

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 730 715**

51 Int. Cl.:

C07D 233/58	(2006.01)
C07F 3/06	(2006.01)
B01J 31/18	(2006.01)
B01J 20/22	(2006.01)
B01J 20/30	(2006.01)
B01J 31/16	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.07.2012 PCT/IB2012/053368**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **10.01.2013 WO13005160**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.07.2012 E 12807882 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2019 EP 2729452**

54 Título: **Procedimiento de preparación de un armazón de metal orgánico poroso compuesto de metilimidazolato de zinc**

30 Prioridad:

06.07.2011 EP 11172802

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

12.11.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TRUKHAN, NATALIA y
MÜLLER, ULRICH**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 730 715 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 de preparación de un armazón de metal orgánico poroso compuesto de metilimidazolato de zinc

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un armazón de metal orgánico poroso compuesto de metilimidazolato de zinc.

5 Los armazones de metal orgánico porosos son conocidos en la técnica anterior y constituyen una interesante clase de sustancias que pueden ser una alternativa a las zeolitas para diversas aplicaciones. Se han desarrollado numerosos procedimientos para preparar dichos armazones de metal orgánico porosos. Normalmente, se hace reaccionar una sal metálica con el al menos un compuesto orgánico bidentado, por ejemplo, un ácido dicarboxílico, en un disolvente adecuado a presión superatmosférica y a temperatura elevada.

10 Frecuentemente, estos procedimientos de preparación no proporcionan una base para la producción de cantidades relativamente grandes.

Se conocen también procedimientos de preparación de este tipo para el 2-metilimidazolato de zinc conocido en la técnica anterior como armazón de metal orgánico.

15 La patente internacional WO 2007/131955 A1 describe por ejemplo la preparación electroquímica de este armazón. En este caso, se pone a disposición el zinc para el espacio de reacción por oxidación anódica. A pesar de los muy buenos rendimientos, este procedimiento es caro y tiene una idoneidad tan solo limitada para la producción industrial.

J. Cravillon y col., Chem. Mater. 21 (2009), 1410-1412, describe la preparación del armazón con rendimientos tan solo moderados en metanol y N, N-dimetilformamida (información complementaria).

20 X.-C. Huang y col., Angew. Chem. 118 (2006), 1587-1589, describe la preparación del armazón, que se concluye tan solo al cabo de un mes y proporciona rendimientos moderados.

Los documentos US 3.792.015 A y WO 01/46290 A1 desvelan la preparación de MOF de imidazolato de zinc partiendo de diferentes precursores de zinc y utilizando agua como disolvente durante la reacción de los precursores.

25 A pesar de los procedimientos de preparación conocidos en la técnica anterior, existe la necesidad de nuevos procedimientos con los que se superen al menos en parte las desventajas de la técnica anterior y, en particular, que permitan la preparación del armazón en cantidades relativamente grandes, en particular en rendimientos absolutos (sobre la base del material de partida) y rendimientos en base al tiempo (rendimiento espacio-tiempo) muy buenos.

Un objeto de la presente invención es proporcionar dicho procedimiento.

30 El objetivo se consigue a través de un procedimiento para la preparación de un armazón de metal orgánico poroso que comprende al menos un compuesto orgánico al menos bidentado coordinado con al menos un ion metálico, en el que el al menos un ion metálico es un ion de zinc y el al menos un compuesto orgánico al menos bidentado se basa en 2-metilimidazol, que comprende las etapas

35 (a) adición de una primera solución de base acuosa que comprende iones de zinc a una segunda solución de base acuosa que comprende 2-metilimidazol, formándose una suspensión tras la adición de la segunda solución; (b) adición de una tercera solución que comprende una base fuerte a la suspensión formada en la etapa (a),

40 en el que la primera solución de base acuosa es una solución de sulfato de zinc, en el que la primera, la segunda o la primera y la segunda solución de base acuosa es una solución de metanol/agua, en el que la tercera solución es una solución de hidróxido de metal alcalino de base acuosa, y en el que la relación molar entre el zinc y el hidróxido de metal alcalino una vez finalizada la adición de la etapa (b) se encuentra en el intervalo de 1:5 a 1:1.

Se ha observado de manera sorprendente que es posible conseguir altos rendimientos espacio-tiempo cuando se cumplen las características del procedimiento de la invención mencionadas. En particular, es sorprendente que no solo es posible obtener virtualmente de forma cuantitativa el armazón, sino también con muy buenas áreas superficiales específicas.

45 El armazón de metal orgánico poroso preparado a través del procedimiento de la invención comprende al menos un ion metálico que es un ion de zinc. Sin embargo, también es posible que esté presente más de un ion metálico en el armazón de metal orgánico poroso. Estos uno o más iones metálicos distintos a zinc pueden estar localizados en los poros del armazón de metal orgánico o participar en la formación de la estructura reticular del armazón. En este segundo caso, dicho ion metálico se uniría igualmente con el al menos un compuesto orgánico al menos bidentado o un compuesto orgánico al menos bidentado adicional.

