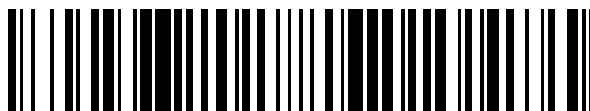


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 511 049**

51 Int. Cl.:

**B01D 53/02**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.03.2010** **E 10710018 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.07.2014** **EP 2408536**

54 Título: **Procedimiento para la separación de gases ácidos con ayuda de materiales de estructura organometálicos impregnados con aminas**

30 Prioridad:

**20.03.2009 EP 09155706**

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

**22.10.2014**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**TRUKHAN, NATALIA;  
MÜLLER, ULRICH;  
MELDER, JOHANN-PETER;  
BRUGHMANS, STEVEN y  
KATZ, TORSTEN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 511 049 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

Procedimiento para la separación de gases ácidos con ayuda de materiales de estructura organometálicos impregnados con aminas

La presente invención se refiere a procedimientos para la separación al menos de un gas ácido de una mezcla de gases en presencia de materiales de estructura organometálicos así como tales materiales de estructura como tales.

La separación de gases ácidos de mezclas de gases representa un objetivo conocido. Ésta puede realizarse por ejemplo mediante absorción, conduciéndose la mezcla de gases por un líquido que absorbe los componentes perturbadores en la mezcla, de modo que se consigue un efecto de purificación. Este procedimiento se designa generalmente como lavado de gases. En el estado de la técnica se conocen igualmente líquidos adecuados. Para gases ácidos son adecuadas en particular aminas para unirse a éstos. Por tanto, un procedimiento de este tipo que se realiza con ayuda de aminas se designa lavado con aminas.

Además de la absorción de gases ácidos tales como dióxido de carbono, óxidos de azufre u óxidos de nitrógeno en líquidos es posible también una adsorción en sólidos. Según esto han resultado adecuadas por ejemplo zeolitas, carbonos activos o similares. Según esto se fija una especial atención a una nueva clase de sustancias, los denominados materiales de estructura organometálicos.

Su idoneidad para la adsorción de gases tales como dióxido de carbono se conoce igualmente. Especialmente para la separación de dióxido de carbono se han descrito ya materiales de estructura organometálicos en la bibliografía, pudiendo presentar éstos también ligandos con funcionalidad amina.

Los documentos WO-A 2008/061958, WO 2007/038508, WO 2008/142059 y WO-A 2008/129051 describen por ejemplo la separación de CO<sub>2</sub> de mezclas de gases.

También en G. Férey, Chem. Soc. Rev., 2008, 37, 191; B. Arstad, H. Fjellvåg, K. O. Kongshaug, O. Swang, R. Blom, Adsorption, 2008, 14, 755 y P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, Y. Filinchuk and G. Férey, Angew. Chem., 2006, 118, 7915, se hace referencia a materiales de estructura organometálicos.

A pesar de los procedimientos conocidos en el estado de la técnica existe además una necesidad de procedimientos alternativos con adsorbentes alternativos para la separación de gases ácidos de mezclas de gases.

Por consiguiente, un objetivo de la presente invención se encuentra en proporcionar tales procedimientos y adsorbentes.

El objetivo se consigue mediante un procedimiento para la separación al menos de un gas ácido de una mezcla de gases, que contiene el al menos un gas ácido, que contiene la etapa

(a) poner en contacto la mezcla de gases con un material de estructura organometálico poroso, en el que el material de estructura adsorbe el al menos un gas ácido y en el que el material de estructura contiene al menos un compuesto orgánico al menos bidentado unido por coordinación a al menos un ion metálico, caracterizado porque el material de estructura organometálico poroso está impregnado con una amina adecuada para el lavado de gases y en el que la proporción de amina se encuentra en el intervalo de 1 mmol a 100 mmol por g de material de estructura.

El objetivo se consigue además mediante un material de estructura organometálico poroso de acuerdo con la invención que contiene al menos un compuesto orgánico al menos bidentado unido por coordinación a al menos un ion metálico, en el que el material de estructura organometálico poroso está impregnado con una amina adecuada para el lavado de gases y en el que la proporción de amina se encuentra en el intervalo de 1 mmol a 100 mmol por g de material de estructura.

Se ha mostrado concretamente que puede realizarse una separación de gases ácidos de una mezcla de gases en particular a presión más baja, cuando se usan materiales de estructura organometálicos que se impregnaron previamente con una amina adecuada para el lavado de gases.

En el caso del gas ácido se trata preferentemente de dióxido de carbono, un óxido de azufre, un óxido de nitrógeno o de ácido sulfhídrico. Pueden estar presentes también varios gases ácidos en la mezcla de gases. En particular pueden estar presentes varios de los gases seleccionados de dióxido de carbono, un óxido de azufre, un óxido de nitrógeno y ácido sulfhídrico. En particular se prefiere cuando el gas que va a separarse es dióxido de carbono.

Como mezcla de gases puede usarse básicamente cualquier mezcla de gases que contenga al menos un gas ácido. Preferentemente, la mezcla de gases representa un refinado de petróleo, o sea normalmente una mezcla de gases que contiene hidrocarburos como componentes principales. Además, la mezcla de gases puede ser gases de escape, gas natural, gas ciudad o biogás. También pueden usarse mezclas de tales mezclas de gases. En particular se prefiere cuando la mezcla de gases al menos contiene además del al menos un gas ácido adicionalmente al menos uno de los gases seleccionados del grupo de los gases que está constituido por metano, etano, n-butano, i-butano, hidrógeno, eteno, etino, propeno, nitrógeno, oxígeno, helio, neón, argón y kriptón. La separación de dióxido

de carbono de gases de escape se describe en general también de Dan G. Chapel, Carl L. Mariz, John Ernest, "Recovery of CO<sub>2</sub> from Flue Gases: Commercial Trends", presentada en el "Canadian Society of Chemical Engineers annual meeting", 4-6 de octubre, 1999, Saskatoon, Saskatchewan, Canadá.

- 5 En el procedimiento de acuerdo con la invención así como para el material de estructura organometálico de acuerdo con la invención puede usarse en primer lugar un material de estructura organometálico conocido básicamente en el estado de la técnica, que se impregna entonces con una amina adecuada para el lavado de gases, antes de que se realice la separación.

- 10 Tales materiales de estructura organometálicos (MOF) se describen por ejemplo en los documentos US-A 5.648.508, EP-A-0 790 253, M. O'Keeffe *et al.*, J. Sol. State Chem., 152 (2000), páginas 3 a 20, H. Li *et al.*, Nature 402, (1999), página 276, M. Eddaoudi *et al.*, Topics in Catalysis 9, (1999), páginas 105 a 111, B. Chen *et al.*, Science 291, (2001), páginas 1021 a 1023, DE-A-101 11 230, DE-A 10 2005 053430, WO-A 2007/054581, WO-A 2005/049892 y WO-A 2007/023134.

- 15 Como un grupo especial de estos materiales de estructura organometálicos se describen en la bibliografía más reciente los denominados materiales de estructura "limitados", en los que la estructura mediante elección especial del compuesto orgánico no se extiende infinitamente sino con formación de poliedros. A.C. Sudik, *et al.*, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005), 7110-7118, describen tales materiales de estructura especiales. Según esto se designan éstos para la delimitación como poliedros organometálicos (MOP = *Metal-Organic Polyhedra*).

- 20 Otro grupo especial de materiales de estructura organometálicos porosos son aquéllos, en los que el compuesto orgánico representa como ligando un sistema de anillo mono, bi o policíclico, que se deriva al menos de uno de los heterociclos seleccionados del grupo constituido por pirrol, alfa-piridona y gamma-piridona y presenta al menos dos átomos de anillo de nitrógeno. La fabricación electroquímica de tales materiales de estructura se ha descrito en el documento WO-A 2007/131955.

La idoneidad general de materiales de estructura organometálicos para la absorción de gases y líquidos se ha descrito por ejemplo en los documentos WO-A 2005/003622 y EP-A 1 702 925.

- 25 En particular, estos grupos especiales son adecuados en el contexto de la presente invención.

- 30 Los materiales de estructura organometálicos de acuerdo con la presente invención contienen poros, en particular microporos y/o mesoporos. Los microporos se definen como aquéllos con un diámetro de 2 nm o inferior y los mesoporos se definen mediante un diámetro en el intervalo de 2 nm a 50 nm, respectivamente de manera correspondiente según la definición tal como se ha indicado en Pure & Applied Chem. 57 (1983), 603 - 619, en particular en la página 606. La presencia de microporos y/o mesoporos puede comprobarse con ayuda de mediciones de sorción, determinando estas mediciones la capacidad de absorción de los MOF para nitrógeno a 77 Kelvin de acuerdo con la norma DIN 66131 y/o DIN 66134.

- 35 Preferentemente, la superficie específica calculada según el modelo de Langmuir (norma DIN 66131, 66134) para un MOF en forma de polvo (antes de la impregnación) asciende a más de 100 m<sup>2</sup>/g, más preferentemente por encima de 300 m<sup>2</sup>/g, más preferentemente más de 700 m<sup>2</sup>/g, además más preferentemente más de 800 m<sup>2</sup>/g, además más preferentemente más de 1000 m<sup>2</sup>/g y de manera especialmente preferente más de 1200 m<sup>2</sup>/g.

Los cuerpos moldeados que contienen materiales de estructura organometálicos pueden tener una superficie activa más pequeña; preferentemente sin embargo (sin impregnación) más de 150 m<sup>2</sup>/g, más preferentemente más de 300 m<sup>2</sup>/g, además más preferentemente más de 700 m<sup>2</sup>/g.

- 40 El componente metálico en el material de estructura según la presente invención se selecciona preferentemente de los grupos Ia, IIa, IIIa, IVa a VIIIa y Ib a VIb. Se prefieren especialmente Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ln, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb y Bi, representando Ln lantánidos.

Los lantánidos son La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, En, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb.

- 45 En relación con los iones de estos elementos pueden mencionarse especialmente Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Sc<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup>, Ln<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Hf<sup>4+</sup>, V<sup>4+</sup>, V<sup>3+</sup>, V<sup>2+</sup>, Nb<sup>3+</sup>, Ta<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Mo<sup>3+</sup>, W<sup>3+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Re<sup>3+</sup>, Re<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Ru<sup>3+</sup>, Ru<sup>2+</sup>, Os<sup>3+</sup>, Os<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Rh<sup>2+</sup>, Rh<sup>+</sup>, Ir<sup>2+</sup>, Ir<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Ni<sup>+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Pd<sup>+</sup>, Pt<sup>2+</sup>, Pt<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Au<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, In<sup>3+</sup>, Tl<sup>3+</sup>, Si<sup>4+</sup>, Si<sup>2+</sup>, Ge<sup>4+</sup>, Ge<sup>2+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Pb<sup>4+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, As<sup>5+</sup>, As<sup>3+</sup>, As<sup>+</sup>, Sb<sup>5+</sup>, Sb<sup>3+</sup>, Sb<sup>+</sup>, Bi<sup>5+</sup>, Bi<sup>3+</sup> y Bi<sup>+</sup>.

- 50 Además se prefieren especialmente Mg, Al, Y, Sc, Zr, Ti, V, Cr, Mo, Fe, Co, Cu, Ni, Mn, Zn, Ln. Se prefieren más Al, Mo, Y, Sc, Mg, Fe, Cu, Mn y Zn. En particular se prefieren Sc, Al, Cu, Mn y Zn.

El término "compuesto orgánico al menos bidentado" designa un compuesto orgánico que contiene al menos un grupo funcional que puede formar con respecto a un ion metálico dado al menos dos enlaces de coordinación y/o con respecto a dos o más, preferentemente dos átomos metálicos respectivamente un enlace de coordinación.

