



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 324 470**

51 Int. Cl.:
C08G 64/34 (2006.01)
C07F 3/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03809306 .8**
96 Fecha de presentación : **22.10.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1558665**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.08.2005**

54 Título: **Proceso para producir carbonatos de polialquileno.**

30 Prioridad: **25.10.2002 US 279940**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.08.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.08.2009

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE
The Regents of the University of Michigan

72 Inventor/es: **Müller, Ulrich;**
Luinstra, Gerrit;
Yaghi, Omar, M.;
Metelkina, Olga y
Stöber, Michael

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

ES 2 324 470 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

Proceso para producir carbonatos de polialquileno.

5 **Resumen**

La presente invención se relaciona con un proceso para la preparación de carbonatos de polialquileno, un polímero alternante, que se obtiene de la apertura del anillo de un óxido alqueno o un precursor de óxido alqueno en la presencia de dióxido de carbono o cualquier sustancia que suministra óxido de carbono, en la presencia de por lo menos un catalizador que contiene un material de estructura organometálica, en donde dicho material de estructura comprende poros y un ión de metal y un por lo menos compuesto orgánico bidentado, uniéndose dicho compuesto orgánico bidentado coordinadamente al ión de metal.

Antecedente y resumen de la invención

La reacción catalítica de un óxido alqueno tal como óxido de propileno (PO) y dióxido de carbono puede resultar en varios productos, por ejemplo carbonatos de propileno cíclicos utilizados como disolvente en recubrimientos. Otro producto importante es polipropilenocarbonato, un copolímero alternante que se obtiene de la reacción de anillo abierto de dicho óxido alqueno (epóxido) en la presencia de dióxido de carbono.

Los carbonatos de polialquileno materiales útiles debido a sus propiedades tal como combustión limpia, transparencia, excelente barrera de gas, mejoras de la resistencia a la tensión en las mezclas etc. Estos polímeros se pueden obtener de la copolimerización alternante de dióxido de carbono y oxiranos (epóxidos). El proceso necesita un catalizador con el fin de proceder. Estos catalizadores pueden ser moleculares y solubles en los disolventes orgánicos apropiados o pueden ser catalizadores heterogéneos.

De acuerdo con la técnica anterior, se utilizan varios sistemas como catalizadores en la copolimerización de epóxidos y dióxido de carbono. Estos catalizadores comprenden compuestos o mezclas de compuestos que se preparan a partir de compuestos de metal alcalino tal como dietil zinc o trimetil aluminio (ver, por ejemplo J. Am.Chem. Soc. 2000, 122, 12487 by Darensbrough, Wildeson, Yarbrough, Reibenspies o Polim. Mater. Sci. Eng. 1996, 74, 431, by Darensbrough). Los compuestos que coreaccionan en la preparación son, en general, compuestos con propiedades ácidas Broendsted, entre otros, fenoles, alcoholes, ácidos carboxílicos (ver, por ejemplo, Polymer 2002, 43, 4535-43, Hsu, Tan), acetatos, ceto-iminatos (ver, por ejemplo Angew. Chem., Int. Ed. 2002, 41(14), 2599, Moore D. R. Cheng M. Lobkovsky EB. Coates GW). Amidas de metal tal como Zn(di(bis(trimetil)sililamid) también se han aplicado. Los compuestos de metal alcalino y las amidas son costosas y sensibles al aire y en parte aún con auto-ignición. Por lo tanto ellos son difíciles de manipular a una escala industrial.

Se han descrito catalizadores de cromo, por ejemplo por Holmes y colegas en: Macromolecules (2000) 33, 303. Sin embargo, los residuos del catalizador de cromo no se remueven fácilmente y producen productos de polímero de color. Tales catalizadores también muestran alta tendencia a formar compuestos cíclicos. También, se pueden utilizar sales de metal como precursores de catalizador, pero catalizadores que contienen estos compuestos todavía carecen de la actividad catalítica necesaria para un proceso de producción útil.

En resumen, se limitan la actividad y productividad así como también compatibilidad de seguridad de los catalizadores que contienen Zn conocidos de la técnica anterior. Adicionalmente, los catalizadores conocidos de la técnica anterior son moleculares en naturaleza y no forman una estructura porosa por ellos mismos, dicha estructura es una modalidad particularmente ventajosa para la realización de estas reacciones en reactores de escala industrial. En resumen, existe una necesidad de nuevos catalizadores para ser utilizados para estas reacciones de polimerización si ellos se comercializan.

Sería por lo tanto de importancia desarrollar un catalizador en estado sólido con un alto número de centros accesibles que se pueden remover opcionalmente mediante filtración o sedimentación de la mezcla de producto de polímero. Por ejemplo, uno de los catalizadores en estado sólido activo, ZnGlutaratos como se prepara por Ree a partir de ácido glutárico y ZnO, que tiene un área de superficie BET de menos de 20 m²/g. Sería obviamente de importancia desarrollar catalizadores de alta superficie de área.

En una estrategia novedosa y alterna promisorio para crear materiales catalíticamente activos micro-y/o mesoporosos en general, se utilizan iones de metal y bloques de construcción orgánica molecular para formar estructuras organometálicas llamadas (MOF). Los materiales de estructuras organometálicas como tal se describen, por ejemplo, en. US 5,648,508, EP-A-0 709 253, M. O'Keeffe *et al.*, J. Sol. State Chem., 152 (2000) p. 3-20, H. Li *et al.*, Nature 402 (1999) p. 276 seq., M. Eddaoudi *et al.*, Topics in Catalysis 9 (1999) p. 105-111, B. Chen *et al.*, Science 291 (2001) p. 1021-23.

Entre las ventajas de estos materiales novedosos, en particular para aplicaciones en catalizador, están las siguientes:

(i) se pueden hacer tamaños de poro mayores que para las zeolitas utilizadas actualmente

- (ii) el área de superficie interna es mayor de los materiales porosos utilizados actualmente
- (iii) el tamaño de poro y/o estructura de canal se pueden dirigir sobre un amplio rango
- (iv) los componentes de estructura orgánica que forman la superficie interna se pueden funcionalizar fácilmente
- (v) la estructura organometálica de acuerdo con la invención es aún estable si no está presente el anfitrión, disolvente o cualquier otra sustancia adicional, es decir la estructura no se colapsa y/o interpenetra y/o cambia su forma y dimensión. Esto pone el material de acuerdo con la invención en contraste con otros materiales organometálicos que se pueden utilizar como catalizadores.

Sin embargo, estos materiales de poro novedosos solo se han descrito como tal. El uso de estos materiales catalíticamente activos para reacciones de copolimerización, en particular para la polimerización de epóxidos con dióxido de carbono, todavía no se ha descrito. En solicitudes relacionadas, se ha descrito el uso de estos materiales de poro novedosos como cuerpos formados (Solicitud Estadounidense 10/157 182) y para reacciones de epoxidación (Solicitud Estadounidense 10/157 494). En el contexto de la presente invención es de particular interés que Zn se construya fácilmente como un ión de metal activo en dichas estructuras.

Es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso y un catalizador para la reacción de un óxido alqueno o un precursor de óxido alqueno en la presencia de dióxido de carbono o cualquier sustancia que suministra óxido de carbono, en donde el catalizador para dicha reacción contiene un material más efectivo, novedoso, en adición a, o en lugar de, materiales catalíticos de acuerdo con la técnica anterior.

