

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 768 680**

51 Int. Cl.:

C07F 7/00 (2006.01)

B01D 33/00 (2006.01)

B01J 31/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.02.2015 PCT/US2015/016555**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.08.2015 WO15127033**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.02.2015 E 15707499 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2020 EP 3074404**

54 Título: **Armazones organometálicos que tienen resistencia a los ácidos, a los disolventes, y térmica**

30 Prioridad:

19.02.2014 US 201461941791 P

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

23.06.2020

73 Titular/es:

**THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA (100.0%)
1111 Franklin Street, 12th Floor
Oakland, CA 94607, US**

72 Inventor/es:

**YAGHI, OMAR, M.;
LEE, SEUNGKYU;
JIANG, JUNCONG y
ZHANG, YUEBIAO**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 768 680 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

Armazones organometálicos que tienen resistencia a los ácidos, a los disolventes, y térmica

5 Declaración concerniente a una investigación auspiciada por el gobierno federal

Esta invención se realizó con el apoyo del gobierno en virtud de los números de concesión DE-AC02-05CH11231 y DE-SC000105 otorgados por el Departamento de Energía de EE.UU. El gobierno de los Estados Unidos tiene ciertos derechos en la invención.

10

Campo técnico

La presente invención se refiere a Armazones Organometálicos (MOF) que tienen resistencia a los ácidos, a los disolventes y/o térmica, que incluyen MOF ácidos sólidos (sa-MOF); un método para producir un MOF de ácido sólido fuerte y dispositivos de adsorción de gases, separación de gases y catalíticos que comprenden MOF.

15

ANTECEDENTES

Los armazones organometálicos (MOF) son materiales cristalinos porosos que se construyen conectando cúmulos metálicos denominados Unidades de Unión Secundarias (SBU) y radicales conectores orgánicos. Los MOF tienen una gran área superficial y alta porosidad que les permite ser utilizados en diversos campos, como el almacenamiento de gas, la catálisis y los sensores.

20

Corma et al (New Journal of Chemistry, 37, 11, pág. 3496) describen sitios ácidos de Lewis con circonio injertado en un silicato mesoporoso (MCM-41) y sitios con circonio incorporado en materiales MOF inorgánicos-orgánicos. Qingyuan Yang et al (Chem. Commun., 2012, 48, 9831-9833) describen la captura de CH₄ y CO₂ en armazones organometálicos basados en óxido de circonio altamente porosos.

25

Compendio

La descripción proporciona armazones organometálicos (MOF) que tienen resistencia a los ácidos, a los disolventes y/o térmica. Los MOF de la descripción se pueden utilizar en una variedad de aplicaciones y entornos que no se pueden abordar mediante el uso de materiales de armazones convencionales. Los MOF de la descripción comprenden metales (p. ej., titanio, circonio y hafnio) coordinados con cúmulos de carboxilato de ligandos conectores orgánicos. La descripción proporciona adicionalmente el control de extensiones y topologías de los cúmulos de metal-carboxilato de los MOF utilizando los métodos descritos en la presente memoria. Los MOF de la descripción están compuestos por radicales conectores orgánicos que tienen diversas geometrías, funcionalidades multivariadas y metalación. Adicionalmente, se pueden crear análogos isomorfos de los MOF descritos en la presente memoria reemplazando los iones metálicos del armazón por iones metálicos alternativos. En consecuencia, la descripción proporciona una nueva serie de MOF que presentan: resistencia a ácidos, disolventes y/o térmica; topologías diseñables; componentes de armazón multivariantes; métrica de poro controlable; y entornos de poros ajustables. La descripción proporciona adicionalmente MOF compuestos de SBU de Zr-carboxilato conectadas a diversos ligandos conectores orgánicos (p. ej., MOF-801, MOF-802, MOF-803, MOF-804, MOF-805, MOF-806, MOF-807, MOF-808, MOF-812, MOF-841 y MOF-841).

30

35

40

45

La descripción también proporciona un armazón que comprende radicales conectores orgánicos basados en circonio y ácido benceno-tribenzoico (BTB) (p. ej., MOF-777). MOF-777 es térmicamente estable hasta 550°C y es resistente a ácidos, bases, disolventes orgánicos y agua comunes. MOF-777 tiene una única topología 3D de tipo **tfz-d** que se basa en el apilamiento de estructuras 2D de tipo **kgd-a** que se construyen alrededor de SBU hexagonales y conectores triangulares basados en BTB. La topología de MOF-777 es única y la primera de su tipo en el campo. Por lo tanto, MOF-777 representa una clase completamente nueva de MOF cuya subestructura permite la exfoliación. La descripción adicionalmente proporciona variaciones del armazón de MOF-777 que comprende la sustitución de iones metálicos de circonio por iones metálicos alternativos, sustituyendo el ligando conector orgánico de BTB por ligandos conectores orgánicos alternativos que tienen geometrías planas trigonales, y/o sustituyendo de aniones formiato por aniones conectores alternativos.

50

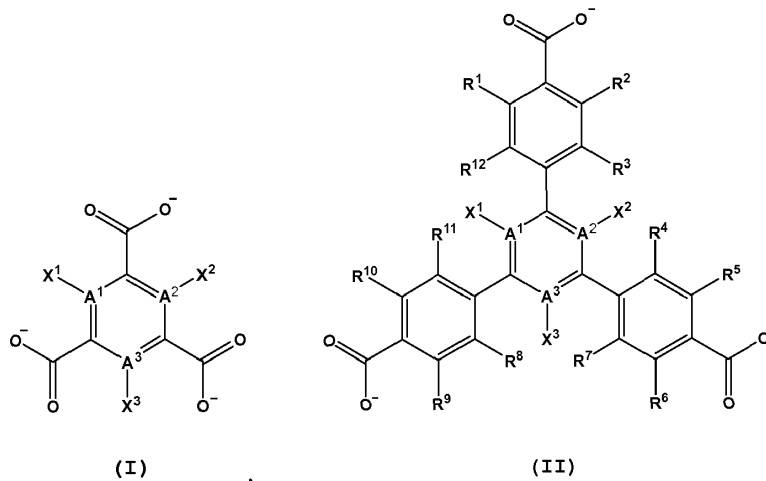
55

Puesto que los MOF de la descripción son típicamente resistentes a los ácidos, también se pueden modificar para que sean ácidos sólidos fuertes, (1) modificando los aniones conectores utilizados para sintetizar los armazones con precursores de sitios ácidos capaces de convertirse en ácidos de Brønsted y/o Lewis (p. ej., aniones sulfato y haluro); (2) complejando los sitios metálicos abiertos u otras porciones (p. ej., poro) de los MOF descritos en la presente memoria con precursores de sitios ácidos; y (3) intercambiando aniones coordinados con el metal, iones metálicos o complejos que contienen metales de los MOF con precursores de sitios ácidos. Adicionalmente, debido a la naturaleza altamente adsorbente de los MOF descritos en la presente memoria, los MOF que son ácidos sólidos fuertes son susceptibles de ser superácidos.

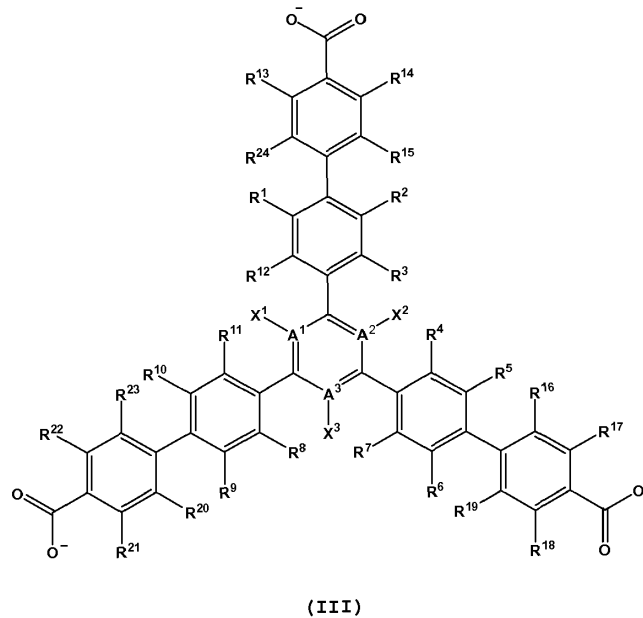
60

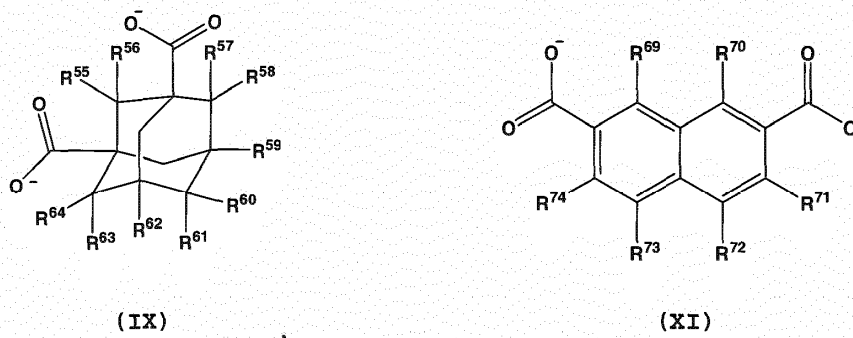
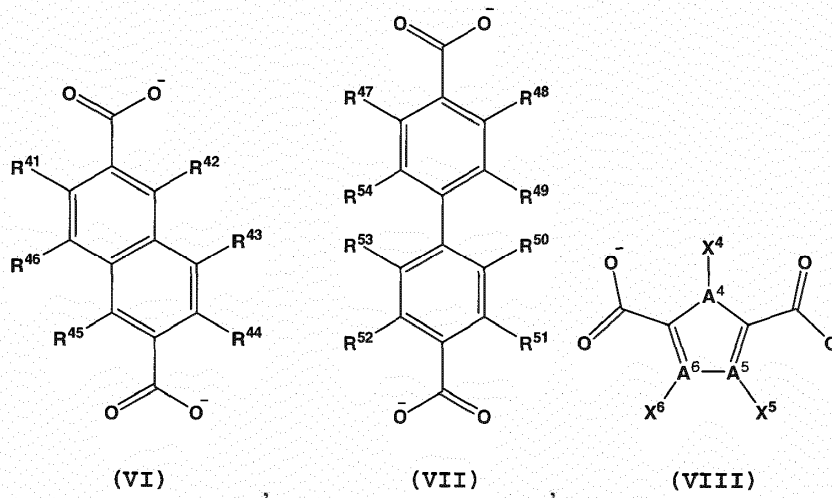
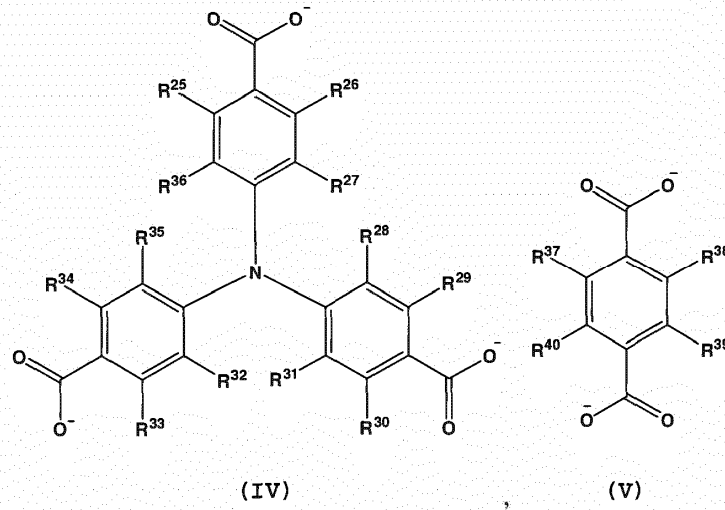
La descripción proporciona adicionalmente que los MOF descritos en la presente memoria se pueden utilizar en una variedad de aplicaciones y dispositivos, que incluyen, el uso en almacenamiento de fluidos, separación de fluidos, películas delgadas, catálisis, sensores, adsorbentes (p. ej., isótopos radiactivos y para productos químicos nocivos), conductores y en la fabricación de fertilizantes, baterías, colorantes, pinturas, fármacos y explosivos.

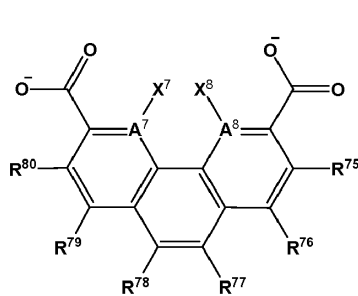
5 En un aspecto, la presente invención proporciona un armazón organometálico (MOF) que tiene resistencia térmica, a los ácidos y/o a los disolventes que comprende una pluralidad de unidades de unión secundaria (SBU) M-O-L conectados, en donde M es un metal de circonio o hafnio, un ion metálico de circonio o hafnio, o complejo que contiene metal de circonio o hafnio; O es un átomo de oxígeno de un cúmulo conector basado en carboxilato; y L es un ligando conector orgánico que comprende una o más estructuras de Fórmula I a IX y XI a XII, en donde el ligando conector forma un enlace con el metal, ion de metal o complejo que contiene metal a través del cúmulo conector basado en carboxilato:



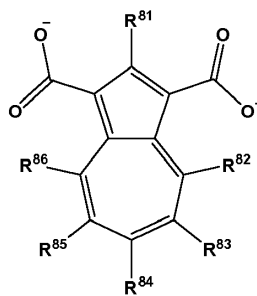
15



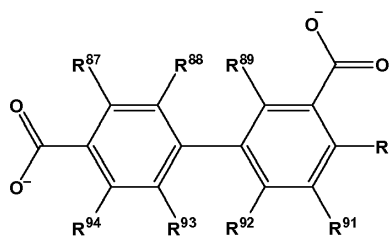




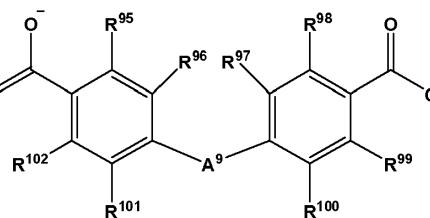
(XII)



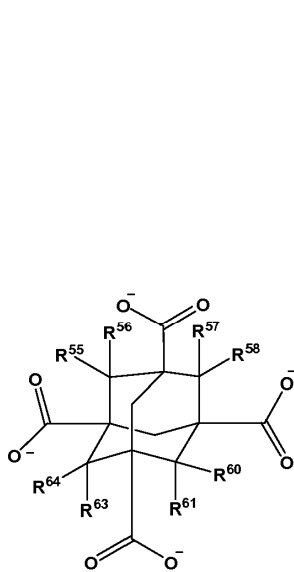
(XIII)



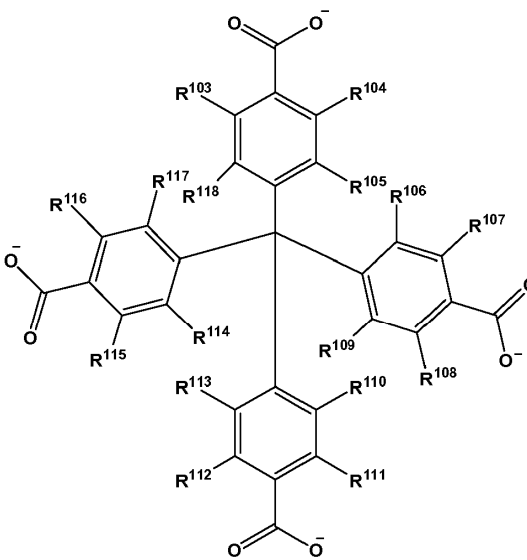
(XIV)



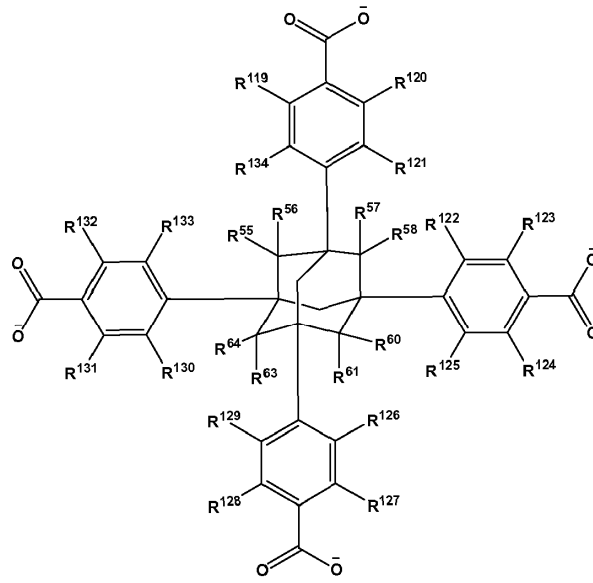
(XV)



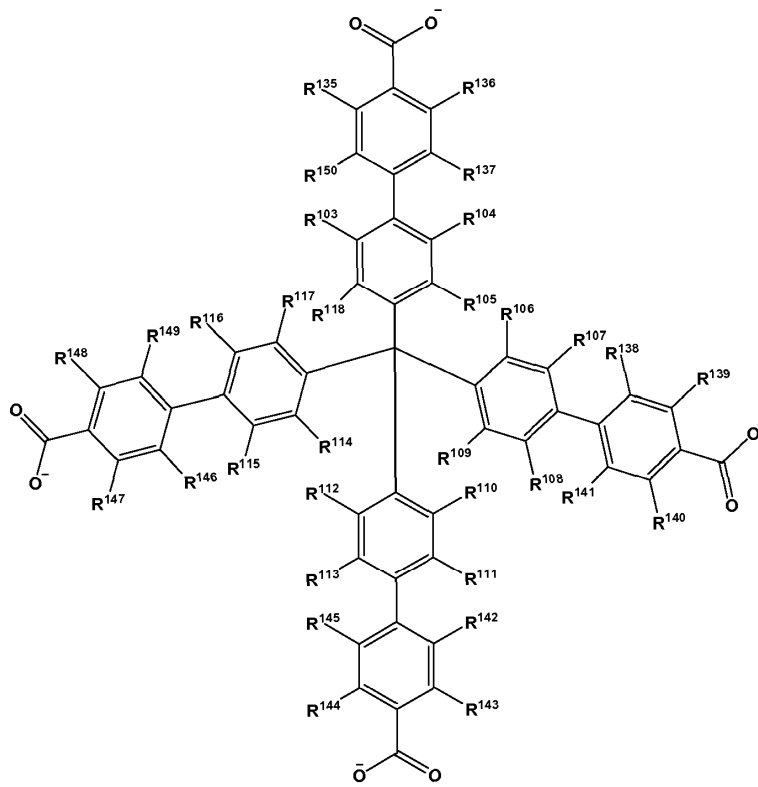
(XVI)



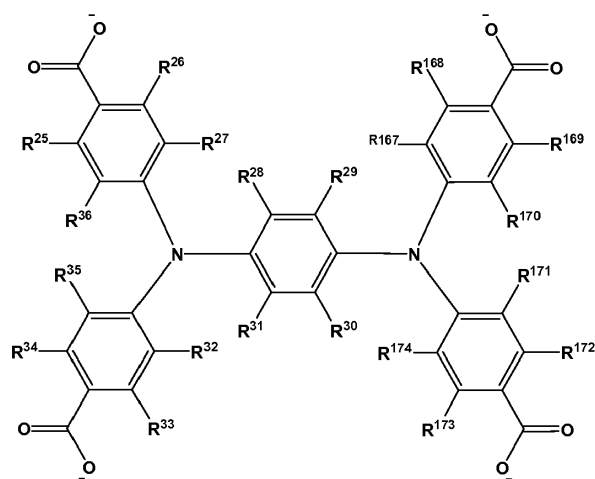
(XVII)



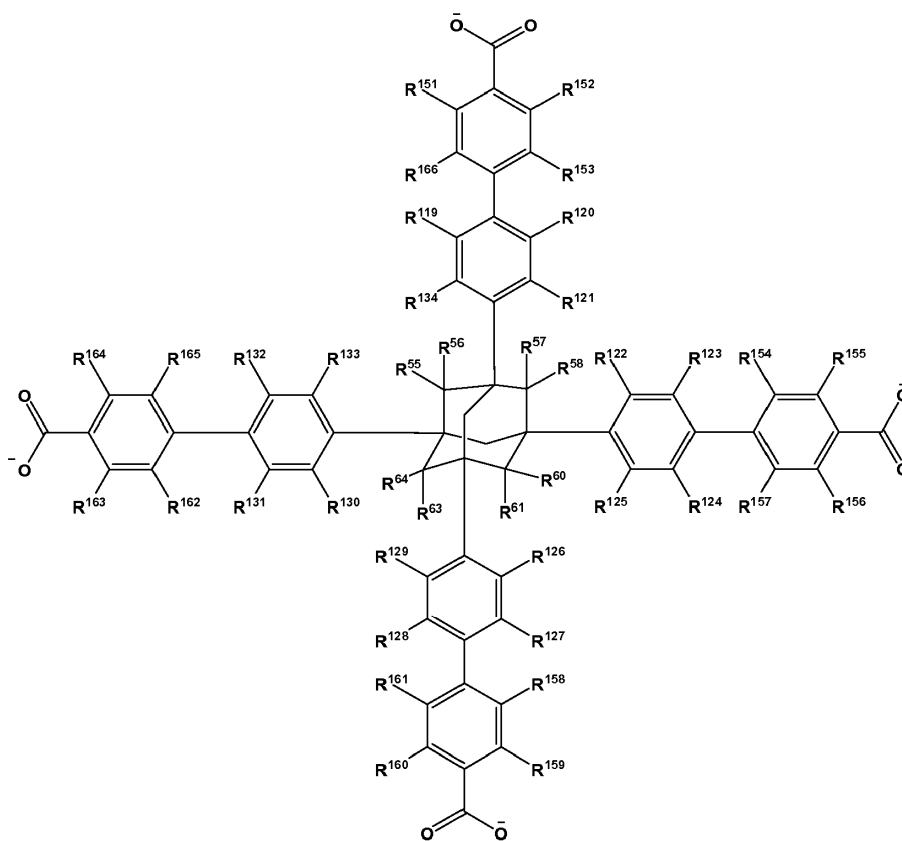
(XVIII)



(XIX)

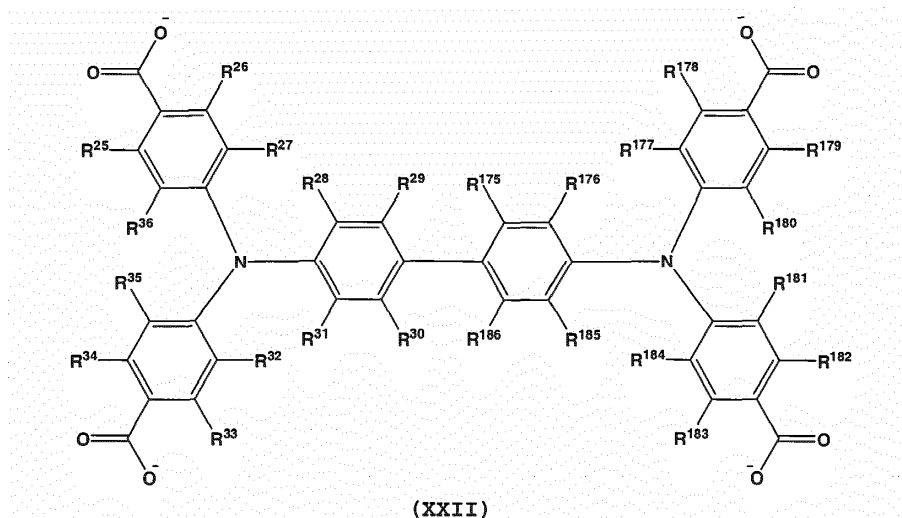


(XX)



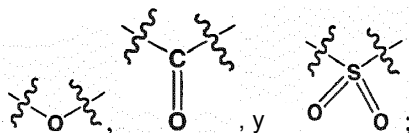
(XXI)

y



en donde, A¹-A⁸ son independientemente un C, N, O o S;
A⁹ se selecciona entre

5



X¹-X⁸ se seleccionan independientemente entre H, D, alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, heteroalquilo, heteroalquenilo, heteroalquinilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, heteroarilo, heterociclo, halo, hidroxilo, anhídrido, carbonilo, carboxilo, carbonato, carboxilato, aldehído, haloformilo, éster, hidropoxi, peroxi, éter, ortoéster, carboxamida, amina, imina, imida, azida, azo, cianato, isocianato, nitrato, nitrilo, isonitrilo, nitroso, nitro, nitrosooxi, piridilo, sulfhidrilo, sulfuro, disulfuro, sulfino, sulfo, tiocianato, carbonotioilo, fosfino, fosfona, fosfato, Si(OH)₃, Ge(OH)₃, Sn(OH)₃, Si(SH)₄, Ge(SH)₄, AsO₃H, AsO₄H, P(SH)₃, As(SH)₃, SO₃H, Sn(SH)₄, alquilo C₁-C₂₀, heteroalquilo C₁-C₁₉, alquenilo C₁-C₁₉, heteroalquenilo C₁-C₁₉, heteroalquinilo C₁-C₁₉, cicloalquilo C₁-C₁₉, cicloalquenilo C₁-C₁₉, arilo, sistema anular mixto, en donde uno o más grupos R adyacentes se pueden conectar entre sí para formar uno o más anillos seleccionados entre cicloalquilo, cicloalquenilo, heterociclo, arilo y sistema anular mixto;

10

15

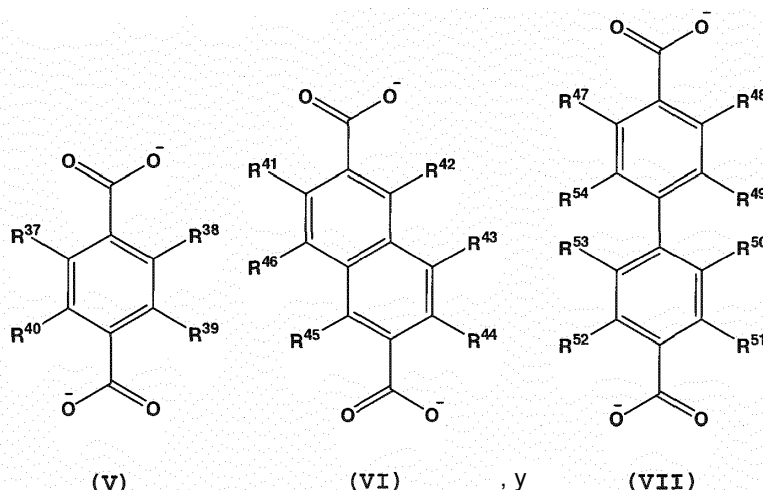
R³⁷, R³⁹, R⁴⁸ y R⁵² son hidroxilos; y
R¹ a R³⁶, R³⁸, R⁴⁰ a R⁴⁷, R⁴⁹ a R⁵¹, R⁵³ a R⁶⁴ y R⁶⁹ a R¹⁸⁶ se seleccionan independientemente entre H, D, alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, heteroalquilo, heteroalquenilo, heteroalquinilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, heteroarilo, heterociclo, halo, hidroxilo, anhídrido, carbonilo, carboxilo, carbonato, carboxilato, aldehído, haloformilo, éster, hidropoxi, peroxi, éter, ortoéster, carboxamida, amina, imina, imida, azida, azo, cianato, isocianato, nitrato, nitrilo, isonitrilo, nitroso, nitro, nitrosooxi, piridilo, sulfhidrilo, sulfuro, disulfuro, sulfino, sulfo, tiocianato, isotiocianato, carbonotioilo, fosfina, fosfona, fosfato, Si(OH)₃, Ge(OH)₃, Sn(OH)₃, Si(SH)₄, Ge(SH)₄, AsO₃H, AsO₄H, P(SH)₃, As(SH)₃, SO₃H, Sn(SH)₄, alquilo C₁-C₂₀, heteroalquilo C₁-C₁₉, alquenilo C₁-C₁₉, heteroalquenilo C₁-C₁₉, alquinilo C₁-C₁₉, heteroalquinilo C₁-C₁₉, cicloalquilo C₁-C₁₉, cicloalquenilo C₁-C₁₉, sistema anular mixto, en donde uno o más grupos R adyacentes se pueden conectar entre sí para formar uno o más anillos seleccionados entre cicloalquilo, cicloalquenilo, heterociclo, arilo y sistema anular mixto; y en donde el armazón es térmicamente estable cuando se expone a una temperatura entre 50°C y 525°C, y/o el armazón es químicamente estable en presencia de un disolvente y/o un ácido.

20

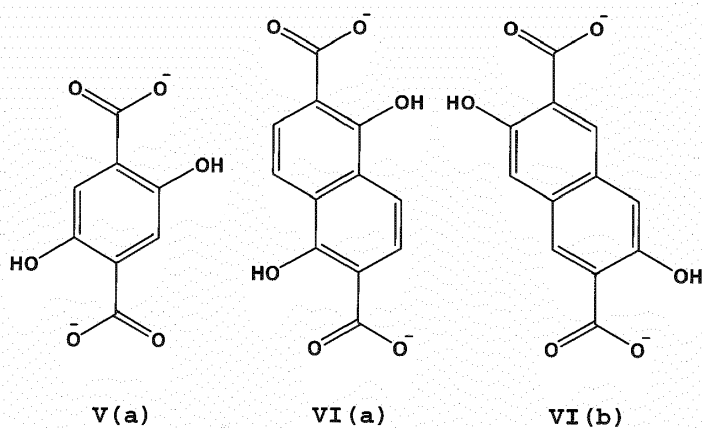
25

30

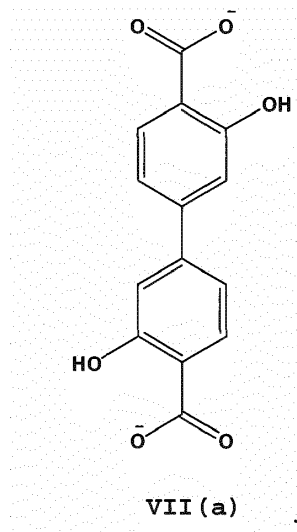
En una realización, L es un ligando conector orgánico diptópico lineal que comprende una o más estructuras de Fórmula V-VII:



5 en donde, R³⁷-R⁵⁴ se seleccionan independientemente entre H, D, alquilo, alqueno, alquino, arilo, heteroalquilo, heteroalqueno, heteroalquino, cicloalquilo, cicloalqueno, heteroarilo, heterociclo, halo, hidroxilo, anhídrido, carbonilo, carboxilo, carbonato, carboxilato, aldehído, haloformilo, éster, hidropoxi, peroxi, éter, ortoéster, carboxamida, amina, imina, imida, azida, azo, cianato, isocianato, nitrato, nitrilo, isonitrilo, nitroso, nitro, nitrosoxi, piridilo, sulfhidrilo, sulfuro, disulfuro, sulfinilo, sulfo, tiocianato, isotiocianato, carbonotioilo, fosfino, fosfono, fosfato, Si(OH)₃, Ge(OH)₃, Sn(OH)₃, Si(SH)₄, Ge(SH)₄, AsO₃H, AsO₄H, P(SH)₃, As(SH)₃, SO₃H, Sn(SH)₄, alquilo C₁-C₂₀, heteroalquilo C₁-C₁₉, alqueno C₁-C₁₉, heteroalqueno C₁-C₁₉, alquino C₁-C₁₉, heteroalquino C₁-C₁₉, cicloalquilo C₁-C₁₉, cicloalqueno C₁-C₁₉, sistema anular mixto, en donde uno o más grupos R adyacentes se pueden conectar entre sí para formar uno o más anillos seleccionados entre cicloalquilo, cicloalqueno, heterociclo, arilo y sistema anular mixto. En otra realización más, L es un ligando conector orgánico diatópico lineal que comprende una o más estructuras de Fórmula V(a), VI (a), VI (b) y VII(a):

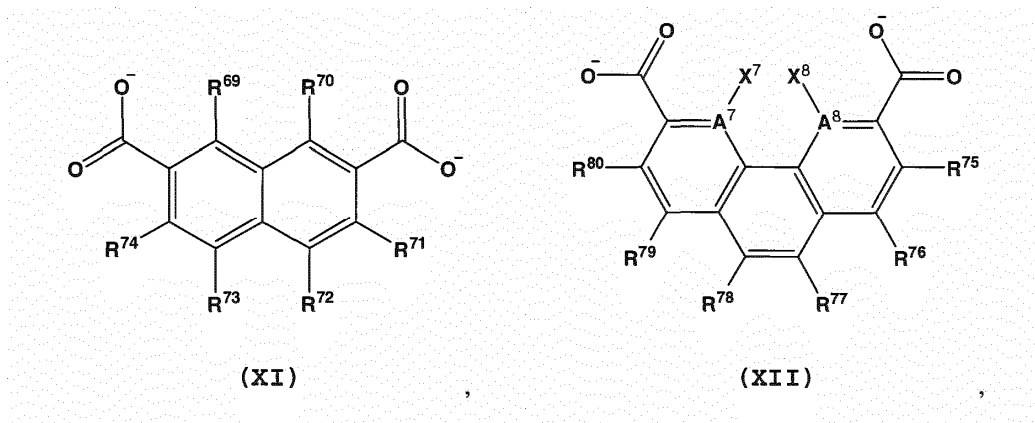
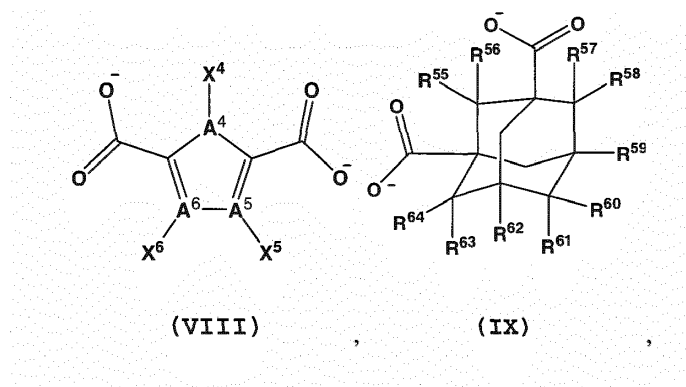


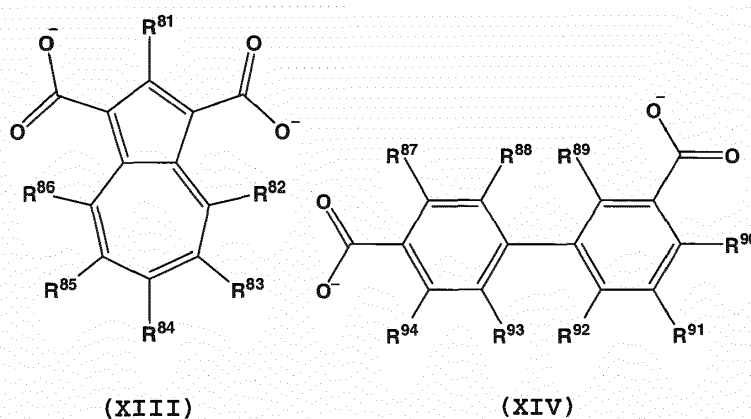
y



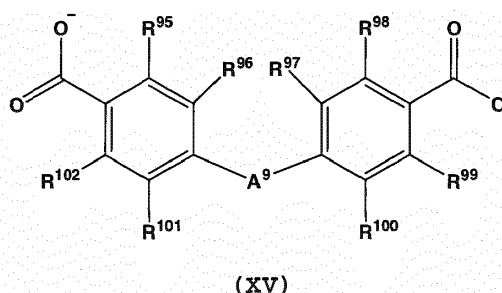
En otra realización, L es un ligando conector orgánico diptópico doblado que comprende una o más estructuras de Fórmula VIII a IX y XI a XV:

5

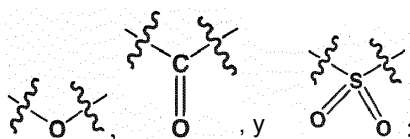




y



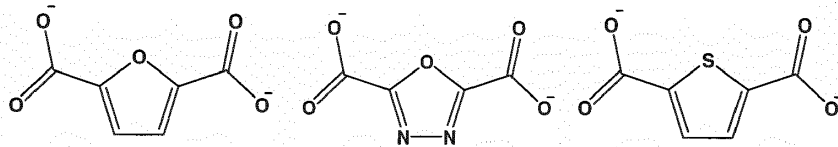
5 en donde, A⁴-A⁸ son independientemente un C, N, O o S; A⁹ se selecciona entre



10 X⁴-X⁸ se seleccionan independientemente entre H, D, alquilo, alqueno, alquino, arilo, heteroalquilo, heteroalqueno, heteroalquino, cicloalquilo, cicloalqueno, heteroarilo, heterociclo, halo, hidroxilo, anhídrido, carbonilo, carboxilo, carbonato, carboxilato, aldehído, haloformilo, éster, hidroperoxi, peroxi, éter, ortoéster, carboxamida, amina, imina, imida, azida, azo, cianato, isocianato, nitrato, nitrilo, isonitrilo, nitroso, nitro, nitrosooxi, piridilo, sulfhidrilo, sulfuro, disulfuro, sulfinilo, sulfo, tiocianato, isotiocianato, carbonotioilo, fosfino, fosfona, fosfato, Si(OH)₃, Ge(OH)₃, Sn(OH)₃, Si(SH)₄, Ge(SH)₄, AsO₃H, AsO₄H, P(SH)₃, As(SH)₃, SO₃H, Sn(SH)₄, alquilo C₁-C₂₀, heteroalquilo C₁-C₁₉, alqueno C₁-C₁₉, heteroalqueno C₁-C₁₉, alquino C₁-C₁₉, heteroalquino C₁-C₁₉, cicloalquilo C₁-C₁₉, cicloalqueno C₁-C₁₉, sistema anular mixto, en donde uno o más grupos R adyacentes se pueden conectar entre sí para formar uno o más anillos sustituidos seleccionados entre cicloalquilo, cicloalqueno, heterociclo, arilo y sistema anular mixto; y

15 R⁵⁵ a R⁶⁴ y R⁶⁹ a R¹⁰² se seleccionan independientemente entre H, D, alquilo, alqueno, alquino, arilo, heteroalquilo, heteroalqueno, heteroalquino, cicloalquilo, cicloalqueno, heteroarilo, heterociclo, halo, hidroxilo, anhídrido, carbonilo, carboxilo, carbonato, carboxilato, aldehído, haloformilo, éster, hidroperoxi, peroxi, éter, ortoéster, carboxamida, amina, imina, imida, azida, azo, cianato, isocianato, nitrato, nitrilo, isonitrilo, nitroso, nitro, nitrosooxi, piridilo, sulfhidrilo, sulfuro, disulfuro, sulfinilo, sulfo, tiocianato, isotiocianato, carbonotioilo, fosfino, fosfona, fosfato, Si(OH)₃, Ge(OH)₃, Sn(OH)₃, Si(SH)₄, Ge(SH)₄, AsO₃H, AsO₄H, P(SH)₃, As(SH)₃, SO₃H, Sn(SH)₄, alquilo C₁-C₂₀, heteroalquilo C₁-C₁₉, alqueno C₁-C₁₉, heteroalqueno C₁-C₁₉, alquino C₁-C₁₉, heteroalquino C₁-C₁₉, cicloalquilo C₁-C₁₉, cicloalqueno C₁-C₁₉, sistema anular mixto, en donde uno o más grupos R adyacentes se pueden conectar entre sí para formar uno o más anillos seleccionados entre cicloalquilo, cicloalqueno, heterociclo, arilo y sistema anular mixto.

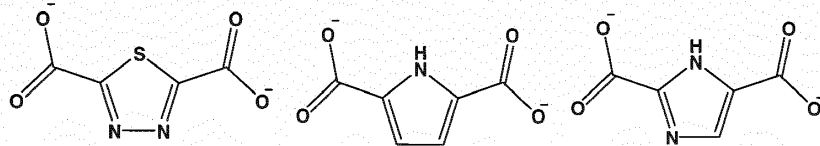
30 En otra realización adicional, L es un ligando conector orgánico diptópico flexionado que comprende una o más estructuras de Fórmula VIII(a), VIII(b), VIII(c), VIII(d), VIII(e), VIII(f), VIII(g), VIII(h), IX(a), XI(a), XII(a), XIII(a), XIV(a), XV(a), XV(b) y XV(c):



VIII (a)

VIII (b)

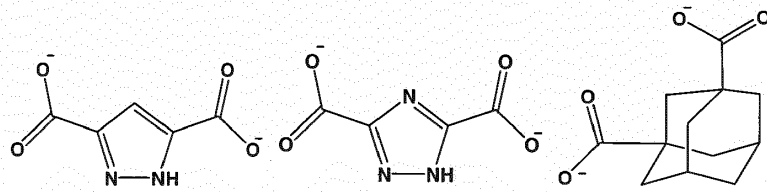
VIII (c)



VIII (d)

VIII (e)

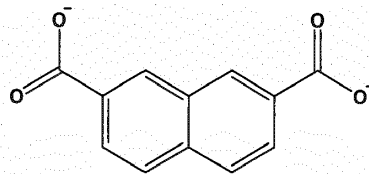
VIII (f)



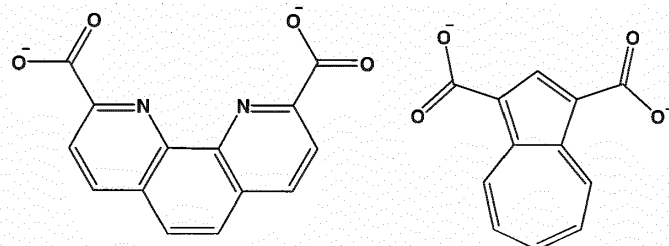
VIII (g)

VIII (h)

IX (a)

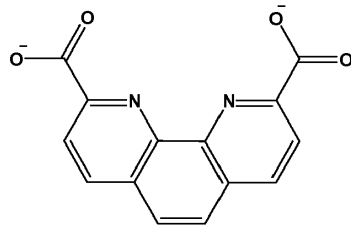


XI (a)

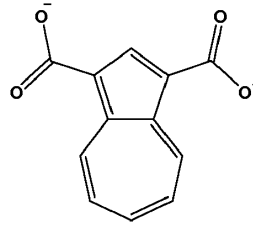


XII (a)

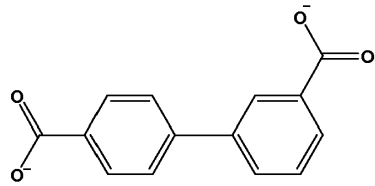
XIII (a)



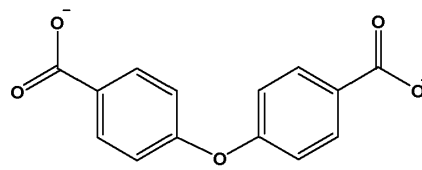
XII (a)



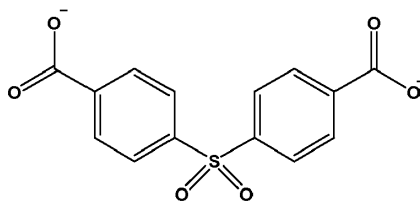
XIII (a)



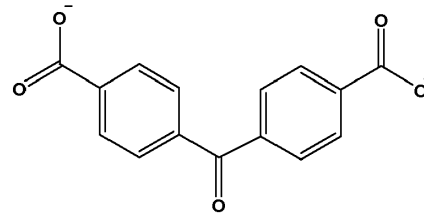
XIV (a)



XV (a)



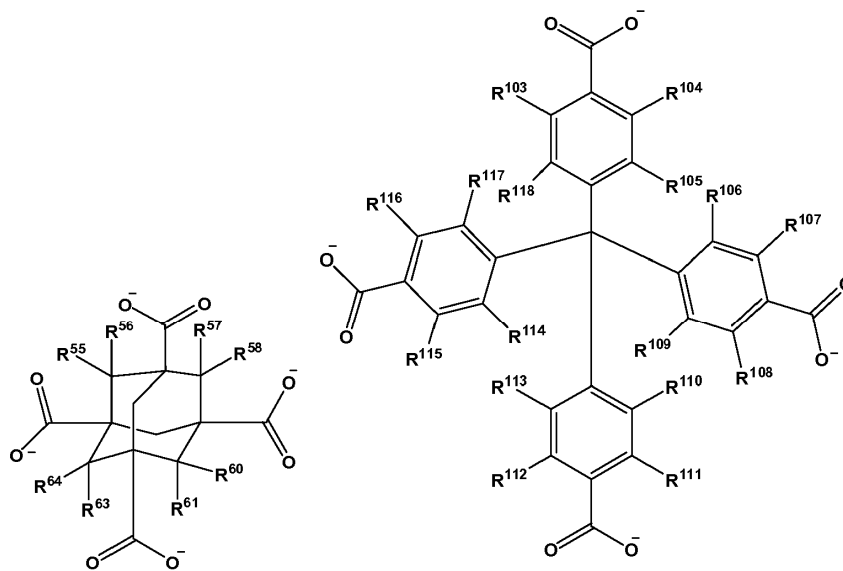
XV (b)



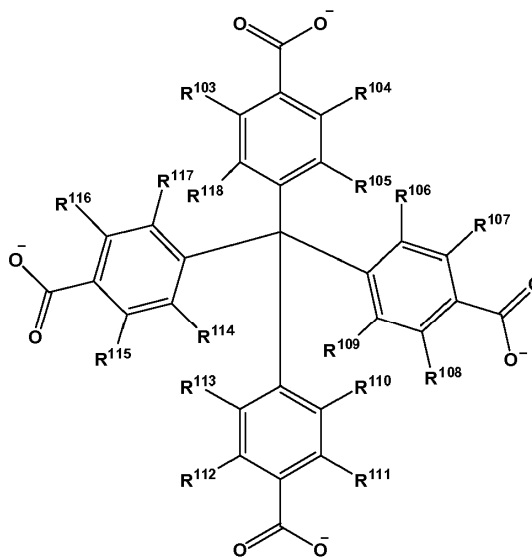
XV (c)

5

En otra realización, L es un ligando conector orgánico tetratópico que comprende una o más estructuras de Fórmula XVI-XXII:

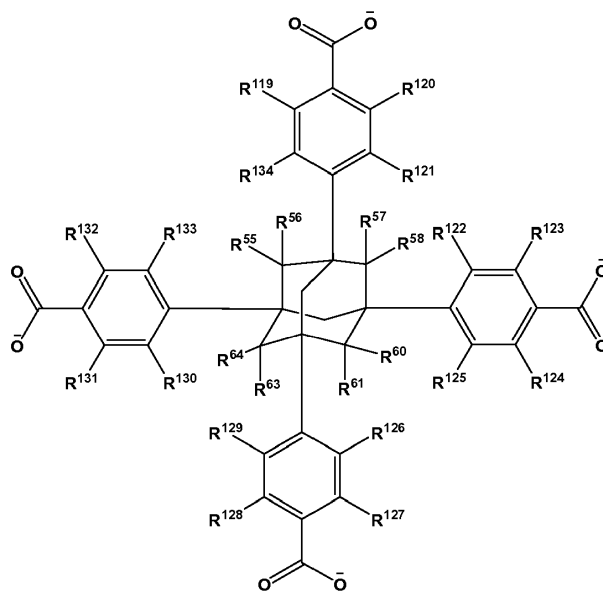


(XVI)

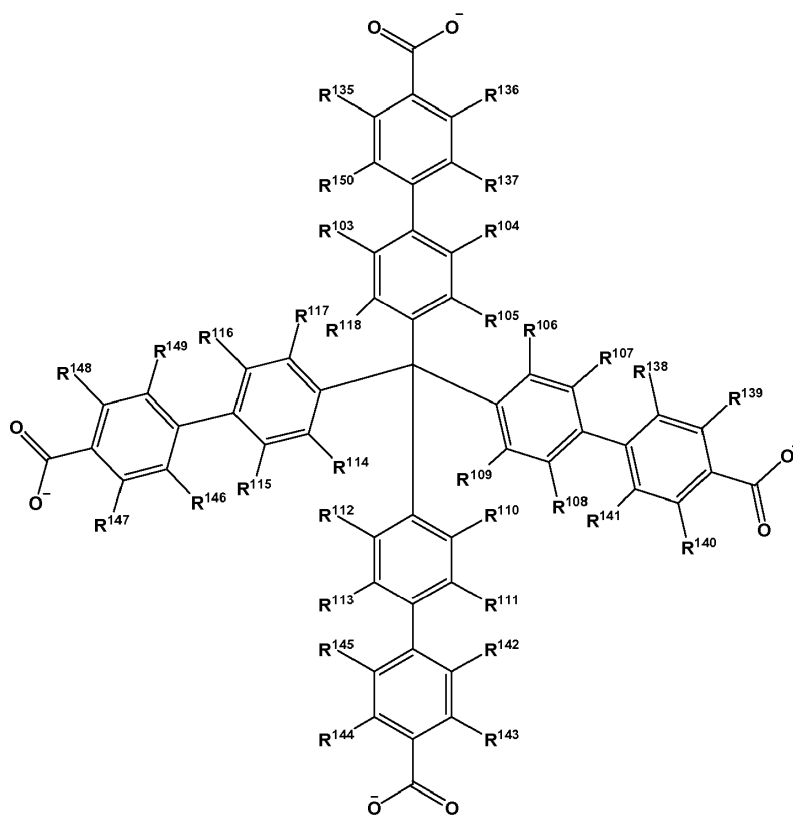


(XVII)

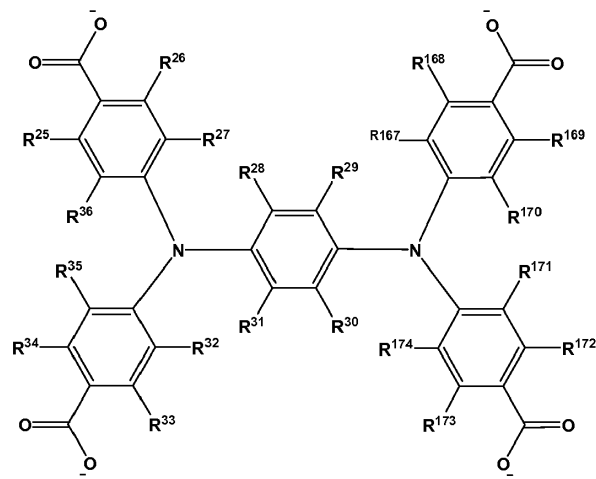
10



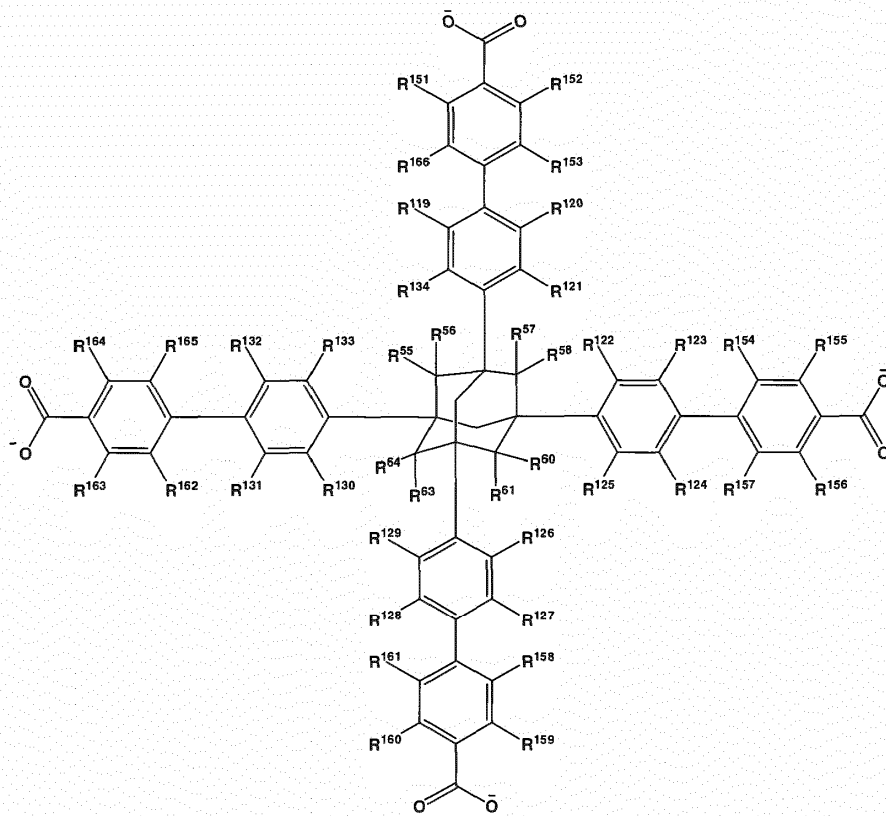
(XVIII)



(XIX)

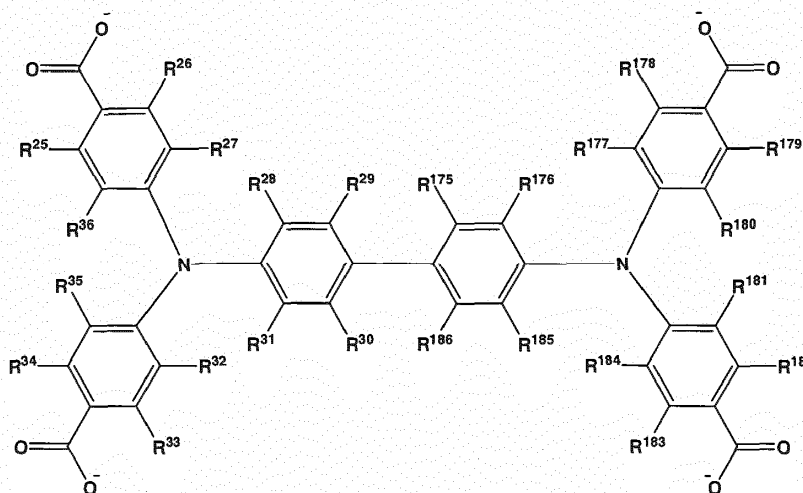


(XX)



(XXI)

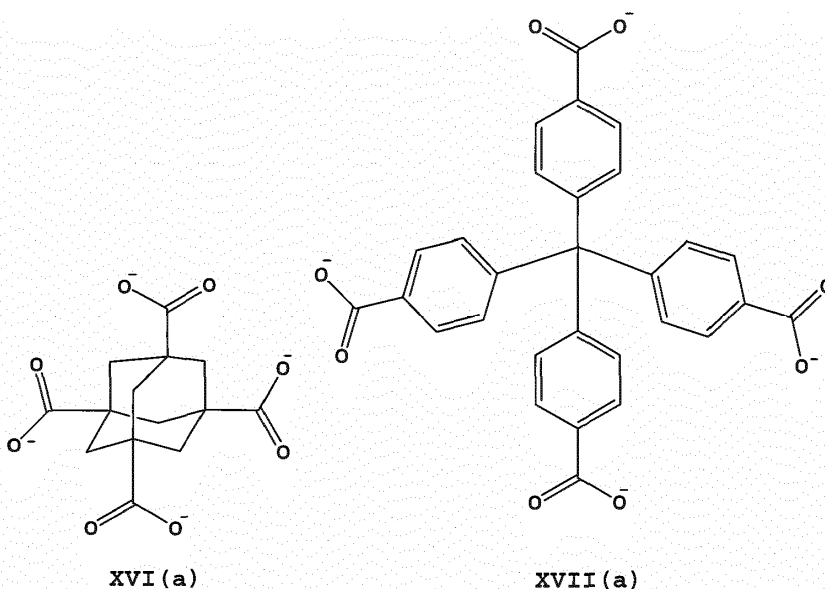
y



(XXII)

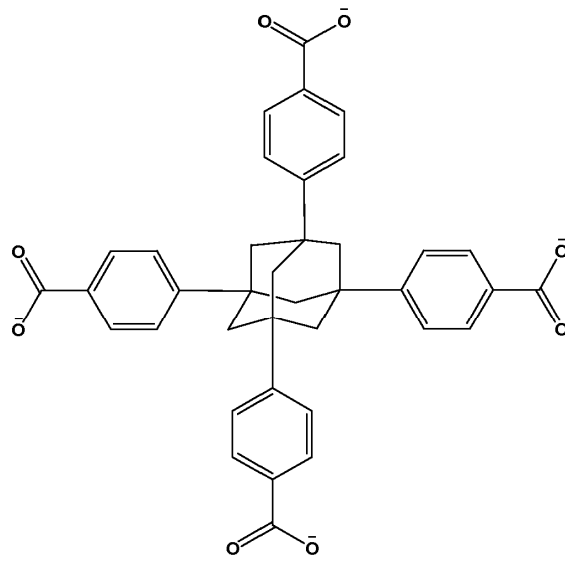
5 en donde, R^{25} - R^{36} , R^{55} - R^{58} , R^{60} , R^{61} , R^{63} , R^{64} , R^{103} - R^{186} se seleccionan independientemente entre H, D, alquilo, alqueno, alquino, arilo, heteroalquilo, heteroalqueno, heteroalquino, cicloalquilo, cicloalqueno, heteroarilo, heterociclo, halo, hidroxilo, anhídrido, carbonilo, carboxilo, carbonato, carboxilato, aldehído, haloformilo, éster, hidropoxi, peroxi, éter, ortoéster, carboxamida, amina, imina, imida, azida, azo, cianato, isocianato, nitrato, nitrilo, isonitrilo, nitroso, nitro, nitrosoxi, piridilo, sulfhidrilo, sulfuro, disulfuro, sulfinilo, sulfuro, tiocianato, isotiocianato, carbonotioilo, fosfino, fosfeno, fosfato, $Si(OH)_3$, $Ge(OH)_3$, $Sn(OH)_3$, $Si(SH)_4$, $Ge(SH)_4$, AsO_3H , AsO_4H , $P(SH)_3$, $As(SH)_3$, SO_3H , $Sn(SH)_4$, alquilo C_1 - C_{20} , heteroalquilo C_1 - C_{19} , alqueno C_1 - C_{19} , heteroalqueno C_1 - C_{19} , alquino C_1 - C_{19} , heteroalquino C_1 - C_{19} , cicloalquilo C_1 - C_{19} , cicloalqueno C_1 - C_{19} , sistema anular mixto, en donde uno o más grupos R adyacentes se pueden conectar entre sí para formar uno o más anillos seleccionados entre cicloalquilo, cicloalqueno, heterociclo, arilo y sistema anular mixto.

15 En una realización adicional, L es un ligando conector orgánico tetraatómico que comprende una o más estructuras de Fórmula XVI(a), XVII(a), XVIII(a), XIX(a), XX(a), XXI(a) y XXII(a):

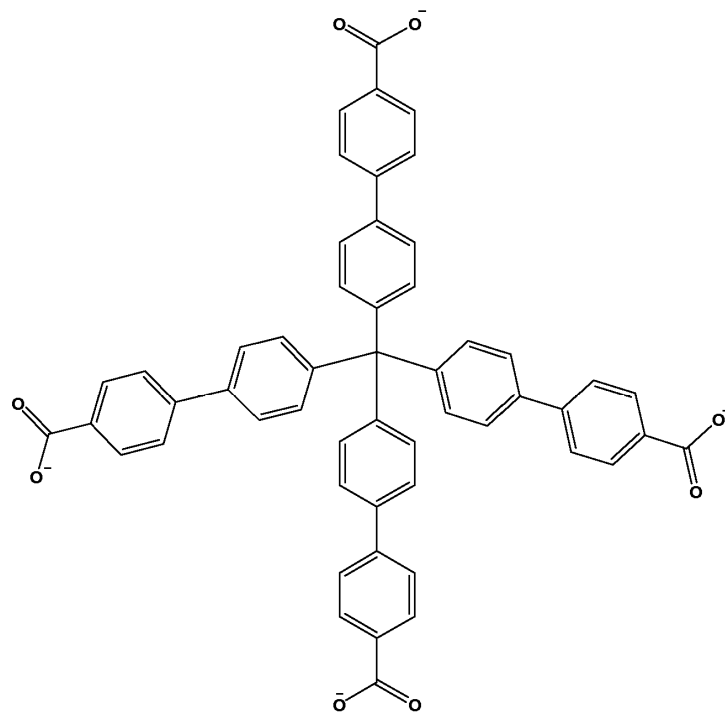


XVI (a)

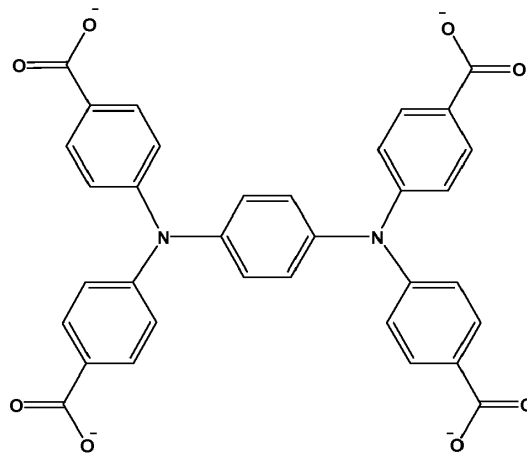
XVII (a)



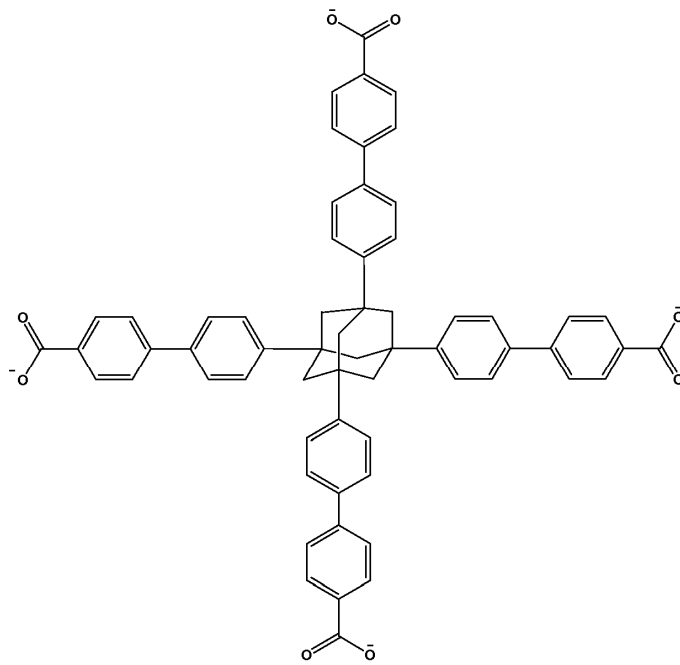
XVIII (a)



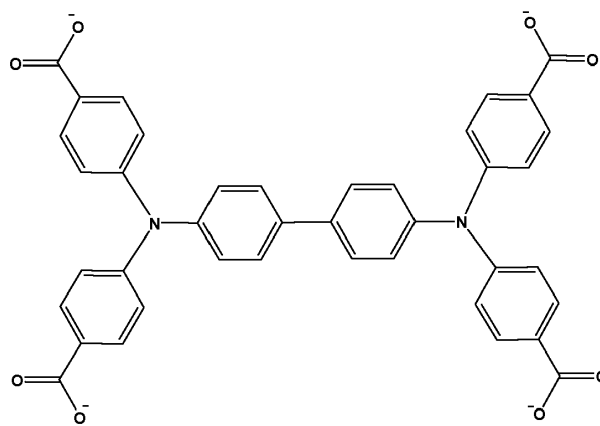
XIX (a)



XX (a)

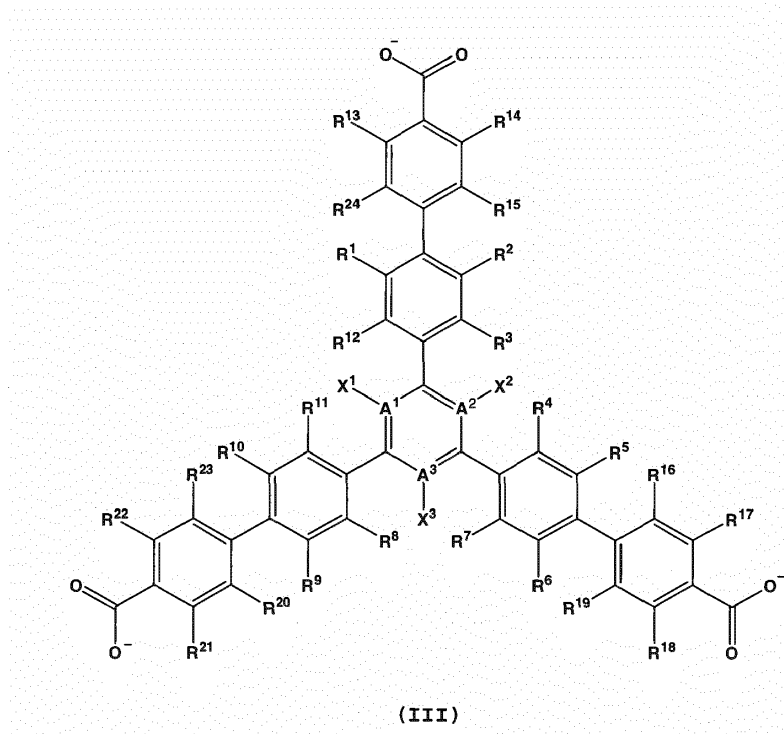
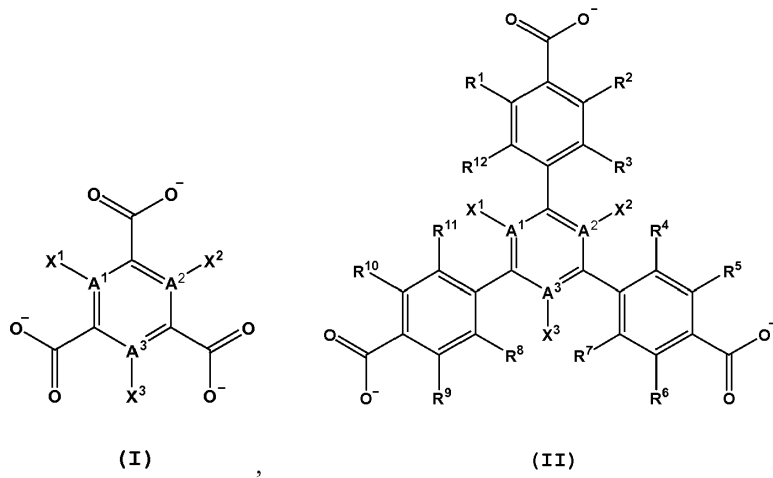


XXI (a)

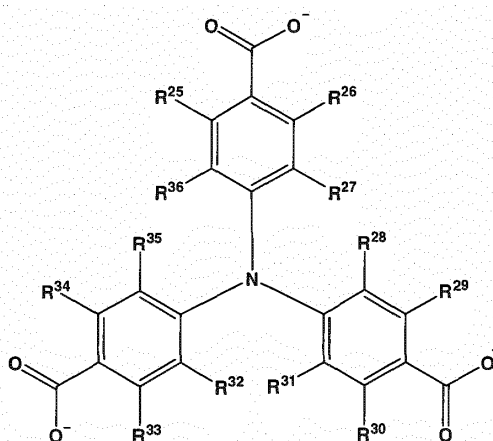


XXII (a)

En otra realización, L es un ligando conector orgánico tritópico que tiene una o más estructuras de Fórmula I-IV:



y



(IV)

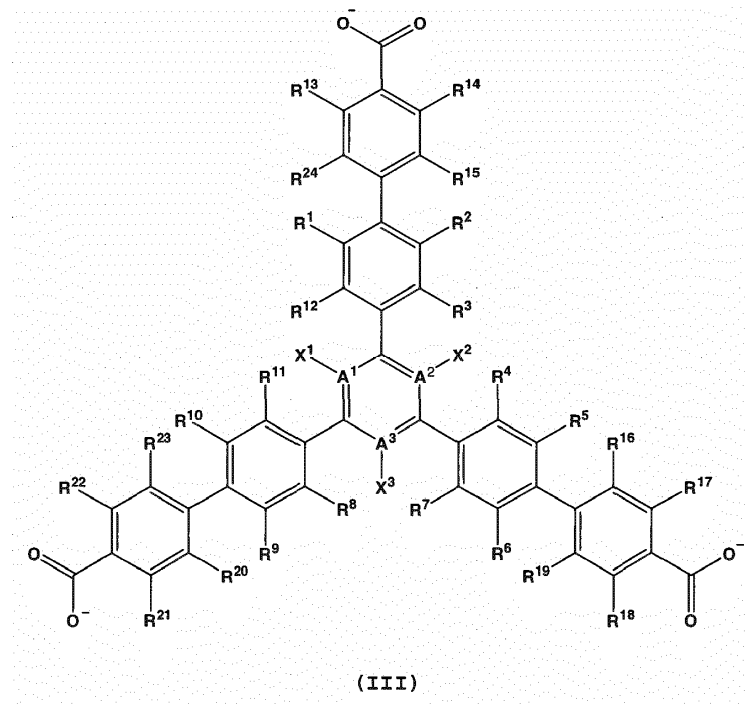
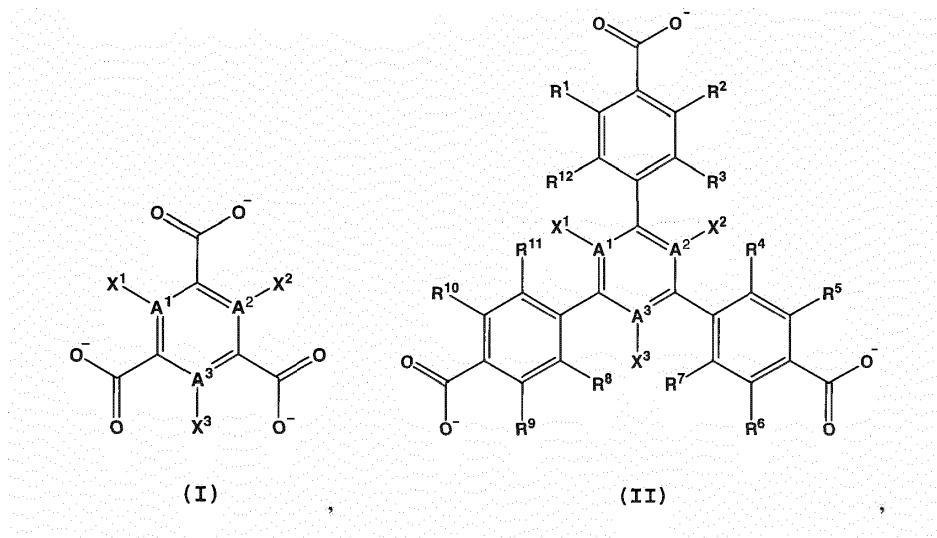
en donde,

A^1-A^3 son independientemente un C, N, O o S;

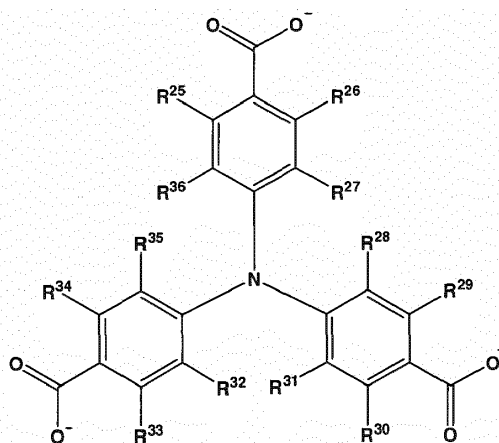
5 X^1-X^3 se seleccionan independientemente entre H, D, alquilo, alqueno, alquino, arilo, heteroalquilo, heteroalqueno, heteroalquino, cicloalquilo, cicloalqueno, heteroarilo, heterociclo, halo, hidroxilo, anhídrido, carbonilo, carboxilo, carbonato, carboxilato, aldehído, haloformilo, éster, hidropoxi, peroxi, éter, ortoéster, carboxamida, amina, imina, imida, azida, azo, cianato, isocianato, nitrato, nitrilo, isonitrilo, nitroso, nitro, nitrosooxi, piridilo, sulfhidrilo, sulfuro, disulfuro, sulfinilo, sulfo, tiocianato, isotiocianato, carbonotioilo, fosfina, fosfona, fosfato, $Si(OH)_3$, $Ge(OH)_3$, $Sn(OH)_3$, $Si(SH)_4$, $Ge(SH)_4$, AsO_3H , AsO_4H , $P(SH)_3$, $As(SH)_3$, SO_3H , $Sn(SH)_4$, alquilo C_1-C_{20} , heteroalquilo C_1-C_{19} , alqueno C_1-C_{19} , heteroalqueno C_1-C_{19} , alquino C_1-C_{19} , heteroalquino C_1-C_{19} , cicloalquilo C_1-C_{19} , cicloalqueno C_1-C_{19} , sistema anular mixto, en donde uno o más grupos R adyacentes se pueden conectar entre sí para formar uno o más anillos sustituidos seleccionados entre cicloalquilo, cicloalqueno, heterociclo, arilo y sistema anular mixto; y

10 R^1-R^{36} se seleccionan independientemente entre H, D, alquilo, alqueno, alquino, arilo, heteroalquilo, heteroalqueno, heteroalquino, cicloalquilo, cicloalqueno, heteroarilo, heterociclo, halo, hidroxilo, anhídrido, carbonilo, carboxilo, carbonato, carboxilato, aldehído, haloformilo, éster, hidropoxi, peroxi, éter, ortoéster, carboxamida, amina, imina, imida, azida, azo, cianato, isocianato, nitrato, nitrilo, isonitrilo, nitroso, nitro, nitrosooxi, piridilo, sulfhidrilo, sulfuro, disulfuro, sulfinilo, sulfo, tiocianato, isotiocianato, carbonotioilo, fosfina, fosfona, fosfato, $Si(OH)_3$, $Ge(OH)_3$, $Sn(OH)_3$, $Si(SH)_4$, $Ge(SH)_4$, AsO_3H , AsO_4H , $P(SH)_3$, $As(SH)_3$, SO_3H , $Sn(SH)_4$, alquilo C_1-C_{20} , heteroalquilo C_1-C_{19} , alqueno C_1-C_{19} , heteroalqueno C_1-C_{19} , alquino C_1-C_{19} , heteroalquino C_1-C_{19} , cicloalquilo C_1-C_{19} , cicloalqueno C_1-C_{19} , sistema anular mixto, en donde uno o más grupos R adyacentes se pueden conectar entre sí para formar uno o más anillos seleccionados entre cicloalquilo, cicloalqueno, heterociclo, arilo y sistema anular mixto.