50 Los posibles iones metálicos en este punto son en principio todos los iones metálicos que son adecuados como parte del armazón de metal orgánico poroso. Si el armazón de metal orgánico poroso comprende más de un ion

- metálico, dichos iones metálicos pueden estar presentes en una cantidad estequiométrica o no estequiométrica. Si los sitios de coordinación están ocupados por un ion metálico adicional y éste está presente en una relación no estequiométrica con respecto a ion metálico mencionado, dicho armazón metal-orgánico poroso puede considerarse un armazón dopado. La preparación de dichos armazones de metal orgánicos dopados se describe en general en la
- 5 patente europea EP-A 1 785 428.
- El armazón de metal orgánico poroso tiene solamente un solo ion metálico (ion de zinc).
- Por otra parte, tras la reacción de acuerdo con el procedimiento de la invención, puede impregnarse el armazón de metal orgánico poroso con otro metal en forma de una sal de metal. En la patente europea EP-A 1070538, por ejemplo, se describe un procedimiento de impregnación.
- 10 Si está presente un ion metálico adicional en una relación estequiométrica con respecto al zinc, se obtienen armazones de metal mixtos. En este punto, el ion metálico adicional puede participar o no participar en la construcción del armazón.
- Preferentemente, el armazón está compuesto solo de iones de zinc y al menos un compuesto orgánico al menos bidentado.
- 15 Por otra parte, el armazón de metal orgánico poroso comprende al menos un compuesto orgánico al menos bidentado a base de 2-metilimidazol.
- Para los fines de la presente invención, la expresión "a base de" se refiere a 2-metilimidazol o su anión, preferentemente solo su anión.
- La armazón de metal orgánico puede tener también uno o más compuestos orgánicos al menos bidentados
- 20 adicionales que son diferentes de 2-metilimidazol.
- Por ejemplo, el armazón puede comprender compuestos orgánicos a base de nitrógeno, tal como se describe en la patente internacional WO 2007/131955 A1.
- Por consiguiente, el al menos un compuesto orgánico adicional puede ser un sistema de anillo monocíclico, bicíclico o policíclico que se deriva de al menos un heterociclo seleccionado del grupo que consiste en pirrol, alfa-piridona y gamma-piridona y tiene al menos dos nitrógenos en el anillo, en el que el sistema de anillo está sin sustituir o tiene uno o más sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo de C₁₋₆, fenilo, NH₂, NH(alquilo de C₁₋₆), N(alquilo de C₁₋₆)₂, OH, Ofenilo y Oalquilo de C₁₋₆, en los que los alquilo de C₁₋₆ y fenilo están sin sustituir o tienen uno o más sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste
- 25 en halógeno, NH₂, NH(alquilo de C₁₋₆), N(alquilo de C₁₋₆)₂, OH, Ofenilo y Oalquilo de C₁₋₆, a excepción del 2-metilimidazol.
- 30 Para los fines de la presente invención, la expresión "alquilo de C₁₋₆" se refiere a un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos son metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo, t-butilo, pentilo, hexilo. Los radicales preferentes son metilo y etilo. Si está presente un radical alquilo de C₁₋₆ sustituido, al menos un átomo de hidrógeno está reemplazado por otro sustituyente.
- 35 Asimismo, para los fines de la presente invención, el término "halógeno" se refiere a flúor, cloro, bromo o yodo. Se da preferencia al flúor y al cloro.
- Tal como se ha indicado, el compuesto orgánico adicional puede ser un sistema de anillo monocíclico, bicíclico o policíclico que se deriva de al menos uno de los heterociclos seleccionados del grupo que consiste en pirrol, alfa-piridona y gamma-piridona. Todos estos tres heterociclos tienen un anillo de nitrógeno que lleva un hidrógeno que puede eliminarse en al menos una estructura mesomérica. Por lo tanto, es posible que pirrol, alfa-piridona o gamma-piridona estén desprotonados. Esto forma una carga negativa que puede compensar al menos parcialmente la carga positiva del al menos un ion metálico.
- 40 Para los fines de la presente invención, el término "derivar" significa que el sistema de anillo monocíclico, bicíclico o policíclico tiene al menos una subestructura que corresponde a pirrol, alfa-piridona o gamma-piridona. Por otra parte, pueden estar presentes también dos o los tres heterociclos como subestructura en el sistema de anillos.
- 45 Para los fines de la presente invención, el término "derivar" también significa que los tres heterociclos mencionados no tienen que estar presentes en forma neutra, sino que, opcionalmente, pueden aparecer también como aniones o cationes, de modo que la oxidación también puede llevarse a cabo en presencia de estos iones.
- Por otra parte, se debe tener en cuenta que al menos uno de los heterociclos que representan una subestructura del
- 50 sistema de anillos se desprotona durante la reacción.
- Asimismo, el término "derivar" significa, para los fines de la presente invención, que la subestructura de al menos uno de los tres heterociclos puede tener sustituyentes y que uno o más carbonos de anillo pueden estar reemplazados por un heteroátomo.

