

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

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
28 de enero de 2016 (28.01.2016)

WIPO | PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2016/012649 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:

C07F 5/00 (2006.01) **B01J 23/08** (2006.01)
C01G 15/00 (2006.01) **B01J 31/22** (2006.01)
C01F 7/00 (2006.01)

(ICMM), C/ Sor Juana Ines de la Cruz, 3, 28049 Madrid (ES).

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/ES2015/070572

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

(22) Fecha de presentación internacional:

24 de julio de 2015 (24.07.2015)

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

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(30) Datos relativos a la prioridad:

P 201431123 25 de julio de 2014 (25.07.2014) ES

(71) Solicitante: **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES]; C/ Serrano, 117, 28006 Madrid (ES).

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

(72) Inventores: **AGUIRRE DÍAZ, Lina María**; Instituto De Ciencia De Materiales De Madrid (ICMM), C/ Sor Juana Ines de la Cruz, 3, 28049 Madrid (ES). **IGLESIAS HERNÁNDEZ, Marta**; Instituto De Ciencia De Materiales De Madrid (ICMM), C/ Sor Juana Ines de la Cruz, 3, 28049 Madrid (ES). **MONGE BRAVO, Ángeles**; Instituto De Ciencia De Materiales De Madrid (ICMM), C/ Sor Juana Ines de la Cruz, 3, 28049 Madrid (ES). **SNEJKO SHALNEVA, Natalia**; Instituto De Ciencia De Materiales De Madrid (ICMM), C/ Sor Juana Ines de la Cruz, 3, 28049 Madrid (ES). **GUTIÉRREZ PUEBLA, Enrique**; Instituto De Ciencia De Materiales De Madrid

Publicada:

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

(54) Title: CRYSTALLINE ORGANIC-INORGANIC MATERIAL BASED ON CATIONS OF THE GROUP XIII OF THE PERIODIC TABLE, PREPARATION METHOD AND USE THEREOF

(54) Título : MATERIAL ÓRGANO-INORGÁNICO CRISTALINO BASADO EN CATIONES DEL GRUPO XIII DE LA TABLA PERIÓDICA, PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN Y USO

(57) Abstract: The invention relates to a family of crystalline organic-inorganic materials containing cations of the group XIII (Al, Ga and In) and the chemical combination thereof, and polycarboxylic acids, their preparation method and the use thereof as reusable heterogeneous catalysts for reactions in organic chemistry.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a una familia de materiales organo-inorgánicos cristalinos conteniendo cationes del grupo XIII (Al, Ga e In) y la combinación química de estos, y ácidos policarboxílicos, su procedimiento de preparación y su uso como catalizadores heterogéneos reutilizables para reacciones en química orgánica.



WO 2016/012649 A1

**MATERIAL ÓRGANO-INORGÁNICO CRISTALINO BASADO EN CATIONES DEL
GRUPO XIII DE LA TABLA PERIÓDICA, PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN Y
USO**

5

DESCRIPCIÓN

OBJETO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a una familia de materiales órgano-inorgánicos cristalinos conteniendo cationes pertenecientes al grupo XIII de la tabla periódica (Al, Ga e In) y/o combinaciones químicas de estos, junto a ligandos orgánicos tipo ácidos policarboxílicos, su procedimiento de preparación y su uso como catalizadores heterogéneos reutilizables para reacciones en química orgánica.

15 ESTADO DE LA TECNICA

Los catalizadores ácidos de Lewis han atraído mucha atención en la síntesis orgánica debido a sus actividades catalíticas versátiles en reacciones de formación de enlaces carbono-carbono/nitrógeno (Yamamoto, H., Ed.; Lewis Acid in Organic Synthesis; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2000). De particular interés es el desarrollo de ácidos de Lewis tolerantes al agua para las reacciones orgánicas en el agua que permitan procesos respetuosos con el medio ambiente y en condiciones suaves (Butler, R. N.; Coyne, A. G. *Water: Nature's Reaction Enforcer—Comparative Effects for Organic Synthesis "In-Water" and "On-Water*, Chem. Rev. 2010, 110, 6302). Aun más deseable es llevar a cabo reacciones orgánicas en agua usando como catalizadores heterogéneos los compuestos con propiedades de los ácidos de Lewis; los catalizadores heterogéneos son insolubles, fácilmente separables de los productos. (Kobayashi, S.; Wakabayashi, T.; Oyamada, T. *Use of an Organometallic Reagent in Water: Sc(OTf)₃-Catalyzed Allylation Reactions of Aldehydes in Micellar*, SystemsChem. Lett. 1997, 831) Por ejemplo, con este propósito se han desarrollado triflatos de lantánidos óxido-soportados como catalizadores heterogéneos para diversas transformaciones orgánicas en medios acuosos. (Nagayama, S.; Kobayashi, S. *A Novel Polymer-Supported Scandium Catalyst Which Shows High Activity in Water*, Angew. Chem., Int. Ed. 2000, 39, 567; Reetz, M. T.; Giebel, D. *Cross-Linked Scandium-Containing Dendrimers: A New Class of*

Heterogeneous Catalysts; Angew. Chem., Int. Ed. 2000, 39, 2498). Mientras que muchos catalizadores heterogéneos, incluyendo zeolitas y óxidos metálicos tienen sitios ácidos de Lewis, estos son generalmente sitios inactivos para las reacciones en el agua debido a la formación de aductos Lewis ácido-base por la coordinación de agua a los sitios ácidos.

Hay que mencionar que actualmente la industria petroquímica utiliza como catalizadores para, por ejemplo, las reacciones de hidrogenación, especialmente de olefinas, grandes cantidades de metales preciosos soportados en diversos materiales porosos, como sílice o sales inorgánicas.

Tabla 1

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

Por otra parte, la conocida reacción de Strecker fue documentada por el químico alemán A. Strecker en 1850: la reacción de acetaldehídos, amoníaco y cianuro de hidrógeno, con la ayuda de catalizador Lewis, da aminonitrilos, la posterior hidrólisis de los cuales proporciona aminoácidos. Desde este descubrimiento, la reacción de Strecker atrajo mucha atención de los investigadores en química orgánica y bioquímica, y sigue siendo muy popular debido a que proporciona un acceso directo y económicamente viable a varios R-amino-ácidos. Además de servir como precursores de R-amino ácidos, después de desprotonación, los aminonitrilos actúan como equivalentes valiosos y versátiles de aniones acilo. Al mismo tiempo, cuando los aminonitrilos pierden un anión cianuro bajo ciertas condiciones, actúan como equivalentes de ion iminio, que desempeñan papeles importantes en la síntesis de productos naturales, heterociclos, y otros.

Los materiales híbridos órgano-inorgánicos nanoestructurados, también llamados MOFs (del inglés, Metal-Organic Frameworks), han demostrado durante el transcurso de los últimos años su potencial uso como materiales cristalinos multifuncionales con interesantes propiedades y prometedoras aplicaciones. Los MOFs son sólidos cristalinos cuya estructura está formada por la coordinación de cationes metálicos con ligandos polidentados. Estos materiales tienen frecuentemente la organización

espacial porosa, similar a la de las zeolitas. A modo de ejemplo, cabe destacar el uso de este tipo de materiales como catalizadores, tamices moleculares, absorbentes de gases, emisores LEDs y su más reciente aplicación en liberación controlada de fármacos. Pero sobre todo, los MOFs se han manifestado prometedores como catalizadores heterogéneos debido a su alta cristalinidad, poros uniformes, y la capacidad de ser sintonizado química y físicamente para las transformaciones químicas específicas (A. Platero-Prats y col. *Insight into Lewis Acid Catalysis with Alkaline-Earth MOFs: The Role of Polyhedral Symmetry Distortions*; Chem. Eur. J. 2013, 19, 15572). Uno de los retos con la catálisis basada en MOF es la obtención de catalizadores que alcancen todas las características deseadas para un catalizador heterogéneo, incluidos los de alta actividad, robustez (reciclaje), y excelente selectividad. Actualmente, numerosos grupos de investigación están intentando obtener MOFs con nuevas estructuras y composición que den lugar a la mejora sustancial de las propiedades catalíticas de estos sistemas.