25 En otra realización, L es un ligando conector orgánico tritópico que comprende una o más estructuras de cualquiera de las Fórmulas I-IV:



y



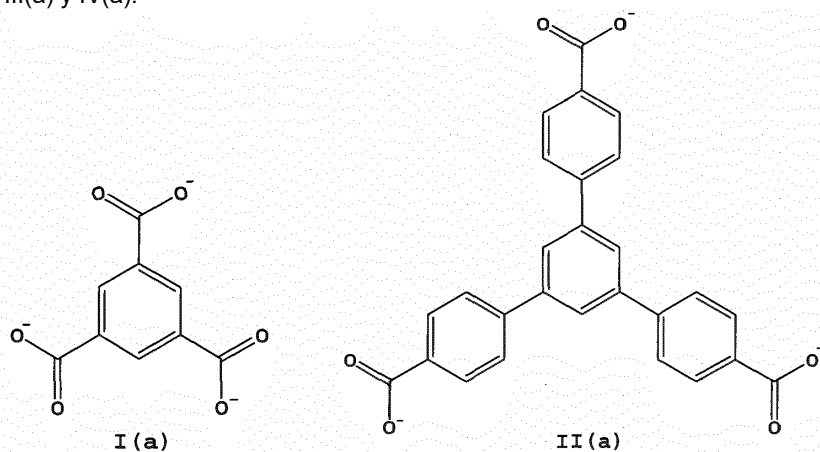
(IV)

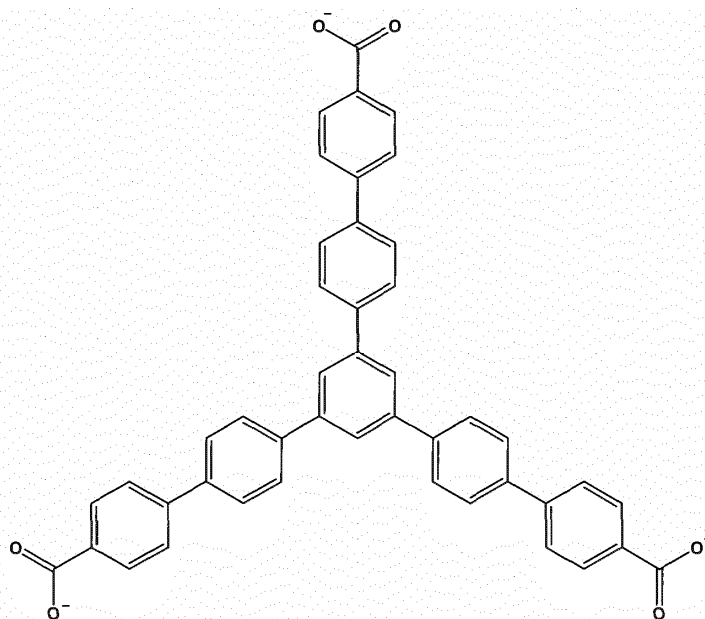
en donde, A¹-A³ son independientemente un C, N, O o S;

X¹-X³ se seleccionan independientemente entre H, D, alquilo, alqueno, alquino, arilo, heteroalquilo, heteroalqueno, heteroalquino, cicloalquilo, cicloalqueno, heteroarilo, heterociclo, halo, hidroxilo, anhídrido, carbonilo, carboxilo, carbonato, carboxilato, aldehído, haloformilo, éster, hidropoxi, peroxi, éter, ortoéster, carboxamida, amina, imina, imida, azida, azo, cianato, isocianato, nitrato, nitrilo, isonitrilo, nitroso, nitro, nitrosoxi, piridilo, sulfhidrilo, sulfuro, disulfuro, sulfinilo, sulfo, tiocianato, isotiocianato, carbonotioilo, fosfino, fosfano, fosfato, Si(OH)₃, Ge(OH)₃, Sn(OH)₃, Si(SH)₄, Ge(SH)₄, AsO₃H, AsO₄H, P(SH)₃, As(SH)₃, SO₃H, Sn(SH)₄, alquilo C₁-C₂₀, heteroalquilo C₁-C₁₉, alqueno C₁-C₁₉, heteroalqueno C₁-C₁₉, alquino C₁-C₁₉, heteroalquino C₁-C₁₉, cicloalquilo C₁-C₁₉, cicloalqueno C₁-C₁₉, sistema anular mixto, en donde uno o más grupos R adyacentes se pueden conectar entre sí para formar uno o más anillos seleccionados entre cicloalquilo, cicloalqueno, heterociclo, arilo y sistema anular mixto; y

R¹, R³-R⁵, R⁷-R⁹, R¹¹-R¹³, R¹⁵-R¹⁷, R¹⁹-R²¹, R²³-R²⁵, R²⁷-R²⁹, R³¹-R³³, R³⁵-R³⁶ son H; y R², R⁶, R¹⁰, R¹⁴, R¹⁸, R²², R²⁶, R³⁰ y R³⁴ se seleccionan independientemente entre amino, metilo, hidroxilo, =O, =S, halo, arilo, ariloxi, alcoxi, -O-(CH₂)_n-CH₃ y -O-(CH₂)₂-O-CH₂-CH₃, en donde n es un número entero de 2 a 5.

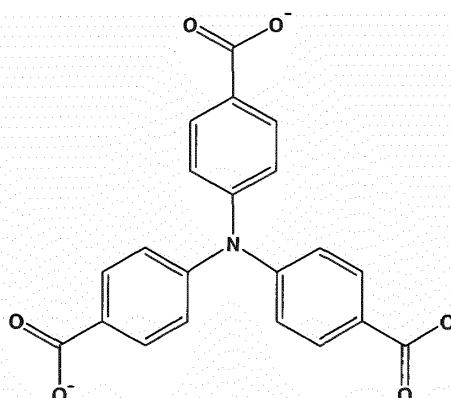
En una realización adicional, L es un ligando conector orgánico tritópico que comprende una o más estructuras de Fórmula I(a), II(a), III(a) y IV(a):





III (a)

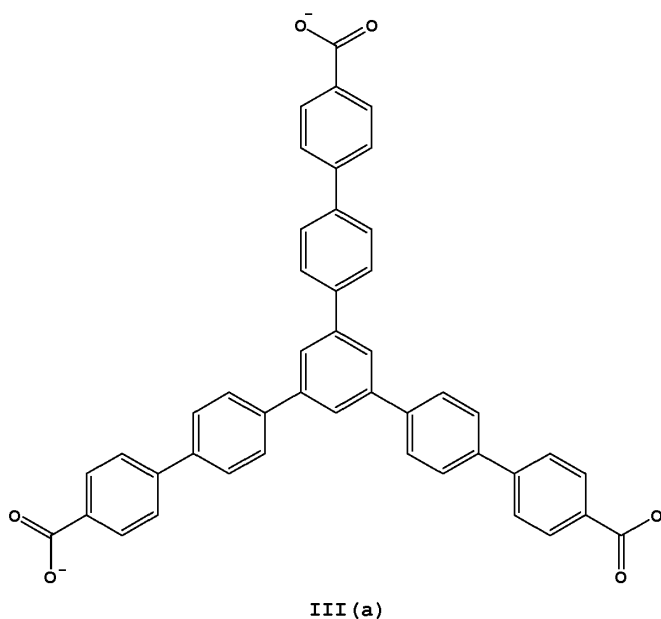
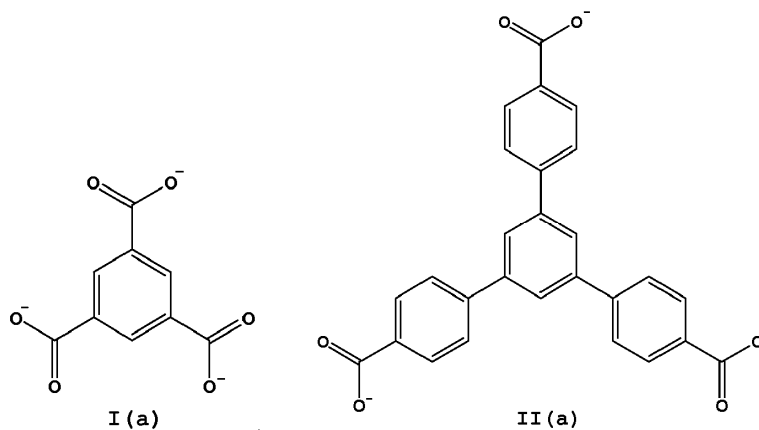
y



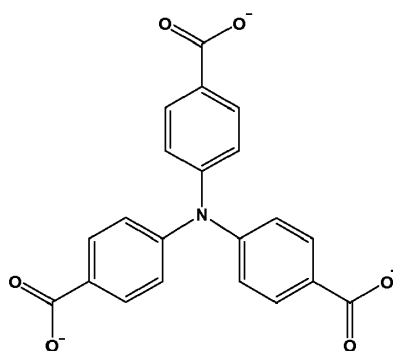
IV (a)

De acuerdo con la invención, M es un metal de circonio o hafnio, un ion metálico de circonio o hafnio, o un complejo que contiene metal de circonio o hafnio. En un aspecto más general de la descripción, M es un metal o ion metálico seleccionados entre Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Be²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Sc³⁺, Sc²⁺, Sc⁺, Y³⁺, Y²⁺, Y⁺, Ti⁴⁺, Ti³⁺, Ti²⁺, Zr⁴⁺, Zr³⁺, Zr²⁺, Hf⁴⁺, Hf³⁺, V⁵⁺, V⁴⁺, V³⁺, V²⁺, Nb⁵⁺, Nb⁴⁺, Nb³⁺, Nb²⁺, Ta⁵⁺, Ta⁴⁺, Ta³⁺, Ta²⁺, Cr⁶⁺, Cr⁵⁺, Cr⁴⁺, Cr³⁺, Cr²⁺, Cr⁺, Cr, Mo⁶⁺, Mo⁵⁺, Mo⁴⁺, Mo³⁺, Mo²⁺, Mo⁺, Mo, W⁶⁺, W⁵⁺, W⁴⁺, W³⁺, W²⁺, W⁺, W, Mn⁷⁺, Mn⁶⁺, Mn⁵⁺, Mn⁴⁺, Mn³⁺, Mn²⁺, Mn⁺, Re⁷⁺, Re⁶⁺, Re⁵⁺, Re⁴⁺, Re³⁺, Re²⁺, Re⁺, Re, Fe⁶⁺, Fe⁴⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Fe⁺, Fe, Ru⁸⁺, Ru⁷⁺, Ru⁶⁺, Ru⁴⁺, Ru³⁺, Ru²⁺, Os⁸⁺, Os⁷⁺, Os⁶⁺, Os⁵⁺, Os⁴⁺, Os³⁺, Os²⁺, Os⁺, Os, Co⁵⁺, Co⁴⁺, Co³⁺, Co²⁺, Co⁺, Rh⁶⁺, Rh⁵⁺, Rh⁴⁺, Rh³⁺, Rh²⁺, Rh⁺, Ir⁶⁺, Ir⁵⁺, Ir⁴⁺, Ir³⁺, Ir²⁺, Ir⁺, Ir, Ni³⁺, Ni²⁺, Ni⁺, Ni, Pd⁶⁺, Pd⁴⁺, Pd²⁺, Pd⁺, Pd, Pt⁶⁺, Pt⁵⁺, Pt⁴⁺, Pt³⁺, Pt²⁺, Pt⁺, Cu⁴⁺, Cu³⁺, Cu²⁺, Cu⁺, Ag³⁺, Ag²⁺, Ag⁺, Au⁵⁺, Au⁴⁺, Au³⁺, Au²⁺, Au⁺, Zn²⁺, Zn⁺, Zn, Cd²⁺, Cd⁺, Hg⁴⁺, Hg²⁺, Hg⁺, B³⁺, B²⁺, B⁺, Al³⁺, Al²⁺, Al⁺, Ga³⁺, Ga²⁺, Ga⁺, In³⁺, In²⁺, In⁺, Tl³⁺, Tl⁺, Si⁴⁺, Si³⁺, Si²⁺, Si⁺, Ge⁴⁺, Ge³⁺, Ge²⁺, Ge⁺, Ge, Sn⁴⁺, Sn²⁺, Pb⁴⁺, Pb²⁺, As⁵⁺, As³⁺, As²⁺, As⁺, Sb⁵⁺, Sb³⁺, Bi⁵⁺, Bi³⁺, Te⁶⁺, Te⁵⁺, Te⁴⁺, Te²⁺, La³⁺, La²⁺, Ce⁴⁺, Ce³⁺, Ce²⁺, Pr⁴⁺, Pr³⁺, Pr²⁺, Nd³⁺, Nd²⁺, Sm³⁺, Sm²⁺, Eu³⁺, Eu²⁺, Gd³⁺, Gd²⁺, Gd⁺, Tb⁴⁺, Tb³⁺, Tb²⁺, Tb⁺, Db³⁺, Db²⁺, Ho³⁺, Er³⁺, Tm⁴⁺, Tm³⁺, Tm²⁺, Yb³⁺, Yb²⁺, Lu³⁺, y combinaciones de los mismos, incluyendo cualquier complejo que contenga los metales o iones metálicos enumerados anteriormente, así como los correspondientes aniones de sales metálicas. En otro aspecto de la descripción, M es un metal o ion metálico seleccionados entre Li⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Al³⁺, Al²⁺, Al⁺, Ti⁴⁺, Ti³⁺, Ti²⁺, Zr⁴⁺, Zr³⁺, Zr²⁺, Hf⁴⁺, Hf³⁺, y combinaciones de los mismos, incluyendo cualquier complejo que contenga los iones metálicos enumerados, así como cualquier contra-anión de sal metálica correspondiente. En una realización, el MOF es MOF-778 (hf-MOF-777). En una realización adicional, M es un metal de circonio o ion metálico de circonio, que incluye cualquier complejo que contenga circonio, así como cualquier contra-anión de sal metálica correspondiente. En otra realización, la pluralidad de SBU M-O-L conectadas son cúmulos de carboxilato de circonio que tienen extensiones de 3-c, 4-c, 6-c, 8-c, 9-c, 10-c o 12-c. En otra realización adicional, el MOF es MOF-801,

- MOF-802, MOF-803, MOF-804, MOF-805, MOF-806, MOF-807, MOF-808, MOF-812, MOF-841, MOF -842 o MOF-867. En otra realización, la pluralidad de SBU M-O-L conectadas son cúmulos hexagonales de carboxilato de circonio conectados por radicales conectores orgánicos basados en ácido benceno-tribenzoico (BTB). En una realización adicional, el MOF tiene una topología 3D de tipo t_{tz}-d que se basa en el apilamiento de capas 2D de tipo kgd-a. En otra realización adicional, las capas están conectadas entre sí a través de aniones conectores. En otra realización adicional, los aniones conectores se seleccionan entre formiato, acetato, ftalato, lactato, oxalato, citrato, fumarato, adipato, antranilato, ascorbato, benzoato, butirato, lactato, malato, malonato, tartrato, succinato, sorbato, cinamato, glutamato, gluconato, propionato, pivalato y valerato. En otra realización, el anión conector es formiato. En otra realización más, el MOF es MOF-777. En otra realización, los aniones conectores comprenden precursores de sitio ácido. En otra realización adicional, los precursores de sitio ácido se seleccionan entre F⁻, Cl⁻, ClO⁻, ClO₂⁻, ClO₃⁻, ClO₄⁻, Br⁻, BrO⁻, I⁻, IO₃⁻, IO₄⁻, NO₃⁻, S₂⁻, HS⁻, HSO₃⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻, HSO₄⁻, H₂PO₄²⁻, PO₄³⁻, CO₃²⁻, HCO₃⁻, H₃BO₃, SiO₃²⁻, PF₆⁻, CF₃CO₂⁻ y CF₃SO₃⁻. En otra realización más, el precursor de sitio ácido es HSO₃⁻. En otra realización, el MOF es un ácido sólido fuerte (sa-MOF).
- 15 La invención también proporciona un método para producir un MOF de ácido sólido fuerte (sa-MOF) que comprende hacer reaccionar el ligando conector orgánico como se describió anteriormente con un metal o ion de metal de circonio o hafnio a una temperatura elevada durante al menos 2 horas, en presencia de un precursor de sitio ácido. En una realización, el compuesto precursor de sitio ácido se selecciona entre F⁻, Cl⁻, ClO⁻, ClO₂⁻, ClO₃⁻, ClO₄⁻, Br⁻, BrO⁻, I⁻, IO₃⁻, IO₄⁻, NO₃⁻, S₂⁻, HS⁻, HSO₃⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻, HSO₄⁻, H₂PO₄²⁻, PO₄³⁻, CO₃²⁻, HCO₃⁻, H₃BO₃, SiO₃²⁻, PF₆⁻, CF₃CO₂⁻ and CF₃SO₃⁻. En otra realización, el ligando conector orgánico comprende una estructura de Fórmula I(a), II(a), III(a) o IV(a):



25 y



IV (a)

La invención también proporciona un sa-MOF producido por un método descrito anteriormente.

- 5 La invención también proporciona un dispositivo de almacenamiento y/o separación de gas que comprende un MOF de la invención.

La invención también proporciona un dispositivo que comprende una película delgada o membrana de un MOF de la invención.

10

La descripción también proporciona un dispositivo catalítico que comprende un sa-MOF de la invención.

Descripción de las Figuras

- 15 La **Figura 1** proporciona ejemplos de SBU de circonio-carboxilato insaturadas con números de extensión variables, que incluyen una SBU cubo-octaédrica (12-c.), una SBU cúbica con doble remate (10-c.), una SBU trigonal-antiprismática con triple remate (9-c.), una SBU cúbica (8-c.), una SBU trigonal-antiprismática (6-c.), una SBU cuadrada (4-c.), una SBU tetraédrica (4-c.) y una SBU triangular (3-c.). Las SBU basadas en Zr-carboxilato tienen, como mínimo, las siguientes ventajas: alta simetría, geometrías diversas, robustez y predicción estructural.

- 20 La **Figura 2A-F** proporciona ejemplos de Zr-MOF mediante la incorporación de enlaces cortos/flexionados con extensiones de 12-c. SBU de $Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)_{12}$, SBU de 10-c. $Zr_6O_6(OH)_2(CO_2)_{10}$ y de 8-c. $Zr_6O_8(CO_2)_8$. **(A)** Estructura cristalina de MOF-801 con jaulas octaédricas (tamaño de poro fijo de 7,0 Å) y jaulas tetraédricas (tamaño de poro fijo de 5,4 Å); **(B)** Estructura cristalina de MOF-802 con jaulas octaédricas (tamaño de poro fijo de 5,6 Å) y jaulas tetraédricas (tamaño de poro fijo de 4,0 Å); **(C)** Estructura cristalina de MOF-804 con jaulas cúbicas truncadas (tamaño de poro fijo de 13,6 Å) y jaulas octaédricas (tamaño de poro fijo de 8,8 Å); **(D)** Topología subyacente de MOF-801 denominada red **fcu**; **(E)** Topología subyacente de MOF-802 denominada red **bct**; y **(F)** Topología subyacente de MOF-803 denominada red **reo**.

- 25 La **Figura 3A-C** proporciona ejemplos de MOF funcionalizados con hidroxilo mediante la incorporación de conectores ditópicos lineales con SBU de $Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)_{12}$ extendidas de 12-c. **(A)** Estructura cristalina de MOF-804 con jaulas octaédricas (tamaño de poro fijo de 6,8 Å) y jaulas tetraédricas (tamaño de poro fijo de 7,2 Å); **(B)** Estructura cristalina de MOF-805 con jaulas octaédricas (tamaño de poro fijo de 8,8 Å) y jaulas tetraédricas (tamaño de poro fijo de 8,6 Å); **(C)** Estructura cristalina de MOF-804 con jaulas octaédricas (tamaño de poro fijo de 12,6 Å) y jaulas tetraédricas (tamaño de poro fijo de Å).

- 30 La **Figura 4A-B** proporciona ejemplos de incorporación de conectores triangulares con SBU de $Zr_6O_4(OH)_4(HCOO)_6(CO_2)_6$ extendidas de 6-c. **(A)** Estructuras cristalinas de MOF-777 y MOF-778 (versión isomorfa Hf de MOF-777) en las que se forman SBU hexagonales y el radical de enlace orgánico plano trigonal forma capas **kgd** unidas mediante puente por formiato en red 3D **tfz-d**; y **(B)** Perinterpenetración perpendicular de capas **kgd** en MOF-778.

- 35 La **Figura 5A-C** proporciona ejemplos de incorporación de un conector cuadrado con SBU de $Zr_6O_8(HCOO)_6(RCOO)_6$ extendidas de 6-c. **(A)** Jaula tetraédrica para un conector tetraédrico; **(B)** Estructura cristalina que posee una jaula grande de tipo adamantina; y **(C)** La topología subyacente de la estructura cristalina es red **spn**.

- 40 La **Figura 6A-C** proporciona ejemplos de incorporación de enlaces tetraédricos con SBU de $Zr_6O_8(RCOO)_8$ extendidas de 8c. **(A)** Diana de topología subyacente de red **flu**; **(B)** Estructura cristalina de MOF-841 que posee una jaula dodecaédrica rómbica; y **(C)** Estructura cristalina de MOF-842, una ilustración de la expansión isorreticular.

- 45 La **Figura 7** proporciona un esquema para producir MOF-777 conectando unidades de construcción de circonio de forma hexagonal con ligandos conectores orgánicos en forma de triángulo.

La **Figura 8A-C** demuestra la diferencia en conectividad para SBU de Zr-carboxilato de diferentes MOF. Conectividad para **(A)** UiO-66; **(B)** MOF-545; y **(C)** MOF-777.

- 50 La **Figura 9** presenta el armazón MOF-777 que muestra la conectividad entre las SBU de Zr-Carboxilato y los grupos conectores BTB. MOF-777 $[Zr_6O_4(OH)_4](HCOO)_4(OH)_2(H_2O)_4BTB_2]$. Sistema cristalino: ortorrómbico. Grupo

espacial: Cmcn. Celda unitaria: $a = 34,86 \text{ \AA}$, $b = 20,13 \text{ \AA}$, $c = 16,77 \text{ \AA}$.

La **Figura 10** presenta un diagrama del armazón MOF-777. También se indica un poro de MOF-777 que tiene un diámetro de $4,986 \text{ \AA}$.

La **Figura 11A-C** proporciona la estructura cristalina de MOF-777 de **(A)** vista de arriba hacia abajo; **(B)** vista en ángulo; y **(C)** vista lateral.

La **Figura 12** proporciona un esquema que muestra una vista de arriba hacia abajo de la estructura reticular de MOF-777 **kgd-a** que muestra la conexión y colocación de radicales conectores orgánicos de Zr-SBU hexagonal y BTB planar trigonal.

La **Figura 13A-C** proporciona vistas de cerca que muestran que las capas **kgd** de MOF-777 están conectadas por moléculas de formiato. **(A)** eje X directamente fuera de la página; **(B)** vista en ángulo de 10 grados; y **(C)** vista lateral de 90 grados.

La **Figura 14A-E** presenta un gráfico que muestra **(A)** variación PXRD al aumentar la cantidad de ácido acético; **(B)** imagen de SEM de cristales formados mediante el uso de ácido acético; **(C)** variación de PXRD al aumentar la cantidad de ácido fórmico; **(D)** imagen de SEM de cristales formados utilizando ácido fórmico; y **(E)** variación de PXRD al aumentar la cantidad de ácido fórmico y donde se han marcado los picos individuales.

La **Figura 15** presenta patrones de PXRD de MOF-777 e imágenes de microscopio óptico de los cristales formados utilizando las condiciones especificadas.

La **Figura 16** proporciona imágenes de SEM de varias vistas del armazón MOF-777.

La **Figura 17A-B** proporciona imágenes de microscopio óptico de MOF-777 utilizando **(A)** aumento de baja potencia; y **(B)** aumento de alta potencia.

La **Figura 18** muestra SBU desordenadas de MOF-777, donde las SBU están orientadas 180° entre sí.

La **Figura 19** presenta los patrones de PXRD sintetizados para el MOF-777 frente al patrón PXRD simulado para el MOF-777.

La **Figura 20** presenta datos isotérmicos de N_2 para el MOF-777.

La **Figura 21** proporciona una comparación de los patrones PRXD para el MOF-777 activado, MOF-777 sintetizado y MOF-777 simulado.

La **Figura 22A-B** proporciona datos termogravimétricos (TGA) para **(A)** MOF-777, y **(B)** UiO-66 y UiO-77.

La **Figura 23** proporciona imágenes de microscopio óptico de MOF-777 (arriba) y la variación del patrón de PXRD para el MOF-777 (abajo) cuando MOF-777 se sumerge en agua o metanol durante 3 días.

La **Figura 24** presenta patrones de PXRD de MOF-778 e imágenes de microscopio óptico de los cristales formados utilizando las condiciones especificadas.

La **Figura 25** presenta patrones de PXRD e imágenes de microscopio óptico de MOF que comprenden las SBU de Hf indicadas y radicales conectores orgánicos.

La **Figura 26** presenta patrones de PXRD e imágenes de microscopio óptico de MOF que comprenden las SBU de Zr indicadas y radicales conectores orgánicos.

La **Figura 27** presenta un esquema para sintetizar MOF-801, una SBU de Zr-carboxilato de 12 extensiones. También se muestra una imagen óptica de los cristales octaédricos de MOF-801 y una representación del armazón MOF-801. También se indican las características estructurales y los tamaños de poro para el MOF-801.

La **Figura 28** proporciona una comparación de los patrones experimentales de PXRD de MOF-801 (SC): como se preparó (arriba) y el patrón simulado (abajo) a partir de los datos de rayos X de un solo cristal.

La **Figura 29** proporciona una comparación de los patrones experimentales de PXRD de MOF-801 (P): como se preparó (arriba) y el patrón simulado (abajo) a partir de los datos de rayos X de un solo cristal.

La **Figura 30** proporciona una comparación de los patrones experimentales de PXRD de MOF-801: como se preparó (arriba) y el patrón simulado (abajo) a partir de los datos de rayos X de un solo cristal.

La **Figura 31** presenta una isoterma de N_2 de MOF-801 (P) a 77 K.

La **Figura 32** presenta una isoterma de N_2 de MOF-801 (SC) a 77 K.

La **Figura 33** presenta una isoterma de N_2 de MOF-801 activado a 77 K. También se indica el área de superficie de MOF-801.

La **Figura 34** presenta una traza de TGA para el MOF-801 (SC) preparado, velocidad de calentamiento: 5°C min^{-1} en aire.

La **Figura 35** presenta una traza de TGA para el MOF-801 (P) preparado, velocidad de calentamiento: 5°C min^{-1} en aire.

La **Figura 36** presenta una traza de TGA para el MOF-801 preparado, velocidad de calentamiento: 5°C min^{-1} en aire. El análisis TGA indica que MOF-801 es estable hasta 400°C .

La **Figura 37** proporciona imágenes de SEM de MOF-801 sintetizado (arriba) y MOF-801 activado (abajo). Los pequeños poros observados en la superficie de MOF-801 activado se deben a que las moléculas de disolvente escapan durante la activación.

La **Figura 38** proporciona una comparación de los patrones experimentales de PXRD para una muestra a granel a gran escala de MOF-801: tal como se preparó (arriba) y el patrón simulado (abajo) a partir de los datos de rayos X de un solo cristal.

La **Figura 39** demuestra las propiedades de resistencia al agua de MOF-801 comparando los patrones de PXRD de MOF-801 experimental (arriba) después de sumergirlo en agua durante 24 horas con el patrón simulado (abajo) a partir de los datos de rayos X de un solo cristal.

La **Figura 40** proporciona el rendimiento del ciclo de captación de agua en MOF-801 (P) a 298 K. La muestra se

evacuó durante 2 h a 298 K entre los ciclos.

La **Figura 41** presenta un esquema para sintetizar MOF-802, una SBU de Zr-carboxilato de 10 extensiones. También se muestra una imagen óptica de los cristales de MOF-802 y una representación del armazón de MOF-802. Adicionalmente, se presentan las características estructurales de MOF-802, la topología de red *btc* y el modelo de

5 bolas y varillas para la SBU de 10 extensiones. La **Figura 42** proporciona una comparación de los patrones experimentales de PXRD para el MOF-802: patrón preparado (arriba) y patrón simulado (abajo) a partir de los datos de rayos X de un solo cristal.

La **Figura 43** presenta una isoterma de H₂ de MOF-802 a 77 K. Los poros de MOF-802 (~4 Å) son demasiado pequeños para una medición de sorción de N₂ a 77 K.

10 La **Figura 44** presenta una traza de TGA para el MOF-802 como se preparó, velocidad de calentamiento: 5°C min⁻¹ en aire.

La **Figura 45** proporciona el rendimiento del ciclo de captación de agua en MOF-802 a 298 K. La muestra se evacuó durante 2 h a 298 K entre los ciclos.

15 La **Figura 46** presenta un esquema para sintetizar MOF-803, una SBU de Zr-carboxilato de 8 extensiones. También se muestra una imagen óptica de los cristales de MOF-803 y una representación del armazón MOF-803. Las características estructurales de MOF-803, la topología de red *reo-a* y el modelo de bolas y varillas para la SBU de 8 extensiones se presentan más adelante.

La **Figura 47** proporciona una comparación de los patrones experimentales de PXRD para el MOF-803: como se preparó (arriba) y patrón simulado (abajo) a partir de los datos de rayos X de un solo cristal.

20 La **Figura 48** establece que MOF-803 se puede activar parcialmente al calentar a vacío, mientras que se puede activar completamente mediante el uso de un procedimiento con CO₂ súper crítico y calentamiento al vacío.

La **Figura 49** presenta una isoterma de H₂ de MOF-803 a 77 K y 87 K.

La **Figura 50** proporciona una curva de sorción para H₂ por MOF-803. Q_{st} = 7,05 kJ/mol a absorción cero.

La **Figura 51** presenta una isoterma de N₂ de MOF-803 a 77 K.

25 La **Figura 52** proporciona el rendimiento del ciclo de captación de agua en MOF-803 a 298 K. La muestra se evacuó durante 2 h a 298 K entre los ciclos.

Figura 53 presenta un esquema para sintetizar MOF-804, una SBU de Zr-carboxilato funcionalizada con OH. También se muestra una representación del armazón MOF-803 y las características estructurales de MOF-803.

La **Figura 54** presenta una isoterma de N₂ de MOF-804 a 77 K.

30 La **Figura 55** proporciona una comparación de isotermas de H₂ para el MOF-804 y MOF-75 (Mg) a 77 K, y MOF-804 a 87 K.

La **Figura 56** proporciona una curva de sorción para H₂ por MOF-804. Q_{st} = 8,45 kJ/mol a absorción cero.

La **Figura 57** proporciona curvas de absorbancia de captación para CO₂, N₂ y CH₄ por MOF-804 a 298 K, 283 K y 273 K bajo presiones de gas crecientes.

35 La **Figura 58** proporciona una curva de sorción para CO₂ por MOF-804. Q_{st}(CO₂) = 30,2 kJ/mol a absorción cero.

La **Figura 59** proporciona el rendimiento del ciclo de captación de agua en MOF-804 a 298 K. La muestra se evacuó durante 2 h a 298 K entre los ciclos.

La **Figura 60** presenta un esquema para sintetizar MOF-805. También se muestra una representación del armazón MOF-805.

40 La **Figura 61** proporciona una comparación de los patrones experimentales de PXRD para el MOF-805: como se preparó (arriba) y el patrón simulado (abajo) a partir de los datos de rayos X de un solo cristal.

La **Figura 62** presenta una isoterma de N₂ de MOF-805 a 77 K.

La **Figura 63** presenta una traza de TGA para el MOF-805 preparado, velocidad de calentamiento: 5°C min⁻¹ en aire.

45 La **Figura 64** proporciona el rendimiento del ciclo de captación de agua en MOF-805 a 298 K. La muestra se evacuó durante 2 h a 298 K entre los ciclos.

La **Figura 65** presenta un esquema para sintetizar MOF-806. También se muestra una imagen óptica de los cristales de MOF-806 y una representación del armazón MOF-806.

La **Figura 66** proporciona una comparación de los patrones experimentales de PXRD para el MOF-806: como se preparó (arriba) y el patrón simulado (abajo) a partir de los datos de rayos X de un solo cristal.

50 La **Figura 67** presenta una isoterma de N₂ de MOF-806 a 77 K.

La **Figura 68** proporciona una traza de TGA para el MOF-806 preparado, velocidad de calentamiento: 5°C min⁻¹ en aire.

La **Figura 69** proporciona el rendimiento del ciclo de captación de agua en MOF-806 a 298 K. La muestra se evacuó durante 2 h a 298 K entre los ciclos.

55 La **Figura 70** presenta un esquema para sintetizar MOF-807. También se muestra una representación del armazón MOF-807.

La **Figura 71** presenta un esquema para sintetizar MOF-808. También se muestra una representación del armazón MOF-808 y un primer plano de la extensión de 6c de la SBU. Las características estructurales de MOF-808 y la topología de la red *spn-a* se presentan más adelante.

60 La **Figura 72** presenta una isoterma de N₂ de MOF-808 a 77 K.

La **Figura 73** proporciona una traza de TGA para el MOF-808 preparado, velocidad de calentamiento: 5°C min⁻¹ en aire.

La **Figura 74** proporciona el rendimiento del ciclo de captación de agua en MOF-808 a 298 K. La muestra se evacuó durante 2 h a 298 K entre los ciclos.

La **Figura 75** presenta un esquema para sintetizar MOF-812, una SBU de Zr-carboxilato basada en un conector tetraédrico. También se muestra una representación del armazón MOF-812. Se presentan adicionalmente las características estructurales de MOF-812, la topología de la red **ith-a**, y el modelo de bolas y varillas para la SBU cuboctaédrica de 12 c.

5 La **Figura 76** proporciona una comparación de los patrones experimentales de PXRD de MOF-812: como se preparó (arriba) y el patrón simulado (abajo) a partir de los datos de rayos X de un solo cristal.

La **Figura 77** presenta un esquema para sintetizar MOF-841, una SBU de Zr-carboxilato basada en un conector tetraédrico. También se muestra una imagen óptica de los cristales de MOF-841 y una representación del armazón MOF-841. Las características estructurales de MOF-841 y la topología de la red **flu-a** se presentan adicionalmente.

10 La **Figura 78** proporciona una comparación de los patrones experimentales de PXRD de MOF-841: como se preparó (arriba) y el patrón simulado (abajo) a partir de los datos de rayos X de un solo cristal.

La **Figura 79** presenta una isoterma de N₂ de MOF-841 a 77 K.

La **Figura 80** presenta una isoterma de N₂ de MOF-841 activado a 77 K.

La **Figura 81** proporciona una comparación de isotermas de H₂ de MOF-841, MOF-74 (Mg) y MOF-177 a 77 K.

15 La **Figura 82** proporciona una comparación de isotermas de H₂ de MOF-841, MOF-74 (Mg) y MOF-177 a temperatura ambiente.

La **Figura 83** presenta una traza de TGA para el MOF-841 preparado, velocidad de calentamiento: 5°C min⁻¹ en aire.

La **Figura 84** presenta una traza de TGA para el MOF-841 preparado y el MOF-841 activado, velocidad de calentamiento: 5°C min⁻¹ en aire. El TGA muestra que la estabilidad de MOF-841 es de al menos hasta 300°C.

20 La **Figura 85** proporciona el rendimiento del ciclo de captación de agua en MOF-841 a 298 K. La muestra se evacuó durante 2 h a 298 K entre los ciclos.

La **Figura 86** presenta un esquema para sintetizar MOF-842, una SBU de Zr-carboxilato basada en un conector tetraédrico. También se muestra una imagen óptica de los cristales de MOF-842 y una representación del armazón MOF-842.

25 La **Figura 87** presenta un esquema para sintetizar MOF-867, una SBU de Zr-carboxilato basada en un conector que puede metalizarse. También se muestra una representación del armazón MOF-867.

La **Figura 88** proporciona una comparación de los patrones experimentales de PXRD para el MOF-867: como se preparó (arriba) y el patrón simulado (abajo) a partir de los datos de rayos X de un solo cristal.

30 La **Figura 89** establece que las moléculas de formiato en los MOF con Zr-SBU se pueden reemplazar por moléculas de sulfato tras el tratamiento con ácido hidrogenosulfúrico acuoso.

La **Figura 90** proporciona patrones de PXRD de MOF-808 tratados con diversas concentraciones molares de H₂SO₄ indicando que el armazón MOF-808 es resistente y estructuralmente estable hasta H₂SO₄ 1,0 M.

La **Figura 91** presenta datos de la isoterma de N₂ para el MOF-808 con diferentes concentraciones molares de H₂SO₄ indicando que la porosidad del armazón se mantiene en condiciones ácidas.

35 La **Figura 92** proporciona seguimientos mediante IR de MOF-808 y MOF-808 tratados con H₂SO₄ 0,1 M. Apareciendo picos adicionales a 996, 1165, 1301 cm⁻¹ correspondientes a los modos vibratorios ν_3 de los grupos SO₄ de unión.

La **Figura 93** presenta análisis TGA de MOF-808 tratado con H₂SO₄ 0,1 M bajo atmósfera de nitrógeno. Una pequeña etapa en torno a 300°C se atribuye a la pérdida del formiato residual y la adsorción de agua. Una gran etapa a 500°C se correlaciona con la descomposición del armazón.

40 La **Figura 94** proporciona isotermas de N₂ para el MOF-808 tratado con H₂SO₄ 0,1 M a varias temperaturas. Cuando la muestra se activó a una temperatura superior a 300°C, se detectó una disminución de captación de N₂ indicando el colapso del armazón con un cambio de color correspondiente del armazón de blanco a negro.

45 La **Figura 95** proporciona una ilustración de la SBU de circonio-carboxilato de MOF-808 que ha sido tratada con H₂SO₄ 0,1M. Se indican las moléculas de sulfato unidas a la SBU (arriba). Un primer plano de una molécula de sulfato unida (abajo). La densidad de electrones indica que los sitios de coordenadas que anteriormente estaban ocupados por aniones de formiato están ocupados por grupos SO₄ que tienen dos orientaciones. Aproximadamente hay 3 SO₄ por SBU según la ocupación del sitio.

50 Descripción detallada

Como se emplea en la presente memoria y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "uno", "una", "el" y "la" incluyen referentes plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Así, por ejemplo, la referencia a "un ligando conector orgánico" incluye una pluralidad de dichos ligandos conectores y la referencia a "el ion metálico" incluye la referencia a uno o más iones metálicos y equivalentes de los mismos conocidos por los expertos en la técnica, etcétera.

60 A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos utilizados en la presente memoria tienen el mismo significado que entiende comúnmente un experto en la técnica. Aunque muchos métodos y reactivos son similares o equivalentes a los descritos en la presente memoria, los métodos y materiales ilustrativos se presentan en la presente memoria.

Asimismo, el uso de "o" significa "y/o" a menos que se indique lo contrario. De manera similar, "comprenden", "comprende", "que comprende", "incluyen", "incluye" y "que incluye" son intercambiables y no se pretende que sean

limitantes.

Se debe entender adicionalmente que cuando las descripciones de diversas realizaciones utilizan el término "que comprende", los expertos en la técnica entenderán que, en algunos casos específicos, una realización se puede describir alternativamente utilizando el lenguaje "que consiste esencialmente en" o "que consiste en".

El término "alquilo" se refiere a un grupo orgánico que está compuesto de átomos de carbono e hidrógeno que contiene enlaces covalentes sencillos entre carbonos. Típicamente, un "alquilo" como se emplea en esta descripción, se refiere a un grupo orgánico que contiene de 1 a 30 átomos de carbono, a menos que se indique lo contrario. Donde si hay más de 1 carbono, los carbonos se pueden conectar de manera lineal, o alternativamente si hay más de 2 carbonos, los carbonos también se pueden conectar de manera ramificada para que la cadena principal contenga uno o más carbonos secundarios, terciarios o cuaternarios. Un alquilo puede estar sustituido o no sustituido, a menos que se indique lo contrario.

El término "alqueno" se refiere a un grupo orgánico que está compuesto de átomos de carbono e hidrógeno que contiene al menos un enlace covalente doble entre dos carbonos. Típicamente, un "alqueno" como se emplea en esta descripción, se refiere a un grupo orgánico que contiene de 1 a 30 átomos de carbono, a menos que se indique lo contrario. Si bien un alqueno C_{1-} puede formar un doble enlace a un carbono de una cadena principal, un grupo alqueno de tres o más carbonos puede contener más de un doble enlace. En ciertos casos, el grupo alqueno se conjugará, en otros casos el grupo alqueno no se conjugará, y en otros casos el grupo alqueno puede tener tramos de conjugación y tramos de no conjugación. Adicionalmente, si hay más de 1 carbono, los carbonos se pueden conectar de manera lineal, o alternativamente, si hay más de 3 carbonos, los carbonos también se pueden conectar de manera ramificada para que la cadena principal contenga uno o más carbonos secundarios, terciarios o cuaternarios. Un alqueno puede estar sustituido o no sustituido, a menos que se indique lo contrario.

El término "alquino" se refiere a un grupo orgánico que está compuesto de átomos de carbono e hidrógeno que contiene un triple enlace covalente entre dos carbonos. Típicamente, un "alquino" como se emplea en esta descripción, se refiere a un grupo orgánico que contiene de 1 a 30 átomos de carbono, a menos que se indique lo contrario. Mientras que un alquino C_{1-} puede formar un triple enlace a un carbono de una cadena principal, un grupo alquino de tres o más carbonos puede contener más de un triple enlace. Donde si hay más de 1 carbono, los carbonos pueden estar conectados de manera lineal, o alternativamente si hay más de 4 carbonos, entonces los carbonos también se pueden conectar de manera ramificada para que la cadena principal contenga uno o más carbonos secundarios, terciarios o cuaternarios. Un alquino puede estar sustituido o no sustituido, a menos que se indique lo contrario.

El término "cicloalquilo", como se emplea en esta descripción, se refiere a un alquilo que contiene al menos 3 átomos de carbono, pero no más de 12 átomos de carbono conectados para que forme un anillo. Un "cicloalquilo" para los propósitos de esta descripción abarca de 1 a 12 anillos de cicloalquilo, en donde cuando el cicloalquilo es mayor que 1 anillo, los anillos de cicloalquilo se unen de modo que se conecten, se fusionen o una combinación de los mismos. Un cicloalquilo puede estar sustituido o no sustituido, o en el caso de más de un anillo de cicloalquilo, uno o más anillos pueden estar no sustituidos, uno o más anillos pueden estar sustituidos, o una combinación de los mismos.

El término "cicloalqueno", como se emplea en esta descripción, se refiere a un alqueno que contiene al menos 3 átomos de carbono, pero no más de 12 átomos de carbono conectados para que forme un anillo. Un "cicloalqueno" para los propósitos de esta descripción abarca de 1 a 12 anillos de cicloalqueno, en donde cuando el cicloalqueno es mayor que 1 anillo, los anillos de cicloalqueno se unen de modo que se conecten, se fusionen o una combinación de los mismos. Un cicloalqueno puede estar sustituido o no sustituido, o en el caso de más de un anillo de cicloalqueno, uno o más anillos pueden estar no sustituidos, uno o más anillos pueden estar sustituidos, o una combinación de los mismos.

El término "arilo", como se emplea en esta descripción, se refiere a un sistema anular plano conjugado con nubes de electrones π deslocalizados que contienen solo carbono como átomos anulares. Un "arilo" para los fines de esta descripción abarca de 1 a 12 anillos de arilo en donde cuando el arilo es mayor que 1 anillo, los anillos de arilo se unen de modo que se conecten, se fusionen o una combinación de los mismos. Un arilo puede estar sustituido o no sustituido, o en el caso de más de un anillo de arilo, uno o más anillos pueden estar no sustituidos, uno o más anillos pueden estar sustituidos, o una combinación de los mismos.

El término "heterociclo", como se emplea en esta descripción, se refiere a estructuras anulares que contienen al menos 1 átomo anular que no es carbono. Un "heterociclo" para los propósitos de esta descripción abarca de 1 a 12 anillos de heterociclo en donde cuando el heterociclo es mayor que 1 anillo, los anillos de heterociclo se unen de modo que se conecten, se fusionen o una combinación de los mismos. Un heterociclo puede ser un heteroarilo o no aromático, o en el caso de más de un anillo de heterociclo, uno o más anillos pueden ser no aromáticos, uno o más anillos pueden ser heteroarilos, o una combinación de los mismos. Un heterociclo puede estar sustituido o no

sustituido, o en el caso de más de un anillo heterociclo, uno o más anillos pueden estar no sustituidos, uno o más anillos pueden estar sustituidos, o una combinación de los mismos. Típicamente, el átomo anular que no es carbono es N, O, S, Si, Al, B o P. En caso de que haya más de un átomo anular no carbónico, estos átomos anulares que no son carbono pueden ser el mismo elemento o una combinación de elementos diferentes., tales como N y O. Los ejemplos de heterociclos incluyen, pero no se limitan a: un heterociclo monocíclico tal como aziridina, oxirano, tiirano, azetidina, oxetano, tieno, pirrolidina, pirrolina, imidazolidina, pirazolidina, pirazolina, dioxolano, sulfolano 2, 3-dihidrofurano, 2,5-dihidrofurano, tetrahidrofurano, tiofano, piperidina, 1,2,3,6-tetrahidropiridina, piperazina, morfolina, tiomorfolina, pirano, tiopirano, 2,3-dihidropirano, tetrahidropirano, 1,4-dihidropiridina, 1,4-dioxano, 1,3-dioxano, dioxano, homopiperidina, 2,3,4,7-tetrahidro-1H-azepina, homopiperazina, 1,3-dioxepano, 4,7-dihidro-1,3-dioxepina y óxido de hexametileno; y heterociclos policíclicos tales como indol, indolina, isoindolina, quinolina, tetrahidroquinolina, isoquinolina, tetrahidroisoquinolina, 1,4-benzodioxano, cumarina, dihidrocumarina, benzofurano, 2,3-dihidrobenzofurano, isobenzofurano, cromeno, cromano, isocromano, xantexo, fenoxatiina, tiantreno, indolizina, isoindol, indazol, purina, ftalazina, naftiridina, quinoxalina, quinazolina, cinolina, pteridina, fenantridina, perimidina, fenantrolina, fenazina, fenotiazina, fenoxazina, 1,2-benzisoxazol, benzotiofeno, benzoxazol, benzotiazol, benzimidazol, benzotriazol, tioxantina, carbazol, carbolina, acridina, pirolizidina, y quinolizidina. Adicionalmente de los heterociclos policíclicos descritos anteriormente, el heterociclo incluye heterociclos policíclicos en donde la fusión de anillos entre dos o más anillos incluye más de un enlace común a ambos anillos y más de dos átomos comunes a ambos anillos. Los ejemplos de tales heterociclos puenteados incluyen quinuclidina, diazabiciclo[2,2,1]heptano y 7-oxabiciclo[2,2,1]heptano.

Los términos "grupo heterocíclico", "radical heterocíclico", "heterocíclico" o "heterociclo" empleados solos o como sufijo o prefijo, se refieren a un heterociclo del que se han eliminado uno o más hidrógenos.

El término "hetero-" cuando se usa como prefijo, tal como, heteroalquilo, heteroalquenilo, heteroalquinilo o heterohidrocarburo, para el propósito de esta descripción se refiere al hidrocarburo especificado que tiene uno o más átomos de carbono reemplazados por átomos que no son de carbono como parte de la cadena principal. Los ejemplos de tales átomos que no son de carbono incluyen, pero no se limitan a, N, O, S, Si, Al, B y P. Si hay más de un átomo que no es de carbono en la cadena parental con base hetero-, este átomo puede ser el mismo elemento o puede ser una combinación de diferentes elementos, tales como N y O.

El término "sistema anular mixto" se refiere a estructuras anulares opcionalmente sustituidas que contienen al menos dos anillos, y en donde los anillos están unidos entre sí mediante conexión, fusión o una combinación de los mismos. Un sistema anular mixto comprende una combinación de diferentes tipos de anillo, que incluyen cicloalquilo, cicloalquenilo, arilo y heterociclo.

El término "no sustituido" con respecto a hidrocarburos, heterociclos y similares, se refiere a estructuras en las que la cadena parental no contiene sustituyentes.

El término "sustituido" con respecto a hidrocarburos, heterociclos y similares, se refiere a estructuras en las que la cadena parental contiene uno o más sustituyentes.

El término "sustituyente" se refiere a un átomo o grupo de átomos sustituidos en lugar de un átomo de hidrógeno. Para los propósitos de esta descripción, un sustituyente incluiría átomos de deuterio.

El término "hidrocarburos" se refiere a grupos de átomos que contienen solo carbono e hidrógeno. Los ejemplos de hidrocarburos que se pueden utilizar en esta descripción incluyen, pero no están limitados a, alcanos, alquenos, alquinos, arenos y bencilos.

El término "grupo funcional" o "FG" se refiere a grupos específicos de átomos dentro de moléculas que son responsables de las reacciones químicas características de esas moléculas. Si bien el mismo grupo funcional sufrirá la misma reacción química o reacciones similares, independientemente del tamaño de la molécula de la que forma parte, su reactividad relativa puede ser modificada por grupos funcionales cercanos. Los átomos de los grupos funcionales están conectados entre sí y al resto de la molécula por enlaces covalentes. Los ejemplos de FG que se pueden utilizar en esta descripción incluyen, pero no se limitan a, alquilos sustituidos o no sustituidos, alquenos sustituidos o no sustituidos, alquinos sustituidos o no sustituidos, arilos sustituidos o no sustituidos, heteroalquilos sustituidos o no sustituidos, heteroalquenilos sustituidos o no sustituidos, heteroalquinilos sustituidos o no sustituidos, cicloalquilos sustituidos o no sustituidos, cicloalquenilos sustituidos o no sustituidos, heteroarilos sustituidos o no sustituidos, heterociclos sustituidos o no sustituidos, grupos halo, hidroxilos, anhídridos, carbonilos, carboxilos, carbonatos, carboxilatos, aldehídos, haloformilos, ésteres, hidroperoxi, peroxi, éteres, ortoésteres, carboxamidas, aminas, iminas, imidas, azidas, azos, cianatos, isocianatos, nitratos, nitrilos, isonitrilos, nitrosos, nitros, nitrosooxi, piridilos, sulfhidrilos, sulfuros, disulfuros, sulfínulos, grupos sulfo, tiocianatos, isotiocianos carbonotioilos, fosfinos, fosfonos, fosfatos, Si(OH)₃, Ge(OH)₃, Sn(OH)₃, Si(SH)₄, Ge(SH)₄, AsO₃H, AsO₄H, P(SH)₃, As(SH)₃, SO₃H, Si(OH)₃, Ge(OH)₃, Sn(OH)₃, Si(SH)₄, Ge(SH)₄, Sn(SH)₄, AsO₃H, AsO₄H, P(SH)₃ y As(SH)₃.

El término "precursor de sitio ácido" o "precursor de sitio ácido" como se emplea en la presente memoria se refiere a ligandos que poseen grupos funcionales capaces de convertirse en ácidos de Brønsted y/o de Lewis. Adicionalmente, los "precursores de sitios ácidos" se pueden utilizar en la preparación de MOF de ácido sólido fuerte (sa-MOF). Los ejemplos de precursores de sitios ácidos incluyen, pero no se limitan a, F^- , Cl^- , ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- , Br^- , BrO^- , I^- , IO_3^- , IO_4^- , NO_3^- , S_2^{2-} , HS^- , HSO_3^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , HSO_4^- , $H_2PO_4^{2-}$, PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_3BO_3 , SiO_3^{2-} , PF_6^- y aniones de ácidos orgánicos, tales como $CF_3CO_2^-$ y $CF_3SO_3^-$.

Como se emplea en la presente memoria, una línea ondulada que se cruza con otra línea que está conectada a un átomo indica que este átomo está unido covalentemente a otra entidad que está presente pero que no está representada en la estructura. Una línea ondulada que no se cruza con una línea, pero está conectada a un átomo indica que este átomo está interactuando con otro átomo mediante un enlace o algún otro tipo de asociación identificable.

Los armazones organometálicos (MOF) son materiales cristalinos porosos que se construyen conectando cúmulos metálicos denominados Unidades de Unión Secundarias (SBU) y radicales conectores orgánicos. Los MOF tienen una gran área superficial y alta porosidad que les permite ser utilizados en diversos campos, tales como el almacenamiento de gas, la catálisis y los sensores. Sin embargo, los MOF que son química y térmicamente estables son raros. Adicionalmente, se ha informado que muy pocos MOF son resistentes al agua y, por lo tanto, capaces de absorber agua. En consecuencia, los MOF se han restringido generalmente en su uso a entornos gaseosos y condiciones ambientales suaves (es decir, a temperaturas inferiores a $50^\circ C$). Sin embargo, muchos procedimientos industriales y ambientales se realizan en entornos mucho más duros y variables que utilizan no solo calor sino también disolventes.

Se descubrió que los MOF compuestos por SBU que comprenden metales, iones metálicos o complejos que contienen metales que pueden formar enlaces muy fuertes con átomos de oxígeno a partir de radicales conectores orgánicos basados en carboxilato que tienen geometrías específicas tienen altas estabilidades térmicas y resistencia a los disolventes y a los ácidos. En consecuencia, los MOF de la descripción se pueden utilizar en condiciones y entornos de reacción adversos. Por ejemplo, los MOF descritos en la presente memoria pueden servir como adsorbentes en procedimientos de transformación de calor por adsorción utilizando disolventes acuosos u orgánicos; como materiales conductores de protones en entornos ácidos; como materiales ácidos sólidos fuertes; y como catalizadores en procedimientos industriales de alta temperatura y alta presión.

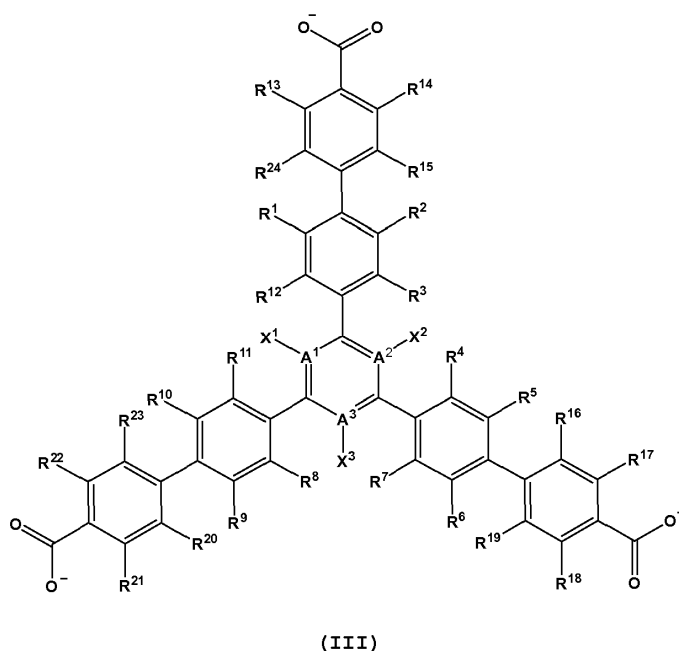
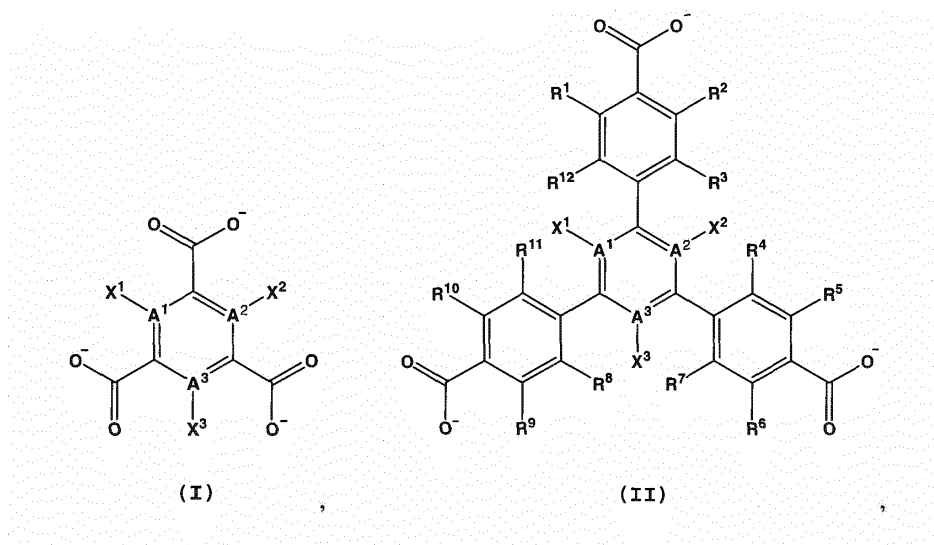
Los métodos de síntesis proporcionados en la presente memoria permiten la producción de MOF de cristal único que son lo suficientemente grandes como para caracterizarse por difracción de rayos X, y generalmente son aplicables para permitir la caracterización de muchos tipos de MOF nuevos que comprenden varios metales y conectores que varían según longitud, formas/geometría y/o funcionalidad. Los métodos de síntesis descritos en la presente memoria permiten el control sobre la extensión (p. ej., 12, 10, 8, 6 y 4) de cúmulos de SBU de metal-carboxilato y pueden producir MOF con radicales conectores orgánicos ditópicos lineales, radicales conectores orgánicos ditópicos flexionados, radicales conectores orgánicos tritópicos, radicales conectores orgánicos cuadrados o radicales conectores orgánicos tetraédricos. Los MOF de la descripción pueden comprender razones y funcionalidades de metales multivariantes para ajustar los MOF para que tengan propiedades de adsorción y dinámica de poro específicas. Los MOF de la descripción están relacionados por tener resistencia térmica, a los disolventes y/o a los ácidos.

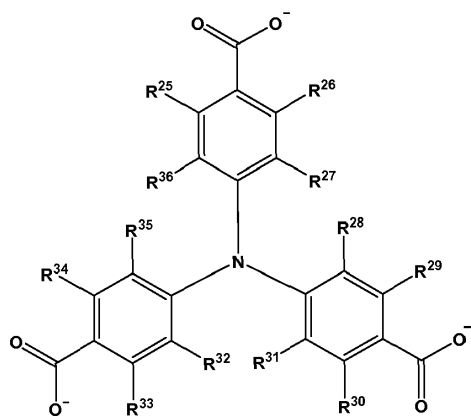
Adicionalmente, debido a las propiedades de resistencia a los ácidos de los MOF descritos en la presente memoria, los MOF de la descripción se pueden sintetizar como ácidos sólidos fuertes, o modificarse después de la síntesis para ser ácidos sólidos fuertes. Los ácidos sólidos fuertes son materiales catalíticos importantes que pueden utilizarse en diversas industrias. Por ejemplo, la catálisis de sólido-ácido se usa mucho en la refinación de petróleo y la industria química. Aunque en la mayoría de los casos se conoce la naturaleza de los sitios activos de los ácidos sólidos y su comportamiento químico puede ser modelado o sometido a hipótesis, las industrias se pueden beneficiar de los materiales ácidos sólidos que tienen mayores eficiencias, selectividades, estabilidades y respeto al medio ambiente, además de tener menores costes. Los MOF descritos en la presente memoria son ideales como sustratos ácidos sólidos. Las propiedades de resistencia a los ácidos de los MOF junto con una estructura altamente ordenada proporcionan una plataforma para estudiar y simular sitios para la incorporación de precursores ácidos. Adicionalmente, mediante el uso de diversos radicales conectores orgánicos e iones metálicos, los MOF descritos en la presente memoria son altamente ajustables y se pueden adaptar para proporcionar entornos catalíticos de ácidos sólidos adecuados para aplicaciones concretas. Por ejemplo, los MOF de ácidos sólidos (sa-MOF) descritos en la presente memoria se pueden utilizar para catalizar una variedad de reacciones que incluyen alquilaciones, isomerizaciones, condensaciones, eterificaciones, acilaciones, esterificaciones, nitraciones, oligomerizaciones, reacciones de Fischer-Tropsch, craqueo y reacciones de acoplamiento oxidativo de metano.

