

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 594 616**

51 Int. Cl.:

<b>C07F 3/06</b>	(2006.01) C02F 1/28	(2006.01)
<b>B01J 20/28</b>	(2006.01) C02F 1/42	(2006.01)
<b>B01J 39/16</b>	(2006.01)	
<b>B01J 20/22</b>	(2006.01)	
<b>B01J 20/282</b>	(2006.01)	
<b>B01J 20/30</b>	(2006.01)	
<b>B01J 20/16</b>	(2006.01)	
<b>B01J 20/281</b>	(2006.01)	
<b>B01J 31/16</b>	(2006.01)	
<b>B82Y 30/00</b>	(2011.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.05.2003 PCT/EP2003/05546**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **11.12.2003 WO03102000**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.05.2003 E 03735469 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.07.2016 EP 1513849**

54 Título: **Cuerpos moldeados que contienen estructuras órgano-metálicas**

30 Prioridad:

**30.05.2002 US 157182**

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

**21.12.2016**

73 Titular/es:

**THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF MICHIGAN (50.0%)  
3003 South State Street  
Ann Arbor, Mi 48109-1280, US y  
BASF SE (50.0%)**

72 Inventor/es:

**LOBREE, LISA;  
MÜLLER, ULRICH;  
HESSE, MICHAEL;  
YAGHI, OMAR, M. y  
EDDAOUDI, MOHAMMED**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 594 616 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

Cuerpos moldeados que contienen estructuras órgano-metálicas

5 La presente invención se refiere a un proceso de fabricación de cuerpos moldeados que contienen estructuras órgano-metálicas. Dichas estructuras órgano-metálicas comprenden al menos un ion de metal y al menos un compuesto orgánico al menos bidentado y al menos un tipo de micro- y meso-poros o micro- o meso-poros. Dichos cuerpos moldeados se obtienen poniendo en contacto al menos un material que tiene estructura órgano-metálica con al menos un sustrato.

10 Los materiales que presentan un área de superficie interna grande, preferiblemente definida por poros o canales, son de interés predominante para aplicaciones en catálisis, para técnicas de absorción y/o adsorción, intercambio iónico, cromatografía, almacenamiento y/o absorción de sustancias, entre otras. La preparación de materiales porosos sólidos de acuerdo con el estado actual de la técnica se describe, por ejemplo, en Preparation of Solid Catalysts, Gerhard Ertl, Helmut Knözinger, Jens Weitkamp (Eds.), Wiley VCH, Weinheim, 1999. Aquí, los materiales sólidos porosos se preparan por precipitación, procedimientos de sol-gel, secado por pulverización, espumado, etcétera.

15 En una estrategia prometedora, novedosa y alternativa de síntesis para crear materiales activos micro- y/o mesoporosos, se usan iones metálicos y bloques moleculares orgánicos de construcción para formar las llamadas estructuras órgano-metálicas (EOMs). Los materiales de una estructura órgano-metálica se describen como tales, por ejemplo, en los documentos US 5,648,508, EP-A-0 709 253, M. O'Keeffe et al., J. Sol. State Chem., 152 (2000) p. 3-20, H. Li et al., Nature 402 (1999) p. 276 sq., M. Eddaoudi et al., Topics in Catalysis 9 (1999) p. 105-111, B. Chen et al., Science 291 (2001) p. 1021-23. Entre las ventajas de estos materiales novedosos, en particular para aplicaciones en catálisis, se encuentran las siguientes: (i) tamaño de poros más grandes pueden realizarse que en el caso de las zeolitas usadas actualmente; (ii) el área de superficie interna es más grande que para materiales porosos utilizados actualmente; (iii) el tamaño de poro y/o la estructura de canal pueden ajustarse a la medida en un intervalo grande; (iv) los componentes de la estructura orgánica que forman la superficie interna pueden funcionalizarse fácilmente.

Sin embargo, estos materiales porosos novedosos como tales, con base en estructuras órgano-metálicas, se obtienen generalmente como pequeñas cristalitas o polvos y, en esta forma, no pueden utilizarse en aplicaciones que requieren cuerpos moldeados.

30 Por lo tanto, es un objeto de la presente invención suministrar un procedimiento de fabricación de un cuerpo moldeado que presenta las propiedades características de los materiales que contienen estructuras órgano-metálicas. El término "cuerpo moldeado", tal como se usa en la presente invención se refiere a cuerpos moldeados obtenidos mediante procedimientos de moldeo y a cuerpos moldeados obtenidos aplicando el material activo sobre un sustrato (poroso). El término "cuerpo moldeado" definirá adicionalmente más adelante.

35 Este objeto se logra mediante un procedimiento de fabricación de un material de estructura órgano-metálica que comprende poros y al menos un ion metálico y al menos un compuesto orgánico al menos bidentado, el cual se encuentra enlazado de manera coordinada con dicho ion metálico que se encuentra en la forma de un cuerpo moldeado, caracterizado porque el cuerpo moldeado se obtiene poniendo en contacto al menos un material de estructura órgano-metálica con al menos un sustrato, en cuyo caso el área superficial específica, tal como se ha calculado de acuerdo con el modelo de Langmuir (DIN 66131, 66134), de al menos un material de estructura órgano-metálica está por encima de 500 m<sup>2</sup>/g.

40 Tal como se ha mencionado antes, el material de estructura órgano-metálica se describe, por ejemplo, en los documentos US 5.648.508, EP-A-0 709 253, M. O'Keeffe et al., J. Sol. State Chem., 152 (2000) p. 3-20, H. Li et al., Nature 402 (1999) p. 276 y siguientes, M. Eddaoudi et al., Topics in Catalysis 9 (1999) p. 105-111, B. Chen et al., Science 291 (2001) p. 1021-23. Una manera barata de preparar dichos materiales es el objeto del documento DE 10111230.0.

La publicación de O. M. Yaghi et al. en J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) p. 9096-9101 describe sólidos porosos de complejos metálicos enlazados con hidrógeno de ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico (BTC) de acuerdo con la fórmula M<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>·12 H<sub>2</sub>O con M = Co, Ni, y Zn.

50 El documento US 5.648.508 describe un método para la preparación de materiales micro-porosos, en el cual se mezcla un ion de metal o metaloide con un ligando que contiene un grupo funcional multi-dentado en presencia de un agente de plantillas.

El documento WO 99/05151 está dirigido a productos sólidos porosos que comprenden moléculas de 1,3,5-bencenotricarboxilato enlazadas por átomos de metal.

La publicación C. J. Kepert et al., Chem. Commun. 1 (1998) p.31-32 describe la estructura del polímero de coordinación quiral y poroso cúbico  $\text{Ni}_3\text{-(btc)}_2\text{(py)}_6\text{(eg)}_6\text{-xeg-yH}_2\text{O}$  (btc = bencenotricarboxilato, py = piridina, eg = etilenglicol).

- 5 La publicación de O. M. Yaghi et al. en Nature 378 (1995) p. 703-706 está dirigida a una estructura órgano-metálica representada como  $\text{CoC}_6\text{H}_3(\text{COOH}_{1/3})_3(\text{NC}_5\text{H}_5)_2 \cdot 2/3\text{NC}_5\text{H}_5$  que comprende canales en los cuales las moléculas aromáticas huéspedes pueden enlazarse selectivamente.

El documento JP 9-290151 A se refiere a un material absorbente de sustancia química que comprende un complejo órgano-metálico que puede absorber una sustancia química y un sustrato al cual se adhiere el complejo órgano-metálico. El sustrato incluye espacios vacíos que permiten el paso de fluido a través de los mismos.

