

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 765 740**

51 Int. Cl.:

**B01J 20/22** (2006.01)

**B01J 20/28** (2006.01)

**B01J 20/30** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.11.2016 PCT/EP2016/078574**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.06.2017 WO17089410**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.11.2016 E 16800968 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2019 EP 3380226**

54 Título: **Síntesis ultrarápida de elevado rendimiento-espacio-tiempo de armazones orgánicos-metal**

30 Prioridad:

**27.11.2015 EP 15196733**

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

**10.06.2020**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Str. 38  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**BURCKHART, JULIA;  
MARX, STEFAN;  
ARNOLD, LENA;  
HOFMANN, CLAUS y  
MÜLLER, ULRICH**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 765 740 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

Síntesis ultrarápida de elevado rendimiento-espacio-tiempo de armazones orgánicos-metal

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de armazones orgánicos-metal (MOFs) en forma de un polvo homogéneo, y un procedimiento en el que el armazón orgánico-metal se moldea para dar lugar a cuerpos conformados.

Los armazones orgánicos-metal se conocen en la técnica anterior y forman una clase interesante de sustancias, que pueden ser una alternativa a las zeolitas, carbonos activados y otros materiales porosos para diversas aplicaciones.

Se han desarrollado numerosos procedimientos para la preparación de dichos armazones orgánicos-metal porosos. Típicamente, se hace reaccionar una sal metálica con al menos un compuesto orgánico bidentado, por ejemplo un ácido dicarboxílico, en un disolvente apropiado en condiciones solvotérmicas.

Normalmente los procedimientos convencionales para la preparación de armazones orgánicos-metal comprenden la etapa de mezclar los materiales de partida-fuente metálica, engarce orgánico y disolvente, precipitar el producto, filtración y lavado del material de armazón seguido de una etapa de secado y/o una etapa de tamizado o similar y posteriormente conformación opcional.

Los documentos US 2011/0105776 A1, US 7.910.732 B2 y US 7.879.221 se refieren a procedimientos para la preparación electroquímica de materiales de armazón, orgánico-metal poroso y cristalino que comprenden al menos un compuesto orgánico bidentado ligado de forma coordinada a al menos un ion metálico.

El documento US 7.411.081 describe la preparación de un material de armazón organometálico que comprende la reacción de al menos una sal metálica con al menos un compuesto orgánico bidentado en presencia de un sistema de disolvente acuoso y al menos una base.

El documento US 7.847.115 se refiere a la preparación de armazones orgánicos-metal porosos en una fase líquida en presencia de un disolvente no acuoso, por ejemplo dietilformamida, en presencia y/o con liberación de agua.

Un procedimiento de producción de armazones orgánicos-metal, por ejemplo Cu-ácido -1,3,5-bencenotricarboxílico se desvela en el documento US 8.115.024. La preparación comprende hacer reaccionar una mezcla de al menos un compuesto de cobre, por ejemplo sulfato de cobre con al menos un compuesto bidentado, por ejemplo ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico en fase líquida, en el que el sistema de disolvente comprende por ejemplo etilen glicol.

Estos procedimientos de preparación frecuentemente no proporcionan una base para la producción de grandes cantidades de armazón orgánico-metal.

Por otra parte, muchos de los procedimientos conocidos requieren un exceso significativo de uno de los reactivos, grandes cantidades de disolvente y/o el consumo elevado de energía para determinadas etapas de reprocesado y preparación, que son necesarias para retirar los subproductos o similares.

Por tanto, resulta ventajoso preparar el armazón orgánico-metal en un procedimiento en el que la conversión de los materiales de partida sea casi cuantitativa y en el que la formación de subproductos perturbadores y/o el uso de cantidades relativamente elevadas de disolvente se puedan evitar.

El documento 2003/222023 describe cuerpos conformados que contienen diferentes MOFs sintetizados en presencia de disolventes.

El documento WO 2014/191725 A1 describe un procedimiento para la preparación de un compuesto orgánico-metal, por ejemplo Cu-ácido -1,3,5-bencenotricarboxílico (HKUST-1) o Zn-2-metilimidazol (ZIF-8), que comprende al menos las etapas de proporcionar al menos un metal en forma iónica y al menos un ligando orgánico, mezclar esos reaccionantes, opcionalmente en presencia de un disolvente, por ejemplo metanol, en condiciones de presión prolongada y sostenida y cizalladura suficiente para sintetizar el armazón orgánico-metal. La presión necesaria y cizalladura se aplica preferentemente por medio de un procedimiento de extrusión.

Las síntesis mecanoquímicas son reacciones que se llevan a cabo por medio de trituración de reaccionantes sólidos sin disolvente o con únicamente cantidades pequeñas de disolvente. Los aspectos generales de síntesis mecanomecánica de una multitud de materiales y compuestos, por ejemplo materiales inorgánicos, tales como aleaciones, óxidos, haluros, sulfuros y nitruros; cocristales, tales como cocristales farmacéuticos; materiales orgánicos; complejos metálicos y compuestos moleculares de un grupo principal se resumen por parte de S. L. James y col. (Chem. Soc. Rev. 2012, 41, 413). Dicho documento se refiere a la preparación mecanomecánica de armazones orgánicos-metal porosos, respectivamente polímeros de coordinación por medio de diferentes metodologías mecanomecánicas: trituración pura, trituración asistida con líquido (LAG) o trituración asistida con líquido e ion (ILAG).

I. James y col. (Chem. Sci., 2015, 6, 1645) se refiere a síntesis, continuas a gran escala de materiales de armazón orgánico-metal, en las que no se usa o se usa poco disolvente. El documento describe la preparación de  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  a partir de hidróxido de cobre (II) y ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico por medio de extrusión de husillo gemelar asistida

con disolvente (TSE), en la que el disolvente es metanol. La síntesis de  $Zn(2\text{-metilimidazolato})_2$  a partir de  $[Zn_2(CO_2)_2][Zn_3(OH)_6]$  y 2-metilimidazol se lleva a cabo por medio de extrusión de husillo gemelar sin disolvente o extrusión de husillo individual sin disolvente.

5 M. Klimakow y col. (Chem. Mater., 2010, 22, 5216) se refiere a la preparación de MOF  $Cu_3(BTC)_2$  en un molinos de bolas por medio de trituración asistida con líquido de polvos finos de acetato de cobre monohidratado y ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico en una relación molar de 3 : 2 y una pequeña cantidad de etanol.

10 Las síntesis sin disolvente adicionales de materiales de armazón orgánico-metal o las síntesis que usan cantidades mínimas de un disolvente (por ejemplo LAG) se describe por parte de H. Yang y col. (Microporous and Mesoporous Materials, 2011, 143, 37), M. Klimakow y col. (Microporous and Mesoporous Materials, 2012, 154, 113), S. Abedi y col. (New. J. Chem. 2015, 39, 5108), K. K. Bisht y col. (polyhedron, 2015, 87, 71), M. Pilloni y col. (Microporous and Mesoporous Materials, 2015, 213, 14), X. Ma y col. (Chem. Commun. 2014, 50, 1585) and H. Chun (Inorg. Chem. 2009, 48 (2), 417).

15 En muchos casos esos procedimientos tampoco proporcionan una base para la producción de cantidades relativamente grandes de material de armazón orgánico-metal, bien debido a que la categoría de las reacciones resulta problemática, por ejemplo la categoría de las reacciones que se llevan a cabo en molinos de bolas, y/o bien debido a que se requiere una multitud de etapas de procedimiento diferentes o la repetición de una o más etapas de procedimiento para obtener el producto con rendimiento satisfactorio. Lo último, con frecuencia, provoca un aporte de tiempo de energía relativamente elevado.

20 En otros casos, por ejemplo en las síntesis de lote convencionales, es preciso retirar el disolvente tras la formación del MOF por medio de filtración y una etapa de secado posterior. Debido a la etapa de secado, en la que es preciso retirar grandes cantidades del disolvente, con frecuencia el entorno orgánico-metal se obtiene posteriormente en forma de polvo inhomogéneo que contienen grandes aglomerados que hacen necesaria la realización de etapas de procesado adicionales, por ejemplo una etapa de tamizado.

25 Por otra parte, a pesar de los procedimientos de preparación conocidos en la técnica, existe la necesidad de nuevos procedimientos en los cuales las desventajas de los procedimientos conocidos se solucionen al menos parcialmente y, en particular, permitan la preparación del armazón en forma de polvo homogéneo que tiene buenas propiedades de procesado en cantidades relativamente grandes, en particular con rendimientos absolutos muy buenos (basándose en el material de partida) y rendimientos en base de tiempo (rendimiento espacio-tiempo).

Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar dicho procedimiento.

30 El presente objetivo se logra por medio de un procedimiento para la preparación de un armazón orgánico-metal, en el que el al menos armazón orgánico-metal comprende al menos un compuesto orgánico bidentado coordinado con al menos un ion metálico, que comprende las etapas

35 a) preparación de una composición seca por medio de mezcla de al menos una sal metálica que corresponde a al menos un ion metálico y al menos un compuesto orgánico bidentado o una sal del mismo, en el que la relación molar del al menos un ion metálico y el al menos un compuesto orgánico bidentado está dentro del intervalo de 10 : 1 a 1 : 10;

b) adición de un disolvente a la composición seca de la etapa a), en el que el disolvente comprende de un 25 a un 75 % en volumen de al menos un alcohol y de un 25 a un 75 % en volumen de agua, en el que las cantidades concretas están basadas en el volumen total del disolvente; y

40 c) mezclar la composición que contienen disolvente de la etapa b) para obtener el armazón orgánico-metal en forma de polvo homogéneo, en el que la composición que contiene disolvente de la etapa b) comprende de un 30 a un 80 % en peso de la composición seca y de un 20 a un 70 % en peso del disolvente, en el que las cantidades concretas están basadas en peso total de la composición que contienen disolvente.

45 Sorprendentemente, se ha descubierto que es posible lograr rendimientos de espacio-tiempo elevados cuando se adhieren las características anteriormente mencionadas del procedimiento de la invención. En particular, resulta sorprendente que el armazón orgánico-metal se pueda obtener no solo de manera prácticamente cuantitativa, sino también con áreas superficiales específicas muy buenas. También se ha encontrado que el MOF se obtiene en forma de un polvo homogéneo que tiene excelentes propiedades de procesado sin llevar a cabo etapas de purificación adicional u otras etapas de reprocesado.

50 Armazón orgánico-metal

55 El armazón orgánico-metal de acuerdo con la invención comprende poros, en particular microporos y/o mesoporos. Los microporos se definen como poros que tienen un diámetro de 2 nm o menos y los mesoporos se definen por medio de diámetro dentro del intervalo de 2 a 50 nm, en cada caso de acuerdo con la definición proporcionada en Pure & Applied Chem. 57 (1983), 603-619, en particular en la página 606. La presencia de microporos y/o mesoporos se puede comprobar por medio de mediciones de sorción, determinando estas mediciones la capacidad de captación

## ES 2 765 740 T3

de los MOFs de nitrógeno a 77 Kelvin (Procedimiento de Langmuir) de acuerdo con DIN 66131:1993-07 y/o DIN 66134:1998-2 o de acuerdo con el procedimiento-BET (DIN ISO 9277:2003-05).

5 El área superficial específica, determinada de acuerdo con BET (DIN ISO 9277:2003-05) por medio de adsorción de N<sub>2</sub>, de un armazón orgánico de metal en forma de polvo es preferentemente mayor que 100 m<sup>2</sup>/g, más preferentemente mayor que 300 m<sup>2</sup>/g, más preferentemente mayor que 500 m<sup>2</sup>/g, incluso más preferentemente mayor que 800 m<sup>2</sup>/g, incluso más preferentemente mayor que 1000 m<sup>2</sup>/g y de forma particularmente preferida mayor que 1200 m<sup>2</sup>/g.

El armazón orgánico-metal de acuerdo con la invención comprende al menos un ion-metal.

10 El ion metálico del armazón de acuerdo con la presente invención es preferentemente un ion de un metal seleccionado entre los grupos Ia, IIa, IIIa, IVa a VIIa y Ib a VIb. Se otorga preferencia particular a iones de Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ln, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb y Bi, en los que Ln representa lantánidos.

Los lantánidos son La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb.

15 Con respecto a los iones de estos elementos, se puede hacer mención particular de Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Sc<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup>, Ln<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Hf<sup>4+</sup>, V<sup>4+</sup>, V<sup>3+</sup>, V<sup>2+</sup>, Nb<sup>3+</sup>, Ta<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Mo<sup>3+</sup>, W<sup>3+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Re<sup>3+</sup>, Re<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Ru<sup>3+</sup>, Ru<sup>2+</sup>, Os<sup>3+</sup>, Os<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Rh<sup>2+</sup>, Rh<sup>+</sup>, Ir<sup>2+</sup>, Ir<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Ni<sup>+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Pd<sup>+</sup>, Pt<sup>2+</sup>, Pt<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Au<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, In<sup>3+</sup>, Tl<sup>3+</sup>, Si<sup>4+</sup>, Si<sup>2+</sup>, Ge<sup>4+</sup>, Ge<sup>2+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Pb<sup>4+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, As<sup>5+</sup>, As<sup>3+</sup>, As<sup>+</sup>, Sb<sup>5+</sup>, Sb<sup>3+</sup>, Sb<sup>+</sup>, Bi<sup>5+</sup>, Bi<sup>3+</sup> y i<sup>+</sup>.

20 Se otorga preferencia a iones de Zn, Al, Mg, Cu, Mn, Fe, Co, Ni, Ti, Zr, Y, Sc, V, In, Ca, Cr, Mo, W, Ln. Preferentemente, el al menos un ion metálico es un ion de Cu, Zn, Al, Mg, Zr y Fe. Se otorga preferencia particular a iones de Cu, Zn y Al, preferentemente Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> y Al<sup>3+</sup>. Se otorga preferencia muy particular a los iones de Zn y Cu, se prefieren especialmente Zn<sup>2+</sup> y Cu<sup>2+</sup>.

En el procedimiento de acuerdo con la invención el ion metálico se usa en forma de al menos una sal metálica que corresponde a al menos un ion metálico.

25 Preferentemente, al menos un anión de al menos una sal metálica es óxido, hidróxido, acetato, cloruro, carbonato, sulfato, nitrato o una mezcla de dos o más de los mismos, preferentemente hidróxido, óxido, carbonato, sulfato o una mezcla de los mismos.

En una realización preferida la sal metálica es hidróxido de cobre (Cu(OH)<sub>2</sub>), carbonato de cinc (ZnCO<sub>3</sub>), carbonato básico de cinc [Zn(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][Zn(OH)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>, sulfato de aluminio Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, o hidratos del mismo, o cualquier hidróxido metálico, se prefieren particularmente (Cu(OH)<sub>2</sub>), carbonato básico de cinc [Zn(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][Zn(OH)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>, sulfato de aluminio Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, o hidratos del mismo.

30 La expresión "al menos un compuesto orgánico bidentado" se refiere a un compuesto orgánico que comprende al menos un grupo funcional que es capaz de formar al menos dos enlaces coordinados con un ion metálico concreto y/o formar un enlace coordinado con cada uno de dos o más, preferentemente dos, átomos metálicos. El al menos un compuesto orgánico bidentado se puede usar como tal o en forma de una sal del mismo, preferentemente el compuesto orgánico se usa como tal.

