediante la retención del modelo XRPD original. El IR, el análisis elemental y el análisis termogravimétrico confirmaron la finalización del intercambio tal como se muestra mediante los datos siguientes:

Análisis elemental del $Zn_4O([C_2H_4]BDC)_3\cdot(CHCl_3)_x$: $C_{36,8}H_{24,8}O_{13}Cl_{6,8}Zn_4 = Zn_4O([C_2H_2]BDC)_3(CHCl_3)_{6,8}$ calcd. C, 26,61; H, 1,50; N, 0,00. *Encontrado*: C, 26,63; H, 1,55; N, 0,00.

FT-IR de $Zn_4O([C_2H_4]BDC)_3\cdot(CHCl_3)_x$ (KBr, 3500-400 cm^{-1}): (Figura 15) 3424 (br), 2936 (br), 1581 (s), 1494 (m), 1398 (vs), 1204 (w), 1143 (w), 1031 (w), 940 (w), 817 (w), 777 (w), 746 (w), 537 (w). El pico más intenso a 1673 cm^{-1} desapareció tal como se esperaba debido al intercambio completo de DEF con el cloroformo. $v_{C=O}$ (DEF) = 1668 cm^{-1}.

Análisis termogravimétrico de $Zn_4O([C_2H_4]BDC)_3\cdot(CHCl_3)_x$ (Figura 16): se calentó la muestra cristalina intercambiada a velocidad constante, 5ºC/min, bajo caudal de nitrógeno (20 ml/min) desde 30 a 760ºC. Tal como se muestra en la Fig. 2b, se observó una pérdida de peso aguda por debajo de 80ºC, que corresponde a la perdida de moléculas huésped de cloroformo (~ 6,8 $CHCl_3$), seguida por una meseta plana equivalente de estabilidad de la estructura de hasta ~ 400ºC. En la última etapa, 400-500ºC, la estructura se descompuso.

Estudios de porosidad del IRMOF-6: Tal como se observó en el análisis TGA, la muestra intercambiada puede perder todas las moléculas huésped de cloroformo bajo un caudal de nitrógeno a una temperatura relativamente baja (~ 80ºC), mientras que los huéspedes DEF requieren temperaturas más elevadas para la eliminación. Como consecuencia, optamos por seleccionar la estructura intercambiada para los estudios de sorción.

Una cantidad exacta de la muestra intercambiada se introdujo en una microbalanza de Cahn C-1000. El compuesto se evacuó a temperatura ambiente a $P = 10^{-5}$ torr (0 N/m^2). Todas las moléculas huésped de cloroformo desaparecieron en un corto periodo de tiempo (~ 15 min) según confirmación por no producirse variación adicional en el peso tras exposición de la muestra a vacío durante toda la noche o extenso calor (~ 150ºC).

Para confirmar la estabilidad y porosidad de la estructura evacuada, se monitorizó la sorción de nitrógeno a 78 K introduciendo diferentes incrementos de gas nitrógeno en la cámara de muestra. Como se muestra en la Figura 17, la isoterma de sorción es una isoterma de Tipo I y completamente reversible, característica de un material microporoso (< 2,0 nm). Se alcanzó la meseta a presión relativamente baja sin captación adicional a presiones relativamente medias (cerca de la presión de condensación (P/P_0 ~ 0,5), lo que confirma la homogeneidad de los poros y la ausencia de mesoporos y macroporos.

Aplicando las ecuaciones de Langmuir y DR, se estimaron la superficie de Langmuir y el volumen de poros, respectivamente: $S_{Langmuir} = 2630\ m^2/g$ y $Vp = 0,60\ cm^3/cm^3$.

La muestra evacuada se expuso también a diferentes vapores orgánicos (CH_2Cl_2, C_6H_6, CCl_4, y C_6H_{12}) y todas las isotermas fueron de Tipo I y reversibles. En la Tabla 2 se resumen los datos e indican que los volúmenes de poro convergen en los mismos valores (0,57-0,60 cm^3/cm^3), prueba de la homogeneidad de los poros.

Se recogieron los cristales cúbicos resultantes del IRMOF-6 y se caracterizaron de forma completa. Se resumen en la Figura 11 los parámetros cristalográficos y una representación pictográfica de la estructura. El análisis elemental confirma la composición como la descrita más arriba, y el espectro infrarrojo confirma que los carboxilatos están completamente desprotonados. La superposición de los XRPD simulado y observado confirma la pureza de la muestra. Las moléculas de dietilformamida ocupan los espacios huecos en la estructura porosa del IRMOF-6. Se pueden eliminar las moléculas huésped DEF de los poros bajo vacío extendido o calentando la muestra tal como se muestra en la Figura 14. Se pueden intercambiar también completamente las moléculas huésped de DEF con una molécula volátil, tal como cloroformo, tal como se ha demostrado con los datos anteriores. Para confirmar que IRMOF-6 mantiene su estructura y principalmente, su porosidad tras eliminar las moléculas huésped, se llevaron a cabo los estudios de sorción en el IRMOF-6 completamente evacuado. Tal como se muestra en la Figura 17, la isoterma es una isoterma de Tipo I característica de un material microporoso. Los datos resumidos en la Tabla 2 demuestran que el IRMOF-6 tiene una porosidad homogénea y es capaz de sorber moléculas huésped diferentes.

Preparación del IRMOF-7

$Zn_4O(2,4\text{-}NDC)_3\cdot(DEF)_X$ (IRMOF-7): se disolvieron una cantidad exacta del ácido 2,4-naftaleno dicarboxílico, (2,4H2NDC), (0,015 g, 0,72 mmoles) y nitrato de cinc tetrahidrato, $Zn(NO_3)_2\cdot 4H_2O$, (0,053 g, 0,20 mmoles) en 5 ml de dietilformamida, DEF y se colocaron en un reactor de acero inoxidable recubierto con teflón Parr (23 ml). Se selló el reactor y se calentó a velocidad constante (2ºC/min) hasta 85ºC durante 20 h, y a continuación se enfrió a temperatura

ambiente a una velocidad de 1ºC/min. Se filtró la muestra resultante, y se lavó con DEF (3 x 5 ml), dando como resultado el IRMOF-7. IRMOF-7 es insoluble en agua y en todos los solventes orgánicos comunes, tales como etanol, acetonitrilo, tetrahidrofurano, cloroformo, diclorometano, acetona, N,N'-dimetilformamida, y N,N'-dietilformamida. Se comparó el modelo de difracción del rayos X en polvo observado que se muestra en la Figura 19a con el simulado en la Figura 19b, para confirmar la pureza del IRMOF-7 así sintetizado, $Zn_4O(2,4\text{-}NDC)_3\ (DEF)_X$.

Se recogieron los cristales cúbicos del IRMOF-7 resultantes. Se resumen en la Figura 18 los parámetros cristalográficos y la representación pictográfica representativa.

Análisis elemental: $C_{71}H_{101}O_{23}N_7Zn_4 = Zn_4O\ (1,4\text{-}NDC)_3\cdot(DEF)_7\ (H_2O)_3$ calcd. C, 50,69; H, 6,05; N, 5,83. *Encontrado*: C, 50,81; H, 6,28; N, 5,85.

FT-IR: (KBr, 3500-400 cm^{-1}): 3435 (br), 2980 (w), 2935 (w), 2340 (w), 1644 (s), 1605 (vs), 1519 (m), 1466 (m), 1413 (s), 1361 (vs), 1263 (m), 1220 (w), 1163 (w), 1108 (w), 840 (w), 792 (w), 562 (w).

Preparación del IRMOF-8

Se disolvieron cantidades exactas de ácido 2,5-naftaleno dicarboxílico, (2,6 H2NDC, (0,012 g, 0,055 mmoles) y nitrato de cinc tetrahidrato, $Zn(NO_3)_2\cdot 4H_2O$, (0,110 g, 0,42 mmoles) en 10 ml de DEF y se dejaron a temperatura ambiente. Tras dos días crecieron cristales con forma cúbica. La muestra resultante (83%) se filtró y se lavó con DEF (3 x 5 ml) dando como resultado el IRMOF-8. El calentamiento de la misma cantidad de materiales de partida hasta 95ºC durante 20 condujo al mismo compuesto. Sin embargo, los cristales fabricados a temperatura ambiente tuvieron superficies más limpias y se usaron para la recogida de los datos de rayos X de cristal único.

IRMOF-8 es insoluble en agua y en todos los solventes orgánicos comunes, tales como etanol, acetonitrilo, tetrahidrofurano, cloroformo, diclorometano, acetona, N,N'-dimetilformamida, y N,N'-dietilformamida. El modelo de difracción del rayos X en polvo observado se muestra en la Figura 20.

Análisis elemental: $C_{66}H_{84}O_{19}N_6Zn_4 = Zn_4O\ (NDC)_3\cdot(DEF)_6$ calculado. C, 5i,91; H, 5,54; N, 5,50. *Encontrado*: C, 51,90; H, 5,96; N, 5,57.

FT-IR (KBr, 3500-400 cm^{-1}): 3455 (br), 2982 (m), 2945 (w), 2941 (w), 2874 (w), 1667 (s), 1642 (m), 1622 (s), 1413 (vs), 1494 (w), 1363 (m), 1266 (m), 1200 (m), 1108 (w), 930 (w), 992 (m), 487 (w).

Preparación del IRMOF-9

Procedimiento 1

Se disolvieron cantidades exactas del ácido 4,4'-bifenildicarboxílico, (4,4'-$BPDCH_2$), (0,08 g, 0,05 mmoles) y nitrato de cinc tetrahidrato, $Zn(NO_3)_2\cdot 4H_2O$, (0,110 g, 0,42 mmoles) en 9 ml de dietilformamida, DEF y se colocaron en un reactor de acero inoxidable recubierto con teflón Parr (23 ml). Se selló el reactor y se calentó a velocidad constante (2ºC/min) hasta 85ºC durante 20 h, y a continuación se enfrió a temperatura ambiente a una velocidad de 1ºC/min. Se filtró la muestra resultante (63%) y se lavó con DEF (3 x 5 ml) dando como resultado el IRMOF-9.

Análisis elemental: $C_{73}H_{103}O_{26}N_9Zn_4 = Zn_4O\ (BPDC)_3\cdot(DEF)_2(DMF)_2\ (H_2O)_4$ calcd. C, 50,64; H, 6,90; N, 5,37. *Encontrado*: C, 49,52; H, 6,50; N, 7,22.

FT-IR (KBr, 4000-400 cm^{-1}): 3430 (br), 2981 (m), 2935 (w), 2870 (w), 1663 (vs), 1607 (vs), 1545 (m), 1403 (vs), 1347 (s), 1311 (w), 1265 (w), 1220 (w), 1184 (w), 1113 (w), 1011 (w), 777 (m), 705 (w), 680 (w), 644 (w), 456 (w).

Procedimiento 2

Una mezcla de N,N'-dimetilformamida y benceno DMF/2-C_3H_8OH : 4/4 ml que contenía ácido 4,4'-bifenil dicarboxílico, H_2BPDC, (0,015 g, 0,062 mmoles) y nitrato de cinc tetrahidrato, $Zn(NO_3)_2\cdot 4H_2O$, (0,130 g, 0,50 mmoles) se colocó en un reactor de acero inoxidable recubierto con teflón Parr (23 ml). Se selló el reactor y se calentó hasta 85ºC durante 24 h a una velocidad de 2,0ºC/min, y a continuación se enfrió a temperatura ambiente a una velocidad de 2,0ºC/min. Se filtró el producto resultante, se lavó con una mezcla de DMF/benceno (3 x 5 ml) para dar como resultado un 60% del IRMOF-9. El IRMOF-9 así sintetizado es insoluble en agua y en todos los solventes orgánicos comunes, tales como etanol, acetonitrilo, tetrahidrofurano, cloroformo, diclorometano, acetona, N,N'-dimetilformamida, y N,N'-dietilformamida. El modelo de difracción del rayos X en polvo observado se muestra en la Figura 22a, y el modelo simulado a partir de los datos de rayos X de cristal único se muestran en la Figura 22b.

$Zn_4O\ (BPDC)_3\cdot(DEF)_x$ *(IRMOF-9)*: una mezcla de N,N'-dimetilformamida y benceno DMF/2-C_3H_8OH : 4/4 ml que contenía ácido 4,4'-bifenil dicarboxílico, H_2BPDC, (0,015 g, 0,062 mmoles) y nitrato de cinc tetrahidrato, $Zn(NO_3)_2\cdot 4H_2O$, (0,130 g, 0,50 mmoles) se colocó en un reactor de acero inoxidable recubierto con teflón Parr (23 ml). Se selló el reactor y se calentó hasta 85ºC durante 24 h a una velocidad de 2,0ºC/min, y se enfrió a temperatura ambiente a una velocidad de 2,0ºC/min. Se filtró el producto resultante, se lavó con una mezcla de DMF/benceno (3 x 5 ml) para dar como resultado un 60% del IRMOF-9. El IRMOF-9 así sintetizado es insoluble en agua y en todos los

solventes orgánicos comunes, tales como etanol, acetonitrilo, tetrahidrofurano, cloroformo, diclorometano, acetona, N,N'-dimetilformamida, y N,N'-dietilformamida. El modelo de difracción del rayos X en polvo observado se muestra en la Figura 22a, y el modelo simulado a partir de los datos de rayos X de cristal único se muestran en la Figura 22b.

El espectro infrarrojo del IRMOF-9 se muestra en la Figura 23. FT-IR para el IRMOF-9: FT-IR (KBr, 4000-400 cm^{-1}): 3430 (br), 2936 (w), 2935 (w), 1658 (m), 1612 (s), 1541 (w), 1505 (w), 1403 (vs), 1261 (w), 1184 (w), 1108 (w), 1016 (w), 863 (w), 848 (w), 802 (w), 772 (m), 711 (w), 685 (w), 588 (br), 461 (w).

Se recogieron y caracterizaron los cristales cúbicos del IRMOF-9 resultantes. Se resumen en la Figura 21 los parámetros cristalográficos y la representación pictográfica representativa.

Preparación del IRMOF-10

Se disolvieron cantidades exactas de ácido 4,4'-bifenil dicarboxílico (4,4'-H_2BPDC) (0,005 g, 0,02 mmoles) y nitrato de cinc tetrahidrato, $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, (0,031 g, 0,12 mmoles) en 16 ml de DEF, y se colocó en un reactor de acero inoxidable recubierto con teflón Parr (23 ml). Se selló el reactor y se calentó a velocidad constante (2ºC/min) hasta 85ºC durante 20 h, y a continuación se enfrió a temperatura ambiente a una velocidad de 1ºC/min. Se filtró la muestra resultante (52%), y se lavó con DEF (3 x 5 ml), dando como resultado el IRMOF-10.

Análisis elemental: $C_{102}H_{158}O_{26}N_{12}Zn_4 = Zn_4O\,(BPDC)_3 \cdot (H_2O)(DEF)_{12}$ calcd. C, 54,94; H, 7,14; N, 7,54. *Encontrado*: C, 54,40; H, 7,32; N, 7,54.

FT-IR (KBr, 3500-400 cm^{-1}): 3455 (br), 2981 (m), 2941 (w), 2880 (w), 1668 (vs), 1607 (vs), 1546 (m), 1398 (s), 1311 (w), 1265 (m), 1220 (m), 1118 (w), 1011 (w), 950 (w), 827 (w), 777 (m), 690 (w), 556 (w).

Preparación del IRMOF-11

Procedimiento 1

Se disolvieron cantidades exactas de ácido tetrahidropireno 2,7-dicarboxílico, (4,4'-$HPDCH_2$), (0,015 g, 0,05 mmoles) y nitrato de cinc tetrahidrato, $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, (0,052 g, 0,20 mmoles) en 10 ml de DEF y se colocaron en un reactor de acero inoxidable recubierto con teflón Parr (23 ml). Se selló el reactor y se calentó a velocidad constante (2ºC/min) hasta 105ºC durante 20 h, y a continuación se enfrió a temperatura ambiente a una velocidad de 1ºC/min. Se filtró la muestra resultante (76%) y se lavó con DEF (3 x 5 ml) dando como resultado el IRMOF-11.

Análisis elemental: $C_{114}H_{172}N_{12}O_{27}Zn_4 = Zn_4O\,(HPDC)_3 \cdot (DEF)_{12}\,(H_2O)_2$ calcd. C, 56,95; H, 7,21; N, 6,99. *Encontrado*: C, 56,66; H, 7,02; N, 7,02.

FT-IR (KBr, 4000-400 cm^{-1}): 3430 (br), 2977 (w), 2941 (w), 2890 (w), 2840 (w), 1647 (vs), 1601 (s), 1548 (m), 1464 (m), 1398 (vs), 1352 (s), 1301 (w), 1270 (w), 1245 (w), 1214 (w), 1113 (w), 1091 (w), 1006 (w), 827 (w), 650 (w).

Procedimiento 2

$Zn_4O(TPDC)_3 \cdot 4H_2O \cdot 9DMF$ (*IRMOF-11*): una mezcla de dimetilformamida e isopropanol DMF/2-C_3H_8OH : 6/2 ml que contenía ácido tetrahidropireno 2,7-dicarboxílico, H_2TPDC, (0,015 g, 0,051 mmoles) y nitrato de cinc tetrahidrato, $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, (0,080 g, 0,31 mmoles) se colocó en un reactor de acero inoxidable recubierto con teflón Parr (23 ml). Se selló el reactor y se calentó hasta 85ºC durante 24 h a una velocidad de 2,0ºC/min, y se enfrió a temperatura ambiente a una velocidad de 2,0ºC/min. Se filtró el producto resultante, cristales rectangulares de color amarillo claro, y se lavaron con una mezcla de DMF e isopropanol (3 x 5 ml) para dar como resultado un 69% del IRMOF-11. El IRMOF-11 así sintetizado es insoluble en agua y en todos los solventes orgánicos comunes, tales como etanol, acetonitrilo, tetrahidrofurano, cloroformo, diclorometano, acetona, N,N'-dimetilformamida, y N,N'-dietilformamida. Se confirmó la pureza de fase de los productos a granel mediante la comparación del modelo de difracción del rayos X en polvo observado que se muestra en la Figura 28a, y el modelo de difracción del rayos X en polvo que se muestra en la Figura 28b simulado a partir de los datos de rayos X de cristal único del IRMOF-11.

Análisis elemental del IRMOF-11: $C_{81}H_{107}N_9O_{26}Zn_4 = Zn_4O\,(TPDC)_3 \cdot (H_2O)_4 \cdot (9DEF)$ calcd. C, 51,63; H, 5,72; N, 6,99. *Encontrado*: C, 51,95; H, 5,53; N, 6,76.

Espectro infrarrojo del IRMOF-11 (Figura 29)

FT-IR del IRMOF-11 (KBr, 4000-400 cm^{-1}): 3450 (br), 2934 (w), 2895 (w), 2836 (w), 1677 (vs), 1605 (s), 1552 (m), 1499 (w), 1466 (w), 1433 (s), 1398 (vs), 1347 (s), 1302 (w), 1250 (w), 1091 (w), 1065 (w), 1012 (w), 913 (w), 867 (w), 795 (w), 756 (w), 663 (w), 551 (w).

Análisis termogravimétrico del IRMOF-11: se calentó una muestra cristalina (16,527 mg) a velocidad constante desde 30ºC a 900ºC a 5ºC/min, se observaron dos etapas diferentes de pérdida de peso. La primera etapa de pérdida de peso (38,1%) a 250ºC se corresponde con la eliminación de ($4H_2O$ + 9DMF) mientras que la segunda que se produce a

aproximadamente 400ºC (41,8%) se corresponde con la descomposición de la estructura. Se observó una meseta entre 250-400ºC, confirmando la estabilidad de la estructura evacuada IRMOF-11 hasta 400ºC.

Se recogieron y caracterizaron completamente los cristales cúbicos del IRMOF-11 resultantes. Se resumen en la Figura 27 los parámetros cristalográficos y la representación pictográfica representativa. El análisis elemental confirma la composición como se ha mostrado más arriba, el infrarrojo confirma que los carboxilatos están completamente desprotonados. El solapamiento de los XRPD observado y simulado confirma la pureza de la muestra.

Preparación del IRMOF-12

Procedimiento 1

Se disolvieron cantidades exactas del ácido tetrahidropireno 2,7-dicarboxílico, (4,4'-$HPDCH_2$), (0,005 g, 0,017 mmoles) y nitrato de cinc tetrahidrato, $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, (0,031 g, 0,12 mmoles) en 16 ml de DEF y se colocaron en un reactor de acero inoxidable recubierto con teflón Parr (23 ml). Se selló el reactor y se calentó a velocidad constante (2ºC/min) hasta 85ºC durante 20 h, y a continuación se enfrió a temperatura ambiente a una velocidad de 1ºC/min. Se filtró la muestra resultante (65%) y se lavó con DEF (3 x 5 ml) dando como resultado el IRMOF-12.

Análisis elemental: $C_{104}H_{148}N_{10}O_{24}Zn_4 = Zn_4O\ (HPDC)_3(H_2O)\cdot(DEF)_{10}$ calcd. C, 57,20; H, 6,83; N, 6,41. *Encontrado*: C, 57,16; H, 7,25; N, 6,53.

FT-IR (KBr, 3500-400 cm^{-1}): 3455 (br), 2982 (m), 2941 (m), 2879 (w), 1668 (vs), 1602 (s), 1551 (m), 1464 (m), 1434 (m), 1393 (vs), 1352 (m), 1306 (w), 1266 (w), 1220 (w), 1113 (w), 920 (w), 827 (w), 797 (m), 761 (m), 650 (w).

Procedimiento 2

$Zn_4O(TPDC)_3 \cdot 11H_2O \cdot CHP \cdot$clorobenceno (*IRMOF-12*): se disolvieron cantidades exactas ácido tetrahidropireno 2,7-dicarboxílico, H_2PDC, (0,040 g, 0,048 mmoles) y nitrato de cinc tetrahidrato, $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, (0,040 g, 0,15 mmoles) en 1-ciclohexil-2-pirrolidinona, CHP, (7,0 ml) y clorobenceno (3,0 ml). Se expuso la mezcla a solución de trietilamina diluida. Se preparó la solución de trietilamina diluida diluyendo 0,10 ml de la disolución madre (trietilamina : clorobenceno = 1:10 v/v) con 5,0 ml de clorobenceno. Después de tres semanas, se produjeron los cristales incoloros cúbicos. Se filtró el producto resultante, se lavó con una mezcla de DMF y clorobenceno (3 x 5 ml) para dar como resultado un 7% del IRMOF-12. El IRMOF-12 así sintetizado es insoluble en agua y en todos los solventes orgánicos comunes, tales como etanol, acetonitrilo, tetrahidrofurano, cloroformo, diclorometano, acetona, N,N'-dimetilformamida, y N,N'-dietilformamida. Se muestra en la Figura 25a el modelo de difracción del rayos X en polvo observado, y en la Figura 25b se muestran los datos del modelo simulado a partir de los datos de rayos X de cristal único. La comparación de estos dos modelos confirma la pureza del IRMOF-12 así sintetizado.

Análisis elemental del IRMOF-12: $C_{70}H_{80}NO_{25}ClZn_4 = Zn_4O\ (TPDC)_3 \cdot (11H_2O)CHP \cdot$clorobenceno. calcd. C, 51,50; H, 4,94; N, 0,86. *Encontrado*: C, 51,64; H, 3,73; N, 1,01.

Espectro infrarrojo del IRMOF-12 (Figura 26)

FT-IR del IRMOF-12 FT-IR (KBr, 4000-400 cm^{-1}): 3434 (br), 2063 (w), 2931 (w), 2890 (w), 2829 (w), 1800 (w), 1581 (s), 1530 (s), 1464 (m), 1429 (s), 1393 (vs), 1352 (s), 1245 (w), 1128 (w), 1082 (w), 1026 (w), 1006 (w), 909 (w), 792 (w), 741 (w), 706 (w), 685 (w), 471 (w).

Análisis termogravimétrico del IRMOF-12: se calentó una muestra cristalina (16,527 mg) a velocidad constante desde 30ºC a 900ºC a 5ºC/min, se observaron dos etapas diferentes de pérdida de peso. La primera etapa de pérdida de peso (38,1%) a 250ºC se corresponde con la eliminación de ($4H_2O$ + 9DMF) mientras que la segunda (41,8%) a la descomposición de la estructura. Se observó una pseudomeseta entre 250-400ºC, que corresponde a la estabilidad del IRMOF-6 hasta 400ºC.

Se caracterizaron completamente los cristales del IRMOF-12 resultantes, tal como se ha descrito más arriba. Se resumen en la Figura 24 los parámetros cristalográficos y la representación pictográfica representativa de la estructura. El análisis elemental confirma la composición como se ha mostrado más arriba, el infrarrojo confirma que los carboxilatos están completamente desprotonados. El solapamiento de los XRPD observado y simulado confirma la pureza de la muestra.

Preparación del IRMOF-13

$Zn_4O(PDC)_3 \cdot 4H_2O \cdot 6DEF$ (*IRMOF-13*): se disolvieron cantidades exactas de ácido pireno-2,7-dicarboxílico, H_2TP DC, (0,014g, 0,048 mmoles) y nitrato de cinc hexahidrato, $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, (0,080 g, 0,31 mmoles) en dietilformamida, DEF, (6,0 ml) y se colocaron en un reactor de acero inoxidable recubierto con teflón Parr (23 ml). Se selló el reactor y se calentó hasta 85ºC durante 24h, a una velocidad de 2,0ºC/min, y se enfrió a temperatura ambiente a una velocidad de 2,0ºC/min.

Se filtró el producto resultante, cristales rectangulares de color amarillo claro, se lavó con una mezcla de DEF y etanol (3 x 5 ml) para dar como resultado un 63% del IRMOF-13. El IRMOF-13 así sintetizado es insoluble en agua y en todos los solventes orgánicos comunes, tales como etanol, acetonitrilo, tetrahidrofurano, cloroformo, diclorometano, acetona, N,N'-dimetilformamida, y N,N'-dietilformamida. Se muestra en la Figura 33 el modelo de difracción del rayos X en polvo observado (XRPD).

Análisis elemental del IRMOF-13: $C_{84}H_{98}N_6O_{23}Zn_4 = Zn_4O\ (PDC)_3\cdot(4H_2O)\cdot(6DEF)$. calcd. C, 55,40; H, 5,42; N, 4,61. *Encontrado*: C, 55,56; H, 4,85; N, 4,35.

Espectro infrarrojo del IRMOF-13 (Figura 34):

FT-IR del IRMOF-13 (KBr, 4000-400 cm^{-1}): 3445 (br), 2977 (w), 2936 (w), 2880 (w), 1648 (s), 1612 (s), 1581 (s), 1464 (s), 1393 (vs), 1312 (w), 1261 (m), 1209 (w), 1108 (w), 914 (w), 823 (w), 777 (w), 746 (w), 711 (w), 670 (w), 553 (w).

Análisis termogravimétrico del IRMOF-13: se calentó una muestra cristalina (22,256 mg) entre 25ºC y 700ºC a velocidad constante (5,0ºC/min); se observaron dos etapas diferentes de pérdida de peso. La primera etapa de pérdida de peso (31,4%) por debajo de 300ºC se corresponde con la eliminación de ($4H_2O$ + 6DEF) mientras que la segunda, por encima de 420ºC (42,7%) a la descomposición de la estructura. Se observó una pseudomeseta entre 300-420ºC, que corresponde a la estabilidad del IRMOF-13.

Se recogieron los cristales resultantes, y se caracterizaron completamente. El análisis elemental confirma la composición tal como se ha mostrado más arriba, el infrarrojo confirma que los carboxilatos están completamente desprotonados, y que el grupo $M_4O(CO_2)_6$ esperado se incorpora a la estructura.

Preparación del IRMOF-14

Procedimiento 1

Se disolvieron cantidades exactas del ácido pireno-2,7-dicarboxílico, (H_2PDC), (0,005 g, 0,017 mmoles) y nitrato de cinc hexahidrato, $Zn(NO_3)_2\cdot4H_2O$, (0,031 g, 0,12 mmoles) en dietilformamida, 16 ml, DEF, y se colocaron en un reactor de acero inoxidable recubierto con teflón Parr (23 ml). Se selló el reactor y se calentó hasta 85ºC durante 24 h a una velocidad de 2,0ºC/min, y se enfrió a temperatura ambiente a una velocidad de 2,0ºC/min. Se filtró el producto resultante y se lavó con DEF (3 x 5 ml) para dar como resultado un 70% del IRMOF-14.

Análisis elemental: $C_{84}H_{100}N_6O_{24}Zn_4 = Zn_4O\ (PDC)_3\cdot(H_2O)_5(DEF)_6$ calcd. C, 54,85; H, 5,48; N, 4,57. *Encontrado*: C, 53,94; H, 5,37; N, 4,72.

FT-IR (KBr, 3500-400 cm^{-1}): 3455 (br), 2982 (m), 2935 (w), 1658 (s), 1607 (s), 1581 (m), 1464 (m), 1393 (s), 1261 (m), 1220 (w), 1113 (w), 914 (w), 827 (m), 751 (w), 711 (w), 511 (w).

Procedimiento 2

$Zn_4O(PDC)_3\cdot4H_2O\cdot1/2$ CHP·10·clorobenceno (*IRMOF-14*): se colocó una mezcla de dimetilformamida e isopropanol DMF/2-C3H8OH : 6/1ml que contenía ácido pireno-dicarboxílico, H_2PDC, (0,014 g, 0,048 mmoles), y nitrato de cinc tetrahidrato, $Zn(NO_3)_2\cdot4H_2O$, (0,080 g, 0,31 mmoles) en un reactor de acero inoxidable recubierto con teflón Parr (23 ml). Se selló el reactor y se calentó hasta 85ºC durante 24 h a una velocidad de 2,0ºC/min, y se enfrió a temperatura ambiente a una velocidad de 2,0ºC/min. La solución filtrada procedente de seis reactores (35 ml) se diluyó con CHP, (1-ciclohexil-2-pirrolidinona) (15,0 ml). La solución final se dividió por igual y se transfirió a cinco viales, y se expuso a trietilamina diluida. Se preparó la solución de trietilamina diluida diluyendo 0,10 ml de la disolución madre (trietilamina : clorobenceno = 1:10 v/v) con 5,0 ml de clorobenceno. Después de dos semanas, se produjeron los cristales marrones claros cúbicos. Se filtró el producto resultante, se lavó con una mezcla de DMF y clorobenceno (3 x 5 ml) para dar como resultado un 6% del IRMOF-14. El IRMOF-14 así sintetizado es insoluble en agua y en todos los solventes orgánicos comunes, tales como etanol, acetonitrilo, tetrahidrofurano, cloroformo, diclorometano, acetona, N,N'-dimetilformamida, y N,N'-dietilformamida. Se muestra en la Figura 31a el modelo de difracción del rayos X en polvo observado, y en la Figura 31b los datos del modelo simulado a partir de los datos de rayos X de cristal único, lo que confirma la pureza del IRMOF-12 así sintetizado.

Análisis elemental del IRMOF-14: $C_{119}H_{90,5}N_{0,5}O_{17,5}Cl_{10}Zn_4 = Zn_4O\ (PDC)_3\cdot(4H_2O)\cdot(1/2\ CHP)\cdot(10clorobenceno)$. calcd. C, 58,97; H, 3,76; N, 0,29. *Encontrado*: C, 58,68; H, 3,64; N, 0,30.

Espectro infrarrojo del IRMOF-14 (Figura 32)

FT-IR del IRMOF-14 FT-IR (KBr, 4000-400 cm^{-1}): 3430 (br), 3048 (w), 2936 (w), 2854 (w), 1607 (m), 1571 (m), 1464 (m), 1393 (vs), 1317 (w), 1261 (m), 1087 (w), 909 (w), 823 (w), 746 (m), 706 (w), 685 (w), 471 (w).

Análisis termogravimétrico del IRMOF-14: se calentó una muestra cristalina (12,000 mg) desde 30ºC a 800ºC a 10ºC/min; se observaron dos etapas diferentes de pérdida de peso. La primera etapa de pérdida de peso (52,4%)

a 250ºC se atribuye a la eliminación de ($4H_2O$ + ½ CHP + 10clorobenceno) mientras que la segunda (34,9%) a la descomposición de la estructura. Se observó una pseudomeseta entre 250-300ºC, que indica la estabilidad del IRMOF-14 hasta 300ºC.

