

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 387 503**

51 Int. Cl.:
C07D 213/79 (2006.01)
C07C 63/307 (2006.01)
C07C 51/41 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06779211 .9**
96 Fecha de presentación: **25.08.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1928831**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.06.2008**

54 Título: **Síntesis química**

30 Prioridad:
25.08.2005 GB 0517414

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.09.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.09.2012

73 Titular/es:
**THE QUEENS UNIVERSITY OF BELFAST
UNIVERSITY ROAD
BELFAST BT7 1NN, GB**

72 Inventor/es:
**JAMES, Stuart Lloyd;
LAZUEN-GARAY, Ana y
PICHON, Anne**

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 387 503 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

Síntesis química.

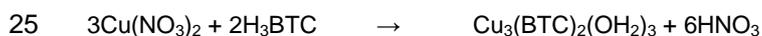
La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de compuestos organo-metálicos microporosos, bi- o tri-dimensionales.

5 Los compuestos microporosos bi- o tri-dimensionales son compuestos o materiales que tienen una estructura multidimensional que comprende canales o cavidades abiertas, normalmente de una naturaleza cristalina. Estas estructuras, o armazones, con poros o canales pueden tener un amplio intervalo de aplicaciones tecnológicas, por ejemplo como almacenamiento de gas hidrógeno, o como zeolitas.

10 Las zeolitas son algunos de los compuestos mejor conocidos de este tipo. Pueden tener un armazón hídrico de aluminosilicatos, o sus derivados, y tienen canales relativamente grandes. Se usan como tamices moleculares, desecantes, adsorbente, intercambiadores de iones, y catalizadores. Sin embargo, muchas de las zeolitas existentes no son fáciles de manipular a nivel molecular, por lo que ha habido una tendencia creciente hacia otros materiales microporosos basados en bloques de construcción distintos de silicio, aluminio y oxígeno, específicamente iones metálicos y grupos orgánicos.

15 Tales compuestos organo-metálicos microporosos ofrecen un gran potencial para la diversidad química y estructural. Los compuestos como $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (normalmente abreviado como "Cu-BTC"), donde BTC = benceno-1,3,5-tricarboxilato, es un polímero de coordinación organo-metálico altamente poroso. Este material crea un sistema tridimensional de canales con un tamaño de poro de aproximadamente 1 nm, y una porosidad accesible de aproximadamente 40% en la forma sólida. A diferencia de las zeolitas, los revestimientos con canales pueden
20 funcionalizarse químicamente - por ejemplo, los ligandos acuosos pueden reemplazarse por piridinas (Science - Chui et al. 283, 5405:1148).

La preparación de Cu-BTC se realiza generalmente mediante la mezcla y calentamiento de nitrato de cobre trihidrato y ácido bencenotricarboxílico (denominado también ácido trimésico) en un disolvente de acuerdo con la siguiente ecuación:



Sin embargo, las síntesis conocidas de Cu-BTC tienen dos inconvenientes principales; tiempo y rendimiento. La referencia de Science mencionada anteriormente describe cómo los componentes se mezclan y se calientan a 180°C durante doce horas en un recipiente a presión revestido de Teflón, dando como resultado un rendimiento del 60% junto con cobre metálico y óxido de cobre, que debe separarse. Un método alternativo se menciona como
30 Ejemplo 1 en el documento US6491740, en el que los componentes se mezclan durante treinta minutos, se vierten en un autoclave, y después se calientan a 110°C en condiciones hidrotérmicas durante diecisiete horas.

Los mismos inconvenientes surgen para la síntesis de otro material microporoso tridimensional conocido, isonicotinato de cobre: $[\text{Cu}(\text{INA})_2]$. Actualmente, el compuesto se obtiene a partir de ácido isonicotínico y nitrato de cobre por calentamiento durante cinco días en una mezcla de etanol, acetonitrilo y agua (Chem. Commun. 2002, 1340, Lu et al.).
35

No se considera que tales procesos sean eficaces para la síntesis cuantitativa de compuestos organo-metálicos 2D o 3D que puedan soportar cavidades abiertas. Como se ha descrito anteriormente, tales compuestos organo-metálicos microporosos normalmente se obtienen usando un disolvente y calor. El rendimiento obtenido usando estos métodos "solvotérmicos" es razonable para su uso en laboratorio, pero son ineficaces a una escala industrial en términos de tiempo, separación de material adicional (por ejemplo, disolventes), y calentamiento.
40

Un objeto de la presente invención es proporcionar una síntesis más sencilla para proporcionar compuestos organo-metálicos multi-dimensionales, que también sea capaz de proporcionar un rendimiento económico y con mayor eficacia en términos de materiales, tiempo, costes o energía, en comparación con los métodos "solvotérmicos", a la vez que es ecológica.

45 Por lo tanto, de acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para la preparación de un compuesto organo-metálico microporoso multi-dimensional, en el que un primer reactivo que incluye al menos un metal en forma iónica, y un segundo reactivo que incluye un ligando orgánico de enlace, se pulverizan juntos total o sustancialmente en ausencia de disolvente, opcionalmente a temperatura ambiente.

Preferiblemente, el compuesto organo-metálico formado tiene porosidad permanente.

50 Se ha encontrado que el proceso de la presente invención funciona a temperatura ambiente o de la sala o, de hecho, a la temperatura creada por la pulverización. Podría aplicarse calentamiento al proceso si se desea o fuera necesario.

Un líquido, opcionalmente uno o más líquidos, que puede actuar o no como un disolvente, generalmente no se requiere, aunque puede añadirse opcionalmente.

