



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 349 863**

51 Int. Cl.:

B01J 31/10 (2006.01)

B01J 20/26 (2006.01)

B01J 31/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06830534 .1**

96 Fecha de presentación : **12.12.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1968746**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.09.2008**

54 Título: **Materiales estructurantes organometálicos funcionalizados con ácidos.**

30 Prioridad: **16.12.2005 DE 10 2005 060 364**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.01.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.01.2011

73 Titular/es: **BASF SE**
Carl-Bosch-Strasse 38
67063 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Bosch, Marco;**
Triller, Michael;
Hatscher, Stephan;
Müller, Ulrich y
Schubert, Markus

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

ES 2 349 863 T3

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

DESCRIPCIÓN

Materiales estructurantes organometálicos funcionalizados con ácidos.

5 La invención se refiere a materiales estructurantes organometálicos, a procedimientos para su obtención así como a su empleo.

10 Los materiales sólidos con propiedades ácidas son ventajosos para un gran número de aplicaciones. La cromatografía de intercambio de iones representa una de estas aplicaciones. En este caso, los materiales sólidos que se denominan usualmente intercambiadores de iones, contienen una proporción de iones enlazados en los grupos con actividad intercambiadora, que pueden ser intercambiados de forma reversible por otros iones.

15 Los intercambiadores de iones se distinguen en intercambiadores de cationes y en intercambiadores de aniones de conformidad con la carga del ión que puede ser intercambiado. Los intercambiadores de cationes, como los que son conocidos en el estado de la técnica, están constituidos en la mayoría de los casos a partir de un anión polivalente de alto peso molecular con cationes móviles, tal como por ejemplo un grupo hidroxilo, un grupo de ácido sulfónico, un grupo carboxilo o un grupo de ácido fosfónico a modo de grupo con actividad intercambiadora. Con objeto de configurar el intercambio de una manera especialmente eficiente, son interesantes como materiales sólidos especialmente las resinas macroporosas que a veces pueden presentar anchuras de los poros de hasta 10 nm inclusive. Para llevar a cabo la obtención de los intercambiadores de iones se aportan de forma típica los grupos funcionales en resinas de policondensación y en resinas de polimerización. Los intercambiadores de iones fuertemente ácidos, tradicionales, pueden ser obtenidos, por ejemplo, a base de copolímeros de estireno/divinilbenceno por medio de una polimerización en suspensión y a continuación una sulfonación. Los intercambiadores de iones, que son usuales en el comercio, están constituidos en la mayoría de los casos por partículas en forma esférica con un tamaño comprendido aproximadamente entre 0,3 y 1,2 mm. Ejemplos de intercambiadores de iones pueden ser adquiridos bajo los nombres comerciales Dowex® (firma Dow), Amberlite®, Amberjet® y Amberlyst® (respectivamente de la firma Rohm & Haas) y Lewatit K® (firma Lanxess).

20 De manera especial, para las aplicaciones catalíticas es importante, que las matrices polímeras sulfonadas presenten una estructura de los poros como la que ha sido indicada más arriba, que permitan una difusión de los reactivos hacia y desde los grupos con actividad intercambiadora. Los intercambiadores de iones macroporosos están descritos, por ejemplo, en las publicaciones US-A 5,231,115 y US-B 6,329,435. En este caso, se consigue un hinchamiento de la matriz polímera propiamente dicha de estireno/divinilbenceno por medio de la adición de aditivos tales como hidrocarburos saturados, alcoholes saturados y/o polímeros solubles en agua durante la polimerización con objeto de poder obtener una estructura similar a la de los poros. Con objeto de garantizar una estabilidad mecánica suficiente de la matriz polímera macroporosa tiene que aumentarse la proporción de los monómeros reticulantes (por ejemplo el divinilbenceno).

25 La sulfonación subsiguiente posibilita la derivatización de la estructura del copolímero por medio de los grupos de ácido sulfónico. En este caso son dotados con grupos de ácido sulfónico los grupos fenilo presentes por medio de la sustitución electrófila sobre el hidrocarburo aromático. Los intercambiadores de iones a base de matrices de estireno/divinilbenceno, que contienen también grupos de ácido fosfónico además de los grupos de ácido sulfónico, están descritos, por ejemplo, en la publicación US-B 6,488,859.

30 Recientemente se han descrito materiales estructurantes organometálicos que se destacan por su porosidad igual que los polímeros que han sido citados más arriba. Los materiales estructurantes organometálicos porosos contienen, de manera típica, como mínimo, un compuesto orgánico, como mínimo bidentado, que está enlazado por coordinación como mínimo sobre un ión metálico, cuyo compuesto orgánico representa en la mayoría de las ocasiones un ácido dicarboxílico, tricarboxílico o tetracarboxílico. Tales materiales estructurantes organometálicos (MOF = metal organic framework) han sido descritos, por ejemplo, en las publicaciones US-A 5,648,508, EP-A 0 790 253, M. O. Keeffe, J. Sol. State Chem. 152 (2000), 2-20; H. P. Li *et al.*, Nature 402 (1999), 276; M. Eddaoudi, Topics in catalysis 9 (1999), 105-111; B. Chen *et al.*, Science 91 (2001), 1021-1023 y DE-A 101 11 230.

35 Aún cuando los materiales estructurantes organometálicos porosos contienen ácidos carboxílicos, éstos no presentan, de forma típica, propiedades ácidas. Esto se debe a que los ácidos carboxílicos participan en la formación de la estructura en forma de sus carboxilatos, estando enlazados los carboxilatos correspondientemente por coordinación sobre el metal respectivo y, por lo tanto, no están disponibles como grupos ácidos con actividad intercambiadora.

40 De la misma manera, se han publicado materiales estructurantes organometálicos porosos, que presentan los grupos funcionales interesantes especialmente para los intercambiadores de cationes, concretamente sulfonato y fosfonato. De este modo, la publicación ES-A 2 200 681 divulga disulfonatos de tierras raras y los autores R. Fu *et al.* describen en la publicación Euro. J. Inorg. Chem. 2005, 3211-3213 materiales estructurantes, que contienen grupos fosfonato.

45 Sin embargo, en ambas publicaciones se emplea el grupo funcional ácido para la formación del material estructurante, tal como se ha descrito más arriba. Por lo tanto no están disponibles grupos libres con actividad intercambiadora de tal manera que tampoco estos materiales estructurantes organometálicos porosos son adecuados, por ejemplo, a título de intercambiadores de iones.

Por lo tanto, existe la necesidad de proporcionar materiales estructurantes organometálicos funcionalizados que, por ejemplo, puedan ser empleados como intercambiadores de iones y que, de este modo, tengan las propiedades ventajosas de los materiales estructurantes organometálicos en aplicaciones que requieran polímeros porosos ácidos o en las que éstos se presenten como ventajosos.

Esta tarea se resuelve por medio de un material estructurante organometálico poroso que contiene, como mínimo, un compuesto orgánico L, enlazado por coordinación sobre, al menos, un ión metálico M, como mínimo bidentado, presentando L, como mínimo, un grupo G funcional, que no está enlazado por coordinación con M y que se elige del grupo constituido entre $-\text{SO}_3\text{H}$ y su análogo desprotonizado, presentando el material estructurante una densidad ácida de 0,1 mmol/g de material estructurante, como mínimo.

En concreto se ha encontrado, de manera sorprendente, que por medio de la modificación de los materiales estructurantes organometálicos porosos, en sí conocidos, por medio de los grupos G funcionales, se obtienen nuevos materiales estructurantes organometálicos porosos, que se caracterizan por sus propiedades ácidas así como por su empleo por ejemplo a título de intercambiadores de iones.

El análogo desprotonizado del grupo G es el $-\text{SO}_3^-$. Sin embargo, de manera preferente como mínimo el 50% del grupo G se presenta en forma protonizada, de una manera más preferente como mínimo el 75% y en el caso más preferente se presenta el grupo G en forma completamente protonizada. En el caso en que G se presente como mínimo parcialmente en forma desprotonizada, los contraiones adecuados son los iones de los metales alcalinos así como los iones de amonio.

Para la formación del material estructurante debería estar enlazado por coordinación un ión metálico M de, al menos, dos moléculas del compuesto L.

En el material estructurante organometálico poroso, la relación molar entre G:M toma preferentemente, como mínimo, el valor de 1:75. De una manera más preferente, esta relación toma, como mínimo, el valor de 1:50, de una manera más preferente la relación toma un valor, como mínimo, de 1:10.

De manera preferente, la relación molar entre G:M toma un valor, como máximo, de 4:1, de una manera más preferente toma un valor, como máximo, de 2:1 y, de forma especialmente preferente, toma un valor, como máximo, de 1:1.

La relación correspondiente entre G:M o respectivamente entre L:M puede ser ajustada en la forma deseada por medio de la correspondiente conducción de la reacción en el momento de llevar a cabo la obtención del material estructurante organometálico poroso, de conformidad con la invención. Esto puede llevarse a cabo por medio de los métodos conocidos por el técnico en la materia y depende del correspondiente procedimiento de obtención. De este modo, por ejemplo en el caso de la obtención del compuesto orgánico L, que presenta el grupo funcional G o un grupo análogo, puede ser transformado en G. Para llevar a cabo el ajuste de la relación molar deseada entre G:M puede ser empleado en la reacción del compuesto L con M así mismo un compuesto orgánico L', que esté formado como L pero que, sin embargo, no presente G o no presente un derivado de G. Como consecuencia de la relación de la mezcla entre L y L' puede ajustarse de forma correspondiente la relación molar entre G:M que ha sido citada más arriba en el momento de la reacción con M. Otra posibilidad para llevar a cabo el ajuste de una determinada relación molar consiste en que sea introducido ulteriormente el grupo G, es decir una vez que sea haya formado ya el material estructurante organometálico. Esto puede llevarse a cabo, por ejemplo, por medio de la sulfonación de un hidrocarburo aromático. En este caso puede controlarse la relación molar entre G:M por medio del tiempo de actuación, de la temperatura y de la concentración del reactivo para la sulfonación.

Existe un gran número de métodos para llevar a cabo la determinación de la relación molar, que son conocidos en sí mismos por el técnico en la materia. La relación puede ser determinada a través de los métodos usuales tales como la espectroscopía de resonancia nuclear, la espectroscopía por infrarrojos, la termodesorción de, por ejemplo, las aminas, el análisis elemental y/o la titulación.

El contenido en grupo G en el material estructurante organometálico poroso determina, así mismo, las propiedades ácidas del material estructurante de conformidad con la invención. Este material estructurante presenta una densidad de ácido de 0,1 mmol/g como mínimo. De manera preferente, la densidad de ácido es de 1 mmol/g como mínimo, de una manera más preferente es de 2 mmol/g como mínimo.

