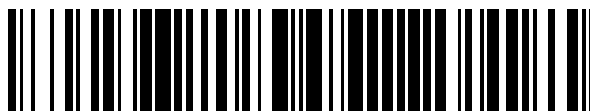


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 579 837**

51 Int. Cl.:

C07F 5/00 (2006.01)

B01J 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2010 E 10782649 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2016 EP 2491047**

54 Título: **Nuevo material híbrido orgánico-inorgánico IHM-2 y procedimientos de preparación**

30 Prioridad:

23.10.2009 FR 0905101

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

17.08.2016

73 Titular/es:

**IFP ÉNERGIES NOUVELLES (50.0%)
1 & 4, avenue de Bois-Préau
92852 Rueil-Malmaison Cedex, FR y
CNRS (50.0%)**

72 Inventor/es:

**SAVONNET, MARIE;
FARRUSSENG, DAVID;
PINEL, CATHERINE;
BAZER-BACHI, DELPHINE;
BATS, NICOLAS y
LECOQ, VINCENT**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 579 837 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

Nuevo material híbrido orgánico-inorgánico IHM-2 y procedimientos de preparación

5 **Ámbito técnico de la invención**

La invención concierne a un nuevo procedimiento de preparación de un material híbrido de matriz mixta orgánica-inorgánica cristalizado denominado en lo sucesivo IHM-2, así como a su utilización como catalizador o adsorbente.

10 **Técnica anterior**

La familia de los sólidos porosos, con una importancia incuestionable tanto en aplicaciones de la vida diaria como industriales, todavía suscita un importante interés en los trabajos de investigación realizados en el ámbito de los materiales.

15 Los sólidos porosos inorgánicos han sido muy estudiados con el fin de aumentar la abertura de sus estructuras de forma que se facilite el acceso de los reactivos hacia el sitio activo o la salida de los productos desde este sitio activo.

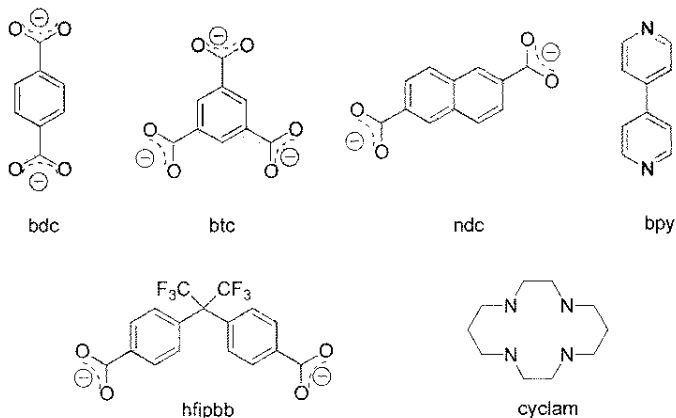
20 Desde los años 90 se ha manifestado un interés particular por los compuestos híbridos de matriz mixta orgánica-inorgánica, portadores así de un número de grupos que distinguen los tipos de materiales porosos en 3: los materiales inorgánicos, los materiales carbonados y los materiales híbridos, denominados también polímeros de coordinación.

25 Estos polímeros de coordinación, de los que los primeros fueron descritos en los años 60, han sido el objeto de un número creciente de publicaciones. En efecto, la efervescencia alrededor de estos materiales ha permitido alcanzar una diversidad estructural ya avanzada en poco tiempo (Férey G., *l'actualité chimique*, enero de 2007, n° 304). Conceptualmente, los sólidos híbridos porosos de matriz mixta orgánica-inorgánica son lo suficientemente similares a los sólidos porosos con un esqueleto inorgánico. Al igual que estos últimos, se asocian con entidades químicas dando lugar a una porosidad. La principal diferencia reside en la naturaleza de estas entidades. Esta diferencia es particularmente ventajosa y es el origen de toda la versatilidad de esta categoría de sólidos híbridos. En efecto, el tamaño de los poros se vuelve, mediante la utilización de ligandos orgánicos, ajustable mediante el sesgo de la longitud de la cadena carbonada. La estructura, que en el caso de los materiales porosos inorgánicos, sólo puede aceptar ciertos elementos (Si, Al, Ge, Ga, eventualmente Zn) puede, en este caso, utilizar todos los cationes (salvo los alcalinos). Para estos materiales no se requiere ningún agente estructurante específico, el propio disolvente juega este papel.