Esto objeto se resuelve al proporcionar un proceso para la reacción de un óxido alqueno o un precursor de óxido alqueno en la presencia de dióxido de carbono o cualquier sustancia que suministra óxido de carbono en la presencia de un catalizador, en donde dicho catalizador contiene un material de estructura organometálica que comprende poros y por lo menos un ión de metal y por lo menos un compuesto orgánico bidentado, que se une coordinadamente a dicho ión de metal, y en donde dicho material de estructura retiene su dimensión y forma aún cuando no están presentes otros materiales.

Descripción de la modalidad preferida

Como se mencionó anteriormente, materiales de estructura organometálica como tal se describen en, por ejemplo, US 5,648,508, EP-A-0 709 253, M. O'Keeffe *et al.*, J. Sol. State Chem., 152 (2000) p. 3-20, H. Li *et al.*, Nature 402 (1999) p. 276 seq., M. Eddaoudi *et al.*, Topics in Catalysis 9 (1999) p. 105-111, B. Chen *et al.*, Science 291 (2001) p. 1021-23. Una forma económica para la preparación de dichos materiales es el objeto de DE 10111230.0. El contenido de estas publicaciones, a las cuales se hace referencia aquí, se incorpora completamente en el contenido de la presente solicitud.

El catalizador utilizado en la presente invención contiene por lo menos un material de estructura organometálica, por ejemplo uno de los materiales descritos adelante.

Los materiales de estructuras organometálicas, como se utiliza en la presente invención, comprende poros, particularmente micro- y/o mesoporos. Los microporos se definen como poros que tienen un diámetro de 2 nm o menos y mesoporos como poros que tienen un diámetro en el rango de más de 2 nm a 50 nm, respectivamente, de acuerdo con la definición dada en Pure Applied Chem. 45, p. 71 seq., particularmente en p. 79 (1976). La presencia de los micro- y/o mesoporos se puede monitorear por mediciones de sorpción para determinar la capacidad de los materiales de estructuras organometálicas para poner nitrógeno a 77 K de acuerdo con DIN 66131 y/o DIN 66134.

Por ejemplo, una forma tipo I de la curva isotérmica indica la presencia de microporos [ver, por ejemplo, párrafo 4 de M. Eddaoudi *et al.*, Topics in Catalysis 9 (1999)]. En una modalidad preferida, el área de superficie específica, como se calcula de acuerdo con el modelo Langmuir (DIN 66131, 66134) es más de 5 m²/g, preferiblemente más de 10 m²/g, más preferiblemente más de 50 m²/g, particularmente preferido más de 500 m²/g y se puede incrementar en la región en más de 3000 m²/g.

Como el componente de metal dentro de la estructura material que se utiliza de acuerdo con la presente invención, particularmente mencionado son los iones de metal de los elementos del grupo principal y de los elementos del subgrupo del sistema periódico de los elementos, llamados de los grupos Ia, IIa, IIIa, IVa a VIIIa y Ib a VIb. Entre aquellos componentes de metal, se hace referencia particular a Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, y Bi, más preferiblemente a Zn, Cu, Ni, Pd, Pt, Ru, Rh y Co. como los iones de metal de estos elementos, se hace particular referencia a: Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Sc³⁺, Y³⁺, Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, Hf⁴⁺, V⁴⁺, V³⁺, V²⁺, Nb³⁺, Ta³⁺, Cr³⁺, Mo³⁺, W³⁺, Mn³⁺, Mn²⁺, Re³⁺, Re²⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Ru³⁺, Ru²⁺, Os³⁺, Os²⁺, Co³⁺, Co²⁺, Rh²⁺, Rh⁺, Ir²⁺, Ir⁺, Ni²⁺, Ni⁺, Pd²⁺, Pd⁺, Pt²⁺, Pt⁺, Cu²⁺, Cu⁺, Ag⁺, Au⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Al³⁺, Ga³⁺, In³⁺, Tl³⁺, Si⁴⁺, Si²⁺, Ge⁴⁺, Ge²⁺, Sn⁴⁺, Sn²⁺, Pb⁴⁺, Pb²⁺, As⁵⁺, As³⁺, As⁺, Sb⁵⁺, Sb³⁺, Sb⁺, Bi⁵⁺, Bi³⁺ y Bi⁺.

ES 2 324 470 T3

Con respecto a los iones de metal preferidos y detalles adicionales con respecto a los mismos, se hace particular referencia a: EP-A 0 790 253, particularmente a p. 10, l. 8-30, sección "Los iones de metal", cuya sección se incorpora aquí como referencia. En el contexto de la presente invención, Zn se prefiere particularmente como el componente de metal.

En adición a las sales de metal descritas en EP-A 0 790 253 y US 5 648 508, se pueden utilizar otros compuestos metálicos, tal como sulfatos, fosfatos y otros complejos de sales de metal de contraíón de los metales de subgrupo y principales del sistema periódico de los elementos. Se prefieren óxidos de metal, óxidos mezclador y mezclas de óxidos de metal y/o óxidos mezclador con o sin una estequiometría definida. Todos los compuestos de metal mencionados anteriormente pueden ser solubles o insolubles y ellos se pueden utilizar como el material de partida en forma de un polvo o como un cuerpo formado o como cualquier combinación de estos.

Como el por lo menos compuesto orgánico bidentado, que es capaz de coordinar con el ión de metal, en principio se pueden utilizar todos los compuestos, los cuales son adecuados para este propósito y cumplen los anteriores requerimientos que son por lo menos bidentados. Dicho compuesto orgánico puede tener por lo menos dos centros, que son capaces de coordinar con los iones de metal de una sal de metal, particularmente con los metales de los grupos mencionados anteriormente. Con respecto a por lo menos el compuesto orgánico bidentado, se hace mención específica de compuestos que tienen

- i) una subestructura de grupo alquilo, que tiene de 1 a 10 átomos de carbono,
- ii) una subestructura de grupo arilo, que tiene de 1 a 5 anillos fenilo,
- iii) una subestructura alquil o aril amina, que consiste de los grupos alquilo que tienen de 1 a 10 átomos de carbono o grupos arilo que tienen de 1 a 5 anillos fenilo,

dichas subestructuras que tienen su unión por lo menos un grupo funcional bidentado "X", que se une covalentemente a la subestructura de dicho compuesto, y en donde X se selecciona del grupo que consiste de

CO₂H, CS₂H, NO₂, SO₃H, Si(OH)₃, Ge(OH)₃, Sn(OH)₃, Si(SH)₄, Ge(SH)₄, Sn(SH)₃, PO₃H, AsO₃H, AsO₄H, P(SH)₃, As(SH)₃, CH(RSH)₂, C(RSH)₃, CH(RNH₂)₂, C(RNH₂)₃, CH(ROH)₂, C(ROH)₃, CH(RCN)₂, C(RCN)₃, en donde R es un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, o un grupo arilo que consiste de 1 a 2 anillos fenilo, y CH(SH)₂, C(SH)₃, CH(NH₂)₂, C(NH₂)₂, CH(OH)₂, C(OH)₃, CH(CN)₂ y C(CN)₃.

Particularmente se mencionan di-, tri- y tetraácidos carboxílicos sustituidos o no sustituidos, mono- o polinuclear aromáticos y aromáticos sustituidos o no sustituidos, por lo menos un heteroátomo que comprende di-, tri- y tetra ácidos carboxílicos aromáticos, que tienen uno o más nucleicos. Los compuestos bidentados orgánicos preferidos en el contexto de la presente invención son subestructuras del grupo alquilo con por lo menos dos grupos carboxi y/o grupos arilo con uno o dos anillos fenilo que tienen por lo menos dos grupos carboxi.