Tras dos semanas, se recogieron los cristales del IRMOF-14 resultantes y se caracterizaron completamente. Se resumen en la Figura 30 los parámetros cristalográficos y la representación pictográfica representativa de la estructura. El análisis elemental confirma la composición como se ha mostrado más arriba, el infrarrojo confirma que los carboxilatos están completamente desprotonados. El solapamiento de los XRPD observado y simulado confirma la pureza de la muestra.

Preparación del IRMOF-15

$Zn_4O(TPDC)_3\cdot(DEF)_x$ (*IRMOF-15*): se disolvieron cantidades exactas de ácido tert-fenil-dicarboxílico, H2TPDC, (0,004 g, 0,0063 mmoles), y nitrato de cinc hexahidrato, $Zn(NO_3)_2\cdot 6(H_2O)$, (0,0075 mg, 0,025 mmoles) en 1,5 ml de dietilformamida (DEF), y se colocaron en un tubo Pirex (100 mm, 6 ml). Se selló el tubo evacuado y se calentó hasta 100ºC durante 24 h a una velocidad de 2,0ºC/min, y se enfrió a temperatura ambiente a una velocidad de 0,1ºC/min. Los cristales cúbicos trasparentes resultantes se lavaron con DEF. El modelo de difracción de rayos X en polvo que se muestra en la Figura 35 confirma la homogeneidad del producto así sintetizado y se atribuye al IRMOF-15.

Análisis elemental: $C_{84}H_{100}N_6O_{24}Zn_4 = Zn_4O\ (TPDC)_3\cdot(H_2O)_5\cdot(DEF)$. calcd. C, 55,07; H, 4,05; N, 0,99. *Encontrado*: C, 55,05; H, 3,80; N, 0,66.

Espectro infrarrojo del IRMOF-15 (Figura 36)

FT-IR del IRMOF-15 (KBr, 4000-400 cm^{-1}): 3451 (br), 2978 (w), 2937 (w), 2877 (w), 1667 (s), 1607 (s), 1545 (w), 1404 (vs), 1393 (vs), 1114 (w), 780 (w).

Se recogieron y se caracterizaron completamente los cristales cúbicos trasparentes del IRMOF-14 resultantes. Los datos de IR apuntan a la presencia del grupo M4O(CO2)6, y por tanto, su coordinación con el XRPD observado para el material así sintetizado asignado como IRMOF-15.

Preparación del IRMOF-16

Se disolvieron cantidades exactas del ácido tert-fenil-dicarboxílico, H_2TPDC, (0,004 g, 0,0126 mmoles), y nitrato de cinc hexahidrato, $Zn(NO_3)_2\cdot 6(H_2O)$, (0,015 mg, 0,05 mmoles) en 1,0 ml de N-metil-pirilidona (NMP). Se diluyó la solución con 1 ml de dietilformamida (DEF), y se colocó en un tubo Pirex (100 mm, 6 ml). Se selló el tubo evacuado y se calentó hasta 95ºC durante 24 h a una velocidad de 2,0ºC/min y se mantuvo a 100ºC durante 48 h, a una velocidad constante de 2,0ºC/min y se enfrió a temperatura ambiente a una velocidad de 2,0ºC/min. Se filtraron los cristales cúbicos trasparentes resultantes, se lavaron con DEF (3 x 5 ml) para dar como resultado el IRMOF-16.

Análisis elemental: $C_{145}H_{227}N_{17}O_{32}Zn_4 = Zn_4O\ (TPDC)_3\cdot(DEF)_{17}\ (H_2O)_2$. calcd. C, 58,40; H, 7,99; N, 7,99. *Encontrado*: C, 58,37; H, 7,97; N, 8,01.

FT-IR (KBr, 4000-400 cm^{-1}): 3425 (br), 2971 (w), 2931 (w), 2880 (w), 1678 (s), 1607 (s), 1409 (s), 1301 (w), 1266 (w), 1011 (w), 843 (w), 777 (m), 736 (w), 563 (w).

Aunque se han descrito en detalle las formas preferidas de realización de la invención, será evidente para aquellas personas expertas en la técnica que se pueden modificar las formas de realización descritas. Por tanto, las anteriores descripciones deben considerarse de ejemplo en lugar de limitantes, y el alcance verdadero de la invención es el definido en las reivindicaciones siguientes.

REIVINDICACIONES

1. Una estructura organometálica isoreticular (IRMOF) sistemáticamente formada que comprende:

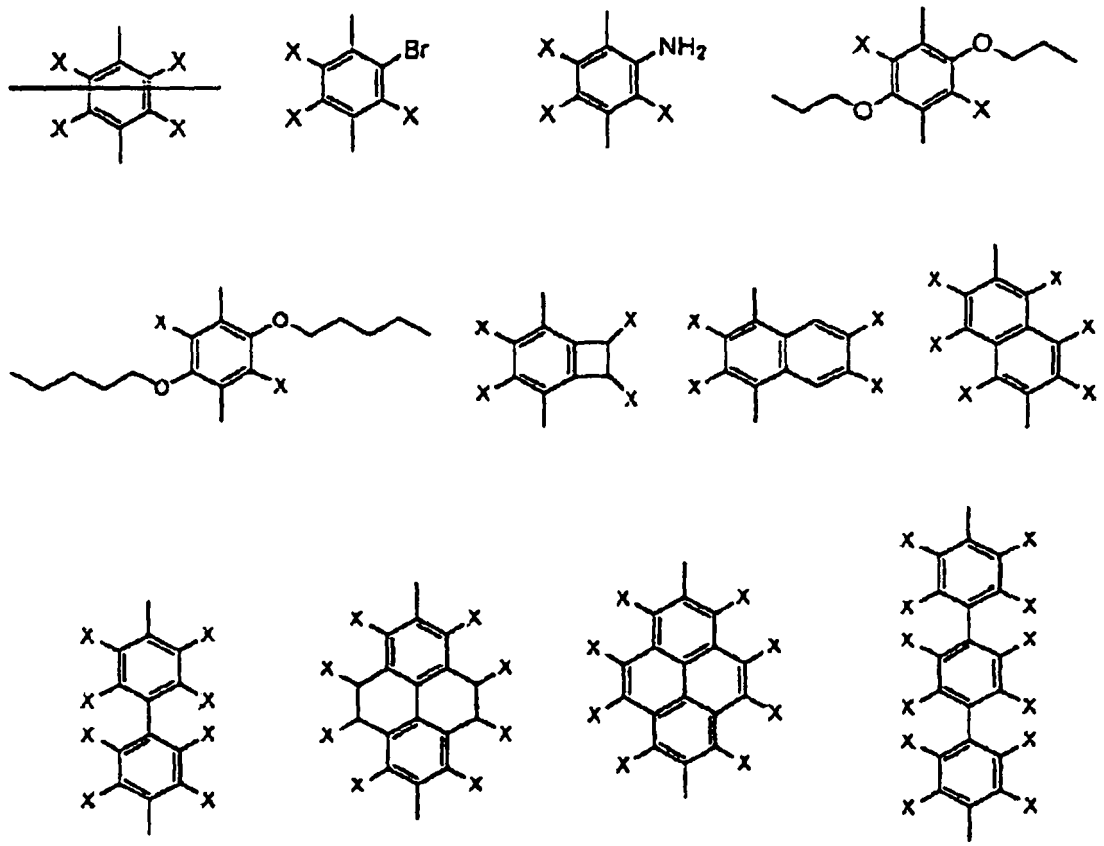
una pluralidad de unidades de construcción secundaria (SBU), comprendiendo cada una de la pluralidad de SBU un grupo $M_4O(CO_2)_6$; y

un compuesto de enlace adyacente a las SBU, comprendiendo el compuesto de enlace un carboxilato ditópico lineal que tiene al menos un grupo fenilo sustituido y al menos un grupo X funcional ligado a el grupo o grupos fenilo sustituido;

en el que el IRMOF tiene una porosidad sustancialmente permanente y es sustancialmente estable;

en la que el grupo funcional X es al menos uno de entre hidrógeno, aminas, haluros, un grupo R seleccionado entre al menos uno de alcano lineal, sustituido o cíclico, alquenos, alquinos, cadenas, y éter OR, en el que R es al menos uno de alcano lineal, sustituido o cíclico, alquenos, alquinos, cadenas y las mezclas de los mismos;

y en la que al menos una de entre la funcionalidad, dimensión, tamaño de poro y volumen libre del IRMOF se determina de manera sustancial mediante el compuesto de enlace y, en el que los compuestos de enlace contienen grupos seleccionados entre:



2. El IRMOF tal como se ha definido en la reivindicación 1, en el que X comprende al menos una de entre aminas primaria, secundaria o terciaria; aminas aromáticas, piridina, anillos de cinco o seis miembros similares a la pirimidina; haluros, que incluyen -RX sustituido; alcoholes: ROH; tioles: RSH; sulfonatos, $-R-SO_3$, grupos nitro, $-R(NO_2)-$; fosfatos, $-R-PO_2-$; epóxidos; aldehidos (RCOH); cetonas (RCOR); ésteres RCO_2R; ácidos carboxílicos; cicloalquenos; cicloalquinos; derivados de sililos, derivados de boranos; ferrocenos, otros metalocenos, y las mezclas de los mismos.

3. El IRMOF tal como se ha definido en la reivindicación 1, en el que M en la SBU es un catión metálico de un metal escogido entre al menos uno de berilio, cinc, cadmio, mercurio, cualquiera de los metales de transición de la tabla periódica, entre escandio y cobre, entre itrio y plata, entre lantano y oro, y todos los elementos conocidos a partir del actinio.

4. Un procedimiento para formar de manera sistemática una estructura organometálica isoreticular (IRMOF), comprendiendo el procedimiento las etapas de:

disolver al menos una sal metálica y al menos un compuesto de enlace orgánico en un solvente para formar una solución en condiciones predeterminadas para producir $M_4O(CO_2)_6$, *in situ*, comprendiendo al menos un compuesto de enlace orgánico un carboxilato ditópico lineal que tenga al menos un grupo fenilo sustituido y al menos un grupo X funcional ligado a el grupo o grupos fenilo sustituido, en el que los compuestos de enlace se seleccionan entre el grupo de acuerdo con la reivindicación 1; y

cristalizar la solución en condiciones predeterminadas para formar un IRMOF;

en el que al menos una de entre la funcionalidad, dimensión, tamaño de poro y volumen libre del IRMOF se determina de manera sustancial mediante el compuesto de enlace orgánico.

5. El procedimiento tal como se ha definido en la reivindicación 4, en el que al menos una sal metálica se forma a partir de un catión metálico y un anión, siendo el catión metálico un catión de un metal seleccionado entre el grupo constituido por cinc, cadmio, mercurio, y los metales de transición, y en el que el anión se selecciona entre el grupo constituido por F^-, Cl^-, Br^-, I^-, ClO^-, ClO_2^-, ClO_3^-, ClO_4^-, OH^-, NO_3^-, NO_2^-, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, PO_4^{3-}, CO_3^{2-}, $CH_3CO_2^-$, HCO_2^-, y $CF_3SO_3^-$, $B_4O_7^{2-}$ y PF_6^-.

6. El procedimiento tal como se ha definido en la reivindicación 4, en el que las condiciones predeterminadas son al menos una de entre: dejar la solución a temperatura ambiente; añadir una base diluida a la solución para iniciar la cristalización; difundir una base diluida en la solución para iniciar la cristalización; y transferir la solución a un reactor cerrado y calentar a una temperatura predeterminada

7. Una estructura organometálica isoreticular (IRMOF) formada de manera sistemática, que comprende:

una pluralidad de unidades de construcción secundaria (SBU), comprendiendo cada una de la pluralidad de SBU un grupo $M_4O(CO_2)_6$, y

un compuesto de enlace adyacente a la SBU comprendiendo el compuesto de enlace un carboxilato ditópico lineal que tiene al menos un grupo fenilo sustituido, y al menos un grupo X ligado a, al menos, un grupo fenilo sustituido, en el que los compuestos de enlace se seleccionan entre el grupo de acuerdo con la reivindicación 1;

en el que el IRMOF tiene una porosidad sustancialmente permanente, y es sustancialmente estable;

en la que al menos una de entre la funcionalidad, dimensión, tamaño de poro y volumen libre del IRMOF se determina de manera sustancial mediante el compuesto de enlace;

y en el que el IRMOF está adaptado para almacenar al menos un gas.

8. Una estructura organometálica isoreticular (IRMOF) formada de manera sistemática, que comprende:

una pluralidad de unidades de construcción secundaria (SBU), comprendiendo cada una de la pluralidad de SBU un grupo $M_4O(CO_2)_6$, y

un compuesto de enlace adyacente a las SBU, comprendiendo el compuesto de enlace un carboxilato ditópico lineal que tiene al menos un grupo fenilo sustituido, y al menos un grupo X funcional ligado a el grupo o grupos fenilo; en el que los compuestos de enlace se seleccionan entre el grupo de acuerdo con la reivindicación 1;

en la que el IRMOF tiene una porosidad sustancialmente permanente, y es sustancialmente estable;

en la que al menos una de entre la funcionalidad, dimensión, tamaño de poro y volumen libre del IRMOF se determina de manera sustancial mediante el compuesto de enlace;

y en la que el IRMOF está adaptado para almacenar metano.

9. El IRMOF tal como se ha definido en la reivindicación 1, en el que la densidad del IRMOF está comprendida entre aproximadamente 1,0 g/cm^3 y aproximadamente 0,2 g/cm^3.

10. El IRMOF tal como se ha definido en la reivindicación 9, en el que la densidad del IRMOF está comprendida entre aproximadamente 0,41 g/cm^3 y aproximadamente 0,21 g/cm^3.

11. El IRMOF tal como se ha definido en la reivindicación 9, en el que la capacidad del almacenamiento del metano es aproximadamente de 155 cm^3/cm^3.

12. El procedimiento tal como se ha definido en la reivindicación 4, en el que el IRMOF es una pluralidad de unidades de construcción secundaria (SBU).

13. El procedimiento tal como se ha definido en la reivindicación 12, en el que cada una de las SBU es un grupo carboxilato nuclear multimetálico.

14. El procedimiento tal como se ha definido en la reivindicación 13, en el que el grupo carboxilato nuclear multimetálico es $M_4O(CO_2)_6$.

15. Un procedimiento para formar de manera sistemática una estructura organometálica isoreticular (IRMOF), comprendiendo el procedimiento las etapas de:

disolver al menos una sal metálica y al menos un compuesto de enlace orgánico en un solvente para formar una solución; y

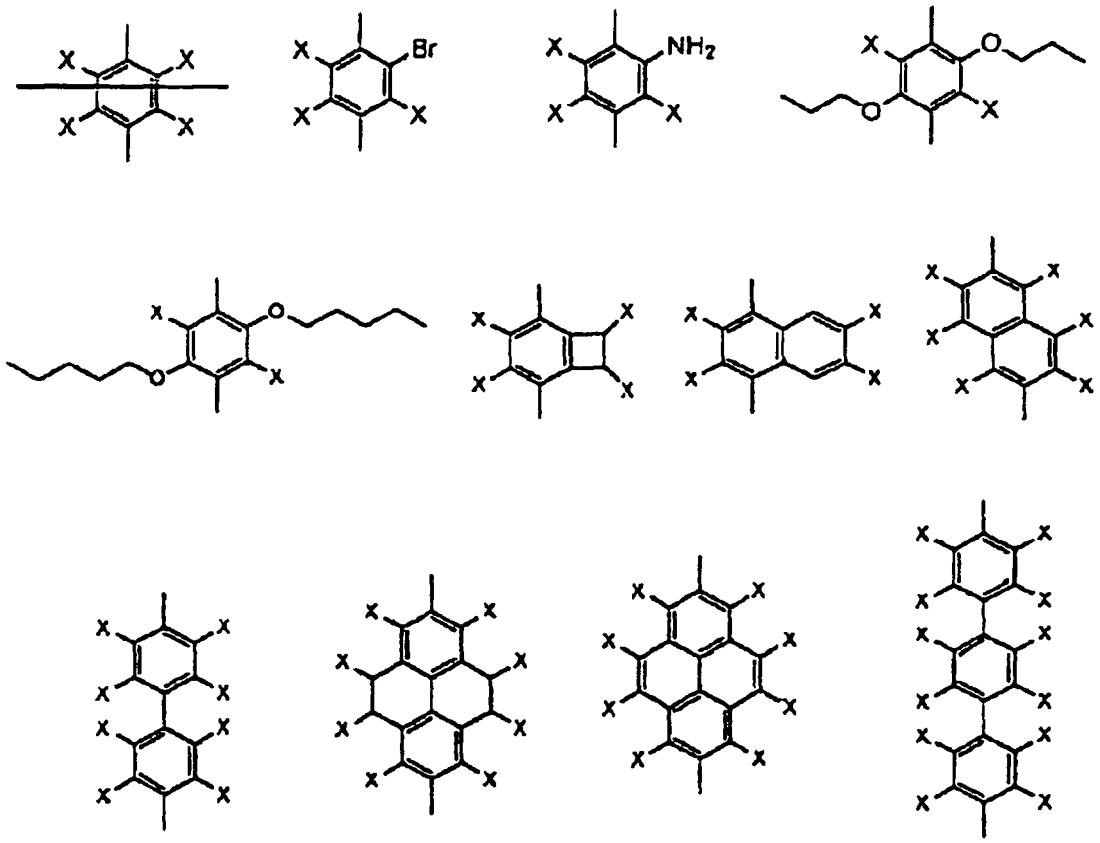
cristalizar la solución en condiciones predeterminadas para formar un IRMOF;

en el que al menos una de entre la funcionalidad, dimensión, tamaño de poro y volumen libre del IRMOF se determina de manera sustancial mediante el compuesto de enlace orgánico;

en el que al menos una sal metálica se forma a partir de un catión metálico y un anión, siendo el catión metálico un catión de un metal seleccionado entre el grupo constituido por cinc, cadmio, mercurio, y los metales de transición, y en el que el anión se selecciona entre el grupo constituido por F^-, Cl^-, Br^-, I^-, ClO^-, ClO_2^-, ClO_3^-, ClO_4^-, OH^-, NO_3^-, NO_2^-, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, PO_4^{3-}, CO_3^{2-}, $CH_3CO_2^-$, HCO_2^-, y $CF_3SO_3^-$, $B_4O_7^{2-}$ y PF_6^-.

en el que al menos un compuesto de enlace orgánico es un carboxilato ditópico lineal que tiene al menos un grupo fenilo sustituido;

y en el que el carboxilato ditópico lineal se selecciona entre el grupo constituido por



en el que el grupo X funcional es al menos uno de entre hidrógeno, aminas, haluros, un grupo R que comprende al menos uno de entre alcano lineal, sustituido o cíclico, alquenos, alquinos, cadenas, y éter O-R, en el que R es al menos uno de entre alcano lineal, sustituido o cíclico, alquenos, alquinos, cadenas y las mezclas de los mismos.

16. El procedimiento tal como se ha definido en la reivindicación 15, en el que X comprende al menos una de entre aminas primaria, secundaria, o terciaria; aminas aromáticas, piridina, anillos de cinco o seis miembros similares a la pirimidina; haluros que incluyen -RX sustituido; alcoholes: ROH-; tioles: RSH, sulfonatos: -R-SO_3; grupos nitro -R(NO_2^-); fosfatos -R-PO_2^-; epóxidos; aldehidos (RCOH); cetonas (RCOR); ésteres (RCO_2R); ácidos carboxílicos; cicloalquenos; cicloalquinos; derivados de sililos; derivados de boranos; ferrocenos, otros metalocenos, y las mezclas de los mismos.

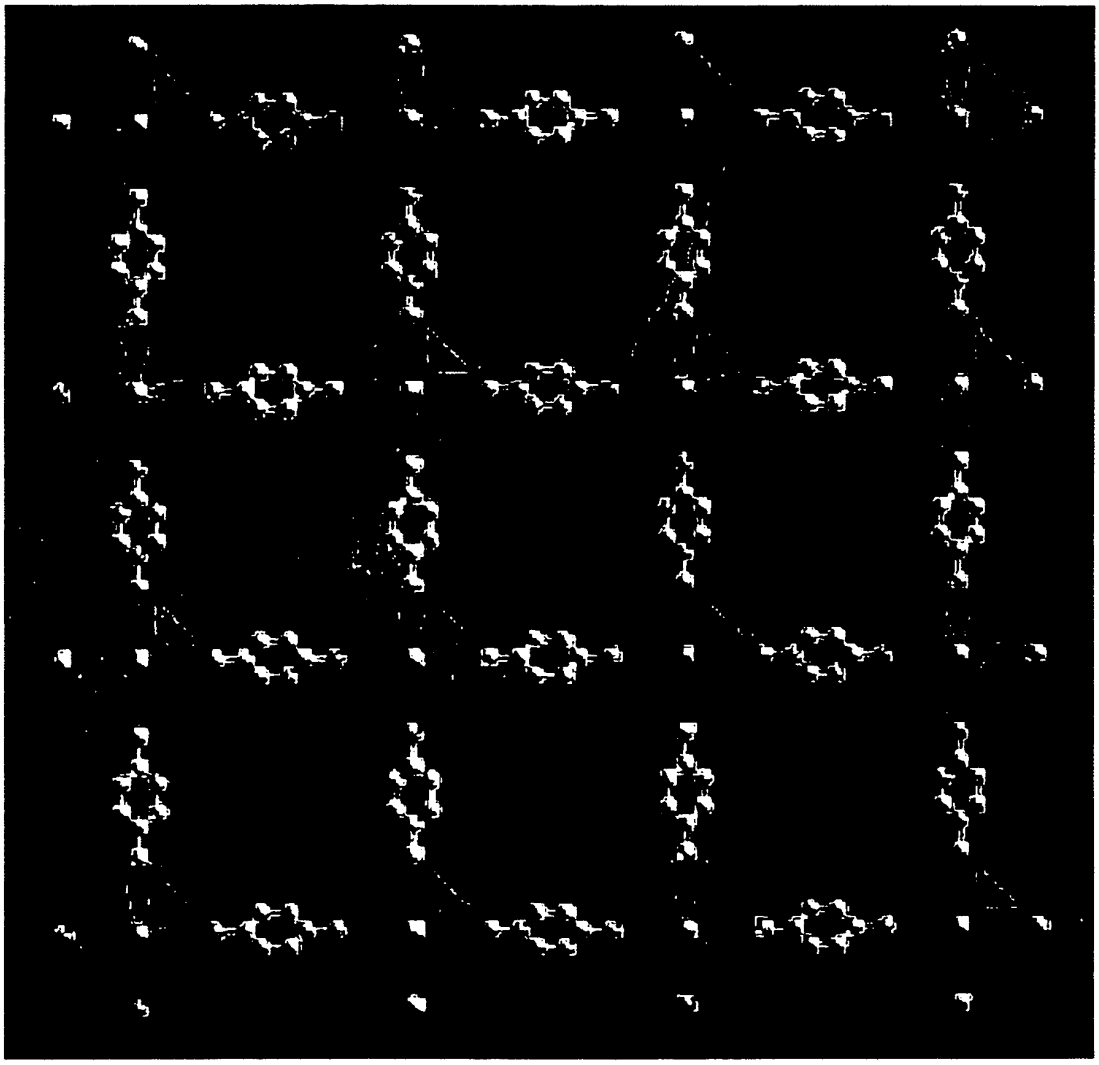


Figura 1

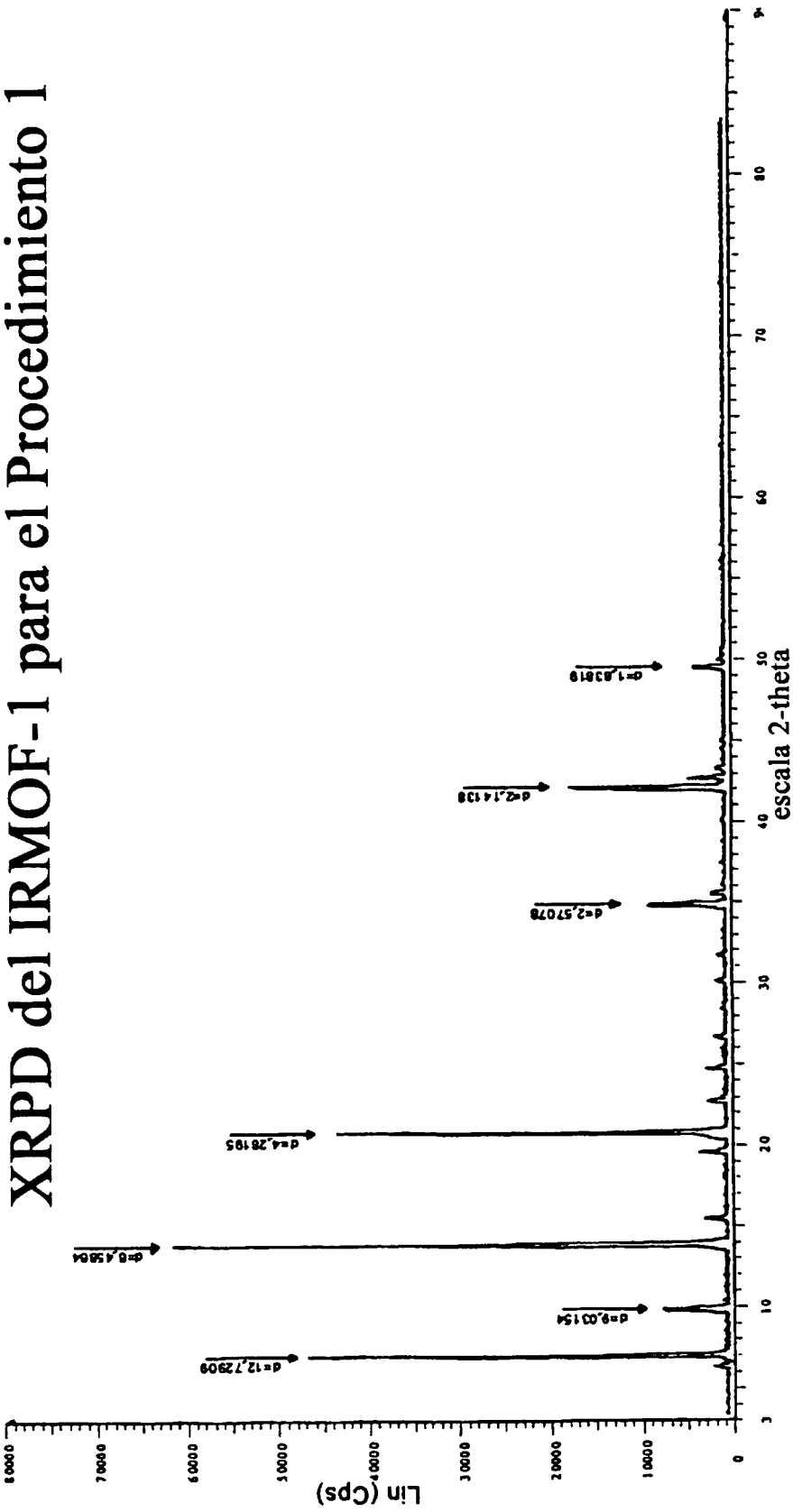

XRPD del IRMOF-1 para el Procedimiento 1
Lin (Cps)
escala 2-theta
d=12,72909
d=9,03154
d=6,45864
d=4,28185
d=2,57078
d=2,14138
d=1,83818
MOF-5 BDC – Archivo: mof5patent.RAW – Tipo: scan rápido PSD – Comienzo: 3,000 ° - Final: 83,270 ° - Pendiente: 0,038 ° - Duración de la pendiente: 0,2 s – Temp.: 25° C (ambiente) –
Tiempo de partida: 0 s – 2- theta: 3,000 ° – Theta: 1,500 ° – Phi Operaciones: ajuste X: 0,242 ? ajuste X: 0,389 ? Escala Y añadir 626 ? Fondo: 28,303.1000 ? importar

Figura 2a

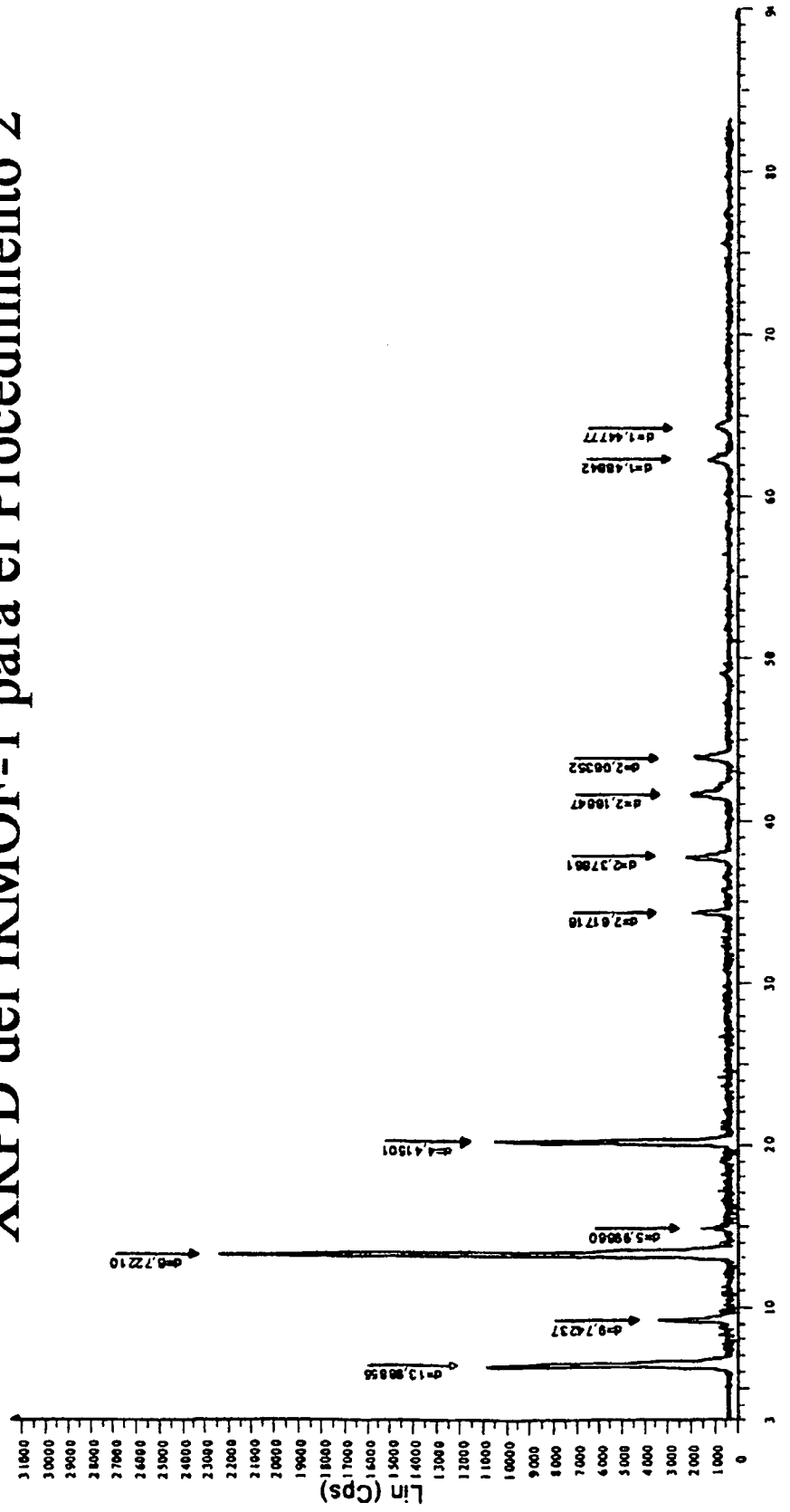

XRPD del IRMOF-1 para el Procedimiento 2
Lin (Cps)
escala 2-theta
d=13,88856
d=9,74237
d=8,72210
d=5,98660
d=4,41501
d=2,61716
d=2,37861
d=2,18647
d=2,06352
d=1,48042
d=1,44777
MOF-5.def - Archivo: 041801monomof5def.RAW - Tipo: scan rápido PSD - Comienzo: 3,000 ° - Final: 83,270 ° - Pendiente: 0,038 ° - Duración de la pendiente: 0,2 s - Temp.: 25° C (ambiente) - Tiempo de partida: 0 s - 2- theta: 3,000 ° - Theta: 1,500° - Operaciones: Escala Y añadir 333 ? Fondo: 14,454 1000 ? importar

