



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 356 258**

51 Int. Cl.:
C07C 51/41 (2006.01)
C07F 5/06 (2006.01)
C01B 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06792887 .9**
96 Fecha de presentación : **18.08.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1922299**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.05.2008**

54 Título: **Proceso para la producción de materiales estructurales organometálicos que contienen iones metálicos de los grupos principales.**

30 Prioridad: **22.08.2005 DE 10 2005 039 623**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.04.2011

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Schubert, Markus;**
Müller, Ulrich;
Tonigold, Markus y
Ruetz, Roger

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

ES 2 356 258 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 la producción de materiales estructurales organometálicos que contienen iones metálicos de los grupos principales

5 La presente invención se refiere a un proceso para la producción de material estructural organometálico poroso, así como al uso de los materiales estructurales producidos.

En el estado de la técnica se conocen materiales estructurales organometálicos. Estos contienen de manera típica al menos un compuesto orgánico al menos bidentado, enlazado de manera coordinada con al menos un ión de metal. Tales materiales estructurales (o de armazón) organometálicos (MOF = metal organic framework) se describen, por ejemplo, en US-A 5,648,508, EP-A 0 790 253, M.O. Keeffe, J. Sol. State Chem., 152 (2000), 3 -20; H. Li et al., Nature 10 402 (1999), 276; M. Eddaoudi, Topics in catalysis 9 (1999), 105-111; B. Chen et al., Science 291 (2001), 1021-1023 y DE-A 101 11 230.

Para la preparación de tales materiales estructurales organometálicos porosos se han desarrollado numerosos métodos. De manera típica, en un solvente adecuado se hace reaccionar una sal de metal con el compuesto orgánico al menos bidentado tal como un ácido dicarboxílico, por ejemplo, a presión elevada y temperatura elevada.

15 No obstante, en tal caso aparecen dificultades. Un problema puede consistir en que debido al uso de una sal metálica, después de la formación del material estructural el contra-ión (por ejemplo, nitrato) del catión de metal, el cual queda en el medio de reacción, debe separarse del material estructural.

Debido al uso de presiones y temperaturas, para la preparación de material estructural organometálico se ponen requisitos altos al aparato de síntesis. Habitualmente solo es posible, y solo se describe, una síntesis por lotes en 20 aparatos comparativamente pequeños. Un escalamiento (scale-up) resulta ser muy dispendioso.

Una dificultad más consiste en que, según el metal y el compuesto orgánico usados para la preparación del material estructural, no es posible transferir así sin más las condiciones de reacción. Un caso tal se presenta, por ejemplo, cuando el componente de metal en el material estructural organometálico es un metal de grupo principal del segundo o tercer grupo principal del sistema periódico. En este caso, para la preparación se aplican condiciones de reacción 25 claramente diferentes, de manera parcial, en comparación con materiales estructurales análogos, en los que el componente metálico es cinc o cobre, por ejemplo.

Tales materiales estructurales organometálicos porosos, que pueden presentar un metal de grupos principales del segundo o tercer grupo principal, se diferencian también respecto de sus propiedades de los materiales estructurales análogos arriba mencionados, lo cual podría ser una razón para recurrir aquí a los procesos de producción 30 frecuentemente modificados en el estado de la técnica.

T. Loiseau et al., Chem. Eur. J. 2004, (10), 1373-1382 describe, por ejemplo, la preparación de tereftalatos de aluminio porosos. Esta se caracteriza por una estabilidad térmica notablemente alta. Así, se reporta que el material se degrada solo a una temperatura desde 500 °C. La síntesis se efectúa aquí mediante reacción de nitrato de aluminio (como nonahidrato) y ácido 1,4-bencenodicarboxílico en agua desionizada. La reacción se efectúa bajo presión a 220 °C. En 35 contraste con otros materiales estructurales organometálicos, aquí se muestra que el ligando usado como compuesto orgánico en la preparación no solo aparece como pieza estructural en el material estructural organometálico, sino que además se mantiene como ligando en los poros del material estructural. Este enlazamiento adicional del ligando en el material estructural organometálico típicamente no tiene lugar en materiales estructurales similares que están compuestos de metales de transición. Para solucionar este problema Loiseau et al. proponen calentar el material hasta 40 que se remueva el ligando atrapado en los poros. Este procedimiento tiene la desventaja de que la propia síntesis debe seguirse por un paso de pos-procesamiento que implica parcialmente mucho trabajo y es estricto y el cual es fuertemente dependiente de la presión de ebullición y de evaporación del ligando. En el caso de ligandos con un particularmente alto punto de ebullición, este procedimiento también puede fallar completamente

Z. Lin et al., Inorganic Chemistry 44 (2005), 73-76 describen un material estructural organometálico en el que indio 45 forma el componente metálico y como compuesto orgánico se usa ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico. Como solvente aquí también se usa agua. Además, Lin et al. indican que debe adicionarse un gran exceso de una base (piridina) a la reacción para ajustar un pH adecuado.

L. Pan et al., Inorg. Chem. 40 (2001), 1271-1283, describen materiales estructurales organometálicos porosos que 50 contienen calcio, estroncio y bario y también proponen el uso de agua o de agua/trietilamina. Como ligando se usa ácido 3,5-pirazoldicarboxílico.

Z. Fei et al., Inorg. Chem. 44 (2005), 5200-5202, describen carboxilatos de estroncio-imidazolío.

H.-F. Zhu et al., Crystal Growth & Design 5 (2005), 177-182 describen materiales estructurales organometálicos de calcio y bario con ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico en agua. J. Sun et al., Angew. Chem. 114 (2002), 4651-4653 describen entre otras la preparación de tereftalato de indio en DMF. La reacción tiene lugar a presión elevada a 160 °C.

B. Gomez-Lor et al., Inorganic Chemistry 41 (2002), 2429-2432, también describen tereftalato de indio, en cuyo caso la reacción en agua se realiza usando trietilamina como base.

La desventaja al usar agua es la parcialmente mala solubilidad del compuesto orgánico en agua así como los rendimientos obtenidos frecuentemente bajos de material estructural y/o su baja superficie específica.

- 5 Otra desventaja se encuentra en el uso de alta presión. Aquí el gasto alto en el equipo no permite en la mayoría de casos revolver para mezclar las sustancias individuales de partida para preparar el material estructural organometálicos.

De esta manera aún existe la necesidad de procesos mejorados para la preparación de materiales estructurales organometálicos porosos en los que el componente metálico es un metal del segundo o tercer grupo principal del sistema periódico.

- 10 El objetivo de la presente invención consiste en suministrar un proceso mejorado para la preparación de tales materiales estructurales porosos.

El objetivo se logra mediante un proceso para la preparación de un material estructural organometálico poroso, el cual comprende el paso de reacción de al menos un compuesto metálicos con al menos un compuesto orgánico al menos bidentado, el cual puede enlazarse de manera coordinada al metal, en presencia de un solvente orgánico no acuoso, donde el metal es Bell, MgII, CaII, SrII, BaII, AlIII, GaIII o InIII y donde el compuesto orgánico tiene al menos dos átomos de manera respectivamente independientes seleccionados del grupo que se compone de oxígeno, azufre y nitrógeno, por los cuales el compuesto orgánico puede enlazarse al metal de forma coordinada, en cuyo caso la reacción se efectúa revolviendo y a una presión de máximo 2 bar (absoluta) y en cuyo caso después de la reacción se efectúa un paso de calcinación a más de 250°C.

- 20 Se ha encontrado precisamente que mediante el uso de un solvente orgánico no acuoso y las condiciones mencionadas adicionalmente es posible una preparación al menos parcialmente más eficiente de un material estructural organometálico poroso, la cual hace posible un escalamiento ("scale up") particularmente sencillo.

Entre otras, una ventaja es que la reacción puede tener lugar revolviendo, lo cual también ventajoso en el escalamiento (scale-up).

- 25 La reacción se efectúa a una presión de máximo 2 bar (absoluta). La presión alcanza preferentemente máximo 1230 mbar (absoluta). En particular, la reacción tiene lugar preferiblemente a presión atmosférica.

La reacción puede realizarse a temperatura ambiente. Sin embargo, esta tiene lugar a temperaturas por encima de la temperatura ambiente. La temperatura es preferentemente de más de 100°C. Aún más, la temperatura es preferiblemente de máximo 180°C y más preferible de máximo 150°C.

- 30 De manera típica, los materiales estructurales organometálicos arriba mencionados se preparan en agua como solvente usando una base más. Esto sirve en particular para que al usar un ácido carboxílico polivalente como compuesto orgánico al menos bidentado, éste es fácilmente soluble en agua. Mediante el uso del solvente orgánico no acuoso no se requiere emplear una base así. No obstante, el solvente para el proceso de la invención puede seleccionarse de tal modo que tenga una reacción básica, lo cual, no obstante, no debe ser obligatorio para la realización del proceso de la invención.

También puede usarse una base. Aunque se prefiere no usar una base adicional.

Más aún, el compuesto metálico usado para preparar el material estructural organometálico poroso puede ser no iónico y/o el contra-ión para el catión de metal puede derivarse de un solvente prótico. Mediante el uso de un compuesto no iónico, mediante una selección adecuada, puede evitarse la presencia de metal en forma de una sal en la reacción para formar materiales estructurales organometálicos porosos, lo cual podría opcionalmente resultar en dificultades en la remoción del anión correspondiente de la sal de metal, en tanto no se produzcan por el compuesto de metal más sales que interfieren en la reacción. Si el contra-ión representa un anión de solvente, al seleccionar adecuadamente, éste puede estar presente como solvente después de la reacción. Este solvente puede ser el mismo que el solvente orgánico acuoso usado o puede ser diferente de él. En este último caso se prefiere cuando este solvente es miscible con el solvente orgánico no acuoso, al menos parcialmente. Si durante la reacción del compuesto metálico se produce agua, su fracción debe encontrarse en los límites descritos más abajo. Esto puede lograrse empleando una cantidad suficiente del solvente orgánico no acuoso.

- 50 Tales compuestos no iónicos o contraiones al catión de metal que pueden derivarse de solventes próticos, pueden ser, por ejemplo, alcoholatos de metal, por ejemplo metanolatos, etanolatos, propanolatos, butanolatos, en particular alcoholatos de aluminio. Así mismo son concebibles los óxidos o hidróxidos.

El metal empleado es Bell, MgII, CaII, SrII, BaII, AlIII, GaIII o InIII. Preferiblemente el metal es MgII, CaII, SrII, BaII, AlIII o InIII. Muy particularmente se prefieren AlIII y MgII. En especial se prefiere AlIII.

El, al menos un, compuesto orgánico, al menos bidentado, tiene al menos dos átomos que se seleccionan, cada uno de manera independiente, del grupo compuesto de oxígeno, azufre y nitrógeno, por los cuales el compuesto orgánico

puede enlazarse al metal de manera coordinada. Estos átomos pueden ser parte de la armazón o de los grupos funcionales.

5 Como grupos funcionales, por los cuales pueden formarse los enlaces coordinados mencionados, pueden nombrarse, por ejemplo, los siguientes grupos funcionales: $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{CS}_2\text{H}$, $-\text{COSH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{Ge}(\text{OH})_3$, $-\text{Sn}(\text{OH})_3$, $-\text{Si}(\text{SH})_4$, $-\text{Ge}(\text{SH})_4$, $-\text{Sn}(\text{SH})_3$, $-\text{AsO}_3\text{H}$, $-\text{AsO}_4\text{H}$, $-\text{P}(\text{SH})_3$, $-\text{As}(\text{SH})_3$, $-\text{CH}(\text{RSH})_2$, $-\text{C}(\text{RSH})_3$, $-\text{CH}(\text{RNH}_2)_2$, $-\text{C}(\text{RNH}_2)_3$, $-\text{CH}(\text{ROH})_2$, $-\text{C}(\text{ROH})_3$, $-\text{CH}(\text{RCN})_2$, $-\text{C}(\text{RCN})_3$ donde R significa preferiblemente, a manera de ejemplo, un grupo alquileo con 1, 2, 3, 4 o 5 átomos de carbono como, por ejemplo un grupos metileno, etileno, n-propileno, i-propileno, n-butileno, i-butileno, terc-butileno o n-pentileno, o un grupo arilo que contiene 1 ó 2 anillos aromáticos como, por ejemplo, 2 anillos de C_6 , los cuales pueden condensarse opcionalmente y pueden sustituirse de manera adecuada, cada uno independientemente uno de otro, con al menos un sustituyente, y/o que pueden contener, cada uno de manera independiente uno de otro, al menos un heteroátomo como, por ejemplo, N, O y/o S. Según formas también preferidas de realización pueden nombrarse grupos funcionales en los que no está presente el residuo R mencionado arriba. A este respecto pueden nombrarse, entre otros, a $-\text{CH}(\text{SH})_2$, $-\text{C}(\text{SH})_3$, $-\text{CH}(\text{NH}_2)_2$, $-\text{C}(\text{NH}_2)_3$, $-\text{CH}(\text{OH})_2$, $-\text{C}(\text{OH})_3$, $-\text{CH}(\text{CN})_2$ o $-\text{C}(\text{CN})_3$.

