



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 351 494**

② Número de solicitud: 200930393

⑤ Int. Cl.:
C07F 3/04 (2006.01)
B01J 20/26 (2006.01)
B01J 31/26 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **30.06.2009**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **07.02.2011**

⑭ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
07.02.2011

⑰ Solicitante/s: **Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)** (Titular al 85,7%)
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES
Instituto Madrileño de Estudios Avanzados en Energía (IMDEA-ENERGÍA) (Titular al 14,3%)

⑱ Inventor/es: **Iglesias Hernández, Marta;**
Gómez-Lor Pérez, Berta;
Snejko, Natalia;
Gutiérrez Puebla, Enrique;
Peña O'Shea, Víctor A. de la;
Monge Bravo, Ángeles y
Platero Prats, Ana Eva

⑳ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

⑳ Título: **Material órgano-inorgánico microporoso cristalino basado en cationes alcalinotérreos, procedimiento de preparación y usos.**

㉑ Resumen:

Material órgano-inorgánico microporoso cristalino basado en cationes alcalinotérreos, procedimiento de preparación y usos.

La presente invención se refiere a una familia de materiales órgano-inorgánicos microporosos cristalinos conteniendo cationes alcalinotérreos y ácidos dicarboxílicos, su procedimiento de preparación y su uso como catalizadores heterogéneos reutilizables para reacciones en química orgánica, como tamices moleculares y como absorbentes de gases y líquidos.

ES 2 351 494 A1

DESCRIPCIÓN

Material órgano-inorgánico microporoso cristalino basado en cationes alcalinotérreos, procedimiento de preparación y usos.

La presente invención se refiere a una familia de materiales órgano-inorgánicos microporosos cristalinos conteniendo cationes alcalinotérreos y ácidos dicarboxílicos, su procedimiento de preparación y su uso como catalizadores heterogéneos reutilizables para reacciones en química orgánica, como tamices moleculares y como absorbentes de gases y líquidos.

Estado de la técnica

Los materiales híbridos órgano-inorgánicos nanoestructurados, también llamados MOFs (del inglés, Metal-Organic Frameworks), han demostrado durante el transcurso de los últimos años su potencial uso como materiales cristalinos multifuncionales con interesantes propiedades y prometedoras aplicaciones. A modo de ejemplo, cabe destacar el uso de este tipo de materiales como catalizadores heterogéneos, tamices moleculares, absorbentes de gases, emisores LEDs y su más reciente aplicación en liberación controlada de fármacos (B. Wang y col., *Nature*. 2008. 453, 207; F. Gándara y col., *Cryst. Growth Des.* 2008, 8, 2, 378; P. Horcajada y col., *J. Am. Chem. Soc.* 2008. 130, 6774). Actualmente, muchos grupos de investigación están intentando preparar MOFs con nuevas estructuras y composición que den lugar a la mejora sustancial de las propiedades de estos sistemas.

Durante los últimos años, el uso de cationes divalentes y trivalentes derivados de metales de transición y, más recientemente, de tierras raras, ha dado lugar a la preparación de una gran variedad de esta familia de materiales cristalinos microporosos. Sin embargo, si extendemos nuestra búsqueda a MOFs basados en cationes alcalinotérreos encontramos pocos ejemplos reportados (R. K. B. Nielsen y col., *Solid State Science*. 2006, 8, 1237; C. Vo Ikringer y col., *Solid State Science*. 2007, 9, 455; C. Volkringer y col., *Cryst. Growth Des.* 2008, 8, 658; S. Chen y col., *Anorg. Allg. Chem.* 2008. 634, 1591; C. A. Williams y col., *Cryst. Growth Des.* 2008, 8(3), 911), a pesar de las interesantes propiedades de sorción (O₂, H₂, CO₂) (M. Dinca y col., *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 9376) y comportamiento catalítico (J. Spielmann y col., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 9434) que ofrecen estos elementos.

Más concretamente, cabe destacar que los MOFs se han propuesto como una nueva clase de catalizadores heterogéneos, debido, sobre todo, a:

- En primer lugar, los MOFs presentan una buena dispersión de los centros catalíticamente activos, debido a que éstos se hallan formando parte de una matriz orgánica.
- En segundo lugar, una gran cantidad de estos compuestos presentan micro o mesoporosidad, lo que no sólo favorece la actividad catalítica sino también tiene una influencia muy notable en la selectividad.
- Además, debido a la naturaleza híbrida de estos materiales órgano-inorgánicos, éstos se proponen como potenciales catalizadores bifuncionales, aprovechando las características ácido-base de los ligandos orgánicos y las propiedades reactivas de los metales.
- Por otro lado, este tipo de compuestos están principalmente indicados para reacciones en química fina y obtención de productos de alto valor añadido, ya que éstas se llevan a cabo en condiciones suaves.

Por tanto, y tal y como se mostrará a lo largo de la memoria, el diseño de sistemas tipo MOFs basados en cationes alcalinotérreos y que posean propiedades catalíticas y de sorción se presenta como una alternativa de bajo coste y, sobre todo, de un menor impacto medioambiental, en comparación con los sistemas utilizados actualmente a nivel industrial. En la Tabla 1 se muestran los metales en los que están basados catalizadores comúnmente usados, para alguna de las reacciones más demandadas a nivel industrial.

TABLA 1

Reacción	Catalizadores
Hidroformilación	Co, Rh
Hidrogenación	Pd, Rh, Pt, Ru
Hidrosililación	Pt, Pd, Ir, Ru, Rh, Co, Ni

Entre los más importantes, la industria petroquímica utiliza anualmente grandes cantidades de metales preciosos soportados en diversos materiales porosos, como sílice o sales inorgánicas divididas (CaCO₃), como catalizador de reacciones de hidrogenación, especialmente de olefinas.

Descripción de la invención

Por tanto, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a un material órgano-inorgánico microporoso cristalino AEPF, del inglés Alkaline Earth Polymeric Framework (a partir de ahora material de la invención), caracterizado porque presenta como unidad de repetición la siguiente fórmula genérica:



10 donde:

- M es un catión alcalinotérreo, en estado de oxidación +2,
- A es una molécula huésped, que comprende un solvente seleccionado de la lista que comprende etanol, propanol, butanol, tolueno, ciclohexano, hexano, heptano, octano, piridina y cualquiera de sus combinaciones, procedente del medio de reacción,
- R es un grupo orgánico, preferiblemente es un grupo aromático seleccionado entre fenilo, naftilo o difenilo, que está ramificado o no con otros grupos, es decir, un grupo aromático aislado o varios unidos entre sí por medio de un alquilo (C₁-C₆) lineal o ramificado, que a su vez puede estar sustituido, preferiblemente sustituido por un halógeno,
- x representa un valor menor o igual a 4 ($x \leq 4$), preferiblemente inferior a 2 ($x \leq 2$),
- y representa un valor de entre 0.5 y 2, ($0.5 \leq y \leq 2$),
- z representa un valor de entre 0 y 4, ($0 \leq z \leq 4$) y
- n es el número de moléculas huésped y representa un valor entre 0 y 4 ($0 < n \leq 4$), preferiblemente entre 0 y 2 ($0 < n \leq 2$).