El componente metálico en el material estructurante según la presente invención se elige, de manera preferente, entre los grupos Ia, IIa, IIIa, IVa hasta VIIIa y Ib hasta VIb. Son especialmente preferentes Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb y Bi. Son más preferentes Zn, Cu, Ni, Pd, Pt, Ru, Rh y Co. Son preferentes de manera especial Zn, Al, Ni y Cu. Con relación a los iones de estos elementos deben citarse de manera especial Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , V^{4+} , V^{3+} , V^{2+} , Nb^{3+} , Ta^{3+} , Cr^{3+} , Mo^{3+} , W^{3+} , Mn^{3+} , Mn^{2+} , Re^{3+} , Re^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ru^{3+} , Ru^{2+} , Os^{3+} , Os^{2+} , Co^{3+} , Co^{2+} , Rh^{2+} , Rh^{+} , Ir^{2+} , Ir^{+} , Ni^{2+} , Ni^{+} , Pd^{2+} , Pd^{+} , Pt^{2+} , Pt^{+} , Cu^{2+} , Cu^{+} , Ag^{+} , Au^{+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} , Si^{4+} , Si^{2+} , Ge^{4+} , Ge^{2+} , Sn^{4+} , Sn^{2+} , Pb^{4+} , Pb^{2+} , As^{5+} , As^{3+} , As^{+} , Sb^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{+} , Bi^{5+} , Bi^{3+} y Bi^{+} .

ES 2 349 863 T3

Son más preferentes los metales Sr, Ba, Mo, W, V, Ni, Co, Se, Y, los metales del grupo del platino y los metales del grupo de las tierras raras así como Mg, Ca, Al, Ga, In, Zn, Cu, Fe y Mn.

De manera especialmente preferente, M se elige entre el grupo constituido por Mg, Ca, Al, Ga, In, Zn, Cu, Fe y Mn. Son especialmente preferentes Mg, Al.

El concepto de “compuesto orgánico como mínimo bidentado” designa un compuesto orgánico que contenga, como mínimo, un grupo funcional, que sea capaz de formar con un ión metálico dado como mínimo dos, de manera preferente dos enlaces por coordinación y/o con dos o más, preferentemente con dos átomos metálicos respectivamente un enlace por coordinación.

Como grupos funcionales, a través de los cuales pueden formarse los citados enlaces por coordinación, pueden citarse de manera especial, por ejemplo, los grupos funcionales siguientes: OH, SH, NH₂, NH(R-H), N(R-H)₂, CH₂OH, CH₂SH, CH₂NH₂, CH₂NH(R-H), CH₂N(R-H)₂, -CO₂H, COSH, -CS₂H, -NO₂, -B(OH)₂, -SO₃H, -Si(OH)₃, -Ge(OH)₃, -Sn(OH)₃, -Si(SH)₄, -Ge(SH)₄, -Sn(SH)₃, -PO₃H₂, -AsO₃H, -AsO₄H, -P(SH)₃, -As(SH)₃, -CH(RSH)₂, -C(RSH)₃, -CH(RNH₂)₂, -C(RNH₂)₃, -CH(ROH)₂, -C(ROH)₃, -CH(RCN)₂, -C(RCN)₃, siendo R, por ejemplo, de manera preferente un grupo alquileo con 1, con 2, con 3, con 4 o con 5 átomos de carbono tal como, por ejemplo, un grupo metileno, etileno, n-propileno, i-propileno, n-butileno, i-butileno, terc.-butileno o n-pentileno, o un grupo arilo, que contiene 1 o 2 núcleos aromáticos tal como, por ejemplo, 2 anillos con 6 átomos de carbono, que en caso dado pueden estar condensados y que pueden estar substituidos adecuadamente, independientemente entre sí, respectivamente con al menos un substituyente y/o que pueden contener, independientemente entre sí, respectivamente, al menos un heteroátomo tal como por ejemplo N, O y/o S. De la misma manera, de conformidad con formas preferentes de realización, deben citarse aquellos grupos funcionales, en los cuales no esté presente el resto R que ha sido citado más arriba. A este respecto deben citarse, entre otros, -CH(SH)₂, -C(SH)₃, -CH(NH₂)₂, CH(NH(R-H))₂, CH(N(R-H))₂, C(NH(R-H))₃, C(N(R-H))₂, -C(NH₂)₃, -CH(OH)₂, -C(OH)₃, -CH(CN)₂, -C(CN)₃.

De manera preferente el enlace por coordinación no se forma a través de -SO₃H y/o de PO₃H₂.

Los grupos como mínimo bifuncionales pueden estar enlazados básicamente sobre cada compuesto orgánico adecuado en tanto en cuanto se garantice que el compuesto orgánico, que presenta estos grupos funcionales, sea capaz de llevar a cabo la formación del enlace por coordinación y de llevar a cabo la obtención del material estructurante.

De manera preferente, los compuestos orgánicos, que contienen como mínimo dos grupos funcionales, se derivan de compuestos saturados o no saturados alifáticos o de un compuesto aromático o de un compuesto tanto alifático así como también aromático.

El compuesto alifático o la parte alifática del compuesto tanto alifático así como también aromático puede ser de cadena lineal y/o de cadena ramificada y/o de cadena cíclica, siendo posibles incluso varios ciclos por compuesto. De una manera más preferente, el compuesto alifático o la parte alifática del compuesto tanto alifático así como también aromático contiene desde 1 hasta 16, de manera más preferente desde 1 hasta 14, de una manera más preferente desde 1 hasta 13, de una manera más preferente desde 1 hasta 12, de una manera más preferente desde 1 hasta 11 y, de manera especialmente preferente, desde 1 hasta 10 átomos de carbono tal como por ejemplo 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 átomos de carbono. En este caso son especialmente preferentes, entre otros, el metano, el adamantano, el acetileno, el etileno o el butadieno.

El compuesto aromático o la parte aromática del compuesto tanto aromático así como también alifático puede presentar un núcleo o, incluso, varios núcleos tal como por ejemplo dos, tres, cuatro o cinco núcleos, pudiéndose presentar los núcleos separados entre sí y/o pudiéndose presentar al menos dos núcleos en forma condensada. De manera especialmente preferente, el compuesto aromático o la parte aromática del compuesto tanto alifático así como también aromático presenta dos o tres núcleos, siendo especialmente preferentes uno o dos núcleos. Cada núcleo del citado compuesto puede contener, independientemente entre sí, además, como mínimo, un heteroátomo tal como por ejemplo N, O, S, B, P, Si, Al, de manera preferente N, O y/o S. De una manera más preferente, el compuesto aromático o la parte aromática del compuesto tanto aromático así como también alifático contiene uno o dos núcleos con 6 átomos de carbono, presentándose los dos núcleos separados entre sí o bien en forma condensada. De manera especial, deben citarse como compuestos aromáticos el benceno, la naftalina y/o el bifenilo y/o el bipyridilo y/o el piridilo.

De manera especialmente preferente, L se deriva de un ácido dicarboxílico, tricarboxílico, tetracarboxílico o de un análogo del azufre o de una diamina. Los análogos del azufre son los grupos funcionales -C(=O)SH así como su tautómero y C(=S)SH. Los ácidos carboxílicos o la diamina pueden presentar otros substituyentes además de los grupos funcionales, que forman junto con el metal M la estructura, cuyos substituyentes proporcionan el grupo G después de su transformación. Por otra parte pueden estar presentes otros substituyentes. Tales substituyentes son, por ejemplo, -OH, -NH₂, -SH, -NO₂, halógeno, tal como flúor, cloro, bromo o yodo así como pseudohalogenuros tales como -CN, -CNO, -CNS o grupos alquilo o grupos alcoxi con 1 hasta 4 átomos de carbono, tal como metoxi o etoxi. El grupo G puede estar enlazado también con L a través de un substituyente de este tipo. Por lo tanto, no es necesario que G esté enlazado sobre la estructura básica de L. Tal como ya se ha indicado más arriba, no tiene que presentar un grupo G cada compuesto orgánico, como mínimo bidentado, que participe en la formación de la estructura. En un caso de este tipo es preferente, sin embargo, que el compuesto orgánico, como mínimo bidentado, que sea diferente de L, se diferencie de L únicamente por la presencia del grupo G.

Las diaminas preferentes son la 1,4-fenilendiamina, la 1,2-fenilendiamina, la 1,3-fenilendiamina, la 1,2-ciclohexanodiamina, la 1,3-ciclohexanodiamina, la 1,4-ciclohexanodiamina, la 3,6-diazaoctano-1,8-diamina, la dietilendiamina, la etilendiamina, la propilendiamina, la trimetilendiamina, la 1,1'-bifenil-4,4'-diamina, la 1,7-heptanodiamina, la isoforonadiazina, la 2-metilpentametilendiamina, la 4-metil-1,2-fenildiamina, la 4-metil-1,3-fenilendiamina, la naftalin-1,5-diamina, la naftalin-1,8-diamina, la neopentanodiamina, la 2-nitro-1,4-fenilendiamina, la 4-nitro-1,2-fenilendiamina, la 4-nitro-1,3-fenilendiamina, la nonametilendiamina, la 1,3-propanodiamina, la trietilendiamina (DABCO), el ácido 3,5-diaminobenzoico, el ácido 3,4-diaminobenzoico, la 4,4'-diaminobenzofenona, el 1,4-diaminobutano, la 2,4-diamino-6-cloropirimidina, la 2,2'-diaminodietilamina, el 1,8-diamino-3,6-dioxaoctano, el 4,4'-diaminodifeniléter, la 3,3'-diaminodifenilsulfona, la 4,4'-diaminodifenilsulfona, el 1,6-diaminohexano, la 4,5-diamino-6-hidroxi-2-mercaptopiridina, la 2,4-diamino-6-hidroxipirimidina, el dinitrilo del ácido diaminomaleico, la 4,6-diamino-2-mercaptopirimidina, el 1,5-diamino-2-metilpentano, el 1,9-diaminononano, el 1,8-diaminooctano, el 2,4-diaminofenol, la 2,6-diamino-4-fenil-1,3,5-triazina, la 2,3-diaminopiridina, la 2,6-diaminopiridina, el ácido 2,3-diaminopropiónico, la 3,4-diaminopiridina, el 4,6-diamino-2-pirimidintiol, el 3,5-diamino-1,2,4-triazol, el 1,13-diamino-4,7,10-trioxatridecano así como el ácido 2,5-diaminovaleriánico.