15

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

- En primer lugar, los MOFs presentan una buena dispersión de los centros catalíticamente activos, debido a que éstos se hallan formando parte de una matriz orgánica.

- En segundo lugar, una gran cantidad de estos compuestos presentan micro o mesoporosidad, lo que no sólo favorece la actividad catalítica sino que también tiene una influencia muy notable en la selectividad.

- Además, debido a la naturaleza híbrida de estos materiales órgano-inorgánicos, éstos se proponen como potenciales catalizadores bifuncionales, aprovechando las características ácido-base de los ligandos orgánicos y las propiedades reactivas de los metales.

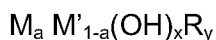
- Por otro lado, este tipo de compuestos están principalmente indicados para reacciones en química fina y obtención de productos de alto valor añadido, ya que éstas se llevan a cabo en condiciones suaves.

35

Por tanto, el diseño de sistemas tipo MOFs basados en cationes y que posean propiedades catalíticas se presenta como una alternativa de bajo coste y, sobre todo, de un menor impacto medioambiental, en comparación con los sistemas utilizados actualmente a nivel industrial.

5 DESCRIPCION DE LA INVENCION

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

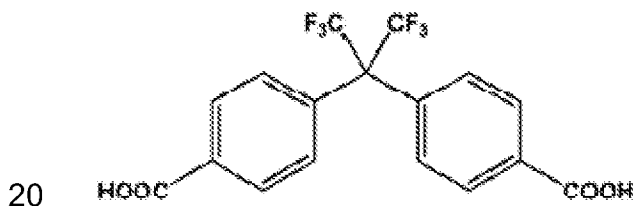


Esquema 1

15

donde:

- M y M' son cationes del grupo XIII de la tabla periódica en estado de oxidación +3,
- R es el ácido dicarboxílico:



Esquema 2

- a representa un valor entre 1 y 0 ($0 \leq a \leq 1$),
- 25 - x representa un valor entre 0,5 y 2, ($0,5 \leq x \leq 2$),
- y representa un valor entre 0,5 y 2, ($0,5 \leq y \leq 2$),

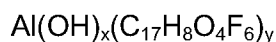
En una realización preferida, M y M' se seleccionan entre Al, Ga o In.

En otra realización preferida, la relación x:y es 1:1.

- 30 Por "materiales órgano-inorgánicos cristalinos EMPF" en la presente invención se entiende aquellos materiales híbridos órgano-inorgánicos nanoestructurados, también

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

En una realización preferida, en la composición química del material órgano-inorgánico de la invención, M es Al, $a = 1$ y la relación $x : y = 1:1$. Más preferiblemente, el material órgano-inorgánico de la invención es EMPF-1, y se representa por la siguiente unidad de repetición de fórmula empírica:

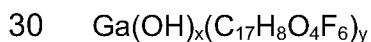


Esquema 3

donde:

- x representa un valor de 1
- y representa un valor de 1

En otra realización preferida, en la composición química del material órgano-inorgánico de la invención, M es Ga, $a = 1$ y la relación $x : y = 1:1$. Más preferiblemente, el material órgano-inorgánico de la invención es EMPF-2, y se representa por la siguiente unidad de repetición de fórmula empírica:



Esquema 4

donde:

- x representa un valor de 1

- y representa un valor de 1

En otra realización preferida, en la composición química del material órgano-inorgánico de la invención, M es In, a = 1 y la relación x : y = 1:1. Más
5 preferiblemente, el material órgano-inorgánico de la invención es EMPF-3, y se representa por la siguiente unidad de repetición de fórmula empírica:



10 Esquema 5

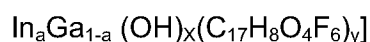
donde:

- x representa un valor de 1

- y representa un valor de 1

15

En otra realización preferida, en la composición química del material órgano-inorgánico de la invención, M M' es InGa, donde a es la cantidad del metal M, siendo la cantidad de M' = 1-a. La relación x : y = 1:1. Más preferiblemente, el material órgano-inorgánico de la invención es EMPF-4, y se representa por la siguiente unidad de
20 repetición de fórmula empírica:



Esquema 6

25

donde:

-a representa un valor entre 1 y 0 (1 > a > 0)

- x representa un valor de 1

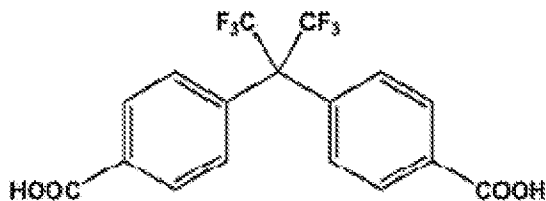
- y representa un valor de 1

30

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

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

- Una sal de al menos un catión perteneciente al grupo XIII de la tabla periódica (M),
- El ácido dicarboxílico:



- 5 - Agua o agua mezclada con disolvente orgánico;

b) tratamiento térmico de la mezcla de reacción de la etapa (a) a una temperatura de entre 120° C y 220° C, hasta conseguir la cristalización de los compuestos deseados.

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

- $M_a M'_{1-a}$ / ácido dicarboxílico = 0,25-1 siendo $0 \leq a \leq 1$

- 15 - H_2O /disolvente orgánico = 4,5-10,5

- $H_2O / M_a M'_{1-a}$ = 300-800 siendo $0 \leq a \leq 1$

El disolvente orgánico que se mezcla con el agua se selecciona entre etilenglicol, etanol y tolueno.

20

Preferiblemente, el tratamiento térmico al que se somete la mezcla de reacción en la etapa (b) se realiza a una temperatura de entre 160°C – 170°C. Dicho tratamiento térmico puede realizarse en estático o con agitación de la mezcla. Una vez finalizada la cristalización, el producto cristalino se separa por filtración, se lava con agua y

25

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

- 30 c) separación y lavado del producto cristalino obtenido en la etapa (b)

El análisis por termogravimetría determina la estabilidad del material, que se encuentra dentro de un rango de 300 a 500°C.

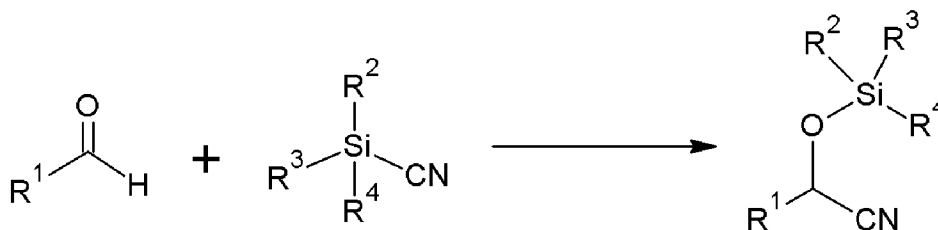
La técnica de espectroscopia IR permite la caracterización de estos materiales. Así,
 5 los espectros de IR de estos materiales pueden registrarse en el modo de transmisión preparando obleas de estos sólidos que sean transparentes a la radiación infrarroja mediante compresión a presiones entre 1 y 10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

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

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

La ventaja de usar el material de la invención radica en que estos compuestos son insolubles en la mayoría de los disolventes habituales, pues son heterogéneos, y
 20 entonces son más adecuados por razones de sostenibilidad. A estos efectos es importante el desarrollo de catalizadores tolerantes al agua para reacciones orgánicas en agua que permiten procesos respetuosos con el medio ambiente en condiciones suaves. Aún más deseable es llevar a cabo reacciones orgánicas en agua utilizando catalizadores heterogéneos que son insolubles y fácilmente separables de los
 25 productos del medio de la reacción. El uso del material de la invención como catalizadores presenta estas características ventajosas.