En un aspecto particular, la descripción proporciona armazones organometálicos con resistencia térmica, a los ácidos, y/o a los disolventes que comprenden una pluralidad de unidades de unión secundaria (SBU) M-O-L conectadas, en donde M es un metal, ion metálico o complejo que contiene metal; O es un átomo de oxígeno de un

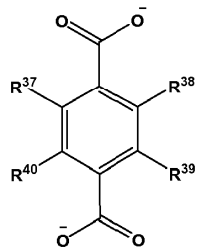
5 cúmulo de conexión basado en carboxilato; y L es un ligando conector orgánico que comprende un alquilo C₁-C₂₀ opcionalmente sustituido, alqueno C₁-C₁₉ opcionalmente sustituido, alquino C₁-C₂₀ opcionalmente sustituido, heteroalquilo C₁-C₂₀ opcionalmente sustituido, heteroalqueno C₁-C₂₀ opcionalmente sustituido, heteroalquino C₁-C₂₀ opcionalmente sustituido, cicloalquilo C₃-C₁₂ opcionalmente sustituido, cicloalqueno C₃-C₁₂ opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heterociclo opcionalmente sustituido o sistema anular mixto opcionalmente sustituido, en donde el ligando conector comprende al menos dos o más cúmulos de conexión de carboxilato.

10 En un cierto aspecto, la descripción proporciona armazones organometálicos que tienen resistencia térmica, a los ácidos, y/o a los disolventes que comprenden una pluralidad de unidades de unión secundaria (SBU) M-O-L conectadas, en donde M es un metal, ion metálico o complejo que contiene metal; O es un átomo de oxígeno de un cúmulo de conexión basado en carboxilato; y L es un ligando conector orgánico que comprende una o más estructuras de Fórmula I-XII:

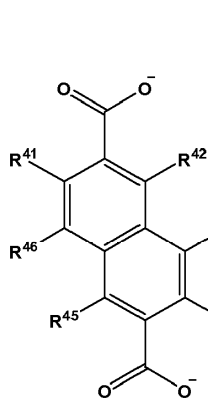




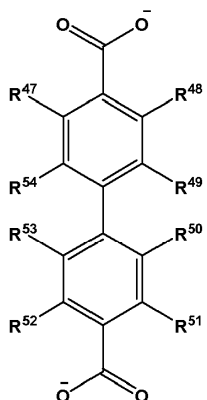
(IV)



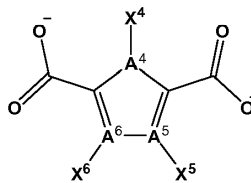
(V)



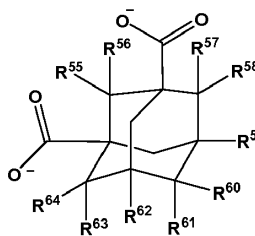
(VI)



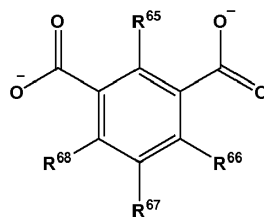
(VII)



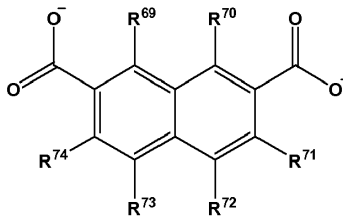
(VIII)



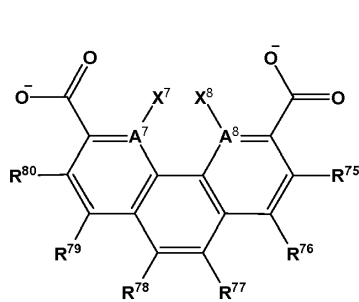
(IX)



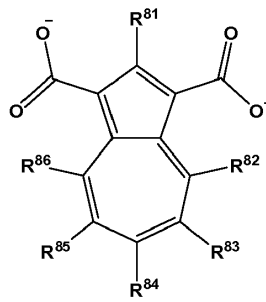
(X)



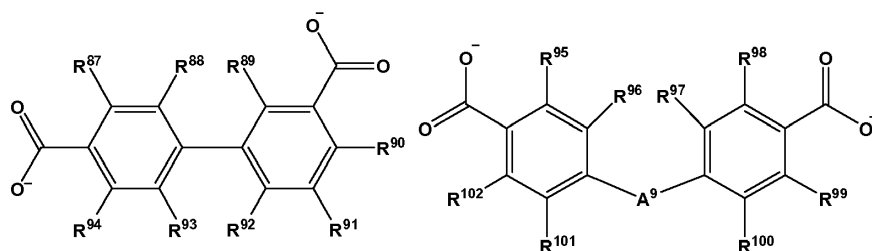
(XI)



(XII)

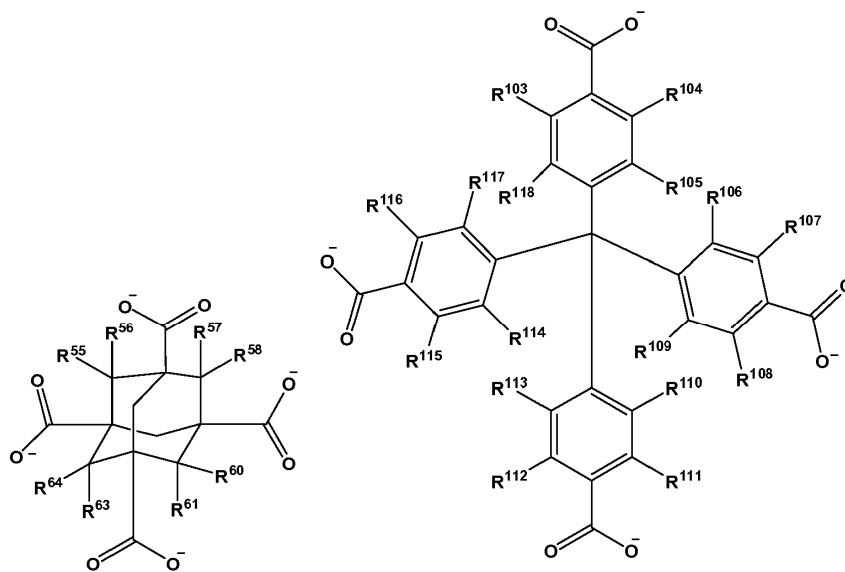


(XIII)



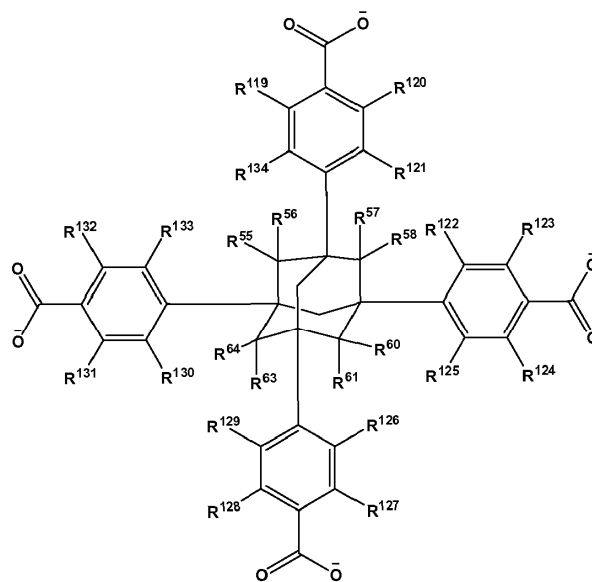
(XIV)

(XV)

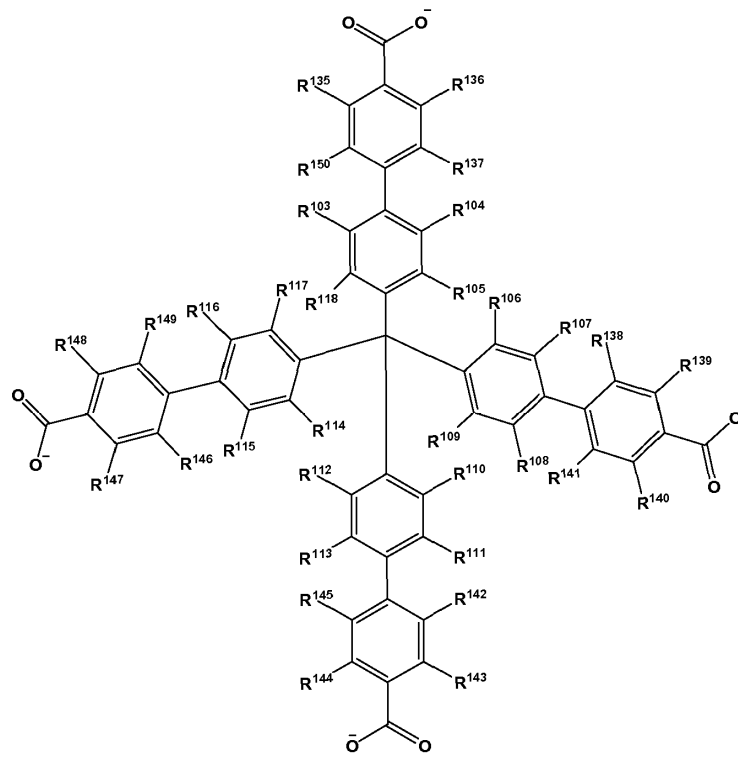


(XVI)

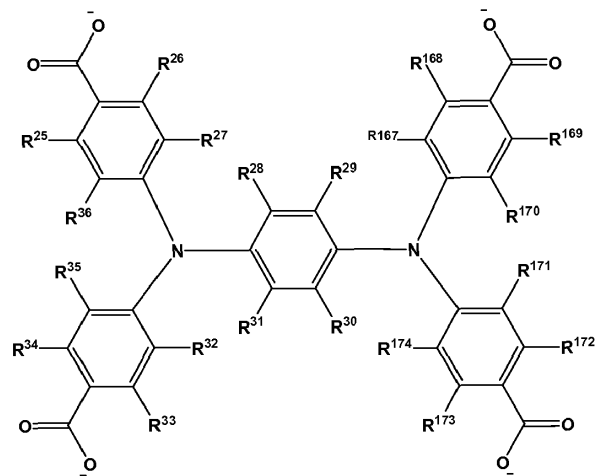
(XVII)



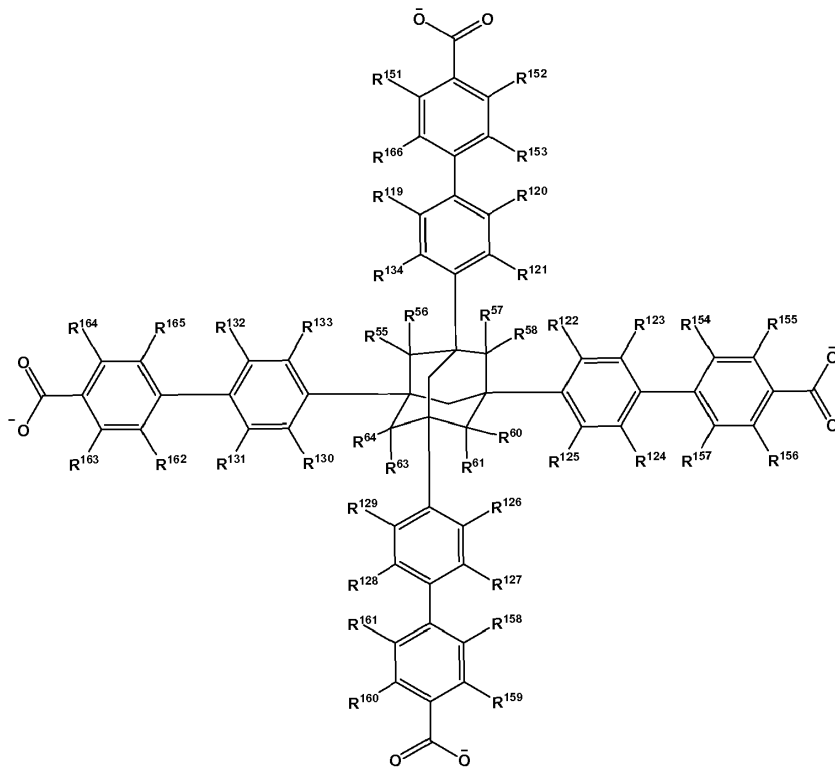
(XVIII)



(XIX)

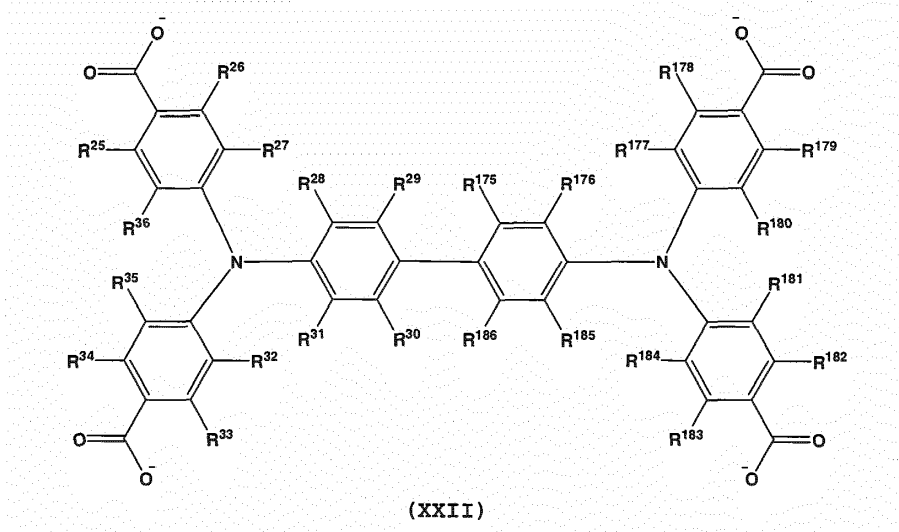


(XX)



(XXI)

y

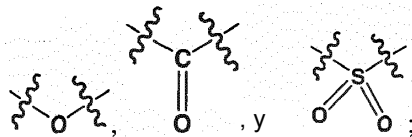


(XXII)

en donde,

5

A¹-A⁸ son independientemente un C, N, O o S;
A⁹ se selecciona entre



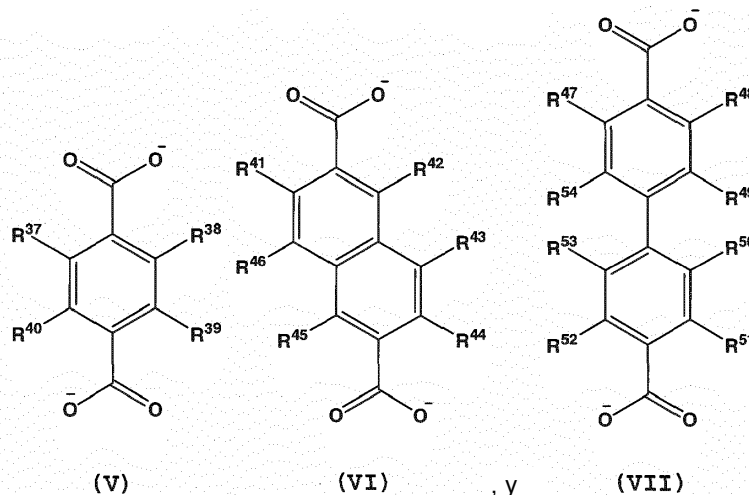
10

X¹-X⁸ se seleccionan independientemente entre H, D, FG opcionalmente sustituido, alquilo C₁-C₂₀ opcionalmente sustituido, heteroalquilo C₁-C₁₉ opcionalmente sustituido, alquenilo C₁-C₁₉ opcionalmente sustituido, heteroalquenilo C₁-C₁₉ opcionalmente sustituido, alquinilo C₁-C₁₉ opcionalmente sustituido, heteroalquinilo C₁-C₁₉ opcionalmente sustituido, cicloalquilo C₁-C₁₉ opcionalmente sustituido, cicloalquenilo

C₁-C₁₉ opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heterociclo opcionalmente sustituido, sistema anular mixto opcionalmente sustituido, en donde uno o más grupos R adyacentes se pueden conectar entre sí para formar uno o más anillos sustituidos seleccionados del grupo que comprende cicloalquilo, cicloalquenilo, heterociclo, arilo y sistema anular mixto; y

R¹-R¹⁸⁶ se seleccionan independientemente entre H, D, FG opcionalmente sustituido, alquilo C₁-C₂₀ opcionalmente sustituido, heteroalquilo C₁-C₁₉ opcionalmente sustituido, alquenilo C₁-C₁₉ opcionalmente sustituido, heteroalquenilo C₁-C₁₉ opcionalmente sustituido, alquinilo C₁-C₁₉ opcionalmente sustituido, heteroalquinilo C₁-C₁₉ opcionalmente sustituido, cicloalquilo C₁-C₁₉ opcionalmente sustituido, cicloalquenilo C₁-C₁₉ opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heterociclo opcionalmente sustituido, sistema anular mixto opcionalmente sustituido, en donde uno o más grupos R adyacentes se pueden conectar entre sí para formar uno o más anillos sustituidos seleccionados del grupo que comprende cicloalquilo, cicloalquenilo, heterociclo, arilo y sistema anular mixto Cabe señalar que se representa un carboxilato en los ligandos conectores representados en la presente memoria. Estos carboxilatos sufren condensación con, por ejemplo, un metal o ion metálico para formar un enlace M-O, en donde M es el metal o ion metálico y O es el oxígeno del carboxilato.

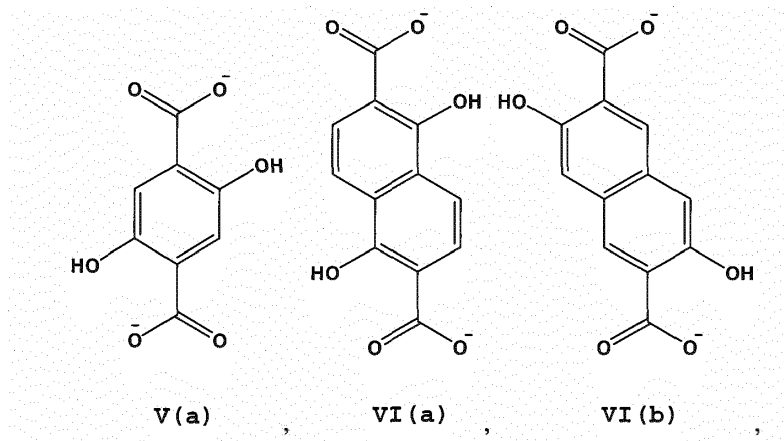
En otro aspecto, la descripción proporciona armazones organometálicos que tienen resistencia térmica, a los ácidos y/o a los disolventes que comprenden una pluralidad de unidades de unión secundaria (SBU) M-O-L conectadas, en donde M es un metal, ion metálico o complejo que contiene metal; O es un átomo de oxígeno de un cúmulo de conexión basado en carboxilato; y L es un ligando conector orgánico diptópico lineal que comprende una o más estructuras de Fórmula V-VII:



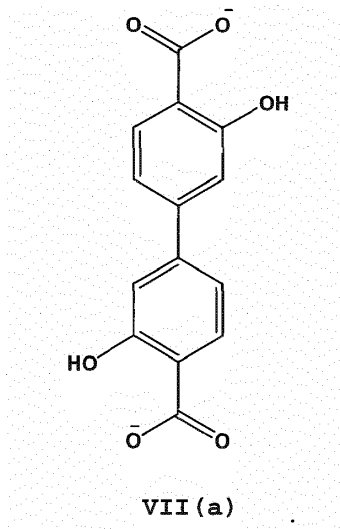
en donde,

R³⁷-R⁵⁴ se seleccionan independientemente entre H, D, FG opcionalmente sustituido, alquilo C₁-C₂₀ opcionalmente sustituido, heteroalquilo C₁-C₁₉ opcionalmente sustituido, alquenilo C₁-C₁₉ opcionalmente sustituido, heteroalquenilo C₁-C₁₉ opcionalmente sustituido, alquinilo C₁-C₁₉ opcionalmente sustituido, heteroalquinilo C₁-C₁₉ opcionalmente sustituido, cicloalquilo C₁-C₁₉ opcionalmente sustituido, cicloalquenilo C₁-C₁₉ opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heterociclo opcionalmente sustituido, sistema anular mixto opcionalmente sustituido, en donde uno o más grupos R adyacentes se pueden conectar entre sí para formar uno o más anillos sustituidos seleccionados del grupo que comprende cicloalquilo, cicloalquenilo, heterociclo, arilo y sistema anular mixto.

En otro aspecto más, la descripción proporciona armazones organometálicos que tienen resistencia térmica, a los ácidos y/o a los disolventes que comprenden una pluralidad de unidades de unión secundaria (SBU) M-O-L conectadas, en donde M es un metal, ion metálico o complejo que contiene metal; O es un átomo de oxígeno de un cúmulo de conexión basado en carboxilato; y L es un ligando conector orgánico diptópico lineal que comprende una o más estructuras de Fórmula V(a), VI(a), VI(b) y VII(a):

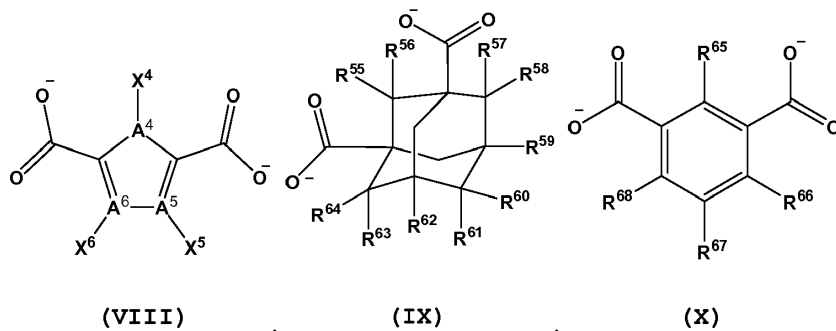


y

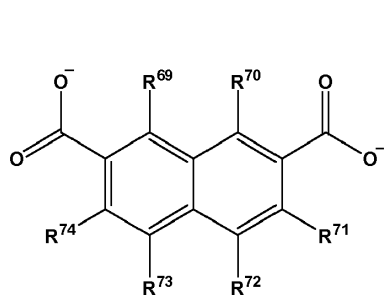


5 En un aspecto particular, los MOF descritos en la presente memoria se basan en la extensión de cúmulos de $X_6(\mu_3\text{-OH})_8(\text{COO})_{12}$ (donde X es un ion metálico) cuboctaédricos de 12 carbonos con conectores ditópicos lineales, lo que da como resultado armazones 3D que poseen jaulas tetraédricas y jaulas octaédricas en topología neta **fcu**.

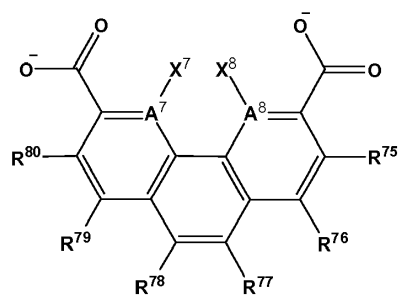
10 En un aspecto alternativo, la descripción proporciona armazones organometálicos que tienen resistencia térmica, a los ácidos y/o a los disolventes que comprenden una pluralidad de unidades de unión secundaria (SBU) M-O-L conectadas, en donde M es un metal, ion metálico o complejo que contiene metal; O es un átomo de oxígeno de un cúmulo de conexión basado en carboxilato; y L es un ligando conector orgánico diptópico flexionado que comprende una o más estructuras de Fórmula VIII-XV:



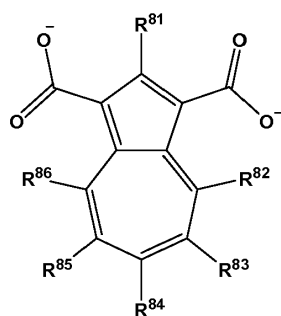
15



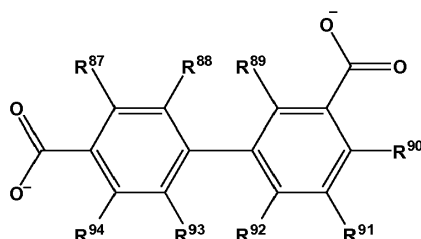
(XI)



(XII)

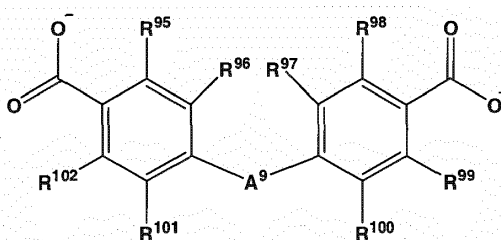


(XIII)



(XIV)

y



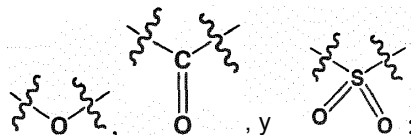
(XV)

5

en donde,

A^4 - A^8 son independientemente un C, N, O o S;
 A^9 se selecciona entre

10



15

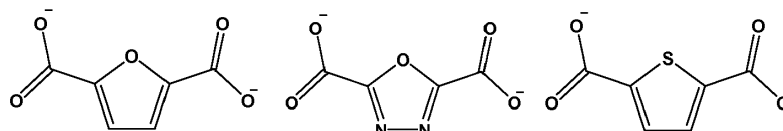
X^4 - X^8 se seleccionan independientemente entre H, D, FG opcionalmente sustituido, alquilo C_1 - C_{20} opcionalmente sustituido, heteroalquilo C_1 - C_{19} opcionalmente sustituido, alqueno C_1 - C_{19} opcionalmente sustituido, heteroalqueno C_1 - C_{19} opcionalmente sustituido, alquino C_1 - C_{19} opcionalmente sustituido, cicloalqueno C_1 - C_{19} opcionalmente sustituido, cicloalqueno C_1 - C_{19} opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heterociclo opcionalmente sustituido, sistema anular mixto opcionalmente sustituido, en donde uno o más grupos R adyacentes se pueden conectar entre sí para formar uno o más anillos sustituidos seleccionados del grupo que comprende cicloalquilo, cicloalqueno, heterociclo, arilo y sistema anular mixto; y

20

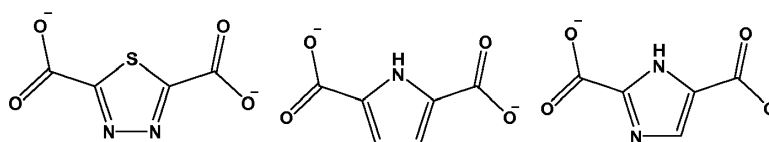
R^{55} - R^{102} se seleccionan independientemente entre H, D, FG opcionalmente sustituido, alquilo C_1 - C_{20} opcionalmente sustituido, heteroalquilo C_1 - C_{19} opcionalmente sustituido, alqueno C_1 - C_{19} opcionalmente sustituido, heteroalqueno C_1 - C_{19} opcionalmente sustituido, alquino C_1 - C_{19} opcionalmente sustituido, heteroalquino C_1 - C_{19} opcionalmente sustituido, cicloalquilo C_1 - C_{19} opcionalmente sustituido, cicloalqueno

C₁-C₁₉ opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heterociclo opcionalmente sustituido, sistema anular mixto opcionalmente sustituido, en donde uno o más grupos R adyacentes se pueden conectar entre sí para formar uno o más anillos sustituidos seleccionados del grupo que comprende cicloalquilo, cicloalqueno, heterociclo, arilo y sistema anular mixto.

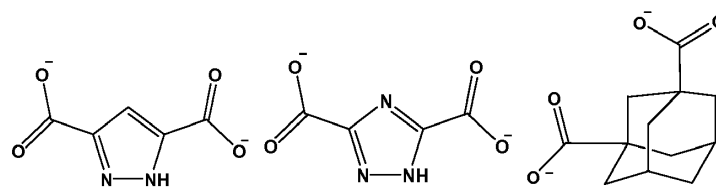
5 En un aspecto adicional, la descripción proporciona armazones organometálicos que tienen resistencia térmica, a los ácidos y/o a los disolventes que comprenden una pluralidad de unidades de unión secundaria (SBU) M-O-L conectadas, en donde M es un metal, ion metálico o complejo que contiene metal; O es un átomo de oxígeno de un cúmulo de conexión basado en carboxilato; y L es un ligando conector orgánico diptópico flexionado que comprende
 10 una o más estructuras de Fórmula VIII(a), VIII(b), VIII(c), VIII(d), VIII(e), VIII(f), VIII(g), VIII(h), IX(a), X(a), XI(a), XII(a), XIII(a), XIV(a), XV(a), XV(b) y XV(c):



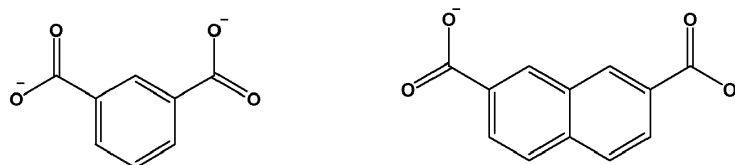
VIII (a) , VIII (b) , VIII (c) ,



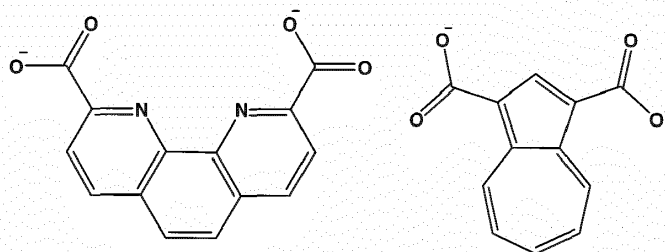
VIII (d) , VIII (e) , VIII (f) ,



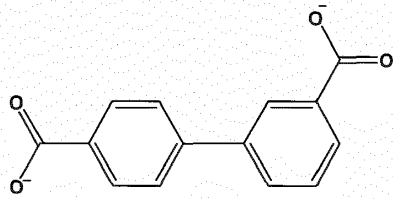
VIII (g) , VIII (h) , IX (a) ,



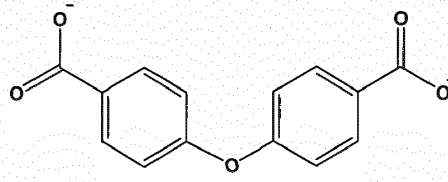
X (a) , XI (a) ,



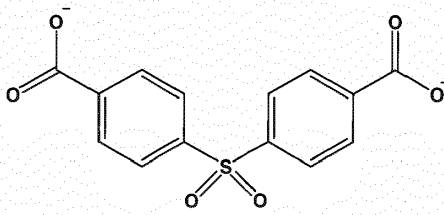
XII (a) , XIII (a) ,



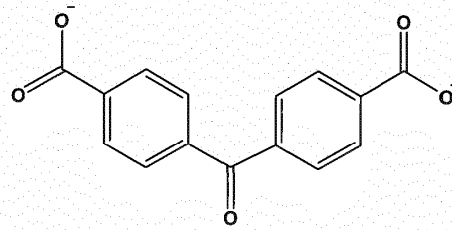
XIV(a)



XV(a)



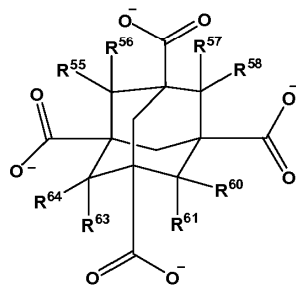
XV(b)



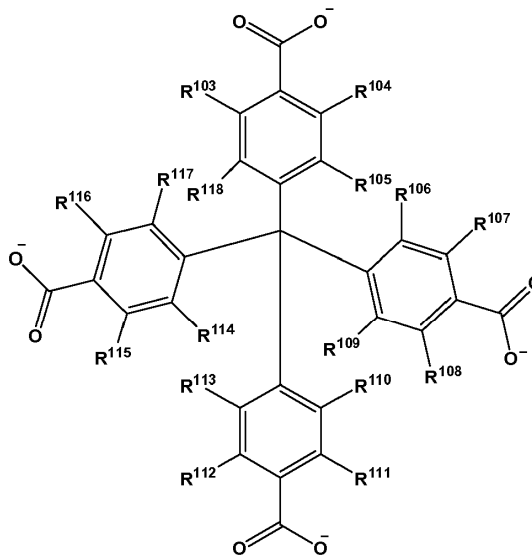
XV(c)

5 En otro aspecto, la descripción proporciona armazones organometálicos que tienen resistencia térmica, a los ácidos y/o a los disolventes que comprenden una pluralidad de unidades de unión secundaria (SBU) M-O-L conectadas, en donde M es un metal, ion metálico o complejo que contiene metal; O es un átomo de oxígeno de un cúmulo de conexión basado en carboxilato; y L es un ligando conector orgánico que comprende un ligando conector orgánico tetratópico que comprende una o más estructuras de Fórmula XVI-XXII:

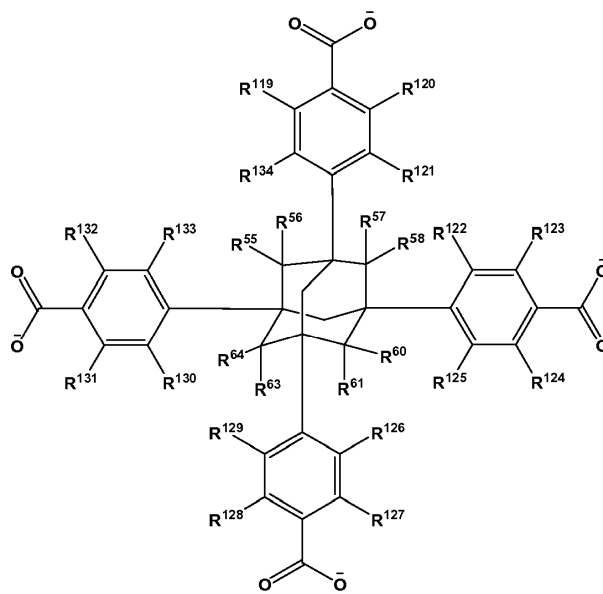
10



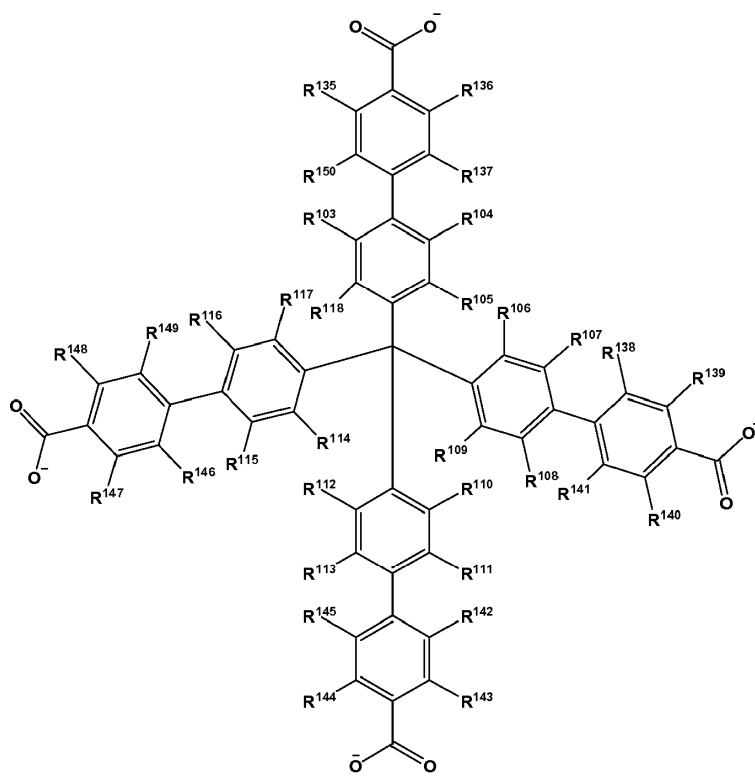
(XVI)



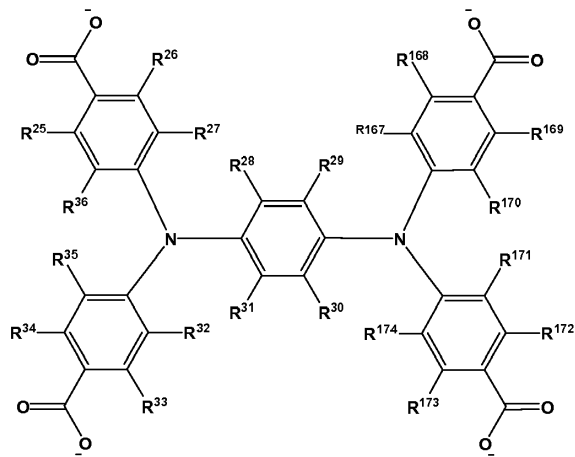
(XVII)



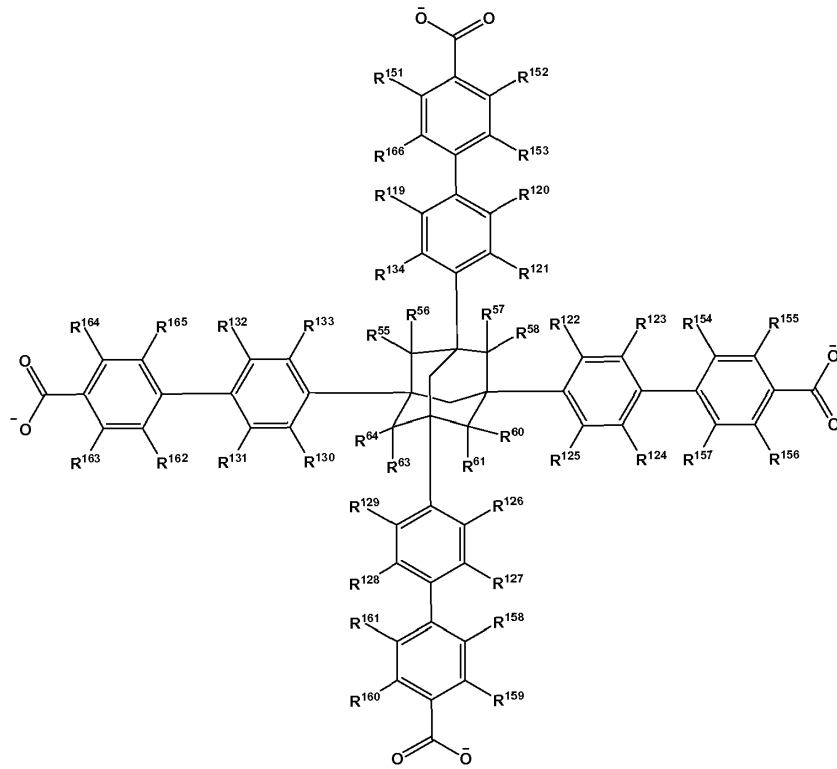
(XVIII)



(XIX)

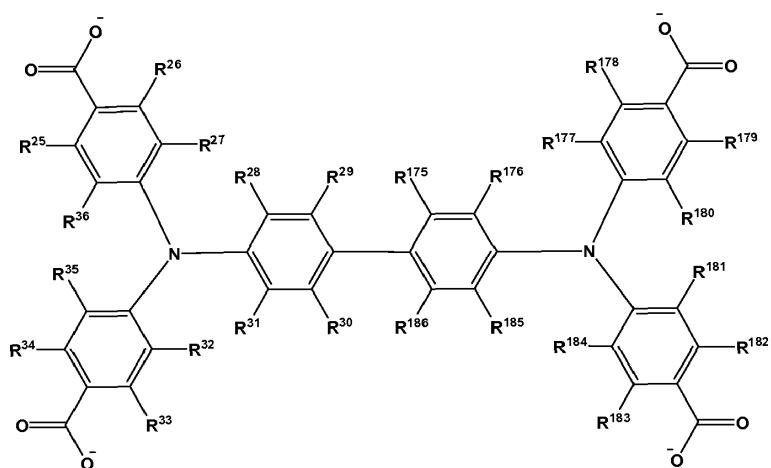


(XX)



(XXI)

y

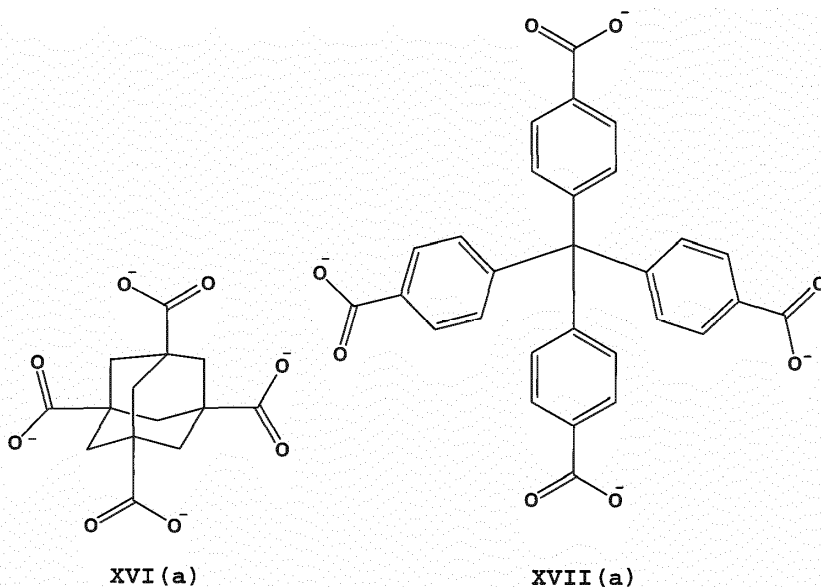


(XXII)

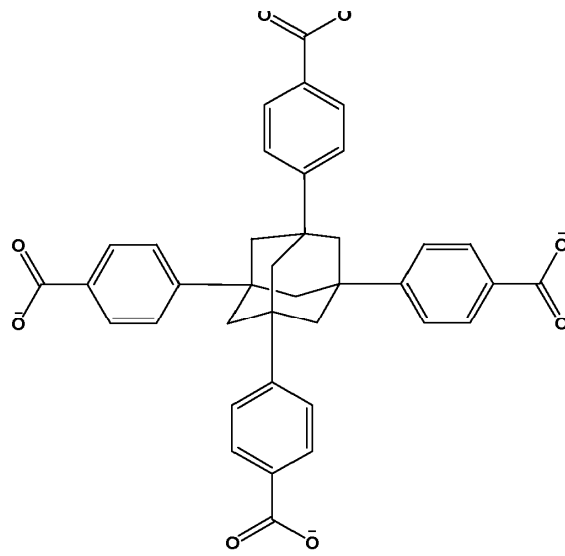
en donde,

5 R^{25} - R^{36} , R^{55} - R^{58} , R^{60} , R^{61} , R^{63} , R^{64} , R^{103} - R^{186} se seleccionan independientemente entre H, D, FG opcionalmente sustituido, alquilo C_1 - C_{20} opcionalmente sustituido, heteroalquilo C_1 - C_{19} opcionalmente sustituido, alqueno C_1 - C_{19} opcionalmente sustituido, heteroalqueno C_1 - C_{19} opcionalmente sustituido, alquino C_1 - C_{19} opcionalmente sustituido, heteroalquino C_1 - C_{19} opcionalmente sustituido, cicloalquilo C_1 - C_{19} opcionalmente sustituido, cicloalqueno C_1 - C_{19} opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heterociclo opcionalmente sustituido, sistema anular mixto opcionalmente sustituido, en donde uno o más grupos R adyacentes se pueden conectar entre sí para formar uno o más anillos sustituidos seleccionados del grupo que comprende cicloalquilo, cicloalqueno, heterociclo, arilo y sistema anular mixto.

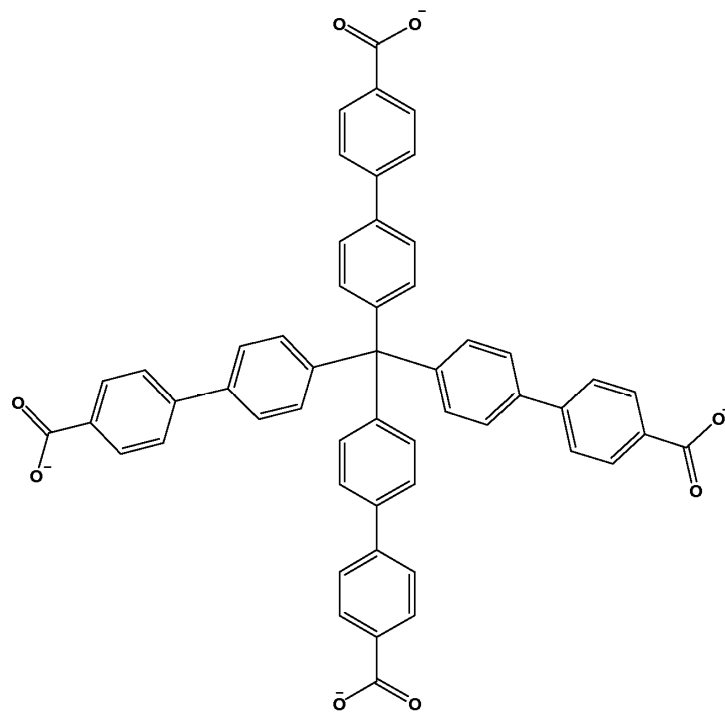
15 En un aspecto adicional, la descripción proporciona armazones organometálicos que tienen resistencia térmica, a los ácidos y/o a los disolventes que comprenden una pluralidad de unidades de unión secundaria (SBU) M-O-L conectadas, en donde M es un metal, ion metálico o complejo que contiene metal; O es un átomo de oxígeno de un cúmulo de conexión basado en carboxilato; y L es un ligando conector orgánico que comprende un ligando conector orgánico tetratópico que comprende una o más estructuras de Fórmula XVI(a), XVII(a), XVIII(a), XIX(a), XX(a), XXI(a) y XXII(a):



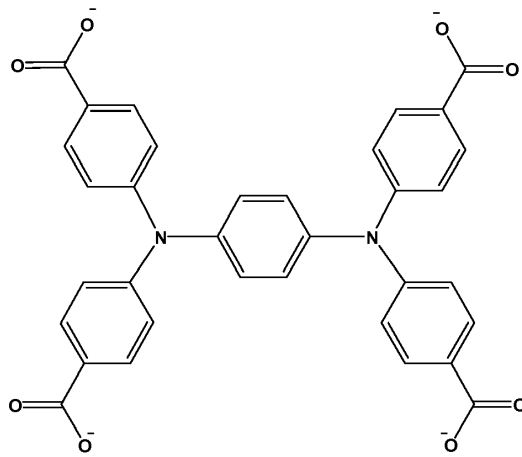
20



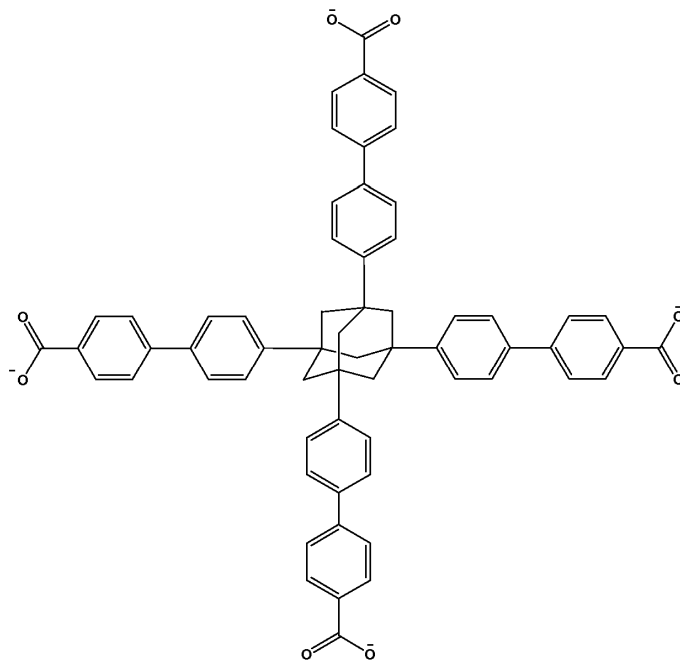
XVIII (a)



XIX (a)

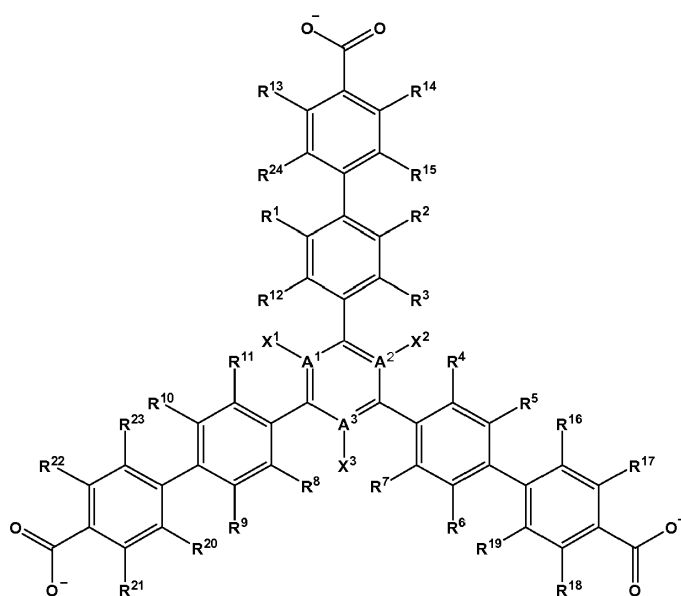


XX (a)



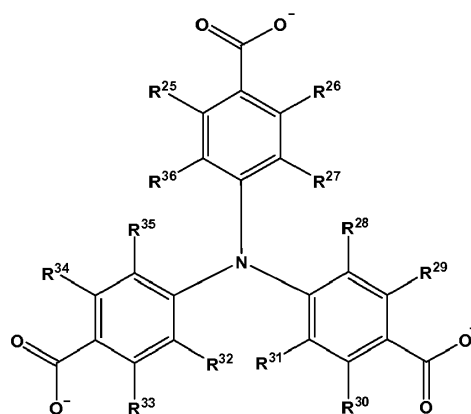
XXI (a)

y



(III)

y



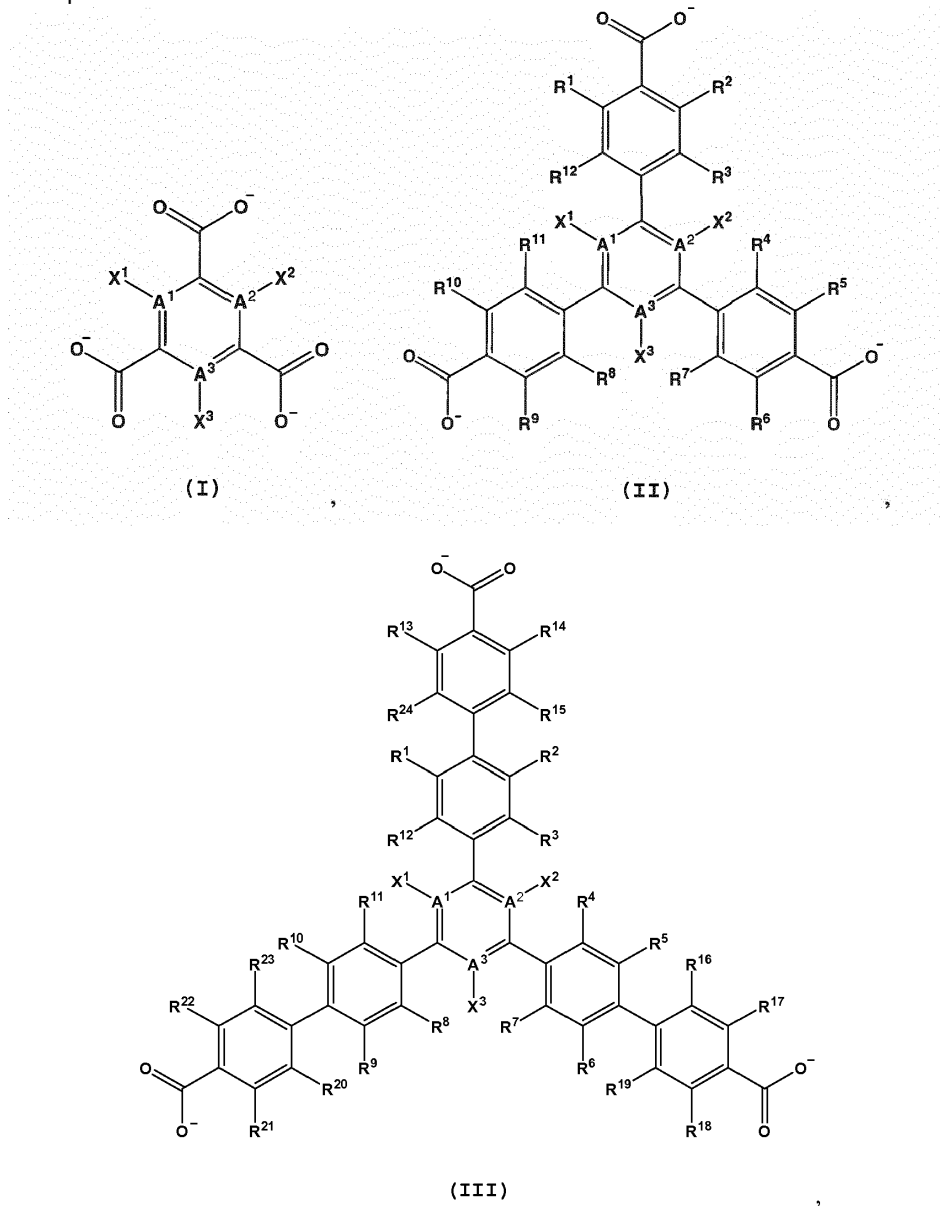
(IV)

en donde,

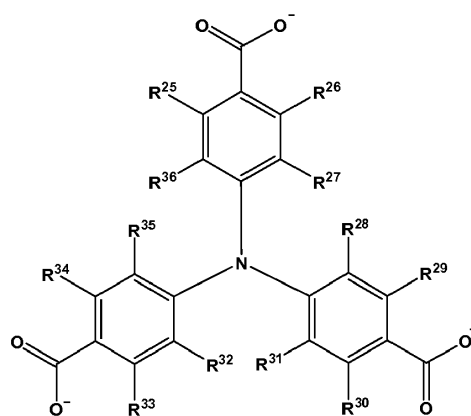
- 5 A¹-A³ son independientemente un C, N, O o S;
 X¹-X³ se seleccionan independientemente entre H, D, FG opcionalmente sustituido, alquilo C₁-C₂₀
 opcionalmente sustituido, heteroalquilo C₁-C₁₉ opcionalmente sustituido, alquenilo C₁-C₁₉ opcionalmente
 10 sustituido, heteroalquenilo C₁-C₁₉ opcionalmente sustituido, opcionalmente sustituido (Ci-C₁₉) alquinilo,
 heteroalquinilo C₁-C₁₉ opcionalmente sustituido, opcionalmente sustituido (Ci-C₁₉) cicloalquilo, cicloalquenilo
 C₁-C₁₉ opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heterociclo opcionalmente sustituido, sistema
 anular mixto opcionalmente sustituido, en donde uno o más grupos R adyacentes se pueden conectar entre sí
 para formar uno o más anillos sustituidos seleccionados del grupo que comprende cicloalquilo, cicloalquenilo,
 15 heterociclo, arilo y sistema anular mixto; y
 R¹-R³⁶ se seleccionan independientemente entre H, D, FG opcionalmente sustituido, alquilo C₁-C₂₀
 opcionalmente sustituido, heteroalquilo C₁-C₁₉ opcionalmente sustituido, alquenilo C₁-C₁₉ opcionalmente
 20 sustituido, heteroalquenilo C₁-C₁₉ opcionalmente sustituido, alquinilo C₁-C₁₉ opcionalmente sustituido,
 heteroalquinilo C₁-C₁₉ opcionalmente sustituido, cicloalquilo C₁-C₁₉ opcionalmente sustituido, cicloalquenilo
 C₁-C₁₉ opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heterociclo opcionalmente sustituido, sistema
 anular mixto opcionalmente sustituido, en donde uno o más grupos R adyacentes se pueden conectar entre sí
 para formar uno o más anillos sustituidos seleccionados del grupo que comprende cicloalquilo, cicloalquenilo,
 25 heterociclo, arilo y sistema anular mixto.

En otro aspecto más, la descripción proporciona armazones organometálicos que tienen resistencia térmica, a los
 25 ácidos y/o a los disolventes que comprenden una pluralidad de unidades de unión secundaria (SBU) M-O-L

conectadas, un MOF de la descripción comprende una pluralidad de unidades de unión secundaria (SBU) M-O-L conectadas, en donde M es un metal, ion metálico o complejo que contiene metal; O es un átomo de oxígeno de un cúmulo de conexión basado en carboxilato; y L es un ligando conector orgánico tritópico que comprende una o más estructuras de cualquiera de las fórmulas I-IV:



y



(IV)

en donde,

A^1-A^3 son independientemente un C, N, O o S;

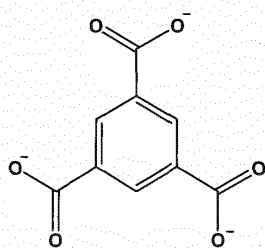
X^1-X^3 se seleccionan independientemente entre H, D, FG opcionalmente sustituido, alquilo C_1-C_{20} opcionalmente sustituido, heteroalquilo C_1-C_{19} opcionalmente sustituido, alqueno C_1-C_{19} opcionalmente sustituido, heteroalqueno C_1-C_{19} opcionalmente sustituido, alquino C_1-C_{19} opcionalmente sustituido, heteroalquino C_1-C_{19} opcionalmente sustituido, cicloalquilo C_1-C_{19} opcionalmente sustituido, cicloalqueno C_1-C_{19} opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heterociclo opcionalmente sustituido, sistema anular mixto opcionalmente sustituido, en donde uno o más grupos R adyacentes se pueden conectar entre sí para formar uno o más anillos sustituidos seleccionados del grupo que comprende cicloalquilo, cicloalqueno,

heterociclo, arilo y sistema anular mixto; y

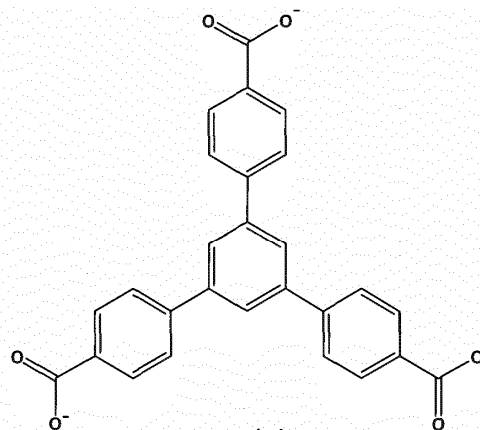
$R^1, R^3, R^5, R^7, R^9, R^{11}, R^{13}, R^{15}, R^{17}, R^{19}, R^{21}, R^{23}, R^{25}, R^{27}, R^{29}, R^{31}, R^{33}, R^{35}, R^{36}$ son H; y

$R^2, R^6, R^{10}, R^{14}, R^{18}, R^{22}, R^{26}, R^{30}$ y R^{34} se seleccionan independientemente entre amino, metilo, hidroxilo, =O, =S, halo, arilo opcionalmente sustituido, ariloxi, alcoxi, $-O-(CH_2)_n-CH_3$ y $-O-(CH_2)_2-O-CH_2-CH_3$, en donde n es un número entero de 2 a 5.

En otro aspecto más, la descripción proporciona armazones organometálicos que tienen resistencia térmica, a los ácidos y/o a los disolventes que comprenden una pluralidad de unidades de unión secundaria (SBU) M-O-L conectadas, un MOF de la descripción comprende una pluralidad de unidades de unión secundaria (SBU) M-O-L conectadas, en donde M es un metal, ion metálico o complejo que contiene metal; O es un átomo de oxígeno de un cúmulo de conexión basado en carboxilato; y L es un ligando conector orgánico tritópico que comprende una o más estructuras de Fórmula I(a), II(a), III(a) y IV(a):

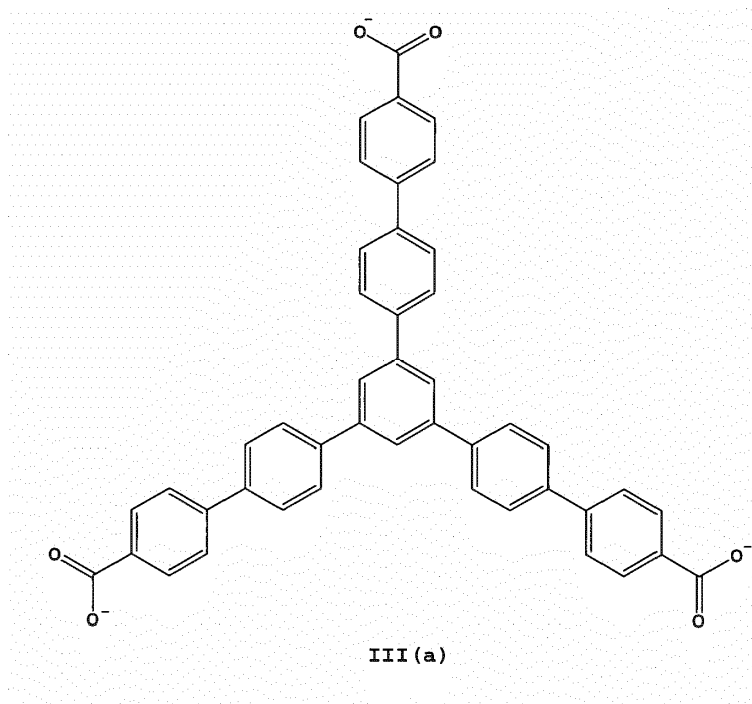


I (a)

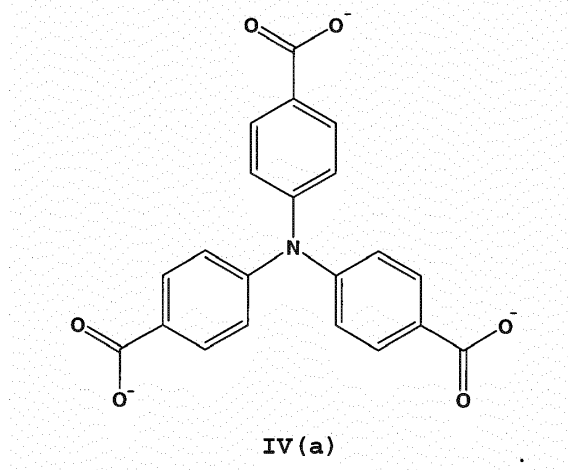


II (a)

25



y



- 5 La descripción proporciona adicionalmente MOF que tienen resistencia térmica, a los ácidos y/o a los disolventes que se basan en topología 3D de tipo **tfz-d** resultante del apilamiento de estructuras 2D de **tipo kgd** de SBU M-O-L hexagonales conectadas a ligandos orgánicos tritópicos planos trigonales. En una realización adicional, los MOF descritos en la presente memoria tienen una topología 3D de tipo **tfz-d** resultante del apilamiento de estructuras 2D de **tipo kgd** de SBU M-O-L hexagonales conectadas a ligandos orgánicos tritópicos planos trigonales que tienen una estructura de Fórmula I-IV. En otro aspecto adicional, los armazones organometálicos que tienen resistencia térmica, a los ácidos y/o a los disolventes descritos en la presente memoria tienen una topología 3D de tipo **tfz-d** resultante del apilamiento de estructuras 2D de **tipo kgd** de SBU M-O-L hexagonales conectadas a ligandos orgánicos tritópicos planos trigonales que tienen una estructura de Fórmula I(a), II(a), III(a) o IV(a).
- 10
- 15 Los MOF basados en SBU M-O-L conectados a ligandos orgánicos tritópicos planos trigonales (p. ej., MOF-777) tienen una topología en forma de capa que permite la exfoliación de capas. Hasta ahora, se ha informado sobre muy pocos MOF que se puedan exfoliar en capas, y la mayoría de estos MOF no tienen aberturas o no son estables en condiciones ambientales. Las capas de las estructuras 2D de **tipo kgd** están conectadas entre sí mediante interacciones con aniones conectores. Para el propósito de esta descripción, los "aniones conectores" son moléculas aniónicas que pueden formar un enlace con una o más SBU para conectar dos o más SBU entre sí en una disposición de tipo apilamiento. Los ejemplos de "aniones conectores" incluyen, pero no se limitan a, formiato, acetato, ftalato, lactato, oxalato, citrato, fumarato, adipato, antranilato, ascorbato, benzoato, butirato, lactato, malato, malonato, tartrato, succinato, sorbato, cinamato, glutamato, gluconato, propionato, pivalato y valerato. En una
- 20

realización particular, los MOF que comprenden estructuras 2D de **tipo kgd** están conectadas entre sí con aniones conectores para formar MOF 3D con topología **tfz-d** (p. ej., MOF-777).