Naturalmente, el sistema de anillo también puede ser uno de los heterociclos pirrol, alfa-piridona o gamma-piridona, o el sistema de anillo puede estar compuesto igualmente por subestructuras que se seleccionan exclusivamente del grupo que consiste en pirrol, alfa-piridona y gamma-piridona. En este caso, también, son posibles las modificaciones que se han descrito.

- 5 Finalmente, ha de tenerse en cuenta que al menos un hidrógeno que en al menos una estructura mesomérica no es el hidrógeno unido a dicho nitrógeno se reemplaza por un enlace mediante el cual el heterociclo correspondiente se une al resto del sistema de anillo.

Si el sistema de anillo es un sistema de anillo monocíclico, éste se deriva de pirrol o alfa-piridona o gamma-piridona.

- 10 Sin embargo, el sistema de anillo también puede ser un sistema de anillo bicíclico. Este es el caso cuando, por ejemplo, dos anillos que están unidos entre sí a través de un solo enlace covalente o a través de un grupo R están presentes en el sistema de anillo. En este punto, un anillo debe derivarse de pirrol, alfa-piridona o gamma-piridona.

R puede ser -O-, -NH-, -S-, -N=N- o un hidrocarburo saturado o insaturado, ramificado o sin ramificar alifático, que tiene de 1 a 4 átomos de carbono que puede estar interrumpido por uno o más átomos independientes o grupos funcionales seleccionado del grupo que consiste en -O-, -NH-, -S- y -N = N-.

- 15 Asimismo, el sistema de anillo bicíclico puede ser un sistema de anillo condensado.

Los ejemplos son, en particular, derivados benzocondensados derivados de pirrol, alfa-piridona y gamma-piridona.

Por otra parte, el sistema de anillo bicíclico puede ser un sistema de anillo con puente.

- 20 El sistema de anillo puede ser igualmente un sistema de anillo policíclico que tiene, por ejemplo, 3, 4 o más anillos. En este punto, los anillos pueden unirse a través de un solo enlace covalente y/o un grupo R y/o estar presentes en forma condensada y/o como un sistema de anillo de puente.

- 25 El sistema de anillo tiene al menos dos nitrógenos de anillo. Al menos uno de los dos nitrógenos del anillo es el nitrógeno presente en el anillo que se deriva de pirrol, alfa-piridona y gamma-piridona. Además, debe estar presente al menos un anillo de nitrógeno más. Si el sistema de anillo es un sistema que tiene más de un anillo, el al menos segundo nitrógeno del anillo puede estar presente en el anillo derivado de pirrol, alfa-piridona o gamma-piridona o, si el al menos otro anillo adicional no se deriva de estos tres heterociclos, en este anillo.

Se da preferencia a los al menos dos nitrógenos del anillo que están presentes en un anillo del sistema de anillo.

En este caso, el anillo se deriva de pirazol, imidazol (con la excepción de 2-metilimidazol), piridazin-2-ona y pirimidin-2-ona o pirimidin-4-ona.

- 30 Además de los dos nitrógenos del anillo, pueden estar presentes otros nitrógenos del anillo. Por ejemplo, el sistema de anillo puede tener 3, 4, 5 o más nitrógenos de anillo.

Si hay más de dos nitrógenos en el anillo, todos los nitrógenos del anillo pueden estar presentes en un anillo del sistema de anillos o distribuidos en más de un anillo y hasta en todos los anillos del sistema de anillos.

- 35 Cuando, por ejemplo, están presentes tres nitrógenos en el anillo, estos están preferentemente presentes en el anillo que se deriva de pirrol, alfa-piridona o gamma-piridona. La subestructura resultante del anillo puede derivarse por ejemplo de un triazol como 1,2,3-triazol o 1,2,4-triazol.

Por otra parte, el sistema de anillo puede tener más heteroátomos en el anillo. Éstos pueden ser por ejemplo oxígeno o azufre. Sin embargo, se da preferencia a que no haya más heteroátomos aparte del nitrógeno que está presente.

- 40 Si el sistema de anillo tiene más de un anillo, este anillo puede estar saturado o insaturado. El al menos un anillo adicional tiene preferentemente un sistema de doble enlace al menos parcialmente conjugado o es aromático por naturaleza.

El sistema de anillo puede estar sin sustituir.