35 Como grupos funcionales por medio de los cuales se pueden formar los enlaces coordinados mencionados anteriormente, se puede hacer mención a modo de ejemplo de, en particular: -CO<sub>2</sub>H, -CS<sub>2</sub>H, -NO<sub>2</sub>, -B(OH)<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H, -Si(OH)<sub>3</sub>, -Ge(OH)<sub>3</sub>, -Sn(OH)<sub>3</sub>, -Si(SH)<sub>4</sub>, -Ge(SH)<sub>4</sub>, -Sn(SH)<sub>3</sub>, -PO<sub>3</sub>H, -AsO<sub>3</sub>H, -AsO<sub>4</sub>H, -P(SH)<sub>3</sub>, -As(SH)<sub>3</sub>, -CH(RSH)<sub>2</sub>, -C(RSH)<sub>3</sub>, -CH(RNH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, -C(RNH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, -CH(ROH)<sub>2</sub>, -C(ROH)<sub>3</sub>, -CH(RCN)<sub>2</sub>, -C(RCN)<sub>3</sub>, en la que R es preferentemente, por ejemplo, un grupo alquileo que tiene 1, 2, 3, 4, o 5 átomos de carbono, por ejemplo un metileno, etileno, n-propileno, i-propileno, n-butileno, i-butileno, grupo terc-butileno o n-pentileno, o un grupo arilo que comprende 1 o 2 anillos aromáticos, por ejemplo 2 anillos C<sub>6</sub>, que pueden, si es apropiado, ser condensados y pueden, independientemente entre sí, estar sustituidos de forma apropiada en cada caso por al menos un sustituyente y/o pueden, independientemente entre sí, comprender en cada caso al menos un heteroátomo, por ejemplo N, O y/o S. En realizaciones preferidas similares, se puede hacer mención a grupos funcionales en los cuales el radical R anteriormente mencionado no está presente. En este sentido, se puede hacer mención de, entre otros, -CH(SH)<sub>2</sub>, -C(SH)<sub>3</sub>, -CH(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, -C(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, -CH(OH)<sub>2</sub>, -C(OH)<sub>3</sub>, -CH(CN)<sub>2</sub> o -C(CN)<sub>3</sub>.

Sin embargo, los grupos funcionales también pueden ser heteroátomos de un heterociclo. Se hace mención particular en este caso a átomos de nitrógeno.

50 Los al menos dos grupos funcionales se pueden unir, en principio, a cualquier compuesto orgánico apropiado con tal de que se garantice que el compuesto orgánico que comprende estos grupos funcionales sea capaz de formar el enlace coordinado y producir el armazón.

Los compuestos orgánicos que comprenden al menos dos grupos funcionales procedente preferentemente de un compuesto alifático saturado o insaturado o un compuesto aromático o tanto un compuesto alifático como un compuesto aromático.

El compuesto alifático o la parte alifática del compuesto tanto alifático como aromático puede ser lineal y/o ramificada y/o cíclica, siendo también posible una pluralidad de anillos por compuesto. El compuesto alifático o la parte alifática del compuesto tanto alifático como aromático comprende más preferentemente de 1 a 15, más preferentemente de 1 a 14, más preferentemente de 1 a 13, más preferentemente de 1 a 12, más preferentemente de 1 a 11, y de forma particularmente preferida de 1 a 10, átomos de carbono, por ejemplo 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 átomos de carbono. Se otorga preferencia particular a, entre otros, metano, adamantano, acetileno, etileno o butadieno.

El compuesto aromático o la parte aromática del compuesto tanto aromático como alifático pueden tener uno o más anillos, por ejemplo dos, tres, cuatro o cinco anillos, siendo los anillos susceptibles de estar presentes por separado uno de otro y/o al menos dos anillos siendo susceptibles de estar presentes en forma condensada. El compuesto aromático o la parte aromática del compuesto tanto alifático como aromático de forma particularmente de preferencia tiene uno, dos o tres anillos, otorgándose preferencia particular a uno o dos anillos. Asimismo, los anillos de dicho compuesto pueden comprender cada uno, independientemente entre sí, al menos un heteroátomo tal como N, O, S, B, P, Si, Al, preferentemente N, O y/o S. Más preferentemente, el compuesto aromático o la parte aromática del compuesto tanto aromático como alifático comprende uno o dos anillos C<sub>6</sub>; en el caso de dos anillos, pueden estar presentes bien por separado uno de otro o bien en forma condensada. Los compuestos aromáticos de los cuales se puede hacer mención particular son benceno, naftaleno y/o bifenilo y/o biperidilo y/o piridilo.

El al menos un compuesto orgánico bidentado es más preferentemente un hidrocarburo alifático o aromático, acíclico o cíclico que tiene de 1 a 18, preferentemente de 1 a 10 y en particular 6, átomos de carbono y además tiene 2, 3 o 4 grupos carboxilo como grupos funcionales.

Por ejemplo, el al menos un compuesto orgánico bidentado procede de un ácido dicarboxílico tal como ácido oxálico, ácido succínico, ácido tartárico, ácido 1,4-butanodicarboxílico, ácido 1,4-butenodicarboxílico, ácido 4-oxopiran-2,6-dicarboxílico, ácido 1,6-hexanodicarboxílico, ácido decanodicarboxílico, ácido 1,8-heptadecanodicarboxílico, ácido 1,9-heptadecanodicarboxílico, ácido heptadecanodicarboxílico, ácido acetilendicarboxílico, ácido 1,2-bencenodicarboxílico, ácido 1,3-bencenodicarboxílico, ácido 2,3-piridindicarboxílico, ácido piridin-2,3-dicarboxílico, ácido 1,3-butadien-1,4-dicarboxílico, ácido 1,4-bencenodicarboxílico, ácido p-bencenodicarboxílico, ácido imidazol-2,4-dicarboxílico, ácido 2-metilquinolin-3,4-dicarboxílico, ácido quinolin-2,4-dicarboxílico, ácido quinoxalin-2,3-dicarboxílico, ácido 6-cloroquinoxalin-2,3-dicarboxílico, ácido 4,4'-diaminofenilmetano-3,3'-dicarboxílico, ácido quinolin-3,4-dicarboxílico, ácido 7-cloro-4-hidroxiquinolin-2,8-dicarboxílico, ácido dimidodicarboxílico, ácido piridin-2,6-dicarboxílico, ácido 2-metilimidazol-4,5-dicarboxílico, ácido tiofen-3,4-dicarboxílico, ácido 2-isopropilimidazol-4,5-dicarboxílico, ácido tetrahidropiran-4,4-dicarboxílico, ácido perilen-3,9-dicarboxílico, ácido perilendicarboxílico, ácido Pluriol E 200-dicarboxílico, ácido 3,6-dioxaoctanodicarboxílico, ácido 3,5-diciclohexadien-1,2-dicarboxílico, ácido octadicarboxílico, ácido pentano-3,3-dicarboxílico, ácido 4,4'-diamino-1,1'-bifenil-3,3'-dicarboxílico, ácido 4,4'-diaminobifenil-3,3'-dicarboxílico, ácido bencidin-3,3'-dicarboxílico, ácido 1,4-bis(fenilamino)benceno-2,5-dicarboxílico, ácido 1,1'-binaftildicarboxílico, ácido 7-cloro-8-metilquinolin-2,3-dicarboxílico, ácido 1-anilinoantraquinona-2,4'-dicarboxílico, ácido politetrahidrofuran-250-dicarboxílico, ácido 1,4-bis(carboximetil)piperazin-2,3-dicarboxílico, ácido 7-cloroquinolin-3,8-dicarboxílico, ácido 1-(4-carboxi)fenil-3-(4-cloro)fenilpirazolina-4,5-dicarboxílico, ácido 1,4,5,6,7,7-hexacloro-5-norbornen-2,3-dicarboxílico, ácido fenilindanodicarboxílico, ácido 1,3-dibencil-2-oxoimidazolidin-4,5-dicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido naftalen-1,8-dicarboxílico, ácido 2-benzoilbenceno-1,3-dicarboxílico, ácido 1,3-dibencil-2-oxoimidazolidin-4,5-cis-dicarboxílico, ácido 2,2'-biquinolin-4,4'-dicarboxílico, ácido piridin-3,4-dicarboxílico, ácido 3,6,9-trioxaundecanodicarboxílico, ácido hidroxibenzofenonadicarboxílico, ácido Pluriol E 300-dicarboxílico, ácido Pluriol E 400-dicarboxílico, ácido Pluriol E 600-dicarboxílico, ácido pirazol-3,4-dicarboxílico, ácido 2,3-pirazindicarboxílico, ácido 5,6-dimetil-2,3-pirazindicarboxílico, ácido (bis(4-aminofenil)éter)diimidodicarboxílico, ácido 4,4'-diaminodifenilmetanodiimidodicarboxílico, ácido (bis(4-aminofenil)sulfona)diimidodicarboxílico, ácido 1,4-naftalendicarboxílico, ácido 2,6-naftalendicarboxílico, ácido 1,3-adamantanodicarboxílico, ácido 1,8-naftalendicarboxílico, ácido 2,3-naftalendicarboxílico, ácido 8-metoxi-2,3-naftalendicarboxílico, ácido 8-nitro-2,3-naftalenocarboxílico, ácido 8-sulfo-2,3-naftalendicarboxílico, ácido antracén-2,3-dicarboxílico, ácido 2',3'-difenil-p-terfenil-4,4"-dicarboxílico, ácido (difenil éter)-4,4'-dicarboxílico, ácido imidazol-4,5-dicarboxílico, ácido 4(1H)-oxotiocromen-2,8-dicarboxílico, 5-*terc*-butil-1,3-bencenodicarboxílico, ácido 7,8-quinolindicarboxílico, ácido 4,5-imidazoldicarboxílico, ácido 4-ciclohexen-1,2-dicarboxílico, ácido hexatriacontanodicarboxílico, ácido tetradecanodicarboxílico, ácido 1,7-heptadicarboxílico, ácido 5-hidroxi-1,3-bencenodicarboxílico, ácido 2,5-dihidroxi-1,4-dicarboxílico, ácido pirazin-2,3-dicarboxílico, ácido furan-2,5-dicarboxílico, ácido 1-nonen-6,9-dicarboxílico, ácido eicosendicarboxílico, ácido 4,4'-dihidroxidifenilmetano-3,3'-dicarboxílico, ácido 1-amino-4-metil-9,10-dioxo-9,10-dihidroantracén-2,3-dicarboxílico, ácido 2,5-piridindicarboxílico, ácido ciclohexen-2,3-dicarboxílico, ácido 2,9-diclorofluorubin-4,11-dicarboxílico, ácido 7-cloro-3-metilquinolin-6,8-dicarboxílico, ácido 2,4-diclorobenzofenona-2',5'-dicarboxílico, ácido 1,3-bencenodicarboxílico, ácido 2,6-piridindicarboxílico, ácido 1-metilpirrol-3,4-dicarboxílico, ácido 1-bencil-1H-pirrol-3,4-dicarboxílico, ácido antraquinon-1,5-dicarboxílico, ácido 3,5-pirazoldicarboxílico, ácido 2-nitrobenceno-1,4-dicarboxílico, ácido heptano-1,7-dicarboxílico, ácido ciclobutano-1,1-dicarboxílico, ácido 1,14-tetradecanodicarboxílico, ácido 5,6-deshidronorbornano-2,3-dicarboxílico, ácido 5-etil-2,3-piridindicarboxílico o ácido alcanfordicarboxílico.

El al menos un compuesto orgánico bidentado es incluso más preferentemente uno de los ácidos dicarboxílico mencionados anteriormente a modo de ejemplo como tal.

Por ejemplo, el al menos un compuesto orgánico bidentado procede de un ácido tricarboxílico tal como ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico, ácido 7-cloro-2,3,8-quinolintricarboxílico, 1,2,3-, ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico, ácido 1,2,4-butanotricarboxílico, ácido 2-fosfono-1,2,4-butanotricarboxílico, 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.

El al menos un compuesto orgánico bidentado procede incluso más preferentemente de uno de los ácidos tricarboxílicos mencionados anteriormente a modo de ejemplo como tal.

Los ejemplos de al menos un compuesto orgánico bidentado procedente de un ácido tricarboxílico son ácido 1,1-dioxidoperil-[1,12-BCD]tiofen-3,4,9,10-tetracarboxílico, ácidos perilentetracarboxílico tal como ácido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico o ácido (perilen-1,12-sulfona)-3,4,9,10-tetracarboxílico, ácidos butanotetracarboxílico tales como ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico o ácido meso-1,2,3,4-butanotetracarboxílico, ácido decano-2,4,6,8-tetracarboxílico, ácido 1,4,7,10,13,16-hexaoxaciclooctadecano-2,3,11,12-tetracarboxílico, ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico, ácido 1,2,11,12-dodecanotetracarboxílico, ácido 1,2,5,6-hexanotetracarboxílico, ácido 1,2,7,8-octanotetracarboxílico, ácido 1,4,5,8-naftalentetracarboxílico, ácido 1,2,9,10-decanotetracarboxílico, ácido benzofenonotetracarboxílico, ácido 3,3',4,4'-benzofenonotetracarboxílico, ácido tetrahidrofuranotetracarboxílico o ácido ciclopentanotetracarboxílico tal como ácido ciclopentano-1,2,3,4-tetracarboxílico.

El al menos un compuesto orgánico bidentado es incluso más preferentemente uno de los ácidos tetracarboxílicos mencionados anteriormente a modo de ejemplo como tal.

En una realización preferida, el al menos un compuesto orgánico de ligando bidentado procede, de este modo, de un ácido dicarboxílico, tricarboxílico o tetracarboxílico o es tal como un ácido.

Se otorga preferencia al uso opcionalmente de al menos un ácido dicarboxílico aromático monosustituido, ácido tricarboxílico o tetracarboxílico que tenga uno, dos, tres, cuatro o más anillos y que cada anillo pueda comprender al menos un heteroátomo, con dos o más anillos susceptibles de comprender heteroátomos idénticos o diferentes. Por ejemplo, se otorga preferencia a ácidos dicarboxílicos de un anillo, ácidos tricarboxílicos de un anillo, ácidos tetracarboxílicos de un anillo, ácidos dicarboxílicos de dos anillos, ácidos tricarboxílicos de dos anillos, ácidos tetracarboxílicos de dos anillos, ácidos dicarboxílicos de tres anillos, ácidos tricarboxílicos de tres anillos, ácidos tetracarboxílicos de tres anillos, ácidos dicarboxílicos de cuatro anillos, ácidos tricarboxílicos de cuatro anillos y/o ácidos tetracarboxílicos de cuatro anillos. Los heteroátomos apropiados son, por ejemplo, N, O, S, B, P y los heteroátomos preferidos en este caso son N, S y/o O. Los sustituyentes apropiados que se pueden mencionar a este respecto son, entre otros, -OH, un grupo nitro, un grupo amino o un grupo alquilo o alcoxi.

Para los fines de la presente invención, el término "procede" significa que el ácido dicarboxílico, tricarboxílico o tetracarboxílico puede estar presente en forma parcialmente desprotonada o completamente desprotonada en el armazón. Asimismo, el ácido dicarboxílico, tricarboxílico o tetracarboxílico puede comprender un sustituyente o, independientemente entre sí, una pluralidad de sustituyentes. Los ejemplos de dichos sustituyentes son -OH, -NH<sub>2</sub>, -OCH<sub>3</sub>, -CH<sub>3</sub>, -NH(CH<sub>3</sub>), -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -CN y haluros. Asimismo, el término "procede" significa, para los fines de la presente invención, que el ácido dicarboxílico, tricarboxílico o tetracarboxílico también puede estar presente en forma de los análogos de azufre correspondientes. Los análogos de azufre son los grupos funcionales -C(=O)SH y su tautómero y C(=S)SH, que se pueden usar en lugar de uno o más grupos de ácido carboxílico. Asimismo, el término "procede" significa, para los fines de la presente invención, que una o más fracciones de ácido carboxílico se pueden sustituir por un grupo de ácido sulfónico (-SO<sub>3</sub>H). Asimismo, también es probable que esté presente un grupo de ácido sulfónico además de las 2, 3 o 4 funciones de ácido carboxílico.

Los ácidos monocarboxílicos preferidos como al menos un compuesto bidentado en el que el enlace coordinado está formado por medio del grupo funcional carboxílico son formiatos y formiatos mixtos/acetatos especialmente en forma de Mg- y Li-MOFs (documentos WO 2009/115513 A1 y WO 2010/012715 A1).

En otra realización preferida, el al menos un compuesto orgánico bidentado es un sistema de anillo monocíclico, bicíclico o policíclico que procede de al menos un heterociclo seleccionado entre el grupo que consiste en pirrol, alfa-piridona y gamma-piridona. Todos estos tres heterociclos tienen un nitrógeno de anillo que, en al menos una estructura limitante, porta un átomo de hidrógeno que puede estar separado. De este modo, es posible desprotonar pirrol, alfa-piridona o gamma-piridona. Esto forma una carga negativa que puede equilibrar al menos parcialmente la carga positiva de al menos un ion metálico.