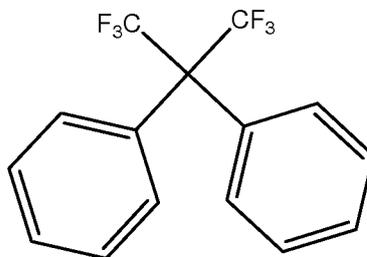
El término "alquilo" se refiere, en la presente invención, a cadenas alifáticas, lineales o ramificadas, que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, terc-butilo, sec-butilo, n-pentilo, n-hexilo, etc. Preferiblemente, el grupo alquilo tiene entre 1 y 4 átomos de carbono. Los grupos alquilo pueden estar opcionalmente sustituidos por uno o más sustituyentes tales como halógeno, hidroxilo, azida o ácido carboxílico.

Por "halógeno" se entiende, en la presente invención, un átomo de bromo (Br), cloro (Cl), yodo (I) o flúor (F), preferiblemente flúor (F).

En una realización preferida, M se selecciona entre Mg, Ca, Sr o Ba.

En otra realización preferida, A es un solvente seleccionado de la lista que comprende etanol, propanol, butanol, tolueno, ciclohexano, hexano, heptano, octano, piridina o cualquiera de sus combinaciones.

En otra realización preferida, R se representa por la fórmula general R₁-C(R₂)₂-R₁, donde R₁ es un grupo aromático seleccionado de entre fenilo, naftilo o difenilo y R₂ es un grupo seleccionado de entre metilo, etilo, isopropilo, terbutilo o CF₃. Preferiblemente, R₁ es un grupo fenilo y R₂ es un grupo CF₃ y, por tanto, R se representa por:



En otra realización preferida, la relación x:y:z es 0.5:1:1 y n representa un valor entre 0 y 2 ($0 < n \leq 2$).

Por "materiales órgano-inorgánicos microporosos cristalinos AEPF" en la presente invención se entiende aquellos materiales híbridos órgano-inorgánicos nanoestructurados, también llamados MOFs (del inglés, Metal-Organic Frameworks), que han demostrado durante el transcurso de los últimos años su potencial uso como materiales cristalinos multifuncionales con interesantes propiedades y prometedoras aplicaciones. Estos MOFs son compuestos cristalinos

ES 2 351 494 A1

que consisten en iones metálicos o racimos coordinados a menudo a moléculas orgánicas rígidas para formar estructuras de una, dos o tres dimensiones que pueden ser porosas. En algunos casos, los poros son estables a la eliminación de las moléculas huésped (a menudo disolventes) y pueden ser utilizados para el almacenamiento de gases como el hidrógeno y el dióxido de carbono. Los MOFs también son conocidos como matrices híbridas y de coordinación de polímeros, aunque estos términos no son estrictamente idénticos.

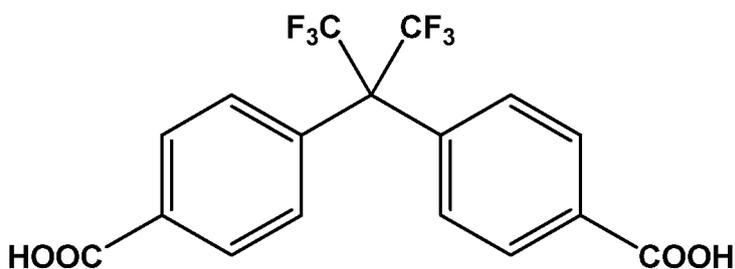
En el Esquema 1 se representa de forma genérica la familia de ácidos carboxílicos componentes de AEPF.

Esquema 1



En el Esquema 2 se representa una realización preferida de la familia de ácidos carboxílicos componentes de AEPF, donde R es un difenilo como se ha descrito anteriormente:

Esquema 2



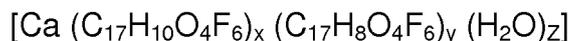
En una realización preferida, en la composición química del material órgano-inorgánico de la invención, M es Ca, la relación x:y:z es 0.5:1:1 y n es menor que 1 ($n \leq 1$). Más preferiblemente, el material órgano-inorgánico de la invención es AEPF-1, y se representa por la siguiente unidad de repetición de fórmula empírica:



donde:

- x representa un valor de 0.5,
- y representa un valor de 1,
- z representa un valor de 1,
- n representa un valor de 0.7 y
- A se selecciona de entre etanol, propanol, butanol, tolueno, ciclohexano, hexano, heptano, octano o cualquiera de sus combinaciones. Preferiblemente propanol, y aún más preferiblemente isopropanol.

En otra realización más preferida, la composición química del material órgano-inorgánico de la invención, AEPF-2, se representa por la siguiente unidad de repetición de fórmula empírica:



donde:

- x representa un valor de 0.5,
- y representa un valor de 1,

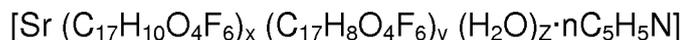
ES 2 351 494 A1

- z representa un valor de 1,
- n representa un valor de 0.

5

En otra realización preferida, en la composición química del material órgano-inorgánico de la invención, M es Sr, la relación x:y:z es 0.5:1:1, n es menor que 1 ($n \leq 1$) y A es piridina. Más preferiblemente, el material órgano-inorgánico de la invención es AEPF-3, y se representa por la siguiente unidad de repetición de fórmula empírica:

10



donde:

15

- x representa un valor de 0.5,
- y representa un valor de 1,
- z representa un valor de 1,
- n representa un valor entre 0 y 1 ($0 < n \leq 1$).

20

25

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación del material órgano-inorgánico de la invención (a partir de ahora procedimiento de la invención), que comprende:

a) preparación de una mezcla de reacción que comprende:

30

- un catión alcalinotérreo M,
- un ácido dicarboxílico $\text{HOOC-R}_1\text{C}(\text{R}_2)_2\text{-R}_1\text{-OOOH}$, donde R_1 es un grupo aromático seleccionado de entre fenilo, naftilo o difenilo y R_2 es un grupo seleccionado de entre metilo, etilo, isopropilo, terbutilo o CF_3 , preferiblemente en forma de sal,
- una molécula huésped A, que comprende un solvente seleccionado de la lista que comprende etanol, propanol, butanol, tolueno, ciclohexano, hexano, heptano, octano, piridina y cualquiera de sus combinaciones, que procede del medio de reacción y
- agua;

40

b) tratamiento térmico de la mezcla de reacción de la etapa (a) a una temperatura de entre 80°C y 220°C, hasta conseguir su cristalización.

45

En una realización preferida del procedimiento de la invención, la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares, comprendida entre los intervalos:

- M/ácido dicarboxílico = 0.25-1
- $\text{H}_2\text{O}/\text{S} = 4.5\text{-}10.3$
- $\text{H}_2\text{O}/\text{M} = 300\text{-}800$

50

55

En otra realización preferida del procedimiento de la invención, el tratamiento térmico al que se somete la mezcla de reacción en la etapa (b) se realiza a una temperatura de entre 100°C y 200°C. Preferiblemente, el tratamiento térmico se realiza a una temperatura de entre 130°C y 180°C. Dicho tratamiento térmico puede realizarse en estático o con agitación de la mezcla.

60

Una vez finalizada la cristalización, el producto cristalino se separa por filtración, se lava con agua y disolventes orgánicos comunes y se seca al aire.

65

Por ello, otra realización preferida del procedimiento de la invención, además comprende:

c) separación, lavado y tratamiento térmico del producto cristalino obtenido en la etapa (b) a una temperatura entre 40°C y 150°C.

ES 2 351 494 A1

Más preferiblemente, la etapa de separación, lavado y tratamiento térmico del producto cristalino obtenido en la etapa (b) se lleva a cabo a una temperatura de secado de entre 100°C y 120°C y a vacío durante un tiempo de entre 10 y 20 h.

