

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 561 352**

21 Número de solicitud: 201431123

51 Int. Cl.:

C07F 5/00 (2006.01)

B01J 21/02 (2006.01)

B01J 31/04 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

25.07.2014

43 Fecha de publicación de la solicitud:

25.02.2016

Fecha de la concesión:

22.11.2016

45 Fecha de publicación de la concesión:

29.11.2016

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2015/070572

73 Titular/es:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (100.0%)
C/ Serrano, 117
28006 Madrid (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

**AGUIRRE DÍAZ, Lina María;
IGLESIAS HERNÁNDEZ, Marta;
MONGE BRAVO, Ángeles;
SNEJKO SHALNEVA, Natalia y
GUTIÉRREZ PUEBLA, Enrique**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **MATERIAL ÓRGANO-INORGÁNICO CRISTALINO BASADO EN CATIONES DEL GRUPO XIII DE LA TABLA PERIÓDICA, PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN Y USO**

57 Resumen:

Material órgano-inorgánico cristalino basado en cationes del grupo XIII de la tabla periódica, procedimiento de preparación y uso.

La presente invención se refiere a una familia de materiales órgano-inorgánicos cristalinos conteniendo cationes del grupo XIII (Al, Ga e In) y la combinación química de éstos, y ácidos policarboxílicos, su procedimiento de preparación y su uso como catalizadores heterogéneos reutilizables para reacciones en química orgánica.

ES 2 561 352 B1

MATERIAL ÓRGANO-INORGÁNICO CRISTALINO BASADO EN CATIONES DEL GRUPO XIII DE LA TABLA PERIÓDICA, PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN Y USO**DESCRIPCIÓN**

5

OBJETO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a una familia de materiales órgano-inorgánicos cristalinos conteniendo cationes pertenecientes al grupo XIII de la tabla periódica (Al, Ga e In) y/o combinaciones químicas de estos, junto a ligandos orgánicos tipo ácidos policarboxílicos, su procedimiento de preparación y su uso como catalizadores heterogéneos reutilizables para reacciones en química orgánica.

15

ESTADO DE LA TECNICA

Los catalizadores ácidos de Lewis han atraído mucha atención en la síntesis orgánica debido a sus actividades catalíticas versátiles en reacciones de formación de enlaces carbono-carbono/nitrógeno (Yamamoto, H., Ed.; *Lewis Acid in Organic Synthesis*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2000). De particular interés es el desarrollo de ácidos de Lewis tolerantes al agua para las reacciones orgánicas en el agua que permitan procesos respetuosos con el medio ambiente y en condiciones suaves (Butler, R. N.; Coyne, A. G. *Water: Nature's Reaction Enforcer—Comparative Effects for Organic Synthesis "In-Water" and "On-Water"*; Chem. Rev. 2010, 110, 6302). Aun más deseable es llevar a cabo reacciones orgánicas en agua usando como catalizadores heterogéneos los compuestos con propiedades de los ácidos de Lewis; los catalizadores heterogéneos son insolubles, fácilmente separables de los productos. (Kobayashi, S.; Wakabayashi, T.; Oyamada, T. *Use of an Organometallic Reagent in Water: Sc(OTf)₃-Catalyzed Allylation Reactions of Aldehydes in Micellar Systems*; Chem. Lett. 1997, 831) Por ejemplo, con este propósito se han desarrollado triflatos de lantánidos óxido-soportados como catalizadores heterogéneos para diversas transformaciones orgánicas en medios acuosos. (Nagayama, S.; Kobayashi, S. *A Novel Polymer-Supported Scandium Catalyst Which Shows High Activity in Water*; Angew. Chem., Int. Ed. 2000, 39, 567; Reetz, M. T.; Giebel, D. *Cross-Linked Scandium-Containing Dendrimers: A New Class of Heterogeneous Catalysts*; Angew. Chem., Int. Ed. 2000, 39, 2498). Mientras que muchos catalizadores heterogéneos,

incluyendo zeolitas y óxidos metálicos tienen sitios ácidos de Lewis, estos son generalmente sitios inactivos para las reacciones en el agua debido a la formación de aductos Lewis ácido-base por la coordinación de agua a los sitios ácidos.

Hay que mencionar que actualmente la industria petroquímica utiliza como catalizadores para, por ejemplo, las reacciones de hidrogenación, especialmente de olefinas, grandes cantidades de metales preciosos soportados en diversos materiales porosos, como sílice o sales inorgánicas.

Tabla 1

Reacción	Catalizadores
Hidroformilación	Co, Rh
Hidrogenación	Pd, Rh, Pt, Ru
Hidrosililación	Pt, Pd, Ir, Ru, Rh, Co, Ni

10

Por otra parte, la conocida reacción de Strecker fue documentada por el químico alemán A. Strecker en 1850: la reacción de acetaldehídos, amoníaco y cianuro de hidrógeno, con la ayuda de catalizador Lewis, da aminonitrilos, la posterior hidrólisis de los cuales proporciona aminoácidos. Desde este descubrimiento, la reacción de Strecker atrajo mucha atención de los investigadores en química orgánica y bioquímica, y sigue siendo muy popular debido a que proporciona un acceso directo y económicamente viable a varios R-amino-ácidos. Además de servir como precursores de R-amino ácidos, después de desprotonación, los aminonitrilos actúan como equivalentes valiosos y versátiles de aniones acilo. Al mismo tiempo, cuando los aminonitrilos pierden un anión cianuro bajo ciertas condiciones, actúan como equivalentes de ion iminio, que desempeñan papeles importantes en la síntesis de productos naturales, heterociclos, y otros.

15

20

Los materiales híbridos órgano-inorgánicos nanoestructurados, también llamados MOFs (del inglés, Metal-Organic Frameworks), han demostrado durante el transcurso de los últimos años su potencial uso como materiales cristalinos multifuncionales con interesantes propiedades y prometedoras aplicaciones. Los MOFs son sólidos cristalinos cuya estructura está formada por la coordinación de cationes metálicos con ligandos polidentados. Estos materiales tienen frecuentemente la organización espacial porosa, similar a la de las zeolitas. A modo de ejemplo, cabe destacar el uso de este tipo de materiales como catalizadores, tamices moleculares, absorbentes de gases, emisores LEDs y su más

30

reciente aplicación en liberación controlada de fármacos. Pero sobre todo, los MOFs se han manifestado prometedores como catalizadores heterogéneos debido a su alta cristalinidad, poros uniformes, y la capacidad de ser sintonizado química y físicamente para las transformaciones químicas específicas (A. Platero-Prats y col. *Insight into Lewis Acid Catalysis with Alkaline-Earth MOFs: The Role of Polyhedral Symmetry Distortions*; Chem. Eur. J. 2013, 19, 15572). Uno de los retos con la catálisis basada en MOF es la obtención de catalizadores que alcancen todas las características deseadas para un catalizador heterogéneo, incluidos los de alta actividad, robustez (reciclaje), y excelente selectividad. Actualmente, numerosos grupos de investigación están intentando obtener MOFs con nuevas estructuras y composición que den lugar a la mejora sustancial de las propiedades catalíticas de estos sistemas.