- Tal líquido puede ser cualquier sustancia, incluyendo disolventes orgánicos y agua. Tal líquido puede actuar como lubricante más que como disolvente, aunque aún tenga alguna capacidad de solvatación. Por lo tanto, el proceso de la presente invención es total o sustancialmente en ausencia de disolvente, puesto que cualquier líquido añadido puede ser involuntariamente también un disolvente. Un volumen bajo o muy bajo de un líquido (en proporción a los reactivos, por ejemplo <10% en peso, o incluso <5% o <3% o incluso <1%), por lo tanto, puede estar aún implicado, pero como un aditivo para ayudar en el proceso que se está desarrollando debido a la acción de pulverización.
- Se observa también que uno o más sub-productos del proceso de la presente invención pueden ser un disolvente o disolventes, por ejemplo agua o un ácido orgánico, tal como ácido acético. No se pretende que tales sub-productos sean parte del proceso de la presente invención.
- La pulverización generalmente se proporciona mediante el uso de una o más pulverizadoras o medios de pulverización, medios que pueden incluir uno o más medios o adyuvantes de pulverización para ayudar en la pulverización, o al menos ayudar en el mezclado de los reactivos. Tales medios incluyen una pulverizadora o molino, que opcionalmente incluyen una o más bolas de pulverización, tales como bolas de rodamiento (acero). Como alternativa, podrían considerarse otros métodos de pulverización. El tiempo y el método de pulverización pueden adaptarse a la naturaleza de los reactivos usados o a la escala de producción deseada, aunque generalmente es en términos de minutos.
- El primer reactivo puede ser una sal, o estar en forma de sal, tal como un nitrato, sulfato, acetato o similares. Éste podría incluir sales MX_2 de metales de transición divalentes de la primera fila, tales como $M = Cu$, $X_2 = (Oac)_2$, $(HCO_3)_2$, $(F_3CCO_2)_2$, $(acac)_2$, $(F_6acac)_2$, $(NO_3)_2$, SO_4 ; $M = Ni$, $X_2 = (Oac)_2$, $(NO_3)_2$, SO_4 ; $M = Zn$, $X_2 [H] = (Oac)_2$, $(NO_3)_2$. Por ejemplo, la formación de $[Cu(INA)_2]$ puede usar acetato de cobre como un material de partida.
- Otros metales que pueden utilizarse en la presente invención incluyen sodio y metales de transición, tales como rodio, zinc, manganeso, así como otros mencionados en el artículo de Science al que se ha hecho referencia anteriormente.
- El segundo reactivo puede ser uno cualquiera de un gran número de ligandos orgánicos conocidos. Sin embargo, se prefieren los ligandos orgánicos que comprenden un átomo de enlace que tiene al menos disponible un doblete no enlazante (es decir, un par de electrones libres), como oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre. Por ejemplo, la formación de $[Cu(INA)_2]$ puede usar ácido isonicotínico como un material de partida, en el que los átomos que conectan con el cobre son uno de los átomos de oxígeno del resto carboxílico y el nitrógeno del resto piridina.
- Los ligandos adecuados incluyen restos carboxilatos, piridinas, aminas, ácidos y/o diácidos carboxílicos. Los ejemplos incluyen ácido 1,4-benzenodicarboxílico (H_2BDC), ácido acetilendicarboxílico (ADC), ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico (H_3BTC), ácido isonicotínico (HINA) y 4,4'-bipiridilo (4,4'-BIPI).
- Se encontró que, en la forma física voluminosa, los compuestos formados mediante la presente invención variaban de polvos fluidos secos a pastas espesas, convirtiéndose estas últimas en polvos fluidos después de un periodo de reposo en aire, y pudo encontrarse que los compuestos eran cristalinos al examinarlos por XRPD. En muchos casos el compuesto puede identificarse por comparación con datos de rayos X de mono-cristal a partir de la Base de Datos Cristalográfica de Cambridge (CSD).
- En una realización de la presente invención, la etapa de pulverización va seguida de una etapa de secado. Tal etapa puede realizarse por simple secado al aire y/o calentamiento. Esta etapa permite retirar cualquier producto secundario no deseado o agua del compuesto de la invención formado.
- En otra realización de la presente invención, la pulverización del primer reactivo y el segundo reactivo es solo parcial y/o no continua durante el tiempo de reacción requerido para que transcurra el proceso. En particular, puede que solo se requiera la pulverización para iniciar la reacción, en particular para dividir y mezclar los reactivos.
- En otra realización, pueden usarse más de dos reactivos para obtener un compuesto organo-metálico microporoso 2D o 3D tipo sustancia multi-metálica y/o multi-enlace.
- Por lo tanto, la presente invención puede formar materiales que contienen más de un tipo de ligando. Estos incluyen, sin que ello pretenda ser limitante, estructuras laminares con pilares en las que un ligando sirve para formar una estructura laminar tipo rejilla con los iones metálicos, y el segundo tipo de ligando actúa como un pilar entre las capas. En particular, la reacción entre ácido fumárico, 4,4'-bipiridina y acetato de zinc (II) da tal estructura $[Zn_2(\text{fumarato})_2(4,4'\text{-bipiridina})]$ con rendimiento cuantitativo, como se muestra por XRPD.
- También es posible formar estructuras interpenetrantes por el proceso de la presente invención, es decir, estructuras que consisten en más de una red y están interconectadas estructuralmente, pero que no están unidas químicamente entre sí. La estructura laminar con pilares descrita anteriormente es un ejemplo de esto.
- Los ejemplos anteriores de $Cu_3(BTC)_2$ y $[Zn_2(\text{fumarato})_2(4,4'\text{-bipiridina})]$ también muestran que es posible formar materiales de armazón basados en SBU (unidades de construcción secundarias). En estos ejemplos, la SBU es el

motivo tetracarboxilato dinuclear, denominado en ocasiones rueda de paletas. Sin embargo, otras SBU tales como las unidades tetranucleares centradas en oxo M_4O ($M = Zn, Be$) pueden formarse también en tales condiciones.