Un ligando preferido es tricarboxilato de 1,3,5-benceno (BCT). Los ligandos preferidos adicionalmente son ADC (dicarboxilato acetileno), NDC (dicarboxilato naftaleno), BDC (dicarboxilato benceno), ATC (tetracarboxilato adamantano), BTC (tricarboxilato benceno), BTB (tribenzoato benceno), MTB (tetrabenzoato metano) y ATB (tribenzoato adamantano).

A pesar de por lo menos compuesto orgánico bidentado, la estructura material como se utiliza de acuerdo con la presente invención puede también comprender uno o más ligandos mono-dentados, que se seleccionan preferiblemente de las siguientes sustancias mono-dentadas y/o sus derivados:

- a. alquilaminas y sus sales de amonio alquilo correspondientes, que contienen grupos alifáticos cíclicos, ramificados, lineales, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono (y sus sales de amonio correspondientes);
- b. arilaminas y sus sales de aril amonio correspondientes que tienen de 1 a 5 anillos fenilo;
- c. sales de alquilfosfonio, que contienen grupos alifáticos cíclicos, ramificados o lineales, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono;
- d. sales de arilfosfonio, que tienen de 1 a 5 anillos fenilo;
- e. ácidos orgánicos alquilo y los aniones orgánicos alquilo correspondientes (y sales) que contienen grupos alifáticos cíclicos, ramificados o lineales, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono;
- f. ácidos orgánicos arilo y sus aniones orgánicos arilo correspondientes, que tienen de 1 a 5 anillos fenilo;
- g. alcoholes alifáticos, que contienen grupos alifáticos cíclicos, ramificados o lineales, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono;
- h. alcoholes arilo que tienen de 1 a 5 anillos fenilo;

ES 2 324 470 T3

i. aniones inorgánicos del grupo que consiste de:

sulfato, nitrato, nitrito, sulfito, bisulfito, fosfato, hidrogen fosfato, dihidrogen fosfato, difosfato, trifosfato, fosfito, cloruro, clorato, bromuro, bromato, yoduro, yodato, carbonato, bicarbonato, y los ácidos y sales correspondientes de los aniones inorgánicos mencionados anteriormente,

j. amoniaco, dióxido de carbono, metano, oxígeno, etileno, hexano, benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, nitrobenzeno, naftaleno, tiofeno, piridina, acetona, 1-2-dicloroetano, cloruro de metileno, tetrahidrofurano, etanolamina, trietilamina y ácido trifluorometilsulfónico.

Detalles adicionales con respecto a por lo menos el compuesto orgánico bidentado y las sustancias mono-dentadas, de los cuales se derivan los ligandos de la estructura material como se utiliza en la presente solicitud, se pueden tomar de la EP-A 0 790 253, cuyo respectivo contenido se incorpora en la presente solicitud como referencia.

Dentro de la presente solicitud, se prefieren particularmente materiales de estructura del tipo descrito aquí, que comprenden Zn^{2+} como y un ión de metal y ligandos derivados de ácido tereftálico como el compuesto bidentado. Dichos materiales de estructura se conocen como MOF-5 en la literatura.

Iones de metal adicionales y por lo menos el compuesto orgánico bidentado y las sustancias mono-dentadas, que son útiles respectivamente para la preparación de las estructuras de material se utilizan en la presente invención así como también procesos para su preparación se describen particularmente en la EP-A 0 790 253, US 5,648,508 y DE 10111230.0.

Como disolventes, que son particularmente útiles para la preparación de MOF-5, en adición a los disolventes descritos en la literatura referenciada anteriormente, dimetil formamida, dietil formamida y N-metilpirolidona, se puede utilizar solo, en combinación con cada otro o en combinación con otros disolventes. Dentro de la preparación de los materiales de estructura, particularmente dentro de la preparación de MOF-5, los disolventes y licores madre se reciclan después de cristalización con el fin de salvar los costos y materiales.

Los tamaños de poro de la estructura organometálica se pueden ajustar al seleccionar ligandos orgánicos adecuados y/o compuestos bidentados (=ligadores). Generalmente, el ligador más grande, el tamaño de poro mayor. Cualquier tamaño de poro que se soporta todavía por una estructura organometálica en la ausencia de un anfitrión y a temperaturas de por lo menos 200°C es concebible. Se prefieren los tamaños de poro que varían de 0,2 nm a 30 nm, con tamaños de poro que varían de 0,3 nm a 3 nm se prefieren particularmente.

Se dan los siguientes, ejemplos de materiales de estructura organometálica (MOF) para ilustrar el concepto general dado anteriormente. Estos ejemplos específicos, sin embargo, no significan que limiten la generalidad y alcance de la presente solicitud.

Por vía de ejemplo, se da adelante una lista de materiales de estructura organometálica ya sintetizada y caracterizada. Esto también incluye materiales de estructura de metal isorecticular novedosos (IR-MOF), que se pueden utilizar en el contexto de la presente solicitud. Se describen tales materiales tienen la misma topología de estructura mientras presentan diferentes tamaños de poro y densidades de cristal, por ejemplo en M. Eddouadi *et al.*, Science 295 (2002) 469, cuyo contenido respectivo se incorpora en la presente solicitud como referencia.

Los disolventes utilizados son de particular importancia para la síntesis de estos materiales y se mencionan por lo tanto en la tabla. Los valores para los parámetros celulares (ángulos α , β y γ así como también los espacios a, b y c, dados en Angstrom) se han obtenido por difracción de rayos x y representan bien del grupo de espacio dado en la tabla.

MOF-n	Relaciones molares de Ingredientes M+L	Disolventes	a	β	V	a	b	c	Grupo de Espacio
MOF-0	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_3(\text{BTC})$	etanol	90	90	120	16.711	16.711	14.189	$\text{P6}(3)/\text{Mcm}$
MOF-2	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.246 mmol) $\text{H}_2(\text{BDC})$ 0.241 mmol)	DMF tolueno	90	102.8	90	6.718	15.49	12.43	$\text{P2}(1)/\text{n}$
MOF-3	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.89 mmol) $\text{H}_2(\text{BDC})$ (1.93 mmol)	DMF MeOH	99.72	111.11	108.4	9.726	9.911	10.45	P-1
MOF-4	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.00 mmol) $\text{H}_3(\text{BTC})$ (0.5 mmol)	etanol	90	90	90	14.728	14.728	14.728	$\text{P2}(1)3$
MOF-5	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.22 mmol) $\text{H}_2(\text{BDC})$ (2.17 mmol)	DMF clorobenceno	90	90	90	25.669	25.669	25.669	$\text{Fm-}3\text{m}$
MOF-38	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.27 mmol) $\text{H}_3(\text{BTC})$ (0.15 mmol)	DMF clorobenceno	90	90	90	20.657	20.657	17.84	I4cm
MOF-31 $\text{Zn}(\text{ADC})_2$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.4 mmol $\text{H}_2(\text{ADC})$ 0.8 mmol	etanol	90	90	90	10.821	10.821	10.821	$\text{Pn}(-3)\text{m}$