Más concretamente, cabe destacar que los MOFs se han propuesto como una nueva clase de catalizadores heterogéneos, debido, sobre todo, a:

- En primer lugar, los MOFs presentan una buena dispersión de los centros catalíticamente activos, debido a que éstos se hallan formando parte de una matriz orgánica.

- En segundo lugar, una gran cantidad de estos compuestos presentan micro o mesoporosidad, lo que no sólo favorece la actividad catalítica sino que también tiene una influencia muy notable en la selectividad.

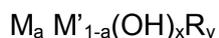
- Además, debido a la naturaleza híbrida de estos materiales órgano-inorgánicos, éstos se proponen como potenciales catalizadores bifuncionales, aprovechando las características ácido-base de los ligandos orgánicos y las propiedades reactivas de los metales.

- Por otro lado, este tipo de compuestos están principalmente indicados para reacciones en química fina y obtención de productos de alto valor añadido, ya que éstas se llevan a cabo en condiciones suaves.

Por tanto, el diseño de sistemas tipo MOFs basados en cationes y que posean propiedades catalíticas se presenta como una alternativa de bajo coste y, sobre todo, de un menor impacto medioambiental, en comparación con los sistemas utilizados actualmente a nivel industrial.

DESCRIPCION DE LA INVENCION

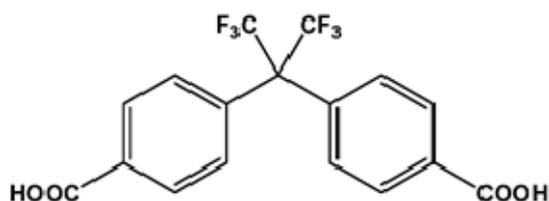
Por tanto, en un primer aspecto la presente invención se refiere a un material órgano-inorgánico cristalino EMPF, del inglés Earth Metals Polymeric Framework (a partir de ahora material de la invención), caracterizado porque presenta como unidad de repetición la siguiente fórmula genérica:

10 **Esquema 1**

donde:

- M y M' son cationes del grupo XIII de la tabla periódica en estado de oxidación +3,
- R es el ácido dicarboxílico:

15

**Esquema 2**

- 20 -a representa un valor entre 1 y 0 ($0 \leq a \leq 1$),
- x representa un valor entre 0,5 y 2, ($0,5 \leq x \leq 2$),
- y representa un valor entre 0,5 y 2, ($0,5 \leq y \leq 2$),

En una realización preferida, M y M' se seleccionan entre Al, Ga o In.

En otra realización preferida, la relación x:y es 1:1.

25

Por "materiales órgano-inorgánicos cristalinos EMPF" en la presente invención se entiende aquellos materiales híbridos órgano-inorgánicos nanoestructurados, también llamados MOFs (del inglés, Metal-Organic Frameworks), que han demostrado durante el transcurso de los últimos años su potencial uso como materiales cristalinos multifuncionales con interesantes propiedades y prometedoras aplicaciones. Estos MOFs son compuestos cristalinos que consisten en iones metálicos o racimos coordinados a menudo a moléculas

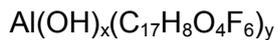
30

orgánicas rígidas para formar estructuras de una, dos o tres dimensiones que pueden ser porosas. En algunos casos, los poros son estables a la eliminación de las moléculas huésped (a menudo disolventes) y pueden ser utilizados para el almacenamiento de gases como el hidrógeno y el dióxido de carbono. Los MOFs también son conocidos como

5 matrices híbridas y de coordinación de polímeros, aunque estos términos no son estrictamente idénticos.

En una realización preferida, en la composición química del material órgano- inorgánico de la invención, M es Al, a = 1 y la relación x : y = 1:1. Más preferiblemente, el material órgano-

10 inorgánico de la invención es EMPF-1, y se representa por la siguiente unidad de repetición de fórmula empírica:



15 **Esquema 3**

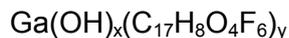
donde:

- x representa un valor de 1
- y representa un valor de 1

20

En otra realización preferida, en la composición química del material órgano- inorgánico de la invención, M es Ga, a = 1 y la relación x : y = 1:1. Más preferiblemente, el material órgano-inorgánico de la invención es EMPF-2, y se representa por la siguiente unidad de repetición de fórmula empírica:

25



Esquema 4

30 donde:

- x representa un valor de 1
- y representa un valor de 1

En otra realización preferida, en la composición química del material órgano- inorgánico de la invención, M es In, a = 1 y la relación x : y = 1:1. Más preferiblemente, el material órgano-inorgánico de la invención es EMPF-3, y se representa por la siguiente unidad de repetición de fórmula empírica:

5

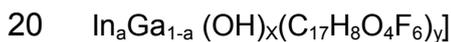


Esquema 5

10 donde:

- x representa un valor de 1
- y representa un valor de 1

En otra realización preferida, en la composición química del material órgano- inorgánico de la invención, M M' es InGa, donde a es la cantidad del metal M, siendo la cantidad de M' = 1-a. La relación x : y = 1:1. Más preferiblemente, el material órgano-inorgánico de la invención es EMPF-4, y se representa por la siguiente unidad de repetición de fórmula empírica:



Esquema 6

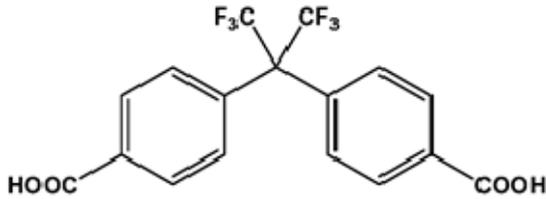
donde:

- 25
- a representa un valor entre 1 y 0 (1 > a > 0)
 - x representa un valor de 1
 - y representa un valor de 1

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación del material órgano-inorgánico de la invención (a partir de ahora procedimiento de la invención), que comprende:

- 30
- a) preparación de una mezcla de reacción que comprende:
- Una sal de al menos un catión perteneciente al grupo XIII de la tabla periódica (M),

- El ácido dicarboxílico:



- Agua o agua mezclada con disolvente orgánico;

5

b) tratamiento térmico de la mezcla de reacción de la etapa (a) a una temperatura de entre 120° C y 220° C, hasta conseguir la cristalización de los compuestos deseados.