En cierto aspecto, uno o más metales y/o iones metálicos, que se pueden utilizar en la (1) síntesis de un MOF que tiene resistencia térmica, a los ácidos y/o a los disolventes de la descripción, (2) intercambio post-síntesis del MOF descrito en la presente memoria, y/o (3) adición a un MOF descrito en la presente memoria mediante la formación de complejos de coordinación con cúmulos conectores reaccionantes post-armazón, incluyen, pero no se limitan a, Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Sc^{3+} , Sc^{2+} , Sc^+ , Y^{3+} , Y^{2+} , Y^+ , Ti^{4+} , Ti^{3+} , Ti^{2+} , Zr^{4+} , Zr^{3+} , Zr^{2+} , Hf^{4+} , Hf^{3+} , V^{5+} , V^{4+} , V^{3+} , V^{2+} , Nb^{5+} , Nb^{4+} , Nb^{3+} , Nb^{2+} , Ta^{5+} , Ta^{4+} , Ta^{3+} , Ta^{2+} , Cr^{6+} , Cr^+ , Cr^{4+} , Cr^{3+} , Cr^{2+} , Cr^+ , Cr , Mo^{6+} , Mo^{5+} , Mo^{4+} , Mo^{3+} , Mo^{2+} , Mo^+ , Mo , W^{6+} , W^{5+} , W^{4+} , W^{3+} , W^{2+} , W^+ , W , Mn^{7+} , Mn^{6+} , Mn^{5+} , Mn^{4+} , Mn^{3+} , Mn^{2+} , Mn^+ , Re^{7+} , Re^{6+} , Re^{5+} , Re^{4+} , Re^{3+} , Re^{2+} , Re^+ , Re , Fe^{6+} , Fe^{4+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Fe^+ , Fe , Ru^{8+} , Ru^{7+} , Ru^{6+} , Ru^{4+} , Ru^{3+} , Ru^{2+} , Os^{8+} , Os^{7+} , Os^{6+} , Os^{5+} , Os^{4+} , Os^{3+} , Os^{2+} , Os^+ , Os , Co^{5+} , Co^{4+} , Co^{3+} , Co^{2+} , Co^+ , Rh^{6+} , Rh^{5+} , Rh^{4+} , Rh^{3+} , Rh^{2+} , Rh^+ , Ir^{6+} , Ir^{5+} , Ir^{4+} , Ir^{3+} , Ir^{2+} , Ir^+ , Ir , Ni^{3+} , Ni^{2+} , Ni^+ , Ni , Pd^{6+} , Pd^{4+} , Pd^{2+} , Pd^+ , Pd , Pt^{6+} , Pt^{5+} , Pt^{4+} , Pt^{2+} , Pt^+ , Pt , Cu^{4+} , Cu^{3+} , Cu^{2+} , Cu^+ , Ag^{3+} , Ag^{2+} , Ag^+ , Ag , Au^{5+} , Au^{4+} , Au^{3+} , Au^{2+} , Au^+ , Zn^{2+} , Zn^+ , Zn , Cd^{2+} , Cd^+ , Hg^{4+} , Hg^{2+} , Hg^+ , B^{3+} , B^{2+} , B^+ , Al^{3+} , Al^{2+} , Al^+ , Ga^{3+} , Ga^{2+} , Ga^+ , In^{3+} , In^{2+} , In^+ , Tl^{3+} , Tl^+ , Si^{4+} , Si^{3+} , Si^{2+} , Si^+ , Ge^{4+} , Ge^{3+} , Ge^{2+} , Ge^+ , Ge , Sn^{4+} , Sn^{2+} , Pb^{4+} , Pb^{2+} , As^{5+} , As^{3+} , As^{2+} , As^+ , Sb^{5+} , Sb^{3+} , Bi^{5+} , Bi^{3+} , Te^{6+} , Te^{5+} , Te^{4+} , Te^{2+} , La^{3+} , La^{2+} , Ce^{4+} , Ce^{3+} , Ce^{2+} , Pr^{4+} , Pr^{3+} , Pr^{2+} , Nd^{3+} , Nd^{2+} , Sm^{3+} , Sm^{2+} , Eu^{3+} , Eu^{2+} , Gd^{3+} , Gd^{2+} , Gd^+ , Tb^{4+} , Tb^{3+} , Tb^{2+} , Tb^+ , Db^{3+} , Db^{2+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{4+} , Tm^{3+} , Tm^{2+} , Yb^{3+} , Yb^{2+} , Lu^{3+} , y combinaciones de los mismos, incluyendo cualquier complejo que contenga los metales o iones metálicos enumerados anteriormente, así como cualquier contra-anión correspondiente de sales metálicas.

En un aspecto adicional, uno o más iones metálicos, que se pueden utilizar en la (1) síntesis de un MOF que tiene resistencia térmica, a los ácidos y/o a los disolventes de la descripción, (2) intercambio post-síntesis del MOF descrito en la presente memoria, y/o (3) adición a un MOF descrito en la presente memoria mediante la formación de complejos de coordinación con cúmulos conectores reaccionantes post-armazón, incluyen, pero no se limitan a, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Sc^{3+} , Sc^{2+} , Sc^+ , Y^{3+} , Y^{2+} , Y^+ , Ti^{4+} , Ti^{3+} , Ti^{2+} , Zr^{4+} , Zr^{3+} , Zr^{2+} , Hf^{4+} , Hf^{3+} , V^{5+} , V^{4+} , V^{3+} , V^{2+} , Nb^{5+} , Nb^{4+} , Nb^{3+} , Nb^{2+} , Ta^{5+} , Ta^{4+} , Ta^{3+} , Ta^{2+} , Cr^{6+} , Cr^{5+} , Cr^{4+} , Cr^{3+} , Cr^{2+} , Cr^+ , Cr , Mo^{6+} , Mo^{5+} , Mo^{4+} , Mo^{3+} , Mo^{2+} , Mo^+ , Mo , W^{6+} , W^{5+} , W^{4+} , W^{3+} , W^{2+} , W^+ , W , Mn^{7+} , Mn^{6+} , Mn^{5+} , Mn^{4+} , Mn^{3+} , Mn^{2+} , Mn^+ , Re^{7+} , Re^{6+} , Re^{5+} , Re^{4+} , Re^{3+} , Re^{2+} , Re^+ , Re , Fe^{6+} , Fe^{4+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Fe^+ , Fe , Ru^{8+} , Ru^{7+} , Ru^{6+} , Ru^{4+} , Ru^{3+} , Ru^{2+} , Os^{8+} , Os^{7+} , Os^{6+} , Os^{5+} , Os^{4+} , Os^{3+} , Os^{2+} , Os^+ , Os , Co^{5+} , Co^{4+} , Co^{3+} , Co^{2+} , Co^+ , Rh^{6+} , Rh^{5+} , Rh^{4+} , Rh^{3+} , Rh^{2+} , Rh^+ , Ir^{6+} , Ir^{5+} , Ir^{4+} , Ir^{3+} , Ir^{2+} , Ir^+ , Ir , Ni^{3+} , Ni^{2+} , Ni^+ , Ni , Pd^{6+} , Pd^{4+} , Pd^{2+} , Pd^+ , Pd , Pt^{6+} , Pt^{5+} , Pt^{4+} , Pt^{2+} , Pt^+ , Cu^{4+} , Cu^{3+} , Cu^{2+} , Cu^+ , Ag^{3+} , Ag^{2+} , Ag^+ , Au^{5+} , Au^{4+} , Au^{3+} , Au^{2+} , Au^+ , Zn^{2+} , Zn^+ , Zn , Cd^{2+} , Cd^+ , Hg^{4+} , Hg^{2+} , Hg^+ , B^{3+} , B^{2+} , B^+ , Al^{3+} , Al^{2+} , Al^+ , Ga^{3+} , Ga^{2+} , Ga^+ , In^{3+} , In^{2+} , In^+ , Tl^{3+} , Tl^+ , Si^{4+} , Si^{3+} , Si^{2+} , Si^+ , Ge^{4+} , Ge^{3+} , Ge^{2+} , Ge^+ , Ge , Sn^{4+} , Sn^{2+} , Pb^{4+} , Pb^{2+} , As^{5+} , As^{3+} , As^{2+} , As^+ , Sb^{5+} , Sb^{3+} , Bi^{5+} , Bi^{3+} , y combinaciones de los mismos, incluyendo cualquier complejo que contenga los iones metálicos enumerados, así como cualquier contra-anión correspondiente de sales metálicas.

En otro aspecto, uno o más iones metálicos, que se pueden utilizar en la (1) síntesis de un MOF que tiene resistencia térmica, a los ácidos y/o a los disolventes de la descripción, (2) intercambio post-síntesis del MOF descrito en la presente memoria, y/o (3) adición a un MOF descrito en la presente memoria mediante la formación de complejos de coordinación con cúmulos conectores reaccionantes post-armazón, incluyen, pero no se limitan a, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Al^{2+} , Al^+ , Ti^{4+} , Ti^{3+} , Ti^{2+} , Zr^{4+} , Zr^{3+} , Zr^{2+} , Hf^{4+} , Hf^{3+} , y combinaciones de los mismos, incluyendo cualquier complejo que contenga los iones metálicos enumerados, así como cualquier contra-anión de sal metálica correspondiente.

En otro aspecto más, uno o más iones metálicos, que pueden utilizarse en la (1) síntesis de un MOF que tiene resistencia térmica, a los ácidos y/o a los disolventes de la descripción, (2) intercambio post-síntesis del MOF descrito en la presente memoria, y/o (3) adición a un MOF descrito en la presente memoria mediante la formación de complejos de coordinación con cúmulos conectores reaccionantes post-armazón, incluyen, pero no se limitan a, Ti^{4+} , Ti^{3+} , Ti^{2+} , Zr^{4+} , Zr^{3+} , Zr^{2+} , Hf^{4+} , Hf^{3+} , y combinaciones de los mismos, incluyendo cualquier complejo que contenga los iones metálicos enumerados, así como cualquier contra-anión correspondiente de sales metálicas.

En una realización preferida, los uno o más iones metálicos que se pueden utilizar en la síntesis de un MOF que tiene resistencia térmica, a los ácidos y/o a los disolventes de la descripción comprenden Zr^{3+} , Zr^{2+} , Hf^{4+} , Hf^{3+} , y combinaciones de los mismos, incluyendo cualquier complejo que contenga los iones metálicos, así como cualquier contra-anión correspondiente de sales metálicas.

Los MOF de la descripción se pueden generarse utilizando primero una pluralidad de radicales conectores que tienen diferentes grupos funcionales, en donde al menos uno de estos grupos funcionales se puede modificar, sustituir o eliminar con un grupo funcional diferente después de la síntesis del armazón. En otras palabras, al menos un radical conector comprende un grupo funcional que se puede hacer reaccionar después de la síntesis con un reaccionante armazón para aumentar adicionalmente la diversidad de los grupos funcionales de los MOF descritos en la presente memoria.

Después de que se sintetizan los MOF de la descripción, los MOF se pueden modificar adicionalmente mediante reacción con uno o más reaccionantes post-marco que pueden tener o no denticidad. En cierto aspecto, los MOF tal

como se sintetizan no se hacen reaccionar con un reaccionante post-armazón. En otro aspecto, los MOF tal como se sintetizan se hacen reaccionar con al menos un reaccionante post-armazón. En otro aspecto más, los MOF tal como se sintetizan se hacen reaccionar con al menos dos reaccionantes post-armazón. En un aspecto adicional, los MOF tal como se sintetizan se hacen reaccionar con al menos un reaccionante post-armazón que dará como resultado la adición de denticidad al armazón.

La descripción proporciona reacciones químicas que modifican, sustituyen o eliminan un grupo funcional después de la síntesis de un MOF descrito en la presente memoria con un post-armazón. Estas reacciones químicas pueden utilizar uno o más mecanismos de reacción química similares o divergentes, dependiendo del tipo de grupo funcional y/o reaccionante post-armazón utilizado en la reacción. Los ejemplos de reacción química incluyen, pero no se limitan a, sustitución nucleofílica unimolecular basada en radicales (SN1), sustitución nucleofílica bimolecular (SN2), eliminación unimolecular (E1), eliminación bimolecular (E2), eliminación E1cB, sustitución aromática nucleofílica (SnAr), sustitución interna nucleofílica (S_Ni), adición nucleofílica, adición electrofílica, oxidación, reducción, cicloadición, metátesis de cierre de anillo (RCM), reordenamiento pericíclico, electrocíclico, acoplamiento cruzado de carbeno, carbenoide, y degradación.

Todos los radicales conectores mencionados anteriormente que poseen funcionalidades reactivas apropiadas se pueden transformar químicamente mediante una síntesis post-armazón del reaccionante adecuada para añadir funcionalidades adicionales a los poros. Al modificar los enlaces orgánicos dentro del armazón post-sintéticamente, es posible y fácil el acceso a grupos funcionales que antes eran inaccesibles o accesibles solo a través de grandes dificultades y/o costes.

En esta descripción se contempla adicionalmente que para mejorar la quimioselectividad puede ser deseable proteger uno o más grupos funcionales que generarían productos desfavorables en una reacción química deseada para otro grupo funcional, y a continuación desproteger este grupo protegido después de que se complete la reacción deseada. El empleo de dicha estrategia de protección/desprotección se podría utilizar para uno o más grupos funcionales.

Se pueden añadir otros agentes para aumentar la velocidad de las reacciones descritas en la presente memoria, incluida la adición de catalizadores, bases y ácidos.

En otro aspecto, un reaccionante post-armazón añade al menos un efecto a un MOF de la descripción que incluye, pero no se limita a, la modulación de la capacidad de almacenamiento de gas del MOF; la modulación de las propiedades de sorción del MOF; la modulación del tamaño de poro del MOF; la modulación de la actividad catalítica del MOF; la modulación de la conductividad del MOF; y la modulación de la sensibilidad del MOF a la presencia de un analito de interés. En un aspecto adicional, un reaccionante post-armazón añade al menos dos efectos al MOF de la descripción que incluyen, pero no se limitan a, la modulación de la capacidad de almacenamiento de gas del MOF; la modulación de las propiedades de sorción del MOF; la modulación del tamaño de poro del MOF; la modulación de la actividad catalítica del MOF; la modulación de la conductividad del MOF; y la modulación de la sensibilidad del MOF a la presencia de un analito de interés.

En un aspecto, un reaccionante post-armazón puede ser un heterociclo saturado o insaturado.

En otro aspecto, un reaccionante post-armazón tiene 1-20 carbonos con grupos funcionales que incluyen átomos tales como N, S y O.

En otro aspecto más, se selecciona un reaccionante post-armazón para modular el tamaño de los poros del MOF descrito en la presente memoria.

En otro aspecto, se selecciona un reaccionante post-armazón para aumentar el carácter hidrófobo del MOF descrito en la presente memoria.

En otro aspecto más, se selecciona un reaccionante post-armazón para modular la separación de gases del MOF descrito en la presente memoria. En cierto aspecto, un reaccionante post-armazón crea un momento dipolar eléctrico en la superficie del MOF de la descripción cuando quela un ion metálico.

En otro aspecto, se selecciona un reaccionante post-armazón para modular las propiedades de sorción de gas del MOF de la descripción. En otro aspecto, se selecciona un reaccionante post-armazón para promover o aumentar la sorción de gases de efecto invernadero del MOF descrito en la presente memoria. En otro aspecto, se selecciona un reaccionante post-armazón para promover o aumentar la absorción de gas hidrocarbonado del MOF de la descripción.

En otro aspecto adicional, se selecciona un reaccionante post-armazón para aumentar o añadir eficacia catalítica al MOF descrito en la presente memoria.

En otro aspecto, se selecciona un reaccionante post-armazón para que los complejos organometálicos se puedan fijar al MOF de la descripción. Tales complejos organometálicos fijados se pueden utilizar, por ejemplo, como catalizadores heterogéneos.

5 Los MOF descritos en la presente memoria se pueden modificar para que sean ácidos sólidos fuertes, (1) modificando los aniones conectores utilizados para sintetizar los armazones con precursores de sitios ácidos capaces de convertirse en ácidos de Bronstead y/o Lewis (p. ej., aniones de sulfato y haluro); (2) complejando sitios metálicos abiertos u otras porciones (p. ej., poro) de los MOF descritos en la presente memoria con precursores de sitios ácidos; y (3) intercambiando aniones coordinados con el metal, iones metálicos o complejos que contienen metales de los MOF con precursores de sitios ácidos. Adicionalmente, debido a la naturaleza altamente adsorbente de los MOF descritos en la presente memoria, los MOF que son ácidos sólidos fuertes son susceptibles de ser superácidos. En un aspecto particular, un reaccionante post-armazón es un precursor de sitio ácido.

15 En un aspecto concreto, los MOF de la descripción se pueden utilizar para catálisis, adsorción y separación, almacenamiento de gas energético (p. ej., hidrógeno, metano y otros gases naturales), captura de gases de efecto invernadero, respirador contra gases/vapores tóxicos, batería térmica de adsorción, suministro y purificación de agua, conductor de protones, dispositivo fotovoltaico y captura de iones radiactivos.

20 En un aspecto de la descripción, se proporciona un material de almacenamiento o separación de gas que comprende un MOF de la descripción. Ventajosamente, el MOF incluye uno o más sitios para almacenar y/o separar moléculas de gas. Los gases que se pueden almacenar en el material de almacenamiento de gas de la descripción incluyen moléculas de gas que tienen alta densidad de electrones para la unión a uno o más sitios en el área de superficie de un poro o red porosa interpenetrante. Tal densidad electrónica incluye moléculas que tienen enlaces múltiples entre dos átomos contenidos en ellas o moléculas que tienen un par solitario de electrones. Los ejemplos adecuados de tales gases incluyen, pero no se limitan a, los gases que comprenden un componente seleccionado del grupo que consiste en amoníaco, argón, dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrógeno y combinaciones de los mismos. En una variación particularmente útil, el material de almacenamiento de gas es un material de almacenamiento de hidrógeno que se utiliza para almacenar hidrógeno (H₂). En otra variación particularmente útil, el material de almacenamiento de gas es un material de almacenamiento de dióxido de carbono que se puede utilizar para separar el dióxido de carbono de una mezcla gaseosa.

30 La descripción proporciona un aparato y un método para separar uno o más componentes de un gas de múltiples componentes utilizando un sistema de separación que tiene un lado de alimentación y un lado efluente separado por un MOF de la descripción. El MOF puede comprender un formato de separación de columna.

35 En un aspecto de la descripción, se proporciona un material de almacenamiento de gas que comprende un MOF. Los gases que se pueden almacenar o separar mediante los métodos, composiciones y sistemas de la descripción incluyen moléculas de gas que comprenden una densidad de electrones disponible para el anclaje a uno o más sitios. Tal densidad electrónica incluye moléculas que tienen enlaces múltiples entre dos átomos contenidos en ellas o moléculas que tienen un par solitario de electrones. Los ejemplos adecuados de tales gases incluyen, pero no se limitan a, los gases que comprenden amoníaco, argón, dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrógeno y combinaciones de los mismos. En una variación particularmente útil, el material de unión a gas es un material de unión a dióxido de carbono que se puede utilizar para separar el dióxido de carbono de una mezcla gaseosa. Adicionalmente, los MOF de descripción se pueden utilizar en métodos o en dispositivos que tienen gases o mezclas gaseosas que están a temperaturas entre 50°C y 525°C, 100°C y 500°C, 150°C y 450°C, 200°C y 400°C, o 250°C y 350°C; o a temperaturas superiores a 50°C, 65°C, 80°C, 100°C, 120°C, 150°C, 200°C, 300°C o superiores a 400°C.

50 En un aspecto, se proporciona un material de separación de gases que comprende uno o más MOF descritos en la presente memoria. Ventajosamente, un MOF descrito en la presente memoria incluye uno o más sitios metálicos abiertos para la sorción de una o más moléculas de gas seleccionadas que dan como resultado la separación de estas moléculas de gas de un gas multicomponente. Adicionalmente, los gases que pueden ser separados por uno o más MOF descritos en la presente memoria incluyen moléculas de gas que tienen densidad de electrones disponible para la unión a uno o más sitios metálicos abiertos en el área de superficie de un poro o red porosa interpenetrante. Tal densidad electrónica incluye moléculas que tienen enlaces múltiples entre dos átomos contenidos en ellas o moléculas que tienen un par solitario de electrones. Los ejemplos adecuados de tales gases incluyen, pero no se limitan a, los gases que comprenden amoníaco, argón, dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, sulfuro de carbonilo, disulfuro de carbono, mercaptanos, monóxido de carbono, hidrógeno y combinaciones de los mismos. En una realización concreta, se pueden utilizar uno o más MOF descritos en la presente memoria para separar uno o más gases componentes de una mezcla de gases de múltiples componentes. En cierto aspecto, se pueden utilizar uno o más MOF descritos en la presente memoria para separar uno o más gases con alta densidad de electrones de una mezcla de gases. En otra realización, se pueden utilizar uno o más MOF descritos en la presente memoria para separar uno o más gases con alta densidad electrónica de uno o más gases con baja densidad electrónica.

60 En un aspecto particular, uno o más MOF descritos en la presente memoria son parte de un dispositivo. En otro

aspecto, un dispositivo de separación de gases comprende uno o más MOF de la descripción. En un aspecto adicional, un dispositivo de separación de gases utilizado para separar uno o más gases componentes de una mezcla de gases multicomponente comprende uno o más MOF descritos en la presente memoria. Los ejemplos de dispositivos de separación y/o almacenamiento de gases incluyen, entre otros, purificadores, filtros, depuradores, dispositivos de adsorción por oscilación de presión, tamices moleculares, membranas de fibra hueca, membranas cerámicas, dispositivos de separación de aire criogénico y dispositivos híbridos de separación de gases. En cierto aspecto, un dispositivo de separación de gases utilizado para separar uno o más gases con alta densidad de electrones de la mezcla de gases comprende uno o más MOF de la descripción. En otro aspecto, un dispositivo de separación de gases utilizado para separar uno o más gases con alta densidad de electrones de uno o más gases de baja densidad comprende uno o más MOF de la descripción.

En un aspecto particular de la descripción, un material de almacenamiento de gas comprende uno o más MOF descritos en la presente memoria. Un gas que se puede almacenar o separar mediante los métodos, composiciones y sistemas de la descripción incluye moléculas de gas que comprenden una densidad de electrones disponible para la unión a uno o más sitios metálicos abiertos. Tal densidad de electrones incluye moléculas que tienen enlaces múltiples entre dos átomos contenidos en ellas o moléculas que tienen un par solitario de electrones. Los ejemplos adecuados de tales gases incluyen, pero no se limitan a, los gases que comprenden amoníaco, argón, sulfuro de hidrógeno, dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, sulfuro de carbonilo, disulfuro de carbono, mercaptanos, monóxido de carbono, hidrógeno y combinaciones de los mismos. En una variación particularmente útil, un material que se une a gas es un material que se une a dióxido de carbono que se puede utilizar para separar el dióxido de carbono de una mezcla gaseosa. En una variación particularmente útil, un material de almacenamiento de gas es un material de almacenamiento de hidrógeno que se utiliza para almacenar hidrógeno (H₂). En otra variación particularmente útil, un material de almacenamiento de gas es un material de almacenamiento de dióxido de carbono que se puede utilizar para separar el dióxido de carbono de una mezcla gaseosa.

En otro aspecto adicional, se pueden utilizar uno o más MOF descritos en la presente memoria para separar y/o almacenar uno o más gases seleccionados del grupo que comprende monóxido de carbono, dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, sulfuro de carbonilo, disulfuro de carbono, mercaptanos, óxido nitroso, y ozono.

Uno o más MOF descritos en la presente memoria se pueden utilizar para separar y/o almacenar uno o más gases seleccionados del grupo que comprende monóxido de carbono, dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, sulfuro de carbonilo, disulfuro de carbono y mercaptanos.

Uno o más MOF descritos en la presente memoria se pueden utilizar para separar y/o almacenar monóxido de carbono o dióxido de carbono.

Uno o más MOF descritos en la presente memoria se pueden utilizar para separar y/o almacenar dióxido de carbono.

Uno o más MOF descritos en la presente memoria se pueden utilizar para separar y/o almacenar hidrógeno.

En otro aspecto, un dispositivo de almacenamiento de gas comprende uno o más MOF descritos en la presente memoria. En un aspecto adicional, un dispositivo de almacenamiento de gas utilizado para adsorber y/o absorber uno o más gases componentes de una mezcla de gases de múltiples componentes comprende uno o más MOF descritos en la presente memoria. En un cierto aspecto, un dispositivo de almacenamiento de gas utilizado para adsorber y/o absorber uno o más gases con alta densidad de electrones de la mezcla de gases comprende uno o más MOF descritos en la presente memoria. En un aspecto adicional, un dispositivo de almacenamiento de gas utilizado para adsorber y/o absorber uno o más gases con alta densidad de electrones a partir de uno o más gases de baja densidad comprende uno o más MOF descritos en la presente memoria.

Los MOF de la descripción se pueden utilizar como una película delgada porosa, un catalizador o una membrana inteligente para la separación de gases. Los MOF descritos en la presente memoria que están compuestos por capas apiladas (por ejemplo, MOF-777) son particularmente modificables como películas delgadas o membranas inteligentes en dispositivos de separación o almacenamiento de gas.

Los MOF de la descripción se pueden utilizar para almacenar gases u otras moléculas en dispositivos que funcionan a temperaturas elevadas, incluso a temperaturas entre 50°C y 525°C, 100°C y 500°C, 150°C y 450°C, 200°C y 400°C, o 250°C y 350°C; o a temperaturas superiores a 50°C, 65°C, 80°C, 100°C, 120°C, 150°C, 200°C, 300°C o superiores a 400°C.

Los MOF de la descripción se pueden utilizar para almacenar gases u otras moléculas en dispositivos que operan en entornos ácidos, ambientes acuosos o en presencia de disolventes orgánicos. En otro aspecto, el dispositivo es un dispositivo de purificación de agua, dispositivo fotovoltaico o dispositivo de captura de iones radiactivos.

La descripción también proporciona métodos que utilizan MOF descritos en la presente memoria. En cierto aspecto, un método para separar o almacenar uno o más gases comprende poner en contacto uno o más gases con uno o más MOF descritos en la presente memoria. En un aspecto adicional, un método para separar o almacenar uno o más gases de una mezcla de gases mezclados comprende poner en contacto la mezcla de gases con uno o más MOF descritos en la presente memoria. En otro aspecto adicional, un método para separar o almacenar uno o más gases de alta densidad de electrones de una mezcla de gases mezclados comprende poner en contacto la mezcla de gases con uno o más MOF descritos en la presente memoria. En un cierto aspecto, un método para separar o almacenar uno o más gases de una corriente de gas combustible comprende poner en contacto la corriente de gas combustible con uno o más MOF descritos en la presente memoria. En un aspecto adicional, un método para separar o almacenar uno o más gases ácidos de una corriente de gas natural comprende poner en contacto la corriente de gas natural con uno o más MOF descritos en la presente memoria. En otro aspecto más, un método para separar o almacenar uno o más gases del escape de un motor de combustión comprende poner en contacto el escape con uno o más MOF descritos en la presente memoria. En un cierto aspecto, un método para separar o almacenar uno o más gases del gas de combustión comprende poner en contacto el gas de combustión con uno o más MOF descritos en la presente memoria. En un aspecto particular, para los métodos proporcionados en la presente memoria, uno o más gases se calientan a una temperatura entre 50°C y 525°C, 100°C y 500°C, 150°C y 450°C, 200°C y 400°C, o 250°C y 350°C; o a una temperatura superior a 50°C, 65°C, 80°C, 100°C, 120°C, 150°C, 200°C, 300°C o superior a 400°C.

Los MOF de la descripción se pueden utilizar para eliminar contaminantes de las corrientes de gas natural, incluidos dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno y vapor de agua. Adicionalmente, debido a las propiedades resistentes a los ácidos y al agua de los MOF descritos en la presente memoria, los MOF de la descripción son especialmente adecuados para la separación y almacenamiento de gas natural. "Gas natural" se refiere a un gas de múltiples componentes obtenido de un pozo de petróleo crudo (gas asociado) o de una formación subterránea que contiene gas (gas no asociado). La composición y la presión del gas natural pueden variar significativamente. Una corriente de gas natural típica contiene metano como componente importante. El gas natural también contendrá típicamente etano, hidrocarburos de mayor peso molecular, uno o más gases ácidos (tales como dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, sulfuro de carbonilo, disulfuro de carbono y mercaptanos) y pequeñas cantidades de contaminantes tales como agua, nitrógeno, sulfuro de hierro, cera y petróleo crudo.

Se pueden utilizar uno o más MOF descritos en la presente memoria para separar y/o almacenar uno o más gases de una corriente de gas natural. En otro aspecto, se pueden utilizar uno o más MOF descritos en la presente memoria para separar y/o almacenar uno o más gases ácidos de una corriente de gas natural. En otro aspecto más, se pueden utilizar uno o más MOF descritos en la presente memoria para separar y/o almacenar uno o más gases de una corriente de gas urbano. En otro aspecto más, se pueden utilizar uno o más MOF descritos en la presente memoria para separar y/o almacenar uno o más gases de una corriente de biogás. En cierto aspecto, se pueden utilizar uno o más MOF descritos en la presente memoria para separar y/o almacenar uno o más gases de una corriente de gas de síntesis.

Sorción es un término general que se refiere a un procedimiento que resulta en la asociación de átomos o moléculas con un material diana. La sorción incluye tanto la adsorción como la absorción. La absorción se refiere a un procedimiento en el cual los átomos o las moléculas se mueven hacia la mayor parte de un material poroso, tal como la absorción de agua por una esponja. La adsorción se refiere a un procedimiento en el cual los átomos o las moléculas se mueven desde una fase en masa (es decir, sólida, líquida o gaseosa) a una superficie sólida o líquida. El término adsorción se puede utilizar en el contexto de superficies sólidas en contacto con líquidos y gases. Las moléculas que se han adsorbido sobre superficies sólidas se denominan genéricamente adsorbatos, y la superficie a la que se adsorben sustrato o adsorbente. La adsorción generalmente se describe a través de isotermas, es decir, funciones que conectan la cantidad de adsorbato en el adsorbente, con su presión (si es gas) o concentración (si es líquido). En general, la desorción se refiere al reverso de la adsorción, y es un procedimiento en el cual las moléculas adsorbidas sobre una superficie son transferidas nuevamente a una fase en masa.

Los MOF de la descripción se pueden utilizar como compuestos convencionales para instrumentos de sorción, y los resultados obtenidos serían útiles para mejorar diversas plantas industriales (es decir, separación o recuperación de sustancias químicas).

En una variación de este aspecto, el sitio de almacenamiento gaseoso comprende un MOF con un poro que se ha funcionalizado con un grupo que tiene un tamaño o carga deseados. En un refinamiento, esta activación implica la eliminación de uno o más radicales químicos (moléculas huésped) del MOF descrito en la presente memoria. Típicamente, tales moléculas huésped incluyen especies tales como agua, moléculas de disolvente contenidas dentro del MOF descrito en la presente memoria, y otros radicales químicos que tienen densidad de electrones disponible para el anclaje.

Los MOF utilizados en los aspectos de la descripción incluyen una pluralidad de poros para la adsorción de gas. En una variación, la pluralidad de poros tiene una distribución de tamaño unimodal. En otra variación, la pluralidad de

poros tiene una distribución de tamaño multimodal (p. ej., bimodal).

La descripción proporciona adicionalmente un catalizador que comprende un MOF de la descripción (p. ej., sa-MOF). Los MOF descritos en la presente memoria, como material cristalino, material en capas, o como moldeo, se pueden utilizar en la conversión catalítica de moléculas orgánicas. Las reacciones de este tipo son, por ejemplo, oxidaciones, la epoxidación de olefinas, p. ej., la preparación de óxido de propileno a partir de propileno y H_2O_2 , la hidroxilación de compuestos aromáticos p. ej., la preparación de hidroquinona a partir de fenol y H_2O_2 o la conversión de tolueno en cresol, la conversión de alcanos en alcoholes, aldehídos y ácidos, reacciones de isomerización, por ejemplo, la conversión de epóxidos en aldehídos.

Se pretende que los siguientes ejemplos ilustren, pero no limiten la descripción. Si bien son típicos de los que se podrían utilizar, se pueden utilizar alternativamente otros procedimientos conocidos por los expertos en la técnica.

Ejemplos

Materiales: El ácido fórmico (pureza > 98%) se obtuvo de Aldrich Chemical Co. o de EMD Millipore Chemicals. La *N,N*-Dimetilformamida (DMF) y el metanol anhidro se obtuvieron de EMD Millipore Chemicals; la acetona anhidra se obtuvo de Acros Organics; el octahidrato de oxicluro de circonio ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, pureza $\geq 99,5\%$) y el reactivo de siliconización Sigmacote® se obtuvieron de Sigma-Aldrich Co. El ácido fumárico, el ácido 2,5-dihidroxi-1,4-bencenodicarboxílico [$H_2BDC-(OH)_2$], el ácido 3,3'-dihidroxi-4,4'-bifenildicarboxílico [$H_2BPDC-(OH)_2$], el ácido tiofeno-2,5-dicarboxílico (H_2TDC), el ácido 1*H*-pirazol-3,5-dicarboxílico (H_2PZDC), el tetracloruro de hafnio ($HfCl_4$), el ácido acético y la *N,N*-dimetilformamida (DMF) se adquirieron en Aldrich Chemical Co. obtenidos de Aldrich. El ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (H_3BTC) se obtuvo de Aldrich Chemical Co. o de EMD Millipore Chemicals. El ácido 1,5-dihidroxi-naftaleno-2,6-dicarboxílico [$H_2NDC-(OH)_2$] se adquirió en Sugai Chemical Industry (Japón). El ácido 4,4',4'',4'''-metanotetrailltetrabenzoico (H_4MTB) se preparó de acuerdo con el procedimiento publicado (S1). El ácido 4,4'-[(2,5-dimetoxi-1,4-fenil)bis(etino-2,1-dil)]dibenzoico [$H_2-PEDB-(OMe)_2$] fue proporcionado amablemente por el grupo Prof. Stoddart de la Universidad Northwestern. Todos los materiales de partida y disolventes, a menos que se especifique lo contrario, se utilizaron sin purificación adicional.

Procedimiento general para la preparación de muestras para el MOF-801, MOF-802, MOF-803, MOF-804, MOF-805, MOF-806, MOF-807, MOF-808, MOF-812, MOF-841, MOF-842, y MOF-867: Para reducir la nucleación en el crecimiento de monocristales de MOF, la superficie interna de los envases de vidrio se enjuagó con reactivo siliconizante Sigmacote®, se lavó tres veces con acetona y se secó en el horno antes de su uso. El intercambio de disolventes de los MOF se realiza sumergiendo la muestra en metanol anhidro o acetona durante tres días, durante los cuales el disolvente se decantó y se reposó nuevamente tres veces al día. Para la activación con CO_2 supercrítico, los MOF a los que se había intercambiado el disolvente se intercambiaron completamente con CO_2 líquido, se mantuvieron bajo atmósfera de CO_2 supercrítico, y a continuación sangraron utilizando un secador de punto crítico Tousimis Samdri PVT-3D.

Análisis de difracción de rayos X: Los datos de difracción de rayos X de un solo cristal (SXRD) se recopilaron generalmente en un difractoro Bruker D8-Venture equipado con tubos de rayos X con microenfoque con diana de Mo ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) y Cu ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$) y un detector PHOTON 100 CMOS, a menos que se indique lo contrario. Se recogieron datos adicionales utilizando radiación de sincrotrón en la línea de luz 11.3.1 de la Fuente de Luz Avanzada, LBNL.

Los patrones de difracción de rayos X de polvo (PXRD) se registraron utilizando un difractoro Bruker D8 Advance (radiación de Cu K α monocromada con espejo Göbel $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Los datos de difracción de polvo de neutrones a temperatura ambiente se obtuvieron en el difractoro de polvo de neutrones de alta resolución, BT1, en el Centro de Investigación de Neutrones del Instituto Nacional de Patrones y Tecnología (NIST) utilizando un monocromador Ge(311) ($\lambda = 2,0781 \text{ \AA}$) y un colimador de 60 minutos.

Análisis de resonancia magnética nuclear (RMN) y microanálisis elemental (EA): Los espectros de RMN H^1 de la solución se adquirieron en un espectrómetro de RMN Bruker AVB-400. Los EA se realizaron en el Laboratorio de Microanálisis de la Facultad de Química de la Universidad de Berkeley, utilizando un analizador elemental CHNS Perkin Elmer 2400 Serie II. Los espectros FTIR de reflectancia total atenuada (ATR) de muestras limpias se realizaron internamente en un espectrómetro ATR-FTIR de platino Bruker ALPHA equipado con un módulo ATR de diamante de reflexión única.

Análisis termogravimétrico: Las curvas TGA se registraron internamente en un sistema de análisis térmico TA Q500 bajo flujo de aire.

Análisis de isoterma: Las isoterma de adsorción de gas a baja presión (N_2 y Ar) se registraron internamente en un analizador de adsorción de gas volumétrico Quantachrome Autosorb-1. Se utilizaron baños de nitrógeno líquido y argón para las mediciones a 77 y 87 K, respectivamente. Las isoterma de agua se midieron internamente en un

BEL Japan BELSORP-aqua3, y la captación de agua en unidades de porcentaje en peso (% en peso) se calcula como [(cantidad de agua adsorbida)/(cantidad de adsorbente) × 100], de acuerdo con los procedimientos establecidos. Antes de las mediciones de adsorción de agua, el agua (analito) se congeló instantáneamente en nitrógeno líquido y a continuación se evacuó bajo vacío dinámico al menos cinco veces para eliminar cualquier gas en el depósito de agua. La temperatura de medición se controló con un circulador de agua. Se usó helio para la estimación del espacio muerto para las mediciones de adsorción de gas y agua. A lo largo de los experimentos se utilizaron gases N₂, Ar, y He de grado de pureza ultra-alta (Praxair, 99,999% de pureza).

Síntesis de MOF-777 [Zr₆O₄(OH)₄] (HCOO)₄(H₂O)₂(OH)₂ BTB₂: En un vial de 20 ml, se añadieron octahidrato de óxido de dicloruro de circonio (12 mg, 0,037 mmoles) y 1,3,5-tris(4-carboxifenil)benceno (H₃BTB, 10 mg, 0,023 mmoles) a *N,N*-dimetilformamida (DMF, 4 ml). La solución se sometió a sonicación durante diez minutos. Después de la sonicación, se añadió ácido fórmico (2,5 ml) a la solución. La solución se calentó a 130°C en un horno precalentado durante cinco días. Los cristales individuales se recogieron y se lavaron con DMF (5 x 10 ml) durante un período de tres horas. El disolvente DMF se reemplazó a continuación por metanol (9 x 20 ml) durante un período de tres días. A continuación, se eliminó el metanol a vacío (0,000039 atm) durante 48 h.

Síntesis de Hf-MOF-777 [Hf₆O₄(OH)₄](HCOO)₄(OH)₂(H₂O)₂BTB₂: En un vial de 20 ml, dicloruro de hafnio (12 mg, 0,037 mmoles) y 1,3,5-tris(4-carboxifenil)benceno (H₃BTB, 10 mg, 0,023 mmoles) se añadieron a *N,N*-dimetilformamida (DMF, 4 ml). La solución se sometió a sonicación durante diez minutos. Después de la sonicación, se añadió ácido fórmico (2,5 ml) a la solución. La solución se calentó a 130°C en un horno precalentado durante cinco días. Los cristales individuales se recogieron y se lavaron con DMF (5 x 10 ml) durante un período de tres horas. El disolvente DMF se reemplazó a continuación por metanol (9 x 20 ml) durante un período de tres días. A continuación, se eliminó el metanol a vacío (0,000039 atm) durante 48 h.

Muestra de cristal único de Zr₆O₄(OH)₄(fumarato)₆, MOF-801-SC (un ejemplo de referencia). Una mezcla disolvente de ácido fumárico (0,081 g, 0,70 mmoles) y ZrOCl₂·8H₂O (0,23 g, 0,70 mmoles) en una mezcla disolvente de DMF/ácido fórmico (35 mL/5,3 mL) se colocaron en un frasco de vidrio con tapa de rosca de 60 mL, que se calentó a 120°C durante un día. Se recogieron cristales incoloros octaédricos y se lavaron rápidamente tres veces con 5 ml de DMF de nueva aportación (Rendimiento: 0,10 g; 63% basado en ácido fumárico). RMN H¹ de la solución digerida de la muestra tal como se sintetiza (400 MHz, DMSO-d₆, ppm): 8,103 (s, 0,5H, 0,5 × HCOOH), 7,917 (s, 1H, 1 × DMF), 6,621 (s, 2H, 1 × Fumarato), 2,871 (s, 3H, 1 × DMF), 2,714 (s, 3H, 1 × DMF). EA de la muestra tal como se sintetiza: Calcd. para [Zr₆O₄(OH)₄(C₄H₂O₄)₆](C₃H₇NO)₆(HCOOH)₃(H₂O)₁₀: C, 25,49; H, 3,99; N, 3,96%. Encontrado: C, 25,22; H, 3,19; N, 3,95%. ATR-FTIR (4000-400 cm⁻¹): 3151 (br), 1651 (m), 1566 (s), 1384 (s), 1200 (w), 1098 (w), 1062 (w), 984 (m), 793 (m), 739 (w), 640 (s), 483 (s).

El MOF-801-SC tal como se sintetiza se enjuagó tres veces al día con 10 ml de DMF durante tres días y se sumergió en 10 ml de metanol anhidro durante tres días, tiempo durante el cual el disolvente se reemplazó tres veces al día. El sólido se evacuó a continuación a 150°C durante 24 horas para producir una muestra activada. EA de la muestra activada: Calcd. para Zr₆C₂₄H₂₈O₃₈ = [Zr₆O₄(OH)₄(C₄H₂O₄)₆](H₂O)₆: C, 19,59; H, 1,92%. Encontrado: C, 19,40; H, 1,77%. ATR-FTIR (4000-400 cm⁻¹): 3217 (br), 1574 (m), 1397 (s), 1212 (w), 983 (w), 795 (w), 653 (s), 490 (m).

Muestra de polvo microcristalino de Zr₆O₄(OH)₄(fumarato)₆, MOF-801-P (un ejemplo de referencia). Se disolvieron ácido fumárico (5,8 g, 50 mmoles) y ZrOCl₂·8H₂O (16 g, 50 mmoles) en una mezcla disolvente de DMF/ácido fórmico (200 ml/70 ml) en un recipiente con tapa de rosca de 500 ml, que se calentó a 130°C durante 6 horas. El precipitado de color blanco resultante se filtró utilizando filtros de membrana de nailon (tamaño de poro de 0,2 μm), y se lavó tres veces con 20 ml de DMF de nueva aportación y tres veces con 50 ml de metanol (Rendimiento: 10 g; 90% basado en ácido fumárico). El MOF-801-P tal como se sintetiza se enjuagó tres veces al día con 50 ml de DMF durante tres días, y se sumergió en 100 ml de metanol durante tres días, tiempo durante el cual el metanol se reemplazó tres veces al día. El sólido se evacuó a continuación a 150°C durante 24 horas para producir una muestra activada. EA de la muestra activada: Calcd. para Zr₆C₂₄H₂₈O₃₈ = [Zr₆O₄(OH)₄(C₄H₂O₄)₆](H₂O)₆: C, 19,59; H, 1,92%; Encontrado: C, 19,25; H, 1,05%.

Zr₆O₄(OH)₄(PZDC)₅(HCOO)₂(H₂O)₂, MOF-802, El ácido 1H-pirazol-3,5-dicarboxílico (H₂PZDC) (0,27 g, 1,5 mmoles) y ZrOCl₂·8H₂O (0,40 g, 1,3 mmoles) en una mezcla disolvente de DMF/ácido fórmico (50 ml/35 ml) se colocaron en un recipiente de vidrio con tapa de rosca de 125 ml, que se calentó a 130°C durante tres días. Se recogieron cristales incoloros en bloque y se lavaron tres veces con 5 ml de DMF de nueva aportación (Rendimiento: 0,12 g; 39% basado en H₂PZDC). RMN H¹ de la solución digerida de una muestra sintetizada (400 MHz, DMSO-d₆, ppm): 8,108 (s, 1H, 1 × HCOOH), 7,924 (s, 0,8H, 0,8 × DMF), 7,086 (s, 1H, 1 × PZDC), 2,871 (s, 2,4H, 0,8 × DMF), 2,714 (s, 2,4H, 0,8 × DMF). EA de la muestra tal como se sintetiza: Calcd. para Zr₆C₄₂H₆₆O₅₀N₁₄ = [Zr₆O₄(OH)₄(C₅H₂N₂O₄)₅(HCOO)₂(H₂O)₂](C₃H₇NO)₄(HCOOH)₃(H₂O)₆: C, 23,86; H, 3,15; N, 9,27%. Encontrado: C, 23,52; H 3,34; N, 9,18%. ATR-FTIR (4000-400 cm⁻¹): 3082 (br), 1653 (m), 1566 (s), 1503 (m), 1463 (m), 1432 (m), 1363 (s), 1196 (m), 1097 (m), 1059 (w), 996 (m), 865 (w), 823 (w), 780 (m), 739 (w), 649 (s), 598 (m), 537 (m), 475 (s).

El MOF-802 tal como se sintetiza se enjuagó tres veces al día con 10 ml de DMF durante tres días y se sumergió en

10 ml de acetona anhidra durante tres días, tiempo durante el cual el disolvente se reemplazó tres veces al día. El material intercambiado por acetona se activó con un protocolo de activación con CO₂ supercrítico y se evacuó a 120°C durante 24 horas para producir la muestra activada. EA de la muestra activada: Calcd. para Zr₆C₂₇H₂₀O₃₄N₁₀ = [Zr₆O₄(OH)₄(C₅H₂N₂O₄)₅(HCOO)₂(H₂O)₂]: C, 20,58; H, 1,28; N, 8,89%. Encontrado: C, 18,39; H 0,72; N, 7,56%. ATR-FTIR (4000-400 cm⁻¹): 2870 (vw), 1656 (w), 1557 (m), 1462 (w), 1434 (w), 1360 (s), 1187 (w), 1095 (w), 1015 (w), 989 (w), 817 (w), 798 (w), 778 (w), 758 (w), 737 (w), 645 (s), 543 (w), 470 (s).

Zr₆O₄(OH)₄(TDC)₄(HCOO)₄, MOF-803, El ácido benceno-1,2,4-tricarboxílico (H₂TDC) (0,069 g, 0,40 mmoles) y ZrOCl₂·8H₂O (0,19 g, 0,60 mmoles) se colocaron en una mezcla disolvente de DMF/ácido fórmico (20 ml/11 ml) en un recipiente de vidrio con tapa de rosca de 60 ml, que se calentó a 130°C durante tres días. Se recogieron cristales cúbicos incoloros y se lavaron tres veces con 10 ml de DMF de nueva aportación (Rendimiento: 0,11 g, 73% basado en H₂TDC). RMN H¹ de la solución digerida de muestra activada (400 MHz, DMSO-d₆, ppm): 8,110 (s, 1H, 1 × HCOOH), 7,927 (s, 2H, 2 × DMF), 7,697 (s, 2H, 1 × TDC), 2,873 (s, 6H, 2 × DMF), 2,716 (s, 6H, 2 × DMF). EA de la muestra tal como se sintetiza: Calcd. para Zr₆C₅₂H₈₈O₄₈N₈S₄ = [Zr₆O₄(OH)₄(C₆H₂O₄S)₄(HCOO)₄](C₃H₇NO)₈(H₂O)₈: C, 27,53; H 3,91; N 4,94; S, 5,65%. Encontrado: C, 27,72; H 4,01; N 4,52; S, 5,34%. ATR-FTIR (4000-400 cm⁻¹): 3270 (br), 2928 (vw), 2859 (vw), 1650 (m), 1591 (m), 1562 (m), 1527 (m), 1436 (w), 1374 (s), 1252 (m), 1097 (m), 1061 (w), 1026 (w), 848 (w), 801 (w), 767 (s), 740 (m), 685 (m), 642 (s), 475 (s)).

El MOF-803 sintetizado como se enjuagó tres veces al día con 10 ml de DMF durante tres días, y se sumergió en acetona anhidra durante tres días, tiempo durante el cual la acetona se reemplazó tres veces al día. El material intercambiado por acetona se sometió a un protocolo de activación con CO₂ supercrítico y se evacuó a 120°C durante 24 horas para producir la muestra activada. EA de la muestra activada: Calcd. para Zr₆C₂₈H₂₆O₃₇S₄ = [Zr₆O₄(OH)₄(C₆H₂O₄S)₄(HCOO)₄](H₂O)₅: C, 20,63; H, 1,61, S, 7,87%. Encontrado: C, 20,51; H, 1,27; S, 7,12%. ATR-FTIR (4000-400 cm⁻¹): 3233 (br), 1558 (m), 1527 (m), 1373 (s), 1323 (s), 1212 (w), 1125 (w), 1028 (w), 839 (w), 765 (s), 685 (m), 646 (s), 511 (m), 456 (s).

Zr₆O₄(OH)₄(BDC-(OH)₂)₆, MOF-804, El ácido 2,5-dihidroxitereftálico (H₂BDC-(OH)₂) (0,040 g, 0,20 mmoles) y ZrOCl₂·8H₂O (0,064 g, 0,20 mmoles) en una mezcla disolvente de DMF/ácido fórmico (10 mL/4 mL) se colocaron en un vial de vidrio con tapa de rosca de 20 mL, que se calentó a 120°C durante un día. A continuación, se obtuvo un precipitado de color amarillo por centrifugación, y se lavó tres veces con 5 ml de DMF de nueva aportación (Rendimiento: 0,051 g; 80% basado en H₂BDC-(OH)₂). RMN H¹ de la solución digerida de una muestra sintetizada (400 MHz, DMSO-d₆, ppm): 8,106 (s, 0,3H, 0,3 × HCOOH), 7,923 (s, 2H, 2 × DMF), 7,267 (s, 2H, 1 × BDC-(OH)₂), 2,871 (s, 6H, 2 × DMF), 2,714 (s, 6H, 2 × DMF). EA de la muestra tal como se sintetiza: Calcd. para Zr₆C₈₈H₁₄₄O₇₄N₁₂ = [Zr₆O₄(OH)₄(C₈H₄O₆)₆](C₃H₇NO)₁₂(HCOOH)₂(H₂O)₁₄: C, 33,56; H 4,72; N, 5,46%. Encontrado: C, 32,53; H 4,69; N, 5,77%. ATR-FTIR (4000-400 cm⁻¹): 3258 (br), 2931 (vw), 2873 (vw), 1651 (s), 1591 (s), 1487 (m), 1456 (m), 1382 (s), 1231 (s), 1099 (m), 1061 (w), 1002 (w), 904 (w), 868 (m), 806 (m), 788 (s), 654 (vs), 610 (m), 570 (s), 480 (s)).

El MOF-804 sintetizado como se enjuagó tres veces al día con 10 ml de DMF durante tres días y se intercambió el disolvente por metanol anhidro durante tres días, tiempo durante el cual el metanol se reemplazó tres veces al día. El material intercambiado por metanol se evacuó a continuación a 120°C durante 24 horas para producir una muestra activada. EA de la muestra activada: Calcd. para Zr₆C₄₈H₄₈O₅₄ = [Zr₆O₄(OH)₄(C₈H₄O₆)₆](H₂O)₁₀: C, 28,31; H, 2,38%. Encontrado: C, 28,01; H, 1,91%. ATR-FTIR (4000-400 cm⁻¹): 3256 (br), 1586 (m), 1489 (m), 1457 (s), 1382 (s), 1234 (s), 1119 (w), 870 (w), 805 (m), 788 (m), 659 (s), 608 (m), 572 (s), 481 (s).

Zr₆O₄(OH)₄[NDC-(OH)₂]₆, MOF-805, El ácido 1,5-dihidroxi-naftaleno-2,6-dicarboxílico (H₂NDC-(OH)₂) (0,012 g, 0,050 mmoles) y ZrOCl₂·8H₂O (0,032 g, 0,10 mmoles) en una mezcla disolvente de DMF/ácido fórmico (10 mL/2 mL) se colocaron en un vial de vidrio con tapa de rosca de 20 mL, que se calentó a 120°C durante un día. A continuación, se obtuvo un precipitado amarillo por centrifugación, y se lavó tres veces con 3 ml de DMF de nueva aportación [Rendimiento: 0,014 g, 78% basado en H₂NDC-(OH)₂]. RMN H¹ de la solución digerida de muestra activada (400 MHz, DMSO-d₆, ppm): 8,109 (s, 0,25H, 0,25 × HCOOH), 7,926 (s, 3H, 3 × DMF), 7,811 (d, J = 4,4 Hz, 2H, 1 × NDC-(OH)₂), 7,732 (d, J = 4,4 Hz, 2H, 1 × NDC-(OH)₂), 2,872 (s, 9H, 3 × DMF), 2,715 (s, 9H, 3 × DMF). EA de la muestra tal como se sintetiza: Calcd. para Zr₆C_{127,5}H₂₀₉O₈₅N₁₈ = [Zr₆O₄(OH)₄(C₁₂H₆O₆)₆](C₃H₇NO)₁₈(HCOOH)_{1,5}(H₂O)₂₀: C, 39,25; H 5,40; N, 6,46%. Encontrado: C, 38,73 H, 5,02; N, 6,65%. ATR-FTIR (4000-400 cm⁻¹): 3139 (br), 2931 (w), 2874 (w), 1652 (s), 1581 (m), 1485 (m), 1417 (s), 1386 (m), 1334 (m), 1334 (m), 1285 (m), 1190 (m), 1095 (m), 1061 (m), 1016 (w), 896 (w), 866 (vw), 782 (s), 660 (s), 632 (s), 595 (s), 575 (w), 517 (w), 469 (s).

El MOF-805 tal como se sintetiza se enjuagó tres veces al día con 5 ml de DMF durante tres días, y se sumergió en 5 ml de metanol anhidro durante tres días, tiempo durante el cual el disolvente se intercambió tres veces al día. El material intercambiado se evacuó a 120°C durante 24 horas para producir una muestra activada. EA de la muestra activada: Calcd. para Zr₆C₇₂H₅₀O₄₉ = [Zr₆O₄(OH)₄(C₁₂H₆O₆)₆](H₂O)₅: C, 38,49; H, 2,24%. Encontrado: C, 38,36; H, 1,74%. ATR-FTIR (4000-400 cm⁻¹): 3153 (br), 1656 (w), 1582 (m), 1486 (m), 1420 (s), 1332 (w), 1285 (m), 1191 (m), 1101 (vw), 1025 (vw), 898 (w), 780 (s), 668 (s), 636 (m), 583 (w), 520 (w), 467 (s).

Zr₆O₄(OH)₄(BPDC-(OH)₂)₆, MOF-806, El ácido 3,3'-dihidroxi-bifenil-4,4'-dicarboxílico (H₂BPDC-(OH)₂) (0,014 g, 0,050 mmoles) y ZrOCl₂·8H₂O (0,032 g, 0,10 mmoles) en una mezcla disolvente de DMF/ácido fórmico (10 ml/2 ml) se colocaron en un vial de vidrio con tapa de rosca de 20 ml, que se calentó a 120°C durante dos días. Se recogieron cristales incoloros octaédricos y se lavaron tres veces con 3 ml de DMF de nueva aportación [Rendimiento: 0,012 g, 62% basado en H₂BPDC-(OH)₂]. RMN H¹ de la solución digerida de una muestra sintetizada (400 MHz, DMSO-d₆, ppm): 8,108 (s, 1,25H, 1,25 × HCOOH), 7,926 (s, 3H, 3 × DMF), 7,877-7,855 (m, 2H, 1 × BPDC-(OH)₂), 7,274-7,252 (m, 4H, 1 × BPDC-(OH)₂), 2,874 (s, 9H, 3 × DMF), 2,716 (s, 9H, 3 × DMF). EA de la muestra tal como se sintetiza: Calcd. para Zr₆C_{145,5}H₂₂₉O₉₅N₁₈ = [Zr₆O₄(OH)₄(C₁₄H₈O₆)₆](C₃H₇NO)₁₈(HCOOH)_{7,5}(H₂O)₁₈: C, 40,66; H 5,37; N, 5,87%. Encontrado: C, 36,28 H, 4,83; N, 5,83%. ATR-FTIR (4000-400 cm⁻¹): 3226 (br), 2927 (vw), 2873 (vw), 1651 (m), 1604 (m), 1569 (m), 1434 (m), 1374 (s), 1314 (m), 1232 (w), 1165 (w), 1097 (m), 1062 (m), 1035 (w), 974 (w), 876 (m), 849 (vw), 785 (m), 762 (w), 707 (w), 647 (s), 614 (m), 570 (w), 478 (m), 434 (m).

El MOF-806 tal como se sintetiza se enjuagó tres veces al día con 5 ml de DMF durante tres días, y se sumergió en 5 ml de acetona anhidra durante tres días, tiempo durante el cual se reemplazó la acetona tres veces al día. El material intercambiado por acetona se activó después de un protocolo de activación con CO₂ supercrítico y se evacuó a 120°C durante 24 horas para producir la muestra activada. EA de la muestra activada: Calcd. para Zr₆C₈₄H₇₂O₅₄ = [Zr₆O₄(OH)₄(C₁₄H₈O₆)₆](H₂O)₁₀: C, 40,48; H, 2,91%. Encontrado: C, 39,80; H, 2,34%. ATR-FTIR (4000-400 cm⁻¹): 3294 (br), 1632 (m), 1576 (s), 1507 (vw), 1487 (w), 1438 (s), 1375 (s), 1321 (w), 1224 (m), 1192 (w), 1164 (w), 1035 (w), 963 (w), 873 (m), 846 (w), 783 (s), 691 (m), 663 (s), 559 (w), 455 (s), 450 (s).

Zr₆O₄(OH)₄(BTC)₂(HCOO)₆, MOF-808, El ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico (H₃BTC) (0,11 g, 0,50 mmoles) y ZrOCl₂·8H₂O (0,16 g, 0,50 mmoles) en una mezcla disolvente de DMF/ácido fórmico (20 mL/20 mL) se colocaron en un recipiente de vidrio con tapa de rosca de 60 mL, que se calentó a 100°C durante siete días. Se recogieron cristales octaédricos y se lavaron tres veces con 10 ml de DMF de nueva aportación (Rendimiento: 0,098 g, 70% basado en Zr). RMN H¹ de la solución digerida de una muestra sintetizada (400 MHz, DMSO-d₆, ppm): 8,630 (s, 3H, 1 × BTC), 8,114 (s, 2H, 2 × HCOOH), 7,928 (s, 5H, 5 × DMF), 2,874 (s, 15H, 5 × DMF), 2,716 (s, 15H, 5 × DMF). EA de la muestra tal como se sintetiza: Calcd. para Zr₆C₅₂H₉₄O₄₃N₁₀ = [Zr₆O₄(OH)₄(C₉H₃O₆)₂(HCOO)₄](C₃H₇NO)₁₀(H₂O)₅: C, 29,82; H 4,52; N, 6,69%; Encontrado: C, 29,74; H 5,13; N, 6,69%. ATR-FTIR (4000-400 cm⁻¹): 3381 (br), 2930 (vw), 2861 (vw), 1651 (m), 1614 (m), 1573 (m), 1497 (w), 1437 (m), 1372 (s), 1252 (m), 1099 (m), 1061 (w), 940 (w), 864 (w), 802 (w), 783 (w), 756 (m), 717 (w), 702 (w), 646 (s), 569 (w), 501 (w), 477 (m), 445 (s).

El MOF-808 tal como se sintetiza se enjuagó tres veces al día con DMF durante tres días, y se sumergió en 10 ml de acetona anhidra durante tres días, tiempo durante el cual la acetona se reemplazó tres veces al día. El material intercambiado por acetona se aplicó a continuación con protocolo de activación con CO₂ supercrítico y se evacuó a 150°C durante 24 horas para producir la muestra activada. EA de la muestra activada: Calcd. para Zr₆C_{25,5}H_{21,5}O_{33,5}N_{0,5} = [Zr₆O₄(OH)₄(C₉H₃O₆)₂(HCOO)₆](C₃H₇NO)_{0,5}(H₂O): C, 21,59; H, 1,53, N, 0,49%. Encontrado: C, 21,46; H 1,46; N, 0,77%. ATR-FTIR (4000-400 cm⁻¹): 2867 (br), 1603 (m), 1583 (m), 1447 (m), 1379 (s), 1110 (w), 944 (w), 758 (w), 740 (w), 703 (m), 657 (s), 572 (w), 500 (m), 451 (s).

Zr₆O₄(OH)₄(MTB)₃(H₂O)₂, MOF-812, El ácido metanotetrabenzoico (H₄MTB) (0,048 g, 0,1 mmoles) y ZrOCl₂·8H₂O (0,064 g, 0,2 mmoles) se disolvieron en una mezcla disolvente de DMF/ácido fórmico (10 ml/6 ml) en un vial de vidrio con tapa de rosca de 20 ml, que se calentó a 130°C durante un día.

Zr₆O₄(OH)₄(MTB)₂(HCOO)₄(H₂O)₄, MOF-841, El H₄MTB (0,12 g, 0,25 mmoles) y ZrOCl₂·8H₂O (0,32 g, 1,0 mmoles) en una mezcla disolvente de DMF/ácido fórmico (40 ml/25 ml) se colocaron en un recipiente de vidrio con tapa de rosca de 125 ml, que se calentó a 130°C durante dos días. Las aguas madre de la mezcla de reacción se separaron y se calentaron adicionalmente a 130°C durante otros dos días. Se recogieron cristales de bloques incoloros y se lavaron tres veces con 5 ml de DMF de nueva aportación (Rendimiento: 0,13 g, 55% basado en H₄MTB). RMN H¹ de la solución digerida de una muestra sintetizada (400 MHz, DMSO-d₆, ppm): 8,111 (s, 2H, 2 × HCOOH), 7,929 (s, 5H, 5 × DMF), 7,883 (d, J = 4,4 Hz, 8H, 1 × MTB), 7,335 (d, J = 4,4 Hz, 8H, 1 × MTB), 2,875 (5s, 15H, 5 × DMF), 2,717 (s, 15H, 5 × DMF). EA de la muestra tal como se sintetiza: Calcd. para Zr₆C₉₂H₁₃₄O₅₄N₁₀ = [Zr₆O₄(OH)₄(C₂₉H₁₆O₈)₂(HCOO)₄(H₂O)₄](C₃H₇NO)₁₀(H₂O)₈: C, 39,58; H 4,84; N, 5,02%; Encontrado: C, 39,11; H 4,91; N, 5,09%. ATR-FTIR (4000-400 cm⁻¹): 3382 (br), 2930 (vw), 2860 (vw), 1652 (m), 1602 (m), 1583 (m), 1564 (m), 1541 (m), 1407 (s), 1253 (m), 1191 (m), 1151 (w), 1096 (w), 1061 (w), 1017 (w), 860 (w), 837 (w), 772 (m), 743 (w), 719 (w), 695 (w), 646 (s), 523 (m), 454 (s).

El MOF-841 sintetizado como se enjuagó tres veces al día con 10 ml de DMF durante tres días y se sumergió en 10 ml de acetona anhidra durante tres días, tiempo durante el cual la acetona se reemplazó tres veces al día. El material intercambiado por acetona se activó experimentando primero un protocolo de activación con CO₂ supercrítico y a continuación se evacuó a 120°C durante 24 horas. EA de la muestra activada: Calcd. para Zr₆C₆₂H₄₈O₃₆ = [Zr₆O₄(OH)₄(C₂₉H₁₆O₈)₂(HCOO)₄(H₂O)₄]: C, 38,86; H, 2,52%; Encontrado: C, 39,15; H, 2,16%. ATR-FTIR (4000-400 cm⁻¹): 2858 (vw), 1596 (m), 1559 (m), 1407 (s), 1380 (m), 1366 (m), 1336 (m), 1194 (w), 1152 (w), 1019 (w), 839 (w), 771 (m), 751 (m), 719 (m), 664 (m), 570 (w), 525 (m), 457 (s).

Difracción de rayos X de polvo (PXRD) de MOF-777: Los datos de difracción de rayos X de un solo cristal para el MOF-777 se obtuvieron a 100 K utilizando un difractorómetro Bruker Platinum 200 con radiación de sincrotrón ($\lambda = 0,774900 \text{ \AA}$) en Beamline 11.3.1 en la Fuente de Luz Avanzada (ALS), Lawrence Berkeley National Laboratory. Los datos de difracción de rayos X de polvo se obtuvieron utilizando el difractorómetro Rigaku D/MAX-RB (12KW) a 40 kV, 100 mA para la radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Para la medición de XRD de cristal único, se utilizó un tamaño de $100 \mu\text{m}$ de MOF-777 y para la medición de PXRD, obtenida como cristal único tal como se sintetiza se lavó con disolvente DMF y se trituró para las preparaciones de muestras.

isotermas de N_2 para el área de superficie de MOF-777: Las isotermas de adsorción de gas a baja presión se realizaron volumétricamente. La isoterma de N_2 de MOF-777 se midió utilizando un Quadrasorp (Quantachrome Instruments). Se utilizó un baño de muestra de nitrógeno líquido (77 K) para las mediciones de N_2 . El gas N_2 era de grado UHP. Para la medición de las áreas de superficie, se aplicó el método BET utilizando las ramas de adsorción de las isotermas de N_2 suponiendo un área de sección transversal de N_2 de $16,2 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$. Para el procedimiento de activación de MOF-777, los cristales obtenidos se lavaron con DMF durante 3 días 9 veces y el disolvente DMF se intercambiaba por metanol en los viales de 20 ml durante 3 días cambiando el disolvente de metanol 9 veces. Después de secar los cristales a vacío ($0,000039 \text{ atm}$) durante 12 horas, a temperatura ambiente. Finalmente, se transfirieron 98 mg de los cristales al tubo de vidrio y se llevaron a cabo mediciones de la isoterma de N_2 . Para el cálculo del área de superficie, el coeficiente de correlación fue de 0,99997 y el valor C de BET fue 2350.

Unidad de construcción secundaria (SBU) de MOF-777: Se disponen seis átomos de Zr en forma de octaedro y cuatro átomos de oxígeno se coordinan en cuatro caras del octaedro en disposición tetraédrica y cuatro moléculas de hidroxilo se coordinan en las otras cuatro caras del octaedro, lo que da como resultado un cúmulo de $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$. Los seis bordes de los 12 bordes del octaedro se coordinan con el anión carboxilato (COO^-) del conector BTB en disposición hexagonal, lo que da como resultado $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{COO})_6]^{6+}$. El resto de las cargas 6^+ se cubre con cuatro HCOO^- y dos moléculas de OH^- , lo que da como resultado $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{HCOO})_4(\text{OH})_2(\text{COO})_6$. Finalmente añadiendo cuatro moléculas de H_2O , se obtuvo la topología general de la SBU, $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{HCOO})_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{COO})_6$ (p. ej., véanse la **FIG. 7** y la **FIG. 12**). La forma hexagonal de la unidad de construcción fue completamente inesperada ya que no se ha informado previamente de una estructura similar para los MOF basados en Zr. Por ejemplo, las SBU de Zr referidas basadas en el cúmulo de oxi/hidroxilo de Zr son cubooctaédrica con coordinación 12 y cúbica con coordinación 8 para UiO-66 y MOF-545, respectivamente. Teniendo en cuenta que las SBU en forma de cubooctaedro, cubo y hexágono se basan en un grupo oxi/hidroxilo de Zr similar, los resultados presentados en la presente memoria demuestran que los grupos de Zr pueden generar diversas SBU con diferente conectividad y geometría. Al eliminar los cuatro aniones carboxilato de la SBU cubooctaédrica de UiO-66, se puede obtener la forma de SBU cúbica de MOF-545; y al eliminar los seis aniones carboxilato de la SBU de UiO-66, se puede obtener la SBU hexagonal de MOF-777 (p. ej., véase la **FIG. 8A-C**). Se ha propuesto que la flexibilidad del cúmulo de oxi/hidroxilo de Zr se basa en la geometría simétrica y el número de posibles sitios de coordinación, doce. Puesto que los doce bordes del octaedro del cúmulo de Zr son sitios de coordinación de alta simetría que permiten que los aniones carboxilato se coordinen con los bordes con geometrías adecuadas, son posibles las topologías cubooctaédrica, cúbica y hexagonal. Dado que no se ha informado sobre unidades de construcción inorgánicas y orgánicas de forma hexagonal en ningún armazón MOF, la SBU hexagonal de MOF-777 es muy singular. Adicionalmente, las combinaciones con esta unidad de construcción hexagonal para sintetizar MOF generarían diversidad estructural adicional.

