

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 404**

51 Int. Cl.:

C07F 5/02 (2006.01)

C07C 49/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05816005 .2**

96 Fecha de presentación: **24.10.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1802732**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.07.2007**

54 Título: **Estructuras y poliedros orgánicos enlazados covalentemente**

30 Prioridad:
22.10.2004 US 621410 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.11.2012

73 Titular/es:
**THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF
MICHIGAN (100.0%)
Office of Technology Transfer1600 Huron
Parkway, 2nd Floor
Ann Arbor, MI 48109-2590 , US**

72 Inventor/es:
**YAGHI, OMAR;
MATZGER, ADAM y
BENIN, ANNABELLE**

74 Agente/Representante:
CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 391 404 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

Estructuras y poliedros orgánicos enlazados covalentemente

1. Campo de la Invención

5 En al menos un aspecto, la presente invención se refiere a redes orgánicas enlazadas covalentemente y métodos para formación de redes orgánicas enlazadas covalentemente.

2. Antecedentes de la Técnica

10 La formación de redes orgánicas enlazadas covalentemente ha sido una meta evasiva y un reto atractivo tanto en diseño molecular como en química orgánica. Estas redes pueden definirse como materiales periódicos, especialmente "2-D o 3-D" compuestos de enlaces covalentes fuertes, cinéticamente inertes (v.g. entre C, O, N, B). Además de su reto estimulante de síntesis, las propiedades de estos materiales pueden tener aplicaciones industriales importantes aprovechando la ventaja de su ligereza, sus materias primas económicas, y sus estabilidades química y térmica potencialmente altas. Por el empleo de unidades orgánicas específicas en un despliegue periódico a escala molecular, es posible elaborar específicamente la estructura, la funcionalidad y las propiedades de los materiales. Para conseguir esto, es necesario operar en condiciones moderadas que no destruyen las propiedades estructurales o físicas de los bloques de construcción que pueden trasladarse a la red extendida.

15 Las redes orgánicas enlazadas covalentemente difieren de los polímeros reticulados existentes y otros materiales polímeros cuyas propiedades son resultado de diversas técnicas de procesamiento en que las redes orgánicas cristalinas tienen arquitecturas moleculares claramente definidas que son intrínsecas del material. Para conseguir el aprovechamiento óptimo de las propiedades de los materiales es necesario un control exacto en cuanto a la posición de las unidades orgánicas seleccionadas en una estructura extendida.

20 Los materiales cristalinos existentes enlazados covalentemente tales como diamante, grafito, carburo de silicio, nitruro de carbono, y nitruro de boro, se forman a presiones muy elevadas (1-10 GPa) o temperaturas muy altas (500-2400°C). Estas condiciones de síntesis extremadas limitan la flexibilidad necesaria en la formación de estructuras extendidas o funcionalizadas, dado que la integridad estructural o química de muchas unidades orgánicas monómeras no se conserva en estas condiciones.

30 Los intentos actuales dirigidos hacia la síntesis de redes covalentes en condiciones moderadas han sido infructuosos en lo que respecta a la producción de materiales extendidos que tengan estructuras moleculares periódicas con ordenamiento de gran alcance. Un intento de este tipo implicaba la pre-organización de restos orgánicos por enlaces de hidrógeno o interacciones metal-ligando antes de la difusión de un agente de reticulación reactivo no metálico en los canales. Esto unía entre sí las moléculas orgánicas pre-organizadas, y los iones metálicos del molde se eliminaban subsiguientemente. Sin embargo, a menudo se observa una polimerización incompleta o pérdida de cristalinidad después de la eliminación de los iones metálicos del molde.

35 US 5.616.650 describe composiciones de polímeros metal-nitrógeno que comprenden electrófilos orgánicos. Las composiciones comprenden una mezcla de al menos un electrófilo y al menos un polímero que contiene metal. La síntesis en un solo paso de un oligo(espiro-ortocarbonato) a partir de pentaeritrol y ortocarbonato de tetraetilo fue descrita por Vodak et al (2002) Journal of American Chemical Society 124 (13):4942-3.

40 Shiomi et al (Molecular Crystals and Liquid Crystals 306 (1997) 513-520) describe polímeros basados en trifenilamina en una red tridimensional hiper-ramificada. Una jaula de borosilicato fue sintetizada por la reacción de *tert*-butilsilanotriol con ácido 4-bromofenilbórico en solución toluénica por Ferguson et al (1996) Journal of Organometallic Chemistry 524 (1): 195-198.

45 Se ha registrado una demanda creciente de materiales porosos en aplicaciones industriales tales como almacenamiento y separaciones de gases, y catálisis. Algunas ventajas de la utilización de materiales porosos completamente orgánicos en oposición a sus contrapartidas inorgánicas u organometálicas, son que los materiales orgánicos son ligeros de peso, se funcionalizan más fácilmente, y tienen el potencial de ser más estables cinéticamente. Además, existen ventajas ambientales para el empleo de estructuras extendidas sin componentes metálicos.

50 Algunos métodos actuales de inducción de porosidad en polímeros implican diversos métodos de procesamiento o preparación a partir de sistemas coloidales. Todos los polímeros vítreos contienen cierto espacio vacío (volumen libre), aunque éste es usualmente menor que el 5% del volumen total. Es posible "congelar" hasta 20% de volumen libre adicional para algunos polímeros vítreos con estructuras rígidas por enfriamiento rápido desde el estado fundido por debajo de la temperatura de transición vítrea, o por eliminación rápida del disolvente a partir de un polímero vítreo hinchado. Actualmente se utilizan polímeros de alto volumen libre en membranas industriales para transporte de gases o líquidos. Los espacios vacíos en estos materiales, sin embargo, no están interconectados y por tanto reflejan una superficie específica poco accesible como se determina por adsorción de gases. Además, la estructura de los poros es irregular y no homogénea.

Otra clase existente de materiales orgánicos poroso incluye los poliacetilenos que contienen grupos sustituyentes voluminosos. Las altas permeabilidades a los gases de poli(1-trimetilsilil-1-propino) ("PTMSP") se han observado desde 1983. Este material contenía un gran volumen libre (~ 30%), y era capaz de separar compuestos orgánicos de gases o agua. La estabilidad del PTMSP es limitada por su rápida pérdida de microporosidad por reacción con calor, oxígeno, radiación, luz ultravioleta, estructura de poros no uniforme, o cualquier combinación de los anteriores.

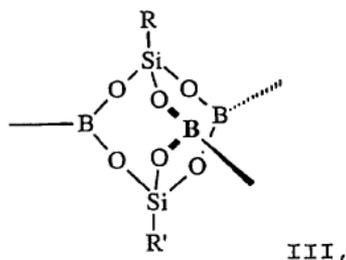
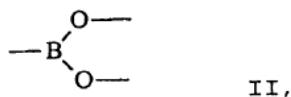
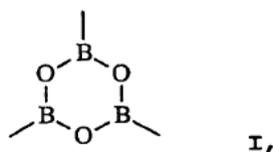
Una presentación reciente de materiales orgánicos porosos son los polímeros de microporosidad intrínseca (PIMs). Se ha comunicado que estos polímeros contienen superficies específicas relativamente altas (430-850 m²/g), medida por adsorción de gas debido a sus estructuras moleculares sumamente rígidas y tortuosas incapaces de empaquetarse eficientemente en el espacio. Estos materiales, sin embargo, exhiben una histéresis acusada a bajas presiones.

Es sabido que la deshidratación térmica de los ácidos fenil-borónicos forma anillos de anhídrido de ácido borónico (boroxina) de seis miembros. Aunque se han estudiado las estructuras cristalinas de compuestos moleculares que contienen un anillo de boroxina, es poco lo que se sabe, si acaso, acerca de materiales producidos por la condensación de ácidos borónicos multi-tópicos.

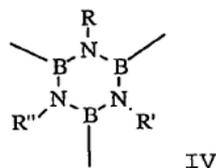
15 SUMARIO DE LA INVENCION

La presente invención resuelve uno o más problemas de la técnica anterior por proporcionar una red orgánica enlazada covalentemente que comprende:

una pluralidad de agrupaciones que contienen boro seleccionadas del grupo constituido por:



20 y



en donde R, R', y R'' son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo, arilo, o halógeno; y

una pluralidad de grupos enlazadores que unen unas a otras las agrupaciones que contienen boro, estando cada grupo enlazador unido a al menos dos miembros distintos de las agrupaciones que contienen boro, en donde el grupo enlazador incluye uno o más componente cíclicos seleccionados del grupo constituido por anillos aromáticos sustituidos o insustituidos, anillos heteroaromáticos sustituidos o insustituidos, anillos no aromáticos sustituidos o insustituidos, y anillos heterocíclicos no aromáticos sustituidos o insustituidos. Las redes orgánicas de la invención enlazadas covalentemente son productos a granel ligeros, cristalinos, o semicristalinos particularmente útiles para aplicaciones de almacenamiento de gases.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La FIGURA 1 proporciona patrones de Difracción de Rayos X en Polvo ("PXRD") de productos de polimerización del monómero descrito por la Fórmula XVII;

5 La FIGURA 2 proporciona una isoterma de sorción de nitrógeno para (a) productos de polimerización no porosos y (b) el producto formado a partir de solución en triglima derivado en cada caso del monómero descrito por la Fórmula XVII;

La FIGURA 3 proporciona una isoterma de adsorción de nitrógeno gaseoso (imagen principal) para COF-1 medida a 77 K con histograma de tamaño de poro (recuadro insertado) calculado después de ajustar los modelos DFT a los datos de adsorción;

10 La FIGURA 4 proporciona una isoterma de adsorción de nitrógeno gaseoso (imagen principal) para COF-5 medida a 77 K con histograma de tamaño de poro (recuadro insertado) calculado después de ajustar los modelos DFT a los datos de adsorción;

La FIGURA 5 proporciona una isoterma de argón gaseoso para COF-1 medida a 87 K;

La FIGURA 6 proporciona una isoterma de argón gaseoso para COF-5 medida a 87 K;

15 La FIGURA 7 proporciona un diagrama BET para COF-1 calculado a partir de datos de adsorción de nitrógeno;

La FIGURA 8 proporciona un diagrama BET para COF-5 calculado a partir de datos de adsorción de nitrógeno;

La FIGURA 9 proporciona un diagrama BET para COF-1 calculado a partir de datos de adsorción de argón;

20 La FIGURA 10 proporciona un diagrama BET para COF-5 calculado a partir de datos de adsorción de argón;

y

La FIGURA 11 proporciona un diagrama t de De Boer para COF-1.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA O LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

25 Se hará referencia ahora en detalle a composiciones o realizaciones actualmente preferidas y métodos de la invención, que constituyen los modos óptimos de practicar la invención actualmente conocidos por los inventores.

El término "agrupación" se refiere a asociaciones identificables de dos o más átomos. Tales asociaciones se establecen típicamente por algún tipo de enlace - iónico, covalente, Van der Waals, y análogos.

La expresión "red orgánica covalente" hace referencia colectivamente tanto a estructuras orgánicas covalentes como a poliedros orgánicos covalentes.

30 La expresión "poliedros orgánicos covalentes" hace referencia a redes covalentes orgánicas no extendidas. La polimerización en tales poliedros no ocurre usualmente debido a la presencia de ligandos obturadores que inhiben la polimerización.

35 La expresión "red orgánica covalente" hace referencia a una red orgánica covalente extendida que tiene agrupaciones conectadas por grupos enlazadores. Estas estructuras se extienden en el mismo sentido que se extienden los polímeros.

Como se utiliza en esta memoria, una línea en una Fórmula química con un átomo en un extremo y nada en el otro extremo significa que la Fórmula se refiere a un fragmento químico que está unido a otra entidad en el extremo desprovisto de un átomo. Algunas veces, por énfasis, una línea ondulada cortará la línea.

40 En una realización de la presente invención, se proporciona una red orgánica enlazada covalentemente. La red orgánica de la invención enlazada covalentemente comprende una pluralidad de agrupaciones que contienen boro unidas unas a otras por una pluralidad de grupos orgánicos enlazadores. Variaciones de las redes orgánicas enlazadas covalentemente (tanto las estructuras como los poliedros) tienen superficies específicas que van desde aproximadamente 1 a aproximadamente 20.000 m²/g. Otras variaciones tienen superficies específicas de aproximadamente 1000 a aproximadamente 10.000 m²/g. La presente invención se caracteriza adicionalmente por tener cada

45 grupo enlazador unido a al menos dos agrupaciones distintas que contienen boro. En una variación de la presente realización, las redes orgánicas enlazadas covalentemente son redes orgánicas enlazadas covalentemente ("COFs") que son estructuras extendidas. En un refinamiento ulterior, estas COFs son materiales cristalinos que pueden ser policristalinos o incluso cristales simples. Debido a la naturaleza extendida de las estructuras orgánicas de la invención enlazadas covalentemente, la pluralidad de agrupaciones que contienen boro comprende al menos 10 agrupaciones

50 que contienen boro. En otras variaciones de la invención, la pluralidad de agrupaciones que contienen boro

comprende al menos 100 agrupaciones que contienen boro. Análogamente, debido a la naturaleza extendida de las estructuras orgánicas enlazadas covalentemente, la pluralidad de grupos enlazadores comprende al menos 10 grupos enlazadores. En otras variaciones, la pluralidad de grupos enlazadores comprende al menos 100 grupos enlazadores. Dado que las estructuras orgánicas enlazadas covalentemente son estructuras extendidas, la variación puede conformarse en redes análogas a las redes encontradas en estructuras organometálicas como las descritas en Reticular Chemistry: Occurrence and Taxonomy of Nets and Grammar for the Design of Frameworks, Acc. Chem. Res. 2005, 38, 176-182. La descripción completa de este artículo se incorpora en esta memoria por referencia.

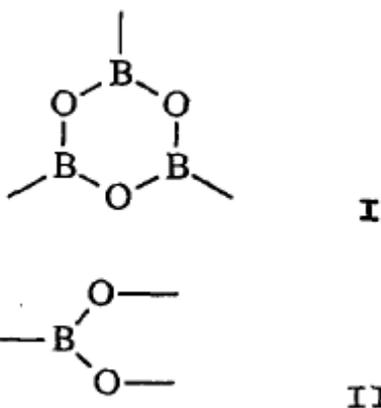
5

Además de las COFs, las redes covalentes orgánicas de la presente invención incluyen también poliedros orgánicos covalentes. Los poliedros orgánicos covalentes son redes covalentes orgánicas que comprenden una pluralidad de agrupaciones que contienen boro unidas unas a otras por una pluralidad de grupos enlazadores orgánicos de tal modo que la estructura espacial de la red es un poliedro. Típicamente, los poliedros de esta variación son estructuras bi- o tri-dimensionales.

10

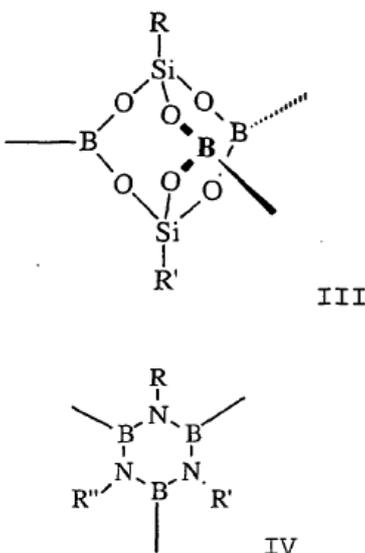
En la invención, las agrupaciones que contienen boro incluyen una estructura descrita por la Fórmula $B_xQ_yC_z$ en la cual Q es oxígeno, azufre, nitrógeno, o fósforo; x e y son números enteros tales que la valencia de B se satisface, y z es un número entero de 0 a 6. En una variación particularmente útil, la agrupación que contiene boro tiene la Fórmula $BxOy$. Un ejemplo de una composición que contiene boro de este tipo se describe por las Fórmulas I y II:

15



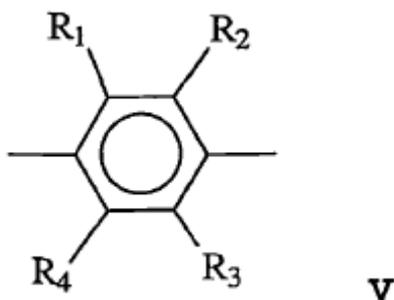
La agrupación que contiene boro de Fórmula I es capaz de unirse a tres grupos enlazadores diferentes, mientras que la agrupación de la Fórmula II se une más ventajosamente a dos grupos enlazadores diferentes con los dos átomos de oxígeno unidos a un solo grupo enlazador que es bidentado al menos en un extremo. En otra variación de la invención, la agrupación que contiene boro se describe por las Fórmulas III-IV:

20



en las cuales R, R', y R'' son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo, arilo, halógeno, y análogos. En el caso de la Fórmula III, es particularmente útil t-butilo.