10 Los, al menos dos, grupos funcionales pueden enlazarse fundamentalmente a cualquier compuesto orgánico adecuado siempre que se garantice que el compuesto orgánico que tiene estos grupos funcionales es capaz de formar el enlace coordinado y de producir el material estructural.

Los compuestos orgánicos que contienen los grupos funcionales, al menos dos, se derivan preferiblemente de un compuesto alifático saturado o insaturado o de un compuesto aromático o de un compuesto tanto alifático como también aromático.

20 El compuesto alifático o la parte alifática del compuesto tanto alifático como también aromático puede ser lineal y/o ramificado y/o cíclico, en cuyo caso también son posibles varios ciclos por compuesto. Además, el compuesto alifático, o la parte alifática del compuesto tanto alifático como aromático, contiene preferiblemente 1 a 15, más preferible 1 a 14, aún más preferible 1 a 13, aún más preferible 1 a 12, más preferible 1 a 11 y especialmente preferible 1 a 10 de átomos de C, como por ejemplo 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ó 10 átomos de C. En este caso particularmente se prefieren, entre otros, metano, etano, butano, 2-buteno, adamantano, acetileno, etileno o butadieno.

El compuesto aromático, o la parte aromática del compuesto tanto aromático como también alifático, puede tener uno o varios anillos, como por ejemplo dos, tres, cuatro o cinco anillos, en cuyo caso los anillos se presentan separados uno de otro y/o al menos dos anillos en forma condensada. De manera particularmente preferible, el compuesto aromático, o la parte aromática del compuesto tanto alifático como también aromático, tiene uno, dos o tres anillos, en cuyo caso se prefieren uno o dos anillos. De manera independiente uno de otro, cada anillo del compuesto mencionado puede contener además al menos un heteroátomo como, por ejemplo, N, O, S, B, P, Si, preferible N, O y/o S. El compuesto aromático, o la parte aromática del compuesto tanto aromático como también alifático, contiene preferiblemente además uno o dos anillos de C_6 , en cuyo caso los dos se presentan ya sea separados uno de otro o en forma condensada. Especialmente pueden nombrarse como compuestos aromáticos al benceno, pireno, dihidropireno, naftalina y/o bifenilo y/o bipyridilo y/o piridilo.

A manera de ejemplo pueden nombrarse, entre otros, ácido trans-mucónico o ácido fumárico o ácido fenilbisacrílico.

A manera de ejemplo, en el contexto de la presente invención pueden nombrarse ácidos dicarboxílicos como, por ejemplo, ácido oxálico, ácido succínico, ácido tartárico, ácido 1,4-butandicarboxílico, ácido 1,4-butendicarboxílico, ácido 4-oxo-piran-2,6-dicarboxílico, ácido 1,6-hexandicarboxílico, ácido decandicarboxílico, ácido 1,8-heptadecandicarboxílico, ácido 1,9-heptadecandicarboxílico, ácido heptadecandicarboxílico, ácido acetilendicarboxílico, ácido 1,2-bencenodicarboxílico, ácido 1,3-bencenodicarboxílico, ácido 2,3-piridindicarboxílico, ácido piridin-2,3-dicarboxílico, ácido 1,3-butadien-1,4-dicarboxílico, ácido 1,4-bencenodicarboxílico, ácido p-bencenodicarboxílico, ácido imidazol-2,4-dicarboxílico, ácido 2-metil-quinolin-3,4-dicarboxílico, ácido quinolin-2,4-dicarboxílico, ácido quinoxalin-2,3-dicarboxílico, ácido 6-cloroquinoxalin-2,3-dicarboxílico, ácido 4,4'-diaminifenilmetan-3,3'-dicarboxílico, ácido quinolin-3,4-dicartiónico, ácido 7-cloro-4-hidroxiquinolin-2,8-dicarboxílico, ácido diimidadicarboxílico, ácido piridin-2,6-dicarboxílico, ácido 2-metilimidazol-4,5-dicarboxílico, ácido tioen-3,4-dicarboxílico, ácido 2-isopropilimidazol-4,5-dicarboxílico, ácido tetrahidropiran-4,4-dicarboxílico, ácido perilen-3,9-dicarboxílico, ácido perilendicarboxílico, ácido Pluriol E 200-dicarboxílico, ácido 3,6-dioxaoctandicarboxílico, ácido 3,5-ciclohexadien-1,2-dicarboxílico, ácido octadicarboxílico, ácido pentan-3,3-carboxílico, ácido 4,4'-diamino-1,1'-difeníl-3,3'-dicarboxílico, ácido 4,4'-diaminodifenil-3,3'-dicarboxílico, ácido benzidin-3,3'-dicarboxílico, ácido 1,4-bis-(fenilamino)-benceno-2,5-dicarboxílico, ácido 1,1'-dinaftildicarboxílico, ácido 7-cloro-8-metilquinolin-2,3-dicarboxílico, ácido 1-anilinoantraquinona-2,4'-dicarboxílico, ácido politetrahidrofuran-250-dicarboxílico, ácido poli1,4-bis-(carboximetil)-piperazin-2,3-dicarboxílico, ácido 7-cloroquinolin-3,8-dicarboxílico, ácido 1-(4-carboxi)fenil-3-(4-chlor)-fenilpirazolin-4,5-dicarboxílico, ácido 1,4,5,6,7,7,-hexaclaro-5-norbornen-2,3-dicarboxílico, ácido fenilindandicarboxílico, ácido 1,3-dibenzil-2-oxo-imidazolidin-4,5-dicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico, ácido naftalin-1,8-dicarboxílico, ácido 2-benzoil-benceno-1,3-dicarboxílico, ácido 1,3-dibenzil-2-oxoimidazolidin-4,5-cis-dicarboxílico, ácido 2,2'-biquinolin-4,41-di-carboxílico, ácido piridin-3,4-dicarboxílico, ácido 3,6,9-trioxaundecandicarboxílico, ácido hidroxibenzofenon-dicarboxílico, ácido Pluriol E 300-dicarboxílico, ácido Pluriol E 400-dicarboxílico, ácido Pluriol E 600-dicarboxílico, ácido pirazol-3,4-dicarboxílico, ácido 2,3-pirazindicarboxílico, ácido 5,6-dimetil-2,3-pirazindicarboxílico, ácido 4,4'-diaminodifenileterdiimidadicarboxílico, ácido 4,4'-diaminodifenil metandiimidadicarboxílico, ácido 4,4'-diaminodifenilsulfonadiimidadicarboxílico, ácido 1,4-naftalindicarboxílico, ácido 2,6-

naftalindicarboxílico, ácido 1,3-adamantanodicarboxílico, ácido 1,8-naftalindicarboxílico, ácido 2,3-naftalindicarboxílico, ácido 8-metoxi-2,3-naftalindicarboxílico, ácido 8-nitro-2,3-naftalindicarboxílico, ácido 8-sulfo-2,3-naftalindicarboxílico, ácido antraceno-2,3-dicarboxílico, ácido 2',3'-difetil-p-terfenil-4,4'-dicarboxílico, ácido difeniléter-4,4'-dicarboxílico, ácido imidazol-4,5-dicarboxílico, ácido 4(1H)-oxotiocromeno-2,8-dicarboxílico, ácido 5-terc-butil-1,3-bencenodicarboxílico, 5 ácido 7,8-quinolindicarboxílico, ácido 4,5-imidazoldicarboxílico, ácido 4-ciclohexen-1,2-dicarboxílico, ácido hexatriacontandicarboxílico, ácido tetradecandicarboxílico, ácido 1,7-heptadecarboxílico, ácido 5-hidroxi-1,3-bencenodicarboxílico, ácido 2,5-dihidroxi-1,4-dicarboxílico, ácido pirazin-2,3-dicarboxílico, ácido furan-2,5-dicarboxílico, ácido 1-nonen-6,9-dicarboxílico, ácido eicosendicarboxílico, ácido 4,4'-dihidroxi-difenilmetan-3,3'-dicarboxílico, ácido 1-amino-4-metil-9,10-dioxo-9,10-dihidroantraceno-2,3-dicarboxílico, ácido 2,5-piridindicarboxílico, ácido ciclohexen-2,3- 10 dicarboxílico, ácido 2,9-diclorofluorubín-4,11-dicarboxílico, ácido 7-cloro-3-metilquinolin-6,8-dicarboxílico, ácido 2,4-diclorobenzofenon-2',5'-dicarboxílico, ácido 1,3-bencenodicarboxílico, ácido 2,6-piridindicarboxílico, ácido 1-metilpirrol-3,4-dicarboxílico, ácido 1-benzil-1H-pirrol-3,4-dicarboxílico, ácido antraquinon-1,5-dicarboxílico, ácido 3,5-pirazoldicarboxílico, ácido 2-nitrobenceno-1,4-dicarboxílico, ácido heptan-1,7-dicarboxílico, ácido ciclobutan-1,1-dicarboxílico, ácido 1,14-tetradecandicarboxílico, ácido 5,6-dehidronorboman-2,3-dicarboxílico, ácido 5-etil-2,3-piridindicarboxílico o ácido alcanfordicarboxílico, ácidos tricarboxílicos como, por ejemplo, ácido 2-hidroxi-1,2,3-propantricarboxílico, ácido 7-cloro-2,3,8-quinolintricarboxílico, ácido 1,2,3-, 1,2,4-bencenotricarboxílico, ácido 1,2,4-butantricarboxílico, ácido 2-fosfeno-1,2,4-butantricarboxílico, ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico, ácido 1-hidroxi-1,2,3-propantricarboxílico, ácido 4,5-dihidro-4,5-dioxo-1H-pirrol[2,3-F]quinolin- 2,7,9-tricarboxílico, ácido 5-acetil-3-amino-6-metilbenceno-1,2,4-tricarboxílico, ácido 3-amino-5-benzoil-6-metilbenceno-1,2,4-tricarboxílico, ácido 1,2,3- 20 propantricarboxílico o ácido aurintricarboxílico, o ácidos tetracarboxílicos como, por ejemplo, ácido 1,1-dióxidoperilo[1,12-BCD]tíofen-3,4,9,10-tetracarboxílico, ácidos perilentetracarboxílicos como ácido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico o ácido perilen-1,12-sulfona-3,4,9,10-tetracarboxílico, ácidos butantetracarboxílicos como 1,2,3,4-butantetracarboxílico o ácido meso-1,2,3,4-butantetracarboxílico, ácido decan-2,4,6,8-tetracarboxílico, ácido 1,4,7,10,13,16-hexaoxociclooctadecan-2,3,11,12-tetracarboxílico, ácido 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico, ácido 25 1,2,11,12-dodecantetracarboxílico, ácido 1,2,5,6-hexan- tetracarboxílico, ácido 1,2,7,8-octantetracarboxílico, ácido 1,4,5,8-naftalintetracarboxílico, ácido 1,2,9,10-decantetracarboxílico, ácido benzofenonatetracarboxílico, 3,3', ácido 4,4'-benzo-fenonatetracarboxílico, ácido tetrahidrofuran-tetracarboxílico o ácidos ciclopentantetracarboxílicos como ácido ciclopentan-1,2,3,4-tetracarboxílico.

Muy particularmente se prefiere usar opcionalmente ácidos di-, tri- o tetracarboxílicos aromáticos, que tienen uno, dos, 30 tres o más anillos, sustituidos al menos una vez, en cuyo caso cada uno de los anillos puede tener al menos un heteroátomo, en cuyo caso dos o más anillos pueden tener heteroátomos iguales o diferentes. A manera de ejemplo, se prefieren ácidos dicarboxílicos de un anillo, ácidos tricarboxílicos de un anillo, ácidos tetracarboxílicos de un anillo, ácidos dicarboxílicos de dos anillos, ácidos tricarboxílicos de dos anillos, ácidos etrarboxílicos de dos anillos, ácidos dicarboxílicos de tres anillos, ácidos tricarboxílicos de tres anillos, ácidos tetracarboxílicos de tres anillos, ácidos 35 dicarboxílicos de cuatro anillos, ácidos tricarboxílicos de cuatro anillos y/o ácidos tetracarboxílicos de cuatro anillos. Heteroátomos adecuados son, por ejemplo, N, O, S, B, P, Si, heteroátomos preferidos son en este caso N, S y/o O. Como sustituyente adecuado puede nombrarse a este respecto, entre otros, -OH, un grupo nitro, un grupo amino o un grupo alquilo o alcoxi.

Como compuestos orgánicos al menos bidentados se prefiere usar en particular ácido acetilendicarboxílico (ADC), ácido 40 alcanfordicarboxílico, ácido fumárico, ácido succínico, ácidos bencenodicarboxílicos, ácidos naftalindicarboxílicos, ácidos bifenildicarboxílicos, como por ejemplo ácido 4,4'-bifenildicarboxílico (BPDC), ácidos pirazindicarboxílicos, como ácido 2,5-pirazindicarboxílico, ácidos bupiridindicarboxílicos como, por ejemplo, ácidos 2,2'-bupiridindicarboxílicos, como por ejemplo ácido 2,2'-bupiridin-5,5'-dicarboxílico, ácidos bencenotricarboxílicos como por ejemplo ácido 1,2,3-, 1,2,4-bencenotricarboxílico o 1,3,5- ácido bencenotricarboxílico (BTC), ácido bencenotetracarboxílico, ácido 45 adamantanotetracarboxílico (ATC), dibenzoato de adamantano (ADB) tribenzoato de benceno (BTB), tetrabenzoato de metano (MTB), tetrabenzoato de adamantano o ácidos dihidroxitereftálicos como por ejemplo ácido 2,5-dihidroxitereftálico (DHBDC).