Como grupos funcionales, a través de los cuales pueden formarse los enlaces de coordinación mencionados, pueden mencionarse en particular por ejemplo los siguientes grupos funcionales:  $-\text{CO}_2\text{H}$ ,  $-\text{CS}_2\text{H}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{B}(\text{OH})_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{Si}(\text{OH})_3$ ,  $-\text{Ge}(\text{OH})_3$ ,  $-\text{Sn}(\text{OH})_3$ ,  $-\text{Si}(\text{SH})_4$ ,  $-\text{Ge}(\text{SH})_4$ ,  $-\text{Sn}(\text{SH})_3$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}$ ,  $-\text{AsO}_3\text{H}$ ,  $-\text{AsO}_4\text{H}$ ,  $-\text{P}(\text{SH})_3$ ,  $-\text{As}(\text{SH})_3$ ,  $-\text{CH}(\text{RSH})_2$ ,  $-\text{C}(\text{RSH})_3$ ,  $-\text{CH}(\text{RNH}_2)_2$ ,  $-\text{C}(\text{RNH}_2)_3$ ,  $-\text{CH}(\text{ROH})_2$ ,  $-\text{C}(\text{ROH})_3$ ,  $-\text{CH}(\text{RCN})_2$ ,  $-\text{C}(\text{RCN})_3$ , en los que R es por ejemplo preferentemente un grupo alquileo con 1, 2, 3, 4 ó 5 átomos de carbono tal como por ejemplo un grupo metileno, etileno, n-propileno, i-propileno, n-butileno, i-butileno, terc-butileno o n-pentileno o un grupo arilo que contiene 1 ó 2 núcleos aromáticos tales como por ejemplo 2 anillos  $\text{C}_6$  que dado el caso pueden estar condensados y pueden estar sustituidos de manera adecuada independientemente entre sí con al menos respectivamente un sustituyente y/o que pueden contener independientemente entre sí respectivamente al menos un heteroátomo tal como por ejemplo N, O y/o S. De acuerdo con formas de realización igualmente preferentes pueden nombrarse grupos funcionales, en los que no esté presente el resto R anteriormente mencionado. Con respecto a esto pueden nombrarse entre otros  $-\text{CH}(\text{SH})_2$ ,  $-\text{C}(\text{SH})_3$ ,  $-\text{CH}(\text{NH}_2)_2$ ,  $-\text{C}(\text{NH}_2)_3$ ,  $-\text{CH}(\text{OH})_2$ ,  $-\text{C}(\text{OH})_3$ ,  $-\text{CH}(\text{CN})_2$  o  $-\text{C}(\text{CN})_3$ .

Los grupos funcionales pueden ser sin embargo también heteroátomos de un heterociclo. En particular pueden mencionarse según esto átomos de nitrógeno.

Los al menos dos grupos funcionales pueden estar unidos básicamente a cualquier compuesto orgánico adecuado, en tanto que se garantice que el compuesto orgánico que presenta estos grupos funcionales sea apto para formar el enlace de coordinación y para la fabricación del material de estructura.

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

El compuesto alifático o la parte alifática del compuesto tanto alifático como aromático puede ser lineal y/o ramificado y/o cíclica, siendo posibles también varios ciclos por compuesto. Más preferentemente, el compuesto alifático o la parte alifática del compuesto tanto alifático como aromático contiene de 1 a 15, más preferentemente de 1 a 14, más preferentemente de 1 a 13, más preferentemente de 1 a 12, más preferentemente de 1 a 11 y en particular preferentemente de 1 a 10 átomos de C, tal como por ejemplo 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ó 10 átomos de C. En particular se prefieren según esto entre otros metano, adamantano, acetileno, etileno o butadieno.

El compuesto aromático o la parte aromática del compuesto tanto aromático como alifático puede presentar uno o también varios núcleos tal como por ejemplo dos, tres, cuatro o cinco núcleos, pudiéndose encontrar los núcleos de manera separada entre sí y/o al menos dos núcleos en forma condensada. De manera especialmente preferente, el compuesto aromático o la parte aromática del compuesto tanto alifático como aromático presenta uno, dos o tres núcleos, prefiriéndose especialmente uno o dos núcleos. De manera independiente entre sí puede contener además cada núcleo del compuesto mencionado al menos un heteroátomo, tal como por ejemplo N, O, S, B, P, Si, Al, preferentemente N, O y/o S. Más preferentemente, el compuesto aromático o la parte aromática del compuesto tanto aromático como alifático contiene uno o dos núcleos  $\text{C}_6$ , encontrándose los dos o bien de manera separada entre sí o en forma condensada. En particular pueden mencionarse como compuestos aromáticos benceno, naftaleno y/o bifenilo y/o biperidilo y/o piridilo.

Más preferentemente, el compuesto orgánico al menos bidentado es un hidrocarburo alifático o aromático, acíclico o cíclico con 1 a 18, preferentemente 1 a 10 y en particular 6 átomos de carbono, que además presenta exclusivamente 2, 3 ó 4 grupos carboxilo como grupos funcionales.

Preferentemente, el al menos un compuesto orgánico al menos bidentado se deriva de un ácido di-, tri- o tetracarboxílico.

El término "derivar" significa en el contexto de la presente invención que el al menos un compuesto orgánico al menos bidentado se encuentra en forma parcial o completamente desprotonada. Además, el término "derivar" significa que el al menos un compuesto orgánico al menos bidentado puede presentar otros sustituyentes. Así, un ácido di-, tri-, o tetracarboxílico puede presentar además de la funcionalidad ácido carboxílico también uno o independientemente entre sí varios sustituyentes, tales como grupos amino, hidroxilo, metoxi, halógeno o metilo. Preferentemente no está presente ningún otro sustituyente o sólo un grupo amino. En el contexto de la presente invención, el término "derivar" significa también que la funcionalidad ácido carboxílico pueda encontrarse como análogo de azufre. Los análogos de azufre son  $-\text{C}(=\text{O})\text{SH}$  así como sus tautómeros y  $-\text{C}(\text{S})\text{SH}$ .

Por ejemplo, el compuesto orgánico al menos bidentado se deriva de un ácido dicarboxílico, tal como por ejemplo ácido oxálico, ácido succínico, ácido tartárico, ácido 1,4-butanodicarboxílico, ácido 1,4-butenodicarboxílico, ácido 4-oxo-pirano-2,6-dicarboxílico, ácido 1,6-hexanodicarboxílico, ácido decanodicarboxílico, ácido 1,8-heptadecanodicarboxílico, ácido 1,9-heptadecanodicarboxílico, ácido heptadecanodicarboxílico, ácido acetilendicarboxílico, ácido 1,2-benzenodicarboxílico, ácido 1,3-benzenodicarboxílico, ácido 2,3-piridindicarboxílico, ácido piridin-2,3-dicarboxílico, ácido 1,3-butadien-1,4-dicarboxílico, ácido 1,4-benzenodicarboxílico, ácido p-benzenodicarboxílico, ácido imidazol-2,4-dicarboxílico, ácido 2-metilquinolin-3,4-dicarboxílico, ácido quinolin-2,4-dicarboxílico, ácido quinoxalin-2,3-dicarboxílico, ácido 6-cloroquinoxalin-2,3-dicarboxílico, ácido 4,4'-diaminifenilmetano-3,3'-dicarboxílico, ácido quinolin-3,4-dicarboxílico, ácido 7-cloro-4-hidroxiquinolin-2,8-

dicarboxílico, ácido diimidodicarboxílico, ácido piridin-2,6-dicarboxílico, ácido 2-metilimidazol-4,5-dicarboxílico, ácido tiofen-3,4-dicarboxílico, ácido 2-isopropilimidazol-4,5-dicarboxílico, ácido tetrahidropiran-4,4-dicarboxílico, ácido perilen-3,9-dicarboxílico, ácido perilendicarboxílico, ácido Pluriol E 200-dicarboxílico, ácido 3,6-dioxaoctanodicarboxílico, ácido 3,5-ciclohexadien-1,2-dicarboxílico, ácido octanodicarboxílico, ácido pentano-3,3-carboxílico, ácido 4,4'-diamino-1,1'-difetil-3,3'-dicarboxílico, ácido 4,4'-diaminodifenil-3,3'-dicarboxílico, ácido bencidin-3,3'-dicarboxílico, ácido 1,4-Bis-(fenilamino)-benceno-2,5-dicarboxílico, ácido 1,1'-dinaftildicarboxílico, ácido 7-cloro-8-metilquinolin-2,3-dicarboxílico, ácido 1-anilinoantra-quinona-2,4'-dicarboxílico, ácido politetrahidrofuran-250-dicarboxílico, ácido 1,4-Bis-(carboxi-metil)-piperazin-2,3-dicarboxílico, ácido 7-cloroquinolin-3,8-dicarboxílico, ácido 1-(4-carboxi-fenil)-3-(4-cloro-fenil)-pirazolin-4,5-dicarboxílico, ácido 1,4,5,6,7,7,-hexacloro-5-norborneno-2,3-dicarboxílico, ácido fenilindanodicarboxílico, ácido 1,3-dibencil-2-oxo-imidazolidin-4,5-dicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido naftaleno-1,8-dicarboxílico, ácido 2-benzoilbenceno-1,3-dicarboxílico, ácido 1,3-dibencil-2-oxoimidazolidin-4,5-cis-dicarboxílico, ácido 2,2'-biquinolin-4,4'-dicarboxílico, ácido piridin-3,4-dicarboxílico, ácido 3,6,9-trioxaundecanodicarboxílico, ácido hidroxibenzofenonadicarboxílico, ácido Pluriol E 300-dicarboxílico, ácido Pluriol E 400-dicarboxílico, ácido Pluriol E 600-dicarboxílico, ácido pirazol-3,4-dicarboxílico, ácido 2,3-pirazindicarboxílico, ácido 5,6-dimetil-2,3-pirazindicarboxílico, ácido 4,4'-diaminodifeniléterdiimidodicarboxílico, ácido 4,4'-diaminodifenilmetanodiimidodicarboxílico, ácido 4,4'-diaminodifenilsulfondiimidodicarboxílico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 1,3-adamantanodicarboxílico, ácido 1,8-naftalenodicarboxílico, ácido 2,3-naftalenodicarboxílico, ácido 8-metoxi-2,3-naftalenodicarboxílico, ácido 8-nitro-2,3-naftalenocarboxílico, ácido 8-sulfo-2,3-naftalenodicarboxílico, ácido antraceno-2,3-dicarboxílico, ácido 2',3'-difetil-p-terc-fenil-4,4"-dicarboxílico, ácido difetiléter-4,4'-dicarboxílico, ácido imidazol-4,5-dicarboxílico, ácido 4(1H)-oxotiocromen-2,8-dicarboxílico, ácido 5-terc-butil-1,3-benzenodicarboxílico, ácido 7,8-quinolindicarboxílico, ácido 4,5-imidazoldicarboxílico, ácido 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico, ácido hexatriacontanodicarboxílico, ácido tetradecanodicarboxílico, ácido 1,7-heptanodicarboxílico, ácido 5-hidroxi-1,3-benzenodicarboxílico, ácido 2,5-dihidroxi-1,4-butanodicarboxílico, ácido pirazin-2,3-dicarboxílico, ácido furano-2,5-dicarboxílico, ácido 1-noneno-6,9-dicarboxílico, ácido eicosenodicarboxílico, ácido 4,4'-dihidroxidifenilmetano-3,3'-dicarboxílico, ácido 1-amino-4-metil-9,10-dioxo-9,10-dihidroantraceno-2,3-dicarboxílico, ácido 2,5-piridindicarboxílico, ácido ciclohexeno-2,3-dicarboxílico, ácido 2,9-diclorofluorubin-4,11-dicarboxílico, ácido 7-cloro-3-metilquinolin-6,8-dicarboxílico, ácido 2,4-diclorobenzofenon-2',5'-dicarboxílico, ácido 1,3-benzenodicarboxílico, ácido 2,6-piridindicarboxílico, ácido 1-metilpirrol-3,4-dicarboxílico, ácido 1-bencil-1H-pirrol-3,4-dicarboxílico, ácido antraquinona-1,5-dicarboxílico, ácido 3,5-pirazoldicarboxílico, ácido 2-nitrobenceno-1,4-dicarboxílico, ácido heptano-1,7-dicarboxílico, ácido ciclobutano-1,1-dicarboxílico, ácido 1,14-tetradecanodicarboxílico, ácido 5,6-dehidronorbornano-2,3-dicarboxílico, ácido 5-etil-2,3-piridindicarboxílico o ácido canfordicarboxílico.