A título de ejemplo deben citarse en el ámbito de la presente invención, los ácidos dicarboxílicos tales como, por ejemplo

el ácido oxálico, el ácido succínico, el ácido tartárico, el ácido 1,4-butanodicarboxílico el ácido, el ácido 1,4-butanodicarboxílico, el ácido 4-oxo-pirano-2,6-dicarboxílico, el ácido 1,6-hexanodicarboxílico, el ácido decanodicarboxílico, el ácido 1,8-heptadecanodicarboxílico, el ácido 1,9-heptadecanodicarboxílico, el ácido heptadecanodicarboxílico, el ácido acetilendicarboxílico, el ácido 1,2-benzenodicarboxílico, el ácido 1,3-benzenodicarboxílico, el ácido 2,3-piridindicarboxílico, el ácido piridin-2,3-dicarboxílico, el ácido 1,3-butadieno-1,4-dicarboxílico, el ácido 1,4-benzenodicarboxílico, el ácido p-benzenodicarboxílico, el ácido imidazol-2,4-dicarboxílico, el ácido 2-metilquinolin-3,4-dicarboxílico, el ácido quinolin-2,4-dicarboxílico, el ácido quinoxalin-2,3-dicarboxílico, el ácido 6-cloroquinoxalin-2,3-dicarboxílico, el ácido 4,4'-diaminofenilmetano-3,3'-dicarboxílico, el ácido quinolin-3,4-dicarboxílico, el ácido 7-cloro-4-hidroxiquinolin-2,8-dicarboxílico, el ácido diimidadicarboxílico, el ácido piridin-2,6-dicarboxílico, el ácido 2-metilimidazol-4,5-dicarboxílico, el ácido tiofen-3,4-dicarboxílico, el ácido 2-isopropilimidazol-4,5-dicarboxílico, el ácido tetrahidropiran-4,4-dicarboxílico, el ácido perilen-3,9-dicarboxílico, el ácido perilendicarboxílico, el ácido Pluriol E 200-dicarboxílico, el ácido 3,6-dioxaoctanodicarboxílico, el ácido 3,5-ciclohexadieno-1,2-dicarboxílico, el ácido octadecarboxílico, el ácido pentano-3,3-carboxílico, el ácido 4,4'-diamino-1,1'-difenil-3,3'-dicarboxílico, el ácido 4,4'-diaminodifenil-3,3'-dicarboxílico, el ácido bencidina-3,3'-dicarboxílico, el ácido 1,4-bis-(fenilamino)-benceno-2,5-dicarboxílico, el ácido 1,1'-dinaftildicarboxílico, el ácido 7-cloro-8-metilquinolin-2,3-dicarboxílico, el ácido 1-anilinoantraquinona-2,4'-dicarboxílico, el ácido politetrahidrofurano-250-dicarboxílico, el ácido 1,4-bis-(carboximetil)-piperazina-2,3-dicarboxílico, el ácido 7-cloroquinolina-3,8-dicarboxílico, el ácido 1-(4-carboxi)-fenil-3-(4-cloro)-fenilpirazolin-4,5-dicarboxílico, el ácido 1,4,5,6,7,7-hexafluoro-5-norboneno-2,3-dicarboxílico, el ácido fenilindanodicarboxílico, el ácido 1,3-dibencil-2-oxo-imidazolidin-4,5-dicarboxílico, el ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, el ácido naftalin-1,8-dicarboxílico, el ácido 2-benzoilbenceno-1,3-dicarboxílico, el ácido 1,3-dibencil-2-oxoimidazolidin-4,5-cis-dicarboxílico, el ácido 2,2'-biquinolin-4,4'-dicarboxílico, el ácido piridin-3,4-dicarboxílico, el ácido 3,6,9-trioxaundecanodicarboxílico, el ácido hidroxibenzofenona-dicarboxílico, el ácido Pluriol E 300-dicarboxílico, el ácido Pluriol E 400-dicarboxílico, el ácido Pluriol E 600-dicarboxílico, el ácido pirazol-3,4-dicarboxílico, el ácido 2,3-pirazindicarboxílico, el ácido 5,6-dimetil-2,3-pirazindicarboxílico, el ácido 4,4'-diaminodifeniléterdiimidadicarboxílico, el ácido 4,4'-diaminodifenilmetanodiimidadicarboxílico, el ácido 4,4'-diaminodifenilsulfonadiimidadicarboxílico, el ácido 1,4-naftalindicarboxílico, el ácido 2,6-naftalindicarboxílico, el ácido 1,3-adamantanodicarboxílico, el ácido 1,8-naftalindicarboxílico, el ácido 2,3-naftalindicarboxílico, el ácido 8-metoxi-2,3-naftalindicarboxílico, el ácido 8-nitro-2,3-naftalindicarboxílico, el ácido 8-sulfo-2,3-naftalindicarboxílico, el ácido antraceno-2,3-dicarboxílico, el ácido 2',3'-difenil-p-terfenil-4,4''-dicarboxílico, el ácido difeniléter-4,4'-dicarboxílico, el ácido imidazol-4,5-dicarboxílico, el ácido 4(1H)-oxotiocromeno-2,8-dicarboxílico, el ácido 5-terc.-butil-1,3-benzenodicarboxílico, el ácido 7,8-quinolindicarboxílico, el ácido 4,5-imidazoldicarboxílico, el ácido 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico, el ácido hexatriacontanodicarboxílico, el ácido tetradecanodicarboxílico, el ácido 1,7-heptadecarboxílico, el ácido 5-hidroxi-1,3-benzenodicarboxílico, el ácido 2,5-dihidroxi-1,4-benzenodicarboxílico, el ácido pirazin-2,3-dicarboxílico, el ácido furano-2,5-dicarboxílico, el ácido 1-noneno-6,9-dicarboxílico, el ácido eicosenodicarboxílico, el ácido 4,4'-dihidroxidifenilmetano-3,3'-dicarboxílico, el ácido 1-amino-4-metil-9,10-dioxo-9,10-dihidroantraceno-2,3-dicarboxílico, el ácido 2,5-piridindicarboxílico, el ácido ciclohexeno-2,3-dicarboxílico, el ácido 2,9-diclorofluorubina-4,11-dicarboxílico, el ácido 7-cloro-3-metilquinolin-6,8-dicarboxílico, el ácido 2,4-diclorobenzofenona-2',5'-dicarboxílico, el ácido 1,3-benzenodicarboxílico, el ácido 2,6-piridinadicarboxílico, el ácido 1-metilpirrol-3,4-dicarboxílico, el ácido 1-bencil-1H-pirrol-3,4-dicarboxílico, el ácido antraquinona-1,5-dicarboxílico, el ácido 3,5-pirazoldicarboxílico, el ácido 2-nitrobenceno-1,4-dicarboxílico, el ácido heptano-1,7-dicarboxílico, el ácido ciclobutano-1,1-dicarboxílico, el ácido 1,14-tetradecanodicarboxílico, el ácido 5,6-dehidronorbornano-2,3-dicarboxílico, el ácido 5-etil-2,3-piridindicarboxílico o el ácido canfodicarboxílico,

ácidos tricarboxílicos tales como

el ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico, el ácido 7-cloro-2,3,8-quinolintricarboxílico, el ácido 1,2,3-benzenotricarboxílico, el ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico, el ácido 1,2,4-butanotricarboxílico, el ácido 2-fosfeno-1,2,4-butanotricarboxílico, el ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico, el ácido 1-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico, el ácido 4,5-dihidro-4,5-dioxo-1H-pirrol[2,3-F]quinolin-2,7,9-tricarboxílico, el ácido 5-acetil-3-amino-6-metilbenceno-1,2,4-tri-

carboxílico, el ácido 3-amino-5-benzil-6-metilbenceno-1,2,4-tricarboxílico, el ácido 1,2,3-propanotricarboxílico o el ácido aurintricarboxílico,

o ácidos tetracarboxílicos tales como

el ácido 1,1-dióxidoperilo[1,12-BCD]tiofen-3,4,9,10-tetracarboxílico, ácidos perilentetracarboxílicos tal como el ácido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico o el ácido perilen-1,12-sulfon-3,4,9,10-tetracarboxílico, ácidos butanotetracarboxílicos tal como el ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico o el ácido meso-1,2,3,4-butanotetracarboxílico, el ácido decano-2,4,6,8-tetracarboxílico, el ácido 1,4,7,10,13,16-hexaoxaciclooctadecano-2,3,11,12-tetracarboxílico, el ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico, el ácido 1,2,11,12-dodecanotetracarboxílico, el ácido 1,2,5,6-hexanotetracarboxílico, el ácido 1,2,7,8-octanotetracarboxílico, el ácido 1,4,5,8-naftalintetracarboxílico, el ácido 1,2,9,10-decanotetracarboxílico, el ácido benzofenonatetracarboxílico, el ácido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico, el ácido tetrahidrofuranotetracarboxílico o ácidos ciclopentanotetracarboxílicos tal como el ácido ciclopentano-1,2,3,4-tetracarboxílico.

De una manera muy especialmente preferente son empleados ácidos aromáticos dicarboxílicos, tricarboxílicos o tetracarboxílicos, con un núcleo, con dos núcleos, con tres núcleos, con cuatro núcleos o con un número mayor de núcleos, substituidos, en caso dado, como mínimo una vez, pudiendo contener cada uno de los núcleos como mínimo un heteroátomo, pudiendo contener dos o varios núcleos heteroátomos iguales o diferentes. A título de ejemplo, son preferentes los ácidos dicarboxílicos con un solo núcleo, los ácidos tricarboxílicos con un solo núcleo, los ácidos tetracarboxílicos con un solo núcleo, los ácidos dicarboxílicos con dos núcleos, los ácidos tricarboxílicos con dos núcleos, los ácidos tetracarboxílicos con dos núcleos, los ácidos dicarboxílicos con tres núcleos, los ácidos tricarboxílicos con tres núcleos, los ácidos tetracarboxílicos con tres núcleos, los ácidos dicarboxílicos con cuatro núcleos, los ácidos tricarboxílicos con cuatro núcleos y/o los ácidos tetracarboxílicos con cuatro núcleos. Los heteroátomos adecuados son, por ejemplo, N, O, S, B, P, Si, los heteroátomos preferentes en este caso son N, S y/o O. Como substituyente más adecuado debe citarse a este respecto, entre otros, -OH, un grupo nitro, un grupo amino o un grupo alquilo o un grupo alcoxi.

De manera especialmente preferente, como compuestos orgánicos, como mínimo bidentados, son empleados el ácido acetilendicarboxílico (ADC), el ácido canfodicarboxílico, el ácido fumárico, el ácido succínico, los ácidos benzenodicarboxílicos, los ácidos naftalindicarboxílicos, los ácidos bifenildicarboxílicos tal como, por ejemplo, el ácido 4,4'-bifenildicarboxílico (BPDC), los ácidos pirazindicarboxílicos tal como el ácido 2,5-pirazindicarboxílico, los ácidos bipyridindicarboxílicos tal como, por ejemplo, los ácidos 2,2'-bipyridindicarboxílicos tal como, por ejemplo, el ácido 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxílico, los ácidos benzenotricarboxílicos tales como, por ejemplo, el ácido 1,2,3-benzenotricarboxílico, el ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico o el ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (BTC), el ácido benzenotetracarboxílico, el ácido adamantanotetracarboxílico (ATC), el adamantanodibenzoato (ADB), el benzenotribenzoato (BTB), el metanotetrabenzoato (MTB), el adamantanotetrabenzoato o los ácidos dihidroxitereftálicos tal como, por ejemplo, el ácido 2,5-dihidroxitereftálico (DHBDC).