En una realización preferida del procedimiento de la invención, la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares, comprendida entre los intervalos:

10

- $M_a M'_{1-a} / \text{ácido dicarboxílico} = 0,25-1$ siendo $0 \leq a \leq 1$

- $H_2O / \text{disolvente orgánico} = 4,5-10,5$

- $H_2O / M_a M'_{1-a} = 300-800$ siendo $0 \leq a \leq 1$

15

El disolvente orgánico que se mezcla con el agua se selecciona entre etilenglicol, etanol y tolueno.

Preferiblemente, el tratamiento térmico al que se somete la mezcla de reacción en la etapa (b) se realiza a una temperatura de entre 160°C – 170°C. Dicho tratamiento térmico puede realizarse en estático o con agitación de la mezcla. Una vez finalizada la cristalización, el producto cristalino se separa por filtración, se lava con agua y disolventes orgánicos comunes y se seca al aire.

20

Por ello, otra realización preferida del procedimiento de la invención, además comprende:

25

c) separación y lavado del producto cristalino obtenido en la etapa (b)

El análisis por termogravimetría determina la estabilidad del material, que se encuentra dentro de un rango de 300 a 500°C.

30

La técnica de espectroscopia IR permite la caracterización de estos materiales. Así, los espectros de IR de estos materiales pueden registrarse en el modo de transmisión preparando obleas de estos sólidos que sean transparentes a la radiación infrarroja mediante compresión a presiones entre 1 y 10 Tm x cm² durante un tiempo entre 1 y 5 min.

5

La difracción de rayos X demuestra la pureza y cristalinidad del material.

En un tercer aspecto, la presente invención se refiere al uso del material órgano-inorgánico de la invención como catalizador en un proceso de conversión de compuestos, que comprende poner en contacto una alimentación de compuestos, como substratos, con una cantidad del material de la invención y de otros compuestos reactivos.

10

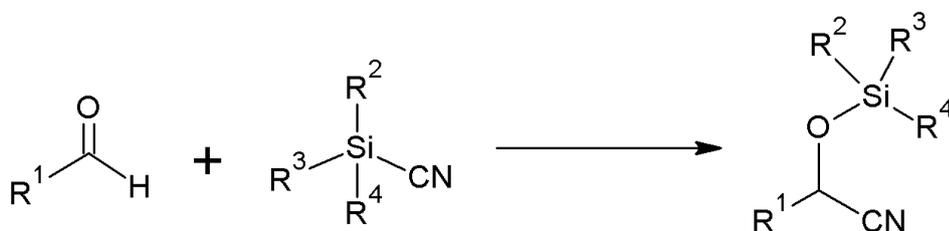
La ventaja de usar el material de la invención radica en que estos compuestos son insolubles en la mayoría de los disolventes habituales, pues son heterogéneos, y entonces son más adecuados por razones de sostenibilidad. A estos efectos es importante el desarrollo de catalizadores tolerantes al agua para reacciones orgánicas en agua que permiten procesos respetuosos con el medio ambiente en condiciones suaves. Aún más deseable es llevar a cabo reacciones orgánicas en agua utilizando catalizadores heterogéneos que son insolubles y fácilmente separables de los productos del medio de la reacción. El uso del material de la invención como catalizadores presenta estas características ventajosas.

15

20

En una realización más preferida, el proceso de conversión de compuestos es una cianosililación de compuestos carbonílicos usando como reactivo un compuesto orgánico derivado del silano:

25



Esquema 7

donde R¹, R², R³, R⁴ representan grupos alquilo o arilo.

donde R^1 , R^2 , R^3 representan un hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo arilo.

Los expertos en la materia valorarán que la presente invención pueda realizarse dentro de un amplio margen de parámetros, concentraciones y condiciones equivalentes sin alejarse del espíritu y del alcance de la invención y sin experimentaciones indebidas. Si bien esta invención se ha descrito en relación con dichos modos de realización, se entiende que puede ser objeto de modificaciones adicionales. Este documento pretende abarcar cualquier variante, uso o adaptación de la invención siguiendo los principios generales de la misma e incluyendo las variantes procedentes de la presente divulgación, tal como lo disponen las prácticas conocidas o consuetudinarias del sector técnico al cual pertenece la invención.

BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

- Fig. 1. Muestra el patrón de difracción de rayos X en polvo para el compuesto **EMPF-1**.
 Fig. 2. Muestra el patrón de difracción de rayos X en polvo para el compuesto **EMPF-2**.
 Fig. 3. Muestra el patrón de difracción de rayos X en polvo para el compuesto **EMPF-3**.
 Fig.4. Muestra el patrón de difracción de rayos X en polvo para el compuesto **EMPF-4**.
 Fig. 5. Red covalente 3Dimensional de los compuestos EMPF. Vista en (001)

MODO DE REALIZACION DE LA INVENCION

Los siguientes ejemplos se presentan como guía adicional para el experto medio en la materia y en ningún caso deben considerarse como una limitación de la invención. Estos ensayos ponen de manifiesto la especificidad y efectividad del material órgano-inorgánico microporoso cristalino EMPF objeto de la presente invención.

Ejemplo 1. Síntesis de EMPF-1

Se mezcla el ácido dicarboxílico del Esquema 2 (105 mg, 0,26 mmol) y $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (100 mg, 0,26 mmol) en una mezcla de 3mL de etanol (CH_3CH_2OH) con 12 mL de agua destilada, bajo continua y vigorosa agitación. La dispersión resultante se calienta a $160^\circ C$, bajo presión autógena del sistema, durante 72h. A continuación, la mezcla se enfría rápidamente a temperatura ambiente. El producto se filtra y se lava sucesivas veces con agua destilada, etanol y acetona.

En el Esquema 2 se representa el ácido carboxílico componente de EMPF-1, denominado H₂L de ahora en adelante. En EMPF-1, el patrón de difracción de rayos X de [Al(OH)(C₁₇H₈O₄F₆)] tal y como se sintetiza, obtenido por el método de polvo utilizando una rendija de divergencia fija, con un equipo Bruker Advance equipado con anticátodo de cobre, se caracteriza por los valores angulares, los espaciados interplanares (d) correspondientes y las intensidades relativas (1/10) mostradas en la Tabla 2 y en la Figura 1. Se estima una discrepancia de 0,3°, en función del alineamiento del equipo, la cristalinidad de la muestra y grado de pureza.

Por difracción de rayos X de monocristal se ha determinado la estructura del material EMPF-1 que se muestra en la Figura 1. Pertenece al sistema cristalino monoclinico, grupo espacial C2/c y los parámetros de celdilla son: a = 24,973(4)Å, b = 12,681(2)Å, c = 12,411(2)Å, β = 108,16(1)°.

