

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 634 502**

51 Int. Cl.:

B01J 31/18 (2006.01)
B01J 20/22 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)
C07F 3/06 (2006.01)
C07F 15/06 (2006.01)
C01B 39/02 (2006.01)
F17C 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.02.2007** **PCT/US2007/062955**
87 Fecha y número de publicación internacional: **07.09.2007** **WO07101241**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.02.2007** **E 07757619 (7)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.05.2017** **EP 1988996**

54 Título: **Preparación de estructuras zeolíticas funcionalizadas**

30 Prioridad:

28.02.2006 US 777739 P
24.01.2007 US 886492 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.09.2017

73 Titular/es:

THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF MICHIGAN (50.0%)
Office of Technology Transfer 1600 Huron Parkway, 2nd Floor
Ann Arbor, MI 48109-2590, US y
THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA (50.0%)

72 Inventor/es:

YAGHI, OMAR, M.;
HAYASHI, HIDEKI;
BANERJEE, RAHUL;
PARK, KYO, SUNG;
WANG, BO y
COTE, ADRIEN

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 634 502 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

Preparación de estructuras zeolíticas funcionalizadas

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona con zeolitas cristalinas y con métodos para su uso.

FUNDAMENTO

10 Un segmento grande de la economía mundial (\$ 350 billones) se fundamenta en el uso de zeolitas microporosas cristalinas en el craqueo petroquímico, intercambio iónico para suavización y purificación de agua, y en la separación de gases. Las estructuras de zeolita están compuestas por unidades de Si(Al)O_4 tetraédricas unidas de manera covalente mediante átomos de O que forman puentes, a productos de ~150 diferentes tipos de estructura. Un desafío de largo plazo es incorporar iones de metales de transición y unidades orgánicas dentro de sus poros y, más deseable, hacerlo como una parte integral de la estructura de zeolita. Esta habilidad sería útil en muchas aplicaciones catalíticas porque los poros estarían alineados con una elevada concentración de sitios de metal de transición ordenados, cuyas propiedades electrónicas y estéricas pueden ser hechas a la medida mediante la funcionalización de los enlaces orgánicos. Sin embargo, la visión de lograr tal zeolita que combine estos rasgos permanece en gran parte sin realizarse.

RESUMEN

25 Una realización de la presente invención suministra una estructura zeolítica como se define en la reivindicación 1.

Las estructuras zeolíticas tales como las de la invención pueden comprender una o más de las siguientes características: un área superficial de un poro de la pluralidad de poros es mayor a aproximadamente $2000 \text{ m}^2/\text{g}$; un área superficial de un poro de la pluralidad de poros es aproximadamente $3,000\text{-}18,000 \text{ m}^2/\text{g}$; un poro de la pluralidad de poros comprende un volumen de poro de 0.1 a $0.99 \text{ cm}^3/\text{g}$; un poro de la pluralidad de poros comprende un volumen de poro de $0.4\text{-}0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$; una densidad de estructura de aproximadamente 0.17 g/cm^3 ; coordenadas atómicas como se expone en una cualquiera de las tablas descritas aquí.

35 Algunas estructuras zeolíticas de la invención pueden tener interpenetración. Además, algunas estructuras zeolíticas de la invención pueden ser usadas para especies químicas adsorbidas (por ejemplo amoníaco, dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrógeno, aminas, metano, oxígeno, argón, nitrógeno, argón, pigmentos orgánicos, moléculas orgánicas policíclicas, y combinaciones de ellos). Algunas estructuras zeolíticas de la invención pueden ser usadas para el almacenamiento de gases, en sensores y como un catalizador.

40 DESCRIPCIÓN DE LAS ILUSTRACIONES

La Figura 1 muestra las estructuras en rayos X de cristal individual de ZIFs. (izquierda y centro) en cada fila, la red es mostrada como un diagrama de barras (izquierda) y como un embaldosado (centro). (Derecha) se muestra la jaula más grande de cada ZIF con tetraedro ZnN_4 en gris, y, para ZIF-5, InN_6 octaedro en gris. Para la claridad, se omiten los átomos de H.

La Figura 2A-C muestra las isotermas de sorción de gas para prototipos de ZIFs. (a) isoterma de nitrógeno a 77 K para ZIF-8 sod. (b) isotermas de hidrógeno a 77 K para ZIF-8 sod y ZIF-11 rom. (c) isoterma de hidrógeno a alta presión a 77 K para ZIF-8 sod. (ilustrativo)

50 La Figura 3A-D muestra los patrones PXRD para muestras de ZIF-8 medidos durante pruebas de estabilidad química. (a) en reflujo con benceno a 80°C por hasta 7 días. (b) en reflujo en metanol a 65°C por hasta 7 días. (c) en reflujo en agua a 100°C por hasta 7 días. (d) en reflujo en solución acuosa de NaOH por hasta 1 día. (ilustrativo)

55 La Figura 4A-B suministra el espectro FT-IR de (a) imidazol y (b) ZIF-5 (gar), $\text{In}_2\text{Zn}_3(\text{IM})_{12}$. (ilustrativo)

La Figura 7 es un diagrama ORTEP de la unidad asimétrica de estructura de ZIF-3.

La Figura 10 es un diagrama ORTEP de la unidad asimétrica de la estructura ZIF-6.

60 La Figura 14 es un diagrama ORTEP de la unidad asimétrica de estructura ZIF-10.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

65 Como se usa aquí y en las reivindicaciones anexas, las formas singulares de "un" "uno" y "el" incluye referentes plurales, a menos que el contexto lo dicte claramente de otro modo. Así, por ejemplo, la referencia a "un poro"

incluye una pluralidad de tales poros y la referencia a "el metal" incluye referencia a uno o más metales conocidos por aquellos expertos en la técnica, y así sucesivamente.

A menos que se defina de otro modo, todos los términos técnicos y científicos usados aquí tienen el mismo significado que el entendido comúnmente por alguien experto en la técnica a la cual pertenece esta divulgación. Aunque métodos y materiales similares o equivalentes a aquellos descritos aquí, pueden ser usados en la práctica de los métodos y composiciones divulgados, los métodos, dispositivos y materiales de ejemplo, son descritos aquí.

Las estructuras zeolíticas son una clase de material poroso que tiene potencialmente tanto las ventajas de las zeolitas inorgánicas (por ejemplo alta estabilidad) como de MOFs (por ejemplo alta porosidad y funcionalidad orgánica), que podrían ser aplicadas a catálisis y separaciones altamente eficientes. Desde una perspectiva de síntesis, las topologías de estructura zeolítica pueden estar direccionadas por la estructura molecular del enlazador orgánico y racionalizadas examinando las interacciones resultantes enlazador-enlazador en las estructuras zeolíticas. La dificultad potencial para predecir estructuras zeolíticas, tal como se encuentra siempre en la química de la zeolita, puede ser superada detallando más los requerimientos del enlazador para formar las unidades básicas secundarias de construcción (cubo en el caso LTA) en la estructura.

Las zeolitas existentes son aluminosilicatos cristalinos que tienen estructuras ordenadas de canal y jaula y que contienen microporos que son típicamente menores que aproximadamente 0.9 nm. La red de tales zeolitas está hecha de tetraedros de SiO_4 y AlO_4 que están unidos mediante puentes de oxígeno compartidos. Por ejemplo, en W. M. Meier, D. H. Olson y Ch. Baerlocher, "Atlas of Zeolite Structure Types", Elsevier, 5a edición, Amsterdam 2001 pueden encontrarse un vistazo de las estructuras conocidas. Son ejemplos específicos, zeolitas que tienen una estructura de pentasil, en particular los tipos asignados que por análisis de rayos X son estructuras ABW, AGO, AEI, AEL, AEN, AET, AFG, AFI, AFN, AFO, AFR, AFS, AFT, AFX, AFY, AHT, ANA, APC, APD, AST, ATN, ATO, ATS, ATT, ATV, AWO, AWW, BEA, BIK, BOG, BPH, BRE, CAN, CAS, CFI, CGF, CGS, CHA, CHI, CLO, CON, CZP, DAC, DDR, DFO, DFT, DOH, DON, EAB, EDI, EMT, EPI, ERI, ESV, EUO, FAU, FER, GIS, GME, GOO, HEU, IFR, ISV, ITE, JBW, KFI, LAU, LEV, LIO, LOS, LOV, LTA, LTL, LTN, MAZ, MEI, MEL, MEP, MER, MFI, MFS, MON, MOR, MSO, MTF, MTN, MTT, MTW, MWW, NAT, NES, NON, OFF, OSI, PAR, PAU, PHI, RHO, RON, RSN, RTE, RTH, RUT, SAO, SAT, SBE, SBS, SBT, SFF, SGT, SOD, STF, STI, STT, TER, THO, TON, TSC, VET, VFI, VNI, VSV, WIE, WEN, YUG y ZON y estructuras mixtas de dos o más de las estructuras mencionadas anteriormente.