Muy particularmente se prefiere usar, entre otros, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 2,5-dihidroxitereftálico, ácido 50 1,2,3-bencenotricarboxílico, ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico, ácido 2,6-naftalindicarboxílico, ácido 1,4-naftalindicarboxílico, ácido 1,2,3,4- y 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico, ácido alcanfordicarboxílico o ácido 2,2'-bupiridin-5,5'-dicarboxílico.

Además de estos compuestos orgánicos, al menos bidentados, el material estructural organometálico también puede comprender uno o más ligandos monodentados.

El compuesto orgánico, al menos uno, al menos monodentado, preferiblemente no contiene átomos de boro o de 55 fósforo. Además, la armazón del material estructural organometálico preferiblemente no contiene átomos de boro o de fósforo.

El solvente orgánico no acuoso es preferentemente un alcohol de C₁₋₆, dimetilsulfóxido (DMSO), N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-dietilformamida (DEF), acetonitrilo, tolueno, dioxano, benceno, clorobenceno, metiletilcetona (MEK), piridina, tetrahidrofurano (THF), acetato de etilo, alcano de C₁₋₂₀₀ opcionalmente halogenado, sulfolano, glicol, N-metilpirrolidona (NMP), gamma-butirolactona, alcoholes alicíclicos como ciclohexanol, cetonas, como acetona o acetilacetona, 60 ciclocetonas, como ciclohexanona, sulfoleno o mezclas de los mismos.

Un alcohol de C_{1-6} designa un alcohol con 1 a 6 átomos de C. Ejemplos de esto son metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol, i-butanol, t-butanol, pentanol, hexanol, así como mezclas de los mismos.

5 Un alcano de C_{1-200} , opcionalmente halogenado, designa un alcano con 1 a 200 átomos de C, en cuyo caso uno o varios, o incluso todos los átomos de hidrógeno puede(n) estar reemplazados por halógeno, preferentemente cloro o flúor, en particular cloro. Ejemplos de esto son cloroformo, diclorometano, tetraclorometano, dicloroetano, hexano, heptano, octano, así como mezclas de los mismos.

Solventes preferidos son DMF, DEF y NMP. Particularmente se prefiere DMF.

10 El término "no acuoso" se refiere preferentemente a un solvente que no sobrepasa un contenido máximo de agua de 10 % en peso, más preferible de 5 % en peso, aún más preferible de 1 % en peso, todavía más preferible 0,1 % en peso, particularmente preferible 0,01 % en peso respecto del peso total del solvente.

Preferentemente, el máximo contenido de agua durante la reacción alcanza el 10 % en peso, más preferible el 5 % en peso y aún más preferible 1 % en peso.

El término "solvente" se refiere a solventes puros y a mezclas de diferentes solventes.

15 Además, al paso de proceso de la reacción del compuesto orgánico, al menos uno, con el compuesto orgánico, al menos uno, al menos bidentado le sigue un paso de calcinación. La temperatura establecida en este caso alcanza no más de 250°C, preferible 300 a 400 °C.

Gracias al paso de calcinación al preparar el material estructural poroso de aluminio puede removerse el ligando que se encuentra en los poros.

20 De manera complementaria para este propósito, la remoción de ligando de los poros del material estructural organometálico poroso puede efectuarse mediante el tratamiento del material estructural formado con un solvente no acuoso. De esta manera, el ligando se remueve en una especie de "proceso de extracción" y se reemplaza opcionalmente en el material estructural por una molécula de solvente. Este método suave es particularmente adecuado cuando el ligando en un compuesto con un punto de ebullición alto.

25 El tratamiento se efectúa preferentemente al menos 30 minutos y puede realizarse típicamente hasta 2 días. Esto puede suceder a temperatura ambiente o a temperatura elevada, a manera de ejemplo B05/0587, a por lo menos 40 °C, preferible a 60°C. Más preferiblemente se efectúa la extracción a la temperatura de ebullición del solvente empleado (bajo reflujo).

El tratamiento puede llevarse a cabo en una caldera sencilla generando lodo y revolviendo el material estructural. También pueden usarse aparatos de extracción como aparatos Soxhlet, en particular aparatos de extracción técnica.

30 Como solventes adecuados pueden usarse los que se mencionaron arriba, es decir, a manera de ejemplo, alcohol de C_{1-6} , dimetilsulfóxido (DMSO), N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-diethylformamida (DEF), acetonitrilo, tolueno, dioxano, benceno, clorobenceno, metiletilcetona (MEK), piridina, tetrahidrofurano (THF), acetato de etilo, alcano de C_{1-200} opcionalmente halogenado, sulfolano, glicol, N-metilpirrolidona (NMP), gamma-butirolactona, alcoholes alicíclicos como ciclohexanol, cetonas como acetona o acetilacetona, ciclocetonas, como ciclohexanona o mezclas de los mismos.

35 Se prefieren metanol, etanol, propanol, acetona, MEK y mezclas de los mismos.

Un solvente de extracción muy particularmente preferido es metanol.

El solvente usado para la extracción puede ser igual o distinto de aquel para la reacción del compuesto de metal, al menos uno, con el compuesto orgánico, al menos uno, al menos bidentado. En particular, en la "extracción" no es indispensable pero sí es preferible que el solvente sea anhidro.

40 Los materiales estructurales organometálicos según la presente invención contienen poros, en particular micro- y/o mesoporos. Se definen microporos como aquellos con un diámetro de 2 nm o más pequeño y mesoporos se definen por un diámetro en el rango de 2 a 50 nm, respectivamente de manera correspondiente a la definición tal como se indica en Pure Applied Chem. 57 (1985), páginas 603 a 619, en particular en la página 606. La presencia de micro y/o mesoporos puede verificarse con ayuda de mediciones de la sorción, en cuyo caso estas mediciones determinan la capacidad de sorción del MOF para nitrógeno a 77 Kelvin según DIN 66131 y/o DIN 66134.

45 La superficie específica, calculada según el modelo Langmuir de conformidad con DIN 66135 (DIN 66131, 66134) para un material estructural organometálico así en forma de polvo, es preferiblemente más de 1000 m²/g y particularmente preferible de más de 1250 m²/g.

50 Los cuerpos moldeados de MOF pueden tener una superficie específica más baja; aunque preferentemente de más de 10 m²/g, más preferentemente de más de 50 m²/g, aún más preferible de más de 500 m²/g.

El tamaño de poros del material estructural organometálico puede controlarse mediante la elección del ligando adecuado y/o del compuesto orgánico al menos bidentado. Con frecuencia se aplica que cuanto mayor sea el compuesto orgánico, tanto mayor es el tamaño de poros. El tamaño de poros es preferentemente de 0,2 nm a 30 nm, el tamaño de poros se encuentra preferiblemente en el rango de 0,3 nm a 9 nm, respecto del material cristalino.

- 5 En un cuerpo moldeado MOF también aparecen, sin embargo, poros más grandes, cuya distribución de tamaños puede variar. Aunque preferentemente se forma más del 50 % del volumen total de poros, en particular más de 75 %, de los poros se forman con un diámetro de poros de hasta 1000 nm. Sin embargo, una gran parte del volumen de poros de los poros se forma preferentemente de dos rangos de diámetro. Por lo tanto, se prefiere además si más del 25 % del volumen total de poros se forma de poros que se encuentran en un rango de diámetros de 100 nm a 800 nm y si más del 15 % del volumen total de poros, en particular más del 25 % del volumen total de poros se forma de poros que se encuentran en un rango de diámetros de hasta 10 nm. La distribución de poros puede determinarse por medio de porosimetría con mercurio.

- 15 El material estructural organometálico puede presentarse en forma de polvo o como aglomerados. El material estructural puede usarse como tal o se transforma en un cuerpo moldeado. En este caso los métodos preferidos son la extrusión y la formación de tabletas. En el caso de la preparación de cuerpos moldeados el material estructural puede tener otros materiales como, por ejemplo, aglutinantes, lubricantes u otros aditivos que se adicionan durante la preparación. Así mismo es concebible que el material estructural tenga otros componentes como, por ejemplo, adsorbentes tales como carbones activados o similares.

- 20 Respecto de las geometrías posibles de los cuerpos moldeados, esencialmente no existen limitaciones. A manera de ejemplo pueden nombrarse, entre otros, pellets (gránulos) como, por ejemplo, pellets en forma de disco, píldoras, esferas, granulado, extrudidos como, por ejemplo, hebras extrudidas, celdillas, rejas o cuerpos huecos.

Para la preparación de estos cuerpos moldeados son posibles fundamentalmente todos los métodos adecuados. En particular se prefieren los siguientes procesos:

- 25 - Amasado/mezclado del material estructural solo o junto con al menos un agente aglutinante y/o al menos un compuesto matriz y se obtiene una mezcla. Moldeado de la mezcla obtenido por medio de al menos un método adecuado como, por ejemplo, extrusión. Lavado y/o secado y/o calcinado opcional del material extrudido; confeccionado opcional.
- Aplicación del material estructural sobre al menos un material poroso opcionalmente poroso. El material obtenido puede seguir procesándose según el método descrito previamente para producir un cuerpo moldeado.
- 30 - Aplicación del material estructural a al menos un sustrato opcionalmente poroso.

El amasado/mezclado y moldeado pueden efectuarse según cualquier método adecuado, tal como se describe a manera de ejemplo en Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie (Enciclopedia Ullmann de química industrial), 4. Edición, volumen 2, página 313 y siguientes (1972).

- 35 A manera de ejemplo, el amasado/mezclado puede efectuarse por medio de una prensa de pistón, prensa de rodillo en presencia o ausencia de al menos un material aglutinante, formación de la composición, peletización, formación de tabletas, extrusión, co-extrusión, formación de espuma, hilado, revestimiento, granulación, preferible granulación por aspersión, secado por aspersión o una combinación de dos o más de estos métodos.

Muy particularmente se producen pellets y/o tabletas.

- 40 El amasado y/o moldeado puede efectuarse a temperaturas elevadas como, a manera de ejemplo, en el rango desde temperatura ambiente hasta 300 °C y/o a presión elevada como, a manera de ejemplo, en el rango de presión normal hasta incluso algunos cientos de bar y/o en una atmósfera de gas protector como, a manera de ejemplo, en presencia de al menos un gas noble, nitrógeno o una mezcla de dos o más de los mismos.

- 45 El amasado y/o moldeado se realizan según una forma más de realización adicionando al menos un aglutinante, en cuyo caso como aglutinante puede emplearse fundamentalmente cualquier compuesto químico que garantice la viscosidad deseada para amasar y/o moldear la masa a amasar y/o moldear. Según esto, en el contexto de la presente invención aglutinantes pueden ser compuestos que elevan la viscosidad como también que reducen la viscosidad.

- 50 Como aglutinantes preferidos pueden nombrarse, entre otros, a manera de ejemplo, óxido de aluminio o aglutinantes que contienen óxido de aluminio, tal como se describen a manera de ejemplo en la WO 94/29408, dióxido de silicio, tal como se describe a manera de ejemplo en la EP 0 592 050 A1, mezclas de óxido de silicio y óxido de aluminio, tal como se describen a manera de ejemplo en la WO 94/13584, minerales arcillosos, tal como se describen a manera de ejemplo en la JP 03-037156 A, por ejemplo montmorilonita, caolín, bentonita, halosita, dickita, nacrita y anauxita, alcoxisilanos, tal como se describen a manera de ejemplo en la EP 0 102 544 B1, por ejemplo tetraalcoxisilanos, como por ejemplo tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetrapropoxisilano, tetrabutoxisilano, o por ejemplo trialcóxisilanos como por ejemplo trimetoxisilano, trietoxisilano, tripropoxisilano, tributoxisilano, alcoxititanatos, por ejemplo tetraalcoxititanatos como por ejemplo tetrametoxititanato, tetraetoxititanato, tetrapropoxititanato, tetrabutoxititanato, o por ejemplo trialcóxititanatos

como, por ejemplo, trimetoxititanato, trietoxititanato, tripropoxititanato, tributoxititanato, alcoxicirconatos, por ejemplo tetraalcoxicirconatos como, por ejemplo tetrametoxicirconato, tetraetoxicirconato, tetrapropoxicirconato, tetrabutoxicirconato, o por ejemplo trietoxicirconatos, como por ejemplo trimetoxicirconato, trietoxicirconato, tripropoxicirconato, tributoxicirconato, silicasoles, sustancias anfífilas y/o grafitos. En particular se prefiere grafito.