Ejemplo 2. Síntesis de EMFP-2

Se añaden 154 mg de H₂L (0,39 mmol) y 100 mg de Ga(NO₃)₃·8H₂O (0,39 mmol) a 10 mL de H₂O. La mezcla resultante se calienta a 170°C, bajo presión autógena del sistema, durante 72 h. A continuación, la mezcla se enfría rápidamente a temperatura ambiente. El producto se filtra y se lava sucesivas veces con agua destilada, etanol y acetona. El patrón de difracción del sólido obtenido blanco se muestra en la Figura 2.

En EMPF-2, el patrón de difracción de rayos X de [Ga(OH)(C₁₇H₈O₄F₆)] tal y como se sintetiza, obtenido por el método de polvo utilizando una rendija de divergencia fija, con un equipo Bruker Advance equipado con anticátodo de cobre, se caracteriza por los valores angulares, los espaciados interplanares (d) correspondientes y las intensidades relativas (1/10) mostradas en la Tabla 3 y Figura 2. Se estima una discrepancia de 0,3°, en función del alineamiento del equipo, la cristalinidad de la muestra y grado de pureza. Por difracción de rayos X de muestra policristalina se ha determinado el grupo espacial y parámetros de celdilla del material EMPF-2. Pertenece al sistema cristalino monoclinico, grupo espacial C2/c y los parámetros de celdilla son: a = 25,097(6)Å, b = 12,774(4)Å, c = 12,636(3)Å, β = 108,232(11)°.

Ejemplo 3. Síntesis de EMFP-3

Se añaden 134 mg de H_2L (0.34 mmol) y 100 mg de $\text{In}(\text{OAc})_3$ (0,34 mmol) a una mezcla de 6mL de etilenglicol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) y 4 gotas de H_2O . La mezcla resultante se calienta a 160° C, bajo presión autógena del sistema, durante 72h. A continuación, la mezcla se enfría rápidamente a temperatura ambiente. El producto se filtra y se lava sucesivas veces con agua destilada, etanol y acetona. El patrón de difracción del sólido obtenido blanco se muestra en la Figura 3.

En EMPF-3, el patrón de difracción de rayos X de $[\text{In}(\text{OH})(\text{C}_{17}\text{H}_8\text{O}_4\text{F}_6)]$ tal y como se sintetiza, obtenido por el método de polvo utilizando una rendija de divergencia fija, con un equipo Bruker Advance equipado con anticátodo de cobre, se caracteriza por los valores angulares, los espaciados interplanares (d) correspondientes y las intensidades relativas (I/I₀) mostradas en la Tabla 4 y Figura 3. Se estima una discrepancia de 0,3° en función del alineamiento del equipo, la cristalinidad de la muestra y grado de pureza.

Por difracción de rayos X de monocristal se ha determinado la estructura del material EMPF-3. Pertenecen al sistema cristalino monoclinico, grupo espacial $C2/c$ y los parámetros de celdilla son: $a = 25,383(2)\text{Å}$, $b = 13,1107(10)\text{Å}$, $c = 13,1657(9)\text{Å}$, $\beta = 107,339(6)^\circ$.

Ejemplo 4. Síntesis de EMFP-4

Se añaden 268 mg de H_2L (0.68mmol), 100 mg de $\text{In}(\text{OAc})_3$ (0,34 mmol) y 0,088 mg de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (0,34 mmol) a una mezcla de 6mL de etilenglicol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) y 6mL de H_2O . La mezcla resultante se calienta a 170° C, bajo presión autógena del sistema, durante 72h. A continuación, la mezcla se enfría rápidamente a temperatura ambiente. El producto se filtra y se lava sucesivas veces con agua destilada, etanol y acetona. El patrón de difracción del sólido obtenido blanco se muestra en la Figura 4.

En EMPF-4, el patrón de difracción de rayos X de $[\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}(\text{OH})(\text{C}_{17}\text{H}_8\text{O}_4\text{F}_6)]$ tal y como se sintetiza, obtenido por el método de polvo utilizando una rendija de divergencia fija, con un equipo Bruker Advance equipado con anticátodo de cobre, se caracteriza por los valores angulares, los espaciados interplanares (d) correspondientes y las intensidades relativas

(I/I₀) mostradas en la Tabla 5 y Figura 4. Se estima una discrepancia de 0,3°, en función del alineamiento del equipo, la cristalinidad de la muestra y grado de pureza.

Tabla 2: Valores angulares (2θ), los espaciados interplanares (d) e intensidades relativas (%) para EMPF-1

2θ (°)	d (Å)	I (%)	2θ (°)	d (Å)	I (%)
7,36	12,0011	26	18,48	4,7972	17
7,92	11,1538	25	19,00	4,6670	21
10,08	8,7680	24	19,76	4,4892	19
11,64	7,5962	46	20,58	4,3121	15
13,08	6,7630	100	21,40	4,1487	19
14,00	6,3205	25	22,32	3,9798	23
14,54	6,0870	53	22,68	3,9174	17
15,00	5,9013	14	23,10	3,8471	16
15,88	5,5762	12	23,28	3,8178	18
16,54	5,3552	22	23,44	3,7921	16
16,68	5,3106	30	23,84	3,7293	22
17,18	5,1571	11	25,44	3,4983	24

Tabla 3: Valores angulares (2θ), los espaciados interplanares (d) e intensidades relativas (%) EMPF-2

10

2θ (°)	d (Å)	I (%)	2θ (°)	d (Å)	I (%)
7,42	11,9042	87	18,36	4,8282	4
7,86	11,2388	100	19,06	4,6525	6
9,96	8,8734	11	19,88	4,4624	17
11,54	7,6618	15	20,36	4,3582	6
13,12	6,7424	87	21,18	4,1913	15

13,88	6,3749	34	22,06	4,0261	7
14,32	6,1800	16	22,36	3,9727	13
15,70	5,6398	4	22,84	3,8903	4
16,38	5,4071	8	23,24	3,8243	5
16,68	5,3106	4	23,68	3,7542	9
16,98	5,2174	3	25,16	3,5366	5

Tabla 4: Valores angulares (2θ), los espaciados interplanares (d) e intensidades relativas (%) EMPF-3

2θ (°)	d (Å)	I (%)	2θ (°)	d (Å)	I (%)
7,30	12,11	14	21,46	4,14	5
7,68	11,52	100	21,78	4,08	3
9,64	9,17	11	21,99	4,04	3
11,14	7,94	9	22,17	4,01	4
12,89	6,87	41	22,33	3,98	3
13,50	6,56	28	22,60	3,93	4
13,81	6,41	11	23,11	3,85	5
14,11	6,28	3	23,59	3,77	3
14,64	6,05	3	24,45	3,64	4
15,23	5,82	2	25,38	3,51	4
15,36	5,77	4	25,81	3,45	3
15,98	5,55	5	26,63	3,35	3
16,19	5,47	3	27,09	3,29	4
16,51	5,37	5	27,46	3,25	3
17,80	4,98	4	27,79	3,21	3