En una realización más preferida, el proceso de conversión de compuestos es una cianosililación de compuestos carbonílicos usando como reactivo un compuesto
 30 orgánico derivado del silano:



Esquema 7

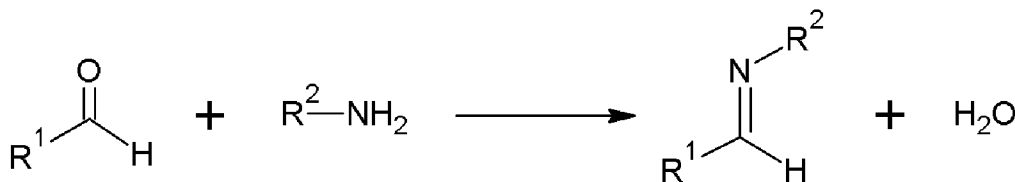
donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 representan grupos alquilo o arilo.

El término "alquilo" se refiere, en la presente invención, a cadenas alifáticas, lineales o
 5 ramificadas, que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, *n*-
 propilo, *i*-propilo, *n*-butilo, *tert*-butilo, *sec*-butilo, *n*-pentilo, *n*-hexilo, etc.
 Preferiblemente, el grupo alquilo tiene entre 1 y 4 átomos de carbono.

El término "arilo" se refiere, en la presente invención, a fenilo.

10

En otra realización más preferida, el proceso de conversión de compuestos es una
 reacción de obtención de iminas empleando como producto de partida un aldehído en
 reacción con una amina:

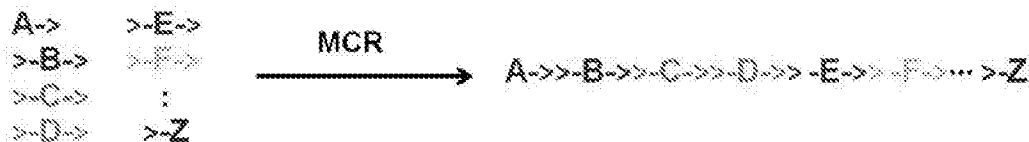


15

Esquema 8

donde R^1 y R^2 representan grupos alquilo o arilo.

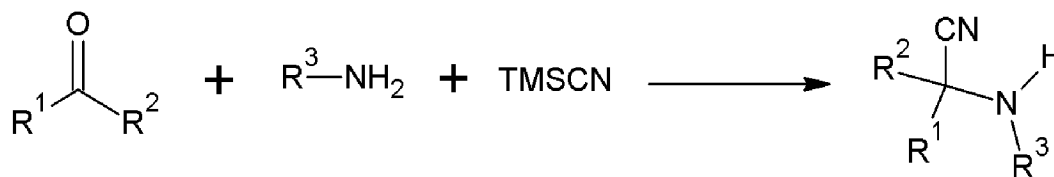
20 En otra realización más preferida, el proceso de conversión de compuestos es una
 reacción multicomponente de carácter "One Pot":



25

Más preferiblemente, la conversión de compuestos es una reacción tipo Strecker
 empleando:

10

**Esquema 9**

donde R^1 , R^2 , R^3 representan un hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo arilo.

5

Los expertos en la materia valorarán que la presente invención pueda realizarse dentro de un amplio margen de parámetros, concentraciones y condiciones equivalentes sin alejarse del espíritu y del alcance de la invención y sin experimentaciones indebidas. Si bien esta invención se ha descrito en relación con dichos modos de realización, se entiende que puede ser objeto de modificaciones adicionales. Este documento pretende abarcar cualquier variante, uso o adaptación de la invención siguiendo los principios generales de la misma e incluyendo las variantes procedentes de la presente divulgación, tal como lo disponen las prácticas conocidas o consuetudinarias del sector técnico al cual pertenece la invención.

15

BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

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

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

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

Fig.4. Muestra el patrón de difracción de rayos X en polvo para el compuesto **EMPF-4**.

Fig. 5. Red covalente 3Dimensional de los compuestos EMPF. Vista en (001)

25

MODO DE REALIZACION DE LA INVENCION

Los siguientes ejemplos se presentan como guía adicional para el experto medio en la materia y en ningún caso deben considerarse como una limitación de la invención.

30 Estos ensayos ponen de manifiesto la especificidad y efectividad del material órgano-inorgánico microporoso cristalino EMPF objeto de la presente invención.

Ejemplo 1. Síntesis de EMFP-1

Se mezcla el ácido dicarboxílico del Esquema 2 (105 mg, 0,26 mmol) y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (100 mg, 0,26 mmol) en una mezcla de 3 mL de etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) con 12 mL de agua destilada, bajo continua y vigorosa agitación. La dispersión resultante se calienta a 160°C , bajo presión autógena del sistema, durante 72h. A continuación, la mezcla se enfría rápidamente a temperatura ambiente. El producto se filtra y se lava sucesivas veces con agua destilada, etanol y acetona.

En el Esquema 2 se representa el ácido carboxílico componente de EMPF-1, denominado H_2L de ahora en adelante. En EMPF-1, el patrón de difracción de rayos X de $[\text{Al}(\text{OH})(\text{C}_{17}\text{H}_8\text{O}_4\text{F}_6)]$ tal y como se sintetiza, obtenido por el método de polvo utilizando una rendija de divergencia fija, con un equipo Bruker Advance equipado con anticátodo de cobre, se caracteriza por los valores angulares, los espaciados interplanares (d) correspondientes y las intensidades relativas (1/10) mostradas en la Tabla 2 y en la Figura 1. Se estima una discrepancia de $0,3^\circ$, en función del alineamiento del equipo, la cristalinidad de la muestra y grado de pureza.

Por difracción de rayos X de monocristal se ha determinado la estructura del material EMPF-1 que se muestra en la Figura 1. Pertenece al sistema cristalino monoclinico, grupo espacial $\text{C}2/c$ y los parámetros de celdilla son: $a = 24,973(4)\text{\AA}$, $b = 12,681(2)\text{\AA}$, $c = 12,411(2)\text{\AA}$, $\beta = 108,16(1)^\circ$.

Ejemplo 2. Síntesis de EMFP-2

Se añaden 154 mg de H_2L (0,39 mmol) y 100 mg de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (0,39 mmol) a 10 mL de H_2O . La mezcla resultante se calienta a 170°C , bajo presión autógena del sistema, durante 72 h. A continuación, la mezcla se enfría rápidamente a temperatura ambiente. El producto se filtra y se lava sucesivas veces con agua destilada, etanol y acetona. El patrón de difracción del sólido obtenido blanco se muestra en la Figura 2.

En EMPF-2, el patrón de difracción de rayos X de $[\text{Ga}(\text{OH})(\text{C}_{17}\text{H}_8\text{O}_4\text{F}_6)]$ tal y como se sintetiza, obtenido por el método de polvo utilizando una rendija de divergencia fija, con un equipo Bruker Advance equipado con anticátodo de cobre, se caracteriza por los valores angulares, los espaciados interplanares (d) correspondientes y las intensidades relativas (1/10) mostradas en la Tabla 3 y Figura 2. Se estima una

discrepancia de $0,3^\circ$, en función del alineamiento del equipo, la cristalinidad de la muestra y grado de pureza. Por difracción de rayos X de muestra policristalina se ha determinado el grupo espacial y parámetros de celdilla del material EMPF-2. Pertenece al sistema cristalino monoclinico, grupo espacial $C2/c$ y los parámetros de celdilla son: $a = 25,097(6)\text{\AA}$, $b = 12,774(4)\text{\AA}$, $c = 12,636(3)\text{\AA}$, $\beta = 108,232(11)^\circ$.