- 5 Como compuesto que eleva la velocidad también puede usarse, por ejemplo, de manera opcionalmente adicional a los compuestos arriba mencionados, un compuesto orgánico y/o un polímero hidrófilo, como por ejemplo celulosa o un derivado de celulosa, como por ejemplo metilcelulosa y/o un poliacrilato y/o un polimetacrilato y/o un alcohol polivinílico y/o una polivinilpirrolidona y/o un poliisobuteno y/o un politetrahidrofurano y/o un óxido de polietileno.

- 10 Como agente engomante puede emplearse, entre otros, preferiblemente agua o al menos un alcohol como, por ejemplo un monoalcohol con 1 a 4 átomos de C, como por ejemplo metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 2-metil-1-propanol o 2-metil-2-propanol o una mezcla de agua y al menos uno de los alcoholes nombrados o un alcohol polihídrico, como por ejemplo un glicol, preferible un alcohol polihídrico miscible con agua, solo o como mezcla con agua y/o al menos uno de los alcoholes monohídricos nombrados.

- 15 Otros aditivos que pueden emplearse para amasar y/o moldear son, entre otros, aminas o derivados de aminas, como por ejemplo compuestos de tetraalquilamonio o aminoalcoholes y compuestos que contienen carbonato, como por ejemplo carbonato de calcio. Tales aditivos adicionales se describen, por ejemplo, en la EP 0 389 041 A1, der EP 0 200 260 A1 o der WO 95/19222.

Fundamentalmente no es crítico el orden de adición de los aditivos, tales como el compuesto matriz, aglutinantes, engomantes, sustancias que incrementan la viscosidad, durante el moldeamiento y el amasamiento.

- 20 Según otra forma preferida de realización, el cuerpo moldeado obtenido al amasar y/o moldear se somete a al menos un secamiento que se realiza en general a una temperatura en el rango de 25 a 300 °C, preferible en el rango de 50 a 300 °C y particularmente preferible en el rango de 100 a 300 °C. También es posible secar al vacío o bajo una atmósfera de gas protector o mediante secamiento por aspersion.

- 25 En el contexto de este proceso de secamiento, según una forma de realización particularmente preferida del cuerpo moldeado al menos uno de los compuestos adicionados como aditivos se retira al menos parcialmente.

Otro objeto de la presente invención es un material estructural organometálico poroso que puede obtenerse a partir de un método según la invención para su preparación. En este caso, el material estructural tiene preferentemente las superficies (según Langmuir) específicas indicadas en general para materiales estructurales.

- 30 Otro objeto de la presente invención es el uso de un material estructural organometálico poroso que contiene al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en Bell, MgII, CaII, SrII, BaII, AlIII, GaIII e InIII y al menos un compuesto orgánico al menos bidentado, en cuyo caso el compuesto orgánico tiene al menos dos átomos, cada uno independientemente seleccionado del grupo que consiste en oxígeno, azufre y nitrógeno, por los cuales el compuesto orgánico se enlaza al metal de manera coordinada al metal, en particular un material estructural obtenible del método de acuerdo con la invención, para la sorción de al menos una sustancia para su almacenamiento, separación, liberación controlada o reacción química, así como material de soporte, por ejemplo para metales, óxidos de metal, sulfuros de metal u otras estructuras de armazón.

La sustancia, al menos una, puede ser un gas o un líquido. La sustancia es preferentemente un gas.

- 40 En el contexto de la presente invención se usan los términos "gas" y "líquido" de manera simplificada, en cuyo caso, no obstante, bajo el término "gas" o "líquido" también se entienden mezclas de gases así como mezclas de líquidos o soluciones líquidas.

Gases preferidos son hidrógeno, hidrocarburos, en particular metano, etano, eteno, acetileno, propano, n-butano e i-butano, monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno, halógenos, hidrocarburos halogenados, NF₃, SF₆, amoníaco, formaldehído, gases nobles, en particular helio, neón, argón, criptón y xenón.

- 45 En particular se prefiere el uso de un material estructural organometálico de la invención, en el que el metal es AlIII o MgII, para el almacenamiento de hidrógeno.

- No obstante, la sustancia, al menos una, también puede ser un líquido. Ejemplos de un líquido así son desinfectantes, solventes inorgánicos u orgánicos, propelentes, en particular bencina o líquido para diesel, líquido hidráulico, líquido refrigerante, líquido para frenos o un aceite, en particular aceite para máquinas. Además, el líquido puede ser hidrocarburos alifáticos o aromáticos, cíclicos o acíclicos, halogenados, o mezclas de los mismos. En particular, el líquido puede ser acetona, acetonitrilo, anilina, anisol, benceno, benzonitrilo, bromobenceno, butanol, terc.-butanol, quinolina, clorobenceno, cloroformo, ciclohexano, dietilenglicol, dietiléter, dimetilacetamida, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, dioxano, ácido acético glacial, anhídrido acético, acetato de etilo, etanol, carbonato de etileno, dicloruro de etileno, etilenglicol, etilenglicoldimetiléter, formamida, hexano, isopropanol, metanol, metoxipropanol, 3-metil-1-butanol, cloruro de metileno, metiletilcetona, N-metilformamida, N-metilpirrolidona, nitrobenzoceno, nitrometano, piperidina, propanol, carbonato de propileno, piridina, disulfuro de carbono, sulfolano, tetracloroetano, tetracloruro de carbono,

tetrahidrofurano, tolueno, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, trietilamina, trietilenglicol, triglima (éter dimetílico del trietilenglicol), agua o mezclas de los mismos.

Además, la sustancia, al menos una, puede ser una sustancia odorífera.

5 La sustancia odorífera es preferentemente un compuesto volátil, orgánico o inorgánico, el cual contiene al menos uno de los elementos nitrógeno, fósforo, oxígeno, azufre, flúor, cloro, bromo o yodo o es un hidrocarburo insaturado o aromático o un aldehído saturado o insaturado o una cetona. Elementos más preferidos son nitrógeno, oxígeno, fósforo, azufre.

10 En particular, la sustancia odorífera es amoniaco, sulfuro de hidrógeno, óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, ozono, aminas cíclicas o acíclicas, tioles, tioéteres y aldehídos, cetonas, ésteres, éteres, ácidos o alcoholes. Particularmente se prefieren amoniaco, sulfuro de hidrógeno, ácidos orgánicos (preferible ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido valérico, ácido isovalérico, ácido caproico, ácido heptílico, ácido láurico, ácido pelargónico) así como hidrocarburos cíclicos o acíclicos que contienen nitrógeno o azufre así como aldehídos saturados o insaturados, como hexanal, heptanal, octanal, nonanal, decanal, octenal o nonenal y en particular aldehídos volátiles como butiraldehído, propionaldehído, acetaldehído y formaldehído y además propelentes como bencina, diesel (ingredientes).

15 las sustancias odoríferas también pueden ser sustancias fragantes que se usan, a manera de ejemplo, para la preparación de perfumes. Por ejemplo, pueden nombrarse como sustancias fragantes o aceites que liberan tales sustancias fragantes: aceites etéricos, aceite de albahaca, aceite de geranios, aceite de menta, aceite de cananga, aceite de cardamomo, aceite de lavanda, aceite de hierbabuena, aceite de moscato, aceite de manzanilla, aceite de eucalipto, aceite de romero, aceite de limón, aceite de lima, aceite de naranja, aceite de bergamota, aceite de salvia moscatel, aceite de cilantro, aceite de ciprés, 1,1-dimetoxi-2-feriletano, 2,4-dimetil-4-feniltetrahidrofurano, 20 dimetiltetrahidrobenzaldehído, 2,6-dimetil-7-octen-2-ol, 1,2-dietoxi-3,7-dimetil-2,6-octadieno, fenilacetaldéhído, óxido de rosas, etil-2-metilpentanoato, 1-(2,6,6-trimetil-1,3-cidohexadien-1-il)-2-buten-1-ona, etilvanillina, 2,6-dimetil-2-octenol, 3,7-dimetil-2-octenol, acetato de terc-butilciclohexilo, acetato de anisilo, oxiacetato de alilciclohexilo, etilinalool, eugenol, cumarín, acetacetato de etilo, 4-fenil-2,4,6-trimetil-1,3-dioxano, 4-metilen-3,5,6,6-tetrametil-2-heptanona, tetrahidrosafanato de etilo, geranilnitrilo, cis-3-hexen-1-ol, acetato de cis-3-hexenilo, metilcarbonato de cis-3-hexenilo, 25 2,6-dimetil-5-hepten-1-al, 4-(tríciclo[5.2.1.0]decilidene)-8-butanal, 5-(2,2,3-trimetil-3-ciclopentenil)-3-metilpentan-2-ol, p-terc-butilalfa-metilhidrocinnamaldehído, carboxilato de etil[5.2.1.0]tríciclododecano, geraniol, citronelol, citral, linalool, acetato de linalilp, ionona, feniletanol o mezclas de los mismos.

30 En el contexto de la presente invención, una sustancia odorífera volátil tiene preferentemente un punto de ebullición o rango de puntos de ebullición de menos de 300 °C. Más preferiblemente, la sustancia odorífera es un compuesto o una mezcla fácilmente volátil. En particular, la sustancia odorífera tiene preferiblemente un punto de ebullición o un rango de ebullición de menos de 250 °C, más preferible de menos de 230 °C, en particular preferible menos de 200 °C.

35 También se prefieren sustancias odoríferas que tienen una alta volatilidad. Como medida de la volatilidad puede recurrirse a la presión de vapor. En el contexto de la presente invención, una sustancia odorífera volátil tiene preferentemente una presión de vapor de más de 0,001 kPa (20°C). Más preferible como sustancia odorífera es un compuesto o mezcla volátil. En particular, la sustancia odorífera tiene preferiblemente una presión de vapor de más de 0,01 kPa (20°C), más preferible una presión de vapor de más de 0,05 kPa (20°C). Las sustancias odoríferas tienen de manera particularmente preferible una presión de vapor de más de 0,1 kPa (20°C).

Ejemplos

Ejemplo 1 Preparación a presión atmosférica de un Al-BDC-MOF en DMF

40 5,8 g de ácido tereftálico (BDC) y 26 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ se suspenden en 100 ml de DMF y se revuelve la mezcla 16 h bajo reflujo a 133 °C. A continuación se filtra el sólido, se lava con 20 ml de metanol y se seca en una estufa de secado al vacío a 200°C por 16 h. Finalmente el polvo se trata posteriormente por 3 días en un horno mufla (100 l/h de aire) a 330 °C (calentar con cerca de 75 °C/h).

45 Se obtienen 7,7 g de un polvo marrón claro con una superficie de 1267 m²/g (según Langmuir). El difractograma (XRD) se representa en la figura 1. Para todos los patrones de difracción la muestra se prepara sin moler en el mortero bajo una campana de N₂ y se recubre herméticamente con una lámina de Stiroflex. La muestra se registra en un aparato D5000 de la empresa Siemens con un ánodo de Cu a un ancho de rejilla de 0,02° y una velocidad de paso de 3,6 s.

Ejemplo 2 Preparación a presión atmosférica de un Al-BDC-MOF en DMF

50 19,9 g de ácido tereftálico (BDC) y 23,3 g de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ se suspenden en 100 ml de DMF y la mezcla se revuelve bajo reflujo 16 h a 130 °C (350 rpm). A continuación se filtra el sólido, se lava con 3 x 20 ml de DMF y 20 ml de metanol y se seca en una estufa de secado al vacío a 200°C por 16 h. Finalmente el polvo se procesa posteriormente por 3 días en un horno mufla (100 l/h de aire) a 330 °C (calentar con cerca de 75 °C/h).

Se obtienen 15,7 g de producto con una superficie de 1398 m²/g (según Langmuir).

Ejemplo 3 Preparación a presión atmosférica de un Al-BDC-MOF en DEF

19,9 g de ácido tereftálico (BDC) y 23,3g de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ se suspenden en 100 ml de DEF y la mezcla se revuelve 16 h a una temperatura externa del baño de aceite de 130 °C (290 rpm). Después se deja reposar la mezcla cerca de 60 h a temperatura ambiente. A continuación se filtra el sólido, se lava con 7 x 20 ml de DMF y 2 x 20 ml de metanol y se secan en una estufa de secado al vacío a 200°C por 16 h. Finalmente el polvo se seca posteriormente por 3 días en un horno mufla (100 l/h de aire) a 330 °C (calentar con cerca de 75 °C/h).

Se obtienen 16 g de producto con una superficie de 1425 m²/g (según Langmuir). El difractograma (XRD) está representado en la Fig. 3.

Ejemplo comparativo 4 Preparación a presión atmosférica de un Al-BDC-MOF en agua

5,8 g de ácido tereftálico (BDC) y 23,3 g de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ se suspenden en 100 ml de agua y se revuelve la mezcla por 3 días bajo reflujo a 100 °C (500 rpm). La mezcla reposa primero cerca de 60 h a temperatura ambiente. A continuación se filtra el sólido, se lava con 3 x 20 ml de agua y 3 x 20 ml de metanol y se seca en una estufa de secado al vacío a 200°C por 16 h. Finalmente el polvo se trata posteriormente por 3 días en un horno mufla (100 l/h de aire) a 330 °C (calentar con cerca de 75 °C/h).

Solo se obtienen 1,5 g de producto con una superficie de 1416 m²/g (según Langmuir).