Figura 2b

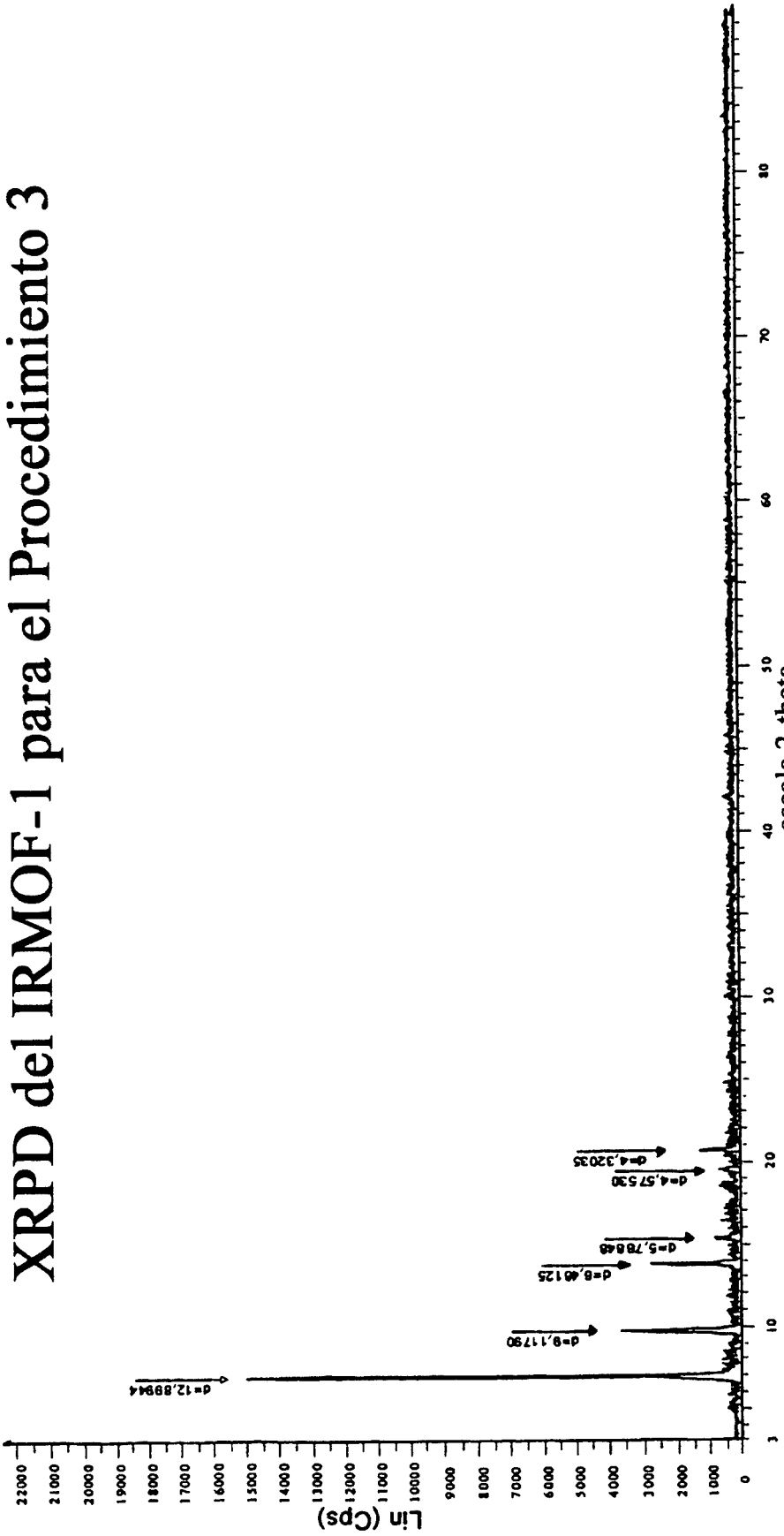
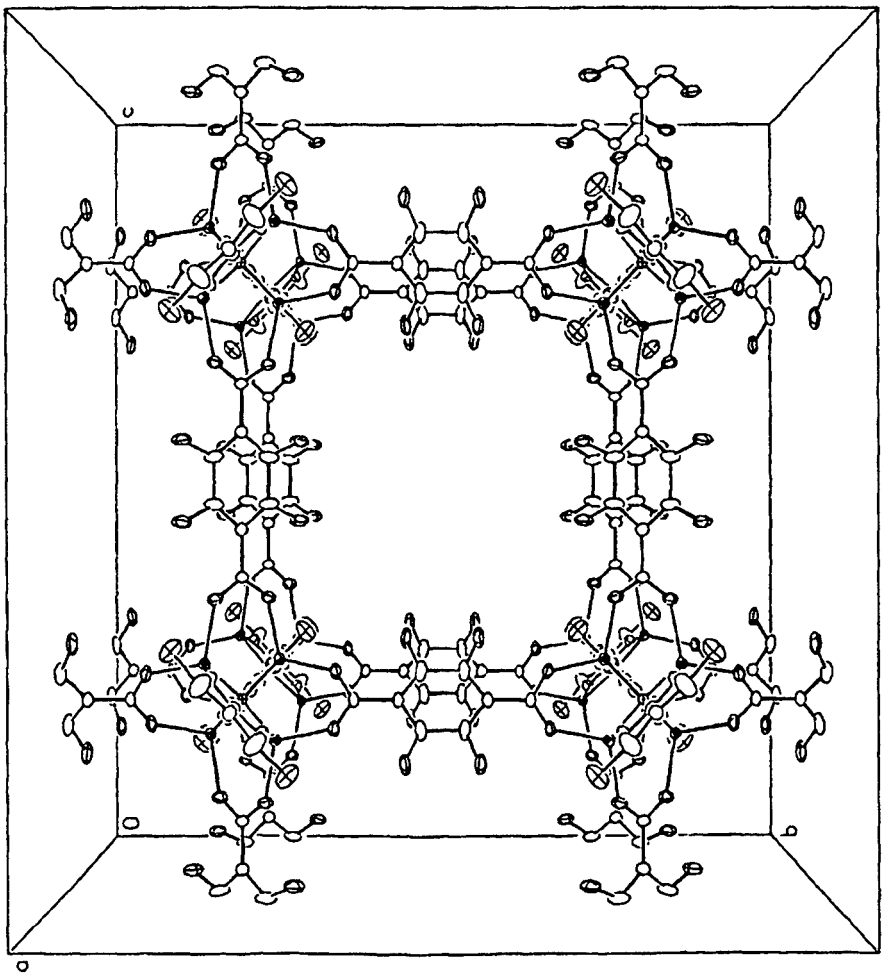

XRPD del IRMOF-1 para el Procedimiento 3
Lin (Cps)
escala 2-theta
d=12,88944
d=9,11790
d=8,46125
d=5,78848
d=4,57530
d=4,32035
znbdc - Archivo: momo53.RAW - Tipo: scan rápido PSD - Comienzo: 3,000 ° - Final: 89,959 ° - Pendiente: 0,042 ° - Duración de la pendiente: 0,2 s - Temp.: 25° C (ambiente) - Tiempo de partida: 0 s - 2- theta: 3,000 ° - Theta: 1,500° - Phi: 0,00 ° s - Operaciones: Escala Y añadir 167 | Fondo: 8,128.1000 | importar

Figura 2c

Estructura del cristal del IRMOF-3



datos del cristal
cúbico, Fm-3m
***a* = 25,7465(14) Å**
V **= 17066,9(16) Å^3**
R1 = 0,1201 [I>2σ(I)]
wR2 = 0,3437
(todos los datos)

Figura 3

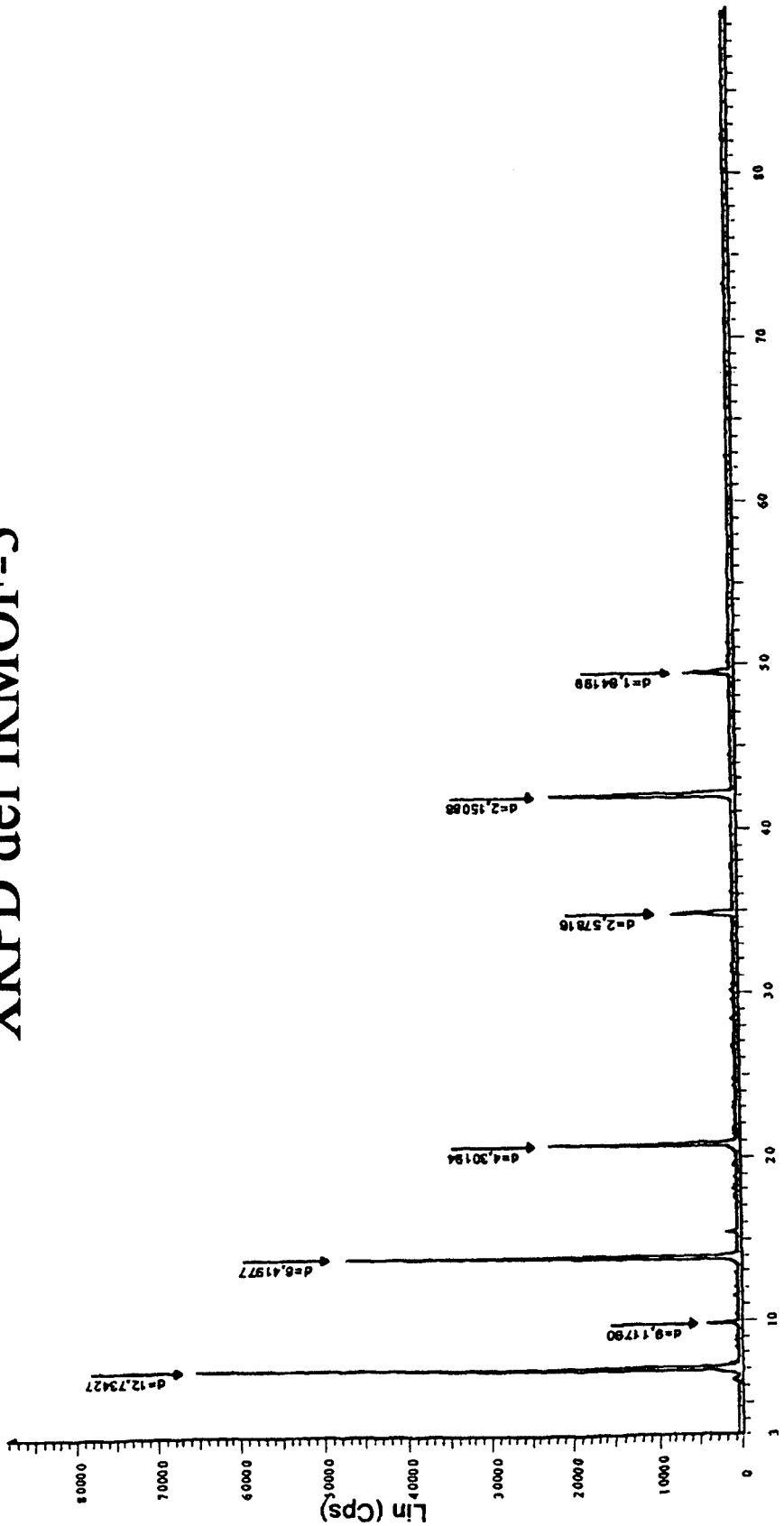

XRPD del IRMOF-3
Lin (Cps)
escala 2-theta
d=12,73427
d=8,41977
d=8,11780
d=4,30194
d=2,57816
d=2,15088
d=1,84188
zmhBDC – Archivo: momoaminoBDCDEF.RAW – Tipo: scan rápido PSD – Comienzo: 3,000 ° – Final: 89,959 ° – Pendiente: 0,042 ° – Duración de la pendiente: 0,2 s – Temp.: 25° C (ambiente) –
Tiempo de partida: 0 s – 2- theta: 3,000 ° – Theta: 1,500° – Operaciones: Escala Y añadir 333 | Fondo: 28,303.1000 | importar

Figura 4a

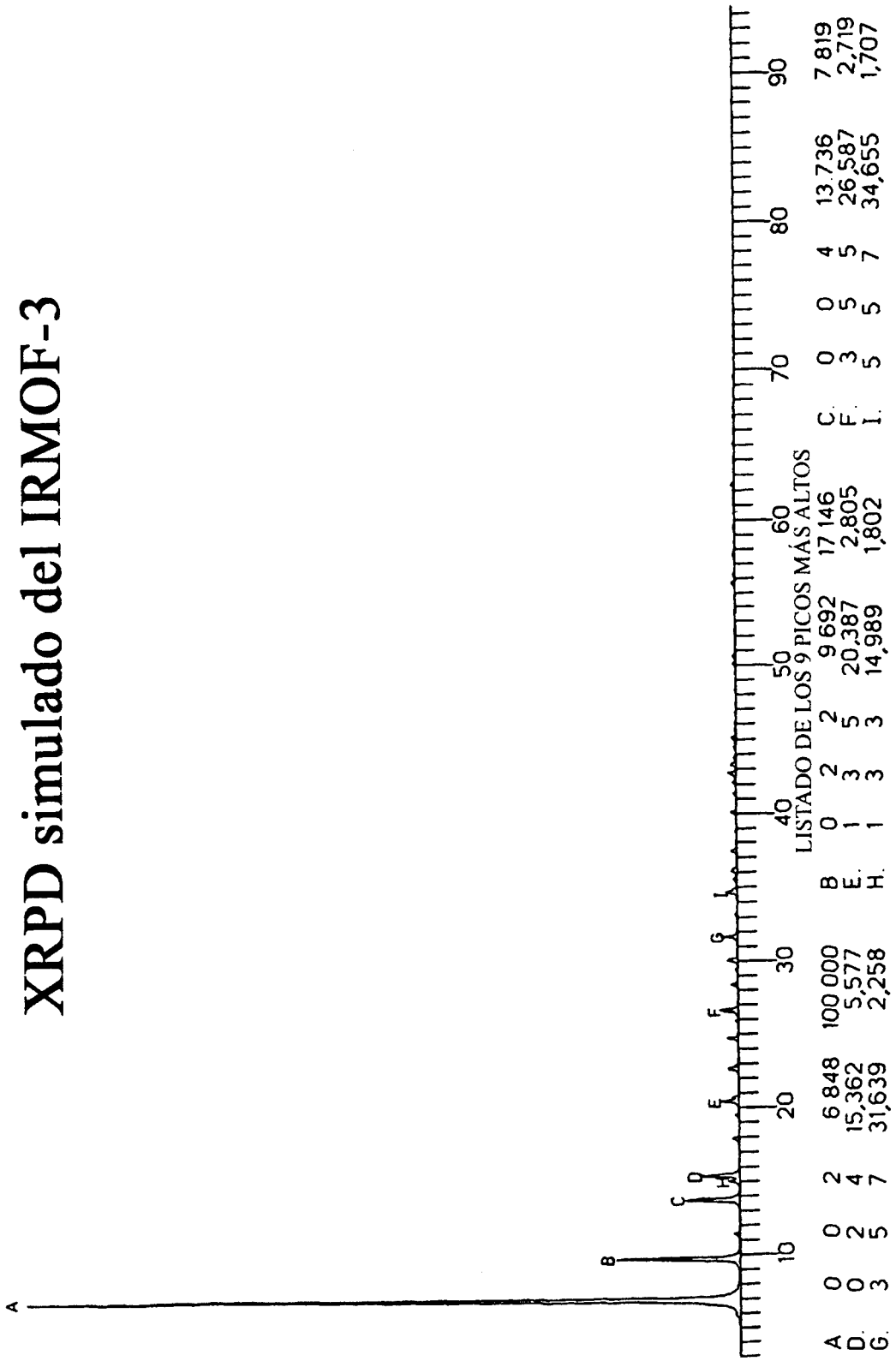

XRPD simulado del IRMOF-3
LISTADO DE LOS 9 PICOS MÁS ALTOS
A 0 0 2 6 848 100 000 B 0 2 2 9 692 17 146 C 0 0 4 13 736 7 819
D 0 2 4 15,362 5,577 E 1 3 5 20,387 2,805 F 3 5 5 26,587 2,719
G 3 5 7 31,639 2,258 H 1 3 3 14,989 1,802 I 5 5 7 34,655 1,707
10
20
30
40
50
60
70
80
90

Figura 4b

Espectro Infrarrojo del IRMOF-3

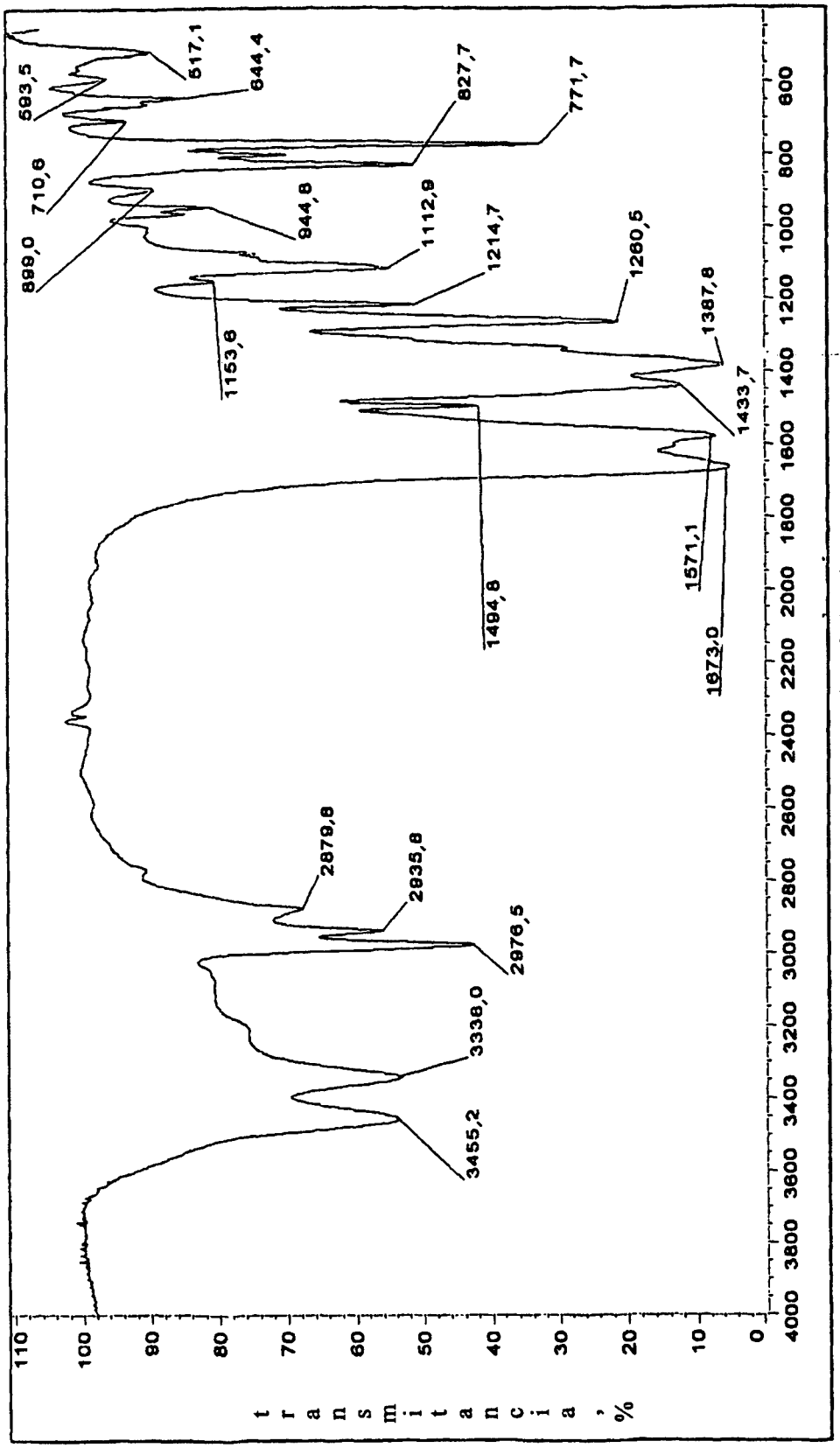


Figura 5

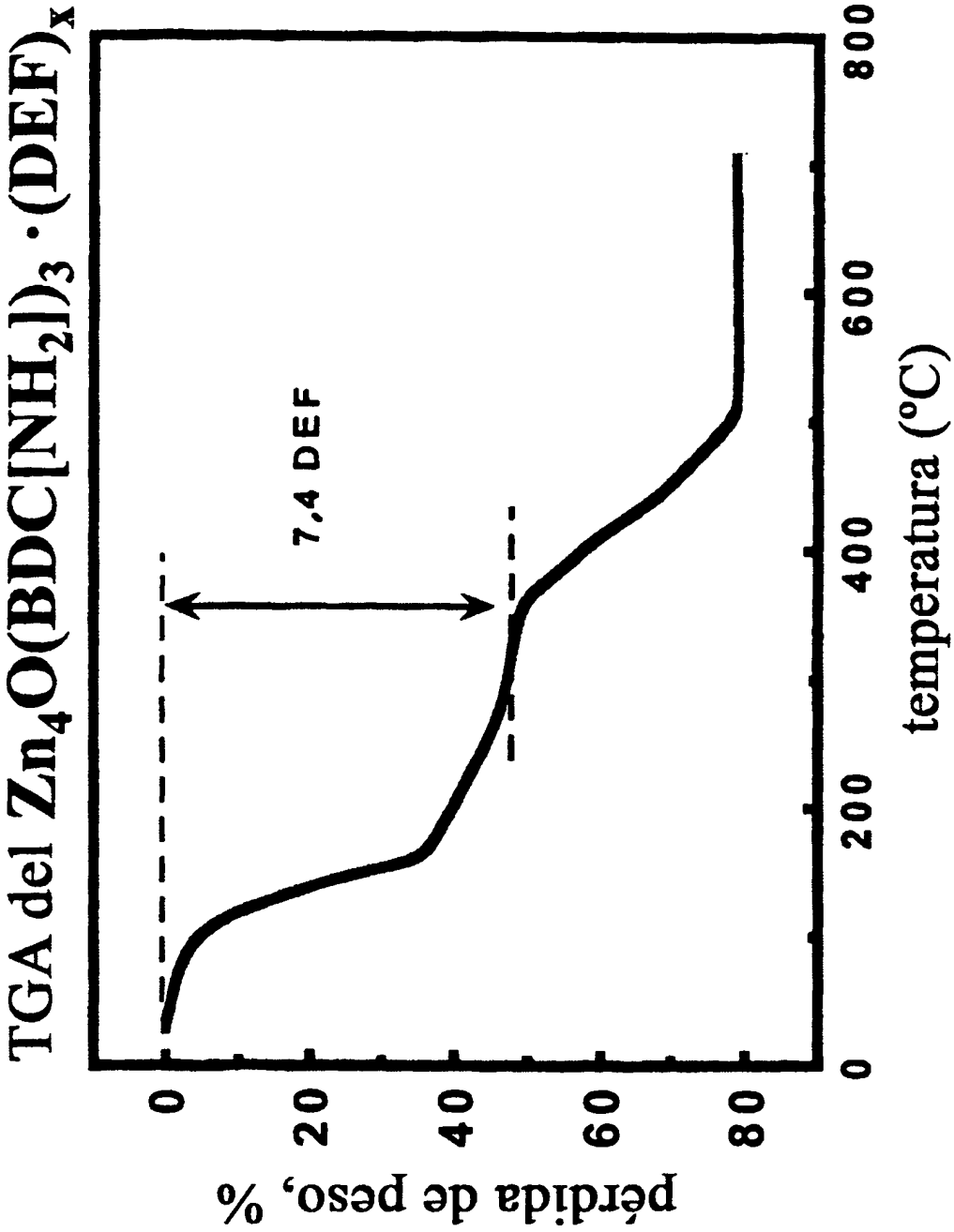

TGA del $Zn_4O(BDC[NH_2])_3 \cdot (DEF)_x$
7,4 DEF
pérdida de peso, %
0
20
40
60
80
0
200
400
600
800
temperatura (°C)

Figura 6

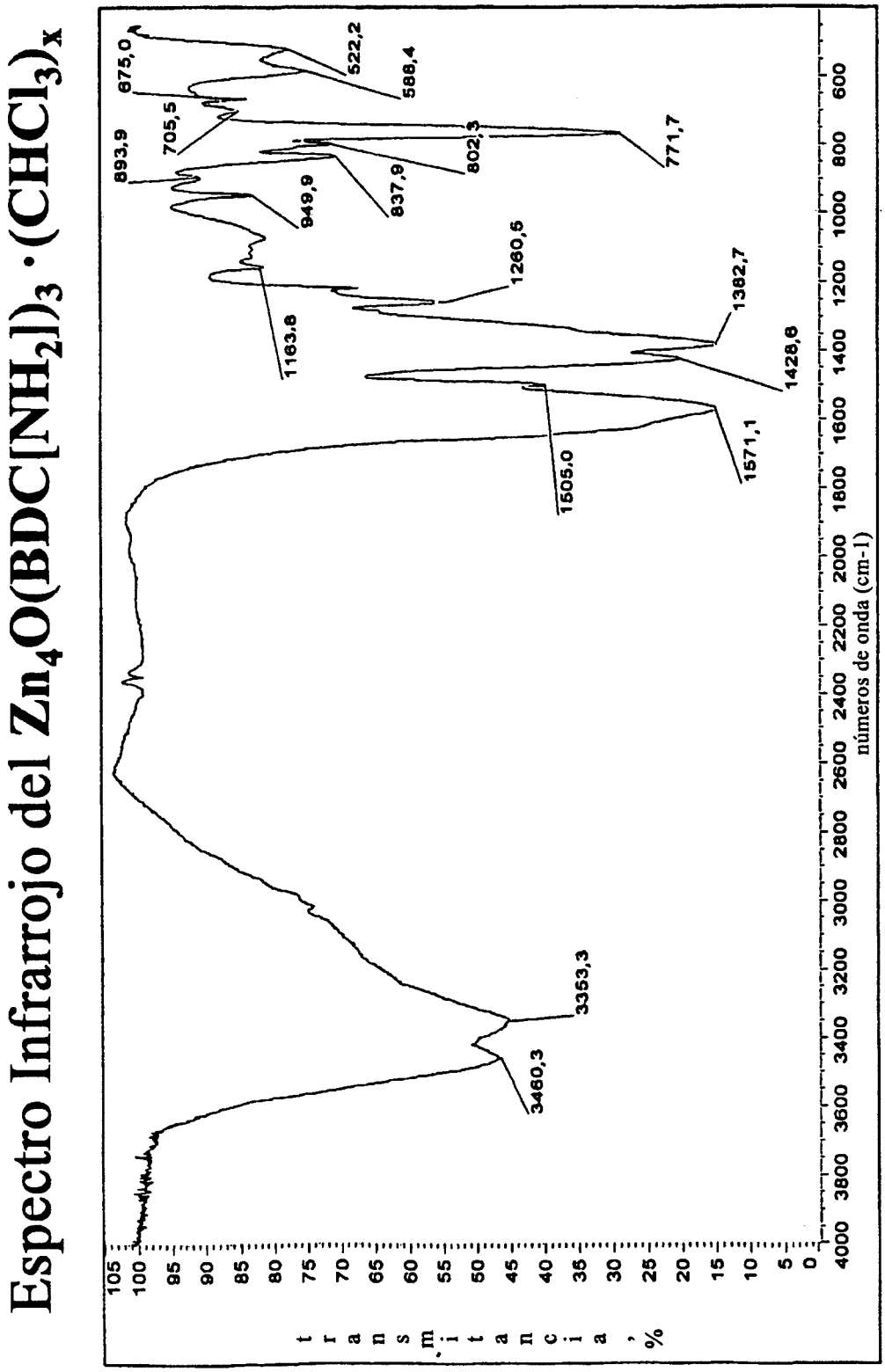

Espectro Infrarrojo del $Zn_4O(BDC[NH_2])_3 \cdot (CHCl_3)_x$
transmitancia, %
números de onda (cm-1)
3460,3
3353,3
1571,1
1505,0
1428,8
1382,7
1260,6
1163,8
949,9
893,9
837,9
802,3
771,7
705,5
675,0
588,4
522,2

Figura 7

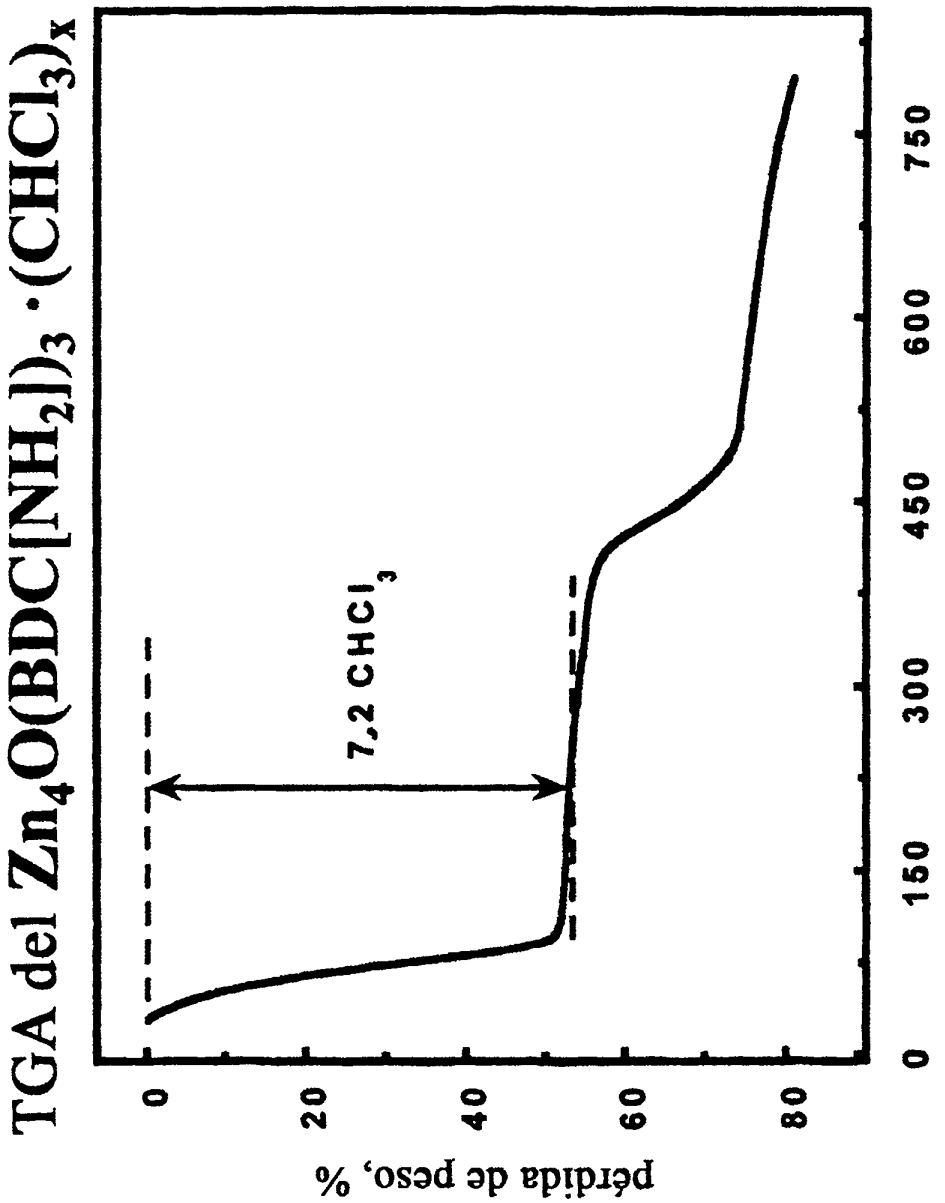

TGA del $Zn_4O(BDC[NH_2])_3 \cdot (CHCl_3)_x$
pérdida de peso, %
0
20
40
60
80
7,2 $CHCl_3$
0
150
300
450
600
750
temperatura (ºC)