Parece por lo tanto que esta clase de materiales permite claramente una multiplicidad de estructuras y, por consiguiente, de sólidos finamente adaptados a las aplicaciones a las que están destinados.

40 Los polímeros de coordinación comprenden al menos dos elementos denominados conectores y ligandos, cuya orientación y número de sitios de unión son determinantes en la estructura del material híbrido. De la diversidad de estos ligandos y conectores nace, como ya se ha indicado, una inmensa variedad de materiales híbridos.

45 Por ligando, se designa la parte orgánica del material híbrido. Estos ligandos son, lo más a menudo, di o tricarboxilatos o derivados de piridina. Algunos ligandos orgánicos encontrados frecuentemente están representados a continuación: bdc = bencén-1,4-dicarboxilato, btc = bencén-1,3,5-tricarboxilato, ndc = naftalén-2,6-dicarboxilato, bpy = 4,4'-bipiridina, hfipbb = 4,4'-(hexafluorisopropilideno)-bisbenzoato, cyclam = 1,4,8,11-tetraazacicloctadecano.



Por conector, se designa la entidad inorgánica del material híbrido. Puede tratarse de un único catión, de un dímero, de un trímero o de un tetrámero o incluso de una cadena o de un plano.

Los equipos de Yaghi y Férey han descrito así un número importante de nuevos materiales híbridos (la serie de los MOF - "Metal Organic Framework" - y la serie de los MIL -"Matériaux de l'Institut Lavoisier", respectivamente). Otros numerosos equipos han seguido esta vía y actualmente el número de nuevos materiales híbridos descritos está en plena expansión. Lo más a menudo, los estudios aspiran a poner a punto estructuras ordenadas que presentan unos volúmenes porosos extremadamente importantes, una buena estabilidad térmica y unas funcionalidades químicas ajustables.

Por ejemplo, Yaghi *et al.* describen una serie de estructuras basadas en boro en la solicitud de patente US2006/0154807 e indican su interés en el ámbito del almacenamiento de gases. La patente US 7.202.385 divulga un resumen particularmente completo de las estructuras descritas en la bibliografía e ilustra perfectamente la multitud de materiales ya existentes actualmente.

T. Loiseau *et al.* (Inorganic Chemistry 2008, 47, 11892-11901) describen una fase MIL-68 basada en átomos de indio o de galio y ligandos de tipo BDC (bencén-1,4-dicarboxilato). Este compuesto presenta una estructura tridimensional en la que las cadenas inorgánicas unidimensionales con el motivo -In-O(H)- o -Ga-O(H)- están unidas entre sí por ligandos tereftálicos desprotonados (BDC = O₂C-C₆H₄-CO₂). Cada átomo de galio o de indio está hexacoordinado, dos átomos de oxígeno de los grupos hidroxilo se sitúan en posición apical y cuatro átomos de oxígeno procedentes de los cuatro ligandos tereftálicos se localizan en posición ecuatorial. Además, un ligando orgánico está unido a dos átomos de indio o de galio (una pareja de átomos vecinos de indio o de galio).

Descripción de la invención

La presente invención tiene por objeto un nuevo procedimiento de preparación de un material híbrido cristalizado de matriz orgánica-inorgánica, denominado IHM-2, que contiene una red inorgánica de centros metálicos basados en el elemento indio conectados entre sí por ligandos orgánicos formados por la entidad 2-aminotereftalato O₂C- C₆H₃-NH₂-CO₂-. Dicho material IHM-2 presenta una estructura cristalina isoestructural con la de los materiales MIL-68 conocidos y descritos más arriba.