Ejemplo 3. Síntesis de EMFP-3

Se añaden 134 mg de H_2L (0.34 mmol) y 100 mg de $\text{In}(\text{OAc})_3$ (0,34 mmol) a una mezcla de 6mL de etilenglicol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) y 4 gotas de H_2O . La mezcla resultante se calienta a 160°C , bajo presión autógena del sistema, durante 72h. A continuación, la mezcla se enfría rápidamente a temperatura ambiente. El producto se filtra y se lava sucesivas veces con agua destilada, etanol y acetona. El patrón de difracción del sólido obtenido blanco se muestra en la Figura 3.

En EMPF-3, el patrón de difracción de rayos X de $[\text{In}(\text{OH})(\text{C}_{17}\text{H}_8\text{O}_4\text{F}_6)]$ tal y como se sintetiza, obtenido por el método de polvo utilizando una rendija de divergencia fija, con un equipo Bruker Advance equipado con anticátodo de cobre, se caracteriza por los valores angulares, los espaciados interplanares (d) correspondientes y las intensidades relativas (I/I_0) mostradas en la Tabla 4 y Figura 3. Se estima una discrepancia de $0,3^\circ$ en función del alineamiento del equipo, la cristalinidad de la muestra y grado de pureza.

Por difracción de rayos X de monocristal se ha determinado la estructura del material EMPF-3. Pertenecen al sistema cristalino monoclinico, grupo espacial $C2/c$ y los parámetros de celdilla son: $a = 25,383(2)\text{\AA}$, $b = 13,1107(10)\text{\AA}$, $c = 13,1657(9)\text{\AA}$, $\beta = 107,339(6)^\circ$.

Ejemplo 4. Síntesis de EMFP-4

Se añaden 268 mg de H_2L (0.68mmol), 100 mg de $\text{In}(\text{OAc})_3$ (0,34 mmol) y 0,088 mg de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (0,34 mmol) a una mezcla de 6mL de etilenglicol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) y 6mL de H_2O . La mezcla resultante se calienta a 170°C , bajo presión autógena del sistema, durante 72h. A continuación, la mezcla se enfría rápidamente a temperatura

ambiente. El producto se filtra y se lava sucesivas veces con agua destilada, etanol y acetona. El patrón de difracción del sólido obtenido blanco se muestra en la Figura 4.

En EMPF-4, el patrón de difracción de rayos X de $[\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}(\text{OH})(\text{C}_{17}\text{H}_8\text{O}_4\text{F}_6)]$ tal y como se sintetiza, obtenido por el método de polvo utilizando una rendija de divergencia fija, con un equipo Bruker Advance equipado con anticátodo de cobre, se caracteriza por los valores angulares, los espaciados interplanares (d) correspondientes y las intensidades relativas (I/I₀) mostradas en la Tabla 5 y Figura 4. Se estima una discrepancia de 0,3°, en función del alineamiento del equipo, la cristalinidad de la muestra y grado de pureza.

Tabla 2: Valores angulares (2θ), los espaciados interplanares (d) e intensidades relativas (%) para EMPF-1

2θ (°)	d (Å)	I (%)	2θ (°)	d (Å)	I (%)
7,36	12,0011	26	18,48	4,7972	17
7,92	11,1538	25	19,00	4,6670	21
10,08	8,7680	24	19,76	4,4892	19
11,64	7,5962	46	20,58	4,3121	15
13,08	6,7630	100	21,40	4,1487	19
14,00	6,3205	25	22,32	3,9798	23
14,54	6,0870	53	22,68	3,9174	17
15,00	5,9013	14	23,10	3,8471	16
15,88	5,5762	12	23,28	3,8178	18
16,54	5,3552	22	23,44	3,7921	16
16,68	5,3106	30	23,84	3,7293	22
17,18	5,1571	11	25,44	3,4983	24

Tabla 3: Valores angulares (2θ), los espaciados interplanares (d) e intensidades relativas (%) EMPF-2

2θ (°)	d (Å)	I (%)	2θ (°)	d (Å)	I (%)
--------	-------	-------	--------	-------	-------

7,42	11,9042	87	18,36	4,8282	4
7,86	11,2388	100	19,06	4,6525	6
9,96	8,8734	11	19,88	4,4624	17
11,54	7,6618	15	20,36	4,3582	6
13,12	6,7424	87	21,18	4,1913	15
13,88	6,3749	34	22,06	4,0261	7
14,32	6,1800	16	22,36	3,9727	13
15,70	5,6398	4	22,84	3,8903	4
16,38	5,4071	8	23,24	3,8243	5
16,68	5,3106	4	23,68	3,7542	9
16,98	5,2174	3	25,16	3,5366	5

Tabla 4: Valores angulares (2θ), los espaciados interplanares (d) e intensidades relativas (%) EMPF-3

2θ (°)	d (Å)	I (%)	2θ (°)	d (Å)	I (%)
7,30	12,11	14	21,46	4,14	5
7,68	11,52	100	21,78	4,08	3
9,64	9,17	11	21,99	4,04	3
11,14	7,94	9	22,17	4,01	4
12,89	6,87	41	22,33	3,98	3
13,50	6,56	28	22,60	3,93	4
13,81	6,41	11	23,11	3,85	5
14,11	6,28	3	23,59	3,77	3
14,64	6,05	3	24,45	3,64	4
15,23	5,82	2	25,38	3,51	4
15,36	5,77	4	25,81	3,45	3

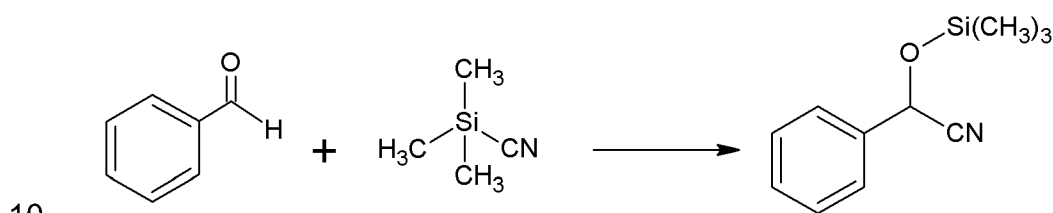
15,98	5,55	5	26,63	3,35	3
16,19	5,47	3	27,09	3,29	4
16,51	5,37	5	27,46	3,25	3
17,80	4,98	4	27,79	3,21	3
18,83	4,71	4	28,03	3,18	3
19,36	4,59	3	28,35	3,15	3
19,54	4,54	8	28,62	3,12	3
19,95	4,45	4	28,92	3,09	3
20,66	4,30	6	29,68	3,01	4

Tabla 5: Valores angulares (2θ), los espaciados interplanares (d) e intensidades relativas (%) EMPF-4

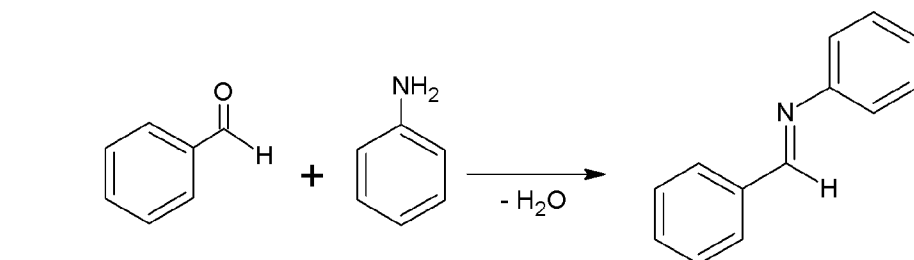
2θ (°)	d (Å)	I (%)	2θ (°)	d (Å)	I (%)
7,30	12,11	58	19,54	4,54	24
7,70	11,49	68	19,99	4,44	9
9,68	9,14	21	20,70	4,29	9
11,16	7,93	20	21,52	4,13	10
12,89	6,87	100	22,01	4,04	13
13,54	6,54	23	22,49	3,95	14
13,83	6,40	24	23,19	3,84	8
14,64	6,05	8	23,23	3,83	8
15,15	5,85	6	24,61	3,62	9
15,40	5,75	6	25,44	3,50	10
16,01	5,53	10	27,19	3,28	8
16,23	5,46	7	28,15	3,17	8
17,86	4,97	8	29,07	3,07	8
18,83	4,71	11	29,72	3,00	10