Figura 8

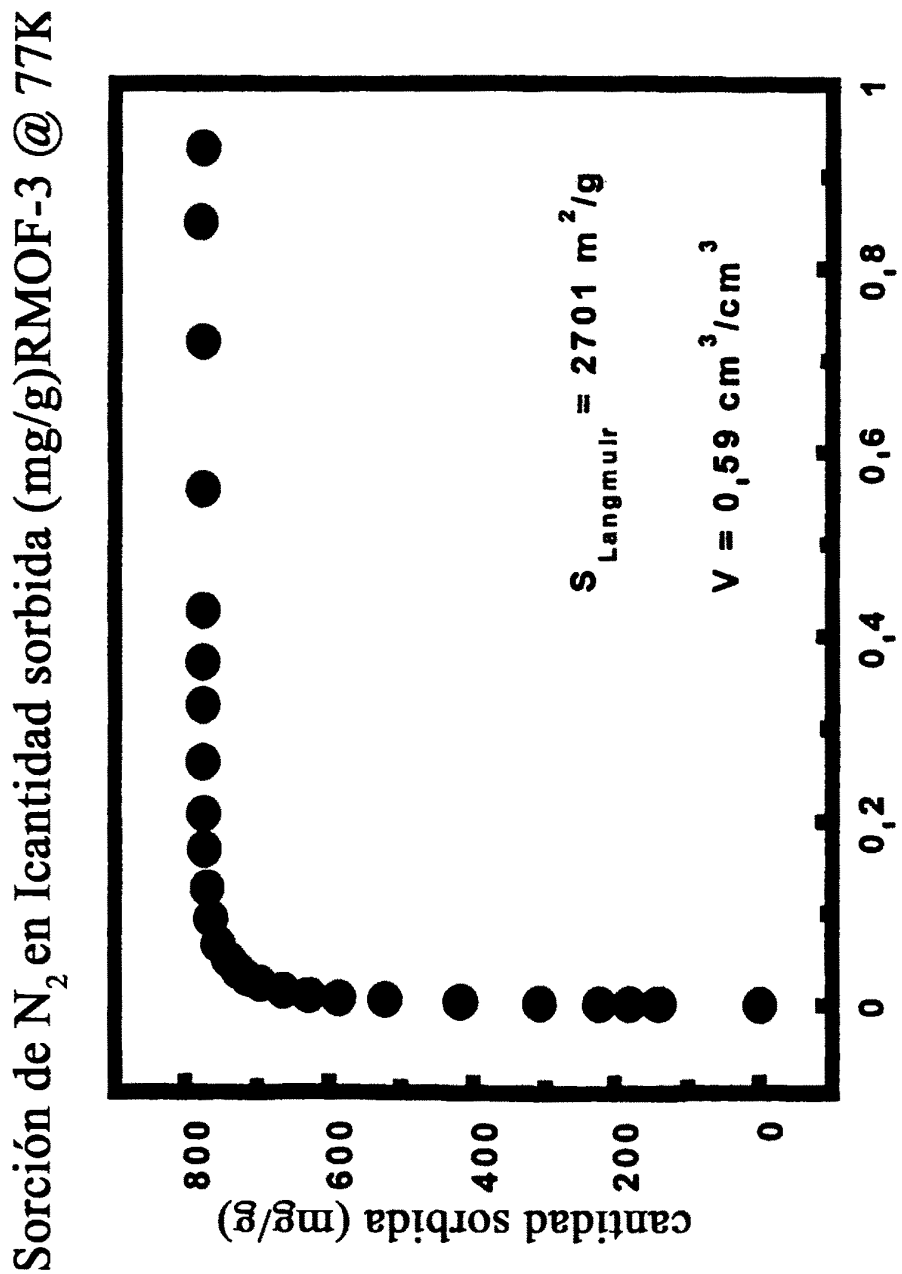

Sorción de N_2 en Icantidad sorbida (mg/g)RMOF-3 @ 77K
cantidad sorbida (mg/g)
0
200
400
600
800
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
P/P0
$S_{Langmuir}$ = 2701 m^2/g
V = 0,59 cm^3/cm^3

Figura 9

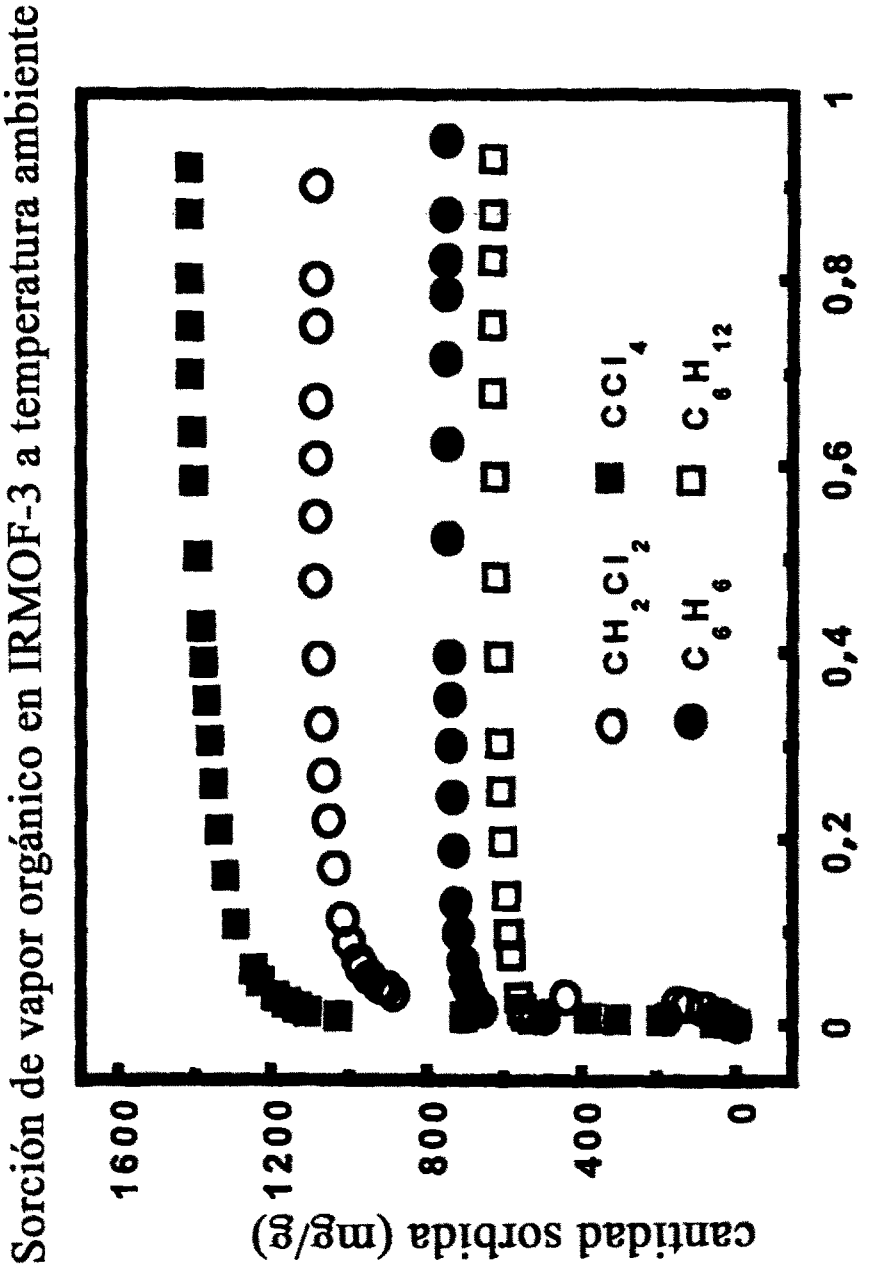
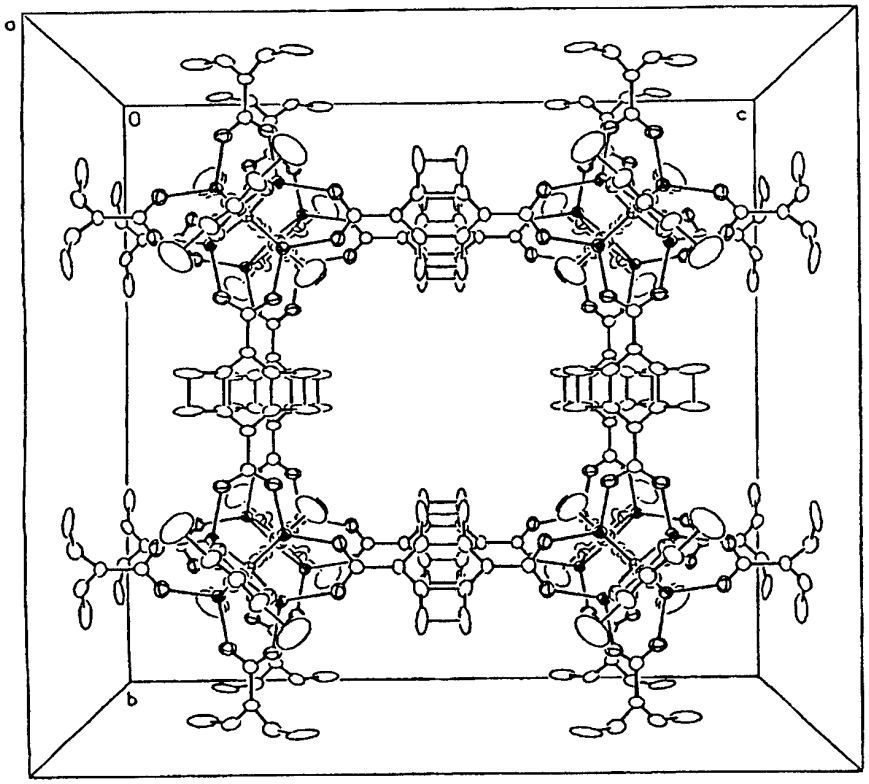
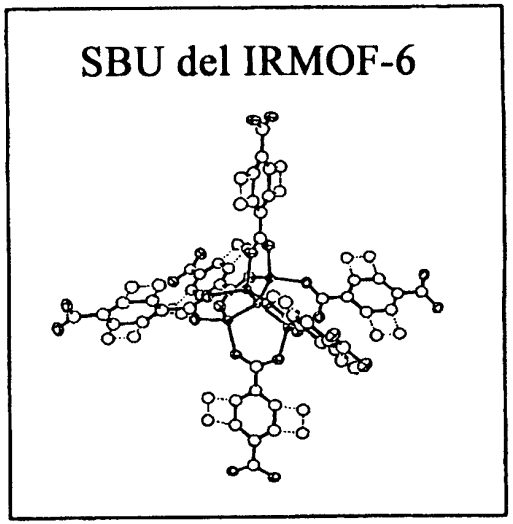

Sorción de vapor orgánico en IRMOF-3 a temperatura ambiente
cantidad sorbida (mg/g)
1600
1200
800
400
0
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
P/P0
CH2Cl2
CCl4
C6H6
C6H12

Figura 10

Estructura del cristal del IRMOF-6





datos del cristal

cúbico, Fm-3m

a = 25,8421(15) Å

V = 17257,7(17) Å^3

R1 = 0,1366 [I > 2σ(I)]

wR2 = 0,5067

(todos los datos)

Figura 11

ES 2 269 761 T3

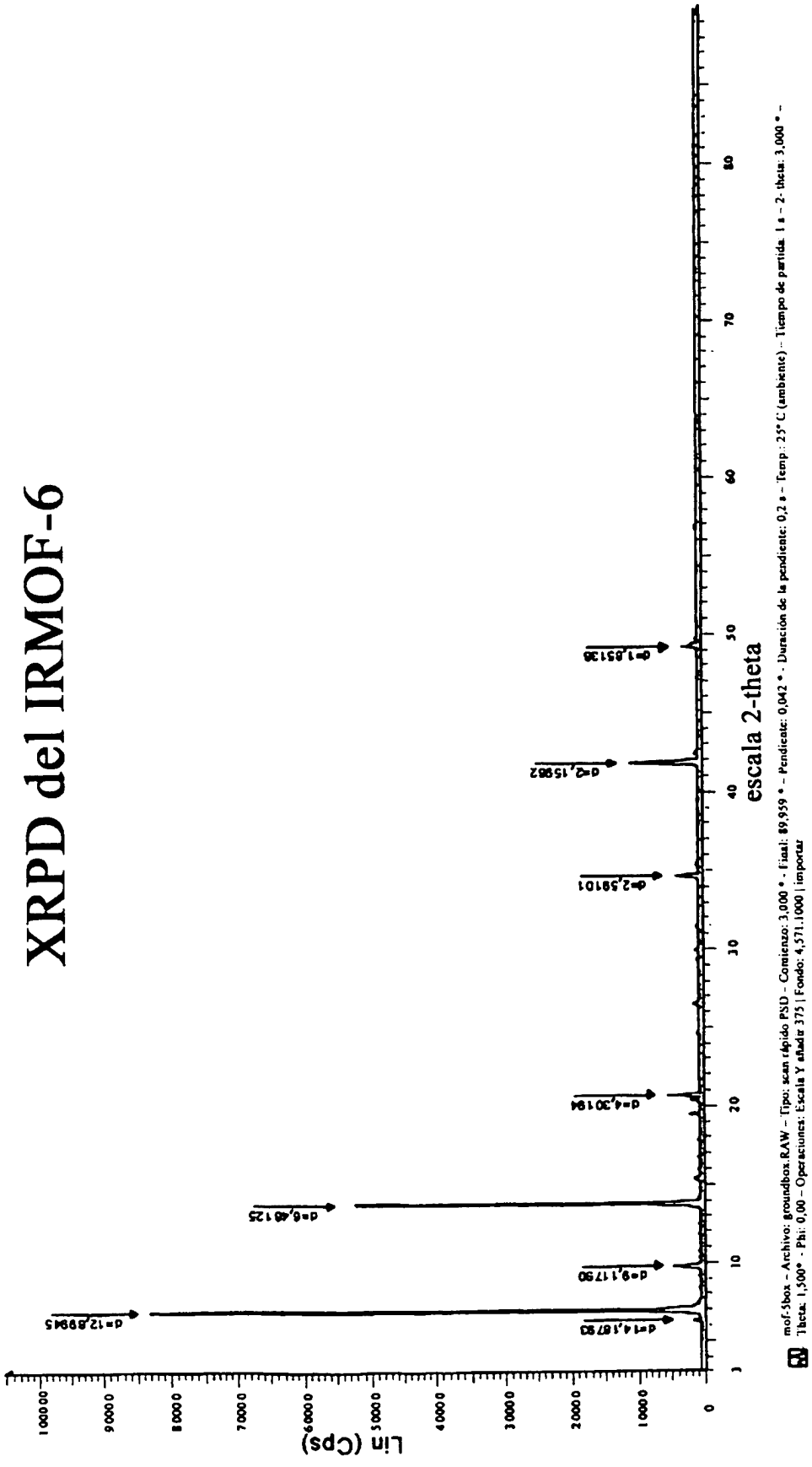

XRPD del IRMOF-6
Lin (Cps)
escala 2-theta
d=12,89845
d=14,18780
d=9,11790
d=6,46125
d=4,30194
d=2,59101
d=2,15862
d=1,85136
mof-5box – Archivo: groundbox.RAW – Tipo: scan rápido PSD – Comienzo: 3,000 ° - Final: 89,959 ° – Pendiente: 0,042 ° - Duración de la pendiente: 0,2 s – Temp.: 25° C (ambiente) – Tiempo de partida: 1 s – 2- theta: 3,000 ° – Theta: 1,500° - Phi: 0,00 – Operaciones: Escala Y añadir 375 | Fondo: 4,571,1000 | importar

Figura 12a

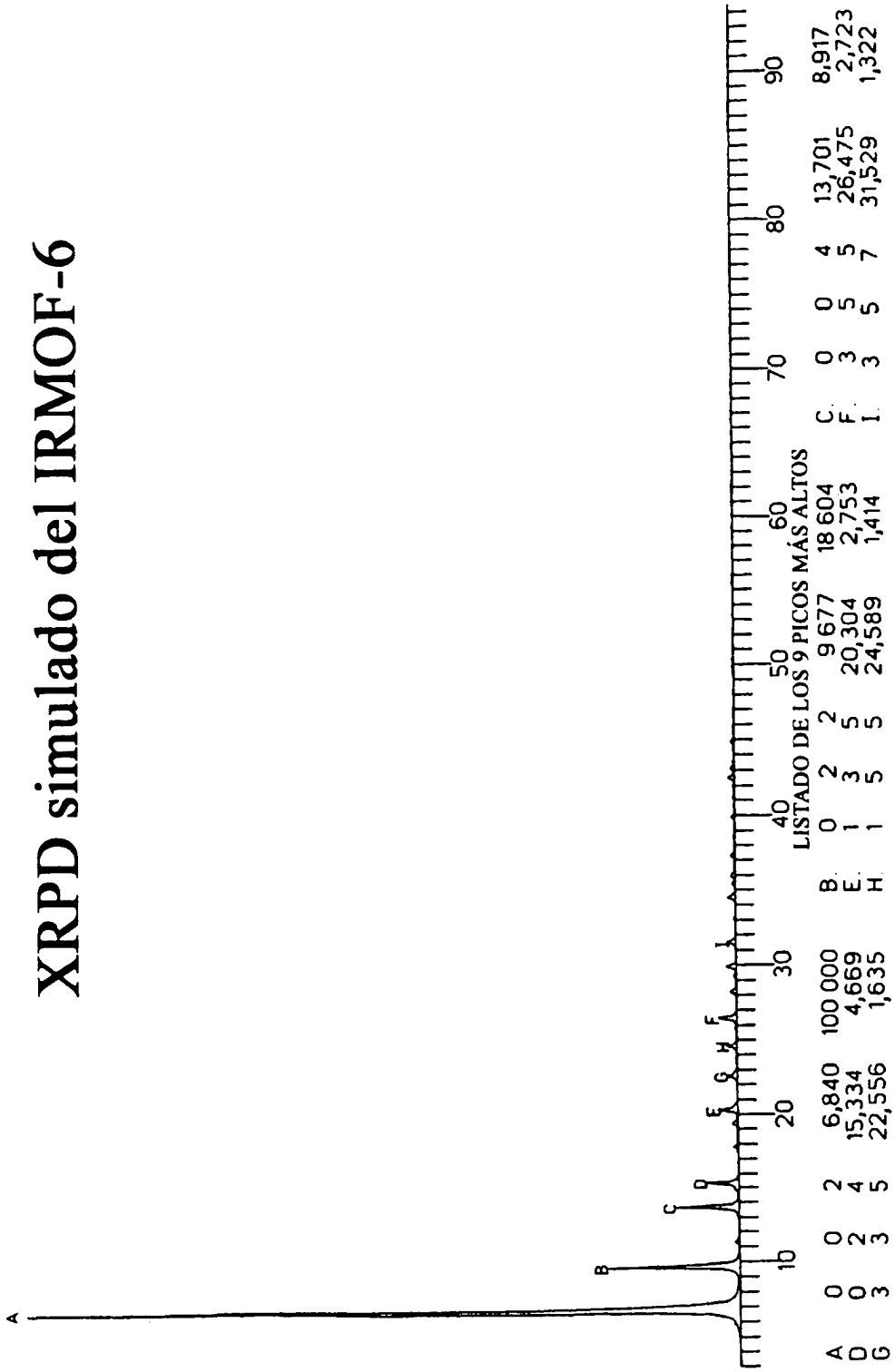

XRPD simulado del IRMOF-6
LISTADO DE LOS 9 PICOS MÁS ALTOS
A 0 0 2 6,840 100 000 B 0 2 2 9 677 18 604 C 0 0 4 13,701 8,917
D 0 2 4 15,334 4,669 E 1 3 5 20,304 2,753 F 3 5 5 26,475 2,723
G 3 3 5 22,556 1,635 H 1 5 5 24,589 1,414 I 3 5 7 31,529 1,322
10
20
30
40
50
60
70
80
90
A
B
C
D
E
G
H
F
I

Figura 12b

Espectro Infrarrojo del IRMOF-6

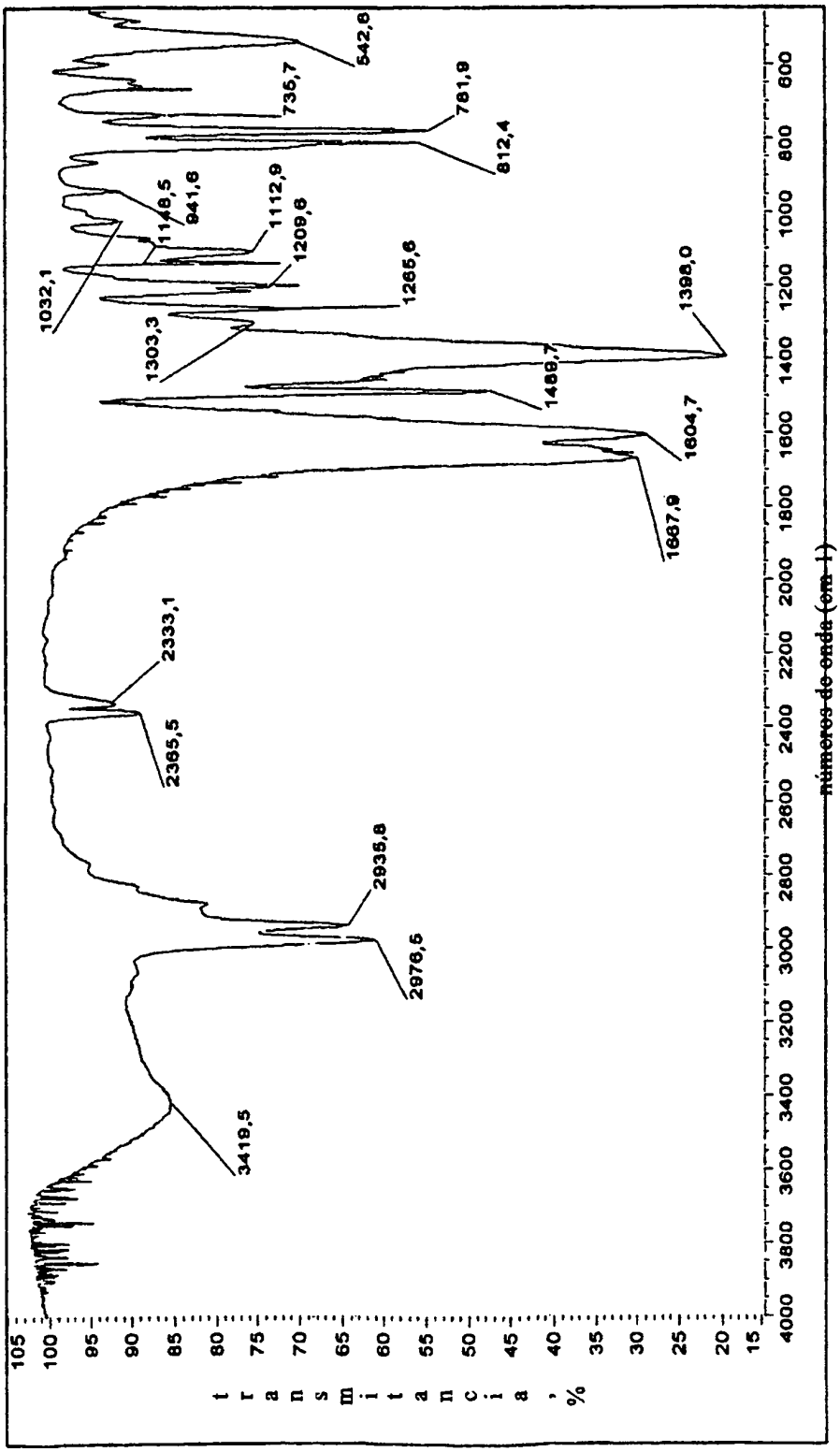


Figura 13

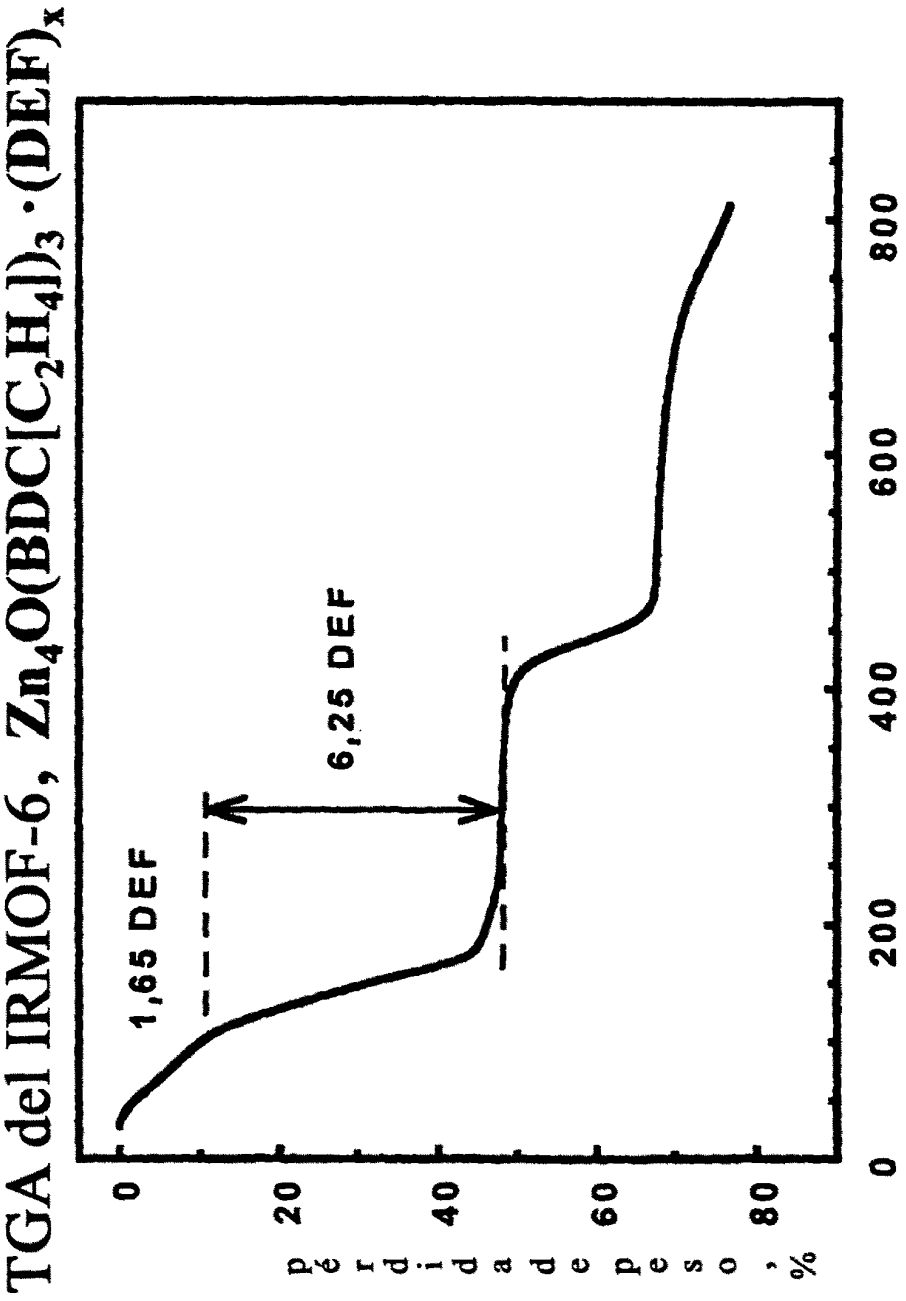

TGA del IRMOF-6, $Zn_4O(BDC[C_2H_4])_3 \cdot (DEF)_x$
1,65 DEF
6,25 DEF
pérdida de peso - %
0
20
40
60
80
0
200
400
600
800
temperatura (°c)

Figura 14

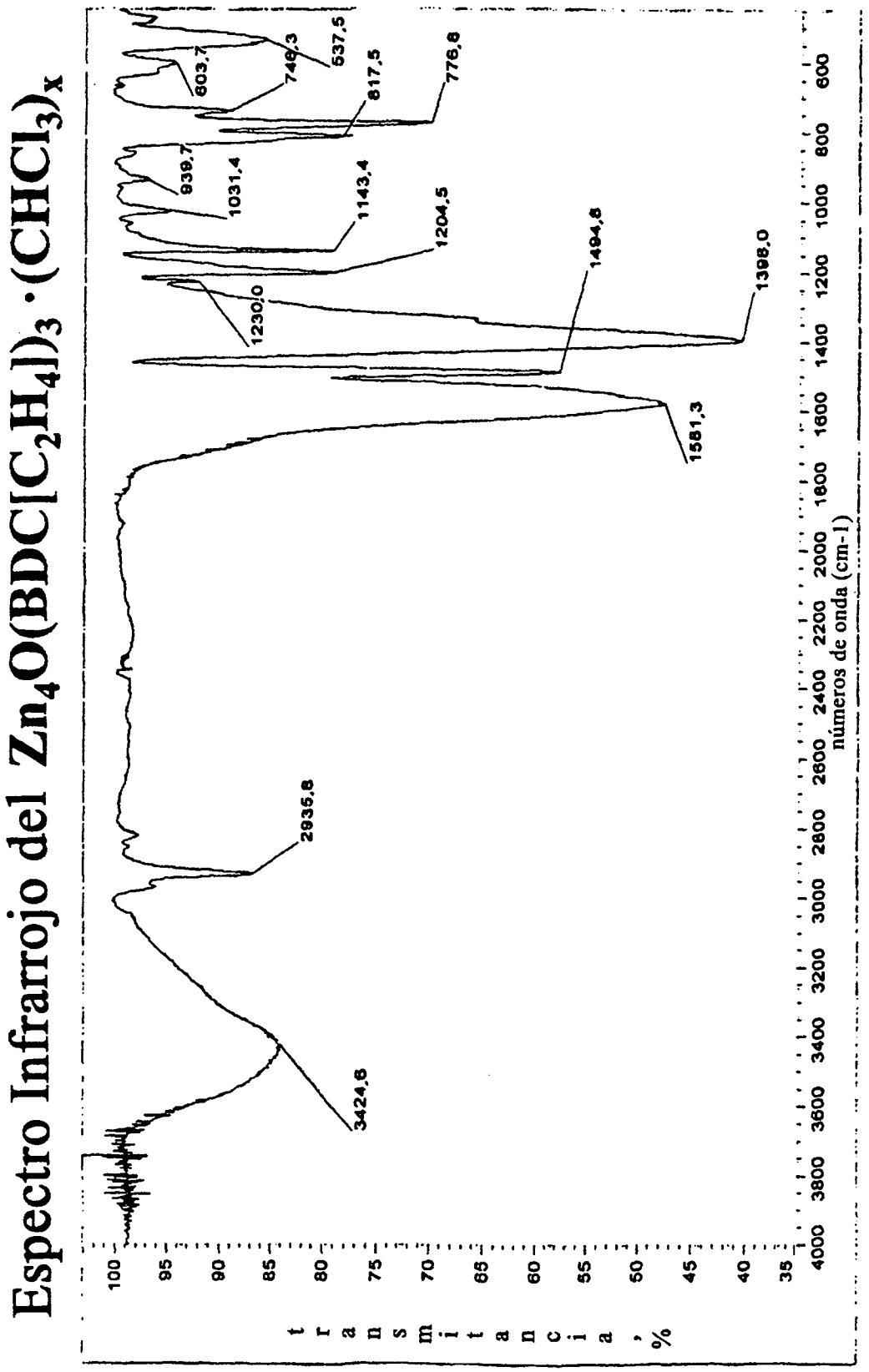

Espectro Infrarrojo del $Zn_4O(BDC[C_2H_4])_3 \cdot (CHCl_3)_x$
transmitancia, %
números de onda (cm-1)
3424,6
2935,8
1581,3
1494,8
1398,0
1230,0
1204,5
1143,4
1031,4
939,7
817,5
776,8
749,3
603,7
537,5