Además más preferentemente, en el caso del compuesto orgánico al menos bidentado se trata de un de los ácidos dicarboxílicos mencionados anteriormente a modo de ejemplo como tales.

Por ejemplo, el compuesto orgánico al menos bidentado puede derivarse de un ácido tricarboxílico, tal como por ejemplo

ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico, ácido 7-cloro-2,3,8-quinolintricarboxílico, ácido 1,2,3-, 1,2,4-benzenotricarboxílico, ácido 1,2,4-butanotricarboxílico, ácido 2-fosfono-1,2,4-butanotricarboxílico, ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico, ácido 1-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico, ácido 4,5-dihidro-4,5-dioxo-1H-pirrol[2,3-F]quinolin-2,7,9-tricarboxílico, ácido 5-acetil-3-amino-6-metilbenceno-1,2,4-tricarboxílico, ácido 3-amino-5-benzoil-6-metilbenceno-1,2,4-tricarboxílico, ácido 1,2,3-propanotricarboxílico o ácido aurintricarboxílico.

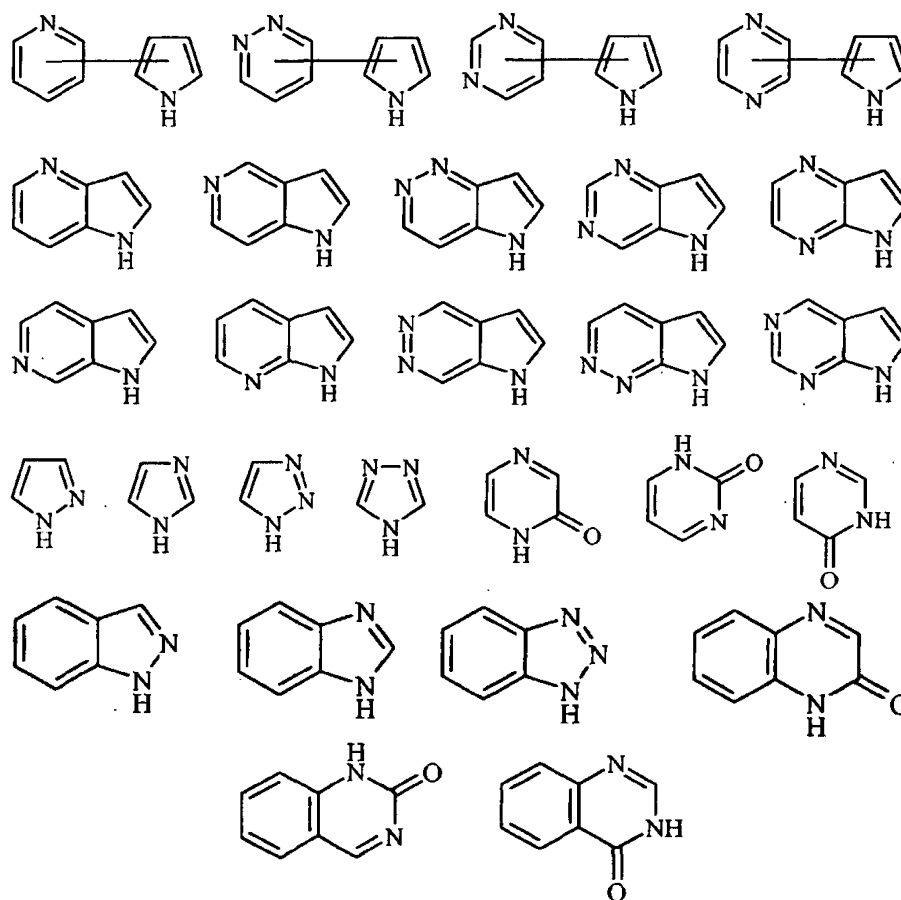
Además más preferentemente, el compuesto orgánico al menos bidentado es uno de los ácidos tricarboxílicos mencionados anteriormente a modo de ejemplo como tales.

Ejemplos de un compuesto orgánico al menos bidentado que se deriva de un ácido tetracarboxílico son

ácido 1,1-dioxidperilo[1,12-BCD]tiofeno-3,4,9,10-tetracarboxílico, ácidos perilentetracarboxílicos tales como ácido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico o ácido perilen-1,12-sulfon-3,4,9,10-tetracarboxílico, ácidos butanotetracarboxílicos tales como ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico o ácido meso-1,2,3,4-butanotetracarboxílico, ácido decano-2,4,6,8-tetracarboxílico, ácido 1,4,7,10,13,16-hexaoxaciclooctadecano-2,3,11,12-tetracarboxílico, ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico, ácido 1,2,11,12-dodecanotetracarboxílico, ácido 1,2,5,6-hexano-tetracarboxílico, ácido 1,2,7,8-octanotetracarboxílico, ácido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico, ácido 1,2,9,10-decanotetracarboxílico, ácido benzofenonatetracarboxílico, ácido 3,3',4,4'-benzo-fenonatetracarboxílico, ácido tetrahidrofuranotetracarboxílico o ácidos ciclopentanotetracarboxílicos tales como ácido ciclopentano-1,2,3,4-tetracarboxílico.

Además más preferentemente, en el caso del compuesto orgánico al menos bidentado se trata de uno de los ácidos tetracarboxílicos mencionados anteriormente a modo de ejemplo como tales.

Los heterociclos preferentes como compuestos orgánicos al menos bidentados, en los que se realiza un enlace de coordinación a través de los heteroátomos de anillo, son los siguientes sistemas de anillo sustituidos o no sustituidos:



5

De manera muy especialmente preferente se usan ácidos di, tri o tetracarboxílicos aromáticos mono, di, tri, tetra-nucleares o de mayor número de núcleos dado el caso al menos monosustituídos, pudiendo contener cualquiera de los núcleos al menos un heteroátomo, pudiendo contener dos o más núcleos heteroátomos iguales o distintos. Por ejemplo se prefieren ácidos dicarboxílicos mononucleares, ácidos tricarboxílicos mononucleares, ácidos tetracarboxílicos mononucleares, ácidos dicarboxílicos dinucleares, ácidos tricarboxílicos dinucleares, ácidos tetracarboxílicos dinucleares, ácidos dicarboxílicos trinucleares, ácidos tricarboxílicos trinucleares, ácidos tetracarboxílicos trinucleares, ácidos dicarboxílicos tetranucleares, ácidos tricarboxílicos tetranucleares y/o ácidos tetracarboxílicos tetranucleares. Los heteroátomos adecuados son por ejemplo N, O, S, B, P, los heteroátomos preferentes son según esto N, S y/u O. Como sustituyente adecuado puede mencionarse en relación a esto entre otros -OH, un grupo nitro, un grupo amino o un grupo alquilo o alcoxilo.

En particular preferentemente se usan como compuestos orgánicos al menos bidentados imidazolatos, tales como 2-metilimidazolato, ácido acetilendicarboxílico (ADC), ácido canfordicarboxílico, ácido fumárico, ácido succínico, ácidos benzenodicarboxílicos tales como ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico (BDC), ácido aminotereftálico, trietilendiamina (TE-DA), ácidos naftalenodicarboxílicos (NDC), ácidos bifenildicarboxílicos tales como por ejemplo ácido 4,4'-bifenildicarboxílico (BPDC), ácidos pirazindicarboxílicos, tales como ácido 2,5-pirazindicarboxílico, ácidos bipiridindicarboxílicos tales como por ejemplo ácidos 2,2'-bipiridindicarboxílicos tales como por ejemplo ácido 2,2'-bipiridin-5,5'-dicarboxílico, ácidos benzenotricarboxílicos tales como por ejemplo ácido 1,2,3-, 1,2,4-benzenotricarboxílico o ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (BTC), ácido benzenotetracarboxílico, ácido adamantanotetracarboxílico (ATC), dibenzoato de adamantano (ADB), tribenzoato de benceno (BTB), tetrabenzoato de metano (MTB), tetrabenzoato de adamantano o ácidos dihidroxitereftálicos tales como por ejemplo ácido 2,5-dihidroxitereftálico (DHBDC), ácido tetrahidropiren-2,7-dicarboxílico (HPDC), ácido bifeniltetracarboxílico (BPTC), 1,3-bis(4-piridil)propano (BPP).

Se prefieren muy especialmente entre otros 2-metilimidazol, 2-etilimidazol, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico, ácido 1,5-naftalenodicarboxílico, ácido 1,2,3-benzenotricarboxílico, ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico, ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico, ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico, aminoBDC, TEDA, ácido fumárico, dicarboxilato de bifenilo, ácido 1,5- y 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido terc-butilisoftálico, ácido dihidroxibenzoico, BTB, HPDC, BPTC, BPP.

Además de estos compuestos orgánicos al menos bidentados puede comprender el material de estructura organometálico también uno o varios ligandos monodentados y/o uno o varios ligandos al menos bidentados, que no se deriven de un ácido di, tri o tetracarboxílico.

Los disolventes adecuados para la fabricación del material de estructura organometálico son entre otros etanol, dimetilformamida, tolueno, metanol, clorobenceno, dietilformamida, dimetilsulfóxido, agua, peróxido de hidrógeno, metilamina, disolución de hidróxido de sodio, N-metilpirrolidona, éter, acetonitrilo, cloruro de bencilo, trietilamina, etilenglicol y mezclas de los mismos. Otros iones metálicos, compuestos orgánicos al menos bidentados y disolventes para la fabricación de MOF se han descrito entre otros en el documento US-A 5.648.508 o DE-A 101 11 230.

El tamaño de poro del material de estructura organometálico antes de la impregnación puede controlarse mediante elección del ligando adecuado y/o del compuesto orgánico al menos bidentado. Generalmente se aplica que cuanto más grande sea el compuesto orgánico más grande es el tamaño de poro. Preferentemente, el tamaño de poro asciende a de 0,2 nm a 30 nm, de manera especialmente preferente el tamaño de poro se encuentra en el intervalo de 0,3 nm a 3 nm con respecto al material cristalino.

En un cuerpo moldeado que contiene un material de estructura organometálico antes de la impregnación se producen sin embargo también poros más grandes, cuya distribución de tamaño puede variar. Preferentemente se forma sin embargo más del 50 % de todo el volumen de poro, en particular más del 75 %, de poros con un diámetro de poro de hasta 1000 nm. Preferentemente se forma sin embargo una gran parte del volumen de poro de poros de dos intervalos de diámetro. Por tanto se prefiere más cuando más del 25 % de todo el volumen de poro, en particular más del 50 % de todo el volumen de poro se forma de poros que se encuentran en un intervalo de diámetro de 100 nm a 800 nm y cuando más del 15 % de todo el volumen de poro, en particular más del 25 % de todo el volumen de poro se forma de poros que se encuentran en un intervalo de diámetro o hasta 10 nm. La distribución de poro puede determinarse por medio de porosimetría de mercurio.