El material híbrido cristalizado IHM-2 preparado según la invención presenta un diagrama de difracción de rayos X que incluye al menos las tres líneas recogidas en la tabla 1. Este diagrama de difracción se obtiene mediante un análisis radiocristalográfico por medio de un difractorómetro Bruker D5005 equipado con un monocromador con la curva trasera de grafito y con un detector de centelleo, que utiliza el método clásico del polvo con la línea K α 1 del cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). A partir de la posición de los picos de difracción representada por el ángulo 2θ , se calculan, mediante la aplicación de la relación de Bragg, las equidistancias reticulares d_{hkl} características de la muestra. El error de medida $\Delta (d_{hkl})$ sobre las d_{hkl} se calcula gracias a la relación de Bragg en función del error absoluto $\Delta (2\theta)$ que afecta a la medida de 2θ . Habitualmente se admite un error absoluto de $\Delta (2\theta)$ igual a $\pm 0,02^\circ$. La intensidad relativa I/I_0 que afecta a cada valor de d_{hkl} se mide a partir de la altura del pico de difracción correspondiente. El diagrama de difracción de rayos X del material híbrido cristalizado IHM-2 según la invención comprende al menos las líneas de los valores de d_{hkl} proporcionados en la tabla 1. En la columna de las d_{hkl} se han indicado los valores medios de las distancias inter-reticulares en Angstroms (\AA). Cada uno de estos valores debe estar afectado por el error de medida $\Delta (d_{hkl})$ comprendido entre $\pm 0,3 \text{ \AA}$ y $\pm 0,01 \text{ \AA}$.

Tabla 1: valores medios de las d_{hkl} y de las intensidades relativas medidas en un diagrama de difracción de rayos X del material híbrido cristalizado IHM-2.

2 Theta ($^\circ$)	d_{hkl} (\AA)	I/I_0	2 Theta ($^\circ$)	d_{hkl} (\AA)	I/I_0
4,70	18,80	mf	27,71	3,22	ff
8,12	10,88	ff	28,42	3,14	ff
9,37	9,43	FF	29,73	3,00	f
12,41	7,13	ff	30,14	2,96	ff
13,12	6,74	ff	31,23	2,86	ff
14,10	6,28	ff	32,96	2,72	ff
14,76	6,00	ff	33,47	2,68	ff
16,29	5,44	f	34,29	2,61	ff
16,95	5,23	f	35,42	2,53	ff
18,83	4,71	mf	37,99	2,37	ff
20,54	4,32	ff	41,75	2,16	ff

21,07	4,21	ff	42,73	2,11	ff
23,61	3,76	ff	43,98	2,06	ff
24,68	3,60	ff	49,18	1,85	ff
24,99	3,56	f	51,55	1,77	ff
26,01	3,42	ff	53,58	1,71	ff
26,44	3,37	f	54,45	1,68	ff

en la que FF = muy fuerte; F = fuerte; m = intermedio; mf = intermedio débil; f = débil; ff = muy débil. La intensidad relativa I/I_0 se proporciona con respecto a una escala de intensidad relativa en la que se le atribuye un valor de 100 a la línea más intensa del diagrama de difracción de rayos X: $ff < 15$; $15 \leq f < 30$; $30 \leq mf < 50$; $50 \leq m < 65$; $65 \leq F < 85$; $FF \geq 85$.

El material híbrido cristalizado IHM-2 preparado según la invención presenta una estructura cristalina de base o topología que está caracterizada por su diagrama de difracción X, proporcionado por la figura 1.

El material híbrido cristalizado IHM-2 preparado según la invención presenta así una composición química que tiene como motivo de base $\text{In}(\text{OH})(-\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{NH}_2-\text{CO}_2^-)$. Este motivo se repite n veces, dependiendo el valor de n de la cristalinidad de dicho sólido.

Dicho material IHM-2 presenta una estructura tridimensional en la que las cadenas inorgánicas unidimensionales con el motivo $-\text{In}-\text{O}(\text{H})-$ están unidas entre sí por ligandos de 2-aminotereftalato ($-\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{NH}_2-\text{CO}_2^-$, indicado como $\text{NH}_2\text{-BDC}$). Cada átomo de indio está hexacoordinado: cada átomo de indio está rodeado por dos átomos de oxígeno de los grupos hidroxilo que se sitúan en posición apical y por cuatro átomos de oxígeno procedentes de los cuatro ligandos de 2-aminotereftalato que se localizan en posición ecuatorial. Además, cada ligando orgánico $-\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{NH}_2-\text{CO}_2^-$ ($\text{NH}_2\text{-BDC}$) está unido a dos átomos de indio.