5 También es posible formar materiales de 'inclusión' u 'hospedador-huésped' mediante el proceso de la presente invención. Por ejemplo, la reacción entre nitrato de níquel (II), 4,4'-bipiridina y pireno da la estructura de armazón [Ni(4,4'-bipiridina)(NO₃)₂].

También es posible formar materiales de armazón cuyas estructuras son dirigidas por agentes de templado adicionales, de los cuales el compuesto de níquel anterior es un ejemplo (en el que la estructura del armazón solo se forma en presencia de pireno).

10 Preferiblemente, el proceso de la invención proporciona rendimientos cuantitativos del compuesto microporoso deseado.

La presente invención puede formar compuestos organo-metálicos microporosos multi-dimensionales. Estos incluyen [Cu(INA)₂] y Cu-BTC.

Las realizaciones de la presente invención se describirán ahora a modo de ejemplo únicamente, con referencia a las figuras adjuntas.

15 Figura 1: Esquema de reacción sin disolvente entre Cu(OAc)₂·2H₂O y ácido isonicotínico (INAH) para dar el compuesto microporoso 3D [Cu(INA)₂] como el material de producto 1 (con ligandos agua y acetato), y como material de producto 2 una vez seco.

Figura 2a: Comparación de los patrones de XRPD de los materiales de partida Cu(OAc)₂·H₂O, ácido isonicotínico (HINA), y el material de producto 1.

20 Figura 2b: Comparación del patrón de XRPD del material 1 y el patrón para [Cu(INA)₂].2H₂O calculado a partir de sus datos de difracción de mono-cristal.

Figura 2c: Abajo: Comparación de patrones de XRPD del material 2 y el patrón calculado para [Cu(INA)₂].

Figura 3 - Representación plana de la estructura cristalina por rayos X de [Cu(INA)₂] según determinaron Lu et al. en Chemical Communications 2002, 1340.

25 Figura 4 - Comparación del patrón de XRPD del producto preferido y el patrón simulado para [Cu₃(BTC)₂] basado en datos de mono-cristal conocidos (código de la base de datos cristalográfica de Cambridge: FIQCEN).

Figura 5 - La estructura porosa del armazón de [Cu₃(BTC)₂].xH₂O según se ha determinado previamente por cristalografía de rayos X de mono-cristal. Los átomos de H y huéspedes en los canales se han omitido por claridad.

30 Figura 6 - La estructura trinuclear discreta de [Ni₃(BTC)₂(H₂O))_{1,4}·4H₂O según se ha determinado previamente por cristalografía de rayos X de mono-cristal. Los átomos de H y el agua de cristalización se han omitido por claridad.

Figura 7 - Comparación de patrones de XRPD para el producto preferido de la reacción entre acetato de níquel y H₂ADC con éste simulado a partir de los datos de mono-cristal para [Ni(ADC)(H₂O)₄].

Figura 8 - La estructura tridimensional del armazón de [Ni(ADC)(H₂O)₄] con los átomos de H omitidos por claridad.

35 Figura 9 - La comparación de patrones de XRPD para las reacciones entre H₂ADC y acetato de níquel y acetato de zinc.

Figura 10 - Comparación de patrones de XRPD para los productos de las reacciones entre nitrato de níquel e HINA, y nitrato de zinc e HINA.

40 Figura 11 - Comparación de patrones de XRPD experimentales a partir de la reacción de nitrato de níquel (II), 4,4'-bipiridina y pireno (línea superior) con el patrón predicho a partir de la estructura monocristalina (usando el código de la base de datos cristalográfica de Cambridge GOSSEM) de [Ni(4,4'-bipiridina)(NO₃)₂].2pireno (línea inferior).

Ejemplo 1: Síntesis de [Cu(INA)₂]

Los reactivos se adquirieron en Aldrich y se usaron tal cual se suministraron.

45 Síntesis de 1: Un recipiente de acero de 20 cm³ se cargó con Cu(OAc)₂·H₂O (0,203 g, 1,0 mmol), (aunque el formiato de cobre Cu(HCO₂)₂·xH₂O es un material de partida igualmente eficaz para la síntesis), ácido isonicotínico (0,252 g, 2,0 mmol) y un bolas de rodamiento de acero, y se agitó con un molino de mezcla Retsch MM200 (una pulverizadora tipo molino de bolas) durante 10 minutos a una frecuencia de oscilación de 25 Hz. No se añadió disolvente.

Se observó una reacción entre acetato de cobre monohidrato, Cu(O₂CCH₃)₂·H₂O, y ácido isonicotínico, NC₅H₄-4-CO₂H (INAH), para dar un material nuevo, etiquetado como "material 1" en la Figura 1, como se indica por un

cambio en el color de verde a azul y el olor característico del ácido acético, liberado como un sub-producto (Figura 1). La difracción de rayos X de polvo mostró que el producto era altamente cristalino, e indicó que la reacción era cuantitativa.

5 El patrón de difracción de rayos X del material 1 era suficientemente similar al calculado para el armazón organo-metalúico dihidrato $[\text{Cu}(\text{INA})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (INA = isonicotinato) conocido previamente (Figura 2b). La datos de difracción de mono-cristal para $[\text{Cu}(\text{INA})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se obtuvieron de la base de datos de estructuras de Cambridge.