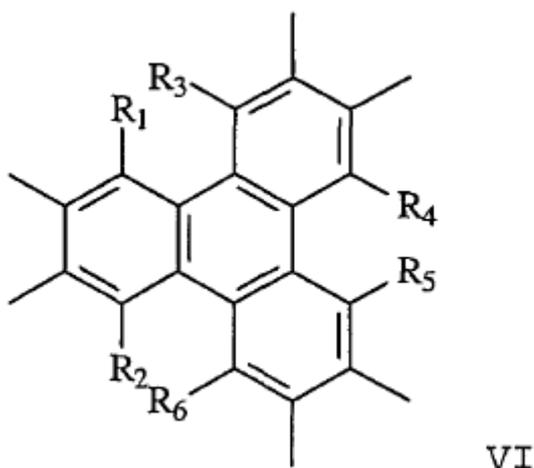
5 Como se ha expuesto anteriormente, la pluralidad de agrupaciones que contienen boro están unidas unas a otras por una pluralidad de grupos enlazadores que forman una estructura extendida o un poliedro. Grupos enlazadores adecuados incluyen uno o más componentes seleccionados del grupo constituido por anillos aromáticos sustituidos o insustituidos, anillos heteroaromáticos sustituidos o insustituidos, anillos no aromáticos sustituidos o insustituidos, anillos heterocíclicos no aromáticos sustituidos o insustituidos, o grupos hidrocarbonados saturados o insaturados, sustituidos o insustituidos. Los grupos hidrocarbonados saturados o insaturados pueden incluir uno o más heteroátomos. En una variación de la invención, el grupo enlazador se describe por la Fórmula V:



10

en la cual R₁, R₂, R₃, y R₄ son cada uno independientemente H, alquilo, arilo, OH, alcoxi, grupos que contienen azufre (v.g. tioalcoxi), grupos que contienen silicio, halógeno, nitro, amino, ciano, grupos que contienen boro, grupos que contienen fósforo, ácidos carboxílicos, o ésteres.

En otra variación de la invención, el grupo enlazador se describe por la Fórmula VI:

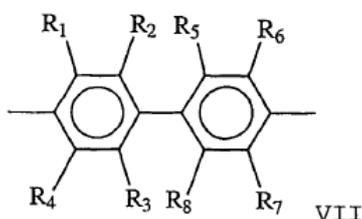


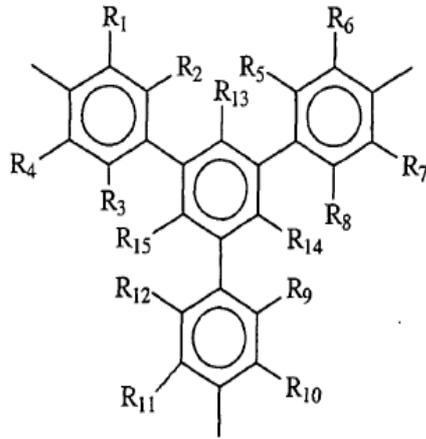
15

en la cual R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ y R₆ son cada uno independientemente H, alquilo, arilo, OH, alcoxi, grupos que contienen azufre (v.g. tioalcoxi), grupos que contienen silicio, halógeno, nitro, amino, ciano, grupos que contienen boro, grupos que contienen fósforo, ácidos carboxílicos, o ésteres.

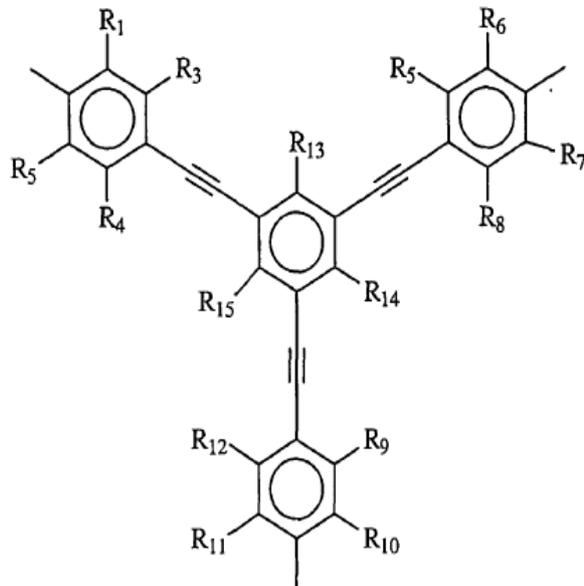
En otra variación de la invención, el grupo enlazador se describe por las Fórmulas VII-X:

20

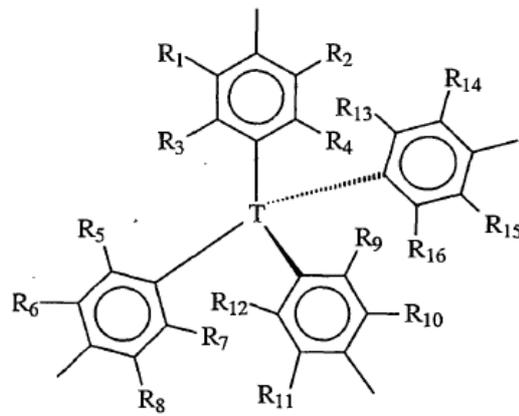




VIII



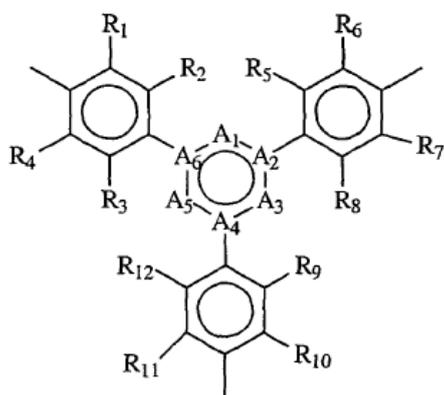
IX



X

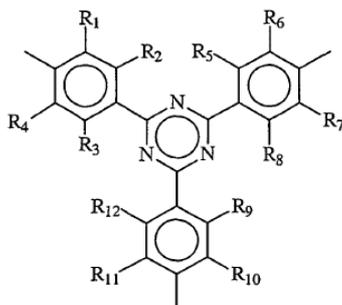
5 en las cuales R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅, y R₁₆ son cada uno independientemente H, alquilo, OH, alcoxi, grupos que contienen azufre (v.g. tioalcoxi), grupos que contienen silicio, halógeno, nitro, amino, ciano, grupos que contienen boro, grupos que contienen fósforo, ácidos carboxílicos, o ésteres y T es un átomo tetraédrico (v.g., carbono, silicio, germanio, estaño) o un grupo o agrupación tetraédrico.

En otra variación de la invención, el grupo enlazador se describe por la Fórmula XI:

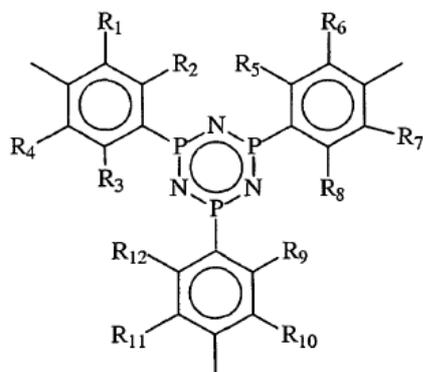


XI

- 5 en la cual A₁, A₂, A₃, A₄, A₅ y A₆ están cada uno independientemente ausentes o son cualquier átomo o grupo capaz de formar una estructura de anillo "sable" y R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁ y R₁₂ son cada uno independientemente H, alquilo, OH, alcoxi, grupos que contienen azufre (v.g. tioalcoxi), grupos que contienen silicio, halógeno, nitro, amino, ciano, grupos que contienen boro, grupos que contienen fósforo, ácidos carboxílicos, o ésteres. Ejemplos específicos de Fórmula VIII se proporcionan para las Fórmulas XII y XIII y sales de amonio de los grupos enlazadores de Fórmulas XII y XIII:



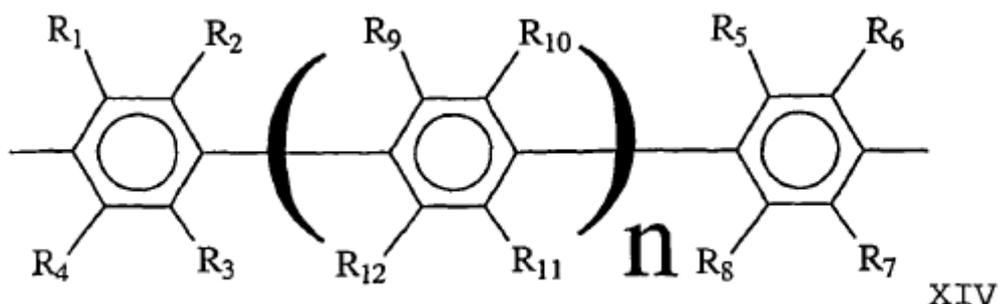
XII



XIII

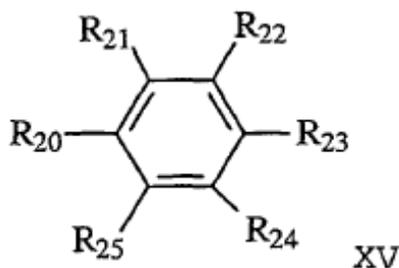
- 10 en las cuales R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁ y R₁₂, son cada uno independientemente H, alquilo, OH, alcoxi, grupos que contienen azufre (v.g. tioalcoxi), grupos que contienen silicio, halógeno, nitro, amino, ciano, grupos que contienen boro, grupos que contienen fósforo, ácidos carboxílicos, o ésteres.

En otra variación adicional de la invención, el grupo enlazador se describe por la Fórmula XIV:



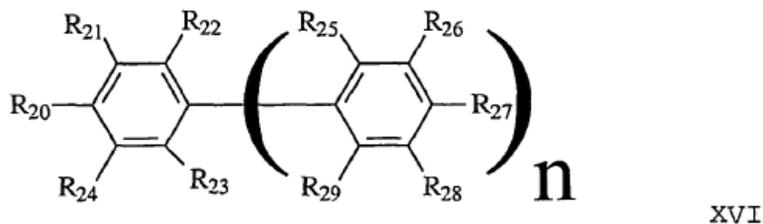
en la cual R_1 a R_{12} son cada uno independientemente H, alquilo, OH, alcoxi, grupos que contienen azufre (v.g. tioalcoxi), grupos que contienen silicio, halógeno, nitro, amino, ciano, grupos que contienen boro, grupos que contienen fósforo, ácidos carboxílicos, o ésteres; y n es un número entero mayor que o igual a 1.

- 5 En otra realización adicional de la invención, una porción de la pluralidad de grupos enlazadores comprenden un grupo enlazador que forma un primer enlace con una primera agrupación que contiene boro y un segundo enlace con una segunda agrupación que contiene boro de tal modo que el ángulo entre el primer enlace y el segundo enlace es menor que 180 grados. Ejemplos de tales grupos enlazadores incluyen grupos enlazadores descritos por la Fórmula XV:



- 10 en la cual R_{20} , R_{21} , R_{22} , R_{23} , R_{24} , y R_{25} son cada uno independientemente H, alquilo, OH, alcoxi, grupos que contienen azufre (v.g. tioalcoxi), grupos que contienen silicio, halógeno, nitro, amino, ciano, grupos que contienen boro, grupos que contienen fósforo, ácidos carboxílicos, ésteres, o una unión con un miembro de la pluralidad de agrupaciones que contienen boro. Esta variación se caracteriza adicionalmente por la condición de que al menos dos grupos de R_1 - R_6 son enlaces a dos miembros distintos de la pluralidad de agrupaciones que contienen boro de tal modo que el ángulo entre estas uniones es menor que 180°.
- 15

Otro ejemplo de tales grupos enlazadores se describe por la Fórmula XVI:



- 20 en la cual R_{20} a R_{29} son cada uno independientemente H, alquilo, OH, alcoxi, grupos que contienen azufre (v.g. tioalcoxi), grupos que contienen silicio, halógeno, nitro, amino, ciano, grupos que contienen boro, grupos que contienen fósforo, ácidos carboxílicos, ésteres, o una unión con un miembro de la pluralidad de agrupaciones que contienen boro. Esta variación se caracteriza adicionalmente con la salvedad de que al menos dos grupos de R_1 - R_{10} son enlaces a dos miembros distintos de la pluralidad de agrupaciones que contienen boro de tal modo que el ángulo entre estas uniones es menor que 180°.

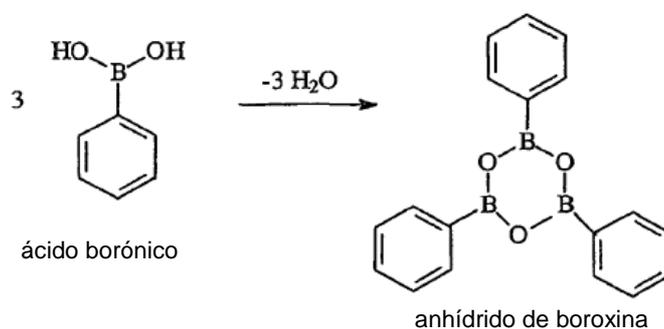
- 25 Las estructuras o poliedros orgánicos de la invención enlazados covalentemente comprenden opcionalmente además una especie química huésped. Una especie química huésped de este tipo puede aumentar la superficie específica de las redes orgánicas enlazadas covalentemente. De manera análoga, las redes orgánicas de la invención enlazadas covalentemente comprenden además una especie química adsorbida. Tales especies químicas adsorbidas incluyen por ejemplo amoníaco, dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrógeno, aminas, metano, oxígeno, argón, nitrógeno, tintes orgánicos, moléculas orgánicas policíclicas, iones metálicos, agrupaciones inorgánicas, agrupaciones organometálicas, y combinaciones de las mismas.
- 30

La invención describe también un método para formación de las estructuras y poliedros orgánicos enlazados covalentemente expuestos anteriormente. En una variación, el método utiliza un monómero que se condensa en materiales cristalinos extendidos seleccionados. Tales monómeros tienen típicamente uno o más grupos de ácido borónico que permiten la auto-condensación del monómero. El producto cristalino puede ser policristalino o un cristal simple.

5 En un ejemplo de esta variación, la reversibilidad de la formación y escisión del anillo de boroxina hace que este sistema sea atractivo para formación de cristales simples. En general, el monómero será un ácido borónico o derivado de éster borónico multitópico. Por ejemplo, la condensación de derivados multitópicos de ácido borónico y ésteres borónicos forma materiales orgánicos porosos, semicristalinos a cristalinos con altas superficies específicas. En otra variación, polialcoholes aromáticos y compuestos que tienen uno o más grupos de ácido borónico (ácidos poliborónicos) se hacen reaccionar juntos para formar las estructuras orgánicas covalentes o poliedros de la invención.

De acuerdo con los métodos descritos, se condensan ácidos fenileno-bisborónicos para formar compuestos cristalinos microporosos que tienen una superficie elevada.