La presente invención tiene por objeto la preparación de dicho material híbrido cristalizado IHM-2 de matriz mixta orgánica-inorgánica. En lo sucesivo se describen dos procedimientos de preparación de dicho material IHM-2.

Un primer procedimiento de preparación de dicho material híbrido cristalizado IHM-2 de matriz mixta orgánica-inorgánica comprende al menos las siguientes etapas:

- i) la disolución de al menos un precursor de indio (Prec-In) en al menos un disolvente orgánico polar,
- ii) la adición de ácido 2-aminotereftálico ($\text{NH}_2\text{-H}_2\text{-BDC}$) en disolución en al menos un disolvente orgánico polar,
- iii) la adición de una base B, en disolución en al menos un disolvente orgánico polar, a la mezcla obtenida en la etapa ii),
- iv) la precipitación del ácido 2-aminotereftálico y de dicho precursor de indio con dicha base,
- v) la filtración y el lavado, y
- vi) el secado del material obtenido.

De acuerdo con dicha etapa i) de dicho primer procedimiento de preparación según la invención, dicho precursor de indio (denominado Prec-In) se elige entre las sales de indio (III) tales como los cloruros, los sulfatos, los acetatos o los nitratos de indio. Muy preferiblemente, el precursor de indio es el nitrato de indio $\text{In}(\text{NO}_3)_3$. Dicho precursor de indio se disuelve en un disolvente orgánico polar o en una mezcla de disolventes orgánicos polares. Dicho disolvente se elige preferiblemente entre dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), metanol (MeOH), etanol (EtOH), agua (H_2O) y tetrahidrofurano (THF), muy preferiblemente se trata de DMF. Una mezcla de disolventes orgánicos polares comprende al menos dos disolventes elegidos entre esta lista. Por ejemplo, dicho precursor de indio se disuelve en una mezcla de DMSO/MeOH, de DMF/EtOH, de THF/ H_2O .

De acuerdo con dicha etapa ii) de dicho primer procedimiento de preparación según la invención, el ácido 2-aminotereftálico se corresponde con el ácido 2-amino-1,4-bencén dicarboxílico de fórmula $\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{NH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ (indicado como $\text{NH}_2\text{-H}_2\text{-BDC}$). Se trata de un compuesto comercializado. El ácido 2-aminotereftálico, introducido en la solución obtenida en dicha etapa i), está presente en un disolvente orgánico polar o en una mezcla de disolventes orgánicos polares. Dicho disolvente se elige preferiblemente entre dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), metanol (MeOH), etanol (EtOH), agua (H_2O) y tetrahidrofurano (THF). Una mezcla de disolventes orgánicos polares comprende al menos dos disolventes elegidos entre esta lista. Por ejemplo, el ácido 2-aminotereftálico está presente en una mezcla de DMSO/MeOH, de DMF/EtOH, de THF/ H_2O para su adición a la solución obtenida en dicha etapa i).

De acuerdo con dicha etapa iii) de dicho primer procedimiento de preparación según la invención, dicha base B se elige preferiblemente entre 1,4-diazabicyclo[2.2.2] octano (DABCO), 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), trietilamina, piridina, sosa y amoniaco. Dicha base, introducida en la solución obtenida en dicha etapa ii), está presente en un disolvente orgánico polar o en una mezcla de disolventes orgánicos polares. Dicho disolvente se elige preferiblemente entre dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), metanol (MeOH), etanol (EtOH), agua (H₂O) y tetrahidrofurano (THF). Una mezcla de disolventes orgánicos polares S comprende al menos dos disolventes elegidos entre esta lista. Por ejemplo, dicha base se presenta en una mezcla de DMSO/MeOH, de DMF/EtOH, de THF/H₂O para su adición a la solución obtenida en dicha etapa ii).

