

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: **2 632 387**

51) Int. Cl.:

C07C 51/41 (2006.01)

C07C 63/307 (2006.01)

C07F 3/00 (2006.01)

B01J 20/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.02.2007 PCT/EP2007/051071**

87) Fecha y número de publicación internacional: **16.08.2007 WO07090809**

96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.02.2007 E 07704355 (2)**

97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.04.2017 EP 2004589**

54) Título: **Procedimiento para la fabricación de materiales estructurales metalorgánicos porosos**

30) Prioridad:

10.02.2006 EP 06101533

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

12.09.2017

73) Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72) Inventor/es:

**SCHUBERT, MARKUS;
MÜLLER, ULRICH;
HESSE, MICHAEL y
DIEHLMANN, UWE**

74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones:

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

ES 2 632 387 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la fabricación de materiales estructurales metalorgánicos porosos

La presente invención se refiere a procedimientos para la fabricación de materiales estructurales metalorgánicos porosos.

5 Los materiales estructurales metalorgánicos porosos forman una categoría interesante de sustancias, que pueden ser una alternativa para las zeolitas inorgánicas en las más diversas aplicaciones.

10 Tales aplicaciones están por ejemplo en el campo del almacenamiento, separación o liberación controlada de sustancias químicas, como por ejemplo de gases, o las del campo de la catálisis. Para ello juega un papel crucial en particular la porosidad del material estructural orgánico. Mediante los poros presentes en forma definida en el material estructural metalorgánico, por un lado se aumenta la superficie específica del material y se hace posible una separación selectiva de mezclas. Lo mismo es válido para tales materiales, cuando éstos son usados como material de soporte en reacciones químicas, por ejemplo en reacciones catalíticas.

15 Los materiales estructurales metalorgánicos son conocidos en el estado de la técnica y contienen normalmente por lo menos un compuesto orgánico por lo menos bidentado unido de manera coordinada a por lo menos un ion metálico. Para tales materiales estructurales se usa frecuentemente la abreviatura MOF (inglés para "*metal organic framework*").

Los materiales estructurales metalorgánicos porosos exhiben de manera análoga a los polímeros orgánicos una estructura infinita, la cual está constituida por unidades repetitivas.

20 Sin embargo existe además también un grupo de materiales estructurales metalorgánicos, los cuales en la literatura más reciente son descritos como los denominados materiales estructurales "limitados". Mediante la elección especial del compuesto orgánico, la estructura no se extiende de manera infinita. Más bien tiene lugar una formación de poliedros. A. C. Sodic et al., J. Am. Chem. Soc. 127 (2005), 7110-7118, describen por ejemplo tales materiales estructurales especiales. Aquí se nombran estos como poliedros metalorgánicos (MOP = poliedros metalorgánicos), para limitarlos frente a los materiales poliméricos MOF. Para todos estos materiales estructurales metalorgánicos se indica su porosidad. Estrechamente ligada a la porosidad de tales materiales está su superficie específica, la cual incide fuertemente en sus propiedades. Su superficie específica según Langmuir es mirada como una medida para la caracterización de tales superficies.

25 Por ello, en la fabricación de tales materiales es de gran importancia, aparte de un buen rendimiento, también la generación de elevadas superficies específicas en la fabricación. Esto es válido en particular en la fabricación de grandes cantidades de material estructural.

30 El documento WO 02/088148 A1 divulga materiales estructurales metalorgánicos isorreticulares, a base de zinc, así como procedimientos para su fabricación.

35 Los materiales estructurales orgánicos de cobre representan un grupo particular de materiales estructurales metalorgánicos. Por ejemplo en la literatura se describen numerosos escritos para materiales estructurales orgánicos de Cu, en los cuales el metal es un ion cobre (II) y el compuesto orgánico representa ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico. Además se fabricaron novedosos materiales estructurales orgánicos de Cu, por vía electroquímica, como se describen en el documento WO-A 2005/049892.

40 Q. M. Wang et al., Microporous and Mesoporous Materials 55 (2002), 217-230 describen la fabricación de benceno-1,3,5-tricarboxilato de cobre (II) (Cu-bTC) en una mezcla etanol/agua mediante uso de hidrato de nitrato de cobre en el autoclave. Aquí se obtienen superficies específicas inferiores a 1.000 m²/g.

También los ensayos descritos aquí para la optimización en sistemas de disolvente acuoso bajo condiciones hidrotérmicas así como bajo reflujo, dan superficies específicas de solamente un poco por encima de 1.000 m²/g.

45 K. Schlichte et al., Microporous and Mesoporous Materials 73 (2004), 81-88 describen la fabricación de Cu-bTC en una mezcla de agua/etanol mediante uso de hidrato de nitrato de cobre bajo condiciones hidrotérmicas. Un aumento en la escala ha revelado que una temperatura ideal para condiciones de tratamiento hidrotérmico está en aproximadamente 120 °C.

S. S.-Y. Chui et al., SCIENCE 283 (1999), 1148-1150, también usan una mezcla de etanol/agua. Con ello se obtienen así mismo superficies específicas inferiores a 1.000 m²/g.

Finalmente, en el documento EP-A 1 070 538 se obtiene Cu-bTC en etanol bajo condiciones hidrotérmicas.

En todas las síntesis convencionales descritas anteriormente se indica que estas usan como disolvente, disolventes de bajo punto de ebullición o mezclas de agua y estos son usados junto con los reactivos necesarios, en los cuales se usa el cobre en forma de hidrato de nitrato de cobre, bajo condiciones hidrotérmicas.

5 Sin embargo, el uso de altas presiones representa elevados requerimientos para el aparato de síntesis, para la fabricación de un material estructural metalorgánico poroso. Comúnmente es posible y se describe sólo una síntesis en lote en equipos comparativamente pequeños. Un aumento en escala ha probado ser muy costoso.

Además, es un problema el uso de sales de nitrato, en particular a elevadas temperaturas, puesto que con ello pueden surgir gases nitrosos, que son venenosos.

10 Con ello, un objetivo de la presente invención consistió en preparar procedimientos para la fabricación de materiales estructurales porosos orgánicos de Cu, como Cu-bTC, en los que se eviten las desventajas descritas anteriormente y al respecto se obtengan materiales estructurales en buen rendimiento, en elevada cantidad y con superficies específicas tan altas como sea posible.