Para los fines de la presente invención, el término "proceder" en el presente contexto significa que el sistema de anillo monocíclico, bicíclico o policíclico tiene al menos una subestructura que corresponde a pirrol, alfa-piridona o gamma-piridona. Asimismo, dos o tres heterociclos también pueden estar presentes como subestructura en el sistema de anillo.

Para los fines de la presente invención, el término "proceder" también significa que los tres heterociclos anteriormente mencionados pueden aparecer en forma neutra pero, si es apropiado, también como anión o catión.

Asimismo, debería apreciarse que al menos uno de los heterociclos que representan una subestructura del sistema de anillo se pueden desprotonar durante la reacción.

5 Asimismo, para los fines de la presente invención, el término "proceder" significa que la subestructura de al menos uno de los tres heterociclos puede portar sustituyentes y uno o más carbonos de anillo pueden estar sustituidos por un heteroátomo.

Por supuesto, el sistema de anillo también puede ser uno de los heterociclos pirrol, alfa-piridona o gamma-piridona o el sistema de anillo puede igualmente estar formado por subestructuras que están seleccionadas exclusivamente entre el grupo que consiste en pirrol, alfa-piridona y gamma-piridona. En este caso también, las modificaciones descritas anteriormente resultan posibles.

10 Finalmente, debería apreciarse que al menos un hidrógeno que en al menos una estructura limitante no es el hidrógeno ligado a dicho nitrógeno está sustituido por un enlace por medio del cual el respectivo heterociclo está ligado al resto del sistema de anillo.

Si está presente un sistema de anillo monocíclico, este procede de un pirrol o alfa-piridona o gamma-piridona.

15 Sin embargo, el sistema de anillo también puede ser un sistema de anillo bicíclico. Este es el caso de, por ejemplo, dos anillos, que se unen uno a otro por medio de un enlace sencillo covalente o por medio de un grupo R, están presentes en el sistema de anillo. En este caso, un anillo tiene que proceder de pirrol, alfa-piridona o gamma-piridona.

R puede ser -O-, -NH-, -S-, -N=N- o un hidrocarburo saturado o insaturado ramificado o no ramificado y alifático que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y puede estar interrumpido por uno o más átomos o grupos funcionales seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en -O-, -NH-, -S- y -N=N-.

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

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

Además, El sistema de anillo bicíclico puede ser un sistema de anillo con puente.

25 El sistema de anillo puede ser igualmente un sistema de anillo policíclico que tenga, por ejemplo, 3, 4 o más anillos. En este caso, los anillos se pueden unir por medio de un enlace sencillo covalente y/o un grupo R y/o puede ser condensados y/o pueden estar presentes como sistema de anillo con puente.

30 El sistema de anillo tiene al menos dos nitrógenos de anillo. En este caso, al menos uno de los dos nitrógenos de anillo es ese nitrógeno que está presente en el anillo procedente de un pirrol, alfa-piridona o gamma-piridona. Además, tiene que estar presente al menos un nitrógeno de anillo adicional. Si el sistema de anillo es uno que tenga más de un anillo, el al menos segundo nitrógeno de anillo también puede estar presente en el anillo procedente de pirrol, alfa-piridona o gamma-piridona o, si el al menos un anillo adicional no procede de uno de estos tres heterociclos, puede estar ubicado en el presente anillo.

Los al menos dos nitrógenos de anillo están preferentemente presentes en un anillo del sistema de anillo.

En este caso, el anillo procede de pirazol, imidazol, piridazin-2-ona o pirimidin-2-ona o pirimidin-4-ona. Se otorga preferencia a imidazol.

35 Además de los dos nitrógenos de anillo, pueden estar presentes nitrógenos de anillo adicionales. Por ejemplo, el sistema de anillo puede tener 3, 4, 5 o más nitrógenos de anillo.

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

40 Si, por ejemplo, están presentes tres nitrógenos de anillo, preferentemente también están presentes en el anillo que procede de pirrol, alfa-piridona o gamma-piridona. La subestructura resultante del anillo puede proceder entonces, por ejemplo, de triazol, tal como 1,2,3-triazol o 1,2,4-triazol.

Además, el sistema de anillo puede tener además heteroátomos en el anillo. Estos pueden ser, por ejemplo, oxígeno o azufre. Sin embargo, se otorga preferencia que no haya heteroátomos adicionales además de nitrógeno.

45 Si el sistema de anillo tiene más de un anillo, este anillo puede ser saturado o insaturado. El al menos un anillo adicional preferentemente tiene un sistema de doble enlace al menos parcialmente conjugado o es de naturaleza aromática.

El sistema puede ser no sustituido.

El sistema de anillo también puede tener uno o más sustituyentes. Si está presente una pluralidad de sustituyentes, pueden ser idénticos o diferentes. Se otorga preferencia a imidazoles sustituidos.

Los sustituyentes ligados al sistema de anillo pueden ser halógeno, alquilo C<sub>1-6</sub>, fenilo, NH<sub>2</sub>, NH(alquilo-C<sub>1-6</sub>), N(alquilo-

C<sub>1-6</sub>)<sub>2</sub>, OH, Ofenilo o alquilo-C<sub>1-6</sub>.

Si al menos uno de los sustituyentes anteriormente mencionados del sistema de anillo es un alquilo-C<sub>1-6</sub> o fenilo, estos igualmente pueden estar no sustituido o portar uno o más sustituyentes. Cuando está presente una pluralidad de sustituyentes, también es posible en este caso que sean idénticos o diferentes. Estos están seleccionados entre el grupo que consiste en halógeno, NH<sub>2</sub>, NH(alquilo-C<sub>1-6</sub>), N(alquilo-C<sub>1-6</sub>), N(alquilo-C<sub>1-6</sub>)<sub>2</sub>, OH, Ofenilo u Oalquilo-C<sub>1-6</sub>.

5

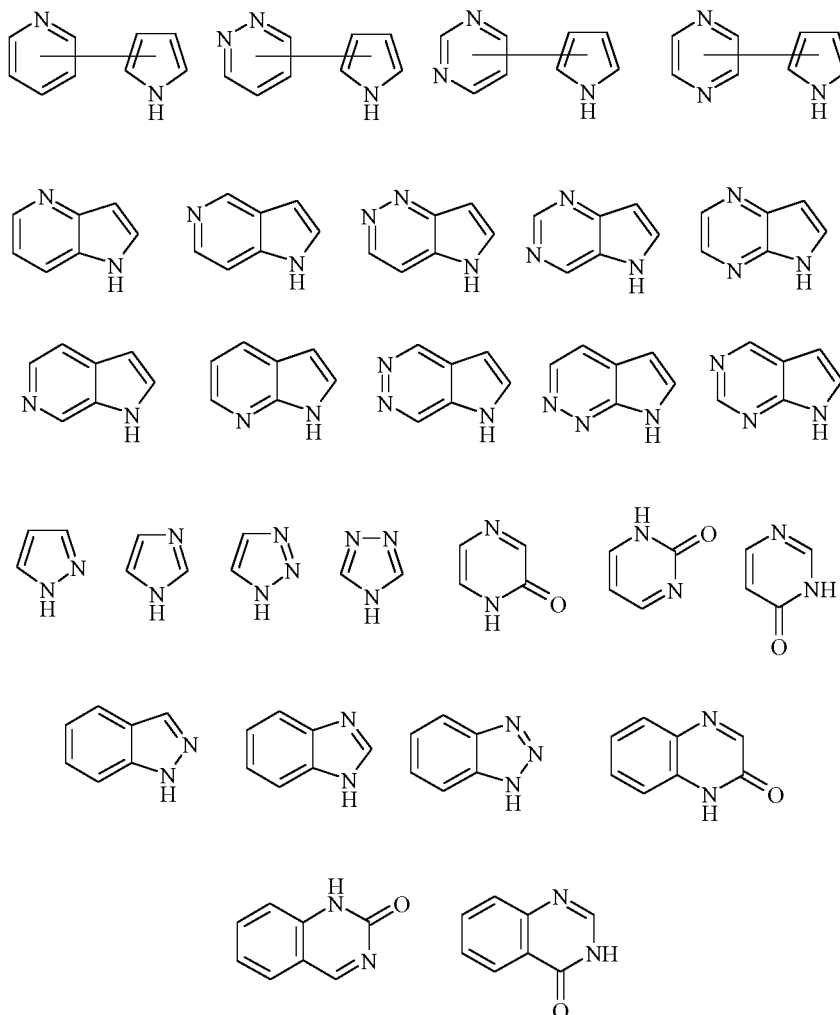
Si el grupo alquilo-C<sub>1-6</sub> aparece más de una vez, estos grupos alquilo pueden ser iguales o diferentes.

Para los fines de la presente invención, el grupo hidroxilo o ceto de alfa-piridona y gamma-piridona no cuenta como sustituyente ya que este grupo está necesariamente presente en el anillo con el fin de obtener, al menos una estructura limitante, un nitrógeno de anillo unido a hidrógeno.

10 Se otorga preferencia a los sustituyentes ligados al sistema de anillo que no tengan sustituyentes adicionales.

Los sustituyentes preferidos ligados al sistema de anillo son alquilo-C<sub>1-6</sub>, fenilo, NH<sub>2</sub> y OH. Los más preferidos son alquilo-C<sub>1-6</sub> y NH<sub>2</sub>. Se otorga preferencia particular a alquilo-C<sub>1-6</sub>.

En una realización preferida adicional, el sistema de anillo está seleccionado entre el grupo que consiste en



15

20

Sistemas de anillo preferidos adicionales son un imidazol, benzoimidazol, triazol, 2-hidroxipirimidina o 4-hidroxipirimidina, de forma muy particularmente de preferencia entre el grupo que consiste en 2-metilimidazol, 2-etilimidazol, benzoimidazol, 1,2,4-triazol, 3-amino-1,2,4-triazol, 3,5-diamino-1,2,4-triazol, 2-hidroxipirimidina y 4-hidroxipirimidina y sus formas desprotonadas.

25

En una realización preferida, el al menos un compuesto orgánico bidentado procede de un sistema de anillo di-, tri- o tetracarboxílico o un sistema de anillo monocíclico, bicíclico o policíclico que procede de al menos un heterociclo seleccionado entre el grupo que consiste en pirrol, alfa-piridona y gamma-piridona.



En una realización particularmente preferida el al menos un compuesto orgánico bidentado es un ácido di o tricarboxílico o un imidazol sustituido o no sustituido.

Se otorga preferencia particular al uso de imidazoles tales como 2-metilimidazol, ácido acetilendicarboxílico (ADC), ácido alcanfordicarboxílico, ácido fumárico, ácido succínico, ácidos benzenodicarboxílicos tales como ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico (BDC), ácido aminotereftálico, trietilendiamina (TEDA), ácidos naftalenodicarboxílicos (NDC), ácidos bifenildicarboxílicos tales como ácido 4,4'-bifenildicarboxílico (BPDC), ácidos pirazindicarboxílicos tales como ácido 2,5-pirazindicarboxílico, ácidos biperidindicarboxílicos tales como ácidos 2,2'-biperidindicarboxílicos tales como ácido 2,2'-biperidin-5,5'-dicarboxílico, ácidos benzenotricarboxílicos tales como ácido 1,2,3-, 1,2,4-benzenotricarboxílico o ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (BTC), ácido benzenotetracarboxílico, ácido adamantanotetracarboxílico (ATC), adamantanodibenzoato (ADB), benzenotribenzoato (BTB), metanotetrabenzoato (MBT), adamantanotetrabenzoato o ácidos dihidroxitereftálico tales como ácido 2,5-dihidroxitereftálico (DHBD) como compuestos orgánicos al menos bidentados.

Se otorga preferencia muy particular a, entre otros, 2-metilimidazol, 2-etilimidazol, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 2,6-naftalendicarboxílico, ácido 1,4-naftalendicarboxílico, ácido 1,5-naftalendicarboxílico, ácido 1,2,3-benzenotricarboxílico, ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico, ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico, ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico, aminoBDC, TEDA, ácido fumárico, bifenildicarboxilato, ácido 1,5- y 2,6-naftalendicarboxílico, ácido *terc*-butilisoftálico, ácido dihidroxibenzoico.

En particular, Se otorga preferencia a 2-metilimidazol, ácido tereftálico, ácido 2,6- y 1,5-naftalendicarboxílico, ácido isoftálico, ácido fumárico, ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico, ácido trimellítico, ácido glutárico, ácido 2,5-dihidroxitereftálico y ácido 4,5-imidazoldicarboxílico y también ácidos derivados de los mismos. También se prefiere formiato como compuesto orgánico bidentado.

Se otorga preferencia muy particular a ácido fumárico, ácido tereftálico, ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico y 2-metilimidazol.

Además de estos al menos los compuestos orgánicos bidentados, el armazón orgánico metálico puede además comprender uno o más ligandos monodentados y/o uno o más al menos ligandos bidentados que no proceden de ácido dicarboxílico, ácido tricarboxílico y tetracarboxílico o de un sistema de anillo monocíclico, bicíclico o policíclico que procede de al menos un heterociclo seleccionado entre el grupo que consiste en pirrol, alfa-piridona y gamma-piridona.

El tamaño de poro del armazón orgánico metálico se puede controlar por medio de la selección de ligando monodentado opcional apropiado y/o el al menos un compuesto orgánico bidentado. Frecuentemente, es el caso de que cuanto más grande es el compuesto orgánico, mayor es el tamaño de poro. Preferentemente, el tamaño de poro es de 0,2 nm a 30 nm, de forma particularmente de preferencia dentro del intervalo de 0,3 nm a 3 nm, basado en el material cristalino.

Los ejemplos de armazones orgánicos metálicos se pueden encontrar en el documento WO 2009/09277 en la Tabla (página 11 a 23) en el que- además de la designación de MOF- se indican el metal y al menos un ligando bidentado, el disolvente y los parámetros de célula (ángulos alfa, beta y gamma y las dimensiones A, B y C en Å). Los últimos se determinaron por medio de difracción de rayos X.

Armazones orgánicos metálicos adicionales son MOF-2 a 4, MOF-9, MOF-31 a 36, MOF-39, MOF-69 a 80, MOF103 a 106, MOF-122, MOF-125, MOF-150, MOF-177, MOF-178, MOF-235, MOF-236, MOF-500, MOF-501, MOF-502, MOF-505, IRMOF-1, IRMOF-61, IRMOF-13, IRMOF-51, MIL-17, MIL-45, MIL-47, MIL-53, MIL-59, MIL-60, MIL-61, MIL-63, MIL-68, MIL-79, MIL-80, MIL-83, MIL-85, CPL-1 a 2, SZL-1 que se describen en la bibliografía.

Los armazones orgánicos metálicos preferidos son MIL-53, ácido Zn-tBu-isoftálico, Al-tereftalato, MOF-5, IRMOF-8, Cu-1,3,5-bencentricarboxilato, Al-2,6-naftalendicarboxilato, Al-amino-tereftalato, Al-1,3,5-bencentricarboxilato, Al-2,6-naftalendicarboxilato, Mg-2,6-naftalendicarboxilato, Al-fumarato, Zn-2-metilimidazolato, Zn-2-aminoimidazolato, MOF-177, MOF-74, MOF-205, UiO66, MOF801, MOF808, Zn-dihidroxitereftalato, Mn-tereftalato, Mg-formiato, Fe-1,3,5-bencentricarboxilato.

Los armazones orgánicos metálicos más preferidos son Al-tereftalato, Al-fumarato, Al-1,3,5-bencentricarboxilato, Mg-NDC, Mg-formiato, MOF-74, MOF-5, MOF-177, MOF-205, IRMOF-8, Cu-1,3,5-bencentricarboxilato y Zn-2-metilimidazolato.

Se prefieren más Al-tereftalato, MOF-177, MOF-205, IRMOF-8, Cu-1,3,5-bencentricarboxilato, Al-fumarato y Zn-2-metilimidazolato.

Se prefieren más Cu-1,3,5-bencentricarboxilato, también denominado Basolite™ C300 o HKUST-1, Zn-2-metilimidazolato, también denominado ZIF-8 o Basolite™ Z1200, Al-fumarato, también denominado Basolite™ A520 y Al-tereftalato, también denominado MIL-53 o Basolite™ A100, se prefieren más Cu-1,3,5-bencentricarboxilato, Al-fumarato y Zn-2-metilimidazolato; y de forma particularmente preferida son Cu-1,3,5-bencentricarboxilato y Zn-2-metilimidazolato. También se prefiere Mg-formiato (M050).