10 Durante la síntesis sin disolvente de este material 1, no se observó evidencia de una fase líquida fundida ni siquiera cuando la pulverización se detuvo a diversos intervalos para inspeccionar los contenidos del recipiente de reacción. Además, la pulverización de $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e INAH a mano produjo un cambio de color idéntico al uso del molino de bolas, indicando la formación del mismo material 1 aunque, de nuevo, no se observó fase líquida. Estas observaciones suponen una interesante comparación con ciertas reacciones entre compuestos orgánicos para los que se han observado claramente fases líquidas.

15 Sorprendentemente, se encontró también que en la síntesis sin disolvente, la pulverización solo se requería realmente para iniciar la reacción, y no era necesario continuar la pulverización para que ésta se completara. En particular, si la pulverización se aplicaba solo durante un minuto, la reacción aún transcurría con un rendimiento cuantitativo para dar el material final aunque la reacción fuera más lenta hasta completarse, requiriendo 6 horas en total. El progreso de esta reacción, se controló por XRPD. Parece que el papel esencial de la pulverización, al menos en esta reacción, es dividir finamente y mezclar íntimamente los dos reactivos y que, una vez que ha sucedido esto, la reacción puede transcurrir por sí sola, aunque se acelera si la pulverización continúa.

20 Es interesante también que las muestras preparadas por pulverización durante 1 minuto presentan diferentes morfologías microscópicas, en comparación con aquellas preparadas durante tiempos más largos, tales como 5 minutos. Las imágenes SEM tomadas después de que dos de tales muestras se hubieran dejado reposar durante una semana, muestran que la muestra de 1 minuto consiste en cristales que son más grandes y que tienen caras y bordes definidos más claramente que aquellos de la muestra de 5 minutos. Claramente, estas morfologías diferentes sugieren que el tiempo de pulverización durante la reacción puede determinar en parte las propiedades volumétricas de los armazones organo-metalúicos preparados por el método sin disolvente de la presente invención. Los patrones de XRPD de unas muestras preparadas mediante 1 minuto de pulverización también mostraron picos más intensos a valores 2- θ mayores.

30 El compuesto del Ejemplo 1 se sintetizó previamente "solvotérmicamente" a partir de 4-cianopiridina, $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-CN}$, y cloruro de cobre, en una mezcla de agua y etanol como disolventes, calentando la mezcla a una temperatura de aproximadamente 150°C durante 48 horas. Su estructura consiste en ligandos de isonicotinato que unen centros cuadrado-piramidales de $\text{Cu}(\text{II})$ para formar una red tridimensional continua, con canales que contienen moléculas de agua (Figura 3). Está muy relacionada con las estructuras de hierro, cobalto y manganeso $[\text{M}(\text{INA})_2]$, pero con base penta-coordinada en lugar de tener centros metalúicos octaédricos. La similitud entre el patrón de XRPD del material 1, y el calculado para $[\text{Cu}(\text{INA})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, indica que tienen estructuras suficientemente similares. Las diferencias entre los dos patrones podrían deberse a la inclusión de ácido acético en el material de producto 1, o a diferencias conformacionales entre los armazones que surgen de sus diferentes métodos de síntesis.

40 Después de su retirada del recipiente de reacción, las muestras de material 1 perdieron entre 15-20% en peso después de un periodo de reposo en aire durante varios días, debido a la pérdida parcial o completa de ácido acético y agua (respaldado por la reducción de la banda de estiramiento O-H en los espectros IR). Después de seis días, se analizó una muestra por TGA, que mostró una pérdida de peso adicional del 5% entre 25°C y 150°C . Esto podría deberse a la pérdida del ácido acético restante, o un equivalente de agua (la pérdida de agua de $[\text{Cu}(\text{INA})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ corresponde a una pérdida de peso del 4,2%).

45 El agua puede retirarse de los poros de $[\text{Cu}(\text{INA})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ calentándolo a 200°C durante tres horas, para dejar al hospedador poroso $[\text{Cu}(\text{INA})_2]$ vacío, sin alterar su estructura del armazón. Esto proporciona el material de producto 2 (Figura 1). Se confirmó que este material era el armazón vacío por comparación de su patrón de XRPD con aquel calculado a partir de datos de difracción de mono-cristal conocidos de $[\text{Cu}(\text{INA})_2]$ (Figura 2c). En este caso, la coincidencia entre los dos patrones es muy aproximada.

Análisis calculado para $\text{Cu}(\text{INA})_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$:

50 C, 45,51; H, 2,84; N, 8,85; Cu, 20,07.

Encontrado para el material 2:

C, 45,45; H, 3,07; N, 8,64; Cu, 20,34%

Ejemplo 2: Síntesis de Cu-BTC

55 El armazón nanoporoso $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ se obtuvo también con rendimiento cuantitativo después de 10 minutos, por reacción entre acetato de cobre y ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (H_3BTC). El patrón de XRPD para el

5 producto y el patrón calculado se muestran en la Figura 4. La estructura según se ha determinado previamente por cristalografía de rayos X de mono-cristal se muestra en la Figura 5. Contiene canales más anchos que $[\text{Cu}(\text{INA})_2]$ a aproximadamente 0,9 nm, con un armazón que consiste en unidades $\text{Cu}_2(\text{carboxilato})$ 'rueda de paletas' que están conectadas en una red tridimensional basada en la topología XX. Este material tiene una separación de gas potencialmente útil por una diversidad de métodos basados en disolvente, que varían de condiciones solvotérmicas durante varios días, a reflujo durante varias horas.