Estructura 3D de MOF-777 basada en una estructura en capas 2D apilada. La estructura de MOF-777 se obtuvo a partir del análisis XRD monocristalino. El MOF-777 tiene una estructura 3D de tipo **tfz-d**. El sistema cristalino es ortorrómbico y el grupo espacial es Cmc₂m. Los parámetros de las celdas unitarias son $a = 34,86 \text{ \AA}$, $b = 20,13 \text{ \AA}$, $c = 16,77 \text{ \AA}$ y se obtuvo un diámetro de poro de $4,986 \text{ \AA}$ a partir del cálculo (p. ej., véanse la **FIG. 9** y la **FIG. 10**). La estructura 3D de MOF-777 se compone de capas 2D apiladas (p. ej., véase la **FIG. 11**). Las capas 2D están compuestas por SBU de Zr hexagonales y conectores BTB triangulares que tienen una estructura 2D de tipo **kgd-a** (p. ej., véase la **FIG. 12**). El apilamiento de estas capas se produce a través del eje z. La estructura 3D de tipo **tfz-d** de MOF-777 se forma conectando las capas a través del eje z con moléculas de formiato, que se unen a los sitios de coordinación vacantes en las SBU de Zr (p. ej., véase la **FIG. 13A-C**). Como se puede observar en las imágenes SEM de MOF-777, las estructuras en capas son discernibles (p. ej., véase la **FIG. 16**). Cuando se obtuvieron los datos de XRD de cristal único, se descubrió que las SBU de MOF-777 estaban desordenadas con dos orientaciones diferentes. Las SBU se rotaron 180° entre sí SBU (p. ej., véase la **FIG. 18**). Para rectificar este problema, las SBU se colocaron de manera que fueran adyacentes al otro tipo de SBU en la capa. A partir de lo cual, se generó la estructura ordenada de MOF-777. Sobre la base de esta estructura, se simuló el patrón PXRD de MOF-777 y se comparó con el patrón PXRD experimental de MOF-777 para confirmar que la estructura era equivalente. Se demostró que el patrón PXRD de la estructura simulada es equivalente al patrón PXRD experimental para el MOF-777 (p. ej., véase la **FIG. 19**).

Crecimiento de cristales y morfología de cristales individuales de MOF-777, Las imágenes de cristales individuales de MOF-777 se obtuvieron utilizando un microscopio óptico. Los cristales tenían un tamaño de $\sim 100 \mu\text{m}$ y tenían un espesor de $10 \mu\text{m}$. Se encontró que los cristales eran homogéneos con morfología de placa hexagonal

(p. ej., véase la **FIG. 17A-B**). Con el fin de obtener cristales que tuvieran un grosor suficiente para los estudios de PXRD, se tuvo que ajustar la cantidad de ácido fórmico. Al añadir cantidades crecientes de ácido fórmico, la intensidad y la nitidez de los picos relacionados con el apilamiento de las capas aumentaron junto con el grosor (hasta $\sim 10 \mu\text{m}$) de los cristales individuales (p. ej., véase la **Fig. 14C-E**). Los resultados indican que el grosor de los cristales se puede controlar variando la cantidad de moléculas de formiato. Puesto que las capas están conectadas por moléculas de formiato, los resultados son comprensibles.

Una de las características distintivas de MOF-777 en comparación con otros MOF de Zr es la estructura en capas de MOF-777. Si bien otros MOF de Zr tienen estructuras 3D rígidas, la estructura 3D de MOF-777 resulta de interacciones de apilamiento entre morfologías de placas hexagonales que tienen topologías 2D. Por lo tanto, la exclusiva morfología de la placa hexagonal de las SBU de MOF-777, combinada con un grosor controlable y una alta estabilidad, indica que MOF-777 se puede utilizar como una película delgada. Se han realizado relativamente pocos estudios con películas de MOF y se han limitado a las siguientes: MOF-5, MOF-199 (HKUST-1), $[\text{Zr}_2\text{bdc}_2(\text{dabco})]$ (dabco = 1,4-diazabicyclo [2,2,2] octano), $[\text{Mn}(\text{HCOO})]$, MIL-53 (Fe) y MIL-88B. El MOF-777 tiene varias ventajas sobre los MOF mencionados anteriormente. Al tener el MOF-777 una morfología en forma de placa, el MOF-777 es mucho más propicio para el crecimiento y la cobertura de la superficie del sustrato. El MOF-777 es muy estable, mientras que los MOF mencionados anteriormente, excepto MOF-199 (HKUST-1), son conocidos por ser relativamente inestables. La estabilidad de MOF-777, por lo tanto, proporciona una ventaja práctica adicional para crear un material de película delgada. Se creó un material de película delgada a escala de 1 cm^2 que comprendía MOF-777 sobre la superficie de un sustrato de vidrio.

Caracterización del área de superficie de MOF-777. Se utilizaron cristales de MOF-777 activados para determinar las isotermas de N_2 . El área de superficie BET de la muestra activada fue de $974 \text{ m}^2/\text{g}$ y la superficie de Langmuir fue de $1096 \text{ m}^2/\text{g}$. Esos dos valores son bastante más bajos que el área de superficie accesible al disolvente calculada ($2330 \text{ m}^2/\text{g}$) utilizando un programa de estudio de materiales. Los valores experimentales son más bajos que el área de superficie calculada debido a una pérdida de cristalinidad a lo largo del eje z durante la activación. Después de la activación, se obtuvo el patrón de PXRD de la muestra y este mostró que los picos relacionados con el apilamiento de las capas desaparecieron tales como (111), (311), (021), (221), (202) y (112), mientras que los otros picos tales como (200), (110), (310) y (020) se mantuvieron agudos y fuertes (p. ej., véase la **FIG. 20**) indicando que los cristales perdieron la cristalinidad a lo largo del eje z.

Plasma acoplado inductivamente (ICP) y análisis elemental (EA) de MOF-777. Se realizaron cuatro mediciones con cuatro muestras diferentes. El % en peso de cada elemento de las muestras activadas se obtuvo a partir de ICP y EA (p. ej., véase la **TABLA 1**).

TABLA 1. Valores experimentales en % en peso de MOF-777 a partir de ICP y EA.

% en peso	A partir de EA						A partir de ICP
	C	O	H	n	S	Zr + O	Zr
1	37,36	15,75	2,730	0,059	0,015	44,51	27,51
2	38,06	15,58	2,715	0,059	0,013	43,57	27,21
3	38,77	14,81	2,657	0,065	0,009	43,68	27,42
4	38,51	14,81	2,604	0,068	0,011	43,99	28,21

Todas las mediciones mostraron valores similares y se eligió la primera fila para el valor experimental. La fórmula molecular del valor experimental, $\text{Zr}_6\text{C}_{60,7}\text{O}_{40,1}\text{H}_{53,7}$ coincide razonablemente con la fórmula molecular de MOF-777, $\text{Zr}_6\text{C}_{58}\text{O}_{38}\text{H}_{48}$. Aunque las proporciones de oxígeno e hidrógeno tienen un valor experimental ligeramente mayor, esta discrepancia puede explicarse por el hecho de que el experimento tiene una o dos moléculas de agua dentro de los poros.

Prueba de la estabilidad térmica y química de MOF-777. Se realizó una prueba de estabilidad térmica mediante el uso del análisis termogravimétrico (TGA). La primera pérdida de peso significativa fue por la evaporación del disolvente de los poros, mientras que una segunda pérdida de peso significativa fue de alrededor de 550°C , lo que indica la descomposición de la estructura (p. ej., véase la **FIG. 22**). Este resultado muestra que MOF-777 es térmicamente estable hasta $\sim 550^\circ\text{C}$.

Se realizó una prueba de estabilidad química de MOF-777 contra agua. El patrón de PXRD del MOF-777 tal como se sintetiza se comparó con el patrón del PXRD de MOF-777 sumergido en agua durante 3 días (p. ej., véase la **Fig. 23**). Después de que MOF-777 se sumergió en agua durante tres días, los picos relacionados con el apilamiento de las capas desaparecieron, mientras que los otros picos permanecieron. Teniendo en cuenta que los picos (200), (110) todavía eran agudos como los de la muestra MOF-777 tal como se sintetiza las capas de MOF-777 son

químicamente estables frente al agua.

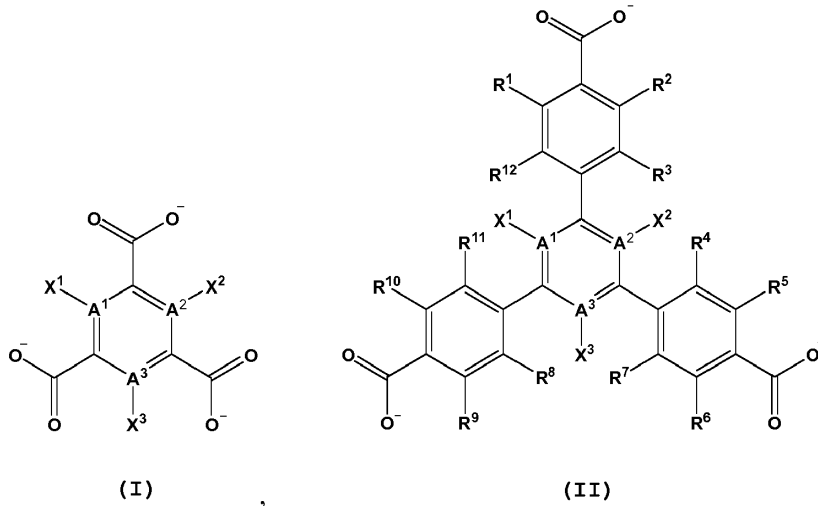
5 El MOF-777 tiene varias características interesantes. Aparte del MOF-777, no se ha hecho referencia a unidades de construcción inorgánicas y orgánicas de forma hexagonal para los MOF. Las unidades de construcción hexagonales de MOF-777 proporcionan por lo tanto nuevas geometrías para construir MOF. Adicionalmente, la estructura en capas permite que MOF-777 crezca en forma de capas delgadas. Con las propiedades térmicamente y químicamente estables de las capas de MOF-777, esta morfología de MOF-777 tiene la ventaja de ser utilizada como materiales de película delgada porosa.

10 **Caracterización de Hf-MOF-777:** Se obtuvo MOF-777 de Hf utilizando condiciones de reacción de síntesis similares a las de MOF-777 (p. ej., véase la **FIG. 24**), pero reemplazando HfCl_4 para ZrOCl_2 . La morfología de los cristales individuales de MOF-777 de Hf era un plano hexagonal, igual que el MOF-777. Adicionalmente, el patrón de PXRD de Hf-MOF-777 es comparable al de MOF-777. Basándose en estos resultados, la estructura de Hf-MOF-777 es comparable a la de MOF-777.

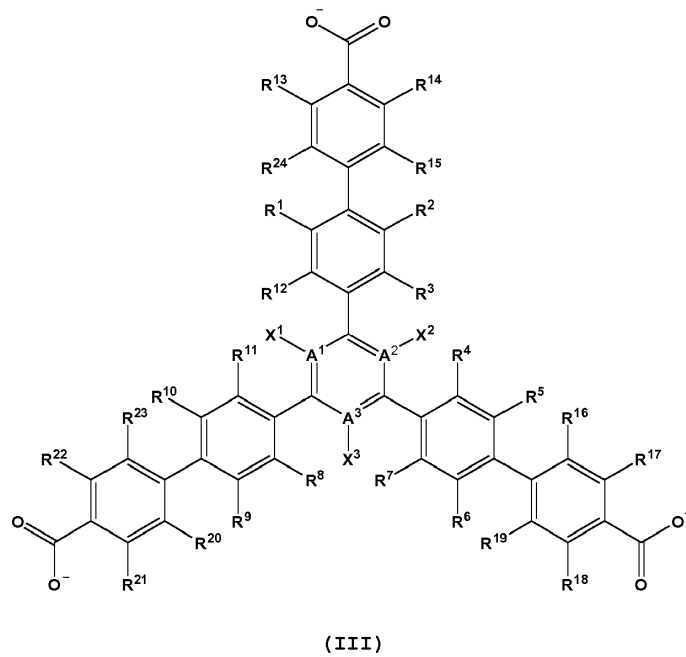
15

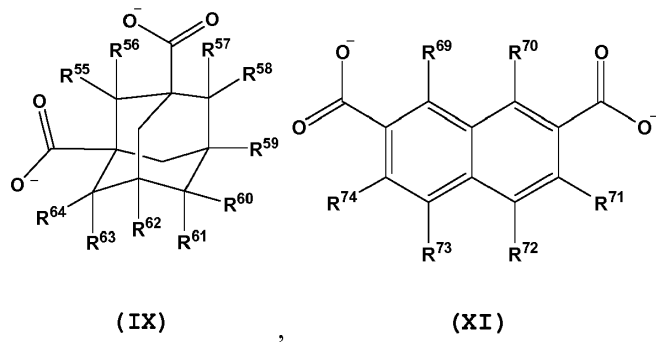
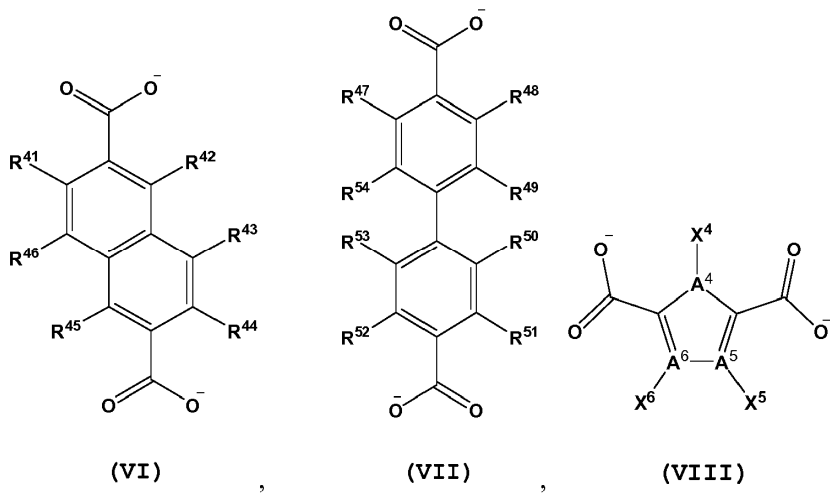
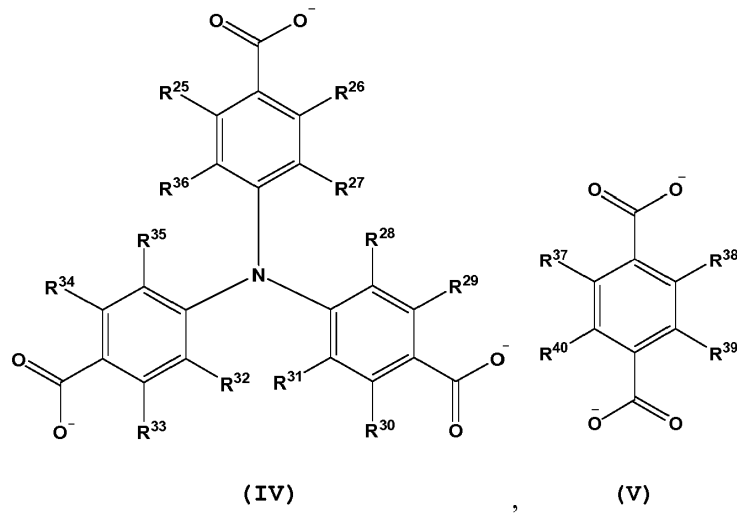
REIVINDICACIONES

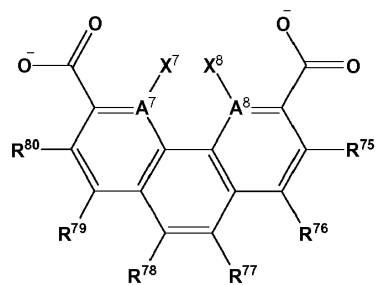
1. Un amazón organometálico (MOF) que tiene resistencia térmica, a los ácidos, y/o a los disolventes que comprende una pluralidad de unidades de unión secundaria (SBU) M-O-L conectadas, en donde M es un metal de circonio o hafnio, un ion de metal de circonio o hafnio, o un complejo que contiene metal de circonio o hafnio; O es un átomo de oxígeno de un cúmulo de conexión basado en carboxilato; y L es un ligando conector orgánico que comprende una o más estructuras de Fórmula I a IX y XI a XXII, en donde el ligando conector forma un enlace con el metal, ion metálico o complejo que contiene metal a través del cúmulo conector basado en carboxilato:



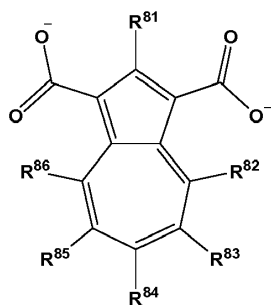
10



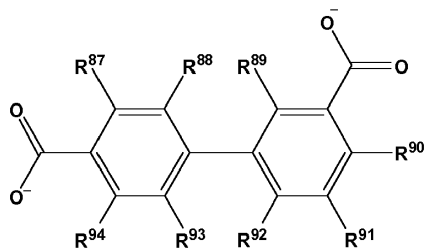




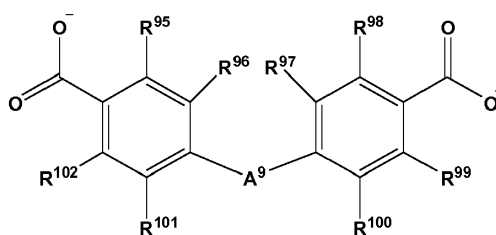
(XII)



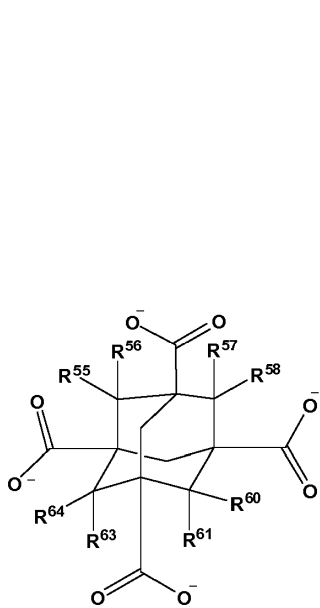
(XIII)



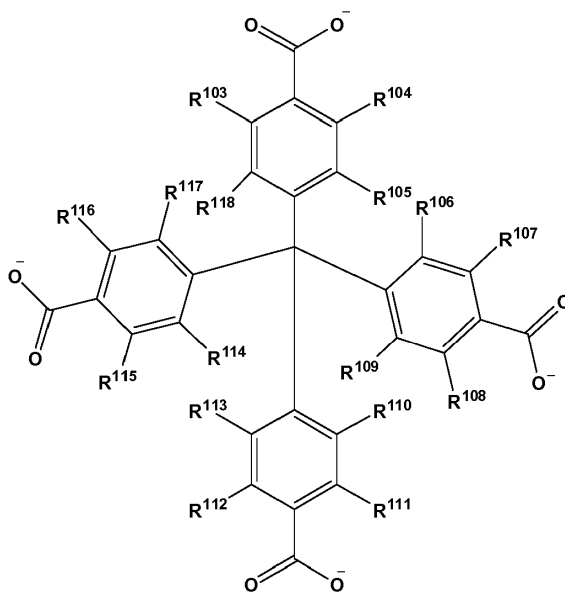
(XIV)



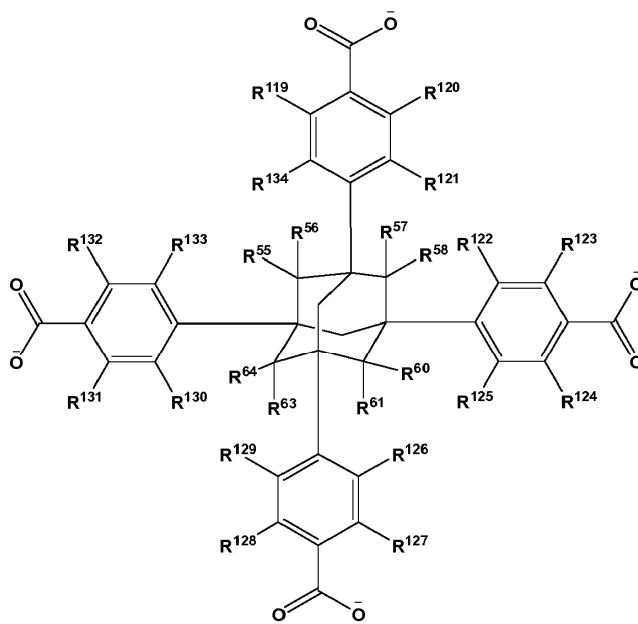
(XV)



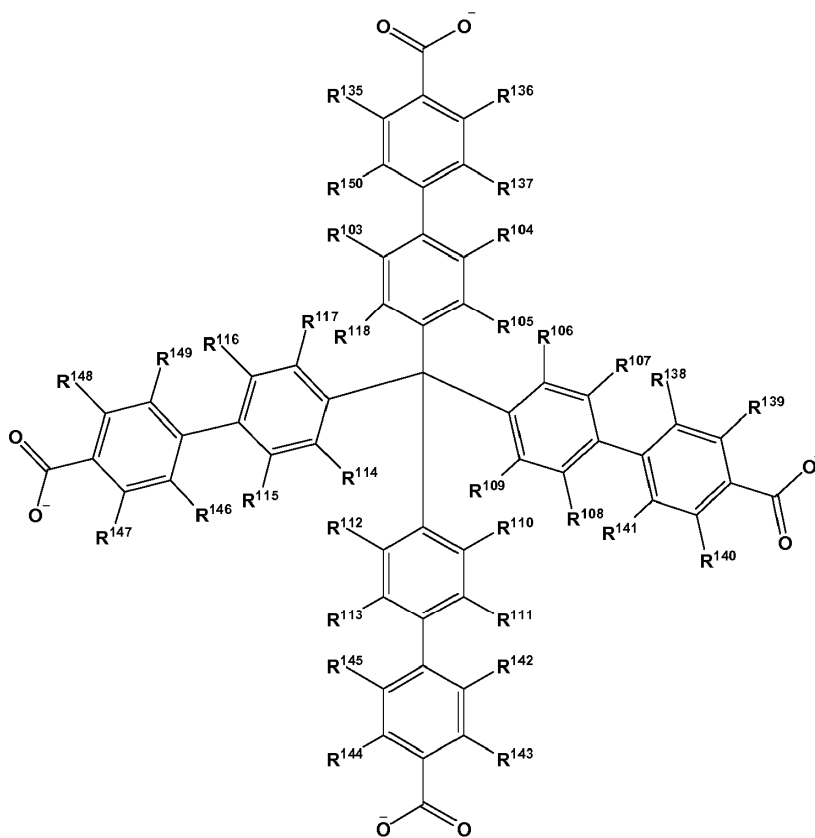
(XVI)



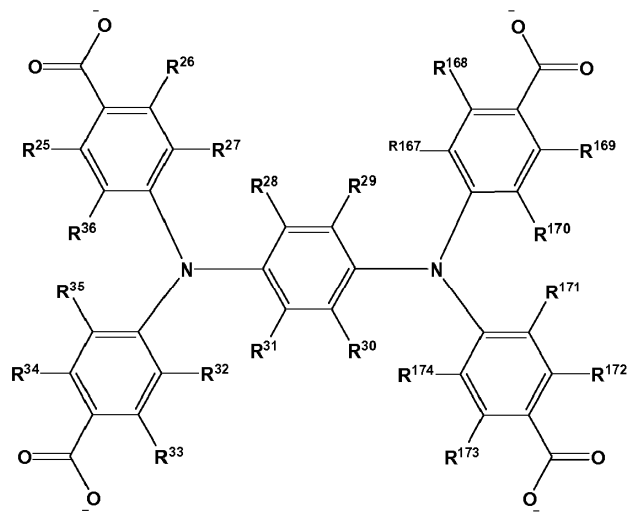
(XVII)



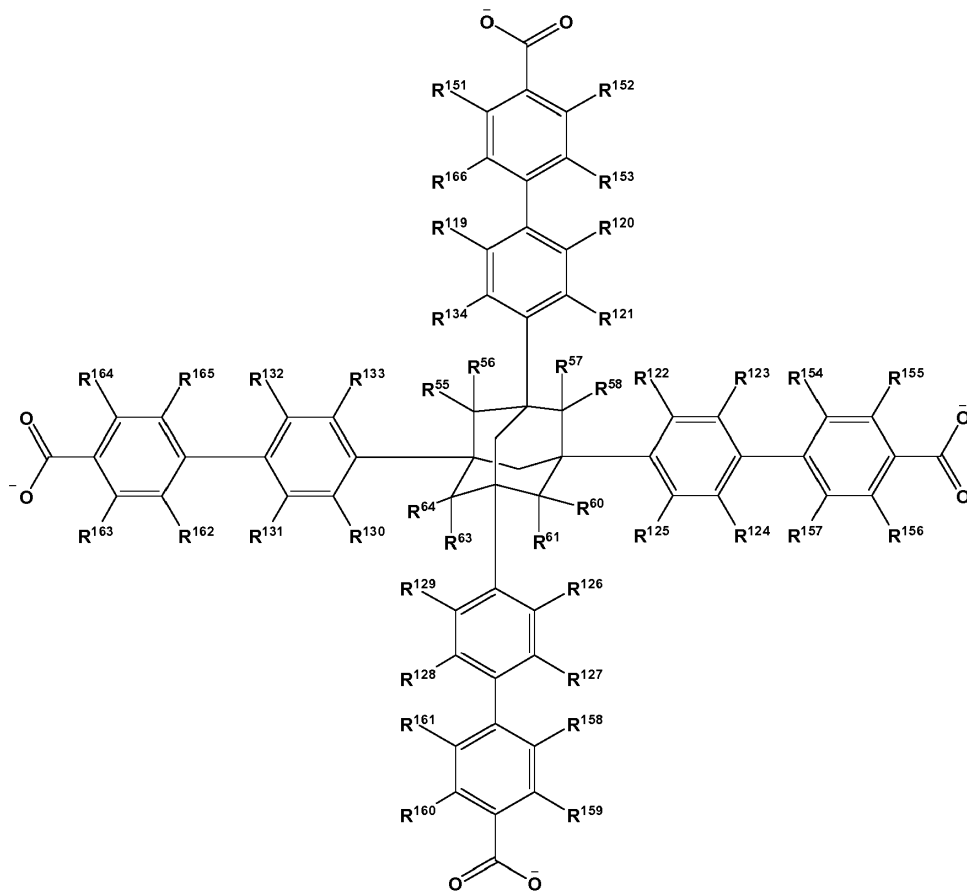
(XVIII)



(XIX)

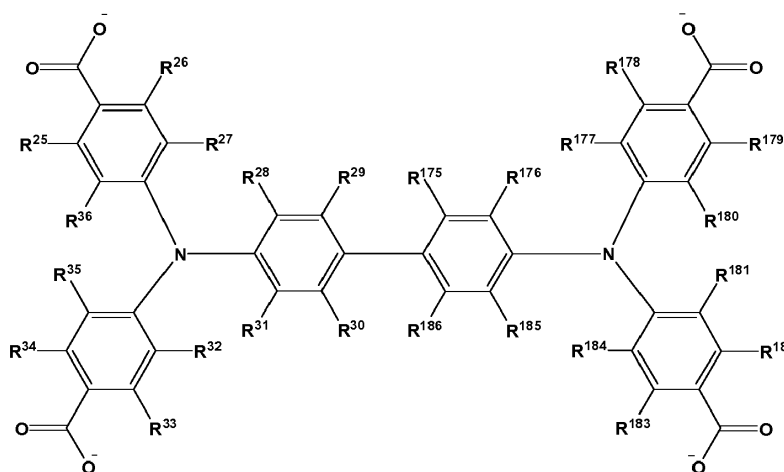


(XX)



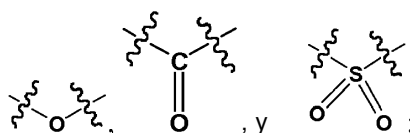
(XXI)

y



en donde,

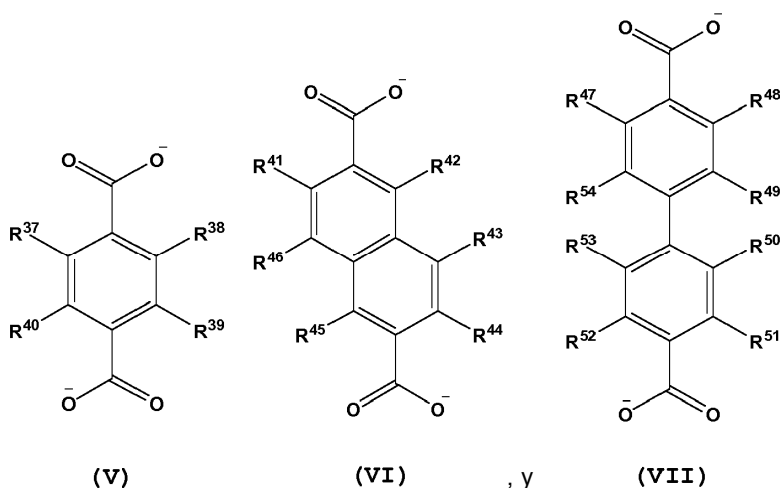
- 5 A^1 - A^8 son independientemente un C, N, O o S;
 A^9 se selecciona entre



- 10 X^1 - X^8 se seleccionan independientemente entre H, D, alquilo, alqueno, alquino, arilo, heteroalquilo, heteroalqueno, heteroalquino, cicloalquilo, cicloalqueno, heteroarilo, heterociclo, halo, hidroxilo, anhídrido, carbonilo, carboxilo, carbonato, carboxilato, aldehído, haloformilo, éster, hidropoxi, peroxi, éter, ortoéster, carboxamida, amina, imina, imida, azida, azo, cianato, isocianato, nitrato, nitrilo, isonitrilo, nitroso, nitro, nitrosooxi, piridilo, sulfhidrilo, sulfuro, disulfuro, sulfinilo, sulfo, tiocianato, carbonotioilo, fosfeno, fosfeno, fosfato, $Si(OH)_3$, $Ge(OH)_3$, $Sn(OH)_3$, $Si(SH)_4$, $Ge(SH)_4$, AsO_3H , AsO_4H , $P(SH)_3$, $As(SH)_3$, SO_3H , $Sn(SH)_4$, alquilo C_1 - C_{20} , heteroalquilo C_1 - C_{19} , alqueno C_1 - C_{19} , heteroalqueno C_1 - C_{19} , alquino C_1 - C_{19} , heteroalquino C_1 - C_{19} , cicloalquilo C_1 - C_{19} , cicloalqueno C_1 - C_{19} , arilo, sistema anular mixto, en donde uno o más grupos R adyacentes se pueden conectar entre sí para formar uno o más anillos seleccionados entre cicloalquilo, cicloalqueno, heterociclo, arilo y sistema anular mixto;
- 15 R^{37} , R^{39} , R^{48} y R^{52} son hidroxilos; y R^1 a R^{36} , R^{38} , R^{40} a R^{47} , R^{49} a R^{51} , R^{53} a R^{64} y R^{69} a R^{186} se seleccionan independientemente entre H, D, alquilo, alqueno, alquino, arilo, heteroalquilo, heteroalqueno, heteroalquino, cicloalquilo, cicloalqueno, heteroarilo, heterociclo, halo, hidroxilo, anhídrido, carbonilo, carboxilo, carbonato, carboxilato, aldehído, haloformilo, éster, hidropoxi, peroxi, éter, ortoéster, carboxamida, amina, imina, imida, azida, azo, cianato, isocianato, nitrato, nitrilo, isonitrilo, nitroso, nitro, nitrosooxi, piridilo, sulfhidrilo, sulfuro, disulfuro, sulfinilo, sulfo, tiocianato, isotiocianato, carbonotioilo, fosfeno, fosfeno, fosfato, $Si(OH)_3$, $Ge(OH)_3$, $Sn(OH)_3$, $Si(SH)_4$, $Ge(SH)_4$, AsO_3H , AsO_4H , $P(SH)_3$, $As(SH)_3$, SO_3H , $Sn(SH)_4$, alquilo C_1 - C_{20} , heteroalquilo C_1 - C_{19} , alqueno C_1 - C_{19} , heteroalqueno C_1 - C_{19} , alquino C_1 - C_{19} , heteroalquino C_1 - C_{19} , cicloalquilo C_1 - C_{19} , cicloalqueno C_1 - C_{19} , sistema anular mixto, en donde uno o más grupos R adyacentes se pueden conectar entre sí para formar uno o más anillos seleccionados entre cicloalquilo, cicloalqueno, heterociclo, arilo y sistema anular mixto; y
- 20 en donde el armazón es térmicamente estable cuando se expone a una temperatura entre $50^\circ C$ y $525^\circ C$, y/o el armazón es químicamente estable en presencia de un disolvente y/o un ácido.

2. El MOF de la reivindicación 1, en donde:

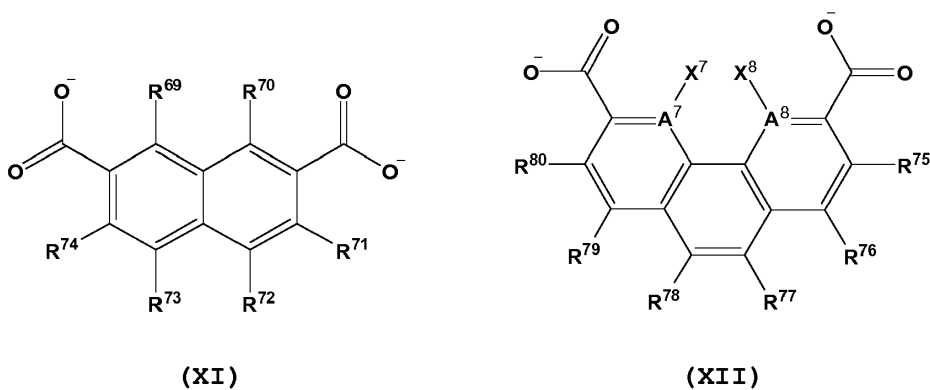
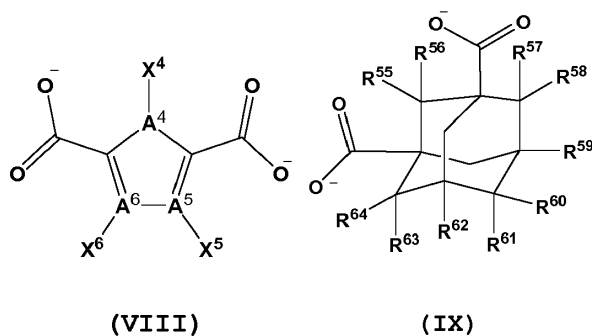
- 35 (a) L es un ligando conector orgánico diptópico lineal que comprende una o más estructuras de Fórmula V-VII en donde el ligando conector forma un enlace con el metal, ion metálico o complejo que contiene metal a través del cúmulo de conexión de carboxilato:

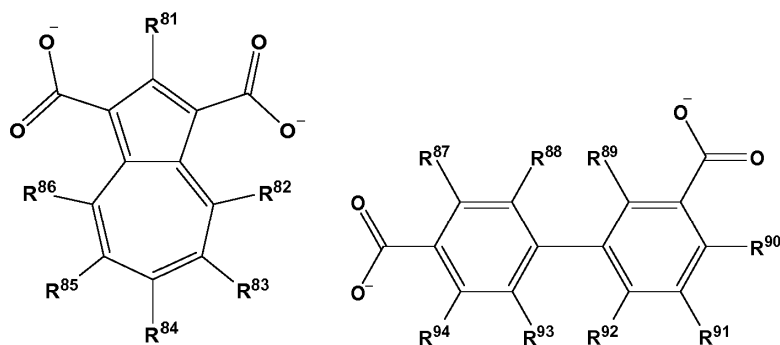


en donde,

R³⁷-R⁵⁴ se seleccionan independientemente entre H, D, alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, heteroalquilo, heteroalquenilo, heteroalquinilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, heteroarilo, heterociclo, halo, hidroxilo, anhídrido, carbonilo, carboxilo, carbonato, carboxilato, aldehído, haloformilo, éster, hidropoxi, peroxi, éter, ortoéster, carboxamida, amina, imina, imida, azida, azo, cianato, isocianato, nitrato, nitrilo, isonitrilo, nitroso, nitro, nitrosooxi, piridilo, sulfhidrilo, sulfuro, disulfuro, sulfinilo, sulfo, tiocianato, isotiocianato, carbonotioilo, fosfino, fosfona, fosfato, Si(OH)₃, Ge(OH)₃, Sn(OH)₃, Si(SH)₄, Ge(SH)₄, AsO₃H, AsO₄H, P(SH)₃, As(SH)₃, SO₃H, Sn(SH)₄, alquilo C₁-C₂₀, heteroalquilo C₁-C₁₉, alquenilo C₁-C₁₉, heteroalquenilo C₁-C₁₉, alquinilo C₁-C₁₉, heteroalquinilo C₁-C₁₉, cicloalquilo C₁-C₁₉, cicloalquenilo C₁-C₁₉, sistema anular mixto, en donde uno o más grupos R adyacentes se pueden conectar entre sí para formar uno o más anillos seleccionados entre cicloalquilo, cicloalquenilo, heterociclo, arilo y sistema anular mixto; o

(b) en donde L es un ligando conector orgánico diatómico flexionado que comprende una o más estructuras de Fórmula VIII a IX y XI a XV, en donde el ligando conector forma un enlace con el metal, ion metálico o complejo que contiene metal a través del cúmulo conector basado en carboxilato:

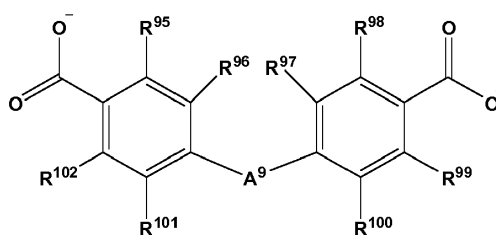




(XIII)

(XIV)

y

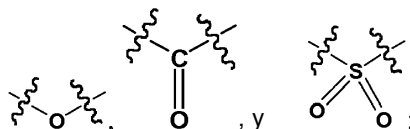


(XV)

en donde,

5

A^4 - A^8 son independientemente un C, N, O o S;
 A^9 se selecciona entre



10

X^4 - X^8 se seleccionan independientemente entre H, D, alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, heteroalquilo, heteroalquenilo, heteroalquinilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, heteroarilo, heterociclo, halo, hidroxilo, anhídrido, carbonilo, carboxilo, carbonato, carboxilato, aldehído, haloformilo, éster, hidropoxi, peroxi, éter, ortoéster, carboxamida, amina, imina, imida, azida, azo, cianato, isocianato, nitrato, nitrilo, isonitrilo, nitroso, nitro, nitrosooxi, piridilo, sulfhidrilo, sulfuro, disulfuro, sulfinilo, sulfo, tiocianato, isotiocianato, carbonotioilo, fosfino, fosfono, fosfato, $Si(OH)_3$, $Ge(OH)_3$, $Sn(OH)_3$, $Si(SH)_4$, $Ge(SH)_4$, AsO_3H , AsO_4H , $P(SH)_3$, $As(SH)_3$, SO_3H , $Sn(SH)_4$, alquilo C_1 - C_{20} , heteroalquilo C_1 - C_{19} , alquenilo C_1 - C_{19} , heteroalquenilo C_1 - C_{19} , alquinilo C_1 - C_{19} , heteroalquinilo C_1 - C_{19} , cicloalquilo C_1 - C_{19} , cicloalquenilo C_1 - C_{19} , sistema anular mixto, en donde uno o más grupos R adyacentes se pueden conectar entre sí para formar uno o más anillos sustituidos seleccionados entre cicloalquilo, cicloalquenilo, heterociclo, arilo y sistema anular mixto;

15

20

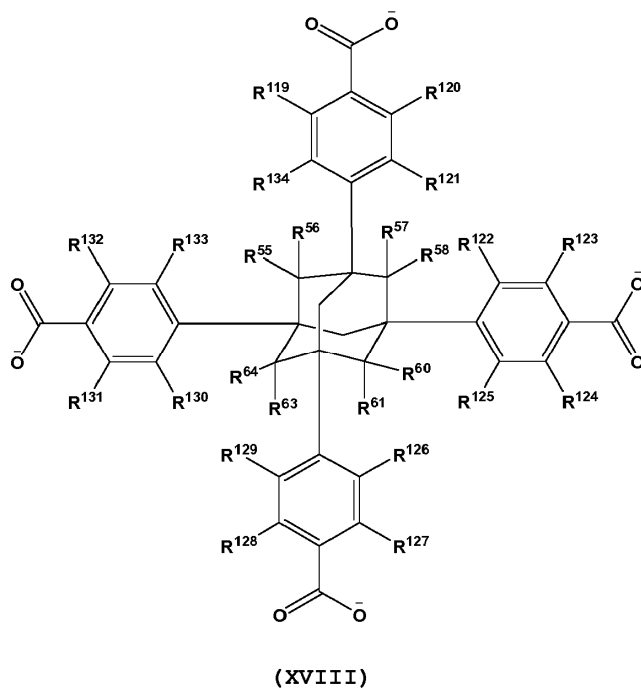
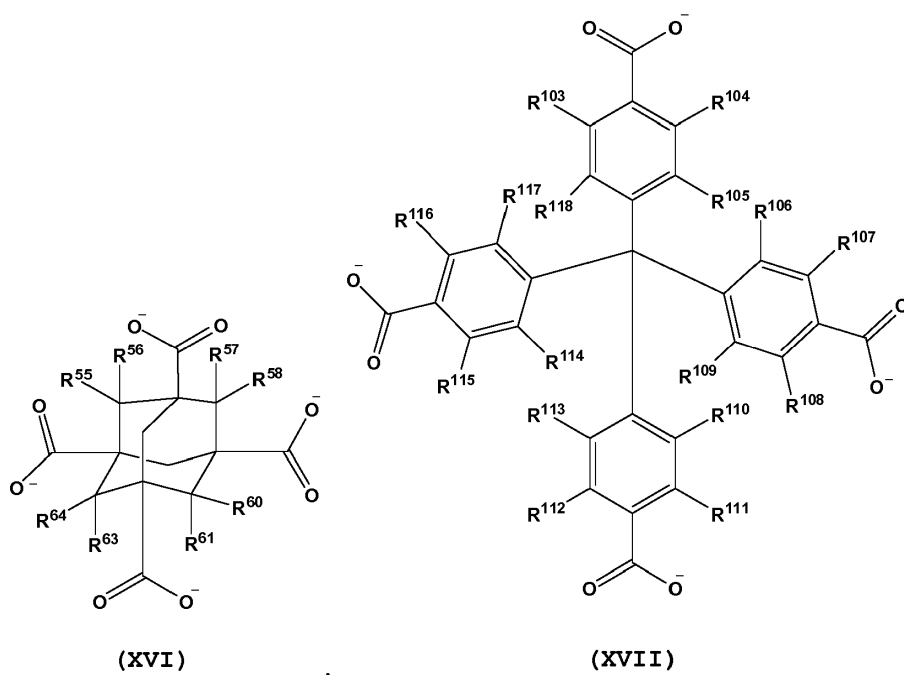
y
 R^{55} a R^{64} y R^{69} a R^{102} se seleccionan independientemente entre H, D, alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, heteroalquilo, heteroalquenilo, heteroalquinilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, heteroarilo, heterociclo, halo, hidroxilo, anhídrido, carbonilo, carboxilo, carbonato, carboxilato, aldehído, haloformilo, éster, hidropoxi, peroxi, éter, ortoéster, carboxamida, amina, imina, imida, azida, azo, cianato, isocianato, nitrato, nitrilo, isonitrilo, nitroso, nitro, nitrosooxi, piridilo, sulfhidrilo, sulfuro, disulfuro, sulfinilo, sulfo, tiocianato, isotiocianato, carbonotioilo, fosfino, fosfono, fosfato, $Si(OH)_3$, $Ge(OH)_3$, $Sn(OH)_3$, $Si(SH)_4$, $Ge(SH)_4$, AsO_3H , AsO_4H , $P(SH)_3$, $As(SH)_3$, SO_3H , $Sn(SH)_4$, alquilo C_1 - C_{20} , heteroalquilo C_1 - C_{19} , alquenilo C_1 - C_{19} , heteroalquenilo C_1 - C_{19} , alquinilo C_1 - C_{19} , heteroalquinilo C_1 - C_{19} , cicloalquilo C_1 - C_{19} , cicloalquenilo C_1 - C_{19} , sistema anular mixto, en donde uno o más grupos R adyacentes se pueden conectar entre sí para formar uno o más anillos seleccionados entre cicloalquilo, cicloalquenilo, heterociclo, arilo y sistema anular mixto;

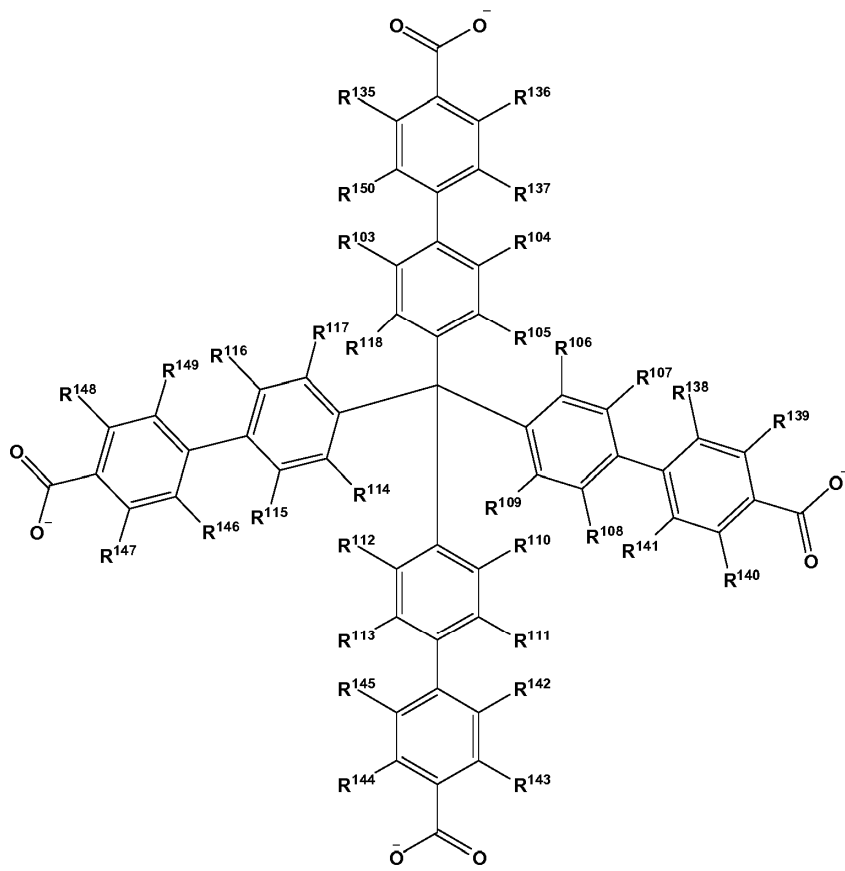
25

30

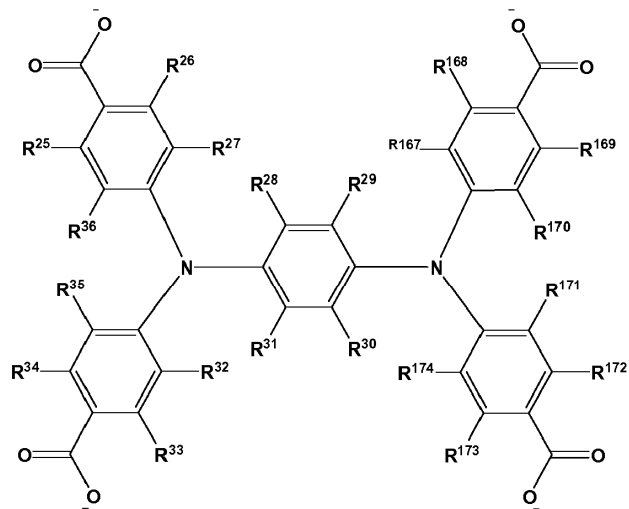
(c) en donde L es un ligando conector orgánico tetratópico que comprende una o más estructuras de Fórmula XVI-XXII, en donde el ligando conector forma un enlace con el metal, ion metálico o complejo que contiene metal a través del cúmulo de conexión de carboxilato:

35

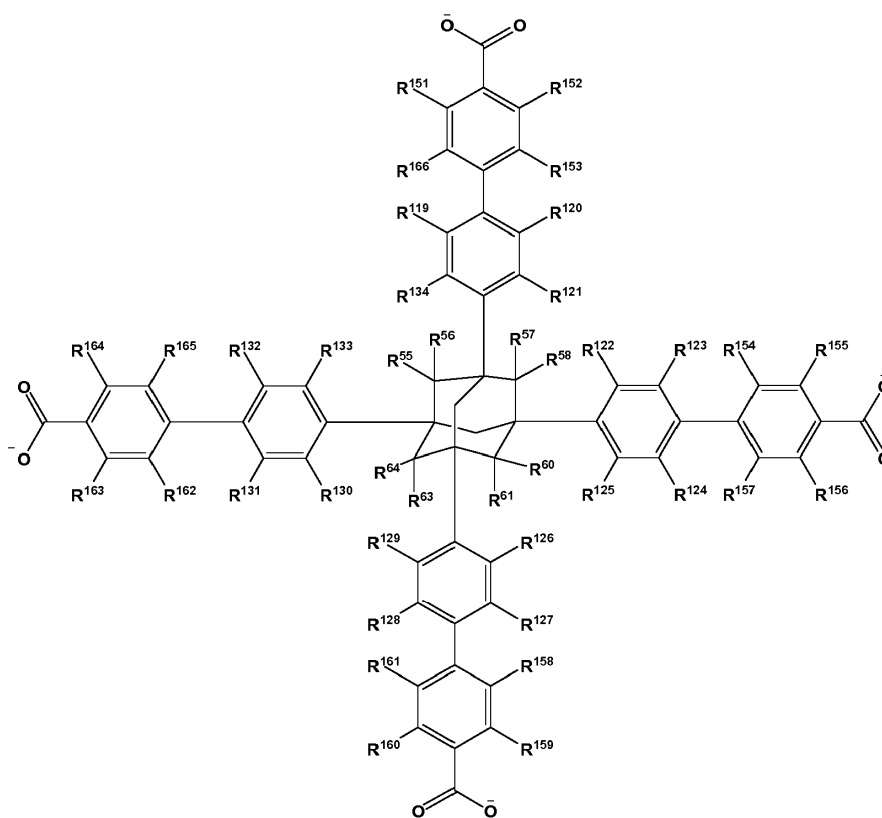




(XIX)

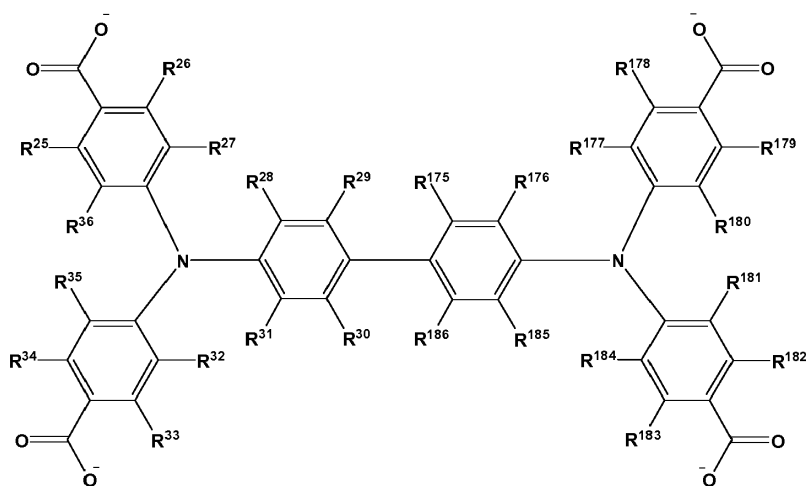


(XX)



(XXI)

y



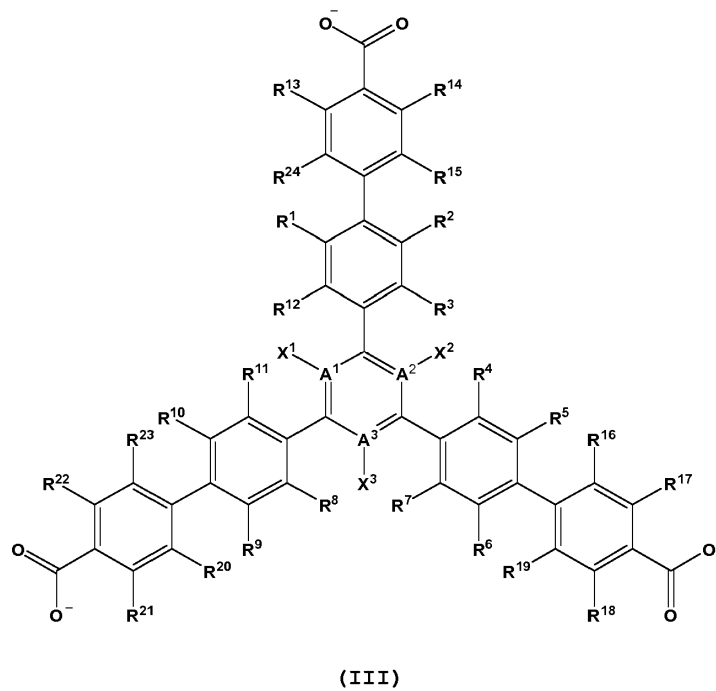
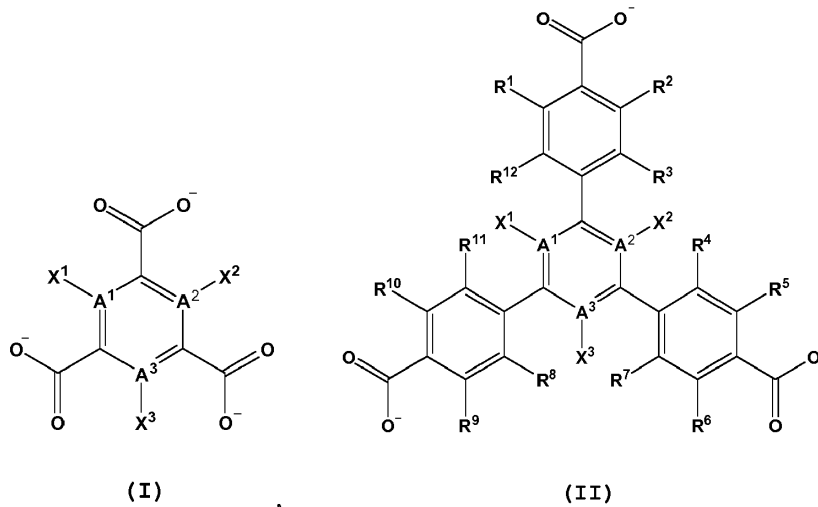
(XXII)

5 en donde,

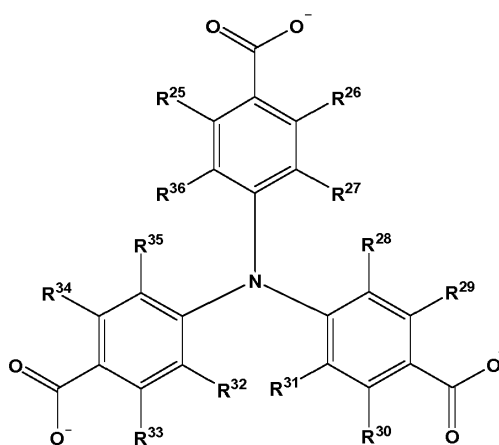
10 R^{25} - R^{36} , R^{55} - R^{58} , R^{60} , R^{61} , R^{63} , R^{64} , R^{103} - R^{186} se seleccionan independientemente entre H, D, alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, heteroalquilo, heteroalquenilo, heteroalquinilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, heteroarilo, heterociclo, halo, hidroxilo, anhídrido, carbonilo, carboxilo, carbonato, carboxilato, aldehído, haloformilo, éster, hidropoxi, peroxi, éter, ortoéster, carboxamida, amina, imina, imida, azida, azo, cianato, isocianato, nitrato, nitrilo, isonitrilo, nitroso, nitro, nitrosooxi, piridilo, sulfhidrilo, sulfuro, disulfuro, sulfinilo, sulfo, tiocianato, isotiocianato, carbonotioilo, fosfino, fosfono, fosfato, $Si(OH)_3$, $Ge(OH)_3$, $Sn(OH)_3$, $Si(SH)_4$, $Ge(SH)_4$, AsO_3H , AsO_4H , $P(SH)_3$, $As(SH)_3$, SO_3H , $Sn(SH)_4$, alquilo C_1 - C_{20} , heteroalquilo C_1 - C_{19} , alquenilo C_1 - C_{19} , heteroalquenilo C_1 - C_{19} , alquinilo C_1 - C_{19} , heteroalquinilo C_1 - C_{19} , cicloalquilo C_1 - C_{19} , cicloalquenilo C_1 - C_{19} , cicloalquinilo C_1 - C_{19} , sistema anular mixto, en donde uno o más grupos R adyacentes se pueden conectar entre sí para formar uno

15

o más anillos seleccionados entre cicloalquilo, cicloalqueno, heterociclo, arilo y sistema anular mixto; o (d) en donde L es un ligando conector orgánico tritópico que tiene una o más estructuras de Fórmula I-IV que forma un enlace con el metal, ion metálico o complejo que contiene metal a través del cúmulo conector basado en carboxilato:



y



(IV)

en donde,

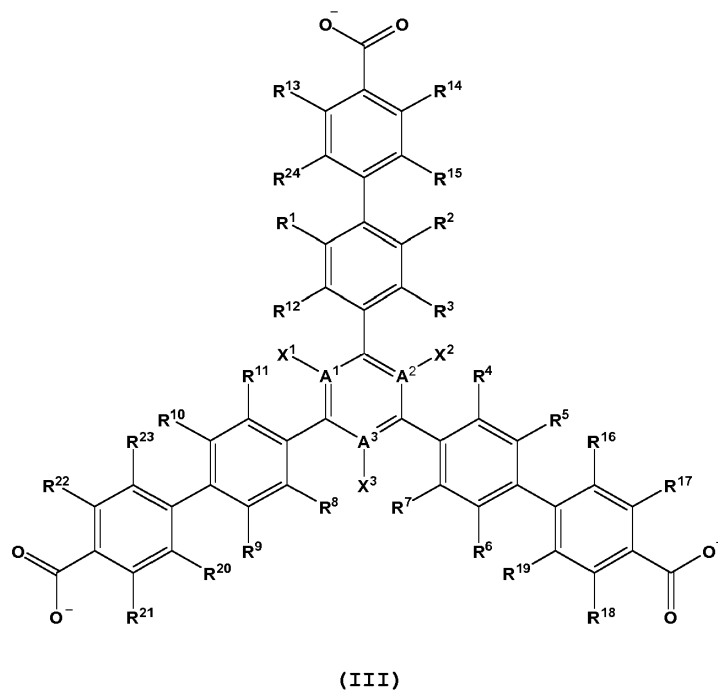
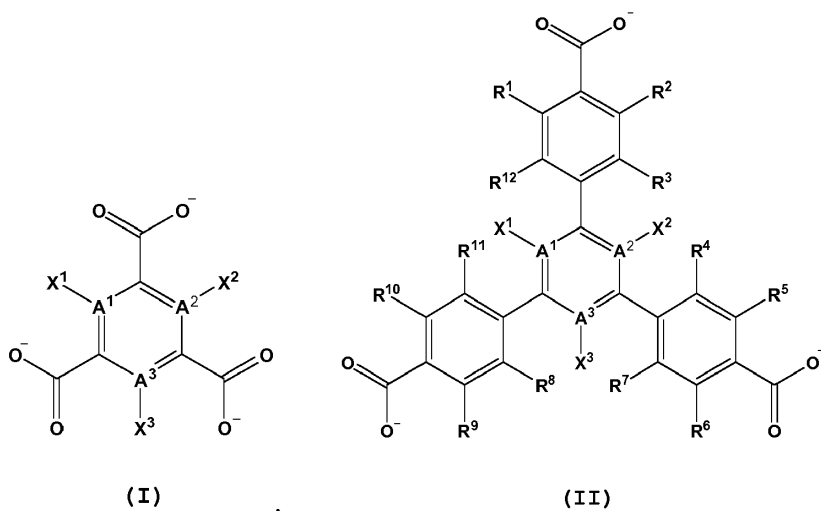
A^1 - A^3 son independientemente un C, N, O o S;

X^1 - X^3 se seleccionan independientemente entre H, D, alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, heteroalquilo, heteroalquenilo, heteroalquinilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, heteroarilo, heterociclo, halo, hidroxilo, anhídrido, carbonilo, carboxilo, carbonato, carboxilato, aldehído, haloformilo, éster, hidroperoxi, peroxi, éter, ortoéster, carboxamida, amina, imina, imida, azida, azo, cianato, isocianato, nitrato, nitrilo, isonitrilo, nitroso, nitro, nitrosooxi, piridilo, sulfhidrilo, sulfuro, disulfuro, sulfinilo, sulfo, tiocianato, isotiocianato, carbonotioilo, fosfino, fosfeno, fosfato, $Si(OH)_3$, $Ge(OH)_3$, $Sn(OH)_3$, $Si(SH)_4$, $Ge(SH)_4$, AsO_3H , AsO_4H , $P(SH)_3$, $As(SH)_3$, SO_3H , $Sn(SH)_4$, alquilo C_1 - C_{20} , heteroalquilo C_1 - C_{19} , alquenilo C_1 - C_{19} , heteroalquenilo C_1 - C_{19} , alquinilo C_1 - C_{19} , heteroalquinilo C_1 - C_{19} , cicloalquilo C_1 - C_{19} , cicloalquenilo C_1 - C_{19} , sistema anular mixto, en donde uno o más grupos R adyacentes se pueden conectar entre sí para formar uno o más anillos sustituidos seleccionados entre cicloalquilo, cicloalquenilo, heterociclo, arilo y sistema anular mixto;

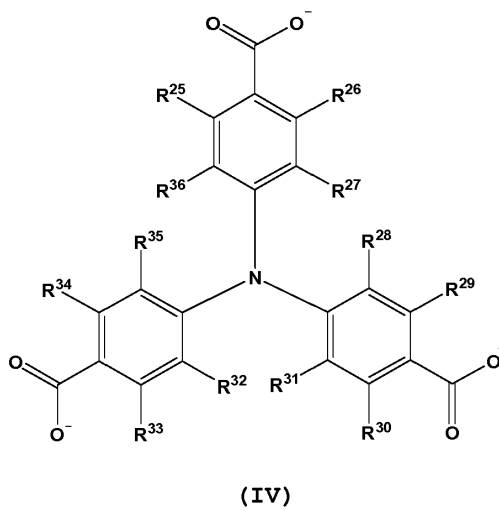
y

R^1 - R^{36} se seleccionan independientemente entre H, D, alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, heteroalquilo, heteroalquenilo, heteroalquinilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, heteroarilo, heterociclo, halo, hidroxilo, anhídrido, carbonilo, carboxilo, carbonato, carboxilato, aldehído, haloformilo, éster, hidroperoxi, peroxi, éter, ortoéster, carboxamida, amina, imina, imida, azida, azo, cianato, isocianato, nitrato, nitrilo, isonitrilo, nitroso, nitro, nitrosooxi, piridilo, sulfhidrilo, sulfuro, disulfuro, sulfinilo, sulfo, tiocianato, isotiocianato, carbonotioilo, fosfino, fosfeno, fosfato, $Si(OH)_3$, $Ge(OH)_3$, $Sn(OH)_3$, $Si(SH)_4$, $Ge(SH)_4$, AsO_3H , AsO_4H , $P(SH)_3$, $As(SH)_3$, SO_3H , $Sn(SH)_4$, alquilo C_1 - C_{20} , heteroalquilo C_1 - C_{19} , alquenilo C_1 - C_{19} , heteroalquenilo C_1 - C_{19} , alquinilo C_1 - C_{19} , heteroalquinilo C_1 - C_{19} , cicloalquilo C_1 - C_{19} , cicloalquenilo C_1 - C_{19} , sistema anular mixto, en donde uno o más grupos R adyacentes se pueden conectar entre sí para formar uno o más anillos seleccionados entre cicloalquilo, cicloalquenilo, heterociclo, arilo y sistema anular mixto; o

(e) en donde L es un ligando conector orgánico tritópico que comprende una o más estructuras de cualquiera de las Fórmulas I-IV forma un enlace con el metal, ion metálico o complejo que contiene metal a través del cúmulo conector basado en carboxilato:



y



en donde,

A¹-A³ son independientemente un C, N, O o S;

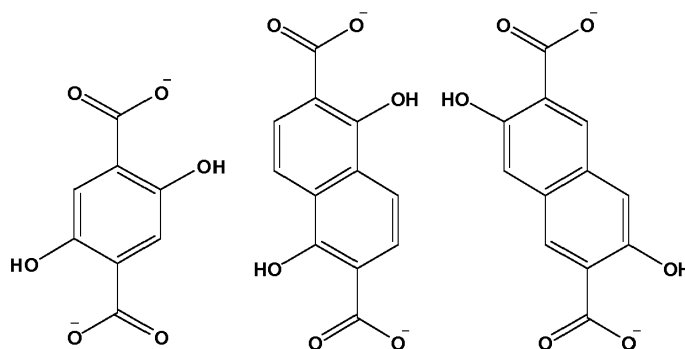
X¹-X³ se seleccionan independientemente entre H, D, alquilo, alqueno, alquino, arilo, heteroalquilo, heteroalqueno, heteroalquino, cicloalquilo, cicloalqueno, heteroarilo, heterociclo, halo, hidroxilo, anhídrido, carbonilo, carboxilo, carbonato, carboxilato, aldehído, haloformilo, éster, hidroperoxi, peroxi, éter, ortoéster, carboxamida, amina, imina, azida, azo, cianato, isocianato, nitrato, nitrilo, isonitrilo, nitroso, nitro, nitrosoxi, piridilo, sulfhidrilo, sulfuro, disulfuro, sulfinilo, sulfo, tiocianato, isotiocianato, carbonotioilo, fosfino, fosfeno, fosfato, Si(OH)₃, Ge(OH)₃, Sn(OH)₃, Si(SH)₄, Ge(SH)₄, AsO₃H, AsO₄H, P(SH)₃, As(SH)₃, SO₃H, Sn(SH)₄, alquilo C₁-C₂₀, heteroalquilo C₁-C₁₉, alqueno C₁-C₁₉, heteroalqueno C₁-C₁₉, alquino C₁-C₁₉, heteroalquino C₁-C₁₉, cicloalquilo C₁-C₁₉, cicloalqueno C₁-C₁₉, sistema anular mixto, en donde uno o más grupos R adyacentes se pueden conectar entre sí para formar uno o más anillos seleccionados entre cicloalquilo, cicloalqueno, heterociclo, arilo y sistema anular mixto; y

R¹, R³-R⁵, R⁷-R⁹, R¹¹-R¹³, R¹⁵-R¹⁷, R¹⁹-R²¹, R²³-R²⁵, R²⁷-R²⁹, R³¹-R³³, R³⁵-R³⁶ son H; y

R², R⁶, R¹⁰, R¹⁴, R¹⁸, R²², R²⁶, R³⁰ y R³⁴ se seleccionan independientemente entre amino, metilo, hidroxilo, =O, =S, halo, arilo, ariloxi, alcoxi, -O-(CH₂)_n-CH₃ y -O-(CH₂)₂-O-CH₂-CH₃, en donde n es un número entero de 2 a 5.

