

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 436 008**

51 Int. Cl.:

**C07C 63/14** (2006.01)

**C07C 63/15** (2006.01)

**C07C 63/307** (2006.01)

**C07F 7/00** (2006.01)

**B01J 31/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2009 E 09738396 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2013 EP 2291384**

54 Título: **Compuestos de estructura organometálica**

30 Prioridad:

**29.04.2008 GB 0807862**

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

**26.12.2013**

73 Titular/es:

**UNIVERSITETET I OSLO (100.0%)**

**Blindern**

**0316 Oslo, NO**

72 Inventor/es:

**HAFIZOVIC, JASMINA;**

**OLSBYE, UNNI;**

**LILLERUD, KARL, PETTER;**

**JACOBSEN, SOREN y**

**GUILLOU, NATHALIE**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 436 008 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

Compuestos de estructura organometálica

Esta invención se refiere a Zr-MOFs, a su producción, a su uso y a composiciones y dispositivos que los contienen.

5 Los MOFs o "estructuras organometálicas" son compuestos que tienen una estructura reticular que tiene vértices o "estructuras básicas" que son grupos inorgánicos con base de metal, por ejemplo óxidos metálicos, unidos por grupos de unión orgánicos. Estos compuestos se han desarrollado por, por ejemplo, Omar Yaghi y colegas, actualmente de la Universidad de Michigan, y son materiales prometedores para muchas aplicaciones.

Así por ejemplo, los MOFs se han propuesto para almacenaje gaseoso, como materiales catalíticos, etcétera.

10 Quizás el MOF mejor conocido es el MOF-5 en que cada estructura básica de  $Zn_4O$  se coordina por seis uniones orgánicas de bis-carboxilato.

Otros MOFs en que la estructura básica inorgánica es por ejemplo cromo, cobre, vanadio, cadmio y hierro se han hecho.

La utilidad de los MOFs conocidos sin embargo está limitada por su sensibilidad térmica y química.

15 El documento WO 2007/118874 describe Zr-MOFs en donde las uniones orgánicas son ácido tereftálico. Los Zr-MOFs enseñados en este documento poseen sin embargo un área superficial de cómo mucho  $836 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Se ha encontrado ahora de forma sorprendente que los Zr-MOFs con excelente estabilidad, porosidad y áreas superficiales pueden hacerse usando estructuras básicas basadas en Zr.

Los Zr-MOFs de la presente invención son aquellos como se reivindican en las reivindicaciones añadidas.

20 Los productos de la invención pueden tener un área superficial de al menos  $1020 \text{ m}^2/\text{g}$ , especialmente al menos  $1050 \text{ m}^2/\text{g}$ , particularmente al menos  $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ , por ejemplo hasta  $10000 \text{ m}^2/\text{g}$ , especialmente hasta  $5000 \text{ m}^2/\text{g}$ .

25 Los Zr-MOFs de la invención particularmente pueden tener preferiblemente una estructura básica que tiene al menos 20 sitios de coordinación para las uniones orgánicas, por ejemplo, 20-36, especialmente preferiblemente al menos 24, 30 o 36, lo más especialmente 24. De esta forma al menos 10, más preferiblemente al menos 12 grupos ligando bidentados de las uniones orgánicas pueden unirse a cada estructura básica. Previamente, el mayor número conocido de sitios de coordinación ha sido 18 para un Cr-MOF (el MOF-5 con base de zinc tiene 12 sitios de coordinación).

Especialmente preferiblemente la estructura básica es una estructura  $Zr_6O_{32}$ , que tiene 24 sitios de coordinación por estructura básica.

30 Los productos de la invención pueden ser un Zr-MOF cuyas estructuras básicas inorgánicas tienen al menos 20 sitios de coordinación, y que tienen preferiblemente un área superficial de al menos  $1020 \text{ m}^2/\text{g}$ , especialmente  $1050 \text{ m}^2/\text{g}$ , particularmente al menos  $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ , por ejemplo hasta  $5000 \text{ m}^2/\text{g}$ , etc., como anteriormente.

Los productos de la invención pueden ser un Zr-MOF que comprende estructuras básicas de  $Zr_6O_{32}$ , y que tienen preferiblemente un área superficial de al menos  $1020 \text{ m}^2/\text{g}$ , etc., como anteriormente.

35 Los productos de la invención pueden ser un Zr-MOF que tiene una relación de átomo metálico Zr a molécula de unión orgánica de 1:0,45 a 1:0,55, especialmente 1:0,49 a 1:0,51, particularmente 1:0,5, y que tiene preferiblemente un área superficial de al menos  $1020 \text{ m}^2/\text{g}$ , etc., como anteriormente.

Otras relaciones preferidas de átomo metálico Zr a molécula de unión orgánica son aproximadamente 0,5:1, aproximadamente 1:1, aproximadamente 3:1 y aproximadamente 1:3.

40 Una ventaja especial de tales altos números de sitios de coordinación es que puede efectuarse la funcionalización de las uniones orgánicas, por ejemplo, para portar sitios catalíticos, sin debilitar seriamente la estructura MOF.

Los productos de la invención pueden ser un Zr-MOF funcionalizado que tiene un área superficial de al menos  $500 \text{ m}^2/\text{g}$ , especialmente al menos  $600 \text{ m}^2/\text{g}$ , especialmente al menos  $700 \text{ m}^2/\text{g}$ , particularmente al menos  $1020 \text{ m}^2/\text{g}$ , etc., como se describe anteriormente para Zr-MOFs no funcionalizados.

45 Por MOF funcionalizado se entiende un MOF en donde uno o más de los átomos de la estructura de las uniones orgánicas del mismo porta un grupo funcional colgante o forma en sí mismo un grupo funcional. Los grupos funcionales son típicamente grupos capaces de reaccionar con compuestos que entran en el MOF o actúan como sitios catalíticos para la reacción de compuestos que entran en el MOF. Grupos funcionales adecuados serán evidentes a una persona experta en la técnica y en realizaciones preferidas de la invención incluyen grupos amino, tiol, oxiácido, halo y ciano o grupos heterocíclicos (por ejemplo, piridina), cada uno opcionalmente unido por un

grupo de unión, por ejemplo, C<sub>1-6</sub>, preferiblemente carbonilo. El grupo funcional puede ser también un ácido que contiene fósforo o azufre.