10 El método mecánico-químico de la presente invención claramente presenta ventajas en términos de tiempo y la evitación de disolvente y calentamiento externo. No se observó que quedara ligando o sal metálica sin reaccionar en los patrones de XRPD, lo que sugiere un rendimiento cuantitativo. El análisis termogravimétrico reveló una pérdida de masa del 38,5% tras el calentamiento hasta 300°C, que mostró que el material tal cual se sintetizó contenía grandes cantidades de ácido acético y/o sub-productos acuosos en los canales y/o sobre su superficie. Por encima de 300°C hubo una rápida pérdida de peso correspondiente a la descomposición del armazón. Después del calentamiento, el análisis elemental era consistente con la fórmula $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$.

15 Reacciones similares de tres sales de cobre (acetato, formiato y trifluoracetato) con ácido acetilénodicarboxílico (H_2ADC) dieron también productos cristalinos.

Reacciones con sales de níquel y zinc.

20 La reacción de sulfato de níquel con H_3BTC dio un material cuyo patrón coincidía con el simulado para $[\text{Ni}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_{14}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Este complejo consiste en especies trinucleares discretas con ligandos BTC que enlazan entre los centros de níquel octaédricos, en los que los ligandos acuosos ocupan los sitios de coordinación restantes (Figura 6). La reacción de H_2ADC con acetato de níquel dio un producto cristalino que aún mostraba algunos picos debido al ligando sin reaccionar. Las posiciones de los nuevos picos corresponden aproximadamente a aquellas simuladas para el complejo conocido $[\text{Ni}(\text{ADC})(\text{H}_2\text{O})_4]$ (Figura 7). Este compuesto tiene una estructura tridimensional como se ilustra en la Figura 8. Es interesante destacar que la reacción entre acetato de zinc y H_2ADC dio un patrón extraordinariamente similar, lo que sugirió que los productos de las reacciones de níquel y zinc son iso-estructurales (Figura 9). La presencia de ligando restante es consistente con la estequiometría 2:3 (metal:ligando) usada en la reacción, que es diferente de la estequiometría 1:1 del producto.

25 Se obtuvieron ejemplos adicionales de productos iso-estructurales de níquel y zinc a partir de las reacciones entre HINA con nitrato de níquel y nitrato de zinc (Figura 10).

30 Los ejemplos de reactividad entre las sales metálicas y los ligandos orgánicos de enlace en condiciones mecánico-químicas muestran que este método es un enfoque potencialmente verde muy conveniente para la preparación de armazones organo-metálicos microporosos y polímeros de coordinación en general. Las reacciones cuantitativas generalmente ocurren en estas condiciones, dando productos cristalinos, en unos minutos, en ausencia de disolvente. Se obtienen materiales microporosos de considerable interés.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de un compuesto organo-metálico microporoso multidimensional que comprende las etapas de:
 - proporcionar un primer reactivo que incluye al menos un metal en forma iónica,
 - 5 proporcionar un segundo reactivo que incluye un ligando orgánico de enlace,
 - pulverizar el primer y el segundo reactivos juntos, total o sustancialmente en ausencia de disolvente.
2. Un proceso según la reivindicación 1 en el que la etapa de pulverización se realiza a temperatura ambiente.
3. Un proceso según la reivindicación 1 o la reivindicación 2 en el que el primer reactivo es una sal, o está en forma de sal, incluyendo un nitrato, sulfato o acetato.
- 10 4. Un proceso según la reivindicación 3 en el que el primer reactivo es una sal MX_2 de un metal de transición divalente de la primera fila, en la que $M = Cu$, $X_2 = (Oac)_2, (HCO_3)_2, (F_3CCO_2)_2, (acac)_2, (F_6acac)_2, (NO_3)_2, SO_4$; $M = Ni$, $X_2 = (Oac)_2, (NO_3)_2, SO_4$; $M = Zn$, $X_2 [H] = (Oac)_2, (NO_3)_2$, o el metal del primer reactivo es sodio y/o un metal de transición tal como rodio, zinc, manganeso
- 15 5. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el segundo reactivo es un ligando orgánico con un átomo de enlace que tiene al menos disponible un doblete no enlazante (es decir, un par de electrones libres), incluyendo tales átomos oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre.
- 20 6. Un proceso según la reivindicación 5 en el que el segundo reactivo se selecciona del grupo que comprende: restos carboxilatos, piridinas, aminas, ácidos y/o diácidos carboxílicos, grupo que incluye ácido 1,4-benzenodicarboxílico (H_2BDC), ácido acetilénodicarboxílico (ADC), ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (H_3BTC), ácido isonicotínico (HINA) y 4,4'-bipiridilo (4,4'-BIPI).
7. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores para la preparación de isonicotinato de cobre $[Cu(INA)_2]$, en el que el primer reactivo es acetato de cobre, y el segundo reactivo es ácido isonicotínico.
8. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores para la preparación de benceno-1,3,5-tricarboxilato de cobre, en el que el primer reactivo es nitrato de cobre, y el segundo reactivo es ácido trimésico.
- 25 9. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la pulverización se proporciona mediante una o más pulverizadoras o medios de pulverización, pulverizadora o medios que incluyen uno o más adyuvantes de pulverización.
10. Un proceso según la reivindicación 8 en el que se usan una o más bolas de pulverización para ayudar.
- 30 11. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la pulverización del primer y segundo reactivos va seguida de secado.
12. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el proceso incluye uno o más reactivos adicionales para proporcionar un compuesto organo-metálico microporoso 2D o 3D tipo sustancia multi-metálica y/o multi-enlace.
13. Un proceso según la reivindicación 12 en el que un reactivo adicional es un segundo ligando orgánico.
- 35 14. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores para la preparación de un material con armazón organo-metálico microporoso multidimensional basado en una o más unidades de construcción secundarias.