Ejemplo 5. Aplicación: Cianosililación de aldehídos

- La cianosililación del benzaldehído (C_6H_5CHO) con TMSCN (SiC_3H_9CN) (Esquema 10) se consigue con una conversión del aldehído del 100% mediante el tratamiento de una mezcla del aldehído y el trimetilsililcianuro en una relación de 1:1,2 sin empleo de disolventes en atmósfera inerte, en presencia del catalizador del Ejemplo 2 en una relación catalizador/aldehído dentro de un rango del 10 al 5% molar. La temperatura de reacción puede variar entre la ambiente y $60^\circ C$, consiguiéndose una velocidad óptima a temperatura ambiente y una relación catalizador/aldehído de 5% molar.

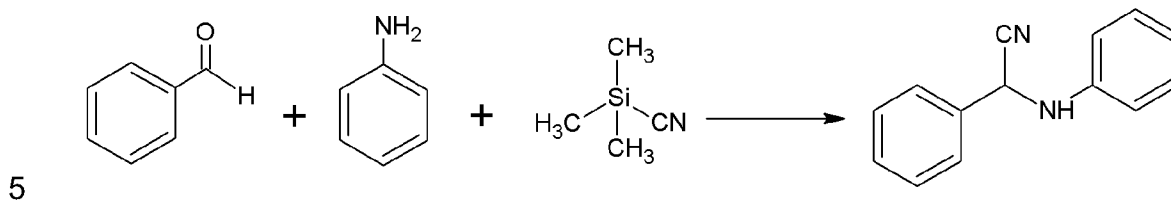
**Esquema 10****Ejemplo 6. Aplicación: Formación de iminas**

- 15 La formación de la imina a partir de benzaldehído (C_6H_5CHO) con anilina ($C_6H_5NH_2$) (Esquema 11) se consigue con una conversión de aldehído del 100% mediante el tratamiento de una mezcla de aldehído y anilina en una relación de 1:1 en presencia del catalizador del Ejemplo 3 en una relación catalizador/aldehído del 1% molar.

**Esquema 11****Ejemplo 7. Aplicación: Síntesis de α -aminonitrilos (Reacción de Strecker)**

- a) La reacción entre benzaldehído (C_6H_5CHO), anilina ($C_6H_5NH_2$) y trimetilsililcianuro ($Si(CH_3)_3CN$) (Esquema 12) se consigue con una conversión de benzaldehído mayor que el 99% mediante el tratamiento de una mezcla de aldehído, amina y TMSCN en

una relación de 1:1:1 en un medio de reacción libre de disolvente y bajo atmosfera inerte a temperatura ambiente, en presencia de una mezcla de los catalizadores del Ejemplo 2 y Ejemplo 3 (1:1) en una relación catalizador/aldehído dentro del rango [1% - 0.1%] molar.



Esquema 12

b) La reacción entre benzaldehído (C_6H_5CHO), anilina ($C_6H_5NH_2$) y trimetilsililcianuro ($Si(CH_3)_3CN$) (Esquema 12) se consigue con una conversión de benzaldehído mayor que el 99% mediante el tratamiento de una mezcla de aldehído, amina y TMSCN en una relación de 1:1:1 en un medio de reacción libre de disolvente y bajo atmosfera inerte a temperatura ambiente, en presencia del catalizador del Ejemplo 4 en una relación catalizador/aldehído dentro del rango [1% - 0,1%] molar.

c) La reacción entre benzaldehído (C_6H_5CHO), anilina ($C_6H_5NH_2$) y trimetilsililcianuro ($Si(CH_3)_3CN$) (Esquema 12) se consigue con una conversión de benzaldehído mayor que el 99% mediante el tratamiento de una mezcla de aldehído, amina y TMSCN en una relación de 1:1:1 en un medio de reacción libre de disolvente y bajo atmosfera inerte a temperatura ambiente, en presencia del catalizador del Ejemplo 1 en una relación catalizador/aldehído dentro del rango [1% - 0,01%] molar.

d) La reacción entre aldehído (*p*-fluorobenzaldehído, *p*-clorobenzaldehído, *p*-metoxibenzaldehído, *p*-metoxibenzaldehído), anilina ($C_6H_5NH_2$) y trimetilsililcianuro ($Si(CH_3)_3CN$) (Esquema 9) se consigue con una conversión de aldehído superior al 50% mediante el tratamiento de una mezcla de aldehído, amina y TMSCN en una relación de 1:1:1 en un medio de reacción libre de disolvente y bajo atmosfera inerte a temperatura ambiente, en presencia del catalizador del Ejemplo 1 en una relación catalizador/aldehído de 0,1% molar.

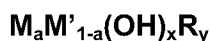
e) La reacción entre benzaldehído (C_6H_5CHO), amina (pirrolidina, piperidina) y trimetilsililcianuro ($Si(CH_3)_3CN$) (Esquema 9) se consigue con una conversión de

aldehído superior al 85% mediante el tratamiento de una mezcla de aldehído, amina y TMSCN en una relación de 1:1:1 en un medio de reacción libre de disolvente y bajo atmosfera inerte a temperatura ambiente, en presencia del catalizador del Ejemplo 1 en una relación catalizador/aldehído de 0,1% molar.

REIVINDICACIONES

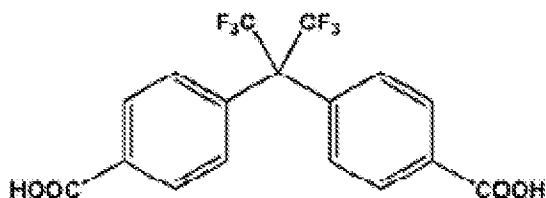
1.- Material órgano-inorgánico cristalino caracterizado porque presenta como unidad de repetición la fórmula genérica:

5



donde:

- 10 - M y M' son cationes del grupo XIII de la tabla periódica, en estado de oxidación +3,
 - R es el ácido dicarboxílico:



- 15 - a representa un valor entre 0 y 1, ($0 \leq a \leq 1$),
 - x representa un valor entre 0,5 y 2, ($0,5 \leq x \leq 2$),
 - y representa un valor entre 0,5 y 2, ($0,5 \leq y \leq 2$),

20 2.- Material según la reivindicación 1, caracterizado porque M y M' se seleccionan entre Al, Ga o In.

3.- Material según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque la relación x : y es 1:1.