El objetivo se logra mediante un procedimiento para la fabricación de un material estructural metalorgánico poroso, donde el paso implica

15 Transformación de una mezcla de reacción en fase líquida, de por lo menos un compuesto de cobre con por lo menos un compuesto orgánico por lo menos bidentado, que puede estar unido de manera coordinada al cobre, en presencia de un disolvente no acuoso, en la que el por lo menos un compuesto orgánico por lo menos bidentado es un ácido tri- o tetracarboxílico, la reacción ocurre bajo presión atmosférica en un intervalo de 90 °C a 150 °C, el
20 el compuesto de cobre es uno diferente a nitrato de cobre (II) y en la que el disolvente no acuoso es elegido de entre el grupo consistente en alcohol C₄₋₃₀, dimetilsulfóxido (DMSO), N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-dietilformamida (DEF), N,N-dimetilacetamida (DMAc), acetonitrilo, tolueno, dioxano, clorobenceno, metiletilcetona (MEK), piridina, dado alcanos C₇₋₂₀₀ el caso halogenados, sulfolano, alquilenpolioles, como etilenglicol, polialquilenpolioles, como polietilenglicol, glicerina, N-metilpirrolidona (NMP), gamma-butirolactona, alcoholes alicíclicos como ciclohexanol, cetonas, como acetona o acetilacetona, ciclocetonas, como ciclohexanona, sulfoles o mezclas de ellos.

25 Se ha mostrado de manera sorprendente, que mediante los procedimientos descritos anteriormente pueden fabricarse materiales estructurales con rendimientos comparativamente altos y superficies específicas comparativamente elevadas. Además es posible un sencillo aumento de escala, puesto que para la transformación no es necesaria presión elevada.

30 Otro objetivo de la presente invención es un material estructural metalorgánico poroso obtenible a partir de los procedimientos de acuerdo con la invención.

Se ha expuesto entre otros como ventajoso cuando la reacción puede tener lugar bajo agitación, lo cual es ventajoso también en un aumento de escala y normalmente no es ejecutado usando condiciones solvo- o hidrotérmicas.

35 La reacción en el procedimiento de acuerdo con la invención tiene lugar a presión atmosférica. Tampoco es necesaria una presión elevada para la realización de la reacción. En particular, para alcanzar elevadas superficies específicas no es necesario trabajar bajo presión elevada. En particular no es necesario trabajar bajo condiciones solvotérmicas. Aunque la reacción es ejecutada a presión atmosférica, durante la reacción puede, condicionado al equipo, haber presiones ligeramente inferiores o superiores. Por ello, en el marco de la presente invención bajo el concepto "presión atmosférica" se entiende un intervalo de presión, que está definido por una presión atmosférica que se desvía hacia arriba y hacia abajo en máximo 250 mbar, preferiblemente máximo 200 mbar. Con ello, la
40 verdadera presión en la reacción está en el intervalo indicado anteriormente. Además, preferiblemente la verdadera presión es igual a la presión atmosférica.

La reacción para la fabricación de acuerdo con la invención de un material estructural metalorgánico poroso ocurre en el intervalo de 90 °C a 150 °C, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 100 °C a 130 °C y en particular preferiblemente en el intervalo de 105 °C y 115 °C. La temperatura no debería superar 200 °C, preferiblemente 180 °C.

Preferiblemente la duración de la reacción es de 1 a 72 horas, más preferiblemente 2 a 24 horas y de modo muy particular preferiblemente 3 a 12 horas. Sin embargo, la reacción puede ocurrir también por un intervalo de tiempo mayor.

50 El compuesto de cobre usado es un compuesto de cobre (I) o de cobre (II). Preferiblemente es un compuesto de cobre (II), en particular en forma de una sal.

Una ventaja de la presente invención radica en que no tienen que usarse - como en el estado de la técnica - nitrato

de cobre (II) en su forma hidratada.

Por ello, un objetivo de la presente invención es un procedimiento para la fabricación de un material estructural metalorgánico poroso, en el que el compuesto de cobre es otro diferente a nitrato de cobre (II). En particular se prefiere cuando no se usa uno de los hidratos.

- 5 Preferiblemente el compuesto de cobre (II) es elegido de entre el grupo consistente en formiato-, acetato-, acetilacetato-, sulfato-, bromuro-, cloruro-, carbonato- y tartrato de cobre (II). De modo particular se prefiere sulfato de cobre (II).

Además, se prefiere cuando éstos compuestos de cobre son usados en forma anhidra. Esto es válido en general también para el uso de otros compuestos de cobre.

- 10 El compuesto de cobre reacciona con por lo menos un compuesto por lo menos bidentado, que está unido de manera coordinada al cobre. El por lo menos un compuesto orgánico por lo menos bidentado se deriva de un ácido policarboxílico con por lo menos tres grupos carboxilo y es un ácido tri- o tetracarboxílico. Los por lo menos tres grupos carboxilo así como otros grupos funcionales pueden estar unidos básicamente a todo compuesto orgánico adecuado, en tanto se garantice que estos compuestos orgánicos que exhiben grupos funcionales tienen la capacidad de formar el enlace coordinado y de producir el material estructural.

Preferiblemente los compuestos orgánicos, que son un ácido tri- o tetracarboxílico, se derivan de un compuesto alifático saturado o insaturado o un compuesto aromático o un compuesto tanto alifático como también aromático.

- 20 El compuesto alifático o la parte alifática del compuesto tanto alifático como también aromático puede ser lineal y/o ramificado y/o cíclico, en el que también son posibles varios ciclos por compuesto. Más preferiblemente el compuesto alifático o la parte alifática del compuesto tanto alifático como también aromático, contiene 1 a 18, más preferiblemente 1 a 14, más preferiblemente 1 a 13, más preferiblemente 1 a 12, más preferiblemente 1 a 11 y en particular preferiblemente 1 a 10 átomos de C como por ejemplo 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 átomos de C. En particular se prefieren entre otros metano, adamantano, acetileno, etileno o butadieno.