Ejemplo comparativo 5 preparación de un Al-BDC-MOF en agua a presión y sin pos-tratamiento

Se suspenden 5,76 g de ácido tereftálico (BDC) y 26 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 100 ml de agua y la mezcla se revuelve en condiciones ambientales por 30 min. A continuación, la mezcla se mantiene en una autoclave Berghoff ("Teflon-Liner") por 3 días a 220 °C. Después de filtrarse, se lava con 5 x 20 ml de agua y se seca por 3 días en horno mufla (100 l/h de aire) a 330 °C.

Se obtienen sólo 4,6 g de producto con una superficie de 319 m²/g (según Langmuir). El difractograma (XRD) se representa en la Fig. 2.

Ejemplo comparativo 6 Preparación de un Al-BDC-MOF en DMF a presión

5,8 g de ácido tereftálico (BDC) y 26 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ se suspenden en 100 ml DMF y se revuelve la mezcla a condiciones ambientales por 10 min. A continuación la mezcla se mantiene en una autoclave Berghoff ("Teflon-Liner") por 1 día a 170 °C. Después de filtrar se lava varias veces con DMF y después se lava varias veces con acetona. El producto se pre-secó primero en el armario de secado al vacío a 130°C por 20 h y se secó por 3 días en un horno mufla (100 l/h de aire) a 330 °C.

Se obtienen 7,8 g de producto con una superficie de 1196 m²/g (según Langmuir). No pudo realizarse un escalamiento.

Ejemplo 7 Preparación a presión atmosférica de un Al-BDC-MOF en DMF (escalamiento o scale up)

292,9 g de ácido tereftálico (BDC) y 250,1 g de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ se suspenden en 1257 g de DMF y se calientan revolviendo por 24 h a 130 °C. A continuación se filtra la suspensión y se lava posteriormente varias veces la torta de filtro con DMF. La torta de filtro se pre-seca primero dos días al aire y se seca a una atmósfera de aire.

Se obtienen 192 g de producto con una superficie de 1483 m²/g (según Langmuir).

Ejemplo 8 Preparación a presión atmosférica de un Al-BDC-MOF

19,9 g de ácido tereftálico (BDC) y 23,3 g de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ se suspenden en 100 g NMP y se calienta revolviendo por 24 h a 130 °C. A continuación se filtra la suspensión y la torta de filtrado se lava posteriormente con NMP. La torta de filtrado se pre-seca primero dos días al aire y a continuación por 72 h a 320 °C en un horno mufla bajo una atmósfera de aire.

Se obtienen 15,1 g de producto con una superficie de 1134 m²/g (según Langmuir).

Ejemplo 9 Polimerización de isobuteno con ayuda del material estructural del Ejemplo 3

5 g de material estructural se ponen en una autoclave de acero de 300 ml y se mezclan con 100 g de tolueno. En las autoclaves selladas se comprimen 82 ml de isobuteno líquido. La autoclave se mantuvo por 3 h a 170 °C. Después de enfriar, la fase líquida se analiza en GC (GC-FI%): están contenidos, entre otros, 68 % de C₄, 26 % de C₈. Además, también se encuentran olefinas superiores como, por ejemplo, 2,3 % de C₁₆ y 1,7 % de C₂₀.

Ejemplo 10 Almacenamiento de H₂ con ayuda del material estructural del ejemplo 7

El Al-MOF del ejemplo 7 se evacúa antes de la medición a una presión menor a 1 mbar a 80°C por 5 horas. 161,96 g del producto seco se trasladan a un contenedor vacío. Éste se enfría a 77 K y se evacúa a continuación. Mediante un

dispositivo de dosificación se adiciona hidrógeno a porciones y se determina respectivamente la cantidad adsorbida por el método gravimétrico. A 50,3 bar el Al-MOF alcanza una adsorción de hidrógeno de aproximadamente 3 % en peso.

Ejemplo 11 Almacenamiento de metano con ayuda del material estructural del ejemplo 7

- 5 El Al-MOF del ejemplo 7 se evacúa antes de la medición a una presión menor a 1 mbar a 80°C por 5 horas. 161,96 g del producto seco se trasladan a un contenedor vacío. La temperatura de éste se ajusta a continuación a 25°C y se evacúa. Por un dispositivo de dosificación de gas se adicionó metano a porciones y respectivamente se determina gravimétricamente la cantidad adsorbida. A 50,4 bar pueden almacenarse en la botella llena con MOF 40,3 g/L, y a 99,7 bar incluso 79,8 g/L de metano.

Ejemplo comparativo 12 Preparación a presión atmosférica de un Al-BDC-MOFs en DMF (escalamiento o scale up)

- 10 398,7 g de ácido tereftálico (BDC) y 466,5 g de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ se suspenden en 2000 ml de DMF y se calienta revolviendo 24 h a 115 °C. A continuación se filtra la suspensión y la torta de filtrado se lava después varias veces con 3x 400 ml de DMF y 400 ml de metanol. La torta de filtro se sopla hasta secar con N_2 durante 96 h. Se obtuvieron 375 g de producto. 15 g del producto seco se extraen en un extractor Soxhlet por 48 h con metanol y se filtra. La torta de filtro se lavó con 3x25 ml de metanol y se secó por 24 h a 110°C en el armario de secado al vacío.
- 15 La superficie del material extraído fue de 1522 m²/g (según Langmuir).

Ejemplo 13 Preparación a presión atmosférica de un Al-BTC-MOFs en DMF

- 20 7,8 g de ácido bencenotricarboxílico (BTC) y 22,9 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ se suspenden en 520,5 g de DMF y se calienta revolviendo 4 días a 130 °C. A continuación se filtra la suspensión y se lava la torta de filtro con 2x100 ml de DMF y 4x100 ml de metanol. La torta de filtro se seca primero en el armario de secado al vacío a 200°C por 16 h. Finalmente, el polvo se trata posteriormente en un horno mufla (100 l/h de aire) a 330 °C (calentar con cerca de 75 °C/h).
- Se obtienen 8,4 g de producto con una superficie de 1791 m²/g (según Langmuir).

Ejemplo 14 Preparación a presión atmosférica de un Al-BTC-MOFs en DMF

- 25 7,8 g de ácido bencenotricarboxílico (BTC) y 14,7 g de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se suspenden en 520,5 g de DMF y se calienta revolviendo por 4 días a 130 °C. A continuación se filtra la suspensión y la torta de filtro se lava con 2x100 ml de DMF y 4x100 ml de metanol. La torta de filtro primero se seca en el armario de secado al vacío a 200°C por 16 h. Finalmente, el polvo se trata posteriormente por 3 días en un horno mufla (100 l/h de aire) a 330 °C (calentar con cerca de 75 °C/h).
- Se obtienen 10,9 g de producto con una superficie de 1451 m²/g (según Langmuir).

Ejemplo comparativo 15 Preparación a presión atmosférica de un Al-BTC-MOF en agua

- 30 7,8 g de ácido bencenotricarboxílico (BTC) y 22,9 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ se suspenden en 130,8 g de agua y se calienta revolviendo por 4 días a 100 °C. A continuación se filtra la suspensión y se lava la torta de filtro con agua. La torta de filtro se seca en el armario de secado al vacío a 150°C por 2 días.
- Solo se obtienen 0,6 g de producto.

Ejemplo comparativo 16 Preparación hidrotérmica de un Al-BTC-MOF en H₂O

- 35 7,8 g de ácido bencenotricarboxílico (BTC) y 22,9 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ se suspenden en 130,8 g de agua y se calienta en una autoclave Berghoff (Teflon-Liner) por 4 días a 130 °C. A continuación se filtra la suspensión y se lava la torta de filtro con agua. La torta de filtro se seca en el armario de secado al vacío a 150°C por 2 días.
- Se obtuvieron 0,4 g de producto.

Ejemplo 17/Ejemplo 18 Preparación de un Al-BDC-MOF en DMF

- 40 250,1 g de ácido tereftálico (BDC) y 292,9 g de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ se suspenden en 1257 g DMF y se calienta revolviendo por 24 h a 130 °C. A continuación se filtra la suspensión y se lava la torta de filtro con DMF. La torta de filtro se seca por 2 h a 120°C en el armario de secado.
- A continuación se calcina una mitad a 250°C en el armario de secado por 24 h. La pérdida de peso es de 38,6%. Se genera un producto con una superficie de 634 m²/g.
- 45 La otra mitad se calcina a 320°C en el horno mufla durante 3 h. La pérdida de peso es de 59,8%. Se genera un producto con una superficie de 1368 m²/g.

Ejemplo comparativo 19 Preparación a presión atmosférica de un Al-ácido alcanfordioico -MOFS en DEF

- 7,4g de ácido (+)-alcanfordioico y 24 g de $\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ se suspenden en 520,5 g de DEF y se calienta revolviendo por 4 días a 130 °C. A continuación se filtra la suspensión y se lava la torta de filtro con 2x100 ml de DEF y 4x100 ml de metanol. La torta de filtro se seca en el armario de secado al vacío a 200°C por 16 h. Se producen 11,8 g de un producto con una superficie de 429 m²/g (según Langmuir). El difractograma (XRD) se representa en la Fig. 4. 1,5 g del producto se extraen en metanol hirviendo en un aparato Soxhlet por 16 h y a continuación se seca a temperatura ambiente al vacío. La superficie se mejora a 555 m²/g.

Ejemplo comparativo 20 Preparación a presión atmosférica de un Al-ácido butantetracarboxílico-MOF en DEF

- 8,7 g de ácido 1,2,3,4-butantetracarboxílico y 48 g de $\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ se suspenden en 520,5 g de DEF y se calienta revolviendo por 4 días a 130 °C. A continuación se filtra la suspensión y se lava la torta de filtro con 2x100 ml de DEF y 4x100 ml de metanol. La torta de filtro se seca en el armario de secado al vacío a 200°C por 16 h. Se producen 14,9 g de un producto con una superficie de 518 m²/g (según Langmuir).

Ejemplo comparativo 21 Preparación de un Al-ácido mercaptasuccínico - MOF en DEF a presión atmosférica

- 5,6 g de ácido mercaptosuccínico y 27,8 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ se suspenden en 520,5 g de DEF y se calienta revolviendo por 3 días a 130 °C. A continuación se filtra la suspensión y se lava la torta de filtro con 2x100 ml de DEF y 4x100 ml de metanol nachgewaschen. La torta de filtro se seca en el armario de secado al vacío a 200°C por 16 h. Se producen 7,8 g de un producto con una superficie de 488 m²/g (según Langmuir). El difractograma (XRD) se representa en la Fig. 5.

Ejemplo comparativo 22 Preparación a presión atmosférica de un Al-ácido 1,4-naftalindicarboxílico-MOF en DMF

- 8 g de ácido 1,4-naftalindicarboxílico y 27,8 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ se suspenden en 520,5 g de DMF y se calienta revolviendo por 3 días a 130 °C. A continuación se filtra la suspensión y se lava la torta de filtro con 3x100 ml de metanol. La torta de filtro se seca en el armario de secado al vacío a 200°C por 16 h. Se producen 8,7 g de un producto. A continuación se extraen 1,5 g en un extractor Soxhlet por 16 h con metanol y se seca por 16 h a temperatura ambiente al vacío.

Resulta una superficie específica de 752 m²/g.

- 25 Ejemplo 23 Preparación a presión atmosférica de un Mg-ácido 2,6-naftalindicarboxílico-MOF en DEF

4,9 g de 2,6-ácido naftalindicarboxílico y 8,16 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se suspenden en 1686 g de DEF y se calienta revolviendo por 24 h a 105 °C. A continuación se filtra la suspensión y se lava la torta de filtro primero con DMF y a continuación con cloroformo. La torta de filtro se seca al aire. Se obtienen 4,8 g de un producto. El producto seco se calcina por 2 días a 330°C en el horno mufla.

- 30 Se producen 3,6 g de producto. El difractograma (XRD) se representa en la Fig. 6. Se trata de una sustancia cristalina con un difractograma típico para MOF.

Ejemplo 24 Preparación de un Al-ácido 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico-MOF

- 9,4 g de ácido 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico y 30,5 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ se suspenden en 520,5 g de DMF en un matraz de 1 L con dispositivo para revolver, se calienta a 130°C y se mantiene revolviendo por 72 h en estas condiciones. El producto obtenido se filtra, se lava con 2 x 100 ml de DMF y 4 x 100 ml de metanol y se seca en el armario de secado al vacío por 16 h a 200°C. Finalmente, el producto se calcina por 72 h en un horno mufla bajo atmósfera de aire a 330°C.

Se obtienen 12,8 g de producto con una superficie N₂ de 930 m²/g (según Langmuir).

Ejemplo comparativo 25 Preparación de un Al-ácido mercaptosuccínico-MOF

- 40 13,6 g de ácido mercaptosuccínico y 67,6 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ se suspenden en 1246 g de DMF en un matraz de 2 L con dispositivo para revolver, se calienta a 130°C y se mantiene revolviendo por 72 h en estas condiciones. El producto obtenido se filtra, se lava con 1 x 200 ml de DMF y 3 x 200 ml de metanol y se seca en el armario de secado al vacío por 16 h a 200°C.

