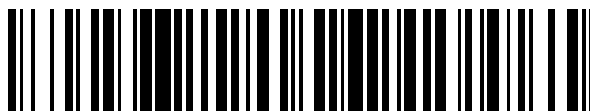


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 759 473**

51 Int. Cl.:

C07F 7/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.09.2015 PCT/EP2015/072142**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.03.2016 WO16046383**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.09.2015 E 15775414 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2019 EP 3197902**

54 Título: **Procedimiento para preparar un armazón organometálico a base de zirconio**

30 Prioridad:

26.09.2014 GB 201417076

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

11.05.2020

73 Titular/es:

UNIVERSITETET I OSLO (33.3%)

Boks 1072 Blindern

0316 Blinden, NO;

CHRISTIAN-ALBRECHTS-UNIVERSITÄT ZU KIEL (33.3%) y

KATHOLIEKE UNIVERSITEIT LEUVEN (33.3%)

72 Inventor/es:

REINSCH, HELGE;

LILLERUD, KARL PETTER;

CHAVAN, SACHIN;

OLSBYE, UNNI;

STOCK, NORBERT y

DE VOS, DIRK

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 759 473 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 preparar un armazón organometálico a base de zirconio

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar armazones organometálicos (MOFs, por sus siglas en inglés), en particular a un proceso para preparar Zr-MOFs. La invención también se refiere a Zr-MOFs preparados mediante tales procedimientos.

10

Antecedentes

MOFs o "armazones organometálicos" son compuestos que tienen una estructura de celosía que tiene vértices o "piedras angulares", los cuales son grupos inorgánicos a base de metal, por ejemplo, óxidos de metal enlazados conjuntamente por conectores orgánicos. Los conectores son usualmente al menos ligandos bidentados, los cuales coordinan los grupos inorgánicos a base de metal mediante grupos funcionales tales como carboxilato y/o amina. La naturaleza porosa de los MOFs los hace materiales promisorios para muchas aplicaciones tales como almacenamiento de gas y materiales de catalizador.

15

El MOF mejor conocido es quizá MOF-5, en el cual cada piedra angular de Zn_4O es coordinada por seis conectores orgánicos de bis-carboxilato. También son conocidos otros MOFs en los cuales la piedra angular inorgánica es, por ejemplo, cromo, cobre, vanadio, cadmio o hierro. Los procedimientos de la presente invención están dirigidos específicamente a MOFs a base de zirconio (Zr-MOFs).

20

En la técnica anterior se conocen numerosos procedimientos para la producción de MOFs. Las técnicas usadas más comúnmente incluyen la reacción de una sal de metal con el conector orgánico deseado en un disolvente adecuado, usualmente orgánico, tal como dimetilformamida (DMF). Comúnmente se requieren altas presiones y temperaturas para facilitar la reacción. En las publicaciones WO 2009/133366, WO 2007/023134, WO2007/090809 y WO 2007/118841, por ejemplo, se divulgan procedimientos típicos.

25

El uso de temperaturas y presiones elevadas no solamente incrementa el coste del procedimiento, sino también significa que el escalamiento a un nivel industrial plantea muchos retos. Aparatos adecuados para resistir las condiciones severas de la reacción frecuentemente son sólo compatibles con síntesis por lotes a pequeña escala, en vez de los procedimientos continuos favorecidos para producción a larga escala. Emplear altas presiones también lleva consigo preocupaciones sobre seguridad, particularmente cuando se combinan con el uso de líquidos corrosivos. Además, el uso de disolventes orgánicos en calidad de medios de reacción es indeseable puesto que tales disolventes son perjudiciales para el ambiente y son caros.

30

Puesto que en los MOFs se emplean cada vez más en calidad de alternativa para zeolitas, por ejemplo, existe una necesidad para el desarrollo de nuevos procedimientos para su producción que sean aplicables al uso a escala industrial. El reemplazo del disolvente orgánico con un medio acuoso se reporta, por ejemplo, en la publicación US 7411081 y la publicación US 8524932. Estos procedimientos rutinariamente incluyen el uso de una base o requieren un medio de reacción alcalino.

40

Más aún, las condiciones de reacción que son adecuadas para la producción de determinados MOFs pueden no ser transferibles a otras donde se usan diferentes metales. Por ejemplo, se encontró que las condiciones que son óptimas para la producción de MOFs que contienen metales de grupos principales, del segundo o tercer grupo, de la tabla periódica (por ejemplo, magnesio o aluminio) frecuentemente no son apropiadas para la preparación de armazones análogos donde se usa un metal de transición.

45

La presente invención está dirigida específicamente a Zr-MOFs. Un procedimiento de base acuosa para producir una Zr-MOF es reportado por Yang et al en *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 10316-10320. Este procedimiento incluye una síntesis de dos etapas. El producto se obtiene en forma de gel que, para ser aislado, tiene que lavarse y recristalizarse. Esto se suma a los costes y al tiempo asignado del procedimiento, haciéndolo inadecuado para usar a una escala industrial más grande. La preparación de MOFs alifáticos de zirconio se divulga por parte de Helge Reinsch et al. en *CrystEngComm*, 2015, 17, 331-337.

50

55

Por lo tanto, se mantiene la necesidad de desarrollar nuevos procedimientos para la producción de Zr-MOFs que sean adecuados para usar a una escala industrial. El procedimiento idealmente debe ser uno que sea "verde" y, por lo tanto, considerado ecológico (amigable con el ambiente). También sería ventajoso tener un procedimiento que pueda llevarse a cabo de manera rápida y barata y el cual ofrezca mejoras en términos de complejidad sobre aquellos procedimientos ya conocidos en la técnica. En particular, se desea un procedimiento que incluye menos etapas. Es particularmente atractivo un procedimiento que impide problemas de corrosión potenciales, tales como la producción de ácido clorhídrico (HCl) en calidad de subproducto. También sería ventajoso un procedimiento susceptible de usar en métodos de producción continua. Idealmente, se desarrollaría un procedimiento que ofrece mejora en más de uno de los aspectos anteriores.

60

65

Los presentes inventores han encontrado sorprendentemente que pueden prepararse Zr-MOFs en un procedimiento directo que utiliza un disolvente acuoso, el cual evita la necesidad de altas temperaturas y presiones. En particular, la combinación específica de iones de zirconio con iones de sulfato en la mezcla de reacción conduce de manera inesperada a un procedimiento que es aplicable para usar a escala industrial y ofrece una ruta ambientalmente amigable y barata a estos materiales valiosos.