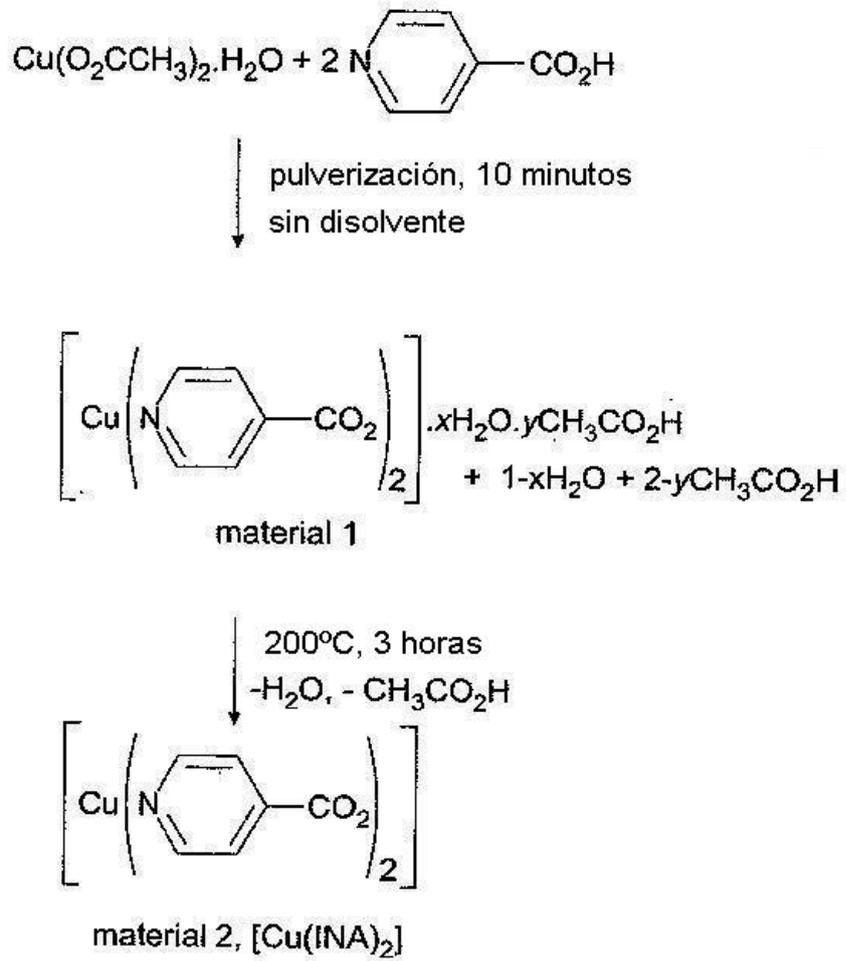
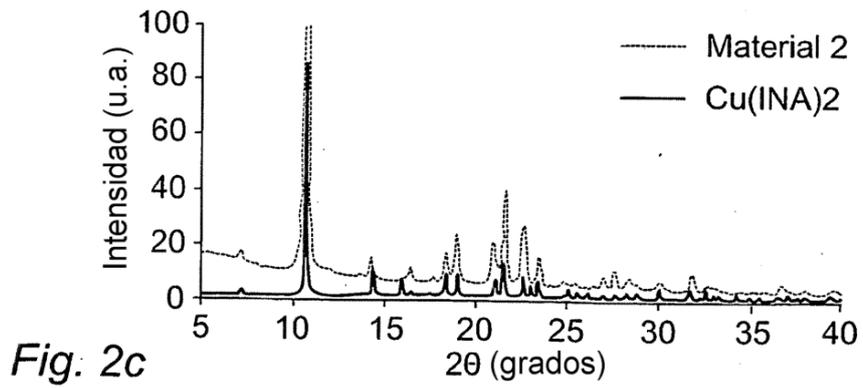
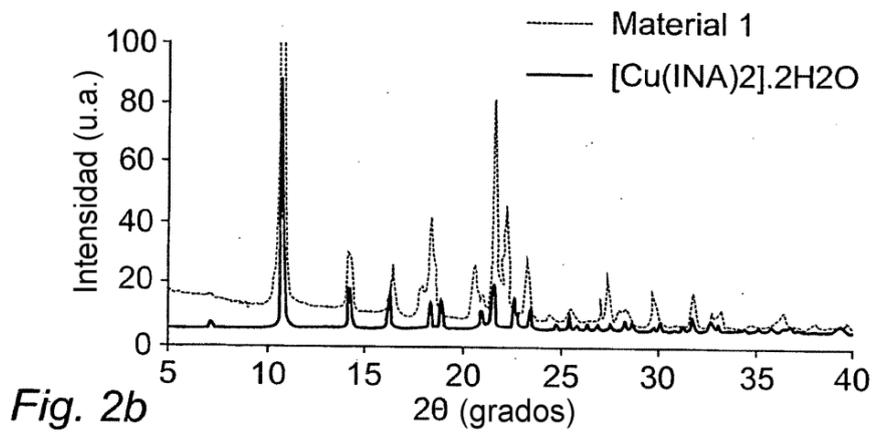
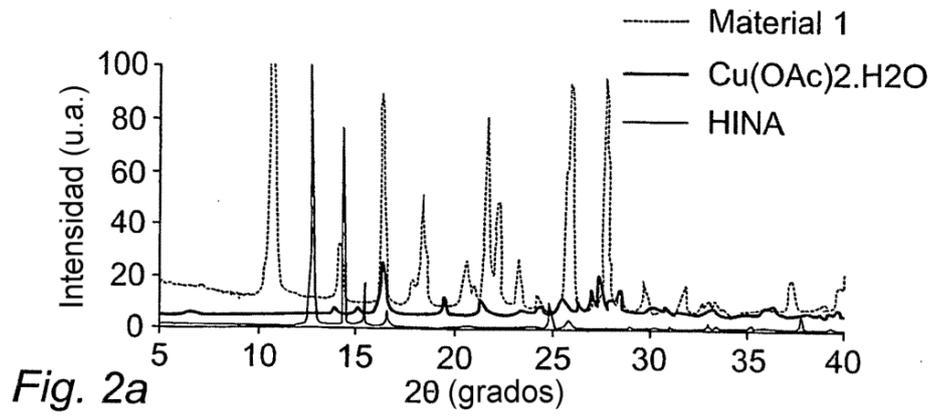