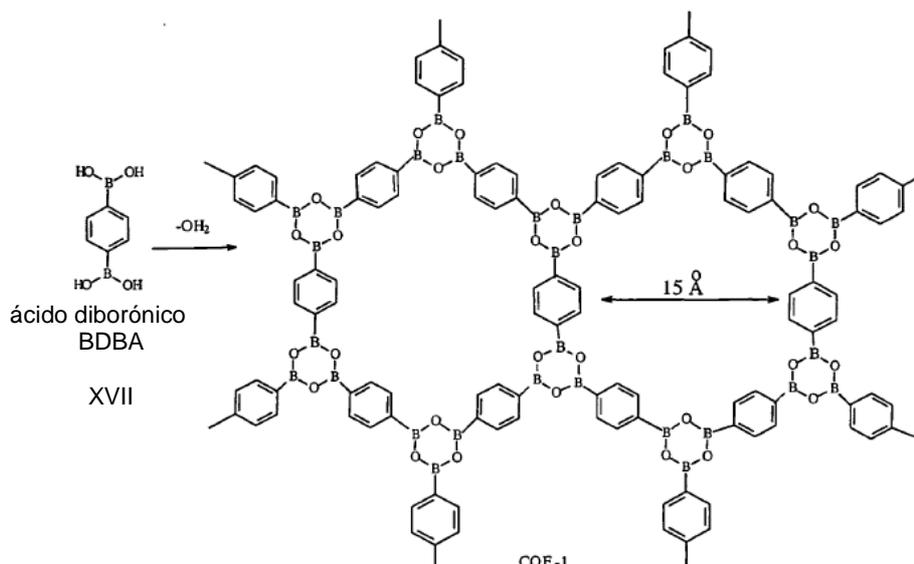
Se ha publicado que en la estructura de la trifenilboroxina se ha encontrado que los anillos centrales B_3O_3 son prácticamente planos, y los grupos fenilo son prácticamente coplanares con el anillo de boroxina (Esquema 1):



15

Esquema 1

En una variación del método descrito, la técnica anterior se extiende por deshidratación del compuesto descrito por la Fórmula XVII para formar COF-1 como se representa en el Esquema 2.



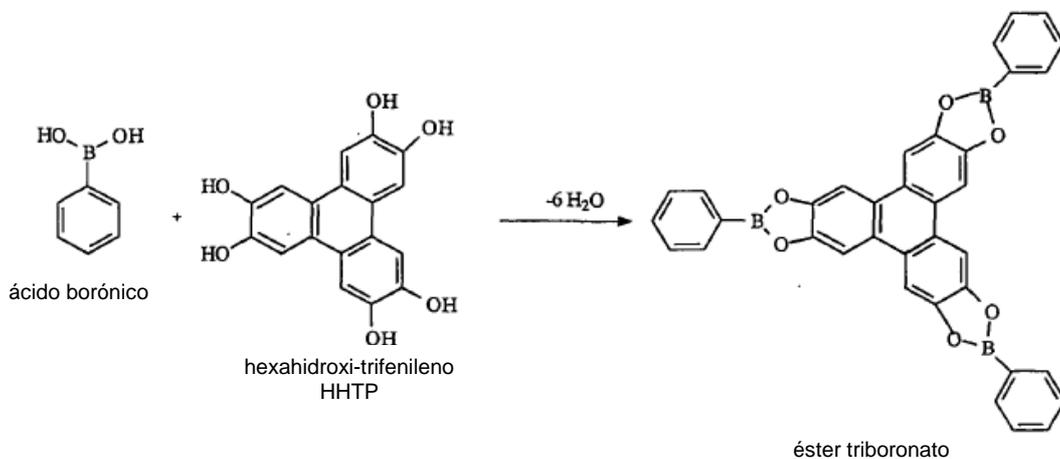
20

Esquema 2

Los anillos aromáticos tanto de los materiales de partida como de los productos del Esquema 1 están sustituidos opcionalmente con alquilo, OH, alcoxi, grupos que contienen azufre (v.g. tioalcoxi), grupos que contienen silicio, halógeno, nitro, amino, ciano, grupos que contienen boro, grupos que contienen fósforo, ácidos carboxílicos o ésteres.

25

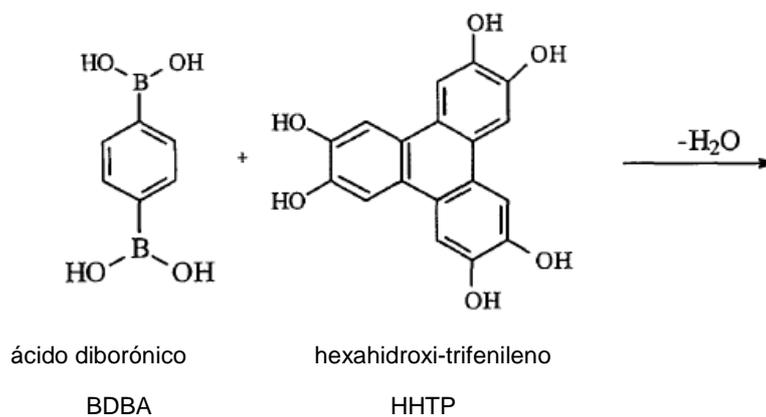
Las reacciones de los Esquemas 1 y 2 se entienden por los Esquemas 3 y 4. De acuerdo con el Esquema 3, la reacción de deshidratación entre el ácido fenilborónico y 2,3,6,7,10,11-hexahidroxitriifenileno ("HHTP"), un bloque de construcción trigonal, proporciona un nuevo anillo BO_2C_2 de 5 miembros:

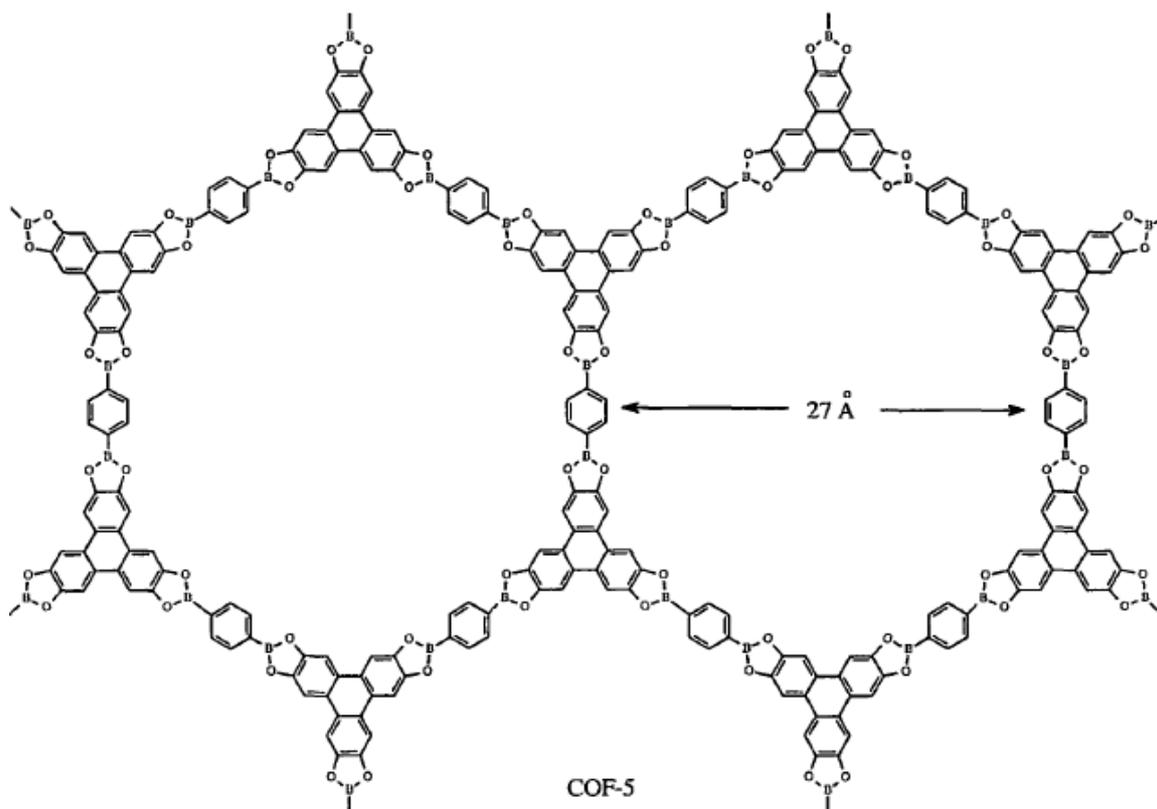


5

Esquema 3

El Esquema 4 proporciona una reacción para una estructura de hoja co-planar extendida sustancialmente ("COF-5").

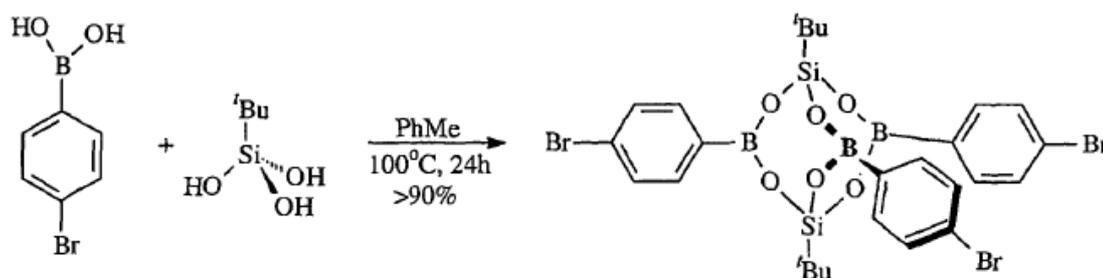




Esquema 4

Los anillos aromáticos tanto los materiales de partida como de los productos del Esquema 4 están sustituidos opcionalmente con alquilo, OH, alcoxi, grupos que contienen azufre (v.g. tioalcoxi), grupos que contienen silicio, halógeno, nitro, amino, ciano, grupos que contienen boro, grupos que contienen fósforo, ácidos carboxílicos o ésteres.

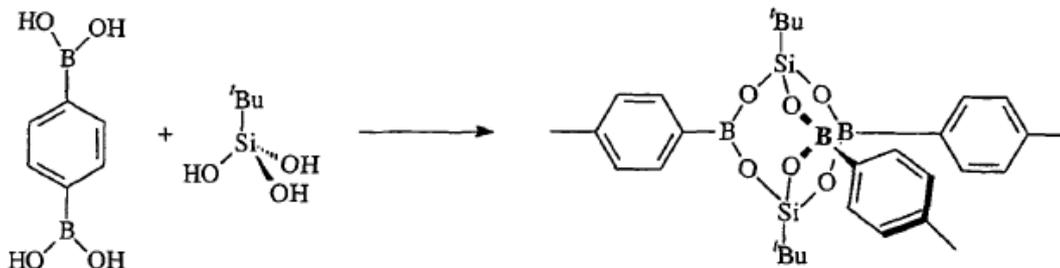
Es sabido que la condensación directa de los ácidos borónicos con *tert*-butilsilanotriol ("TBST") en disolventes aromáticos con eliminación azeotrópica de agua forma compuestos del tipo de jaula de borosilicato, específicamente una agrupación biprismática trigonal protegida terminalmente con Si que puede considerarse como un SBU plano trigonal. El TBST está aceptado como el reactivo óptimo para esta química de co-condensación, dado que el grupo voluminoso *tert*-butilo de TBST inhibe cinéticamente su auto-condensación para formar polisilsesquioxanos densos y amorfos. Adicionalmente, la reacción de los organotriclorosilanos (v.g. RSiCl_3) con ácidos borónicos es otra ruta para el acceso a COFs de borosilicato donde el sub-producto será HCl en lugar de H_2O . Esta estrategia puede ser más ventajosa dado que pueden añadirse fácilmente ácidos/bases para controlar las velocidades de reacción facilitando con ello la nucleación de las fases COF cristalinas. El Esquema 5 proporciona la ecuación para una reacción conocida que produce agrupaciones discretas de organoborosilicato.



Esquema 5

La extensión de la metodología de reacción en el Esquema 5 a la co-condensación con ácidos borónicos politópicos proporciona una nueva estrategia para producir COFs conectados en posición 3 como los arriba descritos por formación de anillos de boroxina. A partir de los datos estructurales del compuesto borosilicato discreto ilustrado anteriormente, los anillos fenilo adoptan una conformación co-planar con el plano de BO_2 por la vía de la unión

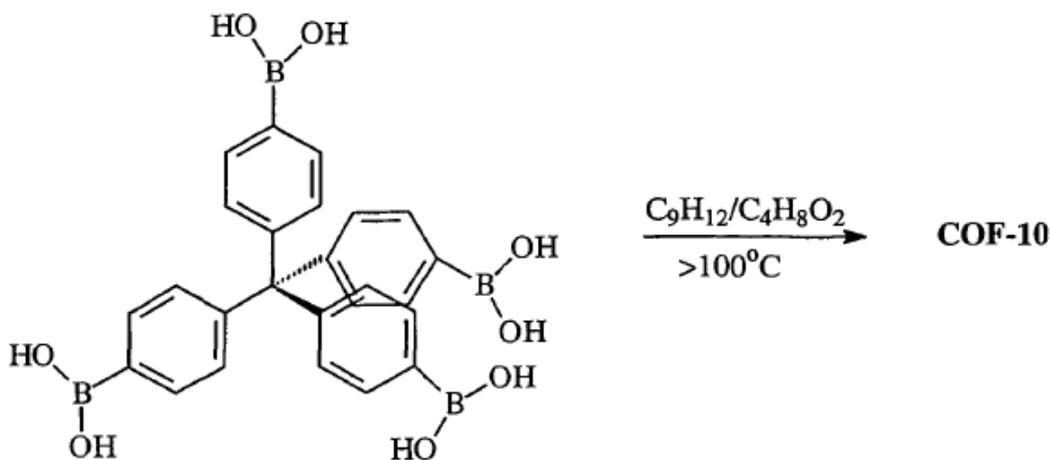
- intramolecular de hidrógeno mencionada anteriormente. Así, una vez más, la racionalización proporcionada anteriormente para la topología de las estructuras COF esperadas arriba descritas se extiende en este caso para las COFs de borosilicato. El trabajo inicial apunta a una estabilidad mejorada frente a la hidrólisis en comparación con las COFs de boroxina y los ésteres boronato, una propiedad impartida quizás por la protección estérica del grupo graso *tert*-butilo que protege la SBU. Las reacciones en disolventes aromáticos (v.g. tolueno), como las utilizadas para compuestos discretos, representan un punto de partida lógico para la síntesis de COF. El Esquema 6 proporciona un ejemplo de la reacción de BDBA con TBST para formar una hoja de 3 conexiones.



Esquema 6

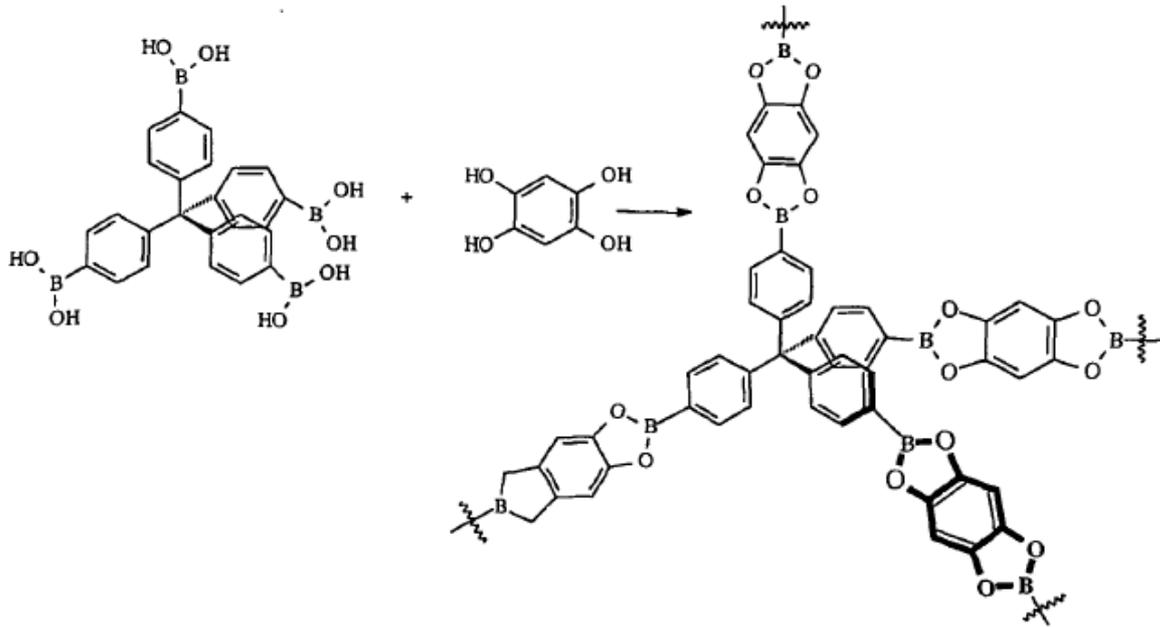
- 10 De una manera análoga a la arriba indicada, los anillos aromáticos tanto de los materiales de partida como de los productos del Esquema 6 están sustituidos opcionalmente con grupos alquilo, OH, alcoxi, grupos que contienen azufre (v.g. tioalcoxi), grupos que contienen silicio, halógeno, nitro, amino, ciano, grupos que contienen boro, grupos que contienen fósforo, ácidos carboxílicos, o ésteres.