- 10 El documento JP 10-66865 A divulga un agente de almacenamiento de gas ignífugo que tiene una estructura mono-dimensional y que comprende un complejo órgano-metálico formado de ion(es) metálicos y ácido dicarboxílico que tiene dos grupos carboxilo. Los complejos tienen la capacidad de absorber gas ignífugo.

- 15 Los materiales de estructura órgano-metálica, tal como se usan en la presente invención, comprende poros, particularmente micro- y/o meso-poros. Los micro poros se definen como poros que tienen un diámetro de 2 nm o por debajo de esto y los meso poros se definen como poros que tienen un diámetro de 2 nm hasta 50 nm, de acuerdo con la definición dada en Pure Applied Chem. 45, p. 71 y siguientes, particularmente en la página 79 (1976). La presencia de los micro- y/o mesoporos puede monitorearse mediante mediciones de absorción que determinan la capacidad de los materiales con estructura órgano-metálica para absorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con DIN 66131 y/o DIN 66134.

- 20 Por ejemplo, una forma de tipo I de la curva isotérmica indica la presencia de micro poros [véase, por ejemplo, el párrafo 4 de M. Eddaoudi et al., Topics in Catalysis 9 (1999)]. El área de superficie específica, tal como se ha calculado de acuerdo con el modelo de Langmuir (DIN 66131, 66134) se encuentra por encima de 500 m<sup>2</sup>/g y puede incrementarse a la región por encima de 3000 m<sup>2</sup>/g.

- 25 En cuanto el componente metálico dentro del material de estructura que ha de usarse de acuerdo con la presente invención, pueden mencionarse particularmente los iones metálicos de los elementos del grupo principal y de los elementos del grupo del sistema periódico de elementos, más precisamente de los grupos Ia, IIa, IIIa, IVa a VIIIa y Ib a VIb. Entre estos componentes metálicos se hace referencia particular a Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, 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, más preferiblemente a Zn, Cu, Ni, Pd, Pt, Ru, Rh y Co. en cuanto los iones metálicos de estos elementos se hace referencia particular a:  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Hf}^{4+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{V}^{2+}$ ,  $\text{Nb}^{3+}$ ,  $\text{Ta}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{3+}$ ,  $\text{W}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Re}^{3+}$ ,  $\text{Re}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{R}^{3+}$ ,  $\text{Ru}^{2+}$ ,  $\text{Os}^{3+}$ ,  $\text{Os}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Rh}^{2+}$ ,  $\text{Rh}^+$ ,  $\text{Ir}^{2+}$ ,  $\text{Ir}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^+$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^+$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Tl}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Si}^{2+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{4+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{As}^+$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^+$ ,  $\text{Bi}^{5+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ , y  $\text{Bi}^+$ .
- 30

- 35 Con respecto a los iones metálicos preferidos y otros detalles respecto de los mismos, se hace referencia particular a: el documento EP-A 0 790 253, particularmente a la página 10, 1. 8-30, sección "The Metal Ions".

- 40 Adicionalmente a las sales metálicas divulgadas en EP-A 0 790 253 y US 5 648 508, pueden usarse otros compuestos metálicos tales como sulfatos, fosfatos y otras sales metálicas contra-ion del complejo de los metales de grupo principal y de subgrupo de del sistema periódico de los elementos. Se prefieren los óxidos de metal, los óxidos mixtos y la mezcla de óxidos metálicos y/u óxidos mixtos con o sin una estequiometría definida. Todos los compuestos metálicos ya mencionados pueden ser solubles o insolubles y pueden usarse como materiales de inicio ya sea en forma de un polvo o como un cuerpo moldeado o como una combinación cualquiera de los mismos.

- 45 En cuanto al compuesto orgánico al menos bidentado, el cual es capaz de coordinación con el ion metálico, pueden usarse teóricamente todos los compuestos que sean adecuados para este propósito y que cumplen los requisitos anteriores de ser al menos bidentados. Dicho compuesto orgánico tiene que tener al menos dos centros que son capaces de coordinar los iones metálicos de una sal metálica, particularmente con los metales de los grupos ya mencionados. Con respecto al compuesto orgánico al menos bidentado ha de hacerse mención especial de los compuestos que tienen

- i) una subestructura del grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono,
- ii) una subestructura del grupo arilo que tiene de 1 a 5 anillos fenilo,
- 50 iii) una subestructura de alquilo o arilo amina que consiste en grupos alquilo que tienen de 1 a 10 átomos de carbono o grupos arilo que tienen de 1 a 5 anillos fenilo,

dichas subestructuras tienen enlazado a las mismas un grupo funcional al menos bidentado "X" el cual se encuentra enlazado de modo covalente a la subestructura de dicho compuesto, y en cuyo caso X se selecciona del grupo que

consiste en  $\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CS}_2\text{H}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{Si}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Ge}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Si}(\text{SH})_4$ ,  $\text{Ge}(\text{SH})_4$ ,  $\text{Sn}(\text{SH})_3$ ,  $\text{PO}_3\text{H}$ ,  $\text{AsO}_3\text{H}$ ,  $\text{AsO}_4\text{H}$ ,  $\text{P}(\text{SH})_3$ ,  $\text{As}(\text{SH})_3$ ,  $\text{CH}(\text{RSH})_2$ ,  $\text{C}(\text{RSH})_3$ ,  $\text{CH}(\text{RNH}_2)_2$ ,  $\text{C}(\text{RNH}_2)_3$ ,  $\text{CH}(\text{ROH})_2$ ,  $\text{C}(\text{ROH})_3$ ,  $\text{CH}(\text{RCN})_2$ ,  $\text{C}(\text{RCN})_3$ , en cuyo caso R es un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, o un grupo arilo que consiste en 1 a 2 anillos fenilo, y  $\text{CH}(\text{SH})_2$ ,  $\text{C}(\text{SH})_3$ ,  $\text{CH}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{C}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{CH}(\text{OH})_2$ ,  $\text{C}(\text{OH})_3$ ,  $\text{CH}(\text{CN})_2$  y  $\text{C}(\text{CN})_3$ .

- 5 Particularmente han de mencionarse ácidos di-, tri- y tetra carboxílicos aromáticos, mono- o polinucleares, ácidos aromáticos di-, tri- y tetra carboxílicos, sustituidos o no sustituidos, que comprenden al menos un heteroátomo, los cuales tienen uno o más núcleos.

Un ligando preferido es ácido 1,3,5-benceno-tricarboxílico (BCT). Otros ligandos preferidos son ADC (dicarboxilato de acetileno), NDC (dicarboxilato de naftalina), BDC (dicarboxilato de benceno), ATC (tetracarboxilato de adamantano), BTC (tricarboxilato de benceno), BTB (tribenzoato de benceno), MTB (tetrabenzoato de metano) y ATB (tribenzoato de adamantano).