- 25 El compuesto aromático o la parte aromática del compuesto tanto aromático como también alifático puede exhibir también uno o varios núcleos como por ejemplo dos, tres, cuatro o cinco núcleos, en los que los núcleos pueden estar presentes separados uno de otro y/o por lo menos dos núcleos en forma condensada. De modo particular preferiblemente el compuesto aromático o la parte aromática del compuesto tanto alifático como también aromático exhibe uno, dos o tres núcleos, en los que se prefieren de modo particular uno o dos núcleos. Independientemente uno de otro, cada núcleo de los compuestos mencionados puede contener por lo menos un heteroátomo como por ejemplo N, O, S, B, P, Si, preferiblemente N, O y/o S. Más preferiblemente el compuesto aromático o la parte aromática del compuesto tanto aromático como también alifático contiene uno o dos núcleos C₆, en los que los dos están presentes bien sea separados uno de otro o en forma condensada. En particular se mencionan como compuestos aromáticos benceno, naftaleno y/o bifenilo y/o biperidilo y/o piridina.

- 35 En el marco de la presente invención, el concepto "derivar" significa que el compuesto orgánico por lo menos bidentado puede estar presente en el material estructural en forma parcialmente carente de protón o completamente carente de protón. Además, el compuesto orgánico por lo menos bidentado puede contener otros sustituyentes, como por ejemplo -OH, -SH, -NH₂, -OCH₃, -CH₃, -NH(CH₃), -N(CH₃)₂, -CN así como halogenuros. Además, el concepto "derivar", significa que los grupos carboxilo pueden estar presentes independientemente uno de otro en forma de su análogo de azufre. Los análogos de azufre son grupos funcionales -C(=O)SH así como sus tautómeros y -C(=S)SH.

El por lo menos un compuesto orgánico por lo menos bidentado es un ácido tri- o tetracarboxílico.

Además, más preferiblemente el compuesto orgánico por lo menos bidentado es un hidrocarburo alifático o aromático acíclico o cíclico con 1-18 átomos de carbono, el cual exhibe además exclusivamente por lo menos tres grupos carboxilo como grupos funcionales.

- 45 Por ejemplo en el marco de la presente invención se mencionan

- ácidos tricarboxílicos como por ejemplo ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico, ácido 7-cloro-2,3,8-quinolinotricarboxílico, ácido 1,2,3-, o ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico, ácido 1,2,4-butanotricarboxílico, ácido 2-sfeno-1,2,4-butanotri-carboxílico, ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico, ácido 1-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico, ácido 4,5-dihidro-4,5-dioxo-1H-pirrol[2,3-F]quinolin-2,7,9-tricarboxílico, ácido 5-acetil-3-amino-6-metilbenceno-1,2,4-tricarboxílico, ácido 3-amino-5-benzoil-6-metilbenceno-1,2,4-tricarboxílico, ácido 1,2,3-propanotricarboxílico o ácido aurintricarboxílico, o

ácidos tetracarboxílicos como por ejemplo ácido 1,1-dioxidperilo[1,12-BCD]tiofen-3,4,9,10-tetracarboxílico, ácidos

perilentetracarboxícos como ácido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico o ácido perilen-1,12-sulfon-3,4,9,10-tetracarboxílico, ácidos butanotetracarboxícos como ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico o ácido meso-1,2,3,4-butantetracarboxílico, ácido decano-2,4,6,8-tetracarboxílico, ácido 1,4,7,10,13,16-hexaoxociclooctadecano-2,3,11,12-tetracarboxílico, ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico, ácido 1,2,11,12-dodecanotetracarboxílico, ácido 1,2,5,6-hexano-tetracarboxílico, ácido 1,2,7,8-octanotetracarboxílico, ácido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico, ácido 1,2,9,10-decanotetracarboxílico, ácido benzofenontracarboxílico, ácido 3,3',4,4'-benzo-fenontetracarboxílico, ácido tetrahidrofuranotetracarboxílico o ácidos ciclopentanotetracarboxícos como ácido ciclopentano-1,2,3,4-tetracarboxílico.

De modo muy particular se usan preferiblemente ácidos dado el caso tri- o tetracarboxícos con uno, dos, tres, cuatro o más núcleos aromáticos sustituidos por lo menos una vez, en los que cada uno de los núcleos puede contener por lo menos un heteroátomo, en el que dos o más núcleos pueden contener iguales o diferentes heteroátomos. Por ejemplo se prefieren ácidos tricarbóxicos mononucleares, ácidos tetracarboxícos mononucleares, ácidos tricarbóxicos dinucleares, ácidos tetracarboxícos dinucleares, ácidos tricarbóxicos trinucleares, ácidos tetracarboxícos trinucleares, ácidos tricarbóxicos tetranucleares y/o ácidos tetracarboxícos tetranucleares. Por ejemplo son heteroátomos adecuados N, O, S, B, P; para ello son heteroátomos preferidos N, S y/o O. Como sustituyente adecuado respecto a esto se mencionan entre otros -OH, un grupo nitro, un grupo amino o un grupo alquilo o un grupo alcoxi.

En particular se prefiere como por lo menos un compuesto orgánico por lo menos bidentado ácido 1,2,3-benzenotricarbóxico, ácido 1,2,4-benzenotricarbóxico o ácido 1,3,5-benzenotricarbóxico.

Aparte de estos compuestos orgánicos por lo menos bidentados el material estructural metalorgánico puede comprender también uno o varios ligandos monodentados.

El material estructural metalorgánico puede surgir como polímero o como el denominado material estructural "limitado".

El disolvente orgánico no acuoso es alcohol C_{4-10} , dimetilsulfóxido (DMSO), N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-dietilformamida (DEF), N,N-dimetilacetamida (DMAc), acetonitrilo, tolueno, dioxano, clorobenceno, metiletilcetona (MEK), piridina, alcanos C_{7-200} dado el caso halogenados, sulfolano, alquilenpolioles, como etilenglicol, polialquilenpolioles, como polietilenglicol, glicerina, propilencarbonato, N-metilpirrolidona (NMP), gamma-butirolactona, alcoholes alicíclicos como ciclohexanol, cetonas, como acetona o acetilacetona, cicloetonas, como ciclohexanona, sulfoles o mezclas de ellos.