Si un grupo funcional ácido posee más de un hidrógeno lábil, entonces uno o más de dichos hidrógenos lábiles puede sustituirse quitando un hidrógeno lábil.

- 5 Si se desea, un precursor del grupo funcional puede prepararse, por ejemplo un grupo éter o éster, o sus equivalentes de fósforo o azufre.

Los MOFs funcionalizados o no funcionalizados de la invención tendrán preferiblemente las estructuras básicas y/o relaciones de átomo metálico Zr a molécula de unión orgánica referidas a las anteriores.

- 10 Los nuevos Zr-MOFs de la invención, además de tener áreas superficiales muy altas, y así la capacidad de adsorber grandes volúmenes de gas, tienen alta estabilidad tanto térmica como química, especialmente estabilidad en agua. Además, por la naturaleza de los metales del Grupo 4, el metal Zr puede estar en más de un estado de oxidación. Esto hace a los Zr-MOFs de la invención candidatos ideales para usar como catalizadores (por ejemplo, en polimerización de olefinas), o más especialmente como electrodos en baterías de litio. La estabilidad química, en particular la estabilidad a la exposición al agua, una rara propiedad en los MOFs convencionales, extiende el intervalo de posibles aplicaciones, por ejemplo, para incluir el uso en formulaciones farmacéuticas de liberación sostenida. La estabilidad térmica hace a los Zr-MOFs de la invención adaptados particularmente para el almacenaje de gas ya que la liberación de gas se efectúa generalmente elevando la temperatura del MOF.

- 20 También se ha encontrado sorprendentemente que el Zr produce MOFs en que la estructura es porosa y tridimensional y no comprende dos o más estructuras MOF interpenetradas, y por tanto como un resultado el volumen de poro es mayor y la estructura abierta. Esto hace a estos MOFs particularmente adecuados para la mayoría de aplicaciones.

- 25 En la baterías de litio convencionales, por ejemplo, baterías de ión litio o polímero de litio, se usa un electrodo de grafito. La carga repetida de las baterías da lugar al colapso del grafito y como consecuencia en la vida más corta de la batería. Los Zr-MOFs de la invención tienen una estructura 3D fuerte y estable y un amplio intervalo de posibles estados de oxidación para el Zr haciéndolas especialmente adecuadas para usar en lugar del grafito como el material del electrodo.

Así, la invención proporcionaría el uso de un Zr-MOF según la invención como un material de electrodo en una batería de litio. La invención proporcionaría una batería de litio que tiene en ella un Zr-MOF según la invención como material de electrodo.

- 30 Las baterías de litio según la invención pueden producirse de forma sencilla sustituyendo el Zr-MOF según la invención por el grafito en una batería de litio convencional.

- 35 Los Zr-MOFs de la invención son también particularmente adecuados para contener gases debido a su muy alta área superficial y estabilidad. Los tipos de gases de interés son principalmente gases de combustible tales como hidrógeno, metano y acetileno; sin embargo puede adsorberse otros gases y, bajo temperatura elevada o presión reducida, desorberse – así pueden también usarse para capturar contaminantes gaseosos o para contener otros gases tales como por ejemplo nitrógeno, monóxido de carbono o dióxido de carbono. Por consiguiente, la invención puede proporcionar el uso de un Zr-MOF según la invención para retener un gas, preferiblemente hidrógeno, metano o acetileno. La invención puede proporcionar un contenedor de gas, por ejemplo, un tanque de combustible para un vehículo de motor, que comprende un recipiente sellable que contiene un Zr-MOF según la invención, que contiene opcionalmente un gas, preferiblemente hidrógeno, metano o acetileno. La invención puede proporcionar una célula de combustible de hidrógeno que tiene un depósito de hidrógeno que contiene un Zr-MOF según la invención. Una vez más dichos dispositivos pueden construirse en la forma convencional.

- 45 A diferencia de la mayoría de MOFs, se ha encontrado que los Zr-MOFs según la invención son estables en agua y en ácido. Pueden usarse por lo tanto como depósitos de fármacos para compuestos farmacéuticos para la administración en el tracto gastrointestinal o para la colocación en depósito de forma subcutánea por el que alcanzar una liberación sostenida del fármaco. La liberación sostenida permite que el efecto del fármaco continúe durante más tiempo y permite así menos administración fragmentada. Así la invención puede proporcionar Zr-MOFs fisiológicamente tolerables según la invención para usar en medicina. La invención puede proporcionar el uso de un Zr-MOF fisiológicamente tolerable según la invención para la fabricación de un medicamento de liberación sostenida para usar en un método de tratamiento de un ser humano o un animal no humano. La invención puede proporcionar una composición farmacéutica de liberación sostenida que comprende un Zr-MOF fisiológicamente tolerable que contiene una sustancia de fármaco, por ejemplo, una sustancia con efecto terapéutico o profiláctico o con utilidad en diagnóstico. La invención puede proporcionar un método de tratamiento de un sujeto humano o animal no humano que comprende administrar una cantidad efectiva de una sustancia de fármaco a dicho sujeto, comprendiendo la mejora administrar dicha sustancia contenida al menos en parte en un Zr-MOF fisiológicamente tolerable. La administración será generalmente oral, rectal, vaginal o por medio de colocación en depósito subcutáneo, preferiblemente oral. La sustancia de fármaco puede ser cualquier sustancia de fármaco para la que es deseable la liberación sostenida, por

ejemplo, un agente anti-infectivo, anti-inflamatorio o anti-cancerígeno, etc. La absorción de la sustancia de fármaco por el MOF será generalmente poniendo en contacto el MOF con una disolución, por ejemplo, una disolución acuosa, de la sustancia del fármaco.