Resumen de la invención

Por lo tanto, en un primer aspecto, la invención proporciona un proceso para preparar un armazón organometálico a base de zirconio (Zr-MOF), el cual comprende las etapas de:

(i) preparar una mezcla de reacción que comprende iones de zirconio y al menos un compuesto conector orgánico en un disolvente acuoso; y

(ii) calentar la mezcla de reacción de la etapa (i) durante un período de tiempo de al menos 20 minutos a no más de 10 horas; en donde el al menos un compuesto conector orgánico es un compuesto alifático insaturado o un compuesto aromático.

En otro aspecto se divulga un armazón organometálico a base de zirconio (Zr-MOF) producido o capaz de formarse mediante los procedimientos tal como han sido descritos aquí.

Descripción detallada

La presente invención describe un procedimiento para la preparación de un armazón organometálico a base de zirconio (Zr-MOF). El procedimiento incluye preparar una mezcla de reacción que comprende iones de zirconio, iones de sulfato y al menos un compuesto conector orgánico en un disolvente acuoso y calentar la mezcla de reacción. El procedimiento incluye normalmente a continuación aislar el Zr-MOF.

Zr-MOF

Tal como se usa aquí, el término "Zr-MOF" está destinado a cubrir cualquier armazón organometálico (MOF) que comprenda al menos un ion de metal zirconio. Los Zr-MOFs de la invención tienen "piedras angulares" que son grupos inorgánicos de zirconio. Los grupos inorgánicos de zirconio típicos incluyen iones de zirconio conectados por puentes de oxígeno o grupos hidroxilo. Estos grupos inorgánicos se coordinan además con al menos un compuesto conector orgánico. En algunos casos, los grupos inorgánicos puede conectarse, además, con especies de moduladores que no forman puente, reactivos formadores de complejos o ligandos (por ejemplo, sulfatos o carboxilatos tales como formiato, benzoato o acetato) y/o moléculas de disolvente. La unidad de óxido de zirconio habitualmente se basa en un octaedro idealizado de iones de Zr que se encuentran unidos por un puente μ -3 con iones O^{2-} y/o OH^- por medio de las caras del octaedro y saturados, además, por fracciones de coordinación que contienen átomos de O tales como los grupos carboxilato. Se considera que el grupo de óxido de Zr idealizado es grupo Zr_6O_{32} que comprende entre 6 y 12 (de preferencia, tan cerca como sea posible a 12) grupos carboxilato. Sin embargo, en la práctica, existe un grado de flexibilidad en la estructura del grupo. El grupo puede representarse por medio de la fórmula $Zr_6O_x(OH)_{8-x}$ en donde x se encuentran el intervalo de 0 a 8. Por ejemplo, el grupo puede estar representado por la fórmula $Zr_6(O)_4(OH)_4$,

En la técnica son bien conocidos los Zr-MOFs y cubren estructuras en las cuales la piedra angular de zirconio se enlaza con un compuesto conector orgánico al menos bidentado para formar una red coordinada. Las estructuras pueden ser mono-, bi- o tridimensionales. El Zr-MOF habitualmente comprende poros que se encuentran presentes en los vacíos entre la red coordinada de iones de zirconio y los compuestos conectores orgánicos. Los poros son normalmente microporos que tienen un diámetro de 2 nm o menos, o mesoporos que tienen un diámetro de 2 a 50 nm.

Si bien no está afuera de los límites de la presente invención que el Zr-MOF comprenda iones metálicos adicionales distintas de zirconio, tales como hafnio, titanio o cerio, zirconio puede ser el único ion metálico presente. Si se encuentran presentes iones metálicos adicionales, estos pueden estar presentes en una cantidad hasta de 50% en peso en relación con la cantidad total de iones metales; preferiblemente hasta 25% en peso, más preferiblemente hasta 10% en peso, por ejemplo, hasta 5% en peso.

Los Zr-MOFs de la invención de manera particularmente preferible tienen piedras angulares que tienen al menos 12 sitios de coordinación para los conectores orgánicos, por ejemplo, 12-36, de modo especialmente preferible al menos 14, 16 o 18, del modo más especial 24. De esta manera, al menos 6, más preferiblemente al menos 8, especialmente al menos 12 grupos ligandos bidentados de los conectores orgánicos pueden enlazarse a la piedra angular.

En todas las formas de realización, el área de superficie del Zr-MOF es preferiblemente de al menos 400 m^2/g , más preferiblemente de al menos 500 m^2/g , especialmente de al menos 700 m^2/g , tal como al menos 1020 m^2/g , por ejemplo, al menos 1050 m^2/g , por ejemplo, al menos 1200 m^2/g . El área de la superficie puede ser de hasta 10000

m²/g, especialmente hasta 5000 m²/g. Se entenderá que cuando se usan compuestos conectores orgánicos funcionalizados, la presencia de grupos adicionales, y frecuentemente voluminosos, pueden afectar (es decir, reducir) el área superficial del Zr-MOF.

5 Además de las "piedras angulares" de zirconio inorgánicas, los Zr-MOFs de la invención comprenden al menos un compuesto conector orgánico. El compuesto conector orgánico es al menos bidentado, es decir que tiene al menos dos grupos funcionales capaces de coordinar con las piedras angulares de zirconio. El compuesto conector orgánico también puede ser tridentado (es decir que contiene tres grupos funcionales) o tetradentado (es decir, que contiene cuatro grupos funcionales).

10 El Zr-MOF puede tener una relación de ion de metal Zr a molécula conectora orgánica desde 1:0.45 a 1:0.55, especialmente 1:0.49 a 1:0.51, particularmente 1:0.5. Otras relaciones preferidas de ion de metal Zr a molécula conectora orgánica son 0.5:1, 1:1, 3:1 y 1:3, especialmente 1:1.

15 Los compuestos conectores orgánicos de los Zr-MOFs de la invención pueden ser cualquier molécula conectora orgánica o combinación de moléculas capaces de enlazarse al menos dos piedras angulares inorgánicas y que comprenden una fracción orgánica. Por fracción "orgánica" queremos decir un grupo a base de carbono que comprende al menos un enlace C-H y el cual puede comprender opcionalmente uno o más heteroátomos tales como N, O, S, B, P, Si. Normalmente, la fracción orgánica contendrá 1 a 50 átomos de carbono.