25 4.- Material según las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado porque M es Al, a es 1 y la relación x : y es 1:1, representándose por la unidad de repetición de fórmula empírica $Al(OH)_x (C_{17}H_8O_4F_6)_y$, donde:

- x representa un valor de 1
 30 - y representa un valor de 1

5.- Material según las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado porque M es Ga, a es 1 y la relación x : y es 1:1, representándose por la unidad de repetición de fórmula empírica $\text{Ga}(\text{OH})_x(\text{C}_{17}\text{H}_8\text{O}_4\text{F}_6)_y$, donde:

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

6.- Material según las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado porque M es In, a es 1 y la relación x : y = 1:1, representándose por la unidad de repetición de fórmula empírica

10 $\text{In}(\text{OH})_x(\text{C}_{17}\text{H}_8\text{O}_4\text{F}_6)_y$, donde:

- x representa un valor de 1
 - y representa un valor de 1

15 **7.-** Material según las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado porque M es In y M'=Ga , y la relación x : y = 1:1, representándose por la unidad de repetición de fórmula empírica $\text{In}_a \text{Ga}_{1-a} (\text{OH})_x(\text{C}_{17}\text{H}_8\text{O}_4\text{F}_6)_y$, donde:

- a representa un valor entre 1 y 0 ($0 < a < 1$),

20 - x representa un valor de 1
 - y representa un valor de 1

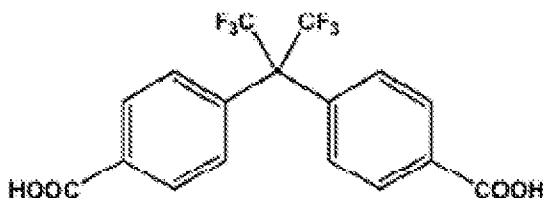
8.- Procedimiento de preparación del material orgánico – inorgánico cristalino según se define en las reivindicaciones 1 a 7, que comprende:

25

a) preparación de una mezcla de reacción que comprende:

- al menos una sal de catión perteneciente al grupo XIII de la tabla periódica,

30 - el ácido dicarboxílico:



- agua o agua mezclada con disolvente orgánico;

b) tratamiento térmico de la mezcla de reacción de la etapa (a) a una temperatura comprendida entre 120° C y 220° C durante un periodo de tiempo comprendido entre
5 72 y 124 horas.

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares, comprendida entre los intervalos:

10

- $M_a M'_{1-a}$ /ácido dicarboxílico = 0,25-1, siendo $0 \leq a \leq 1$

- H_2O /disolvente orgánico = 4,5-10,5

- $H_2O/M_a M'_{1-a}$ = 300-800, siendo $0 \leq a \leq 1$

15 **10.-** Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 y 9, caracterizado porque el disolvente orgánico que se mezcla con el agua se selecciona entre etilenglicol, etanol y tolueno.

20 **11.-** Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado porque el tratamiento térmico al que se somete la mezcla de reacción en la etapa (b) se realiza a una temperatura comprendida entre 160° C y 170° C.

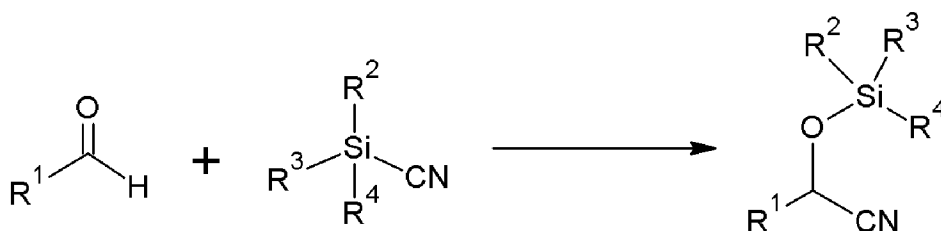
12.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, caracterizado porque incluye adicionalmente una etapa

25

c) separación y lavado del producto cristalino obtenido en la etapa (b)

30 **13.-** Uso del material órgano-inorgánico cristalino, según se define en las reivindicaciones 1 a 7, como catalizador en un proceso de conversión de compuestos, que comprende poner en contacto una alimentación de compuestos, como substratos, con una cantidad del material orgánico – inorgánico cristalino y de otros compuestos reactivos.

14.- Uso según la reivindicación 13, caracterizado porque el proceso de conversión de compuestos es una cianosililación de compuestos carbonílicos usando como reactivo un compuesto orgánico derivado del silano:

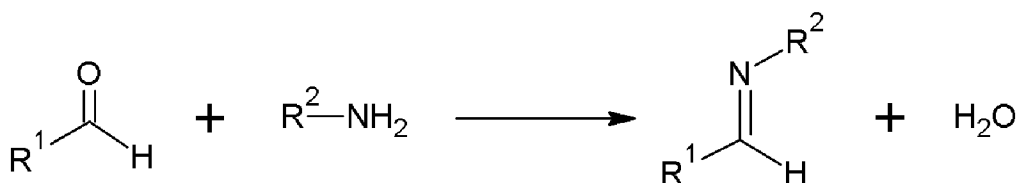


5

donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 representan grupos alquilo o arilo.

15.- Uso según la reivindicación 13, caracterizado porque el proceso de conversión de compuestos es una reacción de obtención de iminas empleando como producto de partida un aldehído en reacción con una amina:

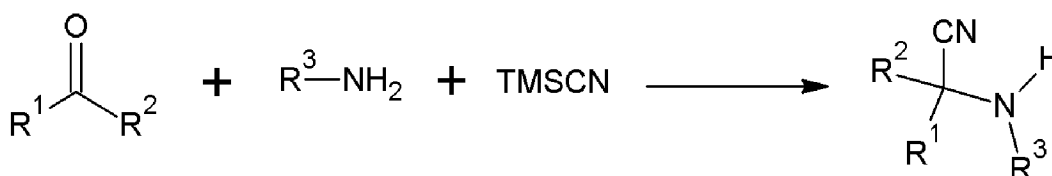
10



donde R^1 y R^2 representan grupos alquilo o arilo.

16.- Uso según la reivindicación 13, caracterizado porque el proceso de conversión de compuestos es una reacción tipo Strecker empleando:

15



donde R^1 , R^2 , R^3 representan un hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo arilo.

