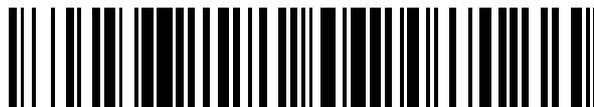


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 732 803**

21 Número de solicitud: 201830496

51 Int. Cl.:

C07F 7/28	(2006.01)	B82Y 30/00	(2011.01)
C07F 1/08	(2006.01)		
C07C 63/307	(2006.01)		
B01J 21/06	(2006.01)		
H01M 4/02	(2006.01)		
C01B 3/02	(2006.01)		
B82B 1/00	(2006.01)		
B82B 3/00	(2006.01)		

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

23.05.2018

43 Fecha de publicación de la solicitud:

26.11.2019

71 Solicitantes:

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA (66.7%)
Avda. Blasco Ibáñez, 13
46010 València (Valencia) ES y
UNIVERSIDAD DE GRANADA (33.3%)

72 Inventor/es:

MARTI GASTALDO, Carlos ;
CASTELLS GIL, Javier y
MUÑOZ PADIAL, Natalia

74 Agente/Representante:

SALVÀ FERRER, Joan

54 Título: **SÓLIDOS METAL-ORGÁNICOS HETEROMETÁLICOS DE TITANIO, PROCEDIMIENTO PARA SU OBTENCIÓN Y SUS USOS**

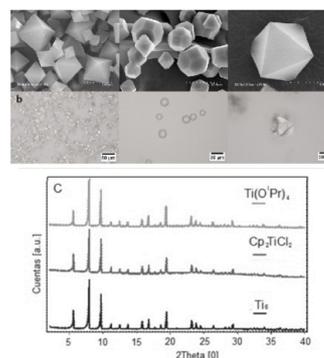
57 Resumen:

Sólidos metal-orgánicos heterometálicos de titanio, procedimiento para su obtención y sus usos.

La presente invención se refiere a una nueva familia de materiales metal-orgánicos estructurados (MOFs) heterometálicos de titanio que presentan, entre otras características, elevada porosidad, estabilidad en medio acuoso y actividad fotocatalítica frente a luz visible y radiación UV. La nueva familia de materiales presenta una unidad estructural que combina titanio trivalente con múltiples combinaciones de metales divalentes con una distribución homogénea a nivel atómico en la estructura del MOF.

La invención también se refiere a procedimientos para su obtención con elevados rendimientos así como sus usos en la generación de combustibles solares, degradación fotoactivada, fotoreducción de CO₂, catálisis heterogénea, como componente o parte de un componente electrónico y/o como recubrimiento poroso o fotoactivo para el control de contaminantes, entre otros.

FIGURA 1



ES 2 732 803 A1

DESCRIPCIÓN

Sólidos metal-orgánicos heterometálicos de titanio, procedimiento para su obtención y sus usos

5

La presente invención se refiere a una nueva familia de materiales metal-orgánicos estructurados (MOFs) heterometálicos de titanio que presentan, entre otras, elevada porosidad, estabilidad en medio acuoso y actividad fotocatalítica con luz visible y radiación UV.

10

La invención también se refiere a procedimientos para su obtención así como sus usos en catálisis, adsorción, separación, almacenamiento de gases y fotocatalisis, entre otros.

Antecedentes de la invención

15

Las redes metal-orgánicas o Metal-Organic Frameworks, acrónimo en inglés (MOF), constituyen una clase de sólidos porosos, constituidos por átomos metálicos o asociaciones de átomos metálicos como centros activos coordinados con ligandos orgánicos para crear estructuras cristalinas abiertas con una porosidad permanente. Dada la gran variedad que hay tanto de átomos metálicos como de ligandos orgánicos, existe un constante interés en la búsqueda de nuevas estructuras metal-orgánicas con distintas propiedades.

20

Entre los aspectos más importantes de los MOFs puede destacarse la alta capacidad de adsorción, la capacidad de generar centros activos de diferente estabilidad química en su estructura, el tamaño uniforme de sus canales y cavidades que están en el mismo orden de magnitud que muchas moléculas de interés industrial, la excelente capacidad de intercambio iónico, fotoactividad e interesantes propiedades electrónicas que varían desde los aislantes hasta los conductores y semiconductores.