MOF-12 Zn ₂ (ATC)	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.3 mmol H ₄ (ATC) 0.15 mmol	etanol	90	90	90	15.745	16.907	18.167	Pbca
MOF-20 ZnNDC	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.37 mmol H ₂ NDC 0.36 mmol	DMF clorobenceno	90	92.13	90	8.13	16.444	12.807	P2(1)/c
MOF-37	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.2 mmol H ₂ NDC 0.2 mmol	DEF clorobenceno	72.38	83.16	84.33	9.952	11.576	15.556	P-1
MOF-8 Tb ₂ (ADC)	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0.10 mmol H ₂ ADC 0.20 mmol	DMSO MeOH	90	115.7	90	19.83	9.822	19.183	C2/c
MOF-9 Tb ₂ (ADC)	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0.08 mmol H ₂ ADB 0.12 mmol	DMSO	90	102.09	90	27.056	16.795	28.139	C2/c
MOF-6	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0.30 mmol H ₂ (BDC) 0.30 mmol	DMF MeOH	90	91.28	90	17.599	19.996	10.545	P21/c
MOF-7	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0.15 mmol H ₂ (BDC) 0.15 mmol	H ₂ O	102.3	91.12	101.5	6.142	10.069	10.096	P-1

MOF-69A	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.083 mmol 4,4'BDC 0.041 mmol	DEF H ₂ O ₂ MeNH ₂	90	111.6	90	23.12	20.92	12	C2/c
MOF-69B	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.083 mmol 2,6-NCD 0.041 mmol	DEF H ₂ O ₂ MeNH ₂	90	95.3	90	20.17	18.55	12.16	C2/c
MOF-11 Cu ₂ (ATC)	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.47 mmol H ₂ ATC 0.22 mmol	H ₂ O	90	93.86	90	12.987	11.22	11.336	C2/c
MOF-11 Cu ₂ (ATC) deshydro.			90	90	90	8.4671	8.4671	14.44	P42/ mmc
MOF-14 Cu ₃ (BTB)	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.28 mmol H ₃ BTB 0.052 mmol	H ₂ O DMF EtOH	90	90	90	26.946	26.946	26.946	Im-3
MOF-32 Cd(ATC)	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.24 mmol H ₄ ATC 0.10 mmol	H ₂ O NaOH	90	90	90	13.468	13.468	13.468	P(-4)3m
MOF-33 Zn ₂ (ATB)	ZnCl ₂ 0.15 mmol H ₄ ATB 0.02 mmol	H ₂ O DMF EtOH	90	90	90	19.561	15.255	23.404	Imma

MOF-34 Ni(ATC)	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.24 mmol H ₄ ATC 0.10 mmol	H ₂ O NaOH	90	90	90	10.066	11.163	19.201	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
MOF-36 Zn ₂ (MTB)	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.20 mmol H ₄ MTB 0.04 mmol	H ₂ O DMF	90	90	90	15.745	16.907	18.167	Pbca
MOF-39 Zn ₃ O(HBTB)	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.27 mmol H ₃ BTB 0.07 mmol	H ₂ O DMF EtOH	90	90	90	17.158	21.591	25.308	Pnma
NO305	FeCl ₂ ·4H ₂ O 5.03 mmol Ácido fórmico 86.90 mmol	DMF	90	90	120	8.2692	8.2692	63.566	R-3c
NO306A	FeCl ₂ ·4H ₂ O 5.03 mmol Ácido fórmico 86.90 mmol	DEF	90	90	90	9.9364	18.374	18.374	Pbcn
NO29 MOF-O similar	Mn(Ac) ₂ ·4H ₂ O 0.46 mmol H ₃ BTC 0.69 mmol	DMF	120	90	90	14.16	33.521	33.521	P-1
BPR48 A2	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.012 mmol H ₂ BDC 0.012 mmol	DMSO tolueno	90	90	90	14.5	17.04	18.02	Pbca

BPR69 B1	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.0212 mmol H ₂ BDC 0.0428 mmol	DMSO	90	98.76	90	14.16	15.72	17.66	Cc
BPR92 A2	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.018 mmol H ₂ BDC 0.018 mmol	NMP	106.3	107.63	107.2	7.5308	10.942	11.025	P1
BPR95 C5	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.012 mmol H ₂ BDC 0.36 mmol	NMP	90	112.8	90	14.460	11.085	15.829	P2(1)/n
Cu C ₆ H ₄ O ₆	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.370 mmol H ₂ BDC(OH) ₂ 0.37 mmol	DMF clorobenceno	90	105.29	90	15.259	14.816	14.13	P2(1)/c
M(BTC) MOF-0 similar	Co(SO ₄)·H ₂ O 0.055 mmol H ₃ BTC 0.037 mmol	DMF	Igual que MOF-0						
Tb(C ₆ H ₄ O ₆)	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0.370 mmol H ₂ (C ₆ H ₄ O ₆) 0.56 mmol	DMF clorobenceno	104.6	107.9	97.147	10.491	10.981	12.541	P-1

Zn (C ₂ O ₄)	ZnCl ₂ 0.370 mmol Ácido oxálico 0.37 mmol	DMF clorobenceno	90	120	90	9.4168	9.4168	8.464	P(-3)1m
Co(CHO)	Co(NO ₃) ₂ ·5H ₂ O 0.043 mmol Ácido fórmico 1.60 mmol	DMF	90	91.32	90	11.328	10.049	14.854	P2(1)/n
Cd(CHO)	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.185 mmol Ácido fórmico 0.185 mmol	DMF	90	120	90	8.5168	8.5168	22.674	R-3c
Cu(C ₃ H ₂ O ₄)	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.043 mmol Ácido malónico 0.192 mmol	DMF	90	90	90	8.366	8.366	11.919	P43
Zn ₆ (NDC) ₅ MOF-48	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.097 mmol 14 NDC 0.069 mmol	DMF clorobenceno H ₂ O ₂	90	95.902	90	19.504	16.482	14.64	C2/m
MOF-47	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.185 mmol H ₂ (BDC[CH ₃] ₄) 0.185 mmol	DMF clorobenceno H ₂ O ₂	90	92.55	90	11.303	16.029	17.535	P2(1)/c
M025	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol BPhDC 0.085 mmol	DMF	90	112.0	90	23.880	16.834	18.389	P2(1)/c

Cu-Tio	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 0.084 mmol tiofeno 0.085 mmol	DEF	90	113.6	90	15.4747	14.514	14.032	P2(1)/c
CIBDC1	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 84 mmol $\text{H}_2(\text{BDCCl}_2)$ 0.085 mmol	DMF	90	105.6	90	14.911	15.622	18.413	C2/c
MOF-101	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 0.084 mmol BrBDC 0.085 mmol	DMF	90	90	90	21.607	20.607	20.073	Fm3m
$\text{Zn}_3(\text{BTC})_2$	ZnCl_2 0.033 mmol H_3BTC 0.033 mmol	DMF EtOH Agregar base	90	90	90	26.572	26.572	26.572	Fm-3m
MOF-j	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1.65 mmol) $\text{H}_3(\text{BZC})$ (0.95 mmol)	H_2O	90	112.0	90	17.482	12.963	6.559	C2
MOF-n	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_3(\text{BTC})$	etanol	90	90	120	16.711	16.711	14.189	P6(3)/mcm
PbBDC	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (0.181 mmol) $\text{H}_2(\text{BDC})$ (0.181 mmol)	DMF etanol	90	102.7	90	8.3639	17.991	9.9617	P2(1)/n