Además del compuesto orgánico al menos bidentado, el material de estructura tal como se usa de acuerdo con la presente invención, también puede comprender uno o más ligandos mono-dentados que se selecciona(n) preferiblemente de las siguientes sustancias mono-dentadas y/o derivados de las mismas:

- 15 a. alquil-aminas y sales correspondientes de alquil-amonio que contienen grupos alifáticos lineales, ramificados o cíclicos, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono (y sus sales de amonio correspondientes);
- b. arilaminas y sus sales correspondientes de arilamonio que tienen 1 a 5 anillos de fenilo;
- c. sales de alquilfosfonio que contienen grupos alifáticos lineales, ramificados o cíclicos, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono;
- 20 d. sales de arilfosfonio que tienen de 1 a 5 grupos de fenilo;
- e. ácidos alquil-orgánicos y los aniones (y sales) orgánicos de alquilo correspondientes que contienen grupos alifáticos lineales, ramificados o cíclicos, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono;
- f. ácidos aril-orgánicos y sus aniones y sales aril-orgánicos correspondientes que tienen de 1 a 5 anillos de fenilo;
- 25 g. alcoholes alifáticos que contienen grupos alifáticos lineales, ramificados o cíclicos, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono;
- h. aril-alcoholes que tienen de 1 a 5 anillos de fenilo;
- i. aniones inorgánicos del grupo que consiste en:
- sulfato, nitrato, nitrito, sulfito, bisulfito, fosfato, hidrofosfato, dihidrofosfato, difosfato, difosfato, fosfito, cloruro, clorato, bicarbonato y los ácidos y las sales correspondientes de los aniones inorgánicos antes mencionados,
- 30 j. amonio, dióxido de carbono, metano, oxígeno, etileno, hexano, benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, nitrobenceno, naftalina, tiofenol, piridina, acetona, 1-2-dicloroetano, cloruro de metileno, tetrahidrofurano, etanolamina, trietilamina y ácido trifluorometilsulfónico.

Otros detalles concernientes a los compuestos orgánicos al menos bidentados y las sustancias mono-dentados, a partir de los cuales se derivan los ligandos del material de estructura tal como se usa en la presente solicitud, pueden tomarse del documento EP-A 0 790 253.

Dentro de la presente solicitud, particularmente se prefieren los materiales de estructura del tipo descrito en la presente que comprenden  $\text{Zn}^{2+}$  en calidad de ion metálico y ligandos derivados de ácido tereftálico en calidad de compuesto bidentado. Dichos materiales de estructura se conocen en la literatura como MOF-5.

Otros iones de tales, compuestos orgánicos al menos bidentado y sustancias mono-dentadas que son respectivamente útiles para la preparación de los materiales de estructura usados en la presente invención, así como también procedimientos para su preparación se divulgan particularmente en los documentos EP-A 0 790 253, US 5,648,508 y DE 10111230.0.

En calidad de solventes que son particularmente útiles para la preparación de MOF-5, además de los solventes divulgados en la literatura referenciada antes, pueden usarse dimetil formamida, dietil formamida y N-metilpirolidona, solos, en combinación entre sí, o en combinación con otros solventes. Dentro de la preparación de los materiales de estructura, particularmente dentro de la preparación de MOF-5, los solventes y lejías madre se reciclan después de cristalización con el fin de ahorrar costes y materiales.

5 Los tamaños de poro de la estructura órgano-metálica pueden ajustarse seleccionando ligandos orgánicos adecuados y/o compuestos bidentados (= conectores). Por lo general, mientras más grande el conector, más grande el tamaño de poro. Es concebible cualquier tamaño de poro que todavía esté soportado por la estructura órgano-metálica en ausencia de un hospedero y a temperaturas de al menos 200 °C. Se prefieren los tamaños de poro en un intervalo de 0.2 nm a 30 nm y particularmente se prefieren tamaños de poro desde 0.3 nm hasta 3 nm.

10 A manera de ejemplo, se indica más adelante un listado de materiales de estructura órgano-metálica, ya sintetizados y caracterizados. Este listado también incluye materiales de estructura órgano-metálica, isoreticulares, novedosos (IR-MOFs), que pueden usarse en la estructura de la presente solicitud. Tales materiales que tienen la misma topología de estructura mientras que muestran diferentes tamaños de poro y densidades de cristal se describen, por ejemplo, en M. Eddouadi et al., Science 295 (2002) 469.

15 Los solventes usados son de importancia particular para la síntesis de estos materiales y por lo tanto se mencionan en la tabla. Los valores para los parámetros de celda (ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  así como los espacios a, b y c, indicados en Angstrom) han sido obtenidos mediante difracción de rayos X y también representan el grupo espacial indicado en la tabla.

MOF-n	Proporciones molares de los ingredientes M+L	Solventes	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	a	b	c	Grupo especial
MOF-0	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> (BTC)	etanol	90	90	120	16,711	167,11	14,189	P6(3)/Mcm
MOF-2	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O (0,246 mmol) H <sub>2</sub> (BDC) 0,241 mmol)	DMF tolueno	90	102,8	90	6,718	15,49	12,43	P2(1)/n
MOF-3	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O (1,89 mmol) H <sub>2</sub> (BDC) (1,93mmol))	DMF MeOH	99,72	111,11	108,4	9,726	9,911	10,45	P-1
MOF-4	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O (1,00 mmol) H <sub>3</sub> (BTC) (0,5 mmol)	etanol	90	90	90	14,728	14,728	14,728	P2(1)3
MOF-5	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O (2,22 mmol) H <sub>2</sub> (BDC) (2,17 mmol)	DMF clorobenceno	90	90	90	25,669	25,669	25,669	Fm-3m
MOF-38	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O (0,27 mmol) H <sub>3</sub> (BTC) (0,15 mmol)	DMF clorobenceno	90	90	90	20,657	20,657	17,84	14cm
MOF-31 Zn(ADC) <sub>2</sub>	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O 0,4 mmol H <sub>2</sub> (ADC) 0,8 mmol	etanol	90	90	90	10,821	10,821	10,821	Pn(-3)m
MOF-12 Zn <sub>2</sub> (ATC)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O 0,3 mmol 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 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 0,2 mmol H <sub>2</sub> NDC 0,2 mmol	DEF clorobenceno	72,38	83,16	84,33	9,952	11,576	15,556	P-1
MOF-8 Tb <sub>2</sub> (ADC)	Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> •5H <sub>2</sub> O 0,10 mmol H <sub>2</sub> ADC 0,20 mmol	DMSO MeOH	90	115,7	90	19,83	9,822	19,183	C2/c
MOF-9 Tb <sub>2</sub> (ADC)	Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> •5H <sub>2</sub> O 0,08 mmol H <sub>2</sub> ADB 0,12 mmol	DMSO	90	102,09	90	27,056	16,795	28,139	C2/c
MOF-6	Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> •5H <sub>2</sub> O 0,30 mmol 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 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 4,4'BPDC 0,041 mmol	DEF H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> MeNH <sub>2</sub>	90	111,6	90	23,12	20,92	12	C2/c

(continuación)

MOF-n	Proporciones molares de los ingredientes M+L	Solventes	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	a	b	c	Grupo especial
MOF-69B	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0,083 mmol 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 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/mmc
MOF-14 Cu <sub>3</sub> (BTB)	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2,5H <sub>2</sub> O 0,28 mmol 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 H <sub>4</sub> ATC 0,10 mmol	H <sub>2</sub> O NaOH	90	90	90	13,468	13,468	13,468	P(-4)3m
MOF-33 Zn <sub>2</sub> (ATB)	ZnCl <sub>2</sub> 0,15 mmol 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 H <sub>4</sub> ATC 0,10 mmol	H <sub>2</sub> O NaOH	90	90	90	10,066	11,163	19,201	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
MOF-36 Zn <sub>2</sub> (MTB)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0,20 mmol H <sub>4</sub> MTB 0,04 mmol	H <sub>2</sub> O DMF	90	90	90	15,745	16,907	18,167	Pbca
MOF-39 Zn <sub>3</sub> O(HBTB)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0,27 mmol 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
NO305	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 5,03 mmol de ácido fórmico 86,90 mmol	DMF	90	90	120	8,2692	8,2692	63,566	R-3c
NO306A	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 5,03 mmol de ácido fórmico 86,90 mmol	DEF	90	90	90	9,9364	18,374	18,374	Pbcn
NO29 de tipo MOF-0	Mn(Ac) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0,46 mmol 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 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 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 H <sub>2</sub> BDC 0,018 mmol	NMP	106,3	107,63	107,2	7,5308	10,942	11,025	P1