Asimismo, el sistema de anillo puede tener uno o más sustituyentes. Si está presente una pluralidad de sustituyentes, éstos pueden ser idénticos o diferentes.

- 45 Los sustituyentes unidos al sistema de anillo pueden ser halógeno, alquilo de C_{1-6} , fenilo, NH_2 , $NH(\text{alquilo de } C_{1-6})$, $N(\text{alquilo de } C_{1-6})_2$, OH, Ofenilo o Oalquilo de C_{1-6} .

- 50 Si al menos uno de los sustituyentes mencionados anteriormente en el sistema de anillo es un alquilo de C_{1-6} o fenilo, éstos pueden estar igualmente sin sustituir o tener uno o más sustituyentes. En este punto también, cuando está presente una pluralidad de sustituyentes, es posible que estos sean idénticos o diferentes. Estos se seleccionan del grupo que consiste en halógeno, NH_2 , $NH(\text{alquilo de } C_{1-6})$, $N(\text{alquilo de } C_{1-6})$, $N(\text{alquilo de } C_{1-6})_2$, OH, Ofenilo y

Alquilo de C₁₋₆.

Si el grupo alquilo de C₁₋₆ aparece más de una vez, estos grupos alquilo pueden ser idénticos o diferentes.

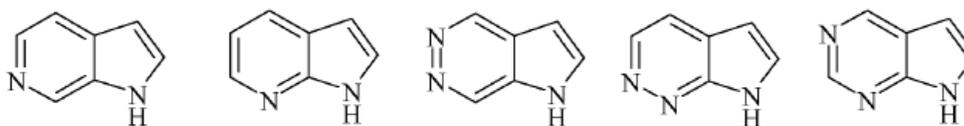
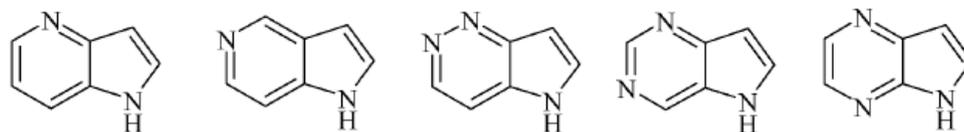
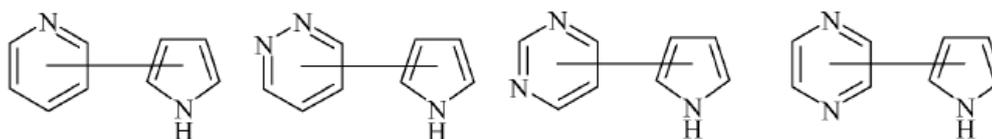
Para los fines de la presente invención, el grupo hidroxilo o ceto de la alfa-piridona o gamma-piridona no se considera como un sustituyente, ya que este grupo es necesario en el anillo para obtener un anillo de nitrógeno al que está unido el hidrógeno al menos para una estructura mesomérica.

5

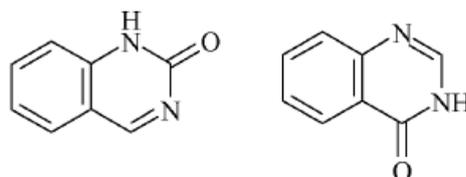
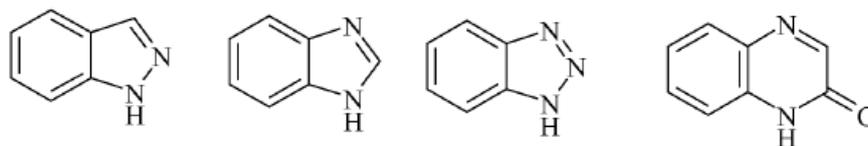
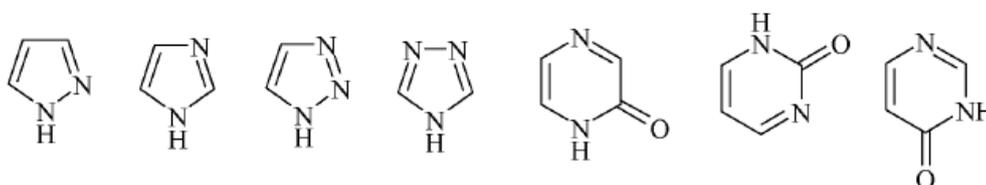
Los sustituyentes que están unidos al sistema de anillo no tienen preferentemente ningún sustituyente adicional.

Los sustituyentes preferentes que están unidos al sistema de anillo son alquilo de C₁₋₆, fenilo, NH₂ y OH. Se da mayor preferencia a alquilo de C₁₋₆ y NH₂. Se da particular preferencia a alquilo de C₁₋₆.