25

En el contexto de catálisis, los iones metálicos presentes en la estructura de los MOFs pueden actuar como centros activos cuando tienen posiciones de coordinación disponibles, o bien pueden ser los ligandos orgánicos los centros activos donde tiene lugar la reacción deseada, es decir, tanto ligandos orgánicos como iones metálicos pueden actuar como centros activos. El centro activo puede introducirse en los MOFs tanto durante la síntesis de los mismos como en un proceso de tratamiento *post-síntesis*, que generalmente implica un procedimiento de intercambio metálico usando un MOF preformado para obtener el mismo material con una

35

distribución aleatoria de distintos iones metálicos o ligandos orgánicos en su estructura. Además, tanto la parte orgánica como la parte inorgánica de los MOFs puede funcionalizarse para introducir en el interior de los poros del material otros centros catalíticos (nanopartículas metálicas, óxidos o complejos metálicos, etc).

5

El principal problema al que se enfrentan muchos de los MOFs que se conocen hasta la fecha es su baja estabilidad en medio acuoso, lo que limita en muchos casos su traslación a aplicaciones de relevancia industrial. Esta limitación viene fijada por la baja estabilidad de los enlaces de coordinación metal-ligando que definen su conectividad, estructura y porosidad intrínseca para la mayoría de los metales empleados (principalmente lantánidos y metales de la primera serie de transición). Estos enlaces de coordinación no suelen ser suficientemente robustos desde un punto de vista termodinámico como para prevenir procesos de hidrólisis (rotura de enlace en medios acuosos) o en presencia de ácidos o bases. Para solucionar dicho problema se han empleado metales en alto estado de oxidación, como el Ti(IV), lo que conlleva energías de enlace M-O de hasta 750 kJ.mol⁻¹, dotando a los MOFs resultantes de una estabilidad química mucho más elevada.

10
15

Sin embargo, hasta la fecha se ha descrito un número muy reducido de MOFs de titanio, y en todos los casos se basan en procesos limitados a combinaciones específicas de ligandos orgánicos sintéticos de coste relativamente elevado y precursores metálicos de Ti(IV). Los MOFs descritos sólo pueden prepararse a partir de determinadas combinaciones de estos dos componentes y no pueden obtenerse como cristales de forma escalable, ni adaptarlos a diferentes procesos de síntesis. Esta dificultad radica en la alta reactividad del Ti(IV) en disolución, el cual tiende a formar sólidos amorfos de óxido de titanio, dificultando así la síntesis de materiales porosos y cristalinos.

20
25

Se han dedicado muchos esfuerzos en aumentar la estabilidad química de los MOFs, ya sea a través de la modificación *post-sintética* de materiales preformados o por la creación de nuevas estructuras con metales en alto estado de oxidación capaces de formar enlaces más robustos con el ligando orgánico como son el Ti, Zr o Hf(IV).

30

Se sabe que el Ti(IV) presenta ventajas frente al Zr o Hf(IV) debido a su bajo coste, su baja toxicidad y sus propiedades fotoactivas. Sin embargo, la alta reactividad del Ti(IV) hace muy difícil conseguir sistemas cristalinos. Se conocen sistemas metal-orgánicos de Ti(IV) tales como MIL-125, PCN-22, NTU-9, Ti-CAT-5, MIL-91, MOF-901 o COK-69. Sin embargo, estos sistemas incorporan exclusivamente al titanio como único metal formando parte de la unidad

35

estructural del MOF.

Así, la solicitud de patente internacional WO2010/094889 describe un método de preparación del material MIL-125. Sin embargo, la parte inorgánica del material siempre está basada únicamente en clústeres homometálicos de titanio que dificultan la síntesis de materiales cristalinos y porosos basados en combinaciones de titanio con otros metales. La metodología empleada requiere de múltiples reacciones químicas para preparar los ligandos de interés, lo que repercute en un aumento notable de los costes de producción.

10 También la solicitud de patente internacional WO2017211923A1 y la patente americana US8940392B2 describen la preparación de materiales MOFs de Ti(IV) a partir de ligandos tetradentados con un alto número de átomos de Ti formando el clúster metálico o parte inorgánica del MOF. La patente americana US8940392B2 describe un procedimiento para dopar el sistema MOF con metales en estado de oxidación +3, que alcanza porcentajes de 15 dopado de hasta un 20%. Sin embargo, ninguno de estos procedimientos describe un método de síntesis aplicable a la producción a gran escala de estos materiales.

En los MOFs heterometálicos descritos en la bibliografía, la incorporación de un segundo metal transcurre por modificación *post-sintética* de un material pre-formado. Esto condiciona enormemente la homogeneidad del MOF resultante que suele presentar distribuciones variables de ambos metales en su estructura, con el segundo metal incorporado concentrado principalmente en la parte superficial del cristal como resultado de los problemas cinéticos asociados al equilibrio químico que controla la sustitución de metales.