20 El compuesto conector orgánico es un compuesto alifático insaturado o un compuesto aromático. Es generalmente un compuesto con al menos dos grupos que se enlazan a la piedra angular, por ejemplo, carboxilatos, opcionalmente con grupos funcionales extra que no se enlazan a las piedras angulares, pero pueden enlazar iones metálicos sobre otros materiales que se desea cargar sobre el MOF. La introducción de tales funcionalidades extra es conocida en la técnica y se describe, por ejemplo, por parte de Campbell en JACS 82:3126-3128 (1960).

25 El compuesto conector orgánico puede encontrarse en forma del compuesto mismo o de una sal del mismo, por ejemplo, una sal disódica de 1,4-bencenodicarboxilato o una sal monosódica de 2-sulfotereftalato.

30 El compuesto conector orgánico es preferiblemente hidrosoluble. Por hidrosoluble queremos decir que preferiblemente tiene una solubilidad en agua que es suficientemente alta para permitir la formación de una solución homogénea en agua. La solubilidad del compuesto conector orgánico en agua puede ser de al menos 1 g/L a temperatura y presión ambientes (RTP, por sus siglas en inglés), preferiblemente de al menos 2 g/L, más preferiblemente de al menos 5 g/L.

35 El compuesto conector orgánico comprende al menos dos grupos funcionales capaces de enlazarse a la piedra angular inorgánica. Por "enlazarse" queremos decir unirse a la piedra angular inorgánica por donación de electrones (por ejemplo, un par de electrones) del conector a la piedra angular. Preferiblemente, el conector comprende dos, tres o cuatro grupos funcionales capaces de tal enlazamiento.

40 Normalmente, el conector orgánico comprende al menos dos grupos funcionales seleccionados del grupo de carboxilato (COOH), amina (NH₂), nitro (NO₂), anhídrido e hidroxilo (OH) o una mezcla de los mismos. En una forma preferible de realización, el conector comprende dos, tres o cuatro de carboxilato o dianhídrido, de la manera más preferible grupos carboxilato.

45 El compuesto conector orgánico es un compuesto alifático insaturado o un compuesto aromático. De manera alternativa, el compuesto conector orgánico puede contener fracciones tanto aromáticas, como alifáticas.

50 En una forma de realización, el compuesto conector orgánico puede comprender grupo alquilo de C₁₋₂₀, lineal o ramificado o un grupo cicloalquilo de C₃₋₁₂. El término "alquilo" está destinado a cubrir grupos alquilo lineales o ramificados, tales como todos los isómeros de propilo, butilo, pentilo y hexilo. En todas las formas de realización, el grupo alquilo es preferiblemente lineal. Grupos cicloalquilo particularmente preferidos incluyen ciclopentilo y ciclohexilo.

55 En una forma de realización particularmente preferida, el compuesto conector orgánico comprende una fracción aromática. La fracción aromática puede tener o más anillos aromáticos, por ejemplo, dos, tres, cuatro o cinco anillos, y los anillos son capaces de estar presente por separado uno de otro y/o al menos dos anillos son capaces de estar presentes en forma condensada. La fracción aromática de modo particularmente preferible tiene uno, dos o tres anillos, y particularmente se prefieren uno o dos anillos, un anillo es lo más preferible. Cada anillo de dicha fracción puede comprender independientemente al menos un heteroátomo, tal como N, O, S, B, P, Si, preferiblemente N, O y/o S.

60 La fracción aromática preferiblemente comprende uno o dos anillos aromáticos de C₆, y los dos anillos se encuentran presentes ya sea por separado o en forma condensada. Fracciones aromáticas particularmente preferidas son benceno, naftaleno, bifenilo, bipyridilo y piridilo, especialmente benceno.

65 Ejemplos de compuestos conectores orgánicos adecuados incluyen ácido oxálico, ácido etiloxálico, ácido fumárico, ácido 1,3,5-benceno tribenzoico (BTB), ácido benceno tribifenílico (BBC), 5,15-bis (4-carboxifenil) zinc (II) porfirina

(BCPP), ácido 1,4-benceno dicarboxílico (BDC), ácido 2-amino-1,4-benceno dicarboxílico (R3-BDC o H2N BDC), ácido 1,2,4,5-benceno tetracarboxílico, ácido 2-nitro-1,4-benceno dicarboxílico, ácido 1,1'-azo-difenil 4,4'-dicarboxílico, ácido ciclobutil-1,4-benceno dicarboxílico (R6-BDC), ácido 1,2,4-benceno tricarboxílico, ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico (NDC), ácido 1,1'-bifenil 4,4'-dicarboxílico (BPDC), ácido 2,2'-bipiridil-5,5'-dicarboxílico, ácido adamantano tetracarboxílico (ATC), ácido adamantano dibenzoico (ADB), ácido adamantano tetracarboxílico (ATC), ácido dihidroxitereftálico (DHBDC), ácido bifeniltetracarboxílico (BPTC), ácido tetrahidropireno 2,7-dicarboxílico (HPDC), ácido pireno 2,7-dicarboxílico (PDC), ácido pirazina dicarboxílico, ácido acetileno dicarboxílico (ADC), ácido alcanfor dicarboxílico, ácido fumárico, ácido benceno tetracarboxílico, 1,4-bis(4-carboxifenil)butadiina, ácido nicotínico y ácido terfenil dicarboxílico (TPDC). También pueden usarse otros ácidos, aparte de los ácidos carboxílicos, por ejemplo, ácidos borónicos. También pueden usarse anhídridos.

En una forma particularmente preferida de realización, el compuesto conector orgánico se selecciona del grupo que consiste en ácido 1,4-benceno dicarboxílico (BDC), ácido 2-amino-1,4-benceno dicarboxílico, ácido 1,2,4-benceno tricarboxílico, ácido 1,2,4,5-benceno tetracarboxílico y ácido 2-nitro-1,4-benceno dicarboxílico o mezclas de los mismos.

Puede usarse una mezcla de dos o más de los conectores antes mencionados. Sin embargo, es preferible si se usa sólo tipo de conector.

El Zr-MOF es preferiblemente del tipo UiO-66. Zr-MOFs del tipo UiO-66 cubren estructuras en las cuales los grupos inorgánicos de zirconio son $Zr_6(O)_4(OH)_4$ y el compuesto conector orgánico es ácido 1,4-benceno dicarboxílico un derivado del mismo. Derivados de ácido 1,4-benceno dicarboxílico usados en Zr-MOFs de tipo UiO-66 incluyen ácido 2-amino-1,4-benceno dicarboxílico, ácido 2-nitro-1,4-benceno dicarboxílico, ácido 1,2,4-benceno tricarboxílico y ácido 1,2,4,5-benceno tetracarboxílico.