Fig. 1



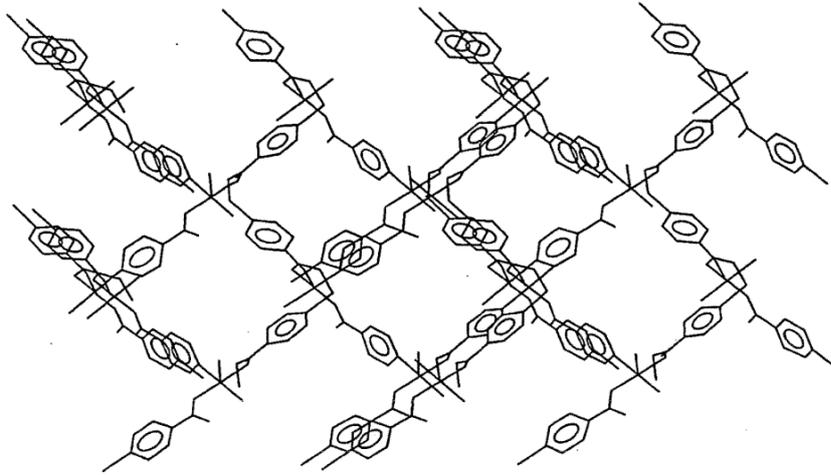


Fig. 3

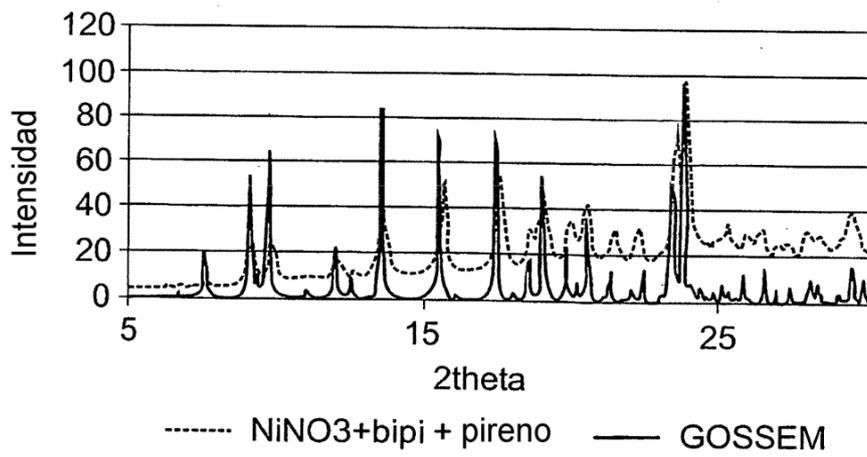


Fig. 11

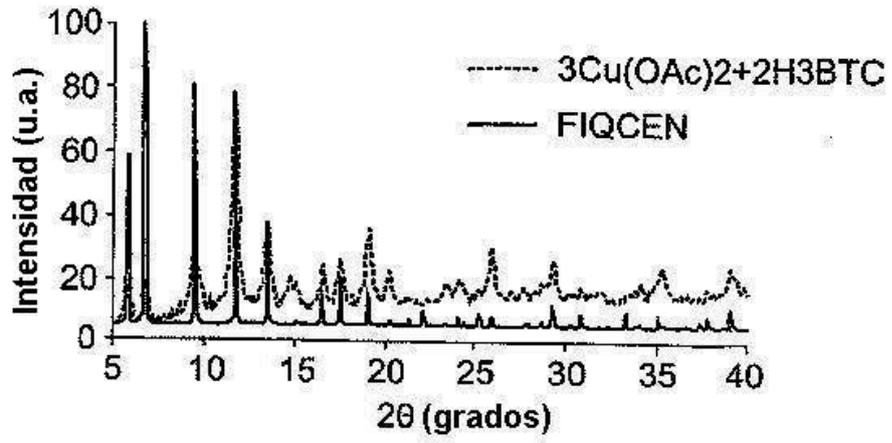


Fig. 4

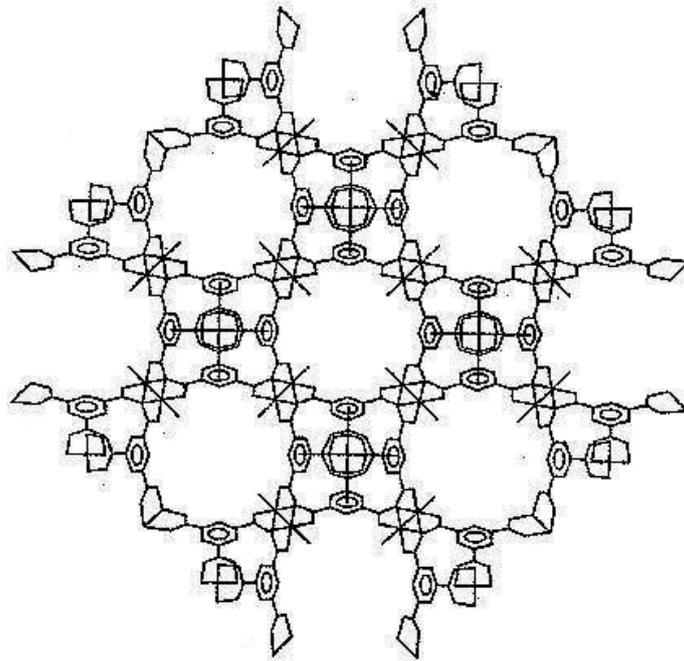


Fig. 5