(continuación)

MOF-n	Proporciones molares de los ingredientes M+L	Solventes	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	a	b	c	Grupo especial	
BPR95 C5	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0,012 mmol H <sub>2</sub> BDC 0,36 mmol	NMP	90	112,8	90	14,460	11,085	15,829	P2(1)/n	
Cu <sub>2</sub> C <sub>8</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 H <sub>2</sub> BDC(OH) <sub>2</sub> 0,37 mmol	DMF clorobenceno	90	105,29	90	15,259	14,816	14,13	P2(1)/c	
M(BTC) de tipo MOF-0	Co(SO <sub>4</sub> ) H <sub>2</sub> O 0,055 mmol H <sub>3</sub> BTC 0,037 mmol	DMF	Igual que MOF-0							
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 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	1,981	12,514	P-1	
Zn (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	ZnCl <sub>2</sub> 0,370 mmol de ácido oxálico 0,37 mmol	DMF clorobenceno	90	120	90	9,4168	9,4168	8,464	P(-3)1m	
Co(CHO)	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O 0,043 mmol de 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 de 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 de 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 14NDC 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 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	
M025	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2,5H <sub>2</sub> O 0,084 mmol 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 tifeneno dicarboxílico 0,085 mmol	DEF	90	113,6	90	15,474 <sup>7</sup>	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 H <sub>2</sub> (BDCCl <sub>2</sub> ) 0,085 mmol	DMF	90	105,6	90	14,911	15,622	18,413	C2/c	
MOF-101	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2,5H <sub>2</sub> O 0,084 mmol BrBDC 0,085 mmol	DMF	90	90	90	21,607	20,607	20,073	Fm3m	
Zn <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub> 0,033 mmol H <sub>3</sub> BTC 0,033 mmol	DMF EtOH base adicionada	90	90	90	26,572	26,572	26,572	Fm-3m	

(continuación)

MOF-n	Proporciones molares de los ingredientes M+L	Solventes	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	a	b	c	Grupo especial
MOF-j	Co(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O (1,65 mmol) H <sub>3</sub> (BZC) (0,95 mmol)	H <sub>2</sub> O	90	112,0	90	17,482	12,963	6,559	C2
MOF-n	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> (BTC)	etanol	90	90	120	16,711	16,711	14,189	P6(3)/mcm
PbBDC	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (0,181 mmol) H <sub>2</sub> (BDC) (0,181 mmol)	DMF etanol	90	102,7	90	8,3639	17,991	9,9617	P2(1)/n
Znhex	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (0,171 mmol) H <sub>3</sub> BTB (0,114 mmol)	DMF p-xileno etanol	90	90	120	37,1165	37,117	30,019	P3(1)c
AS16	FeBr <sub>2</sub> 0,927 mmol H <sub>2</sub> (BDC) 0,927 mmol	DMF anhidr.	90	90,13	90	7,2595	8,7894	19,984	P2(1)c
AS27-2	FeBr <sub>2</sub> 0,927 mmol H <sub>3</sub> (BDC) 0,464 mmol	DMF anhidr.	90	90	90	26,735	26,735	26,735	Fm3m
AS32	FeCl <sub>3</sub> 1,23 mmol H <sub>2</sub> (BDC) 1,23 mmol	DMF anhidr. etanol	90	90	120	12,535	12,535	18,479	P6(2)c
AS54-3	FeBr <sub>2</sub> 0,927 BPDC 0,927 mmol	DMF anhidr. n-propanol	90	109,98	90	12,019	15,286	14,399	C2
AS61-4	FeBr <sub>2</sub> 0,927 mmol m-BDC 0,927 mmol	piridina anhidr.	90	90	120	13,017	13,017	14,897	P6(2)c
AS68-7	FeBr <sub>2</sub> 0,927 mmol m-BDC 1.204 mmol	DMF anhidr. piridina	90	90	90	18,3407	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 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 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 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 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 H <sub>2</sub> NDC	DMSO	68,08	75,33	88,31	8,631	10,207	13,114	P-1

(continuación)

MOF-n	Proporciones molares de los ingredientes M+L	Solventes	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	a	b	c	Grupo especial
Zn(NDC)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 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 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 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 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 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
Tb(PDC)1.5	Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O 0,21 mmol 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 dibencilfosfato 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 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 H <sub>2</sub> (BDC) 0,401 mmol	DMF Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (aq)	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 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> OBNDc	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 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	Fmnm
Eu(TCA)	Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0,14 mmol 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 TCA 0,026 mmol	DMF clorobenceno	90	90	90	23,272	23,272	23,372	Pm-3n
Formiato	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0,138 mmol 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 de ácido fórmico 86,90 mmol	DMF	90	90	120	8,2692	8,2692	63,566	R-3c

(continuación)

MOF-n	Proporciones molares de los ingredientes M+L	Solventes	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	a	b	c	Grupo especial
	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 5,03 mmol de ácido fórmico 86,90 mmol	DEF	90	90	90	9,9364	18,374	18,374	Pbcn
	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 5,03 mmol de ácido fórmico 86,90 mmol	DEF	90	90	90	8,335	8,335	13,34	P-31c
NO330	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0,50 mmol de ácido fórmico 8,69 mmol	formamida	90	90	90	8,7749	11,655	8,3297	Pnna
NO332	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0,50 mmol de ácido fórmico 8,69 mmol	DIP	90	90	90	10,0313	18,808	18,355	Pbcn
NO333	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0,50 mmol de ácido fórmico 8,69 mmol	DBF	90	90	90	45,2754	23,861	12,441	Cmcm
NO335	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0,50 mmol de ácido fórmico 8,69 mmol	CHF	90	91,372	90	11,5964	10,187	14,945	P21/n
NO336	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0,50 mmol de ácido fórmico 8,69 mmol	MFA	90	90	90	11,7945	48,843	8,4136	Pbcm
N013	Mn(Ac) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0,46 mmol de ácido benzoico 0,92 mmol biperidina 0,46	etanol	90	90	90	18,66	11,762	9,418	Pbcn
NO29 tipo MOF-0	Mn(Ac) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0,46 mmol H <sub>3</sub> BTC 0,69 mmol	DMF	120	90	90	14,16	33,521	33,521	P-I
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 Hfac 0,92 mmol biperidina 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 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 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 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 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 H <sub>3</sub> BTC 0,0064 mmol	DMSO benceno	90	95,316	90	10,0627	10,17	16,413	P2(1)/c

(continuación)