25 Hong, K. & Chun, H. en “*Unprecedented and highly symmetric (6,8)-connected topology in a porous metal–organic framework through a Zn–Ti heterometallic approach*”, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 10953 describe un sistema MOFs que emplea ligandos nitrogenados del tipo *dabco* (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane) y Zn como centro activo. Sin embargo, el sistema se descompone con facilidad en medio acuoso, por lo que no es apto para fotocatalisis, ni 30 presenta actividad frente a la luz visible. La baja estabilidad de este sistema se debe a que los enlaces de coordinación basados en ligandos monodentados nitrogenados no suelen ser suficientemente robustos desde el punto de vista termodinámico como para prevenir procesos de hidrólisis (rotura de enlace en medio acuoso) o en presencia de ácidos o bases.

35 Así pues, los métodos descritos hasta la fecha se basan en el dopado extrínseco del MOF de titanio, llevándose a cabo la síntesis del MOF y, a continuación, la incorporación de los metales

en una segunda etapa, lo que no permite un control exacto sobre la distribución de los metales en el MOF y, por lo tanto, no es posible obtener una distribución homogénea de los metales en el MOF. Este hecho repercute muy negativamente sobre el control de las propiedades físico/químicas del material final, relevantes para su aplicación posterior.

5

Por lo tanto, hasta la fecha, no existe un sólido MOF heterometálico de titanio con distribución homogénea de los metales en el MOF que además presente elevada área superficial, cristalinidad, buena estabilidad en medio acuoso y en condiciones extremas ácido/base y actividad fotocatalítica frente a la luz visible y frente a la radiación UV, que pueda obtenerse a escala industrial de una manera fácil y con materiales de partida simples, accesibles y económicos.

Tampoco existe en el estado de la técnica un sólido MOF heterometálico de titanio, cuyas características de fotoactividad (luz visible y radiación UV), electrónicas (band gap), o estabilidad (en medio acuoso y en condiciones extremas de ácido/base) puedan controlarse de forma exacta y éstas puedan pre-diseñarse de manera sencilla y con bajo coste.

Existe por lo tanto una necesidad de disponer de una metodología para la fabricación de un sólido MOF heterometálico de titanio a escala industrial, con elevada eficiencia y bajo coste que permita pre-diseñar las propiedades finales del sólido MOF de titanio.

Para ello, la presente invención se centra en la unidad estructural del sólido MOF, un clúster heterometálico de Ti(IV)-M(II), cristalino y poroso. La selección adecuada de los materiales de partida en un procedimiento de dopado intrínseco permite, en una única etapa, obtener un sólido MOF heterometálico de titanio con distribución homogénea de los metales a nivel atómico en la estructura del material, que presenta elevada área superficial, cristalinidad, buena estabilidad química y actividad fotocatalítica frente a la luz visible y radiación UV, cuyas propiedades pueden pre-diseñarse a voluntad de acuerdo con las propiedades finales deseadas de aplicación del sólido MOF.

30

Descripción de la invención

La presente invención se ha realizado teniendo en cuenta el estado de la técnica descrito más arriba y el objeto de la presente invención es, en un primer aspecto, proporcionar un sólido MOF heterometálico de titanio, cristalino y poroso, con distribución homogénea a nivel atómico de los metales en el MOF, cuyas propiedades de fotoactividad (frente a la luz visible y

radiación UV), electrónicas (band gap) o estabilidad (en medio acuoso y en condiciones extremas de ácido-base), entre otras, puedan modificarse de forma sencilla y con bajo coste de acuerdo con las propiedades deseadas en el MOF final.

- 5 Para solucionar el problema, la presente invención proporciona, en un primer aspecto, un sólido MOF heterometálico de Ti(IV), cristalino y poroso, que se caracteriza por el hecho de que comprende un ligando tricarboxílico L como parte orgánica del MOF y Ti^{IV} con al menos un metal divalente $M^{II(1-5)}$ como unidad estructural y parte inorgánica del MOF, donde el Ti^{IV} y el al menos un metal divalente $M^{II(1-5)}$ están distribuidos homogéneamente a nivel atómico en
10 la estructura del MOF.

En el contexto de la presente invención, por “unidad estructural” del MOF se entiende “centro(s) activo(s)” del MOF.

- 15 En el contexto de la presente invención, por “sólido MOF heterometálico de titanio” se entiende un sólido de material metal-orgánico estructurado, cuya unidad estructural o centros activos del MOF están formados por titanio y el o los metales divalentes.