El concepto de una estructura por defecto (una topología de alta simetría naturalmente preferida, más a menudo adoptada por un material de estado sólido) no es válido directamente a silicatos o imidazolatos. El ángulo de 145° hace imposible que se forme la estructura coordinada en 4 de máxima simetría de diamante $\text{Fd}3\text{m}$; por ello, invariablemente se encuentran simetrías menores para sílices. La naturaleza prefiere el cuarzo $\text{P}3_121$ sobre la cristobalita $\text{P}4_212$ polimorfa, pero por sólo 1 o 2 kJ/mol, y se conocen formas >10 de sílice por ser de energía esencialmente igual (sobre la escala de energías de enlace). Para preparar de manera reproducible estas y estructuras relacionadas, se requiere un agente que oriente la estructura, y este agente es una clave para la síntesis de zeolita. La divulgación muestra que los agentes que orientan la estructura (medio solvente de amida y funcionalización por enlazador) junto con el control de las condiciones de reacción, son efectivos en el logro de una amplia variedad de estructuras zeolíticas.

A la fecha, no existen análogos metal-orgánicos a base de las topologías importantes FAU o LTA, debido a la dificultad impuesta por la presencia de dos tipos de jaulas grandes (superjaulas y jaulas β para FAU, jaulas α y β para LTA). La divulgación identifica una estrategia para producir una estructura de imidazolato LTA en la cual la geometría del enlace y las interacciones enlace-enlace juegan un papel decisivo en la orientación de la estructura. Por ejemplo, la divulgación suministra la síntesis y estructuras de cristal de estructuras zeolíticas porosas que son análogos expandidos de zeolita A, sus paredes de jaula están funcionalizadas, y sus iones metálicos pueden ser intercambiados sin cambiar la topología LTA subyacente; estos son atributos altamente buscados en la química de las zeolitas, pero no antes combinados en un material.

Como se usa aquí, un "núcleo" se refiere a una unidad o unidades que se repiten, halladas en una estructura. Tal estructura puede comprender un núcleo que se repite homogéneamente o una estructura de núcleo que se repite heterogéneamente. Un núcleo comprende un metal de transición y un fragmento de unión. Una pluralidad de núcleos unidos juntos define una estructura.

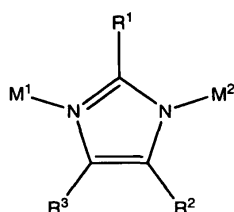
Un "fragmento de unión" se refiere a un compuesto mono-dentado o bidentado que une un metal de transición o una pluralidad de metales de transición, respectivamente.

Como se usa aquí, una "estructura zeolítica" se refiere a una estructura de núcleos que se repiten, que tienen una estructura de tipo zeolita.

Una "estructura zeolítica de imidazolato" o "ZIF" se refiere a una estructura zeolítica que comprende una estructura zeolítica que tiene un imidazol, derivados de imidazolato, o grupo imidazolato de unión.

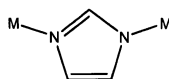
La divulgación suministra estructuras zeolíticas que comprenden una red de metal homogéneo de transición o metales heterogéneos de transición unidos mediante un fragmento homogéneo o heterogéneo de unión. Las estructuras zeolíticas de la divulgación pueden comprender cualquiera de las redes definidas actualmente en el Atlas of Zeolite Structure Types, conocidas en la literatura. Las estructuras zeolíticas de la divulgación suministran estructuras nanoporosas útiles para filtración, almacenamiento de gases y similares, como se describe en más detalle posteriormente.

Las composiciones de la invención comprenden una red de zeolita tetraédrica que comprende un núcleo de zinc y un fragmento de unión. El enlazador útil en las composiciones de zeolita de la invención es de la estructura I:



(I)

en la que R^1 , R^2 , R^3 , M^1 y M^2 son como se define en la reivindicación 1. En una variación de la presente invención, un grupo alquilo puede tener desde 1 a 10 átomos de carbono y un grupo arilo puede tener de 1 a 5 anillos fenilo. Como se describe más completamente abajo, el grupo de unión puede comprender un fragmento imidazol o imidazolato tal como IV:

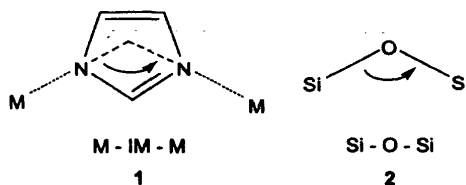


IV

Se usan anillos heterocíclicos que son compuestos de imidazolato y compuestos sustituidos de imidazolato.

Se han usado un metal de transición y núcleo de fragmento de unión, para generar una pluralidad de estructuras zeolíticas. Por ejemplo, se han sintetizado estructuras zeolíticas de imidazolato (ZIFs) como cristales, mediante copolimerización de metales de transición con enlaces tipo imidazolato. Las estructuras de cristal ZIF se basan en las redes de una pluralidad de diferentes zeolitas de aluminosilicato: el Si(Al) tetraédrico y el O que forma puente son reemplazados con un ion de metal de transición y un enlace imidazolato, respectivamente. El estudio de la adsorción de gas y la estabilidad térmica y química de las ZIFs demostró su porosidad (área superficial de Langmuir de aproximadamente 1,810 m²/g), elevada estabilidad térmica (hasta 550°C), y sobresaliente resistencia química al agua alcalina en ebullición y solventes orgánicos.

Los imidazoles, por ejemplo, pueden soltar un protón para formar IM. El núcleo de tales estructuras puede ser formulado T(IM)₂ (Im = imidazolato y sus derivados, T = ion metálico enlazado tetraédricamente) y son similares a las estructuras (Al)SiO₂ de zeolitas de (alumino)silicato; en particular el ángulo T-Im-T de aproximadamente 145° es cercano al ángulo Si-O-Si hallado típicamente en zeolitas de In cuando se examinan las fases densas Co(IM)₂ (ilustrativo) y Zn(IM)₂, cuyas estructuras se basan en las redes de tetraedro CoN₄ unido (ilustrativo) o ZnN₄, el ángulo está representado en el esquema 1.



Esquema 1

De acuerdo con ello, bajo las condiciones correctas, IMs metal adoptan estructuras de zeolita de estructura abierta.

La invención suministra una estrategia general que ha conducido a estructuras zeolíticas basadas en otras redes de zeolita. La divulgación confirma la porosidad de ZIFs de la invención y a diferencia de otros compuestos metal-orgánicos, las estructuras zeolíticas (ZIFs) tienen excepcional estabilidad química cuando se someten a reflujo en solventes orgánicos, agua y solución acuosa alcalina, un hallazgo que no había sido descrito anteriormente. Estos resultados apuntan a las potenciales aplicaciones y rica diversidad estructural de esta clase de materiales porosos hasta ahora no desarrollados.

Una estructura zeolítica de la invención, tal como una ZIF, puede ser sintetizada usando métodos solvotérmicos. Se obtuvieron materiales altamente cristalinos combinando la sal metálica hidratada requerida (por ejemplo nitrato) y enlazador tipo imidazol en un solvente de amida tal como N,N-diethylformamida (DEF). Se calentaron las soluciones resultantes (85-150°C) y después de 48-96 horas se precipitaron las estructuras zeolíticas de la divulgación y se aislaron rápidamente. Se seleccionaron del precipitado cristales individuales adecuados para análisis de estructura por rayos X. La Figura 1 ilustra ejemplos de estructuras precipitadas. En la figura 1, el centro de metal de cada estructura está coordinado por los átomos de N de IM, para dar estructuras en total neutras. El anillo IM de cinco miembros, como se representa en la figura 1, sirve como la unidad de puente/enlace entre los centros de metal de transición e imparte el ángulo θ de $\sim 145^\circ$ a través de las estructuras, mediante la coordinación de átomos de N en las posiciones 1,3 del anillo. Los componentes orgánicos de la estructura zeolítica suministran jaulas y canales alineados orgánicamente, más que una superficie de óxido de silicato como en las zeolitas previas.

Las estructuras zeolíticas de la invención son comparables con algunos de los compuestos MOF muy porosos, en área superficial y volumen de poro, y superan los materiales microporosos cristalinos tradicionales, tales como zeolitas y sílices mesoporosas ordenadas. Aunque no se requiere y no se desea estar atados por ninguna teoría, este desempeño puede ser debido en parte a los bordes y caras totalmente expuestos de los enlaces orgánicos; características que han sido propuestas como claves para crear áreas superficiales excepcionalmente altas.

En otro aspecto, la estructura zeolítica establecida anteriormente puede incluir una estructura que se interpenetra que aumenta el área superficial de la estructura. Aunque las estructuras de la divulgación pueden excluir de manera ventajosa tal interpenetración, hay circunstancias en que la inclusión de una estructura que se interpenetra, puede ser usada para incrementar el área superficial.

En una realización de la invención, se suministra un material para almacenamiento de gas que comprende una estructura zeolítica. De manera ventajosa, la estructura zeolítica incluye uno o más sitios para moléculas que almacenan gas. Los gases que pueden ser almacenados en el material de almacenamiento de gas incluyen moléculas de gas que comprenden densidad electrónica disponible para unión del uno o más sitios sobre la superficie, son de un poro o red porosa que se interpenetra. Tal densidad de electrones incluye moléculas que tienen enlaces múltiples entre dos átomos presentes allí, o moléculas que tienen un par solitario de electrones. Ejemplos adecuados de tales gases incluyen, pero no están limitados a, los gases que comprenden un componente seleccionado del grupo consistente en amoníaco, argón, dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrógeno y combinaciones de ellos. En una variación particularmente útil, el material de almacenamiento de gas es un material de almacenamiento de hidrógeno que es usado para almacenar hidrógeno (H_2). En otra variación particularmente útil, el material de almacenamiento de gas es un material de almacenamiento de dióxido de carbono, que puede ser usado para separar dióxido de carbono de una mezcla gaseosa.