En una realización preferente más, el sistema de anillo se selecciona del grupo que consiste en



10



El sistema de anillo es más preferentemente un imidazol (con la excepción de 2-metilimidazol), bencimidazol, triazol, 2-hidroxipirimidina o 4-hidroxipirimidina.

El al menos un compuesto orgánico se selecciona de forma muy particularmente preferente del grupo que consiste en 2-etilimidazol, bencimidazol, 1, 2,4-triazol, 3-amino-1, 2,4-triazol, 3,5-diamino-1, 2,4-triazol, 2-hidroxipirimidina y 4-hidroxipirimidina y formas del mismo.

15

Sin embargo, el armazón de metal orgánico poroso tiene preferentemente solo un compuesto orgánico al menos bidentado (2-metilimidazol(ato)).

Se da particular preferencia a un armazón de metal orgánico poroso compuesto por iones Zn (II) en el que se coordina 2-metilimidazolato para formar una estructura de armazón.

5 En la etapa (a) del procedimiento de la invención, se agrega una primera solución de base acuosa que comprende iones de zinc a una segunda solución de base acuosa que comprende 2-metilimidazol, formándose una suspensión después de la adición de la segunda solución.

10 La primera solución es una solución de base acuosa que comprende iones de zinc. Por consiguiente, la primera solución tiene un disolvente o una mezcla de disolventes en los que están presentes al menos los iones de zinc en solución. Para los fines de la presente invención, "base acuosa" significa que el disolvente es una mezcla que comprende al menos 40 % en peso (preferentemente al menos 50 % en peso, más preferentemente más de 50 % en peso) de agua, sobre la base de la cantidad total de solvente presente.

La primera solución comprende iones de zinc que están presentes normalmente en forma de un compuesto de zinc disuelto. La primera solución es una solución de sulfato de zinc, preferentemente, en forma de su heptahidrato.

15 La segunda solución es una solución de base acuosa que comprende 2-metilimidazol. Por consiguiente, la segunda solución tiene un disolvente o mezcla de disolventes en los que está presente al menos 2-metilimidazol en solución. Para los fines de la presente invención, "base acuosa" significa que el disolvente es una mezcla que comprende no más de 70 % en peso (preferentemente no más de 60 % en peso, más preferentemente no más de 50 % en peso, más preferentemente no más de 40 % en peso, más preferentemente menos de 40 % en peso) de agua, sobre la base de la cantidad total de disolvente, presente. La segunda solución comprende 2-metilimidazol. Por otra parte, la segunda solución puede comprender otros materiales como uno o más compuestos orgánicos al menos bidentados más. La segunda solución comprende preferentemente solamente 2-metilimidazol.

20 La relación molar de iones de zinc añadidos a 2-metilimidazol una vez realizada la adición de la etapa (a) se encuentra preferentemente en el intervalo de 1:5 a 1:1. Se da mayor preferencia a un intervalo de 1:4 a 1:1,1, más preferentemente de 1:3 a 1:1,5, incluso más preferentemente de 1:2,5 a 1:1,75, en particular 1:2.

25 La primera, la segunda o la primera y la segunda solución de base acuosa es una solución metanol/agua. La proporción en peso de metanol en la primera solución es preferentemente no más de 60 % en peso, sobre la base de la cantidad total de la mezcla, más preferentemente no más de 50 % en peso, más preferentemente menos de 50 % en peso. En la segunda solución, la proporción puede ser al menos 30 % en peso, preferentemente al menos 40 % en peso, más preferentemente al menos 50 % en peso, más preferentemente al menos 60 % en peso, preferentemente al menos 70 % en peso.

30 La adición de la segunda solución forma una suspensión. Para las personas expertas en la materia estará claro que el comienzo de la formación de la suspensión depende de diversos factores y, por tanto, tiene lugar justo al principio de la adición, entre las adiciones, si se lleva a cabo la adición de forma discontinua, o una vez que se haya completado finalmente la adición.

35 En la etapa (b) del procedimiento de la invención, se añade una tercera solución que es alcalina a la suspensión formada en la etapa (a).

La etapa (b) comienza así cuando se ha formado una suspensión en la etapa (a). Por lo tanto, las etapas (a) y (b) pueden tener lugar de manera parcialmente sincronizada. Se da preferencia a la etapa (b) que comienza únicamente una vez concluida la etapa (a).

40 La tercera solución es alcalina. Esto se consigue utilizando una base fuerte en un disolvente o mezcla de disolventes. También es posible utilizar varias bases.

La expresión "base fuerte" se refiere preferentemente a una base de Brønsted que proporciona una solución acuosa correspondiente con un pH determinado por la ecuación $\text{pH} = 14 + \lg C_{\text{base}}$.