Figura 15

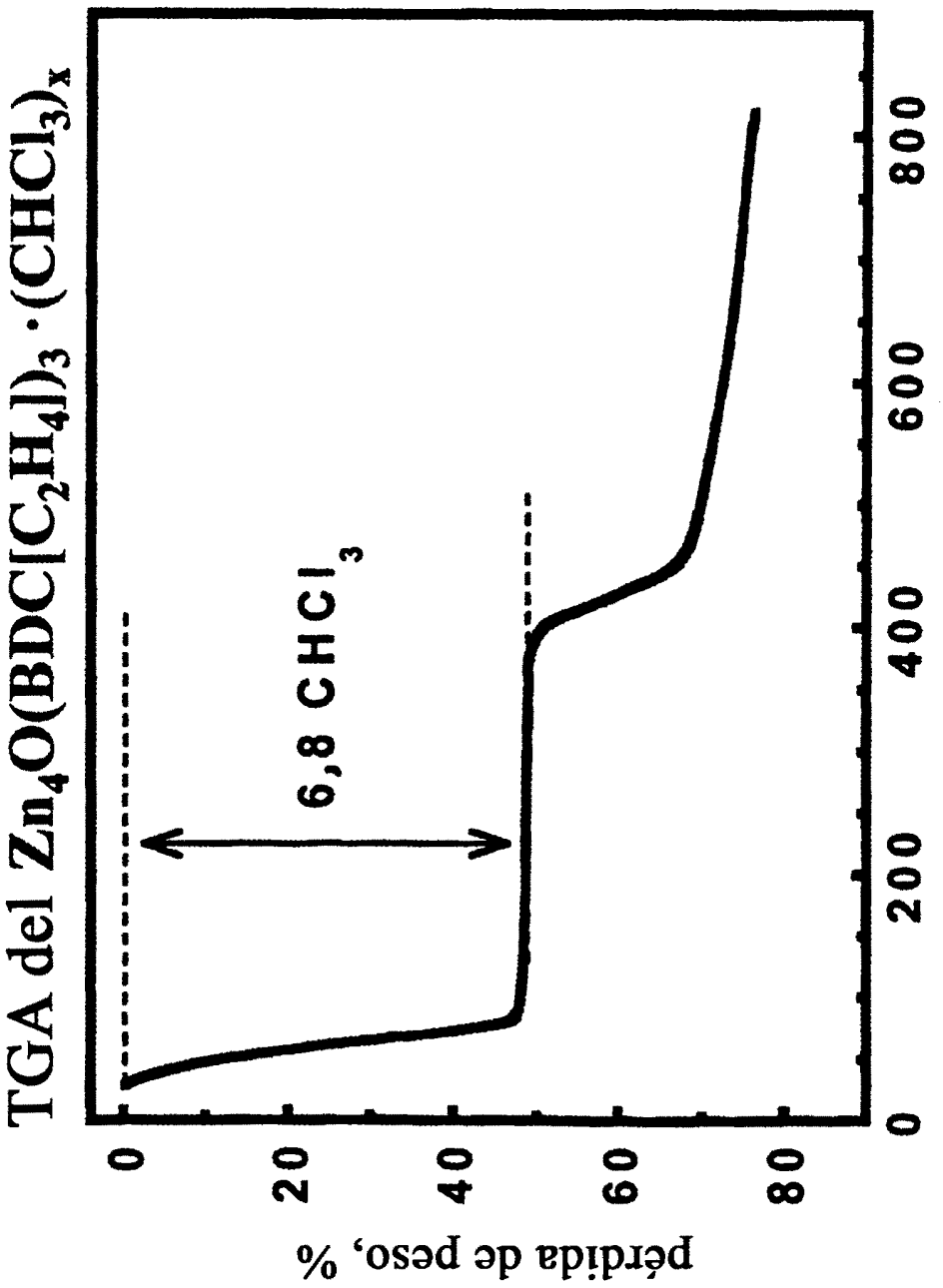

TGA del $Zn_4O(BDC[C_2H_4])_3 \cdot (CHCl_3)_x$
6,8 $CHCl_3$
pérdida de peso, %
0
20
40
60
80
0
200
400
600
800
temperatura (°C)

Figura 16

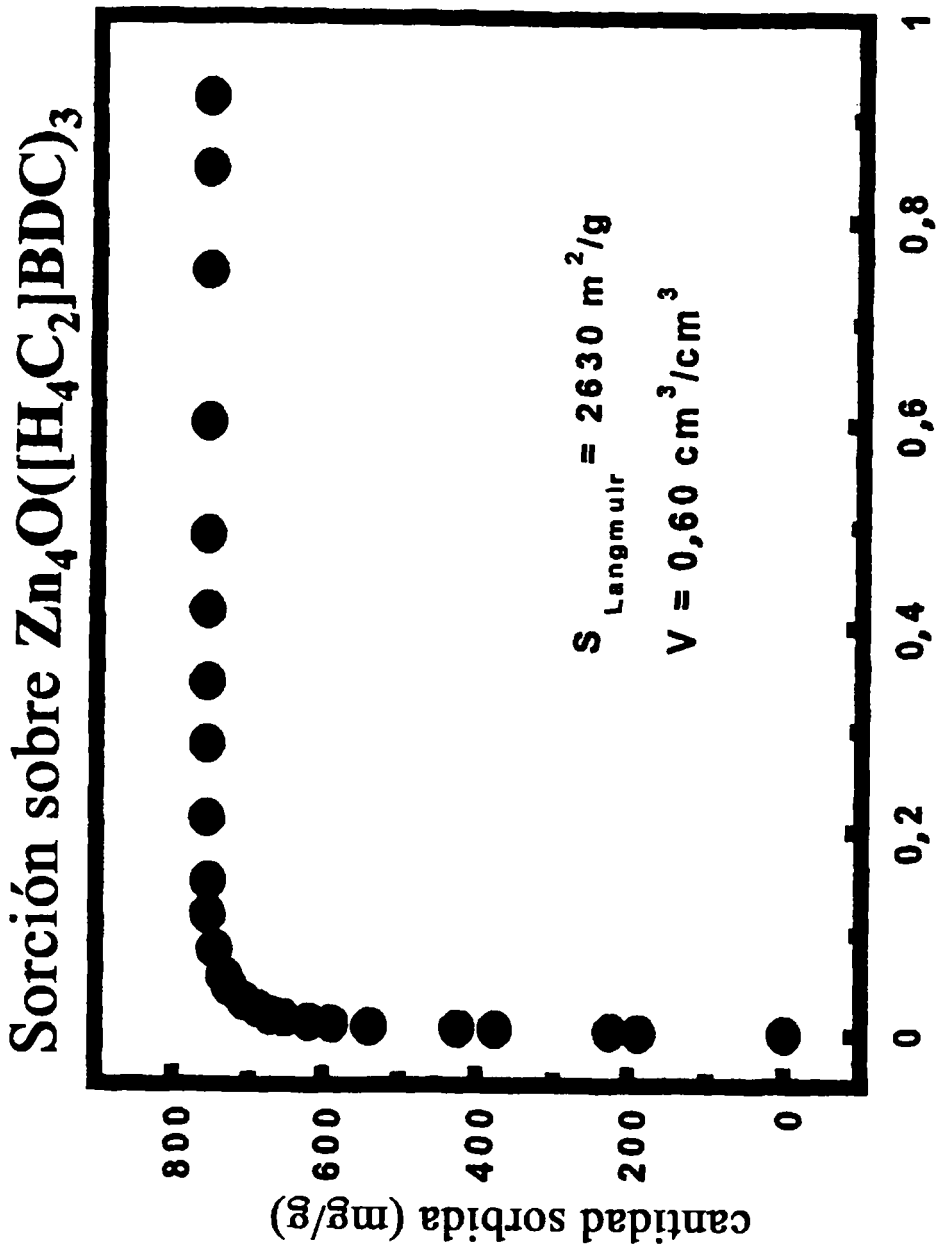

Sorción sobre $Zn_4O([H_4C_2]BDC)_3$
$S_{Langmulr}$ = 2630 m^2/g
V = 0,60 cm^3/cm^3
cantidad sorbida (mg/g)
800
600
400
200
0
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
P/P_0

Figura 17

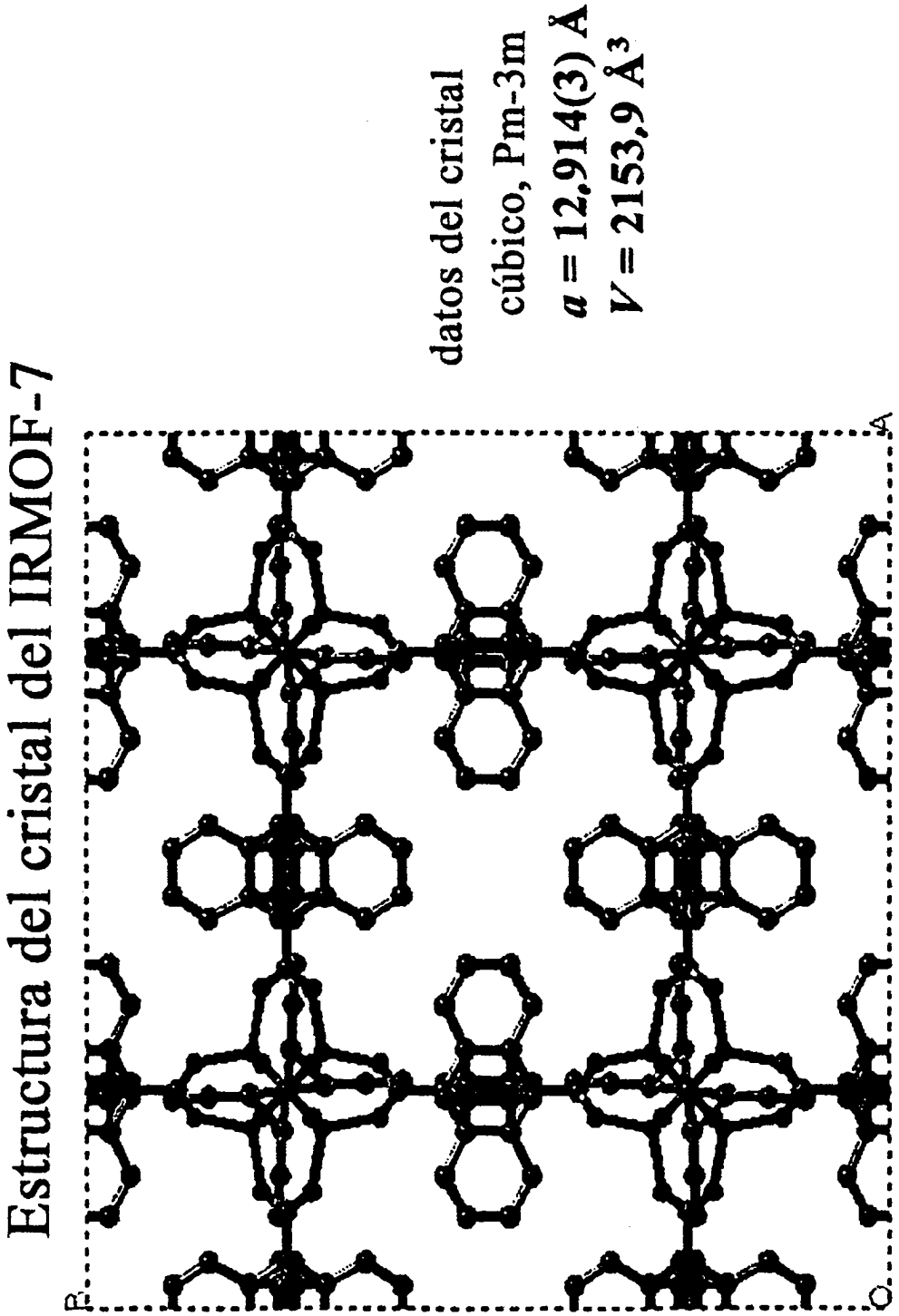

Estructura del cristal del IRMOF-7
datos del cristal
cúbico, Pm-3m
a = 12,914(3) Å
V = 2153,9 Å3
B
A
O

Figura 18

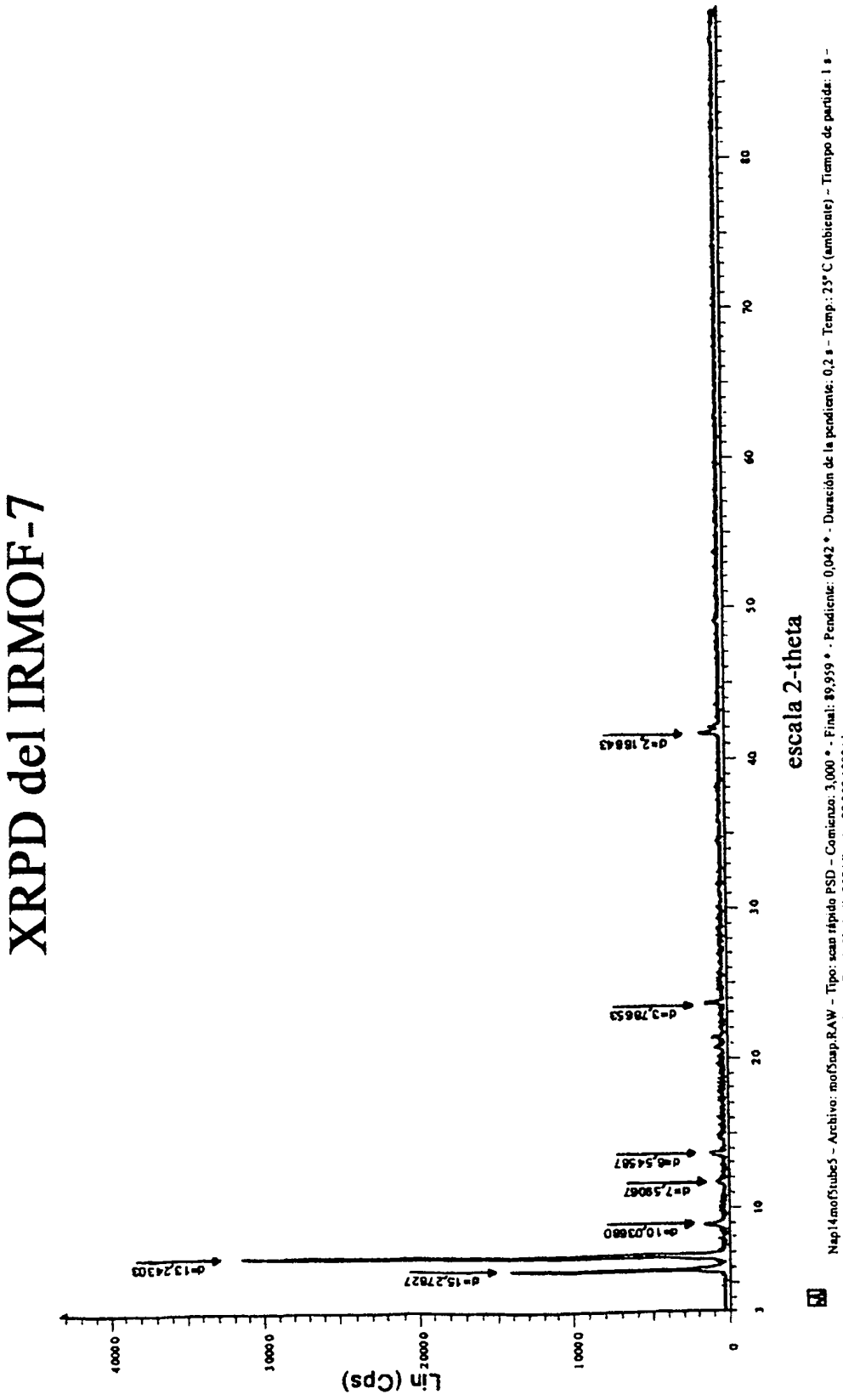

XRPD del IRMOF-7
Lin (Cps)
escala 2-theta
d=13,24303
d=15,27827
d=10,07660
d=7,49067
d=6,54567
d=3,78653
d=2,16843
Nap14mof5tube5 - Archivo: mof5nap.RAW - Tipo: scan rápido PSD - Comienzo: 3,000 ° - Final: 89,959 ° - Pendiente: 0,042 ° - Duración de la pendiente: 0,2 s - Temp.: 25° C (ambiente) - Tiempo de partida: 1 s - 2- theta: 3,000 ° - Theta: 1,500 ° - Operaciones: Escala Y añadir 250 | Fondo: 28,303,1000 | importar

Figura 19a

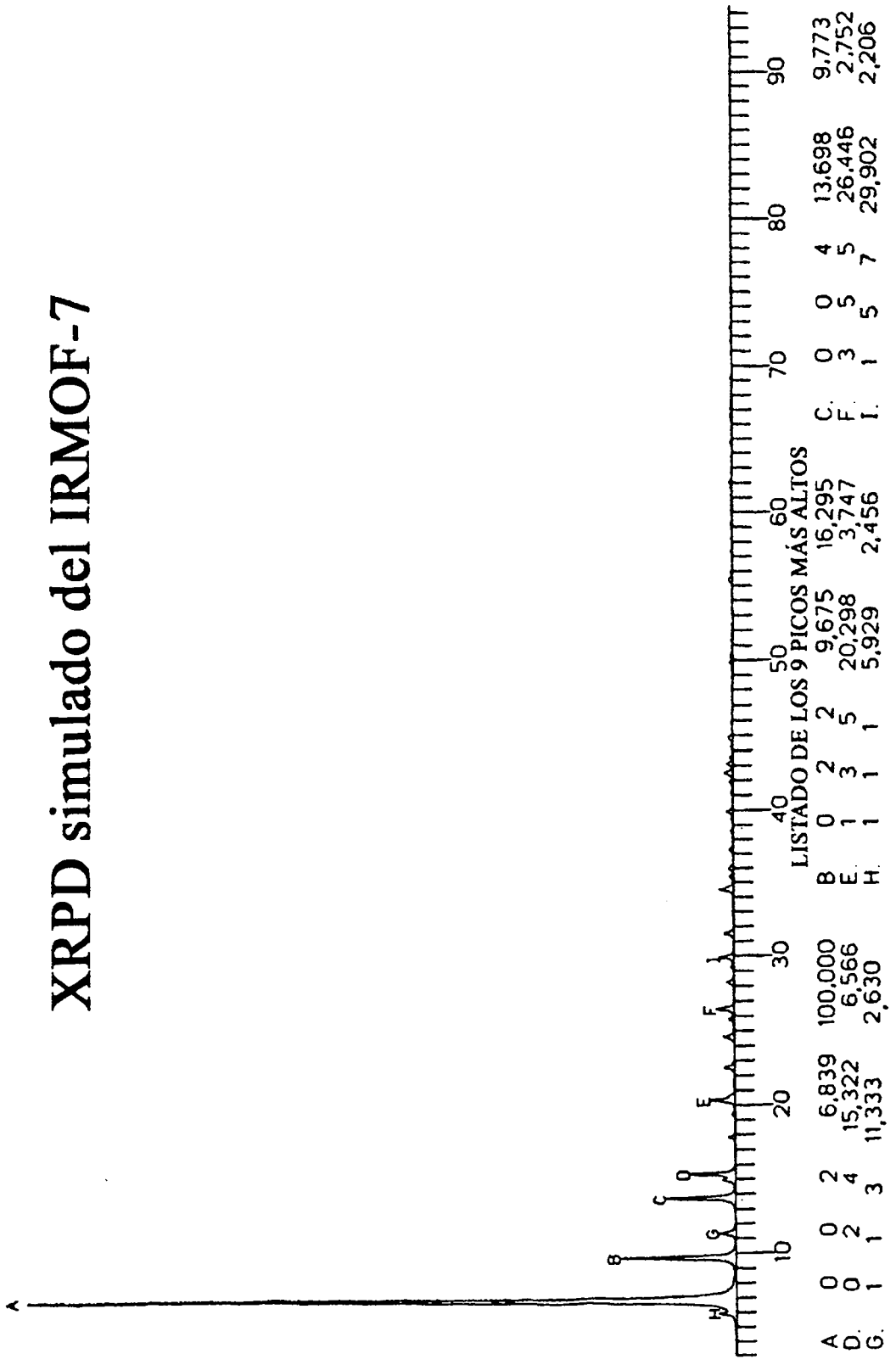

XRPD simulado del IRMOF-7
LISTADO DE LOS 9 PICOS MÁS ALTOS
A 0 0 0 2 6,839 100,000 B 0 2 2 9,675 16,295 C 0 0 4 13,698 9,773
D 0 2 4 15,322 6,566 E 1 3 5 20,298 3,747 F 1 5 7 26,446 2,752
G 1 1 3 11,333 2,630 H 1 1 1 5,929 2,456 I 1 5 5 29,902 2,206
10
20
30
40
50
60
70
80
90

Figura 19b

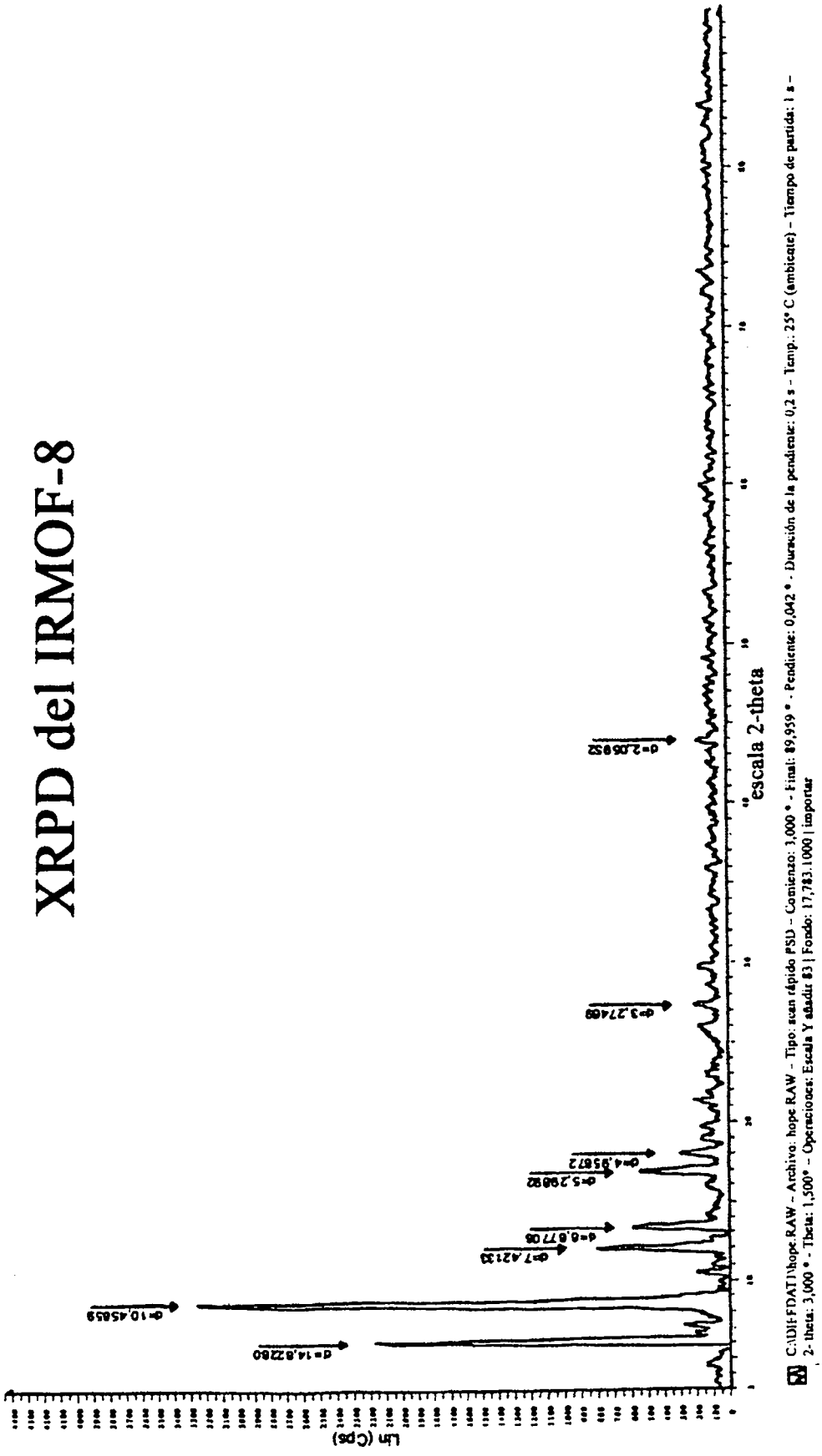
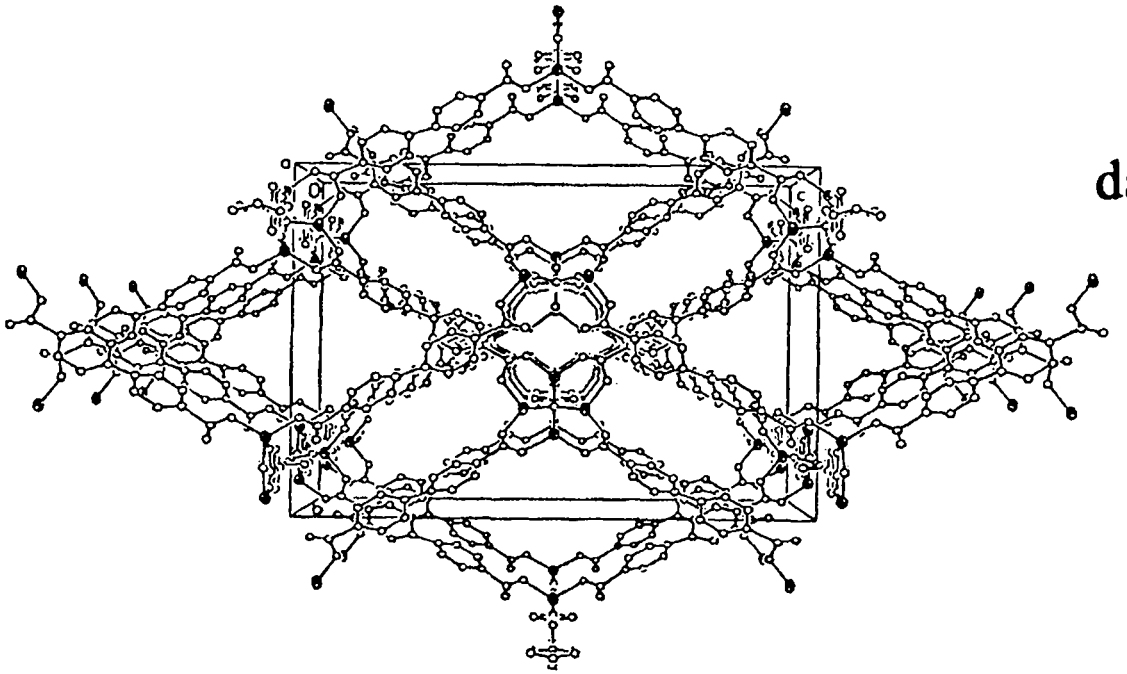

XRPD del IRMOF-8
Lin (Cps)
escala 2-theta
d=10,45859
d=14,82280
d=7,42133
d=6,87708
d=5,29582
d=4,95872
d=3,27408
d=2,06852
C:\DIFFDAT\hope.RAW - Archivo: hope RAW - Tipo: scan rápido PSD - Comienzo: 3,000 ° - Final: 89,959 ° - Pendiente: 0,042 ° - Duración de la pendiente: 0,2 s - Temp.: 25° C (ambiente) - Tiempo de partida: 1 s - 2-theta: 3,000 ° - Theta: 1,500 ° - Operaciones: Escala Y añadir 83 | Fondo: 17,783,1000 | importar

Figura 20

Estructura del cristal del IRMOF-9



datos del cristal
ortorrómbica, *Pnnm*
a = 17,128(4) Å
b = 20,001(4) Å
c = 27,305(6) Å
V = 9354(4) Å^3
R1 = 0,1625 [I > 2σ(I)]
wR2 = 0,4304
(todos los datos)

Figura 21

ES 2 269 761 T3

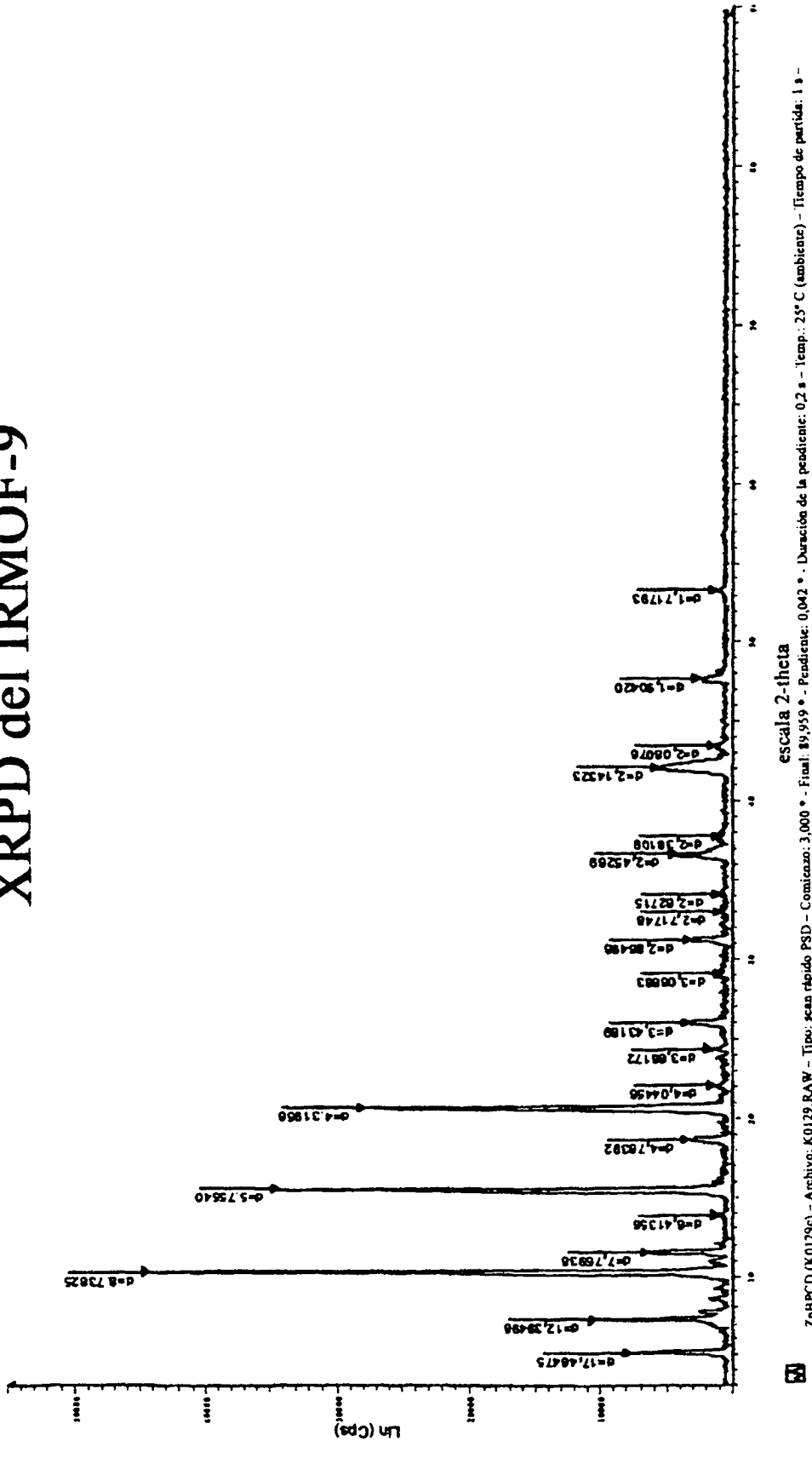

XRPD del IRMOF-9
Lin (Cps)
escala 2-theta
d=17,46475
d=12,38456
d=8,73825
d=7,76936
d=6,41356
d=5,75540
d=4,70382
d=4,31868
d=4,04456
d=3,88172
d=3,43188
d=3,06883
d=2,88486
d=2,77148
d=2,62715
d=2,45269
d=2,38108
d=2,14323
d=2,08078
d=1,90420
d=1,71783
ZnBPCD (K0129c) - Archivo: K0129.RAW - Tipo: scan rápido PSD - Comienzo: 3,000 ° - Final: 89,959 ° - Pendiente: 0,042 ° - Duración de la pendiente: 0,2 s - Temp.: 25° C (ambiente) - Tiempo de partida: 1 s -
2- theta: 3,000 ° - Theta: 1,500 ° - Operaciones: Escala Y mul 0,875 |Escala Y añadir 500 | Fondo: 8,128,1000 | importar