- En el contexto de la presente invención, por “distribución homogénea a nivel atómico” se
20 entiende que la proporción atómica entre los diferentes metales integrados en el sólido es la misma independientemente de la zona del sólido cristalino que se examine.

- En una realización preferible, el Ti^{IV} y el al menos un metal divalente $M^{II(1-5)}$ están interconectados con el ligando tricarboxílico L formando una estructura tridimensional. En la presente invención
25 se consigue ensamblar una arquitectura que combina elevada porosidad con estabilidad química y actividad fotocatalítica mejorada comparada con la del dióxido de titanio.

- Esto es, los autores de la presente invención han encontrado que el uso de clústeres heterometálicos de Ti(IV) como unidad estructural del MOF permite controlar la reactividad del
30 titanio en disolución y adaptar la síntesis de estos MOFs a distintos procedimientos y combinaciones entre los metales, es decir, entre el titanio y los metales divalentes, proporcionando una distribución homogénea de los mismos a nivel atómico a lo largo del MOF.

- Así pues, el alcance de la presente invención abarca un sistema integrado por dichos sólidos
35 MOF heterometálicos de Ti(IV), cuya relación entre el titanio y el o los metales divalentes puede modularse a voluntad para optimizar, entre otras, su estructura, porosidad, estabilidad

química, estructura electrónica y actividad fotocatalítica con luz visible, a diferencia del dióxido de titanio que es únicamente activo con radiación UV.

5 Esta modificación a nivel atómico, es decir, la introducción de dos o más metales diferentes en la unidad estructural del MOF con diferentes proporciones entre estos metales en la unidad estructural, permite controlar mejor la reactividad del titanio en disolución y adaptar su síntesis a diferentes procedimientos utilizando metodologías de alto rendimiento como la química robotizada. Este control no se limita únicamente a combinaciones binarias, sino que también puede combinarse el titanio con hasta 5 tipos de metales divalentes diferentes en la misma
10 unidad estructural y parte inorgánica del sólido MOF.

El sólido MOF heterometálico de Ti(IV) de acuerdo con el primer aspecto de la invención puede contener Ti(IV) y desde 1 hasta 5 metales divalentes M^{II} , ($M^{II}_{(1-5)}$) y la relación entre Ti(IV) y M(II) se entiende aquí considerando que $M(II) = \sum M_{(1-5)}$. La relación $Ti^{IV}:M^{II}_{(1-5)}$, a no ser
15 que se especifique lo contrario, indica moles de Ti(IV): moles de metal(es) divalente(es). En el contexto de la invención, M(II) tiene el mismo significado que M^{II} , y Ti(IV) tiene el mismo significado que Ti^{IV} .

La combinación de titanio con metales divalentes variando su identidad y la proporción relativa
20 en la estructura del MOF a nivel atómico permite dar una familia de materiales metal-orgánicos heterometálicos de titanio con estabilidad química, porosidad, propiedades ópticas, electrónicas y catalíticas en un rango muy amplio de estructuras y formulaciones.

Por su parte, el metal divalente M^{II} puede seleccionarse entre Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ti^{2+} , V^{2+} ,
25 Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} y Cd^{2+} .

El sólido MOF heterometálico de Ti(IV), cristalino y poroso, presenta actividad fotocatalítica frente a la luz visible y a la radiación UV.

30 Ventajosamente, la variación en la relación $Ti^{IV}:M^{II}_{(1-5)}$ en la unidad estructural del MOF permite modular la actividad fotocatalítica con luz visible y/o con radiación UV del sólido MOF heterometálico de Ti(IV) de la invención.

El sólido MOF heterometálico de Ti(IV), cristalino y poroso, presenta estabilidad en medio
35 acuoso y en condiciones extremas ácidas y básicas.

Ventajosamente, la variación en la relación $Ti^{IV}:M^{II}_{(1-5)}$ en la unidad estructural del MOF permite modular la estabilidad en medio acuoso y en condiciones extremas ácido/base.

5 En una realización, el sólido MOF heterometálico de Ti(IV) presenta estabilidad química en un rango de pHs comprendido entre 1-13, 1-10 ó 2-12.

En una realización particular, el sólido MOF heterometálico de Ti(IV), cristalino y poroso, presenta un área superficial (BET) superior a 1.000 m²/g.

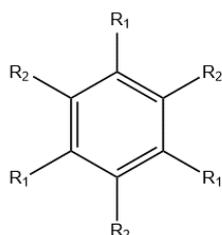
10 El sólido MOF heterometálico de Ti(IV), cristalino y poroso, presenta propiedades electrónicas modulables.