Entre otros son empleados, de una forma muy especialmente preferente, el ácido isoftálico, el ácido tereftálico, el ácido 2,5-dihidroxitereftálico, el ácido 1,2,3-benzenotricarboxílico, el ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico, el ácido 2,6-naftalindicarboxílico, el ácido 1,4-naftalindicarboxílico, el ácido 1,2,3,4-benzenotetracarboxílico y el ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico, el ácido canfodicarboxílico o el ácido 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxílico.

Otro objeto de la presente invención está constituido por un procedimiento para llevar a cabo la obtención de un material estructurante de conformidad con la invención, que contiene la etapa de

- la puesta en contacto de un ión metálico M con un compuesto orgánico L, en caso dado desprotonizado, como mínimo bidentado, que presenta, como mínimo, un grupo funcional G, que no se enlaza por coordinación con M y que se elige entre el grupo constituido por -SO₃H así como su análogo desprotonizado, con formación del material estructurante de conformidad con la invención.

En el procedimiento, que ha sido descrito más arriba, el grupo G está contenido ya en el compuesto orgánico L de tal manera, que no se requiere ninguna otra etapa de conversión. Sin embargo en este caso debe tomarse en consideración que esté presente en forma libre un número suficiente del grupo G y que este número de grupos no participe en la formación de la estructura.

Otro objeto de la presente invención está constituido por un procedimiento para llevar a cabo la obtención de un material estructurante de conformidad con la invención, que contiene las etapas de

- la puesta en contacto de un ión metálico M con un compuesto orgánico L', en caso dado desprotonizado, como mínimo bidentado, que presenta, como mínimo, un grupo G' que contiene S, que de manera preferente no se enlaza por coordinación con M y
- la transformación en L del grupo G' en un grupo G.

En el caso de este procedimiento se emplea un grupo precursor G', que sea incorporado ya, de manera concomitante, en el momento de la formación de la estructura del compuesto orgánico L', como mínimo bidentado. En este caso L' se deriva de L de tal manera que éste se transforme en L en el momento de la formación del grupo G. Por lo tanto, L' se diferencia de L, al menos, en el grupo G. Sin embargo, L' puede ser sometido a otras derivatizaciones químicas en el momento de la transformación de G' para dar G de tal manera, que L' puede diferenciarse de L por otras características estructurales químicas. De manera preferente, el grupo G' se elige de tal manera, que este grupo no pueda participar en la formación de la estructura. Después de la formación de la estructura organometálica, el grupo G' puede ser transformado en el grupo G deseado. Los grupos G' preferentes son o bien derivados de éster del grupo G, es decir ésteres del ácido sulfónico o sus halogenuros, anhídridos o acetales, que pueden ser transformados en los grupos G deseados por medio de una simple hidrólisis. En este caso son preferentes los ésteres del ácido sulfónico.

Por otra parte, el grupo G' puede estar constituido por compuestos del azufre, que se presenten en un nivel de oxidación más bajo. En este caso es posible, en principio, cualquier nivel de oxidación. Una transformación en el grupo G se lleva a cabo por medio de los métodos de oxidación, que son conocidos por el técnico en la materia. Los grupos G' que sirven de ejemplo son los tioles, los sulfuros, los disulfuros, los sulfitos o los sulfonatos. Los agentes de oxidación usuales son, por ejemplo, los peróxidos, el aire, el oxígeno, el permanganato o los cromatos.

En una forma preferente de realización, G' es un grupo sulfonato, sulfito, disulfito, sulfinato así como su ácido, éster y halogenuro, o es un grupo mercapto. Otro objeto de la presente invención corresponde a un procedimiento para llevar a cabo la obtención de un material estructurante de conformidad con la invención, que contiene las etapas

- la reacción de un material estructurante organometálico poroso, que contiene, como mínimo, un compuesto orgánico L', como mínimo bidentado, que está enlazado por coordinación sobre al menos un ión metálico M, cuyo compuesto orgánico contiene un hidrocarburo aromático o un doble enlace vinílico, con un compuesto que contiene S, para llevar a cabo la formación de un grupo G en L o de un grupo G' en L y
- en tanto en cuanto G' esté enlazado, la transformación de G' en G.

En este procedimiento se introduce el grupo G en un material estructurante organometálico poroso, sin que presente un grupo precursor ninguno de los compuestos orgánicos L, como mínimo bidentados, del material estructurante. En este caso, los materiales estructurantes organometálicos porosos pueden estar constituidos por materiales estructurantes conocidos del estado de la técnica. Una posibilidad para llevar a cabo la realización del procedimiento, que ha sido descrito más arriba, consiste en la sulfonación directa. Esta sulfonación puede tener lugar, por ejemplo, sobre un hidrocarburo aromático, que sea parte del compuesto orgánico L'. Por lo demás, se cumple para L' lo que ha sido indicado más arriba. Como mínimo L' se diferencia de L por la ausencia del grupo G. De manera preferente, el hidrocarburo aromático está constituido por un grupo fenilo o naftilo. Sin embargo también puede llevarse a cabo una sulfonación, por ejemplo sobre un doble enlace, tal como por ejemplo un doble enlace vinílico. Los reactivos para llevar a cabo la sulfonación pueden ser el SO₃, el H₂SO₄, el oleum, los ácidos clorosulfónicos o el cloruro de sulfonilo o bien el cloruro de sulfurilo. En este caso, también, puede transformarse el grupo G' en caso dado por hidrólisis y/o por oxidación o de otra manera para dar el grupo G.

A continuación están indicados ejemplos de materiales estructurantes organometálicos conocidos por el estado de la técnica. Además de la caracterización del MOF, del metal así como del ligando, como mínimo bidentado, se ha indicado así mismo el disolvente y también los parámetros de la celdilla (ángulos α , β y γ así como las distancias A, B y C en Å). Estas últimas han sido determinadas por medio de la difracción de rayos X.

(Tabla pasa a página siguiente)

MOF-n	Componentes relación molar M+L	Disolvente (s)	α	β	γ	A	b	c	Grupo espacial
MOF-0	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O H ₃ (BTC)	Etanol	90	90	120	16,711	16,711	14,189	P6(3)/ M ₆ m
MOF-2	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (0,246 mmol) H ₂ (BDC) (0,241 mmol)	DMF Tolueno	90	102,8	90	6,718	15,49	12,43	P2(1)/n
MOF-3	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (1,89 mmol) H ₂ (BDC) (1,93 mmol)	DMF MeOH	99,72	111,11	108,4	9,726	9,911	10,45	P-1
MOF-4	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (1,00 mmol) H ₃ (BTC) (0,5 mmol)	Etanol	90	90	90	14,728	14,728	14,728	P2(1)3
MOF-5	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (2,22 mmol) H ₂ (BDC) (2,17 mmol)	DMF Clorobenceno	90	90	90	25,669	25,669	25,669	Fm-3m

MOF-n	Componentes relación molar M+L	Disolvente (s)	α	β	γ	A	b	c	Grupo espacial
MOF-38	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (0,27 mmol) H ₃ (BTC) (0,15 mmol)	DMF Clorobenceno	90	90	90	20,657	20,657	17,84	I4cm
MOF-31 Zn(ADC) ₂	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,4 mmol H ₂ (ADC) 0,8 mmol	Etanol	90	90	90	10,821	10,821	10,821	Pn(-3)m
MOF-12 Zn ₂ (ATC)	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,3 mmol H ₄ (ATC) 0,15 mmol	Etanol	90	90	90	15,745	16,907	18,167	Pbca
MOF-20 ZnNDC	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,37 mmol H ₂ NDC 0,36 mmol	DMF Clorobenceno	90	92,13	90	8,13	16,444	12,807	P2(1)/c
MOF-37	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,2 mmol	DEF Clorobenceno	72,38	83,16	84,33	9,952	11,576	15,556	P-1

MOF-n	Componentes relación molar M+L	Disolvente (s)	α	β	γ	A	b	c	Grupo espacial
	H ₂ NDC 0,2 mmol								
MOF-8 Tb ₂ (ADC)	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0,10 mmol H ₂ ADC 0,20 mmol	DMSO MeOH	90	115,7	90	19,83	9,822	19,183	C2/c
MOF-9 Tb ₂ (ADC)	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0,08 mmol H ₂ ADB 0,12 mmol	DMSO	90	102,09	90	27,056	16,795	28,139	C2/c
MOF-6	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0,30 mmol H ₂ (BDC) 0,30 mmol	DMF MeOH	90	91,28	90	17,599	19,996	10,545	P21/c
MOF-7	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0,15 mmol H ₂ (BDC) 0,15 mmol	H ₂ O	102,3	91,12	101,5	6,142	10,069	10,096	P-1

MOF-n	Componentes relación molar M+L	Disolvente (s)	α	β	γ	A	b	c	Grupo espacial
MOF-69A	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,083 mmol 4,4'-BPDC 0,041 mmol	DEF H_2O_2 MeNH ₂	90	111,6	90	23,12	20,92	12	C2/c
MOF-69B	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,083 mmol 2,6-NCD 0,041 mmol	DEF H_2O_2 MeNH ₂	90	95,3	90	20,17	18,55	12,16	C2/c
MOF-11 Cu ₂ (ATC)	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ 0,47 mmol H_2ATC 0,22 mmol	H_2O	90	93,86	90	12,987	11,22	11,336	C2/c
MOF-11 Cu ₂ (ATC) deshidratado			90	90	90	8,4671	8,4671	14,44	P42/ mmc
MOF-14 Cu ₃ (BTB)	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ 0,28 mmol H_3BTB 0,052 mmol	H_2O DMF EtOH	90	90	90	26,946	26,946	26,946	Im-3

MOF-n	Componentes relación molar M+L	Disolvente (s)	α	β	γ	A	b	c	Grupo espacial
MOF-32 Cd(ATC)	Cd(NO ₃) ₂ ·4 H ₂ O 0,24 mmol H ₄ ATC 0,10 mmol	H ₂ O NaOH	90	90	90	13,468	13,468	13,468	P(-4)3m
MOF-33 Zn ₂ (ATB)	ZnCl ₂ 0,15 mmol H ₄ ATB 0,02 mmol	H ₂ O DMF EtOH	90	90	90	19,561	15,255	23,404	Imma
MOF-34 Ni(ATC)	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,24 mmol H ₄ ATC 0,10 mmol	H ₂ O NaOH	90	90	90	10,066	11,163	19,201	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
MOF-36 Zn ₂ (MTB)	Zn(NO ₃) ₂ ·4 H ₂ O 0,20 mmol H ₄ MTB 0,04 mmol	H ₂ O DMF	90	90	90	15,745	16,907	18,167	Pbca
MOF-39 Zn ₃ O(HBTB)	Zn(NO ₃) ₂ ·4 H ₂ O 0,27 mmol	H ₂ O DMF EtOH	90	90	90	17,158	21,591	25,308	Pnma