A continuación se indican ejemplos de materiales de estructura organometálicos que pueden someterse a una impregnación posterior. Además de la caracterización del material de estructura, del metal así como del ligando al menos bidentado se indica adicionalmente el disolvente así como los parámetros de célula (ángulo  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  así como las distancias A, B y C en Å). Estos últimos se determinaron mediante difracción por rayos X.

| MOF-n                            | Proporción molar de ingredientes M+L                                                                      | Disolvente s                         | $\alpha$ | $\beta$ | $\gamma$ | a      | b      | c      | Grupo espacial            |
|----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|----------|---------|----------|--------|--------|--------|---------------------------|
| MOF-0                            | $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_3(\text{BTC})$                             | etanol                               | 90       | 90      | 120      | 16,711 | 16,711 | 14,189 | $\text{P6}(3)/\text{Mcm}$ |
| MOF-2                            | $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,246 mmol)<br>$\text{H}_2(\text{BDC})$ 0,241 mmol) | DMF tolueno                          | 90       | 102,8   | 90       | 6,718  | 15,49  | 12,43  | $\text{P2}(1)/n$          |
| MOF-3                            | $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,89 mmol)<br>$\text{H}_2(\text{BDC})$ (1,93 mmol)  | DMF MeOH                             | 99,72    | 111,11  | 108,4    | 9,726  | 9,911  | 10,45  | P-1                       |
| MOF-4                            | $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,00 mmol)<br>$\text{H}_3(\text{BTC})$ (0,5 mmol)   | etanol                               | 90       | 90      | 90       | 14,728 | 14,728 | 14,728 | $\text{P2}(1)_3$          |
| MOF-5                            | $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2,22 mmol)<br>$\text{H}_2(\text{BDC})$ (2,17 mmol)  | DMF clorobenceno                     | 90       | 90      | 90       | 25,669 | 25,669 | 25,669 | $\text{Fm-3m}$            |
| MOF-38                           | $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,27 mmol)<br>$\text{H}_3(\text{BTC})$ (0,15 mmol)  | $\text{H}_3(\text{BTC})$ (0,15 mmol) | 90       | 90      | 90       | 20,657 | 20,657 | 17,84  | 14cm                      |
| MOF-31 $\text{Zn}(\text{ADC})_2$ | $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,4 mmol<br>$\text{H}_2(\text{ADC})$ 0,8 mmol        | etanol                               | 90       | 90      | 90       | 10,821 | 10,821 | 10,821 | $\text{Pn}(-3)m$          |
| MOF-12 $\text{Zn}_2(\text{ATC})$ | $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,3 mmol<br>$\text{H}_4(\text{ATC})$ 0,15 mmol       | etanol                               | 90       | 90      | 90       | 15,745 | 16,907 | 18,167 | Pbca                      |
| MOF-20 $\text{ZnNDC}$            | $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,37 mmol<br>$\text{H}_2\text{NDC}$ 0,36 mmol        | DMF clorobenceno                     | 90       | 92,13   | 90       | 8,13   | 16,444 | 12,807 | $\text{P2}(1)/c$          |
| MOF-37                           | $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,2 mmol<br>$\text{H}_2\text{NDC}$ 0,2 mmol          | DEF clorobenceno                     | 72,38    | 83,16   | 84,33    | 9,952  | 11,576 | 15,556 | P-1                       |
| MOF-8 $\text{Tb}_2(\text{ADC})$  | $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,10 mmol<br>$\text{H}_2\text{ADC}$ 0,20 mmol        | DMSO MeOH                            | 90       | 115,7   | 90       | 19,83  | 9,822  | 19,183 | C2/c                      |
| MOF-9 $\text{Tb}_2(\text{ADC})$  | $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,08 mmol<br>$\text{H}_2\text{ADB}$ 0,12 mmol        | DMSO                                 | 90       | 102,09  | 90       | 27,056 | 16,795 | 28,139 | C2/c                      |

(continuación)

| MOF-n                                 | Proporción molar de ingredientes M+L                                                              | Disolvente s                                           | $\alpha$ | $\beta$ | $\gamma$ | a      | b      | c      | Grupo espacial       |
|---------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|----------|---------|----------|--------|--------|--------|----------------------|
| MOF-6                                 | Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O 0,30 mmol<br>H <sub>2</sub> (BDC) 0,30 mmol  | DMF MeOH                                               | 90       | 91,28   | 90       | 17,599 | 19,996 | 10,545 | P21/c                |
| MOF-7                                 | Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O 0,15 mmol<br>H <sub>2</sub> (BDC) 0,15 mmol  | H <sub>2</sub> O                                       | 102,3    | 91,12   | 101,5    | 6,142  | 10,069 | 10,096 | P-1                  |
| MOF-69A                               | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0,083 mmol<br>4,4'-BPDC 0,041 mmol           | DEF H <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>MeNH <sub>2</sub> | 90       | 111,6   | 90       | 23,12  | 20,92  | 12     | C2/c                 |
| MOF-69B                               | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0,083 mmol<br>2,6-NCD 0,041 mmol             | DEF H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> MeNH <sub>2</sub>    | 90       | 95,3    | 90       | 20,17  | 18,55  | 12,16  | C2/c                 |
| MOF-11 Cu <sub>2</sub> (ATC)          | Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2,5H <sub>2</sub> O 0,47 mmol<br>H <sub>2</sub> ATC 0,22 mmol  | H <sub>2</sub> O                                       | 90       | 93,86   | 90       | 12,987 | 11,22  | 11,336 | C2/c                 |
| MOF-11 Cu <sub>2</sub> (ATC) deshidr, |                                                                                                   |                                                        | 90       | 90      | 90       | 8,4671 | 8,4671 | 14,44  | P42/ mmm             |
| MOF-14 Cu <sub>3</sub> (BTB)          | Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2,5H <sub>2</sub> O 0,28 mmol<br>H <sub>3</sub> BTB 0,052 mmol | H <sub>2</sub> O DMF EtOH                              | 90       | 90      | 90       | 26,946 | 26,946 | 26,946 | Im-3                 |
| MOF-32 Cd(ATC)                        | Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0,24 mmol<br>M <sub>4</sub> ATC 0,10 mmol    | H <sub>2</sub> O NaOH                                  | 90       | 90      | 90       | 13,468 | 13,468 | 13,468 | P(-4) <sub>3</sub> m |
| MOF-33 Zn <sub>2</sub> (ATB)          | ZnCl <sub>2</sub> 0,15 mmol<br>H <sub>4</sub> ATB 0,02 mmol                                       | H <sub>2</sub> O DMF EtOH                              | 90       | 90      | 90       | 19,561 | 15,255 | 23,404 | Imma                 |
| MOF-34 Ni(ATC)                        | Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0,24 mmol<br>H <sub>4</sub> ATC 0,10 mmol    | H <sub>2</sub> O NaOH                                  | 90       | 90      | 90       | 10,066 | 11,163 | 19,201 | P212121              |
| MOF-36 Zn <sub>2</sub> (MTB)          | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0,20 mmol<br>H <sub>4</sub> MTB 0,04 mmol    | H <sub>2</sub> O DMF                                   | 90       | 90      | 90       | 15,745 | 16,907 | 18,167 | Pbca                 |

(continuación)

| MOF-n                                           | Proporción molar de ingredientes<br>M+L                                                                            | Disolvente s              | $\alpha$          | $\beta$ | $\gamma$ | a      | b      | c      | Grupo<br>espacial |
|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|-------------------|---------|----------|--------|--------|--------|-------------------|
| MOF-39 Zn <sub>3</sub> O(HBTB)                  | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0,27 mmol<br>H <sub>3</sub> BTB 0,07 mmol                     | H <sub>2</sub> O DMF EtOH | 90                | 90      | 90       | 17,158 | 21,591 | 25,308 | Pnma              |
| N0305                                           | FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 5,03 mmol<br>ácido fórmico 86,90 mmol                                         | DMF                       | 90                | 90      | 120      | 8,2692 | 8,2692 | 63,566 | R-3c              |
| N0306A                                          | FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 5,03 mmol<br>ácido fórmico 86,90 mmol                                         | DEF                       | 90                | 90      | 90       | 9,9364 | 18,374 | 18,374 | Pbcn              |
|                                                 |                                                                                                                    |                           |                   |         |          |        |        |        |                   |
| NO29 similar a MOF-0                            | Mn(Ac) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0,46 mmol<br>H <sub>3</sub> BTC 0,69 mmol                                   | DMF                       | 120               | 90      | 90       | 14,16  | 33,521 | 33,521 | P-1               |
| BPR48 A2                                        | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0,012 mmol<br>H <sub>2</sub> BDC 0,012 mmol                   | DMSO tolueno              | 90                | 90      | 90       | 14,5   | 17,04  | 18,02  | Pbca              |
| BPR69 B1                                        | Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0,0212 mmol<br>H <sub>2</sub> BDC 0,0428 mmol                 | DMSO                      | 90                | 98,76   | 90       | 14,16  | 15,72  | 17,66  | Cc                |
| BPR92 A2                                        | Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0,018 mmol<br>H <sub>2</sub> BDC 0,018 mmol                   | NMP                       | 106,3             | 107,63  | 107,2    | 7,5308 | 10,942 | 11,025 | P1                |
| BPR95 C5                                        | Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0,012 mmol<br>H <sub>2</sub> BDC 0,36 mmol                    | NMP                       | 90                | 112,8   | 90       | 14,460 | 11,085 | 15,829 | P2(1)/n           |
| Cu C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> | Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2,5H <sub>2</sub> O 0,370 mmol<br>H <sub>2</sub> BDC(OH) <sub>2</sub> 0,37 mmol | DMF<br>clorobenceno       | 90                | 105,29  | 90       | 15,259 | 14,816 | 14,13  | P2(1)/c           |
| M(BTC) similar a<br>MOF-0                       | Co(SO <sub>4</sub> )·H <sub>2</sub> O 0,055 mmol<br>H <sub>3</sub> BTC 0,037 mmol                                  | DMF                       | Tal como<br>MOF-0 |         |          |        |        |        |                   |

(continuación)

| MOF-n                                             | Proporción molar de ingredientes M+L                                                                                                        | Disolvente s                                   | $\alpha$ | $\beta$ | $\gamma$ | a       | b      | c      | Grupo espacial |
|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|----------|---------|----------|---------|--------|--------|----------------|
| Tb(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ) | Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O 0,370 mmol<br>H <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ) 0,56 mmol | DMF clorobenceno                               | 104,6    | 107,9   | 97,147   | 10,491  | 10,981 | 12,541 | P-1            |
| Zn (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )               | ZnCl <sub>2</sub> 0,370 mmol<br>ácido oxálico 0,37 mmol                                                                                     | DMF clorobenceno                               | 90       | 120     | 90       | 9,4168  | 9,4168 | 8,464  | P(-3)1 m       |
| Co(CHO)                                           | Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O 0,043 mmol<br>ácido fórmico 1,60 mmol                                                  | DMF                                            | 90       | 91,32   | 90       | 11,328  | 10,049 | 14,854 | P2(1)/n        |
| Cd(CHO)                                           | Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0,185 mmol<br>ácido fórmico 0,185 mmol                                                 | DMF                                            | 90       | 120     | 90       | 8,5168  | 8,5168 | 22,674 | R-3c           |
| Cu(C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) | Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2,5H <sub>2</sub> O 0,043 mmol<br>ácido malónico 0,192 mmol                                              | DMF                                            | 90       | 90      | 90       | 8,366   | 8,366  | 11,919 | P43            |
| Zn <sub>6</sub> (NDC) <sub>5</sub> MOF-48         | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0,097 mmol<br>14 NDC 0,069 mmol                                                        | DMF clorobenceno H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 90       | 95,902  | 90       | 19,504  | 16,482 | 14,64  | C2/m           |
| MOF-47                                            | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0,185 mmol<br>H <sub>2</sub> (BDC)[CH <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> ) 0,185 mmol         | DMF clorobenceno H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 90       | 92,55   | 90       | 11,303  | 16,029 | 17,535 | P2(1)/c        |
| MO25                                              | Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2,5H <sub>2</sub> O 0,084 mmol<br>BPhDC 0,085 mmol                                                       | DMF                                            | 90       | 112,0   | 90       | 23,880  | 16,834 | 18,389 | P2(1)/c        |
| Cu-tio                                            | Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2,5H <sub>2</sub> O 0,084 mmol<br>ácido tiofenodicarboxílico 0,085 mmol                                  | DEF                                            | 90       | 113,6   | 90       | 15,4747 | 14,514 | 14,032 | P2(1)/c        |
| CIBDC1                                            | Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2,5H <sub>2</sub> O 0,084 mmol<br>H <sub>2</sub> (BDCCl <sub>2</sub> ) 0,085 mmol                        | DMF                                            | 90       | 105,6   | 90       | 14,911  | 15,622 | 18,413 | C2/c           |