## Procedimiento para la preparación del armazón orgánico-metal

En la primera etapa del procedimiento de la invención se prepara una composición seca por medio de mezcla de al menos una sal metálica, que corresponde al ion metálico en el armazón orgánico-metal y el al menos un compuesto orgánico bidentado o una sal del mismo.

- 5 La preparación del armazón orgánico-metal puede requerir uno o más componentes adicionales diferentes de al menos una sal metálica y al menos un compuesto orgánico bidentado, por ejemplo una base o un ácido.

Si la síntesis del armazón orgánico-metal requiere en luso de al menos un componente adicional diferente de al menos una sal metálica y al menos un compuesto orgánico bidentado, dicho componente adicional se añade preferentemente en la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención.

- 10 En realizaciones, en las que se requieren dichos componentes adicionales la composición seca de la etapa a) se prepara por medio de mezcla de al menos una sal metálica, que corresponde al ion metálico en el armazón orgánico-metal, el al menos un compuesto orgánico bidentado y al menos un componente adicional diferente de al menos una sal metálica y al menos un compuesto orgánico bidentado.

- 15 Para la finalidad de la invención la expresión "seco" significa que los materiales de partida se ponen en contacto unos con otros sin adición de ningún líquido respectivamente y ningún disolvente. En una realización preferida, el término "seco" además significa que al menos una sal metálica, el al menos un compuesto orgánico bidentado y cualesquiera componentes opcionales, por ejemplo bases o ácidos, son sólidos a temperatura ambiente.

- 20 El término "mezclar" de acuerdo con la presente invención se refiere a la preparación de una mezcla largamente uniforme de al menos una sal metálica, el al menos un compuesto orgánico bidentado y opcionalmente al menos un componente adicional diferente de al menos una sal metálica y al menos un compuesto orgánico bidentado.

El componente adicional opcional es preferentemente al menos una base o al menos un ácido, de forma particularmente de preferencia al menos una base.

- 25 Alternativamente, el componente adicional opcional, preferentemente la al menos una base o el al menos un ácido se pueden añadir en la etapa b) del procedimiento de la invención. Esto es preferible en el caso de que la reacción requiera la adición de dicho componente, en el que el componente no es sólido a temperatura ambiente o no se encuentra disponible en forma no disuelta.

Preferentemente, la al menos una base o el al menos un ácido se usa en forma de un sólido.

- 30 Las bases apropiadas son hidróxidos, por ejemplo hidróxidos de metal alcalino o hidróxidos de metal alcalino térreo, en particular hidróxido de sodio o hidróxidos de potasio; alcanolatos, por ejemplo KOMe (metilato de potasio) o NaOMe (metilato de sodio); y amoníaco o compuestos que contienen un grupo amina. Una base particularmente preferida es hidróxido de sodio.

Los ácidos apropiados son ácidos inorgánicos tales como HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> o HClO<sub>4</sub>; o ácidos orgánicos mono-próticos tales como ácido fórmico, ácido acético o ácido propiónico; preferentemente ácido fórmico, ácido acético o HCl.

- 35 En el caso de que al menos una sal metálica y/o el al menos un compuesto orgánico bidentado y/o el al menos un componente adicional opcional estén presentes en forma de partículas aglutinadas o aglomeradas los compuestos individuales se pueden machacar, pulverizar o triturar de forma fina antes de llevar a cabo la etapa a) del procedimiento. También es posible combinar la etapa de mezcla de al menos una sal metálica, el al menos un compuesto orgánico bidentado y los componentes adicionales opcionales (es decir, la etapa a)) con la etapa de machacado, pulverización o trituración de al menos uno de esos materiales de partida, que comprende opcionalmente partículas aglutinadas o aglomeradas.
- 40

- Normalmente, la mezcla de la al menos una sal metálica y el al menos un compuesto orgánico bidentado se lleva a cabo durante al menos 5 minutos. En general, por supuesto - es posible, llevar a cabo la mezcla en la etapa a) de manera arbitrariamente larga. Sin embargo, con fines de rentabilidad de procedimiento, la etapa a) preferentemente no se lleva a cabo durante más de 10 a 30 minutos.
- 45

- La etapa a) del procedimiento presente se puede llevar a cabo en todos los recipientes de reacción conocidos apropiados para mezcla, agitación o amasado respectivo, de mezclas secas y la persona experta es capaz de una selección apropiada. Por ejemplo, el recipiente de reacción apropiado es una moleta de mezcla, un amasador, un amasador Sela, un amasador-List (por ejemplo, un amasador discotermo), reactores Busskneader, un amasador Krauss-Maffei, mezcladores, un mezclador discotermo, mezcladores planetarios, mezcladores ploughshare, mezcladores coaxiales, un mezclador de Lödige, un mezclador Eirich, un Coadyuvante Kitchen o una Thermomix. Sin embargo, en una realización preferida, la etapa a) del procedimiento para la preparación del MOF se lleva a cabo en un coadyuvante kitchen, un mezclador discotermo, un mezclador planetario, un amasador List, un mezclador Lödige o un amasador Sela, de forma particularmente preferida en un mezclador discotermo.
- 50

La relación molar del al menos un ion metálico y el al menos un compuesto orgánico bidentado está dentro del intervalo de 10 : 1 a 1 : 10, preferentemente de 5 : 1 a 1 : 5, más preferentemente de 4 : 1 a 1 : 4.

5 En una realización particularmente preferida el al menos un ion metálico y el al menos un compuesto orgánico bidentado, y opcionalmente la al menos una base o el al menos un ácido, se usan en cantidades estequiométricas en la etapa a), es decir, sin exceso del al menos un ion metálico, el al menos un compuesto orgánico bidentado o el componente adicional opcionalmente añadido, se usa por ejemplo al menos una base o al menos un ácido. La relación molar real de ion metálico, compuesto orgánico y el componente adicional opcionalmente añadido, es decir, la al menos una base o ácido en este caso depende de la naturaleza de los materiales de partida, en particular de la carga del ion metálico y el número de sitios de coordinación del compuesto orgánico.

10 Por medio de los ejemplos se puede aclarar dicha materia: Por ejemplo, cuando el MOF a preparar en el procedimiento de la invención es Cu-1,3,5-bencentricarboxilato, la relación molar del al menos un ion metálico  $\text{Cu}^{2+}$  y el al menos un compuesto orgánico - ácido bencen-1,3,5-tricarboxílico - es de 3 : 2. Cuando el MOF preparado en el procedimiento de la invención es Zn-2-metilimidazolato, la relación molar preferida de  $\text{Zn}^{2+}$  y 2-metilimidazol es 1 : 2. Cuando el MOF preparado en el procedimiento de la invención es un MOF-basado en aluminio, la relación molar preferida de  $\text{Al}^{3+}$ , ácido dicarboxílico, preferentemente ácido tereftálico o fumárico, y una base, preferentemente NaOH, es 1 : 1 : 3.

En la etapa b) del procedimiento de acuerdo con la invención, se añade un disolvente a la composición seca obtenida en la etapa a), en el que el disolvente comprende de un 25 a un 75 % en volumen de al menos un alcohol y de un 25 a un 75 % en volumen de agua, en el que las cantidades aportadas están basadas en el volumen total del disolvente.

20 En una realización preferida el disolvente comprende de un 45 a un 55 % en volumen de al menos un alcohol y de un 45 a un 55 % en volumen de agua, de forma particularmente de preferencia el al menos un disolvente comprende de un 50 % en volumen de al menos un alcohol y un 50 % en volumen de agua, en el que las cantidades aportadas están basadas en el volumen total del disolvente.

25 En una realización preferida el disolvente que consiste en un 25 a un 75 % en volumen de al menos un alcohol y de un 25 a un 75 % en volumen de agua, preferentemente de un 45 a un 55 % en volumen de al menos un alcohol y de un 45 a un 55 % en volumen de agua, de forma particularmente de preferencia el al menos un disolvente que consiste en un 50 % en volumen de al menos un alcohol y un 50 % en volumen de agua.

El término "volumen" para los fines de la invención hace referencia al volumen a temperatura ambiente, preferentemente de 20 °C a 25 °C, preferentemente 23 °C.

30 En una realización preferida el al menos un alcohol es un alcohol seleccionado entre metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, 1-butanol, 2-metil-1-propanol, 2-butanol, 2-metil-2-propanol o una mezcla de dos o más de los mismos. De forma particularmente de preferencia el al menos un alcohol es metanol, etanol, isopropanol, n-propanol o una mezcla de dos o más de los mismos, de forma especialmente preferida el al menos un alcohol es etanol o metanol o una mezcla de los mismos y más preferentemente el al menos un alcohol es etanol. Por tanto, en una realización preferida el disolvente comprende de un 18,7 a un 70,3 % en peso, preferentemente de un 38,2 a un 49,1 % en peso y de forma particularmente preferida de un 44 % en peso de etanol y de un 29,7 % a un 81,3 % en peso, preferentemente de un 50,9 a 61,8 % en peso, de forma particularmente de preferencia de un 56 % en peso de agua, en el que las cantidades aportadas están basadas en el peso total del disolvente. El alcohol usado se puede emplear en forma de alcohol absoluto así como también en forma de alcohol desnaturalizado, por ejemplo desnaturalizado con etil metil cetona (butanona, MEK), Bitrex™ (benzoato de denatonio) o tolueno.

40 En el procedimiento de la invención la composición que contiene disolvente obtenida en la etapa b) comprende, preferentemente que consiste en, de un 30 a un 80 % en peso de la composición seca obtenida en la etapa a) y de un 20 a un 70 % en peso de al menos un disolvente, en el que las cantidades concretas están basadas en peso total de la composición que contienen disolvente. Es decir, el contenido de sólidos de la composición que contiene disolvente está preferentemente dentro del intervalo de un 30 a un 80 %.

45 El contenido de sólidos se calcula de acuerdo con la fórmula siguiente:

$$\text{Contenido de sólidos [\%]} = [\text{masa de sólidos} / (\text{suma de masa de sólidos} + \text{masa de disolventes})] \times 100$$

50 El contenido sólido es preferentemente de un 30 a un 70 %, preferentemente de un 40 a un 60 %, más preferentemente de un 45 a un 55 % y de forma muy particularmente preferida de un 50 % a un 55 %. Preferentemente, dichos intervalos aplican en el caso, de que la preparación del MOF no requiera la adición de componentes adicionales, por ejemplo una base o un ácido.

En otra realización, el contenido de sólidos es preferentemente de un 50 a un 80 %, preferentemente de un 60 a un 80 % y de forma particularmente preferida de un 70 a un 78 %. Preferentemente, dichos intervalos aplican en el caso, de que la preparación del MOF requiera la adición de componentes adicionales, por ejemplo al menos una base o al menos un ácido, en el que dicho componente adicional es sólidos a temperatura ambiente.

55 En este caso, la "masa de sólidos" en la fórmula anterior es la masa de al menos una sal metálica, el al menos un

compuesto orgánico bidentado y cualesquiera componentes opcionales.

El agua usada en la etapa b) del procedimiento presente es agua corriente, agua destilada o agua desmineralizada. En una realización preferida y típica, se usa agua desmineralizada.

5 En la etapa c) del procedimiento de la invención la composición que contiene disolvente obtenida en la etapa b) que comprende la al menos una sal metálica, el al menos un compuesto orgánico bidentado y el disolvente, se mezcla para obtener el MOF en forma de polvo homogéneo.

10 La etapa c) se puede llevar a cabo en todos los recipientes de reacción apropiados para la mezcla de las composiciones secas o húmedas, sin embargo, en una realización preferida, las etapas de mezcla del presente procedimiento etapa a) y etapa c) se llevan a cabo en el mismo recipiente de reacción, preferentemente un coadyuvante kitchen, un amasador Sela, un mezclador discotérmico o un mezclador planetario, un amasador List, un mezclador Lödige o un amasador Sela, preferentemente en un coadyuvante kitchen, un amasador Sela, un mezclador discotérmico o un mezclador planetario, de forma particularmente preferida en un mezclador discotermo.

Se otorga preferencia a un procedimiento en el que la mezcla de la etapa c) de la composición que contiene disolvente de la etapa b) se lleva a cabo sin presión.

15 "Sin presión" en el sentido de la invención significa que no aplica presión directamente a la composición con el fin de compactar la composición que contiene disolvente, es decir, comprimirla para formar una masa compacta o similar. Por tanto, el uso de recipientes de reacción, en los que tiene lugar dicha compresión de la composición que contiene disolvente de la etapa b), por ejemplo el uso de un extrusor, no resulta apropiado.

20 Sin embargo, "sin presión" no significa que no afecten fuerzas físicas a la mezcla en modo alguno. Las fuerzas físicas, que pueden afectar a la composición al tiempo de la etapa c) son, por ejemplo, fuerzas de cizalladura y/o fuerzas normales.

En una realización preferida, el recipiente de reacción usado para la etapa c) es un dispositivo de mezcla que tiene un grado elevado de auto-limpieza. La auto-limpieza hace referencia a una limpieza forzada de las paredes y/o la mezcla por medio de partes internas (por ejemplo configuraciones de estator y rotor y configuraciones de rotor y rotor).

25 En el presente contexto, los recipientes de reacción apropiados son por ejemplo amasadores de eje individual (por ejemplo discoterma de tipo de List) cuyos elementos de amasado se engranan con contra-ganchos ligados a la carcasa externa de la cámara de procesado. La velocidad de rotación y la geometría del eje auto-limpiador y los elementos de amasado se diseñan de forma aleatoria para optimizar la mezcla, la velocidad de renovación superficial y la distribución del tiempo de residencia. Los recipientes de reacción apropiados adicionales son Reactores de Amasador de Eje Gemelar (por ejemplo de List), en los cuales los ejes de alto par están diseñados para rotar en la misma dirección o en direcciones opuestas. En ambos casos, los elementos de amasado de los ejes se engranan para generar la mezcla y renovación superficial intensiva. Al mismo tiempo, las tasas de cizalladura permanecen bajas. Los amasadores de eje individual anteriormente mencionados son - debido a su geometría y construcción - de tipo altamente auto-limpiador (aproximadamente un 80 %). Los Reactores de Amasador de Eje Gemelar con casi un 100 % auto-limpiadores. Las configuraciones comparables se encuentran disponibles por ejemplo a partir de BUSS o KRAUSS MAFFEI.

30

35

La mezcla de la etapa c) del procedimiento de la invención se lleva a cabo hasta que se obtiene el material de armazón orgánico-metal en forma de un polvo homogéneo. Los tiempos de reacción típicos son de 5 a 120 minutos, preferentemente la mezcla de la composición que contiene el disolvente de la etapa b) se lleva a cabo durante 10 a 90 minutos, más preferentemente de 20 a 60 minutos y de forma particularmente preferente de 25 a 35 minutos.

40 En la etapa c), preferentemente llevada a cabo sin presión, el MOF producido se obtiene en forma de un polvo homogéneo.

Para los fines de la invención, la expresión "polvo homogéneo" se refiere a un polvo, que tiene un aspecto uniforme, es decir, el MOF se obtiene en forma de una fase individual, en la que la fase principalmente que consiste en un polvo que fluye libremente que está libre de aglomerados o similares.

45 "Polvo" en el sentido de la invención se refiere a un polvo de material pulverulento, que tiene un tamaño de grano de fino en forma de polvo y puede contener o consistir en cristalitas (cristales pequeños), en los cuales sin embargo, el requisito anteriormente explicado de homogeneidad debe cumplirse. El tamaño de grano máximo del polvo es preferentemente menor que 0,2 mm para cada dirección.

50 Este efecto se puede explicar probablemente como se muestra a continuación: La etapa c) comprende la etapa de mezcla de por sí, que además se lleva a cabo en presencia de cantidades de disolvente relativamente bajas. Tras la conversión de al menos una sal metálica y el al menos un compuesto orgánico bidentado en el armazón orgánico-metal, el al menos un disolvente se ubica en gran medida, de forma respectivamente completa, en los poros del armazón orgánico-metal.