En una variación de esta realización, el sitio de almacenamiento de gases comprende un poro en una estructura zeolítica. En un refinamiento, esta activación involucra la eliminación de uno o más fragmentos químicos (moléculas huésped) de la estructura zeolítica. Típicamente, tales moléculas huésped incluyen especies tales como agua, moléculas de solvente contenidas dentro de la estructura zeolítica, y otros fragmentos químicos que tienen densidad electrónica disponible para unión.

Las estructuras zeolíticas usadas en las realizaciones de la invención incluyen una pluralidad de poros para adsorción de gas. En una variación, la pluralidad de poros tiene una distribución de tamaño unimodal. En otra variación, la pluralidad de poros tiene una distribución de tamaño multimodal (por ejemplo bimodal).

La invención también suministra sensores químicos (por ejemplo sensores resistométricos) capaces de detectar la presencia de un analito de interés. Existe considerable interés en desarrollar sensores que actúen como análogos del sistema olfativo de mamíferos. Sin embargo, tales sistemas sensores se contaminan fácilmente. Las estructuras porosas de la invención suministran un área de interacción definida que limita la habilidad para contaminarse por contacto de un material sensor que pasa a través de la estructura porosa de la estructura zeolítica de la invención. Por ejemplo, se usan diferentes polímeros en sistemas sensores, incluyendo polímeros conductores (por ejemplo poli(anilinas) y politiofenos), compuestos de polímeros conductores y polímeros no conductores y compuestos de materiales conductores y materiales no conductores. En sistemas resistométricos los plomos conductores están separados por el material conductor, de modo que una corriente atraviesa entre los plomos y a través del material sensor. Debido a la unión a un analito, la resistencia en el material cambia y se genera así una señal detectable. Usando la estructura zeolítica de la divulgación, se limita el área circundante del material sensor y sirve como un "filtro" para limitar el contacto de los contaminantes con el material sensor, incrementando así la especificidad del sensor.

La invención suministra además catalizadores zeolíticos que comprenden una estructura zeolítica de la invención. El material zeolítico de la invención, como material cristalino o como moldeo, puede ser usado en la conversión catalítica de moléculas orgánicas. Son reacciones de este tipo, por ejemplo, oxidaciones, la producción de epóxidos de olefinas, por ejemplo la preparación de óxido de propileno a partir de propileno y H_2O_2 , la introducción de hidroxilo en compuestos aromáticos, por ejemplo la preparación de hidroquinona a partir de fenol y H_2O_2 o la conversión de

tolueno a cresol, la conversión de alcanos en alcoholes, aldehídos y ácidos, producción de isómeros, reacciones, por ejemplo la conversión de epóxidos en aldehídos.

La invención es ilustrada en los siguientes ejemplos, que se suministran a modo de ilustración y no deben entenderse como limitantes.

Ejemplos

Para ilustrar el potencial de la diversidad de síntesis de la divulgación, la tabla 1 demuestra topología de zeolitas DFT, GIS, y MER resultantes de los métodos de la invención. Además, la divulgación demuestra que las ZIFs de la invención no están restringidas a redes puramente tetraédricas. Se reporta también el primer ejemplo de una IM basada en una red mixta de coordinación, $\text{In}_2\text{Zn}_3(\text{IM})_{12}$ con In(III) en ambiente octaédrico de coordinación. Esta estructura tiene la topología de la parte $\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ de un granate, tal como grosularita $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$. La síntesis de esta estructura da un indicio de la química extraordinariamente rica del uso de fragmentos de unión de la invención, es decir IMs.

Tabla 1. Composición, estructura y parámetros de red de series de ZIF de compuestos (ZIF-1, -2, -4, -5, -7, -8, -9, -11 y -12 son todos compuestos de referencia, no de la invención)

ZIF-n	Red de composición*	Zeolita†		TIV,‡ nm-3 d,§	Å	N¶
ZIF-1	Zn(IM)2	crb	BCT	3.64	6.94	12
ZIF-2	Zn(IM)2	crb	BCT	2.80	6.00	12
ZIF-3	Zn(IM)2	dft	DFT	2.66	8.02	16
ZIF-4	Zn(IM)2	cag	-	3.68	2.04	20
ZIF-5	In2Zn3(IM)12	gar	-	3.80	3.03	20
ZIF-6	Zn(IM)2	glc	GIS	2.31	8.80	20
ZIF-7	Zn(PhIM)2	sod	SOD	2.50	4.31	24
ZIF-8	Zn(MeIM)2	sod	SOD	2.47	11.60	24
ZIF-9	Co(PhIM)2	sod	SOD	2.51	4.31	24
ZIF-10	Zn(IM)2	mer	MER	2.25	12.12	24
ZIF-11	Zn(PhIM)2	rho	RHO	2.01	14.64	48
ZIF-12	Co(PhIM)2	rho	RHO	2.01	14.64	48

*Para las definiciones de las abreviaturas de tres letras, véase Reticular Chemistry Structure Resource (<http://www.ckeeffews.1.1a.asu.edu/RCSR/home.htm>).

‡T/V es la densidad de átomos de metal por unidad de volumen.

§d es el diámetro de la esfera más grande que se ajustará a la estructura.

¶N es el número de vértices del recinto más grande.

La tabla 1 resume datos de topología, densidad y tamaño de poro para algunas de las ZIFs de la divulgación. Las redes de las estructuras se denotan por un símbolo de tres letras que frecuentemente es el mismo al de la red correspondiente de zeolita. La densidad de ZIFs se denota usando la medida tradicional de zeolitas de número de vértices tetraédricos por unidad de volumen (T/V). En una estructura IM que contiene, por ejemplo, Zn(II), la distancia Zn...Zn es ~6.0 Å, mientras la correspondiente distancia Si...Si en un silicato es ~3.0 Å; de acuerdo con ello, la densidad (T/V) de un análogo de IM (es decir ZIF) de una zeolita de silicato es ocho veces menor. Para las estructuras reportadas aquí, T/V está en el intervalo de 2.0-3.7 nm⁻³ (Tabla 1). Para comparación, la densidad para zeolitas de óxido es 12-20 nm⁻³, y para la estructura de óxido de más baja densidad conocida es 7.1 nm⁻³. También se suministran ejemplos del tamaño de la esfera que ajustará dentro de las cavidades sin tener contacto con la superficie interna van der Waals de la estructura. El átomo más cercano al centro de la cavidad es H, se usó un radio van der Waals de 1.2 Å para H en la determinación del tamaño de esfera de ajuste. Nótese que este valor es un indicador aproximado del volumen de jaula, porque en algunos casos las jaulas son elípticas. La tabla también da el número de vértices de la jaula más grande en cada estructura; este valor varía de 12 (crb) a 48 (rho).

En la Figura 1, se representan ocho redes de las estructuras ZIF de la divulgación, de tres formas. Primero, como diagramas de barra de las redes; siguiente, las estructuras descompuestas en mosaicos (poliedro generalizado o jaulas que combinan para llenar completamente los espacios). Para algunas estructuras (es decir cag, glis, y sod) existe sólo un tipo de mosaico. Finalmente, a la derecha se muestra la jaula más grande en la estructura real IMs representativa. El reemplazo de Zn(II) por Co(II) no hace esencialmente diferencia métrica para la estructura; así, ZIF-7 y -11 son virtualmente idénticas a ZIF-9 y -12, respectivamente.

Porosidad y estabilidad de ZIFs. Se prepararon ciertas ZIFs a la escala del gramo, para permitir investigación detallada de sus propiedades. Un rasgo estructural de estas ZIFs es que ellas poseen poros grandes (11.6 y 14.6 Å en diámetro para ZIF-8 y -11, respectivamente) conectados a través de pequeñas aberturas (3.4 y 3.0 Å a través para ZIF-8 y -11, respectivamente). Los tamaños de poro son aproximadamente dos veces más grandes que los de sus contrapartes de zeolita, en virtud de las unidades de unión IM más largas; sin embargo, la existencia de cadenas laterales o anillos en la unión lleva los tamaños de abertura al límite inferior para tamices moleculares (Tabla 2).

Tabla 2. Característica estructural de ZIF-8 y -11 (compuestos de referencia) calculada a partir de análisis de cristal individual por rayos X

ZIF-n	Diámetro de abertura de poro, Å			Diámetro de abertura de poro, Å	Área superficial, m ² /g	Volumen de poro cm ³ /g
	anillo de 8	anillo de 6	anillo de 4			
ZIF-8	-	3.4	*	11.6	1,947	0.663
ZIF-11	3.0	3.0	*	14.6	1,676	0.582

Todos los cálculos se basaron en la Rutina de Volumen Libre del software CERIUSt² (versión 4.2; MatSci; Accelrys, Inc., San Diego; radio de muestra 1.4 Å, malla media) y en las estructuras de cristal individual por rayos X de ZIF-8 y -11 con retiro de huéspedes y promedio de efectos de desorden.