Se obtienen 17,7 g de un producto amarillento con una superficie - N₂ de 551 m²/g (según Langmuir).

- 45 Ejemplo 26 Preparación de un Al-ácido tereftálico-MOF

239 kg de ácido tereftálico y 279 kg de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ se suspenden en 1500 kg de DMF, se calienta a 130°C y se mantiene revolviendo por 18 h en estas condiciones. El producto obtenido se filtra, se lava con 3 x 500 l de acetona. A continuación se resuspende la torta de filtro dos veces en 500 l de metanol a 60°C por 3 h y a continuación el metanol se filtra de nuevo. La torta de filtro se seca a continuación al vacío inicialmente a 50°C, más tarde a 100°C.

Se obtienen 249 kg de un material blanco. Después de un pos-tratamiento en el horno mufla a 360°C por 48 h bajo atmósfera de aire el material presenta una superficie - N₂ de 1400 m²/g. El XRD se representa en la Fig. 7.

Ejemplo comparativo 27 Preparación de un Al-ácido isoftálico – MOF

- 5 7,23 g de ácido isoftálico y 7,0 g de AlCl₃*6H₂O se suspenden en 300 ml de DMF en un matraz con dispositivo para revolver, se calienta a 130°C y se mantiene revolviendo por 20,5 h en estas condiciones. El producto obtenido se filtra, se lava con 3 x 50 ml de DMF y 4 x 50 ml de metanol y se seca en el armario de secado al vacío por 16 h a 110°C.

Se obtienen 3,94 g de un producto amarillo con una superficie - N₂ de 1242 m²/g (según Langmuir; temperatura de activación 150°C). Según el análisis elemental el material contiene 42,8% de C, 8,8% de Al y 4,5% de H. El XRD se muestra en la Fig. 8.

- 10 Ejemplo comparativo 28 Preparación de un Al-ácido 4,5-imidazoldicarboxílico-MOF

5,17 g de ácido 4,5-imidazoldicarboxílico y 5,33 g de AlCl₃*6H₂O se suspende en 300 ml de DMF en un matraz con dispositivo para revolver, se calienta a 130°C y se mantiene revolviendo por 20,5 h en estas condiciones. El producto obtenido se filtra, se lava con 3 x 50 ml de DMF y 4 x 50 ml de metanol y se seca en el armario de secado al vacío 72 h a 110°C.

- 15 Se obtienen 3,94 g de un producto débilmente anaranjado con una superficie - N₂ de 703 m²/g (según Langmuir; temperatura de activación 150°C). Según el análisis elemental el material contiene 35,3% de C, 8,5% de Al y 3,7% de H.

Ejemplo comparativo 29 Preparación de un Al-ácido ciclohexandicarboxílico-MOF

- 20 1,33 g de ácido ciclohexandicarboxílico (mezcla cis/trans) y 5,95 g de Al(NO₃)₃*9H₂O se suspenden en 111 g de DMF en un matraz provisto de dispositivo para revolver, se calienta a 130°C y se mantiene revolviendo por 17 h en estas condiciones. El producto obtenido se filtra, se lava con 2 x 50 ml de DMF y 4 x 50 ml de metanol se seca en el armario de secado al vacío por 16 h a 130°C.

Se obtienen 3,94 g de un producto blanco con una superficie -N₂ de 410 m²/g (según Langmuir). El XRD se muestra en la Fig. 9.

Ejemplo comparativo 30 Preparación de un Mg-ácido naftalindicarboxílico-MOF

- 25 6,66 g de ácido 2,6-naftalindicarboxílico y 10,98 g de Mg(NO₃)₂*6H₂O se suspenden en 137 g de DMF en un matraz provisto con dispositivo para revolver, se calienta a 130°C y se mantiene revolviendo por 48 h en estas condiciones. El agua generada en la reacción se expulsa con una corriente de N₂ por un puente de destilación. El producto obtenido se filtra, se lava 2 veces con DMF y 2 veces con cloroformo. La torta de filtro se seca primero a temperatura ambiente y finalmente se calcina por 48 h a 250°C.

- 30 Se obtienen 7, 8 g del producto después de secar o bien 5,4 g del producto después de calcinar. La forma calcinada tiene una superficie-N₂ (según Langmuir) de 294 m²/g. La Figura 10 muestra el XRD de la forma secada, la figura 11 muestra el de la forma calcinada.

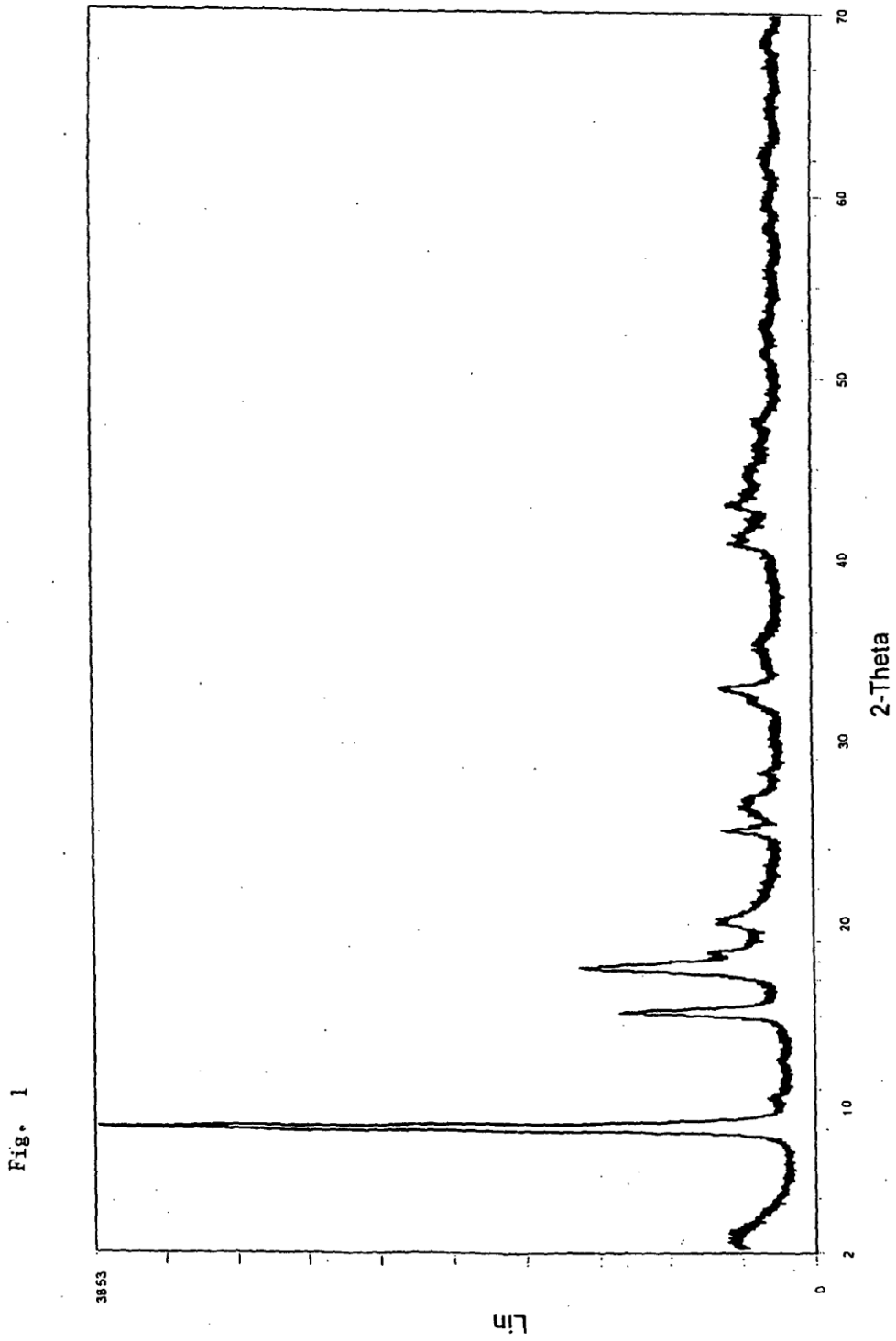
Ejemplo comparativo 31 Preparación de un Ca-ácido 5-terc-butil-isoftálico -MOF

- 35 4,95 g de ácido 5-terc-butil-isoftálico y 9,75 g de CaCl₂*6H₂O se suspenden en 312,3 g de DMF en un matraz provisto con dispositivo para revolver, se calienta a 130°C y se mantiene revolviendo por 20 h en estas condiciones. El producto contenido se filtra, se lava con 1 x 50 ml de DMF y 3 x 50 ml de metanol y se seca en el armario de secado al vacío por 10 h a 200°C.

Se obtienen 4,9 g de un producto. La superficie – N₂ es de 5 m²/g (según Langmuir). Se trata evidentemente de un MOF con una porosidad baja o con poros muy estrechos. El XRD se muestra en la figura 12.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la preparación de un material estructural organometálico poroso que contiene el paso de reacción de al menos compuesto metálico con al menos un compuesto al menos bidentado, el cual puede enlazarse al metal de manera coordinada, en presencia de un solvente orgánico no acuoso, en cuyo caso el metal es BeII, MgII, CaII, SrII, BaII, AlIII, GaIII o InIII y en cuyo caso el compuesto orgánico tiene al menos dos átomos, seleccionado cada uno de manera independiente del grupo que se compone de oxígeno, azufre y nitrógeno, por los cuales puede enlazarse el compuesto orgánico al metal de manera coordinada, en cuyo caso la reacción se efectúa revolviendo y a una presión de máximo 2 bar (absoluta) y en cuyo caso después de la reacción se efectúa un paso de calcinación a más de 250°C.
2. Proceso según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la reacción se realiza máximo a 1230 mbar (absoluta), preferentemente a presión atmosférica.
3. Proceso según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** la reacción se efectúa sin base adicional.
4. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el compuesto orgánico al menos bidentado es un ácido di-, tri- o tetracarboxílico.
5. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el metal es AlIII.
6. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el solvente orgánico no acuoso es un alcohol de C₁₋₆, DMSO, DMF, DEF, acetonitrilo, tolueno, dioxano, benceno, clorobenceno, MEK, piridina, THF, acetato de etilo, alcano de C₁₋₂₀₀ opcionalmente halogenado, sulfolano, glicol, NMP, gamma-butirolactona, alcoholes alicíclicos, cetonas, cicloketonas, sulfoleno o una mezcla de los mismos.
7. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** después de la reacción el material estructural formado se somete a post-tratamiento con un solvente orgánico.
8. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el compuesto de metal es no iónico y/o el contraión para el catión de metal se deriva de un solvente prótico.
9. Material estructural organometálico poroso que puede obtenerse de un proceso según una de las reivindicaciones 1 a 8.
10. Uso de un material estructural organometálico poroso según la reivindicación 9 para la absorción de al menos una sustancia con el propósito de su almacenamiento, separación, desprendimiento controlado o reacción química y como material de soporte.
11. Uso según la reivindicación 10, **caracterizado porque** el metal es AlIII o MgII y el material estructural sirve para el almacenamiento de hidrógeno.