Figura 22a

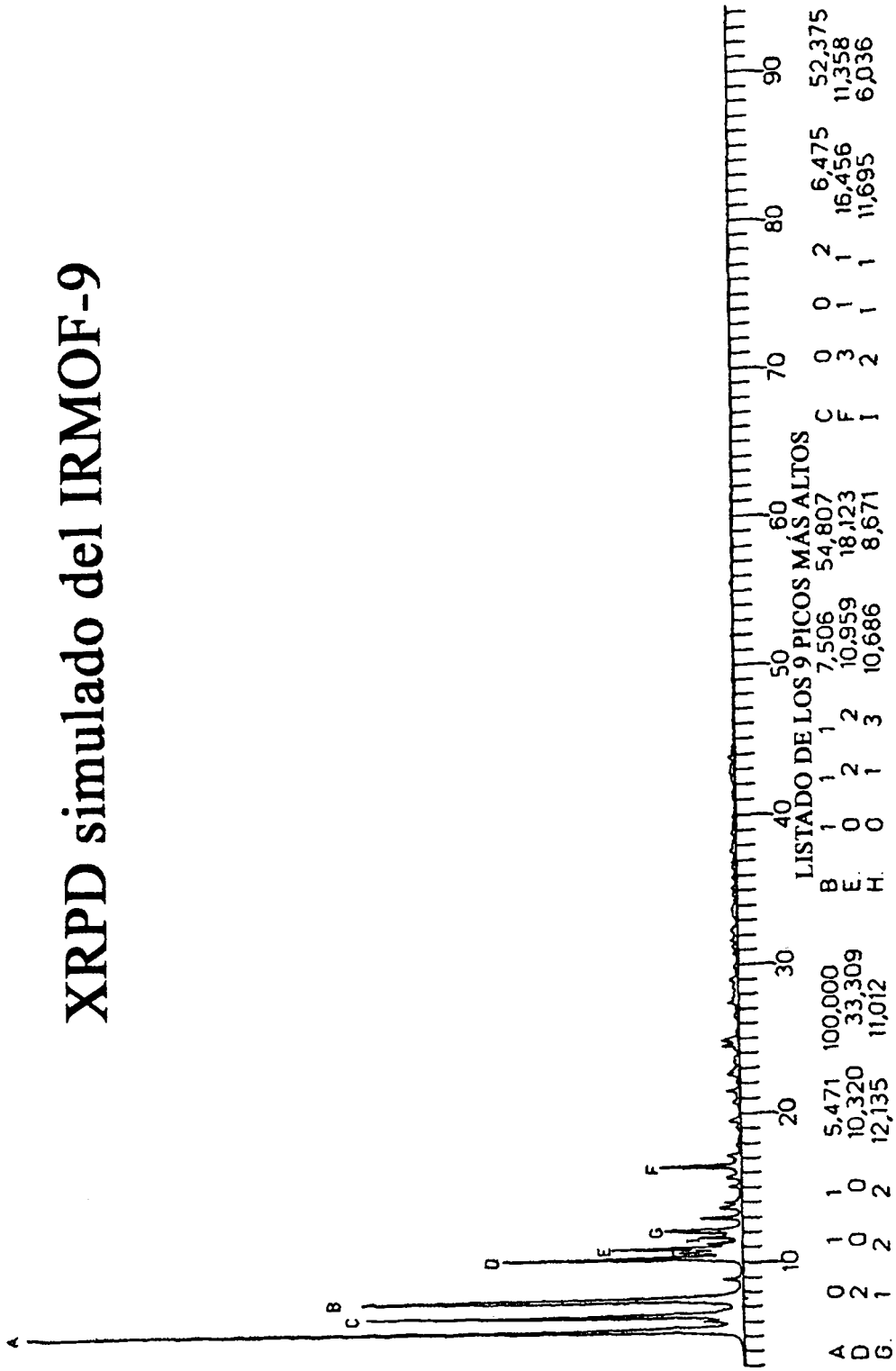

XRPD simulado del IRMOF-9
A
B
C
D
E
F
G
10
20
30
40
50
60
70
80
90
LISTADO DE LOS 9 PICOS MÁS ALTOS
A 0 1 1 5,471 100,000
D 2 0 0 10,320 33,309
G 1 2 2 12,135 11,012
B 1 1 1 7,506 54,807
E 0 2 2 10,959 18,123
H 0 1 3 10,686 8,671
C 0 0 2 6,475 52,375
F 3 1 1 16,456 11,358
1 2 1 1 11,695 6,036

Figura 22b

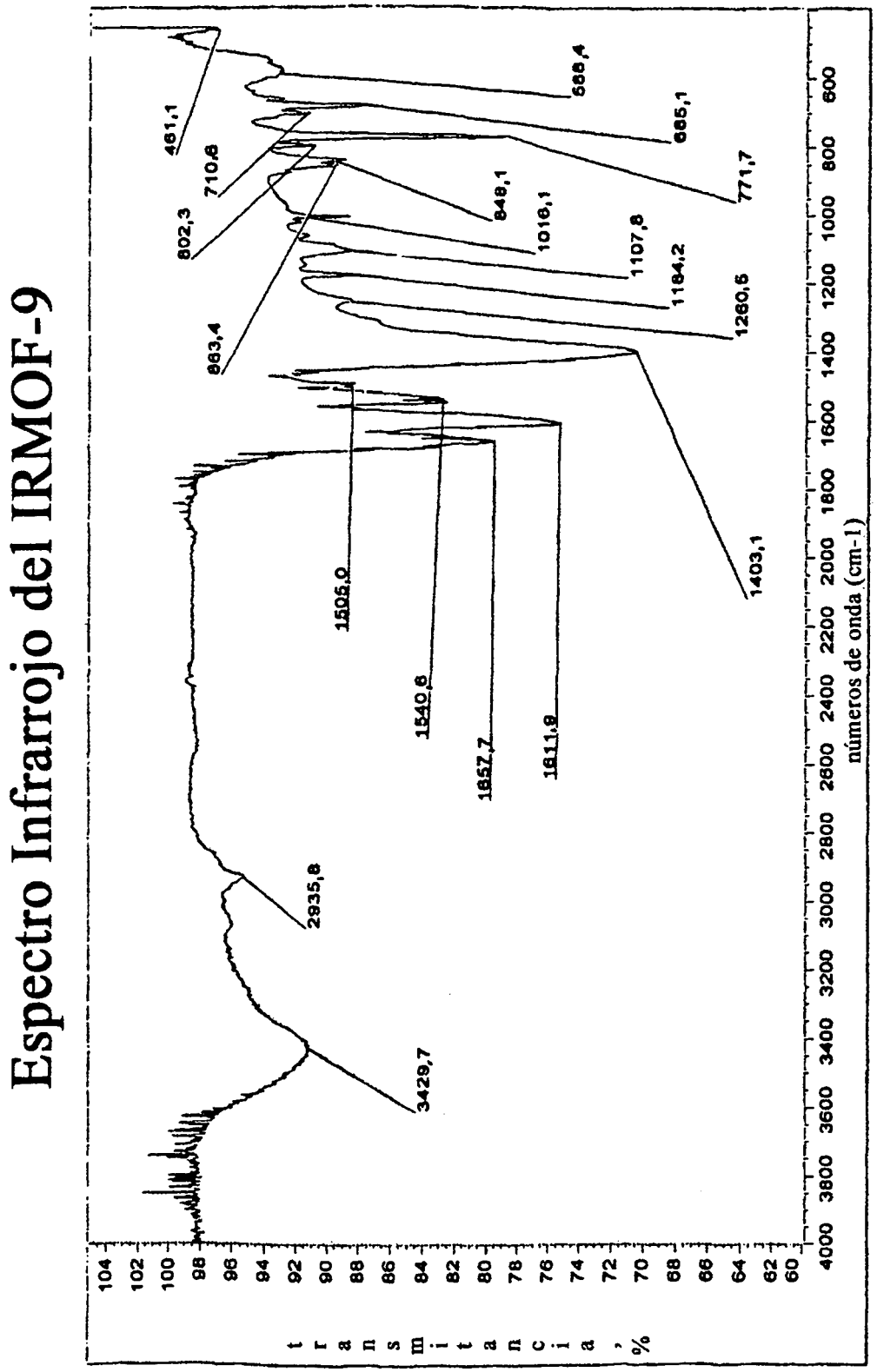
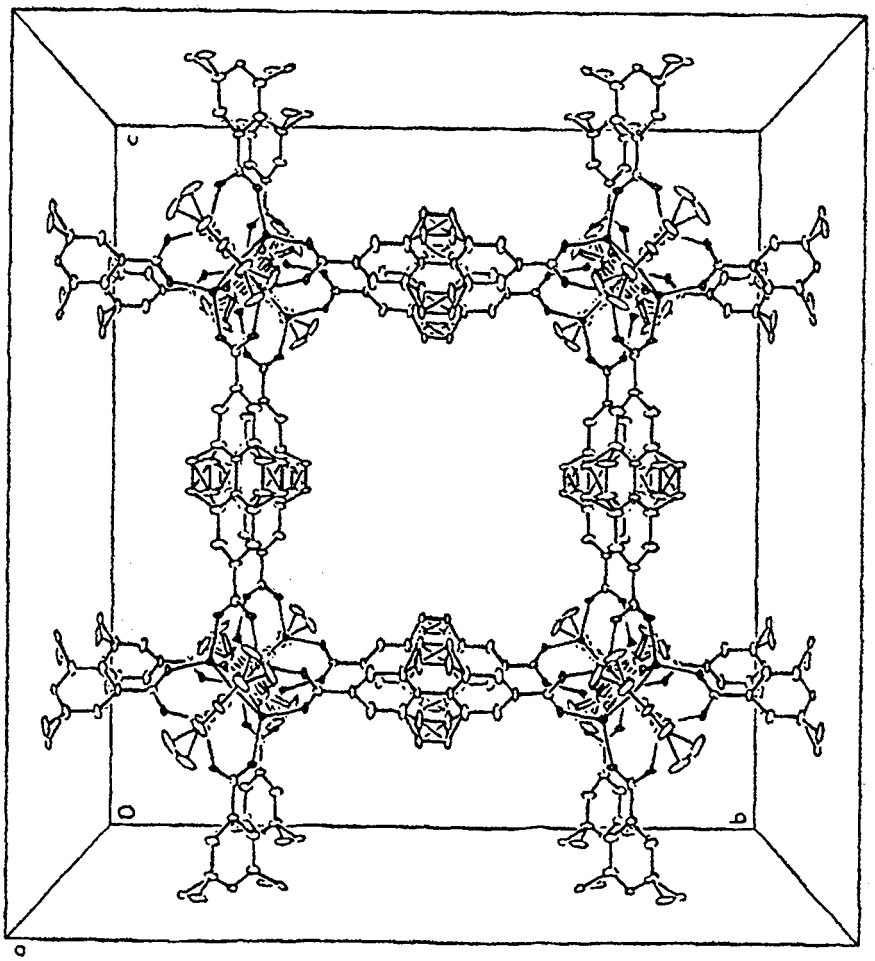

Espectro Infrarrojo del IRMOF-9
transmitancia, %
números de onda (cm-1)
461,1
566,4
665,1
710,8
771,7
802,3
848,1
863,4
1016,1
1107,8
1184,2
1260,5
1403,1
1505,0
1540,6
1657,7
1811,9
2935,8
3429,7

Figura 23

Estructura del cristal del IRMOF-12



datos del cristal
cúbico, *Fm3m*
$a = 34,2807(18)$ Å
$V = 40286(4)$ Å^3
$R1 = 0,1080$ [$I > 2\sigma(I)$]
$wR2 = 0,3875$
(todos los datos)

Figura 24

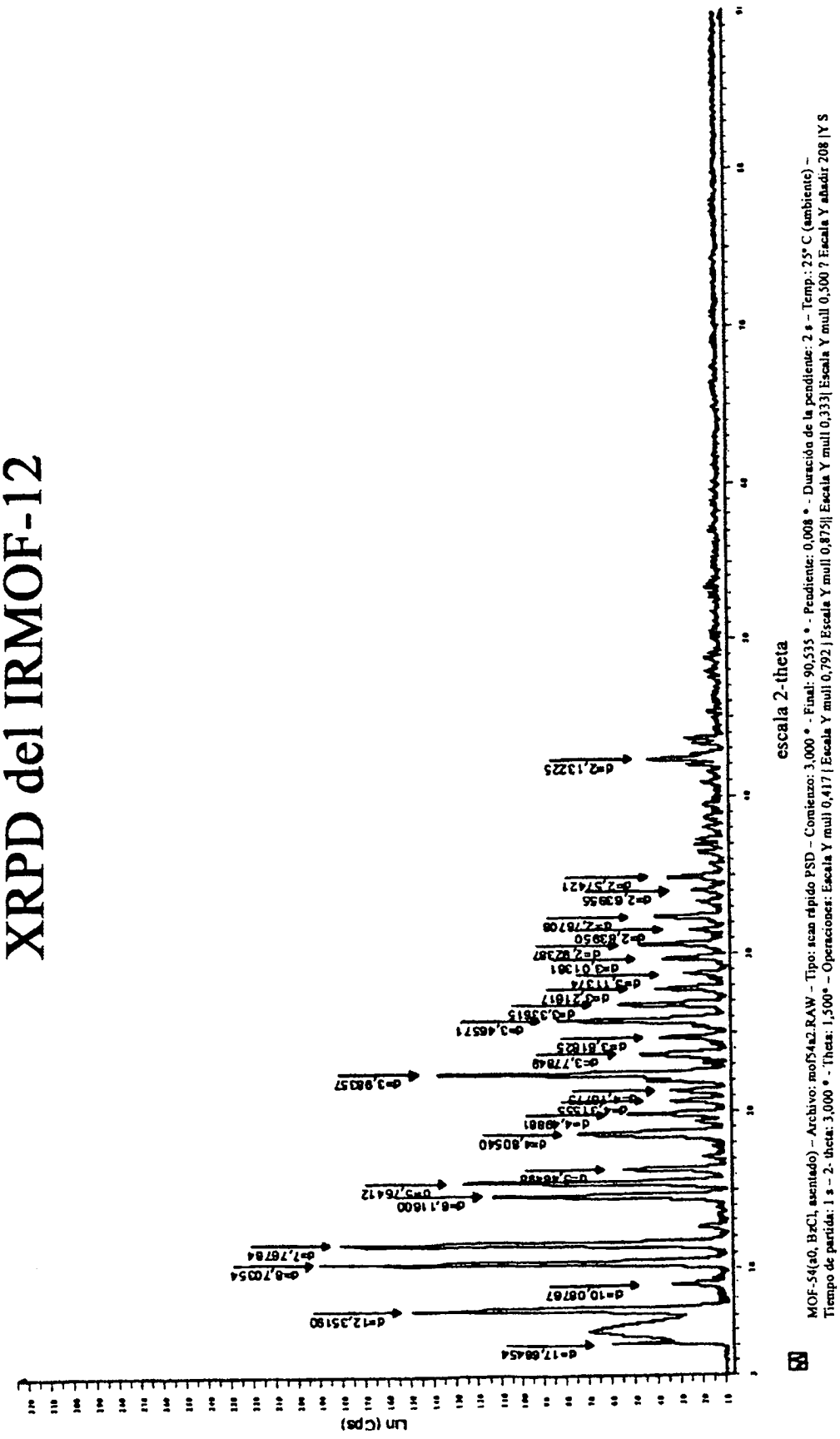

XRPD del IRMOF-12
Lin (Cps)
escala 2-theta
d=17,08454
d=12,35180
d=10,08767
d=8,77354
d=7,76784
d=6,18600
d=5,76412
d=4,80540
d=3,98057
d=3,77849
d=3,46571
d=2,13225
MOF-5(a0, BzCl, asentado) – Archivo: mof54a2.RAW – Tipo: scan rápido PSD – Comienzo: 3,000 ° - Final: 90,535 ° - Pendiente: 0,008 ° - Duración de la pendiente: 2 s – Temp.: 25° C (ambiente) –
Tiempo de parida: 1 s – 2- theta: 3,000 ° - Theta: 1,500° – Operaciones: Escala Y mull 0,417 | Escala Y mull 0,792 | Escala Y mull 0,875|| Escala Y mull 0,333| Escala Y mull 0,500 ? Escala Y añadir 208 | Y S

Figura 25a

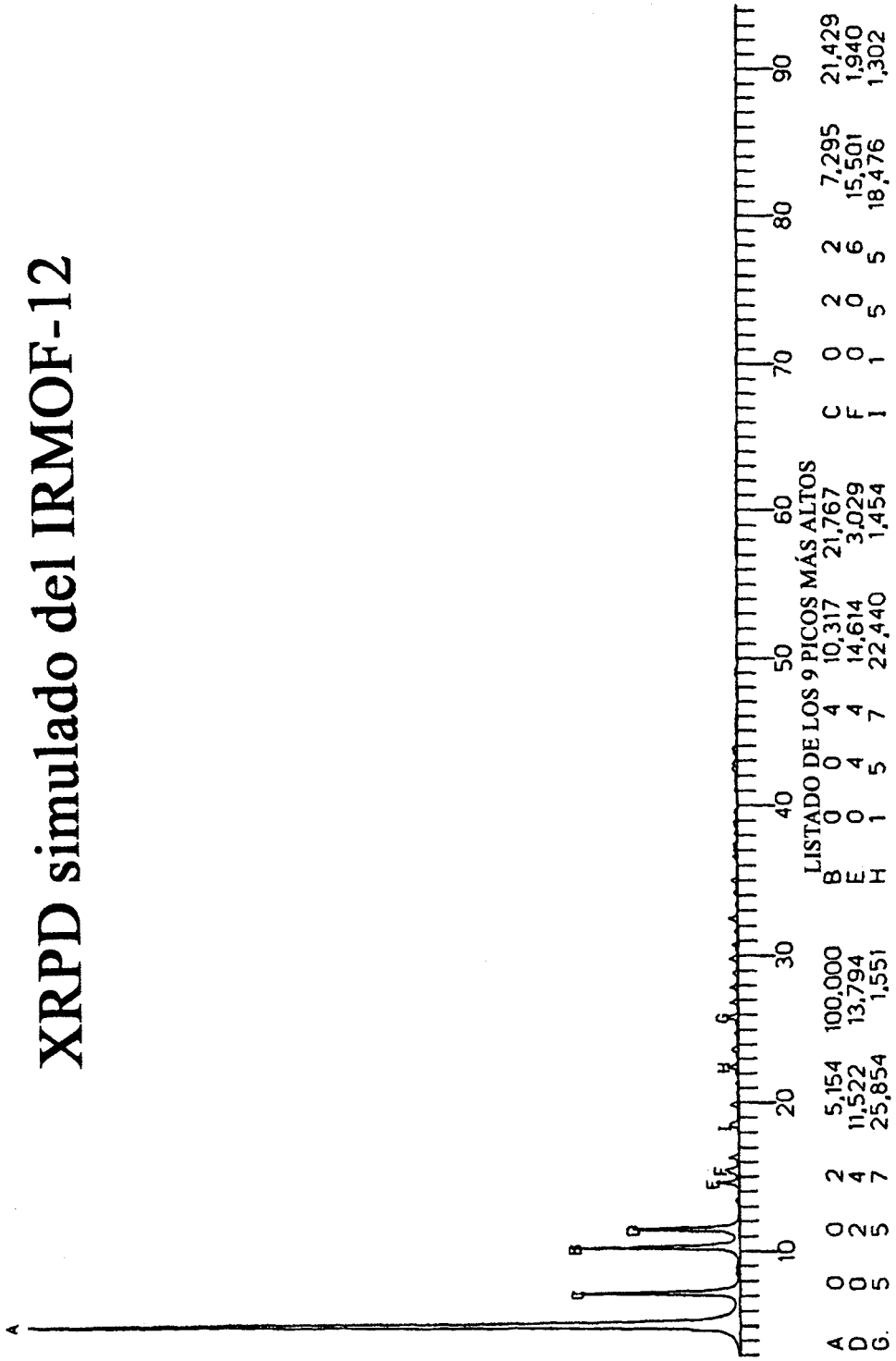

XRPD simulado del IRMOF-12
LISTADO DE LOS 9 PICOS MÁS ALTOS
A 0 0 2 5,154 100,000
D 0 2 4 11,522 13,794
G 5 5 7 25,854 1,551
B 0 0 4 10,317 21,767
E 0 4 4 14,614 3,029
H 1 5 7 22,440 1,454
C 0 2 2 7,295 21,429
F 0 0 6 15,501 1,940
I 1 5 5 18,476 1,302
10
20
30
40
50
60
70
80
90

Figura 25b

Espectro Infrarrojo del IRMOF-12

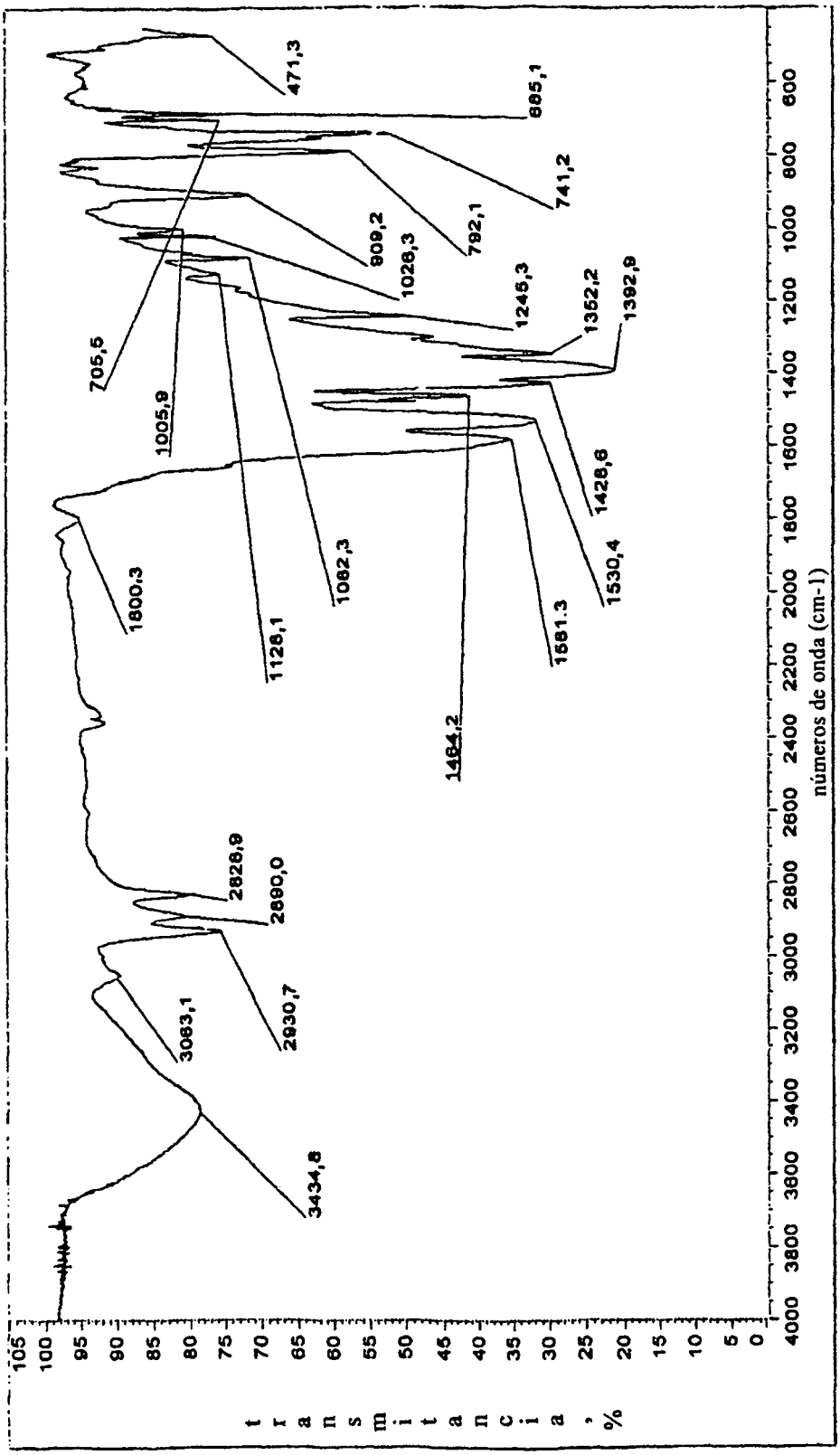
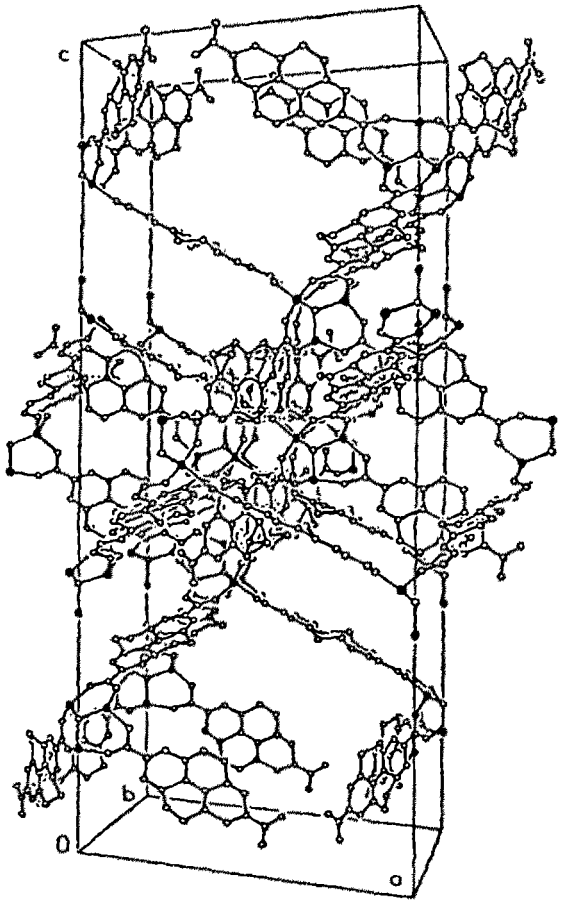


Figura 26

Estructura del cristal del IRMOF-11



datos del cristal

romboédrico (H), *R3m*

a = 24.938(2) Å

c = 54.521(6) Å

V = 29365(4) Å^3

R1 = 0.1995 [I > 2σ(I)]

wR2 = 0.5602

(todos los datos)

Figura 27

ES 2 269 761 T3

XRPD del IRMOF-11

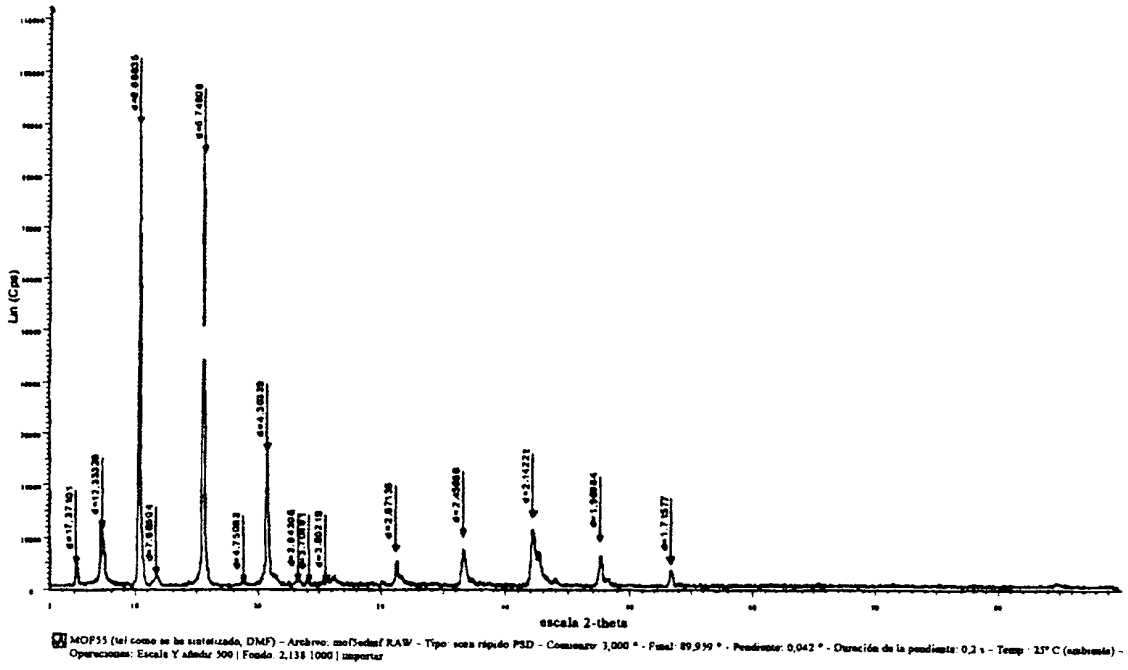


Figura 28a

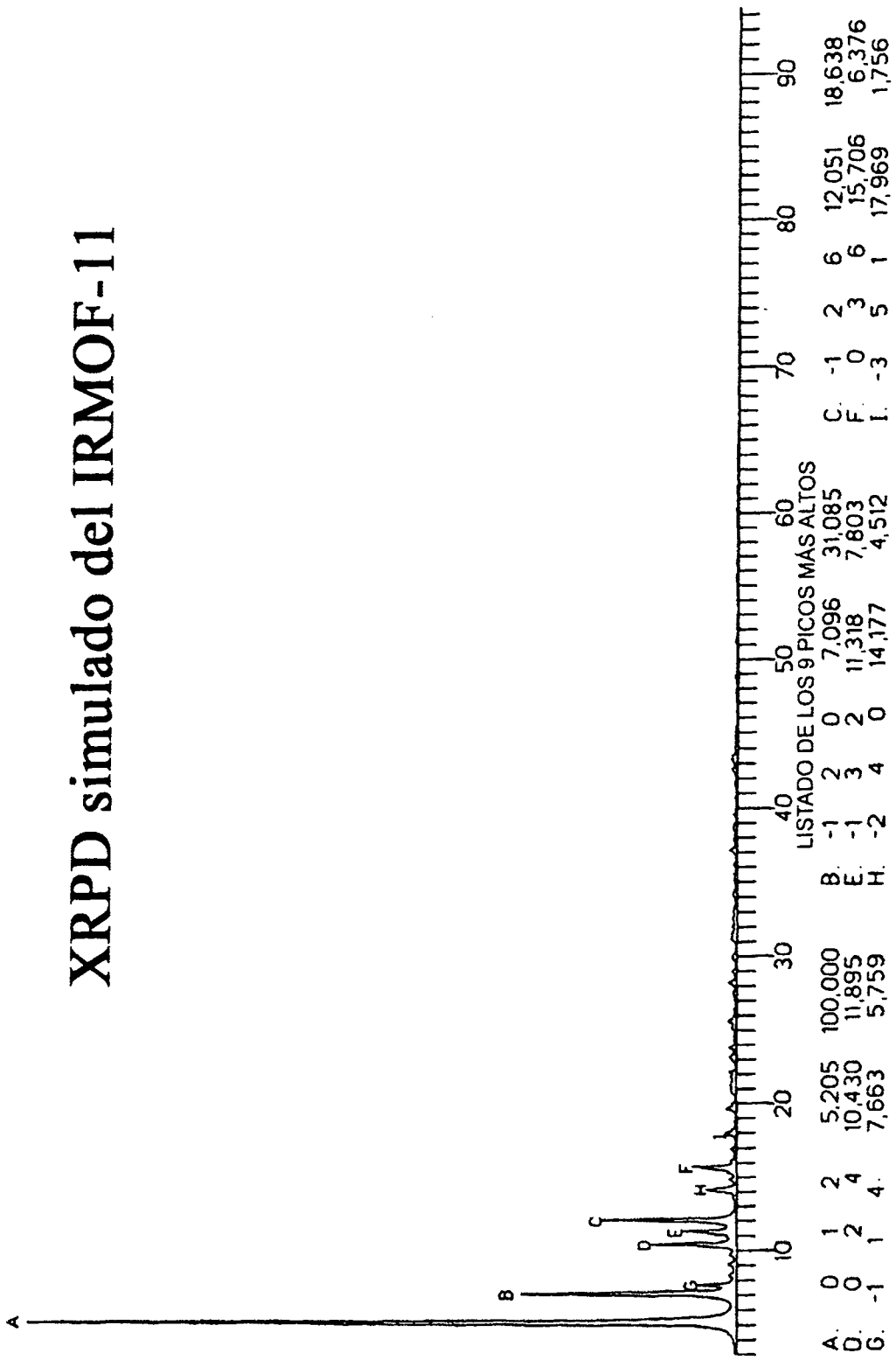

XRPD simulado del IRMOF-11
LISTADO DE LOS 9 PICOS MÁS ALTOS
A. 0 0 -1 100,000
B. -1 2 0 31,085
C. -1 2 6 12,051
D. 0 1 2 5,205
E. -1 3 2 7,803
F. 0 3 6 15,706
G. 1 2 4 11,895
H. -2 4 0 4,512
I. -3 5 1 17,969
1. 2 4 7,663
2. 0 2 10,430
3. 1 1 5,759
4. 1 3 11,318
5. 2 0 14,177
6. 2 2 7,096
7. 1 4 18,638
8. 2 4 6,376
9. 3 3 1,756