5 El análisis por termogravimetría determina el contenido (n) de A cuando el material se calienta a temperaturas de hasta 150°C en atmósfera inerte de N₂.

10 La técnica de espectroscopia IR permite la caracterización de estos materiales. Así, los espectros de IR de estos materiales pueden registrarse en el modo de transmisión preparando obleas de estos sólidos que sean transparente a la radiación infrarroja mediante compresión a presiones entre 1 y 10 Tm x cm² durante un tiempo entre 1 y 5 min.

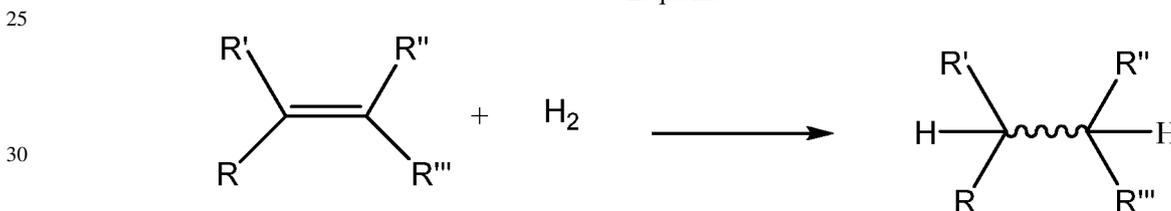
La difracción de rayos X demuestra la pureza y cristalinidad del material.

15 El área superficial de estos materiales se puede determinar mediante isotermas de adsorción de gases (N₂ y Ar) aplicando algoritmos Langmuir.

20 En un último aspecto, la presente invención se refiere al uso del material órgano-inorgánico de la invención como catalizador en un proceso de conversión de compuestos, que comprende poner en contacto una alimentación de compuestos, como sustratos, con una cantidad del material de la invención y de otros compuestos reactivos.

En una realización más preferida, el proceso de conversión de compuestos es una hidrogenación de alquenos usando como agente reductor H₂.

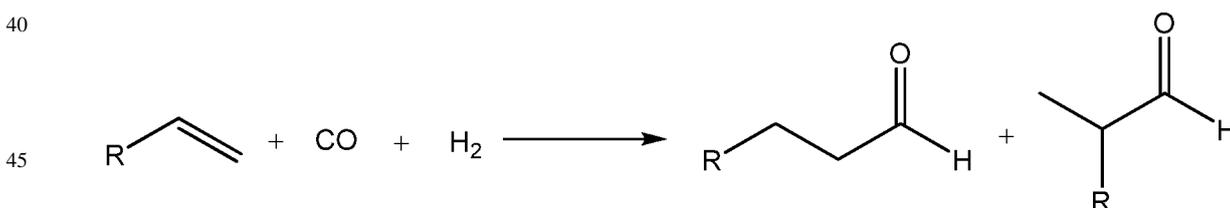
Esquema 3



35 Donde R, R', R'', R''' representan grupos alquilo o arilo.

En otra realización más preferida, el proceso de conversión de compuestos es una hidroformilación de alquenos.

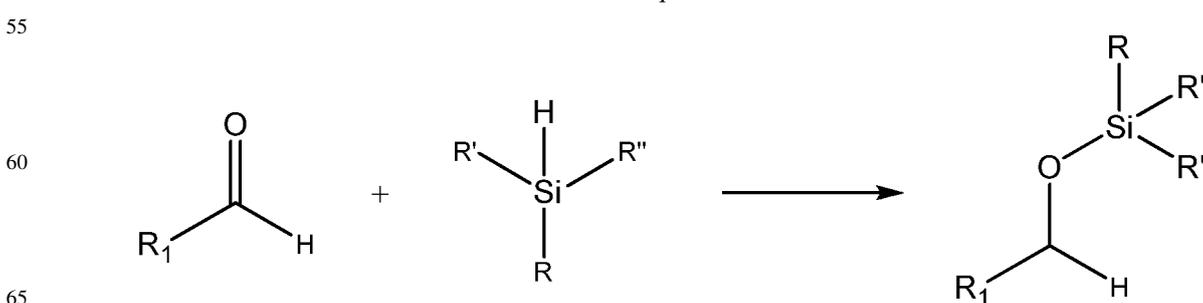
Esquema 4



50 Donde R representan un grupo alquilo o arilo.

En otra realización más preferida, el proceso de conversión de compuestos es una hidrosililación de aldehídos usando como reactivo un compuesto orgánico derivado del silano.

Esquema 5



Donde R, R', R'', R₁ representan grupos alquilo o arilo.

ES 2 351 494 A1

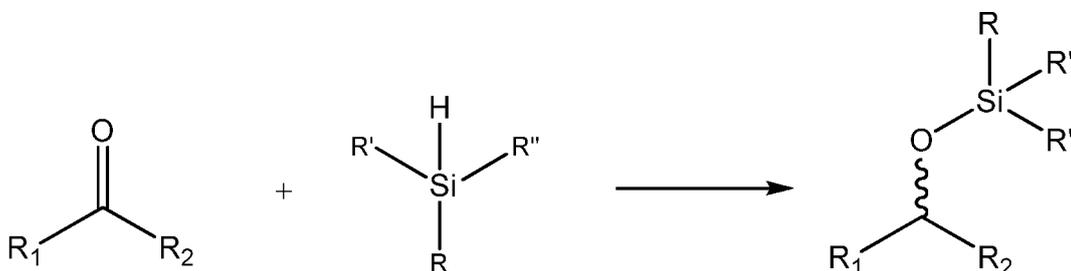
En otra realización más preferida, el proceso de conversión de compuestos es una hidrosililación de cetonas usando como reactivo un compuesto orgánico derivado del silano.

Esquema 6

5

10

15



Donde R, R', R'', R₁, R₂ representan grupos alquilo o arilo.

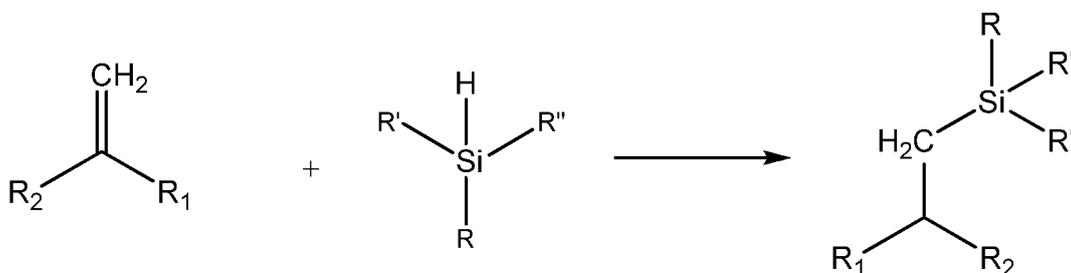
En otra realización más preferida, el proceso de conversión de compuestos es una hidrosililación de alquenos usando como reactivo un compuesto orgánico derivado del silano.

Esquema 7

25

30

35



Donde R, R', R'', R₁, R₂ representan grupos alquilo o arilo.

En otro aspecto, la presente invención se refiere al uso del material órgano-inorgánico de la invención como componente absorbente selectivo de compuestos, que comprende poner en contacto una alimentación de una mezcla de compuestos, incluidos isómeros, con una cantidad del material de la invención.