El disolvente no acuoso es elegido de modo que puede alcanzarse una temperatura de reacción superior a 80 °C bajo presión normal. Si la temperatura de ebullición de un disolvente o mezcla de disolventes no fuese suficientemente alta, dado el caso puede añadirse a la mezcla un disolvente de alto punto de ebullición que haga posible la temperatura mínima deseada. Preferiblemente se mantiene la mezcla de reacción por debajo de la temperatura de ebullición (bajo reflujo). Sin embargo, esto no es obligatoriamente necesario.

Un alcohol C_{4-10} denomina un alquilalcohol con 4 a 10 átomos de C. son ejemplos de ellos n-butanol, i-butanol, t-butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, nonanol, decanol así como mezclas de ellos.

Un alcano C_{7-200} dado el caso halogenado denomina un alcano con 7 a 200 átomos de C, en los que 1 o varios hasta todos los átomos de hidrógeno puede o pueden ser reemplazados por halógeno, preferiblemente cloro o flúor, en particular cloro. Son ejemplos de ellos heptano, 1,1,1-tricloroheptano, octano, nonano, decano, undecano, dodecano así como mezclas de ellos.

Son disolventes preferidos los alquilenpolioles, polialquilenpolioles, DMF, DEF y NMP. De modo particular se prefiere etilenglicol.

El concepto "no acuoso" se refiere preferiblemente a un disolvente que no supera un contenido máximo de agua de 10 % en peso, más preferiblemente 5 % en peso, además más preferiblemente 1 % en peso, más preferiblemente 0,1 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,01 % en peso, referido al peso total de disolvente.

Preferiblemente el contenido máximo total de agua en la fase líquida durante la reacción es 10 % en peso, más preferiblemente 5 % en peso y además más preferiblemente 1 % en peso, en particular 0,5 % en peso.

El concepto "disolvente" se refiere a disolvente puro así como mezclas de diferentes disolventes.

La eliminación del compuesto orgánico por lo menos divalente (ligando) de los poros del material estructural metalorgánico poroso puede ocurrir mediante tratamiento de material estructural formado, con un disolvente no acuoso. Para ello, en un tipo de "procedimiento de extracción" se elimina el ligando y dado el caso se reemplaza en el material estructural por una molécula de disolvente. Este procedimiento suave es adecuado en particular,

cuando el ligando es un compuesto de alto punto de ebullición.

El tratamiento ocurre preferiblemente por lo menos 30 minutos y puede ser ejecutado normalmente hasta 2 días. Esto puede ocurrir a temperatura ambiente o temperatura elevada. Preferiblemente esto ocurre bajo temperatura elevada, por ejemplo a por lo menos 40 °C, preferiblemente 60 °C. Además, preferiblemente la extracción ocurre a temperatura de ebullición del disolvente empleado (bajo reflujo).

El tratamiento puede ocurrir en un platillo sencillo mediante suspensión y agitación del material estructural. Pueden usarse también aparatos de extracción como aparatos Soxhlet, en particular aparatos técnicos de extracción.

Como disolventes adecuados pueden usarse los mencionados anteriormente. Sin embargo, pueden usarse también otros disolventes. Son ejemplos alcohol C₁₋₆, dimetilsulfóxido (DMSO), N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-dietilformamida (DEF), acetonitrilo, tolueno, dioxano, benceno, clorobenceno, metiletilcetona (MEK), piridina, tetrahidrofurano (THF), etiléster de ácido acético, alcanos C₁₋₂₀₀ dado el caso halogenados, sulfolano, glicol, N-metilpirrolidona (NMP), gamma-butirolactona, alcoholes alicíclicos como ciclohexanol, cetonas, como acetona o acetilacetona, ciclocetonas, como ciclohexanona o mezclas de ellos.

Un alcohol C₁₋₆ denomina un alcohol con 1 a 6 átomos de C. Son ejemplos de ellos metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol, i-butanol, t-butanol, pentanol, hexanol así como mezclas de ellos.

Un alcano C₁₋₂₀₀ dado el caso halogenado denomina un alcano con 1 a 200 átomos de C, en el que uno o varios hasta todos los átomos de hidrógeno puede ser o pueden ser reemplazados por halógeno, preferiblemente cloro o flúor, en particular cloro. Son ejemplos de ellos cloroformo, diclorometano, tetraclorometano, dicloroetano, hexano, heptano, octano así como mezclas de ellos.

Si además o de manera alternativa debiera eliminarse de los poros el disolvente que fue usado en la reacción, se prefiere que después de la reacción se trate el material estructural metalorgánico formado, con otro disolvente orgánico que exhibe un punto de ebullición inferior al del disolvente orgánico no acuoso usado en la reacción, para eliminar el disolvente orgánico no acuoso o compuesto por lo menos bidentado de la reacción, dado el caso presentes en los poros del material estructural metalorgánico.

Se prefieren disolventes o mezclas de ellos que exhiben un punto de ebullición, a presión normal, inferior a 80 °C.

Se prefieren en particular metanol, etanol, propanol, acetona, MEK y mezclas de ellos.

Un disolvente de extracción muy preferido de modo particular es metanol.

El disolvente usado para la extracción puede ser igual o diferente al de la reacción del por lo menos un compuesto metálico con el por lo menos un compuesto orgánico por lo menos bidentado. En particular para la "extracción" no es absolutamente necesario pero se prefiere, que el disolvente sea anhidro.

La extracción puede estar corriente arriba y/o corriente abajo de una etapa de secado. Para ello, no debería superarse una temperatura de 250 °C.

Además, se prefiere cuando durante la reacción se retira el agua de la fase líquida. Normalmente la fase líquida consiste en el disolvente no acuoso así como en agua usada para la reacción.

La eliminación del agua de la mezcla de reacción puede ocurrir en particular por destilación, mediante arrastre o mediante agentes de adsorción. En el arrastre (o denominado purga) se eliminan de una fase líquida ingredientes de esta fase líquida mediante la conducción de gases de la fase líquida y se transforman en una fase gaseosa. Son agentes de adsorción adecuados por ejemplo óxido de aluminio, gel de sílice o un tamiz molecular, en particular un tamiz molecular de 3 Å o 4 Å.