- 5 La biodegradación del MOF o bien no ocurrirá con el MOF excretándose intacto o generalmente liberará las uniones orgánicas y las estructuras básicas inorgánicas. Las estructuras básicas generalmente se excretarán intactas y las uniones orgánicas fisiológicamente tolerables pueden seleccionarse con facilidad para la producción de MOF. Los MOFs cargados con el fármaco pueden estar en forma de comprimidos, cápsulas, puestos en dispersión o si no simplemente formulados en las formas de dosificación para la administración usando técnicas farmacéuticas convencionales.
- 10 Los Zr-MOFs según la invención pueden usarse además como catalizadores, o bien dependiendo de la actividad catalítica del Zr, usando uniones con actividad catalítica o cargando el MOF con un catalizador, por ejemplo un material que simplemente se absorbe en el MOF o que se unirá a funcionalidades libres en las uniones orgánicas en el MOF. La carga de catalizador y posterior carga de reactivo puede llevarse a cabo en forma convencional. Así, la invención puede proporcionar un procedimiento catalítico para hacer reaccionar un reactivo para producir un
- 15 producto, caracterizado en que como catalizador o vehículo de catalizador se usa un Zr-MOF según la invención. La invención puede proporcionar el uso de un Zr-MOF según la invención como un catalizador o soporte de catalizador. La invención puede proporcionar un material Zr-MOF según la invención que tiene actividad catalítica. La realización de reacciones catalizadas con estructuras porosas se conoce por permitir gran especificidad de reacción y los Zr-MOFs según la invención pueden usarse de forma ventajosa para este fin.
- 20 Las uniones orgánicas de los Zr-MOFs de la invención puede ser cualquier molécula o combinación de molécula de unión capaz de unirse a al menos dos estructuras básicas inorgánicas y que comprende un resto orgánico. Así la unión puede ser cualquiera de las uniones usadas de forma convencional en la producción de MOF (véase por ejemplo las publicaciones de Omar Yaghi et al). Estos son generalmente compuestos con al menos dos grupos de
- 25 unión a estructuras básicas, por ejemplo, carboxilatos, opcionalmente con grupos funcionales extra que no se unen a las estructuras básicas aunque pueden unirse a iones metálicos en otros materiales que se desea que se carguen en el MOF. La introducción de dichas funcionalidades extra es directa como se describe por ejemplo por Campbell en JACS 82:3126-3128 (1960). Las uniones además tienen típicamente grupos que dan rigidez entre los grupos de
- 30 unión a las estructuras básicas para facilitar la formación de MOF 3D. Ejemplos de compuestos de unión orgánicos adecuados incluyen ácido oxálico, ácido etiloxálico, ácido fumárico, ácido 1,3,5-bencenotribenzoico (BTB), DCPB, ácido benceno-tribifenilcarboxílico (BBC), 5,15-bis(4-carboxifenil)zinc (II) porfirina (BCPP), ácido 1,4-bencenodicarboxílico (BDC), ácido 2-amino-1,4-bencenodicarboxílico ( $R_3$ -BDC o  $H_2N$  BDC), ácido 1,1'-azo-difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido ciclobutil-1,4-bencenodicarboxílico ( $R_6$ -BDC), ácido bencenotricarboxílico, ácido 2,6-naftalendicarboxílico (NDC), ácido 1,1'-bifenil-4,4'-dicarboxílico (BPDC), ácido 2,2'-bipiridil-5,5'-dicarboxílico, ácido adamantano-tetracarboxílico (ATC), ácido adamantano-dibenzoico (ADB), ácido adamantano-teracarboxílico (ATC),
- 35 ácido dihidrotereftálico (DHBDC), ácido bifeniltetracarboxílico (BPTC), ácido tetrahidropireno-2,7-dicarboxílico (HPDC), ácido dihidroxitereftálico (DHBC), ácido pireno-2,7-dicarboxílico (PDC), ácido pirazin-dicarboxílico, ácido acetilen-dicarboxílico (ADC), ácido alcanfor-dicarboxílico, ácido fumárico, ácido benceno-tetracarboxílico, 1,4-bis(4-carboxifenil)butadiina, ácido nicotínico y ácido terfenil-dicarboxílico (TPDC). Otros ácidos además de ácidos carboxílicos, por ejemplo, ácidos borónicos, pueden usarse también. Una mezcla de uniones puede usarse para
- 40 introducir grupos funcionales en el espacio del poro, por ejemplo, usando ácido aminobenzoico para proporcionar grupos amina libres o usando una unión más corta tal como ácido oxálico. Esta introducción de uniones funcionalizadas se facilita ya que los Zr-MOFs tienen exceso de sitios de coordinación de las estructuras básicas inorgánicas más allá de las necesarias para formar la estructura MOF 3D estable.
- 45 La construcción MOF se efectúa en disolución, típicamente un disolvente orgánico, por ejemplo DMF, usando un compuesto de Zr precursor soluble y la unión orgánica y preferiblemente en una relación molar de 0,6:1 a 3:1, particularmente 0,8:1 a 2:1 especialmente aproximadamente 1:1. La disolución generalmente se calienta, por ejemplo a 60 a 150°C, preferiblemente 100 a 140°C, especialmente 110 a 130°C, particularmente 115 a 125°C (por ejemplo 80 a 130°C o 100 a 120°C), y la formación MOF se permite preferiblemente que se de bajo condiciones
- 50 estáticas, por ejemplo, durante hasta 96 horas, especialmente 12 a 72 horas, particularmente 24 a 48 horas (por ejemplo, durante 10 a 30 horas, especialmente 15 a 19 horas). El uso de un periodo de formación demasiado largo, por ejemplo, 7 días, o una temperatura de formación demasiado alta (por ejemplo, a o por encima de los límites superiores mencionados anteriormente) es generalmente indeseable ya que el área superficial del MOF resultante tiende a reducirse. El Zr está presente preferiblemente en la disolución de reacción a una concentración de 0,3-2,0 M, especialmente 0,5-1,0 M, particularmente 0,6-0,8 M. La reacción se efectúa preferiblemente bajo una atmósfera
- 55 libre de oxígeno y usando disolventes libres de agua. El MOF resultante debería entonces lavarse con disolvente (convenientemente el usado para la reacción de formación de MOF) y secarse totalmente. El área superficial puede determinarse mediante el uso de adsorción de nitrógeno y el método BET. Este método, por el que pueden determinarse las áreas superficiales referidas en este documento, se describe por Rouquerol et al en "Adsorption by powders and porous solids", Academic Press, San Diego, California, USA, 1999.