Cuando el conector es ácido 1,4-benceno dicarboxílico, el MOF resultante puede denominarse UiO-66(Zr). Cuando el conector es ácido 2-amino-1,4-benceno dicarboxílico, el MOF resultante puede denominarse UiO-66(Zr)-NH₂. Cuando el conector es ácido 1,2,4-benceno tricarboxílico, el MOF resultante puede denominarse UiO-66(Zr)-COOH. Cuando el conector es ácido 1,2,4,5-benceno tetracarboxílico, el MOF resultante puede denominarse UiO-66(Zr)-2COOH.

Puede usarse una mezcla de conectores para introducir uno o más grupos funcionales dentro del espacio del poro, por ejemplo, usando ácido aminobenzoico para proporcionar grupos de amina libres o usando un conector más corto, tal como ácido oxálico. Esta introducción de conectores funcionalizados se facilita teniendo un Zr-MOF con piedras angulares inorgánicas que tengan un número alto de sitios de coordinación. Cuando el número de estos sitios de coordinación excede el número requerido para formar la estructura de MOF 3D estable, puede efectuarse la funcionalización de los conectores orgánicos, por ejemplo, para portar sitios catalíticos sin debilitar seriamente la estructura del MOF.

"MOF funcionalizado" significa un MOF en donde uno o más de los átomos de la columna vertebral de los conectores orgánicos porta un grupo funcional colgante o el mismo forma un grupo funcional. Los grupos funcionales son normalmente grupos capaces de reaccionar impuestos que entran en el MOF o que actúan como sitios catalíticos para reacción de compuestos que entran en el MOF. Grupos funcionales adecuados serán obvios para una persona versada en la materia y las formas preferidas de realización de la invención incluyen grupos amino, nitro, tiol, oxiácido, halo (por ejemplo, cloro, bromo, fluoro) y ciano o grupos heterocíclicos (por ejemplo, piridina), cada uno opcionalmente enlazado por un grupo conector tal como carbonilo. El grupo funcional también puede ser un ácido que contiene fósforo o azufre.

Un grupo funcional particularmente preferido es halógeno, del modo más preferible un grupo fluoro.

Preferiblemente, el Zr-MOF funcionalizado tiene un área superficial de al menos 400 m²/g, más preferiblemente al menos 500 m²/g, especialmente al menos 700 m²/g, tal como al menos 1020 m²/g.

Procedimiento

El procedimiento de la invención comprende al menos las etapas de:

(i) preparar una mezcla de reacción que comprende iones de zirconio, iones sulfato y al menos un compuesto conector orgánico en un disolvente acuoso; y

(ii) calentar la mezcla de reacción de la etapa (i).

El compuesto conector orgánico puede ser cualquier conector orgánico tal como se ha definido anteriormente. Se entenderá que el conector orgánico descrito en el contexto del Zr-MOF producido mediante los procedimientos de la invención es el mismo conector orgánico que se usa como material inicial en la etapa (i) del procedimiento de la invención; sin embargo, una vez enlazado a la piedra angular inorgánica, el conector orgánico será desprotonizado.

Por lo tanto, todas las formas preferidas de realización definidas antes que se refieren al conector orgánico en el contexto del Zr-MOF aplican de manera equivalente a este compuesto en calidad de material inicial

Los iones de zirconio estarán típicamente en el estado de oxidación +4, es decir iones Zr^{4+} .

Los iones de zirconio pueden proporcionarse de cualquier manera convencional y, por lo tanto, puede usarse cualquier fuente convencional de iones de zirconio. Sin embargo, los iones de zirconio se proporcionarán normalmente en la forma de al menos una sal de zirconio. Puede usarse cualquier sal de zirconio. Sales de zirconio típicas incluyen acetato de zirconio, acrilato de zirconio, carboxilato de zirconio, sulfato de zirconio, hidróxido de zirconio, nitrato de zirconio, oxinitrato de zirconio, óxido de zirconio, oxiclورو de zirconio y cloruro de zirconio, o mezclas de las mismas.

Cuando se usa una sal de zirconio, habitualmente las sales hidrosolubles, es decir que tiene preferiblemente una solubilidad de al menos 1 g/L a temperatura y presión ambientales (RTP), preferiblemente de al menos 2 g/L, más preferiblemente de al menos 5 g/L.

En una forma preferible de realización, la sal de zirconio se selecciona del grupo que consiste en hidróxido, sulfato o mezclas de los mismos. Si bien el uso de una mezcla de dos a sales diferentes se encuentra comprendido por la invención, es preferible si se usa una sal. Del modo más preferible, la sal es hidróxido de zirconio (por ejemplo, $Zr(OH)_4$) o sulfato de zirconio (por ejemplo, $Zr(SO_4)_2$ o $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$), especialmente sulfato de zirconio.

El uso de sales de zirconio, tales como sulfato e hidróxido, tiene ventajas de costes debido a que estos materiales iniciales pueden obtenerse de modo relativamente barato. Más aún, estas sales preferibles son más seguras de manejar que ciertas otras sales comunes sin a la producción de ácido clorhídrico altamente corrosivo en calidad de subproducto.

Los iones de sulfato pueden proporcionarse de cualquier manera convencional y, por lo tanto, puede usarse cualquier fuente convencional de iones sulfato, normalmente ácido sulfúrico o al menos una sal sulfato.

En una forma de realización, los iones sulfato se proporcionan en la forma de ácido sulfúrico (H_2SO_4). En otra forma de realización, los iones sulfato se proporcionan en forma de al menos una sal sulfato, tal como sulfato de zirconio (por ejemplo, $Zr(SO_4)_2$ o $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$), sulfato de cerio (IV) sulfato de hafnio, preferiblemente sulfato de zirconio.

En otra forma más de realización, los iones sulfato se proporcionan en la forma de una mezcla de ácido sulfúrico y al menos una sal sulfato, tal como una mezcla de ácido sulfúrico y sulfato de zirconio (por ejemplo, $Zr(SO_4)_2$ o $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$).