MOF-n	Proporciones molares de los ingredientes M+L	Solventes	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	a	b	c	Grupo especial
BPR69B1	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,0212 mmol $\text{H}_2\text{BDC}$ 0,0428 mmol	DMISO	90	98,76	90	14,16	15,72	17,66	Cc
BPR73E4	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,006 mmol $\text{H}_2\text{BDC}$ 0,003 mmol	DMSO tolueno	90	92,324	90	8,7231	7,0568	18,438	P2(1)/n
BPR76D5	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,0009 mmol $\text{H}_2\text{BzPDC}$ 0,0036 mmol	DMISO	90	104,17	90	14,4191	6,2599	7,0611	Pc
BPR80B5	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,018 mmol $\text{H}_2\text{BDC}$ 0,036 mmol	DMF	90	115,11	90	28,049	9,184	17,837	C2/c
BPR80H5	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,027 mmol $\text{H}_2\text{BDC}$ 0,027 mmol	DMF	90	119,06	90	11,4746	6,2151	17,268	P2/c
BPR82C6	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,0068 mmol $\text{H}_2\text{BDC}$ 0,202 mmol	DMF	90	90	90	9,7721	21,142	27,77	Fdd2
BPR86C3	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,0025 mmol $\text{H}_2\text{BDC}$ 0,075 mmol	DMF	90	90	90	18,3449	10,031	17,983	Pca2(1)
BPR86H6	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,010 mmol	DMF	80,98	89,69	83,412	9,8752	10,263	15,362	P-1
	$\text{H}_2\text{BDC}$ 0,010 mmol								
	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NMP	106,3	107,63	107,2	7,5308	10,492	11,025	P1
BPR95A2	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,012 mmol $\text{H}_2\text{BDC}$ 0,012 mmol	NMP	90	102,9	90	7,4502	13,767	12,713	P2(1)/c
$\text{CuC}_6\text{F}_4\text{O}_4$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ 0,370 mmol $\text{H}_2\text{BDC}(\text{OH})_2$ 0,37 mmol	DMF clorobenceno	90	98,834	90	10,9675	24,43	22,553	P2(1)/n
Fe Fórmico	$\text{FeC}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,370 mmol de ácido fórmico 0,37 mmol	DMF	90	91,543	90	11,495	9,963	14,48	P2(1)/n
Mg Fórmico	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,370 mmol de ácido fórmico 0,37 mmol	DMF	90	91,359	90	11,383	9,32	14,656	P2(1)/n
$\text{MgC}_6\text{H}_4\text{O}_6$	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,370 mmol $\text{H}_2\text{BDC}(\text{OH})_2$ 0,37 mmol	DMF	90	96,624	90	17,245	9,943	9,273	C2/c

(continuación)

MOF-n	Proporciones molares de los ingredientes M+L	Solventes	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	a	b	c	Grupo especial
Zn C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> BDC MOF-38	ZnCl <sub>2</sub> 0,44 mmol CBBDC 0,261 mmol	DMF	90	94,714	90	7,3386	16,834	12,52	P2(1)/n
MOF-49	ZnCl <sub>2</sub> 0,44 mmol 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 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 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 KDB 0,085 mmol	DMF	90	11,98	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 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 tiofeno dicarboxílico 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 tiofeno dicarboxílico 0,085 mmol	DEF	104,8	97,075	95,206	11,032	18067	18,452	P-1
MOF-108	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2,5H <sub>2</sub> O 0,084 mmol tiofeno dicarboxílico 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 H <sub>2</sub> (BDCCl <sub>2</sub> ) 0,085 mmol	DMF	91,63	106,24	112,01	9,3845	10,794	10,831	P-1
ClbdcI	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2,5H <sub>2</sub> O 0,084 mmol H <sub>2</sub> (BDCCl <sub>2</sub> ) 0,085 mmol	DEF	90	105,56	90	14,911	15,622	18,413	P-1
Cu(NMOP)	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2,5H <sub>2</sub> O 0,084 mmol 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 H <sub>3</sub> BTC 0,033 mmol	DMF	90	106,02	90	18,6986	11,368	19,721	
Zn <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> Honk	ZnCl <sub>2</sub> 0,033 mmol H <sub>3</sub> BTC 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 14NDC 0,066 mmol	DMF etanol	90	90	90	41,5594	18,818	17,574	aba2

(continuación)

MOF-n	Proporciones molares de los ingredientes M+L	Solventes	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	a	b	c	Grupo especial
CdTTDC	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,014 mmol tiofeno 0,040 mmol DABCO 0,020 mmol	DMF H <sub>2</sub> O	90	90	90	12,173	10,485	7,33	Pmma
IRMOF-2	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,160 mmol o-Br-BDC 0,60 mmol	DEF	90	90	90	25,772	25,772	25,772	Fm-3m
IRMOF-3	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,20 mmol $\text{H}_2\text{N-BDC}$ 0,60 mmol	DEF etanol	90	90	90	24,747	25,747	25,747	Fm-3m
IRMOF-4	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,11 mmol [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	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,13 mmol [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	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,20 mmol [C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ]-BDC 0,60 mmol	DEF	90	90	90	25,842	25,842	25,842	Fm-3m
IRMOF-7	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,07 mmol 1,4NDC 0,20 mmol	DEF	90	90	90	12,914	12,914	12,914	Pm-3m
IRMOF-8	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,55 mmol 2,6NDC 0,42 mmol	DEF	90	90	90	30,092	30,092	30,092	Fm-3m
IRMOF-9	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,05 mmol BPDC 0,42 mmol	DEF	90	90	90	17,147	23,322	25,255	Pnmm
IRMOF-10	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,02 mmol BPDC 0,012 mmol	DEF	90	90	90	34,281	34,281	34,281	Fm-3m
IRMOF-11	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,05 mmol HPDC 0,20 mmol	DEF	90	90	90	24,822	24,822	56,734	R-3m
IRMOF-12	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,017 mmol HPDC 0,12 mmol	DEF	90	90	90	34,281	34,281	34,281	Fm-3m
IRMOF-13	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,048 mmol PDC 0,31 mmol	DEF	90	90	90	24,822	24,822	56,734	R-3m
IRMOF-14	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,17 mmol PDC 0,12 mmol	DEF	90	90	90	34,381	34,381	34,381	Fm-3m
IRMOF-15	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,063 mmol TPDC 0,025 mmol	DEF	90	90	90	21,459	21,459	21,459	Im-3m

(continuación)

MOF-n	Proporciones molares de los ingredientes M+L	Solventes	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	a	b	c	Grupo especial
IRMOF-16	$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 0,0126 mmol TPDC 0,05 mmol	DEF NMP	90	90	90	21,49	21,49	21,49	Pm-3m
	$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 0,20 mmol DHBC 0,10 mmol	DMF i-Propanol	90	90	120	25,9	25,9	6,8	R-3

ADC Ácido acetilendicarboxílico

NDC Ácido naftalina-dicarboxílico

BDC Ácido benceno-dicarboxílico

5 ATC Ácido adamantano-tetracarboxílico

BTC Ácido benceno-tricarboxílico

BTB Tribenzoato de benceno

MTB Tetrabenzoato de metano

ATB Tetrabenzoato de adamantano

10 ADB Dibenzoato de adamantano

BPDC Ácido 4,4-bifenildicarboxílico

DHBC Ácido 2,5-dihidroxitereftálico t

Ejemplos de síntesis de estos materiales como tales pueden encontrarse, por ejemplo, en: J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) página 8241 y siguientes o en Acc. Chem. Res. 31 (1998) página 474 y siguientes.