45 Como base, se emplea un hidróxido de metal alcalino o una mezcla de varios hidróxidos de metal alcalino diferentes. Entre los ejemplos se incluyen en particular hidróxido de sodio e hidróxido de potasio. El disolvente es una mezcla de base acuosa (solución de base acuosa). La proporción de agua en esta mezcla es preferentemente no más de 50 % en peso. La tercera solución es preferentemente una solución acuosa (100% de agua como disolvente). En particular, es preferente una solución de hidróxido de metal alcalino (en particular NaOH) a base de agua (en particular acuosa).

50 La adición en las etapas (a) y (b) puede llevarse a cabo a través de procedimientos conocidos. En este punto se puede mencionar por ejemplo la adición gota a gota, el vertido o el bombeo.

La proporción molar de zinc sobre la base de la cantidad total de la suspensión antes de la etapa (b) se encuentra preferentemente en el intervalo de 0,2 a 0,7 mmoles de zinc/g de suspensión; preferentemente, en el intervalo de 0,35 a 0,55 mmoles de zinc/g de suspensión.

La proporción molar de zinc sobre la base de la cantidad total de la suspensión tras la etapa (b) se encuentra

preferentemente en el intervalo de 0,1 a 0,5 mmoles de zinc/g de suspensión; preferentemente, en el intervalo de 0,2 a 0,4 (más preferentemente en el intervalo de 0,2 a <0,4) mmoles de zinc/g de suspensión.

5 La relación molar entre el zinc y el hidróxido de metal alcalino una vez finalizada la adición en la etapa (b) se encuentra preferentemente en el intervalo de 1:5 a 1 1. Se da mayor preferencia a un intervalo de 1:4 a 1:1,1, más preferentemente de 1:3 a 1:1,5, incluso más preferentemente de 1:2,5 a 1:1,75, en particular 1:2.

La relación molar entre zinc y metanol después del final de la adición en la etapa (b) se encuentra preferentemente en el intervalo de 1:5 a 1:50. Se da mayor preferencia a un intervalo de 1: 0 a 1:40, más preferentemente de 1:15 a 1:30.

El pH antes de la etapa (b) está preferentemente inferior a 6,5.

10 El pH tras la etapa (b) es preferentemente mayor que 6,0.

Se da preferencia a la realización de al menos una de las etapas (a) y (b) a una temperatura en el intervalo de 10 °C a 30 °C; más preferentemente en el intervalo de 15 °C a 25 °C, en particular de 18 °C a 23 °C; preferentemente a temperatura ambiente. Las etapas (a) y (b) se llevan a cabo preferentemente a la misma temperatura.

15 Se da preferencia a la realización de al menos una de las etapas (a) y (b) a una presión absoluta de no más de 2 bares. Sin embargo, más preferentemente, la presión es no más de 1230 mbares (absoluta). La reacción tiene lugar de forma particularmente preferente a presión atmosférica. Sin embargo, pueden producirse presiones ligeramente superatmosféricas o subatmosféricas debido al aparato. Por esta razón, el término "presión atmosférica" se refiere, para los fines de la presente invención, al intervalo de presión dado por la presión atmosférica real \pm 150 mbares. Las etapas (a) y (b) se llevan a cabo preferentemente a la misma presión.

20 Se da preferencia a la realización de al menos una de las etapas (a) y (b) con el mezclado de la suspensión, en particular, ambas etapas. Se puede llevar a cabo el mezclado a través de procedimientos convencionales. Por ejemplo, en este punto son concebibles agitación, batido, circulación o circulación por bombeo.

25 La etapa (b) es seguida preferentemente de aislamiento del armazón metal orgánico (etapa c). Esto puede llevarse a cabo a través de técnicas convencionales como filtración, centrifugación o similares. El aislamiento en la etapa (c) se lleva a cabo preferentemente por filtración con lavado posterior opcional.

El armazón de metal orgánico poroso obtenido puede someterse a secado. También es posible el secado por pulverización.

30 Por consiguiente, la etapa (c) del procedimiento va seguida de una etapa de secado que se lleva a cabo preferentemente tras el secado por pulverización, en caso de que se lleve a cabo esta última. La temperatura establecida en el secado (con o sin secado por pulverización) es normalmente superior a 60 °C, preferentemente de 80 °C a 200 °C, más preferentemente de 100 °C a 150 °C.

35 El rendimiento de sólidos del producto (armazón) se encuentra preferentemente en el intervalo de 2 a 15 % en peso. Se da mayor preferencia a un intervalo de 4 a 10 % en peso, más preferentemente de 5 a 8 % en peso. En este punto, el rendimiento de sólidos es la relación entre la cantidad del armazón seca y la cantidad total una vez finalizada la etapa (b) (peso de armazón/ suma de peso de las soluciones 1ª a 3ª).