- 15 Con referencia al Esquema 7, la auto-condensación de tetraquis[fenil-4-boril(dihidroxi)]metano (TPBM) conduce al aislamiento de COFs conectados en 4,3 (designados como "COF-10") por formación de anillos boroxina. Los anillos aromáticos del TPBM del Esquema 7 (junto con los anillos correspondientes en el producto) están sustituidos opcionalmente con alquilo, OH, alcoxi, grupos que contienen azufre, (v.g. tioalcoxi), grupos que contienen silicio, halógeno, nitro, amino, ciano, grupos que contienen boro, grupos que contienen fósforo, ácidos carboxílicos, o ésteres.



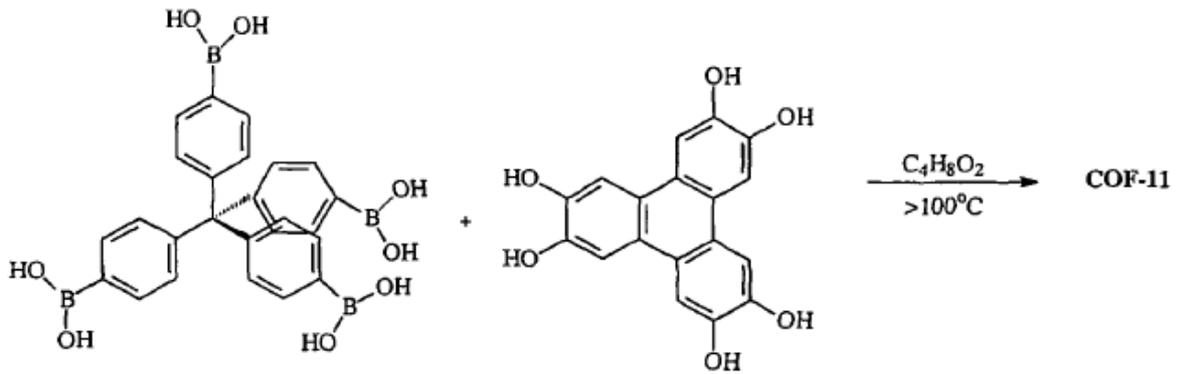
Esquema 7

- 20 Con referencia al Esquema 8, se ilustra la co-condensación de TPBM con 1,2,4,5-tetrahidroxibenceno (THB) para formar una estructura de diamante expandido. En esta reacción, THB funciona como un enlace lineal que se encuentra en posición co-planar con los anillos fenilo de TPBM en el producto COF. Una vez más, cada uno de los anillos aromáticos en TPBM y THB están sustituidos opcionalmente con alquilo, OH, alcoxi, grupos que contienen azufre (v.g. tioalcoxi), grupos que contienen silicio, halógeno, nitro, amino, ciano, grupos que contienen boro, grupos que contienen fósforo, ácidos carboxílicos, o ésteres.



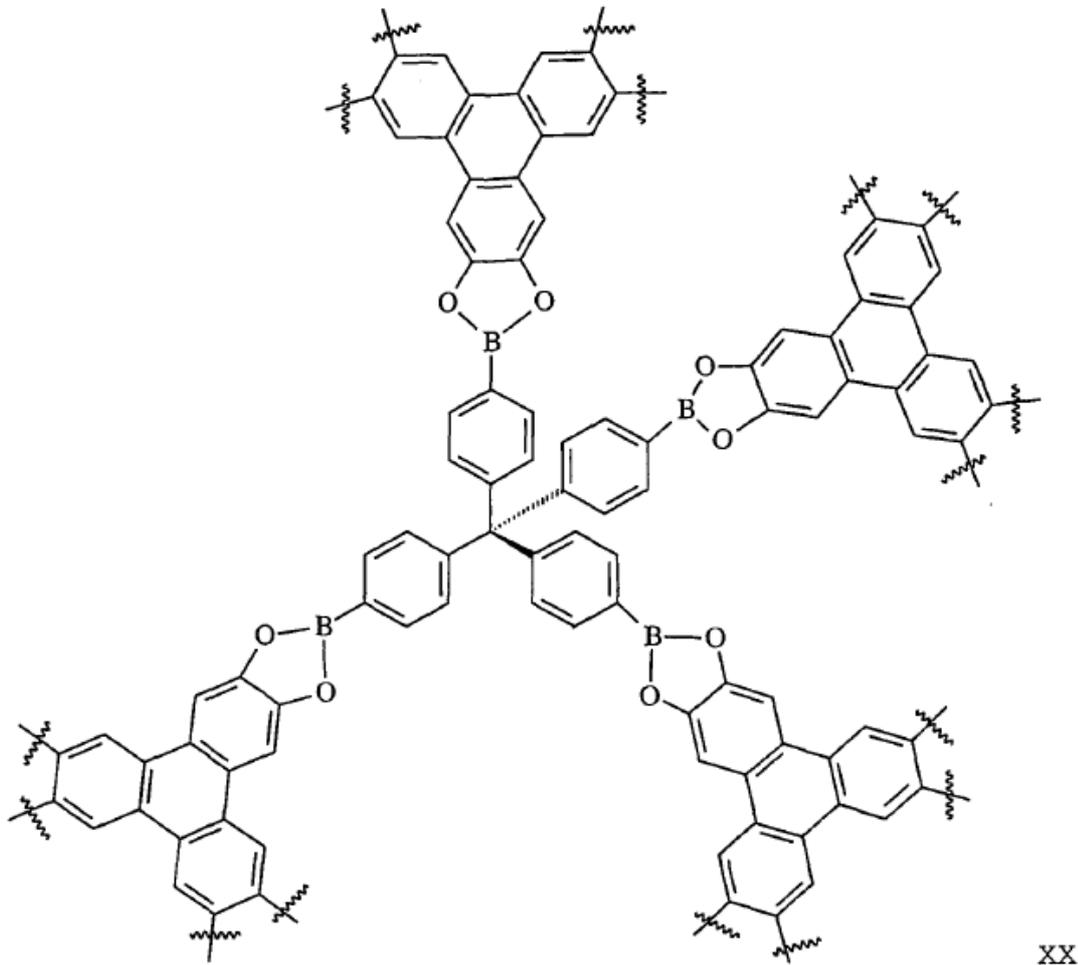
Esquema 8

5 Análogamente, con referencia al Esquema 9, la reacción de hexahidroxitriifenileno ("HHTP") con TPBM proporciona una ruta para sintetizar un COF designado como COF-11:



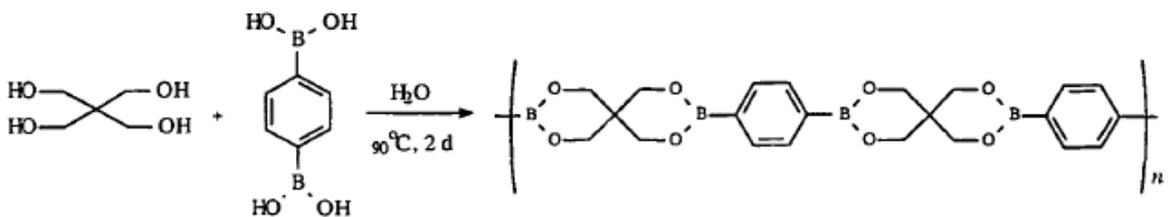
Esquema 9

COF-11 incluye restos que tienen la Fórmula XX:



XX

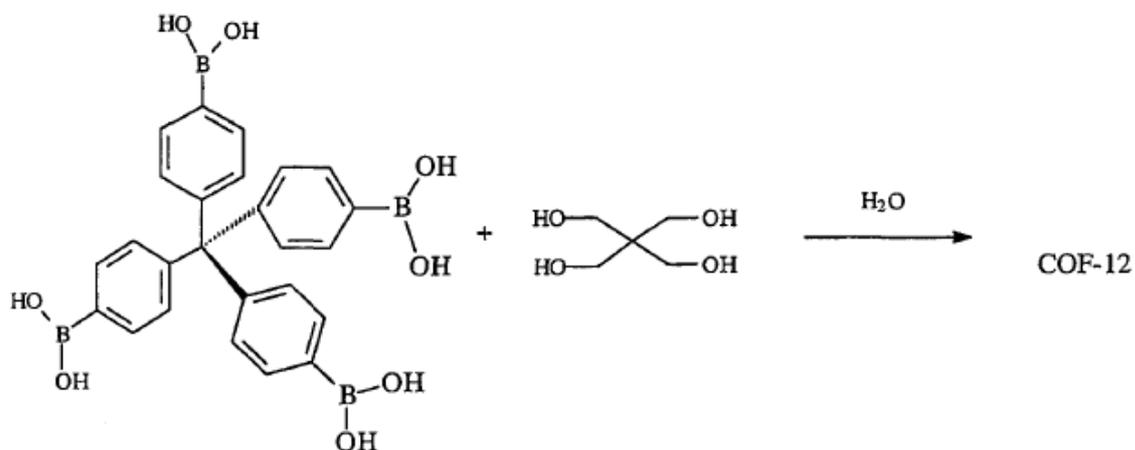
Con referencia al Esquema 10, se proporciona la formación de polímeros cristalinos 1D a partir de la reacción de BDBA con pentaeritritol. Los productos de esta reacción son excepcionalmente estables, y se sintetizan de hecho
 5 óptimamente en agua. Se cree que la presencia de un anillo estable de 6 miembros en el producto imparte esta estabilidad. Además, el pentaeritritol no sirve como enlace lineal, es decir, el mismo conectará grupos de ácido borónico en un ángulo de -145° . El Esquema 10 proporciona la co-condensación de pentaeritritol con BDBA:



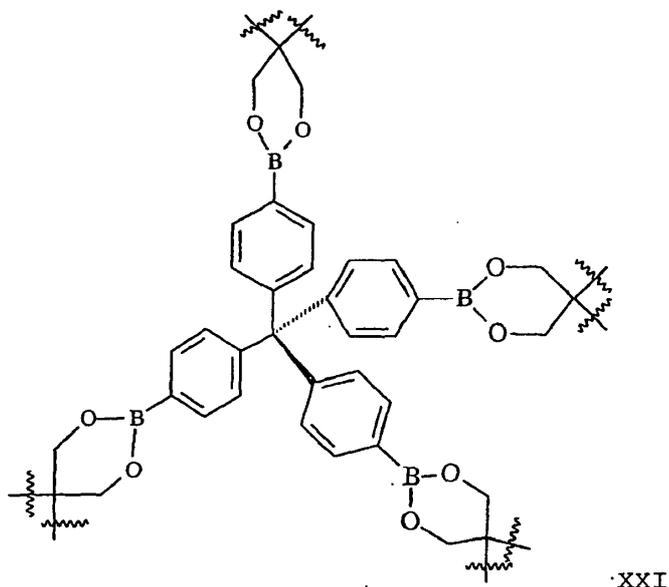
Esquema 10

10 Análogamente, el Esquema 11 ilustra la co-condensación de TPBM con pentaeritritol para producir una red orgánica enlazada covalentemente designada COF-12. COF-12 incluye restos que tienen la Fórmula XXI. Una vez más, cada uno de los anillos aromáticos en los Esquemas 10 y 11 están sustituidos opcionalmente con alquilo, OH, alcoxi, grupos que contienen azufre (v.g. tioalcoxi), grupos que contienen silicio, halógeno, nitro, amino, ciano, grupos que contienen boro, grupos que contienen fósforo, ácidos carboxílicos, o ésteres.

15

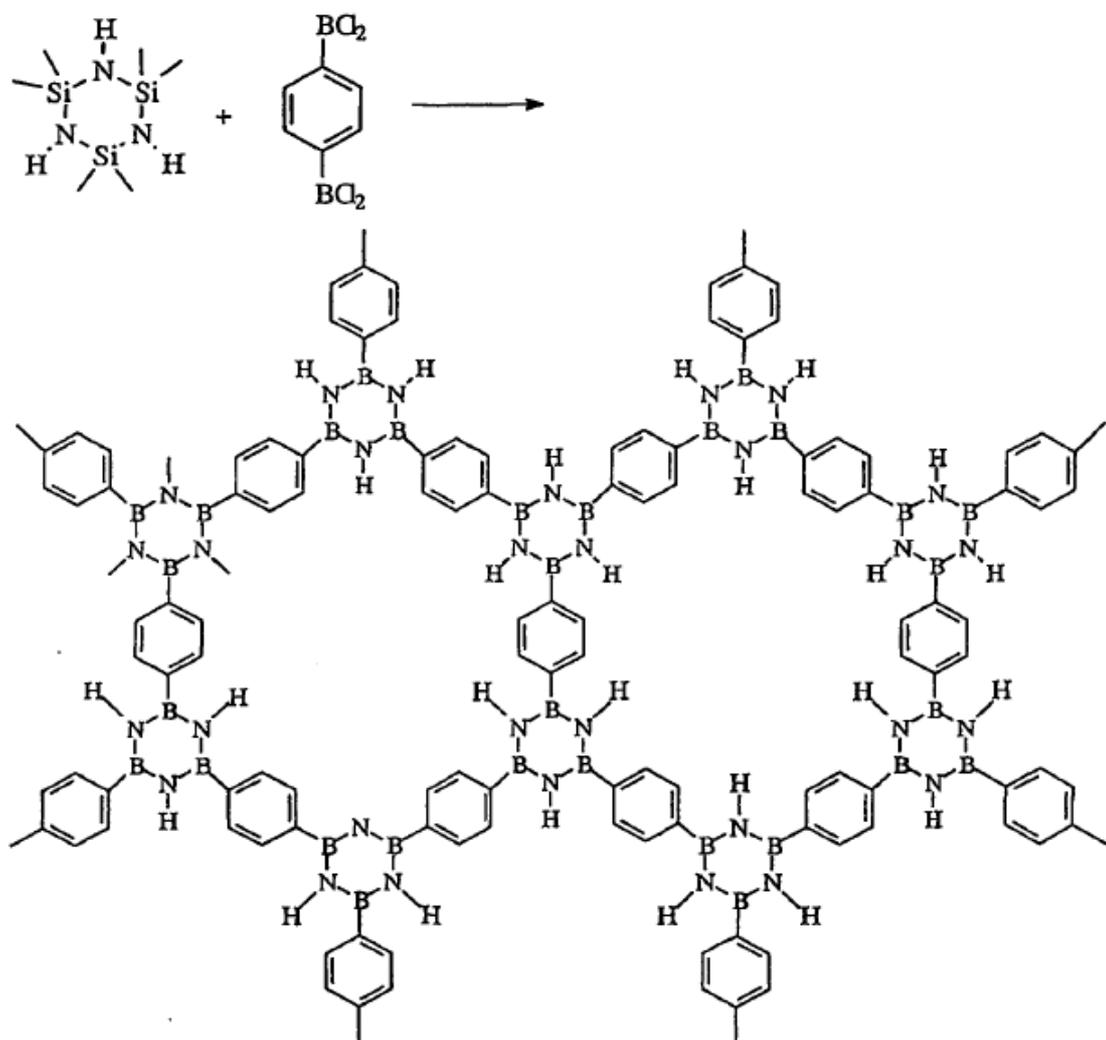


Esquema 11



XXI

- 5 En otra variación del método descrito, se extiende la conocida reacción de los derivados orgánicos de dicloruro de boro con ácido borónico y con aminas sililadas para producir borazinas. La extensión de esta metodología para conseguir COFs de borazina proporciona materiales estables debido a la aromaticidad del anillo de borazina. Los bloques de construcción de organo-dicloruro de boro pueden ser convenientes cuando se utiliza química simple y de alto rendimiento por la vía de bloques de construcción de ácido borónico. Reactivos amínicos están disponibles comercialmente. Una característica atractiva de las COFs de borazina son los puntos de derivatización fáciles proporcionados por la amplia disponibilidad de grupos R para reactivos amínicos. Estas reacciones se efectúan normalmente en disolventes orgánicos apolares a diversas temperaturas.
- 10



Esquema 12

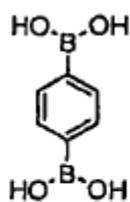
Una vez más, cada uno de los anillos aromáticos en el Esquema 12 está sustituido opcionalmente con alquilo, OH, alcoxi, grupos que contienen azufre (v.g. tioalcoxi), grupos que contienen silicio, halógeno, nitro, amino, ciano, grupos que contienen boro, grupos que contienen fósforo, ácidos carboxílicos, o ésteres.