Los materiales estructurales metalorgánicos de acuerdo con la presente invención contienen poros, en particular micro- y/o mesoporos. Se definen como microporos aquellos con un diámetro de 2 nm o menos y los mesoporos se definen por un diámetro en el intervalo de 2 a 50 nm, en cada caso correspondientes con la definición, como se indica en Pure Applied Chem. 45, página 71, en particular en la página 79 (1976). La presencia de micro - y/o mesoporos puede ser verificada con ayuda de mediciones de sorción, en la que las mediciones determinan la capacidad de absorción de los MOF por nitrógeno a 77 Kelvin según DIN 66131 y/o DIN 66134.

Como ya se explicó, los materiales estructurales metalorgánicos de acuerdo con la invención exhiben una elevada superficie específica. La superficie específica de los materiales estructurales metalorgánicos de acuerdo con la invención en forma de polvo es preferiblemente mayor a 1.500 m²/g según Langmuir (N₂) de acuerdo con DIN 66135 (DIN 66131, 66134). Más preferiblemente la superficie específica es mayor a 1.700 m²/g, además preferiblemente mayor a 1800 m²/g, más preferiblemente mayor a 1.850 m²/g y en particular preferiblemente

mayor a 1.900 m²/g.

Los materiales estructurales, que están presentes como cuerpos moldeados, pueden poseer una baja superficie específica.

5 Además, preferiblemente para el material estructural metalorgánico poroso de acuerdo con la invención, el volumen de poros (según determinación con N₂) es al menos 0,5 ml/g, más preferiblemente al menos 0,6 ml/g. El promedio preferido de radio de poro (según determinación con N₂) está preferiblemente entre 0,8 y 10 μm, más preferiblemente entre 10 y 30 μm.

10 El material estructural metalorgánico puede estar presente en forma de polvo o como aglomerado. El material estructural puede ser usado como tal o es transformado en un cuerpo moldeado. De acuerdo con ello, otro aspecto de la presente invención es un cuerpo moldeado que contiene un material estructural de acuerdo con la invención.

15 Con ello, son procedimientos preferidos para la fabricación de cuerpos moldeados, la granulación o formación de comprimidos. En la fabricación de cuerpos moldeados, el material estructural puede exhibir otros materiales, como por ejemplo aglutinantes, lubricantes u otros aditivos, los cuales son añadidos durante la fabricación. Así mismo, es imaginable que el material estructural exhiba otros componentes, como por ejemplo absorbentes como carbón activado o similares.

Respecto a las posibles geometrías de los cuerpos moldeados, esencialmente no existen limitaciones. Por ejemplo se mencionan entre otros pellas como por ejemplo pellas en forma de disco, píldoras, esferas, granulados, extrudidos como por ejemplo cuerdas, panales, mañas o cuerpos huecos.

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

- amasado/molienda con rulos del material estructural sólo o junto con por lo menos un aglutinante y/o por lo menos un agente para empastar y/o por lo menos un compuesto patrón para obtener una mezcla; moldeado de la mezcla obtenida por medio de por lo menos un procedimiento adecuado como por ejemplo extrusión; opcionalmente lavado y/o secado y/o calcinación del extrudido; opcional confección.

25 - formación de comprimidos junto con por lo menos un aglutinante y/u otro agente auxiliar.

- aplicación del material estructural sobre por lo menos un vehículo dado el caso poroso. El material obtenido puede ser procesado nuevamente entonces según los procedimientos descritos previamente, hasta dar un cuerpo moldeado.

- aplicación del material estructural sobre por lo menos un sustrato dado el caso poroso.

30 El amasado/molienda con rulos y moldeado pueden ocurrir de acuerdo con todo procedimiento adecuado, como se describen por ejemplo en Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, 4^a edición como volumen 2, p. 313 y siguientes (1972).

35 Por ejemplo el amasado/molienda con rulos y/o moldeado pueden ocurrir por medio de una prensa de pistón, prensas de rodillos en presencia o ausencia de por lo menos un aglutinante, combinación, formación de pellas, formación de comprimidos, extrusión, coextrusión, formación de espuma, centrifugación, revestimiento, granulación, preferiblemente granulación por atomización, atomización, secado por atomización o una combinación de dos o más de estos procedimientos.

De modo muy particular preferiblemente se fabrican pellas y/o comprimidos.

40 El amasado y/o moldeado pueden ocurrir a temperaturas elevadas como por ejemplo en el intervalo de temperatura ambiente a 300 °C y/o presión elevada como por ejemplo en el intervalo de presión normal hasta algunas decenas de megapascales y/o en una atmósfera de gas protector como por ejemplo en presencia de por lo menos un gas noble, nitrógeno o una mezcla de dos o más de ellos.

45 El amasado y/o moldeado es ejecutado, de acuerdo con otra forma de realización, bajo adición de por lo menos un aglutinante, en el que como aglutinante puede usarse básicamente todo compuesto que garantiza la viscosidad deseada para el amasado y/o moldeado de la masa que va a ser amasada y/o moldeada. De acuerdo con ello, en el sentido de la presente invención los aglutinantes pueden ser tanto compuestos que aumentan la viscosidad como también que reducen la viscosidad.

Como aglutinantes preferidos entre otros se mencionan por ejemplo óxido de aluminio o aglutinante que contiene óxido de aluminio, como se describen por ejemplo en el documento WO 94/29408, dióxido de silicio como se

describen por ejemplo en el documento EP 0 592 050 A1, mezclas de dióxido de silicio y óxido de aluminio, como se describen por ejemplo en el documento WO 94/13584, minerales de arcilla, como se describen por ejemplo en el documento JP 03-037156 A, por ejemplo montmorillonita, caolín, bentonita, haloisita, diquita, nacrita y anauxita, alcoxisilanos, como se describen por ejemplo en el documento EP 0 102 544 B1, por ejemplo tetraalcoxisilanos como por ejemplo tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetrapropoxisilano, tetrabutoxisilano, o por ejemplo trialcoxisilanos como por ejemplo trimetoxisilano, trietoxisilano, tripropoxisilano, tributoxisilano, alcoxititanatos, por ejemplo tetraalcoxititanatos como por ejemplo tetrametoxititanato, tetraetoxititanato, tetrapropoxititanato, tetrabutoxititanato, o por ejemplo trialcoxititanatos como por ejemplo trimetoxititanato, trietoxititanato, tripropoxititanato, tributoxititanato, alcoxizirconatos, por ejemplo tetraalcoxizirconatos como por ejemplo tetrametoxizirconato, tetraetoxizirconato, tetrapropoxizirconato, tetrabutoxizirconato, o por ejemplo trialcoxizirconatos como por ejemplo trimetoxizirconato, trietoxizirconato, tripropoxizirconato, tributoxizirconato, soles de sílice, sustancias anfífilas y/o grafito.