*los tamaños de abertura de los anillos 4 son despreciables tanto en ZIF-S como -11.

Síntesis típica de ZIF. Se compraron bencimidazol, 2-metilimidazol, pentahidrato de nitrato de indio y hexahidrato de nitrato de cobalto, de la compañía Aldrich Chemical Co. e imidazol, N,N-dimetilformamida (DMF), N-metilpirrolidinona (NMP) de la compañía Fisher Scientific International Inc. Se obtuvo N,N-dietilformamida (DEF) BASF Corporation. Se compró el tetrahidrato de nitrato de zinc de la compañía EM Science. Todos los materiales de partida fueron usados sin purificaciones adicionales. Todas las operaciones experimentales fueron ejecutadas en aire. (Las síntesis de ZIF son ejemplificadas aquí por las síntesis de ZIF-8). Se disolvió una mezcla sólida de tetrahidrato de nitrato de zinc $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.210 g, 8.03×10^{-4} mol) y 2-metilimidazol (H-MeIM) (0.060 g, 7.31×10^{-4} mol) en 18 ml de DMF en un vial de 20-ml. Se tapó el vial y se calentó a una tasa de 5°C/min a 140°C en un horno programable y se mantuvo esta temperatura por 24 h, luego se enfrió a una tasa de 0.4°C/min a temperatura ambiente. Después de retirar el licor madre de la mezcla, se añadió cloroformo (20 ml) al vial. Se colectaron cristales incoloros poliédricos de la capa superior, se lavaron con DMF (10 ml x 3), y se secaron en aire por 10 min (rendimiento: 0.032 g, 25% basado en H-MeIM). El producto fue formulado usando microanálisis elemental como $\text{Zn}(\text{MeIM})_2 \cdot (\text{DMF}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ ($\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_4\text{Zn}$; calculado C, 37.25; H, 6.54; N, 19.74. Hallado C, 37.69; H, 5.22; N, 19.58). La pureza del producto ZIF-8 fue confirmada también mediante análisis PXRD.

Estudios de difracción de rayos X en cristal individual. Todos los datos de intensidad fueron colectados en un difractómetro SMART APEX CCD (Bruker-AXS, Madison, WI) con radiación de grafito transformada en monocromática MoK α ($\lambda=0.71073$ Å). Las estructuras fueron resueltas por métodos directos, y se hicieron síntesis sucesivas de diferencia de Fourier con el paquete de software SHELXTL (Bruker-AXS). Los datos de cristal son como sigue: ZIF-1 (crb, forma monoclinica): monoclinico, grupo espacial $\text{P2}_1/\text{n}$; $a=9.740$, $b=15.266$, $c=14.936$ Å, $\beta=98.62^\circ$; $V=2195.8$ Å³, $R_1=0.0423$. ZIF-2 (crb, ortorrómbico form): ortorrómbico, grupo espacial Pbca ; $a=9.679$, $b=c=24.114$ Å; $V=5707$ Å³, $R=0.0591$. ZIF-3 (dft): tetragonal, grupo espacial $\text{P4}_2/\text{mnm}$; $a=b=18.970$, $c=16.740$ Å; $V=6024.3$ (1) Å³, $R_1=0.0610$. ZIF-4 (cag): ortorrómbico, grupo espacial Pbca ; $a=b=15.395$, $c=18.426$ Å; $V=4342.2$ Å³, $R_1=0.0406$. ZIF-5 (gar): cúbico, grupo espacial $\text{Ia}3\text{d}$; $a_0=21.9619$ Å; $V=10592.8$ Å³, $R_1=0.0191$. ZIF-6 (gis): tetragonal, grupo espacial I41/amd ; $a=b=18.515$, $c=20.245$ Å; $V=6940.2$ Å³, $R_1=0.0642$. ZIF-7: [forma sod-Zn(II)-PhIM]: hexagonal, grupo espacial $\text{R}3$; $a=b=22.989$, $c=15.763$ Å; $V=7214$ Å³, $R_1=0.0707$. ZIF-8: [forma sod-Zn(II)-MeIM]: cúbico, grupo espacial $\text{I4}/3\text{m}$; $a_0=16.9910$ Å; $V=4905.2$ Å³, $R_1=0.0314$. ZIF-9 [forma sod-Co(II)-PhIM]: hexagonal, grupo espacial $\text{R}3$; $a=b=22.9437$, $c=15.747$ Å; $V=7178.8$ Å³, $R_1=0.0979$. ZIF-10 (mer): tetragonal, grupo espacial $\text{I4}/\text{mmm}$; $a=b=27.0608$, $c=19.406$ Å; $V=14211$ Å³, $R_1=0.0636$. ZIF-11 [forma rho-Zn(II)-PhIM]: cúbico, grupo espacial $\text{Pm}3\text{m}$; $a_0=28.7595$ Å; $V=23787.2$ Å³, $R_1=0.0787$. ZIF-12 [forma rho-Co(II)-PhIM]: cúbico, grupo espacial $\text{Pm}3\text{m}$; $a_0=28.7595$ Å; $V=23787.2$ Å³, $R_1=0.1064$. Las coordenadas atómicas están disponibles para descarga del Cambridge Crystallographic Data Centre citando los números de depósito 602535 (ZIF-1), 602536 (ZIF-2), 602537 (ZIF-3), 602538 (ZIF-4), 602539 (ZIF-5), 602540 (ZIF-6), 602541 (ZIF-7), 602542 (ZIF-8), 602543 (ZIF-9), 602544 (ZIF-10), 602545 (ZIF-11), 602546 (ZIF-12).

Estudios PXRD. Se colectaron datos de rayos X para polvo, usando un difractómetro D8-Advance Θ -2 Θ (Bruker) en geometría de reflectancia Bragg- Brentano empleando radiación enfocada de línea $\text{CuK}\alpha$ filtrada de Ni a 1,600 W (40 kV, 40 mA) de potencia y equipado con un detector de centelleo Na(Tl) ajustado con una rendija de entrada de radiación 0.2 mm. Las muestras fueron montadas sobre soporte de muestra con fondo cero, dejando caer los polvos desde una espátula de hoja ancha y luego nivelando la superficie de la muestra con una cuchilla de rasurar. Todas las muestras fueron molidas antes del experimento PXRD.

TGA. Todas las muestras fueron corridas sobre un analizador gravimétrico térmico serie Q-500 (TA Instruments, New Castle, DE) con muestras mantenidas en bandejas de platino en una atmósfera de nitrógeno en flujo continuo. Las muestras fueron calentadas a una rata constante de 5°C/min durante todos los experimentos TGA.

5 Mediciones de sorción de gas. Todos los experimentos de sorción de gas a baja presión (hasta 1 atm) fueron ejecutados en un instrumento volumétrico automático Autosorb-1C (Quantachrome, Boynton Beach, FL). Los experimentos de sorción de hidrógeno a alta presión (hasta 80 bar) fueron realizados sobre un instrumento volumétrico HPA-100 (VTI, Hialeah, FL) equipado con un sistema de enfriamiento con nitrógeno líquido hecho en casa, para sostener un nivel de baño refrigerante constante. Se determinaron los factores de compresibilidad de gases a alta presión usando el programa REFPROP [versión 7.0; National Institute of Standards and Technology (NIST), Gaithersburg, MD] y el NIST Standard Reference Data Base 23. Antes del análisis de sorción de gas, se sumergieron muestras de ZIF-8 y -11 en metanol a temperatura ambiente por 48 horas y se aplicó vacío a temperatura ambiente por 5 h, luego a temperatura elevada (300°C para ZIF-8, 180°C para ZIF-11) por 2 h.

15 (ZIF-3 dft) : Zn(IM)₂. Se añadió una mezcla sólida de tetrahidrato de nitrato de zinc Zn(NO₃)₂·4H₂O (0.010 g, 3.82 x 10⁻⁵ mol) e imidazol (H-IM) (0.030 g, 4.41 x 10⁻⁴ mol) en un vial de 4-mL y se disolvió en un solvente mixto de DMF (2 mL) y NMP (1 mL). Se tapó el vial y se calentó por 4 d en un horno isotérmico a 85 °C. Se retiró entonces del horno el vial y se dejó enfriar de manera natural a temperatura ambiente. Se formaron varios cristales en forma de prisma en el fondo del vial junto con algo de precipitado pulverulento blanco. Se colectaron manualmente los cristales de ZIF-3 para determinación de estructura de cristal individual por rayos X.

25 (ZIF-10 mer): Zn(IM)₂. Se disolvió una mezcla sólida de tetrahidrato de nitrato de zinc Zn(NO₃)₂·4H₂O (0.010 g, 3.82 x 10⁻⁵ mol) e imidazol (H-IM) (0.030 g, 4.41 x 10⁻⁴ mol) en 3 mL de DMF en un vial de 4-mL. Se tapó el vial y se calentó por 4 d en un horno isotérmico a 85 °C. Se dejó entonces enfriar de modo natural la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente. Se formaron varios cristales de ZIF-10 en forma de bloque, sobre la pared y el fondo, y se separaron manualmente y se colectaron para determinación de estructura de cristal individual por rayos X.