3. El MOF de la reivindicación 2, en donde:

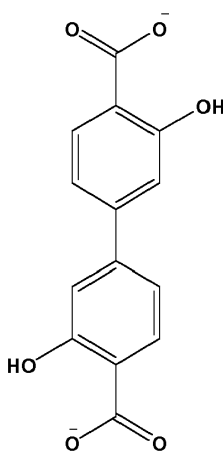
(a) L es un ligando conector orgánico diptópico lineal que comprende una o más estructuras de Fórmula V(a), VI(a), VI(b) y VII(a) forma un enlace con el metal, ion metálico o complejo que contiene metal a través del cúmulo de conexión basado en carboxilato:



V (a)

VI (a)

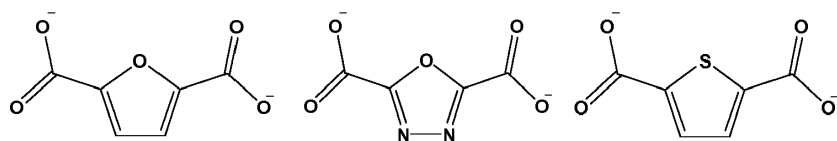
VI (b)



VII (a)

o

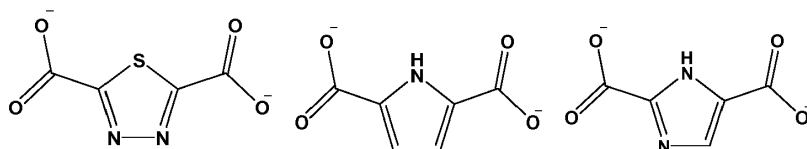
(b) en donde L es un ligando conector orgánico diptópico flexionado que comprende una o más estructuras de Fórmula VIII(a), VIII(b), VIII(c), VIII(d), VIII(e), VIII(f), VIII(g), VIII(h), IX(a), XI(a), XII(a), XIII(a), XIV(a), XV(a), XV(b) y XV(c) forma un enlace con el metal, ion metálico o complejo que contiene metal a través del cúmulo de conexión de carboxilato:



VIII (a)

VIII (b)

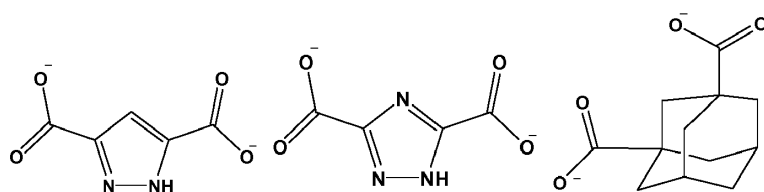
VIII (c)



VIII (d)

VIII (e)

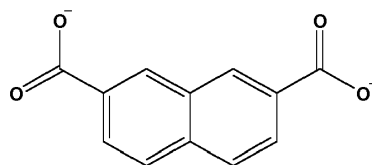
VIII (f)



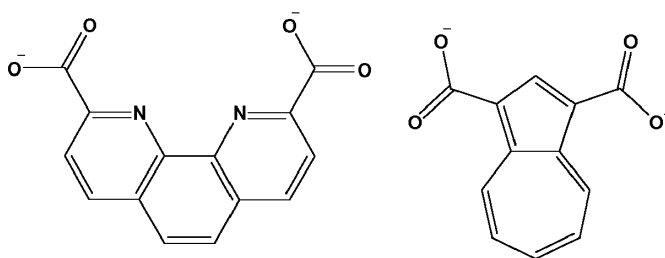
VIII (g)

VIII (h)

IX (a)

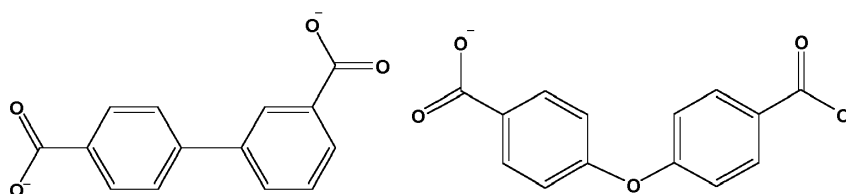


XI (a)



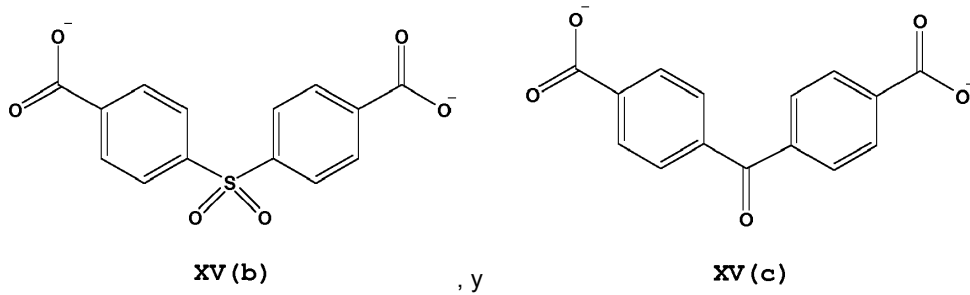
XII (a)

XIII (a)



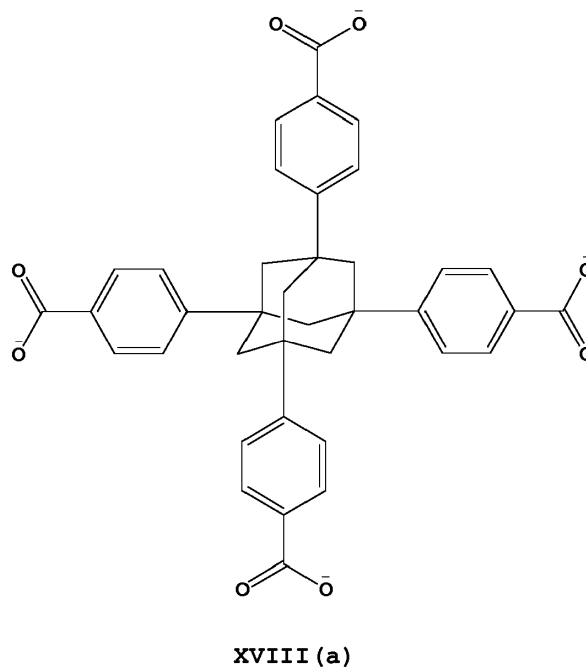
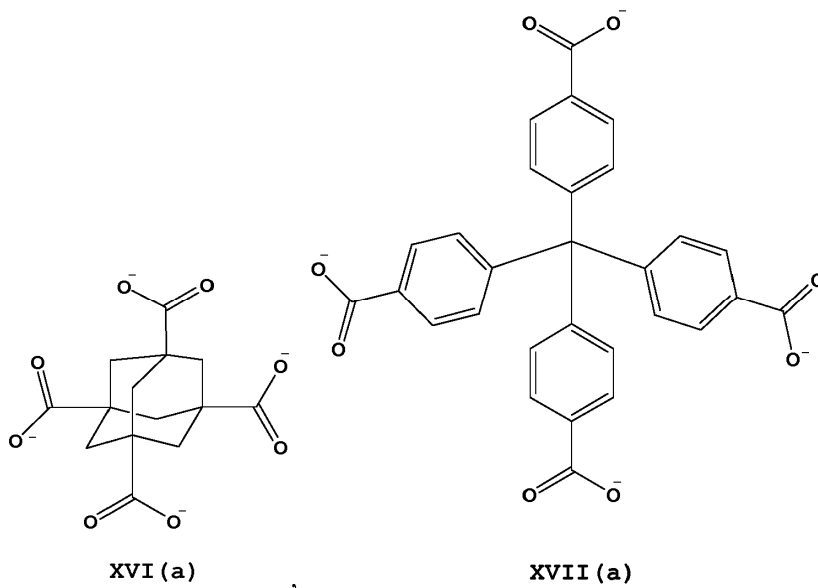
XIV (a)

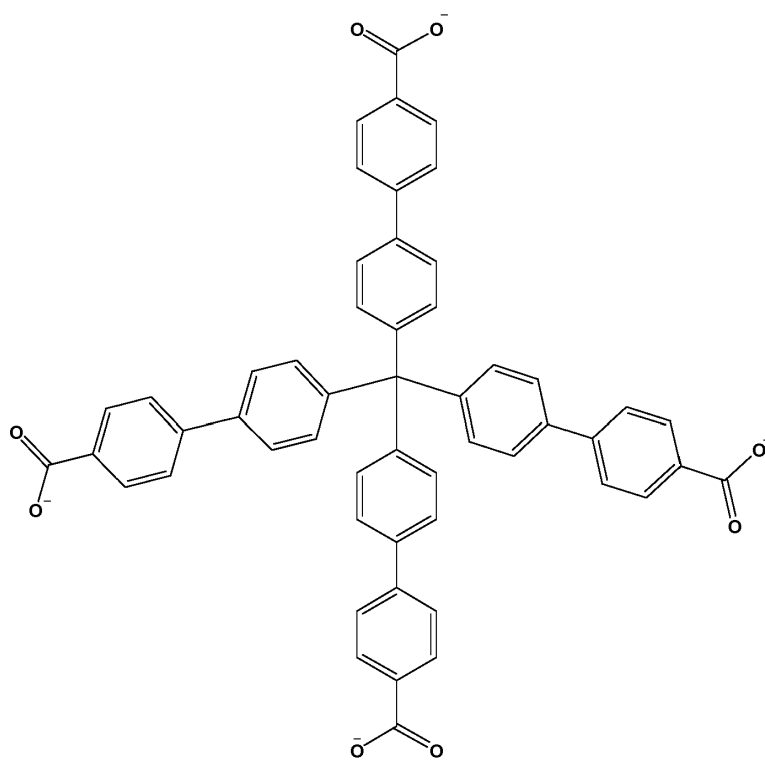
XV (a)



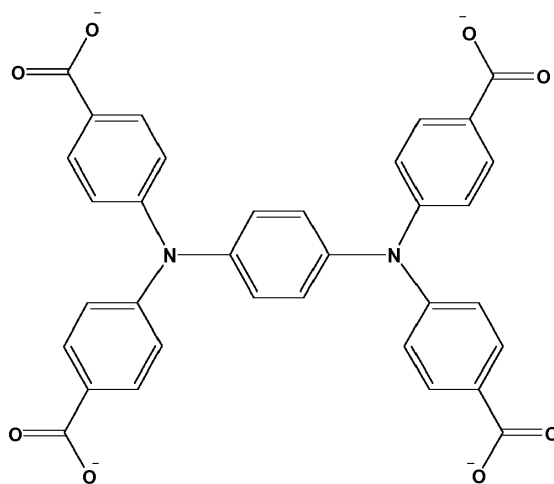
o
(c) en donde L es un ligando conector orgánico tetratópico que comprende una o más estructuras de Fórmula XVI(a), XVII(a), XVIII(a), XIX(a), XX(a), XXI(a) y XXII(a) forma un enlace con el metal, el ion metálico o el complejo que contiene metal a través del cúmulo conector basado en carboxilato:

5

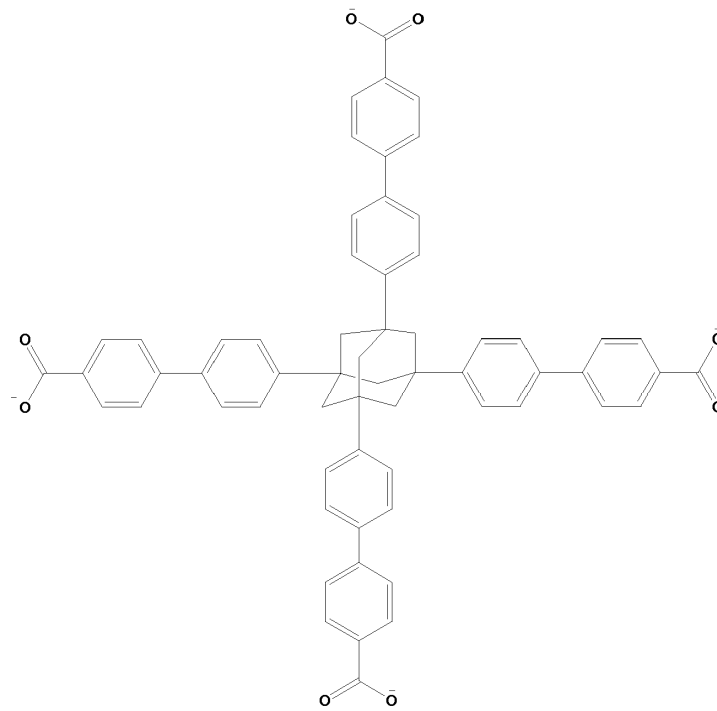




XIX(a)

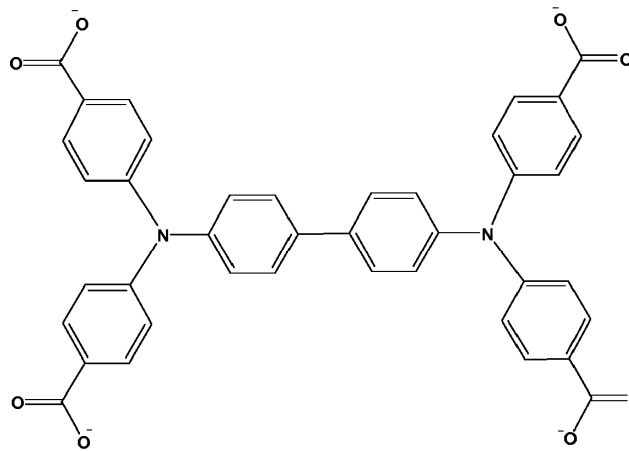


XX(a)



XXI (a)

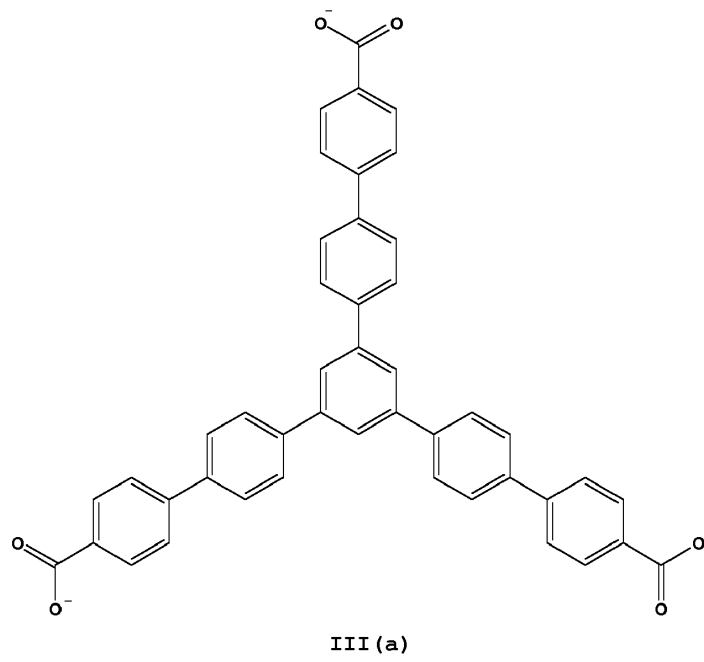
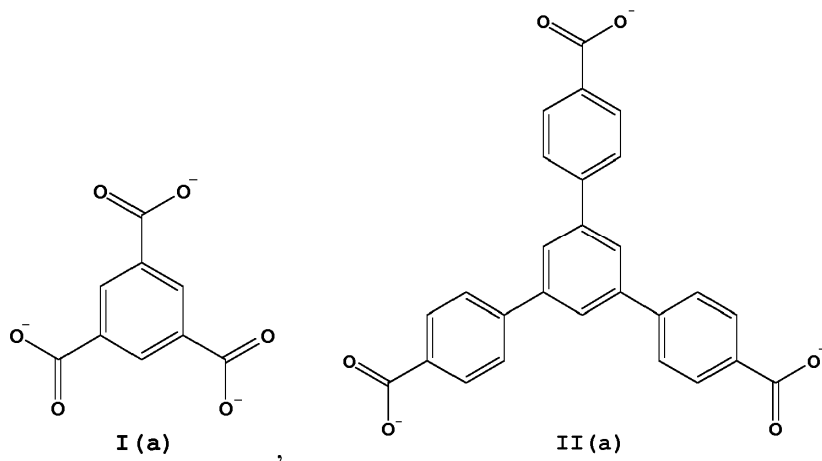
y



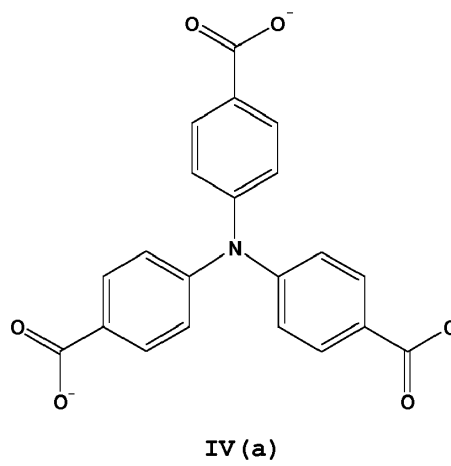
XXII (a)

; o

- 5 (d) en donde L es un ligando conector orgánico tritópico que comprende una o más estructuras de Fórmula I(a), II(a), III(a) y IV(a) forma un enlace con el metal, ion metálico o complejo que contiene metal a través del clúster de enlace basado en carboxilato:



y

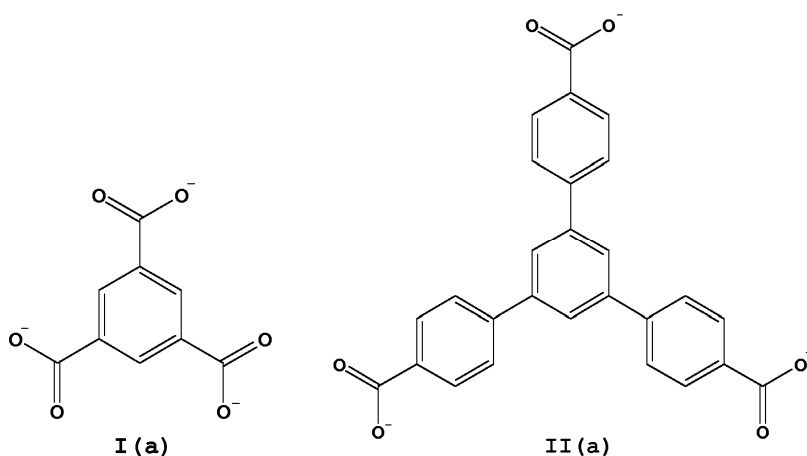


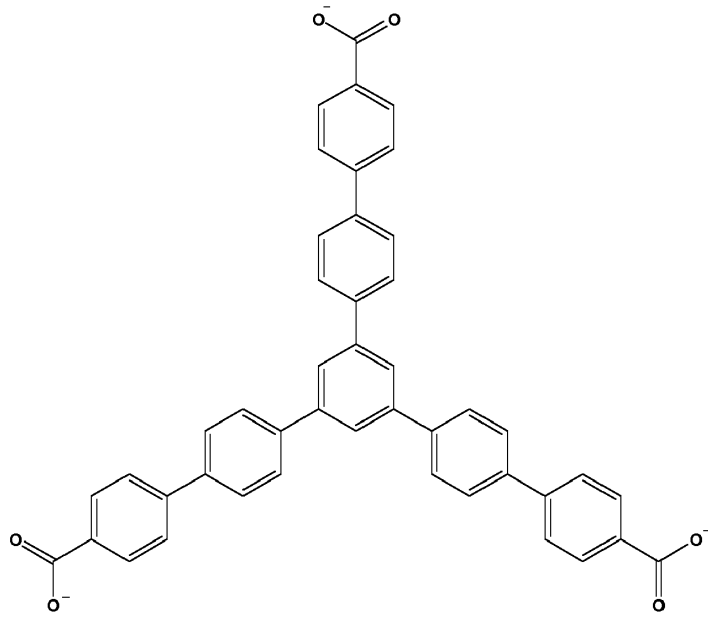
5

4. El MOF de cualquier reivindicación precedente, en donde M es un metal o ion metálico seleccionados entre Zr^{4+} , Zr^{3+} , Zr^{2+} , Hf^{4+} , Hf^{3+} , y combinaciones de los mismos, incluyendo cualquier complejo que contenga los iones metálicos enumerados, así como cualquier contra-anión de sal metálica correspondiente.

10

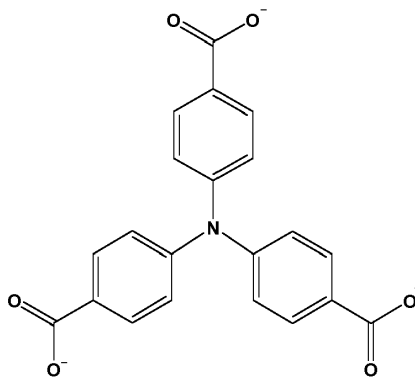
5. El MOF de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el MOF es MOF-778 (hf-MOF-777).
6. El MOF de la reivindicación 4, en donde M es Zr^{4+} , incluidos los complejos que contienen Zr^{4+} , así como cualquier anión de sal metálica correspondiente.
7. El MOF de la reivindicación 6, en donde la pluralidad de SBU M-O-L conectadas tiene extensiones 3-c, 4-c, 6-c, 8-c, 9-c, 10-c o 12-c.
8. El MOF de cualquiera de las reivindicaciones 6 o 7, en donde el MOF es MOF-802, MOF-803, MOF-804, MOF-805, MOF-806, MOF-807, MOF-808, MOF-812, MOF-841, MOF-842 o MOF-867,
9. El MOF de la reivindicación 7, en donde la pluralidad de SBU M-O-L conectadas son cúmulos hexagonales de circonio-carboxilato conectados por radicales conectores orgánicos basados en ácido benceno-tribenzoico (BTB).
10. El MOF de la reivindicación 9, en donde el MOF tiene una topología 3D de tipo tfz-d que se basa en el apilamiento de capas 2D de tipo kgd-a, en donde las capas se conectan entre sí a través de aniones conectores, opcionalmente en donde los aniones conectores se seleccionan entre formiato, acetato, ftalato, lactato, oxalato, citrato, fumarato, adipato, antranilato, ascorbato, benzoato, butirato, lactato, malato, malonato, tartrato, succinato, sorbato, cinamato, glutamato, gluconato, propionato, pivalato y valerato, preferiblemente en donde el anión conector es formiato.
11. El MOF de la reivindicación 9 o la reivindicación 10, en donde el MOF es MOF-777.
12. El MOF de la reivindicación 10, en donde el MOF es un MOF de ácido sólido fuerte (sa-MOF) que comprende aniones conectores que comprenden precursores de sitio ácido, opcionalmente en donde los precursores de sitio ácido se seleccionan entre F^- , Cl^- , ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- , Br^- , BrO^- , I^- , IO_3^- , IO_4^- , NO_3^- , S_2^- , HS^- , HSO_3^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , HSO_4^- , $H_2PO_4^{2-}$, PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_3BO_3 , SiO_3^{2-} , PF_6^- , $CF_3CO_2^-$ and $CF_3SO_3^-$, preferiblemente en donde el precursor de sitio ácido es HSO_3^- .
13. Un método para producir un MOF de ácido sólido fuerte (sa-MOF) que comprende: hacer reaccionar un ligando conector orgánico de la reivindicación 1 con un metal o ion de metal de circonio o hafnio a una temperatura elevada durante al menos 2 horas, en presencia de un precursor de sitio ácido, opcionalmente:
- (a) en donde el compuesto precursor de sitio ácido se selecciona entre F^- , Cl^- , ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- , Br^- , BrO^- , I^- , IO_3^- , IO_4^- , NO_3^- , S_2^- , HS^- , HSO_3^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , HSO_4^- , $H_2PO_4^{2-}$, PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_3BO_3 , SiO_3^{2-} , PF_6^- , $CF_3CO_2^-$ and $CF_3SO_3^-$; y/o
- (b) en donde el ligando conector orgánico comprende una estructura de Fórmula I(a), II(a), III(a), o IV(a) que forma un enlace con el metal, ion metálico o complejo que contiene metal a través del cúmulo de conexión basado en carboxilato:





III (a)

y



IV (a)

- 5 14. Un dispositivo de almacenamiento y/o separación de gas que comprende un MOF de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 o un dispositivo que comprende una película delgada o membrana de un MOF de cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, o un dispositivo catalítico que comprende un sa-MOF de la reivindicación 12.