Figura 28b

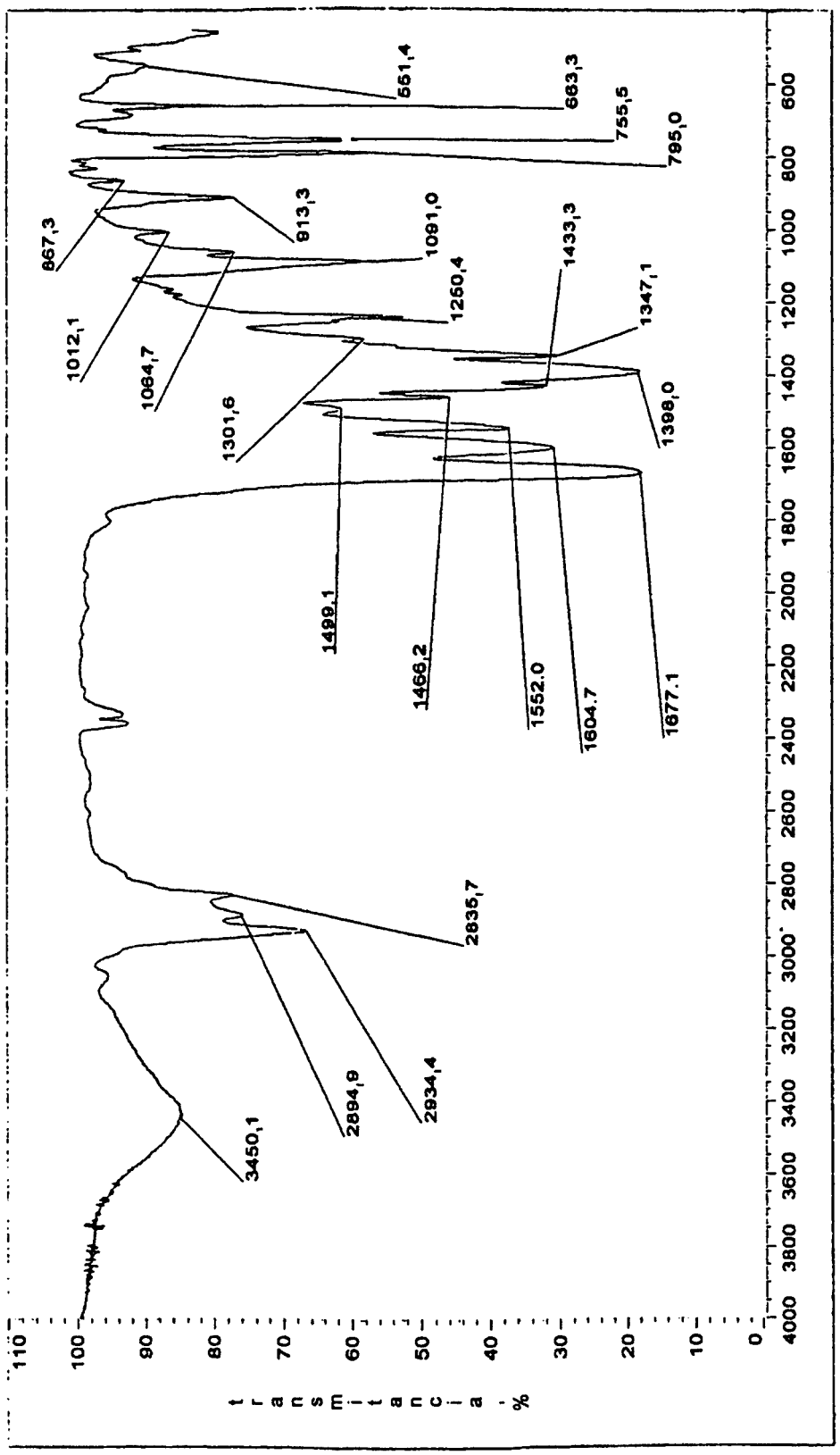

Espectro Infrarrojo del IRMOF-11
transmitancia - %
números de onda (cm-1)
3450,1
2894,9
2834,4
2835,7
1677.1
1604.7
1552.0
1466,2
1499.1
1398,0
1347,1
1301,6
1433,3
1260,4
1091,0
1064,7
1012,1
867,3
813,3
795,0
755,5
683,3
661,4

Figura 29

Estructura del Cristal del IRMOF-14

datos del cristal cúbico, *Fm3m*
***a* = 34,396 Å**
***V* = 40693 Å^3**

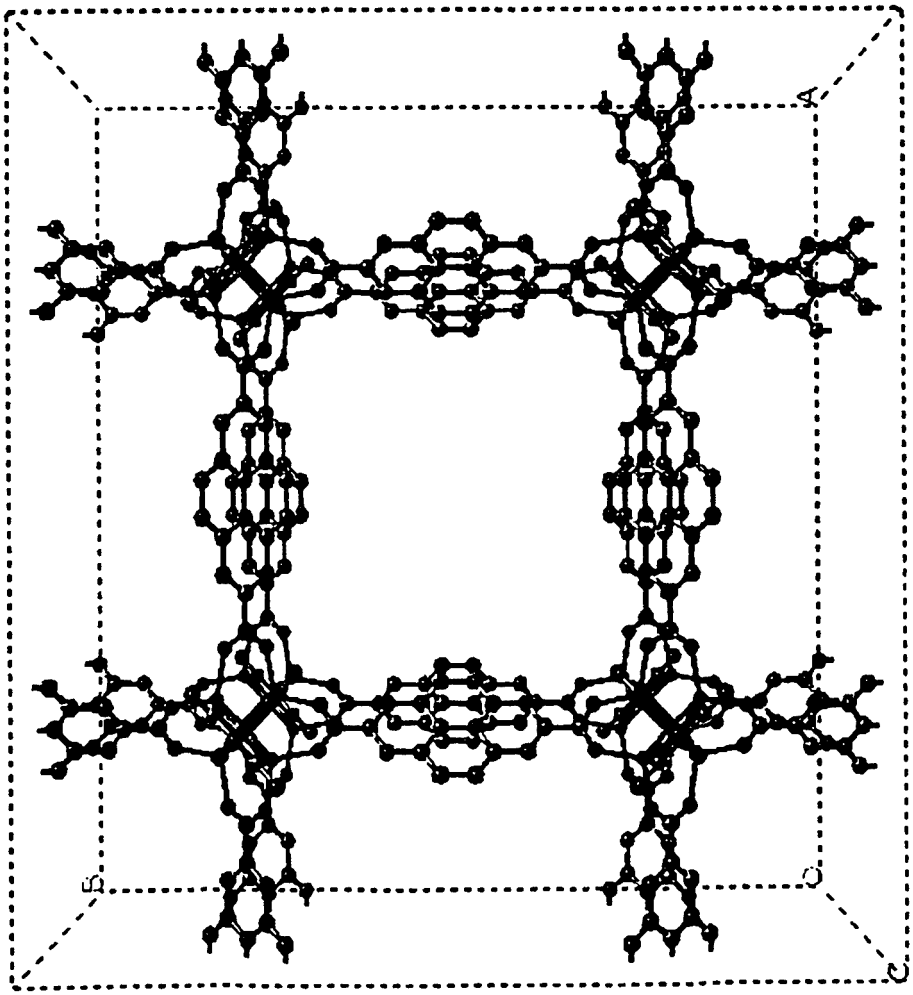


Figura 30

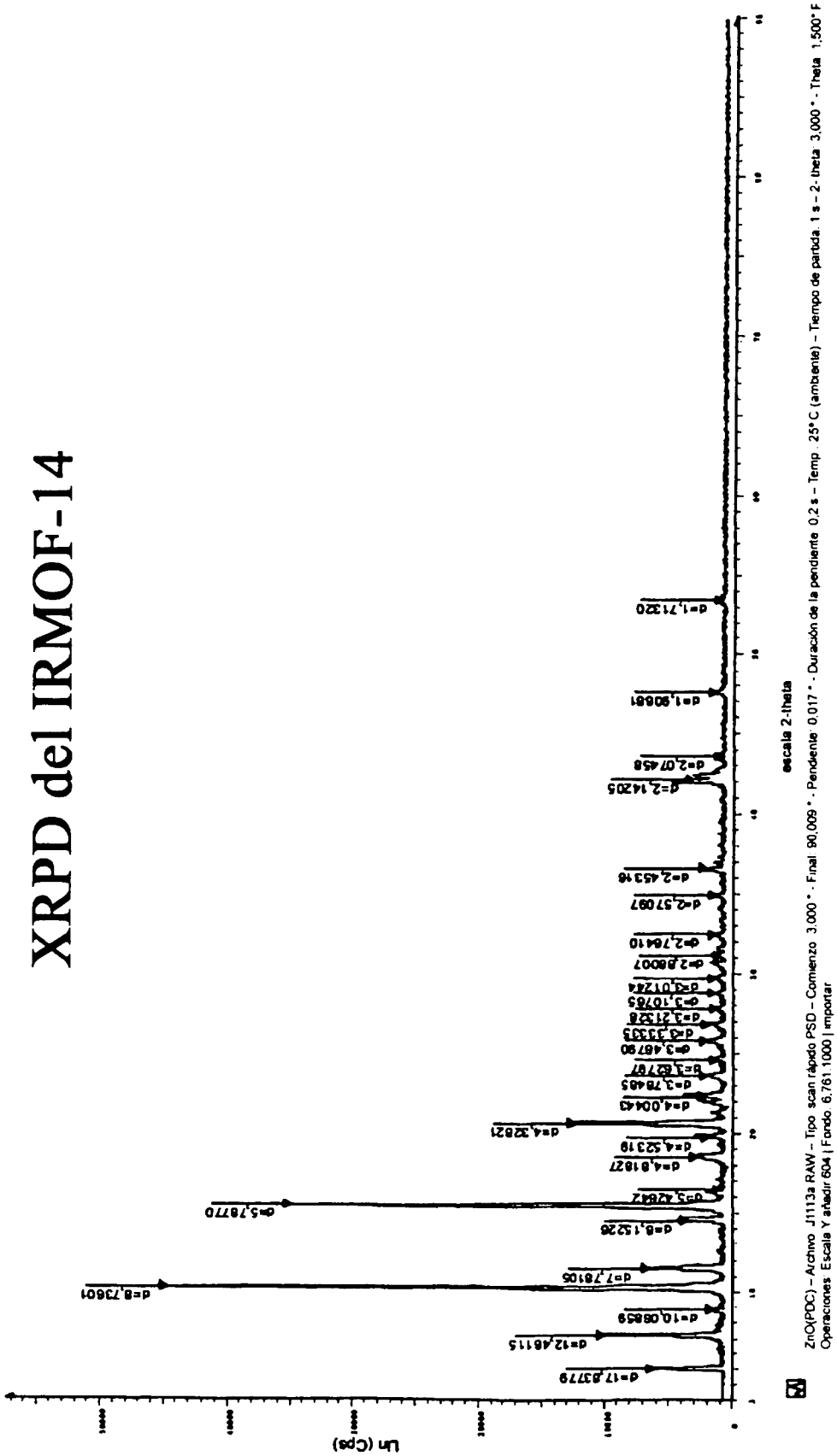

XRPD del IRMOF-14
Lin (cps)
escala 2-theta
d=17,83779
d=12,48115
d=10,08659
d=8,73601
d=7,78105
d=8,15226
d=5,78770
d=5,42647
d=4,81827
d=4,52319
d=4,32821
d=4,00443
d=3,78485
d=3,46780
d=3,33333
d=3,21328
d=3,10785
d=3,01744
d=2,88007
d=2,76410
d=2,57097
d=2,45348
d=2,14205
d=2,07458
d=1,90681
d=1,71320
ZnO(PDC) – Archivo: J1113a.RAW – Tipo: scan rápido PSD – Comienzo: 3,000 ° - Final: 90,009 ° - Pendiente: 0,017 ° - Duración de la pendiente: 0,2 s – Temp.: 25°C (ambiente) – Tiempo de partida: 1 s – 2- theta: 3,000 ° - Theta: 1,500° F
Operaciones: Escala Y añadir 604 | Fondo: 6,761,1000 | importar

Figura 31a

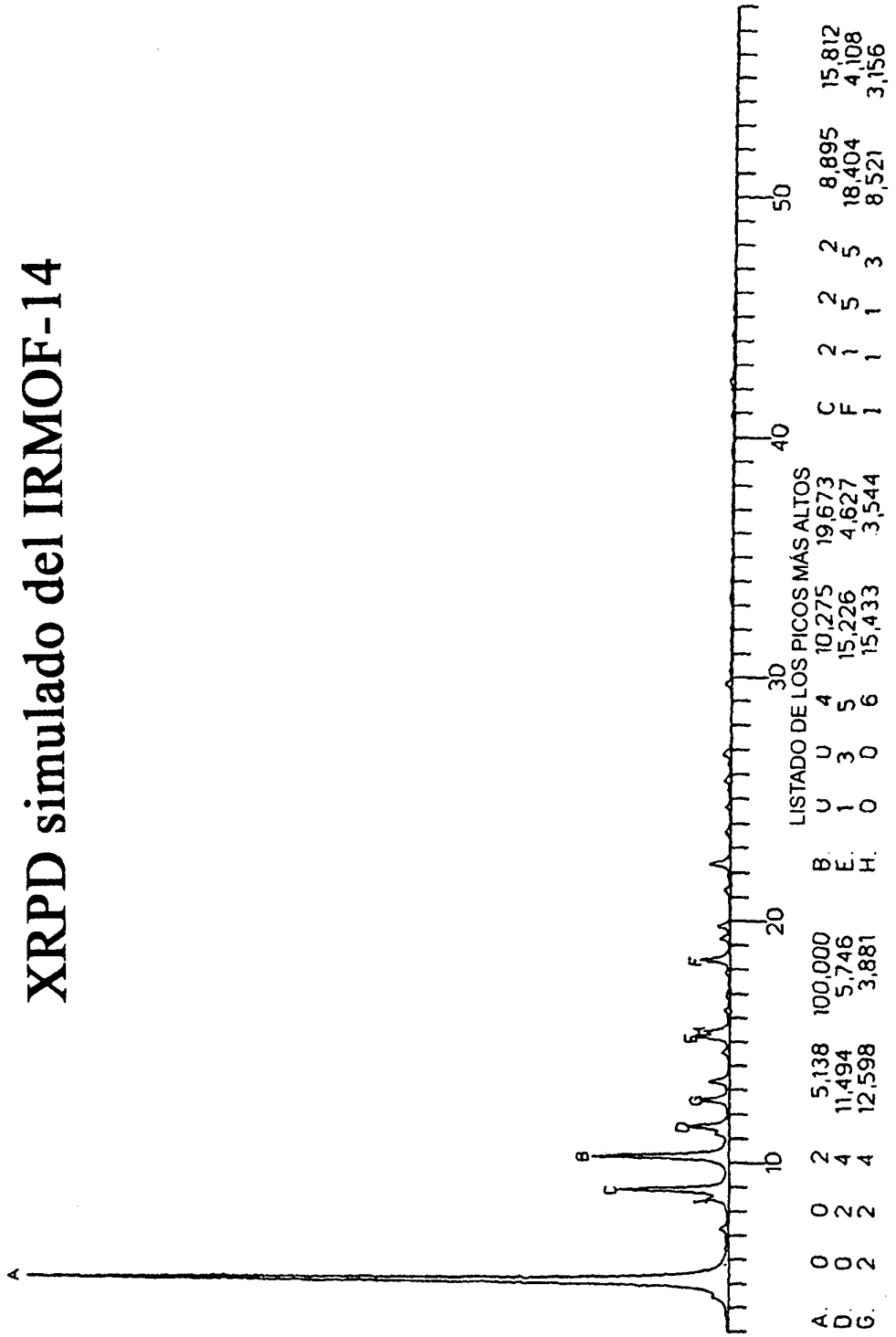

XRPD simulado del IRMOF-14
LISTADO DE LOS PICOS MÁS ALTOS
A. 0 0 2 5,138 100,000 B. U U 4 10,275 19,673 C 2 2 2 8,895 15,812
D. 0 2 4 11,494 5,746 E. 1 3 5 15,226 4,627 F 1 5 5 18,404 4,108
G. 2 2 4 12,598 3,881 H. 0 0 6 15,433 3,544 1 1 3 8,521 3,156
10
20
30
40
50

Figura 31b

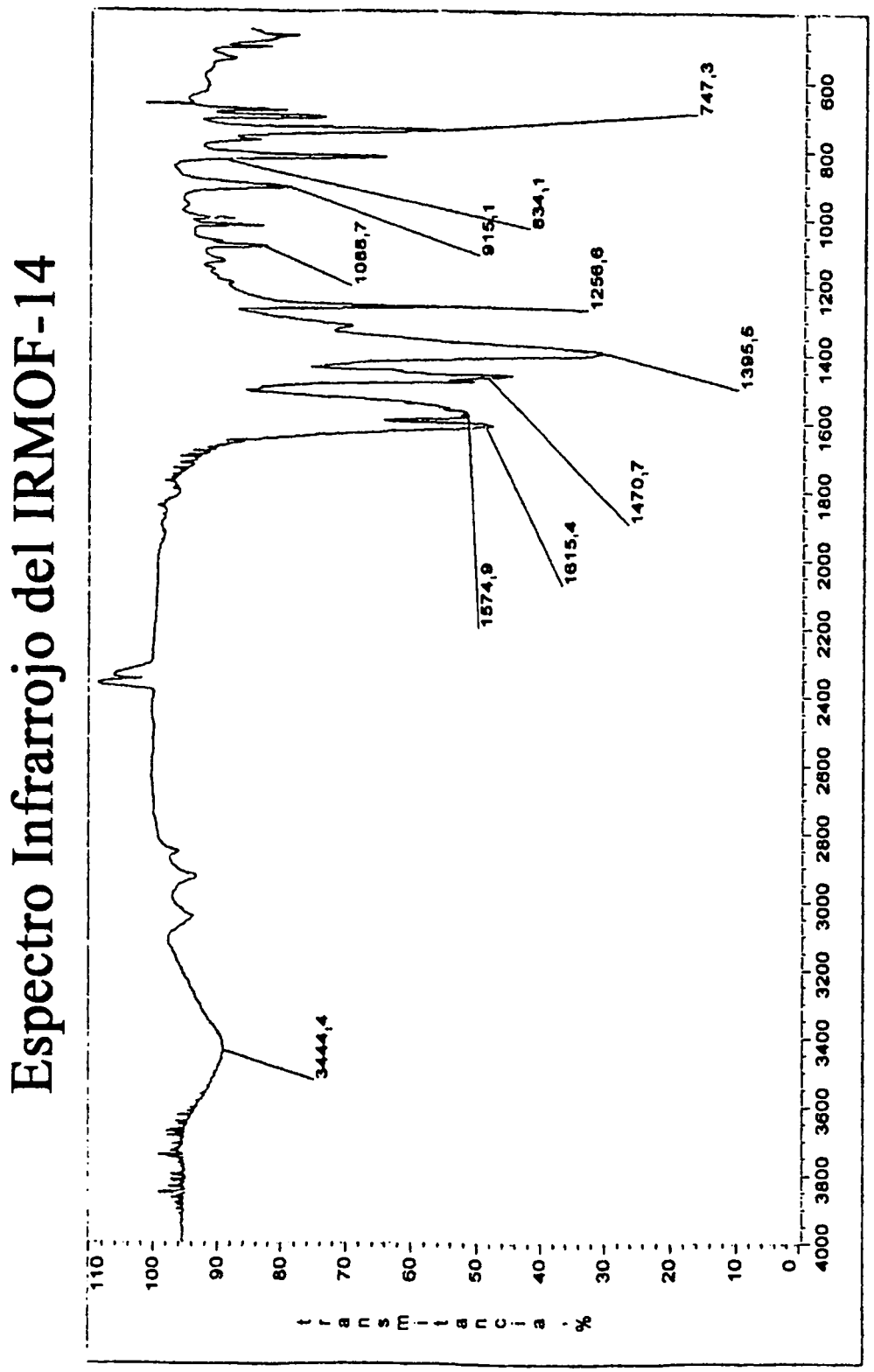

Espectro Infrarrojo del IRMOF-14
transmitancia - %
números de onda (cm-1)
3444,4
1574,9
1615,4
1470,7
1395,6
1256,8
1088,7
915,1
834,1
747,3

Figura 32

XRPD del IRMOF-13

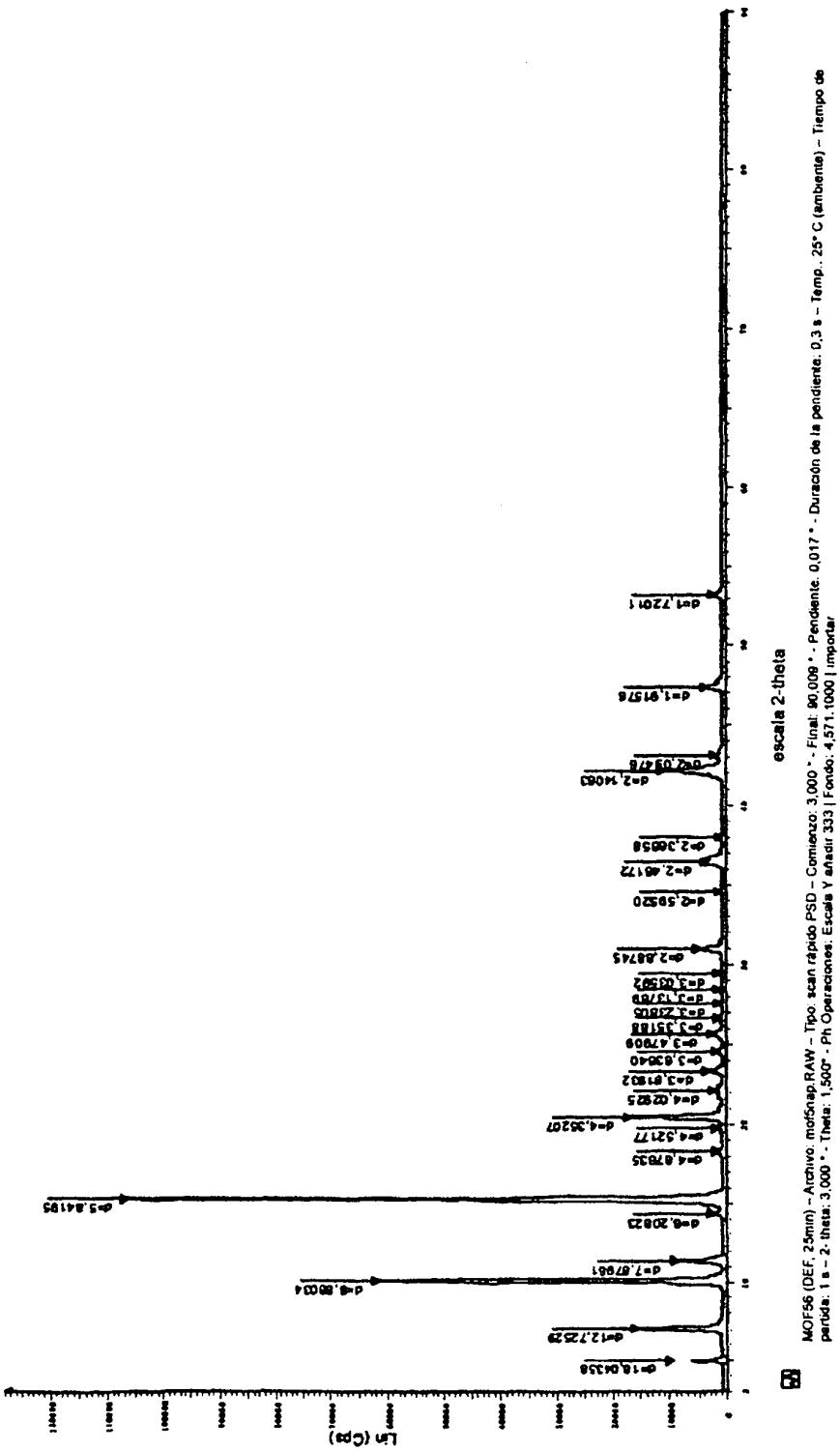


Figura 33

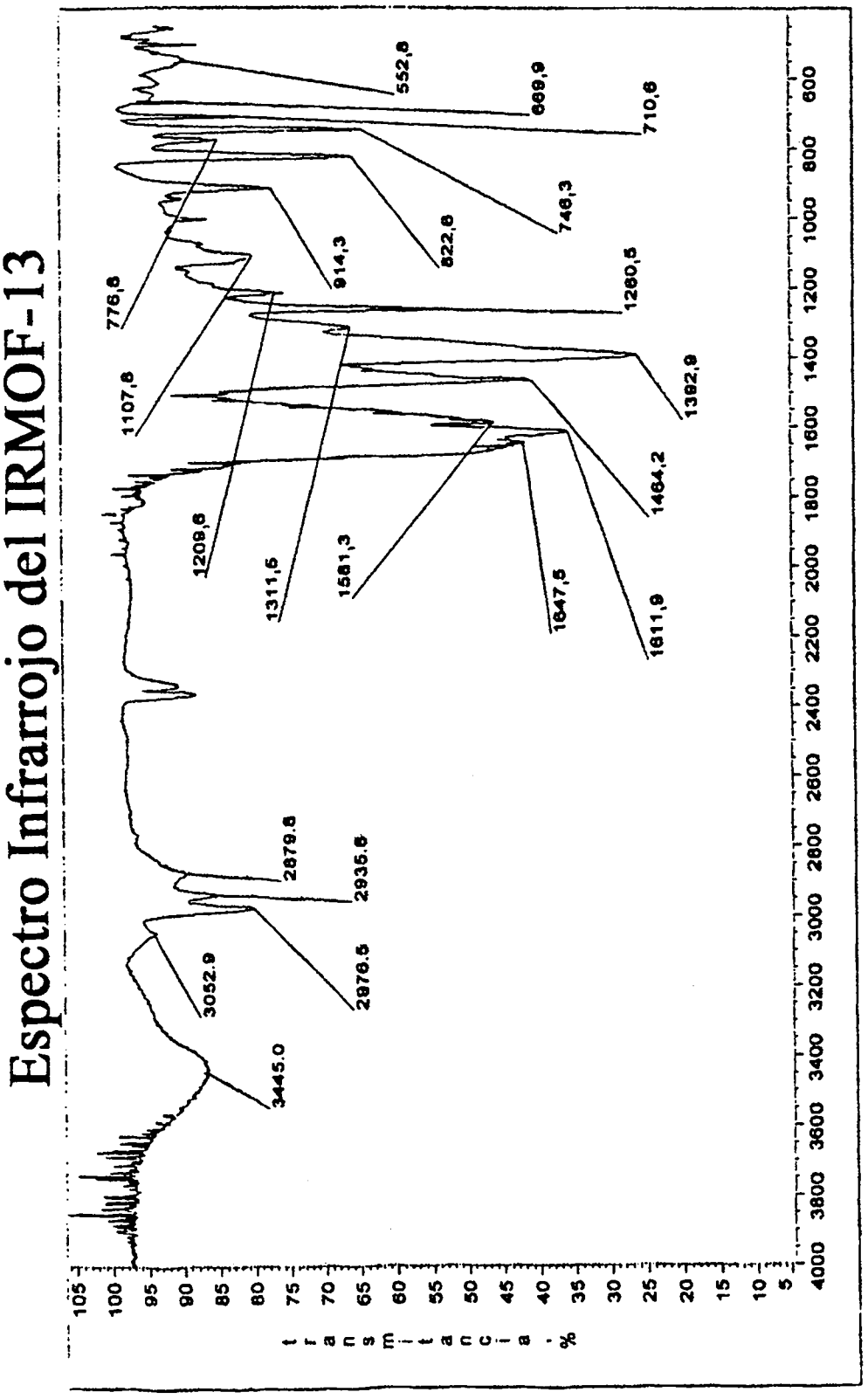

Espectro Infrarrojo del IRMOF-13
transmitancia - %
números de onda (cm-1)
3445.0
3052.9
2976.5
2935.6
2879.8
1647,5
1611,9
1581,3
1484,2
1382,9
1311,6
1280,5
1209,6
1107,8
914,3
822,6
776,6
746,3
710,6
669,9
552,8

Figura 34

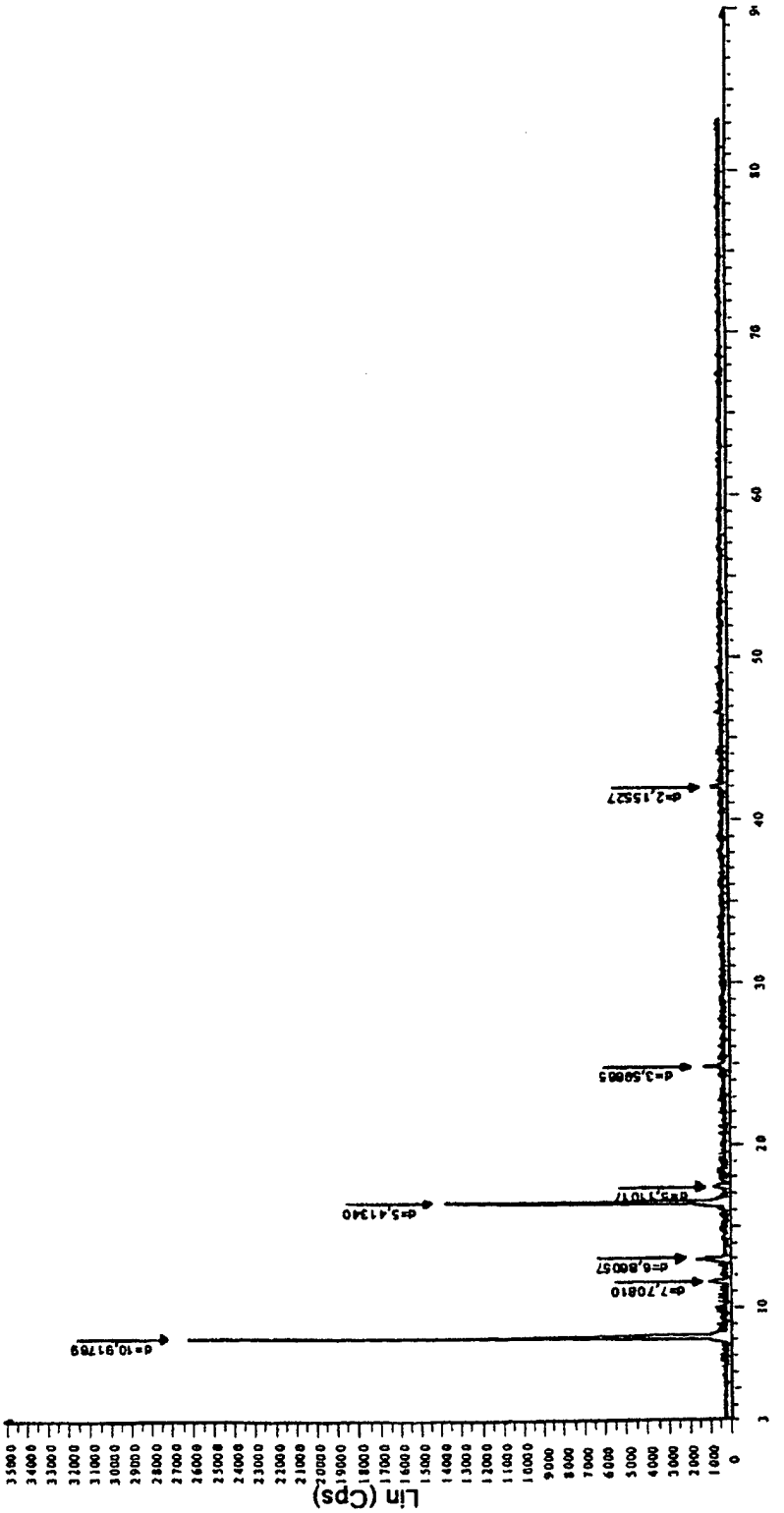

XRPD del IRMOF-15
Lin (Cps)
escala 2-theta
d=10,91769
d=7,70810
d=6,80057
d=5,41340
d=3,50865
d=2,15527
p33_nb4_t2_cubos transparentes – Archivo: p33_t2_cubos.RAW – Tipo: scan rápido PSD – Comienzo: 3,000 ° - Final: 83,270 ° - Pendiente: 0,038 ° -
Duración de la pendiente: 0,2 s – Temp.: 25°C (ambiente) – Tiempo de partida: 0 s – 2- theta: 3,000 ° - Thet
Operaciones: Escala Y añadir 208 | Fondo: 17,783.1000 | importar