Le mezcla de reacción obtenida a la salida de dicha etapa iii) presenta ventajosamente la siguiente composición molar: 1 de Prec-In:1 a 3 de NH₂-H₂-BDC:1,8 a 6 e B:40 a 500 de S. De forma más ventajosa, la composición molar es la siguiente: 1 de Prec-In:1 a 2 de NH₂-H₂-BDC:2 a 6 de B:40 a 500 de S. De forma aún más ventajosa, la composición molar es la siguiente: 1 de Prec-In:1 de NH₂-H₂-BDC:2 de B:40 a 500 de S. La formulación de la composición molar proporcionada anteriormente está expresada en equivalentes molares. En esta formulación, Prec-In, NH₂-H₂-BDC y B designan respectivamente el precursor de indio, el ácido 2-amino-1,4-bencén dicarboxílico y la base. El número de moles del (los) disolvente(s) polar(es) S se corresponde con el número de moles totales del (los) disolvente(s) polar(es) presente(s) en la mezcla de reacción después de poner en disolución el precursor de indio, el ácido 2-aminotereftálico y la base en al menos un disolvente polar. El disolvente polar empleado para llevar a cabo cada una de las etapas i), ii) y iii) de dicho primer procedimiento de preparación según la invención puede ser idéntico o diferente, preferiblemente idéntico.

De acuerdo con dicha etapa iv) de dicho primer procedimiento de preparación según la invención, la etapa de precipitación se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 0 °C y 100 °C, preferiblemente entre 10 °C y 60 °C, lo más a menudo a la temperatura ambiente. La duración de dicha etapa de precipitación está comprendida preferiblemente entre 1 y 8 horas, muy preferiblemente entre 1 y 4 horas.

A la salida de dicha etapa de precipitación, se lleva a cabo, de acuerdo con dicha etapa v) de dicho primer procedimiento de preparación según la invención, una filtración, de forma que se recupere el material cristalizado de IHM-2, seguida de una etapa de lavado, la cual se lleva a cabo con un disolvente orgánico polar, por ejemplo, DMF, a entre 100 °C y 200 °C, preferiblemente a entre 150 y 180 °C, durante un periodo que varía ventajosamente entre 12 y 48 horas, lo más a menudo entre 18 y 36 horas. Después el sólido es ventajosamente impregnado, lo más a menudo, mediante un extractor de Soxhlet, con un disolvente volátil, de forma preferida con diclorometano, durante un periodo que varía entre 24 y 72 horas, lo más a menudo de 48 horas.

De acuerdo con dicha etapa vi) de dicho primer procedimiento de preparación según la invención, se procede al secado del sólido obtenido a la salida de dicha etapa v) de filtración y de lavado. El secado se lleva a cabo a una temperatura comprendida preferiblemente entre 40 y 200 °C, muy preferiblemente entre 40 °C y 150 °C y de forma aún más preferida entre 95 °C y 130 °C. La duración del secado está comprendida entre 1 y 24 horas, preferiblemente entre 10 y 20 horas. El secado puede llevarse a cabo a vacío o al aire, preferiblemente al aire.

El material cristalizado obtenido a la salida de dicha etapa vi) de dicho primer procedimiento de preparación según la invención es identificado como el material híbrido cristalizado IHM-2 según la invención.

Dicho material híbrido cristalizado IHM-2 preparado según la invención y tal como el descrito en la presente descripción puede ser utilizado como adsorbente o como catalizador.

Un catalizador que contiene dicho material IHM-2 se presenta preferiblemente en forma de un polvo, de esferas, de extrusionados o de pastillas. El formado puede llevarse a cabo mediante cualquier método conocido por el experto en la materia (US-B-6.893.564). Un adsorbente que contiene dicho material IHM-2 puede presentarse igualmente en forma de polvos, de esferas, de extrusionados o de pastillas.

Por ejemplo, para el formado mediante pastillaje, se utiliza habitualmente un pastillaje por presión de pistón, por presión de rodillo, con o sin ligantes.

Los polvos del material IHM-2 pueden experimentar una granulación, por ejemplo, con la utilización de ligantes orgánicos e inorgánicos tales como los descritos en la solicitud de patente WO 2006/050898. La utilización de ligantes, de cargas, de agentes de peptización, permite, además, el formado en forma de extrusionados mediante malaxado-extrusión, o en forma de esferas mediante el procedimiento de coagulación en gota.