20

1/5

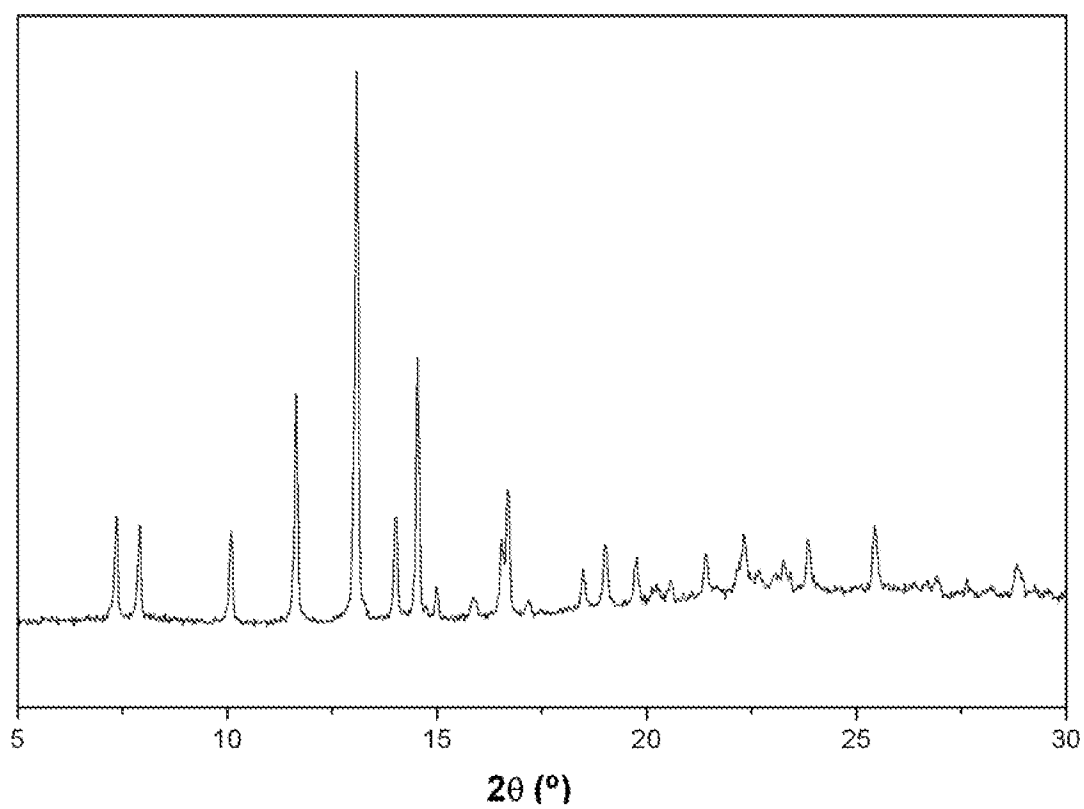


Fig. 1

2/5

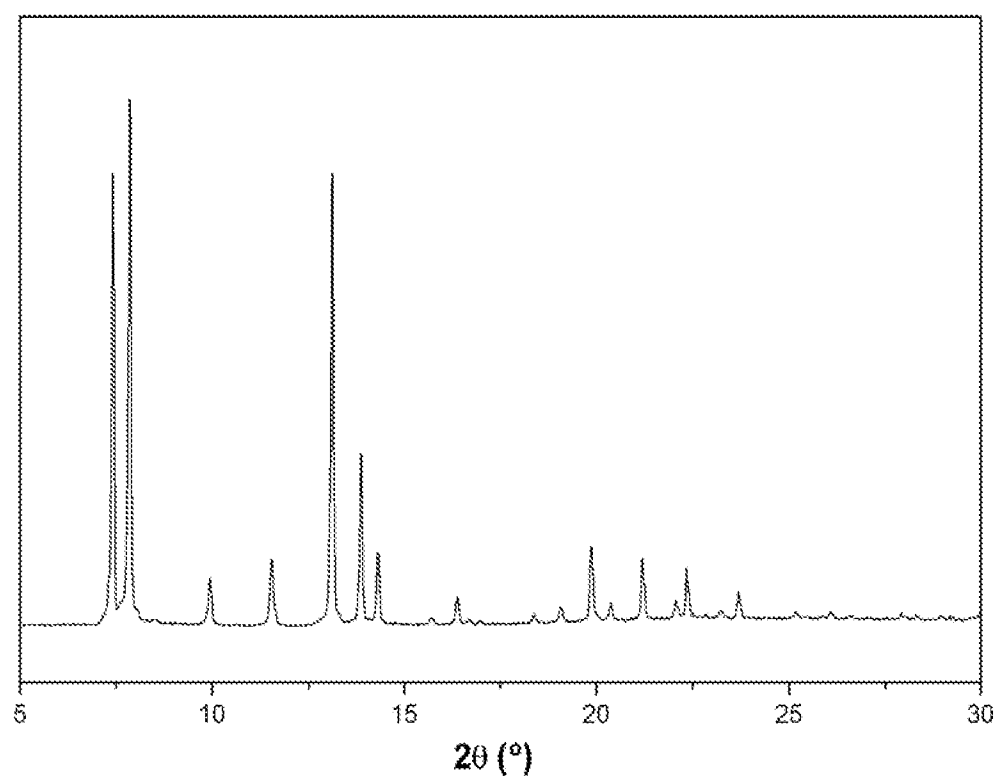


Fig. 2

3/5

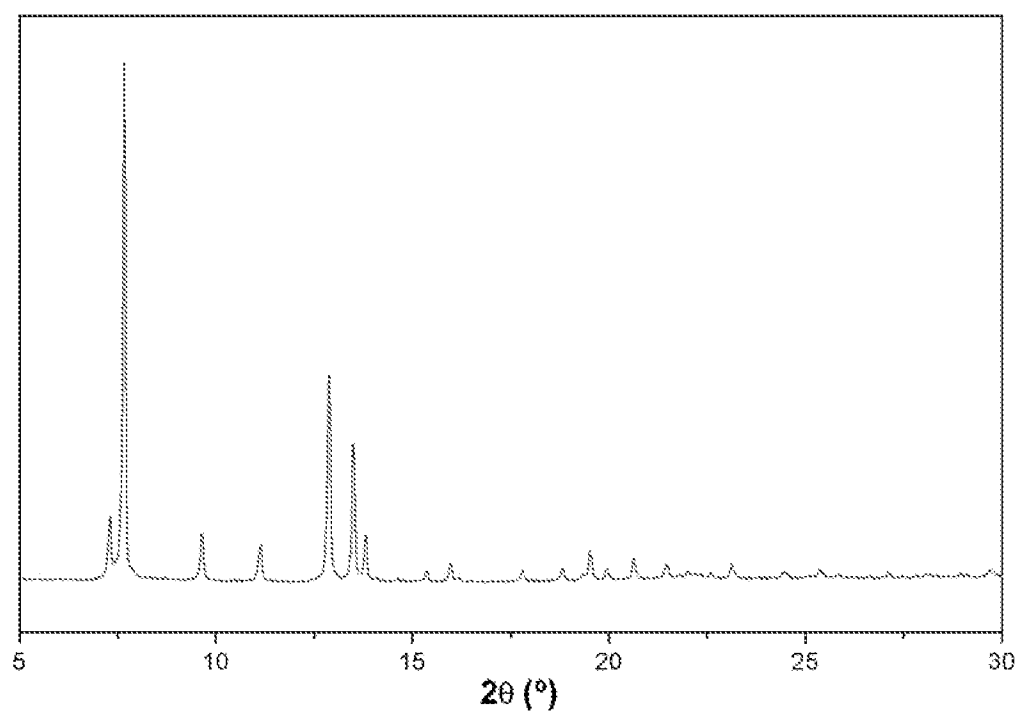
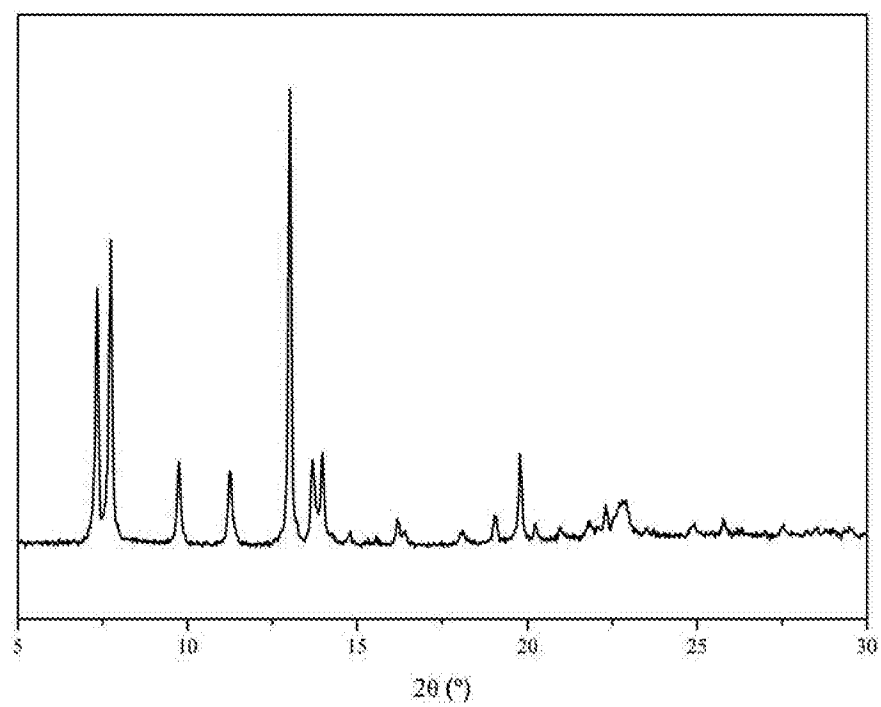