En otro aspecto, la presente invención se refiere al uso del material órgano-inorgánico de la invención como tamiz molecular selectivo, que comprende poner en contacto una alimentación de una mezcla de compuestos, incluidos de isómeros, con una cantidad del material de la invención pasando a través de dicho material sólo aquellas moléculas que por su forma y/o tamaño puedan hacerlo, reteniendo a las demás.

En otro aspecto, la presente invención se refiere al uso del material órgano-inorgánico de la invención como sistema de liberación controlada de fármacos.

Los expertos en la materia valorarán que la presente invención pueda realizarse dentro de un amplio margen de parámetros, concentraciones y condiciones equivalentes sin alejarse del espíritu y del alcance de la invención y sin experimentaciones indebidas. Si bien esta invención se ha descrito en relación con dichos modos de realización, se entiende que puede ser objeto de modificaciones adicionales. Este documento pretende abarcar cualquier variante, uso o adaptación de la invención siguiendo los principios generales de la misma e incluyendo las variantes procedentes de la presente divulgación, tal como lo disponen las prácticas conocidas o consuetudinarias del sector técnico al cual pertenece la invención.

Descripción de las figuras

Fig. 1. Muestra el patrón de difracción de rayos X en polvo para el compuesto AEPF-1.

Fig. 2. Muestra el patrón de difracción de rayos X en polvo para el compuesto AEPF-2.

Fig. 3. Muestra el patrón de difracción de rayos X en polvo para el compuesto AEPF-3.

Fig. 4. Muestra la vista estructural del compuesto AEPF-1. Las moléculas del compuesto orgánico huésped han sido eliminadas de la figura para la mayor comprensión de la estructura.

ES 2 351 494 A1

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se presentan como guía adicional para el experto medio en la materia y en ningún caso deben considerarse como una limitación de la invención. Estos ensayos realizados por los inventores ponen de manifiesto la especificidad y efectividad del material órgano-inorgánico microporoso cristalino AEPF objeto de la presente invención.

Ejemplo 1

Síntesis de AEPF-1

Se mezclan una disolución de H₂L (400 mg, 1 mmol) en 9 ml de isopropanol (Propan-2-ol, CH₃CH(OH)CH₃) con otra disolución de Ca(CH₃CO₂)₂·4 H₂O (178 mg, 1 mmol) en 10 ml de agua destilada, bajo continua y vigorosa agitación.

La dispersión resultante se calienta a 170°C, bajo presión autógena del sistema, durante 72 h. A continuación, la mezcla se enfría rápidamente a temperatura ambiente. El producto se filtra y se lava sucesivas veces con agua destilada y acetona.

En el Esquema 2 se representa el ácido carboxílico componente de AEPF-1, denominado H₂L de ahora en adelante.

En AEPF-1, el patrón de difracción de rayos X de [Ca(C_{25.5}F₉O₆H₁₅)·0.7C₃H₇O] tal y como se sintetiza, obtenido por el método de polvo utilizando una rendija de divergencia fija, con un equipo Bruker Advance equipado con anticátodo de cobre, se caracteriza por los valores angulares, los espaciados interplanares (d) correspondientes y las intensidades relativas (I/I₀) mostradas en la Tabla 2 y en la Figura 1. Se estima una discrepancia de 0.3°, en función del alineamiento del equipo, la cristalinidad de la muestra y grado de pureza.

Por difracción de rayos X de monocristal se ha determinado la estructura del material AEPF-1. Pertenece al sistema cristalino monoclinico, grupo espacial *P* 2/n y los parámetros de celdilla son: a = 18.791(1) Å, b = 7.5961(5) Å, c = 20.9987(5) Å, β = 104.6(1)°.

Siguiendo el mismo procedimiento, sustituyendo el propanol por butanol (C₄H₁₀O), tolueno (metilbenceno, C₆H₅CH₃), hexano (C₆H₁₄), heptano (C₇H₁₆), octano (C₈H₁₈) se obtiene el respectivo compuesto AEPF-1 isoestructural, [Ca(C_{25.5}F₉O₆H₁₅)_nA] (0 < n ≤ 1), con una ligera variación en la intensidad relativa de los picos de difracción debido a la variación de composición según A utilizado.

Ejemplo 2

Síntesis de AEPF-2

Mediante un proceso de secado, entre 100°C y 120°C y a vacío durante un tiempo de entre 10 y 20 h, del compuesto AEPF-1 se obtiene el compuesto AEPF-2.

En el Esquema 2 se representa el ácido carboxílico componente de AEPF-2.

En AEPF-2, el patrón de difracción de rayos X de [Ca(C_{25.5}F₉O₆H₁₅)] tal y como se sintetiza, obtenido por el método de polvo utilizando una rendija de divergencia fija, con un equipo Bruker Advance equipado con anticátodo de cobre, se caracteriza por los valores angulares, los espaciados interplanares (d) correspondientes y las intensidades relativas (I/I₀) mostradas en la Tabla 3 y Figura 2. Se estima una discrepancia de 0.3°, en función del alineamiento del equipo, la cristalinidad de la muestra y grado de pureza.

Por difracción de rayos X de muestra policristalina se ha determinado el grupo espacial y parámetros de celdilla del material AEPF-2. Pertenece al sistema cristalino monoclinico, grupo espacial *P* 2/c y los parámetros de celdilla son: a = 24.614(1) Å, b = 7.367(5) Å, c = 31.519(5) Å, β = 89.858(1)°.

Ejemplo 3

Síntesis de AEPF-3

Se añade 101 mg de H₂L (1 mmol) y 51 mg de Sr(CH₃CO₂)₂ a una mezcla de 10 ml de H₂O y 0.5 ml de piridina (C₅H₅N).

La mezcla resultante se calienta a 180°C, bajo presión autógena del sistema, durante 48 h. A continuación, la mezcla se enfría rápidamente a temperatura ambiente. El producto se filtra y se lava sucesivas veces con agua destilada y acetona. El patrón de difracción del sólido obtenido blanco se muestra en la Figura 3.

ES 2 351 494 A1

En AEPF-3, el patrón de difracción de rayos X de $[\text{Sr}(\text{C}_{25.5}\text{F}_9\text{O}_6\text{H}_{15}) \cdot n\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]$ ($0 < n \leq 1$) tal y como se sintetiza, obtenido por el método de polvo utilizando una rendija de divergencia fija, con un equipo Bruker Advance equipado con anticátodo de cobre, se caracteriza por los valores angulares, los espaciados interplanares (d) correspondientes y las intensidades relativas (I/I_0) mostradas en la Tabla 4 y Figura 3. Se estima una discrepancia de 0.3° , en función del alineamiento del equipo, la cristalinidad de la muestra y grado de pureza.

Por difracción de rayos X de monocristal se ha determinado la estructura de del material AEPF-3. Pertenecen al sistema cristalino monoclinico, grupo espacial $P 2/n$ y los parámetros de celdilla son: $a = 18.588(1) \text{ \AA}$, $b = 7.8223(5) \text{ \AA}$, $c = 21.399(1) \text{ \AA}$, $\beta = 105.9(1)^\circ$.