El formado de dicho material IHM-2 puede llevarse a cabo igualmente mediante la impregnación de dicho material en un soporte preformado según los métodos bien conocidos por el experto en la materia.

Todos estos tipos de formado pueden llevarse a cabo en presencia o en ausencia de un ligante.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos, que no tienen, en ningún caso, un carácter limitante.

65

Ejemplos

Ejemplo 1: preparación mediante precipitación del material híbrido cristalizado IHM-2 de matriz mixta orgánica-inorgánica según la invención

5 Se colocan 4,82 ml (3,3 mmol) de una solución de nitrato de indio (Alfa Aesar, 99,99 %) en dimetilformamida (DMF, Aldrich, 99,8 %) con una concentración de 0,68 mol/l en un recipiente de pyrex de 100 ml de volumen interior. Se añaden 10,06 ml (3,3 mmol) de una solución del ácido 2-amino-1,4-bencén dicarboxílico (Alfa Aesar, 99 %) en DMF con una concentración de 0,33 mol/l. La mezcla se agita durante 5 minutos con la ayuda de un agitador magnético.

10 Después de homogeneizar se añaden 4,83 ml (6,7 mmol) de una solución de 1,4-diazabicyclo[2.2.2] octano (DABCO, Aldrich, 98 %) en DMF con una concentración de 1,38 mol/l. La mezcla de reacción presenta la siguiente composición molar: 3,3 mmoles del precursor de indio $\text{In}(\text{NO}_3)_3$:3,3 mmoles del ácido 2-aminotereftálico:6,7 mmoles de DABCO:256 mmoles de DMF, siendo en equivalentes molares: 1 de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$:1 de $\text{NH}_2\text{-H}_2\text{-BDC}$:2 de DABCO:77 de S. La solución se agita durante 120 minutos a la temperatura ambiente, de forma que se proceda a la precipitación del ácido 2-amino-1,4-bencén dicarboxílico y del nitrato de indio con el DABCO. Después de enfriar y de filtrar, el sólido cristalizado obtenido se lava (24 horas) con una solución de DMF caliente (160 °C) y después se impregna con diclorometano durante un periodo de 48 horas. Después de secar al aire a una temperatura igual a 120 °C durante un periodo de 12 horas, se obtiene un material en forma de un polvo, el cual es analizado mediante difracción de rayos X e identificado como constituido por cristales del sólido de IHM-2 que presentan un diagrama de difracción de rayos X que incluye al menos las líneas recogidas en la tabla 1.

Ejemplo 3: preparación mediante precipitación del material híbrido cristalizado IHM-2 para diferentes combinaciones de bases y de disolventes

25 La síntesis descrita en el ejemplo 1 se reproduce varias veces, modificando la base y el disolvente, permaneciendo idénticas las demás condiciones operativas.

30 Se prepara así el material híbrido cristalizado IHM-2 utilizando como base el 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), trietilamina (Et_3N), 1,4-diazabicyclo[2.2.2] octano (DABCO) y piridina. La síntesis en presencia de cada una de estas bases se reproduce modificando el disolvente orgánico polar.

35 En una primera serie de síntesis, se prepara el material híbrido cristalizado IHM-2 en presencia de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) como base y de un único disolvente polar (DMF) o de una mezcla de disolventes polares. Así se llevan a cabo varias síntesis diferentes en las mismas condiciones operativas y de síntesis (composición molar) que las descritas en el ejemplo 1. Las mezclas de disolventes polares empleadas son: mezcla de THF/ H_2O , mezcla de DMSO/MeOH, mezcla de DMSO/ H_2O , mezcla de DMF/EtOH, mezcla de DMF/ H_2O . Los disolventes polares utilizados en cada una de estas síntesis son empleados en lugar de la DMF utilizada en el ejemplo 1.

40 Cada sólido así obtenido es analizado mediante difracción de rayos X e identificado como constituido por cristales del sólido IHM-2 que presentan un diagrama de difracción de rayos X que incluye al menos las líneas recogidas en la tabla 1.