En una forma particularmente preferida de realización, los iones de zirconio y los iones sulfato se proporcionan de la misma fuente, es decir de sulfato de zirconio (por ejemplo, $Zr(SO_4)_2$ o $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$).

En otra forma preferida de realización, los iones de zirconio se proporcionan en la forma de hidróxido de zirconio ($Zr(OH)_4$) y los iones sulfato se proporcionan en la forma de ácido sulfúrico (H_2SO_4).

Los iones de zirconio, iones sulfato y al menos un conector orgánico se mezclan en un disolvente acuoso, es decir que comprende agua. En una forma de realización, el disolvente acuoso consiste en agua. El pH del disolvente acuoso es preferiblemente ácido, es decir que tiene un pH inferior a 7, más preferiblemente un pH de 0-5, tal como pH 0-3.

La mezcla de reacción preparada en la etapa (i) de los procedimientos de la invención se prepara normalmente mezclando los diversos componentes conjuntamente en el disolvente acuoso. El mezclado puede llevarse a cabo por medio de cualquier procedimiento conocido en la técnica, por ejemplo, agitación mecánica. El mezclado se lleva a cabo preferiblemente a temperatura ambiente, es decir a 18 a 30 °C. Habitualmente, la etapa (i) se lleva a cabo a, o alrededor de, la presión atmosférica, es decir a 0.5 a 2 bares, especialmente 1 bar.

En la etapa (ii) del procedimiento, la mezcla de reacción preparada en la etapa (i) se calienta durante un período de tiempo de al menos 20 minutos a no más de 10 horas; en este caso, el al menos un compuesto conector orgánico es un compuesto alifático insaturado o un compuesto aromático. El calentamiento se lleva a cabo habitualmente a una temperatura a la cual hierve la mezcla de reacción. De modo preferible, se incrementa la temperatura a 50 - 120 °C, de modo más preferible 60 - 110 °C, tal como 80-100 °C, por ejemplo, 95 °C. Habitualmente, la etapa (ii) se lleva a cabo a, o alrededor de, la presión atmosférica, es decir a 0.5 a 2 bares, especialmente 1 bar.

La etapa (ii) generalmente se lleva a cabo calentando la mezcla de reacción de la etapa (i) bajo reflujo a la temperatura y durante los períodos de tiempo tal como se han definido anteriormente. La persona versada apreciará que calentar bajo reflujo es un procedimiento rutinario con el cual estaría familiarizada cualquier persona que trabaje en el campo de la invención.

El procedimiento de calentar puede ser mediante cualquier método conocido en la técnica, tal como calentamiento en un horno convencional, un horno microondas o calentamiento en un baño de aceite.

Las condiciones de reacción suaves que se usan en el procedimiento de la invención ofrece numerosas ventajas sobre aquellas de procedimientos anteriores en los cuales se usaron disolventes orgánicos como medio de reacción. Los procedimientos pueden llevarse a cabo en recipientes abiertos sin la necesidad de altas presiones, temperaturas o tiempos de reacción altos. Los procedimientos pueden llevarse a cabo en recipientes abiertos sin la necesidad de altas presiones, temperaturas o tiempos de reacción altos. Esto ofrece mejoras en términos de costes, seguridad e idoneidad para escalamiento industrial.

Además, sorprendentemente se ha encontrado que la combinación específica de iones de zirconio y iones sulfato en la mezcla de reacción permiten la formación directa del Zr-MOF fácil de manejar. Por lo tanto, el procedimiento de preparación puede tener lugar en tiempos asignados significativamente más cortos en comparación con los procedimientos de la técnica anterior.

La relación molar entre el total de iones de zirconio y el total del o de los compuestos conectores orgánicos presentes en la mezcla de reacción preparada en la etapa (i) es normalmente de 1:1; sin embargo, en algunas formas de realización puede usarse un exceso del compuesto del conector orgánico. Por lo tanto, en algunas formas de realización, la relación molar entre el total de iones de zirconio y el total del (de los) compuesto(s) conector(es) orgánico(s) en la mezcla de reacción se encuentra el intervalo de 1:1 a 1:5, tal como 1:4.

Se apreciará que el producto de Zr-MOF se forma durante la etapa (ii) del procedimiento.

Los procedimientos de la invención habitualmente comprenden otra etapa (iii): aislar el Zr-MOF.

De modo ventajoso, el Zr-MOF habitualmente se forma como un producto cristalino que puede aislarse rápida y simplemente mediante procedimientos tales como filtración o centrifugación. Esto ofrece una mejora sobre algunos procedimientos de la técnica anterior que producen un producto amorfo o similar al gel, el cual tiene que recristalizarse adicionalmente antes de poder aislarse. Por lo tanto, los procedimientos de la presente invención preferiblemente eliminan la necesidad de estas etapas adicionales.

La etapa de aislamiento (iii) se lleva a cabo normalmente mediante filtración, pero el aislamiento también puede realizarse por medio de procedimientos tales como centrifugación, separaciones de sólido-líquido o extracción. Después del aislamiento, el Zr-MOF se obtiene preferiblemente en forma de un polvo cristalino fino que tiene un tamaño de cristal de 0.1 a 100 μm , tal como 10 a 50 μm .

Además de las etapas (i), (ii) y (iii), los procedimientos de la invención pueden comprender etapas adicionales tales como secamiento y/o enfriamiento normalmente habrá una etapa de enfriamiento entre las etapas (ii) y (iii). El enfriamiento habitualmente incluye llevar la temperatura de la mezcla de reacción de vuelta a la temperatura ambiente, es decir a 18-30 $^{\circ}\text{C}$.

En todas las formas de realización de la invención se prefiere que el procedimiento se lleve a cabo en ausencia de una base.

En otra forma de realización se divulga un armazón organometálico a base de zirconio (Zr-MOF) producido o capaz de formarse mediante los procedimientos tal como se han descrito aquí.

Aplicaciones

El Zr-MOF producido, o capaz de formarse, mediante los procedimientos de la presente invención puede emplearse en cualquier aplicación conocida para tales materiales. Por lo tanto, las aplicaciones incluyen, pero no se restringen a, materiales de electrodo, reservorios de medicamentos, materiales catalizadores, adsorbentes y medio de enfriamiento.

Figuras

Figura 1: patrón de difracción de rayos X de polvo con $\text{CuK}\alpha_1$ para UiO-66(Zr)-COOH producido mediante procedimiento de la invención, el cual identifica claramente como análogo de la estructura de UiO-66(Zr).