El disolvente usado es convenientemente un alcohol, dimetilformamida (DMF), tolueno, metiletilcetona, dimetilsulfóxido, tetrahidrofurano, ciclohexanona, dietilformamida, N-metilpirridona, acetona, un alcano, piridina o acetonitrilo. El uso de DMF se prefiere especialmente.

5 El compuesto de Zr usado es preferiblemente un haluro (por ejemplo, el cloruro), un alcoholato o un acetato. El metal puede estar presente si se desea en un reactivo tal como un catión óxido.

Los MOFs usados como un material de electrodo en una batería de litio, o para retener un gas, o para usar en una célula de combustible de hidrógeno, o para usar en medicina, o usada para la fabricación de un medicamento de liberación sostenida, o para usar como un vehículo catalítico, soporte catalítico o catalizador, o que tiene actividad catalítica, son preferiblemente MOFs de la invención.

10 La invención se describirá actualmente de forma adicional con referencia a los siguientes Ejemplos no limitantes y los dibujos de acompañamiento, en que:

La Figura 1 muestra patrones de difracción de rayos X en polvo CuK $\alpha$ 1 de MOF Zr-BDC;

La Figura 2 es un patrón de difracción de rayos X en polvo CuK $\alpha$ 1 de MOF Zr-BPDC;

15 La Figura 3 es un patrón de difracción de rayos X en polvo CuK $\alpha$ 1 simulado de MOF Zr-TPDC que muestra además los picos de difracción observados en la línea base;

La Figura 4 es una representación de la estructura de MOF Zr-BDC; y

La Figura 5 es una representación de la estructura de MOF Zr-BPDC;

La Figura 6 es una curva termogravimétrica para MOF Zr-BDC;

La Figura 7 muestra isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno BET para Zr-BDC A 77°K;

20 La Figura 8 es la isoterma de adsorción de hidrógeno para Zr-BDC a 77°K; y

La Figura 9 es una representación de la estructura de MOF Zr-TPDC.

La Figura 10 es una curva termogravimétrica para MOF-NH<sub>2</sub> Zr-BDC (B) en comparación a la de MOF Zr-BDC (A) en donde la curva (C) representa el flujo de calor;

Ejemplo 1

25 MOF Zr-BDC

La síntesis estándar de MOF Zr-BDC se llevó a cabo disolviendo ZrCl<sub>4</sub> (0,053 g, 0,227 mmoles, Aldrich) y ácido 1,4-bencenodicarboxílico (H<sub>2</sub>BDC) (0,034 g, 0,227 mmoles, Aldrich) en N,N'-dimetilformamida (DMF) (24,9 g, 340 mmoles) a temperatura ambiente. La mezcla así obtenida se selló y se colocó en un horno pre-calentado a 120°C durante 24 horas. La cristalización se llevó a cabo bajo condiciones estáticas. Después de enfriar al aire a temperatura ambiente el sólido resultante se filtró, se lavó repetidamente con DMF y se secó a temperatura ambiente.

30

Ejemplo 2

MOF Zr-BPDC

La síntesis estándar de MOF Zr-BPDC se llevó a cabo disolviendo ZrCl<sub>4</sub> (0,0528 g, 0,230 mmoles, Aldrich) y ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico (H<sub>2</sub>BPDC) (0,055 g, 0,230 mmoles, Aldrich) en N,N'-dimetilformamida (DMF) (24,9 g, 340 mmoles) a temperatura ambiente. La mezcla así obtenida se selló y se colocó en un horno pre-calentado a 120°C durante 24 horas. La cristalización se llevó a cabo bajo condiciones estáticas. Después de enfriar al aire a temperatura ambiente el sólido resultante se filtró, se lavó repetidamente con DMF y se secó a temperatura ambiente. El área superficial se estima que está en la región de 1800 m<sup>2</sup>/g.

35

40 Ejemplo 3

MOF Zr-TPDC

La síntesis estándar de MOF Zr-TPDC se llevó a cabo disolviendo ZrCl<sub>4</sub> (0,0528 g, 0,230 mmoles, Aldrich) y ácido terfenil-dicarboxílico (H<sub>2</sub>TPDC) (0,072 g, 0,230 mmoles, Aldrich) en N,N'-dimetilformamida (DMF) (24,9 g, 340 mmoles) a temperatura ambiente. La mezcla así obtenida se selló y se colocó en un horno pre-calentado a 120°C durante 24 horas. La cristalización se llevó a cabo bajo condiciones estáticas. Después de enfriar al aire a temperatura ambiente el sólido resultante se filtró, se lavó repetidamente con DMF y se secó a temperatura ambiente. El área superficial se estima que está en la región de 4000 m<sup>2</sup>/g.

45

## Ejemplo 4

## Patrones de difracción de rayos X en polvo

Los patrones de XRD en polvo de los Zr-MOFs de los Ejemplos 1 a 3 se obtuvieron con instrumentos Siemens Bruker AXS D-5000 usando radiación CuK-alfa-1 en geometría reflectante Bragg-Brentano y transmisión Debye-Scherrer. Las muestras se molieron totalmente y se transfirieron en capilares de cuarzo de 0,5 mm o se depositaron en placas de vidrio. Los patrones en polvo de muestras desolvatadas se grabaron después de calentar las muestras a 300°C durante 60 minutos, y sellar los capilares antes de enfriar a temperatura ambiente. Los patrones para las muestras desolvatadas se usaron para resolver las estructuras cristalinas.