Znhex	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (0.171 mmol) H ₃ BTB (0.114 mmol)	DMF p-xileno etanol	90	90	120	37.1165	37.117	30.019	P3(1)c
AS16	FeBr ₂ 0.927 mmol H ₂ (BDC) 0.927 mmol	DMF Anhidro.	90	90.13	90	7.2595	8.7894	19.484	P2(1)c
AS27-2	FeBr ₂ 0.927 mmol H ₃ (BDC) 0.464 mmol	DMF Anhidro.	90	90	90	26.735	26.735	26.735	Fm3m
AS32	FeCl ₃ 1.23 mmol H ₂ (BDC) 1.23 mmol	DMF Anhidro. etanol	90	90	120	12.535	12.535	18.479	P6(2)c
AS34-3	FeBr ₂ 0.927 BPDC 0.927 mmol	DMF Anhidro n- propanol	90	109.98	90	12.019	15.286	14.399	C2
AS61-4	FeBr ₂ 0.927 mmol m-BDC 0.927 mmol	piridina Anhidro	90	90	120	13.017	13.017	14.896	P6(2)c
AS68-7	FeBr ₂ 0.927 mmol m-BDC 1.204 mmol	DMF Anhidro Piridina	90	90	90	18.3407	10.036	18.039	Pca2 ₁

Zn(ADC)	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.37 mmol H ₂ (ADC) 0.36 mmol	DMF clorobenceno	90	99.85	90	16.764	9.349	9.635	C2/c
MOF-12 Zn ₂ (ATC)	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.30 mmol H ₄ (ATC) 0.15 mmol	etanol	90	90	90	15.745	16.907	18.167	Pbca
MOF-20 ZnNDC	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.37 mmol H ₂ NDC 0.36 mmol	DMF clorobenceno	90	92.13	90	8.13	16.444	12.807	P2(1)/c
MOF-37	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.20 mmol H ₂ NDC 0.20 mmol	DEF clorobenceno	72.38	83.16	84.33	9.952	11.576	15.556	P-1
Zn(NDC) (DMSO)	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O H ₂ NDC	DMSO	68.08	75.33	88.31	8.631	10.207	13.114	P-1
Zn(NDC)	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O H ₂ NDC		90	99.2	90	19.289	17.628	15.052	C2/c
Zn(HPDC)	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.23 mmol H ₂ (HPDC) 0.05 mmol	DMF H ₂ O	107.9	105.06	94.4	8.326	12.085	13.767	P-1
Co(HPDC)	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.21 mmol H ₂ (HPDC) 0.06 mmol	DMF H ₂ O/ etanol	90	97.69	90	29.677	9.63	7.981	C2/c

Zn ₃ (PDC)2.5	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.17 mmol H ₂ (HPDC) 0.05 mmol	DMF/ ClBz H ₂ O/ TEA	79.34	80.8	85.83	8.564	14.046	26.428	P-1
Cd ₂ (TPDC)2	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.06 mmol H ₂ (HPDC) 0.06 mmol	metano 1/CHP H ₂ O	70.59	72.75	87.14	10.102	14.412	14.964	P-1
Tb(PDC)1.5	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0.21 mmol H ₂ (PDC) 0.034 mmol	DMF H ₂ O/ etanol	109.8	103.61	100.14	9.829	12.11	14.628	P-1
	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.05 mmol dibencilfosfato 0.10 mmol	MeOH	90	93.67	90	9.254	10.762	27.93	P2/n
Zn ₃ (BPDC)	ZnBr ₂ 0.021 mmol 4,4'BPDC 0.005 mmol	DMF	90	102.76	90	11.49	14.79	19.18	P21/n
CdBDC	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.100 mmol H ₂ (BDC) 0.401 mmol	DMF Na ₂ SiO ₃ (aq)	90	95.85	90	11.2	11.11	16.71	P21/n
Cd-mBDC	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.009 mmol H ₂ (mBDC) 0.018 mmol	DMF MeNH ₂	90	101.1	90	13.69	18.25	14.91	C2/c

Zn ₄ OBNDc	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.041 mmol BNDc	DEF MeNH ₂ H ₂ O ₂	90	90	90	22.35	26.05	59.56	Fmmm
Eu(TCA)	Eu(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O 0.14 mmol TCA	DMF clorobenceno	90	90	90	23.325	23.325	23.325	Pm-3n
Tb(TCA)	Tb(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O 0.069 mmol TCA	DMF clorobenceno	90	90	90	23.272	23.272	23.372	Pm-3n
Formato	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O 0.138 mmol Ácido fórmico	H ₂ O etanol	90	90	120	10.668	10.667	4.107	R-3m
	FeCl ₂ ·4H ₂ O 5.03 mmol Ácido fórmico	DMF	90	90	120	8.2692	8.2692	63.566	R-3c
	FeCl ₂ ·4H ₂ O 5.03 mmol Ácido fórmico	DEF	90	90	90	9.9364	18.374	18.374	Pbcn
	FeCl ₂ ·4H ₂ O 5.03 mmol Ácido fórmico	DEF	90	90	90	8.335	8.335	13.34	P-31c

N0330	FeCl ₂ ·4H ₂ O 0.50 mmol Ácido fórmico 8.69 mmol	formamida	90	90	90	8.7749	11.655	8.3297	Pnna
N0332	FeCl ₂ ·4H ₂ O 0.50 mmol Ácido fórmico 8.69 mmol	DIP	90	90	90	10.0313	18.808	18.355	Pbcn
N0333	FeCl ₂ ·4H ₂ O 0.50 mmol Ácido fórmico 8.69 mmol	DBF	90	90	90	45.2754	23.861	12.441	Cmcm
N0335	FeCl ₂ ·4H ₂ O 0.50 mmol Ácido fórmico 8.69 mmol	CHF	90	91.372	90	11.5964	10.187	14.945	P21/n
N0336	FeCl ₂ ·4H ₂ O 0.50 mmol Ácido fórmico 8.69 mmol	MFA	90	90	90	11.7945	48.843	8.4136	Pbcm
NO13	Mn(Ac) ₂ ·4H ₂ O 0.46 mmol Ácido benzoico 0.92 mmol Bipiridina 0.46 mmol	etanol	90	90	90	18.66	11.762	9.418	Pbcn

NO29 MOF-0 similar	Mn(Ac) ₂ ·4H ₂ O 0.46 mmol H ₃ BTC 0.69 mmol	DMF	120	90	90	14.16	33.521	33.521	P-1
Mn(hfac) ₂ (O ₂ CC ₆ H ₅)	Mn(Ac) ₂ ·4H ₂ O 0.46 mmol Hfac 0.92 mmol Bipiridina	éter	90	95.32	90	9.572	17.162	14.041	C2/c
BPR43G2	0.46 mmol Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.0288 mmol H ₂ BDC	DMF CH ₃ CN	90	91.37	90	17.96	6.38	7.19	C2/c
BPR48A2	0.0072 mmol Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.012 mmol H ₂ BDC 0.012 mmol	DMSO tolueno	90	90	90	14.5	17.04	18.02	Pbca
BPR49B1	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.024 mmol H ₂ BDC 0.048 mmol	DMSO metanol	90	91.172	90	33.181	9.824	17.884	C2/c
BPR56E1	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.012 mmol H ₂ BDC 0.024 mmol	DMSO n- propanol	90	90.096	90	14.5873	14.153	17.183	P2(1)/n

BPR68D10	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.0016 mmol H ₃ BTC 0.0064 mmol	DMSO benceno	90	95.316	90	10.0627	10.17	16.413	P2(1)/c
BPR69B1	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.0212 mmol H ₂ BDC 0.0428 mmol	DMSO	90	98.76	90	14.16	15.72	17.66	Cc
BPR73E4	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.006 mmol H ₂ BDC 0.003 mmol	DMSO tolueno	90	92.324	90	8.7231	7.0568	18.438	P2(1)/h
BPR76D5	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.0009 mmol H ₂ BzPDC 0.0036 mmol	DMSO	90	104.17	90	14.4191	6.2599	7.0611	Pc
BPR80B5	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.018 mmol H ₂ BDC 0.036 mmol	DMF	90	115.11	90	28.049	9.184	17.837	C2/c
BPR80H5	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.027 mmol H ₂ BDC 0.027 mmol	DMF	90	119.06	90	11.4746	6.2151	17.268	P2/c
BPR82C6	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.0068 mmol H ₂ BDC 0.202 mmol	DMF	90	90	90	9.7721	21.142	27.77	Fdd2