Figura 2: curvas de TG/DSC para UiO-66(Zr)-COOH producido por medio del procedimiento de la invención, lo cual muestra la pérdida de peso (línea sólida) y energía conectada a la combustión del material (línea discontinua) después de calentar bajo un flujo de nitrógeno. Esto ilustra la estabilidad térmica alta del material obtenido de ~ 300 $^{\circ}\text{C}$.

Figura 3: isotermas de adsorción medidas con N_2 sobre UiO-66-COOH a 77 K producido mediante el procedimiento de la invención. La forma de la isoterma demuestra claramente la naturaleza microporosa de los productos. Los símbolos rellenos muestran la adsorción, los símbolos vacíos muestran la rama de desorción de la isoterma.

Figura 4: patrón de difracción de rayos X de polvo con $\text{CuK}\alpha_1$ para UiO-66(Zr)-COOH producido mediante el procedimiento de la invención después de activación térmica y medición de adsorción física. Los datos muestran claramente la retención de la estructura de UiO-66(Zr) después del tratamiento térmico y la medición de adsorción.

5 Figura 5: espectro DRIFT de UiO-66(Zr)-COOH producido mediante el procedimiento de la invención.

Ejemplos

Técnicas

10 Medición de área superficial

El área de superficie específica fue determinada por medio de adsorción física de N_2 medida en un miniaparato de Belsorp a 77 K. Antes de la medición se activó la muestra a 373 K al vacío durante 3 horas para retirar las moléculas de agua ocluidas. El área de superficie se calculó mediante el método de BET (DIN 66131) y el método de Langmuir (DIN 66135).

Cristalografía de rayos X

20 La estructura de cristal se investigó por medio de difracción de rayos X de polvo en condiciones ambientales en una geometría de Bragg-Brentano, utilizando radiación de $\text{Cu-K}\alpha_1$ -radiation.

Estabilidad

25 La estabilidad térmica se investigó por medio de termogravimetría acoplada con calorimetría de barrido diferencial. Por lo tanto, la muestra se calentó con una velocidad de 1 K/min bajo un flujo de gas nitrógeno, monitoreando constantemente la pérdida de peso y el calor resultante de combustión.

Espectroscopía IR

30 Se registraron espectros de transformada de Fourier de infrarrojo de reflectancia difusa (DRIFT) in-situ sobre KBr mezclado con UiO-66(Zr)-COOH preparados mediante el procedimiento de la invención. Los espectros fueron registrados a una resolución de 2 cm^{-1} sobre un espectro fotómetro Bruker Vertex 70 equipado con detector DTGS (sulfato de triglicina deuterizado).

Síntesis

40 Síntesis en un horno microondas. Los materiales iniciales, ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico (3.36 g) y $\text{Zr(SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1.42 g), se mezclan en 20 mL de agua en un vial para microondas equipado con una barra de agitación magnética. La mezcla se calienta a $95\text{ }^\circ\text{C}$ agitando durante 60 minutos. Después de enfriar a temperatura ambiente mediante aire comprimido se separa el sólido blanco resultante mediante filtración, se lava con 20 mL de agua y se seca durante 12 h a $90\text{ }^\circ\text{C}$ para dar un rendimiento de 1.0 g de UiO-66(Zr)-COOH .

45 Síntesis en un horno convencional. Los materiales iniciales, ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico (6.72 g) y $\text{Zr(SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (5.68 g), se mezclan en 40 mL de agua en una autoclave de acero recubierta con teflón, equipada con una barra de agitación magnética la mezcla se calienta a $95\text{ }^\circ\text{C}$ mientras se agita durante 60 minutos en un horno. Después de enfriar a temperatura ambiente, el sólido blanco resultante se separa mediante filtración, se lava con 40 mL de agua y se seca durante 12 horas a $90\text{ }^\circ\text{C}$ para dar un rendimiento de 2.3 g de UiO-66(Zr)-COOH .

50 Síntesis en una botella tapada. Los materiales iniciales ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico (4.2 g) y $\text{Zr(SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3.55 g) se mezclan en 25 mL de agua en una botella de vidrio Pyrex con tapa de rosca, equipada con una barra de agitación magnética. La mezcla se calienta a $95\text{ }^\circ\text{C}$ agitando durante 60 minutos en un baño de aceite. Después de enfriar a temperatura ambiente, el sólido blanco resultante se separa por medio de filtración, se lava con 25 mL de agua y se seca durante 12 h a $90\text{ }^\circ\text{C}$ para dar un rendimiento de 1.45 g de UiO-66(Zr)-COOH .