Fig. 3

4/5

**Fig. 4**

5/5

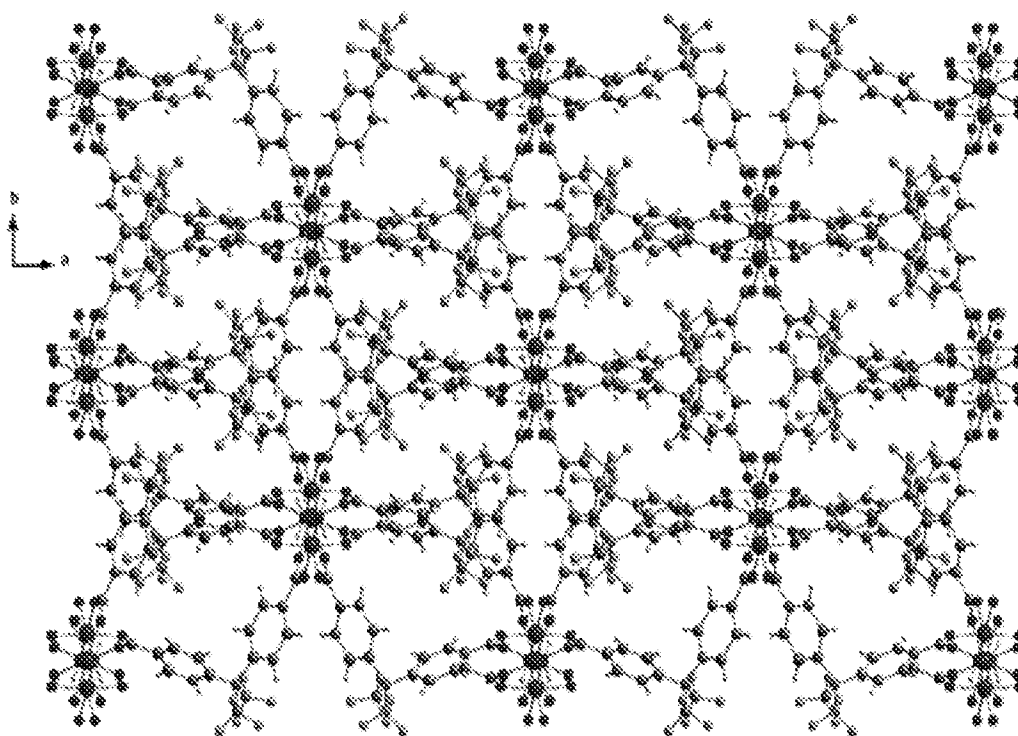


Fig. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2015/070572

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07F, C01G, C01F, B01J

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

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

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, NLP, REGISTRY, CAPLUS, BIOSIS, MEDLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	F. GANDARA et al., "An indium layered MOF as recyclable Lewis acid catalyst", Chemistry of Materials, 2008, vol. 20, n° 1, pages 72-76	1-3,6,8-13
P,X	L. M. AGUIRRE-DIAZ et al., "Tunable catalytic activity of solid solution metal-organic frameworks in one-pot multicomponent reactions", Journal of American Chemical Society, 2015 [accessible on line 16-04-2015], vol. 137, n° 19, pages 6132-6135	1-16
P,X	L. M. AGUIRRE-DIAZ et al., "Towards understanding the structure-catalyst activity relationship of new indium MOFs as catalyst for solvent-free ketone cyanosilylation", RCS Advances, 2015 [accessible in line 19-12-2014], vol. 5, pages 7058-7065	1-16

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

☒ See patent family annex.

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

Date of the actual completion of the international search
08/09/2015

Date of mailing of the international search report
(09/09/2015)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer
E. Davila Muro

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Telephone No. 91 3495545

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2015/070572

C (continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	L. M. AGUIRRE-DIAZ et al., "Indium metal-organic frameworks as catalyst in solvent-free cyanosilylation reaction", CrystEngComm, 2013, vol. 15, pages 9562-9571	1-16
A	W. W. XU et al., "Microporous metal organic framework [M ₂ (hfipbb) ₂ (ted)] (M=Zn,Co; H ₂ hfipbb=4,4-hexafluoroisopropylidene)-bis(benzoic cid); ted=triethylenediamine): Synthesis, structure analysis, pore characterization, small gas adsorption and CO ₂ /N ₂ separation properties", Journal of Solid State Chemistry, 2013, vol. 200, pages 1-6	1-16
A	P. PACHFULE et al., "Synthesis and structural comparisons of five new fluorinated metal organic frameworks (F-MOFs)", CrystEngComm, 2010, vol. 12, pages 1600-1609	1-16
A	WO 2012/138419 A1 (GEORGIA TECH RES. CORP.) 11-10-2012, paragraphs [0038],[0042], claims 1-5	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2015/070572

Information on patent family members

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO2012138419 A1	11.10.2012	US2012247328 A1 US8668764 B2	04.10.2012 11.03.2014
-----	-----	-----	-----

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2015/070572

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F5/00 (2006.01)

C01G15/00 (2006.01)

C01F7/00 (2006.01)

B01J23/08 (2006.01)

B01J31/22 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2015/070572

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

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

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
C07F, C01G, C01F, B01J

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

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

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, NLP, REGISTRY, CAPLUS, BIOSIS, MEDLINE

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	F. GANDARA et al., "An indium layered MOF as recyclable Lewis acid catalyst", Chemistry of Materials, 2008, vol. 20, nº 1, páginas 72-76	1-3,6,8-13
P,X	L. M. AGUIRRE-DIAZ et al., "Tunable catalytic activity of solid solution metal-organic frameworks in one-pot multicomponent reactions", Journal of American Chemical Society, 2015 [accesible en línea 16-04-2015], vol. 137, nº 19, páginas 6132-6135	1-16
P,X	L. M. AGUIRRE-DIAZ et al., "Towards understanding the structure-catalyst activity relationship of new indium MOFs as catalyst for solvent-free ketone cyanosilylation", RCS Advances, 2015 [accesible en línea 19-12-2014], vol. 5, páginas 7058-7065	1-16

☒ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

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

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
08/09/2015

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
09 de septiembre de 2015 (09/09/2015)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
E. Davila Muro
Nº de teléfono 91 3495545

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

PCT/ES2015/070572

C (Continuación).		DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
A	L. M. AGUIRRE-DIAZ et al., "Indium metal-organic frameworks as catalyst in solvent-free cyanosilylation reaction", CrystEngComm, 2013, vol. 15, páginas 9562-9571	1-16
A	W. W. XU et al., "Microporous metal organic framework [M ₂ (hfipbb) ₂ (ted)] (M=Zn,Co; H ₂ hfipbb= 4,4-hexafluoroisopropylidene)-bis(benzoica cid); ted=triethylenediamine): Synthesis, structure analysis, pore characterization, small gas adsorption and CO ₂ /N ₂ separation properties", Journal of Solid State Chemistry, 2013, vol. 200, páginas 1-6	1-16
A	P. PACHFULE et al., "Synthesis and structural comparisons of five new fluorinated metal organic frameworks (F-MOFs)", CrystEngComm, 2010, vol. 12, páginas 1600-1609	1-16
A	WO 2012/138419 A1 (GEORGIA TECH RES. CORP.) 11-10-2012, párrafos [0038],[0042], reivindicaciones 1-5	1-16

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

PCT/ES2015/070572

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
WO2012138419 A1	11.10.2012	US2012247328 A1 US8668764 B2	04.10.2012 11.03.2014
-----	-----	-----	-----

CLASIFICACIONES DE INVENCION

C07F5/00 (2006.01)

C01G15/00 (2006.01)

C01F7/00 (2006.01)

B01J23/08 (2006.01)

B01J31/22 (2006.01)