TABLA 2

2θ ($^\circ$)	$d(\text{\AA})$	I (%)
5.64	15.68	5
7.29	12.14	37
7.29	12.14	98
8.70	10.17	100
9.71	9.12	29
11.27	7.86	2
11.65	7.60	12
12.38	7.16	4
12.73	6.96	40
13.79	6.43	27
14.18	6.25	17
14.60	6.07	29
15.20	5.84	28
15.99	5.55	7
16.26	5.46	28
17.30	5.13	24
17.49	5.08	7
17.68	5.02	17
18.37	4.83	7
18.69	4.75	10
19.08	4.66	5
19.50	4.56	4
20.08	4.43	6
20.61	4.31	11
21.10	4.22	6
22.15	4.02	3
22.65	3.93	2
23.73	3.75	9
24.19	3.68	2
24.59	3.62	4

ES 2 351 494 A1

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

24.81	3.59	4
24.99	3.57	9
25.39	3.51	2
25.96	3.44	4
26.48	3.37	3
27.38	3.26	3
27.68	3.23	8
28.14	3.17	4
28.49	3.14	3
28.81	3.10	9
29.49	3.03	2
30.21	2.96	3
30.46	2.94	4
30.70	2.92	4
30.89	2.90	5
31.39	2.85	2
31.78	2.82	4
32.20	2.78	4
32.33	2.77	2
32.99	2.72	2
33.32	2.69	2
34.07	2.63	2
34.88	2.57	3
35.39	2.54	2
36.20	2.48	2
36.52	2.46	4
37.28	2.41	2
37.99	2.37	2
39.03	2.31	2
40.41	2.23	5

ES 2 351 494 A1

TABLA 3

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

2θ (°)	d(Å)	I (%)
5.57	15.88	1
7.31	12.11	100
8.57	10.33	39
9.87	8.97	20
11.30	7.84	23
12.09	7.33	3
12.50	7.09	86
13.50	6.57	35
14.29	6.20	43
14.69	6.04	15
15.00	5.91	21
15.80	5.62	4
15.99	5.55	12
16.49	5.38	5
16.88	5.26	20
17.19	5.16	8
17.41	5.10	8
18.08	4.91	3
18.20	4.88	1
18.73	4.74	10
18.87	4.71	4
19.40	4.58	4
19.79	4.49	9
20.05	4.43	19
20.38	4.36	4
20.59	4.32	10
20.79	4.28	8
22.00	4.05	5
22.67	3.93	2
23.61	3.77	4

ES 2 351 494 A1

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

24.00	3.71	8
24.37	3.66	9
24.81	3.59	11
25.30	3.52	3
25.99	3.43	4
27.27	3.27	9
27.47	3.25	6
28.29	3.16	7
28.74	3.11	6
29.90	2.99	7
30.03	2.98	3
30.32	2.95	9
30.58	2.93	5
30.99	2.89	4
31.21	2.87	4
31.48	2.85	5
31.97	2.80	5
32.40	2.77	4
32.78	2.74	2
32.96	2.72	3
32.99	2.72	4
33.70	2.66	4
33.76	2.66	3
35.12	2.56	1
36.91	2.44	4
37.63	2.39	4
38.75	2.33	4
38.99	2.31	2
39.65	2.28	7
40.43	2.23	4

ES 2 351 494 A1

TABLA 4

	2θ (°)	d(Å)	I (%)
5	5.78	15.30	7
	7.15	12.38	11
	7.34	12.05	38
10	7.88	11.24	7
	9.28	9.54	74
	11.30	7.84	7
	11.96	7.41	22
15	12.18	7.28	31
	13.01	6.81	29
	13.50	6.57	100
20	14.16	6.26	41
	14.55	6.09	55
	15.26	5.81	24
	15.61	5.68	19
25	16.62	5.34	34
	17.30	5.13	8
	18.42	4.82	47
30	19.01	4.67	29
	19.83	4.48	12
	20.23	4.39	13
	20.75	4.28	11
35	20.90	4.26	11
	21.44	4.15	9
	21.61	4.12	10
40	21.80	4.08	10
	22.12	4.02	20
	22.40	3.97	27
	23.46	3.80	9
45	23.84	3.74	9
	24.45	3.64	14

50

55

60

65

ES 2 351 494 A1

5
10
15
20
25
30
35
40

24.60	3.62	17
24.98	3.57	22
25.37	3.51	13
25.76	3.46	22
26.09	3.42	19
26.42	3.38	9
26.86	3.32	12
27.81	3.21	9
28.01	3.19	10
28.39	3.15	11
28.93	3.09	12
29.15	3.07	11
29.66	3.02	10
30.30	2.95	9
30.65	2.92	9
31.03	2.88	8
31.67	2.83	9
32.03	2.80	7
32.80	2.73	6
33.29	2.69	9
33.89	2.65	7
34.77	2.58	7
36.59	2.46	6
37.22	2.42	6
38.56	2.34	8
40.23	2.24	6

Ejemplo 4

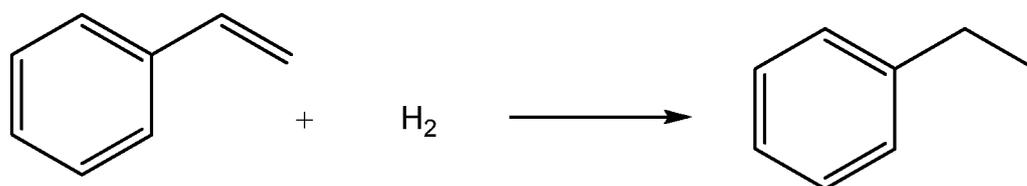
45 *Aplicación*

Hidrogenación de alquenos

50 La hidrogenación de estireno (vinilbenceno, C₈H₈) con H₂ (Esquema 7) se consigue con selectividad del 100% y conversión de alqueno del 100% mediante el tratamiento de una mezcla de alqueno disuelto en tolueno con una presión de H₂ de 5 atm, en presencia del catalizador del Ejemplo 1 en una relación catalizador/alqueno del 1% molar. La temperatura de reacción puede variar entre la ambiente y 100°C, consiguiéndose una velocidad óptima a 70°C.

55
60
65

Esquema 7



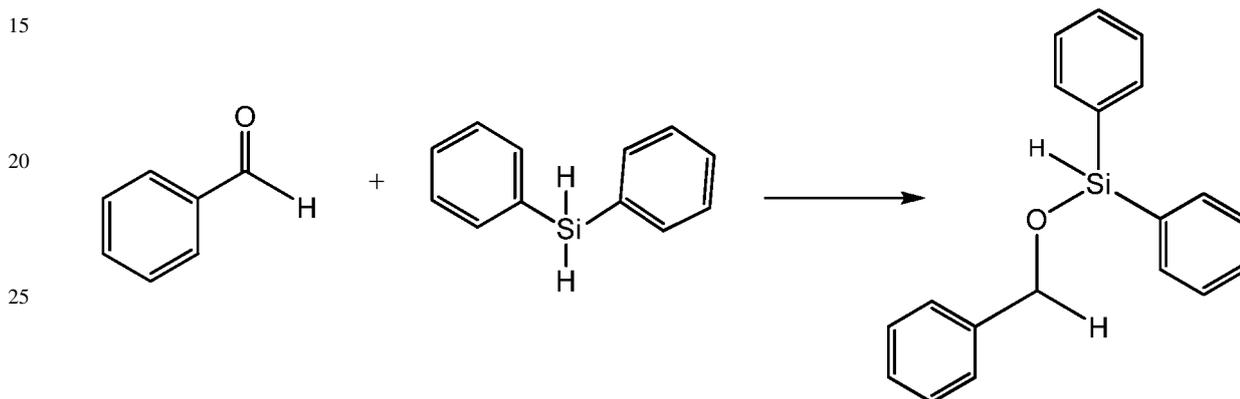
Ejemplo 5

Aplicación

5 Hidrosililación de aldehídos

La hidrosililación de benzaldehído (C_6H_5CHO) con difenilsilano (Esquema 8) se consigue con selectividad del 100% y conversión de aldehído del 100% mediante el tratamiento de una mezcla de aldehído y silano en una relación de 1:2 disueltos en tolueno seco en presencia del catalizador del Ejemplo 1 en una relación catalizador/aldehído del 10% molar.