15 La separación de los materiales de estructura, particularmente de MOF-5, a partir del licor madre de la cristalización puede lograrse mediante procedimientos conocidos en la técnica tales como separaciones sólido-líquido, centrifugación, extracción, filtración, filtración con membrana, filtración de flujo cruzado, floculación usando adyuvantes de floculación (adyuvantes no iónicos, catiónicos y aniónicos) o mediante la adición de aditivos modificadores de pH tales como sales, ácidos o bases, mediante flotación, así como mediante evaporación del licor madre a temperatura elevada y/o al vacío y concentrando el sólido. El material obtenido en este caso normalmente es un polvo fino y no pueden usarse para la mayoría de aplicaciones prácticas, por ejemplo en catálisis donde se requieren cuerpos moldeados.

20 En el contexto de la presente invención, el término "cuerpo moldeado" se refiere a cualquier cuerpo sólido que tenga al menos un contorno externo bidimensional y se extiende al menos 0,02 mm en al menos una dirección en el espacio. No aplican otras restricciones, es decir que el cuerpo puede asumir cualquier forma concebible y puede extenderse en cualquier dirección a cualquier longitud en tanto se extienda al menos a 0,02 mm en una dirección. En una realización preferida, los cuerpos moldeados no se extienden en más de 50 mm y no menos que 0,02 mm en todas las direcciones. En otra realización preferida, éste intervalo se limita desde 1,5 mm a 5 mm.

25 En cuanto a la geometría de estos cuerpos moldeados se prefieren cuerpos esféricos o cilíndricos, así como comprimidos con forma de disco o cualquier otra geometría adecuada, por ejemplo panales, mallas, cuerpos huecos, arreglos de alambre, etc.

30 Para formar cuerpos moldeados que contienen un material activo, por ejemplo un material catalíticamente activo existen varias rutas. Entre estas pueden mencionarse

35 (i) moldeo del material activo sólo o del material activo en combinación con un aglutinante y/u otros componentes para formar un cuerpo moldeado, por ejemplo formando comprimidos;

(ii) aplicación del material activo sobre un sustrato (poros), y

(iii) soporte de un material activo en un sustrato poroso o no poroso que se moldea después para formar un cuerpo moldeado.

40 En la actualidad, las zeolitas son los materiales porosos activos utilizados más comúnmente, que se moldea para formar cuerpos moldeados o se aplican sobre un soporte (poroso).

45 Para el paso de preparar cuerpos moldeados que contienen al menos un material de estructura órgano-metálica, todos los procedimientos de moldeo de un polvo y/o cristalitas juntos que son conocidos como concebibles por el experto. Asimismo, son concebibles todos los procedimientos de aplicación de un componente activo, tal como el material de estructura órgano-metálica, sobre un sustrato. Primero se describe la preparación de cuerpos moldeados mediante un procedimiento que involucra moldeo, seguida de una descripción del procedimiento de acuerdo con la presente invención para aplicar dicho material sobre un sustrato (poroso).

En el contexto de la presente invención, el término "moldeo" se refiere a cualquier procedimiento conocido por el experto en la materia por medio del cual una sustancia que no cumple el requisito mencionado antes de un cuerpo moldeado, es decir cualquier polvo, sustancia pulverulenta, conjunto de cristalitas, etc., puede formarse como un cuerpo moldeado que es estable en las condiciones de su uso destinado.

5 Mientras que el paso de moldeo de al menos un material de estructura órgano-metálico para formar un cuerpo moldeado es obligatorio, los siguientes pasos son opcionales:

(I) el moldeo puede precederse por un paso de mezcla,

10 (II) el moldeo puede precederse por un paso de preparación de una masa similar a una pasta o un fluido que contiene la estructura órgano-metálica, por ejemplo adicionando solventes, aglutinantes, u otras sustancias adicionales,

(III) el moldeo puede seguirse por un paso de acabado, en particular un paso de secado.

15 El paso obligatorio de moldeo, la adquisición de forma puede lograrse mediante cualquier método conocido por el experto para lograr aglomeración de un polvo, una suspensión o una masa parecida a una pasta. Tales métodos se describen, por ejemplo, en Ullmann's Enzyklopadie der Technischen Chemie, 4ª edición, Vol. 2, p. 313 y siguientes, 1972.

20 En general, pueden discernirse las siguientes rutas principales: (i) formación de briquetas, es decir el prensado mecánico del material pulverulento, con o sin aglutinantes y/u otros aditivos, (ii) granulación (formación de comprimidos), es decir compactación de material pulverulento humedecido sometándolo a movimientos de rotación, y (iii) sinterización, es decir sometiendo el material que va a compactarse a tratamiento térmico. Esta última ruta es relativamente limitada para el material de acuerdo con la presente invención debido a la estabilidad térmica limitada de los materiales orgánicos (véase discusión más adelante).

25 De manera específica, el paso de moldeo se realiza preferiblemente usando al menos un método seleccionado del siguiente grupo: formación de briquetas por prensas de pistón, formación de briquetas por prensas de rodillo, formación de briquetas sin aglutinante, formación de briquetas con aglutinantes, formación de comprimidos, formación de compuestos, fusión, extrusión, co-extrusión, hilado, deposición, espumado, secado por pulverización, recubrimiento, granulado, en particular granulado por pulverización o granulado de acuerdo con cualquier procedimiento conocido dentro de los tratamientos de plásticos o cualquier combinación de al menos dos de los métodos antes mencionados.

30 Los procedimientos preferidos de moldeo son aquellos en los que el moldeo se efectúa por extrusión en extrusores convencionales, por ejemplo de tal manera que dé lugar a un producto extrudido que tienen un diámetro usualmente de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 mm, en particular desde aproximadamente 1,5 a aproximadamente 5 mm. Tales aparatos de extrusión se describen, por ejemplo, en Ullmann's Enzyklopadie der Technischen Chemie, 4ª edición, Vol. 2, p. 295 y siguientes, 1972. Además del uso de un extrusor, también se usa preferiblemente una prensa de extrusión para moldeo.

35 El moldeo puede realizarse a presión elevada (en un intervalo desde la presión atmosférica hasta varios cientos de bares), a temperaturas elevadas (en un intervalo desde temperatura ambiente hasta 300 °C) o en una atmósfera protectora (gases nobles, nitrógeno o mezclas de los mismos). También son posibles combinaciones cualesquiera de estas condiciones.

40 El paso de moldeo puede efectuarse en presencia de aglutinantes y/u otras sustancias adicionales que estabilizan los materiales que han de aglomerarse. Respecto del al menos un aglutinante opcional, pueden emplearse cualquier material conocido por el experto para promover la adhesión entre las partículas que han de moldearse juntas. Un aglutinante, un compuesto orgánico mejorador de viscosidad y/o un líquido para convertir el material en una pasta pueden adicionarse al material de estructura órgano-metálico, en cuyo caso la mezcla se compacta a continuación en un aparato para mezclar o amasar, o en un extrusor. El material plástico resultante puede moldearse luego utilizando en particular una prensa de extrusión o un extrusor y los objetos moldeados resultantes pueden someterse luego al paso opcional (III) de acabado, por ejemplo secado.

Puede usarse una cantidad de compuestos inorgánicos en calidad de aglutinantes. Por ejemplo, de acuerdo con el documento US-A 5,430,000 se usa dióxido de titanio o dióxido de titanio hidratado en calidad de aglutinante. Ejemplos de otros aglutinantes del estado de la técnica son:

50 alúmina hidratada u otros aglutinantes que contienen aluminio (WO 94/29408);

mezclas de compuestos de silicio y aluminio (WO 94/13584);

compuesto de silicio (EP-A 0 592 050);

minerales de arcilla (JP-A 03 037 156);

alcoxisilanos (EP-B 0 102 544);

sustancias anfífilicas;

grafito.