Ejemplos

Ejemplo 1: Síntesis de ZIF de Zn-2-metilimidazolato en solución de MeOH/H₂O a TA

Condiciones de síntesis:

40 MeOH/H₂O; TA; 1 bar (presión atmosférica);
ZN: 2-mlm: NaOH: MeOH: H₂O = 1:2:2:25:111

Procedimiento experimental:

Material de partida	Molar	Calculado	Experimental
1) 2-metilimidazol (2 mlm)	0,2 moles	16,4 g	16,4 g
2) sulfato de zinc + 7 agua	0,1 moles	28,8 g	28,8 g
3) Hidróxido de sodio (NaOH)	0,2 moles	8,0 g	8,0 g
4) metanol (MeOH)	2,5 moles	80,0 g	80,0 g
5) agua (H ₂ O)	11,1 moles	200,0 g	200,0 g

Preparación de la solución 1:

En un vaso de precipitados de vidrio, se disuelve sulfato de zinc en 50 g de agua y 40 g de metanol (pH = 5,2).

Preparación de la solución 2:

5 En un segundo vaso de precipitados de vidrio, se disuelve 2-metilimidazol en 50 g de agua y se mezcla con 40 g de metanol (pH = 11,2).

Preparación de la solución 3:

En un tercer vaso de precipitados de vidrio, se disuelve el hidróxido de sodio en 100 g de agua (pH = 12,8).

10 Se añade gota a gota la primera solución a la segunda solución durante un período de 60 minutos. A medida que transcurre este período, se forma una suspensión blanca y el pH desciende a 6,38. Se añade gota a gota la solución de hidróxido de sodio a la suspensión blanca a lo largo de un período de una hora (pH final = 7,12). A continuación, se filtra el sólido y se lava dos veces con 100 ml de agua. Se seca la torta de filtración durante la noche a 150°C en un horno de secado al vacío.

15 Peso del producto, húmedo: 56,90 g.
 Peso del producto después del secado: 22,46 g.
 Rendimiento de sólidos del producto: 6,74 % en peso.
 Rendimiento sobre la base del Zn: 96,9 % en moles.
 Rendimiento espacio-tiempo (STY): 766 kg/m³/día

Análisis:

20 Área superficial Langmuir del producto: 1725 m²/g (análisis BET: 1284 m²/g)
 Análisis químico: Zn 28,2 % en peso, N 24 % en peso, S 0,62 % en peso.

Ejemplo 2: Síntesis de ZIF de Zn-2-metilimidazolato en solución de MeOH/H₂O a TA

Condiciones de síntesis:

MeOH/H₂O; TA; 1 bar (presión atmosférica);
 Zn: 2-mlm: NaOH: MeOH: H₂O = 1:2:2:25:111

25 **Procedimiento experimental:**

Material de partida	Molar	Calculado	Experimental
1) 2-metilimidazol (2 mlm)	0,2 moles	16,4 g	16,4 g
2) sulfato de zinc + 7 agua	0,1 moles	28,8 g	28,8 g
3) Hidróxido de sodio (NaOH)	0,2 moles	8,0 g	8,0 g
4) metanol (MeOH)	2,5 moles	80,0 g	80,0 g
5) agua (H ₂ O)	11,1 moles	200,0 g	200,0 g

Preparación de la solución 1:

En un vaso de precipitados de vidrio, se disuelve el sulfato de zinc en 50 g de agua (pH = 5,1).

Preparación de la solución 2:

30 En un segundo vaso de precipitados de vidrio, se disuelve 2-metilimidazol en 50 g de agua y se mezcla con 80 g de metanol (pH = 9,5).

Preparación de la solución 3:

En un tercer vaso de precipitados de vidrio, se disuelve hidróxido de sodio en 100 g de agua (pH = 12,8).

35 Se añade gota a gota primera solución a la segunda solución durante un período de 60 minutos. A medida que transcurre este período, se forma una suspensión blanca y el pH desciende a 6,1. Se añade gota a gota la solución de hidróxido de sodio a la suspensión blanca durante un período de una hora (pH final = 11,2). A continuación, se filtra sólido y se lava 10 veces con 100 ml de agua. Se seca la torta de filtración a 150 °C en un horno de secado al vacío durante 48 horas.

40 Peso del producto, húmedo: 58.57 g.
 Peso del producto después del secado: 22,20 g.
 Rendimiento de sólidos del producto: 6,66 % en peso.