Una serie a temperatura resuelta de patrones XRD en polvo se grabó con un difractor Siemens D500 usando radiación Cu. El instrumento se equipó con un beta-filtro y contador de centelleo. Los patrones XRD en polvo se recogieron en el intervalo de temperatura de 25-450°C en etapas de 25°C y en flujo de nitrógeno.

Los patrones de difracción de rayos X en polvo para MOF Zr-BDC como sintetizado y desolvatado (Ejemplo 1) se muestran en la Figura 1. El trazo superior es el MOF Zr-BDC desolvatado, el inferior es el MOF Zr-BDC como sintetizado. Una representación de la estructura calculada para MOF Zr-BDC se muestra en la Figura 4.

El patrón de difracción de rayos X en polvo para MOF Zr-BPDC como sintetizado (Ejemplo 2) se muestra en la Figura 2. Una representación de la estructura calculada para MOF Zr-BPDC se muestra en la Figura 5.

El patrón de difracción de rayos X en polvo simulado para MOF Zr-TPDC como sintetizado (Ejemplo 3) se muestra en la Figura 3 con los picos observados mostrados en la línea base. Una representación de la estructura calculada para MOF Zr-TPDC se muestra en la Figura 9.

## Ejemplo 5

## Análisis termogravimétrico y adsorción/desorción a temperatura programada

El análisis termogravimétrico (TG) y la adsorción/desorción a temperatura programada (TPA/TPD) se llevaron a cabo en flujo de atmósfera de nitrógeno (15 mL/min) usando un instrumento Reométrico Científico STA 1500. Los análisis TG se llevaron a cabo en paralelo con análisis espectrométrico de masas (MS) en línea. Los datos de MS se grabaron con Pfeiffer OmniStar GDS 300 o cuadrupolo equipado con un detector multiplicador de electrones. El peso aproximado de la muestra fue 10 mg en todos los experimentos y la velocidad de calentamiento en el experimento TG fue 5 C°/min. En los experimentos TPA/TPD, las moléculas de disolvente en la estructura se eliminaron por calentamiento de la muestra a 300°C (velocidad de calentamiento 10 C°/min). La muestra se enfrió entonces a 25°C y se admitió gas de transporte (nitrógeno) saturado con moléculas sonda (agua y DMF) a la muestra. Después de estabilización de peso, la muestra se recalentó de nuevo a 300°C.

La adsorción de nitrógeno se midió de forma volumétrica con un instrumento BELSORP-mini II y se obtuvo el área superficial específica por el método BET. La muestra se calentó a 250°C y se mantuvo a esta temperatura bajo evacuación continua durante 6 horas antes de la medida de adsorción. Las isotermas de adsorción de hidrógeno, metano y dióxido de carbono se grabaron en un instrumento Autosorb Quanta Chrome después de pre-tratar la muestra a 250°C durante 1 hora.

La curva termográfica grabada para MOF Zr-BDC (Ejemplo 1) se muestra en la Figura 6. Como puede verse, el material es estable hasta aproximadamente 500°C.

La gráfica de adsorción/desorción de nitrógeno grabada para MOF Zr-BDC a 77°K se muestra en la Figura 7. Los cuadros sólidos y los cuadros abiertos son respectivamente puntos de dato para la adsorción y desorción. La adsorción de nitrógeno sigue una isoterma tipo I sin histéresis, y con un área superficial BET de 1069 m<sup>2</sup>/g (que corresponde a un área superficial de Langmuir de 1191,5 m<sup>2</sup>/g).

La isoterma de adsorción de hidrógeno grabada para MOF Zr-BDC a 77°K se muestra en la Figura 8. La capacidad de almacenaje de hidrógeno es 1,2% en peso a temperatura y presión estándar (STP).

## Ejemplo 6

## MOF Zr-carborano

a) Preparación de 1,12-dihidroxicarbonil-1,12-dicarba-*c*/oso-dodecaborano

El 1,12-dihidroxicarbonil-1,12-dicarba-*c*/oso-dodecaborano se sintetizó mediante el método de Hubbs, es decir, añadiendo n-BuLi 1,6 M (35 mL, 56 mmoles) por medio de jeringa a 2 g (13,9 mmoles) de 1,12-dicarba-closododecaborano (p-carborano), disuelto en 150 mL de dietiléter seco y agitado a 0°C. La mezcla de reacción se calentó a temperatura ambiente y después se puso a reflujo durante 1,5 horas. La reacción se enfrió entonces a -78°C utilizando un baño de hielo seco/acetona. Se burbujeó gas de dióxido de carbono en la mezcla de reacción

durante una hora mientras se agitaba. Se concentró el dietiléter y el sólido blanco se agitó en 100 mL de ácido clorhídrico 3 M.

El precipitado obtenido así se filtró y se lavó en el siguiente orden: agua helada, hexano, cloroformo. El producto del título se obtuvo como un sólido blanco (2,81 g, 87%) y se secó al vacío toda la noche.

5 b) Preparación de MOF Zr-carborano

Se disolvieron  $ZrCl_4$  (0,027 g, 0,11 mmoles, Aldrich),  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (33 mg, 0,11 mmoles) y 1,12-dicarboxílico-1,12-dicarba-closo-dodecaborano (8,3 mg, 0,035 mmoles) en un vial en 1 ml de dimetilformamida. La disolución se calentó a 100°C durante 24 horas para dar el MOF Zr-carborano.

Ejemplo 7

10 MOF-NH<sub>2</sub> Zr-BDC

Para ampliar más el alcance del uso para los Zr-MOFs se ha incorporado actualmente un grupo amina en la estructura mediante el uso de ácido 2-aminotereftálico durante la síntesis, sintetizando así el MOF MOF-NH<sub>2</sub> Zr-BDC con la misma morfología que el MOF Zr-BDC.