18,83	4,71	4	28,03	3,18	3
19,36	4,59	3	28,35	3,15	3
19,54	4,54	8	28,62	3,12	3
19,95	4,45	4	28,92	3,09	3
20,66	4,30	6	29,68	3,01	4

Tabla 5: Valores angulares (2θ), los espaciados interplanares (d) e intensidades relativas (%) EMPF-4

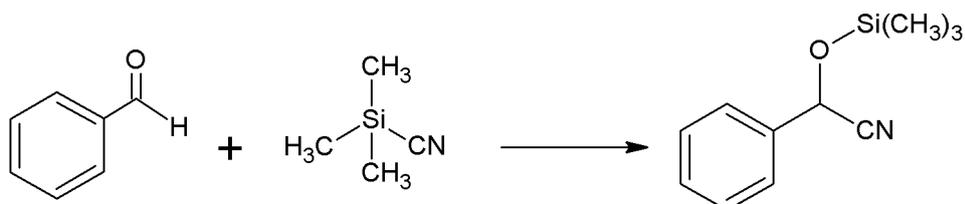
2θ (°)	d (Å)	I (%)	2θ (°)	d (Å)	I (%)
7,30	12,11	58	19,54	4,54	24
7,70	11,49	68	19,99	4,44	9
9,68	9,14	21	20,70	4,29	9
11,16	7,93	20	21,52	4,13	10
12,89	6,87	100	22,01	4,04	13
13,54	6,54	23	22,49	3,95	14
13,83	6,40	24	23,19	3,84	8
14,64	6,05	8	23,23	3,83	8
15,15	5,85	6	24,61	3,62	9
15,40	5,75	6	25,44	3,50	10
16,01	5,53	10	27,19	3,28	8
16,23	5,46	7	28,15	3,17	8
17,86	4,97	8	29,07	3,07	8
18,83	4,71	11	29,72	3,00	10

5

Ejemplo 5. Aplicación: Cianosililación de aldehídos

La cianosililación del benzaldehído (C_6H_5CHO) con $TMSCN$ (SiC_3H_9CN) (Esquema 10) se consigue con una conversión del aldehído del 100% mediante el tratamiento de una mezcla del aldehído y el trimetilsililcianuro en una relación de 1:1,2 sin empleo de disolventes en

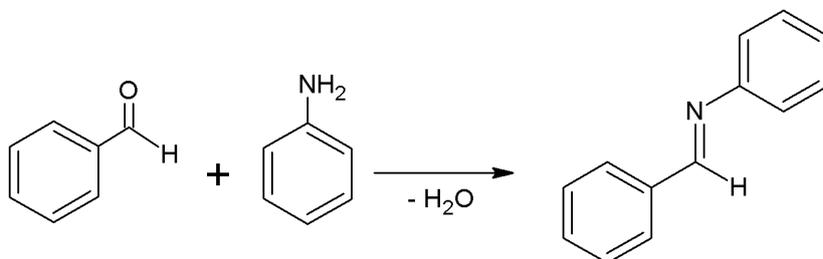
atmósfera inerte, en presencia del catalizador del Ejemplo 2 en una relación catalizador/aldehído dentro de un rango del 10 al 5% molar. La temperatura de reacción puede variar entre la ambiente y 60°C, consiguiéndose una velocidad óptima a temperatura ambiente y una relación catalizador/aldehído de 5% molar.



Esquema 10

Ejemplo 6. Aplicación: Formación de iminas

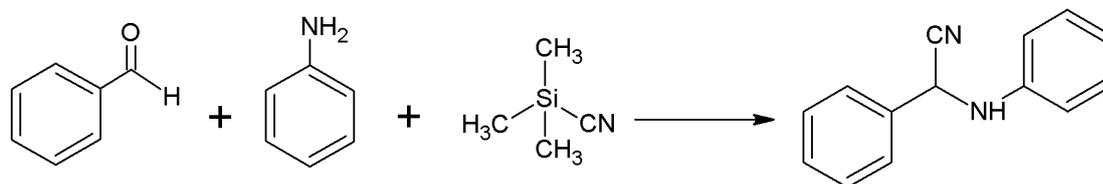
- 10 La formación de la imina a partir de benzaldehído (C_6H_5CHO) con anilina ($C_6H_5NH_2$) (Esquema 11) se consigue con una conversión de aldehído del 100% mediante el tratamiento de una mezcla de aldehído y anilina en una relación de 1:1 en presencia del catalizador del Ejemplo 3 en una relación catalizador/aldehído del 1% molar.



Esquema 11

Ejemplo 7. Aplicación: Síntesis de α -aminonitrilos (Reacción de Strecker)

- 20 a) La reacción entre benzaldehído (C_6H_5CHO), anilina ($C_6H_5NH_2$) y trimetilsililcianuro ($Si(CH_3)_3CN$) (Esquema 12) se consigue con una conversión de benzaldehído mayor que el 99% mediante el tratamiento de una mezcla de aldehído, amina y TMS-CN en una relación de 1:1:1 en un medio de reacción libre de disolvente y bajo atmósfera inerte a temperatura ambiente, en presencia de una mezcla de los catalizadores del Ejemplo 2 y Ejemplo 3 (1:1) en una relación catalizador/aldehído dentro del rango [1% - 0.1%] molar.

**Esquema 12**

5 b) La reacción entre benzaldehído (C_6H_5CHO), anilina ($C_6H_5NH_2$) y trimetilsililcianuro ($Si(CH_3)_3CN$) (Esquema 12) se consigue con una conversión de benzaldehído mayor que el 99% mediante el tratamiento de una mezcla de aldehído, amina y TMSCN en una relación de 1:1:1 en un medio de reacción libre de disolvente y bajo atmosfera inerte a temperatura ambiente, en presencia del catalizador del Ejemplo 4 en una relación catalizador/aldehído dentro del rango [1% - 0,1%] molar.

10

c) La reacción entre benzaldehído (C_6H_5CHO), anilina ($C_6H_5NH_2$) y trimetilsililcianuro ($Si(CH_3)_3CN$) (Esquema 12) se consigue con una conversión de benzaldehído mayor que el 99% mediante el tratamiento de una mezcla de aldehído, amina y TMSCN en una relación de 1:1:1 en un medio de reacción libre de disolvente y bajo atmosfera inerte a temperatura ambiente, en presencia del catalizador del Ejemplo 1 en una relación catalizador/aldehído dentro del rango [1% - 0,01%] molar.