BPR86C3	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.0025 mmol H ₂ BDC 0.075 mmol	DMF	90	90	90	18.3449	10.031	17.983	Pea2(1)
BPR86H6	Cd(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.010 mmol H ₂ BDC 0.010 mmol	DMF	80.98	89.69	83.412	9.8752	10.263	15.362	P-1
	0.010 mmol								
	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	NMP	106.3	107.63	107.2	7.5308	10.942	11.025	PI
BPR95A2	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.012 mmol H ₂ BDC 0.012 mmol	NMP	90	102.9	90	7.4502	13.767	12.713	P2(1)/c
Cu ₂ C ₆ F ₄ O ₄	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.370 mmol H ₂ BDC(OH) ₂ 0.37 mmol	DMF clorobenceno	90	98.834	90	10.9675	24.43	22.553	P2(1)/n
Fe Fórmico	FeCl ₂ ·4H ₂ O 0.370 mmol Ácido fórmico 0.37 mmol	DMF	90	91.543	90	11.495	9.963	14.48	P2(1)/n
Mg Fórmico	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.370 mmol Ácido fórmico 0.37 mmol	DMF	90	91.359	90	11.383	9.932	14.656	P2(1)/n

MgC ₈ H ₄ O ₆	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.370 mmol H ₂ BDC(OH) ₂ 0.37 mmol	DMF	90	96.624	90	17.245	9.943	9.273	C2/c
Zn C ₂ H ₄ BDC MOF-38	ZnCl ₂ 0.44 mmol CBBDC 0.261 mmol	DMF	90	94.714	90	7.3386	16.834	12.52	P2(1)/n
MOF-49	ZnCl ₂ 0.44 mmol m-BDC 0.261 mmol	DMF CH ₃ CN	90	93.459	90	13.509	11.984	27.039	P2/c
MOF-26	Cu(NO ₃) ₂ ·5H ₂ O 0.084 mmol DCPE 0.085 mmol	DMF	90	95.607	90	20.8797	16.017	26.176	P2(1)/n
MOF-112	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol o-Br-m-BDC 0.085 mmol	DMF etanol	90	107.49	90	29.3241	21.297	18.069	C2/c
MOF-109	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol KDB 0.085 mmol	DMF	90	111.98	90	23.8801	16.834	18.389	P2(1)/c
MOF-111	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol o-BrBDC 0.085 mmol	DMF etanol	90	102.16	90	10.6767	18.781	21.052	C2/c

MOF-110	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol tiofeno dicarboxilico 0.085 mmol	DMF	90	90	120	20.0652	20.065	20.747	R-3/m
MOF-107	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol tiofeno dicarboxilico 0.085 mmol	DEF	104.8	97.075	95.206	11.032	18.067	18.452	P-1
MOF-108	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol tiofeno dicarboxilico 0.085 mmol	DBF/ metanol	90	113.63	90	15.4747	14.514	14.032	C2/c
MOF-102	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol H ₂ (BDCCl ₂) 0.085 mmol	DMF	91.63	106.24	112.01	9.3845	10.794	10.831	P-1
Clbdc1	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol H ₂ (BDCCl ₂) 0.085 mmol	DEF	90	105.56	90	14.911	15.622	18.413	P-1
Cu(NMOP)	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol NBDC 0.085 mmol	DMF	90	102.37	90	14.9238	18.727	15.529	P2(1)/m

Tb(BTC)	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0.033 mmol H ₃ BTC 0.033 mmol	DMF	90	106.02	90	18.6986	11.368	19.721	
Zn ₃ (BTC) ₂ Honk	ZnCl ₂ 0.033 mmol H ₃ BTC 0.033 mmol	DMF etanol	90	90	90	26.572	26.572	26.572	Fm-3m
Zn ₄ O(NDC)	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.066 mmol 14NDC 0.066 mmol	DMF etanol	90	90	90	41.5594	18.818	17.574	aba2
CdTDC	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.014 mmol tiofeno 0.040 mmol DABCO 0.020 mmol	DMF H ₂ O	90	90	90	12.173	10.485	7.33	Pmma
IRMOF-2	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.160 mmol o-Br-BDC 0.60 mmol	DEF	90	90	90	25.772	25.772	25.772	Fm-3m
IRMOF-3	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.20 mmol H ₂ N-BDC 0.60 mmol	DEF etanol	90	90	90	25.747	25.747	25.747	Fm-3m

IRMOF-4	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.11 mmol [C ₃ H ₇ O] ₂ -BDC 0.48 mmol	DEF	90	90	90	25.849	25.849	25.849	Fm-3m
IRMOF-5	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.13 mmol [C ₃ H ₁₁ O] ₂ -BD C 0.50 mmol	DEF	90	90	90	12.882	12.882	12.882	Pm-3m
IRMOF-6	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.20 mmol [C ₂ H ₄]-BDC 0.60 mmol	DEF	90	90	90	25.842	25.842	25.842	Fm-3m
IRMOF-7	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.07 mmol 1,4NDC 0.20 mmol	DEF	90	90	90	12.914	12.914	12.914	Pm-3m
IRMOF-8	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.55 mmol 2,6NDC 0.42 mmol	DEF	90	90	90	30.092	30.092	30.092	Fm-3m
IRMOF-9	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.05 mmol BPDC 0.42 mmol	DEF	90	90	90	17.147	23.322	25.255	Pnnm
IRMOF-10	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.02 mmol BPDC 0.012 mmol	DEF	90	90	90	34.281	34.281	34.281	Fm-3m

IRMOF-11	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.05 mmol HPDC 0.20 mmol	DEF	90	90	90	24.822	24.822	56.734	R-3m
IRMOF-12	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.017 mmol HPDC 0.12 mmol	DEF	90	90	90	34.281	34.281	34.281	Fm-3m
IRMOF-13	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.048 mmol PDC 0.31 mmol	DEF	90	90	90	24.822	24.822	56.734	R-3m
IRMOF-14	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.17 mmol PDC 0.12 mmol	DEF	90	90	90	34.381	34.381	34.381	Fm-3m
IRMOF-15	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.063 mmol TPDC 0.025 mmol	DEF	90	90	90	21.459	21.459	21.459	Im-3m
IRMOF-16	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.0126 mmol TPDC 0.05 mmol	DEF NMP	90	90	90	21.49	21.49	21.49	Pm-3m
ADC Ácido Acetileno dicarboxílico NDC Ácido Naftaleno dicarboxílico BDC Ácido Benceno dicarboxílico ATC Ácido Adamantano tetracarboxílico									

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

BTC Ácido Benceno tricarboxílico
BTB Tribenzoato Benceno
MOB Tetrabenzoato Metano
ATB Tetrabenzoato Adamantano
ADB Dibenzoato Adamantano

Ejemplos para la síntesis de estos materiales como tal se pueden encontrar, por ejemplo, en: J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) páginas 8241ff o in Acc. Chem. Res. 31 (1998) páginas 474ff, que se abarcan completamente dentro del contenido de la presente solicitud.