(continuación)

| MOF-n                       | Proporción molar de ingredientes M+L                                                                                | Disolvente s           | $\alpha$ | $\beta$ | $\gamma$ | a       | b      | c      | Grupo espacial            |
|-----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|----------|---------|----------|---------|--------|--------|---------------------------|
| MOF-101                     | $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ 0,084 mmol<br>BrBDC 0,085 mmol                               | DMF                    | 90       | 90      | 90       | 21,607  | 20,607 | 20,073 | Fm3m                      |
| $\text{Zn}_3(\text{BTC})_2$ | $\text{ZnCl}_2$ 0,033 mmol<br>$\text{H}_3\text{BTC}$ 0,033 mmol                                                     | DMF EtOH base añadida  | 90       | 90      | 90       | 26,572  | 26,572 | 26,572 | Fm-3m                     |
| MOF-j                       | $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1,65 mmol)<br>$\text{H}_3(\text{BZC})$ (0,95 mmol) | $\text{H}_2\text{O}$   | 90       | 112,0   | 90       | 17,482  | 12,963 | 6,559  | C2                        |
| MOF-n                       | $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{H}_3(\text{BTC})$                                    | etanol                 | 90       | 90      | 120      | 16,711  | 16,711 | 14,189 | $\text{P6}(3)/\text{mcm}$ |
| PbBDC                       | $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (0,181 mmol)<br>$\text{H}_2(\text{BDC})$ (0,181 mmol)                                    | DMF etanol             | 90       | 102,7   | 90       | 8,3639  | 17,991 | 9,9617 | $\text{P2}(1)/\text{n}$   |
| Znhex                       | $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,171 mmol)<br>$\text{H}_3\text{BTB}$ (0,114 mmol)            | DMF p-xileno etanol    | 90       | 90      | 120      | 37,1165 | 37,117 | 30,019 | $\text{P3}(1)\text{c}$    |
| AS16                        | $\text{FeBr}_2$ 0,927 mmol<br>$\text{H}_2(\text{BDC})$ 0,927 mmol                                                   | DMF anhidro            | 90       | 90,13   | 90       | 7,2595  | 8,7894 | 19,484 | $\text{P2}(1)\text{c}$    |
| AS27-2                      | $\text{FeBr}_2$ 0,927 mmol<br>$\text{H}_3(\text{BDC})$ 0,464 mmol                                                   | DMF anhidro            | 90       | 90      | 90       | 26,735  | 26,735 | 26,735 | Fm3m                      |
| AS32                        | $\text{FeCl}_3$ 1,23 mmol<br>$\text{H}_2(\text{BDC})$ 1,23 mmol                                                     | DMF anhidra etanol     | 90       | 90      | 120      | 12,535  | 12,535 | 18,479 | $\text{P6}(2)\text{c}$    |
| AS54-3                      | $\text{FeBr}_2$ 0,927<br>BPDC 0,927 mmol                                                                            | DMF anhidra n-propanol | 90       | 109,98  | 90       | 12,019  | 15,286 | 14,399 | C2                        |
| AS61-4                      | $\text{FeBr}_2$ 0,927 mmol<br>m-BDC 0,927 mmol                                                                      | piridina anhidra       | 90       | 90      | 120      | 13,017  | 13,017 | 14,896 | $\text{P6}(2)\text{c}$    |

(continuación)

| MOF-n                        | Proporción molar de ingredientes M+L                                                              | Disolvente s                    | $\alpha$ | $\beta$ | $\gamma$ | a        | b      | c      | Grupo espacial    |
|------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|----------|---------|----------|----------|--------|--------|-------------------|
| AS68-7                       | FeBr <sub>2</sub> 0,927 mmol<br>m-BDC 1,204 mmol                                                  | DMF anhídrido piridina          | 90       | 90      | 90       | 18,340 7 | 10,036 | 18,039 | Pca2 <sub>1</sub> |
| Zn(ADC)                      | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0,37 mmol<br>H <sub>2</sub> (ADC) 0,36 mmol  | DMF clorobenceno                | 90       | 99,85   | 90       | 16,764   | 9,349  | 9,635  | C2/c              |
| MOF-12 Zn <sub>2</sub> (ATC) | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0,30 mmol<br>H <sub>4</sub> (ATC) 0,15 mmol  | etanol                          | 90       | 90      | 90       | 15,745   | 16,907 | 18,167 | Pbca              |
| MOF-20 ZnNDC                 | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0,37 mmol<br>H <sub>2</sub> NDC 0,36 mmol    | DMF clorobenceno                | 90       | 92,13   | 90       | 8,13     | 16,444 | 12,807 | P2(1)/c           |
| MOF-37                       | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0,20 mmol<br>H <sub>2</sub> NDC 0,20 mmol    | DEF clorobenceno                | 72,38    | 83,16   | 84,33    | 9,952    | 11,576 | 15,556 | P-1               |
| Zn(NDC) (DMSO)               | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O<br>H <sub>2</sub> NDC                        | DMSO                            | 68,08    | 75,33   | 88,31    | 8,631    | 10,207 | 13,114 | P-1               |
| Zn(NDC)                      | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O<br>H <sub>2</sub> NDC                        |                                 | 90       | 99,2    | 90       | 19,289   | 17,628 | 15,052 | C2/c              |
| Zn(HPDC)                     | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0,23 mmol<br>H <sub>2</sub> (HPDC) 0,05 mmol | DMF H <sub>2</sub> O            | 107,9    | 105,06  | 94,4     | 8,326    | 12,085 | 13,767 | P-1               |
| Co(HPDC)                     | Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0,21 mmol<br>H <sub>2</sub> (HPDC) 0,06 mmol | DMF H <sub>2</sub> O/ etanol    | 90       | 97,69   | 90       | 29,677   | 9,63   | 7,981  | C2/c              |
| Zn <sub>3</sub> (PDC)2,5     | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0,17 mmol<br>H <sub>2</sub> (HPDC) 0,05 mmol | DMF/ ClBz H <sub>2</sub> O/ TEA | 79,34    | 80,8    | 85,83    | 8,564    | 14,046 | 26,428 | P-1               |
| Cd <sub>2</sub> (TPDC)2      | Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0,06 mmol<br>H <sub>2</sub> (HPDC) 0,06 mmol | metanol/ CHP H <sub>2</sub> O   | 70,59    | 72,75   | 87,14    | 10,102   | 14,412 | 14,964 | P-1               |

(continuación)

| MOF-n                  | Proporción molar de ingredientes M+L                                                                | Disolvente s                                        | $\alpha$ | $\beta$ | $\gamma$ | a      | b      | c      | Grupo espacial |
|------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|----------|---------|----------|--------|--------|--------|----------------|
| Tb(PDC) <sup>1,5</sup> | Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O 0,21 mmol<br>H <sub>2</sub> (PDC) 0,034 mmol   | DMF H <sub>2</sub> O/ etanol                        | 109,8    | 103,61  | 100,14   | 9,829  | 12,11  | 14,628 | P-1            |
|                        |                                                                                                     |                                                     |          |         |          |        |        |        |                |
| ZnDBP                  | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0,05 mmol<br>fosfato de dibencilo 0,10 mmol    | MeOH                                                | 90       | 93,67   | 90       | 9,254  | 10,762 | 27,93  | P2/n           |
| Zn <sub>3</sub> (BPDC) | ZnBr <sub>2</sub> 0,021 mmol<br>4,4'-BPDC 0,005 mmol                                                | DMF                                                 | 90       | 102,76  | 90       | 11,49  | 14,79  | 19,18  | P21/n          |
| CdBDC                  | Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0,100 mmol<br>H <sub>2</sub> (BDC) 0,401 mmol  | DMF Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (ac.)          | 90       | 95,85   | 90       | 11,2   | 11,11  | 16,71  | P21/n          |
| Cd-mBDC                | Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0,009 mmol<br>H <sub>2</sub> (mBDC) 0,018 mmol | DMF MeNH <sub>2</sub>                               | 90       | 101,1   | 90       | 13,69  | 18,25  | 14,91  | C2/c           |
| Zn <sub>4</sub> OBND C | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O<br>0,041 mmol BNDC                             | DEF MeNH <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 90       | 90      | 90       | 22,35  | 26,05  | 59,56  | Fmmm           |
| Eu(TCA)                | Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0,14 mmol<br>TCA 0,026 mmol                    | DMF clorobenceno                                    | 90       | 90      | 90       | 23,325 | 23,325 | 23,325 | Pm-3n          |
| Tb(TCA)                | Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0,069 mmol<br>TCA 0,026 mmol                   | DMF clorobenceno                                    | 90       | 90      | 90       | 23,272 | 23,272 | 23,372 | Pm-3n          |
| Formato                | Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0,138 mmol<br>ácido fórmico 0,43 mmol          | H <sub>2</sub> O etanol                             | 90       | 90      | 120      | 10,668 | 10,667 | 4,107  | R-3m           |
|                        | FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 5,03 mmol<br>ácido fórmico 86,90 mmol                          | DMF                                                 | 90       | 90      | 120      | 8,2692 | 8,2692 | 63,566 | R-3c           |

(continuación)

| MOF-n                | Proporción molar de ingredientes M+L                                                                             | Disolvente s | $\alpha$ | $\beta$ | $\gamma$ | a       | b      | c      | Grupo espacial |
|----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|----------|---------|----------|---------|--------|--------|----------------|
|                      | $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 5,03 mmol<br>ácido fórmico 86,90 mmol                                  | DEF          | 90       | 90      | 90       | 9,9364  | 18,374 | 18,374 | Pbcn           |
|                      | $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 5,03 mmol<br>ácido fórmico 86,90 mmol                                  | DEF          | 90       | 90      | 90       | 8,335   | 8,335  | 13,34  | P-31c          |
| NO330                | $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,50 mmol<br>ácido fórmico 8,69 mmol                                   | formamida    | 90       | 90      | 90       | 8,7749  | 11,655 | 8,3297 | Pnna           |
| NO332                | $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,50 mmol<br>ácido fórmico 8,69 mmol                                   | DIP          | 90       | 90      | 90       | 10,0313 | 18,808 | 18,355 | Pbcn           |
|                      |                                                                                                                  |              |          |         |          |         |        |        |                |
| NO333                | $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,50 mmol<br>ácido fórmico 8,69 mmol                                   | DBF          | 90       | 90      | 90       | 45,2754 | 23,861 | 12,441 | Cmcm           |
| NO335                | $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,50 mmol<br>ácido fórmico 8,69 mmol                                   | CHF          | 90       | 91,372  | 90       | 11,5964 | 10,187 | 14,945 | P21/n          |
| NO336                | $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,50 mmol<br>ácido fórmico 8,69 mmol                                   | MFA          | 90       | 90      | 90       | 11,7945 | 48,843 | 8,4136 | Pbcm           |
| NO13                 | $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,46 mmol<br>ácido benzoico 0,92 mmol<br>bipiridina 0,46 mmol | etanol       | 90       | 90      | 90       | 18,66   | 11,762 | 9,418  | Pbcn           |
| NO29 similar a MOF-0 | $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,46 mmol<br>$\text{H}_3\text{BTC}$ 0,69 mmol                 | DMF          | 120      | 90      | 90       | 14,16   | 33,521 | 33,521 | P-1            |