15

d) La reacción entre aldehído (*p*-fluorobenzaldehído, *p*-clorobenzaldehído, *p*-metoxibenzaldehído, *p*-metoxibenzaldehído), anilina ($C_6H_5NH_2$) y trimetilsililcianuro ($Si(CH_3)_3CN$) (Esquema 9) se consigue con una conversión de aldehído superior al 50% mediante el tratamiento de una mezcla de aldehído, amina y TMSCN en una relación de 1:1:1 en un medio de reacción libre de disolvente y bajo atmosfera inerte a temperatura ambiente, en presencia del catalizador del Ejemplo 1 en una relación catalizador/aldehído de 0,1% molar.

25

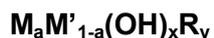
e) La reacción entre benzaldehído (C_6H_5CHO), amina (pirrolidina, piperidina) y trimetilsililcianuro ($Si(CH_3)_3CN$) (Esquema 9) se consigue con una conversión de aldehído superior al 85% mediante el tratamiento de una mezcla de aldehído, amina y TMSCN en una relación de 1:1:1 en un medio de reacción libre de disolvente y bajo atmosfera inerte a temperatura ambiente, en presencia del catalizador del Ejemplo 1 en una relación catalizador/aldehído de 0,1% molar.

30

REIVINDICACIONES

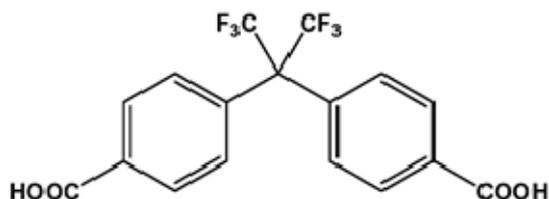
1.- Material órgano-inorgánico cristalino caracterizado porque presenta como unidad de repetición la fórmula genérica:

5



donde:

- 10 - M y M' son cationes del grupo XIII de la tabla periódica, en estado de oxidación +3,
- R es el ácido dicarboxílico:



- 15 - a representa un valor entre 0 y 1, ($0 \leq a \leq 1$),
- x representa un valor entre 0,5 y 2, ($0,5 \leq x \leq 2$),
- y representa un valor entre 0,5 y 2, ($0,5 \leq y \leq 2$),

- 20 2.- Material según la reivindicación 1, caracterizado porque M y M' se seleccionan entre Al, Ga o In.

3.- Material según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque la relación x : y es 1:1.

- 25 4.- Material según las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado porque M es Al, a es 1 y la relación x : y es 1:1, representándose por la unidad de repetición de fórmula empírica $Al(OH)_x(C_{17}H_8O_4F_6)_y$, donde:

- x representa un valor de 1
30 - y representa un valor de 1

5.- Material según las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado porque M es Ga, a es 1 y la relación x : y es 1:1, representándose por la unidad de repetición de fórmula empírica $\text{Ga}(\text{OH})_x(\text{C}_{17}\text{H}_8\text{O}_4\text{F}_6)_y$, donde:

- 5 - x representa un valor de 1
 - y representa un valor de 1

6.- Material según las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado porque M es In, a es 1 y la relación x : y = 1:1, representándose por la unidad de repetición de fórmula empírica $\text{In}(\text{OH})_x(\text{C}_{17}\text{H}_8\text{O}_4\text{F}_6)_y$, donde:

10

- x representa un valor de 1
 - y representa un valor de 1

7.- Material según las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado porque M es In y M'=Ga , y la relación x : y = 1:1, representándose por la unidad de repetición de fórmula empírica $\text{In}_a \text{Ga}_{1-a} (\text{OH})_x(\text{C}_{17}\text{H}_8\text{O}_4\text{F}_6)_y$, donde:

- 15 - a representa un valor entre 1 y 0 ($0 < a < 1$),
 20 - x representa un valor de 1
 - y representa un valor de 1

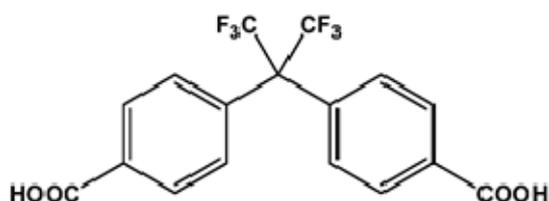
8.- Procedimiento de preparación del material orgánico – inorgánico cristalino según se define en las reivindicaciones 1 a 7, que comprende:

25

a) preparación de una mezcla de reacción que comprende:

- al menos una sal de catión perteneciente al grupo XIII de la tabla periódica,

30 - el ácido dicarboxílico:



- agua o agua mezclada con disolvente orgánico;

b) tratamiento térmico de la mezcla de reacción de la etapa (a) a una temperatura comprendida entre 120° C y 220° C durante un periodo de tiempo comprendido entre 72 y 124 horas.

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares, comprendida entre los intervalos:

- 10 - $M_a M'_{1-a} / \text{ácido dicarboxílico} = 0,25-1$, siendo $0 \leq a \leq 1$
- $H_2O / \text{disolvente orgánico} = 4,5-10,5$
- $H_2O / M_a M'_{1-a} = 300-800$, siendo $0 \leq a \leq 1$

10.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 y 9, caracterizado porque el disolvente orgánico que se mezcla con el agua se selecciona entre etilenglicol, etanol y tolueno.

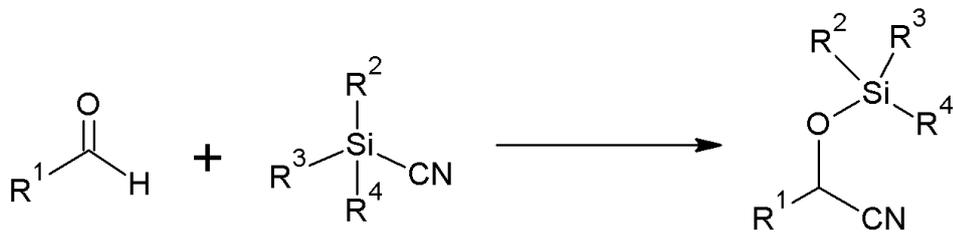
11.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado porque el tratamiento térmico al que se somete la mezcla de reacción en la etapa (b) se realiza a una temperatura comprendida entre 160° C y 170° C.

12.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, caracterizado porque incluye adicionalmente una etapa

c) separación y lavado del producto cristalino obtenido en la etapa (b)

13.- Uso del material órgano-inorgánico cristalino, según se define en las reivindicaciones 1 a 7, como catalizador en un proceso de conversión de compuestos, que comprende poner en contacto una alimentación de compuestos, como substratos, con una cantidad del material orgánico – inorgánico cristalino y de otros compuestos reactivos.