5 Otros aglutinantes concebibles son teóricamente todos los compuestos utilizados hasta la fecha con el propósito de lograr adhesión de los materiales en polvo. Preferiblemente se utilizan compuestos, en particular óxidos de silicio, de aluminio, de boro, de fósforo, de zirconio y/o de titanio. Como aglutinante es de particular interés sílice, en cuyo caso el SiO<sub>2</sub> puede introducirse en el paso de formación como sol de sílice o en forma de tetraalcoxisilanos. Como aglutinantes pueden usarse además óxidos de magnesio y de berilio y arcillas, por ejemplo montmorilonitas, 10 caolines, bentonitas, haloisitas, diquitas, nacritas y anauxitas. Particularmente se usan tetraalcoxisilanos como aglutinantes en la presente invención. Ejemplos específicos son tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetrapropoxisilano y tetrabutoxisilano; particularmente se prefieren los compuestos análogos a tetraalcoxilitanio y compuestos de tetraalcoxizirconio y trimetoxi-, trietoxi-, tripropoxi- y tributoxi-aluminio, tetrametoxisilano y tetraetoxisilano.

Adicionalmente pueden usarse sustancias orgánicas que mejoran la viscosidad y/o polímeros hidrofílicos, por ejemplo celulosa o poliacrilatos. La sustancia orgánica utilizada que mejora la viscosidad puede ser asimismo cualquier sustancia adecuada para este propósito. Aquellos preferidos son polímeros orgánicos, en particular hidrofílicos, por ejemplo celulosa, almidón, poliacrilatos, polimetacrilatos, alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona, poliiisobuteno y politetrahidrofurano. Estas sustancias promueven principalmente la formación de un material plástico durante el paso de amasado, moldeo y secado haciendo un puente entre las partículas primarias y asegurando 15 además la estabilidad mecánica del moldeo durante el procedimiento de moldeo y el desecado opcional.

No hay restricciones en absoluto con respecto al líquido opcional que puede usarse para crear una sustancia de tipo pasta, ya sea para el paso opcional (I) de mezclado o para el paso obligatorio de moldeo. Además de agua pueden usarse alcoholes siempre que sean miscibles con agua. Por consiguiente, pueden usarse tanto monoalcoholes de 1 a 4 átomos de carbono y alcoholes polihídricos miscibles con agua. En particular se usan metanol, etanol, propanol, n- 20 butanol, isobutanol, ter-butanol y mezclas de dos o más de los mismos.

Como otros aditivos pueden usarse aminas o compuestos del tipo amina, por ejemplo compuestos de tetraalquilamonio o aminoalcoholes, y sustancias que contienen carbonato tales como carbonato de calcio. Tales otros aditivos se describen en los documentos EP-A 0 389 041, EP-A 0 200 260 y WO 95/19222.

La mayoría de las sustancias aditivas mencionadas antes, si no todas, pueden retirarse de los cuerpos moldeados mediante secado o calentamiento, opcionalmente en una atmósfera protectora o al vacío. Con el fin de mantener la estructura órgano-metálica intacta, preferiblemente los cuerpos moldeados no se exponen a temperaturas que excedan 300 °C. Sin embargo, estudios muestran que el calentamiento/secado en las condiciones suaves mencionadas antes, especialmente secado al vacío, preferentemente muy por debajo de 300 °C, es suficiente para retirar al menos compuestos orgánicos fuera de los poros de la estructura órgano-metálica (véanse las referencias 30 indicadas con respecto a las estructuras órgano-metálicas de antes). En términos generales, las condiciones se adaptan y se eligen dependiendo de las sustancias aditivas usadas.

El orden de adición de los componentes (solvente opcional, aglutinante, aditivos, material con una estructura órgano-metálica) no es crítico. Es posible adicionar primero el aglutinante, luego, por ejemplo, el material de estructura órgano-metálica y, si se requiere, el aditivo y finalmente la mezcla que contiene al menos un alcohol y/o el agua o 40 intercambiar el orden con respecto a cualquiera de los componentes antes mencionados.

En cuanto al paso opcional (I) de mezclado, por ejemplo, del material que contiene una estructura órgano-metálica y un aglutinante y opcionalmente otros materiales de procedimiento (= materiales adicionales) pueden usarse todos los métodos conocidos por el experto en los campos de tratamiento de materiales y operaciones unitarias. Si el mezclado ocurre en la fase líquida, se prefiere agitar; si la masa que ha de mezclarse es de tipo pasta, se prefiere 45 amasar y/o extrudir; y si los componentes que han de mezclarse se encuentran todos en un estado sólido, pulverulento, entonces se prefiere el mezclado. El uso de atomizadores, aspersores, difusores o nebulizadores también es concebible si el estado de los componentes que han de usarse permite el uso de los mismos. Para materiales de tipo pasta y de tipo polvo se prefiere el uso de mezcladores estáticos, mezcladores planetarios, mezcladores con contenedores de rotación, mezcladores de sartén, amasadoras, mezcladores con discos de corte, 50 mezcladoras centrifugadoras, molinos de arena, amasadores de artesa, mezcladores internos y amasadores continuos. De manera explícita se incluye que un procedimiento de mezclado puede ser suficiente para lograr el moldeo, es decir que los pasos de mezclado y moldeo coinciden.

El cuerpo moldeado de acuerdo con la invención se caracteriza preferiblemente por al menos una de las siguientes propiedades:

(i) se extiende en al menos una dirección en el espacio en al menos 0.02 mm y no se extiende en ninguna dirección en el espacio en más de 50 mm.

(ii) es un comprimido formado y tiene un diámetro en el intervalo de 1,5 mm a 5 mm y una altura en el intervalo de 1 mm a 5 mm.

5 (iii) tiene una resistencia a la presión (resistencia al aplastamiento) en el intervalo de 2 N a 100 N.

Como ruta para producir cuerpos moldeados que contienen al menos un material órgano-metálico, aplicar dicho material a sustrato representa la presente invención. Preferiblemente el sustrato es poroso. Teóricamente son aplicables todas las técnicas para poner en contacto dicho material con un sustrato poroso conocido de la preparación de catalizadores.

10 El método, al menos uno, de poner en contacto se selecciona del grupo que comprende impregnar con un fluido, empapar en un fluido, rociar, depositar de la fase líquida, depositar de la fase gaseosa (deposición de vapor), precipitación, co-precipitación, técnicas de inmersión, revestimiento.

15 Como un sustrato poroso, puede usarse cada cuerpo moldeado conocido por el experto, en tanto el cuerpo moldeado cumpla los requisitos generales concerniente a su geometría según se especifica en la presente solicitud, por ejemplo, en los puntos (i) a (iii) indicados antes. Específicamente, el sustrato poroso que será puesto en contacto con el material de estructura órgano-metálica puede seleccionarse del siguiente grupo que contiene alúmina, alúmina activada, alúmina hidratada, geles de sílice, silicatos, diatomita, caolín, magnesio, carbón activado, dióxido de titanio, zeolitas.

20 Mientras los sustratos porosos son la realización preferida, es concebible poner en contacto el material activo (estructura órgano-metálica) con un cuerpo no poroso y/o un sustrato bidimensional también. En el caso de aplicar un material catalíticamente activo sobre un cuerpo moldeado no poroso, se obtienen catalizadores de caparazón. Tales configuraciones, como también las realizaciones monolíticas se incluyen explícitamente en la presente invención en tanto contengan al menos un material de estructura órgano-metálica.