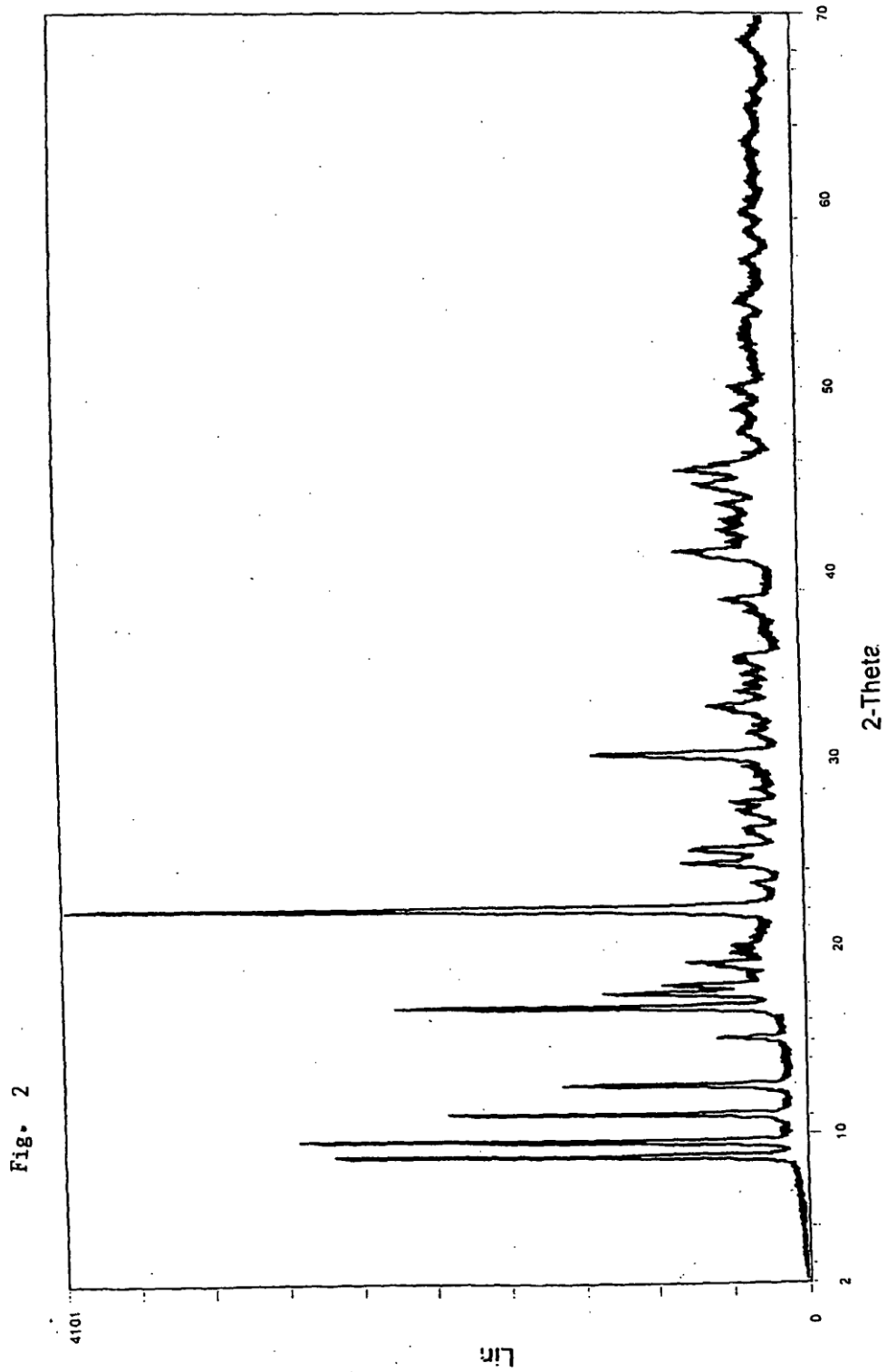


Fig. 3

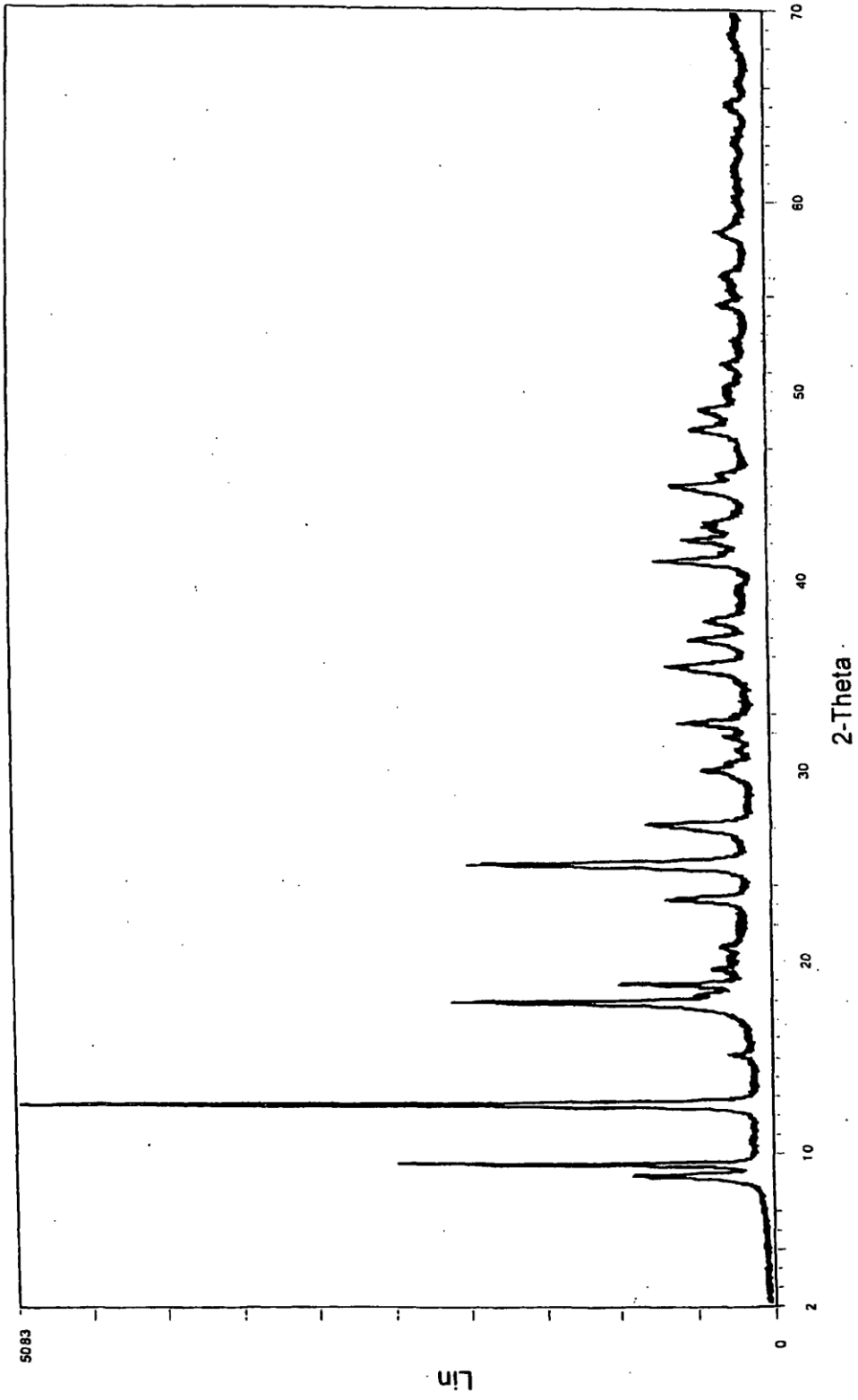


Fig. 4

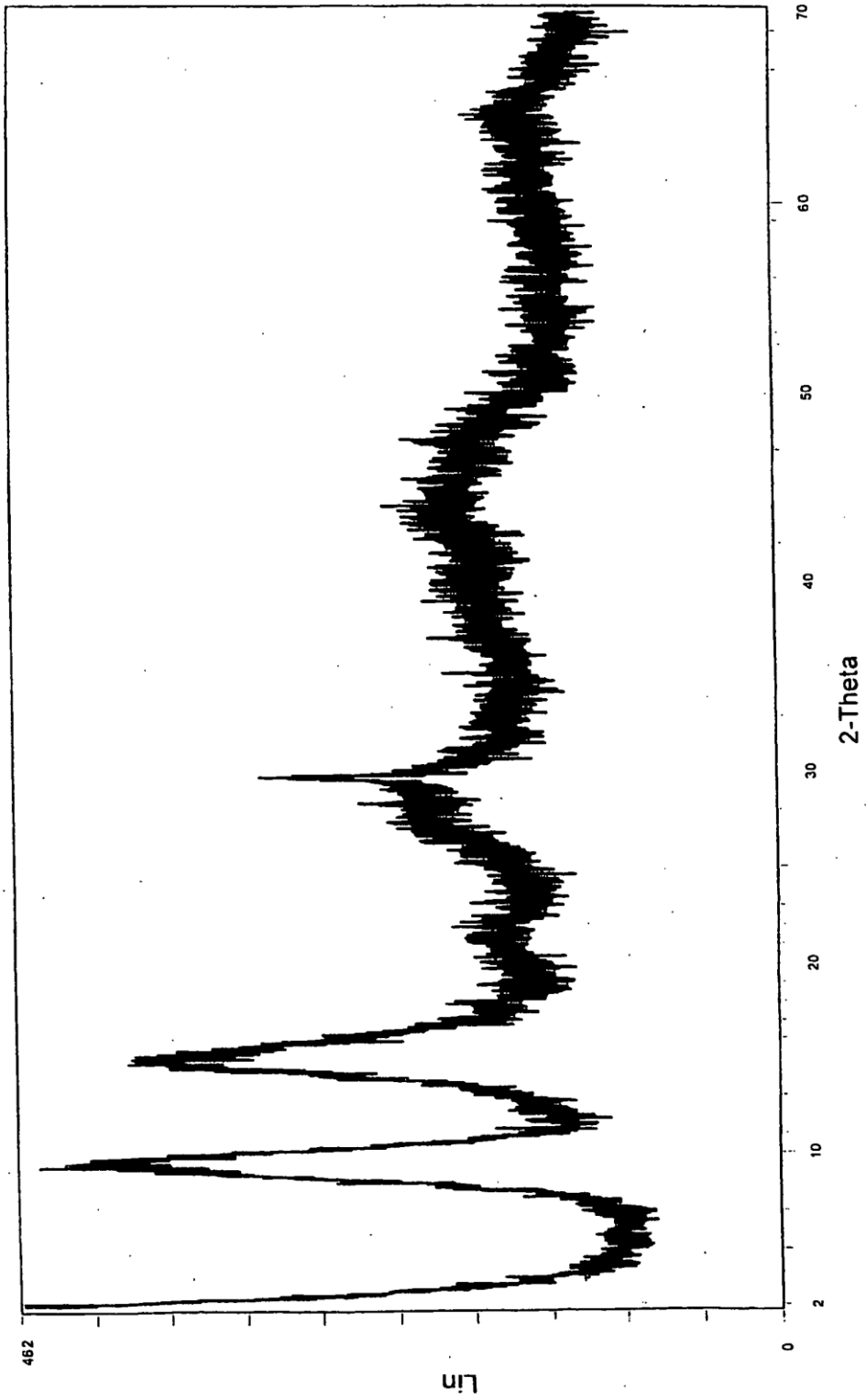


Fig. 5

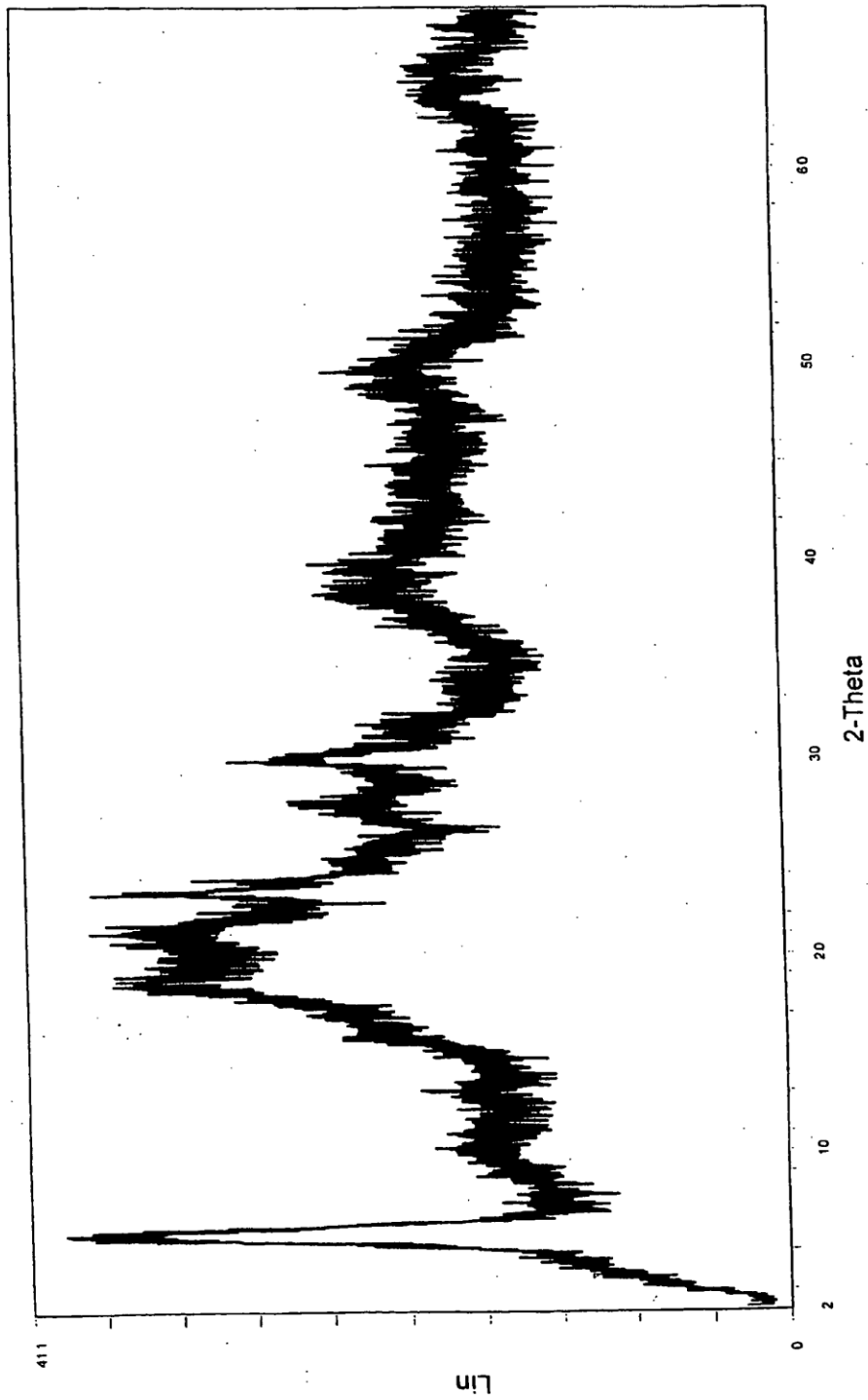


Fig. 6

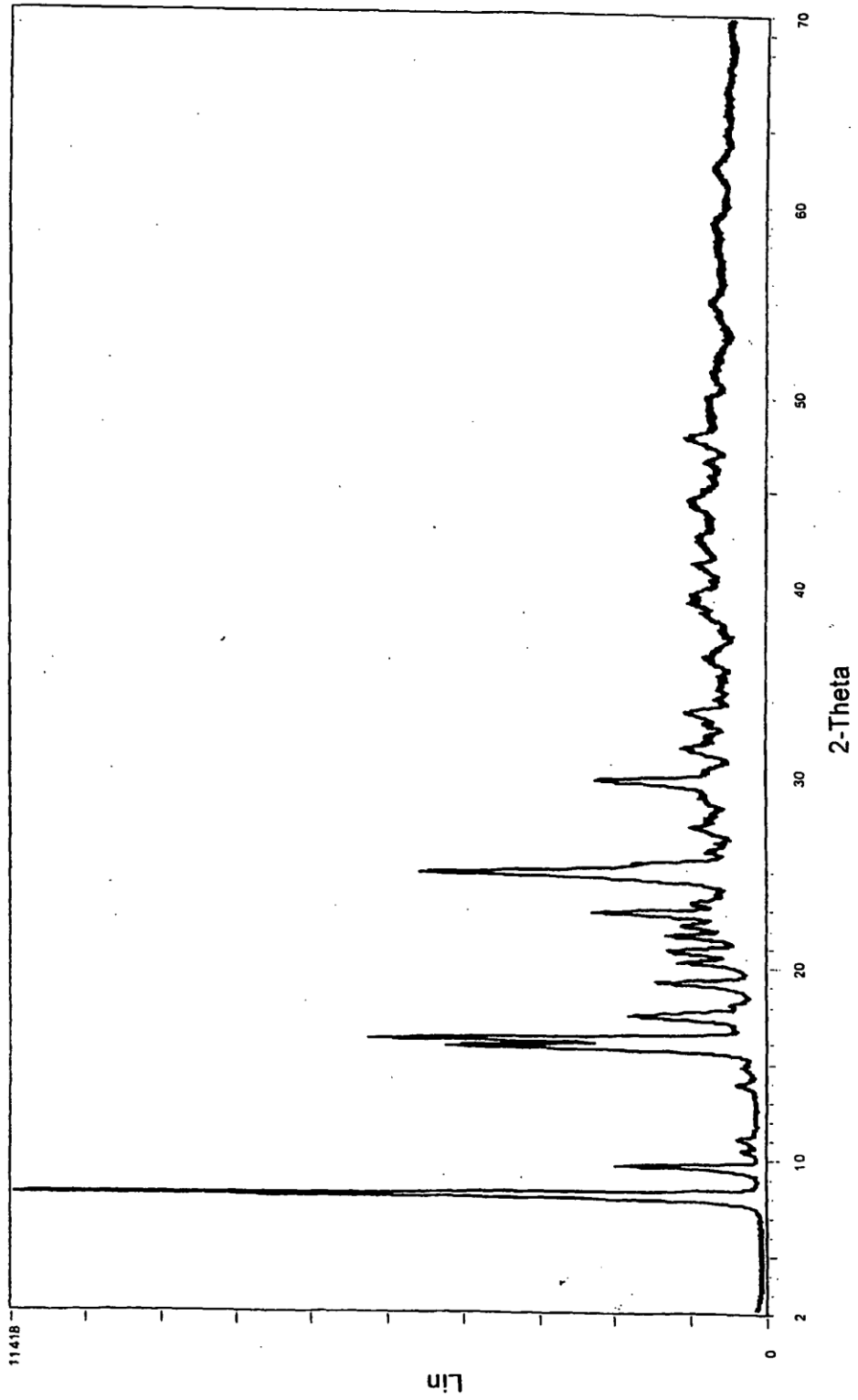


Fig. 7