Debido a que el MOF se obtiene en la etapa c) en forma de polvo homogéneo, no son obligatorias etapas adicionales,

tales como tamizado, lavado, secado o molienda para obtener el armazón orgánico-metal en una forma que permita el uso inmediato y/o el procesado adicional del armazón orgánico-metal, por ejemplo para dar lugar a cuerpos conformados.

5 El MOF obtenido en forma de un polvo homogéneo preferentemente tiene un LOD ("Pérdida durante el secado") menor de un 50 % en peso y está libre de aglomerados.

10 Para determinar el LOD de una muestra de material preparado se pesa, a continuación se seca y posteriormente se vuelve a pesar. Ventajosamente, la etapa de secado se lleva a cabo a una temperatura de 80 a 250 °C (dependiendo del disolvente usado en la etapa b) del procedimiento de la invención) y opcionalmente a vacío (por ejemplo 20 mbar). Sin embargo, independientemente de la temperatura seleccionada o el vacío aplicado la etapa de secado se lleva a cabo en condiciones apropiadas hasta peso constante de la muestra.

El LOD se puede determinar por ejemplo en un analizador de humedad, por ejemplo de Mettler Toledo (por ejemplo un Analizador de Humedad HB 43 S) o Satorius (por ejemplo un Analizador de Humedad Infrarrojo MA150C-000230V1)

15 En una realización preferida del procedimiento de la invención las etapas a) a c) se llevan a cabo a una temperatura dentro del intervalo de 15 a 100 °C, preferentemente de 20 a 50 °C, preferentemente las etapas a) y c) se llevan a cabo sin calentamiento. De forma particularmente de preferencia, las etapas a) y b) tienen lugar a temperatura ambiente.

20 Sin embargo, en caso de que la formulación del MOF por medio de reacción de al menos una sal metálica y el al menos un compuesto orgánico bidentado sea una reacción exotérmica (es decir, se libere energía a partir del sistema durante la reacción), puede prevalecer una mayor temperatura hasta 100 °C en el recipiente de reacción, especialmente tras la adición de al menos un disolvente a la mezcla seca y posterior mezcla de la mezcla resultante que contiene el disolvente. El enfriamiento del recipiente de reacción es - en general - posible, sin embargo, no necesario.

25 Como se ha explicado anteriormente, el polvo obtenido de este modo tiene buenas propiedades de procesado directamente después de la etapa c). Normalmente las etapas necesarias tales como lavado, filtración y/o tamizado del armazón orgánico metálico no son obligatorias.

30 Se puede encontrar otro efecto ventajoso del procedimiento de acuerdo con la invención se puede encontrar en rendimientos elevados del producto, especialmente rendimientos-espacio-tiempo elevados. Los rendimientos de espacio tiempo logrados con el presente procedimiento son preferentemente de al menos 10 000 kg/m<sup>3</sup>/d, preferentemente al menos 20 000 kg/m<sup>3</sup>/d, preferentemente al menos 25 000 kg/m<sup>3</sup>/d y de forma particularmente preferida de al menos 35 000 kg/m<sup>3</sup>/d. El rendimiento espacio-tiempo es un resultado de la cantidad de producto (en kg) por volumen (en m<sup>3</sup>) por tiempo (en días), en el que el tiempo preferentemente es el tiempo de reacción.

Etapas de procedimiento opcionales

35 Como se ha explicado anteriormente una ventaja esencial lograda por medio del presente procedimiento para la preparación del MOF es que el producto se obtiene en forma de un polvo homogéneo que permite el procesado adicional inmediato, por ejemplo para dar lugar a cuerpos conformados.

Sin embargo, se pueden llevar a cabo etapas adicionales, especialmente lavado o secado del MOF obtenido si resulta deseable, por ejemplo a la vista del uso posterior específico del armazón orgánico-metal o una etapa de procesado posterior específica.

40 Por tanto, en una realización preferida alternativa el armazón orgánico-metal en forma de polvo homogéneo obtenido en la etapa c) del procedimiento se lava y/o seca.

45 Las etapas de lavado y/o secado también se pueden llevar a cabo en caso de que la preparación del MOF venga acompañada de la formación de subproductos, lo que puede resultar indeseable y/o perturbar el uso posterior del polvo o el uso de los cuerpos conformados producidos a partir del mismo. En una realización preferida no obstante, los materiales de partida, es decir al menos una sal metálica, al menos el al menos un compuesto orgánico bidentado y opcionalmente los componentes adicionales añadidos están seleccionados de manera que no se formen subproductos de perturbación y/o no deseados.

Las etapas opcionales de lavado y/o secado se pueden llevar a cabo de acuerdo con todos los procedimientos convencionales conocidos por la persona experta en la técnica.

50 Típicamente los armazones orgánicos metálicos se secan por medio de calentamiento de los mismos a una temperatura de aproximadamente 80 °C a 250 °C. Para evitar la reacción - especialmente una reacción de oxidación - de los armazones orgánicos metálicos con oxígeno atmosférico, preferentemente esto viene acompañado de la aplicación de presión reducida o el uso de gas protector tal como nitrógeno o argón.

La etapa de secado se puede llevar a cabo para retirar el al menos un disolvente y las cantidades pequeñas presentes

opcionales del al menos un compuesto orgánico bidentado.

Además de o como alternativa, la retirada de las cantidades pequeñas presentes opcionales del al menos un compuesto orgánico bidentado o el disolvente, la al menos una sal metálica o subproductos que comprenden los contra iones de la al menos una sal metálica se pueden llevar a cabo por medio de lavado del armazón con un disolvente acuoso o no acuoso. Preferentemente, la etapa de lavado tiene lugar antes de la etapa de secado, si se proporciona esta última.

Preferentemente, se puede llevar a cabo una etapa de lavado cuando el contra ion de la al menos una sal metálica de la etapa a) es un ion que puede tener un efecto desfavorable sobre el armazón orgánico-metal, por ejemplo un anión de nitrato. Sin embargo, preferentemente no se usa ninguna sal que comprenda dichos contra iones desventajosos en el presente procedimiento.

Preferentemente, se puede llevar a cabo también una etapa de lavado para retirar opcionalmente los disolventes de alto punto de ebullición de los poros del MOF, especialmente en el caso de que el alcohol usado en el procedimiento sea un alcohol de punto de ebullición relativamente elevado por ejemplo 1-butanol.

Los disolventes no acuosos apropiados son - en general - por ejemplo alcanol-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, es decir, un alcohol que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, iso-butanol, t-butanol, pentanol, hexanol y mezclas de los mismos; dimetilsulfóxido (DMSO), N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-dietilformamida (DEF), acetonitrilo, tolueno, dioxano, benceno, clorobenceno, piridina, tetrahidrofurano (THF), acetato de etilo, diclorometano, cloroformo, acetona, hexano, opcionalmente alcano-C<sub>1</sub>-C<sub>200</sub> halogenado, sulfoleno, glicol, N-metilpirrolidona o mezclas de los mismos.

Un alcano-C<sub>1-200</sub> halogenado es un alcano que tiene de 1 a 200 átomos de carbono y en el que uno o más hasta todos los átomos de hidrógeno están sustituidos por halógeno, preferentemente cloro o flúor, en particular cloro. Los ejemplos son cloroformo, diclorometano, tetraclorometano, dicloroetano, hexano, heptano, octano y mezclas de los mismos.

Sin embargo, en particular cuando la etapa de lavado se lleva a cabo para retirar el disolvente de alto punto de ebullición de los poros, los disolventes preferidos usados para la etapa de lavado son disolventes que tienen un punto de ebullición relativamente bajo.

Por tanto, un disolvente preferido es agua, metanol, etanol, acetona, cloroformo o una mezcla de los mismos. Se otorga preferencia particular a agua, etanol o metanol. En el presente contexto, un disolvente apropiado es etanol absoluto así como también etanol desnaturalizado, por ejemplo etanol que está desnaturalizado con etil metil cetona (butanona, MEK), Bitrex™ (benzoato de denatonio) o tolueno.

Además de o como alternativa a las etapas de secado y/o lavado anteriormente mencionadas, la retirada del al menos un compuesto orgánico (ligando) de los poros del armazón orgánico de metal poroso se puede llevar a cabo por medio del tratamiento del armazón formado con un disolvente adicional. En este caso, el ligando se retira en un tipo de "procedimiento de extracción" y puede, si es apropiado, sustituirse por una molécula de disolvente en el armazón. Este procedimiento suave resulta particularmente útil cuando el ligando es un compuesto de alto punto de ebullición.

Preferentemente, el tratamiento dura al menos 30 minutos y puede típicamente llevarse a cabo durante hasta 2 días. Esto puede ocurrir a temperatura ambiente o temperatura elevada. Preferentemente, se lleva a cabo a temperatura elevada, por ejemplo al menos 40 °C, preferentemente 60 °C. Más preferentemente, la extracción se lleva a cabo al punto de ebullición del disolvente usado (es decir, a reflujo).

El tratamiento se puede llevar a cabo en un recipiente individual por medio de suspensión y agitación del armazón. También es posible usar aparatos de extracción tales como aparatos de Soxhlet, en particular aparatos de extracción industriales.

Los disolventes que se pueden usar son, por ejemplo, alcanol C<sub>1-6</sub>, es decir, un alcohol que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol, i-butanol, t-butanol, pentanol, hexanol y mezclas de los mismos; dimetilsulfóxido (DMSO), N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-dietilformamida (DEF), acetonitrilo, tolueno, dioxano, benceno, clorobenceno, etil metil cetona (MEK), piridina, tetrahidrofurano (THF), acetato de etilo, alcano C<sub>1-20</sub> opcionalmente halogenado, sulfolano, glicol, N-metilpirrolidona (NMP), gamma-butirolactona, alcoholes alicíclicos tales como ciclohexanol, cetonas, tales como acetona o acetilacetona, cetonas cíclicas, tales como ciclohexanona o mezclas de las mismas.

Se otorga preferencia a metanol, etanol, propanol, acetona, MEK y mezclas de los mismos.

Un agente de extracción muy particularmente preferido es metanol.

Cuerpos conformados

En una realización preferida el armazón orgánico metálico en forma de un polvo homogéneo se moldea para dar lugar a cuerpos conformados.

Por tanto, un aspecto adicional de la presente invención es un procedimiento para la preparación de cuerpos conformados que comprende las etapas

d) preparación de un armazón orgánico-metal de acuerdo con el procedimiento de la invención; y

e) moldeo del armazón orgánico-metal para dar lugar a cuerpos conformados.

5 Como se ha descrito anteriormente el armazón orgánico-metal de acuerdo con la invención se puede usar tras la etapa c) sin ningún procesado adicional o etapas de purificación y, por lo tanto, se puede moldear directamente para dar lugar a cuerpos conformados. Por tanto, el aporte adicional de tiempo y energía, que es necesario para retirar las cantidades relativamente grandes de disolvente tras las síntesis convencionales discontinuas se vuelve innecesario. Otra ventaja acompañada por la presente invención es que el disolvente de la síntesis permanece en los poros, lo que  
10 puede estabilizar el armazón del material orgánico-metal durante la etapa de moldeo.

En una realización preferida del procedimiento para la preparación de los cuerpos conformados, no se lleva a cabo ninguna etapa adicional entre la etapa d) y la etapa e).

15 Para formar los cuerpos conformados de acuerdo con la invención, existen diversas rutas, entre ellas el moldeo del MOF en forma de polvo solo o en combinación con al menos un aglutinante y/u otros componentes para dar lugar a un cuerpo conformado. En este contexto, el término "moldeo" se refiere a cualquier procedimiento conocido por el experto en el campo por medio del cual el material poroso se puede convertir en un cuerpo conformado que sea estable en las condiciones de uso pretendido.

20 Aunque la etapa de moldeo para dar lugar a los cuerpos conformados es obligatoria, las etapas siguientes son opcionales: El moldeo puede ir precedido de una etapa de mezcla, o por una etapa de preparación de una masa de tipo pasta o un fluido que contenga el material poroso, por ejemplo mediante adición de al menos un aglutinante y/u otros componentes. Es decir, la etapa de conformación se lleva a cabo tras la mezcla o amasado del MOF bien solo o bien junto con al menos un aglutinante y/u otros componentes para proporcionar una mezcla.

25 La mezcla del MOF bien solo o bien de manera conjunta con al menos un componente adicional se puede llevar a cabo en un mezclador, tal como mezcladores intensivos, placas rotatorias, marumizadores y cualquier otro equipo conocido por la persona experta en la técnica. Los mezcladores preferidos están seleccionados entre el grupo que consiste en mezcladores intensivos, placas rotatorias, formadores de bolas y marumizadores.

30 La etapa de moldeo - en general - se puede llevar a cabo a temperaturas elevadas, por ejemplo dentro del intervalo de temperatura ambiente a 300 °C y/o a presión superatmosférica, por ejemplo dentro del intervalo de presión atmosférica a un pocos cientos de bares, y/o en una atmósfera de gas protector, por ejemplo en presencia de al menos un gas noble o nitrógeno, aire seco con una humedad relativa de preferentemente menos de un 45 % o una mezcla de dos o más de los mismos.

35 Como se ha descrito anteriormente, la etapa de moldeo se puede llevar a cabo en presencia de aglutinantes, y/u otras sustancias adicionales que estabilizan los materiales objeto de aglomeración. Como el al menos un aglutinante opcional, se puede emplear cualquier material conocido por el experto por favorecer la adhesión entre las partículas objeto de moldeo de manera conjunta. Se puede añadir al MOF un aglutinante, un compuesto orgánico mejorador de viscosidad y/o un líquido para convertir el material en una pasta en forma de polvo, compactándose posteriormente la mezcla.

40 Son aglutinantes preferidos, por ejemplo, óxido de aluminio o aglutinantes que comprenden óxido de aluminio, como se describe, por ejemplo, en los documentos WO 94/29408, dióxido de silicio como se describe, por ejemplo, en el documento EP 0 592 050 A1, mezclas de dióxido de silicio y óxido de aluminio, como se describe, por ejemplo, en los documentos WO 94/13584, minerales de arcilla como se describe, por ejemplo, en el documento JP 03-037156 A, por ejemplo montomorillonita, caolín, bentonita, halosita, dictita, nacrita y anauxita, alcoxisilanos como se describe, por ejemplo, en el documento EP 0 102 544 B1, por ejemplo trialcoxisilanos tales como tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetrapropoxisilano, tetrabutoxisilano, o, por ejemplo, trialcoxisilanos tales como trimetoxisilano, trietoxisilano, tripropoxisilano, tributoxisilano, alcoxititanatos, por ejemplo tetraalcoxititanatos tales como tetrametoxititanato, tetraetoxititanato, tetrapropoxititanato, tetrabutoxititanato, o, por ejemplo, trialcoxititanatos tales como trimetoxititanato, trietoxititanato, tripropoxititanato, tributoxititanato, alcoxircirconatos, por ejemplo tetraalcoxircirconatos tales como tetrametoxicirconato, tetraetoxicirconato, tetrapropoxicirconato, tetrabutoxicirconato, o, por ejemplo, trialcoxircirconatos tales como trimetoxicirconato, trietoxicirconato, tripropoxicirconato, tributoxicirconato, soles de sílice y/o sustancias anfífilas y/o grafitos, cobre, grafito, palmitato de ascorbilo, grafito natural expandido (ENG), carburo de silicio, polisacáridos, ácidos grasos, resinas de alquile silicio, materiales de armazón orgánico-metal, en los que el armazón orgánico-metal tiene una composición en forma de capas o mezclas de los mismos.

55 Los aglutinantes apropiados están comercialmente disponibles por ejemplo bajo los nombres comerciales Pural® SB (óxido de aluminio), Ludox® AS 40 (sílice coloidal), o Silres® MSE100 (polisiloxano que contiene grupos metilo y metoxi).

Los aglutinantes preferidos son grafito, ácido esteárico, estearato de magnesio, plaquetas de cobre, carburo de silicio,

grafito natural expandido (ENG), palmitato de ascorbilo, polisacáridos, por ejemplo comercialmente disponibles tales como Zusoplast PS1, óxido de aluminio, por ejemplo comercialmente disponible como Plural SB o mezclas de los mismos. Algunos de esos aglutinantes, por ejemplo polisacáridos, pueden actuar de forma adicional como agentes de pre-conformación.