14.- Uso según la reivindicación 13, caracterizado porque el proceso de conversión de compuestos es una cianosililación de compuestos carbonílicos usando como reactivo un compuesto orgánico derivado del silano:



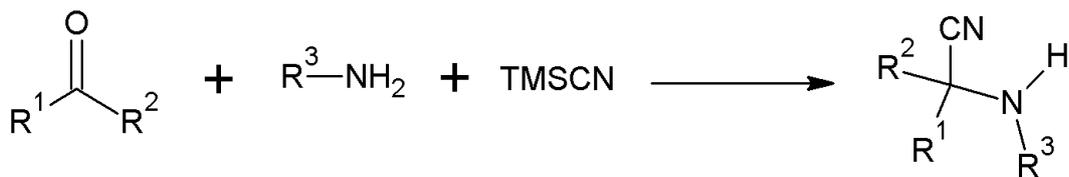
donde $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ representan grupos alquilo o arilo.

- 5 **15.-** Uso según la reivindicación 13, caracterizado porque el proceso de conversión de compuestos es una reacción de obtención de iminas empleando como producto de partida un aldehído en reacción con una amina:



- 10 donde R^1 y R^2 representan grupos alquilo o arilo.

16.- Uso según la reivindicación 13, caracterizado porque el proceso de conversión de compuestos es una reacción tipo Strecker empleando:



15

donde $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ representan un hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo arilo.