Como compuesto que eleva la viscosidad puede usarse por ejemplo también, dado el caso adicionalmente a los compuestos mencionados anteriormente, un compuesto orgánico y/o un polímero hidrofílico como por ejemplo celulosa o un derivado de celulosa como por ejemplo metilcelulosa y/o un poliácido y/o un polimetacrilato y/o un polivinilalcohol y/o una polivinilpirrolidona y/o un poliisobuteno y/o un politetrahidrofurano y/o un óxido de polietileno.

Como agente para empastar puede usarse entre otros preferiblemente agua o por lo menos un alcohol como por ejemplo un monoalcohol con 1 a 4 átomos de C como por ejemplo metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 2-metil-1-propanol o 2-metil-2-propanol o una mezcla de agua y por lo menos uno de los alcoholes mencionados o un alcohol polivalente como por ejemplo un glicol, preferiblemente un alcohol polivalente miscible en agua, solos o como mezcla con agua y/o por lo menos uno de los mencionados alcoholes monovalentes.

Otros aditivos que pueden ser usados para el amasado y/o moldeado, son entre otros aminas o derivados de amina como por ejemplo compuestos de tetraalquilamonio o aminoalcoholes y compuestos que contienen carbonato como por ejemplo carbonato de calcio. Por ejemplo en el documento EP 0 389 041 A1, el documento EP 0 200 260 A1 o el documento WO 95/19222 se describen tales otros aditivos.

Básicamente el orden de los aditivos como compuesto patrón, aglutinante, agente para empastar, sustancia para elevar la viscosidad en el moldeado y amasado, no es crítico.

Según otra forma preferida de realización, los cuerpos moldeados obtenidos según amasado y/o moldeado son sometidos a por lo menos un secado, que en general es ejecutado a una temperatura en el intervalo de 20 a 400 °C, preferiblemente en el intervalo de 30 a 300 °C y de modo particular preferiblemente en el intervalo de 80 a 200 °C. Así mismo, es posible secar al vacío o bajo atmósfera de gas protector o mediante secado por atomización.

De acuerdo con una forma de realización preferida de modo particular, en el marco de este proceso de secado, por lo menos uno de los compuestos añadidos como aditivo es eliminado al menos parcialmente el cuerpo moldeado.

Otro objetivo de la presente invención es el uso del material estructural metalorgánico poroso de acuerdo con la invención, para la absorción de por lo menos una sustancia, para su almacenamiento, separación, entrega controlada o transformación química, así como material de soporte.

La por lo menos una sustancia puede ser un gas o un líquido. Preferiblemente la sustancia es un gas.

En el marco de la presente invención, los conceptos "gas" y "líquido" son usados de manera simplificada, en los que sin embargo aquí así mismo bajo el concepto de "gas" o bien "líquido" se entienden mezclas de gas así como mezclas de líquido o bien soluciones líquidas.

Los gases preferidos son hidrógeno, hidrocarburos, en particular metano, etano, eteno, acetileno, propano, n-butano así como i-butano, monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno, oxígeno, óxidos de azufre, halógenos, hidrocarburos halogenados, NF₃, SF₆, amoníaco, boranos, fosfanos, sulfuro de hidrógeno, aminas, formaldehído, gases nobles, en particular helio, neón, argón, kriptón así como xenón.

En particular se prefiere el uso para la separación de mezclas de gases, por ejemplo mediante adsorción con cambio de presión o de temperatura.

La por lo menos una sustancia puede ser sin embargo también un líquido. Son ejemplos de uno de tales líquidos los desinfectantes, disolventes orgánicos o inorgánicos, combustibles – en particular gasolina o diesel –, fluido hidráulico, líquido de refrigeración, líquido de frenos o un aceite, en particular aceite lubricante para máquinas. Además, el líquido puede ser un hidrocarburo halogenado alifático o aromático, cíclico o acíclico o mezclas de ellos. En particular el líquido puede ser acetona, acetonitrilo, anilina, anisol, benceno, benzonitrilo, bromobenceno,

butanol, tert.-butanol, quinolina, clorobenceno, cloroformo, ciclohexano, dietilenglicol, dietiléter, dimetilacetamida, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, dioxano, ácido acético glacial, anhídrido acético, acetato de etilo, etanol, etilencarbonato, dicloruro de etileno, etilenglicol, etilenglicoldimetiléter, formamida, hexano, isopropanol, metanol, metoxipropanol, 3-metil-1-butanol, cloruro de metileno, metiletilcetona, N-metilformamida, N-metilpirrolidona, nitrobenceno, nitrometano, piperidina, propanol, propilencarbonato, piridina, sulfuro de carbono, sulfolano, tetracloroetano, tetracloruro de carbono, tetrahidrofurano, tolueno, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, trietilamina, trietilenglicol, triglima, agua o mezclas de ellos.

Además, la por lo menos una sustancia puede ser una sustancia odorífera.

Preferiblemente la sustancia odorífera es un compuesto orgánico o inorgánico volátil, que contiene por lo menos uno de los elementos nitrógeno, fósforo, oxígeno, azufre, flúor, cloro, bromo o yodo o es un hidrocarburo insaturado o aromático o un aldehído o una cetona saturados o insaturados. Los elementos más preferidos son nitrógeno, oxígeno, fósforo, azufre, cloro, bromo; en particular se prefieren nitrógeno, oxígeno, fósforo y azufre.