(continuación)

| MOF-n                                                                  | Proporción molar de ingredientes M+L                                                                 | Disolvente s           | $\alpha$ | $\beta$ | $\gamma$ | a       | b      | c      | Grupo espacial |
|------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|----------|---------|----------|---------|--------|--------|----------------|
| Mn(hfac) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) | Mn(Ac) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0,46 mmol<br>Hfac 0,92 mmol<br>bipiridina 0,46 mmol           | éter                   | 90       | 95,32   | 90       | 9,572   | 17,162 | 14,041 | C2/c           |
| BPR43G2                                                                | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0,0288 mmol<br>H <sub>2</sub> BDC 0,0072 mmol   | DMF CH <sub>3</sub> CN | 90       | 91,37   | 90       | 17,96   | 6,38   | 7,19   | C2/c           |
| BPR48A2                                                                | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0,012 mmol<br>H <sub>2</sub> BDC 0,012 mmol     | DMSO tolueno           | 90       | 90      | 90       | 14,5    | 17,04  | 18,02  | Pbca           |
| BPR49B1                                                                | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0,024 mmol<br>H <sub>2</sub> BDC 0,048 mmol     | DMSO metanol           | 90       | 91,172  | 90       | 33,181  | 9,824  | 17,884 | C2/c           |
| BPR56E1                                                                | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0,012 mmol<br>H <sub>2</sub> BDC 0,024 mmol     | DMSO n-propanol        | 90       | 90,096  | 90       | 14,5873 | 14,153 | 17,183 | P2(1)/n        |
| BPR68D10                                                               | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0,0016 mmol<br>H <sub>3</sub> BTC 0,0064 mmol   | DMSO benceno           | 90       | 95,316  | 90       | 10,0627 | 10,17  | 16,413 | P2(1)/c        |
| BPR69B1                                                                | Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0,0212 mmol<br>H <sub>2</sub> BDC 0,0428 mmol   | DMSO                   | 90       | 98,76   | 90       | 14,16   | 15,72  | 17,66  | Cc             |
|                                                                        |                                                                                                      |                        |          |         |          |         |        |        |                |
| BPR73E4                                                                | Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0,006 mmol<br>H <sub>2</sub> BDC 0,003 mmol     | DMSO tolueno           | 90       | 92,324  | 90       | 8,7231  | 7,0568 | 18,438 | P2(1)/n        |
| BPR76D5                                                                | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0,0009 mmol<br>H <sub>2</sub> BzPDC 0,0036 mmol | DMSO                   | 90       | 104,17  | 90       | 14,4191 | 6,2599 | 7,0611 | Pc             |
| BPR80B5                                                                | Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0,018 mmol<br>H <sub>2</sub> BDC 0,036 mmol     | DMF                    | 90       | 115,11  | 90       | 28,049  | 9,184  | 17,837 | C2/c           |

(continuación)

| MOF-n                                          | Proporción molar de ingredientes M+L                                                                             | Disolvente s     | $\alpha$ | $\beta$ | $\gamma$ | a       | b      | c      | Grupo espacial |
|------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|----------|---------|----------|---------|--------|--------|----------------|
| BPR80H5                                        | Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0,027 mmol<br>H <sub>2</sub> BDC 0,027 mmol                 | DMF              | 90       | 119,06  | 90       | 11,4746 | 6,2151 | 17,268 | P2/c           |
| BPR82C6                                        | Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0,0068 mmol<br>H <sub>2</sub> BDC 0,202 mmol                | DMF              | 90       | 90      | 90       | 9,7721  | 21,142 | 27,77  | Fdd2           |
| BPR86C3                                        | Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0,0025 mmol<br>H <sub>2</sub> BDC 0,075 mmol                | DMF              | 90       | 90      | 90       | 18,3449 | 10,031 | 17,983 | Pca2(1)        |
| BPR86H6                                        | Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0,010 mmol<br>H <sub>2</sub> BDC 0,010 mmol                 | DMF              | 80,98    | 89,69   | 83,412   | 9,8752  | 10,263 | 15,362 | P-1            |
|                                                | Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O                                                             | NMP              | 106,3    | 107,63  | 107,2    | 7,5308  | 10,942 | 11,025 | P1             |
| BPR95A2                                        | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0,012 mmol<br>H <sub>2</sub> BDC 0,012 mmol                 | NMP              | 90       | 102,9   | 90       | 7,4502  | 13,767 | 12,713 | P2(1)/c        |
| CuC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> O <sub>4</sub> | Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2,5H <sub>2</sub> O 0,370 mmol<br>H <sub>2</sub> BDC(OH) 2 0,37 mmol          | DMF clorobenceno | 90       | 98,834  | 90       | 10,9675 | 24,43  | 22,553 | P2(1)/n        |
| Fe fórmico                                     | FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0,370 mmol<br>ácido fórmico 0,37 mmol                                       | DMF              | 90       | 91,543  | 90       | 11,495  | 9,963  | 14,48  | P2(1)/n        |
| Mg fórmico                                     | Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0,370 mmol<br>ácido fórmico 0,37 mmol                       | DMF              | 90       | 91,359  | 90       | 11,383  | 9,932  | 14,656 | P2(1)/n        |
| MgC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> | Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0,370 mmol<br>H <sub>2</sub> BDC(OH) <sub>2</sub> 0,37 mmol | DMF              | 90       | 96,624  | 90       | 17,245  | 9,943  | 9,273  | C2/c           |
| Zn C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> BDC MOF-38    | ZnCl <sub>2</sub> 0,44 mmol<br>CBBDC 0,261 mmol                                                                  | DMF              | 90       | 94,714  | 90       | 7,3386  | 16,834 | 12,52  | P2(1)/n        |

(continuación)

| MOF-n   | Proporción molar de ingredientes M+L                                                                       | Disolvente s           | $\alpha$ | $\beta$ | $\gamma$ | a       | b      | c      | Grupo espacial |
|---------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|----------|---------|----------|---------|--------|--------|----------------|
| MOF-49  | ZnCl <sub>2</sub> 0,44 mmol<br>m-BDC 0,261 mmol                                                            | DMF CH <sub>3</sub> CN | 90       | 93,459  | 90       | 13,509  | 11,984 | 27,039 | P2/c           |
| MOF-26  | Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O 0,084 mmol<br>DCPE 0,085 mmol                         | DMF                    | 90       | 95,607  | 90       | 20,8797 | 16,017 | 26,176 | P2(1)/n        |
|         |                                                                                                            |                        |          |         |          |         |        |        |                |
| MOF-112 | Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2,5H <sub>2</sub> O 0,084 mmol<br>o-Br-m-BDC 0,085 mmol                 | DMF etanol             | 90       | 107,49  | 90       | 29,3241 | 21,297 | 18,069 | C2/c           |
| MOF-109 | Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2,5H <sub>2</sub> O 0,084 mmol<br>KDB 0,085 mmol                        | DMF                    | 90       | 111,98  | 90       | 23,8801 | 16,834 | 18,389 | P2(1)/c        |
| MOF-111 | Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2,5H <sub>2</sub> O 0,084 mmol<br>o-BrBDC 0,085 mmol                    | DMF etanol             | 90       | 102,16  | 90       | 10,6767 | 18,781 | 21,052 | C2/c           |
| MOF-110 | Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2,5H <sub>2</sub> O 0,084 mmol<br>ácido tiofenodicarboxílico 0,085 mmol | DMF                    | 90       | 90      | 120      | 20,0652 | 20,065 | 20,747 | R-3/m          |
| MOF-107 | Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2,5H <sub>2</sub> O 0,084 mmol<br>ácido tiofenodicarboxílico 0,085 mmol | DEF                    | 104,8    | 97,075  | 95,206   | 11,032  | 18,067 | 18,452 | P-1            |
| MOF-108 | Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2,5H <sub>2</sub> O 0,084 mmol<br>ácido tiofenodicarboxílico 0,085 mmol | DBF/ metanol           | 90       | 113,63  | 90       | 15,4747 | 14,514 | 14,032 | C2/c           |
| MOF-102 | Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2,5H <sub>2</sub> O 0,084 mmol<br>H2(BDCCl2) 0,085 mmol                 | DMF                    | 91,63    | 106,24  | 112,01   | 9,3845  | 10,794 | 10,831 | P-1            |
| Cibdc1  | Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2,5H <sub>2</sub> O 0,084 mmol<br>H2(BDCCl2) 0,085 mmol                 | DEF                    | 90       | 105,56  | 90       | 14,911  | 15,622 | 18,413 | P-1            |

(continuación)

| MOF-n                                      | Proporción molar de ingredientes M+L                                                                                             | Disolvente s         | $\alpha$ | $\beta$ | $\gamma$ | a       | b      | c      | Grupo espacial |
|--------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|----------|---------|----------|---------|--------|--------|----------------|
| Cu(NMOP)                                   | Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2,5H <sub>2</sub> O 0,084 mmol<br>NBDC 0,085 mmol                                             | DMF                  | 90       | 102,37  | 90       | 14,9238 | 18,727 | 15,529 | P2(1)/m        |
| Tb(BTC)                                    | Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O 0,033 mmol<br>H3BTC 0,033 mmol                                              | DMF                  | 90       | 106,02  | 90       | 18,6986 | 11,368 | 19,721 |                |
| Zn <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub><br>Honk | ZnCl <sub>2</sub> 0,033 mmol<br>H3BTC 0,033 mmol                                                                                 | DMF etanol           | 90       | 90      | 90       | 26,572  | 26,572 | 26,572 | Fm-3m          |
| Zn <sub>4</sub> O(NDC)                     | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0,066 mmol<br>14NDC 0,066 mmol                                              | DMF etanol           | 90       | 90      | 90       | 41,5594 | 18,818 | 17,574 | aba2           |
| CdTDC                                      | Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0,014 mmol<br>Tiofeno 0,040 mmol<br>DABCO 0,020 mmol                        | DMF H <sub>2</sub> O | 90       | 90      | 90       | 12,173  | 10,485 | 7,33   | Pmma           |
| IRMOF-2                                    | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0,160 mmol<br>o-Br-BDC 0,60 mmol                                            | DEF                  | 90       | 90      | 90       | 25,772  | 25,772 | 25,772 | Fm-3m          |
| IRMOF-3                                    | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0,20 mmol<br>H <sub>2</sub> N-BDC 0,60 mmol                                 | DEF<br>etanol        | 90       | 90      | 90       | 25,747  | 25,747 | 25,747 | Fm-3m          |
| IRMOF-4                                    | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0,11 mmol<br>[C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O] <sub>2</sub> -BDC 0,48 mmol  | DEF                  | 90       | 90      | 90       | 25,849  | 25,849 | 25,849 | Fm-3m          |
| IRMOF-5                                    | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0,13 mmol<br>[C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O] <sub>2</sub> -BDC 0,50 mmol | DEF                  | 90       | 90      | 90       | 12,882  | 12,882 | 12,882 | Pm-3m          |
| IRMOF-6                                    | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0,20 mmol<br>[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ]-BDC 0,60 mmol                 | DEF                  | 90       | 90      | 90       | 25,842  | 25,842 | 25,842 | Fm-3m          |