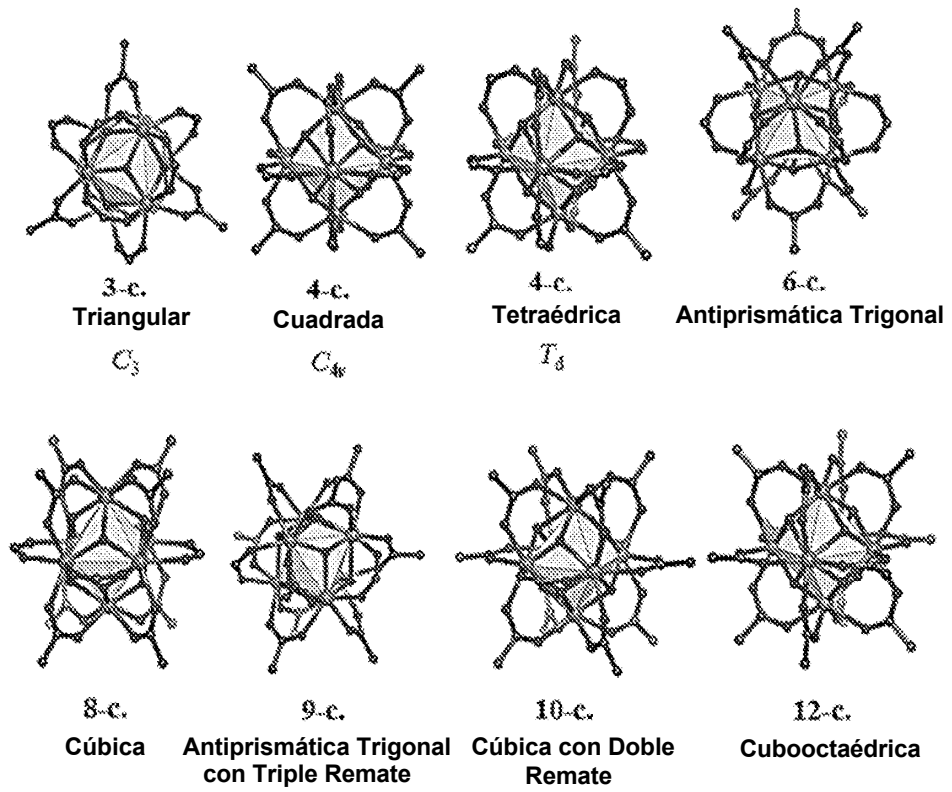


FIGURA 1

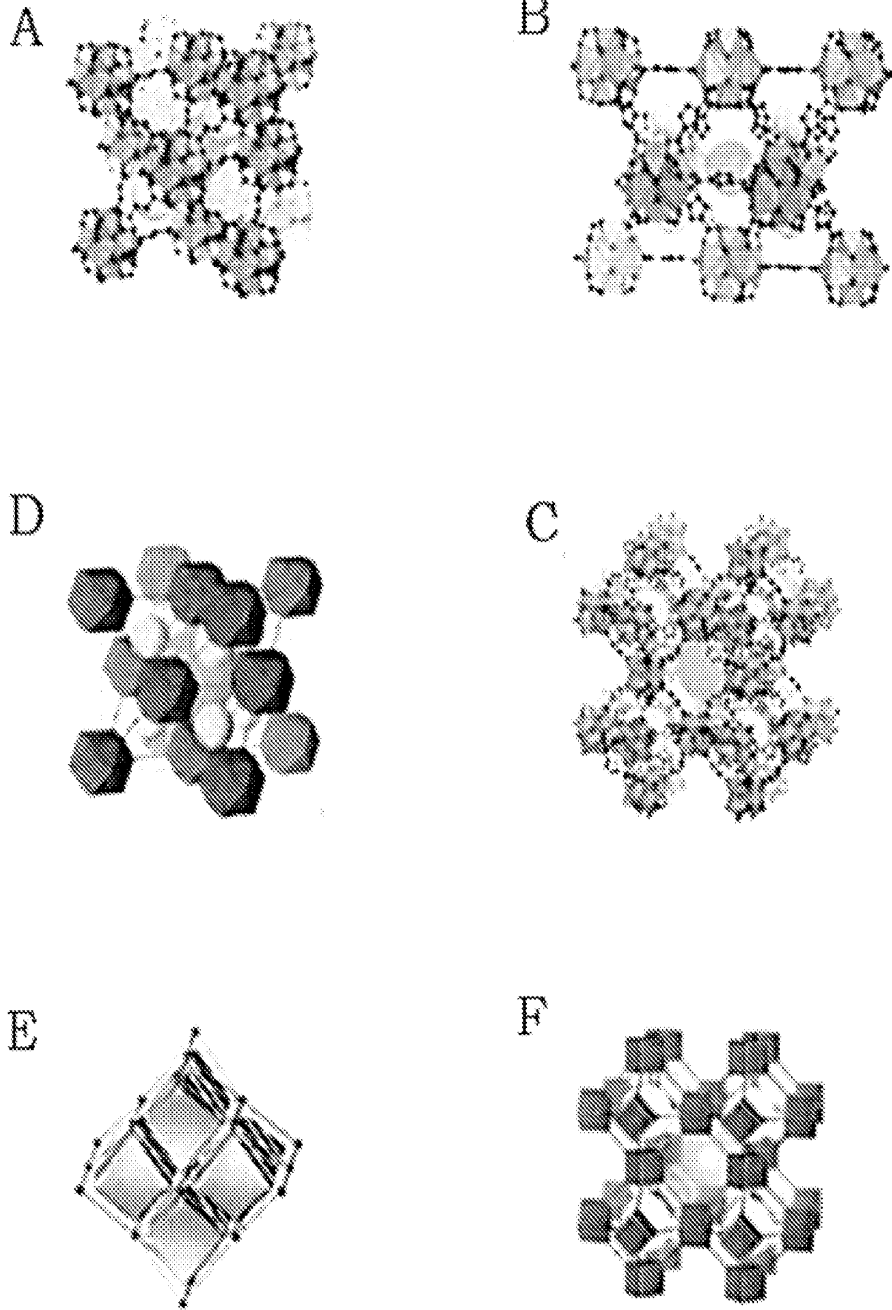


FIGURA 2A-F

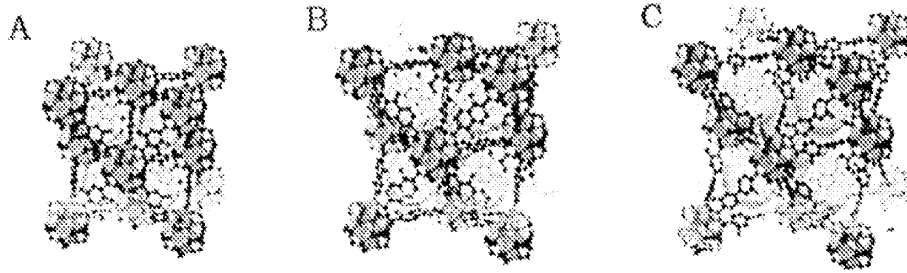


FIGURA 3A-C

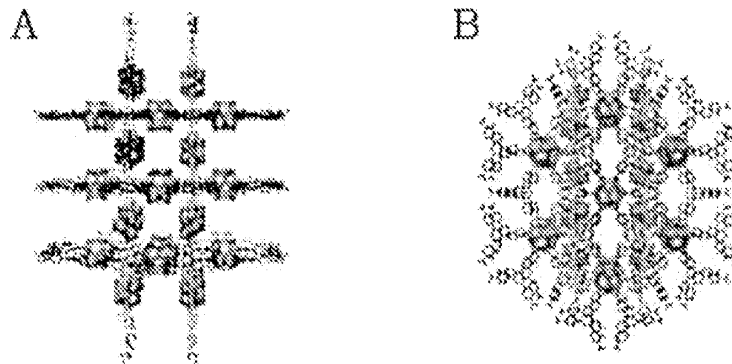


FIGURA 4A-B

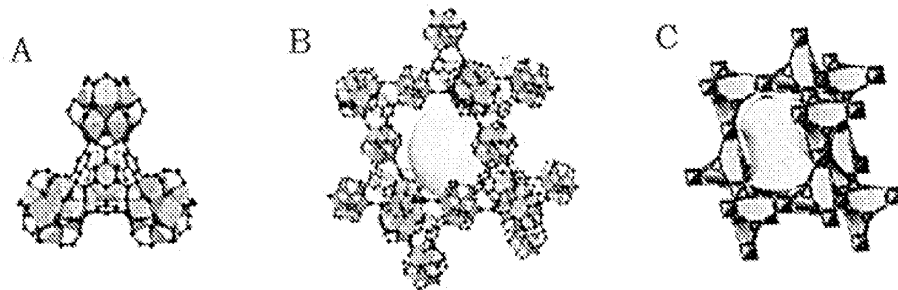


FIGURA 5A-C

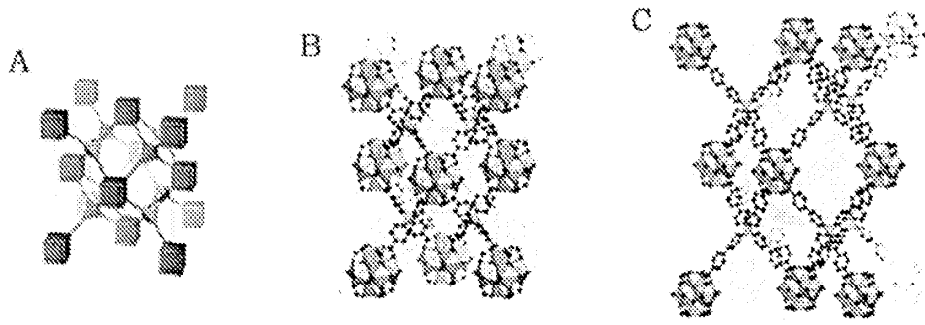


FIGURA 6A-C

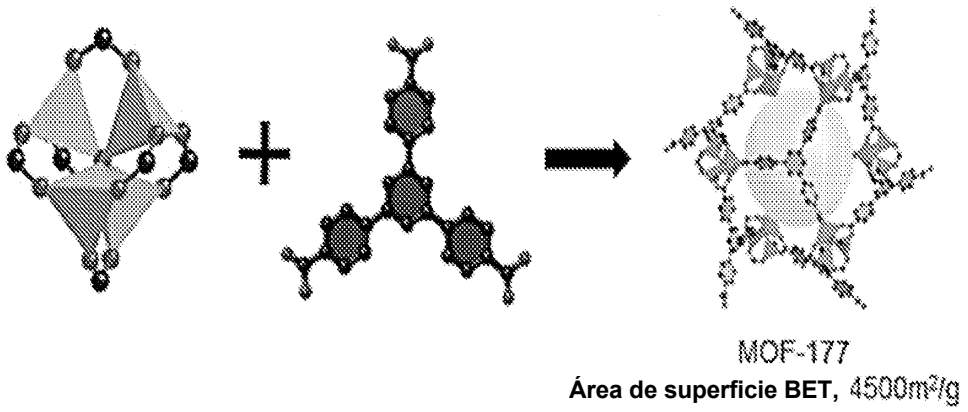


FIGURA 7

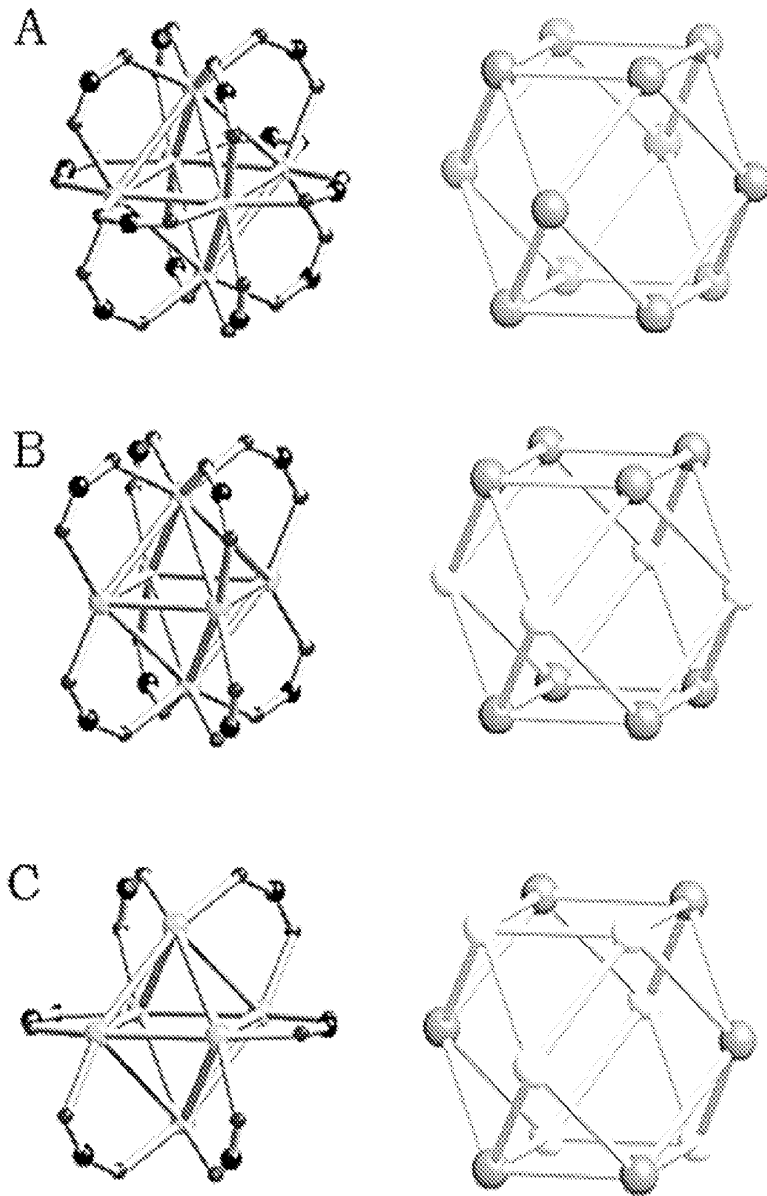


FIGURA 8A-C

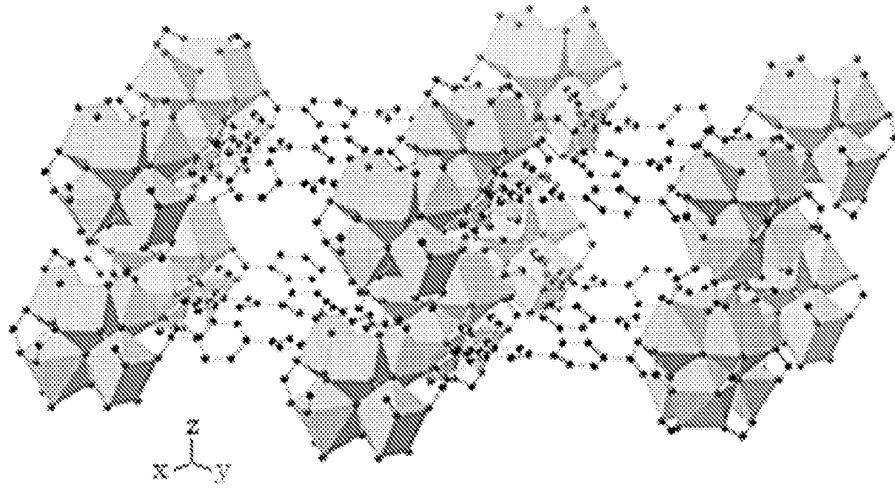


FIGURA 9

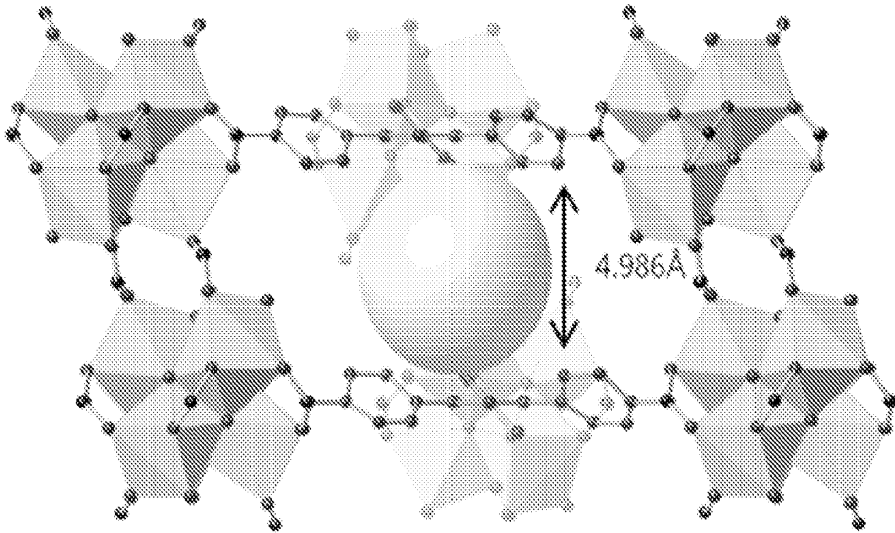


FIGURA 10

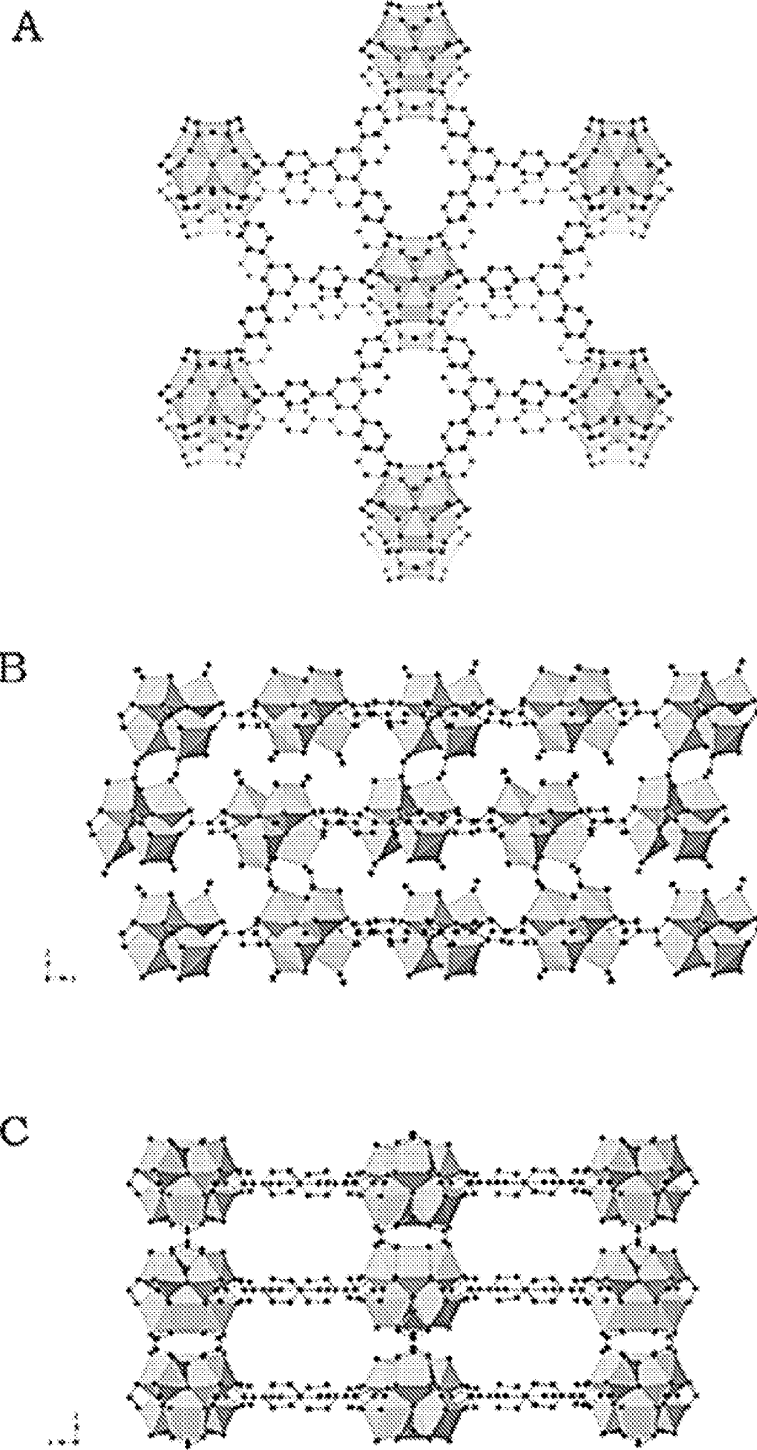


FIGURA 11A-C

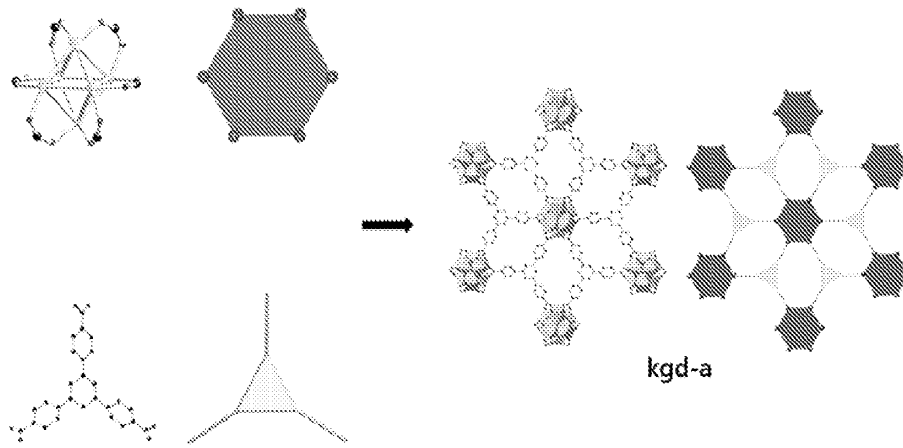


FIGURA 12

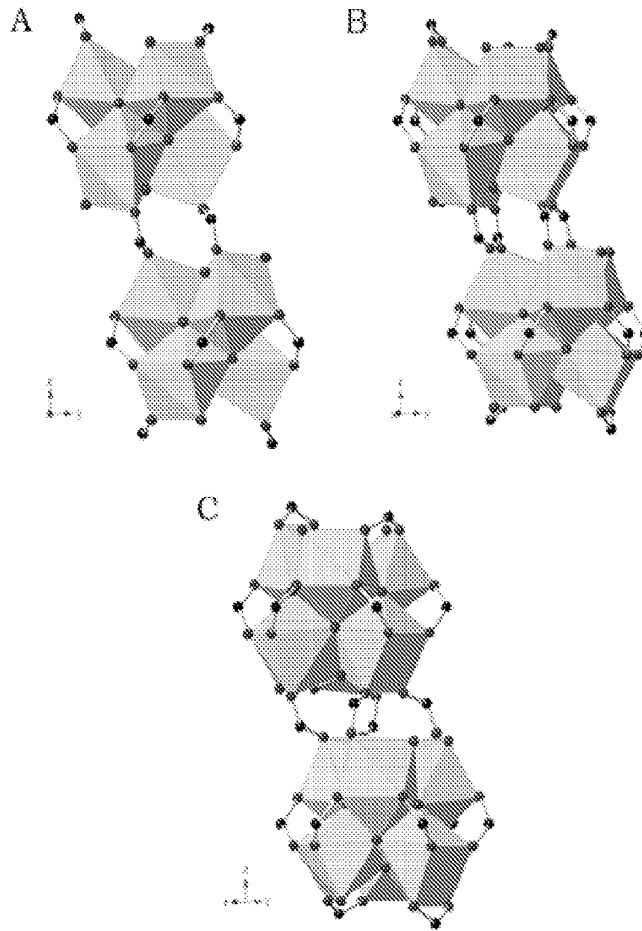


FIGURA 13A-C

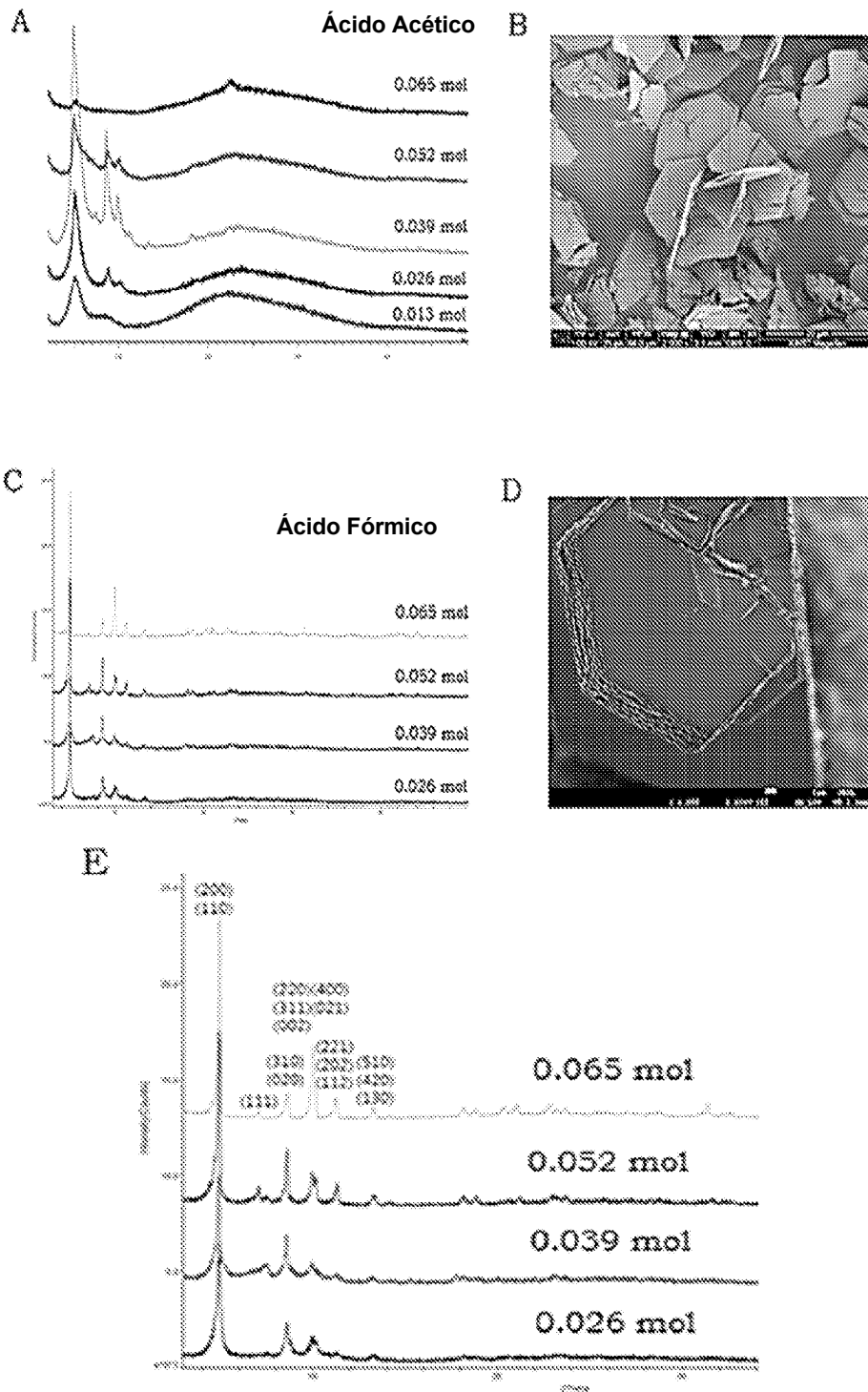


FIGURA 14A-E

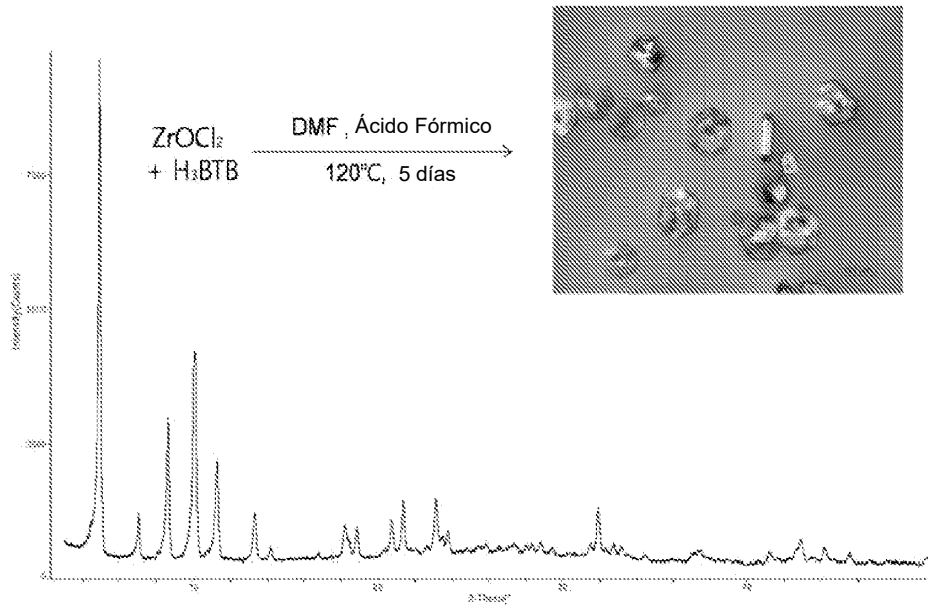


FIGURA 15

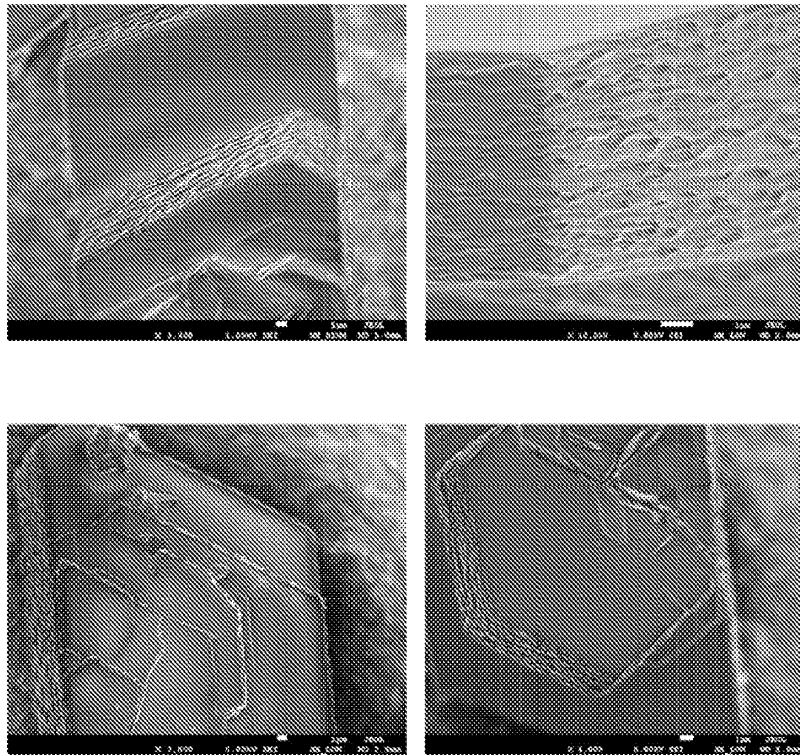


FIGURA 16

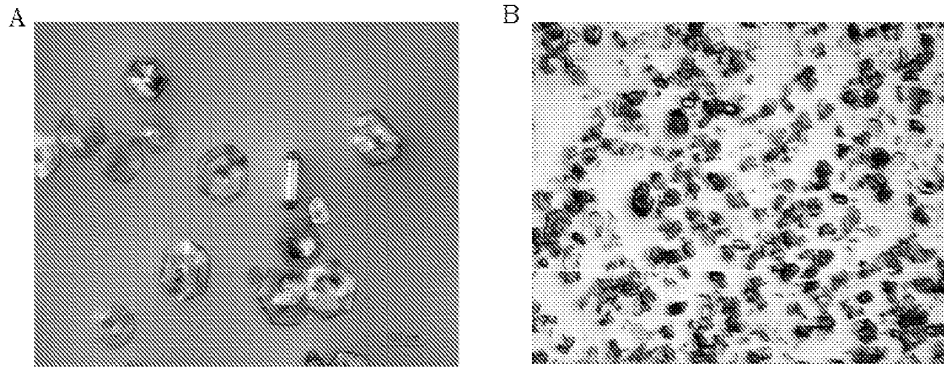


FIGURA 17A-B

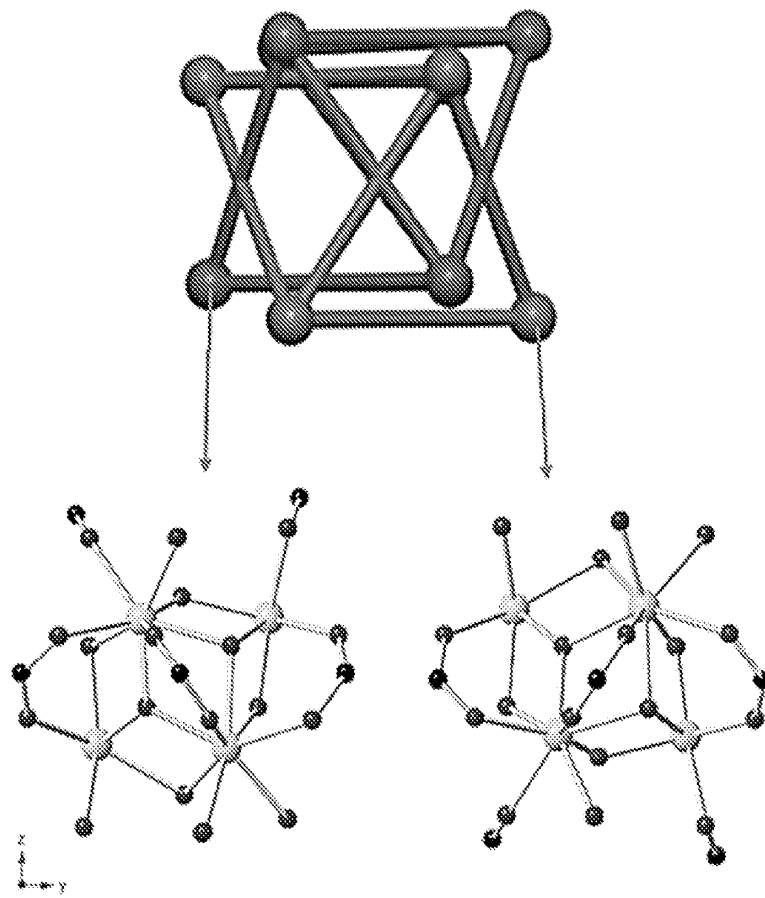


FIGURA 18

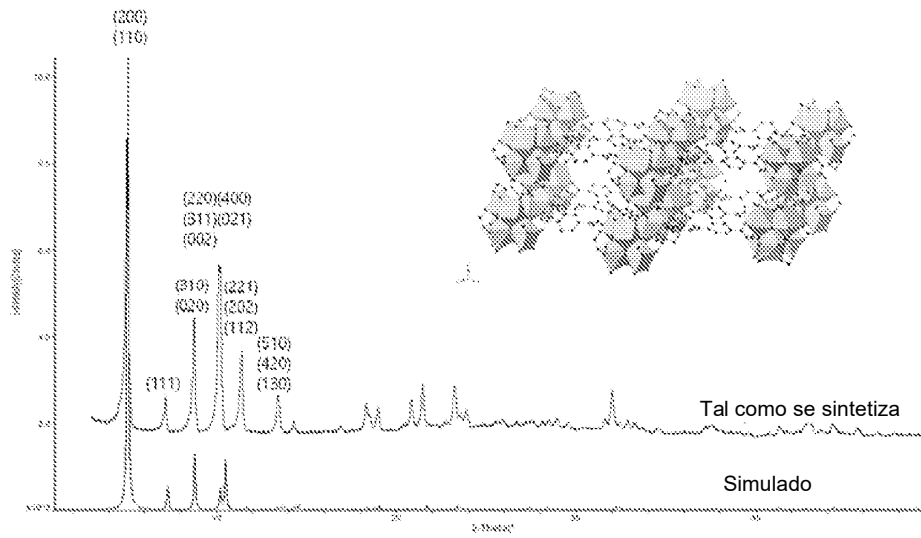


FIGURA 19

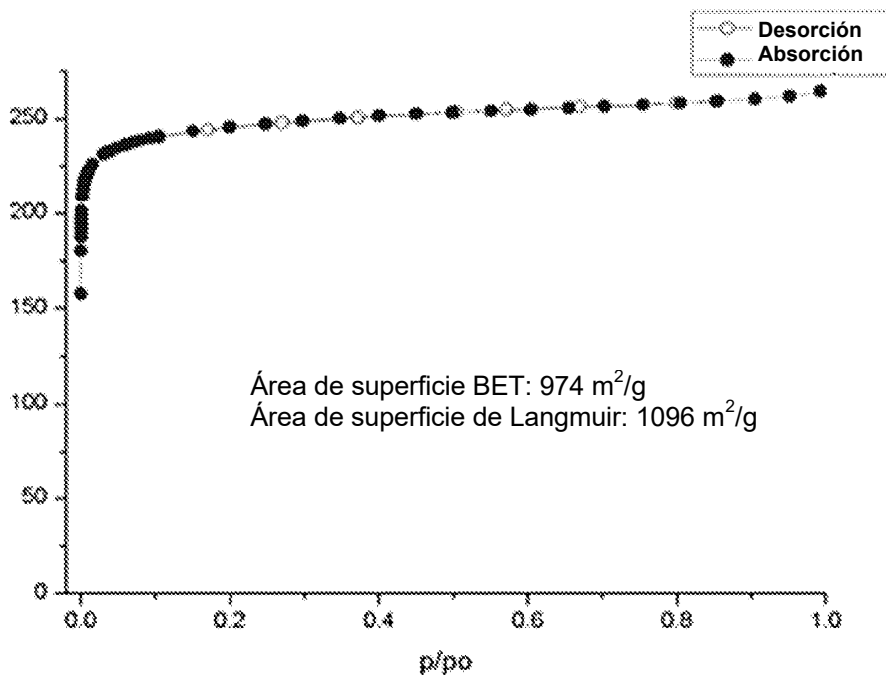


FIGURA 20

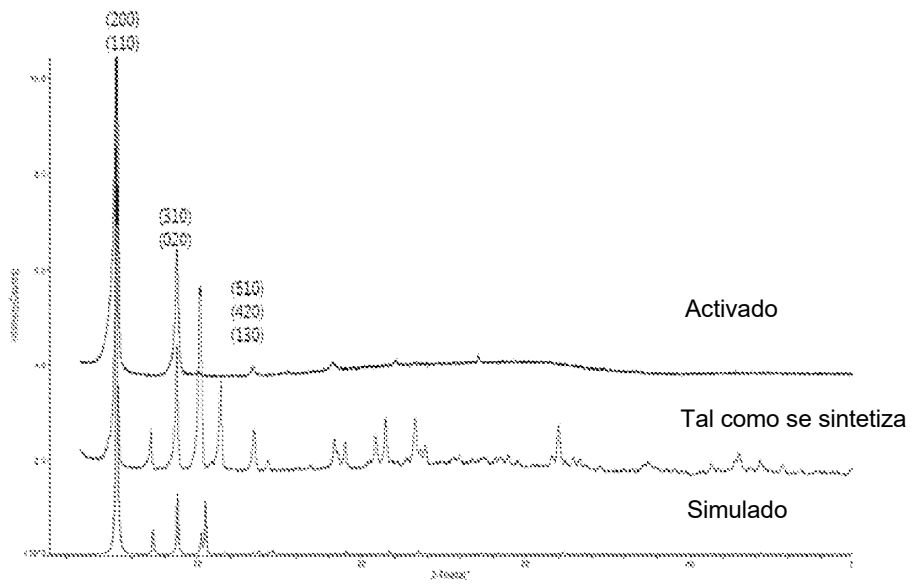


FIGURA 21

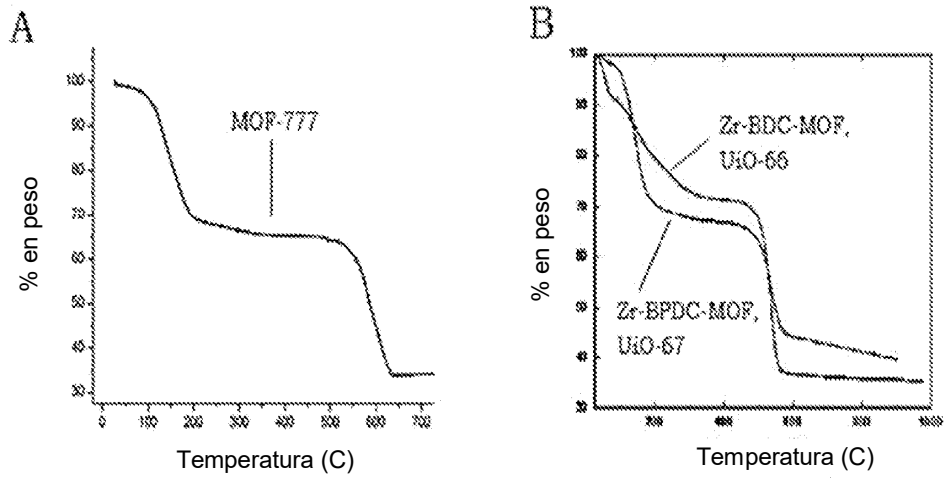


FIGURA 22A-B

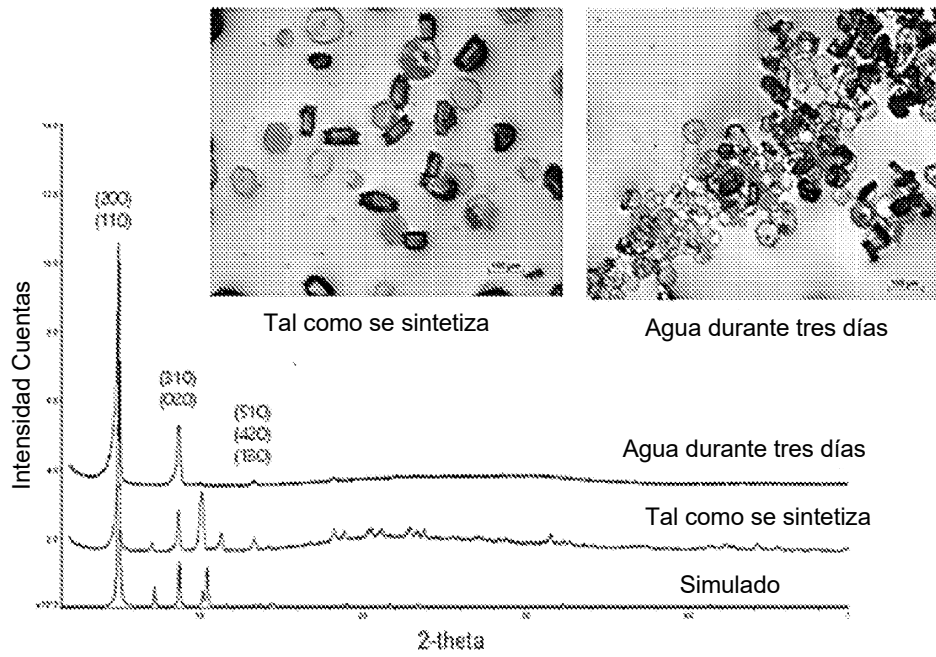


FIGURA 23

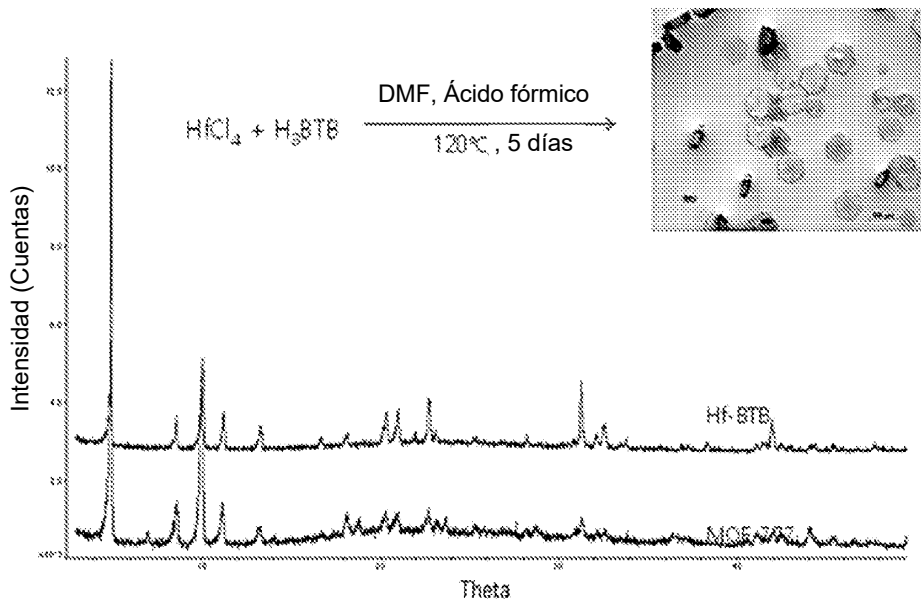


FIGURA 24

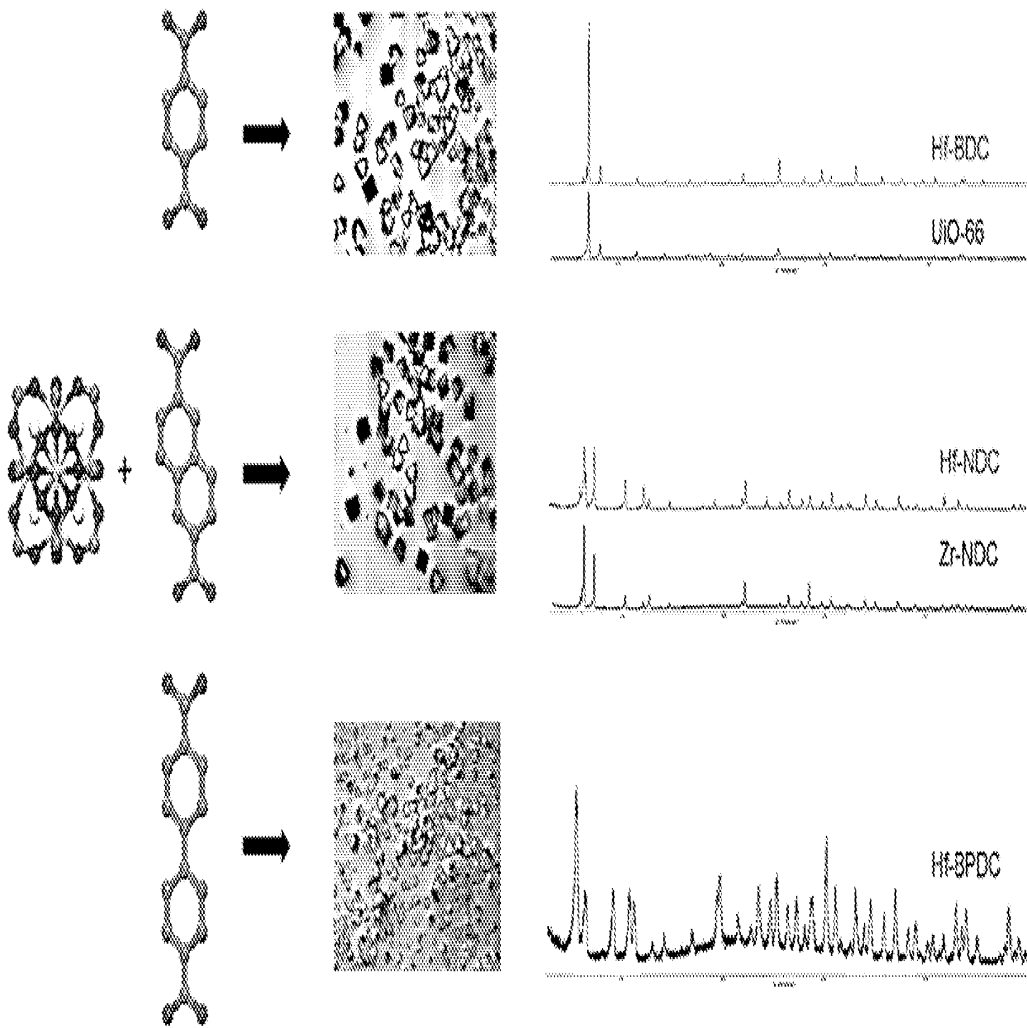


FIGURA 25

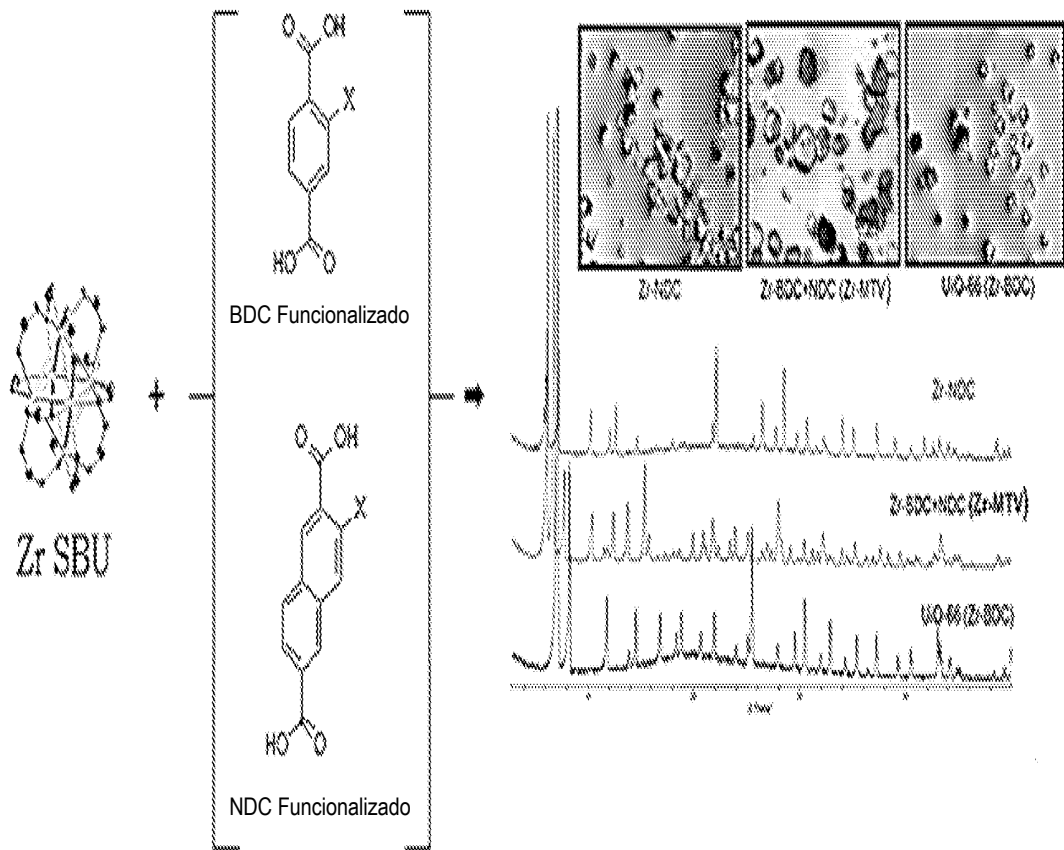
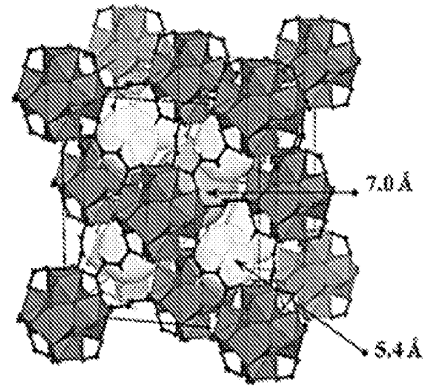
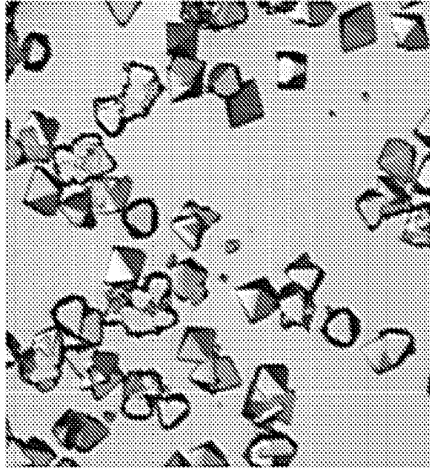
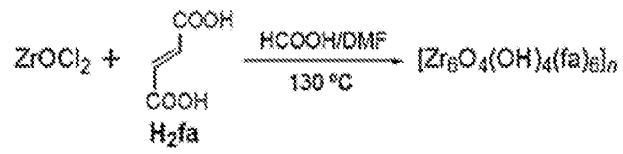


FIGURA 26



Cúbica *F*23
 $a = 17.504 \text{ \AA}$
 $V = 5363.1 \text{ \AA}^3$

$d = 1.68 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
 Vacío = 46.5%
 $V_p = 0.28 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$

FIGURA 27

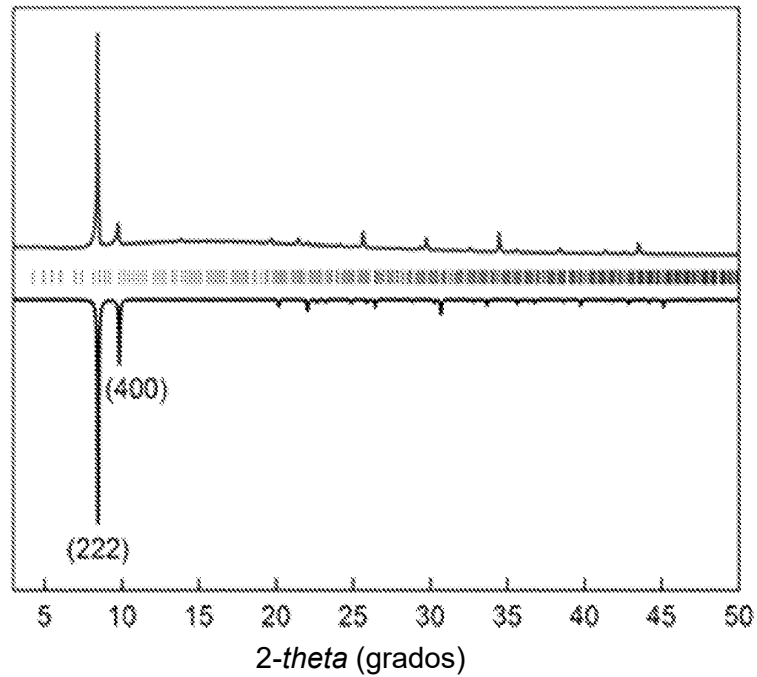


FIGURA 28

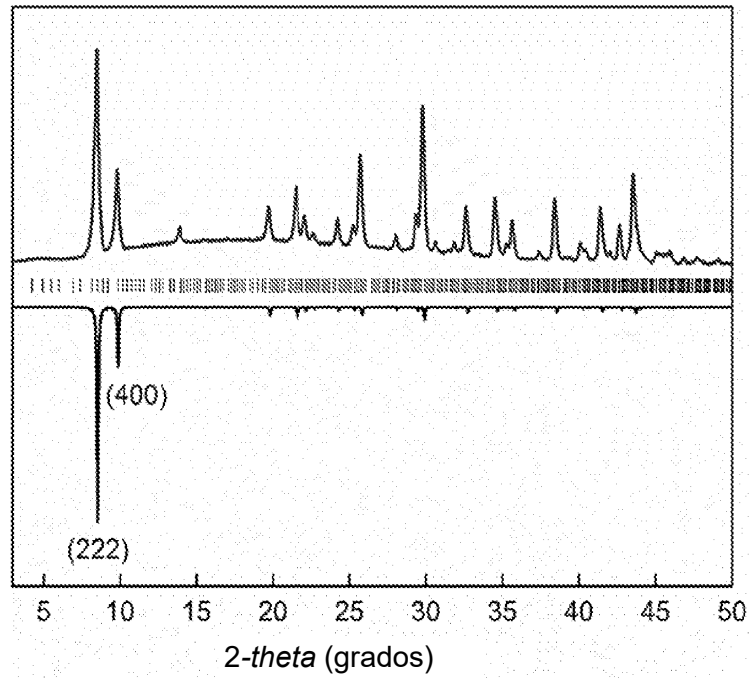


FIGURA 29

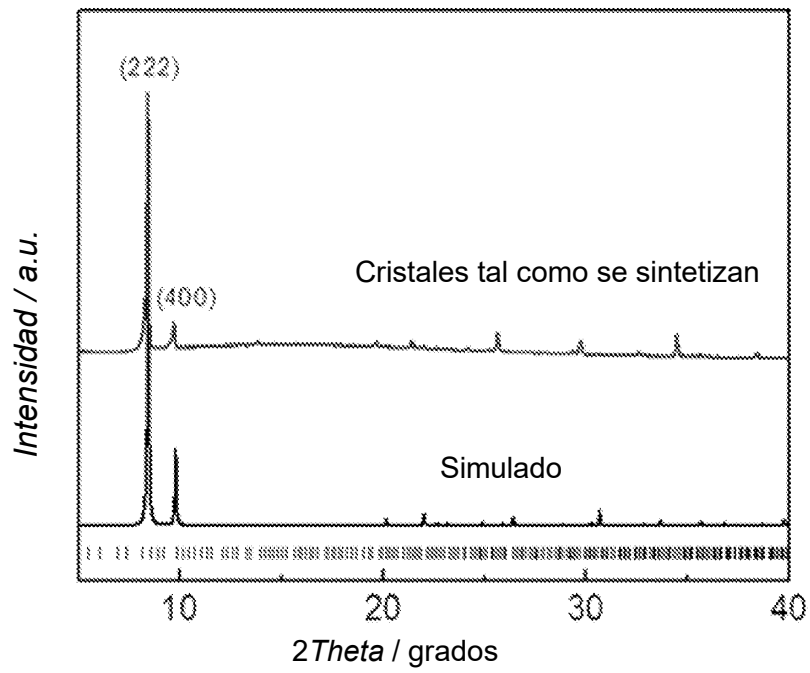


FIGURA 30

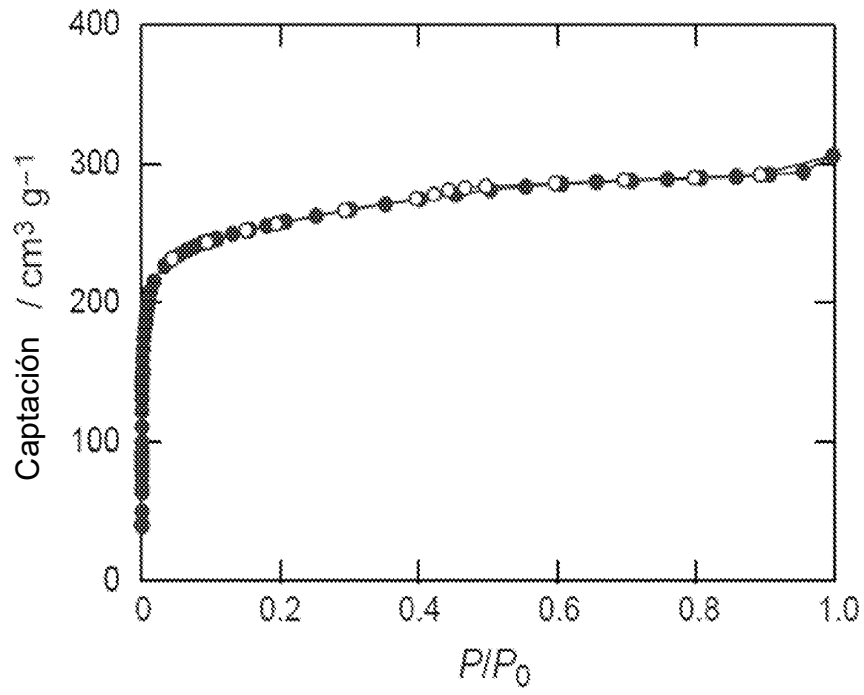


FIGURA 31

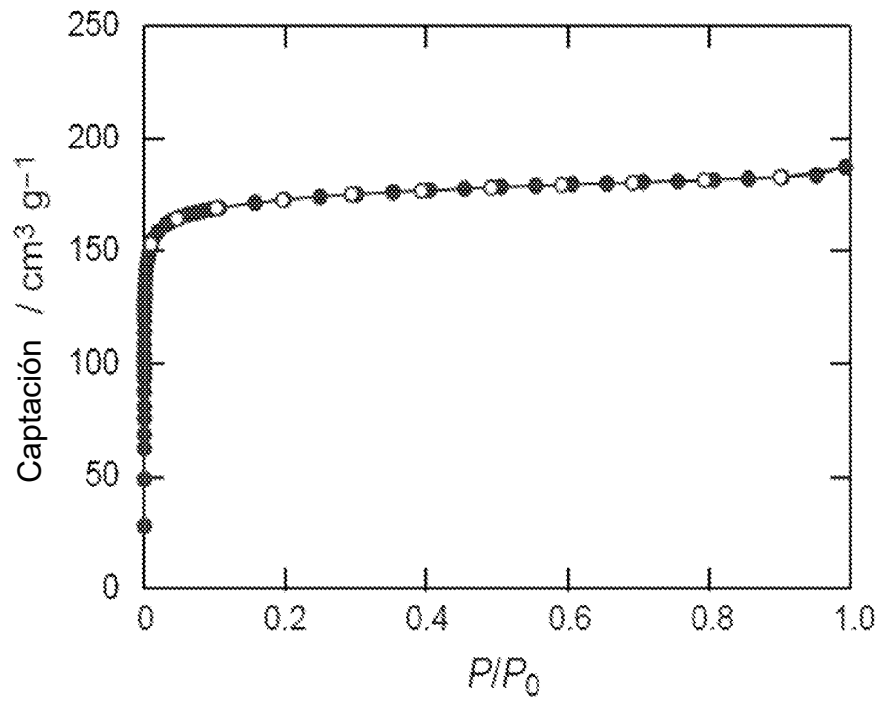


FIGURA 32

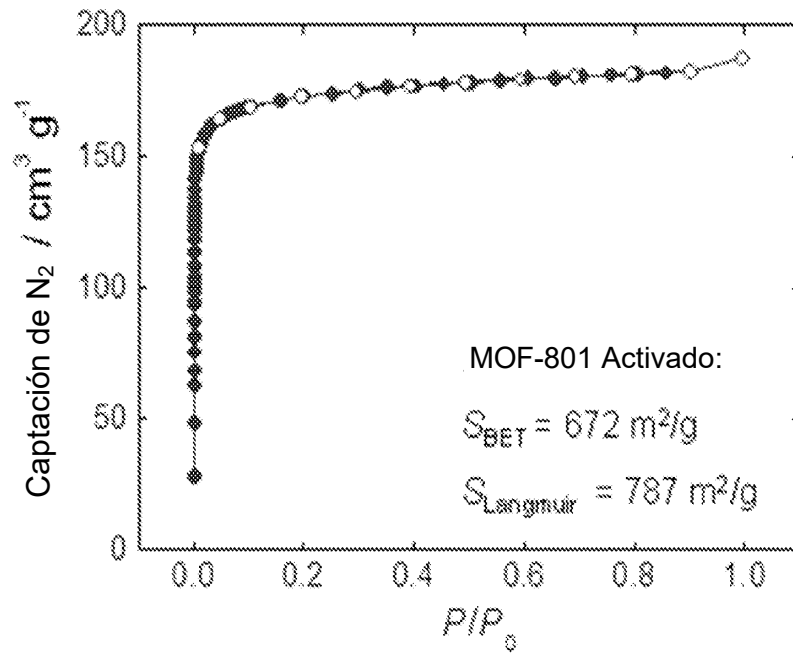


FIGURA 33

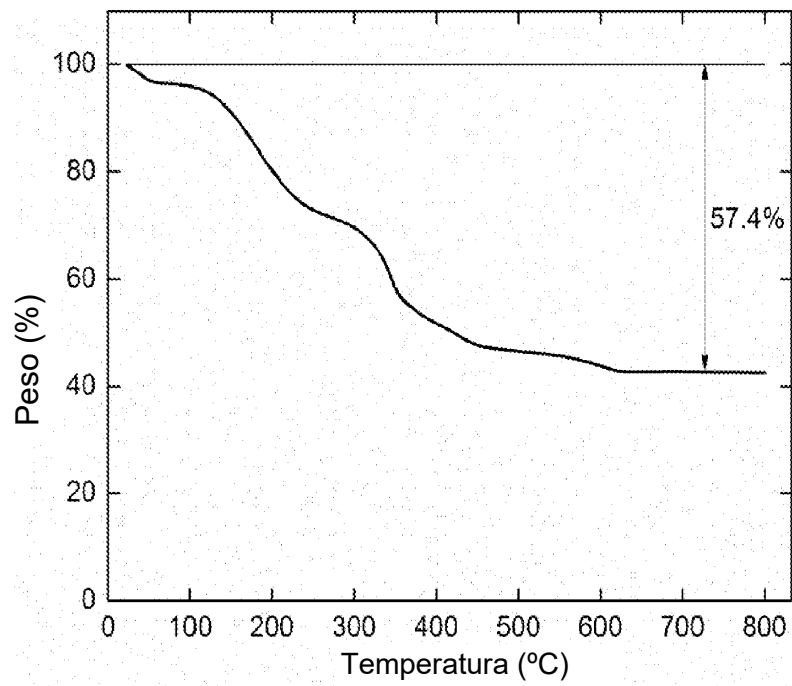


FIGURA 34

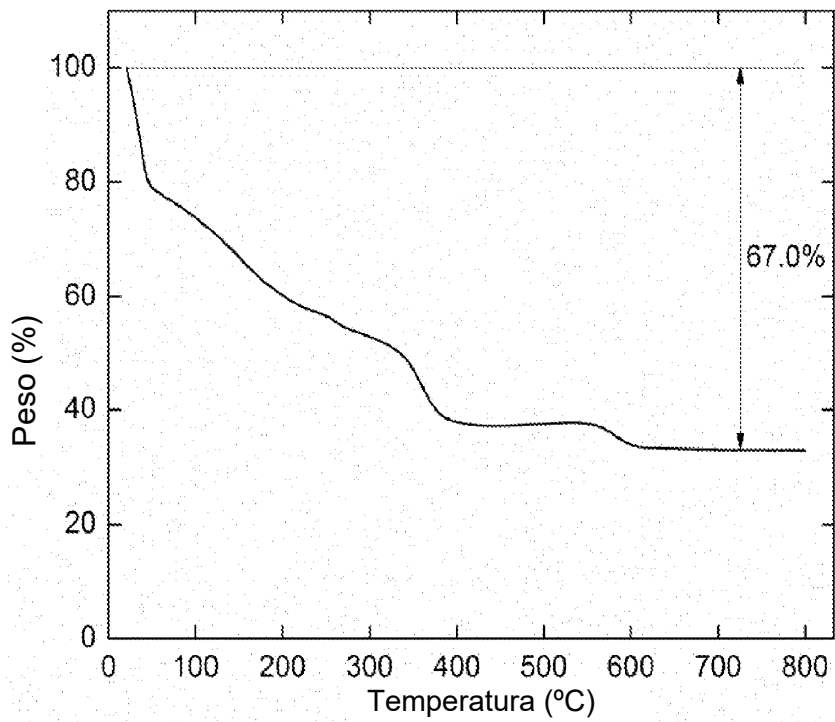


FIGURA 35

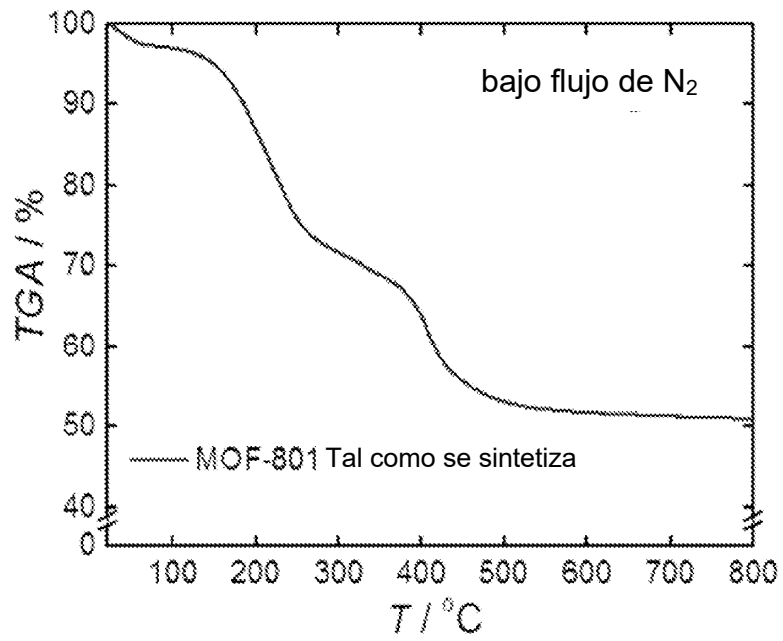


FIGURA 36

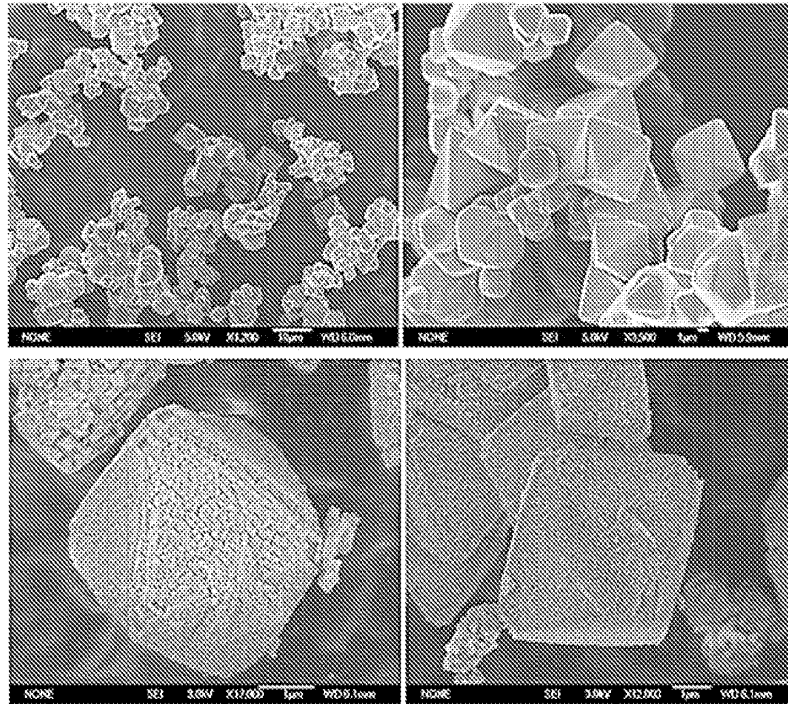


FIGURA 37

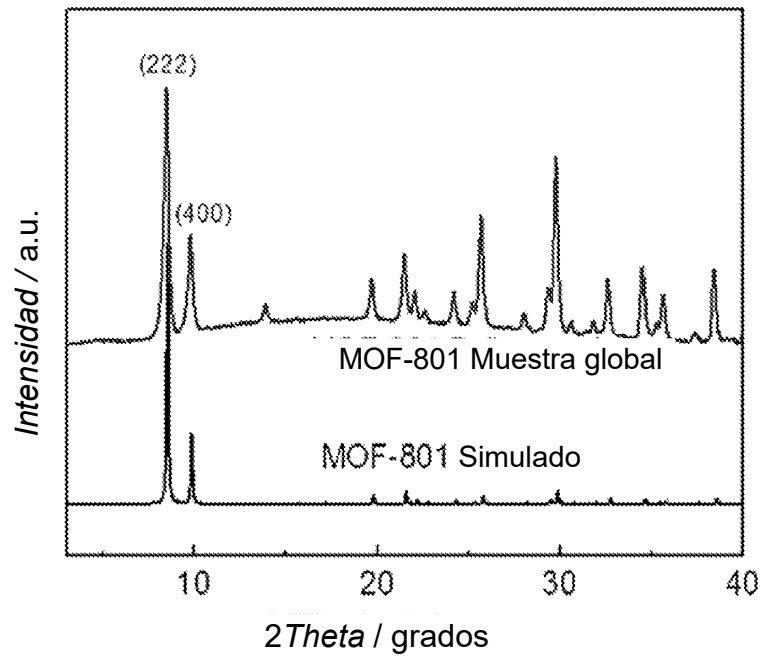


FIGURA 38

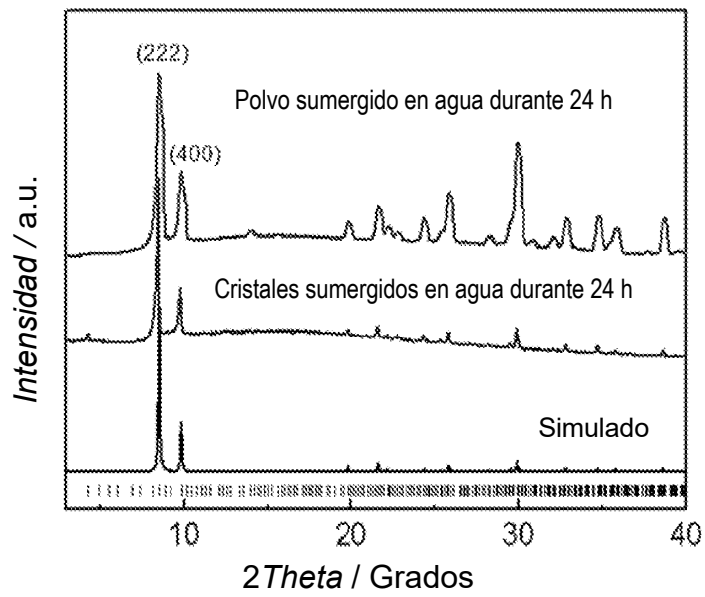


FIGURA 39

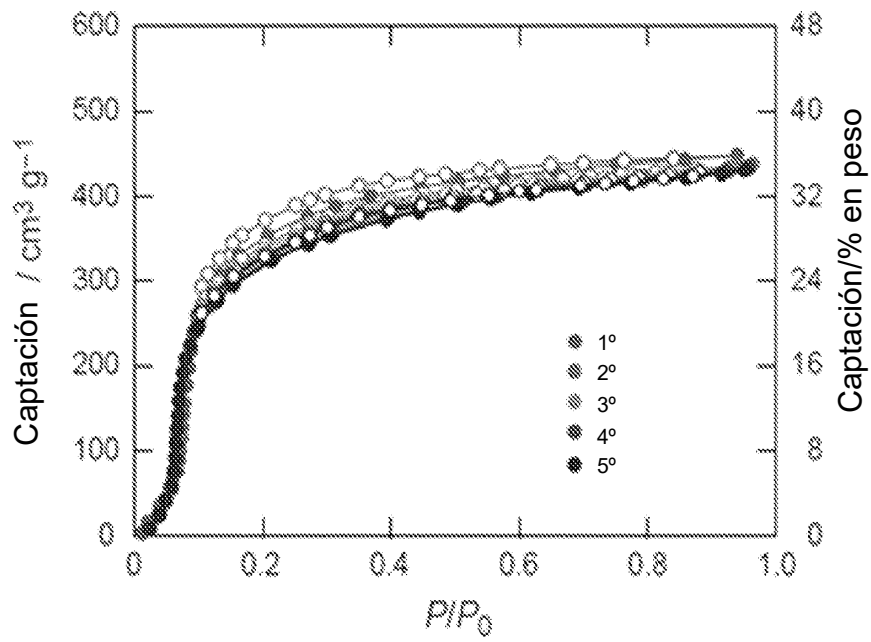
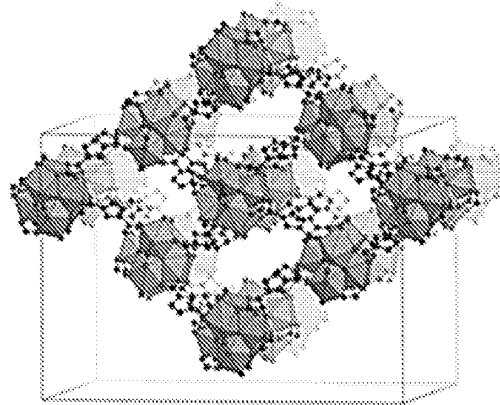
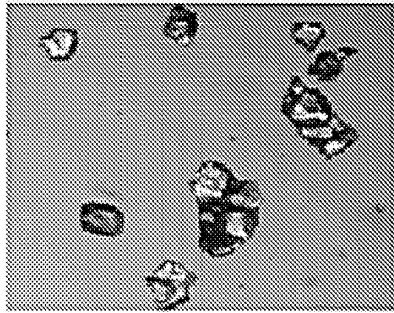
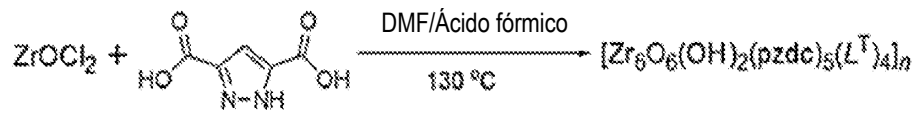


FIGURA 40



Ortorrómico *Fdd2*

$$a = 26.04 \text{ \AA}$$

$$b = 27.87 \text{ \AA}$$

$$c = 39.22 \text{ \AA}$$

$$V = 28463.32 \text{ \AA}^3$$

$$d = 1.4048 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

$$\text{Vacío} = 52.6\%$$

$$V_p = 0.37 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$$

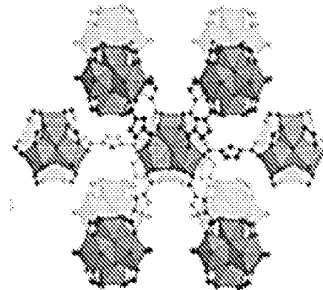
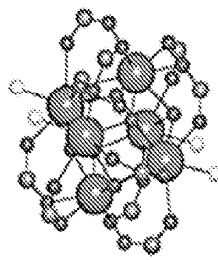
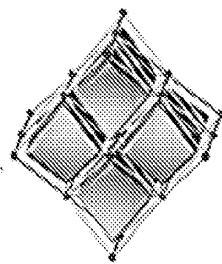


FIGURA 41

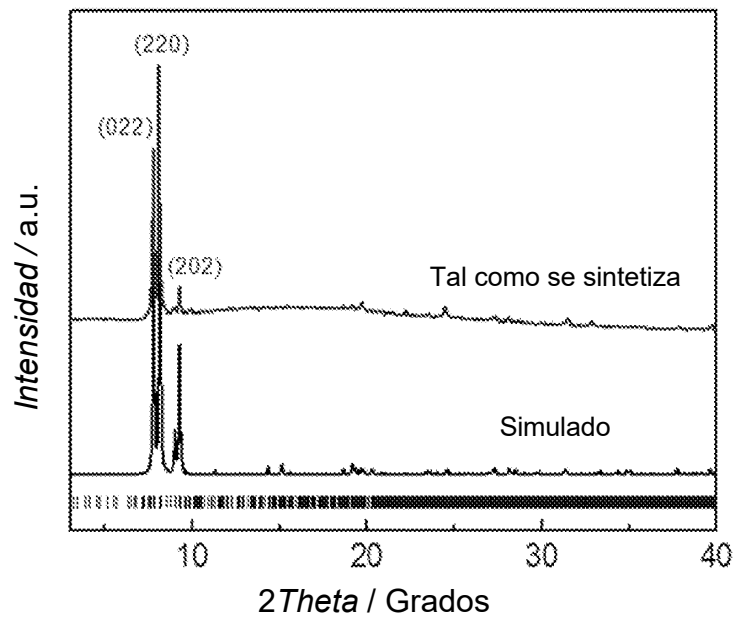


FIGURA 42

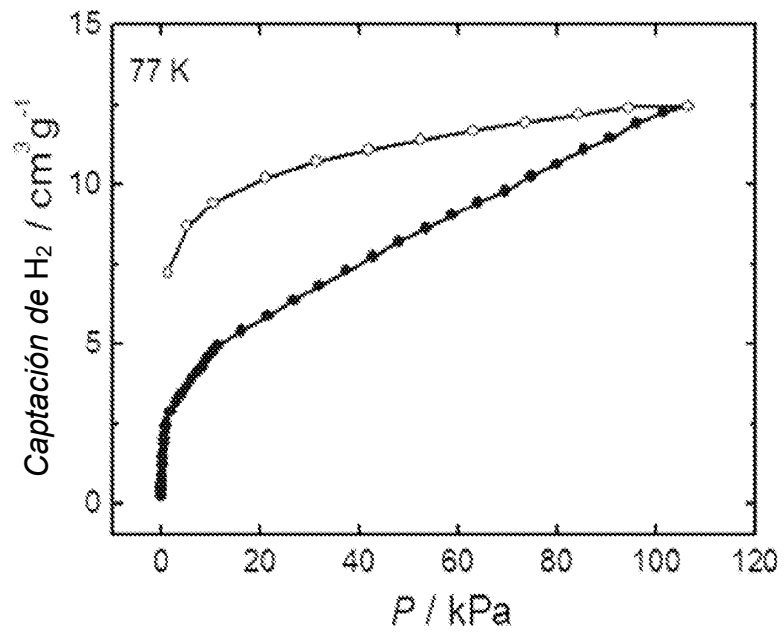


FIGURA 43

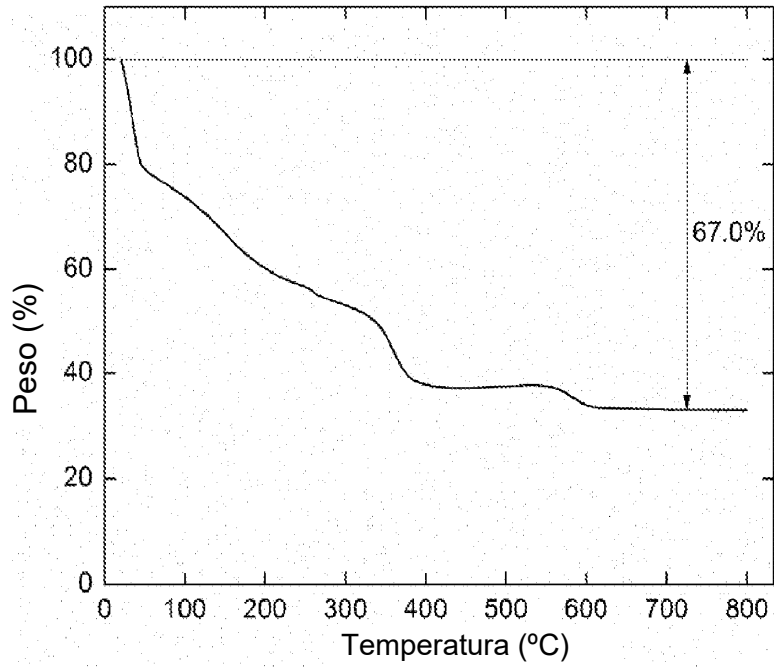


FIGURA 44

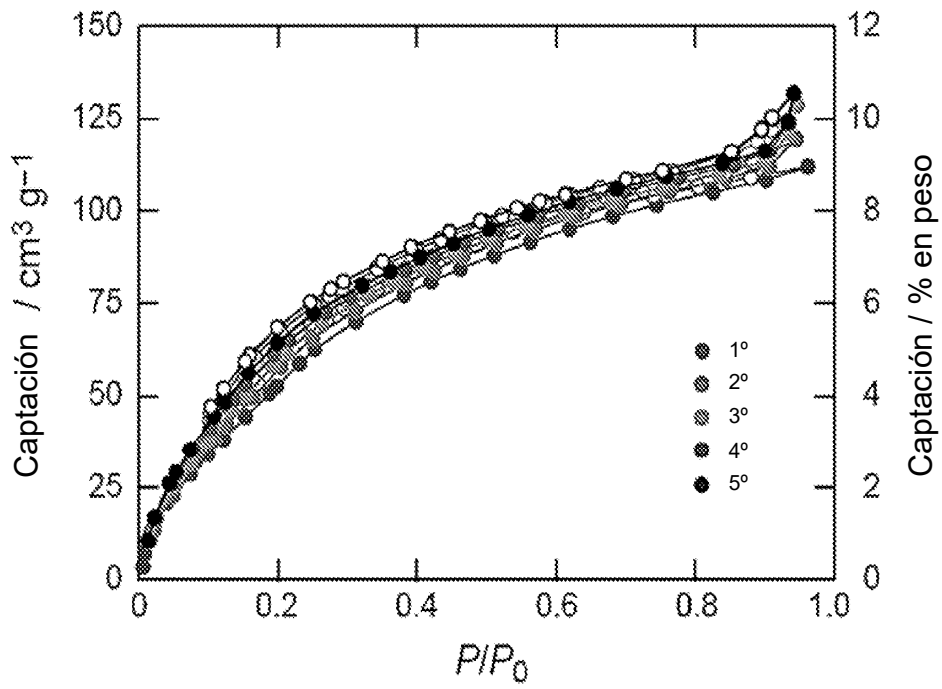
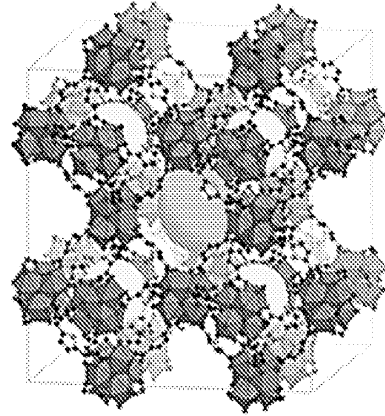
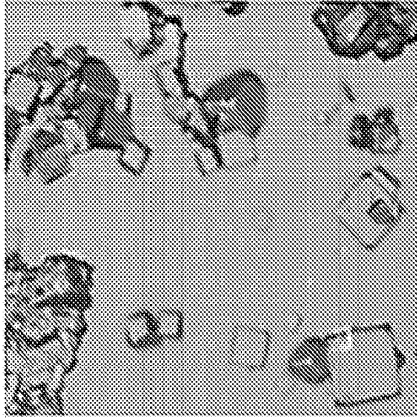
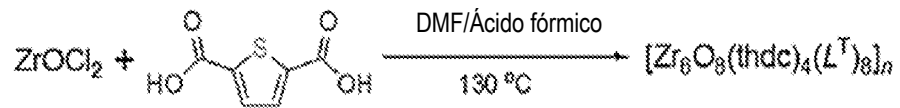


FIGURA 45



C\u00fabica *Fm-3m*
 $a = 38.8643 \text{ \u00c5}$
 $V = 58702 \text{ \u00c5}^3$
 $d = 1.0074 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
 Vac\u00edo = 66.1%
 $V_p = 0.66 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$

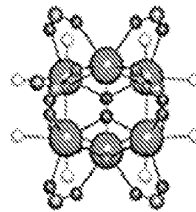
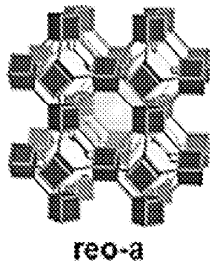


FIGURA 46

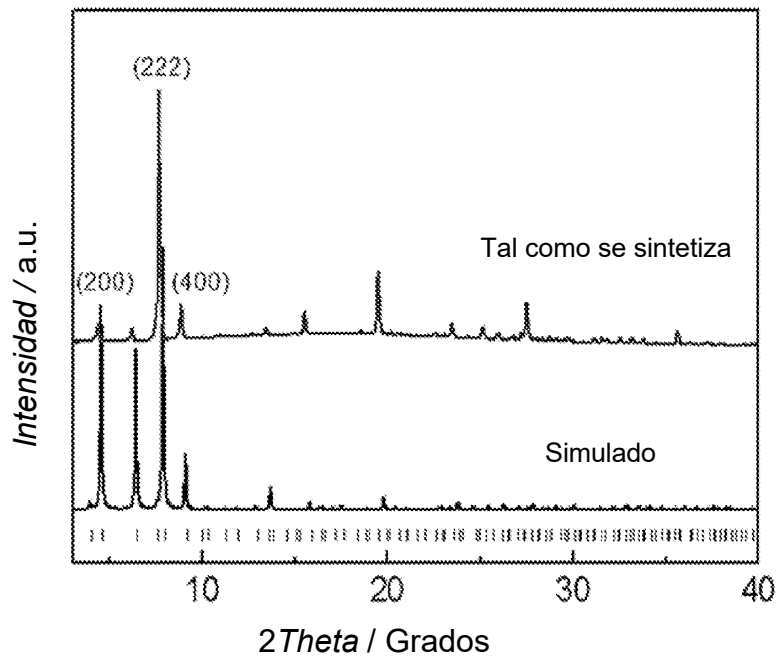


FIGURA 47

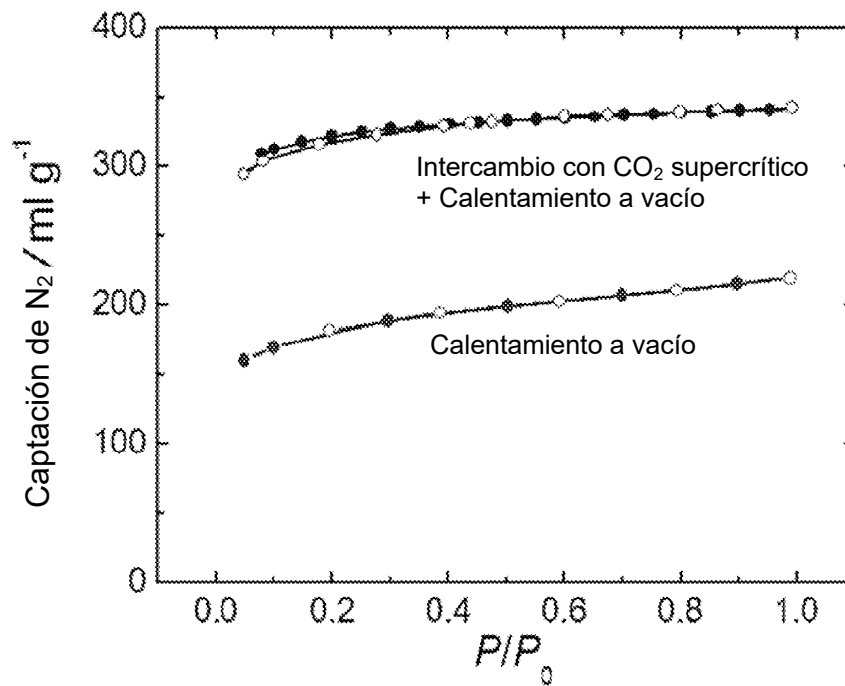


FIGURA 48

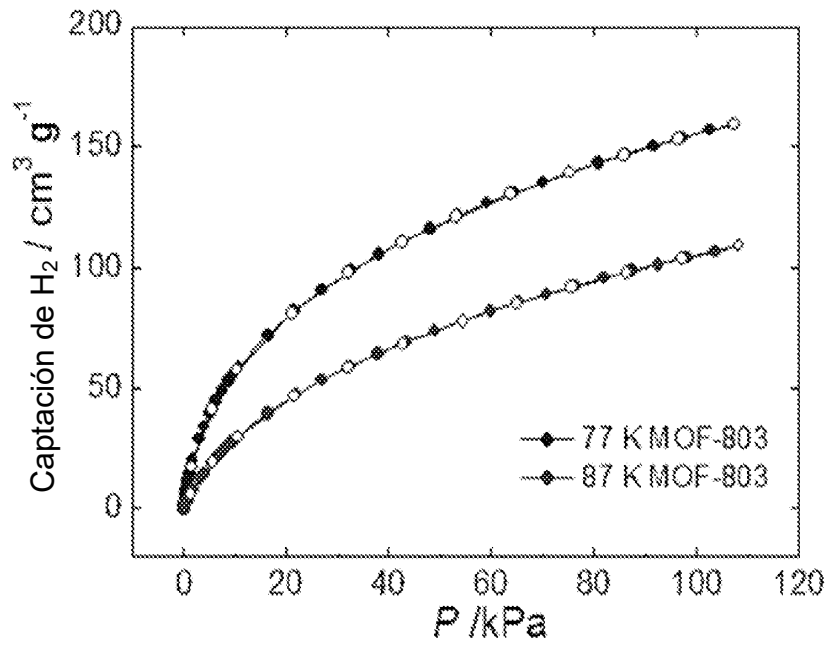


FIGURA 49

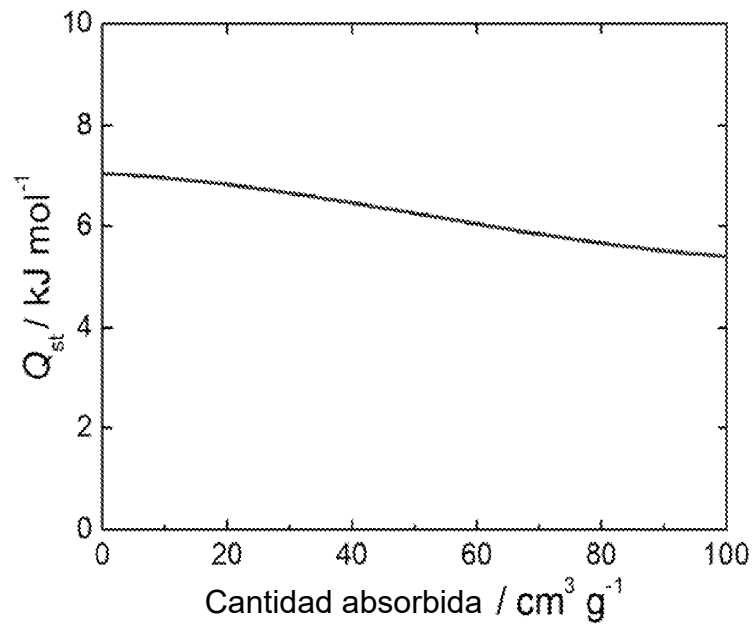


FIGURA 50

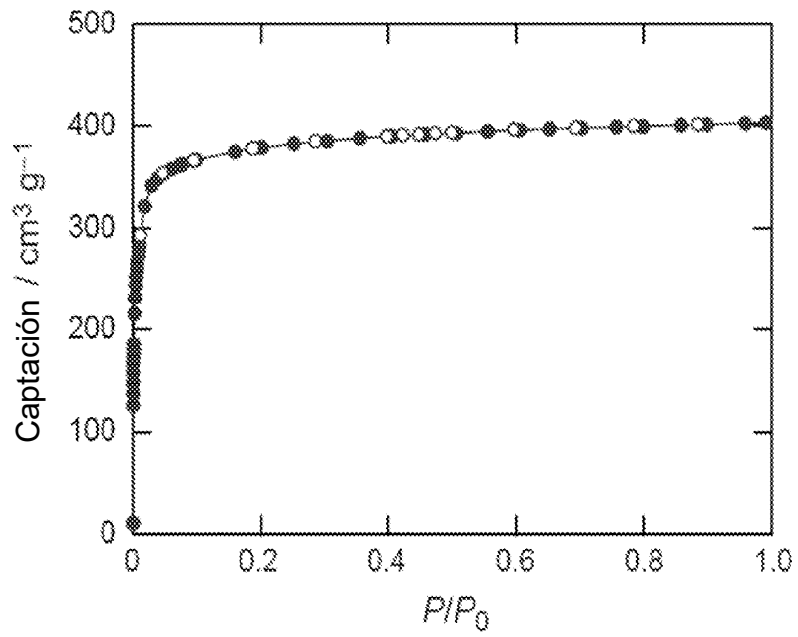


FIGURA 51

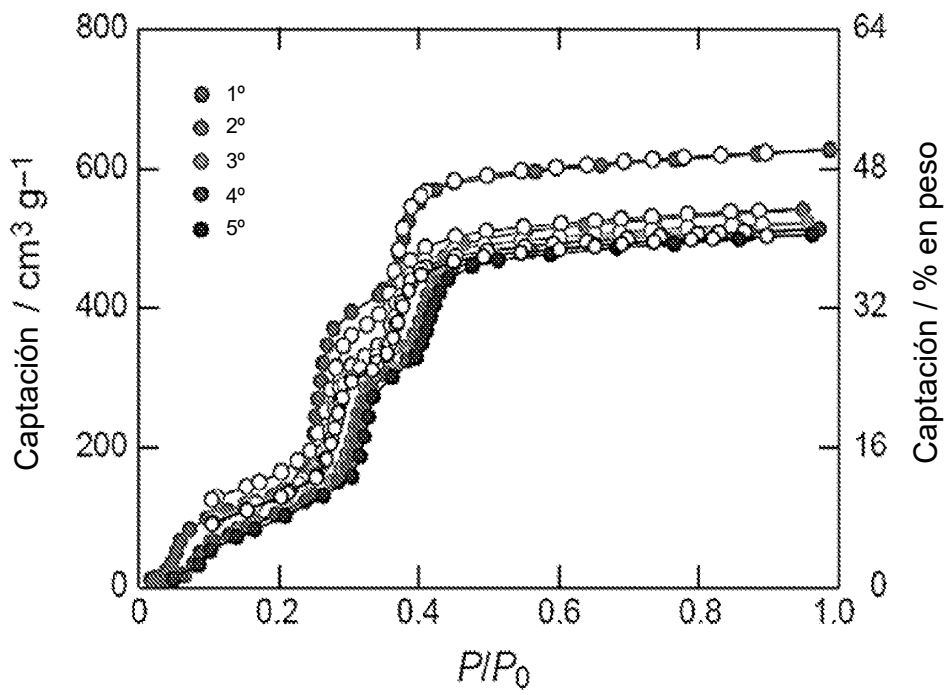
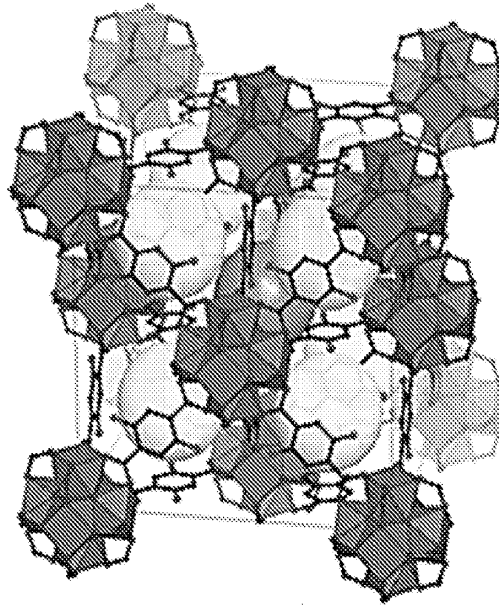
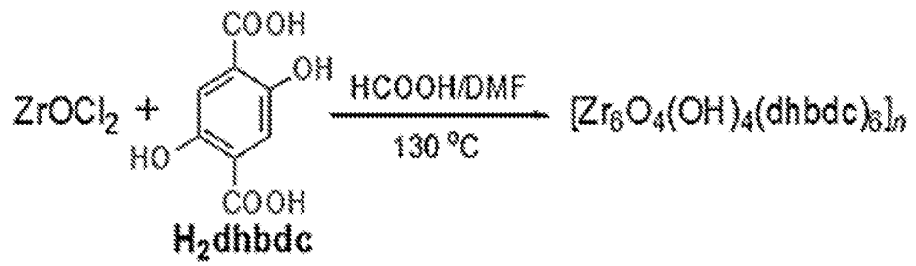


FIGURA 52



Cúbica <i>F</i> 23	$d = 1.45 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
$a = 20.391 \text{ \AA}$	Vacío = 40.1%
$V = 8478.31 \text{ \AA}^3$	$V_p = 0.28 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$

FIGURA 53

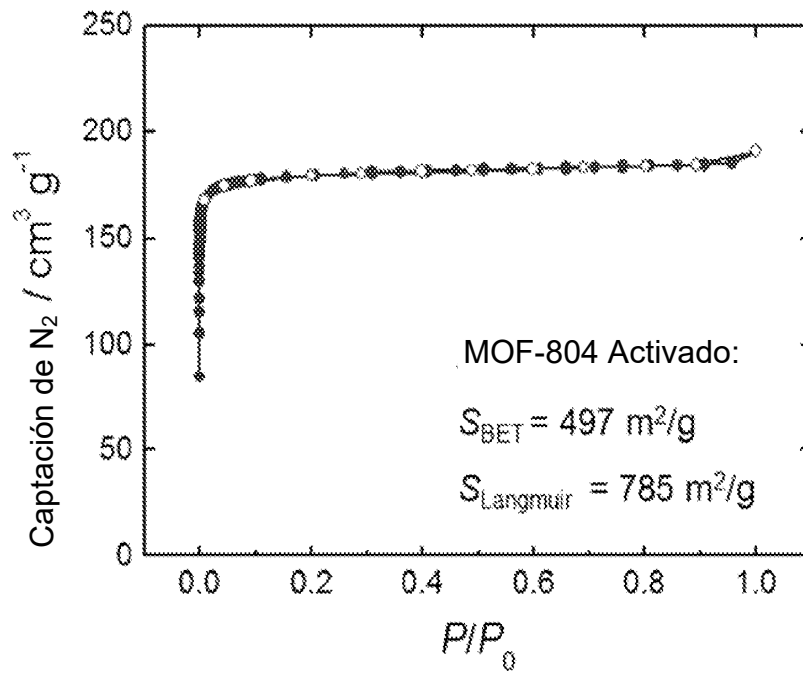


FIGURA 54

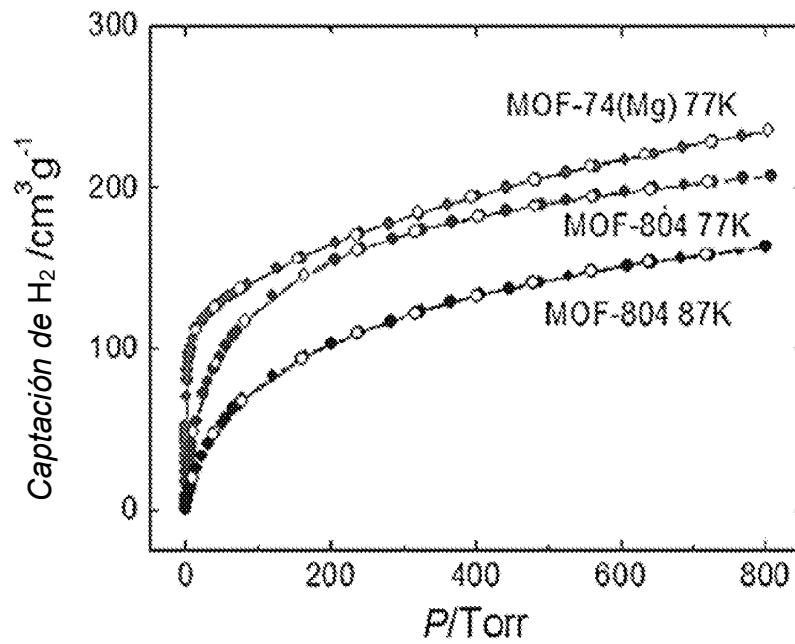


FIGURA 55

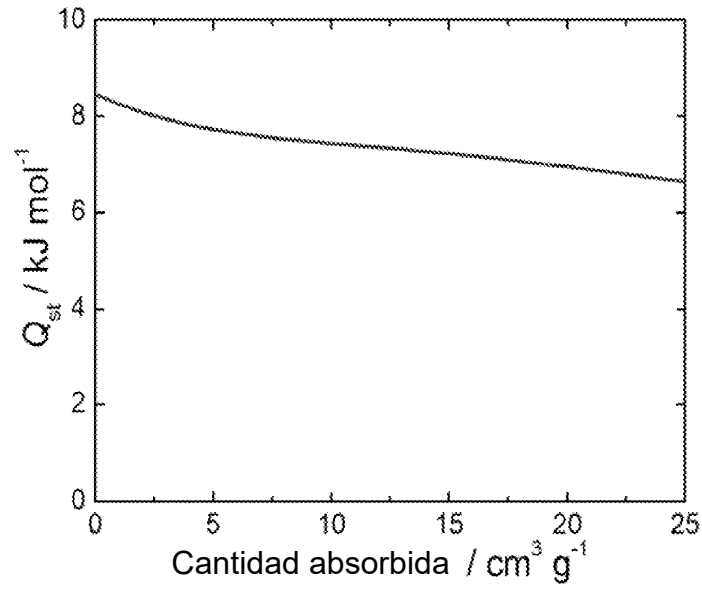


FIGURA 56

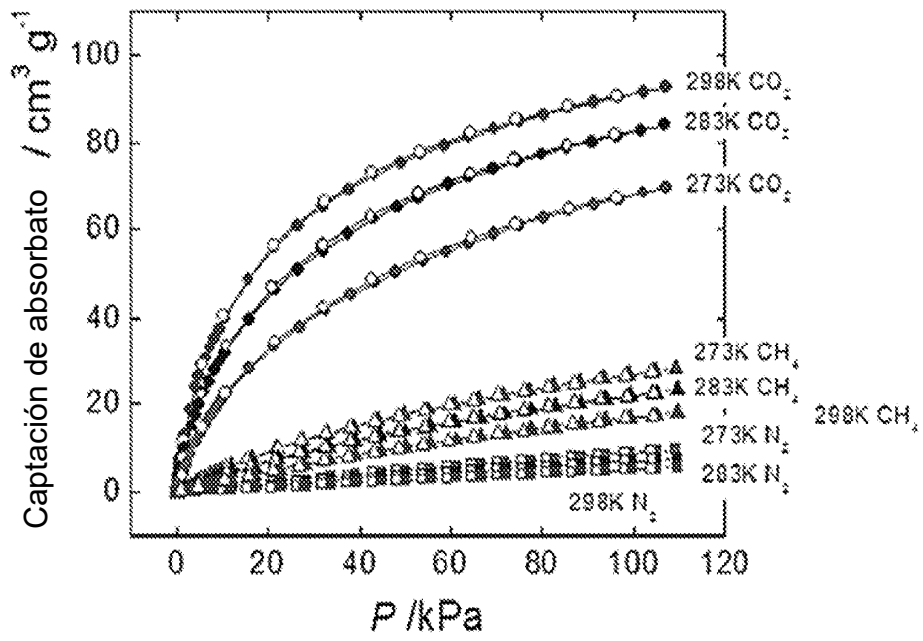


FIGURA 57

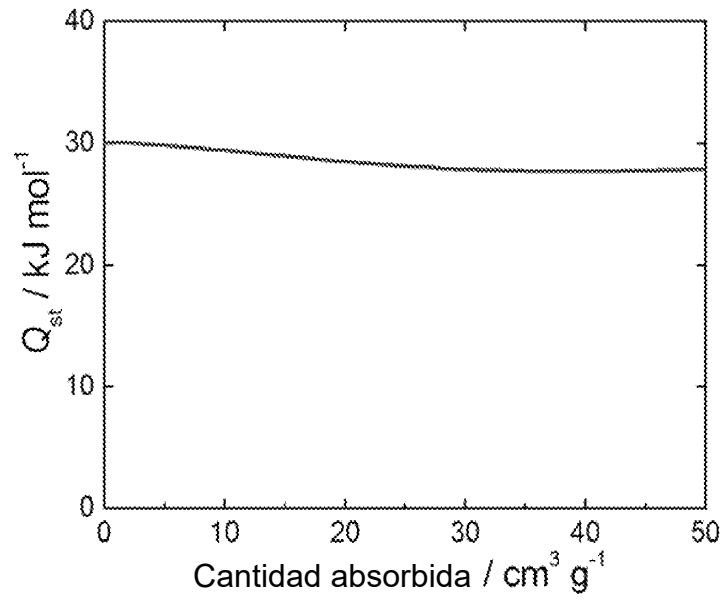


FIGURA 58

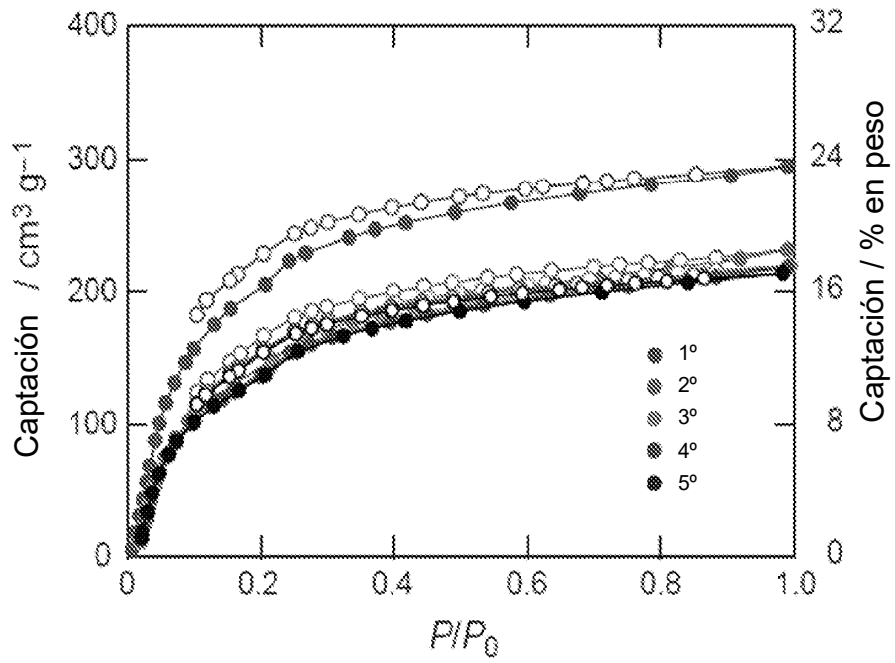


FIGURA 59

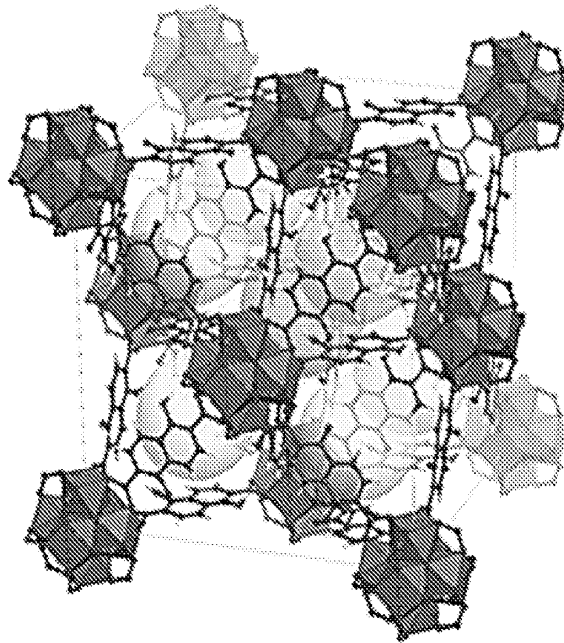
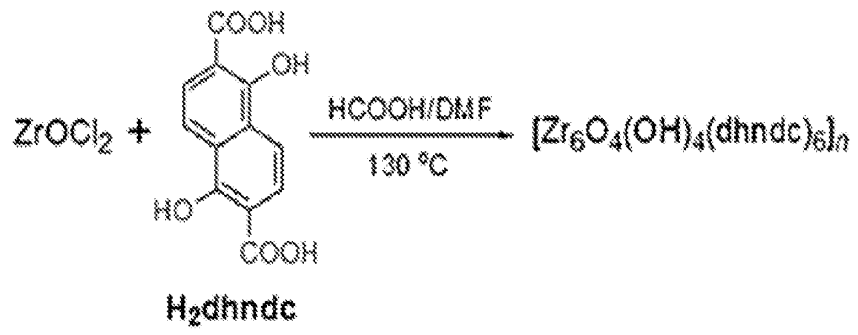