MOF-n	Componentes relación molar M+L	Disolvente (s)	α	β	γ	A	b	c	Grupo espacial
	H ₃ BTB 0,07 mmol								
N0305	FeCl ₂ ·4 H ₂ O 5,03 mmol Ácido fórmico. 86,90 mmol	DMF	90	90	120	8,2692	8,2692	63,566	R-3c
N0306A	FeCl ₂ ·4 H ₂ O 5,03 mmol Ácido fórmico. 186,90 mmol	DEF	90	90	90	9,9364	18,374	18,374	Pbcn
NO29 similar a MOF-0	Mn(Ac) ₂ ·4 H ₂ O 0,46 mmol H ₃ BTC 0,69 mmol	DMF	120	90	90	14,16	33,521	33,521	P-1
BPR48 A2	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,012 mmol H ₂ BDC 0,012 mmol	DMSO Tolueno	90	90	90	14,5	17,04	18,02	Pbca

MOF-n	Componentes relación molar M+L	Disolvente (s)	α	β	γ	A	b	c	Grupo espacial
BPR69 B1	Cd(NO ₃) ₂ 4 H ₂ O 0,0212 mmol H ₂ BDC 0,0428 mmol	DMSO	90	98,76	90	14,16	15,72	17,66	Cc
BPR92 A2	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,018 mmol H ₂ BDC 0,018 mmol	NMP	106,3	107,63	107,2	7,5308	10,942	11,025	P1
BPR95 C5	Cd(NO ₃) ₂ 4 H ₂ O 0,012 mmol H ₂ BDC 0,36 mmol	NMP	90	112,8	90	14,460	11,085	15,829	P2(1)/n
Cu C ₆ H ₄ O ₆	Cu(NO ₃) ₂ ·2,5 H ₂ O 0,370 mmol H ₂ BDC(OH) ₂ 0,37 mmol	DMF Clorobenceno	90	105,29	90	15,259	14,816	14,13	P2(1)/c
M(BTC) similar a MOF-0	Co(SO ₄) H ₂ O 0,055 mmol	DMF	como MOF-0						

MOF-n	Componentes relación molar M+L	Disolvente (s)	α	β	γ	A	b	c	Grupo espacial
	H ₃ BTC 0,037 mmol								
Tb(C ₆ H ₄ O ₆)	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0,370 mmol H ₂ (C ₆ H ₄ O ₆) 0,56 mmol	DMF Clorobenceno	104,6	107,9	97,147	10,491	10,981	12,541	P-1
Zn (C ₂ O ₄)	ZnCl ₂ 0,370 mmol Ácido oxálico 0,37 mmol	DMF Clorobenceno	90	120	90	9,4168	9,4168	8,464	P(-3)Im
Co(CHO)	Co(NO ₃) ₂ ·5H ₂ O 0,043 mmol ácido fórmico 1,60 mmol	DMF	90	91,32	90	11,328	10,049	14,854	P2(1)/n
Cd(CHO)	Cd(NO ₃) ₂ ·4 H ₂ O 0,185 mmol Ácido fórmico 0,185 mmol	DMF	90	120	90	8,5168	8,5168	22,674	R-3c

MOF-n	Componentes relación molar M+L	Disolvente (s)	α	β	γ	A	b	c	Grupo espacial
Cu(C ₃ H ₂ O ₄)	Cu(NO ₃) ₂ ·2,5 H ₂ O 0,043 mmol Ácido malónico. 0,192 mmol	DMF	90	90	90	8,366	8,366	11,919	P43
Zn ₆ (NDC) ₅	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	DMF	90	95,902	90	19,504	16,482	14,64	C2/m
MOF-48	0,097 mmol 14 NDC 0,069 mmol	Clorobenceno H ₂ O ₂							
MOF-47	Zn(NO ₃) ₂ 6 H ₂ O 0,185 mmol H ₂ (BDC)[CH ₃] ₄ 0,185 mmol	DMF H ₂ O ₂ Clorobenceno	90	92,55	90	11,303	16,029	17,535	P2(1)/c
M025	Cu(NO ₃) ₂ ·2,5 H ₂ O 0,084 mmol BPhDC 0,085 mmol	DMF	90	112,0	90	23,880	16,834	18,389	P2(1)/c
Cu-Tio	Cu(NO ₃) ₂ ·2,5 H ₂ O	DEF	90	113,6	90	15,4747	14,514	14,032	P2(1)/c

MOF-n	Componentes relación molar M+L	Disolvente (s)	α	β	γ	A	b	c	Grupo espacial
	0,084 mmol tiofeno Ácido dicarboxílico 0,085 mmol								
CIBDC1	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$ 0,084 mmol $\text{H}_2(\text{BDCCl}_2)$ 0,085 mmol	DMF	90	105,6	90	14,911	15,622	18,413	C2/c
MOF-101	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$ 0,084 mmol BrBDC 0,085 mmol	DMF	90	90	90	21,607	20,607	20,073	Fm3m
$\text{Zn}_3(\text{BTC})_2$	ZnCl_2 0,033 mmol H_3BTC 0,033 mmol	DMF EtOH Base aportada	90	90	90	26,572	26,572	26,572	Fm-3m
MOF-j	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (1,65 mmol)	H_2O	90	112,0	90	17,482	12,963	6,559	C2

MOF-n	Componentes relación molar M+L	Disolvente (s)	α	β	γ	A	b	c	Grupo espacial
	H ₃ (BZC) (0,95 mmol)								
MOF-n	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O H ₃ (BTC)	Etanol	90	90	120	16,711	16,711	14,189	P6(3)/mcm
PbBDC	Pb(NO ₃) ₂ (0,181 mmol) H ₂ (BDC) (0,181 mmol)	DMF Etanol	90	102,7	90	8,3639	17,991	9,9617	P2(1)/n
Znhex	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (0,171 mmol) H ₃ BTB (0,114 mmol)	DMF p-Xileno Etanol	90	90	120	37,1165	37,117	30,019	P3(1)c
AS16	FeBr ₂ 0,927 mmol H ₂ (BDC) 0,927 mmol	DMF anhídrido	90	90,13	90	7,2595	8,7894	19,484	P2(1)c
AS27-2	FeBr ₂	DMF anhídrido	90	90	90	26,735	26,735	26,735	Fm3m

MOF-n	Componentes relación molar M+L	Disolvente (s)	α	β	γ	A	b	c	Grupo espacial
	0,927 mmol H ₃ (BDC) 0,464 mmol								
AS32	FeCl ₃ 1,23 mmol H ₂ (BDC) 1,23 mmol	DMF anhidra Etanol	90	90	120	12,535	12,535	18,479	P6(2)c
AS54-3	FeBr ₂ 0,927 BPDC 0,927 mmol	DMF anhidra n-Propanol	90	109,98	90	12,019	15,286	14,399	C2
AS61-4	FeBr ₂ 0,927 mmol m-BDC 0,927 mmol	Piridina anhidra	90	90	120	13,017	13,017	14,896	P6(2)c
AS68-7	FeBr ₂ 0,927 mmol m-BDC	DMF anhidra Piridina	90	90	90	18,3407	10,036	18,039	Pca2 ₁

MOF-n	Componentes relación molar M+L	Disolvente (s)	α	β	γ	A	b	c	Grupo espacial
	1,204 mmol								
Zn(ADC)	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,37 mmol H ₂ (ADC) 0,36 mmol	DMF Clorobenceno	90	99,85	90	16,764	9,349	9,635	C2/c
MOF-12 Zn ₂ (ATC)	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,30 mmol H ₄ (ATC) 0,15 mmol	Etanol	90	90	90	15,745	16,907	18,167	Pbca
MOF-20 ZnNDC	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,37 mmol H ₂ NDC 0,36 mmol	DMF Clorobenceno	90	92,13	90	8,13	16,444	12,807	P2(1)/c
MOF-37	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,20 mmol H ₂ NDC 0,20 mmol	DEF Clorobenceno	72,38	83,16	84,33	9,952	11,576	15,556	P-1

MOF-n	Componentes relación molar M+L	Disolvente (s)	α	β	γ	A	b	c	Grupo espacial
Zn(NDC) (DMSO)	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O H ₂ NDC	DMSO	68,08	75,33	88,31	8,631	10,207	13,114	P-1
Zn(NDC)	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O H ₂ NDC		90	99,2	90	19,289	17,628	15,052	C2/c
Zn(HPDC)	Zn(NO ₃) ₂ ·4 H ₂ O 0,23 mmol H ₂ (HPDC) 0,05 mmol	DMF H ₂ O	107,9	105,06	94,4	8,326	12,085	13,767	P-1
Co(HPDC)	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,21 mmol H ₂ (HPDC) 0,06 mmol	DMF H ₂ O / Etanol	90	97,69	90	29,677	9,63	7,981	C2/c
Zn ₃ (PDC) 2.5	Zn(NO ₃) ₂ ·4 H ₂ O 0,17 mmol H ₂ (HPDC) 0,05 mmol	DMF/CIBz H ₂ O/TEA	79,34	80,8	85,83	8,564	14,046	26,428	P-1
Cd ₂ (TPDC)2	Cd(NO ₃) ₂ ·4 H ₂ O	Metanol / CHP H ₂ O	70,59	72,75	87,14	10,102	14,412	14,964	P-1

MOF-n	Componentes relación molar M+L	Disolvente (s)	α	β	γ	A	b	c	Grupo especial
	0,06 mmol H ₂ (HPDC) 0,06 mmol								
Tb(PDC)1. 5	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0,21 mmol H ₂ (PDC) 0,034 mmol	DMF H ₂ O/Etanol	109,8	103,61	100,14	9,829	12,11	14,628	P-1
ZnDBP	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,05 mmol Fosfato de dibencilo 0,10 mmol	MeOH	90	93,67	90	9,254	10,762	27,93	P2/n
Zn ₃ (BPDC)	ZnBr ₂ 0,021 mmol 4,4'BPDC 0,005 mmol	DMF	90	102,76	90	11,49	14,79	19,18	P21/n
CdBDC	Cd(NO ₃) ₂ ·4 H ₂ O 0,100 mmol H ₂ (BDC)	DMF Na ₂ SiO ₃ (acu.)	90	95,85	90	11,2	11,11	16,71	P21/n

MOF-n	Componentes relación molar M+L	Disolvente (s)	α	β	γ	A	b	c	Grupo espacial
	0,401 mmol								
Cd-mBDC	Cd(NO ₃) ₂ ·4 H ₂ O 0,009 mmol H ₂ (mBDC) 0,018 mmol	DMF MeNH ₂	90	101,1	90	13,69	18,25	14,91	C2/c
Zn ₄ OBND C	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,041 mmol BNDC	DEF MeNH ₂ H ₂ O ₂	90	90	90	22,35	26,05	59,56	Fmmm
Eu(TCA)	Eu(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O 0,14 mmol TCA 0,026 mmol	DMF Clorobenceno	90	90	90	23,325	23,325	23,325	Pm-3n
Tb(TCA)	Tb(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O 0,069 mmol TCA 0,026 mmol	DMF Clorobenceno	90	90	90	23,272	23,272	23,372	Pm-3n
Formiato	Ce(NO ₃) ₃ ·6 H ₂ O	H ₂ O Etanol	90	90	120	10,668	10,667	4,107	R-3m