La separación de los materiales de estructura, particularmente de MOF-5, del licor madre de la cristalización se puede alcanzar mediante procedimientos conocidos en la técnica tal como separaciones sólidas-líquidas, centrifugación, extracción, filtración, filtración de membrana, filtración de flujo cruzado, floculación utilizando adyuvantes de floculación (adyuvantes aniónicos, catiónicos, no iónicos) o mediante la adición de aditivos cambio de pH tal como sales, ácidos o bases, mediante flotación, así como también mediante evaporación del licor madre a temperatura elevada y/o *in vacuo* y se concentra del sólido. El material obtenido en esta etapa es típicamente un polvo fino y no es óptimamente adecuado para aplicaciones más prácticas, por ejemplo en el catalizador, en donde se prefieren los cuerpos formados. Por lo tanto, el polvo se prensa o se granula o se forma mediante cualquier proceso conocido por el experto en la técnica, en particular cualquier proceso que resulta en formar un polvo en un cuerpo formado. Tal un proceso se describe, por ejemplo en la Solicitud Estadounidense 10/157 182.

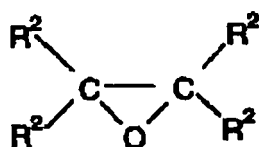
También es posible llevar el catalizador que contiene una estructura organometálica que ya se ha cristalizado en contacto con por lo menos un metal adicional seleccionado de los grupos principales y/o los subgrupos de la tabla periódica de los elementos. En una modalidad preferida, con el fin de producir dicho catalizador, la estructura organometálica material como se describió anteriormente se pone en contacto con una sustancia, preferiblemente un polvo, una solución o una suspensión, que contiene por lo menos un metal de los grupos principales o los subgrupos de la tabla periódica de los elementos.

El término “poner en contacto” en el contexto de la presente invención se refiere a cualquier procedimiento que produce un catalizador de estructura organometálica como se describió anteriormente, que contiene, por lo menos en partes, por lo menos un componente de metal adicional. Se pueden utilizar así como los métodos que ponen la estructura organometálica en contacto con un componente de metal adicional, cualquier método conocido por el experto en el campo, en particular cualquier método en el contexto de cargar un material poroso. En una modalidad preferida, estos métodos incluyen pero no se limitan a: inmersión, recubrimiento, rociado, impregnación, enjuagado, aplicación, precipitación, co-precipitación, amasado, amasado de polvo.

El metal adicional se selecciona del grupo que consiste de metales de grupo principal o los subgrupos de la tabla periódica de los elementos, preferiblemente del grupo de los metales de subgrupo, adicionalmente preferido del grupo Cu, Ag, Au, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, particularmente preferido del grupo Pd, Pt, Au. Se incluyen bien mezclas de por lo menos dos de las sustancias mencionadas anteriormente. Poner el catalizador en contacto con Zn adicional es concebible bien.

En lo que se refiere se utiliza el óxido alqueno en la reacción de anillo abierto de la presente invención concerniente, cualquier sustancia se puede utilizar que contiene por lo menos dos átomos de carbono adyacentes que se conectan por vía de un enlace C-C y, adicionalmente, por vía de un átomo de oxígeno común. Compuestos de este tipo también son conocidos por el experto como “epóxidos” o “oxiranos”. Cualquier tal epóxido se puede utilizar para la reacción de acuerdo con la invención.

En lo que se refiere concierne dichos oxiranos, se prefieren óxido de etileno así como también epóxidos sustituidos. Estos compuestos se pueden caracterizar por la siguiente fórmula general:



(II)

Aquí, los grupos R^2 pueden ser, independientemente cada uno del otro, hidrógeno, halógeno, $-NO_2$, $-CN$, $-COOR^3$ o un grupo carbohidrato con 1 a 32 átomos C en donde dicho grupo carbohidrato se puede sustituir o no sustituir. Todos los grupos R^2 pueden ser los mismos para el compuesto (II), para todos los grupos o para por lo menos dos grupos. Todos los cuatro grupos pueden ser diferentes también.

Se prefieren epóxidos sustituidos germinalmente, mientras que se prefieren particularmente los epóxidos sustituidos exclusivamente en la posición 1. Específicamente, se prefiere el uso de óxido de etileno, óxido de propileno u óxido ciclohexeno. El uso de óxido de propileno (PO) se prefiere particularmente. Para especificaciones adicionales con respecto a epóxidos/oxiranos utilizados en la presente invención, se hace referencia a DE 102 35 317.4 los contenidos totales de los cuales se incorporan aquí como referencia.

En lo que se refiere concierne las condiciones de reacción y parámetros de proceso para la producción de polipropileno carbonatos, son posibles todas las condiciones de reacción y/o parámetros que se conocen por el experto

ES 2 324 470 T3

en el campo de polimerización carbonato polialquileno, tanto que permanece funcional el catalizador de estructura organometálica de acuerdo con la invención.

5 Específicamente, condiciones descritas en DE 101 47 712.0 y DE 102 26 742. 2 se incluyen en la presente solicitud como referencia.

10 En una modalidad preferida, el catalizador de acuerdo con la invención se agrega a la cámara de reacción mientras se enfría. Si es adecuado, el epóxido se puede agregar a la solución/suspensión del catalizador antes de agregar el catalizador en la cámara de reacción. Adicionalmente, es posible agregar directamente el epóxido en la cámara de reacción. Preferiblemente, se conduce la reacción de polimerización bajo condiciones inertes, es decir en la ausencia de mezcla y/o aire.

Se puede conducir la reacción de polimerización continuamente o en un modo de tandas.

15 En general, la reacción de polimerización se conduce en presión elevada y/o temperatura elevada. Sin embargo, se forma el producto aún en una presión parcial CO₂ de 1 bar (presión ambiente). La presión dentro de la cámara de reacción se crea generalmente mediante CO₂ gaseosa. En la solicitud específica, dicha presión se puede crear mediante un medio inerte tal como Ar o N₂. Típicamente, la presión varía de 1 a 250 bar, preferiblemente de 10 a 150 bar, se prefiere adicionalmente de 15 a 120 bar. La reacción de puede conducir en temperaturas de -10°C a 200°C, mientras que se prefieren temperaturas de 20 a 150°C y temperaturas de 40 a 120°C se prefieren particularmente.

La invención se describe adicionalmente ahora por vía de los siguientes ejemplos, que, sin embargo, no significa que limiten el alcance de la presente solicitud.

25 Ejemplos

Ejemplo 1

Preparación del material de estructura organometálica

30 En una probeta, 2.43 g de ácido dihidroxi tereftálico y 9.66 g de tetrahidrato de nitrato de zinc se disuelven en 282.2 g de dietilformamida y se agregan en autoclaves recubiertas de teflón de 250 ml de volumen. La solución resultante es de color verde amarillento. Por lo tanto, 1.24 g de trietilamina se agregan en forma de gotas (por autoclave). Se forma una sustancia blanca con consistencia de gel.

35 Estas tandas se cristalizan para la duración de 20 horas a una temperatura de 105°C. El producto de reacción contiene cristales amarillos dentro de una solución naranja amarillenta.

40 Los cristales así obtenidos se agregan en una probeta, junto con la solución. La suspensión se filtra bajo atmósfera de nitrógeno y se enjuaga tres veces con cloroformo. Después de enjuague, los cristales se transfieren en un frasco de vacío (bajo atmósfera de nitrógeno) y se activan al aplicar un alto vacío (bomba turbo molecular). La producción es 5.9 g. El material así obtenido exhibe el patrón de difracción de rayos x representado en la figura 1.