5 Se otorga preferencia a grafito y polisacáridos, se prefiere de forma particular grafito.

Como compuesto mejorador de viscosidad, es, por ejemplo, también es posible usar, si resulta apropiado además de los compuestos anteriormente mencionados, un compuesto orgánico y/o un polímero hidrófilo tal como celulosa o un derivado de celulosa tal como metilcelulosa y/o un poli(acrilato) o un polimetacrilato y/o un poli(alcohol vinílico) y/o una polivinilpirrolidona y/o un polisobuteno y/o un politetrahidrofurano.

10 Como agente de formación de pasta, es preferible usar, entre otros, preferentemente agua o al menos un alcohol tal como un monoalcohol que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, 1-butanol, 2-butanol, 2-metil-1-propanol o 2-metil-2-propanol o una mezcla de agua y al menos uno de los alcoholes mencionados o un poli(alcohol hídrico) tal como un glicol, preferentemente un poli(alcohol hídrico) miscible en agua, ya sea solo o en forma de mezcla con agua y/o al menos uno de los alcoholes monohídricos mencionados.

15 En una realización preferida, el cuerpo conformado comprende al menos un 1 % en peso de un aglutinante. Preferentemente, el cuerpo conformado comprende menos de un 10 % en peso de un aglutinante y del modo más preferido, el cuerpo conformado comprende entre un 1,5 % en peso y un 5 % en peso de un aglutinante, y del modo más preferentemente entre un 2,5 % en peso y un 3,5 % en peso, basado en el peso total de los cuerpos conformados. Alternativamente, no se usa aglutinante alguno.

20 Los aditivos adicionales se pueden usar son, entre otros, aminos o derivados de amina tales como compuestos de tetraalquilamonio o aminoalcoholes y compuestos que comprenden carbonato, por ejemplo un carbonato de calcio. Dichos aditivos adicionales se describen, por ejemplo, en los documentos EP 0 389 041 A1, EP 0 200 260 A1 o WO 95/19222. Adicionalmente, se pueden añadir agentes de pre-conformación tales como polímeros orgánicos, preferentemente un polisacárido, metilcelulosa, poli(óxido de etileno) o mezclas de los mismos. Como se ha descrito anteriormente, algunos de estos agentes de formación de poros también pueden actuar como aglutinante.

25 Preferentemente, el cuerpo el cuerpo conformado comprende entre un 1 % en peso y un 50 % en peso de aditivos adicionales y más preferentemente entre un 3 % y un 20 % en peso, basado en el peso total de los cuerpos conformados. En una realización alternativa preferida, no se usa aditivos adicionales. En el presente contexto, las cantidades concretas hacen referencia a los aditivos que no se encuentran dentro de la definición de aglutinante anteriormente comentada.

30

El orden de los aditivos tales como el compuesto matriz, el aglutinante, el agente de formación de pasta, la sustancia que aumenta la viscosidad durante la conformación y el masado, en principio, no es crítico.

Los procedimientos preferidos para moldear el MOF de acuerdo con la invención y dar lugar a cuerpos conformados son extrusión o formación de comprimidos/briquetas. Para los fines de la invención, la formación de comprimidos y briquetas se puede usar de forma simultánea.

35

La extrusión del armazón orgánico-metal de acuerdo con la invención se lleva a cabo en extrusores convencionales por ejemplo de manera que el resultado sean fracciones sometidas a extrusión que tienen un diámetro de, normalmente, aproximadamente 1 a aproximadamente 10 mm, en particular de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 mm. Dichos aparatos de extrusión se describen, por ejemplo, en Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4ª edición, Vol. 2, p. 295 et seq., 1972. Alternativamente al uso de un extrusor, preferentemente se usa una prensa de extrusión para la extrusión.

40

La extrusión se puede llevar a cabo a temperatura elevada (que varía de presión atmosférica a varios 100 bar), a temperaturas elevadas (que varían de temperatura ambiente a 300 °C) o en una atmósfera protectora (gases nobles, nitrógeno o mezclas de los mismos). También son posibles cualesquiera combinaciones de estas condiciones.

45 Típicamente, la presión en el extrusor o prensa de extrusión está dentro del intervalo de 50 bar a 250 bar, preferentemente de 50 bar a 150 bar.

Preferentemente, la composición de moldeo se transporta únicamente una vez a través del extrusor o prensa de extrusión.

50 Típicamente, la composición de moldeo se convierte en cuerpos conformados que se transportan a través del extrusor o la prensa de extrusión dando como resultado una hebra, que se corta o rompe en cuerpos conformados individuales.

Cuando se lleva a cabo la etapa de moldeo por medio de extrusión, el uso de un agente de formación de pasta, por ejemplo agua o al menos un alcohol o una mezcla de agua y uno o más alcoholes, resulta preferido. En una realización preferida, se mezcla MOF con al menos un agente de formación de pasta y al menos un aglutinante antes de la etapa de moldeo.



Las cantidades típicas del al menos un agente de formación de pasta son de 1 a un 15 % en peso, preferentemente de un 3 al 8 % en peso, basado en el peso total del cuerpo conformado.

5 La formación de comprimidos/briquetas se refiere al prensado mecánico del polvo de MOF con o sin aglutinantes y/u otros componentes, que preferentemente se lleva a cabo usando al menos un procedimiento seleccionado entre el grupo siguiente: formación de briquetas por medio de prensas de pistón, formación de briquetas por medio de prensado en rodillos, formación de briquetas sin aglutinante y formación de briquetas con aglutinantes.

10 Los cuerpos conformados se pueden conformar por ejemplo en una prensa excéntrica. Preferentemente, se aplica una fuerza de compactación entre 1 kN y 3000 kN, más preferentemente entre 1 kN y 300 kN, y lo más preferentemente entre 10 kN y 150 kN. Para fuerzas más elevadas, la permeabilidad de los cuerpos conformados es innecesariamente reducida y para fuerzas pequeñas no se obtienen cuerpos conformados estables. Cuanto menor es el cuerpo conformado, mayor es la fuerza aplicada que se puede escoger.

15 Cuando se lleva a cabo la etapa de moldeo por medio de formación de comprimidos/briquetas, el uso de un aglutinante, preferentemente grafito, resulta preferido. También se prefiere, que no se añadan aditivos adicionales, tales como agentes de formación de pasta o aditivos que aumentan la viscosidad al MOF antes de la etapa de moldeo. También es preferible que la etapa de moldeo se lleve a cabo a temperatura ambiente y a presión elevada.

20 Los cuerpos conformados obtenidos tras el moldeo se pueden someter a una etapa de secado y/o etapa de activación, que generalmente se lleva a cabo a una temperatura dentro del intervalo de 80 a 250 °C, preferentemente dentro del intervalo de 80 a 150 °C a uno o más niveles de temperatura. Preferentemente, los cuerpos conformados se secan a una temperatura de secado dentro del intervalo de 80 °C a 250 °C. Preferentemente, el secado y/o la activación se llevan a cabo a presión reducida o bajo una atmósfera de gas protector, que comprende nitrógeno o uno o más gases nobles o mezclas de los mismos.

25 Preferentemente, los compuestos añadidos como aditivos en la etapa de moldeo, es decir, al menos un aglutinante y/u otros compuestos, tales como compuestos mejoradores de viscosidad, agentes de formación de pasta, lubricantes u otros aditivos, y el disolvente usado en el procedimiento para la preparación del armazón orgánico-metal se retiran al menos parcialmente del cuerpo conformado durante el presente procedimiento de secado. La mayoría, si no todas, las sustancias aditivas mencionadas anteriormente se pueden retirar de los cuerpos conformados por medio de secado o calentamiento, opcionalmente en una atmósfera protectora o a vacío. Con el fin de mantener el material MOF intacto, los cuerpos conformados preferentemente no se exponen a temperaturas que superen los 300 °C. No obstante, los estudios muestran que el calentamiento y/o el secado en las condiciones suaves anteriormente mencionadas, en particular el secado a vacío, preferentemente a no más de 250 °C, es decir, bien por debajo de 300 °C resulta suficiente para al menos retirar los compuestos orgánicos y el agua de los poros del material de MOF. Generalmente, las condiciones se adaptan y se escogen dependiendo de las sustancias aditivas usadas.

35 Las geometrías posibles de los cuerpos conformados, en principio, no están sujetas a restricción alguna. Por ejemplo, las formas posibles son, entre otras, cubos redondeados, monolitos, microgránulos tales como microgránulos con forma de disco, píldoras, esferas, gránulos, fracciones sometidas a extrusión tales como varillas, nidos de abeja, rejillas, formas trilobuladas o cuerpos huecos.

Las formas preferidas son microgránulos, monolitos y fracciones sometidas a extrusión con forma de varilla. Preferentemente, los cuerpos conformados tienen una extensión en al menos una dirección en espacio dentro del intervalo de 0,2 mm a 30 mm, más preferentemente de 0,5 mm a 5 mm, en particular de 1 mm a 3 mm.

40 Dependiendo de los reaccionantes y el procedimiento de moldeo, preferentemente los cuerpos conformados tienen un área superficial específica de al menos 300 m<sup>2</sup>/g, preferentemente al menos 500 m<sup>2</sup>/g, más preferentemente al menos 600 m<sup>2</sup>/g, incluso más preferentemente al menos 700 m<sup>2</sup>/g, de forma particularmente de preferencia al menos 800 m<sup>2</sup>/g. En una realización particularmente preferida, los cuerpos conformados tienen un área superficial específica de al menos 1000 m<sup>2</sup>/g, de forma particularmente de preferencia al menos 1200 m<sup>2</sup>/g.

45 El área superficial específica se determinado de acuerdo con BET (DIN ISO 9277:2003-05) por medio de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K.

En una realización preferida, los cuerpos conformados producidos por medio de extrusión tienen una resistencia a la presión dentro del intervalo de 2 N a 1000 N, preferentemente entre 15 N y 100 N.

50 En una realización preferida, los cuerpos conformados producidos por medio de formación de comprimidos/briquetas tienen una resistencia a la presión dentro del intervalo de 2 N a 1000 N, preferentemente entre 20 N y 500 N, de forma particularmente preferida entre 40 N y 250 N.

55 La resistencia a la presión, también denominada resistencia de corte o resistencia de corte lateral, se define dentro del significado de la presente invención como la resistencia a la presión lateral y se puede medir con un dispositivo de medición de dureza de Crick. La resistencia a la presión se puede medir en un aparato de Zwick (modelo: BZ2.5/TS1S) de acuerdo con DIN EN ISO 9001:2008.

Uso del material de almacén orgánico-metal

El almacén metálico-metal de la invención y también los cuerpos conformados de la invención son apropiados para absorber, almacenar y liberar al menos un gas o una mezcla de dos o más gases.

5 Un gas preferido es una mezcla que contiene metano o metano. Otro gas preferido es hidrógeno. Un gas preferido adicional es dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Otro gas preferido adicional es vapor de agua, especialmente la humedad del aire. Gases preferidos adicionales son gas de esquisto, gas natural, gas de escape, humos industriales, etano y propano o mezclas de dos o más de los mismos.

10 De manera análoga, otro aspecto adicional de la presente invención es, por consiguiente, un procedimiento de almacenamiento de gas, que comprende la etapa de poner en contacto el gas con un almacén de acuerdo con la invención o un cuerpo conformado de acuerdo con la invención.

Metano o los gases que contienen metano son particularmente apropiados para el presente almacenamiento. Hidrógeno resulta particularmente apropiado para el presente almacenamiento. Dióxido de carbono también resulta particularmente apropiado para el presente almacenamiento. El vapor de agua es particularmente apropiado para el presente almacenamiento.

15 Si se usan el MOF o los cuerpos conformados de la invención para el almacenamiento, esto se lleva a cabo preferentemente en un intervalo de temperaturas de -200 °C a 80 °C. Se prefiere más un intervalo de temperaturas de -80 °C a +80 °C. Un intervalo de presión preferido es de 1 bar a 1000 bar (absoluta), más preferentemente de 1 bar a 700 bar, de forma particularmente de preferencia de 1 bar a 300 bar y lo más preferido de 2 bar a 250 bar.

20 En una realización preferida adicional, en la que el MOF o los cuerpos conformados de la invención se usan para el almacenamiento, el gas se almacena en un recipiente de almacenamiento, que comprenden el MOF o los cuerpos conformados.

En una realización preferida, el recipiente de almacenamiento se monta en un vehículo. El término "vehículo" incluye pero sin limitación coches, camiones, barcos, aeroplanos, motocicletas, vehículos de tres ruedas y similares.

25 Además, el almacén de la invención o el cuerpo conformado de la invención resulta apropiado para separar un gas de una mezcla de gases.

Otro aspecto adicional de la presente invención es, por consiguiente, el uso de un almacén de acuerdo con la invención o cuerpo conformado de acuerdo con la invención para separar un gas de una mezcla de gases.

30 De manera análoga, otro aspecto adicional de la presente invención es, por consiguiente, un procedimiento de separación de un gas de una mezcla de gases, que comprende la etapa de: poner en contacto el almacén de acuerdo con la invención o un cuerpo conformado de acuerdo con la invención con la mezcla de gases.

La mezcla de gases es, en particular, una mezcla de gases que comprende metano y otros gases. En este caso, preferentemente, se retira metano de la mezcla de gases.

De manera análoga, la mezcla de gases puede ser una mezcla de gases que comprende hidrógeno.  
De manera análoga, la mezcla de gases puede ser una mezcla de gases que comprende dióxido de carbono.

35 Los procedimientos para la separación por medio de cuerpos conformados que comprenden MOF se pueden usar como se sabe para cuerpos conformados y por ejemplo, como se describe en el documento EP 1 674 555.

La presente invención se ilustra por medio de los ejemplos y figuras siguientes.

#### **Breve descripción de las figuras**

40 La Figura 1 muestra el difractograma XRD de Cu-1,3,5-bencenotricarboxilato obtenido en el ejemplo 1.

La Figura 2 muestra el difractograma XRD de Cu-1,3,5-bencenotricarboxilato obtenido en el ejemplo 6.

La Figura 3 muestra el difractograma XRD de Zn-2-metilimidazolato obtenido en el ejemplo 8.

La Figura 4 muestra el difractograma XRD de Al-fumarato obtenido en el ejemplo 12.

La Figura 5 muestra el difractograma XRD de cuerpos conformados de acuerdo con el ejemplo 14 que comprenden Cu-1,3,5-bencenotricarboxilato.

45 La Figura 6 muestra el difractograma XRD de cuerpos conformados de acuerdo con el ejemplo 15 que comprenden Cu-1,3,5-bencenotricarboxilato.

#### **Ejemplos**

Procedimientos analíticos

Se midió el área superficial específica de acuerdo con el procedimiento-BET DIN ISO 9277:2003-05) y de acuerdo con el procedimiento de Langmuir (DIN 66131:1993-07 y/o DIN 66134:1998-2).

Se midieron los polvos obtenidos y los cuerpos conformados por medio de difracción de rayos X (XRD).

5 Se determinaron las densidades compactadas usando un dispositivo de medición volumétrica de sacudida tipo STAV II de J. Engelsmann AG. La máquina se había sometido a ensayo de acuerdo con DIN ISO 787 (Parte 11 de 1995) por parte del fabricante. Se colocó una cantidad pesada de la respectiva muestra en un cilindro de escala de 1000 o 100 ml. Tras golpear el cilindro 3000 veces, se determinó el volumen resultante del relleno y se calculó la densidad dividiendo el peso de la muestra entre el volumen de la muestra.

10 Se midió la resistencia al corte lateral (SCS) en un aparato de Zwick (modelo BZ2.5/TS1S) de acuerdo con DIN EN ISO 9001:2008.

Se determinó el LOD con un Analizador de Humedad HB 43 S Halógen de Mettler Toledo.

**Ejemplo 1**

	Materiales de partida:	
Cu(OH) <sub>2</sub>	152 g	1,56 mol
ácido benceno -1,3,5-tricarboxílico	208 g	0,99 mol
EtOH	180 ml	142,2 g
agua	180 ml	180 g
Contenido de sólidos	52,77 %	masa de sólidos/(masa de sólidos + masa de disolventes)

15 Se colocaron hidróxido de cobre Cu(OH)<sub>2</sub> y ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico en una maquina kitchen BOSCH MUM6012 usando una batidora de alambres como agitador. Se mezclaron los sólidos durante 10 minutos a 145 U/minuto (Nivel 1). Se añadió posteriormente el disolvente y se agitó la mezcla durante los tiempos de reacción definidos en la tabla 1. Se obtuvieron los productos en forma de un polvo homogéneo. Posteriormente se secaron los sólidos a vacío durante 16 horas a 150 °C. Se llevó a cabo la etapa de secado en todos los ejemplos de acuerdo con la invención para preparar el producto para las mediciones analíticas. La Figura 1 muestra el difractograma XRD de Cu-1,3,5-bencenotricarboxilato obtenido.