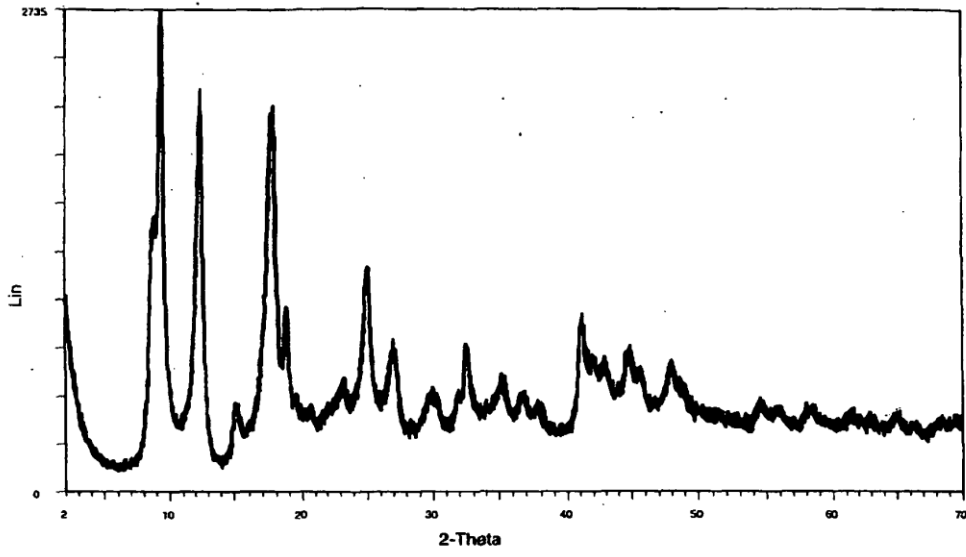


Fig. 8

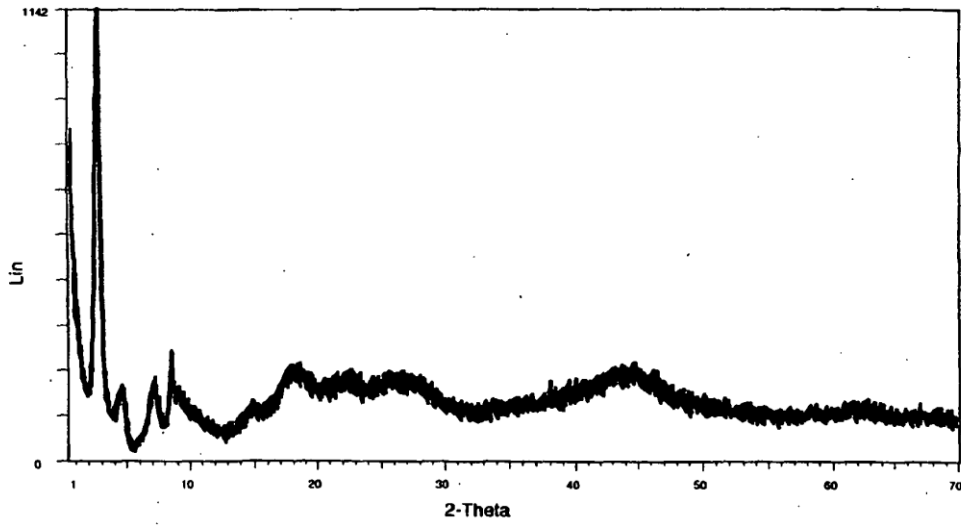


Fig. 9

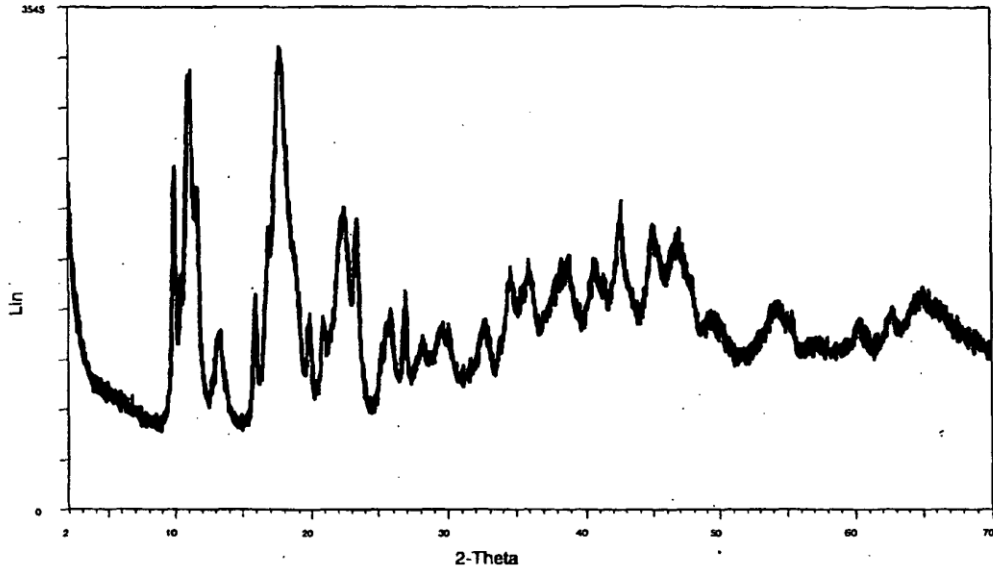


Fig. 10

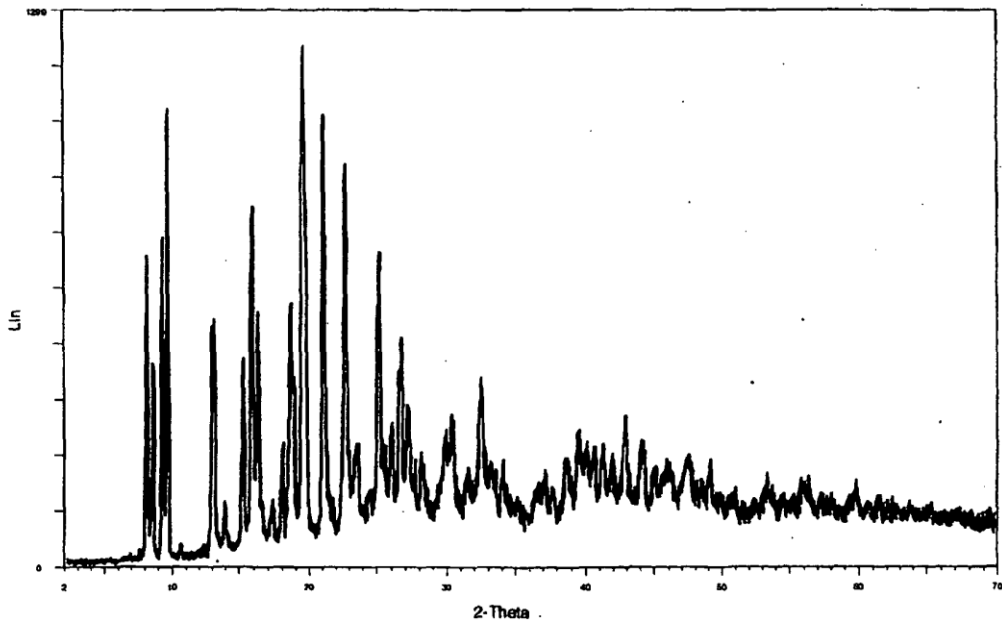


Fig. 11

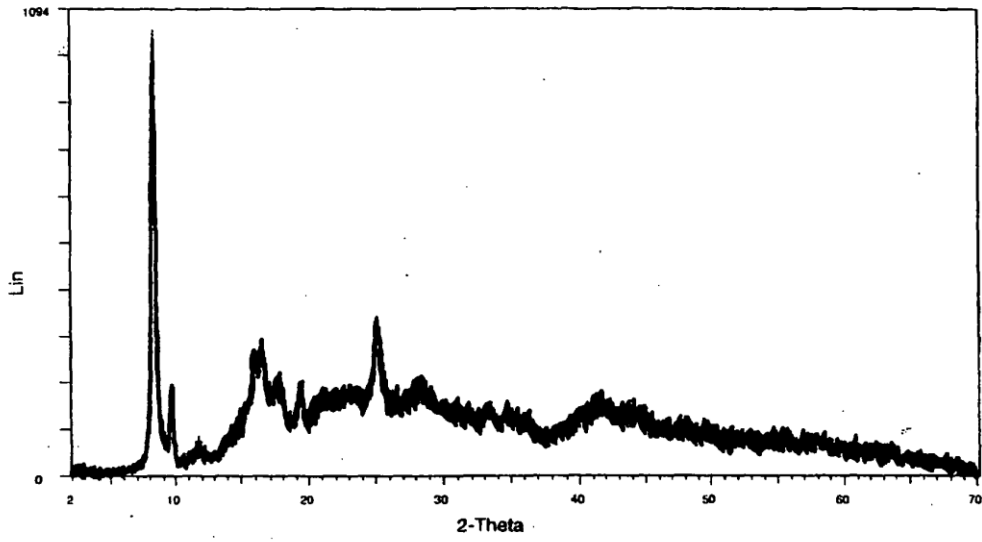


Fig. 12