45 En una segunda serie de síntesis, se prepara el material híbrido cristalizado IHM-2 en presencia de trietilamina (Et_3N) como base y de un único disolvente polar (DMF) o de una mezcla de disolventes polares. Así se llevan a cabo varias síntesis diferentes en las mismas condiciones operativas y de síntesis (composición molar) que las descritas en el ejemplo 1. Las mezclas de disolventes polares empleadas son: mezcla de THF/ H_2O , mezcla de DMSO/MeOH, mezcla de DMF/EtOH, mezcla de DMF/ H_2O . Los disolventes polares utilizados en cada una de estas síntesis son empleados en lugar de la DMF utilizada en el ejemplo 1.

50 Cada sólido así obtenido es analizado mediante difracción de rayos X e identificado como constituido por cristales del sólido IHM-2 que presentan un diagrama de difracción de rayos X que incluye al menos las líneas recogidas en la tabla 1.

55 En una tercera serie de síntesis, se prepara el material híbrido cristalizado IHM-2 en presencia de 1,4-diazabicyclo[2.2.2] octano (DABCO) como base y de una mezcla de disolventes polares. Así se llevan a cabo varias síntesis diferentes en las mismas condiciones operativas y de síntesis (composición molar) que las descritas en el ejemplo 1. Las mezclas de disolventes polares empleadas son: mezcla de THF/ H_2O , mezcla de DMSO/MeOH, mezcla de DMSO/ H_2O , mezcla de DMF/EtOH, mezcla de DMF/ H_2O . Los disolventes polares utilizados en cada una de estas síntesis son empleados en lugar de la DMF utilizada en el ejemplo 1.

60 Cada sólido así obtenido es analizado mediante difracción de rayos X e identificado como constituido por cristales del sólido IHM-2 que presentan un diagrama de difracción de rayos X que incluye al menos las líneas recogidas en la tabla 1.

65

5 En una cuarta serie de síntesis, se prepara el material híbrido cristalizado IHM-2 en presencia de piridina como base y de un único disolvente polar (DMF) o de una mezcla de disolventes polares. Así se llevan a cabo varias síntesis diferentes en las mismas condiciones operativas y de síntesis (composición molar) que las descritas en el ejemplo 1. Las mezclas de disolventes polares empleadas son: mezcla de THF/H₂O, mezcla de DMF/EtOH, mezcla de DMF/H₂O. Los disolventes polares utilizados en cada una de estas síntesis son empleados en lugar de la DMF utilizada en el ejemplo 1.

10 Cada sólido así obtenido es analizado mediante difracción de rayos X e identificado como constituido por cristales del sólido IHM-2 que presentan un diagrama de difracción de rayos X que incluye al menos las líneas recogidas en la tabla 1.

Ejemplo 4: formado del material IHM-2 para su utilización como catalizador

15 El pastillaje del material híbrido cristalizado IHM-2 obtenido en el ejemplo 1 se lleva a cabo con ayuda de una prensa de la marca Korsch (modelo EK0). El punzón inferior presenta un orificio con un diámetro de 3,5 mm que permite el formado de dicho material en forma de unas pastillas con un diámetro 3,5 mm.

20 El material IHM-2 obtenido en el ejemplo 1 en forma de un polvo se mezcla previamente al 0,25 % en peso de grafito. El casquillo de llenado de la prensa está lleno de esta mezcla y se procede a la compactación con los siguientes parámetros: boquilla de 15 mm de profundidad, profundidad de penetración del punzón superior igual a 11 mm, velocidad de rotación del rotor igual a 25 vueltas por minuto, tamaño de cada pastilla: diámetro igual a 3,5 mm, espesor igual a 4 mm.

25 Así se obtiene un catalizador constituido por el material híbrido cristalizado IHM-2.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de preparación de un material híbrido cristalizado de matriz orgánica-inorgánica IHM-2 que contiene una red inorgánica de centros metálicos basados en el elemento indio conectados entre sí por ligandos orgánicos formados por la entidad 2-aminotereftalato $-O_2C-C_6H_3-NH_2-CO_2-$, que presentan un diagrama de difracción de rayos X que incluye al menos las líneas recogidas en la siguiente tabla:

2 Theta (°)	d_{hkl} (Å)	I/I_0	2 Theta (°)	d_{hkl} (Å)	I/I_0
4,70	18,80	mf	27,71	3,22	ff
8,12	10,88	ff	28,42	3,14	ff
9,37	9,43	FF	29,73	3,00	f
12,41	7,13	ff	30,14	2,96	ff
13,12	6,74	ff	31,23	2,86	ff
14,10	6,28	ff	32,96	2,72	ff
14,76	6,00	ff	33,47	2,68	ff
16,29	5,44	f	34,29	2,61	ff
16,95	5,23	f	35,42	2,53	ff
18,83	4,71	mf	37,99	2,37	ff
20,54	4,32	ff	41,75	2,16	ff
21,07	4,21	ff	42,73	2,11	ff
23,61	3,76	ff	43,98	2,06	ff
24,68	3,60	ff	49,18	1,85	ff
24,99	3,56	f	51,55	1,77	ff
26,01	3,42	ff	53,58	1,71	ff
26,44	3,37	f	54,45	1,68	ff

- 10 en la que FF = muy fuerte; F = fuerte; m = intermedio; mf = intermedio débil; f = débil; ff = muy débil, proporcionándose la intensidad relativa I/I_0 con respecto a una escala de intensidad relativa en la que se le atribuye un valor de 100 a la línea más intensa del diagrama de difracción de rayos X: $ff < 15$; $15 \leq f < 30$; $30 \leq mf < 50$; $50 \leq m < 65$; $65 \leq F < 85$; $FF \geq 85$, comprendiendo dicho procedimiento al menos las siguientes etapas

- 15 i) la disolución de al menos un precursor de indio (Prec-In) en al menos un disolvente orgánico polar,
 ii) la adición de ácido 2-aminotereftálico (NH_2-H_2-BDC) en disolución en al menos un disolvente orgánico polar,
 iii) la adición de una base B, en disolución en al menos un disolvente orgánico polar, a la mezcla obtenida en la etapa ii),
 iv) la precipitación del ácido 2-aminotereftálico y de dicho precursor de indio con dicha base,
 v) la filtración y el lavado, y
 20 vi) el secado del material obtenido.

2. Procedimiento de preparación según la reivindicación 1 tal que dicho precursor de indio empleado en dicha etapa i) es nitrato de indio.

- 25 3. Procedimiento de preparación según la reivindicación 1 o la reivindicación 2 tal que dicha base empleada en dicha etapa iii) se elige entre 1,4-diazabicyclo[2.2.2] octano (DABCO), 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), trietilamina, piridina, sosa y amoníaco.

- 30 4. Procedimiento de preparación según una de las reivindicaciones 1 a 3 tal que la mezcla de reacción obtenida a la salida de dicha etapa iii) presenta la siguiente composición molar: 1 de Prec-In:1 a 3 de NH_2-H_2-BDC :1,8 a 6 de B: 40 a 500 de S, en la que el número de moles del (los) disolvente (s) polar(es) S se corresponde con el número de moles totales del (los) disolvente(s) polar(es) presente(s) en la mezcla de reacción después de poner en disolución el precursor de indio, el ácido 2-aminotereftálico y la base en al menos un disolvente polar.

- 35 5. Procedimiento de preparación según una de las reivindicaciones 1 a 4 tal que dicha etapa iv) de precipitación se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 10 y 60 °C.

- 40 6. Procedimiento de preparación según una de las reivindicaciones 1 a 5 tal que la duración de dicha etapa iv) de precipitación está comprendida entre 1 y 8 horas.

7. Procedimiento de preparación según una de las reivindicaciones 1 a 6 tal que cada ligando orgánico $-\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{NH}_2-\text{CO}_2-$ ($\text{NH}_2\text{-BDC}$) está unido a dos átomos de indio.

5 8. Procedimiento de preparación según una de las reivindicaciones 1 a 7 tal que presenta una composición química que tiene como motivo de base $\text{In}(\text{OH})(-\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{NH}_2-\text{CO}_2-)$.

10 9. Procedimiento de preparación según una de las reivindicaciones 1 a 8 tal que cada átomo de indio está rodeado por dos átomos de oxígeno de los grupos hidroxilo que se sitúan en posición apical y por cuatro átomos de oxígeno procedentes de los cuatro ligandos de 2-aminotereftalato que se localizan en posición ecuatorial.