Rendimiento sobre la base del Zn: 96,7 % en moles.
Rendimiento espacio-tiempo (STY): 758 kg/m³/día

Análisis:

- 5 Área superficial de Langmuir del producto: 2091 m²/g (análisis BET: 1533 m²/g)
Análisis químico: Zn 28,3 % en peso, N 24,4 % en peso, S 0,18 % en peso

Ejemplo 3: Síntesis de ZIF de Zn-2-metilimidazolato en solución de MeOH/H₂O a TA

Condiciones de síntesis:

MeOH/H₂O; TA; 1 bar (presión atmosférica);
Zn: 2-mlm: NaOH: MeOH: H₂O = 1:2:2:18,7: 111

10 **Procedimiento experimental:**

Material de partida	Molar	Calculado	Experimental
1) 2-metilimidazol (2 mlm)	0,2 moles	16,4 g	16,4 g
2) sulfato de zinc * 7 agua	0,1 moles	28,8 g	28,8 g
3) Hidróxido de sodio (NaOH)	0,2 moles	8,0 g	8,0 g
4) metanol (MeOH)	1,87 moles	60,0 g	60,0 g
5) agua (H ₂ O)	11,1 moles	200,0 g	200,0 g

Preparación de la solución 1:

En un vaso de precipitados de vidrio, se disuelve sulfato de zinc en 50 g de agua (pH = 5,1).

Preparación de la solución 2:

- 15 En un segundo vaso de precipitados de vidrio, se disuelve 2-metilimidazol en 50 g de agua y se mezcla con 60 g de metanol (pH = 9,5).

Preparación de la solución 3:

En un tercer vaso de precipitados de vidrio, se disuelve hidróxido de sodio en 100 g de agua (pH = 12,8).

- 20 Se añade gota a gota la primera solución a la segunda solución durante un período de 60 minutos. A medida que transcurre este período, se forma una suspensión blanca y el pH desciende a 6,2. Se añade gota a gota la solución de hidróxido de sodio a la suspensión blanca durante un período de una hora (pH final = 11,7). Se filtra el sólido y se lava 10 veces con 100 ml de agua. Se seca la torta de filtración a 150 °C en un horno de secado al vacío durante 48 horas.

- 25 Peso del producto, húmedo: 46,76 g.
Peso del producto después del secado: 21,89 g.
Rendimiento de sólidos del producto: 6,99 % en peso.
Rendimiento basado en Zn: 97 % en moles.
Rendimiento espacio-tiempo (STY): 804 kg/m³/día

Análisis:

- 30 Área superficial de Langmuir del producto: 1715 m²/g (análisis BET: 1258 m²/g)
Análisis químico: Zn 28,8 % en peso, N 23,7 % en peso, S 0,54 % en peso

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento de preparación de un armazón de metal orgánico poroso que comprende al menos un compuesto orgánico al menos bidentado coordinado con al menos un ion metálico, en el que el al menos un ion metálico es un ion de zinc y el al menos un compuesto orgánico al menos bidentado está basado en 2-metilimidazoato, que comprende las etapas:
- (a) adición de una primera solución de base acuosa que comprende iones de zinc a una segunda solución de base acuosa que comprende 2-metilimidazol, formándose una suspensión tras la adición de la segunda solución:
- (b) adición de una tercera solución que comprende una base fuerte a la suspensión formada en la etapa (a),
- 10 en el que la primera solución de base acuosa es una solución de sulfato de zinc,
 en el que la primera, la segunda o la primera y la segunda solución de base acuosa es una solución de metanol/agua,
 en el que la tercera solución es una solución de hidróxido de metal alcalino de base acuosa, y
 en el que la relación molar entre zinc y el hidróxido de metal alcalino una vez finalizada la adición en la etapa (b) está en el intervalo de 1:5 a 1:1.
- 15 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la relación molar de los iones de zinc añadidos a 2-metilimidazol una vez finalizada la adición de la etapa (a) está en el intervalo de 1:5 a 1:1.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la proporción molar de zinc en base a la cantidad total de la suspensión antes de la etapa (b) está en el intervalo de 0,2 a 0,7 mmoles de zinc/g de suspensión.
- 20 4. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la proporción molar de zinc en base a la cantidad total de la suspensión tras la etapa (b) está en el intervalo de 0,1 a 0,5 mmoles de zinc/g de suspensión.
5. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la relación molar entre zinc y metanol una vez finalizada la adición en la etapa (b) está en el intervalo de 1:5 a 1:50.
- 25 6. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el pH antes de la etapa (b) es inferior a 6,5.
7. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el pH tras la etapa (b) es superior a 6,0.
- 30 8. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el rendimiento de sólidos del armazón de metal orgánico está en el intervalo de 2 a 15% en peso.
9. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que al menos una de las etapas (a) y (b) se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 10 °C a 30 °C.
10. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que al menos una de las etapas (a) y (b) se lleva a cabo a una presión absoluta de no más de 2 bares.
- 35 11. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que al menos una de las etapas (a) y (b) se lleva a cabo con el mezclado de la suspensión.
12. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la etapa (b) va seguida de una etapa de
- (c) aislamiento del armazón de metal orgánico.
- 40 13. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el aislamiento en la etapa (c) se lleva a cabo por filtración con posterior lavado y/o secado opcional.