Los ejemplos no limitantes siguientes ilustran las diversas realizaciones de la presente invención.

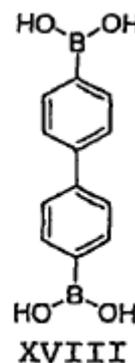
I. Síntesis de estructuras orgánicas enlazadas covalentemente

Los materiales de partida de ácido bisborónico utilizados en los métodos descritos están disponibles comercialmente, o se pueden sintetizar fácilmente. Además, el enfoque de síntesis de la invención puede extenderse a una diversidad de ácidos y ésteres borónicos con dos o más funcionalidades. Los anillos boroxina, por ejemplo, actúan como unidades de construcción trigonales y los grupos enlazadores orgánicos, con dos o más puntos de unión, sirven para enlazar éstos en una red. Ejemplos de grupos enlazadores adecuados se han expuesto anteriormente, y pueden derivarse de ácidos y ésteres borónicos aromáticos, alifáticos, multitópicos y sustituidos. El uso de un despliegue diverso de grupos enlazadores permite la formación de materiales diseñados específicamente de diferentes arquitecturas moleculares.

El análisis termogravimétrico (TGA) de los materiales de partida de ácido borónico reveló que la pérdida de peso observada está de acuerdo con la cantidad calculada de agua producida después de la formación del anillo de boroxina. Este valor es 21,52% en peso (21,72 calculado) para XVII, y 14,10% en peso (14,89 calculado) para XVIII.



XVII



XVIII

Se han explorado varios métodos de conseguir la estructura orgánica extendida deseada por la homo-polimerización de XVII, y se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Caracterización de polimerizaciones de ácidos 1,4-fenilenobisborónicos

Método	PXRD (Å) <1 Å = 0,1 nm>	Activación	Sorción de N ₂ (77 K)
Estado sólido	Amorfo	como resulta de la síntesis	no poroso
DMF	12,1, 10,3, 8,6, 7,4, 6,0	como resulta de la síntesis	no poroso
Tolueno	12,4, 10,9, y 7,5	---	---
THF	12,2 y 3,3	lavado con acetona	no poroso
Triglima	12,8 y 3,3	lavado con acetona	SA = 591 m ² /g

5

Ejemplo 1. Condensación de ácido 1,4-fenileno-bisborónico: homo-polimerización

a) Síntesis en estado sólido. Cuando se calienta el compuesto XVII a 238°C a vacío y 12,26 Pa (92 mtorr) durante un día, el polvo blanco resultante es amorfo por PXRD, y no poroso por sorción gravimétrica de nitrógeno a baja presión ($T = 77$ K). Esta falta de cristalinidad y accesibilidad de poros puede indicar la necesidad de una sustancia de relleno de espacios (v.g. disolvente) durante la síntesis alrededor de la cual puede formarse el producto deseado.

10

b) Síntesis basadas en disolvente. Una solución saturada del compuesto XVII en DMF se calienta a sequedad, y el material resultante de la síntesis es no poroso por sorción gravimétrica de nitrógeno a baja presión ($T = 77$ K). La falta de porosidad puede ser debida a moléculas de DMF fuertemente unidas a la estructura en el interior de los poros. Aunque métodos de activación tales como lavado con disolventes volátiles o evacuación bajo calentamiento moderado pueden conducir a materiales porosos, la difracción de rayos X en polvo indica que los materiales de este tipo son por regla general cristalinos.

15

Después de calentamiento de una solución de XVII en THF y triglima, o una suspensión de XVII en tolueno a 170°C durante 2,5 días, los polvos finos se filtran y se lavan con acetona. Los productos resultantes dan lugar a nuevos picos de ángulo bajo en los patrones de difracción de rayos X en polvo (Figura 1). Algo del material de partida queda en el caso de tolueno, en el cual el compuesto de Fórmula XVII no es totalmente soluble.

20

Ejemplo 2 - Síntesis alternativa de COF-1. Un tubo Pyrex que mide d.o. x d.i. = 10 x 8 mm² se carga con ácido 1,4-benceno-diborónico (BDDBA) (25 mg, 0,15 mmol, Aldrich) y 1 ml de una solución 1:1 v:v de mesitileno:dioxano. El tubo se congela instantáneamente a 77 K (baño LN₂), se evacúa a una presión interna de 20 Pa (150 mtorr) y se sella a la llama. Después del sellado, la longitud del tubo se reduce a 18 cm. La mixtura de reacción se calienta a 120°C durante 72 h, proporcionando un sólido blanco en el fondo del tubo que se aísla por filtración y se lava con acetona (30 ml). Rendimiento: 17 mg, 71% para (C₃H₂BO)₆·(C₉H₁₂)₁. Análisis, calculado para (C₃H₂BO)₆·(C₉H₁₂)₁: C, 63,79; H, 4,77. Encontrado: C, 56,76; H, 4,34. Después de eliminación del huésped S2: Análisis, calculado para C₃H₂BO: C, 55,56; H, 3,10. Encontrado: C, 51,26; H, 2,91. Observación: los compuestos orgánicos de boro dan típicamente valores de carbono más bajos en el microanálisis elemental debido a la formación de sub-productos de carburo de boro no combustibles.

25

30

Ejemplo 3 - Síntesis COF-5. Un tubo Pyrex que mide d.o. x d.i. = 10 x 8 mm² se carga con ácido 1,4-benceno-diborónico (BDBA) (25 mg, 0,15 mmol, Aldrich), 2,3,6,7,10,11-hexahidroxitriifenileno [(HHTP) 16 mg, 0,050 mmoles, TCI] y 1 ml de una solución 1:1 v:v de mesitileno:dioxano. El tubo se congela instantáneamente a 77 K (baño LN₂), se evacúa a una presión interna de 20 Pa (150 mtorr) y se sella a la llama. Después del sellado, la longitud del tubo se reduce a 18 cm. La mixtura de reacción se calienta a 100°C durante 72 h para proporcionar un polvo gris-púrpura que fluye libremente. Obsérvese que el color púrpura es debido a la oxidación de una pequeña fracción de HHTP que exhibe un coeficiente de extinción muy grande y está por tanto muy fuertemente coloreada. Este producto secundario llega a incorporarse en el interior de los poros impartiendo el color púrpura a la forma de COF-5 'como resulta de la síntesis'. Después de la eliminación del huésped (véanse los resultados de adsorción siguientes) se obtiene COF-5 como un sólido gris claro. Rendimiento: 15 mg, 73% para C₉H₄BO₂ después de la eliminación del huésped. Análisis, calculado para C₉H₄BO₂: C, 69,67; H, 2,60. Encontrado: C, 66,48; H, 2,81. Observación: los compuestos orgánicos de boro proporcionan típicamente valores reducidos de carbono en el microanálisis elemental debido a la formación de sub-productos de carburo de boro no combustibles. No se observa evidencia alguna de la formación de COF-1. Obsérvese que la reacción de BDBA solo a 100°C para formar COF-1 es lenta, y después de 168 h se obtiene COF-1 con sólo un rendimiento de 25%.

II. Análisis de adsorción

Activación de las muestras para medidas de la adsorción de gases. COF-1: Una muestra de 50 mg de COF-1 se calienta a 150°C bajo vacío dinámico durante 12 horas. La muestra se rellena con nitrógeno y se transfiere luego en atmósfera de aire a la vasija requerida para las medidas de adsorción de gas. **COF-5:** una muestra de 50 mg de COF-5 se pone en un vial de vidrio de 5 ml que se llena subsiguientemente con acetona de grado HPLC (Aldrich). Después de 2 horas de intercambio a la temperatura ambiente, la mayor parte de la fase de acetona ahora de color amarillo-púrpura se decanta y el vial se recarga con acetona. Después de 12 horas, se decanta de nuevo el disolvente y el sólido se lava con acetona (3 x 3 ml) y se deja secar al aire en un desecador (CaSO₄) durante 2 horas, después de lo cual se evacúa durante 12 horas bajo vacío dinámico a la temperatura ambiente. Después de la evacuación, la muestra se llena de nuevo con nitrógeno y se transfiere seguidamente en atmósfera de aire a la vasija requerida para las medidas de la adsorción de gas.

1. Experimentos de sorción para el Ejemplo 1

Se realizan medidas de sorción de gas a fin de medir el volumen accesible de poros de los materiales producidos. Las isothermas de sorción de gas con nitrógeno medidas para los productos obtenidos en estado sólido y en condiciones de síntesis con DMF o THF revelan el bajo volumen vacío accesible de estos materiales (Figura 2a). La isoterma medida para el producto producido en triglima, sin embargo, muestra que el mismo tiene una estructura rígida, y puede mantener su porosidad en ausencia de huéspedes. Una cantidad exacta del producto en triglima se introduce en el aparato de microbalanza y se evacúa a la temperatura ambiente hasta 0,133 Pa (10⁻³ torr), de acuerdo con un protocolo ya publicado. (Eddaoudi, M.; Li, H; Yaghi, O.M. J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 1391-1397). La isoterma de sorción de nitrógeno gaseoso revela un comportamiento reversible tipo I caracterizado por una meseta alcanzada a presión relativamente baja, que es indicativa de sorción en microporos monodispersos contenidos en una estructura robusta (Figura 2b).

La superficie específica aparente de Langmuir con nitrógeno para el producto en triglima se calcula que es 591 m²/g (P/P₀ = 0,102). PIMs comunicados recientemente tienen superficies específicas que oscilan entre 430 y 850 m²/g, pero se observa también una histéresis acusada a bajas presiones. Se ha observado la misma histéresis amplia que se extiende a lo largo de toda la región de presiones relativas de nitrógeno en otros materiales polímeros porosos estudiados tiempo atrás, que incluían polímeros de poli(óxido de fenileno). (Ilinitch, O.M.; Fenelonov, V.B.; Lapkin, A.A.; Okkel, L.G.; Terskikh, V.V.; Zamaraev, K.I. Microporous and Mesoporous Materials, 1999, 31, 97-110). La causa ha sido atribuida a hinchamiento (intercalación) de un sorbente microporoso por el sorbato o a la presencia de mesoporos accesibles únicamente a través de microporos. La importancia de la porosidad permanente (la carencia de deformación de la estructura en presencia y ausencia de especies huésped) en el interior de un material es crucial para mantener la eficiencia a lo largo de muchos ciclos de uso en aplicaciones futuras.

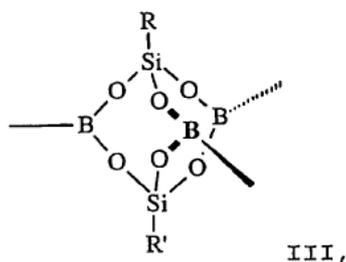
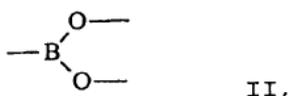
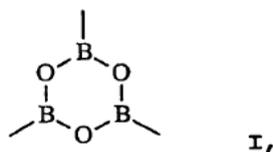
2. Experimentos de sorción para los Ejemplos 2 y 3

Con referencia a las Figuras 3, 4, 5 y 6, se miden volumétricamente las isothermas de adsorción de gas utilizando un analizador automático de adsorción Quantachrome Autosorb-1. Se utiliza un baño de nitrógeno líquido (77 K) para las isothermas de N₂, utilizándose un baño de argón (87 K) para las isothermas de Ar. Los datos de sorción en microporos utilizando CO₂ se recogen a 273 K (baño de hielo y agua). Los gases N₂, Ar, y CO₂ utilizados son de grado UHP. Para todos los diagramas de isothermas, se utilizan círculos llenos para los puntos de datos de adsorción y círculos vacíos para indicar los puntos de datos de desorción. Con referencia a las Figuras 7, 8, 9 y 10, se aplica el método BET para medida de las áreas superficiales específicas (A_s, m²/g). En general, las absorciones medidas a partir de las isothermas de Ar son ligeramente mayores que para N₂; sin embargo, en esta memoria se proporcionan los datos de N₂ más conservadores para superficies específicas y volúmenes de poros. Las absorciones mayores para Ar son debidas probablemente a su pequeño tamaño que permite que más átomos adsorbidos se fijen en sitios de adsorción en las estructuras que son demasiado pequeños para acomodar nitrógeno.

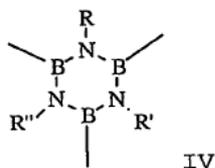
La estabilidad arquitectónica y la porosidad de COF-1 y COF-5 se confirman por medida de la adsorción de nitrógeno gaseoso del material exento de huéspedes. Una muestra de COF-1 tal como resulta de la síntesis se evacúa con una presión dinámica de 1,33 mPa (10^{-5} torr) de vacío y se calienta a 150°C durante 12 h para eliminar todos los huéspedes. Esta muestra se utiliza para medida de la isoterma de nitrógeno a 77 K desde 0 a 100 kPa (0-1 bar) (1 bar = P_0) que muestra una adsorción muy brusca a partir de $P/P_0 = 10^{-5}$ - 10^{-1} , una característica de identificación de un material microporoso (Fig. 3). Se aplica el modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET) a la isoterma entre $P/P_0 = 0,04 - 0,1$, dando como resultado una superficie específica aparente de SBET = $711 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$; el volumen de poros $V_p = 0,32 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ a $P/P_0 = 0,90$. Estos valores sobrepasan los de otros materiales estratificados que incluyen grafito ($10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), arcillas (10 - $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), y arcillas pilareadas (50 - $300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) y están comprendidos dentro del intervalo de las zeolitas más porosas y muchos carbonos porosos. A presiones más altas se produce un ligero aumento en la isoterma debido a la existencia de una pequeña población de mesoporos externos entre los cristalitas; esto no es infrecuente para partículas que tengan morfologías de laminillas. Se calcula que la superficie específica total es $711 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ con una contribución de microporos de $587 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (84%) y una contribución de mesoporos de $124 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (17%) a partir del análisis de diagramas t. Se utilizan isotermas de argón y dióxido de carbono a temperatura elevada recogidas en el mismo intervalo de presiones para ajustar los modelos de Densidad Funcional Teórica (DFT) que dan cuenta del comportamiento microscópico de las moléculas sorbidas. A partir de estos cálculos puede calcularse y se muestra una distribución muy fiable de tamaños de poro (Fig. 3, recuadro). Corroborando los resultados del análisis de diagramas t (Figura 11), la distribución está densamente poblada entre 0,6 y 1,2 nm (6 y 12 Å) coincidiendo con las dimensiones de microporos esperadas a partir de la estructura de COF-1, y la gama de 2,8 a 4,4 nm (28-44 Å) procede de los mesoporos interparticulares mencionados anteriormente. El volumen de poros acumulado ($0,34 \text{ m}^3\text{g}^{-1}$) y la superficie específica ($640 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) a partir de los cálculos DFT se comparan favorablemente con los valores determinados anteriormente. Es significativo que la isoterma para COF-1 es totalmente reversible y reproducible - una característica de materiales estables cuyas estructuras exhiben porosidad permanente. La isoterma de adsorción de nitrógeno de COF-5 se mide en las mismas condiciones que la de COF-1. La misma muestra una isoterma Tipo IV reversible característica de materiales mesoporosos (Fig. 4). Existen dos características notables en esta isoterma. La primera es una pendiente brusca observada para condensación de poros entre $P/P_0 = 0,11$ - $0,15$ causada por una distribución estrecha de mesoporos; esto está soportado por los cálculos de DFT con una anchura de poro de 2,7 nm (27 Å) que domina la distribución (Fig. 4, recuadro). En segundo lugar, la ausencia de histéresis durante la desorción es una característica común de los materiales que contienen mesoporos uni-dimensionales alineados hexagonalmente, con anchuras < 4 nm (40 Å). Es evidente también, por la distribución de tamaños de poro que el 23% de la superficie específica total puede atribuirse a adsorción en microporos. Dado que no se ha encontrado una fase de impurezas, se especula que el origen de la importante adsorción a baja presión procede de hojas orgánicas parcialmente desprendidas que crean grutas a lo largo de las paredes de los mesoporos en las cuales las moléculas de adsorbato se fijan más fuertemente. Se ha encontrado que la superficie específica BET de COF-5 es $1590 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, correspondiente a un volumen de mesoporos de $0,998 \text{ m}^3\text{g}^{-1}$, valores que son mayores del doble del consignado para materiales MCM-41 de 2,6 nm (26 Å) ($680 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $0,26 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) y exceden del de la superficie específica máxima publicada de $1300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para una sílice macroporosa ordenada.