Esquema 8



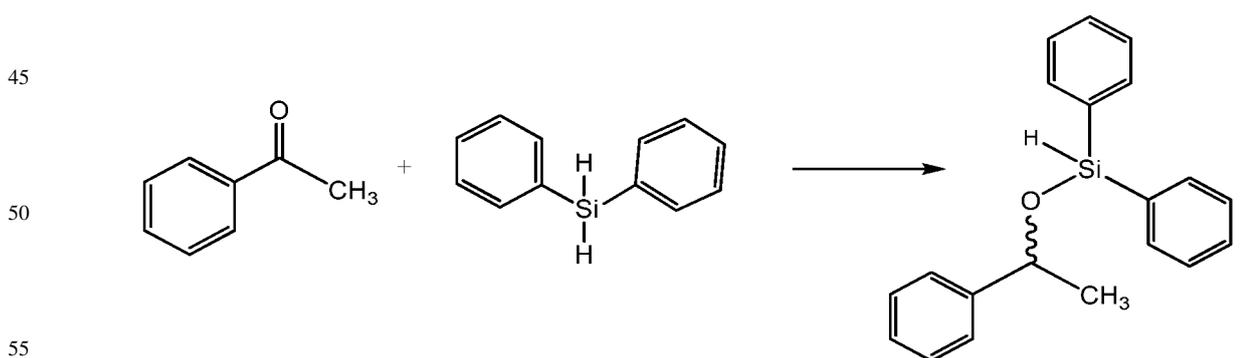
30 Ejemplo 6

Aplicación

35 Hidrosililación de cetonas

La hidrosililación de acetofenona con difenilsilano (Esquema 9) se consigue selectividad del 100% y conversión de acetofenona mayor al 70% mediante el tratamiento de una mezcla de cetona y silano en una relación de 1:2 disueltos en tolueno seco a 90°C, en presencia del catalizador del Ejemplo 1 en una relación catalizador/acetona del 10% molar.

Esquema 9



Ejemplo 7

60 Aplicación

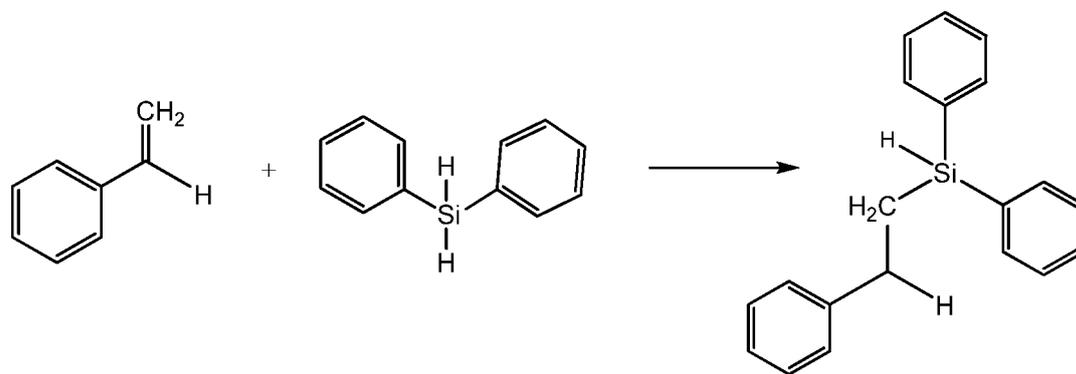
Hidrosililación de alquenos

La hidrosililación de estireno con difenilsilano (Esquema 10) se consigue selectividad del 100% al producto lineal y conversión de alqueno del 100% mediante el tratamiento de una mezcla de alqueno y silano en una relación de 3:1 disueltos en tolueno seco a 90°C, en presencia del catalizador del Ejemplo 1 en una relación catalizador/alqueno del 10% molar.

ES 2 351 494 A1

Esquema 10

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65



ES 2 351 494 A1

REIVINDICACIONES

1. Material órgano-inorgánico de fórmula:



donde:

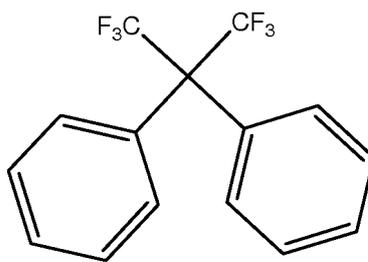
- M es un catión alcalinotérreo,
- A es una molécula huésped, que comprende un solvente seleccionado de la lista que comprende etanol, propanol, butanol, tolueno, ciclohexano, hexano, heptano, octano, piridina y cualquiera de sus combinaciones,
- R es un grupo aromático seleccionado entre fenilo, naftilo o difenilo, que está ramificado o no con otros grupos,
- x representa un valor menor o igual a 4 ($x \leq 4$),
- y representa un valor de entre 0.5 y 2 ($0.5 \leq y \leq 2$),
- z representa un valor de entre 0 y 4 ($0 \leq z \leq 4$) y
- n representa un valor de entre 0 y 4 ($0 \leq n \leq 4$).

2. Material según la reivindicación 1, donde M se selecciona entre Mg, Ca, Sr o Ba.

3. Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde la relación x:y:z es 0.5:1:1 y n representa un valor de entre 0 y 2 ($0 < n \leq 2$).

4. Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde R se representa por la fórmula general $R_1-C(R_2)_2-R_1$, donde R_1 es un grupo aromático seleccionado de entre fenilo, naftilo o difenilo y R_2 es un grupo seleccionado de entre metilo, etilo, isopropilo, terbutilo o CF_3 .

5. Material según la reivindicación 4, donde R_1 es un grupo fenilo y R_2 es un grupo CF_3 , y se representa por:



6. Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, de fórmula:

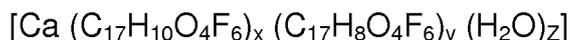


donde:

- x representa un valor de 0.5,
- y representa un valor de 1,
- z representa un valor de 1,
- n representa un valor de 0.7 y
- A se selecciona de entre etanol, propanol, butanol, tolueno, ciclohexano, hexano, heptano, octano o cualquiera de sus combinaciones.

ES 2 351 494 A1

7. Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, de fórmula:



5

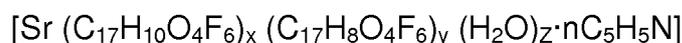
donde:

- x representa un valor de 0.5,
- y representa un valor de 1,
- z representa un valor de 1,
- n representa un valor de 0.

10

15

8. Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, de fórmula:



20

donde:

- x representa un valor de 0.5,
- y representa un valor de 1,
- z representa un valor de 1,
- n representa un valor de entre $0 < n \leq 1$.

25

30

9. Procedimiento de preparación del material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende:

35

a) preparación de una mezcla de reacción que comprende:

- un catión alcalinotérreo M,
- un ácido dicarboxílico $\text{HOOC-R}_1\text{C}(\text{R}_2)_2\text{-R}_1\text{-COOH}$, donde R_1 es un grupo aromático seleccionado de entre fenilo, naftilo o difenilo y R_2 es un grupo seleccionado de entre metilo, etilo, isopropilo, terbutilo o CF_3 ,
- una molécula huésped A, que comprende un solvente seleccionado de la lista que comprende etanol, propanol, butanol, tolueno, ciclohexano, hexano, heptano, octano, piridina y cualquiera de sus combinaciones y
- agua;

40

45

50

b) tratamiento térmico de la mezcla de reacción de la etapa (a) a una temperatura de entre 80°C y 220°C hasta conseguir su cristalización.