MOF-n	Componentes relación molar M+L	Disolvente (s)	α	β	γ	A	b	c	Grupo espacial
	0,138 mmol Ácido fórmico. 0,43 mmol								
	FeCl ₂ ·4 H ₂ O 5,03 mmol Ácido fórmico. 86,90 mmol	DMF	90	90	120	8,2692	8,2692	63,566	R-3c
	FeCl ₂ ·4 H ₂ O 5,03 mmol Ácido fórmico. 86,90 mmol	DEF	90	90	90	9,9364	18,374	18,374	Pbcn
	FeCl ₂ ·4 H ₂ O 5,03 mmol Ácido fórmico. 86,90 mmol	DEF	90	90	90	8,335	8,335	13,34	P-31c
N0330	FeCl ₂ ·4 H ₂ O 0,50 mmol Ácido fórmico.	Formamida	90	90	90	8,7749	11,655	8,3297	Pnna

MOF-n	Componentes relación molar M+L	Disolvente (s)	α	β	γ	A	b	c	Grupo espacial
	8,69 mmol								
NO332	FeCl ₂ ·4 H ₂ O 0,50 mmol Ácido fórmico. 8,69 mmol	DIP	90	90	90	10,0313	18,808	18,355	Pbcn
NO333	FeCl ₂ ·4 H ₂ O 0,50 mmol Ácido fórmico. 8,69 mmol	DBF	90	90	90	45,2754	23,861	12,441	Cmcm
NO335	FeCl ₂ ·4 H ₂ O 0,50 mmol Ácido fórmico. 8,69 mmol	CHF	90	91,372	90	11,5964	10,187	14,945	P21/n
NO336	FeCl ₂ ·4 H ₂ O 0,50 mmol Ácido fórmico. 8,69 mmol	MFA	90	90	90	11,7945	48,843	8,4136	Pbcm

MOF-n	Componentes relación molar M+L	Disolvente (s)	α	β	γ	A	b	c	Grupo espacial
N013	Mn(Ac) ₂ ·4 H ₂ O 0,46 mmol Ácido benzoico. 0,92 mmol Bipiridina 0,46 mmol	Etanol	90	90	90	18,66	11,762	9,418	Pbcn
N029 similar a MOF-0	Mn(Ac) ₂ ·4 H ₂ O 0,46 mmol H ₃ BTC 0,69 mmol	DMF	120	90	90	14,16	33,521	33,521	P-1
Mn(hfac) ₂ (O ₂ CC ₆ H ₅)	Mn(Ac) ₂ ·4 H ₂ O 0,46 mmol Hfac 0,92 mmol Bipiridina 0,46 mmol	Éter	90	95,32	90	9,572	17,162	14,041	C2/c
BPR43G2	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,0288 mmol	DMF CH ₃ CN	90	91,37	90	17,96	6,38	7,19	C2/c

MOF-n	Componentes relación molar M+L	Disolvente (s)	α	β	γ	A	b	c	Grupo espacial
	H ₂ BDC 0,0072 mmol								
BPR48A2	Zn(NO ₃) ₂ 6 H ₂ O 0,012 mmol H ₂ BDC 0,012 mmol	DMSO Tolueno	90	90	90	14,5	17,04	18,02	Pbca
BPR49B1	Zn(NO ₃) ₂ 6 H ₂ O 0,024 mmol H ₂ BDC 0,048 mmol	DMSO Metanol	90	91,172	90	33,181	9,824	17,884	C2/c
BPR56E1	Zn(NO ₃) ₂ 6 H ₂ O 0,012 mmol H ₂ BDC 0,024 mmol	DMSO n-Propanol	90	90,096	90	14,5873	14,153	17,183	P2(1)/n
BPR68D10	Zn(NO ₃) ₂ 6 H ₂ O 0,0016 mmol H ₃ BTC 0,0064 mmol	DMSO Benceno	90	95,316	90	10,0627	10,17	16,413	P2(1)/c

MOF-n	Componentes relación molar M+L	Disolvente (s)	α	β	γ	A	b	c	Grupo espacial
BPR69B1	Cd(NO ₃) ₂ 4 H ₂ O 0,0212 mmol H ₂ BDC 0,0428 mmol	DMSO	90	98,76	90	14,16	15,72	17,66	Cc
BPR73E4	Cd(NO ₃) ₂ 4 H ₂ O 0,006 mmol H ₂ BDC 0,003 mmol	DMSO Tolueno	90	92,324	90	8,7231	7,0568	18,438	P2(1)/n
BPR76D5	Zn(NO ₃) ₂ 6 H ₂ O 0,0009 mmol H ₂ BzPDC 0,0036 mmol	DMSO	90	104,17	90	14,4191	6,2599	7,0611	Pc
BPR80B5	Cd(NO ₃) ₂ 4 H ₂ O 0,018 mmol H ₂ BDC 0,036 mmol	DMF	90	115,11	90	28,049	9,184	17,837	C2/c
BPR80H5	Cd(NO ₃) ₂ 4 H ₂ O 0,027 mmol	DMF	90	119,06	90	11,4746	6,2151	17,268	P2/c

MOF-n	Componentes relación molar M+L	Disolvente (s)	α	β	γ	A	b	c	Grupo espacial
	H ₂ BDC 0,027 mmol								
BPR82C6	Cd(NO ₃) ₂ 4 H ₂ O 0,0068 mmol H ₂ BDC 0,202 mmol	DMF	90	90	90	9,7721	21,142	27,77	Fdd2
BPR86C3	Co(NO ₃) ₂ 6 H ₂ O 0,0025 mmol H ₂ BDC 0,075 mmol	DMF	90	90	90	18,3449	10,031	17,983	Pca2(1)
BPR86H6	Cd(NO ₃) ₂ 6 H ₂ O 0,010 mmol H ₂ BDC 0,010 mmol	DMF	80,98	89,69	83,412	9,8752	10,263	15,362	P-1
	Co(NO ₃) ₂ 6 H ₂ O	NMP	106,3	107,63	107,2	7,5308	10,942	11,025	P1
BPR95A2	Zn(NO ₃) ₂ 6 H ₂ O 0,012 mmol	NMP	90	102,9	90	7,4502	13,767	12,713	P2(1)/c

MOF-n	Componentes relación molar M+L	Disolvente (s)	α	β	γ	A	b	c	Grupo espacial
	H ₂ BDC 0,012 mmol								
CuC ₆ F ₄ O ₄	Cu(NO ₃) ₂ ·2,5 H ₂ O 0,370 mmol H ₂ BDC(OH) ₂ 0,37 mmol	DMF Clorobenceno	90	98,834	90	10,9675	24,43	22,553	P2(1)/n
Fe fórmico	FeCl ₂ ·4 H ₂ O 0,370 mmol Ácido fórmico. 0,37 mmol	DMF	90	91,543,	90	11,495	9,963	14,48	P2(1)/n
Mg fórmico	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,370 mmol Ácido fórmico. 0,37 mmol	DMF	90	91,359	90	11,383	9,932	14,656	P2(1)/n
MgC ₆ H ₄ O ₆	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,370 mmol H ₂ BDC(OH) ₂ 0,37 mmol	DMF	90	96,624	90	17,245	9,943	9,273	C2/c

MOF-n	Componentes relación molar M+L	Disolvente (s)	α	β	γ	A	b	c	Grupo espacial
Zn C ₂ H ₄ BDC MOF-38	ZnCl ₂ 0,44 mmol CBBDC 0,261 mmol	DMF	90	94,714	90	7,3386	16,834	12,52	P2(1)/n
MOF-49	ZnCl ₂ 0,44 mmol m-BDC 0,261 mmol	DMF CH ₃ CN	90	93,459	90	13,509	11,984	27,039	P2/c
MOF-26	Cu(NO ₃) ₂ ·5H ₂ O 0,084 mmol DCPE 0,085 mmol	DMF	90	95,607	90	20,8797	16,017	26,176	P2(1)/n
MOF-112	Cu(NO ₃) ₂ ·2,5 H ₂ O 0,084 mmol o-Br-m-BDC 0,085 mmol	DMF Etanol	90	107,49	90	29,3241	21,297	18,069	C2/c
MOF-109	Cu(NO ₃) ₂ ·2,5 H ₂ O 0,084 mmol	DMF	90	111,98	90	23,8801	16,834	18,389	P2(1)/c

MOF-n	Componentes relación molar M+L	Disolvente (s)	α	β	γ	A	b	c	Grupo espacial
	KDB 0,085 mmol								
MOF-111	Cu(NO ₃) ₂ ·2,5 H ₂ O 0,084 mmol o-BrBDC 0,085 mmol	DMF Etanol	90	102,16	90	10,6767	18,781	21,052	C2/c
MOF-110	Cu(NO ₃) ₂ ·2,5 H ₂ O 0,084 mmol Ácido tiofendicarboxílico 0,085 mmol	DMF	90	90	120	20,0652	20,065	20,747	R-3/m
MOF-107	Cu(NO ₃) ₂ ·2,5 H ₂ O 0,084 mmol Ácido tiofendicarboxílico 0,085 mmol	DEF	104,8	97,075	95,206	11,032	18,067	18,452	P-1
MOF-108	Cu(NO ₃) ₂ ·2,5 H ₂ O 0,084 mmol	DBF / Metanol	90	113,63	90	15,4747	14,514	14,032	C2/c

MOF-n	Componentes relación molar M+L	Disolvente (s)	α	β	γ	A	b	c	Grupo espacial
	Ácido tiofendicarboxílico 0,085 mmol								
MOF-102	Cu(NO ₃) ₂ ·2,5 H ₂ O 0,084 mmol H ₂ (BDCCl ₂) 0,085 mmol	DMF	91,63	106,24	112,01	9,3845	10,794	10,831	P-1
Clbdc1	Cu(NO ₃) ₂ ·2,5 H ₂ O 0,084 mmol H ₂ (BDCCl ₂) 0,085 mmol	DEF	90	105,56	90	14,911	15,622	18,413	P-1
Cu(NMOP)	Cu(NO ₃) ₂ ·2,5 H ₂ O 0,084 mmol NBDC 0,085 mmol	DMF	90	102,37	90	14,9238	18,727	15,529	P2(1)/m
Tb(BTC)	Tb(NO ₃) ₃ ·5 H ₂ O 0,033 mmol H ₃ BTC	DMF	90	106,02	90	18,6986	11,368	19,721	

MOF-n	Componentes relación molar M+L	Disolvente (s)	α	β	γ	A	b	c	Grupo espacial
	0,033 mmol								
Zn ₃ (BTC) ₂ Honk	ZnCl ₂ 0,033 mmol H ₃ BTC 0,033 mmol	DMF Etanol	90	90	90	26,572	26,572	26,572	Fm-3m
Zn ₄ O(NDC)	Zn(NO ₃) ₂ ·4 H ₂ O 0,066 mmol 14NDC 0,066 mmol	DMF Etanol	90	90	90	41,5594	18,818	17,574	aba2
CdTDC	Cd(NO ₃) ₂ ·4 H ₂ O 0,014 mmol Tiofeno 0,040 mmol DABCO 0,020 mmol	DMF H ₂ O	90	90	90	12,173	10,485	7,33	Pmma
IRMOF-2	Zn(NO ₃) ₂ ·4 H ₂ O 0,160 mmol o-Br-BDC	DEF	90	90	90	25,772	25,772	25,772	Fm-3m