REIVINDICACIONES

1. Una red orgánica enlazada covalentemente que comprende:
una pluralidad de agrupaciones que contienen boro seleccionadas del grupo constituido por:



5 y

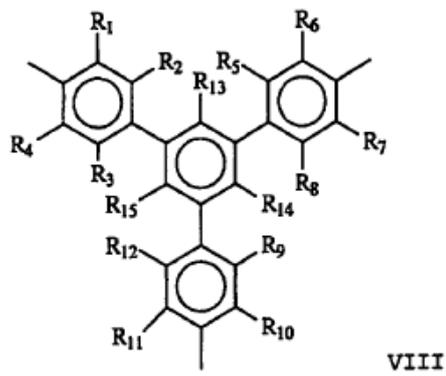
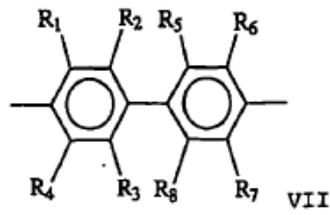
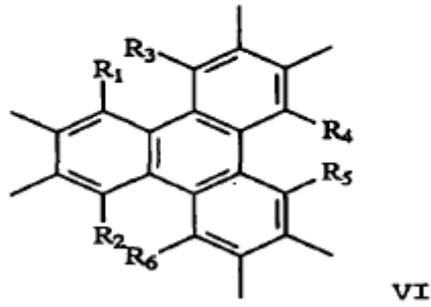
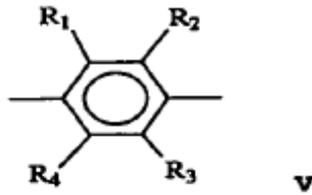


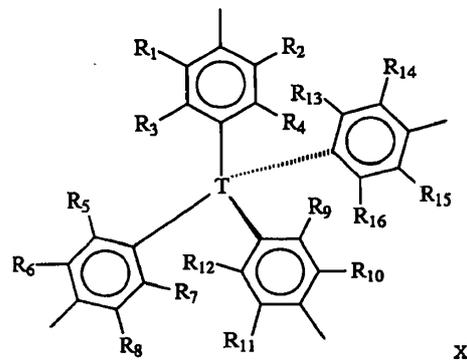
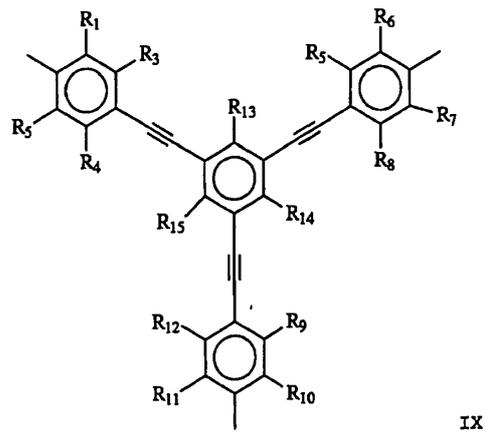
en donde R, R', y R'' son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo, arilo, o halógeno; y

- 10 una pluralidad de grupos enlazadores que unen unas a otras las agrupaciones que contienen boro, estando cada grupo enlazador unido a al menos dos miembros distintos de las agrupaciones que contienen boro, en donde el grupo enlazador incluye uno o más componente cíclicos seleccionados del grupo constituido por anillos aromáticos sustituidos o insustituidos, anillos heteroaromáticos sustituidos o insustituidos, anillos no aromáticos sustituidos o insustituidos, y anillos heterocíclicos no aromáticos sustituidos o insustituidos.

2. La red orgánica enlazada covalentemente de la reivindicación 1, en la cual la pluralidad de agrupaciones que contienen boro comprende al menos 10 agrupaciones que contienen boro.
- 15 3. La red orgánica enlazada covalentemente de la reivindicación 2, en la cual la pluralidad de agrupaciones que contienen boro comprende al menos 100 agrupaciones que contienen boro.
4. La red orgánica enlazada covalentemente de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la cual la pluralidad de agrupaciones que contienen boro y la pluralidad de grupos enlazadores están dispuestas para formar una estructura orgánica enlazada covalentemente o un poliedro orgánico enlazado covalentemente.
- 20 5. La red orgánica enlazada covalentemente de la reivindicación 4, en la cual la pluralidad de grupos enlazadores comprende al menos 10 grupos enlazadores.
6. La red orgánica enlazada covalentemente de la reivindicación 5, en la cual la pluralidad de grupos enlazadores comprende al menos 100 grupos enlazadores.
- 25 7. La red orgánica enlazada covalentemente de cualquiera de las reivindicaciones 4-6, en la cual la agrupación que contiene boro incluye una estructura descrita por la Fórmula $B_xQ_yC_z$ en la cual Q es oxígeno, azufre, nitrógeno, o fósforo; x e y son números enteros tales que la valencia de B se satisface, y z es un número entero de 0 a 6.

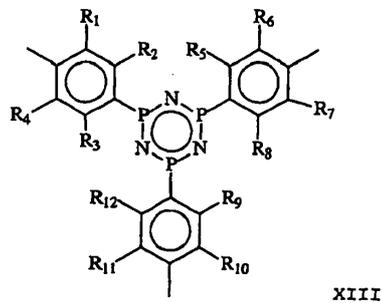
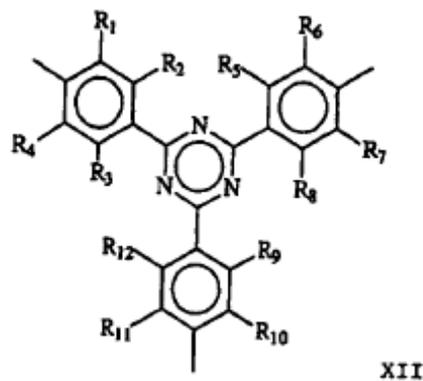
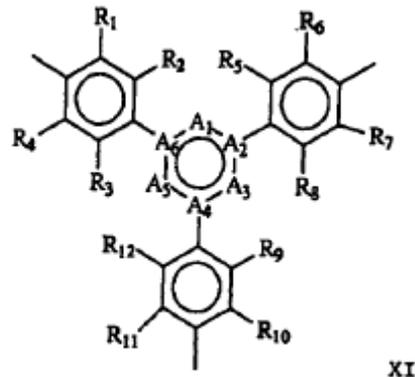
8. La red orgánica enlazada covalentemente de cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en la cual el grupo enlazador se describe por las Fórmulas V-X:





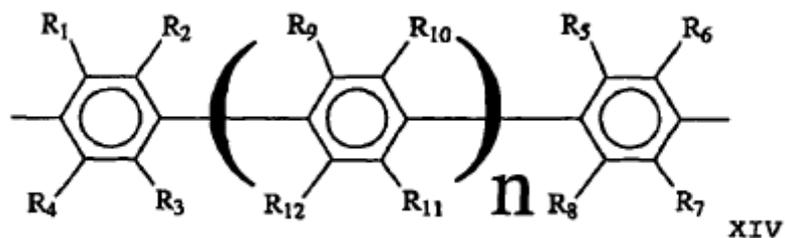
5 en las cuales R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅, y R₁₆ son cada uno independientemente H, alquilo, OH, alcoxi, grupos que contienen azufre (v.g. tioalcoxi), grupos que contienen silicio, halógeno, nitro, amino, ciano, grupos que contienen boro, grupos que contienen fósforo, ácidos carboxílicos, o ésteres y T es un átomo tetraédrico o un grupo o agrupación tetraédrico(a).

9. La red orgánica enlazada covalentemente de cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en la cual el grupo enlazador se describe por las Fórmulas XI-XIII:



5 en las cuales A₁, A₂, A₃, A₄, A₅ y A₆ están cada uno independientemente ausentes o son cualquier átomo o grupo capaz de formar una estructura de anillos "sable" y R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁ y R₁₂ son cada uno independientemente H, alquilo, OH, alcoxi, grupos que contienen azufre, grupos que contienen silicio, halógeno, nitro, amino, ciano, grupos que contienen boro, grupos que contienen fósforo, ácidos carboxílicos, o ésteres.

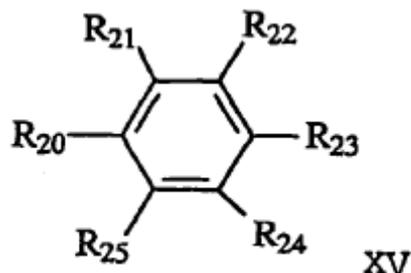
10. La red orgánica enlazada covalentemente de cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en la cual el grupo enlazador se describe por la Fórmula XIV:



en la cual R_1 a R_{12} son cada uno independientemente H, alquilo, OH, alcoxi, grupos que contienen azufre, grupos que contienen silicio, halógeno, nitro, amino, ciano, grupos que contienen boro, grupos que contienen fósforo, ácidos carboxílicos, o ésteres; y

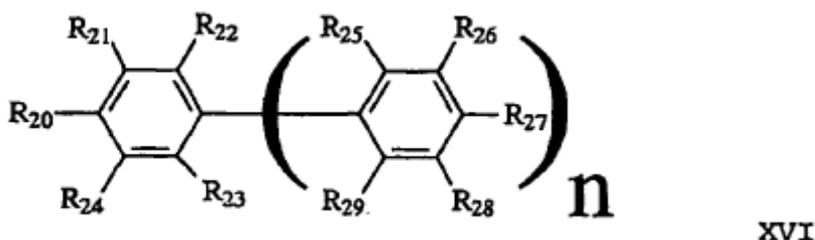
n es un número entero mayor que o igual a 1.

- 5 11. La red orgánica enlazada covalentemente de cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en la cual el grupo enlazador se describe por la Fórmula XV:



- 10 en la cual R_{20} , R_{21} , R_{22} , R_{23} , R_{24} , y R_{25} son cada uno independientemente H, alquilo, OH, alcoxi, grupos que contienen azufre, grupos que contienen silicio, halógeno, nitro, amino, ciano, grupos que contienen boro, grupos que contienen fósforo, ácidos carboxílicos, o ésteres, o un enlace con un miembro de la pluralidad de agrupaciones que contienen boro, con la salvedad de que al menos dos grupos de R_1 a R_6 son enlaces a dos miembros distintos de la pluralidad de agrupaciones que contienen boro de tal modo que los enlaces a los dos miembros distintos se encuentran en un ángulo menor que 180° .

- 15 12. La red orgánica enlazada covalentemente de cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en la cual el grupo enlazador se describe por la Fórmula XVI:



- 20 en la cual R_{20} a R_{29} son cada uno independientemente H, alquilo, OH, alcoxi, grupos que contienen azufre (v.g. tioalcoxi), grupos que contienen silicio, halógeno, nitro, amino, ciano, grupos que contienen boro, grupos que contienen fósforo, ácidos carboxílicos, o ésteres, o un enlace con un miembro de la pluralidad de agrupaciones que contienen boro, con la salvedad de que al menos dos grupos de R_1 a R_{10} son enlaces con dos miembros distintos de la pluralidad de agrupaciones que contienen boro de tal modo que los enlaces a los dos miembros distintos se encuentran en un ángulo menor que 180° .

- 25 13. La red orgánica enlazada covalentemente de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende adicionalmente una especie huésped.

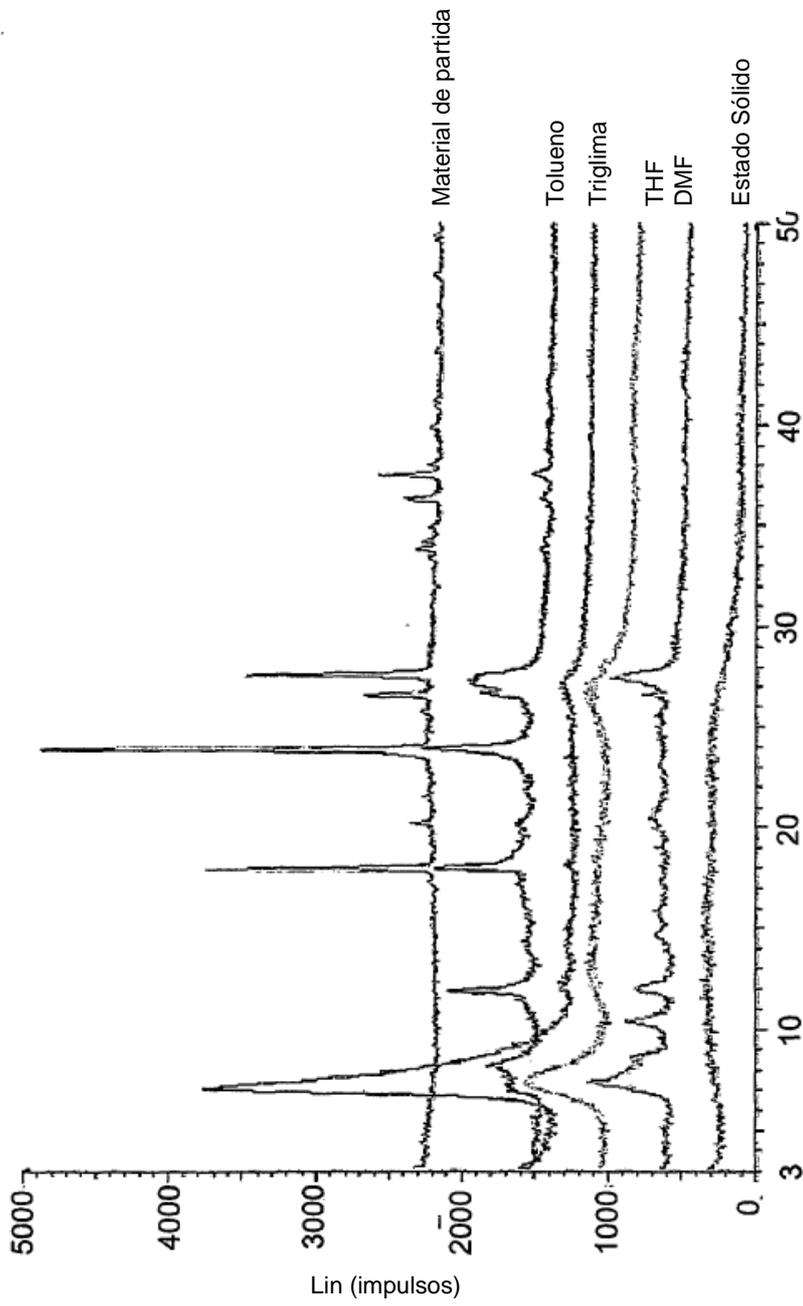
14. La red orgánica enlazada covalentemente de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende adicionalmente una especie química adsorbida.

- 30 15. La red orgánica enlazada covalentemente de la reivindicación 14, en la cual la especie química adsorbida se selecciona del grupo constituido por amoníaco, dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrógeno, aminas, meta-no, oxígeno, argón, nitrógeno, argón, tintes orgánicos, moléculas orgánicas policíclicas, y combinaciones de los mismos.

16. La red orgánica enlazada covalentemente de la reivindicación 4, en la cual la superficie específica es de aproximadamente 1 a aproximadamente $20.000 \text{ m}^2/\text{g}$.

17. La red orgánica enlazada covalentemente de la reivindicación 4, producida por el método que comprende:

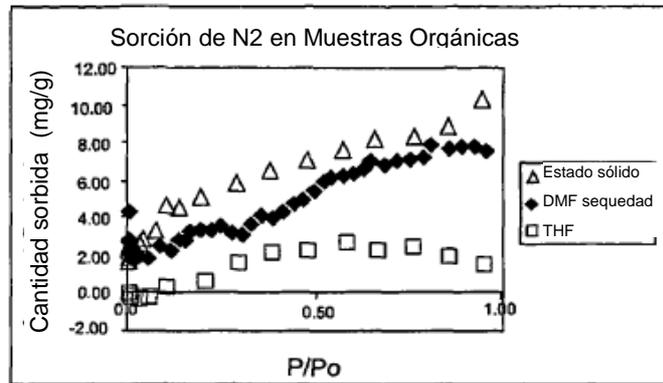
- 35 1) autocondensación de un monómero que tiene uno o más grupos de ácido borónico; o
2) reacción un polialcohol aromático con un compuesto que tiene grupos de poli(ácido borónico).



Escala 2-Theta

Figura 1. Patrones de difracción de rayos X en polvo de productos de polimerización

A.