En particular la sustancia odorífera es amoníaco, sulfuro de hidrógeno, óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, ozono, aminas cíclicas o acíclicas, tioles, tioéteres así como aldehídos, cetonas, ésteres, éteres, ácidos o alcoholes. De modo particular se prefieren amoníaco, sulfuro de hidrógeno, ácidos orgánicos (preferiblemente ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido valérico, ácido isovalérico, ácido caprónico, ácido heptílico, ácido láurico, ácido pelargónico) así como hidrocarburos cíclicos o acíclicos, que contienen nitrógeno o azufre así como aldehídos saturados o insaturados, como hexanal, heptanal, octanal, nonanal, decanal, octenal o nonenal y en particular aldehídos volátiles como butiraldehído, propionaldehído, acetaldehído y formaldehído y además combustibles como gasolina, diesel (ingredientes).

Las sustancias odoríferas pueden ser sustancias olorosas, que son usadas por ejemplo para la fabricación de perfumes. A modo de ejemplo se mencionan como sustancias olorosas o aceites, que liberan tales sustancias olorosas: aceites etéricos, aceite de albahaca, aceite de geranio, aceite de hierbabuena, aceite de árbol de Cananga, aceite de cardamomo, aceite de lavanda, aceite de menta, aceite de nuez moscada, aceite de manzanilla, aceite de eucalipto, aceite de romero, aceite de limón, aceite de lima, aceite de naranja, aceite de bergamota, aceite de salvia romana, aceite de cilantro, aceite de ciprés, 1,1-dimetoxi-2-feniletano, 2,4-dimetil-4-feniltetrahidrofurano, dimetiltetrahidrobenzaldehído, 2,6-dimetil-7-octen-2-ol, 1,2-dietoxi-3,7-dimetil-2,6-octadieno, fenilacetaldéhído, óxido de rosas, etil-2-metilpentanoato, 1-(2,6,6-trimetil-1,3-ciclohexadien-1-il)-2-buten-1-ona, etilvainillina, 2,6-dimetil-2-octenol, 3,7-dimetil-2-octenol, tert-butilciclohexilacetato, anisilacetato, alilciclohexiloxiacetato, etilinalol, eugenol, cumarina, etilacetacetato, 4-fenil-2,4,6-trimetil-1,3-dioxano, 4-metilen-3,5,6,6-tetrametil-2-heptanona, etiltetrahidrosafuranato, geranilnitrilo, cis-3-hexen-1-ol, cis-3-hexenilacetato, cis-3-hexenilmetilcarbonato, 2,6-dimetil-5-hepten-1-al, 4-(tríciclo[5.2.1.0]decilidene)-8-butanal, 5-(2,2,3-trimetil-3-ciclopentenil)-3-metilpentan-2-ol, p-tert-butil- alfa-metilhidrocinamaldehído, etil[5.2.1.0]tríciclododecancarboxilato, geraniol, citronelol, citral, linalol, linalilacetato, jonona, feniletanol o mezclas de ellos.

En el marco de la presente invención, una sustancia odorífera volátil exhibe preferiblemente un punto de ebullición o intervalo de punto de ebullición inferior a 300 °C. Más preferiblemente la sustancia odorífera es un compuesto o mezcla fácilmente volátil. En particular preferiblemente la sustancia odorífera exhibe un punto de ebullición o intervalo de ebullición inferior a 250 °C, más preferiblemente inferior a 230 °C, en particular preferiblemente inferior a 200 °C.

Así mismo, se prefieren sustancias odoríferas que exhiben una elevada volatilidad. Como medida para la volatilidad puede acudir a la presión de vapor. En el marco de la presente invención una sustancia volátil exhibe preferiblemente una presión de vapor mayor a 0,001 kPa (20 °C). Más preferiblemente la sustancia odorífera es un compuesto o mezcla fácilmente volátil. En particular preferiblemente la sustancia odorífera exhibe una presión de vapor mayor a 0,01 kPa (20 °C), más preferiblemente una presión de vapor mayor a 0,05 kPa (20 °C). De modo particular preferiblemente las sustancias odoríferas exhiben una presión de vapor mayor a 0,1 kPa (20 °C).

Ejemplos

Ejemplo 1: fabricación de un Cu-1,3,5-bTC-MOF en Etilenglicol

Se suspenden 12,2 g de 1,3,5-bTC y 13,9 g de sulfato de cobre anhidro en 275 g de etilenglicol y bajo agitación se mantienen por 8 h a 110 °C. Se separa por filtración el precipitado azul, y se lava con 5 x 120 ml de metanol. Después de secar por 24 h a 75 °C a vacío (20 Pa) se obtienen 6,7 g de producto.

Antes de la determinación de la superficie se sometió la muestra adicionalmente a vacío a 110 °C. La superficie según N₂ estuvo solamente en 2.031 m²/g (Langmuir).

Ejemplo 2: fabricación de un Cu-1,3,5-bTC-MOF a escala de piloto (aumento de escala)

Se suspenden 27,8 kg de CuSO_4 anhidro junto con 12,84 kg de ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico en 330 kg de etilenglicol y se cubren con N_2 . Se lleva el platillo a 110 °C y se mantiene la mezcla de síntesis a esta temperatura por 12 h bajo agitación. Se enfría la solución a 50 °C y se filtra bajo cobertura con N_2 con un filtro de presión. Se lava la torta de filtración con 4 x 50 l de metanol y se seca haciendo burbujear nitrógeno por 96 h.

- 5 Se fabricaron dos lotes. En la primera carga se tuvieron 17 kg en la segunda 14,5 kg de material. Antes de la determinación de la superficie se sometió a vacío la muestra en cada caso por 2 h a 110 °C. La superficie según N_2 estuvo en 2.096 o en 2.073 m^2/g (Langmuir). El XRD de lote 2 se representa en la ilustración 1. El volumen de poro (determinado con N_2 para la fracción < 5.912 Å) se determinó en 0,65 ml/g. el diámetro promedio de poro está en 20 Å.