30 Se descubrieron ZIF-2 (referencia) y ZIF-6 mediante experimentos combinatorios utilizando como recipiente de reacción, una placa de vidrio de 96 pozos (Zinsser, máximo 0.300 mL de mezcla de reacción por pozo). Como soluciones madre se usaron una solución 0.150 M de imidazol en DMF y una solución 0.075M de Zn(NO₃)₂·4H₂O en DMF. Después de que se cargó la placa de vidrio de 96 pozos, con mezclas de soluciones madre dispensadas mediante un manejador de líquidos programado (Gilson, modelo 215), se cubrió con una lámina de PTFE, se selló ajustando la lámina con una pinza metálica, luego se calentó en un horno isotérmico a 85 °C por 3 días. Después de la reacción, se examinaron los productos bajo un microscopio óptico y se caracterizaron mediante difracción de rayos X en cristal individual.

35 (ZIF-2 crb): Zn(IM)₂. (referencia) 0.265 mL de solución madre de imidazol (0.150 M, 3.98 x 10⁻⁴ mol) y 0.035 mL de solución madre de Zn(NO₃)₂·4H₂O (0.075 M, 2.63 x 10⁻⁶ mol). El producto estaba en la forma de pequeños cristales individuales en forma de barra.

40 (ZIF-6 gis): Zn(IM)₂. 0.257 mL de solución madre de imidazol (0.150 M, 3.86 x 10⁻⁵ mol) y 0.043 mL de solución madre de Zn(NO₃)₂·4H₂O (0.075 M, 3.23 x 10⁻⁶ mol). El producto estaba en la forma de bloques grandes de intercrecimiento, que pudieron ser cortados en pequeños cristales individuales bajo un microscopio óptico.

45 El espectro FT-IR de imidazol muestra muchas características de heterociclo que contiene nitrógeno. Para pirazoles, imidazoles, triazoles y tetrazoles, el esfuerzo C-H absorbe cerca de 3125 cm⁻¹. Los enlaces dobles en el anillo absorben con varias bandas entre 1665-1430 cm⁻¹ cuando el sistema de anillo no es sustituido, para permitir la formación de tautómeros. El grupo NH absorbe fuertemente entre 3335-2500 cm⁻¹, y en muchos casos es muy similar en forma a la tensión OH del ácido carboxílico dimérico. En los imidazoles, esta banda está acompañada por una banda débil cerca de 1820 cm⁻¹. Como se muestra en la Figura 4(b), la desaparición completa de la banda ancha y fuerte NH entre 3350-2500 cm⁻¹ y la banda débil asociada cerca de 1820 cm⁻¹ indican que a los enlaces imidazol en ZIF-5 In₂Zn₃(IM)₁₂ se les ha retirado completamente el protón.

55 Detalles experimentales y de refinamiento para ZIF-3. Se colocó un cristal prismático incoloro (0.20 x 0.20 x 0.15 mm³) de ZIF-3 en un capilar de borosilicato de 0.3 mm junto con una pequeña cantidad de licor madre, el cual fue sellado a la llama y montado sobre un difractorómetro Bruker SMART APEX CCD mientras era congelado instantáneamente a 258(2) K en una corriente de gas nitrógeno enfriada con N₂ líquido. La integración de los datos en una celda tetragonal primitiva dio un total de 50492 reflexiones de las cuales 3091 eran únicas y 1349 eran mayores a 4σ(I). El intervalo de Θ fue de 1.62 a 25.72°. El análisis de los datos mostró un descenso despreciable durante la recolección. La estructura fue resuelta en el grupo espacial monoclinico P42/mnm con Z = 16 usando métodos directos. Todos los átomos diferentes a hidrógeno fueron refinados de manera anisotrópica excepto para densidad electrónica en todos los poros, la cual fue modelada como átomos de oxígeno isotrópico, los átomos de hidrógeno fueron generados como esferas montadas sobre las coordenadas de sus átomos progenitores. El refinamiento final de matriz completa de mínimos cuadrados sobre F² convergió a R1 = 0.0610 (F > 2σF)) y wR2 = 0.1878 (todos los datos) con GOF = 1.012. Toda la densidad electrónica residual en el mapa F final estaba muy asociada con las moléculas huésped dentro del poro de ZIF-3. Datos de cristal y refinamiento de estructura para ZIF-

3: Fórmula empírica, C₆ H₆ N₄ O₃ Zn; peso fórmula, 247.52; temperatura, 258 K; longitud de onda, 0.71073 Å; sistema cristalino, tetragonal; grupo espacial, P4₂/mnm; dimensiones de celda unitaria, a = 18.9701 Å, α = 90°, b = 18.9701 Å, β = 90°, c = 16.740 Å, γ = 90°; volumen, 6024.3 Å³, Z, 16; densidad (calculada), 1.092 Mg/m³; coeficiente de absorción, 1.622 mm⁻¹; F(000), 1984; tamaño de cristal, 0.20 x 0.20 x 0.15 mm³; intervalo theta para recolección de datos, 1.62 a 25.72°. Intervalos de índice -23 ≤ h ≤ 23, -23 ≤ k ≤ 23, -20 ≤ l ≤ 20. Reflexiones recolectadas 50942 Reflexiones independientes 3091 [R(int) = 0.1647] Completitud a theta = 25.72° 99.3 % transmisión max. y min. 0.7929 y 0.7373. Método de refinamiento matriz completa de mínimos cuadrados sobre F² datos /restricciones/parámetros 3091 / 0 / 146. Bondad del ajuste sobre F² 1.012 Final R índices [I > 2σ(I)] R1 = 0.0610, wR2 = 0.1736 R índices (todos los datos) R1 = 0.1293, wR2 = 0.1878 diferencia más grande de pico y hueco 0.963 and -0.485 e.Å⁻³.

Coordenadas atómicas (x 10⁴) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalente (Å² x 10³) para ZIF-3. U(eq) es definido como un tercio del trazo del tensor U^{ij} ortogonalizado.

	x	y	z	U(eq)
O(1S)	4194(19)	630(20)	0	240(20)
O(2S)	4590(40)	190(50)	0	500(50)
O(3S)	5240(20)	4090(30)	0	780(110)
O(4S)	5000	0	0	470(100)
O(5S)	5000	0	1113(17)	252(12)
O(6S)	5815(12)	4185(12)	0	330(30)
O(7S)	9005(10)	995(10)	1863(16)	408(16)
O(8S)	5480(30)	3610(20)	0	630(50)
Zn(1)	6055(1)	1734(1)	1792(1)	58(1)
C(1)	7107(4)	2893(4)	1727(6)	66(3)
C(2)	6398(4)	3092(4)	2656(6)	110(3)
C(3)	6382(4)	326(4)	2505(4)	59(2)
C(4)	6992(5)	1093(4)	3066(5)	91(3)
C(5)	6812(4)	1088(5)	422(5)	101(3)
C(6)	5971(5)	1711(5)	0	65(3)
C(7)	4527(4)	2173(4)	1623(5)	87(3)
N(1)	6522(3)	2646(3)	2044(3)	57(1)
N(2)	6492(3)	1006(3)	2488(3)	59(2)
N(3)	6280(3)	1499(3)	671(3)	57(1)
N(4)	3021(3)	1779(3)	1992(3)	61(2)

Detalles experimentales y de refinamiento para ZIF-6 (GIS). Se colocó un cristal incoloro en forma de bloque (0.12 x 0.10 x 0.08 mm³) de ZIF-6 en un capilar de borosilicato de 0.3 mm de diámetro junto con una pequeña cantidad de licor madre, el cual fue sellado a la llama y montado sobre un difractómetro Bruker SMART APEX CCD mientras era congelado instantáneamente a 258(2) K en una corriente de nitrógeno enfriada con N₂ líquido. 8840 reflexiones de las cuales 1582 eran únicas y 821 eran mayores a 4σ(I). El intervalo de Θ fue de 1.49 a 24.71°. El análisis de los datos mostró un descenso despreciable durante la recolección. La estructura fue resuelta en el grupo espacial monoclinico I4₁/amd (elección de origen No. 2) con Z = 16 usando métodos directos. Los átomos C4A y C4B fueron los dos componentes de un átomo de carbono desordenado. El sof de C4A fue refinado como una variable libre para convergir a 0.53. Los átomos C3A y C3B eran dos átomos independientes de carbono en un anillo imidazol. Esta porción del anillo estaba desordenada en dos sitios relacionados con un eje doble. Por ello, los sofs de C3A y C3B estaban fijos a 0.50. Para tratar la densidad electrónica difusa, se aplicó un comando de corrección de dispersión difusa de proteína (SWAT). Las dos variables g y U fueron refinadas para convergir a 1.1 y 2.9, respectivamente. Todos los átomos diferentes a hidrógeno fueron refinados de manera anisotrópica con átomos de hidrógeno generados como esferas montadas sobre las coordenadas de sus átomos progenitores. El refinamiento de matriz completa final de mínimos cuadrados sobre F² convergió a R1 = 0.0642 (F > 2σF)) y wR2 = 0.2394 (todos los datos) con GOF = 1.013. Toda la densidad electrónica residual en el mapa F final estaba cercanamente asociada con las moléculas huésped dentro del poro de ZIF-6. Las correcciones de absorción no mejoraron la calidad de los datos y no se aplicaron. Datos del cristal y refinamiento de estructura para ZIF-6: Fórmula empírica, C₆ H₆ N₄ O_{0.50} Zn; peso fórmula, 207.52; temperatura, 258 K; longitud de onda, 0.71073 Å; sistema cristalino, tetragonal; grupo espacial, I4₁(1)/amd; dimensiones de celda unitaria, a = 18.515 Å, α = 90°, b = 18.515 Å, β = 90°, c = 20.245 Å, γ = 90°; volumen, 6940.2 Å³, Z, 16; densidad (calculada), 0.794 Mg/m³; coeficiente de absorción, 1.390 mm⁻¹; F(000), 1664; tamaño del cristal, 0.12 x 0.10 x 0.08 mm³; intervalo theta para recolección de datos, 1.49 a 24.71°. Intervalos de índice -6 ≤ h ≤ 21, -21 ≤ k ≤ 20, -23 ≤ l ≤ 21 Reflexiones recolectadas 8840 Reflexiones independientes 1582 [R(int)