B.

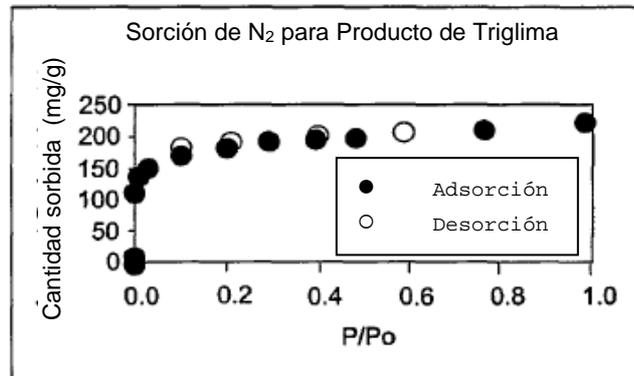


Figura 2. Isotherma de sorción de nitrógeno para (a) productos no porosos y (b) el producto formado a partir de solución en triglima

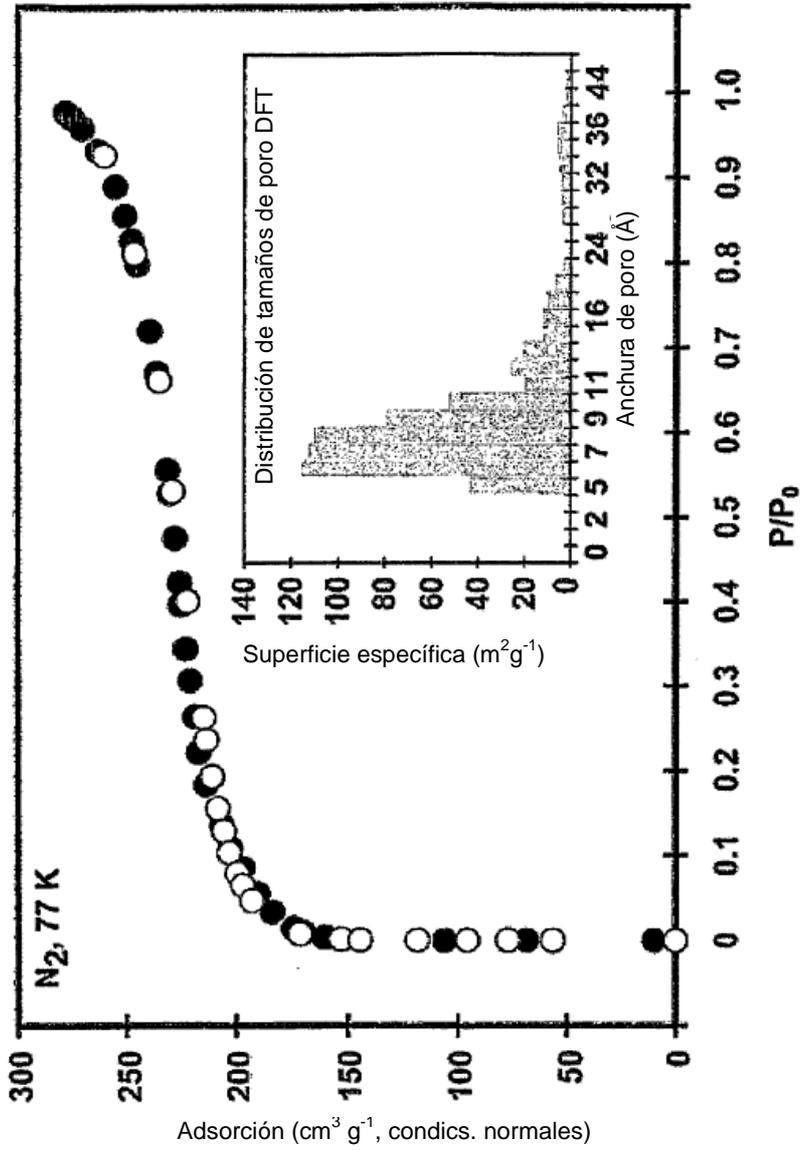


Figura 3. Isotermas de adsorción de nitrógeno gaseoso (imagen principal) para COF-1 medidas a 77 K con histogramas de tamaños de poro (recuadro insertado) calculados después de ajustar los modelos DFT a los datos de adsorción.

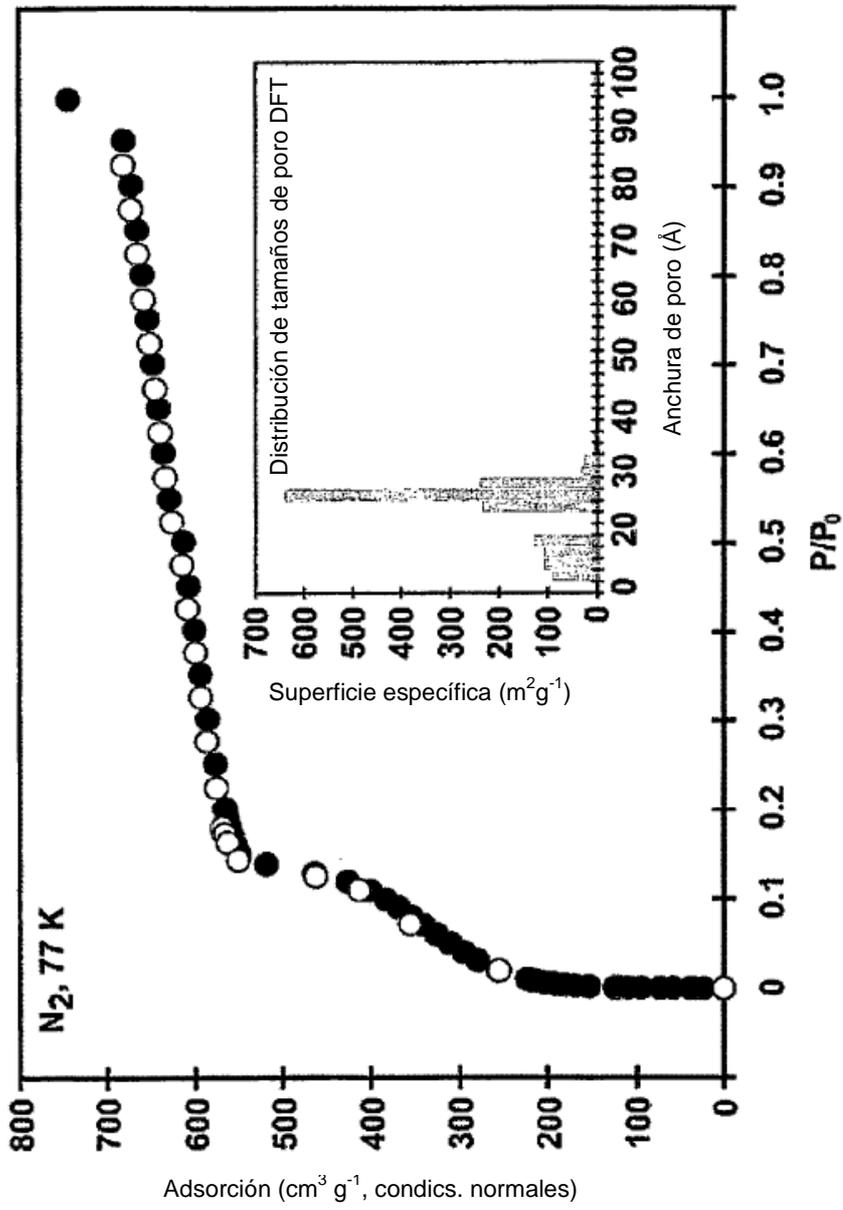


Figura 4. Isothermas de adsorción de nitrógeno gaseoso (imagen principal) para COF-5 medidas a 77 K con histogramas de tamaños de poro (recuadro insertado) calculados después de ajustar los modelos DFT a los datos de adsorción.

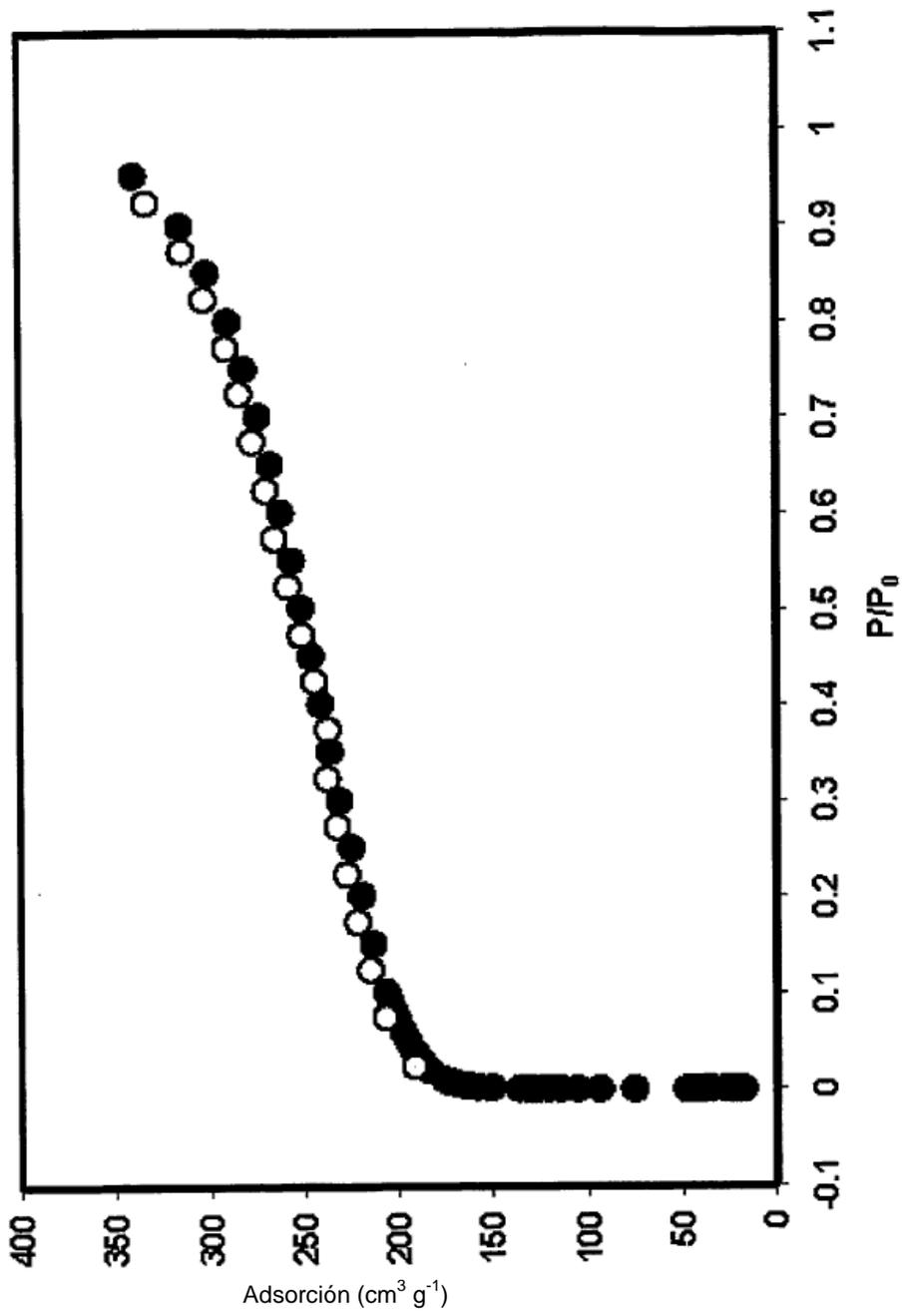


Figura 5. Isotherma de argón gaseoso para COF-1 medida a 87 K

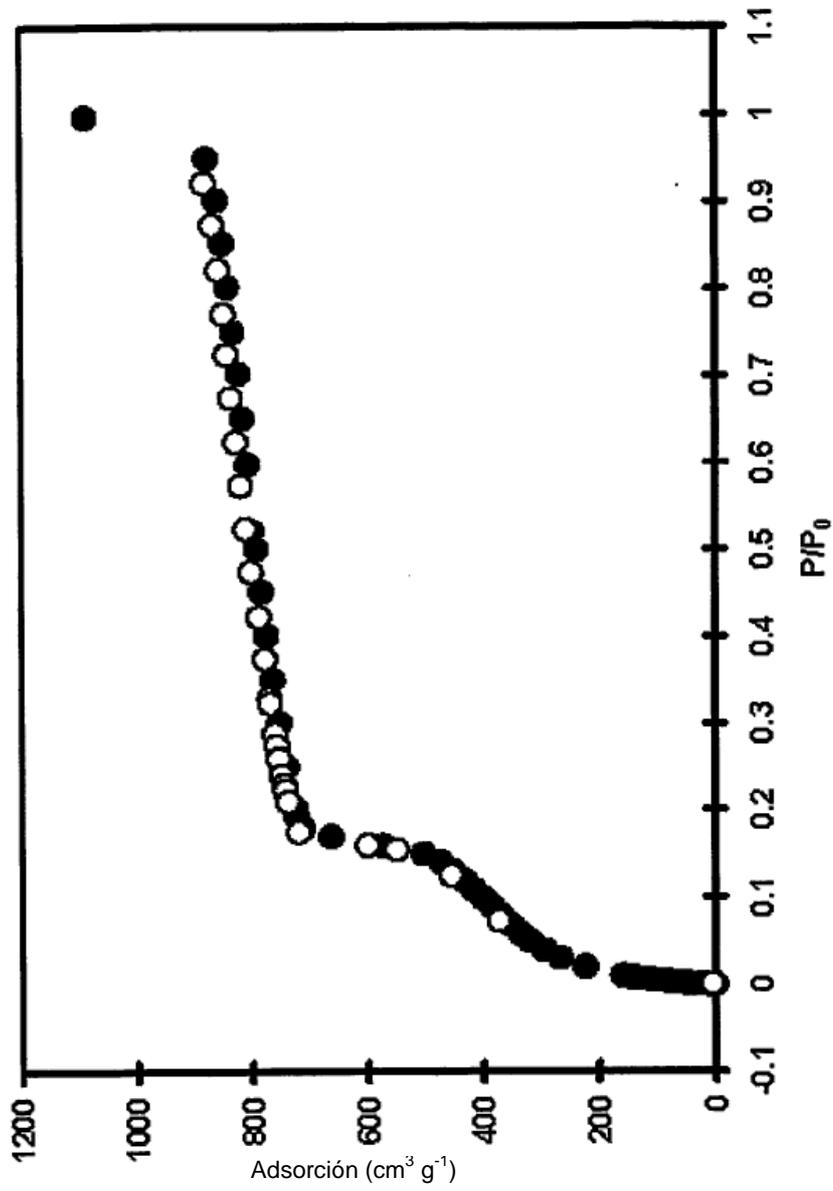


Figura 6. Isotherma de argón gaseoso para COF-5 medida a 87 K

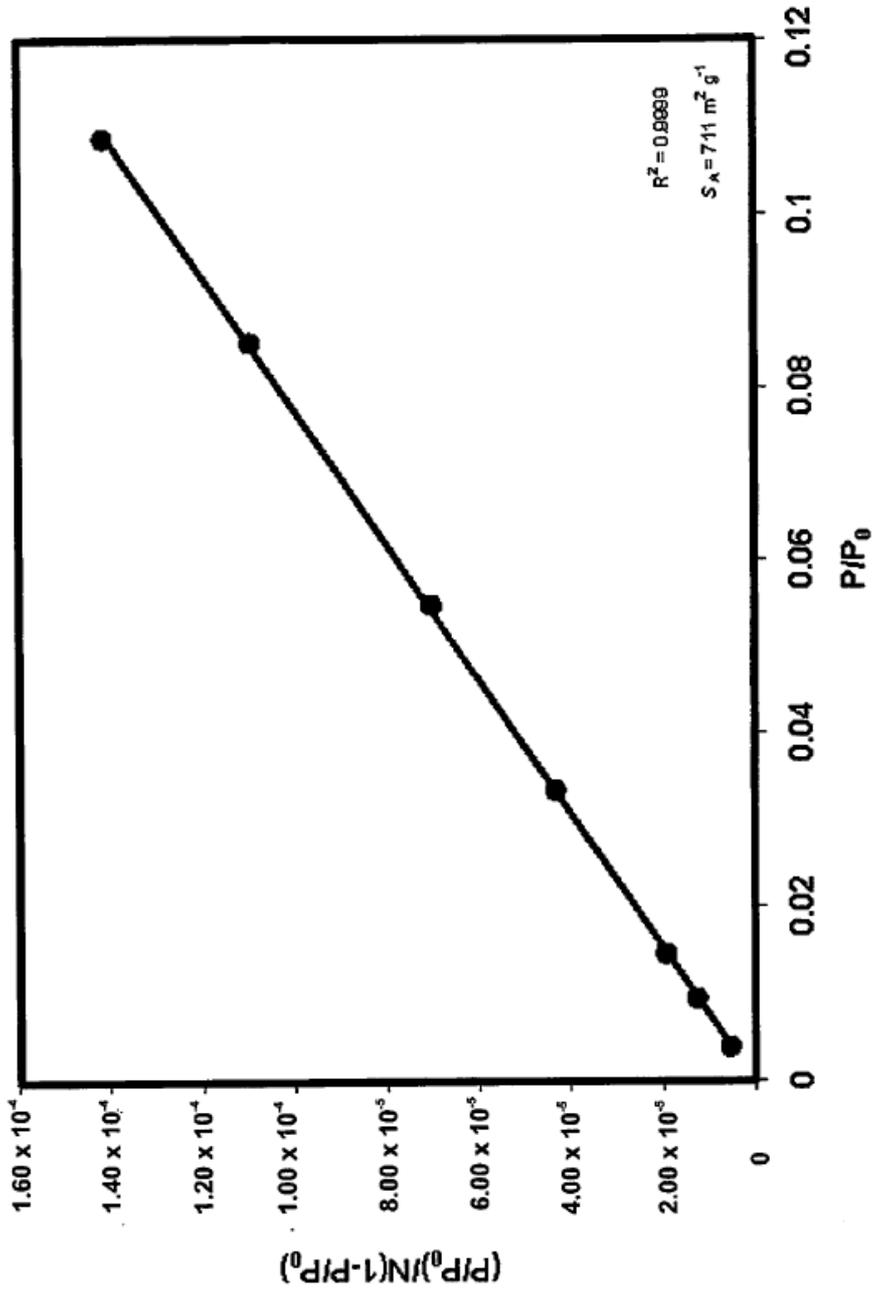


Figura 7. Diagrama BET para COF-1 calculado a partir de datos de adsorción de nitrógeno