(continuación)

| MOF-n    | Proporción molar de ingredientes M+L                                               | Disolvente s | $\alpha$ | $\beta$ | $\gamma$ | a      | b      | c      | Grupo espacial |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------|--------------|----------|---------|----------|--------|--------|--------|----------------|
| IRMOF-7  | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0,07 mmol<br>1,4NDC 0,20 mmol | DEF          | 90       | 90      | 90       | 12,914 | 12,914 | 12,914 | Pm-3m          |
| IRMOF-8  | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0,55 mmol<br>2,6NDC 0,42 mmol | DEF          | 90       | 90      | 90       | 30,092 | 30,092 | 30,092 | Fm-3m          |
| IRMOF-9  | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0,05 mmol<br>BPDC 0,42 mmol   | DEF          | 90       | 90      | 90       | 17,147 | 23,322 | 25,255 | Pnmm           |
| IRMOF-10 | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0,02 mmol<br>BPDC 0,012 mmol  | DEF          | 90       | 90      | 90       | 34,281 | 34,281 | 34,281 | Fm-3m          |
| IRMOF-11 | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0,05 mmol<br>HPDC 0,20 mmol   | DEF          | 90       | 90      | 90       | 24,822 | 24,822 | 56,734 | R-3m           |
| IRMOF-12 | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0,017 mmol<br>HPDC 0,12 mmol  | DEF          | 90       | 90      | 90       | 34,281 | 34,281 | 34,281 | Fm-3m          |
| IRMOF-13 | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0,048 mmol<br>PDC 0,31 mmol   | DEF          | 90       | 90      | 90       | 24,822 | 24,822 | 56,734 | R-3m           |
| IRMOF-14 | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0,17 mmol<br>PDC 0,12 mmol    | DEF          | 90       | 90      | 90       | 34,381 | 34,381 | 34,381 | Fm-3m          |
| IRMOF-15 | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0,063 mmol<br>TPDC 0,025 mmol | DEF          | 90       | 90      | 90       | 21,459 | 21,459 | 21,459 | Im-3m          |
| IRMOF-16 | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0,0126 mmol<br>TPDC 0,05 mmol | DEF NMP      | 90       | 90      | 90       | 21,49  | 21,49  | 21,49  | Pm-3m          |

(continuación)

| MOF-n                                | Proporción molar de ingredientes M+L | Disolvente s | $\alpha$ | $\beta$ | $\gamma$ | a | b | c | Grupo espacial |
|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------|----------|---------|----------|---|---|---|----------------|
| ADC ácido acetilendicarboxílico      |                                      |              |          |         |          |   |   |   |                |
| NDC ácido naftalendicarboxílico      |                                      |              |          |         |          |   |   |   |                |
| BDC ácido bencenodicarboxílico       |                                      |              |          |         |          |   |   |   |                |
| ATC ácido adamantanotetracarboxílico |                                      |              |          |         |          |   |   |   |                |
| BTC ácido bencenotricarboxílico      |                                      |              |          |         |          |   |   |   |                |
| BTB ácido bencenotribenzoico         |                                      |              |          |         |          |   |   |   |                |
| MTB ácido metanotetrabenzoico        |                                      |              |          |         |          |   |   |   |                |
| ATB ácido adamantanotetrabenzoico    |                                      |              |          |         |          |   |   |   |                |
| ADB ácido adamantanodibenzoico       |                                      |              |          |         |          |   |   |   |                |

Otros materiales de estructura organometálicos son MOF-2 a 4, MOF-9, MOF-31 a 36, MOF-39, MOF-69 a 80, MOF103 a 106, MOF-122, MOF-125, MOF-150, MOF-177, MOF-178, MOF-235, MOF-236, MOF-500, MOF-501, MOF-502, MOF-505, IRMOF-1, IRMOF-61, IRMOF-13, IRMOF-51, MIL-17, MIL-45, MIL-47, MIL-53, MIL-59, MIL-60, MIL-61, MIL-63, MIL-68, MIL-79, MIL-80, MIL-83, MIL-85, CPL-1 a 2, SZL-1 que se han descrito en la bibliografía.

- 5 Los materiales de estructura organometálicos especialmente preferentes son MIL-53, ácido Zn-tBissoftálico, Al-BDC, MOF-5, MOF-177, MOF-505, IRMOF-8, IRMOF-11, Cu-BTC, Al-NDC, Al-aminoBDC, Cu-BDC-TEDA, Zn-BDC-TEDA, Al-BTC, Cu-BTC, Al-NDC, Mg-NDC, fumarato de Al, Zn-2-metilimidazolato, Zn-2-aminoimidazolato, Cu-bifenildicarboxilato-TEDA, MOF-74, Cu-BPP, tereftalato de Sc. Además se prefieren más tereftalato de Sc, Al-BDC y Al-BTC.
- 10 Además de los procedimientos convencionales para la preparación de los MOF, tal como se ha descrito por ejemplo en el documento US 5.648.508, pueden fabricarse éstos también de manera electroquímica. Con respecto a esto se remite al documento DE-A103 55 087 así como al documento WO-A 2005/049892. Los materiales de estructura organometálicos fabricados de esta manera presentan propiedades especialmente buenas en relación con la adsorción y desorción de sustancias químicas, en particular de gases.
- 15 Independientemente de su fabricación, el material de estructura organometálico se produce en forma de polvo o cristalina. Éste puede usarse como tal como agente de sorción sólo o junto con otros sorbentes u otros materiales. Preferentemente se realiza esto como producto a granel. Además puede transformarse el material de estructura organometálico en un cuerpo moldeado. Los procedimientos preferentes son según esto la preparación de barras o la preparación de comprimidos. En la fabricación de cuerpos moldeados pueden añadirse al material de estructura organometálico otros materiales, tales como por ejemplo aglutinantes, lubricantes u otros aditivos. Igualmente es concebible que se preparen mezclas de material de estructura y otros adsorbentes por ejemplo carbón activo como cuerpos moldeados o resulten de manera separada cuerpos moldeados que se usan entonces como mezclas de cuerpos moldeados.
- 20

- Con respecto a las posibles geometrías de estos cuerpos moldeados no existen esencialmente limitaciones. Por ejemplo pueden mencionarse entre otros microgránulos tales como por ejemplo microgránulos en forma de disco, píldoras, esferas, material granulado, material extruido tal como por ejemplo barras, panales, rejillas o cuerpos huecos.
- 25

- Preferentemente, el material de estructura organometálico se encuentra como cuerpo moldeado. Las configuraciones preferentes son comprimidos así como materiales extruidos en forma de barra. Los cuerpos moldeados se extienden preferentemente en al menos una dimensión del espacio en el intervalo de 0,2 mm a 30 mm, más preferentemente de 0,5 mm a 5 mm, en particular de 1 mm a 3 mm.
- 30

Para la fabricación de estos cuerpos moldeados son posibles básicamente todos los procedimientos adecuados. Se prefieren en particular las siguientes guías de procedimiento:

- 35 - amasar el material de estructura sólo o junto con al menos un aglutinante y/o al menos un agente de empastado y/o al menos un compuesto de molde con la obtención de una mezcla; conformar la mezcla obtenida por medio de al menos un procedimiento adecuado tal como por ejemplo extrusión; opcionalmente lavar y/o secar y/o calcar del material extruido; opcionalmente confeccionar.
- Aplicar el material de estructura sobre al menos un material de soporte dado el caso poroso. El material obtenido puede procesarse entonces de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente para obtener un cuerpo moldeado.
- 40 - Aplicar el material de estructura sobre al menos un sustrato dado el caso poroso.

- El amasado y la conformación pueden realizarse de acuerdo con cualquier procedimiento adecuado, tal como se describe por ejemplo en Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4ª edición, volumen 2, pág. 313 y siguientes (1972), cuyo contenido con respecto a esto se incluye en totalidad como referencia en el contexto de la presente solicitud.
- 45

- Por ejemplo preferentemente puede realizarse el amasado y/o la conformación por medio de una prensa de émbolo, prensa de rodillos en presencia o ausencia al menos de un material aglutinante, composición, preparación de microgránulos, preparación de comprimidos, extrusión, co-extrusión, formación de espuma, hilado, revestimiento, granulación, preferentemente granulación por pulverización, pulverización, secado por pulverización o una combinación de dos o más de estos procedimientos.
- 50

Muy especialmente se preparan microgránulos y/o comprimidos.

- El amasado y/o la conformación pueden realizarse a temperaturas elevadas tal como por ejemplo en el intervalo de temperatura ambiente hasta 300 °C y/o a presión elevada tal como por ejemplo en el intervalo de presión normal hasta algunos cientos de bares y/o en una atmósfera de gas protector tal como por ejemplo en presencia al menos de un gas noble, nitrógeno o una mezcla de dos o más de los mismos.
- 55

El amasado y/o la conformación se realiza de acuerdo con otra forma de realización con la adición al menos de un aglutinante, pudiéndose usar como aglutinante básicamente cualquier compuesto químico que garantice la viscosidad deseada para el amasado y/o la conformación de la masa que va a amasarse y/o a conformarse. De acuerdo con esto, los aglutinantes en el sentido de la presente invención pueden ser compuestos tanto que

5

Como aglutinantes preferentes entre otros pueden nombrarse por ejemplo óxido de aluminio o aglutinantes que contienen óxido de aluminio, tal como se han descrito por ejemplo en el documento WO 94/29408, dióxido de silicio, tal como se ha descrito por ejemplo en el documento EP 0592 050 A1, mezclas de dióxido de silicio y óxido de aluminio, tal como se han descrito por ejemplo en el documento WO 94/13584, minerales de arcilla, tal como se han descrito por ejemplo en el documento JP 03-037156 A, por ejemplo montmorillonita, caolín, bentonita, hallosita, dickita, nacrita y anauxita, alcoxisilanos, tal como se han descrito por ejemplo en el documento EP 0 102 544B1, por ejemplo tetraalcoxisilanos tales como por ejemplo tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetrapropoxisilano, tetrabutoxisilano, o por ejemplo trialcoxisilanos tales como por ejemplo trimetoxisilano, trietoxisilano, tripropoxisilano, tributoxisilano, alcoxititanatos, por ejemplo tetraalcoxititanatos tales como por ejemplo tetrametoxititanato, tetraetoxititanato, tetrapropoxititanato, tetrabutoxititanato, o por ejemplo trialcoxititanatos tales como por ejemplo trimetoxititanato, trietoxititanato, tripropoxititanato, tributoxititanato, alcoxizirconatos, por ejemplo tetraalcoxizirconatos tales como por ejemplo tetrametoxizirconato, tetraetoxizirconato, tetrapropoxizirconato, tetrabutoxizirconato, o por ejemplo trialcoxizirconatos tales como por ejemplo trimetoxizirconato, trietoxizirconato, tripropoxizirconato, tributoxizirconato, soles de sílice, sustancias anfífilas y/o grafitos. En particular se prefiere grafito.

10

15

20

Como compuesto que aumenta la viscosidad puede usarse por ejemplo también, dado el caso además de los compuestos mencionados anteriormente, un compuesto orgánico y/o un polímero hidrófilo tal como por ejemplo celulosa o un derivado de celulosa tal como por ejemplo metilcelulosa y/o un poliácido y/o un polimetacrilato y/o un poli(alcohol vinílico) y/o una polivinilpirrolidona y/o un poliisobuteno y/o un politetrahidrofurano.

25

Como agentes de empastado puede usarse entre otros preferentemente agua o al menos un alcohol tal como por ejemplo un monoalcohol con 1 a 4 átomos de C tal como por ejemplo metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 2-metil-1-propanol o 2-metil-2-propanol o una mezcla de agua y al menos uno de los alcoholes mencionados o un alcohol polihidroxilado tal como por ejemplo un glicol, preferentemente un alcohol polihidroxilado miscible en agua, sólo o como mezcla con agua y/o al menos uno de los alcoholes monohidroxilados mencionados.

30

Otros aditivos que pueden usarse para el amasado y/o la conformación son entre otros aminas o derivados de amina tales como por ejemplo compuestos de tetraalquilamonio o aminoalcoholes y compuestos que contienen carbonato tales como por ejemplo carbonato de calcio. Tales otros aditivos se han descrito por ejemplo en el documento EP 0 389 041 A1, el documento EP 0200 260 A1 o el documento WO 95/19222.

35

El orden de los aditivos tales como compuesto de molde, aglutinante, agente de empastado, sustancias que aumentan la viscosidad durante la conformación y el amasado básicamente no es crítico.