55 Síntesis en un matraz de fondo redondo. En un matraz de fondo redondo (50 ml de volumen) con un condensador de reflujo, 1g de $\text{Zr(SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se disolvió en 14 mL de agua mientras se agitaba. Una vez se obtuvo la solución transparente, se adicionaron 2.67 g de ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico con agitación. Esta mezcla de reacción se colocó en un baño de aceite que fue ajustado a $98\text{ }^\circ\text{C}$ y siguió agitándose durante 90 minutos. El sólido blanco resultante se separó mediante filtración, se lavó con agua y acetona al aire para dar un rendimiento de 1.09 g of UiO-66(Zr)-COOH . Los datos ejemplares mostrados en las Figuras 1-4 se midieron en una muestra obtenida de esta manera. Los patrones de PXRD demostraron sin ambigüedades la estructura del armazón UiO-66 . La estabilidad térmica es de $\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ bajo nitrógeno. El área superficial específica aparente según el método de BET es de $797\text{ m}^2/\text{g}$, aplicando el método de Langmuir el área superficial específica es de $914\text{ m}^2/\text{g}$.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para preparar un armazón organometálico a base de zirconio (Zr-MOF), en donde dicho Zr-MOF comprende poros, el cual comprende las etapas de:
- (i) preparar una mezcla de reacción que comprende iones de zirconio, iones sulfato y al menos un compuesto conector orgánico en un disolvente acuoso;
- 10 y
- (ii) calentar la mezcla de reacción de la etapa (i) durante un período de tiempo de al menos 20 minutos a no más de 10 horas;
- 15 en donde el al menos un compuesto conector orgánico es un compuesto alifático insaturado o un compuesto aromático.
2. Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 1, el cual comprende, además, la etapa (iii) de aislar el Zr-MOF, en donde la etapa (iii) se lleva a cabo preferiblemente mediante filtración.
- 20 3. Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 1 o 2, en donde los iones de zirconio se proporcionan en forma de al menos una sal de zirconio.
4. Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 3, en donde dicha(s) sal(es) de zirconio se selecciona(n) del grupo que consiste en acetato de zirconio, acrilato de zirconio, carboxilato de zirconio, sulfato de zirconio, hidróxido de zirconio, nitrato de zirconio, oxinitrato de zirconio, óxido de zirconio, oxiclورو de zirconio y cloruro de zirconio, o mezclas de los mismos.
- 25 5. Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 3 o 4, en donde dicha(s) sal(es) de zirconio se selecciona(n) del grupo que consiste en sulfato de zirconio e hidróxido de zirconio, o mezclas de los mismos.
- 30 6. Un procedimiento tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde los iones sulfato se proporcionan en forma de ácido sulfúrico o al menos una sal sulfato (por ejemplo, sulfato de zirconio).
7. Un procedimiento tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde tanto los iones de zirconio, como los de sulfato se proporcionan en forma de sulfato de zirconio.
- 35 8. Un procedimiento tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el al menos un compuesto conector orgánico comprende al menos dos grupos funcionales seleccionados del grupo que consiste en carboxilato (COOH), amina (NH₂), anhídrido e hidroxilo (OH) o una mezcla de los mismos.
- 40 9. Un procedimiento tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el al menos un compuesto conector orgánico comprende un grupo alquilo de C₁₋₂₀ lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo de C₃₋₁₂, y/o una fracción aromática, preferiblemente una fracción aromática tal como benceno, naftaleno, bifenilo, bipyridilo o piridilo.
- 45 10. Un procedimiento tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el compuesto conector orgánico se selecciona del grupo que consiste en ácido 1,4-benceno dicarboxílico (BDC), ácido 2-amino-1,4-benceno dicarboxílico, ácido 1,2,4-benceno tricarboxílico, ácido 2-nitro-1,4-benceno dicarboxílico y ácido 1,2,4,5-benceno tetracarboxílico, o mezclas de los mismos.
- 50 11. Un procedimiento tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde en la etapa (ii) del procedimiento, la mezcla de reacción de la etapa (i) se calienta a una temperatura en el intervalo de 50 - 120 °C.
- 55 12. Un procedimiento tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el disolvente acuoso consiste en agua.
13. Un procedimiento tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde el Zr-MOF se produce en forma de un polvo cristalino.

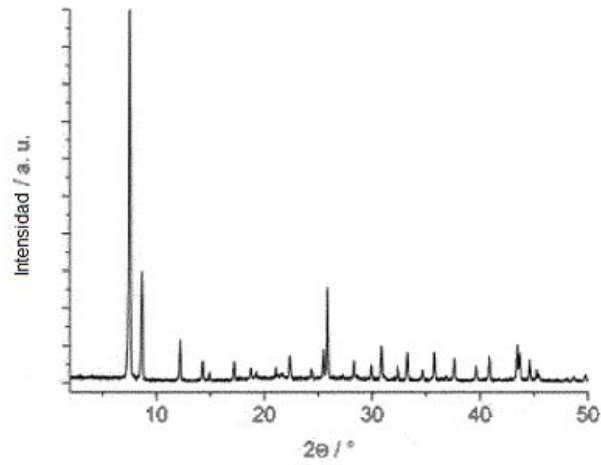


Figura 1: Patrón de difracción de rayos X en polvo con CuKα1 de UiO-66(Zr)-COO y UiO-66-2COOH producidos mediante el procedimiento de la invención

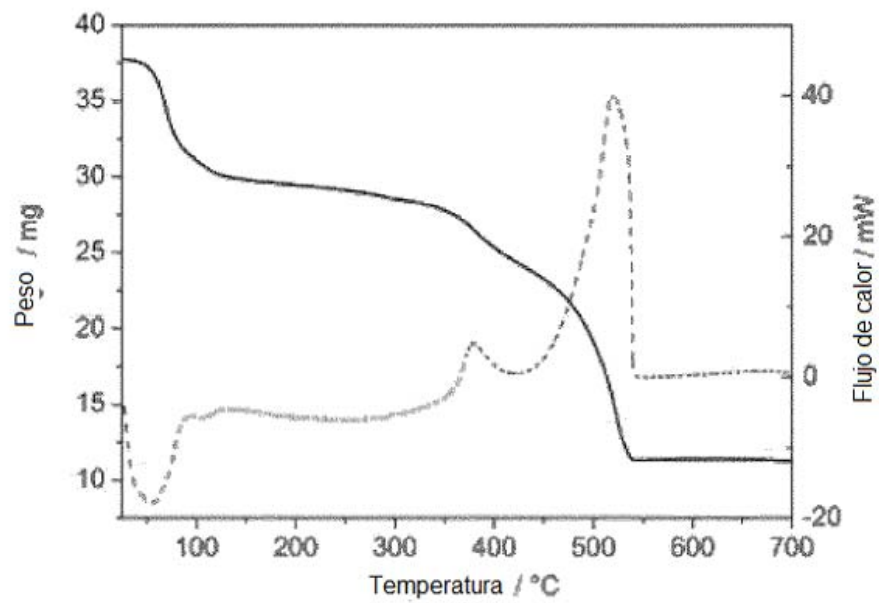


Figura 2: Curvas de TG/DSC para UiO-66(Zr)-COOH producido mediante el procedimiento de la invención, que muestran la pérdida de peso (línea sólida) y energía conectada la combustión del material (línea discontinua) después de calentar bajo un flujo de nitrógeno.