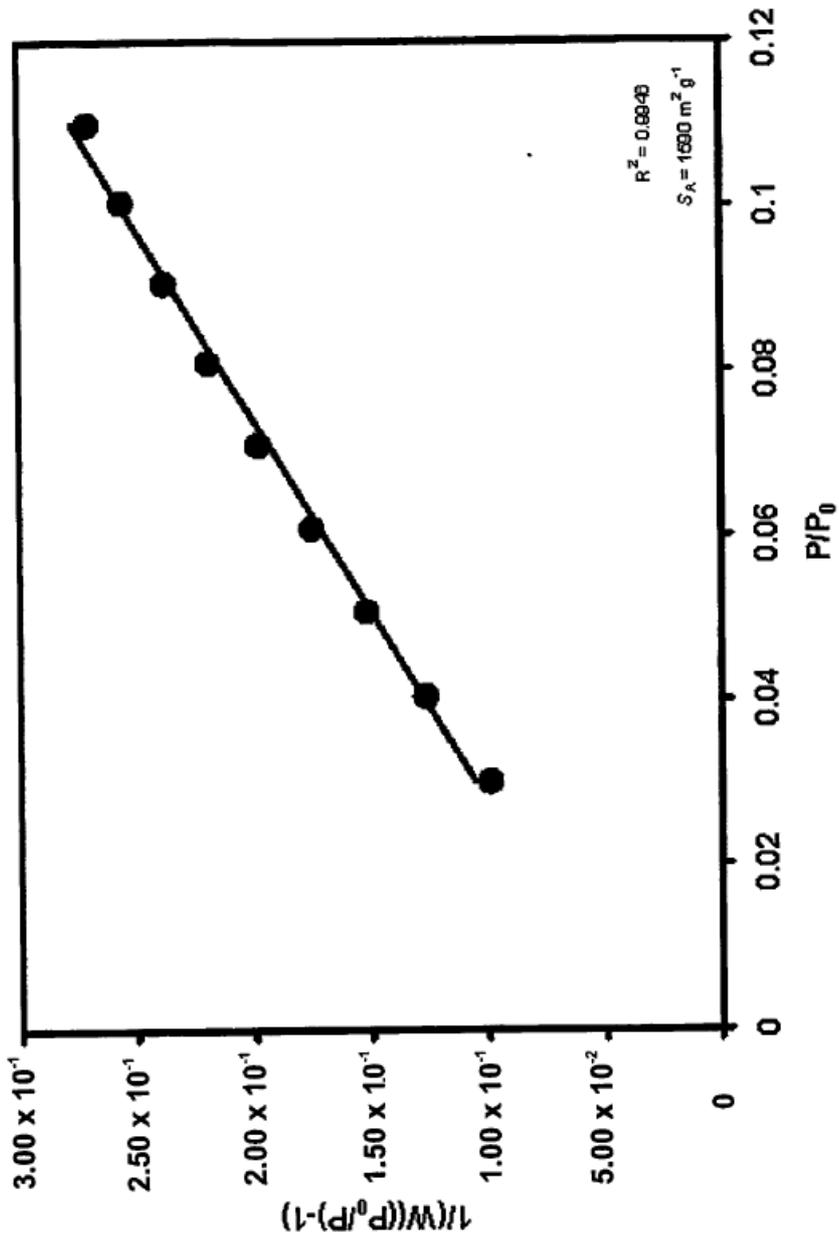


Figura 8. Diagrama BET para COF-5 calculado a partir de datos de adsorción de nitrógeno

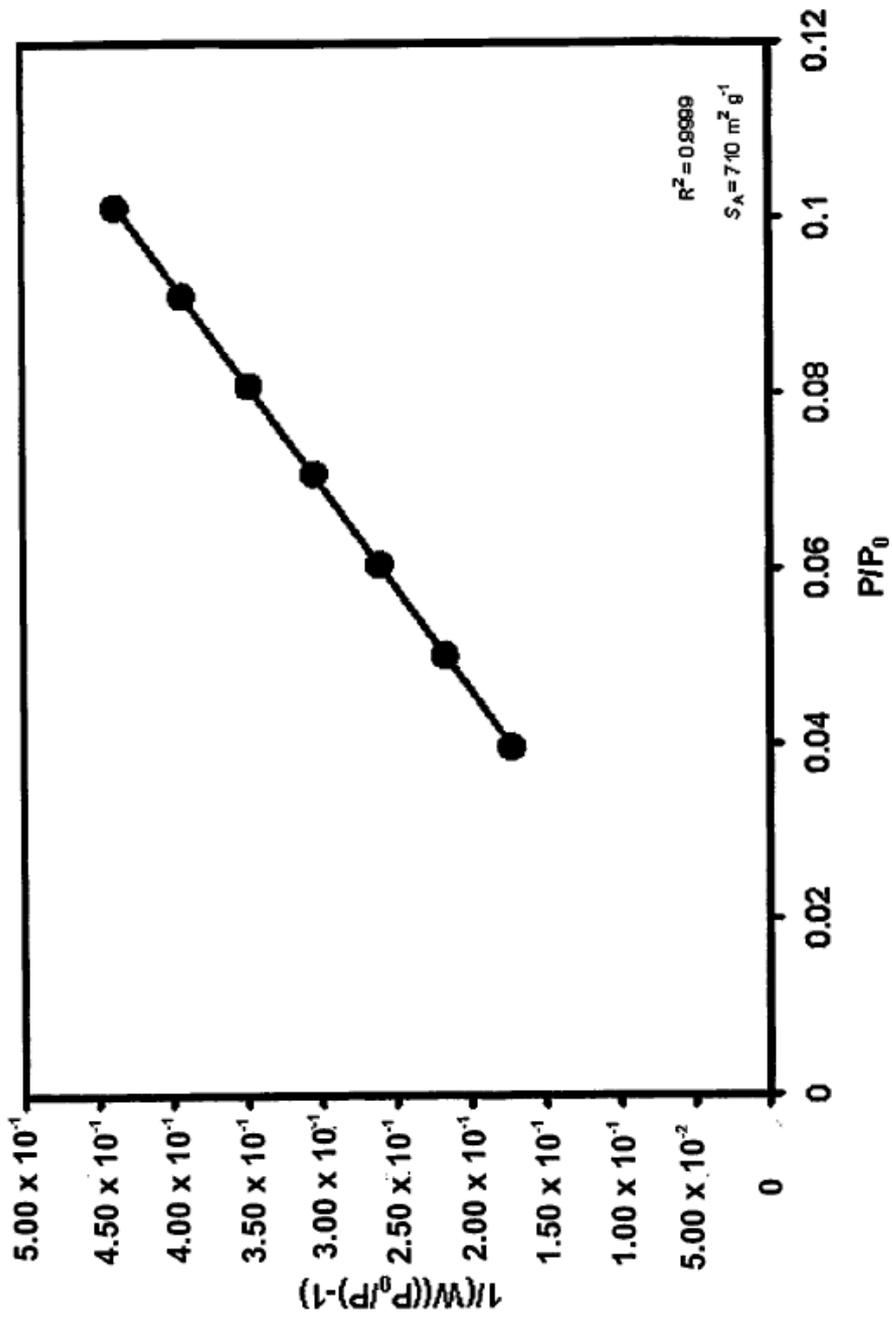


Figura 9. Diagrama BET para COF-1 calculado a partir de datos de adsorción de argón

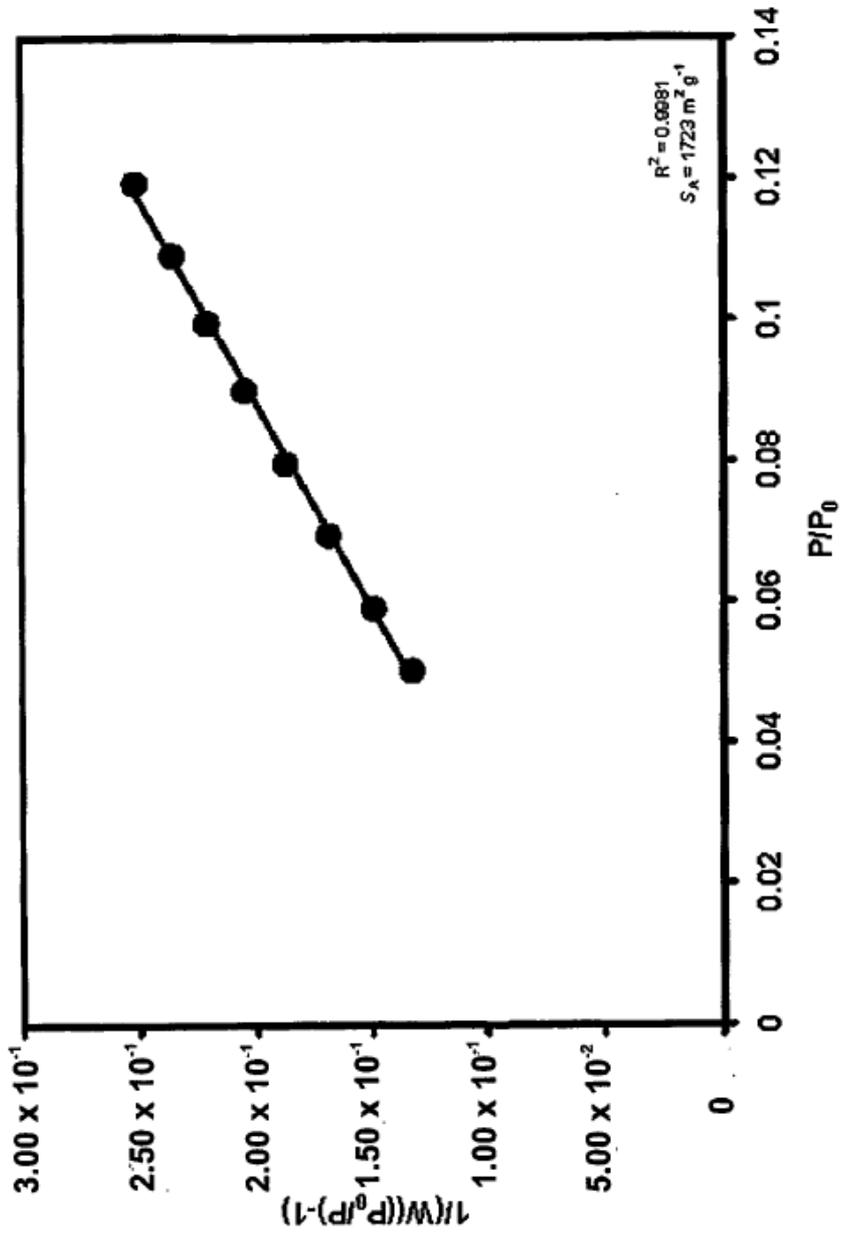


Figura 10. Diagrama BET para COF-5 calculado a partir de datos de adsorción de argón

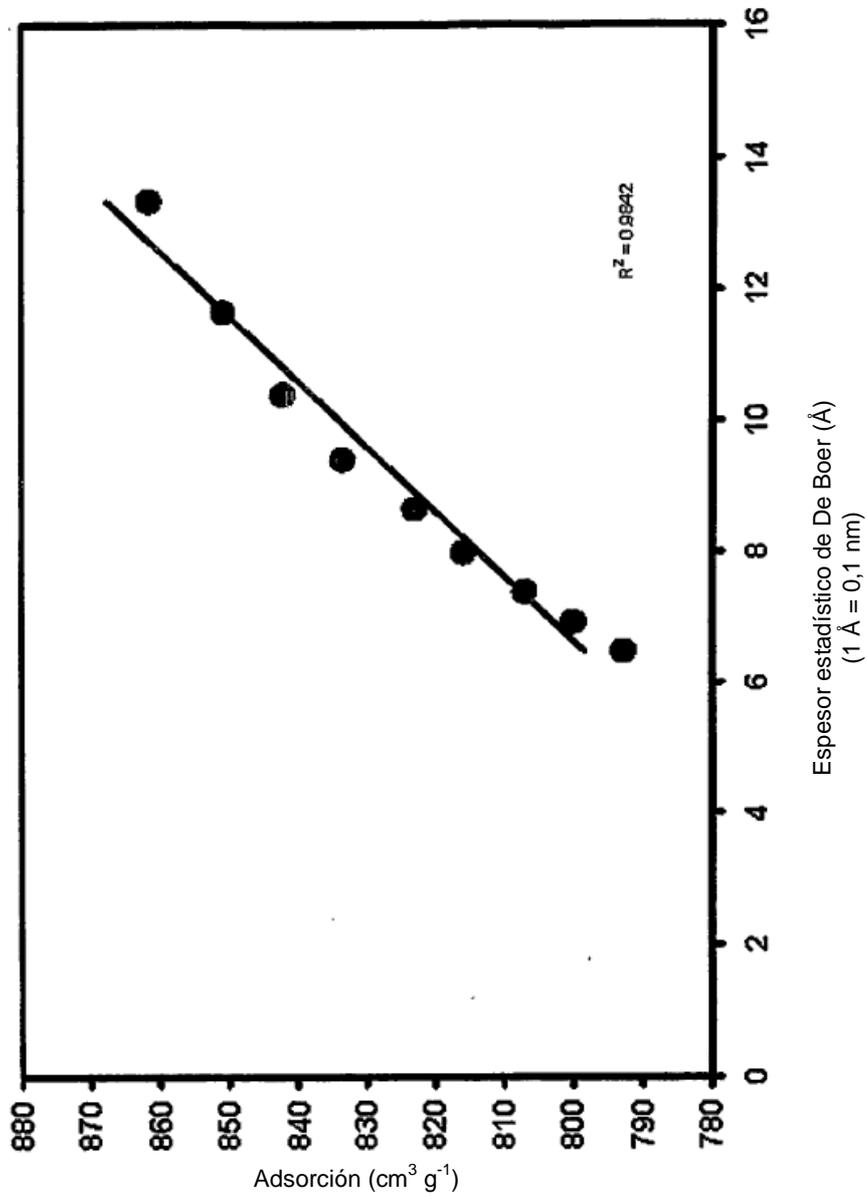


Figura 11. Diagrama t de De Boer para COF-1