FIGURA 60

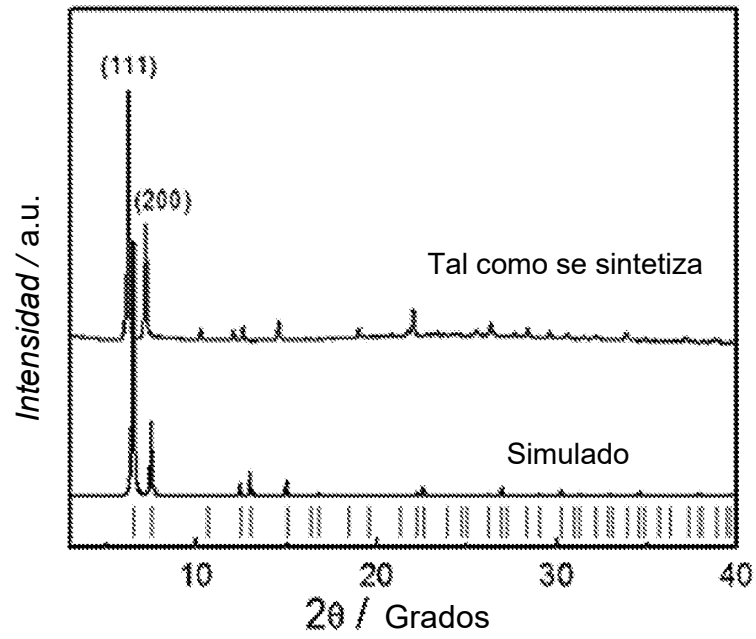


FIGURA 61

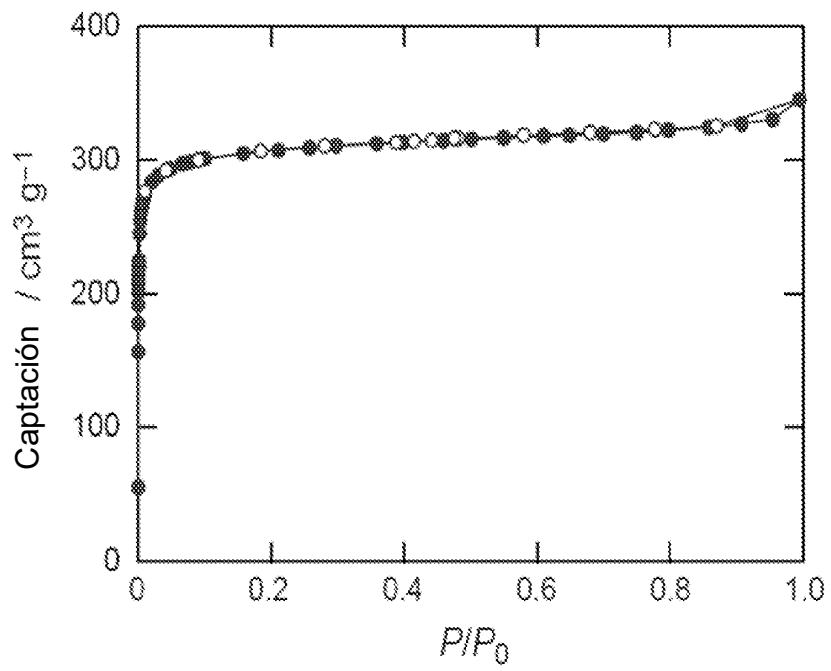


FIGURA 62

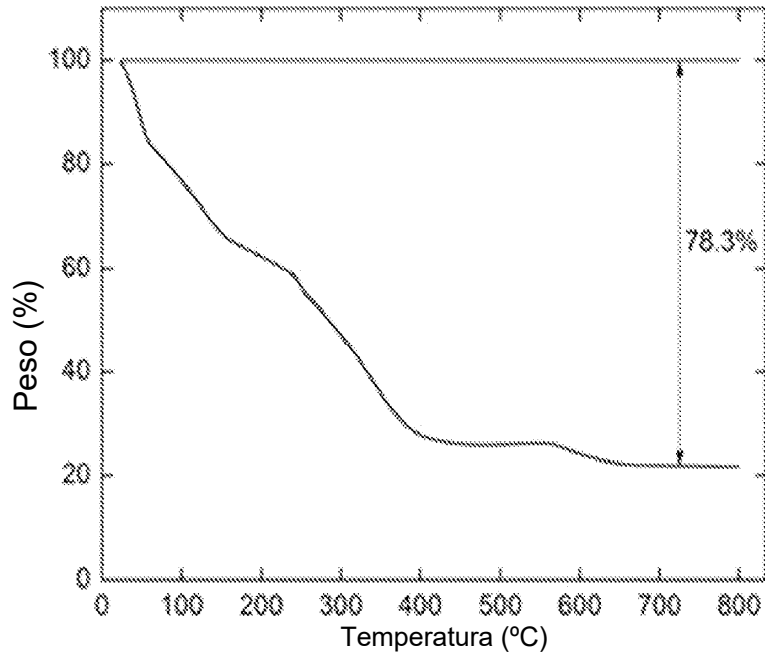


FIGURA 63

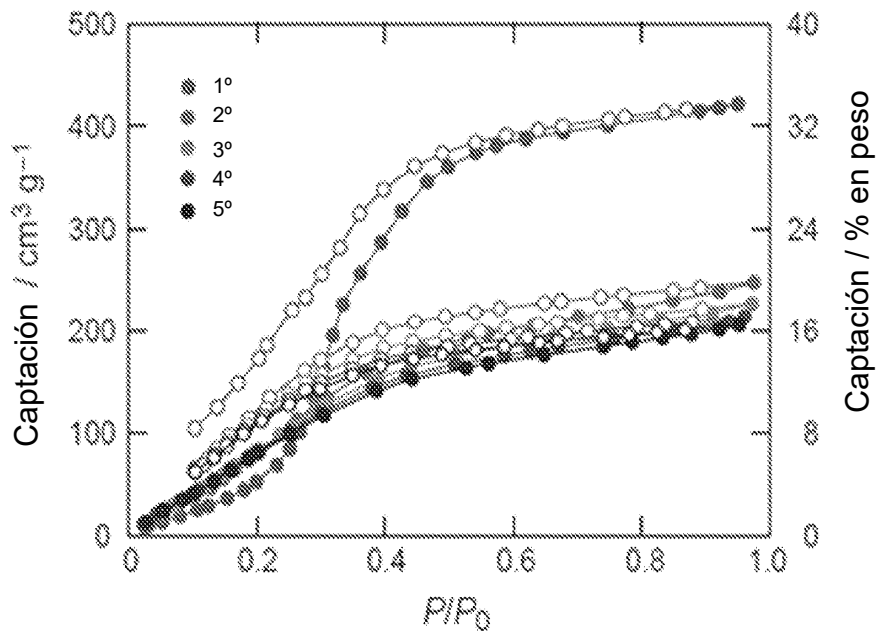


FIGURA 64

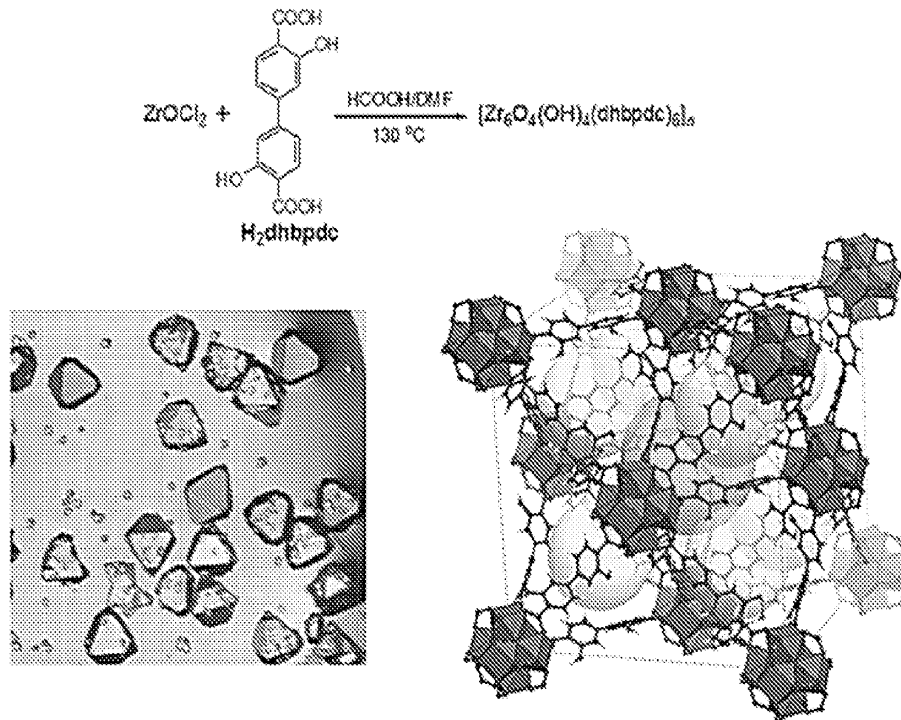


FIGURA 65

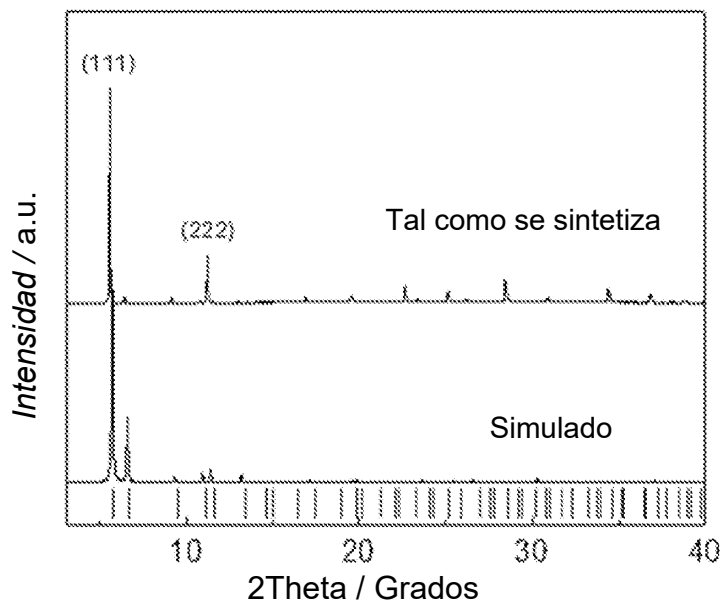


FIGURA 66

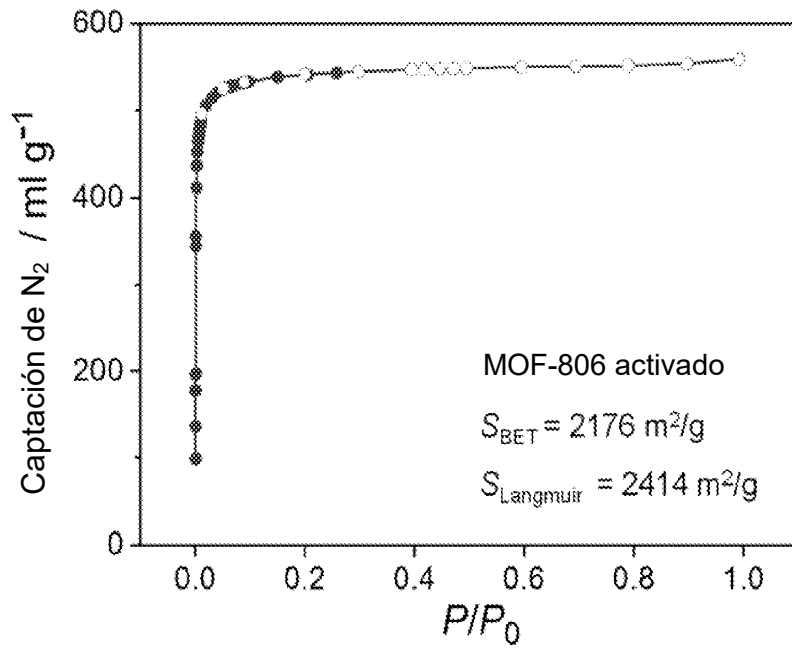


FIGURA 67

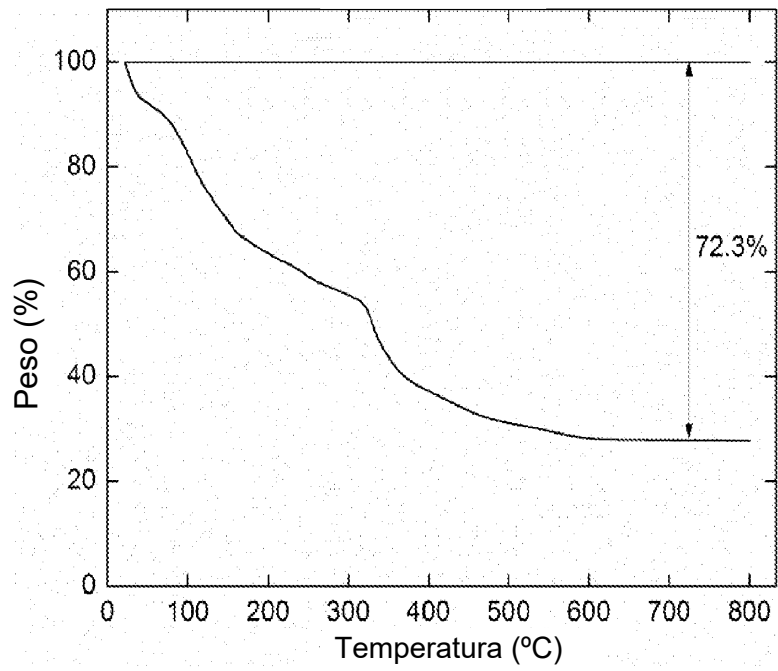


FIGURA 68

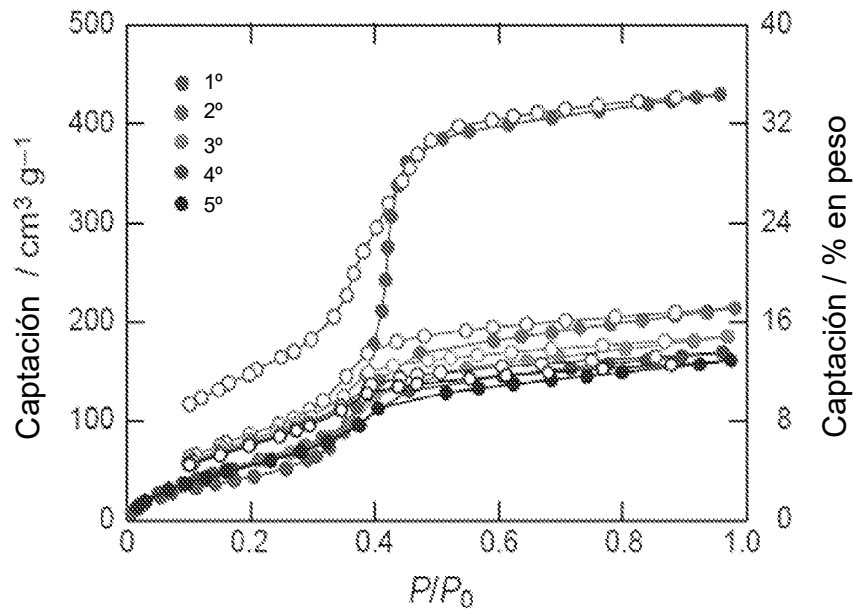


FIGURA 69

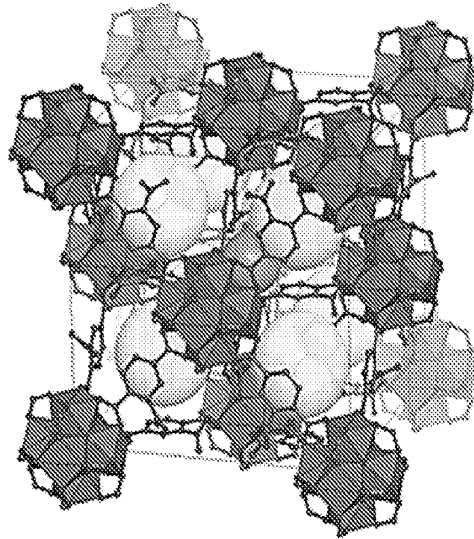
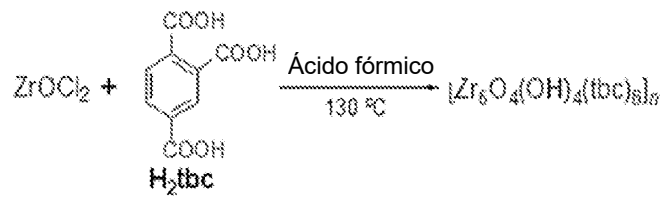


FIGURA 70

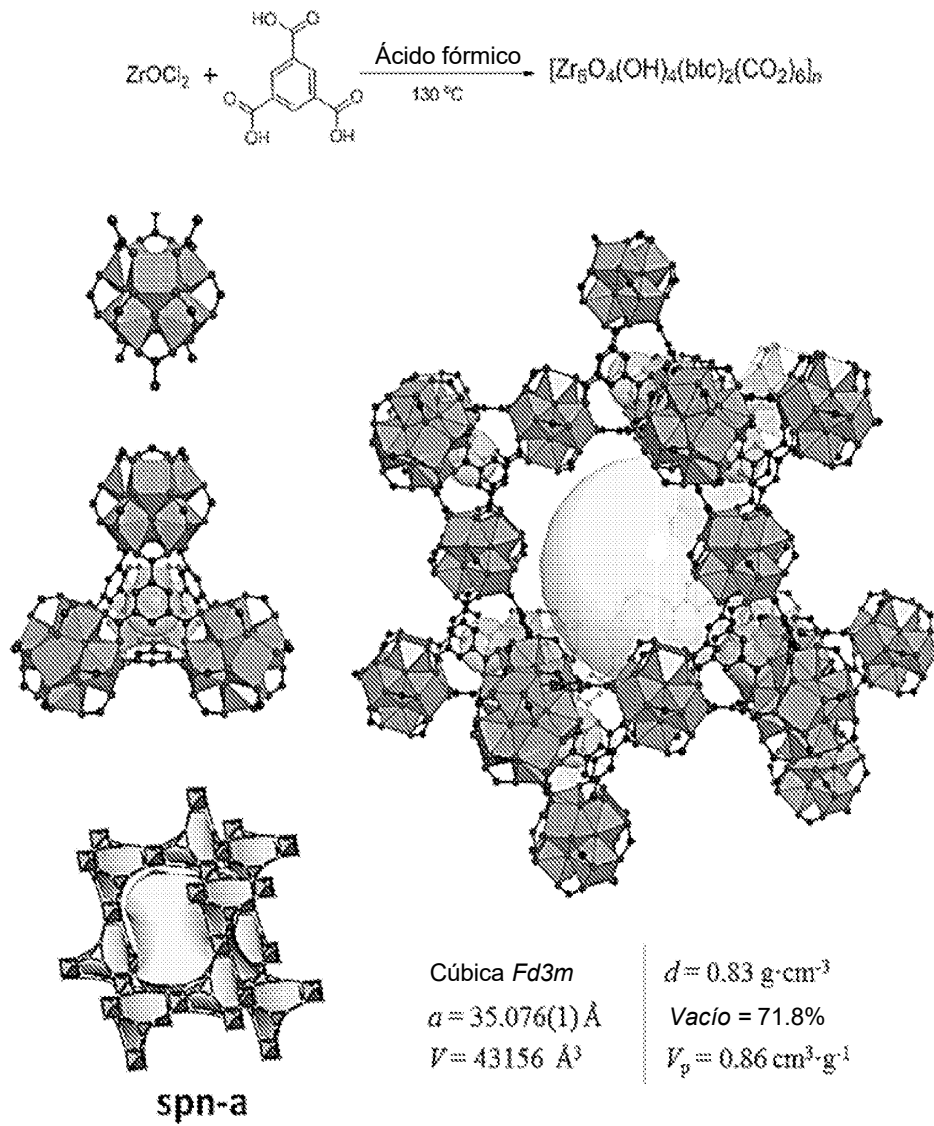


FIGURA 71

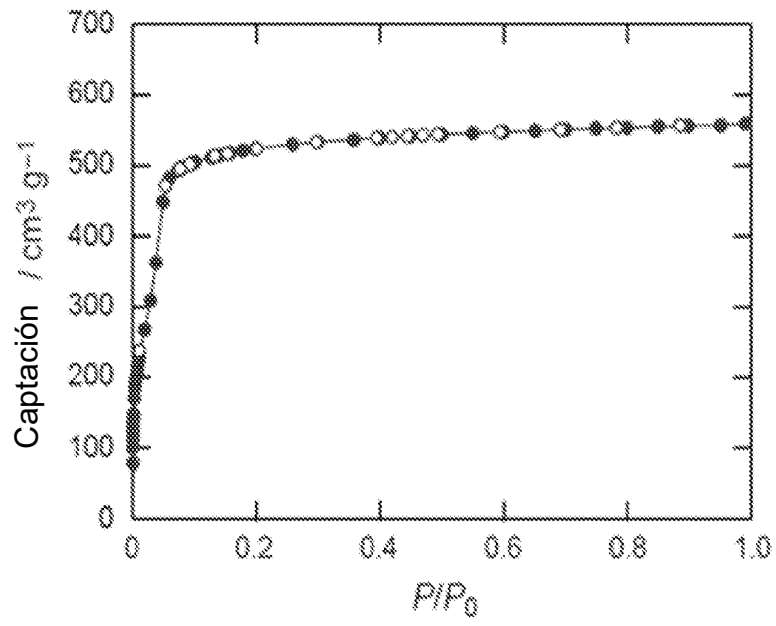


FIGURA 72

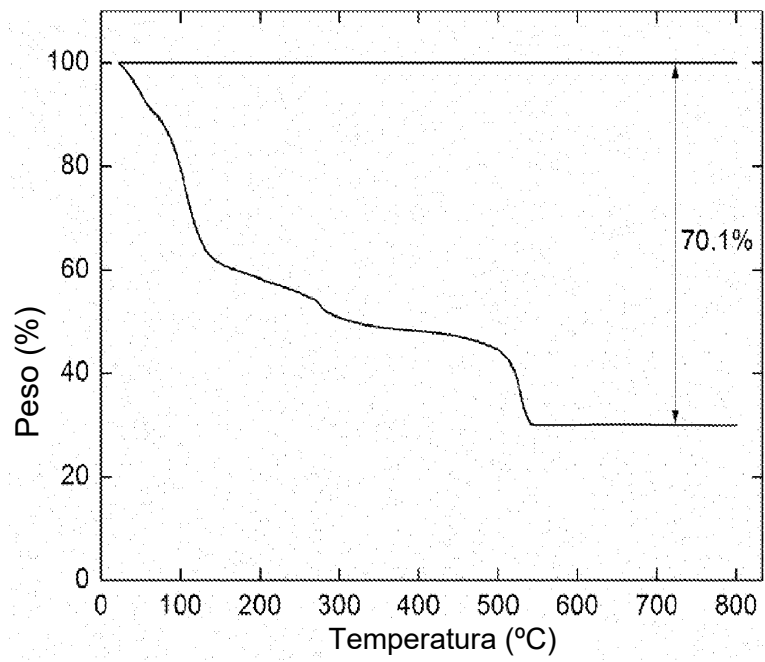


FIGURA 73

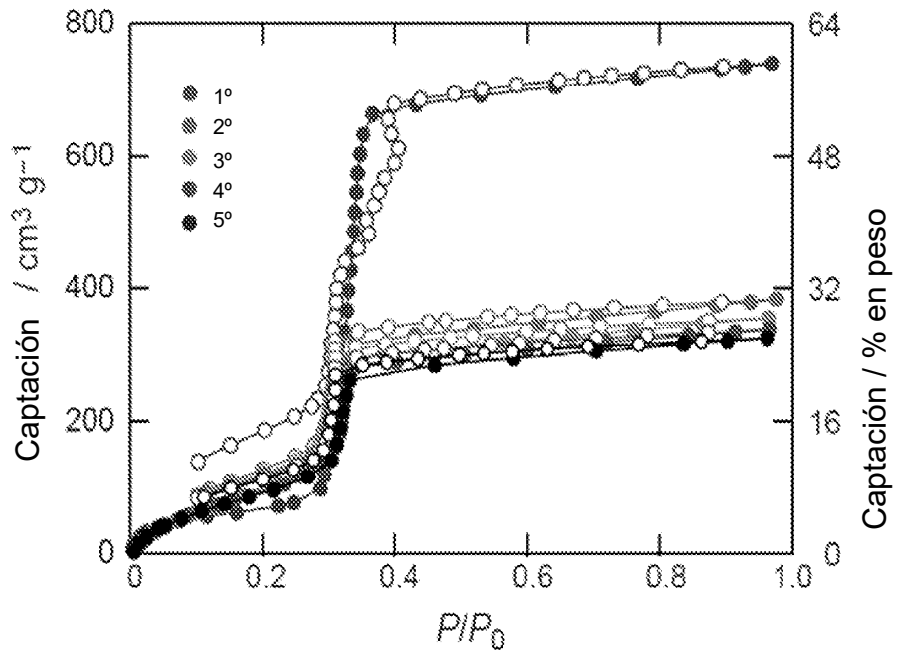
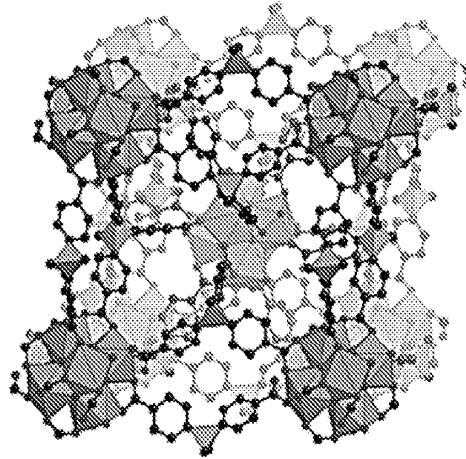
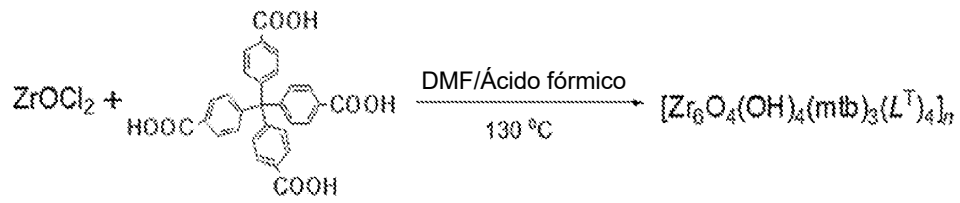


FIGURA 74



Monoclínico C_2/c

$a = 23.965(2) \text{ \AA}$

$b = 29.284(2) \text{ \AA}$

$c = 17.355(1) \text{ \AA}$

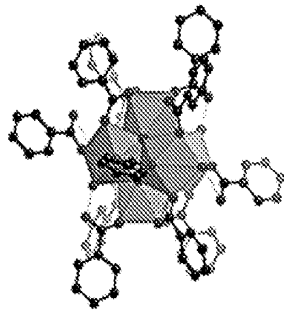
$\beta = 96.301(2) \text{ \AA}$

$V = 12105.8 \text{ \AA}^3$

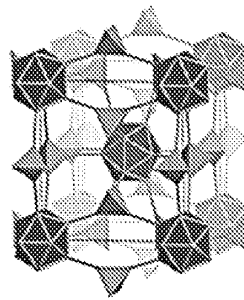
$d = 1.2162 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Vacío = 44.9%

$V_p = 0.37 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$



12-c. Cubooctaédrica



red ith-a

FIGURA 75

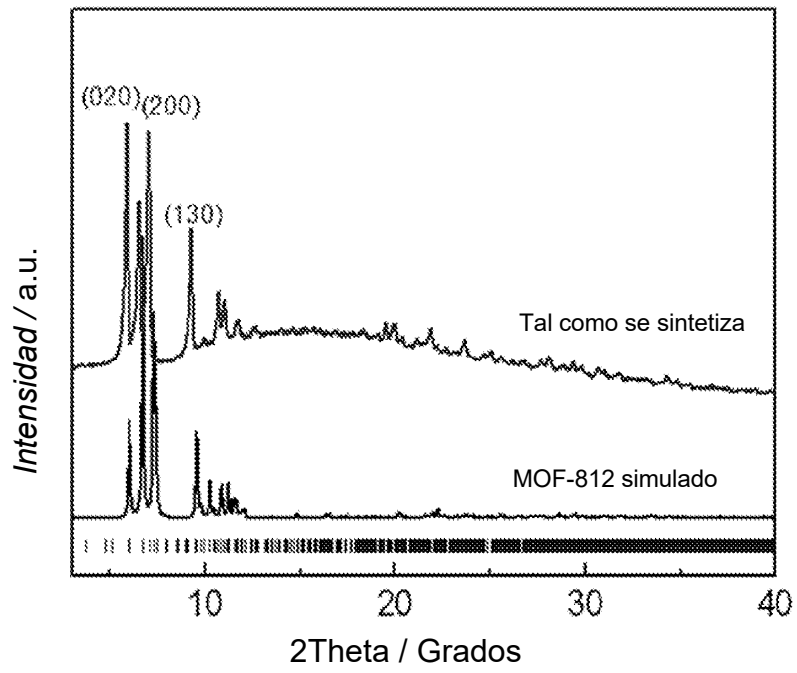
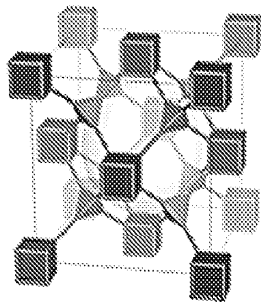
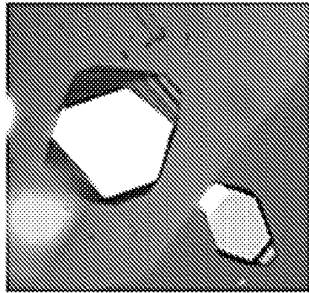
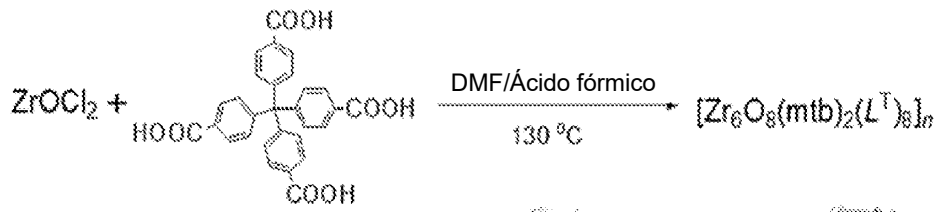
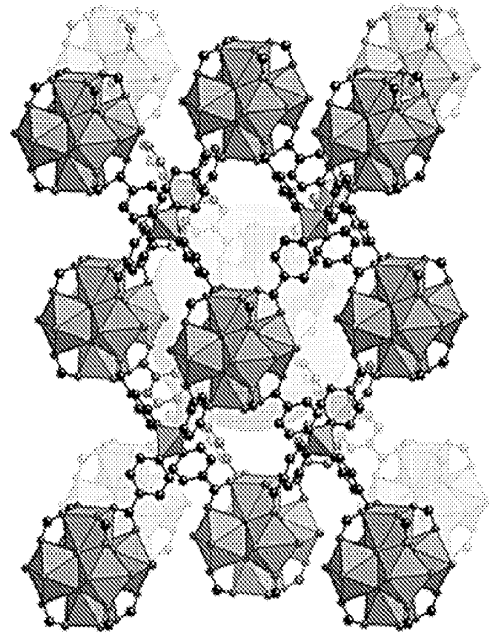


FIGURA 76



red flu-a



Tetragonal $I4/m$

$a = 14.6765(6) \text{ \AA}$

$c = 28.0031(1) \text{ \AA}$

$V = 6031.86 \text{ \AA}^3$

$d = 1.0074 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Vacío = 62.1%

$V_p = 0.66 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$

FIGURA 77

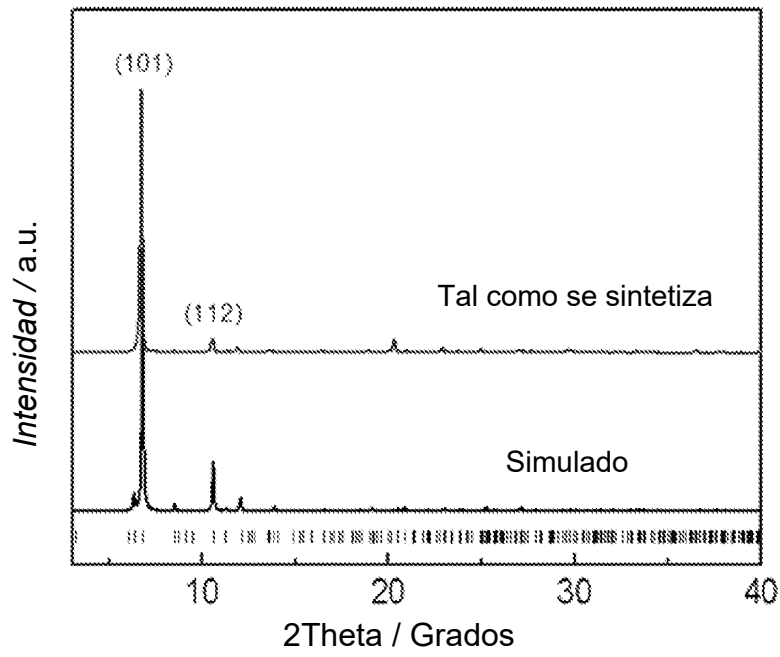


FIGURA 78

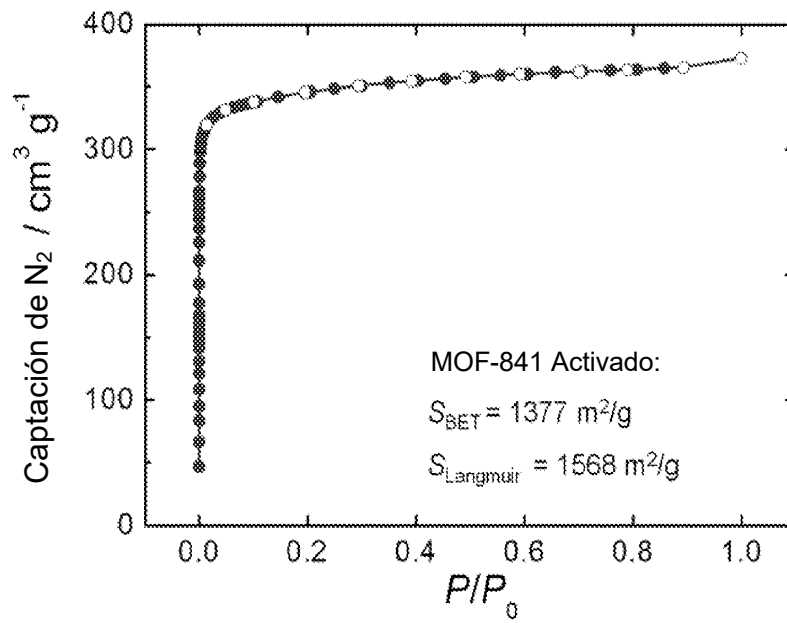


FIGURA 79

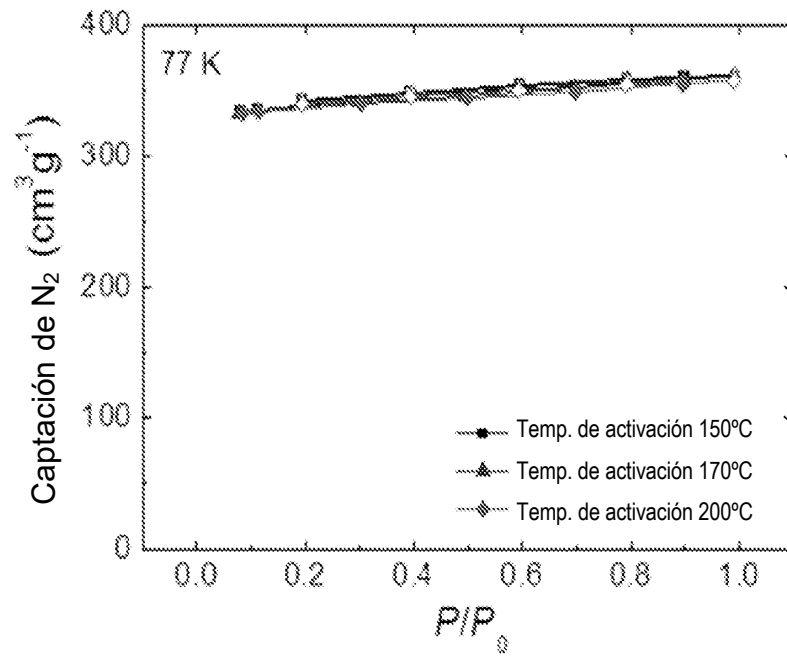


FIGURA 80

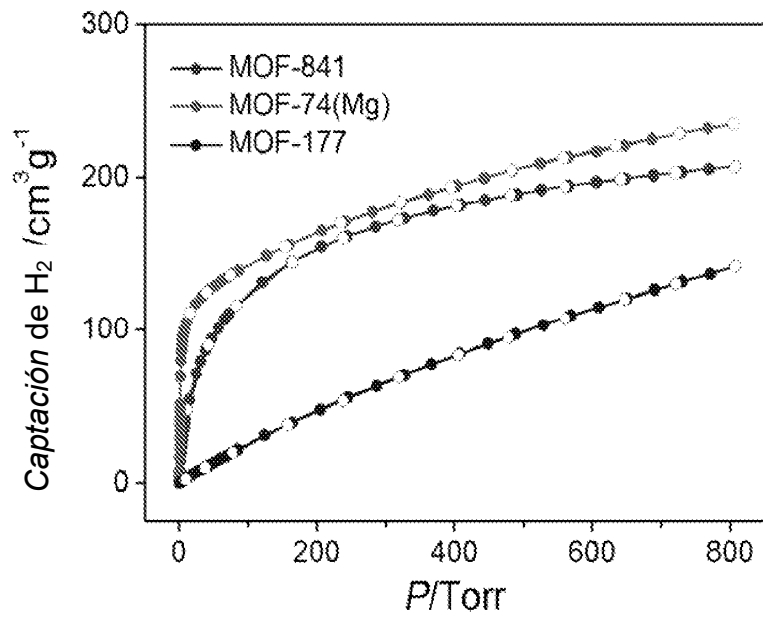


FIGURA 81

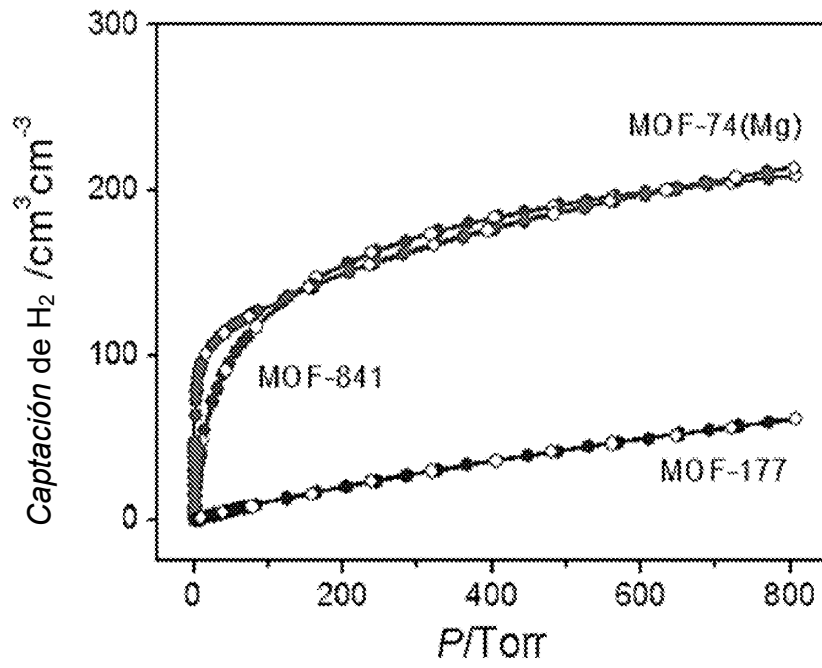


FIGURA 82

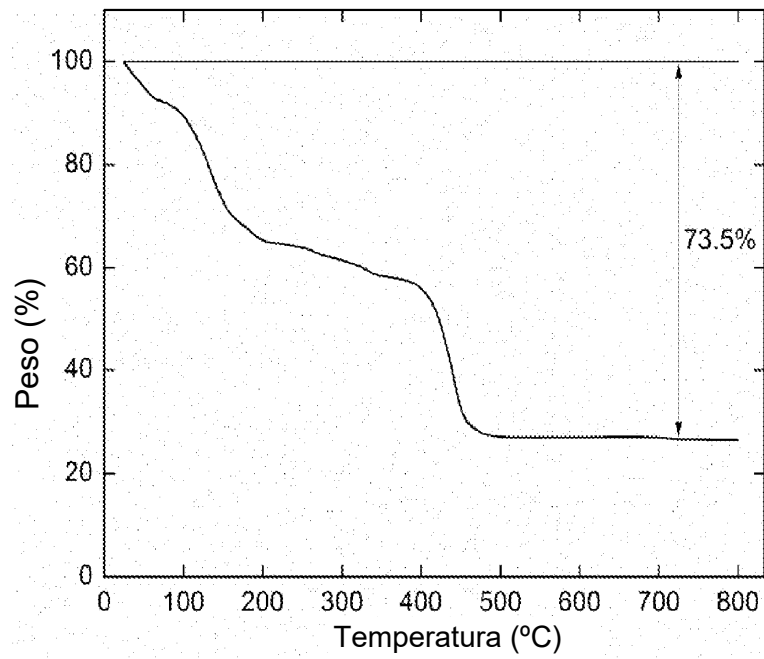


FIGURA 83

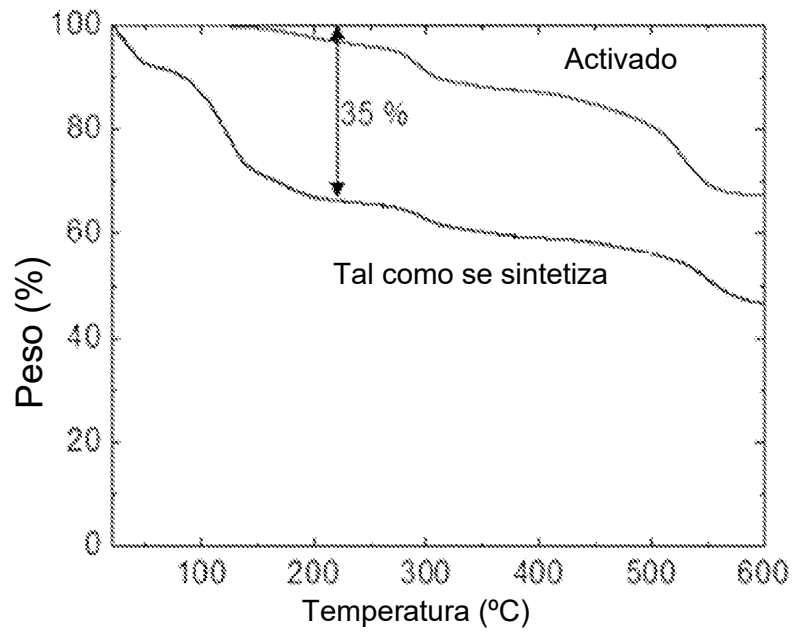


FIGURA 84

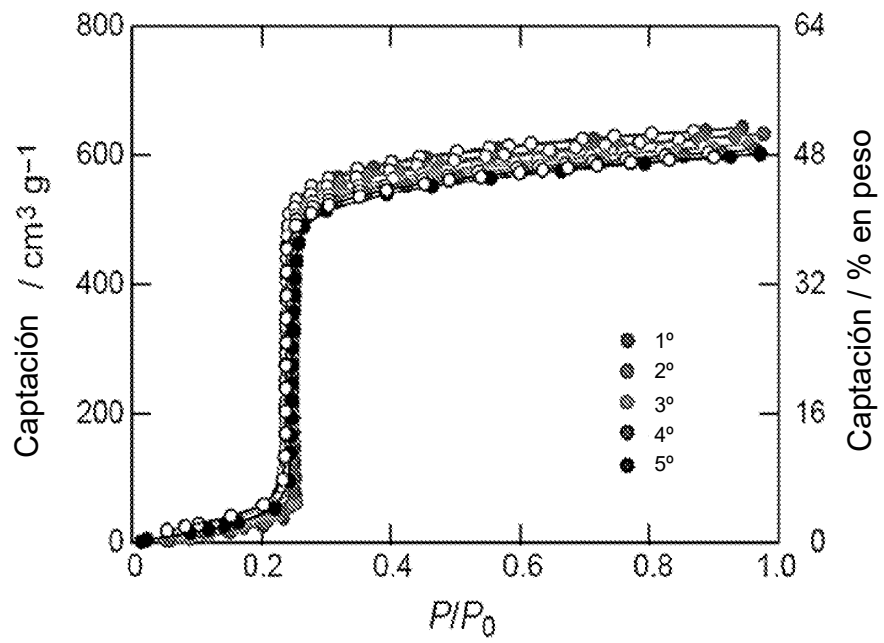


FIGURA 85

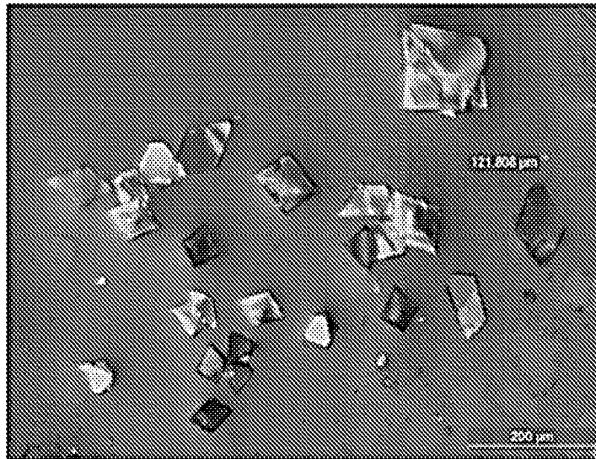
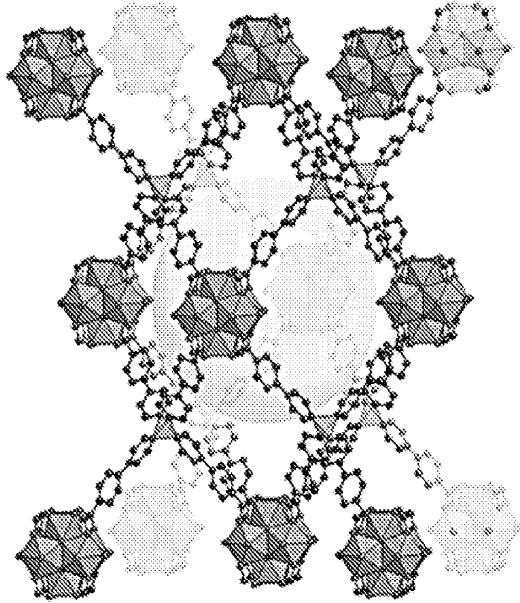
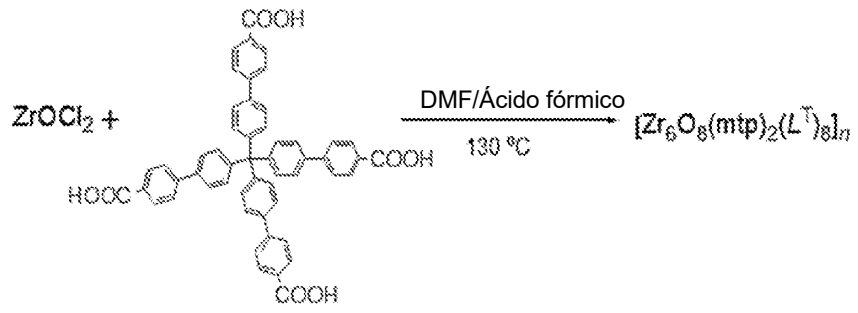


FIGURA 86

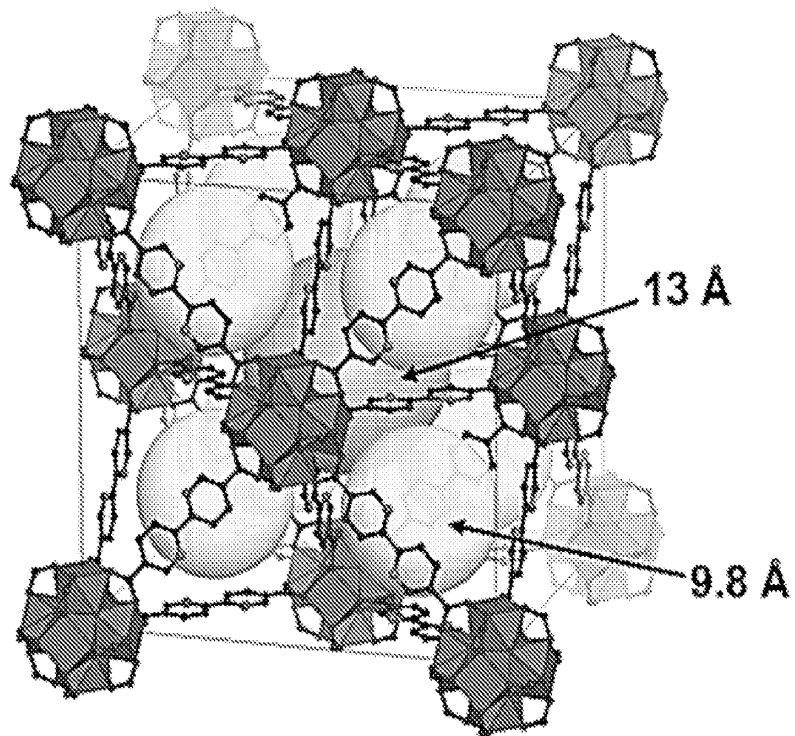
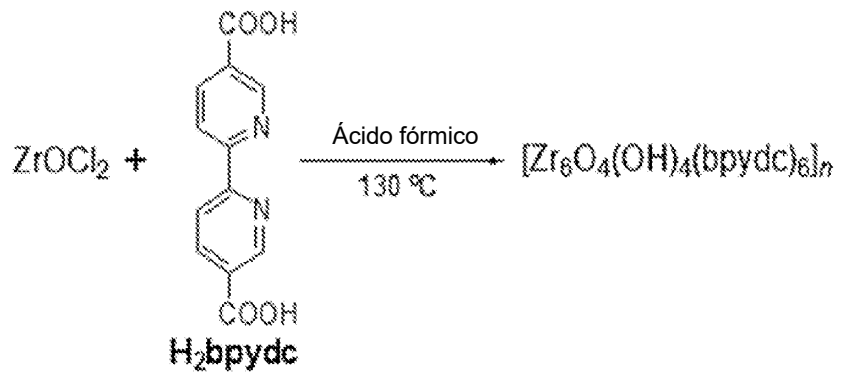


FIGURA 87

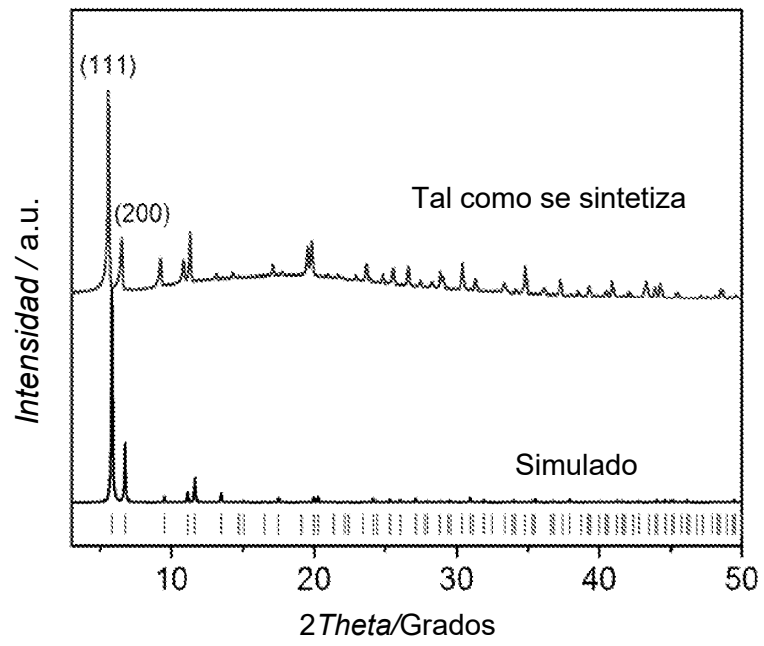


FIGURA 88

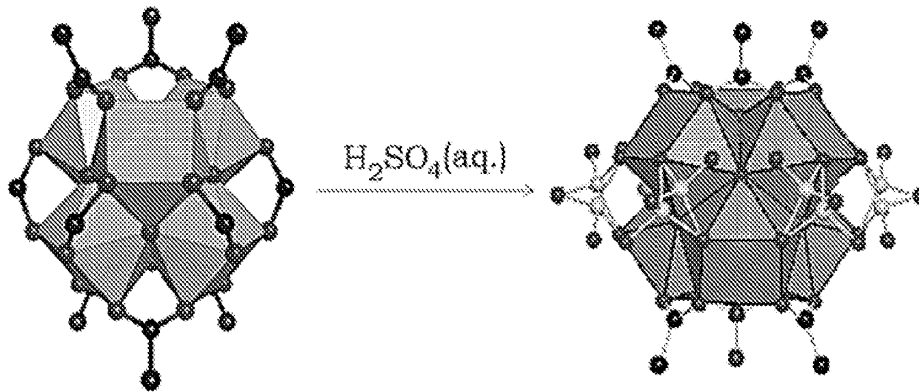


FIGURA 89

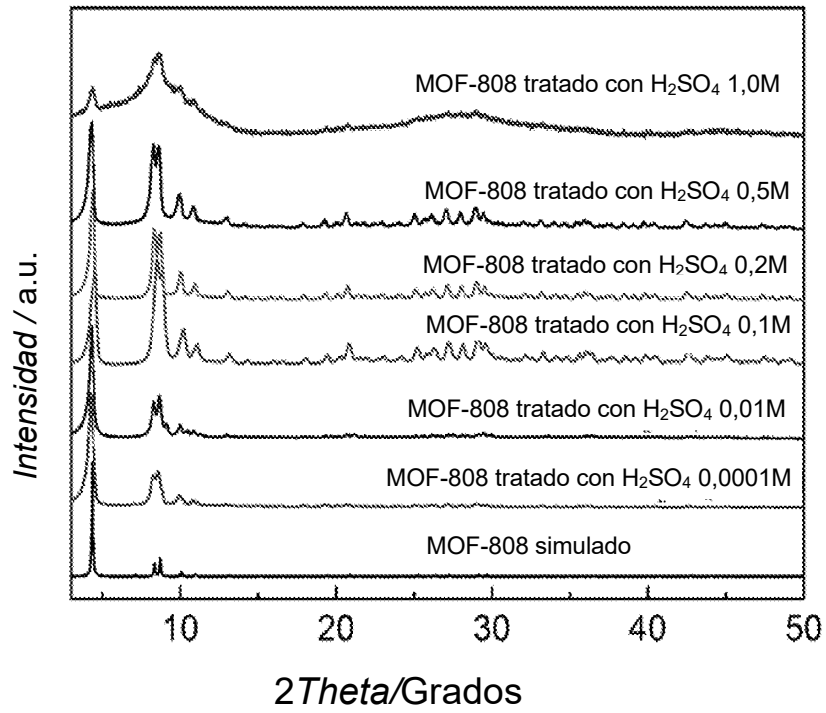


FIGURA 90

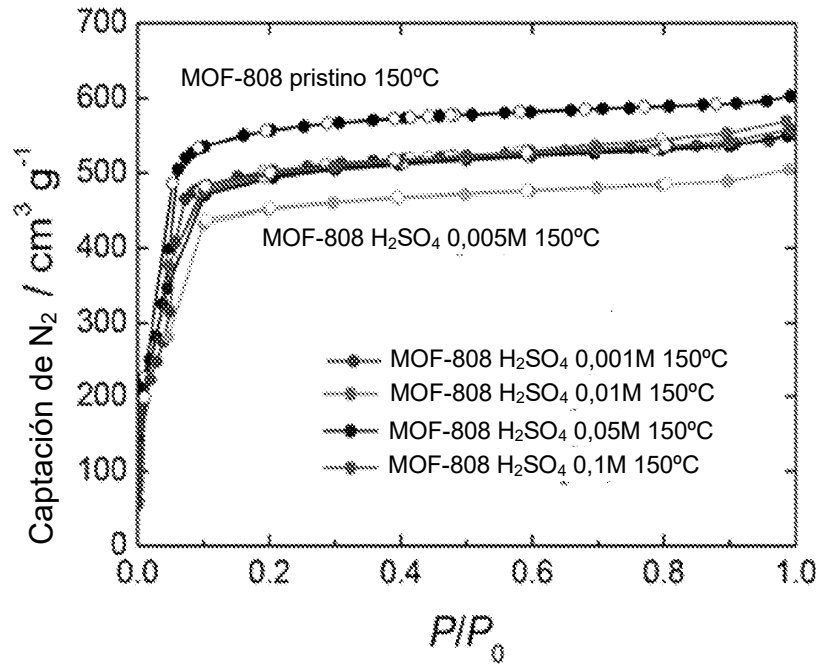


FIGURA 91

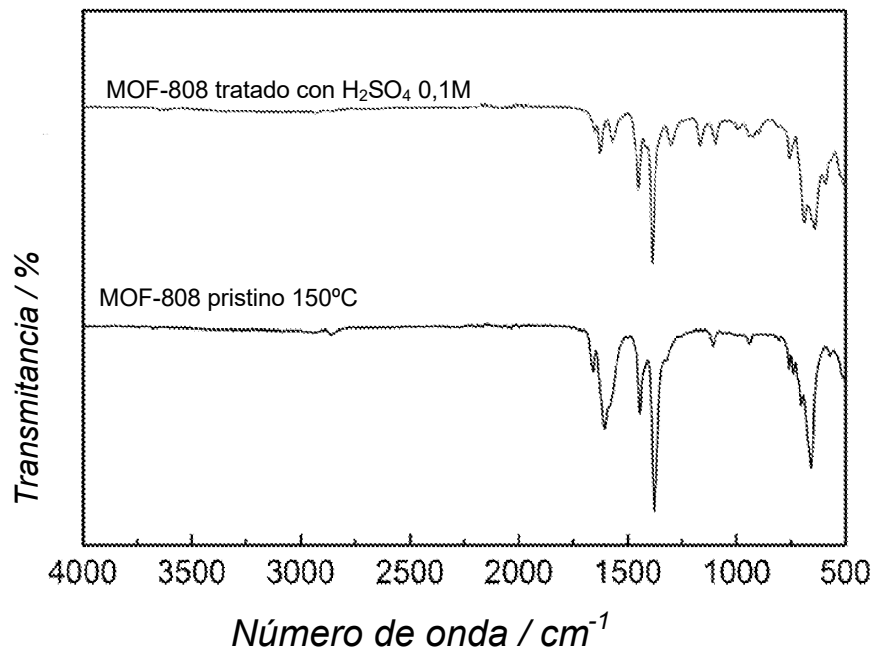


FIGURA 92

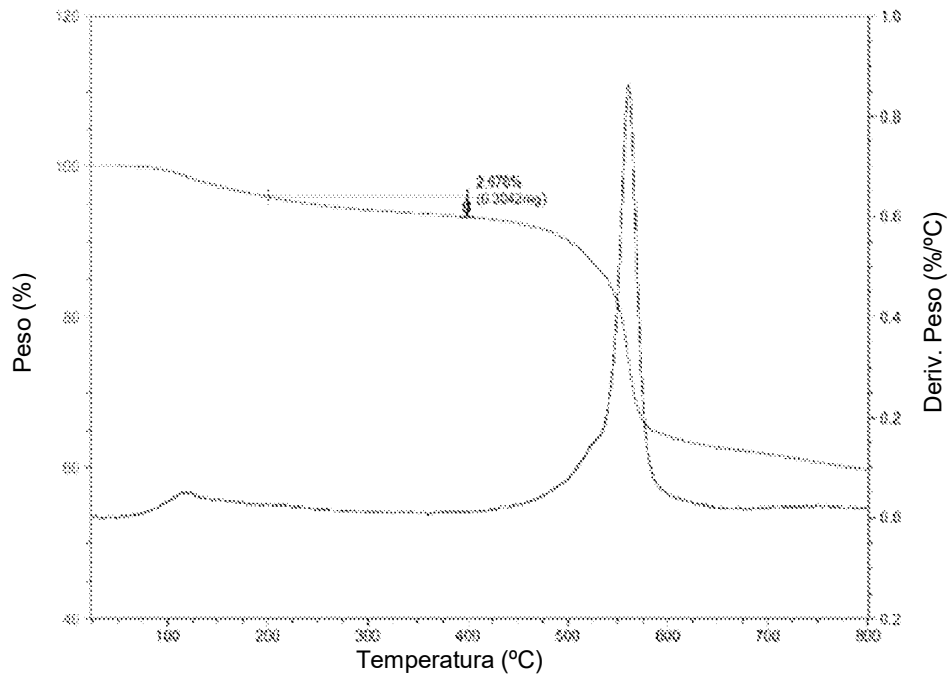


FIGURA 93

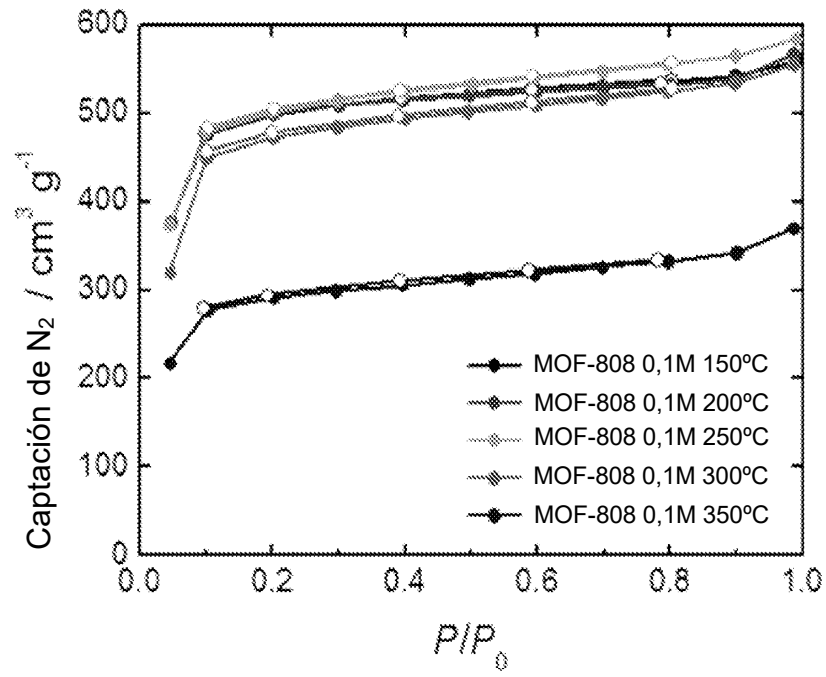


FIGURA 94

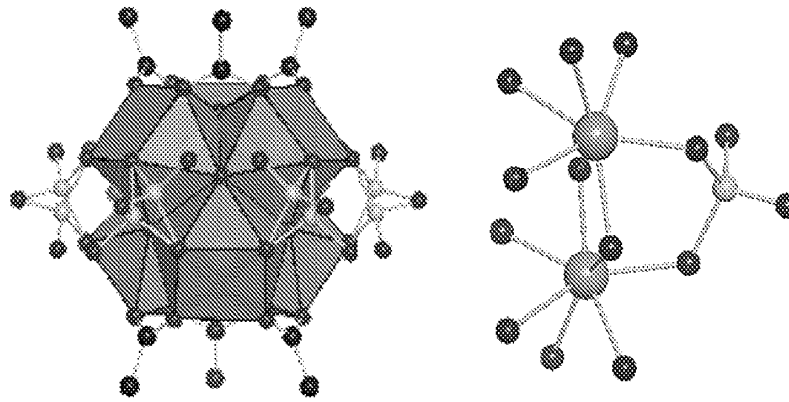


FIGURA 95