25 Se prefieren otras realizaciones habituales en las tecnologías de catalizadores, tales como la aplicación de la sustancia activa en un recubrimiento y/o la estructuración del soporte en panales o en canales u otras formas de esqueleto.

30 Los cuerpos moldeados descritos en la presente pueden usarse en cualquier procedimiento conocido por el experto en el cual un cuerpo poroso o un cuerpo con canales o un cuerpo poroso con canales proporciona una ventaja sobre los cuerpos sólidos o los polvos. En particular, tales aplicaciones incluyen: catalizadores, soportes para catalizadores, sorción, almacenamiento de fluidos, desecantes, materiales intercambiadores iónicos, tamices moleculares (separadores), materiales para cromatografía, materiales para la liberación selectiva y/o adsorción de moléculas, reconocimiento molecular, nano-tubos, nano-reactores

35 En una aplicación preferida, los cuerpos moldeados se usan como catalizadores en reactores de lecho fijado/lecho empaquetado. Teóricamente pueden usarse dichos cuerpos moldeados en reacciones de fase gaseosa o en reacciones de fase líquida, en cuyo caso los cuerpos sólidos moldeados se suspenden en una suspensión. Teóricamente, los cuerpos moldeados pueden usarse para catalizar todas las reacciones conocidas por el experto en las cuales se sabe o se cree que la presencia de canales y/o poros y/o centros activos incorporados a los mismos incrementa la actividad y/o selectividad y/o rendimiento de dicha reacción.

**Ejemplo 1 (Preparación de MOF-5)**

Material de partida	Cantidad molar	Calculada	Experimental
Ácido tereftálico	12,3 mmol	2,04 g	2,04 g
Nitrato de zinc-tetrahidrato	36,98 mmol	9,67 g	9,68 g
dietilformamida (Merck)	2568,8 mmol	282,2 g	282,2 g

40 Las cantidades respectivas de los materiales de partida indicadas en la tabla de arriba se colocaron en un vaso en el orden: dietilformamida, ácido tereftálico y nitrato de zinc. La solución resultante fue introducida en dos autoclaves (250 ml) que tienen paredes internas que fueron recubiertas con teflón.

45 La cristalización ocurrió un a 105 °C y en el transcurso de 20 horas. A continuación fue decantado el solvente de color naranja de los cristales amarillos, dichos cristales se cubrieron nuevamente con 20 ml de dimetilformamida, y estos últimos se decantan nuevamente. Este procedimiento fue repetido tres veces. A continuación se vertieron 20 ml de cloroformo sobre el sólido el cual fue lavado y decantado por dicho solvente dos veces.

Los cristales (14.4 g), que todavía estaban húmedos, fueron introducidos en un dispositivo de vacío y primero se secaron a temperatura ambiente al vacío ( $10^{-4}$  mbar). Después se secaron a 120 °C.

- 5 A continuación, el producto resultante fue caracterizado mediante difracción de polvo de rayos X y una determinación de microporos por adsorción. La determinación de la isoterma de sorción con argón (87K; Micromeritics ASAP 2010) muestra una isoterma del tipo I, que es característica de materiales micro porosos y que tiene un área de 3020 m<sup>2</sup>/g, calculada de acuerdo con Langmuir, como también un volumen de microporo de 0.97 ml/g (a una presión relativa de  $p/p^0 = 0.4$ ).

#### **Ejemplo 2: Preparación de material MOF**

- 10 Se disolvieron ácido 2,5-dihidroxitereftálico (19 mg, 0,10 mmol) y Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•4H<sub>2</sub>O (53 mg, 0,20 mmol) en una solución mezclada de DMF (2,0 mL), PrOH (0,10 mL) y agua (0,10 mL), que fue colocada en un tubo pyrex (10 mm x 70 mm). El tubo fue congelado y evacuado y sellado con llama al vacío. El tubo fue calentado a 105°C a 2°C/min, se mantuvo durante 20 horas, luego se enfrió a temperatura ambiente a 2°C/min. Se recogieron cristales de tipo agujas de color amarillo que se lavaron con DMF (3 x 5 mL). Rendimiento: 26 mg, 81 % con base en el ácido 2,5-dihidroxitereftálico.

#### **15 Ejemplo 3 (Preparación de comprimidos que contienen MOF-5) (no es de acuerdo con la presente invención)**

- 20 El prensado de los comprimidos de acuerdo con la invención se realizó por medio de una prensa excéntrica proporcionada por Korsch (tipo EK0). Aquí, la herramienta que forma las pastillas fue elegida en forma de matriz con un agujero de un diámetro de 4,75 mm, lo cual conduce de esta manera a comprimidos de 4,75 mm de diámetro. La mezcla que fue suministrada a la prensa excéntrica consistía en 99,8% de MOF-2 y 0,2% de grafito, más precisamente en 49,9 g de MOF-5 en polvo y 0,1 g de grafito. Los dos componentes han sido mezclados completamente en un frasco de mezclado. El procedimiento fue realizado en una atmósfera de nitrógeno.

Los ajustes de la prensa excéntrica fueron los siguientes: (i) altura de llenado: 10 mm, (ii) profundidad de penetración del estampado superior: 7 mm y (iii) rotaciones del rotor por minuto: 20.

La forma de la pastilla fue la siguiente: (i) diámetro: 4,75 mm y (ii) altura: 3 mm.

- 25 Después de la formación del comprimido, se midió la resistencia de presión lateral a la presión (resistencia al aplastamiento) con un dispositivo de evaluación de dureza de Zwick que fue de 10 N/pastilla con una desviación estándar de 0,8 N/pastilla.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento de fabricación de un material de estructura órgano-metálica que comprende poros y al menos un ion metálico y un compuesto orgánico al menos bidentado enlazado de manera coordinada con dicho ion metálico que se encuentra en la forma de un cuerpo moldeado, **caracterizado porque** el cuerpo moldeado se obtiene poniendo en contacto al menos un material de estructura órgano-metálica con al menos un sustrato, en el que el área de superficie específica calculada de acuerdo con el modelo de Langmuir (DIN 66131, 66134), del , al menos un material de estructura órgano-metálica está por encima de 500 m<sup>2</sup>/g.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el cuerpo moldeado se extiende en al menos una dirección en el espacio en al menos 0.02 mm y que no se extiende en cualquier dirección en el espacio en más de 50 mm.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** el cuerpo moldeado tienen la forma de un comprimido y tiene un diámetro en el intervalo de 1,5 mm a 5 mm y una altura en el intervalo de 1 mm a 5 mm.
- 15 4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el cuerpo moldeado tiene una resistencia a la presión (resistencia al aplastamiento) en el intervalo de 2 a 100 N.
5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el al menos un método de poner en contacto se selecciona del grupo que consiste en impregnar con un fluido, empapar en un fluido, depositar desde la fase líquida, desde la fase gaseosa (deposición de vapor), precipitar, co-precipitar, técnicas de inmersión y recubrir.
- 20 6. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el cuerpo moldeado presenta al menos una de las siguientes características: (i) el cuerpo moldeado es un monolito, (ii) el cuerpo moldeado es un cuerpo bidimensional, (iii) el material de estructura órgano-metálica es parte de un revestimiento delgado, (iv) el cuerpo moldeado tiene una topología de tipo esqueleto o de tipo panal.