45 La Figura 1 muestra el eje horizontal (eje x) el ángulo de difracción de 2θ en unidades de grados, mientras que el eje vertical (eje y) representa la intensidad difractada en una escala logarítmica y en unidades arbitrarias.

Ejemplo 1

Preparación del material de estructura organometálica

50 Los materiales de estructura organometálica utilizando un ligando diferente se han obtenido de acuerdo con el siguiente procedimiento:

55 En un frasco de reacción, 3.67 g de ácido benceno tricarboxílico y 19.26 g de tetrahidrato de nitrato zinc se disuelven en 261.5 g de dietilformamida. La mezcla se calienta a 130°C mientras se agita y se mantiene en dicha temperatura durante 1.5 h con el fin de induce crystallization.

60 La suspensión resultante se filtra bajo atmósfera de nitrógeno y se enjuaga tres veces con cloroformo. Después de enjuague, los cristales se transfieren en un frasco de vacío (bajo atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente) y se activan al aplicar un alto vacío (bomba turbo molecular). La producción es 10 g. El material catalítico así obtenido exhibe el patrón de difracción de rayos x representado en la figura 2.

65 La Figura 2 muestra el eje horizontal (eje x) el ángulo de difracción de 2θ en unidades de grados, mientras que el eje vertical (eje y) representa la intensidad difractada en una escala logarítmica y en unidades arbitrarias.

Ejemplo 2

Uso de los materiales catalíticos de los Ejemplos 1 y 2 en reacciones de copolimerización alternantes

5 Sospechamos encontrar que los catalizadores de los Ejemplos 1 y 2 son catalizadores para la reacción de copolimerización alternantes.

10 La reacción de PO (2 ml) en tolueno (0.5 ml) a 20 bar de presión de CO₂ se sigue al monitorear la gota de presión como un resultado de reducción de CO₂. Después de 3 horas del tiempo de reacción, el polímero resultante se precipita en un no disolvente y se aísla. Se encuentran producciones hasta 25% en peso con base en el contenido de PO.

15 El análisis del polímero por RMN y SEC revela que de hecho se ha formado el policarbonato (>80% ligados de carbonato) con peso de promedio de pesos moleculares de 60,000 - 75.000 g/mol y un índice de dispersión de menos de 8. Aunque estos números sugieren que existe ambiente para mejoramiento, el hecho de que la actividad y producción sean una función de la estructura específica del MOF sugiere que por vía de ajuste de un catalizador con base en MOF particular, se encontrarán catalizadores altamente activos para las reacciones copolimerización.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Proceso para la preparación de carbonatos de polialquileno de dióxido de carbono o sustancias que suministran dióxido de carbono y óxido alqueno o precursores de óxido de alqueno en la presencia de un catalizador, **caracterizado** porque dicho catalizador contiene un material de estructura organometálica que comprende poros y por lo menos un ión de metal y por lo menos un compuesto orgánico bidentado, que se une coordinadamente a dicho ión de metal.

10 2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el ión de metal del catalizador de estructura organometálica se selecciona entre los iones Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , V^{4+} , V^{3+} , V^{2+} , Nb^{3+} , Ta^{3+} , Cr^{3+} , Mo^{3+} , W^{3+} , Mn^{3+} , Mn^{2+} , Re^{3+} , Re^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ru^{3+} , Ru^{2+} , Os^{3+} , Os^{2+} , Co^{3+} , Co^{2+} , Rh^{2+} , Rh^{+} , Ir^{2+} , Ir^{+} , Ni^{2+} , Ni^{+} , Pd^{2+} , Pd^{+} , Pt^{2+} , Pt^{+} , Cu^{2+} , Cu^{+} , Ag^{+} , Au^{+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} , Si^{4+} , S^{2+} , Ge^{4+} , Ge^{2+} , Sn^{4+} , Sn^{2+} , Pb^{4+} , Pb^{2+} , As^{5+} , As^{3+} , As^{+} , Sb^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{+} , Bi^{5+} , Bi^{3+} , Bi^{+} .

15 3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado** porque el catalizador de estructura organometálica contiene Zn^{2+} como el componentes de ión de metal.

20 4. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el por lo menos compuesto orgánico bidentado se selecciona del grupo de subestructuras del grupo alquilo con por lo menos dos grupos carboxi y/o grupos arilo con uno o dos anillos fenilo que tiene por lo menos dos grupos carboxi.

5. Proceso de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado** porque el por lo menos compuesto orgánico bidentado se selecciona de ácido tereftálico o ácido 2,5-dihidroxi tereftálico.

25 6. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque el óxido alqueno se selecciona del grupo que consiste de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido ciclohexeno.

30

35

40

45

50

55

60

65

FIG.1

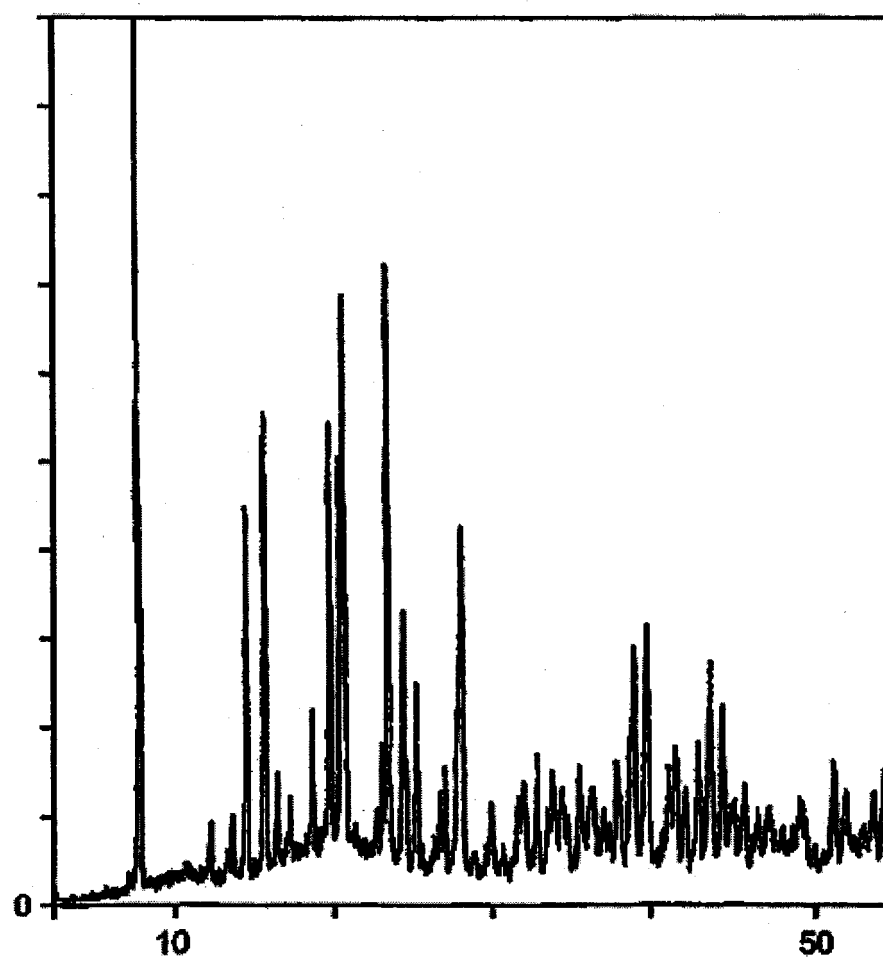


FIG.2