20

Tabla 1

Muestra	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	superficie-BET [m <sup>2</sup> /g]	Superficie de Langmuir [m <sup>2</sup> /g]	Rendimiento espacio-tiempo [kg/m <sup>3</sup> /d]
1-1	10	tr	1226	1628	127600
1-2	20	tr	1214	1631	63800
1-3	30	tr	1213	1628	42533
1-4	40	tr	1244	1650	31900
1-5	50	tr	1250	1659	25520
1-6	60	tr	1239	1654	21267
1-7	70	tr	1263	1682	18229
1-8	80	tr	1261	1680	15950
1-9	90	tr	1203	1615	14178

**Ejemplo Comparativo 2**

	Materiales de partida:	
Cu(OH) <sub>2</sub>	130 g	1,33 mol
ácido benceno -1,3,5-tricarboxílico	178 g	0,85 mol
EtOH	3407 ml	2691 g
agua	2000 ml	2000 g
Contenido de sólidos	6,16 %	masa de sólidos/(masa de sólidos + masa de disolventes)

25 Se añadieron los disolventes al recipiente de reacción. Posteriormente, se añadieron Cu(OH)<sub>2</sub> y ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico con agitación. Se agitó la suspensión resultante durante 15 minutos a temperatura ambiente y posteriormente se calentó a 50 °C y se agitó a 150 U/minuto el tiempo definido en la tabla 2. Tras el tiempo de reacción correspondiente, se filtró la suspensión a 30 °C sobre una frita de vidrio (P4). No se llevó a cabo etapa de lavado alguna. Posteriormente, se secó el filtrado a vacío durante 16 horas a 120 °C.

Rendimiento: 280 g de polvo azul oscuro (109 % basado en ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico, C2-18)

Análisis: Densidad compactada 310 g/l (C2-C18)

30

Tabla 2

## ES 2 765 740 T3

Muestra	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	superficie-BET [m <sup>2</sup> /g]	Superficie de Langmuir [m <sup>2</sup> /g]	Rendimiento espacio-tiempo [kg/m <sup>3</sup> /d]
C2-1	1	46	721	960	1243
C2-2	2	50	1046	1403	621
C2-3	3	50,9	1128	1512	414
C2-4	4	50,9	1261	1690	311
C2-5	5	50,8	1268	1713	249
C2-6	6	50,7	1299	1741	207
C2-7	7	50,9	1329	1779	178
C2-8	8	50,9	1302	1760	155
C2-9	9	50,9	1356	1821	138
C2-10	10	50,9	1361	1824	124
C2-11	11	50,9	1367	1842	113
C2-12	12	50,6	1363	1830	104
C2-13	13	50,3	1366	1834	96
C2-14	14	50,3	1294	1747	89
C2-15	15	50,3	1302	1743	83
C2-16	16	50,3	1337	1794	78
C2-17	17	50,3	1326	1778	73
C2-18	26	50,6	1317	1771	48

### Ejemplo 3

Materiales de partida:	
Cu(OH) <sub>2</sub>	176,8 g 1,81 mol
ácido benceno -1,3,5-tricarboxílico	242,5 g 1,15 mol
EtOH	137 ml 108 g
agua	206 ml 206 g
Contenido de sólidos	57,16 % masa de sólidos/(masa de sólidos + masa de disolventes)

5 Se mezclaron los sólidos en un coadyuvante kitchen (BOSCH, MUM6012 con batidora de alambres) durante 10 minutos con 145 U/minuto (Nivel 1), posteriormente se añadieron los disolventes y se agitó la reacción durante el tiempo definido en la tabla 3 a temperatura ambiente (se pudo apreciar un ligero aumento de temperatura). Se obtuvo el producto en forma de un polvo homogéneo. Posteriormente, se secó el sólido a vacío durante 16 horas a 150 °C.

Rendimiento: 377 g de polvo azul oscuro (110 % basado en ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico)

Análisis: Densidad compactada 613 g/l

Tabla 3

Muestra	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	superficie-BET [m <sup>2</sup> /g]	Superficie de Langmuir [m <sup>2</sup> /g]	Rendimiento espacio-tiempo [kg/m <sup>3</sup> /d]
C3-1	10	tr	826	1093	158274
C3-2	20	tr	880	1181	79137
C3-3	30	tr	886	1175	52758

### Ejemplo 4:

Materiales de partida:	
Cu(OH) <sub>2</sub>	152 g 1,56 mol
ácido benceno -1,3,5-tricarboxílico	208 g 0,99 mol
EtOH	180 ml 142,2 g
agua	180 ml 180 g
Contenido de sólidos	52,77 % masa de sólidos/(masa de sólidos + masa de disolventes)

10 Se mezclaron los sólidos en un coadyuvante kitchen (BOSCH, MUM6012 con batidora de alambres) durante 10 minutos con 145 U/minuto (Nivel 1), posteriormente se añadieron los disolventes y se agitó la reacción durante 30 minutos a temperatura ambiente (se pudo apreciar un ligero aumento de temperatura). Se obtuvo el producto en forma de un polvo homogéneo. Posteriormente, se secó el sólido a vacío durante 16 horas a 150 °C.

Rendimiento: 319 g de polvo azul oscuro (108 % basado en ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico)

Rendimiento espacio-tiempo: 42533 kg/m<sup>3</sup>/d

Análisis: Densidad compactada: 310 g/l  
Superficie BET: 1342 m<sup>2</sup>/g

Superficie de Langmuir:

1810 m<sup>2</sup>/g

**Ejemplo 5**

Materiales de partida:

Cu(OH) <sub>2</sub>	160,74 g	1,65 mol
ácido benceno -1,3,5-tricarboxílico	220,46 g	1,05 mol
EtOH	191 ml	151 g
agua	191 ml	191 g
Contenido de sólidos	52,77 %	masa de sólidos/(masa de sólidos + masa de disolventes)

5 Se mezclaron los sólidos en un coadyuvante kitchen (BOSCH, MUM6012 con batidora de alambres) durante 10 minutos con 145 U/minuto (Nivel 1), posteriormente se añadieron los disolventes y se agitó la reacción durante el tiempo definido en la tabla 4 a temperatura ambiente (se pudo apreciar un ligero aumento de temperatura). Se obtuvo el producto en forma de un polvo homogéneo. Posteriormente, se secó el sólido a vacío durante 16 horas a 150 °C.

Tabla 4

Muestra	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	superficie-BET [m <sup>2</sup> /g]	Superficie de Langmuir [m <sup>2</sup> /g]	Rendimiento espacio-tiempo [kg/m <sup>3</sup> /d]
5-1	10	tr	1229	1641	118502
5-2	20	tr	1226	1646	59251
5-3	30	tr	1204	1625	39501

Rendimiento: 314 g de polvo azul oscuro (100 % basado en ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico)

Análisis: Densidad compactada: 501 g/l

**Ejemplo 6**

10

Materiales de partida:

Cu(OH) <sub>2</sub>	124 g	1,27 mol
ácido benceno -1,3,5-tricarboxílico	169 g	0,80 mol
EtOH	146,25 ml	116 g
agua	146,25 ml	146 g
Contenido de sólidos	52,79 %	masa de sólidos/(masa de sólidos + masa de disolventes)

15 Se mezclaron los sólidos en un mezclador discotérmico (List) durante 5 minutos con 30 U/min, posteriormente se añadieron los disolventes y se agitó la reacción durante 30 minutos a temperatura ambiente (se pudo apreciar un ligero aumento de temperatura). Se obtuvo el producto en forma de un polvo homogéneo. Posteriormente, se secó el sólido a vacío durante 16 horas a 150 °C. La Figura 2 muestra el difractograma XRD del Cu-1,3,5-bencenotricarboxilato obtenido.

Rendimiento: 227 g de polvo azul oscuro (95 % basado en ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico)

Rendimiento espacio-tiempo: 37251 kg/m<sup>3</sup>/d

Análisis: Densidad compactada: 457 g/l  
Superficie BET: 1164 m<sup>2</sup>/g  
Superficie de Langmuir: 1562 m<sup>2</sup>/g

**Ejemplo 7**

Materiales de partida:	
Cu(OH) <sub>2</sub>	111,3 g 1,14 mol
ácido benceno -1,3,5-tricarboxílico	152,1 g 0,72 mol
EtOH	132 ml 104 g
agua	132 ml 132 g
Contenido de sólidos	52,79 % masa de sólidos/(masa de sólidos + masa de disolventes)

Se mezclaron los sólidos en un mezclador discotérmico (List) durante 5 minutos con 30 U/min, posteriormente se añadieron los disolventes y se agitó la reacción durante 30 minutos a temperatura ambiente (se pudo apreciar un ligero aumento de temperatura). Se obtuvo el producto en forma de un polvo homogéneo. Posteriormente, se secó el sólido a vacío durante 16 horas a 150 °C.

Rendimiento: 200 g de polvo azul oscuro (93 % basado en ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico)

Rendimiento espacio-tiempo: 36364 kg/m<sup>3</sup>/d

Análisis: Densidad compactada: 425 g/l  
Superficie BET: 1416 m<sup>2</sup>/g  
Superficie de Langmuir: 1879 m<sup>2</sup>/g

### 5 Ejemplo 8

Materiales de partida:	
[Zn(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [Zn(OH) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	54,89 g 0,1 mol 0,5 moles de Zn
2-metilimidazol	82,27 g 1,0 mol
MeOH	43,44 ml 34,32 g
agua	43,44 ml 43,44 g
Contenido de sólidos	63,82 % masa de sólidos/(masa de sólidos + masa de disolventes)

10 Se mezclaron los sólidos en un coadyuvante kitchen (BOSCH, MUM6012 con batidora de alambres) durante 10 minutos con 145 U/minuto (Nivel 1), posteriormente se añadieron los disolventes y se agitó la reacción durante el tiempo definido en la tabla 5 a temperatura ambiente (se pudo apreciar un ligero aumento de temperatura). Se obtuvo el producto en forma de un polvo homogéneo. Posteriormente, se secó el sólido a vacío durante 16 horas a 200 °C. La Figura 3 muestra el difractograma XRD del Zn-2-metilimidazol obtenido.

Rendimiento: 99,8 de polvo blanco (incolore) (88 % basado en 2-metilimidazol)

Análisis: Densidad compactada: 501 g/l

Tabla 5

Muestra	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	superficie-BET [m <sup>2</sup> /g]	Superficie de Langmuir [m <sup>2</sup> /g]	Rendimiento espacio-tiempo [kg/m <sup>3</sup> /d]
8-1	20	tr	971	1303	82704
8-2	40	tr	1005	1343	41352
8-3	60	tr	1184	1557	27568

### Ejemplo 9:

Materiales de partida:	
Cu(OH) <sub>2</sub>	109 g 1,12 mol
ácido benceno -1,3,5-tricarboxílico	149 g 0,71 mol
EtOH	129 ml 102 g
agua	129 ml 129 g
Contenido de sólidos	52,76 % masa de sólidos/(masa de sólidos + masa de disolventes)

15 Se mezclaron los sólidos en un mezclador planetario (PC Laborsystem GmbH) equipado con mezcladores de paletas durante 5 minutos con 50 U/min, posteriormente se añadieron los disolventes y se agitó la reacción durante el tiempo definido en la tabla 6 a temperatura ambiente. Se obtuvo el producto en forma de un polvo homogéneo. Posteriormente, se secó el sólido a vacío durante 16 horas a 150 °C.

Rendimiento: 167 g de polvo azul oscuro (80 % basado en ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico)

Análisis: Densidad compactada: 506 g/l

Tabla 6

Muestra	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	superficie-BET [m <sup>2</sup> /g]	Superficie de Langmuir [m <sup>2</sup> /g]	Rendimiento espacio-tiempo [kg/m <sup>3</sup> /d]
9-1	10	tr	1160	1546	93209
9-2	20	tr	1108	1478	46605
9-3	30	tr	1186	1582	31070

**Ejemplo 10:**

Materiales de partida:	
Cu(OH) <sub>2</sub>	109 g 1,12 mol
ácido benceno -1,3,5-tricarboxílico	149 g 0,71 mol
EtOH	129 ml 102 g
agua	129 ml 129 g
Contenido de sólidos	52,76 % masa de sólidos/(masa de sólidos + masa de disolventes)

- 5 Se mezclaron los sólidos en un mezclador planetario (PC Labrosystema GmbH) equipado con mezcladores de gancho de masa durante 5 minutos con 70 a 80 U/min, posteriormente se añadieron los disolventes y se agitó la reacción durante el tiempo definido en la Tabla 7 a temperatura ambiente. Se obtuvo el producto en forma de un polvo homogéneo. Posteriormente, se secó el sólido a vacío durante 16 horas a 150 °C.

Rendimiento: 210 g de polvo azul oscuro (100 % basado en ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico)

Análisis: Densidad compactada: 497 g/l

Tabla 7

Muestra	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	superficie-BET [m <sup>2</sup> /g]	Superficie de Langmuir [m <sup>2</sup> /g]	Rendimiento espacio-tiempo [kg/m <sup>3</sup> /d]
10-1	10	tr	1183	1574	117209
10-2	20	tr	1150	1531	58605
10-3	30	tr	1142	1520	39070

**Ejemplo 11:**

Materiales de partida:	
Cu(OH) <sub>2</sub>	75,52 g 0,77 mol
ácido benceno -1,3,5-tricarboxílico	104 g 0,49 mol
EtOH	90 ml 71,1 g
agua	90 ml 129 g
Contenido de sólidos	52,70 % masa de sólidos/(masa de sólidos + masa de disolventes)

- 10 Se mezclaron los sólidos en un amasador (Firma Werner&Pfleiderer) durante 10 minutos, posteriormente se añadieron los disolventes y se amasó durante 30 minutos a temperatura ambiente. Se obtuvo el producto en forma de un polvo homogéneo. Posteriormente, se secó el sólido a vacío durante 16 horas a 150 °C.

Rendimiento: 306 g de polvo azul oscuro (78 % basado en ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico)

Rendimiento espacio-tiempo: 81600 kg/m<sup>3</sup>/d

Análisis: Densidad compactada: 431 g/l  
Superficie BET: 1187 m<sup>2</sup>/g  
Superficie de Langmuir: 1573 m<sup>2</sup>/g

**Ejemplo 12**

Materiales de partida:	
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> x 14 H <sub>2</sub> O	118 g 0,198 mol
ácido fumárico	46 g 0,40 mol
NaOH	48 g 1,20 mol
EtOH	40 ml 31,56 g
agua	40 ml 40 g
Contenido de sólidos	74,76 % masa de sólidos/(masa de sólidos + masa de disolventes)

- 15 Se mezclaron los sólidos en un coadyuvante kitchen (BOSCH, MUM6012 con batidora de alambres) durante 5 minutos con 145 U/minuto (Nivel 1), posteriormente se añadieron los disolventes y se agitó la reacción durante 30 minutos a temperatura ambiente. Se obtuvieron los productos en forma de un polvo homogéneo. Posteriormente, se transfirió la mezcla a un filtro y se lavó con agua hasta que el filtrado mostró una conductividad de < 200 µS y posteriormente, se

## ES 2 765 740 T3

secó el sólido a vacío durante 16 horas a 150 °C. La Figura 4 muestra el difractograma XRD del Al-fumarato obtenido.