10 **Ejemplo 3: Fabricación de un Cu-1,3,5-bTC-MOF**

Se suspenden 244,2 kg de pentahidrato de CuSO_4 junto con 73,8 kg de ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico en 2.200 kg de etilenglicol y se cubren con N_2 . Se lleva el platillo a 110 °C y se mantiene la mezcla de síntesis por un período de 15 h bajo agitación de esta temperatura. Se filtra con un filtro de presión la solución a 110 °C bajo cobertura con N_2 . Se lava la torta de filtrado con 2 x 200 litros de metanol y 2x 240 litros de metanol bajo agitación.

- 15 A continuación se seca el producto por 8h a 140 °C al vacío.

El rendimiento fue de 46,8 kg. La superficie según N_2 está en 2.042 m^2/g (Langmuir).

Ejemplo 4: Fabricación de un Cu-1,3,5-bTC-MOF

Se suspenden 150 kg de CuSO_4 anhidro junto con 71 kg de ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico en 2.200 kg de etilenglicol y se cubren con N_2 . Se lleva el platillo a 110 °C y se mantiene la mezcla de síntesis a esta temperatura por un período de 15 h bajo agitación. Se filtra con un filtro de presión la solución a 110 °C bajo cobertura con N_2 . Se lava la torta de filtrado con 2 x 200 litros de metanol y 3x 240 litros de metanol bajo agitación. A continuación se seca el producto al vacío por 10h a 140 °C.

- 20

El rendimiento está en 61,1 kg. La superficie según N_2 está en 2.064 m^2/g (Langmuir).

Ejemplo 5 de comparación: fabricación solvotérmica de un Cu-1,3,5-bTC-MOF

- 25 Se mantienen juntos a 110 °C por 18 horas 14,73 g de 1,3,5-bTC en 75 ml de etilenglicol y 32,6 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ en 75 ml de H_2O , en un recipiente de teflón. Al abrir escapan gases nitrosos. Se separa por filtración el precipitado, se lava con agua y se seca al vacío por 16 h a 100 °C.

Antes de la determinación de la superficie, se aplicó vacío a la muestra adicionalmente a 80 °C. La superficie según N_2 fue de sólo 793 m^2/g (Langmuir).

- 30 **Ejemplo 6 de comparación: fabricación sin presión de un Cu-1,3,5 en una mezcla de disolventes de fácil ebullición**

Se suspenden 24,4 g de 1,3,5-bTC y 54,3 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ en 125 g de agua y 98,5 de etanol y se mantiene bajo agitación por 24 h sin presión a 84 °C bajo reflujo. Se separa por filtración el precipitado azul, y se lava con 5 x 400 ml de agua. Después de secar por 16 h a 110 °C se obtienen 16,24 g de producto.

- 35 Antes de la determinación de la superficie, se aplicó vacío a la muestra adicionalmente a 110 °C. La superficie según N_2 estuvo solamente en 640 m^2/g (Langmuir).

Ejemplo 7: fabricación de Cu-1,3,5-bTC, lavado con acetona

Se sintetiza un Cu-1,3,5-bTC-MOF como en el Ejemplo 1, sin embargo se lava la mitad de la torta de filtro con 5x 100 ml de acetona.

- 40 Antes de la determinación de la superficie, se aplicó vacío a la muestra adicionalmente a 110 °C. La superficie según N_2 de la mitad lavada con acetona estuvo sin embargo sólo en 1.541 m^2/g (Langmuir), la de la fracción lavada con MeOH estuvo en 1.940 m^2/g .

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de un material estructural metalorgánico poroso que comprende la etapa de reacción de una mezcla de reacción en la fase líquida de por lo menos un compuesto de cobre con por lo menos un compuesto orgánico por lo menos bidentado que puede unirse de manera coordinada al cobre, en presencia de un disolvente no acuoso, en el que el por lo menos un compuesto orgánico por lo menos bidentado es un ácido tri- o tetracarboxílico, produciéndose la reacción bajo presión atmosférica en un intervalo de 90 °C a 150 °C, el compuesto de cobre es uno diferente a nitrato de cobre (II) y seleccionándose el disolvente no acuoso de entre el grupo consistente en alcohol C₄₋₁₀, dimetilsulfóxido (DMSO), N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-dietilformamida (DEF), N,N-dimetilacetamida (DMAc), acetonitrilo, tolueno, dioxano, clorobenceno, metiletilcetona (MEK), piridina, alcano C₇₋₂₀₀ dado el caso halogenado, sulfolano, alquilenpolioles, como etilenglicol, polialquilenpolioles, como polietilenglicol, glicerina, N-metilpirrolidona (NMP), gamma-butirolactona, alcoholes alicíclicos como ciclohexanol, cetonas, como acetona o acetilacetona, ciclocetonas, como ciclohexanona, sulfoles o mezclas de ellos .
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la reacción ocurre bajo agitación.
3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el compuesto de cobre es elegido de entre el grupo de los compuestos de cobre (II), consistente en formiato, acetato, acetilacetato, sulfato, bromuro, cloruro, carbonato, y tartrato de cobre (II), en particular en forma anhidra.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el por lo menos un compuesto orgánico por lo menos bidentado es elegido de entre el grupo consistente en ácido 1,2,3-bencenotricarboxílico, ácido 1,2,4-bencenotricarboxílico y ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el disolvente no acuoso es elegido de entre el grupo consistente en alquilenpolioles, polialquilenpolioles, DMF, DEF y NMP.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el disolvente no acuoso es etilenglicol.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la fase líquida durante la reacción exhibe un contenido máximo de agua del 10 % en peso.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** de la fase líquida se retira agua durante la reacción.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** después de la reacción, el material estructural metalorgánico formado es tratado con otro disolvente orgánico, que exhibe un punto de ebullición más bajo que el del disolvente orgánico no acuoso usado en la reacción, para eliminar de la reacción el disolvente orgánico no acuoso o el compuesto por lo menos bidentado, dado el caso presentes en los poros del material estructural metalorgánico.
10. Material estructural metalorgánico poroso obtenible a partir de un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9.
11. Material estructural de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque** exhibe en la forma en polvo una superficie específica según Langmuir de más de 1.500 m²/g.
12. Uso de un material estructural de acuerdo con las reivindicaciones 10 u 11 para la absorción de por lo menos una sustancia para su almacenamiento, separación, entrega controlada o reacción química y como material de soporte.