De acuerdo con otra forma de realización preferente se somete el cuerpo moldeado obtenido de acuerdo con el amasado y/o la conformación a al menos un secado que generalmente se realiza a una temperatura en el intervalo de 25 °C a 300 °C, preferentemente en el intervalo de 50 °C a 300 °C y de manera especialmente preferente en el intervalo de 100 °C a 300 °C. Igualmente es posible secar a vacío o bajo atmósfera de gas protector o mediante secado por pulverización.

40

De acuerdo con una forma de realización especialmente preferente se elimina al menos parcialmente del cuerpo moldeado en el contexto de este proceso de secado al menos uno de los compuestos añadidos como aditivos.

Para impregnar el material de estructura organometálico poroso, se lleva a contacto éste con la amina adecuada para un lavado de gases. Lógicamente pueden usarse también varias aminas. Habitualmente, la amina se encuentra según esto en forma líquida y se absorbe por el material de estructura organometálico poroso, sin que fuera necesario un secado posterior. Siempre que la amina en forma líquida se lleve a contacto con el material de estructura, esto puede realizarse en forma pura, como mezcla de distintas aminas o en forma disuelta, en particular como disolución acuosa. Siempre que se use una disolución pueden encontrarse en este caso también varias aminas en una disolución. Igualmente pueden usarse varias disoluciones. La amina puede llevarse a contacto sin embargo también en estado gaseoso con el material de estructura.

45

50

La proporción de amina con respecto al material de estructura organometálico puede variarse y se encuentra en el intervalo de 1 mmol a 100 mmol de amina por g de material de estructura, y con frecuencia en el intervalo de 1 mmol a 25 mmol de amina por g de material de estructura.

Tras la impregnación del material de estructura organometálico poroso con la amina adecuada para el lavado de gases, el material de estructura presenta normalmente una superficie específica esencialmente más baja. Esto puede basarse en que la amina absorbida cubre los poros al menos parcialmente, de modo que se determina una porosidad más baja.

55

Las aminas que son adecuadas para el lavado de gases se conocen en el estado de la técnica. Generalmente puede representar una amina de fórmula  $R^1N(R^2)R^3$  con  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  independientemente entre sí hidrógeno o un resto alquilo ramificado o no ramificado con 1 a 12 átomos de carbono, presentando el resto alquilo una cadena de carbono que puede estar interrumpida dado el caso varias veces por -O- o  $N(R^4)$  y el resto alquilo puede estar no sustituido o sustituido dado el caso varias veces con OH o  $NH_2$ , representando  $R^4$  hidrógeno o un resto alquilo ramificado o no ramificado con 1 a 6 átomos de carbono, con la condición de que al menos un  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  es distinto de hidrógeno;

opcionalmente también  $R^1$ ,  $R^2$  junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos pueden formar un anillo heteroalifático saturado que presenta de 3 a 7 átomos de anillo y puede presentar dado el caso uno o varios heteroátomos adicionales seleccionados de -O- o  $N(R^4)$  y puede estar no sustituido o sustituido dado el caso varias veces con OH o  $NH_2$ , representando  $R^4$  hidrógeno o un resto alquilo ramificado o no ramificado con 1 a 6 átomos de carbono;

opcionalmente también  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos pueden formar un anillo bicíclico heteroalifático saturado que presenta de 7 a 11 átomos de anillo y puede presentar dado el caso uno o varios heteroátomos adicionales seleccionados de -O- o  $N(R^4)$  y puede estar no sustituido o sustituido dado el caso varias veces con OH o  $NH_2$ , representando  $R^4$  hidrógeno o un resto alquilo ramificado o no ramificado con 1 a 6 átomos de carbono.

Por tanto, en el caso de la amina puede tratarse por ejemplo de una monoalquilamina, dialquilamina o una trialquilamina. Un ejemplo de ello es diisopropilamina. Además, por ejemplo, la cadena de alquilo puede estar interrumpida por  $N(CH_3)$ . Un ejemplo de ello es dimetilaminopropilamina. Además, alquilo puede estar sustituido con grupos hidroxilo. Ejemplos de ello son dietanolamina, monoetanolamina, metildietanolamina, diisopropanolamina. Además, la cadena alquilo puede estar interrumpida por oxígeno y puede llevar dado el caso un grupo hidroxilo como sustituyente. Un ejemplo de ello sería diglicolamina. Además  $R^1$ ,  $R^2$  pueden formar un anillo que puede presentar dado el caso otros heteroátomos de anillo tal como NH. Un ejemplo de ello sería homopiperazina. También  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  pueden formar un anillo heterocíclico bicíclico. Un ejemplo de ello sería urotropina.

Preferentemente, en el caso de la amina adecuada para el lavado de gases se trata de una amina seleccionada del grupo constituido por dietanolamina, monoetanolamina, metildietanolamina, diisopropilamina, diisopropanolamina, diglicolamina, 3-dimetilaminopropilamina y homopiperazina. Se prefieren más dietanolamina, monoetanolamina, metildietanolamina, diisopropilamina, diisopropanolamina y diglicolamina. Se prefiere especialmente diglicolamina.

La realización de la etapa de llevar a contacto la mezcla de gases con el material de estructura organometálico impregnado de acuerdo con la invención puede realizarse por medio de procedimientos conocidos.

Preferentemente, la puesta en contacto se realiza a presiones absolutas comparativamente bajas. En particular la presión parcial del al menos un gas ácido se encuentra preferentemente en un intervalo de como máximo 1000 kPa, más preferentemente menos de 750 kPa, más preferentemente menos de 500 kPa, más preferentemente menos de 250 kPa, más preferentemente menos de 100 kPa, más preferentemente en un intervalo de 1 kPa a 50 kPa y en particular en un intervalo de 2,5 kPa a 25 kPa.

La temperatura durante la puesta en contacto se encuentra a este respecto preferentemente en el intervalo de 0 °C a 50 °C, más preferentemente en el intervalo de 25 °C a 50 °C.

#### Ejemplos

##### Ejemplo 1 Preparación de un material de estructura organometálico Al-2,6 NDC

El material de estructura organometálico Al-2,6 NDC se fabrica de manera análoga al ejemplo 1 del documento WO-A 2008/052916 a partir de cloruro de aluminio hexahidratado y ácido 2,6-naftalenodicarboxílico en presencia de N,N-dimetilformamida (DMF). Se obtiene una superficie específica según Langmuir de 2018 m<sup>2</sup>/g.

##### Ejemplo 2 Impregnación con aminodiglicol

Se mezclan 0,562 g del material de estructura del ejemplo 1 en una bolsa de plástico en porciones con 1,107 g de aminodiglicol (2-(2-aminoetoxi)etanol) y se agitan. Se obtiene después una superficie específica según Langmuir de 3 m<sup>2</sup>/g.

##### Ejemplo 3 Impregnación con 3-(dimetilamino)propilamina

Se mezclan 0,519 g del material de estructura del ejemplo 1 en una bolsa de plástico en porciones con 0,830 g de dimetilaminopropilamina y se agitan. Se obtiene después una superficie específica según Langmuir de 8 m<sup>2</sup>/g.

##### Ejemplo 4 Impregnación con homopiperazina

Del material de estructura del ejemplo 1 calentado durante la noche a 80 °C se añaden 0,731 g a una bolsa de plástico. Para ello se gotea 1,173 g de homopiperazina, que se fundió a 60 °C. A continuación se agita.

Ejemplo 5 Adsorción de dióxido de carbono en material de estructura impregnado

El material de estructura del ejemplo 1 y el material de estructura organometálico impregnado del ejemplo 2 se someten a una desorción con temperatura programada (TPD) con quimiosorción de pulsos de CO<sub>2</sub>.

5 A este respecto se pretrata en primer lugar una muestra de los materiales de estructura con ayuda de un gradiente de temperatura de 30 °C a 100 °C (5 °C/min, 30 min) bajo helio (50 cm<sup>3</sup>/min). A continuación se aplican varios pulsos de CO<sub>2</sub> al 100 % (1 pulso contiene 160 mmol de CO<sub>2</sub>) a 40 °C.

10 Hasta 4 pulsos dan como resultado un aumento de CO<sub>2</sub> adsorbido en el material de estructura organometálico impregnado de acuerdo con la invención antes de que se produzca una saturación. El valor de saturación se encuentra con aproximadamente 3250 µg por g de material de estructura de cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbida acumulada. En comparación con esto, el material de estructura no impregnado prácticamente no muestra ninguna adsorción.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la separación al menos de un gas ácido de una mezcla de gases, que contiene el al menos un gas ácido, que contiene la etapa
  - (a) poner en contacto la mezcla de gases con un material de estructura organometálico poroso, en el que el material de estructura adsorbe el al menos un gas ácido y en el que el material de estructura contiene al menos un compuesto orgánico al menos bidentado unido por coordinación a al menos un ion metálico, en el que el material de estructura organometálico poroso está impregnado con una amina adecuada para el lavado de gases y en el que la proporción de amina se encuentra en el intervalo de 1 mmol a 100 mmol por g de material de estructura.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el al menos un gas ácido se selecciona del grupo de los gases que está constituido por dióxido de carbono, óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y ácido sulfhídrico.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado por que** la mezcla de gases es un refinado de petróleo, gas natural, gas ciudad, biogás, gases de escape o una mezcla de los mismos.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** el al menos un ion metálico se selecciona del grupo de los metales que está constituido por Mg, Al, Y, So, Zr, Ti, V, Cr, Mo, Fe, Co, Cu, Ni, Mn, Zn y lantánidos.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** el al menos un compuesto orgánico al menos bidentado se deriva de un ácido di, tri o tetracarboxílico.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** la amina adecuada para el lavado de gases es una amina de fórmula  $R^1N(R^2)R^3$ , en la que
 

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  independientemente entre sí representan hidrógeno o un resto alquilo ramificado o no ramificado con 1 a 12 átomos de carbono, presentando el resto alquilo una cadena de carbono, que puede estar interrumpida dado el caso varias veces por -O- o  $N(R^4)$  y el resto alquilo puede estar no sustituido o sustituido dado el caso varias veces con OH o  $NH_2$ , representando  $R^4$  hidrógeno o un resto alquilo ramificado o no ramificado con 1 a 6 átomos de carbono, con la condición de que al menos un  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  sea distinto de hidrógeno; opcionalmente también  $R^1$ ,  $R^2$  junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos pueden formar un anillo heteroalifático saturado que presenta de 3 a 7 átomos de anillo y puede presentar dado el caso uno o varios heteroátomos adicionales seleccionados de -O- o  $N(R^4)$  y puede estar no sustituido o sustituido dado el caso varias veces con OH o  $NH_2$ , representando  $R^4$  hidrógeno o un resto alquilo ramificado o no ramificado con 1 a 6 átomos de carbono;

opcionalmente también  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos pueden formar un anillo bicíclico heteroalifático saturado que presenta de 7 a 11 átomos de anillo y puede presentar dado el caso uno o varios heteroátomos adicionales seleccionados de -O- o  $N(R^4)$  y puede estar no sustituido o sustituido dado el caso varias veces con OH o  $NH_2$ , representando  $R^4$  hidrógeno o un resto alquilo ramificado o no ramificado con 1 a 6 átomos de carbono.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** la amina adecuada para el lavado de gases se selecciona del grupo que está constituido por dietanolamina, monoetanolamina, metildietanolamina, diisopropilamina, diisopropanolamina, diglicolamina, 3-dimetilaminopropilamina y homopiperazina.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** la puesta en contacto se realiza a una temperatura en el intervalo de 0 °C a 50 °C.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** la presión parcial del al menos un gas ácido asciende como máximo a 1000 kPa.
10. Material de estructura organometálico poroso, tal como se indica en una de las reivindicaciones 1 a 9, que contiene al menos un compuesto orgánico al menos bidentado unido por coordinación a al menos un ion metálico, en el que el material de estructura organometálico poroso está impregnado con una amina adecuada para el lavado de gases y en el que la proporción de amina se encuentra en el intervalo de 1 mmol a 100 mmol por g de material de estructura.