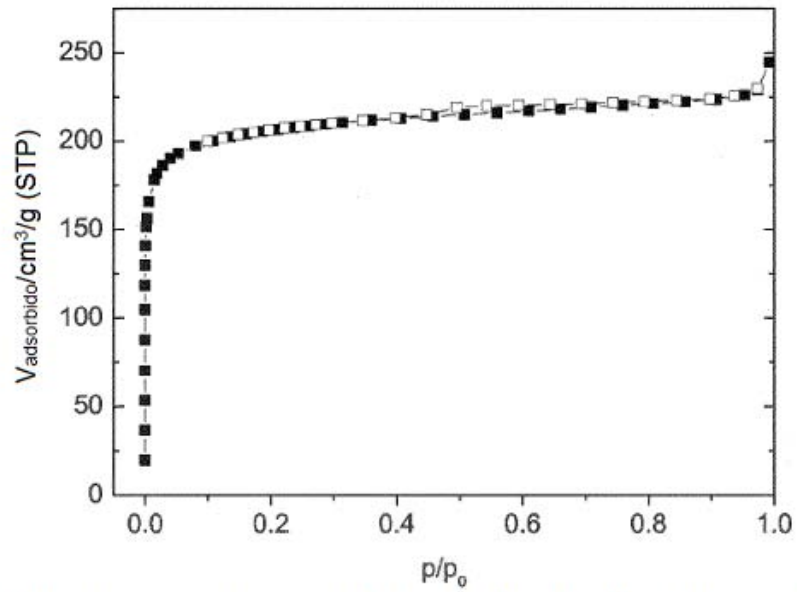


Figura 3: Isothermas de adsorción medidas con N_2 sobre UiO-66(Zr)-COOH a 77 K producido mediante el procedimiento de la invención. Los símbolos rellenos muestran la adsorción, vacíos muestran la rama de desorción de la isoterma.

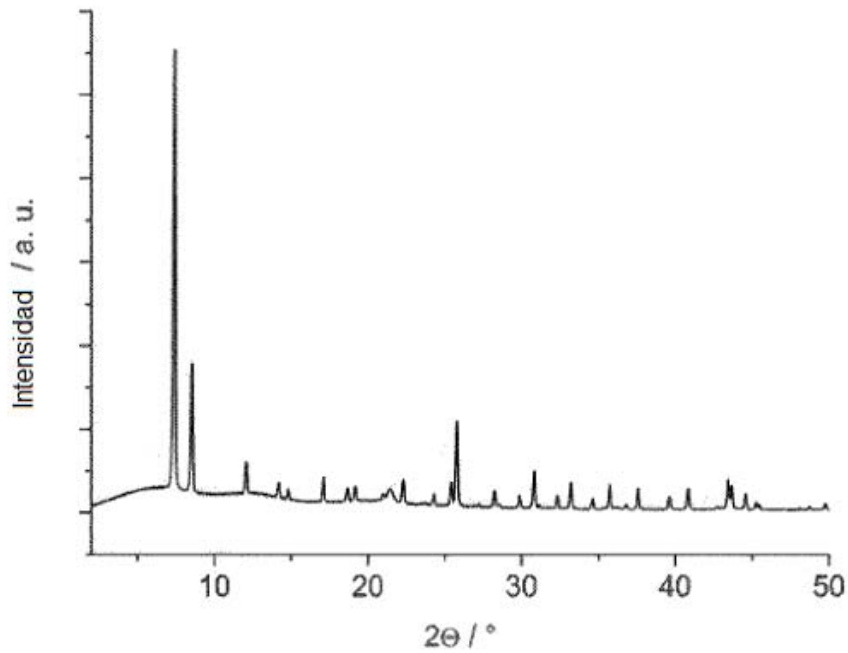


Figura 4: Patrón de difracción de rayos X de polvo con $CuK_{\alpha 1}$ de UiO-66(Zr)-COOH producido mediante el procedimiento de la invención después de la activación térmica y la medición de adsorción física.

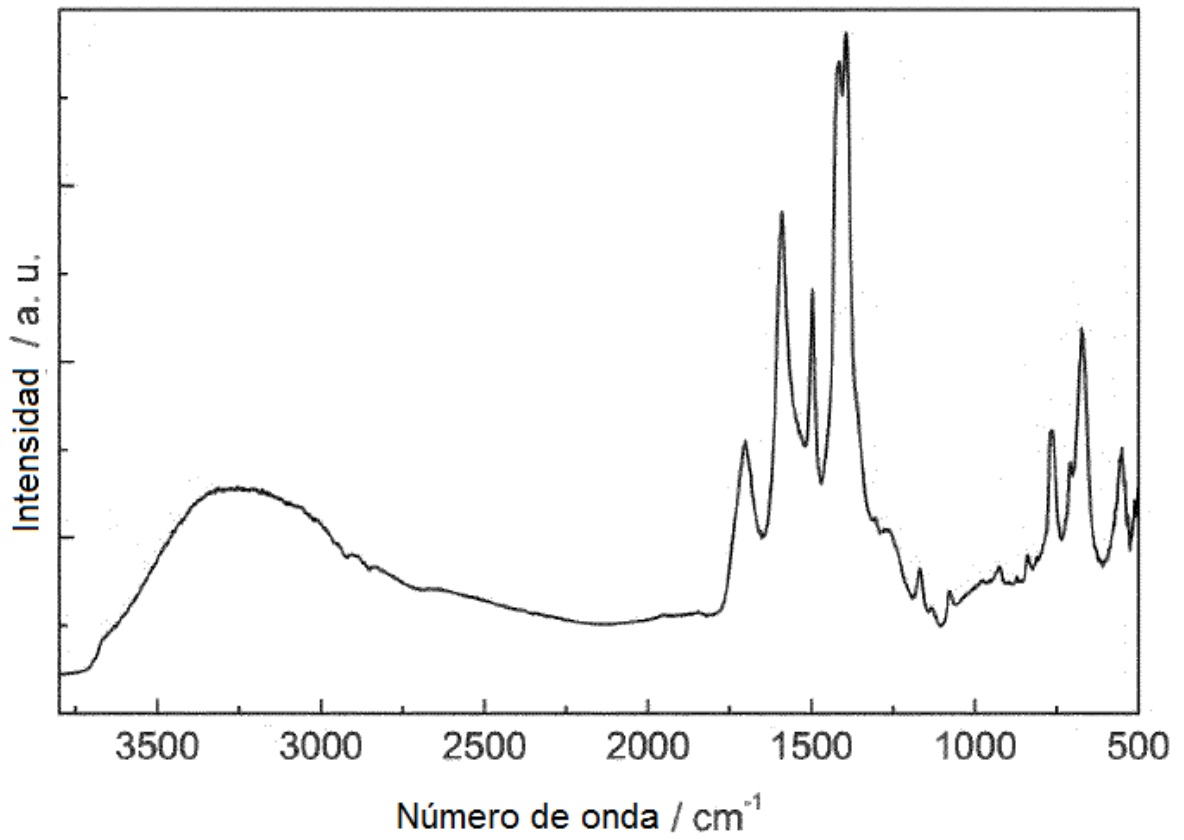


Figura 5: espectro DRIFT de UiO-66(Zr)-COOH producido mediante el procedimiento de la invención, medido mediante el método de pella de KBr.