MOF-n	Componentes relación molar M+L	Disolvente (s)	α	β	γ	A	b	c	Grupo especial
	0,60 mmol								
IRMOF-3	Zn(NO ₃) ₂ ·4 H ₂ O 0,20 mmol H ₂ N-BDC 0,60 mmol	DEF Etanol	90	90	90	25,747	25,747	25,747	Fm-3m
IRMOF-4	Zn(NO ₃) ₂ ·4 H ₂ O 0,11 mmol [C ₃ H ₇ O] ₂ -BDC 0,48 mmol	DEF	90	90	90	25,849	25,849	25,849	Fm-3m
IRMOF-5	Zn(NO ₃) ₂ ·4 H ₂ O 0,13 mmol [C ₅ H ₁₁ O] ₂ -BDC 0,50 mmol	DEF	90	90	90	12,882	12,882	12,882	Pm-3m
IRMOF-6	Zn(NO ₃) ₂ ·4 H ₂ O 0,20 mmol [C ₂ H ₄]-BDC 0,60 mmol	DEF	90	90	90	25,842	25,842	25,842	Fm-3m

MOF-n	Componentes relación molar M+L	Disolvente (s)	α	β	γ	A	b	c	Grupo espacial
IRMOF-7	Zn(NO ₃) ₂ ·4 H ₂ O 0,07 mmol 1,4NDC 0,20 mmol	DEF	90	90	90	12,914	12,914	12,914	Pm-3m
IRMOF-8	Zn(NO ₃) ₂ ·4 H ₂ O 0,55 mmol 2,6NDC 0,42 mmol	DEF	90	90	90	30,092	30,092	30,092	Fm-3m
IRMOF-9	Zn(NO ₃) ₂ ·4 H ₂ O 0,05 mmol BPDC 0,42 mmol	DEF	90	90	90	17,147	23,322	25,255	Pnnm
IRMOF-10	Zn(NO ₃) ₂ ·4 H ₂ O 0,02 mmol BPDC 0,012 mmol	DEF	90	90	90	34,281	34,281	34,281	Fm-3m
IRMOF-11	Zn(NO ₃) ₂ ·4 H ₂ O 0,05 mmol	DEF	90	90	90	24,822	24,822	56,734	R-3m

MOF-n	Componentes relación molar M+L	Disolvente (s)	α	β	γ	A	b	c	Grupo espacial
	HPDC 0,20 mmol								
IRMOF-12	Zn(NO ₃) ₂ ·4 H ₂ O 0,017 mmol HPDC 0,12 mmol	DEF	90	90	90	34,281	34,281	34,281	Fm-3m
IRMOF-13	Zn(NO ₃) ₂ ·4 H ₂ O 0,048 mmol PDC 0,31 mmol	DEF	90	90	90	24,822	24,822	56,734	R-3m
IRMOF-14	Zn(NO ₃) ₂ ·4 H ₂ O 0,17 mmol PDC 0,12 mmol	DEF	90	90	90	34,381	34,381	34,381	Fm-3m
IRMOF-15	Zn(NO ₃) ₂ ·4 H ₂ O 0,063 mmol TPDC 0,025 mmol	DEF	90	90	90	21,459	21,459	21,459	Im-3m

MOF-n	Componentes relación molar M+L	Disolvente (s)	α	β	γ	A	b	c	Grupo espacial
IRMOF-16	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ 0,0126 mmol TPDC 0,05 mmol	DEF NMP	90	90	90	21,49	21,49	21,49	Pm-3m

ADC	Ácido acetilendicarboxílico
NDC	Ácido naftalindicarboxílico
BDC	Ácido bencenodicarboxílico
ATC	Ácido adamantanotetracarboxílico
BTC	Ácido bencenotricarboxílico
BTB	Ácido bencenotribenzoico
MTB	Ácido metanotetrabenzoico
ATB	Ácido adamantanotetrabenzoico
ADB	Ácido adamantanodibenzoico

ES 2 349 863 T3

Otros MOF son MOF-177, MOF-178, MOF-74, MOF-235, MOF-236, MOF-69 hasta 80, MOF-501, MOF-502, que están descritos en la literatura.

Los materiales estructurantes organometálicos de conformidad con la presente invención contienen poros, especialmente microporos y/o mesoporos. Los microporos son definidos como aquellos que tienen un diámetro de 2 nm o por debajo de este valor y los mesoporos están definidos por medio de un diámetro situado en el intervalo comprendido entre 2 y 50 nm, respectivamente de conformidad con la definición que está dada en la publicación Pure & Applied Chem. 57, (1985), página 603-619, especialmente en la página 606. La presencia de microporos y/o de mesoporos puede verificarse con ayuda de mediciones de porción, determinando estas mediciones la capacidad de absorción del nitrógeno por parte del MOF a 77 Kelvin de conformidad con la norma DIN 66131 y/o con la norma DIN 66134.

De manera preferente, la superficie específica -calculada según el modelo Langmuir de conformidad con la norma DIN 66135 (DIN 66131, 66134) para un material estructurante organometálico en forma de polvo- toma un valor mayor que 5 m²/g, de manera más preferente mayor que 10 m²/g, de manera más preferente mayor que 50 m²/g, de manera aún más preferente mayor que 500 m²/g, de manera aún más preferente mayor que 1.000 m²/g y, de manera especialmente preferente, mayor que 1.250 m²/g.

Los cuerpos moldeados MOF pueden tener una superficie específica baja; sin embargo de manera preferente la superficie específica es mayor que 10 m²/g, de manera más preferente es mayor que 50 m²/g, de manera aún más preferente es mayor que 500 m²/g.

El tamaño de los poros del material estructurante organometálico puede regularse por medio de la elección de los ligandos adecuados y/o del compuesto orgánico, al menos bidentado. Con frecuencia se cumple que, cuanto mayor sea el tamaño del compuesto orgánico, tanto mayor es el tamaño de los poros. De manera preferente, el tamaño de los poros está comprendido entre 0,2 nm y 30 nm, de manera especialmente preferente el tamaño de los poros está situado en el intervalo comprendido entre 0,3 nm y 9 nm, referido al material cristalino.

Sin embargo, en un cuerpo moldeado MOF se presentan también poros de mayor tamaño, cuya distribución de tamaño puede variar. Sin embargo, más del 50% de todo el volumen de los poros, de manera especial más del 75% de los poros está preferentemente formado con un diámetro de poro de hasta 1.000 nm inclusive. Sin embargo, una gran parte del volumen de los poros está formada de manera preferente por poros que pertenecen a dos intervalos de diámetro. Por lo tanto es aún más preferente que más del 25% del volumen total de los poros, de manera especial que más del 50% del volumen total de los poros esté formado por poros que se encuentren en un intervalo de diámetro comprendido entre 100 nm y 800 nm y que más del 15% del volumen total de los poros, de manera especial más del 25% del volumen total de los poros esté formado por poros que se encuentren en un intervalo de diámetro de hasta 10 nm inclusive. La distribución de los poros puede ser determinada por medio de la porosimetría de mercurio.

El material estructurante organometálicos puede presentarse en forma de polvo o bien en forma de aglomerado. El material estructurante puede ser empleado como tal o puede ser transformado en un cuerpo moldeado. Los procedimientos preferentes en este caso son la transformación en barretas o el entabletado. Con ocasión de la fabricación de los cuerpos moldeados, el material estructurante puede presentar otros materiales tales como, por ejemplo, aglutinantes, agentes lubricantes u otros aditivos, que son aportados durante la fabricación. De la misma manera puede imaginarse que el material estructurante presente otros componentes tales como, por ejemplo, adsorbentes tales como carbones activos o similares.

En lo que se refiere a las posibles geometrías de los cuerpos moldeados no existe esencialmente ningún tipo de limitación. A título de ejemplo deben citarse entre otros, pellets tales como por ejemplo pellets en forma de discos, pastillas, bolas, granulados, cuerpos extruidos, tales como por ejemplo barretas, alvéolos, rejillas o cuerpos moldeados.

Para llevar a cabo la fabricación de estos cuerpos moldeados son posibles básicamente todos los procedimientos adecuados. Son especialmente preferentes las siguientes conducciones del procedimiento:

- El amasado/la trituración del material estructurante solo o junto con, como mínimo, un agente aglutinante y/o como mínimo con un agente empastante y/o como mínimo con un compuesto maleabilizante, obteniéndose una mezcla; la conformación de la mezcla obtenida por medio de, como mínimo, un método adecuado tal como, por ejemplo, una extrusión; opcionalmente un lavado y/o un secado y/o una calcinación del cuerpo extruído; opcionalmente con un confectionado;
- La aplicación del material estructurante sobre, como mínimo, un material de soporte, en caso dado poroso. El material obtenido puede ser sometido a una elaboración ulterior para dar un cuerpo moldeado de conformidad con el método que ha sido descrito más arriba.
- La aplicación del material estructurante sobre, como mínimo, un sustrato en caso dado poroso.

El amasado/la trituración y la conformación pueden llevarse a cabo de conformidad con cualquiera de los procedimientos adecuados como los que han sido descritos, por ejemplo, en la publicación Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4ª edición, tomo 2, página 313 y siguientes (1972).

ES 2 349 863 T3

A título de ejemplo, el amasado/la trituración y/o la conformación pueden llevarse a cabo por medio de una prensa de émbolo, de una prensa de cilindros en presencia o en ausencia de, como mínimo, un material aglutinante, por medio de un amasado, de un pelletizado, de un entabletado, de una extrusión, de una coextrusión, de una transformación en esponja, de un hilado, de un recubrimiento, de un granulación, preferentemente por medio de una granulación por pulverización, de una pulverización, de un secado por pulverización o de una combinación constituida por dos o varios de estos métodos.

De una manera muy especialmente preferente, son fabricados pellets y/o tabletas.

El amasado y/o la conformación puede llevarse a cabo a temperaturas elevadas situadas, por ejemplo, en el intervalo comprendido entre la temperatura ambiente y 300°C y/o a una presión elevada situada, por ejemplo, en el intervalo comprendido entre la presión normal hasta algunos cientos de bares y/o en una atmósfera de gas protector tal como, por ejemplo, en presencia al menos de un gas noble, de nitrógeno o de una mezcla formada por dos o varios de los mismos.

El amasado y/o la conformación se llevan a cabo de conformidad con otra forma de realización, por medio del aporte de, como mínimo, un agente aglutinante, pudiéndose emplear básicamente a título de agente aglutinante cualquier compuesto químico, que garantice la viscosidad deseada para llevar a cabo el amasado y/o la conformación de la masa que debe ser amasada y/o conformada. Por lo tanto, los agentes aglutinantes en el sentido de la presente invención pueden ser tanto compuestos que aumenten la viscosidad así como, también, compuestos que disminuyan la viscosidad.