55

10. Procedimiento según la reivindicación 9, donde en el ácido dicarboxílico $\text{HOOC-R}_1\text{-C}(\text{R}_2)_2\text{-R}_1\text{-COOH}$, R_1 es un grupo fenilo y R_2 es un grupo CF_3 .

11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 ó 10, donde el ácido dicarboxílico de la mezcla de reacción de la etapa (a) está en forma de sal.

60

12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, donde la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares, comprendida entre los intervalos:

- $M/\text{ácido dicarboxílico} = 0.25\text{-}1$
- $\text{H}_2\text{O}/\text{S} = 4.5\text{-}10.3$
- $\text{H}_2\text{O}/\text{M} = 300\text{-}800$

65

ES 2 351 494 A1

13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, donde el tratamiento térmico al que se somete la mezcla de reacción en la etapa (b) se realiza a una temperatura de entre 130°C y 200°C.

5 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, que además comprende:

a) separación, lavado y tratamiento térmico del producto cristalino obtenido en la etapa (b) a una temperatura de secado de entre 40°C y 150°C.

10

15. Procedimiento según la reivindicación 14, donde la separación, lavado y tratamiento térmico del producto cristalino obtenido en la etapa (b) se lleva a cabo a una temperatura de secado de entre 100°C y 120°C y a vacío durante un tiempo de entre 10 y 20 h.

15

16. Uso del material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 como catalizador en un proceso de conversión de compuestos.

17. Uso del material según la reivindicación 16, donde el proceso de conversión de compuestos es una hidrogenación de alquenos usando como agente reductor H₂.

20

18. Uso del material según la reivindicación 16, donde el proceso de conversión de compuestos es una hidroformilación de alquenos.

25

19. Uso del material según la reivindicación 16, donde el proceso de conversión de compuestos es una hidrosililación de aldehídos usando como reactivo un compuesto orgánico derivado del silano.

20. Uso del material según la reivindicación 16, donde el proceso de conversión de compuestos es una hidrosililación de cetonas usando como reactivo un compuesto orgánico derivado del silano.

30

21. Uso del material según la reivindicación 16, donde el proceso de conversión de compuestos es una hidrosililación de alquenos usando como reactivo un compuesto orgánico derivado del silano.

22. Uso del material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 como absorbente de compuestos.

35

23. Uso del material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 como tamiz molecular.

24. Uso del material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 como sistema de liberación controlada de fármacos.