15 La interacción del disolvente es más fuerte en este MOF funcionalizado. El DMF debe intercambiarse con etanol o metanol antes de la evacuación para observar un área superficial que está cerca del valor calculado de 900 m<sup>2</sup>/g.

20 La síntesis estándar de MOF-NH<sub>2</sub> Zr-BDC se llevó a cabo disolviendo  $ZrCl_4$  (0,053 g, 0,227 mmoles, Aldrich) y ácido 2-aminotereftálico (0,041 g, 0,227 mmoles, Aldrich) en N,N'-dimetilformamida (DMF) (24,9 g, 340 mmoles) a temperatura ambiente. La mezcla así obtenida se selló y se colocó en un horno pre-calentado a 120°C durante 24 horas. La cristalización se llevó a cabo bajo condiciones estáticas. Después de enfriar al aire a temperatura ambiente el sólido resultante se filtró, se lavó repetidamente con DMF y se secó a temperatura ambiente.

Ejemplo 8

MOF Zr-bipiridina

25 La síntesis estándar de MOF Zr-dipiridina se llevó a cabo disolviendo  $ZrCl_4$  (0,047 g, 0,22 mmoles, Aldrich) y ácido 2,2'-bipiridina-5,5-dicarboxílico (0,0488 g, 0,227 mmoles, Aldrich) en N,N'-dimetilformamida (DMF) (24,9 g, 340 mmoles) a temperatura ambiente. La mezcla así obtenida se selló y se colocó en un horno pre-calentado a 100°C durante 48 horas. La cristalización se llevó a cabo bajo condiciones estáticas. Después de enfriar al aire a temperatura ambiente el sólido resultante se filtró, se lavó repetidamente con DMF y se secó a temperatura ambiente.

Ejemplo 9

30 MOF Zr-bipiridina-Pt

35 La síntesis estándar de MOF Zr-dipiridina-Pt se llevó a cabo disolviendo  $ZrCl_4$  (0,047 g, 0,22 mmoles, Aldrich) y ácido 2,2'-bipiridina-5,5-dicarboxílico (0,0488 g, 0,227 mmoles, Aldrich) y  $K_2PtCl_6$  (99,6 mg) en N,N'-dimetilformamida (DMF) (24,9 g, 340 mmoles) a temperatura ambiente. La mezcla así obtenida se selló y se colocó en un horno pre-calentado a 100°C durante 48 horas. La cristalización se llevó a cabo bajo condiciones estáticas. Después de enfriar al aire a temperatura ambiente el sólido resultante se filtró, se lavó repetidamente con DMF y se secó a temperatura ambiente.

**REIVINDICACIONES**

1. Un Zr-MOF cuyas estructuras básicas inorgánicas tienen al menos 20 sitios de coordinación.
2. Un Zr-MOF que comprende estructuras básicas de  $Zr_6O_{32}$ .
3. Un Zr-MOF según la reivindicación 1 o la reivindicación 2 que tiene un área superficial de al menos  $1020 \text{ m}^2/\text{g}$ .
- 5 4. Un Zr-MOF funcionalizado según la reivindicación 1 o reivindicación 2 que tiene un área superficial de al menos  $500 \text{ m}^2/\text{g}$ .
5. Un Zr-MOF según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 que tiene una relación de átomo metálico Zr a molécula de unión orgánica de 1:0,45 a 1:0,55.
- 10 6. El uso de un Zr-MOF según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 para retener un gas, preferiblemente hidrógeno, metano o acetileno.
7. El uso de un Zr-MOF según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 como un catalizador o soporte catalítico.



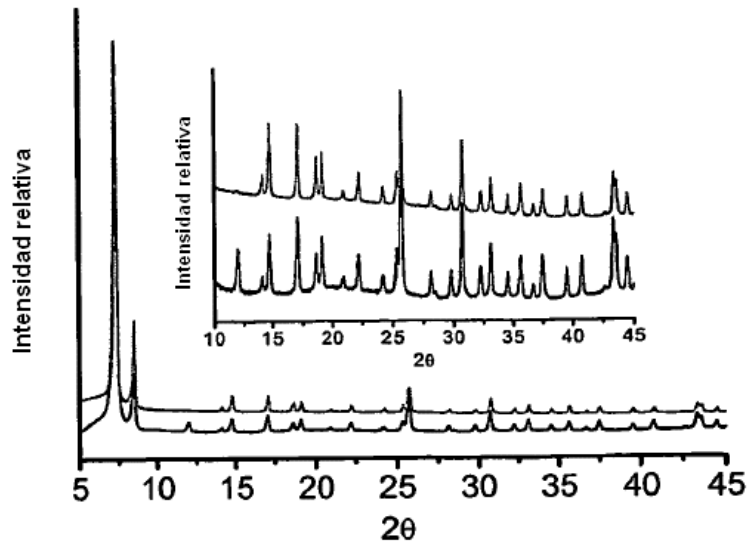
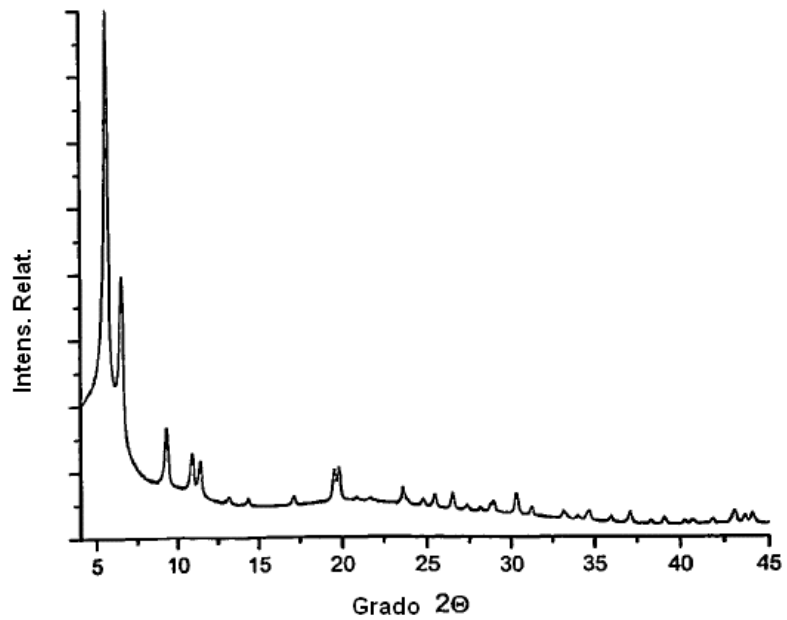