= 0.0826] Completitud a theta = 24.71° 99.4 % Método de refinamiento matriz completa de mínimos cuadrados sobre F² datos/restricciones/parámetros 1582 / 0 / 58 Bondad de ajuste sobre F 1.013 Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$] R1 = 0.0642, wR2 = 0.2260 R índices (todos los gatos) R1 = 0.1037, wR2 = 0.2394. Diferencia más grande de pico y hueco 0.735 y -0.318 e.Å⁻³.

5 Coordinadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalente (Å² $\times 10^3$) para ZIF-6. U(eq) es definido como un tercio del trazo del tensor U^{ij} ortogonalizado.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	3409(5)	5000	0	70(3)
C(2)	3477(6)	2500	1276(4)	75(3)
C(3A)	2317(9)	4963(9)	396(8)	82(5)
C(3B)	2316(9)	5323(8)	-183(8)	79(4)
C(4A)	2410(10)	2869(8)	1020(9)	95(7)
C(4B)	2660(13)	2882(11)	590(17)	144(11)
N(1)	3019(3)	4683(3)	470(3)	81(2)
N(2)	3138(4)	3101(3)	1127(3)	86(2)
Zn(1)	3365(1)	4135(1)	1250	72(1)
O(1)	5000	2500	2250(20)	363(18)

10 Detalles experimentales y de refinamiento para ZIF-10 (MER). Se colocó un cristal prismático incoloro (0.20 x 0.10 x 0.10 mm³) de ZIF-10 en un capilar de borosilicato de 0.3 mm de diámetro junto con una pequeña cantidad de licor madre, el cual fue sellado a la llama y montado sobre un difractómetro Bruker SMART APEX CCD mientras se congelaba instantáneamente a 233(2) K en una corriente de nitrógeno líquido enfriada con N₂ líquido. Se recolectó un total de 66076 reflexiones, de las cuales 3376 eran únicas y 1771 eran mayores a 4σ(I). El intervalo de Θ fue de 1.06 a 26.37°. El análisis de los datos mostró una despreciable reducción durante la recolección. La estructura fue resuelta en el grupo espacial monoclinico I4/mmm con Z = 32 usando métodos directos. Se encontró que los átomos C5 y C8 estaban desordenados y con cada grupo modelado como su propia variable independiente libre. Todos los átomos diferentes a hidrógeno fueron refinados de manera anisotrópica con átomos de hidrógeno generados como esferas montadas sobre las coordenadas de sus átomos progenitores. El refinamiento final de matriz completa de mínimos cuadrados sobre F² convergió a R1 = 0.0636 (F > 2σF) y wR2 = 0.2457 (todos los datos) con GOF = 1.059. Toda la densidad electrónica residual en el mapa F final estaba asociada cercanamente con las moléculas huésped dentro del poro de ZIF-10. Datos de cristal y refinamiento de estructura para ZIF-10: Fórmula empírica, C₆ H₆ N₄ 00.69 Zn; peso fórmula, 210.52; temperatura, 223 K; longitud de onda, 0.71073 Å; sistema cristalino, tetragonal; grupo espacial, I4/mmm; dimensiones de celda unitaria, a = 27.0608(18) Å, σ = 90°, b = 27.0608 Å, β = 90°, c = 19.406 Å, γ = 90°; volumen, 14211 Å³, Z, 32; densidad (calculada), 0.787 Mg/m³; coeficiente de absorción, 1.359 mm⁻¹; F(000), 3376; tamaño de cristal, 0.2 x 0.1 x 0.1 mm³; intervalo theta para recolección de datos, 1.06 a 26.37°. Intervalos de índice -33<=h<=33, -33<=k<=33, -24<=l<=24 Reflexiones colectadas 66076 Reflexiones independientes 3998 [R(int) = 0.1371] Completitud a theta = 26.37° 99.2 % corrección de absorción semi empírica de equivalentes Max. y min. transmisión 0.873 y 0.850 Método de refinamiento matriz completa de mínimos cuadrados sobre F² datos/restricciones/parámetros 3998/0/118 bondad de ajuste sobre F² 1.059 Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$] R1 = 0.0636, wR2 = 0.2183 Índices R (todos los datos) R1 = 0.1291, wR2 = 0.2457. Diferencia más grande de pico y hueco 0.557 y -0.501 e.Å⁻³.

35 Coordinadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalente (Å² $\times 10^3$) para ZIF-10. U(eq) está definido como un tercio del trazo del tensor U^{ij} ortogonalizado.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	3671(3)	1045(3)	2279(5)	109(3)
C(2)	3282(3)	1718(3)	2500	72(3)
C(3)	1874(2)	1874(2)	1477(5)	64(2)
C(4)	1918(3)	1376(3)	2479(4)	103(3)
C(5A)	2136(10)	255(8)	2226(19)	166(14)
C(5B)	2009(8)	250(6)	1709(11)	103(8)
C(8A)	3158(8)	1633(10)	354(8)	80(7)
C(8B)	3327(10)	1419(10)	358(8)	103(8)
C(6)	2684(4)	0	1521(5)	76(3)

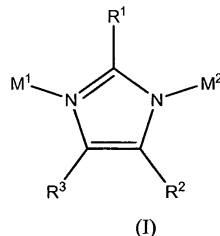
ES 2 634 502 T3

C(7)	2654(4)	1075(4)	0	68(3)
N(1)	3242(2)	1300(2)	2134(3)	69(2)
N(2)	2114(2)	1538(2)	1832(3)	67(2)
N(3)	2488(2)	409(2)	1668(3)	81(2)
N(4)	2861(2)	1233(2)	571(3)	68(2)
Zn(1)	2679(1)	1110(1)	1546(1)	61(1)
O(1)	3917(15)	0	0	224(18)
O(2)	3924(9)	0	1341(13)	183(10)
O(3)	5000	0	2500	240(30)
O(4)	3060(20)	0	3800(30)	200(20)
O(5)	3030(20)	3030(20)	0	200(30)
O(6)	1270(18)	1270(18)	0	180(20)

REIVINDICACIONES

1. Una estructura zeolítica, que comprende la estructura general:

5 M-L-M, en la que L es un fragmento de unión y M-L-M tiene la estructura I:



10 en la que R¹ es H, en la que R² y R³ son cada uno individualmente hidrógeno, un alquilo, un arilo, halo, ciano, o nitro, en la que M¹ y M² son cada uno zinc, donde la estructura tiene topología zeolítica seleccionada del grupo consistente en DFT, GIS y MER.

2. La estructura zeolítica de la reivindicación 1, en la que la estructura zeolítica comprende una pluralidad de diferentes grupos de unión.

15 3. La estructura zeolítica de la reivindicación 1, en la que L es un imidazolato sustituido.

4. La estructura zeolítica de la reivindicación 1, en la que el metal de transición aumenta la carga catiónica de la estructura zeolítica, comparada con una estructura que carece de un metal de transición, incrementando con ello la selectividad del gas.

20 5. La estructura zeolítica de la reivindicación 1, en la que la estructura zeolítica comprende una pluralidad de poros, cada una de la pluralidad de poros comprende un número suficiente de sitios accesibles para la adsorción atómica o molecular.

25 6. La estructura zeolítica de la reivindicación 1, en la que la estructura zeolítica comprende coordinados atómicos seleccionados del grupo que consiste en coordinados ZIF-3, coordinados ZIF-6, y coordinados ZIF-10.

7. La estructura zeolítica de la reivindicación 1, que comprende además una especie huésped.

30 8. La estructura zeolítica de la reivindicación 7, en la que las especies huésped incrementan el área superficial de la estructura zeolítica.

35 9. La estructura zeolítica de la reivindicación 8, en la que la especie huésped es seleccionada del grupo que consiste en moléculas orgánicas con un peso molecular inferior a 100 g/mol, moléculas orgánicas con un peso molecular inferior a 300 g/mol, moléculas orgánicas con un peso molecular inferior a 600 g/mol, moléculas orgánicas con peso molecular mayor a 600 g/mol, moléculas orgánicas que contienen por lo menos un anillo aromático, hidrocarburos aromáticos policíclicos, y complejos metálicos que tienen la fórmula M_mX_n donde M es un ion metálico, X es seleccionado del grupo que consiste en un anión del grupo 14 al grupo 17, m es un entero de 1 a 10, y n es un número seleccionado para balancear la carga de la agrupación de metal, de modo que la agrupación de metal tiene una carga eléctrica predeterminada; y combinaciones de ellos.