Figura 35

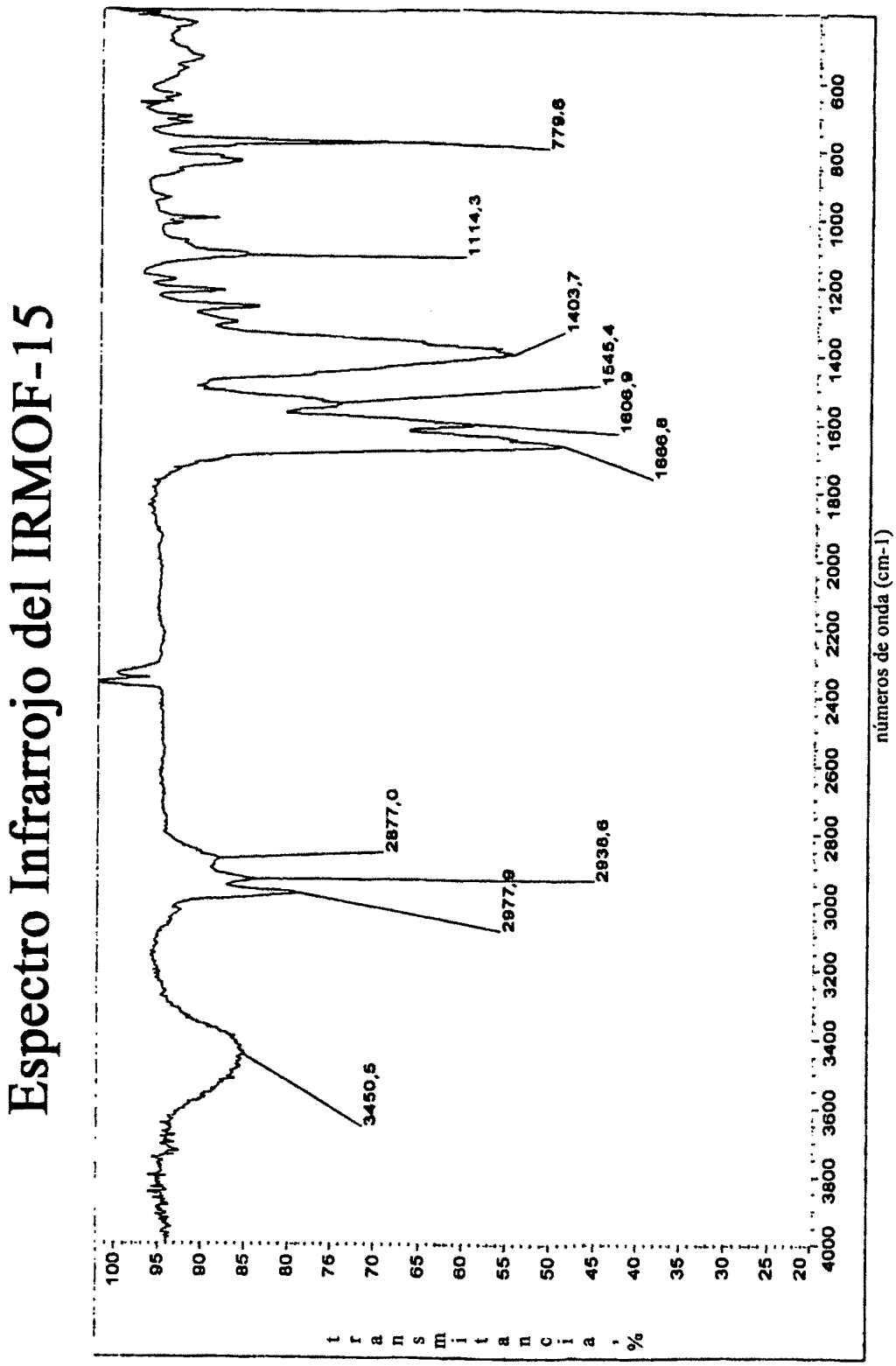

Espectro Infrarrojo del IRMOF-15
transmitancia - %
números de onda (cm-1)
3450,5
2977,9
2877,0
2938,6
1866,8
1808,9
1545,4
1403,7
1114,3
779,6

Figura 36

Tabla 1: datos de sorción para el IRMOF-3 $Zn_4O\ (h_2NBDC)_3$

sorbato	W (mg/g)	huésped/UC	V (cm^3/g)	V (cm^3/cm^3)
N_2	775	180	0,95	0,59
CH_2Cl_2	1073	83	0,83	0,52
C_6H_6	748	63	0,85	0,53
CCl_4	1371	58	0,85	053
C_6H_{12}	625	48	0,82	0,52

ES 2 269 761 T3

Tabla 2: datos de sorción para el IRMOF-6 Zn_4O ($[C_2H_4]BDC)_3$

sorbato	W (mg/g)	huésped/UC	V (cm^3/g)	V (cm^3/cm^3)
N_2	750	182	0,93	0,60
CH_2Cl_2	1170	93	0,88	0,57
C_6H_6	800	69	0,90	0,58
CCl_4	1397	62	0,88	057
C_6H_{12}	705	57	0,90	0,58

Figura 37

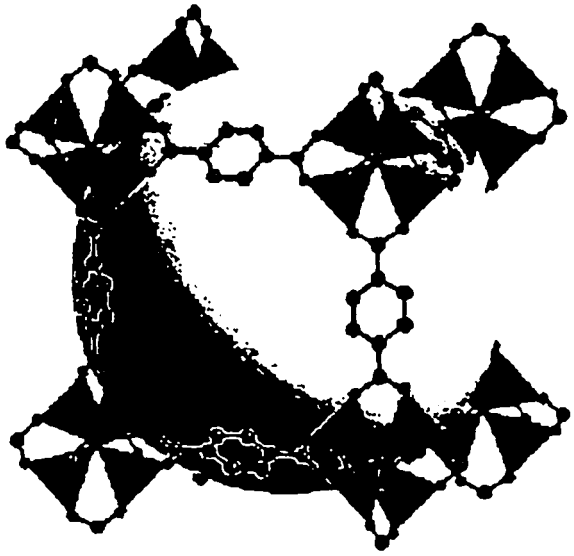


Figura 38



Figura 39

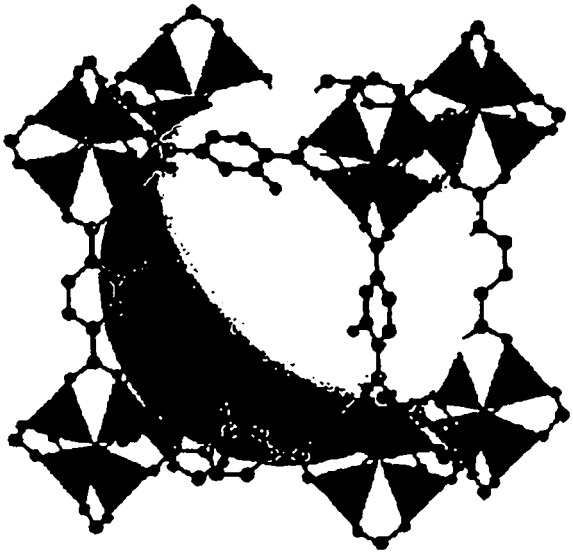


Figura 40

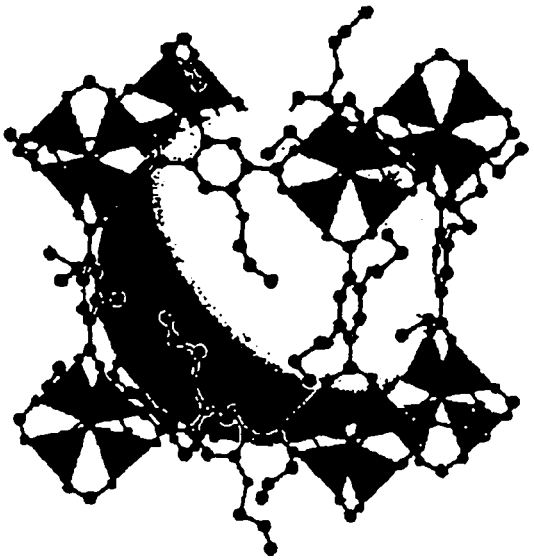


Figura 41

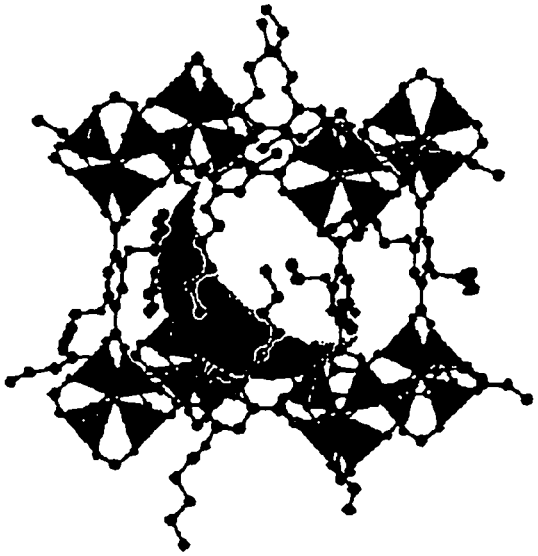


Figura 42

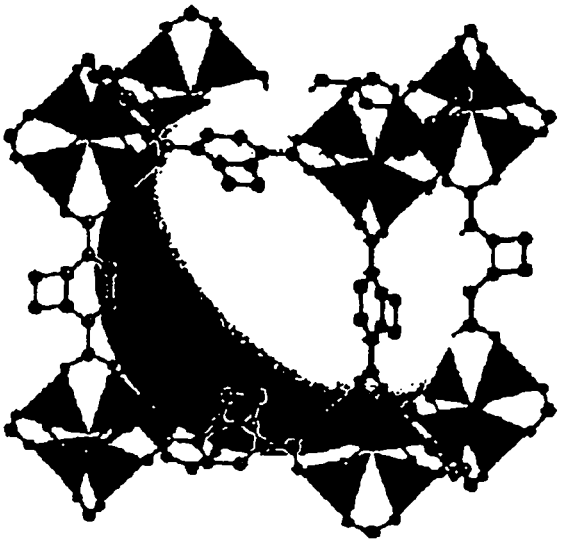


Figura 43

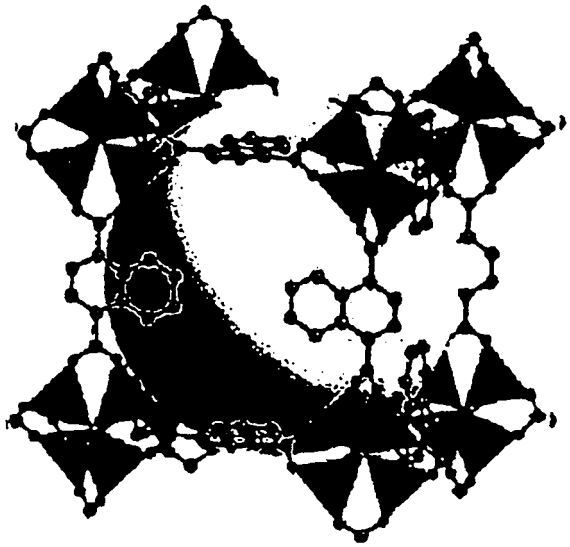


Figura 44

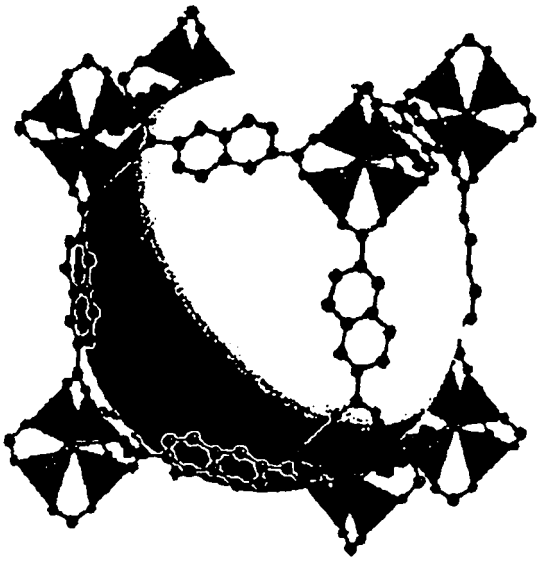


Figura 45

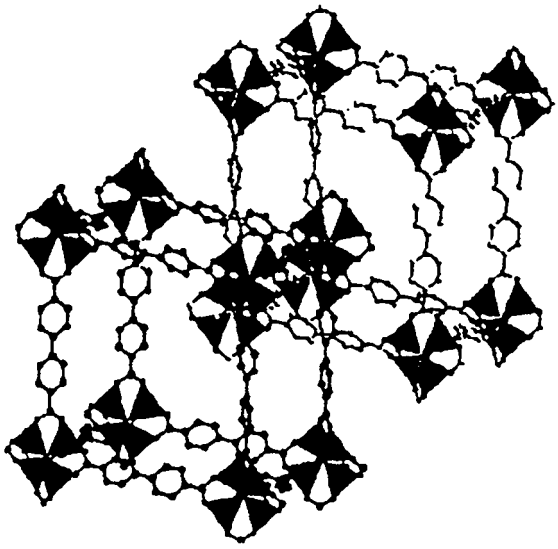


Figura 46

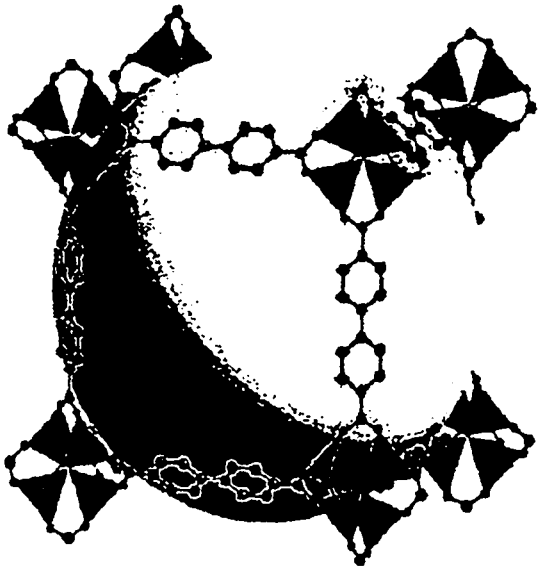


Figura 47

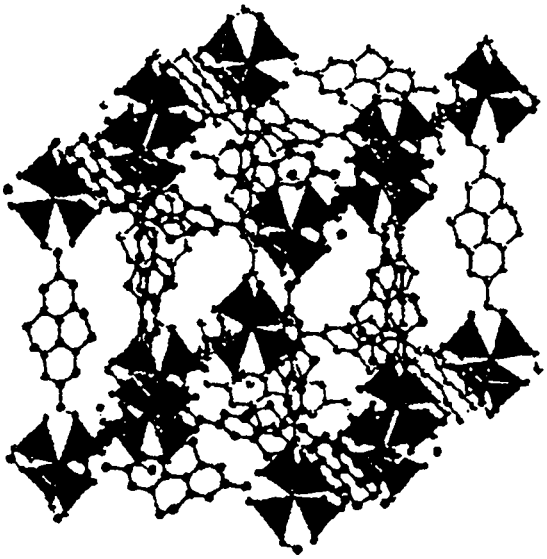


Figura 48

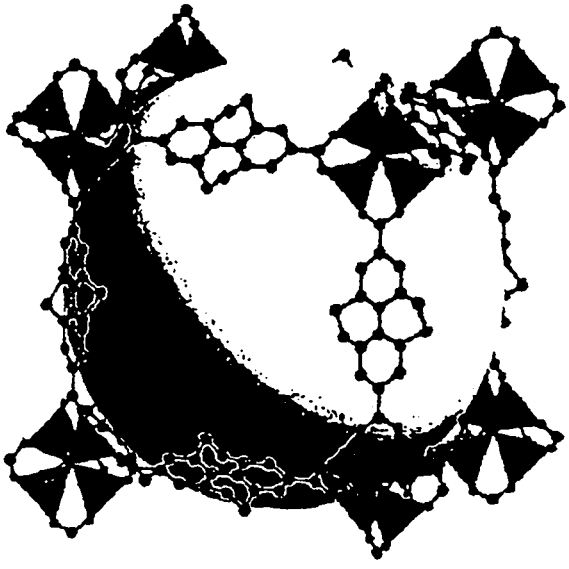


Figura 49

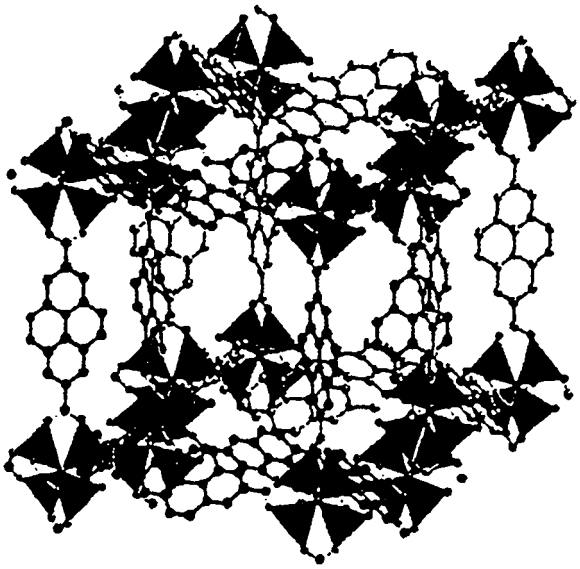


Figura 50

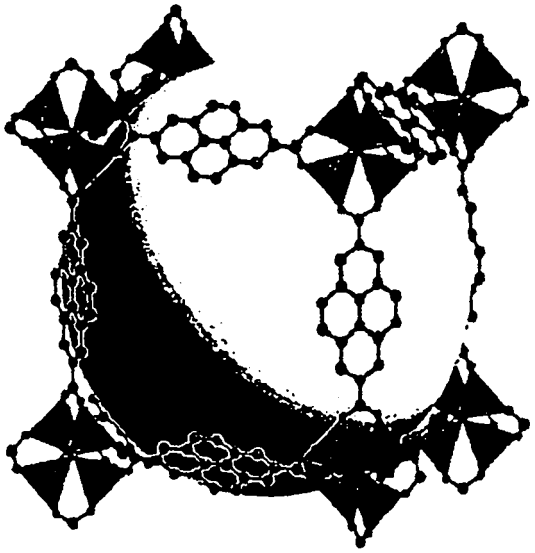


Figura 51

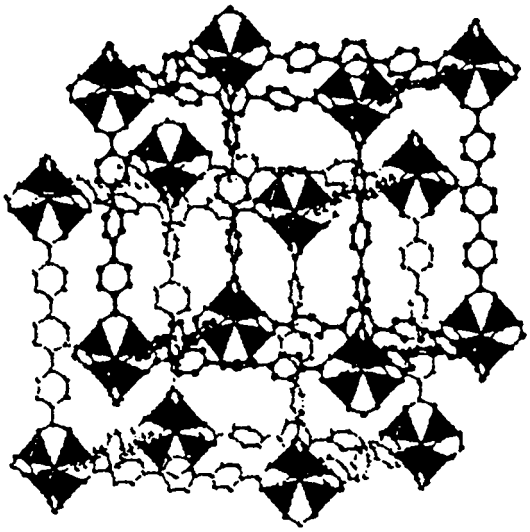


Figura 52

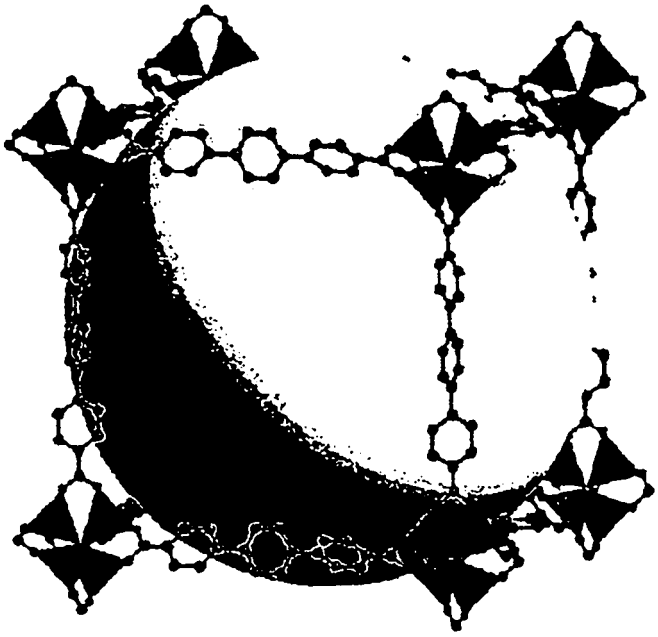
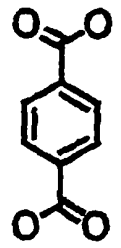
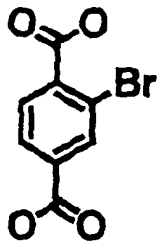


Figura 53A



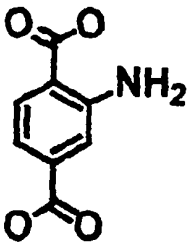
R_1-BDC

Figura 53B



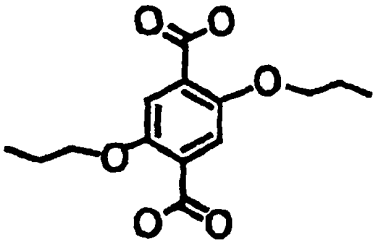
R_2-BDC

Figura 53C



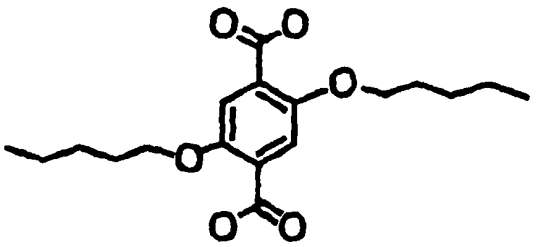
R_3-BDC

Figura 53D



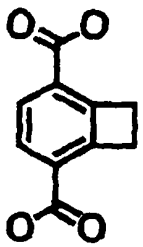
R_4-BDC

Figura 53G

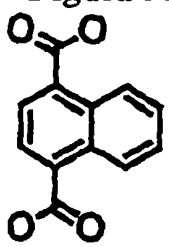


R_5-BDC

Figura 53E

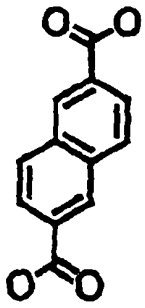


R_6-BDC



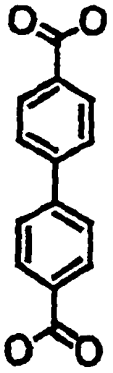
R_7-BDC

Figura 53F



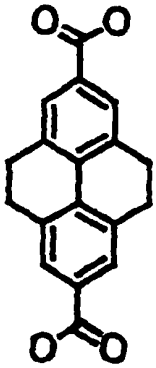
2,6-NDC

Figura 53h



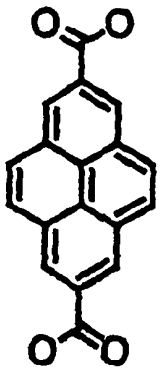
BPDC

Figura 53I



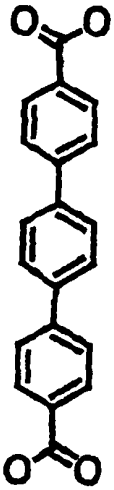
HPDC

Figura 53J



PDC

Figura 53K



TPDC

Figura 53L

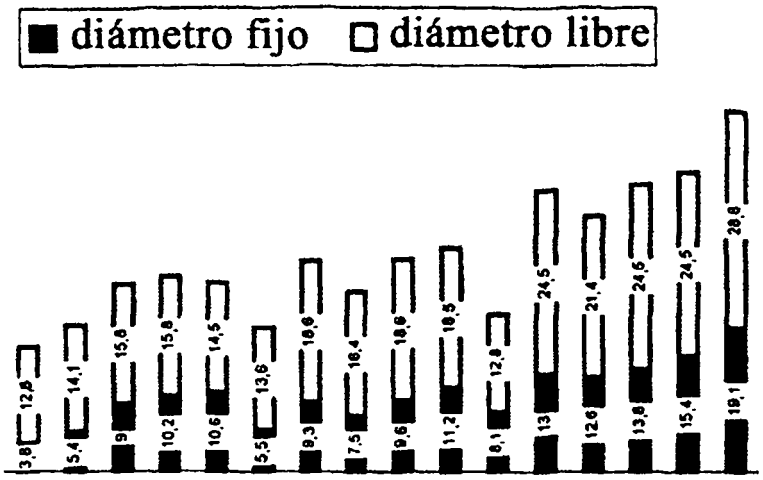


Figura 54C

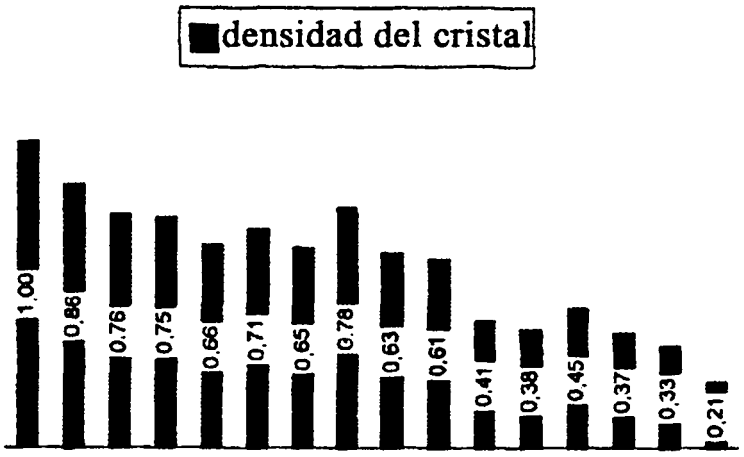


Figura 54B

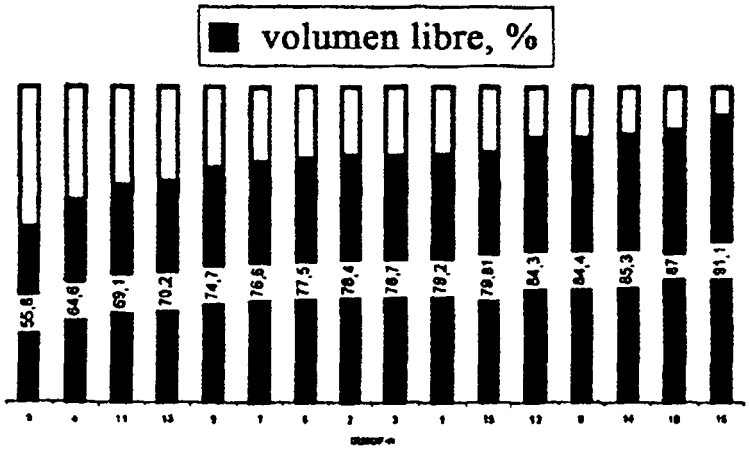


Figura 54A

Figura 55A

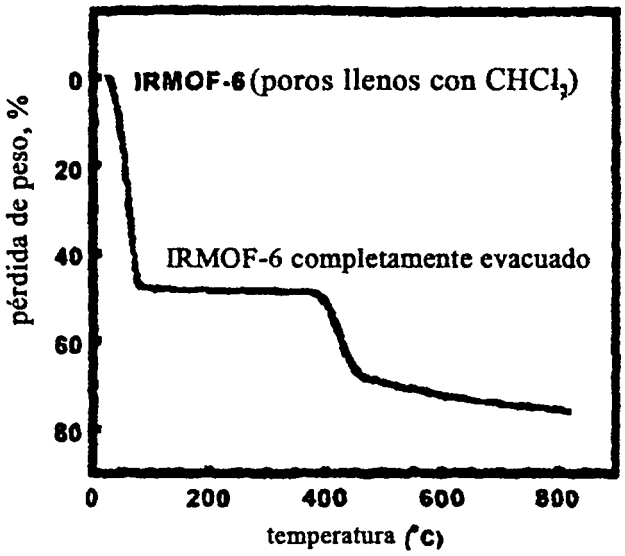


Figura 55B

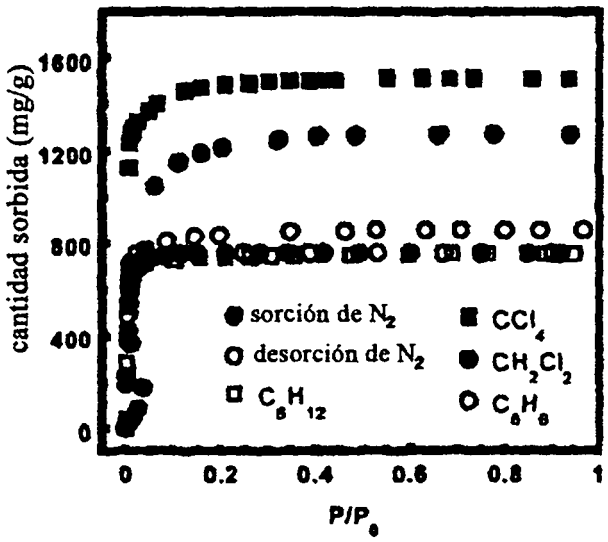
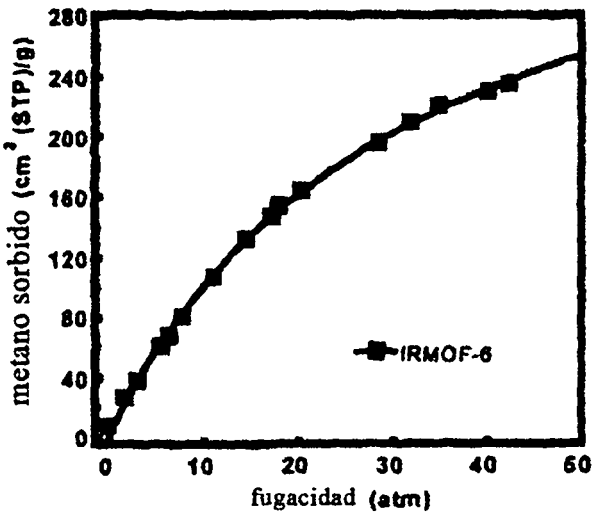


Figura 55C



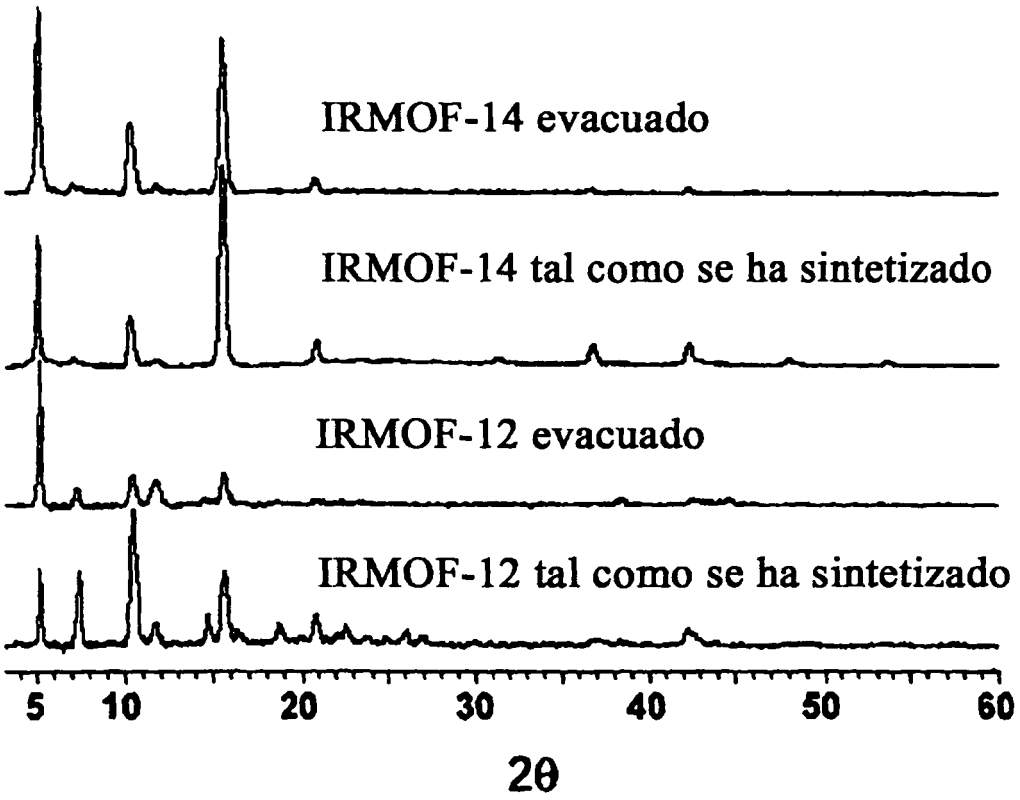

IRMOF-14 evacuado
IRMOF-14 tal como se ha sintetizado
IRMOF-12 evacuado
IRMOF-12 tal como se ha sintetizado
5
10
20
30
40
50
60
2θ

Figura 55D