Figura 1

Figura 2



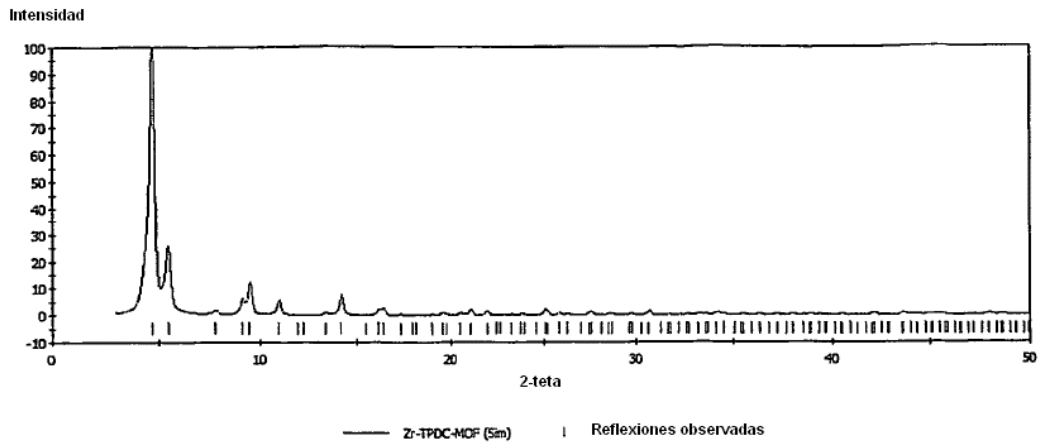


Figura 3

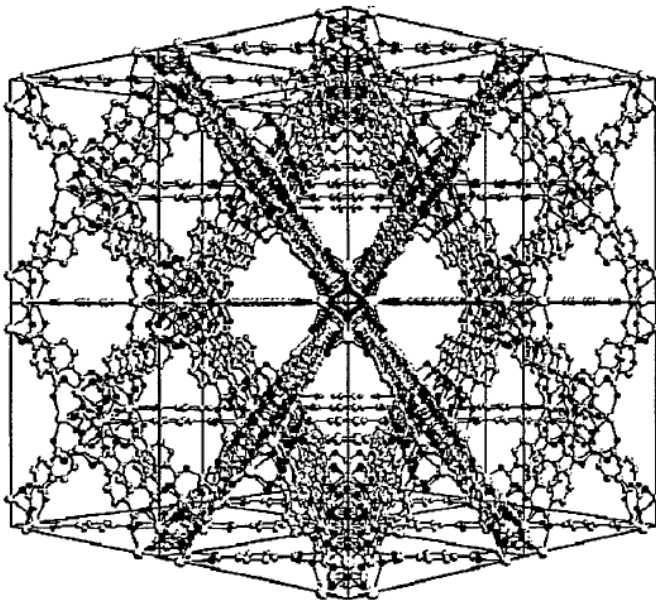


Figura 4

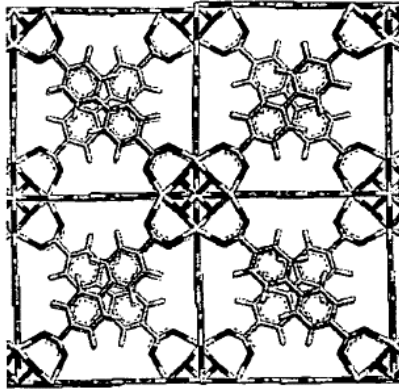


Figura 5

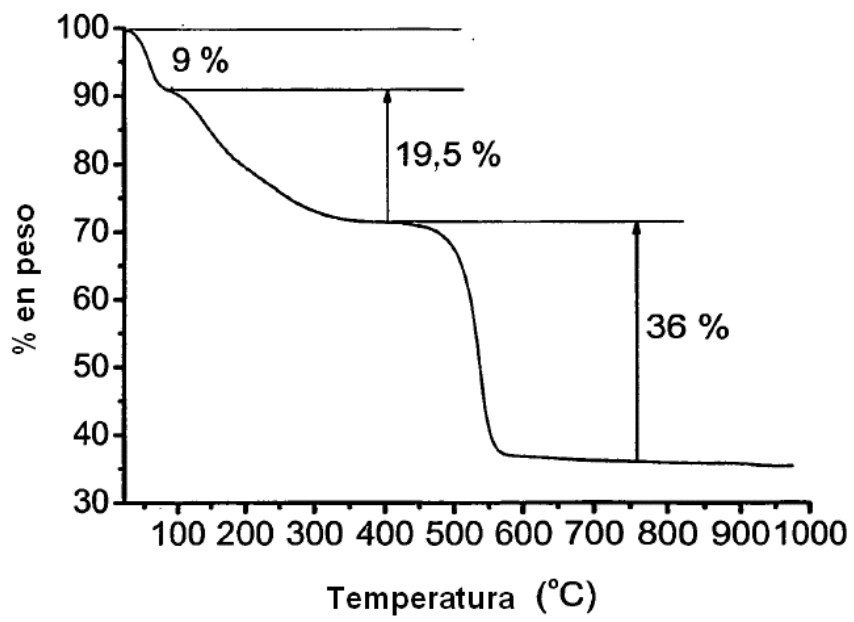