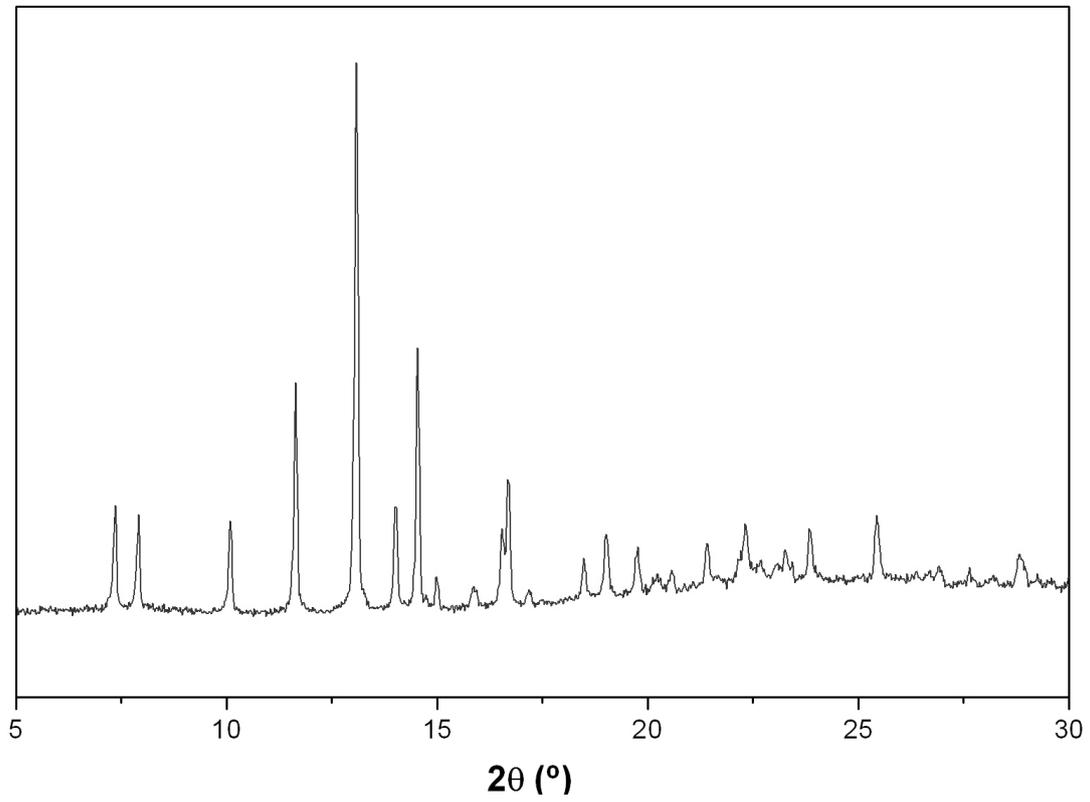


Fig. 1

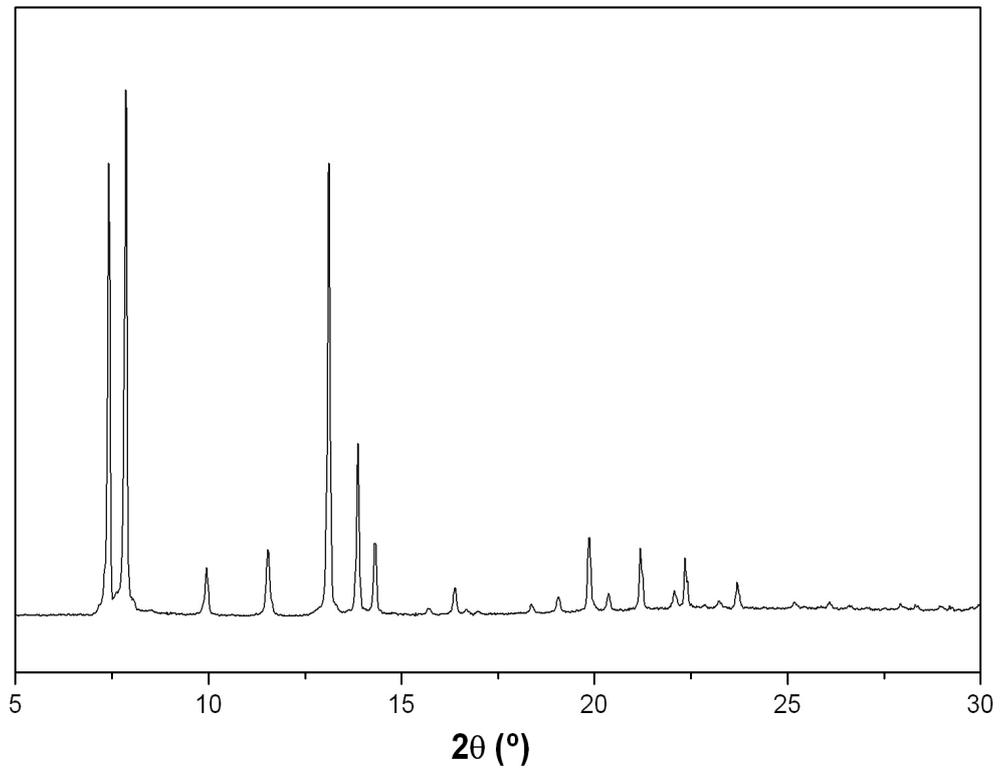


Fig. 2

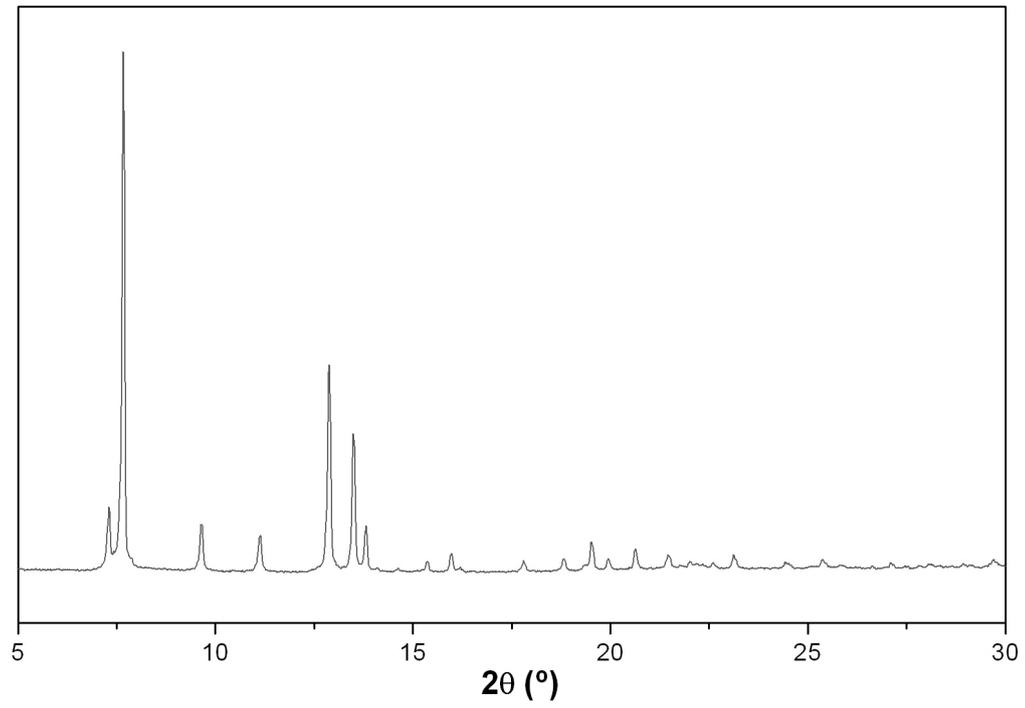


Fig. 3

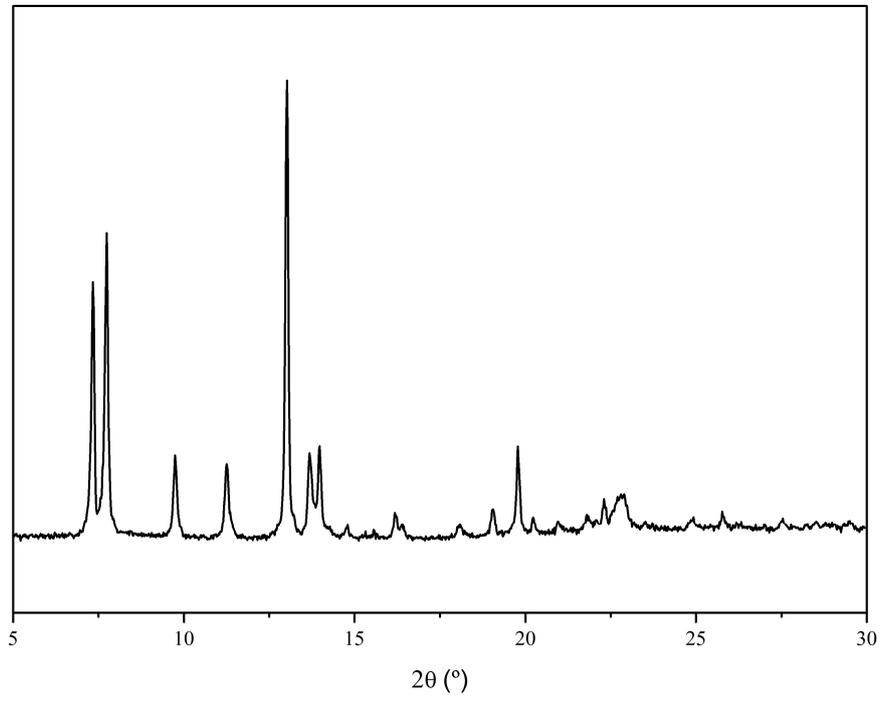


Fig. 4

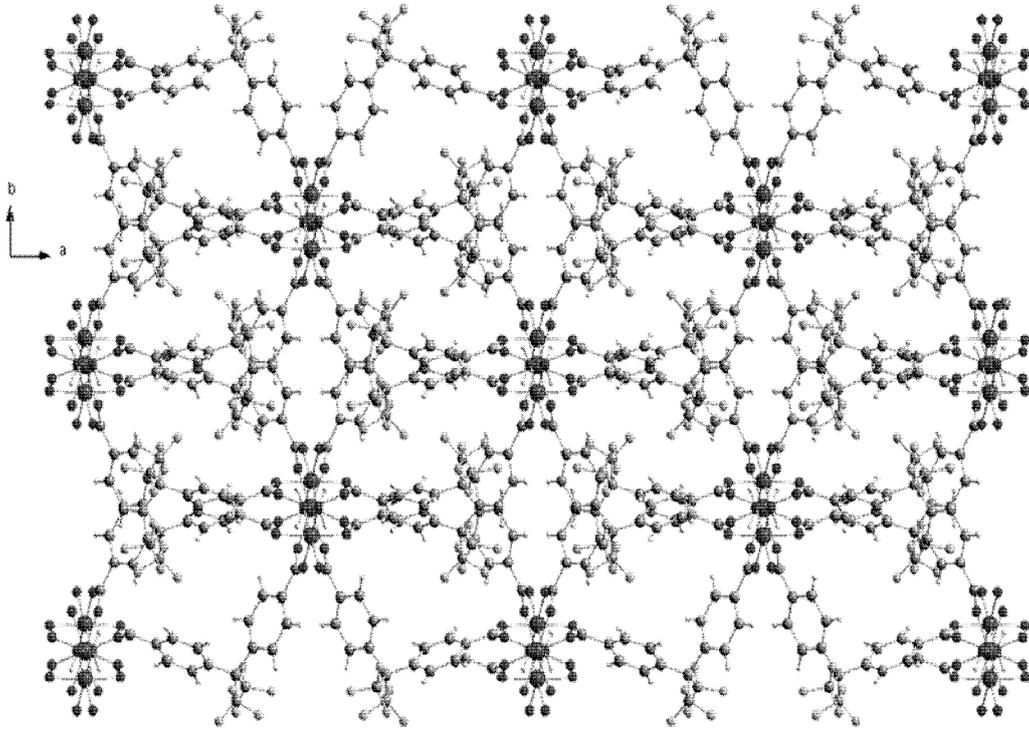


Fig. 5