40 10. La estructura zeolítica de la reivindicación 1, que comprende además una estructura zeolítica que se interpenetra, que aumenta el área superficial de la estructura metal-orgánica.

45 11. La estructura tipo zeolita de la reivindicación 1, que comprende además una especie química adsorbida.

12. La estructura zeolítica de la reivindicación 11, en la que la especie química adsorbida es seleccionada del grupo que consiste en amoníaco, dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrógeno, aminas, metano, oxígeno, argón, nitrógeno, argón, pigmentos orgánicos, moléculas orgánicas policíclicas, y combinaciones de ellos.

50 13. Un dispositivo para almacenamiento de gas que comprende una estructura zeolítica de la reivindicación 1.

14. Un sensor que comprende un polímero conductor y una estructura zeolítica de la reivindicación 1.

55 15. Un sustrato catalizador que comprende una estructura zeolítica de la reivindicación 1.

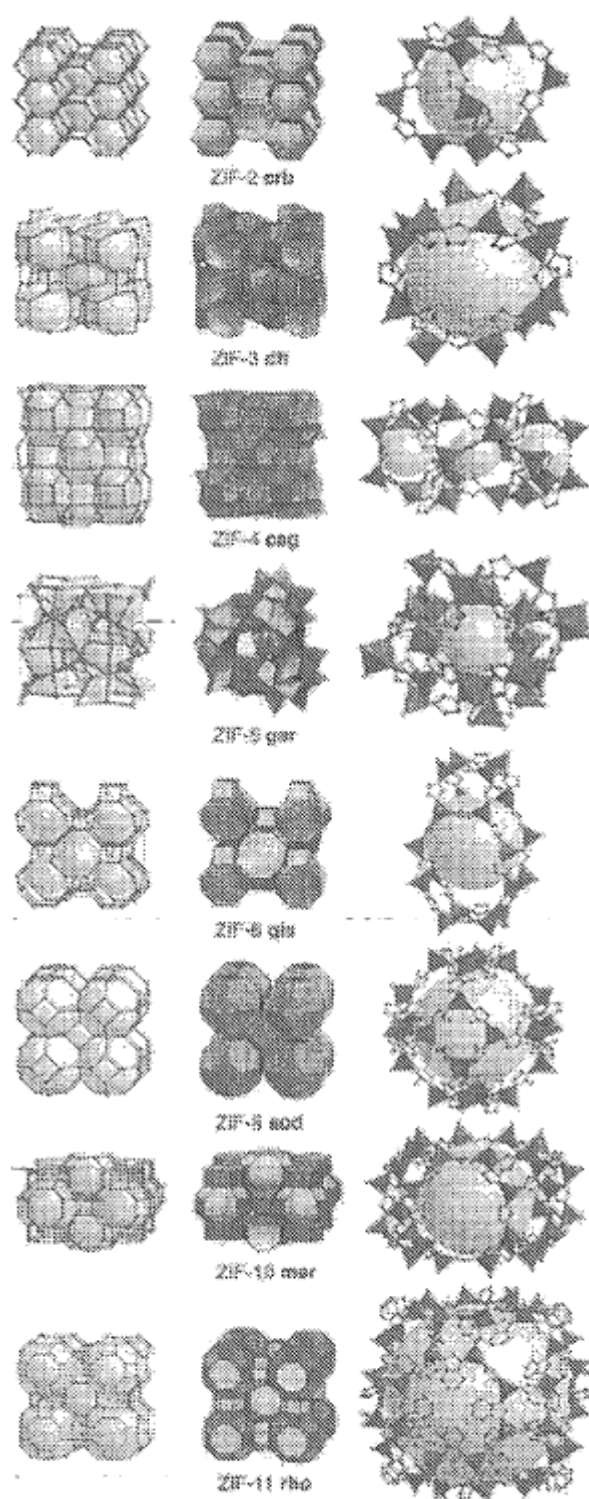


FIGURA 1

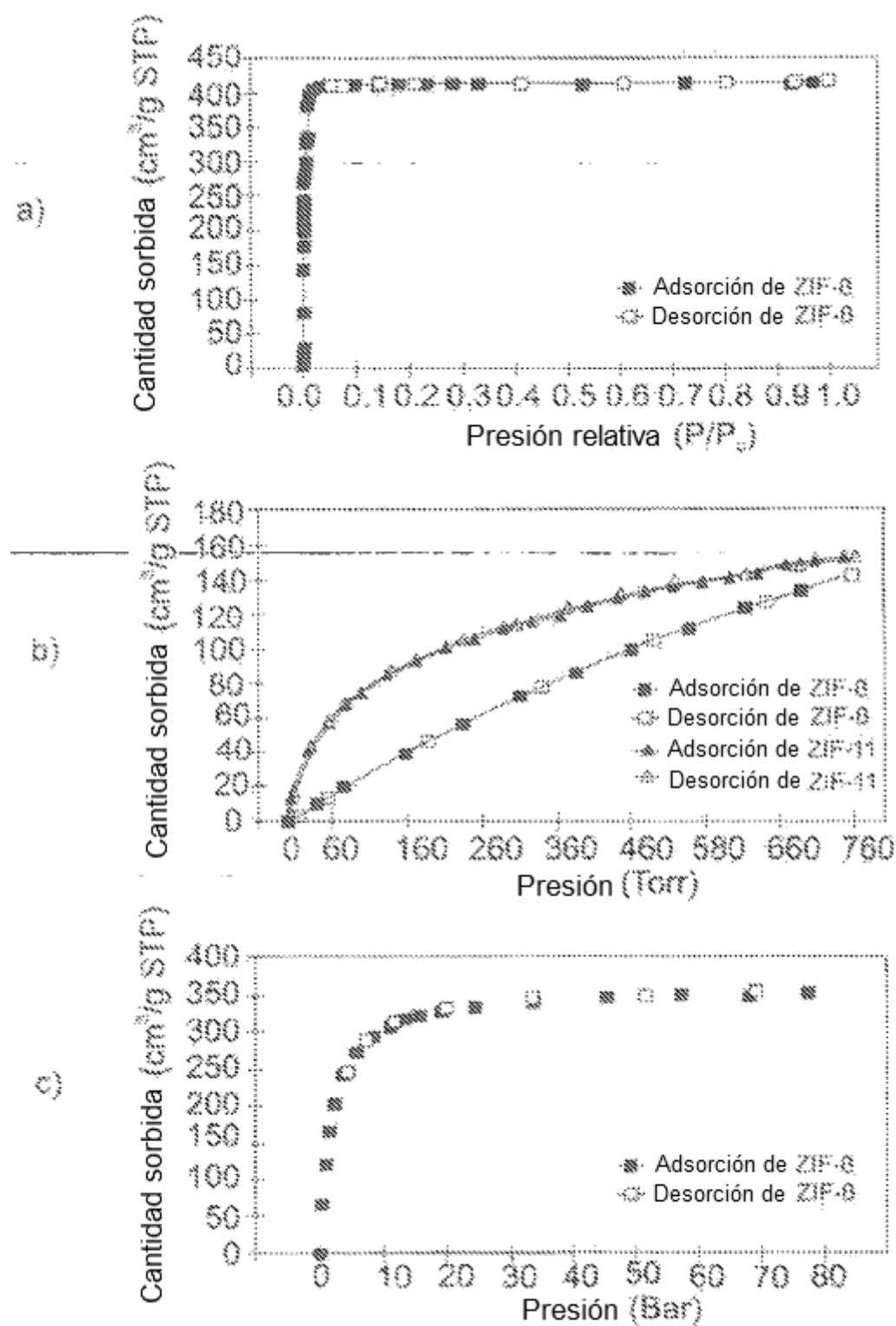


FIGURA 2

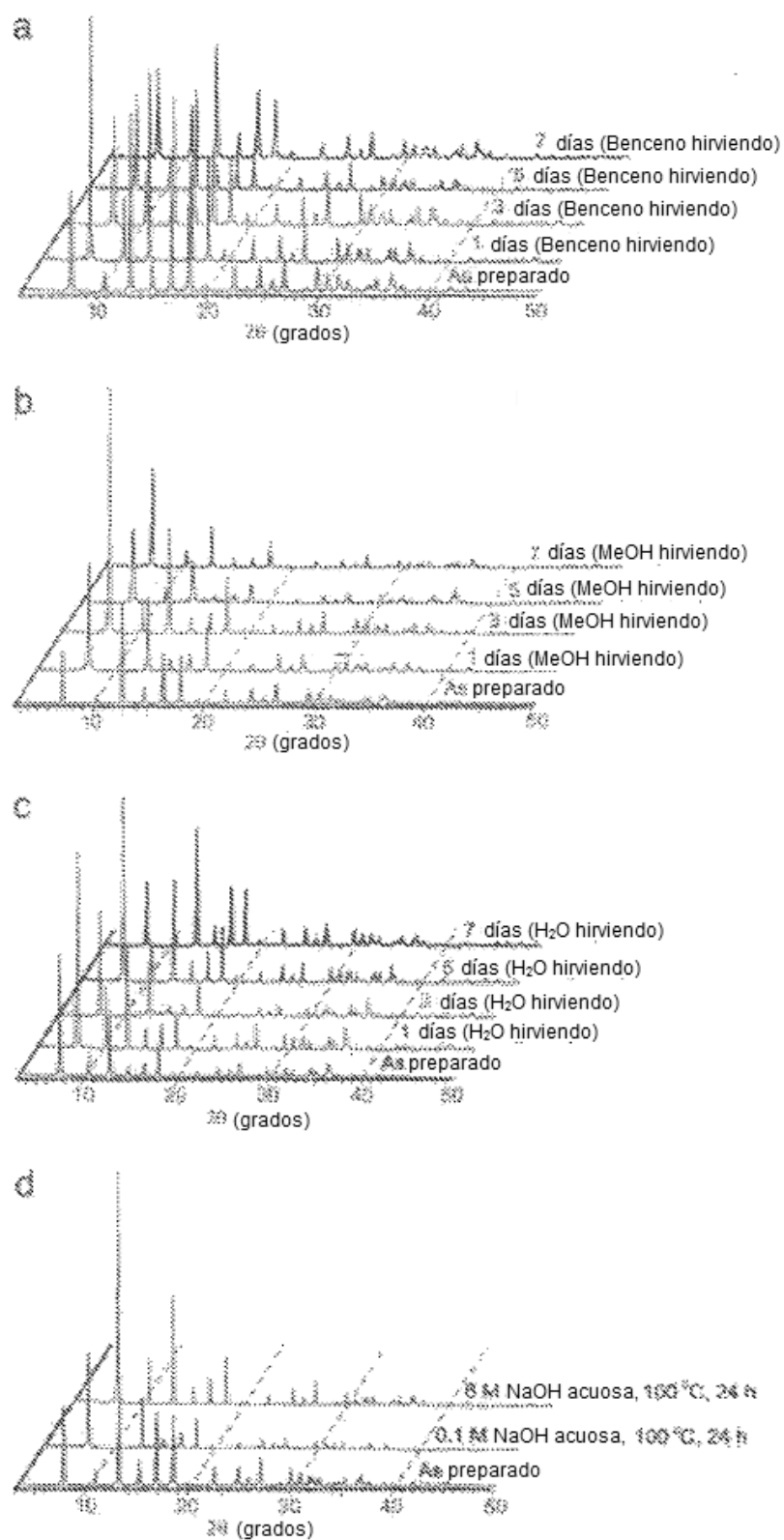


FIGURA 3

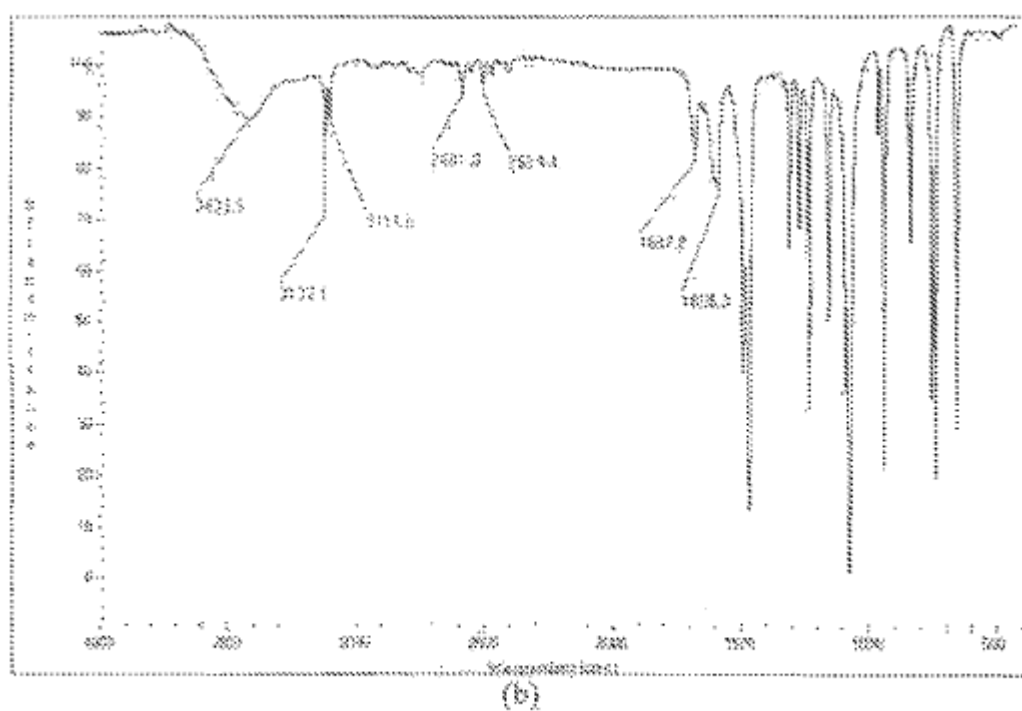
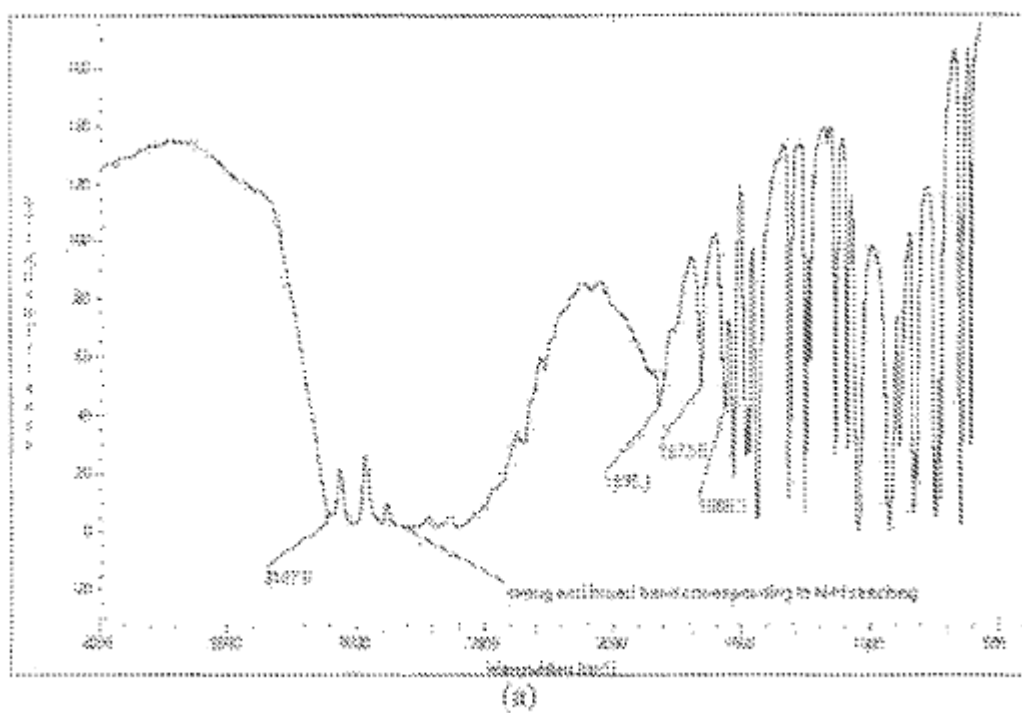


FIGURA 4

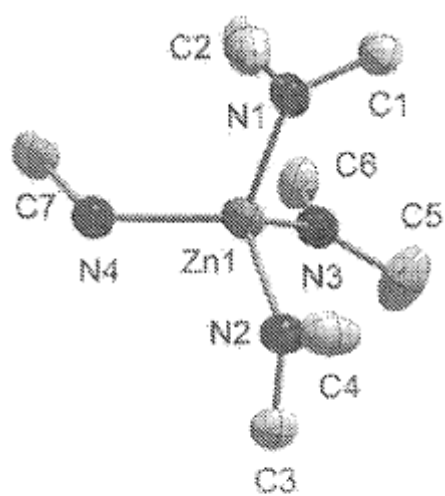


FIGURA 7

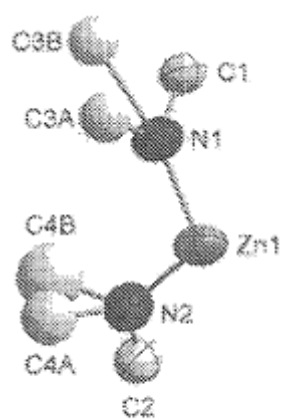


FIGURA 10

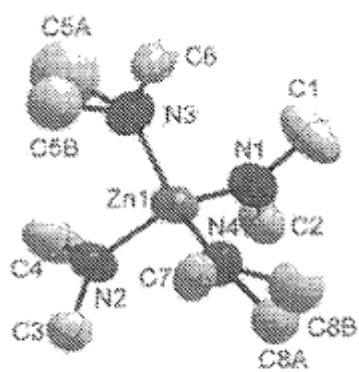


FIGURA 14