Rendimiento:	45 g de polvo incoloro (blanco*) (72 % basado en ácido fumárico)		
Rendimiento espacio-tiempo:	27 000 kg/m <sup>3</sup> /d		
Análisis:	Densidad compactada:	502 g/l	
	Superficie BET:	886 m <sup>2</sup> /g	
	Superficie de Langmuir:	1180 m <sup>2</sup> /g	

### Ejemplo 13

			Materiales de partida:	
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> x 14 H <sub>2</sub> O	237 g		0,40 mol	
ácido fumárico	93 g		0,80 mol	
NaOH	96 g		2,40 mol	
EtOH	80 ml		63,12 g	
agua	80 ml		80 g	
Contenido de sólidos	74,85 %	masa de sólidos/(masa de sólidos + masa de disolventes)		

- 5 Se mezclaron los sólidos en un mezclador discotérmico (List) durante 5 minutos con 20 U/min, posteriormente se añadieron los disolventes y se agitó la reacción durante 30 minutos a temperatura ambiente (se pudo apreciar un aumento de temperatura). Se obtuvo el producto en forma de un polvo homogéneo. Posteriormente, se transfirió la mezcla a un filtro y se lavó con agua hasta que el filtrado mostró una conductividad de < 200 µS y posteriormente, se secó el sólido a vacío durante 16 horas a 150 °C.

Rendimiento:	55 g de polvo incoloro (blanco*) (44 % basado en ácido fumárico)		
Rendimiento espacio-tiempo:	16 500 kg/m <sup>3</sup> /d		
Análisis:	Densidad compactada:	416 g/l	
	Superficie BET:	827 m <sup>2</sup> /g	
	Superficie de Langmuir:	1102 m <sup>2</sup> /g	

### Ejemplo 14:

			Materiales de partida:	
Cu-1,3,5-bencentricarboxilato	562 g		LOD 50 %	
grafito	8,8 g			

- 10 Equipo:

Kilian SP300 No. 125 prensa excéntrica, 20 mm Stamp, nivel de llenado 9.7 mm profundidad de inmersión 5,7 mm, humedad del aire: < 20 %

- 15 Se produjo el Cu-1,3,5-bencentricarboxilato ácido de acuerdo con el Ejemplo 5, en el que no se llevó a cabo etapa de secado alguna. Se mezclaron los sólidos en un recipiente pequeño hasta obtener una mezcla uniforme y posteriormente se compactó para dar lugar a microgránulos con un diámetro de 10 mm y una altura de 5 mm. A continuación, se secaron los microgránulos obtenidos a vacío a 150 °C durante 16 horas. La Figura 5 muestra el difractograma XRD de los cuerpos conformados obtenidos.

Análisis:	SCS:	51 ± 9 N	
	Superficie BET:	1350 m <sup>2</sup> /g	
	Superficie de Langmuir:	1788 m <sup>2</sup> /g	

### Ejemplo 15:

			Materiales de partida:	
Cu-1,3,5-bencentricarboxilato	615 g		LOD 50 %	
polisacárido (zusoplast PS1)	6,41 g			
poli(óxido de etileno) (PEO)	6,41 g			
EtOH	84 ml		66,4 g	
agua	84 ml		84 g	

- 20 Equipo:

Prensa mixta de extrusión Loomis, moleta de mezcla

Se produjo el Cu-1,3,5-bencentricarboxilato ácido de acuerdo con el Ejemplo 1, en el que no se llevó a cabo etapa de



## ES 2 765 740 T3

5 secado alguna. Se mezclaron el polvo en una moleta de mezcla con polisacárido y poli(óxido de etileno) durante 5 minutos. Posteriormente, se añadió el disolvente adicional y se mezcló la masa en la moleta durante 30 minutos. A continuación, se transfirió la masa a una prensa de extrusión (Fa. Loomis) y se sometió a extrusión (de 43 a 173 bar) para dar lugar a fracciones sometidas a extrusión de 3,5 mm. Se dividieron posteriormente las fracciones sometidas a extrusión a vacío a 150 °C durante 16 horas. La Figura 6 muestra el difractograma XRD de los cuerpos conformados obtenidos.

Análisis:	SCS:	24 ± 9 N
	Superficie BET:	908 m <sup>2</sup> /g
	Superficie de Langmuir:	1202 m <sup>2</sup> /g

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación del armazón orgánico-metal, en el que el al menos un armazón orgánico-metal comprende al menos un compuesto orgánico bidentado coordinado con al menos un ion metálico, que comprende las etapas
- 5 a) preparación de una composición seca por medio de mezcla de al menos una sal metálica que corresponde al al menos un ion metálico y al al menos un compuesto orgánico bidentado o una sal del mismo, en el que la relación molar del al menos un ion metálico y el al menos un compuesto orgánico bidentado está dentro del intervalo de 10 : 1 a 1 : 10;
- 10 b) adición de un disolvente a la composición seca de la etapa a), en el que el disolvente comprende de un 25 a un 75 % en volumen de al menos un alcohol y de un 25 a un 75 % en volumen de agua, en el que las cantidades concretas están basadas en el volumen total del disolvente; y
- 15 c) mezclar la composición que contienen disolvente de la etapa b) para obtener el armazón orgánico-metal en forma de polvo homogéneo, en el que la composición que contiene disolvente de la etapa b) comprende de un 30 a un 80 % en peso de la composición seca y de un 20 a un 70 % en peso del disolvente, en el que las cantidades concretas están basadas en peso total de la composición que contienen disolvente.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la mezcla de la etapa c) se lleva a cabo sin presión.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el disolvente comprende de un 45 a un 55 % en volumen de al menos un alcohol y de un 45 a un 55 % en volumen de agua, en el que las cantidades aportadas están basadas en el volumen total del disolvente.
- 20 4. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el al menos un alcohol es metanol, etanol, isopropanol, n-propanol o una mezcla de dos o más de los mismos.
5. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el al menos un alcohol es etanol.
- 25 6. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la composición que contiene disolvente de la etapa b) que consiste en un 30 a un 80 % en peso de la composición seca y de un 20 a un 70 % en peso del disolvente, en el que las cantidades concretas están basadas en peso total de la composición que contienen disolvente.
- 30 7. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el al menos un ion metálico es un ion de Zn, Al, Mg, Cu, Mn, Fe, Co, Ni, Ti, Zr, Y, Sc, V, In, Ca, Cr, Mo, W, Ln, preferentemente Cu, Zn, Al, Mg, Zr y Fe.
8. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el al menos un ion metálico es un ion de Cu, Zn o Al.
- 35 9. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el al menos un compuesto orgánico bidentado procede de un ácido di-, tri- o tetracarboxílico o un sistema de anillo monocíclico, bicíclico o policíclico que procede de al menos un heterociclo seleccionado entre el grupo que consiste en pirrol, alfa-piridona y gamma-piridona.
10. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el al menos un compuesto orgánico bidentado es un ácido di- o tricarboxílico o un imidazol sustituido o no sustituido.
- 40 11. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el armazón orgánico-metal es formiato-Mg, Cu-1,3,5-bencentricarboxilato, Zn-2-metilimidazolato, Al-fumarato o Al-tereftalato.
12. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la relación molar del al menos un ion metálico y el al menos un compuesto orgánico bidentado está dentro del intervalo de 5:1 a 1:5.
13. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el al menos un ion metálico y el al menos un compuesto orgánico bidentado se usan en cantidades estequiométricas.
- 45 14. Un procedimiento de preparación de cuerpos conformados, que comprende las etapas
- d) preparación del armazón orgánico-metal de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13,
- e) moldeo del armazón orgánico-metal en cuerpos conformados.
15. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el que no se llevan etapas adicionales entre la etapa d) y la etapa e).

Fig. 1

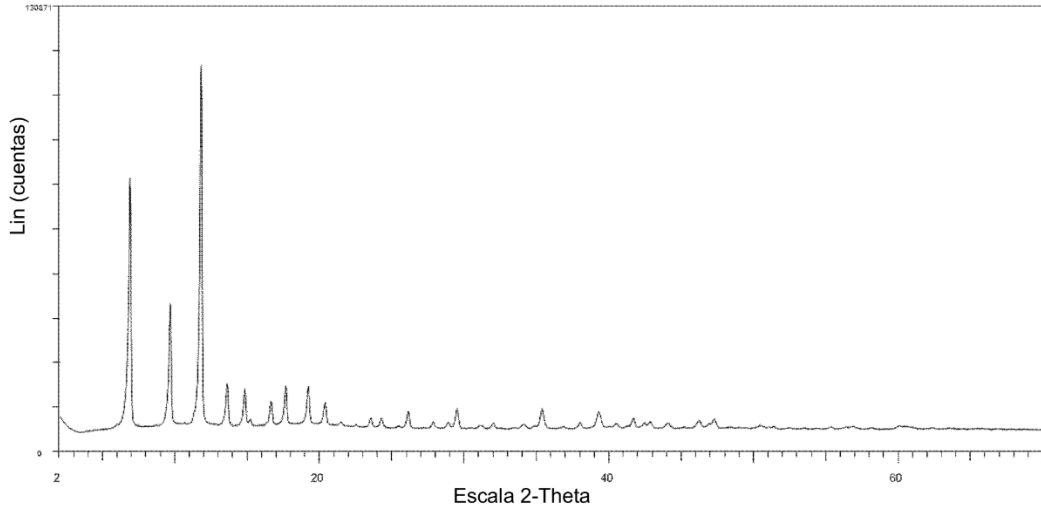


Fig. 2

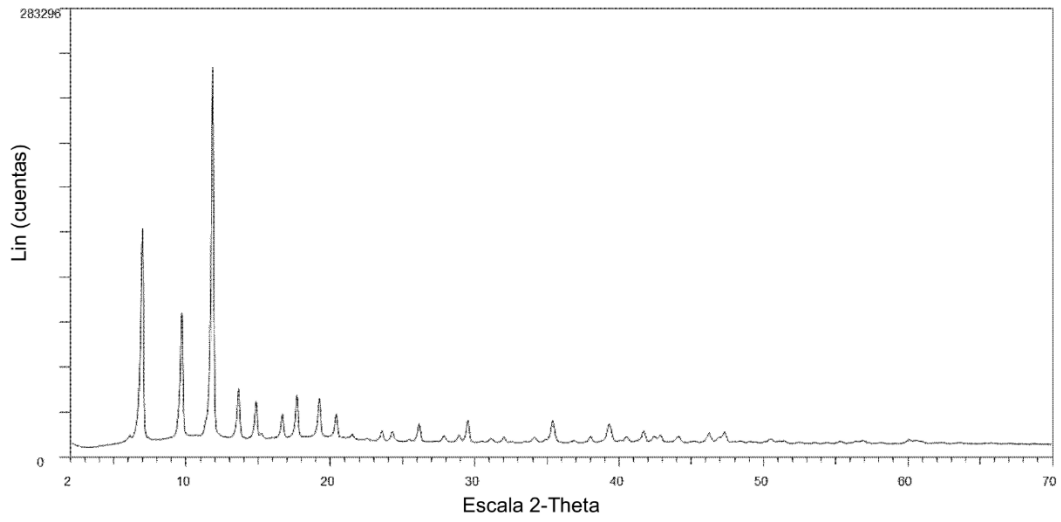


Fig.3

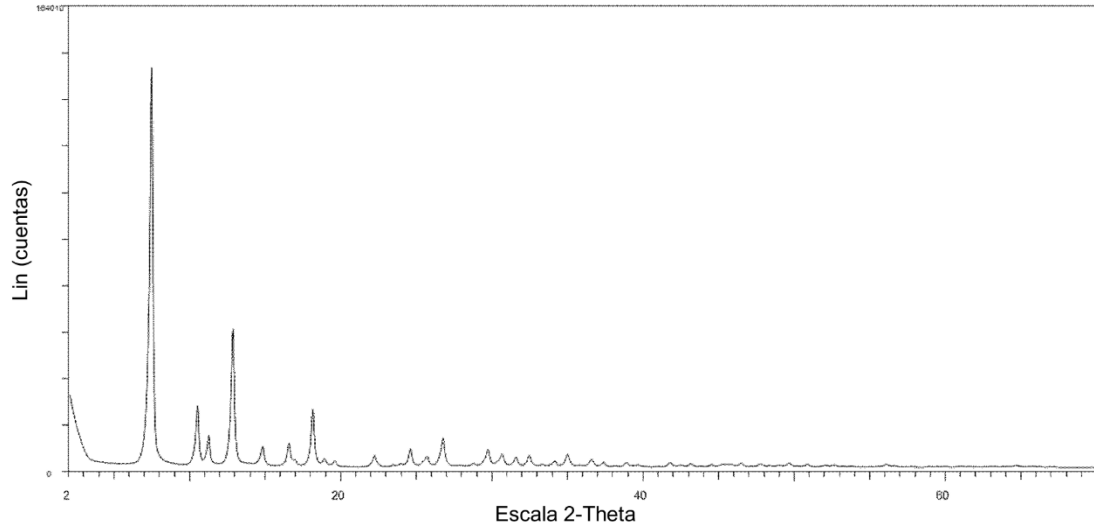


Fig. 4

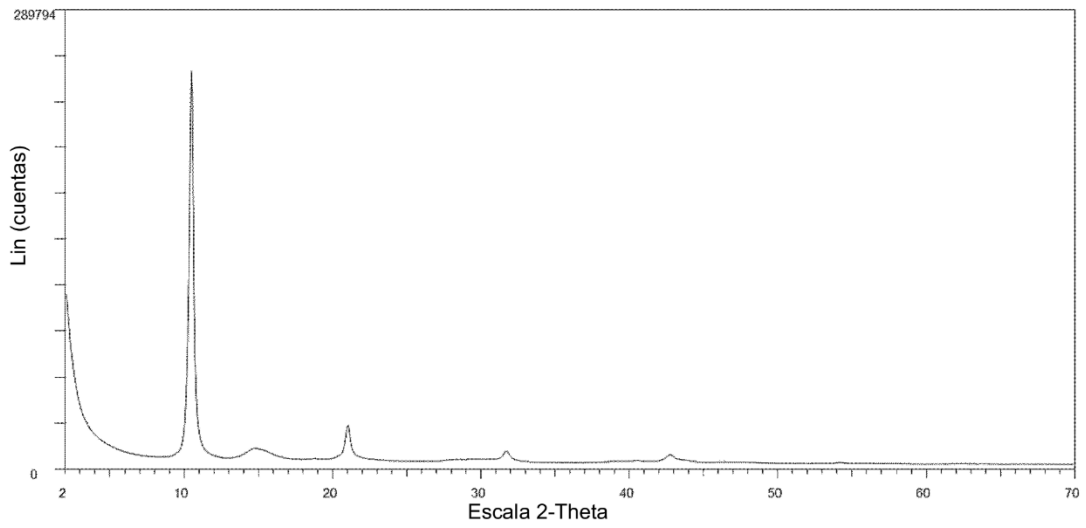


Fig. 5

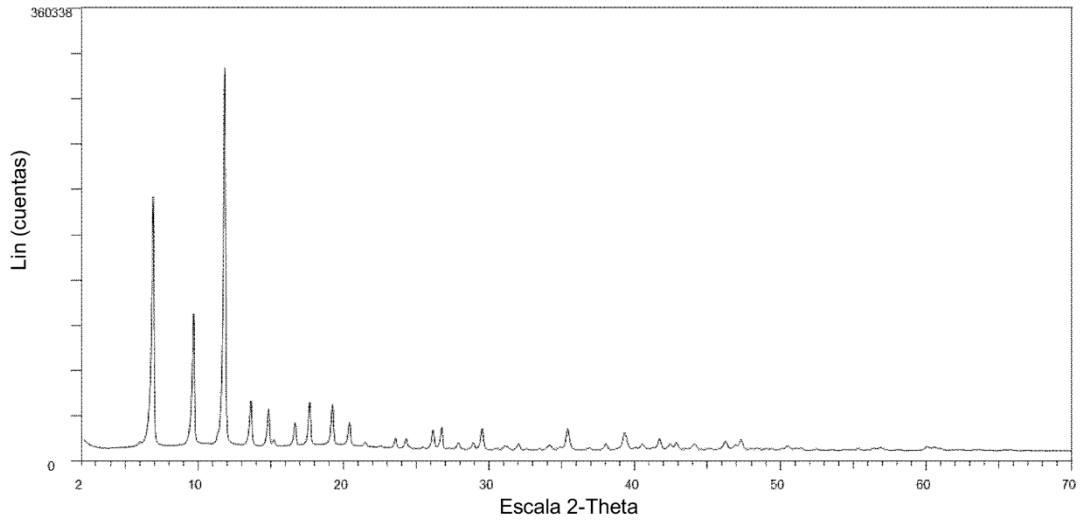


Fig. 6