Figura 6

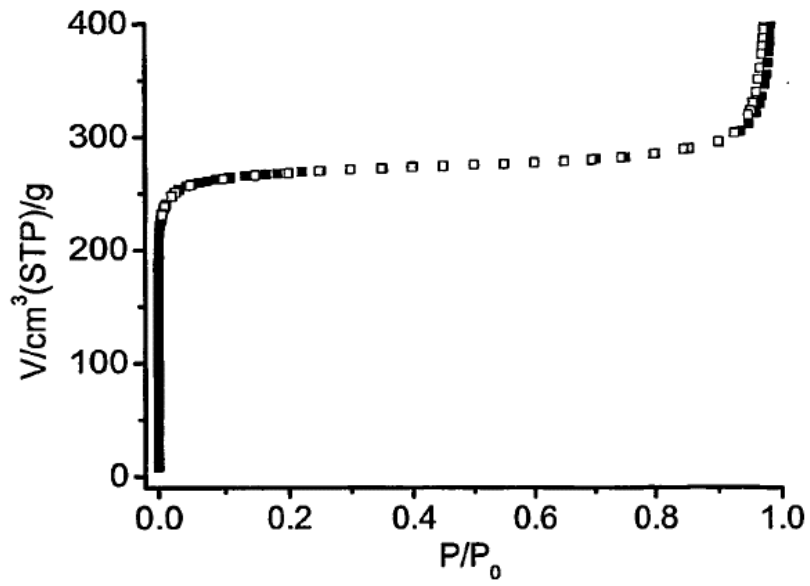


Figura 7

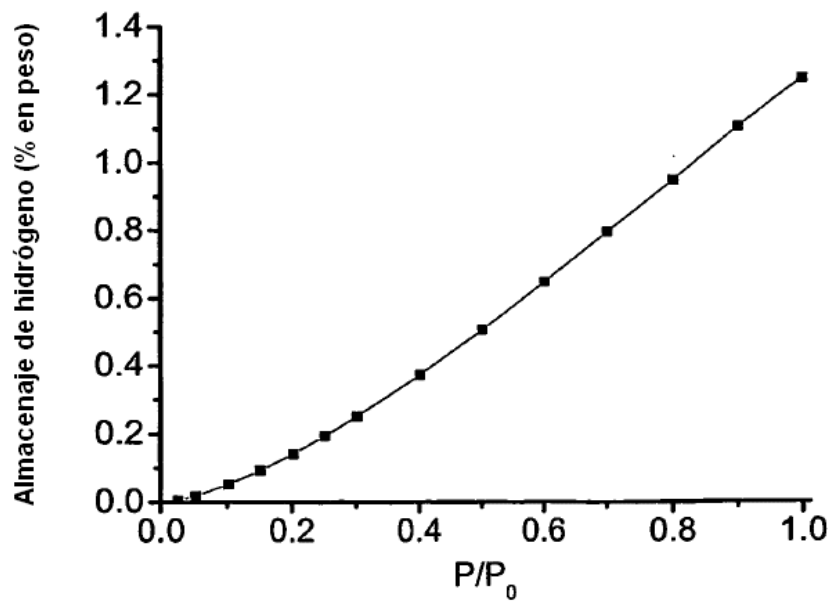


Figura 8

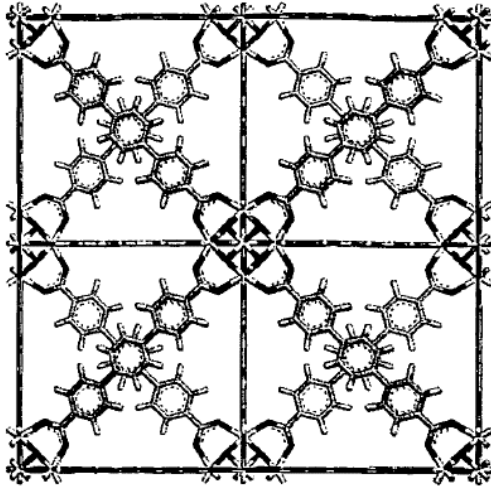


Figura 9

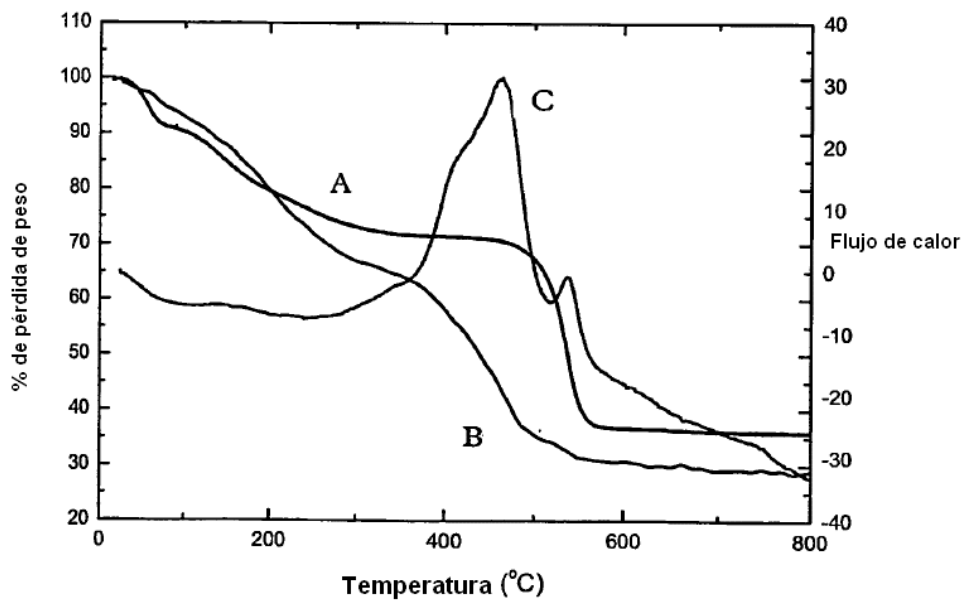


Figura 10