40

45

50

55

60

65

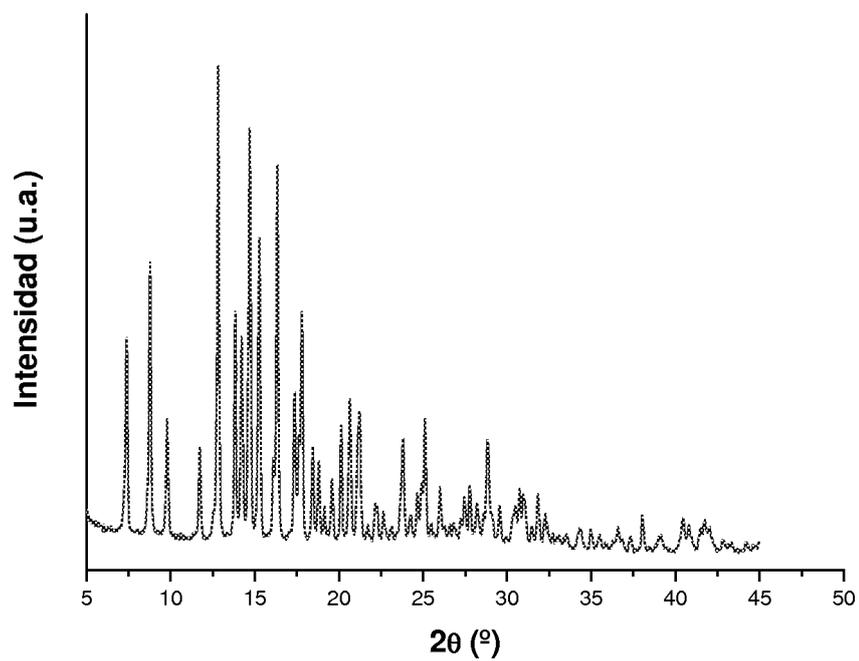


FIG. 1

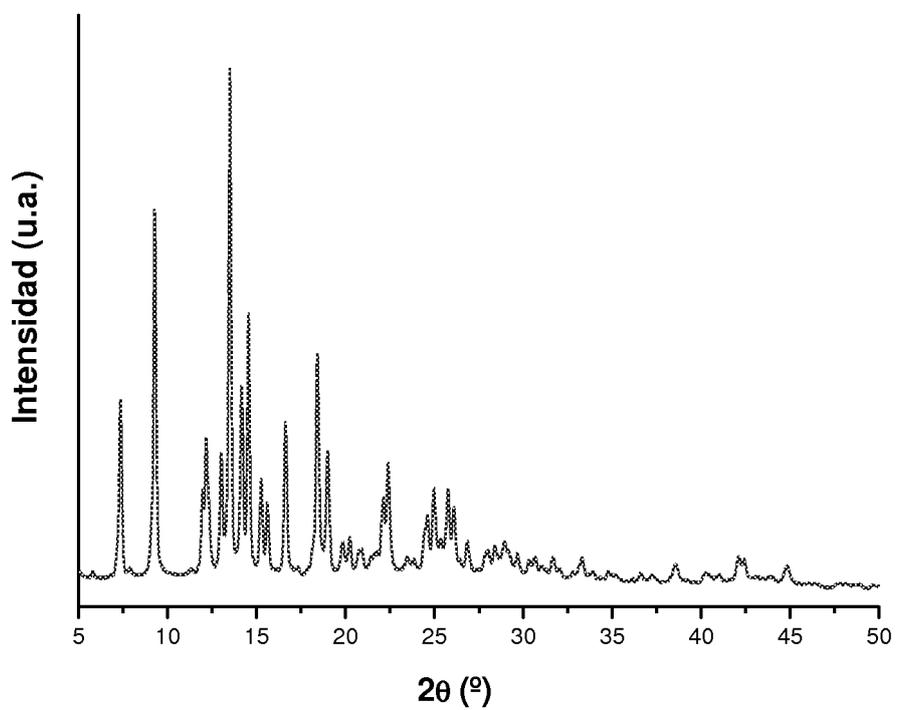


FIG. 2

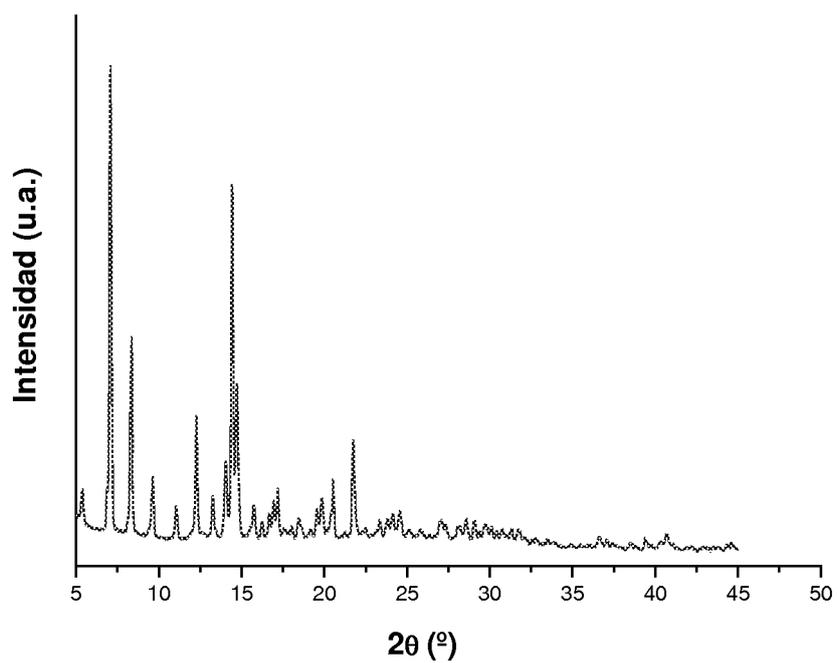


FIG. 3

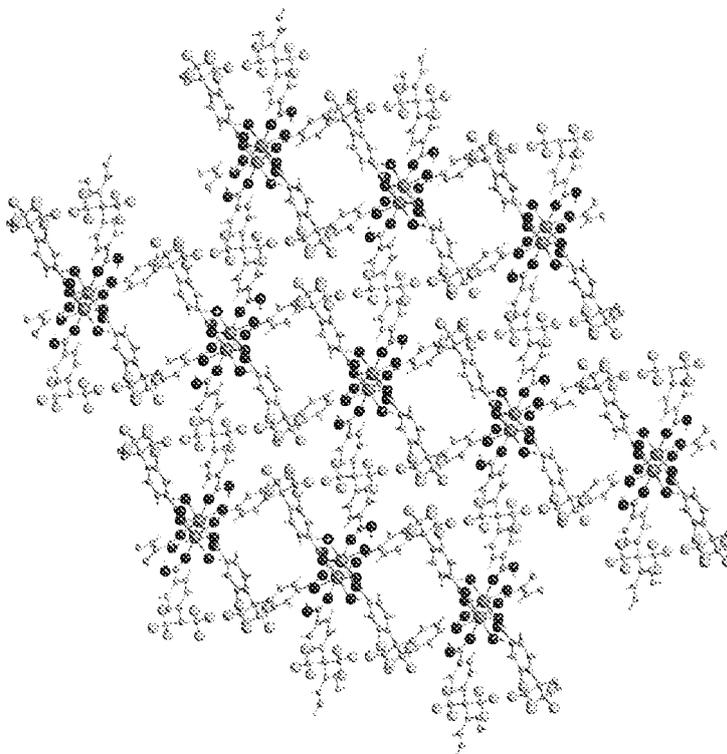


FIG. 4



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① N.º solicitud: 200930393

② Fecha de presentación de la solicitud: 30.06.2009

③ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.: Ver hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	COLLEEN A. et al. "Novel Metal-Organic Frameworks Derived from Group II Metal Cations and Aryldicarboxylate Anionic Ligands" Cryst. Growth Des. 05.02.2008 [online], Vol. 8 (3) páginas 811-922; Experimental Details.	1-24
A	VOLKRINGER, C. et al. "Hydrothermal Crystallization of Three Calcium-Based Hybrid Solids with 2,6-Napthalene- or 4,4'Biphenyl-Dicarboxylates" Cryst. Growth Des. 15.12.2007 [online] Vol. 8 (2) páginas 685-689; Experimental Procedures: Synthesis.	1-24
A	DAVIS, R.P. "Framework materials assembled from magnesium carboxylate building units" Dalton Transactions. 18.05.2007 [online] páginas 2528-2535.	1-24
A	DINCA, M. et al. "Strong H2 Binding and Selective Gas Adsorption within the Microporous Coordination Solid Mg3(O2C-C10H6-CO2)3" J. AM. SOC. 06.09.2005 [online] Vol. 127, páginas 9376-9377. X	1-24

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
29.09.2010

Examinador
V. Balmaseda Valencia

93047

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C07F 3/04 (2006.01)

B01J 20/26 (2006.01)

B01J 31/26 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C07F, B01J

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC,WPI,NPL,XPESP,HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 29.09.2010

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-24	SÍ
	Reivindicaciones _____	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-24	SÍ
	Reivindicaciones _____	NO

Se Considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	Cryst. Growth Des. Vol.8 (3) páginas 811-922.	05.02.2008
D02	Cryst. Growth Des. Vol.8 (2) páginas 685-689.	15-12-07
D03	Dalton Transactions páginas 2528-2535.	18.05.2007
D04	J.AM.SOC. Vol.127, páginas 9376-9377.	06.05.2005

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente invención es un material orgánico-inorgánico de fórmula $[M(\text{HOOC-R-COOH})_x(\text{OOC-R-COO})_y(\text{H}_2\text{O})_z \cdot n\text{A}]$, su procedimiento de obtención y su uso como catalizador y como absorbente.

En el documento D01 se estudian materiales orgánicos-inorgánicos a partir de cationes metálicos alcalinotérreos y ácidos dicarboxílicos. En concreto, se estudia la reacción de sales de magnesio, calcio, estroncio y bario con los ácidos dicarboxílicos H2NDC, H2PDC, H2DADC en DMF o DEF (Experimental Details).

En el documento D02 se estudia la cristalización de tres híbridos sólidos basados en calcio con los dicarboxilatos 2,6-naftaleno y 4,4'-bifenilo. En concreto, se obtienen tres dicarboxilatos de calcio usando condiciones hidrotermales (24h, 180°C) con los ácidos 2,6-naftalendicarboxílico y 4,4'-bifenildicarboxílico en forma de redes densas con distintas dimensiones (Experimental Procedures:Synthesis).

El documento D03 describe cuatro polímeros de coordinación que contienen magnesio metálico unido por ácidos di- o tricarboxílicos. Se preparan los compuestos $\text{Mg}_3(\text{bdc})_3(\text{DMA})$ y $\text{Mg}_3(\text{bdc})_3(\text{EtOH})_2$ a partir de la reacción del ácido 1,4-benzenodicarboxílico y con $\text{Mg}(\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en dimetilacetamida o etanol mediante calentamiento a 120°C durante 18 y 12 horas respectivamente (Experimental).

En el documento D04 se estudia la adsorción selectiva de H₂ sobre un sólido de coordinación microporoso de fórmula $\text{Mg}_3(\text{O}_2\text{C-C}_{10}\text{H}_6\text{-CO}_2)_3$. Dicho sólido se obtiene a partir de la reacción de una sal de magnesio en N,N-dietilformamida con el ácido 2,6-naftalendicarboxílico a 105°C durante 24h.

Ninguno de los documentos D01-D04 divulga un material orgánico-inorgánico de fórmula $[M(\text{HOOC-R-COOH})_x(\text{OOC-R-COO})_y(\text{H}_2\text{O})_z \cdot n\text{A}]$, en el que M sea un catión alcalinotérreo, R un grupo aromático (seleccionado entre fenilo, naftilo o difenilo unido por un carbono a dos grupos metilo, etilo, isopropilo, terbutilo o CF₃) y una molécula huésped (A = etanol, propanol, butanol, etc.). Además no sería obvio para un experto en la materia la obtención de dicho material a partir de los documentos citados.

En consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones 1-24 es nuevo e implica actividad inventiva (Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.)