Como agentes aglutinantes preferentes, entre otros, deben citarse, por ejemplo, el óxido de aluminio o los aglutinantes que contienen óxido de aluminio tales como los que están descritos, por ejemplo, en la publicación WO 94/29408, el dióxido de silicio, tal como el que está descrito, por ejemplo, en la publicación EP 0 592 050 A1, mezcla constituida por dióxido de silicio y por óxido de aluminio, como las que están descritas, por ejemplo, en la publicación WO 94/13584, minerales arcillosos, como los que están descritos, por ejemplo, en la publicación JP 03-037156 A, por ejemplo la montmorillonita, el caolín, la bentonita, la hallosita, la dickita, la nacrita y la anauxita, los alcoxisilanos tales como los que están descritos, por ejemplo, en la publicación EP 0 102 544 B1, por ejemplo los tetraalcoxisilanos tal como por ejemplo el tetrametoxisilano, el tetraetoxisilano, el tetrapropoxisilano, el tetrabutoxisilano o, por ejemplo, los trialcóxisilanos tales como, por ejemplo, el trimetoxisilano, el trietoxisilano, el tripropoxisilano, el tributoxisilano, los alcoxititanatos, por ejemplo los tetraalcoxititanatos tales como, por ejemplo, el tetrametoxititanato, el tetraetoxititanato, el tetrapropoxititanato, el tetrabutoxititanato, o, por ejemplo, los trialcóxititanatos tales como, por ejemplo, el trimetoxititanato, el trietoxititanato, el tripropoxititanato, el tributoxititanato, los alcoxircirconatos, por ejemplo los tetraalcoxircirconatos tales como, por ejemplo, el tetrametoxircirconato, el tetraetoxircirconato, el tetrapropoxircirconato, el tetrabutoxircirconato, o, por ejemplo los trialcóxircirconatos tales como, por ejemplo, el trimetoxircirconato, el trietoxircirconato, el tripropoxircirconato, el tributoxircirconato, los sales de sílice y/o las sustancias anfífilas.

De igual modo, como compuesto aumentador de la viscosidad puede ser empleado, por ejemplo, en caso dado además de los compuestos, que han sido citados más arriba, un compuesto orgánico y/o un polímero hidrófilo tal como, por ejemplo, la celulosa o un derivado de la celulosa tal como, por ejemplo, la metilcelulosa y/o un poliácido y/o un polimetacrilato y/o un alcohol polivinílico y/o una polivinilpirrolidona y/o un poliisobuteno y/o un politetrahidrofurano y/o un óxido de polietileno.

Como agente empastante puede ser empleado, entre otros, preferentemente el agua o, al menos, un alcohol tal como por ejemplo un monoalcohol con 1 hasta 4 átomos de carbono tal como, por ejemplo, el metanol, el etanol, el n-propanol, el iso-propanol, el 1-butanol, el 2-butanol, el 2-metil-1-propanol o el 2-metil-2-propanol o una mezcla formada por agua y por, al menos, uno de los alcoholes citados o un alcohol polivalente tal como, por ejemplo, un glicol, de manera preferente un alcohol polivalente miscible con agua, solo o como mezcla con agua y/o al menos uno de los alcoholes monovalentes citados.

Otros aditivos, que pueden ser empleados para el amasado y/o para la conformación, son, entre otros, los agentes lubricantes tales como el grafito, las aminas o los derivados amínicos tales como por ejemplo los compuestos de tetraalquilamonio o los aminoalcoholes y compuestos que contengan carbonato tal como por ejemplo el carbonato de calcio. Estos otros aditivos están descritos, por ejemplo, en la publicación EP 0 389 041 A1, en la publicación EP 0 200 260 A1 o en la publicación WO 95/19222.

El orden de prelación de los aditivos tal como el compuesto maleabilizante, el aglutinante, el agente empastante, la sustancia para aumentar la viscosidad durante la conformación y el masado, no es básicamente crítico.

De conformidad con otra forma preferente de realización, el cuerpo moldeado que se obtiene por amasado y/o por conformación, se somete, como mínimo, a un secado, que se lleva a cabo, en general, a una temperatura situada en el intervalo comprendido entre 25 y 300°C, de manera preferente situada en el intervalo comprendido entre 50 y 300°C y, de manera especialmente preferente, situada en el intervalo comprendido entre 100 y 300°C. De la misma manera, es posible llevar a cabo el secado en vacío o bajo una atmósfera de gas protector o por medio de un secado por pulverización.

De conformidad con una forma especialmente preferente de realización, en el ámbito de este proceso de secado se elimina, al menos en parte del cuerpo moldeado, como mínimo uno de los compuestos que han sido aportados como aditivos.

Otro objeto de la presente invención está constituido por el empleo de un material estructurante organometálico poroso, de conformidad con la invención, como intercambiador de iones o como ácido de Brönstedt. Los materiales estructurantes porosos pueden ser empleados, por ejemplo, en las reacciones químicas tales como las esterificaciones, las eterificaciones, las transesterificaciones, las alquilaciones, las acilaciones, las isomerizaciones, las deshidrataciones y las hidrataciones, las alcoxilaciones, las dimerizaciones, las oligomerizaciones y las polimerizaciones así como en las aminaciones.

Ejemplos

Ejemplo 1

Obtención de un material estructurante organometálico, que contiene aluminio ("Al-MOF")

Se suspenden 250,1 g de ácido tereftálico (BDC) y 292,9 g de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ en 1.257 g de N,N-dimetilformamida (DMF) y se calientan bajo reflujo durante 24 horas a 130°C. A continuación se filtra la suspensión y el filtrado se lava ulteriormente con DMF. La torta de filtración se seca durante 2 horas a 120°C en el armario para el secado. A continuación se calcina a 320°C en el horno de mufla durante 2 horas.

Ejemplo 2

Obtención de un Al-MOF sulfonado de conformidad con la invención

Se disponen 3,0 g del polvo de Al-MOF procedente del ejemplo 1 en un tubo intercambiador de vidrio con una frita de vidrio P3 y se calientan bajo nitrógeno (16 Nl/h) a 80°C. A continuación se hace reaccionar el polvo a 80°C durante un período de 5 minutos, con 1,2 g de trióxido de azufre gaseoso. Tras la reacción se seca el polvo durante 16 horas a 50°C y 100 mbares.

La superficie (BET) se determina con un valor de 494 m²/g. El diagrama de refracción de rayos X -XRD- está representado en la figura 1, en la que I (Lin (puntos) está mostrado como función de 2 Θ (escala 2 teta).

El análisis elemental da una relación de S:C de 1:31. La relación entre Al:S se encuentra aproximadamente en un valor de 7:1. De aquí se deduce matemáticamente una densidad de ácido de aproximadamente 1,0 mmol/g para el polvo de Al-MOF sulfonado.

Ejemplo 3

Esterificación catalizada con ácidos del butanol con ácido acético con ayuda de un material estructurante organometálico de conformidad con la invención

Se combinan en un matraz de tres cuellos de 100 ml con refrigerante de reflujo, 50 g de una mezcla de butanol:ácido acético (67:33% en peso) con 1,0 g del Al-MOF sulfonado procedente del ejemplo 2 y se agitan. A continuación se calienta la mezcla a 75°C y al cabo de un tiempo de reacción de 6 horas se retira una muestra. La muestra se analiza a continuación por vía de cromatografía gaseosa con respecto a su composición. Ésta contiene un 7% superficial de ácido acético, un 58% superficial de butanol y un 35% superficial de acetato de butilo.

Ejemplo comparativo 4

Esterificación de butanol con ácido acético con MOF no sulfonado

El ensayo se lleva a cabo de manera análoga a la del ejemplo 3 pero, sin embargo, en este caso se emplea 1,0 g de polvo de Al-MOF procedente del ejemplo 1. La muestra al cabo de un tiempo de reacción de 5,5 horas contenía un 11% superficial de ácido acético, un 73% superficial de butanol y un 16% superficial de acetato de butilo.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Material estructurante organometálico poros, que contiene como mínimo un compuesto orgánico L, como mínimo bidentado, que está enlazado por coordinación sobre, al menos, un ión metálico M, presentando L como mínimo un grupo funcional G, que no se enlaza por coordinación con M y que se elige entre el grupo constituido por $-\text{SO}_3\text{H}$ y su análogo desprotonizado, presentando el material estructurante una densidad de ácido de 0,1 mmol/g de material estructurante, como mínimo.
- 10 2. Material estructurante según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la relación molar entre G:M toma un valor de, como mínimo, 1:75.
3. Material estructurante según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque este material presenta una densidad de ácido de 1 mmol/g de material estructurante, como mínimo.
- 15 4. Material estructurante según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque M se elige entre el grupo constituido por Mg, Ca, Al, Ga, In, Zn, Cu, Fe y Mn.
- 20 5. Material estructurante según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque L se deriva de un ácido dicarboxílico, tricarboxílico, tetracarboxílico o de un análogo del azufre o de una diamina.
6. Procedimiento para la obtención de un material estructurante según una de las reivindicaciones 1 a 5, que contiene la etapa de
 - 25 - la puesta en contacto de un ión metálico M con un compuesto orgánico L, en caso dado desprotonizado, como mínimo bidentado, que presenta, como mínimo, un grupo funcional G, que no se enlaza por coordinación con M y que se elige entre el grupo constituido por $-\text{SO}_3\text{H}$ y su análogo desprotonizado, con formación del material estructurante.
- 30 7. Procedimiento para la obtención de un material estructurante según una de las reivindicaciones 1 a 5, que contiene las etapas de
 - 35 - la puesta en contacto de un ión metálico M con un compuesto orgánico L', en caso dado desprotonizado, como mínimo bidentado, que presenta, como mínimo, un grupo G', que contiene S, que de manera preferente no se enlaza por coordinación con M y
 - la transformación en L del grupo G' en un grupo G.
- 40 8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** porque G' es un grupo sulfonato, sulfito, disulfito, sulfinato así como su ácido, éster y halogenuro, o es un grupo mercapto.
- 45 9. Procedimiento para la obtención de un material estructurante según una de las reivindicaciones 1 a 5, que contiene las etapas de
 - la reacción de un material estructurante organometálico poroso, que contiene, como mínimo, un compuesto orgánico L', como mínimo bidentado, que está enlazado por coordinación sobre al menos un ión metálico M, cuyo compuesto orgánico contiene un hidrocarburo aromático o un doble enlace vinílico, con un compuesto que contiene S, para llevar a cabo la formación de un grupo G en L o de un grupo G' en L y
 - 50 - en tanto en cuanto G' esté enlazado, la transformación de G' en G.
- 55 10. Empleo de un material estructurante organometálico según una de las reivindicaciones 1 a 5 como intercambiador de iones o como ácido de Brönstedt.

Fig. 1