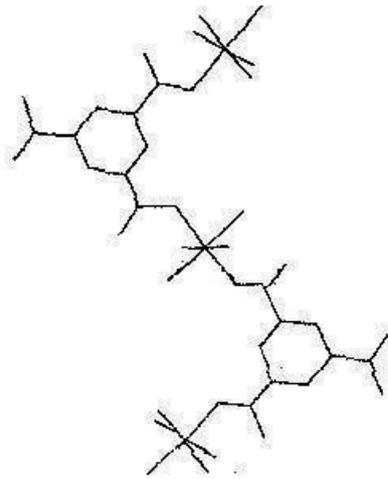


Fig. 6

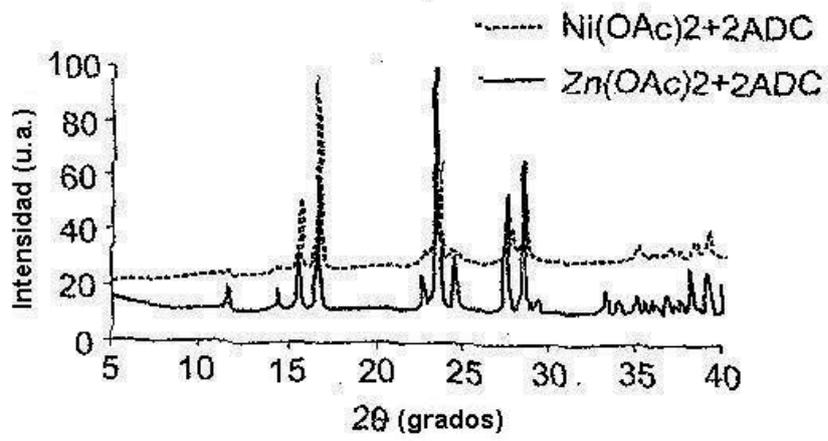


Fig. 9

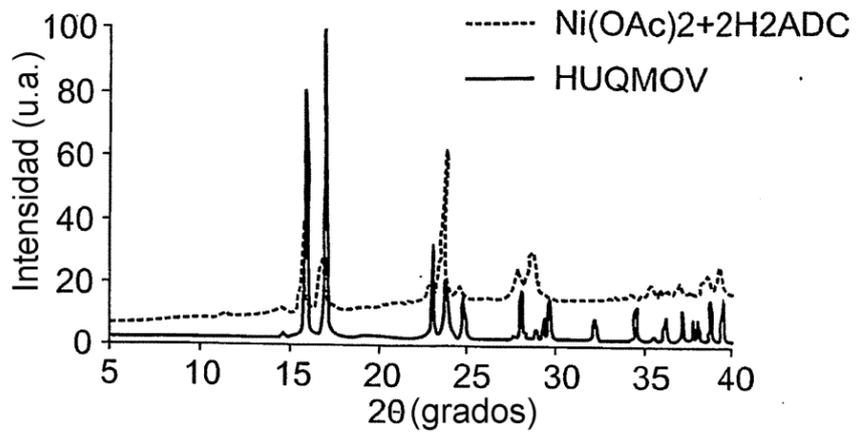


Fig. 7

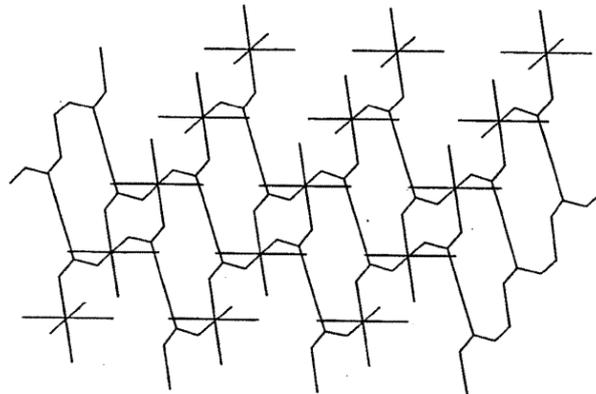


Fig. 8

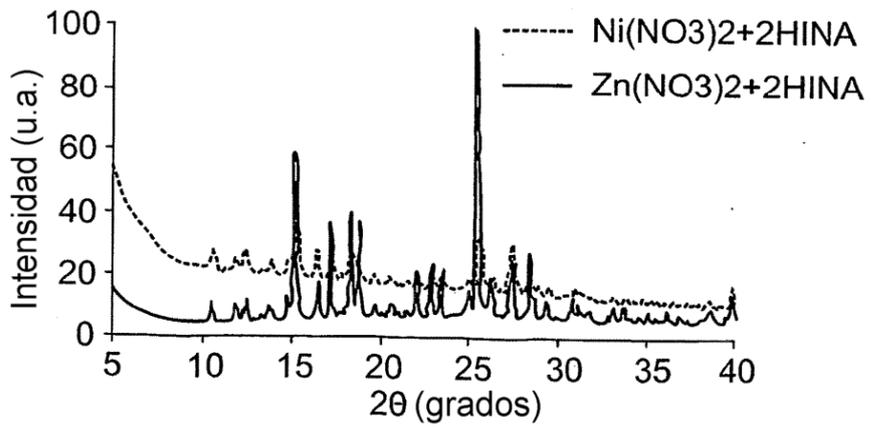


Fig. 10