15 Ventajosamente, la variación en la relación $Ti^{IV}:M^{II}_{(1-5)}$ en la unidad estructural del MOF permite modular propiedades electrónicas como el band gap en el sólido MOF heterometálico de Ti(IV) de la invención.

Preferiblemente, el ligando tricarboxílico L se selecciona entre un ácido aril-C₆ tricarboxílico, un ácido aril-C₃N₃ tricarboxílico o un derivado de los mismos del tipo ácido (aril-C'₆)₃-aril-C₆ o (aril-C'₆)₃-aril-C₃N₃ tricarboxílico.

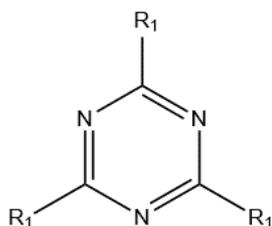
20 Es preferible un ligando tricarboxílico L que presente una de las siguientes estructuras:

(A) aril-C₆ tricarboxílico:



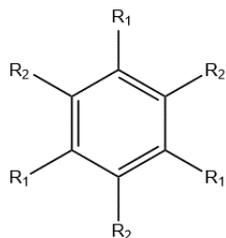
R₁ = -COOH
R₂ = -H, --(CH₂)₀₋₅CH₃, -NH₂, -OH, -NO₂, -COOH, halógeno

(B) aril-C₃N₃ tricarboxílico:

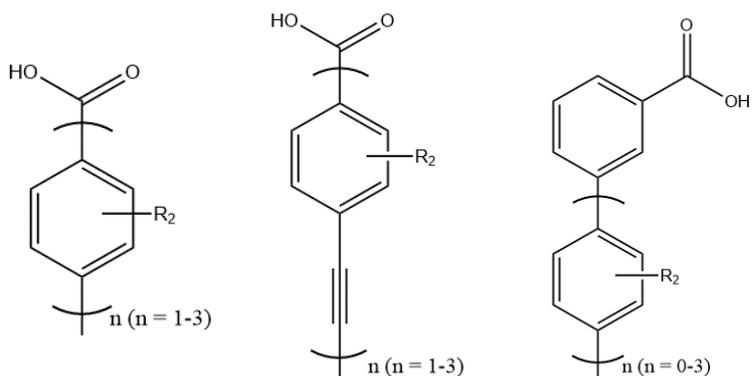


R₁ = -COOH

(C) (aril-C'₆)₃-aril-C₆ tricarboxílico:

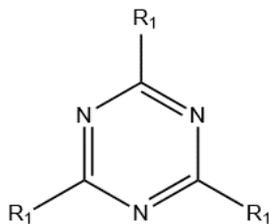


donde, R_1 se selecciona entre:

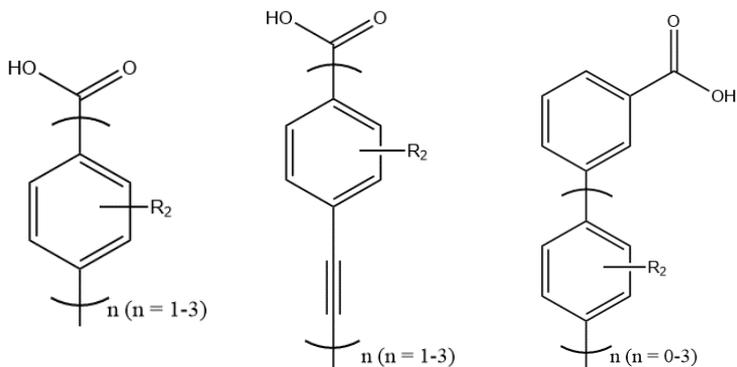


y R_2 es -H, $-(CH_2)_{0-5}CH_3$, $-NH_2$, $-OH$, $-NO_2$, $-COOH$ o halógeno.

(D) (aril- C'_6) $_3$ -aril- C_3N_3 tricarboxílico:



donde, R_1 se selecciona entre:

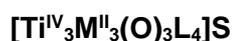


y R_2 es -H, $-(CH_2)_{0-5}CH_3$, $-NH_2$, $-OH$, $-NO_2$, $-COOH$ o halógeno.

Todavía más preferible es el ligando ácido 1,3,5-benceno-tricarboxílico, denominado también ácido trimésico o ligando trimesato.

5 La estructura molecular del sólido MOF heterometálico de Ti(IV) de acuerdo con el primer aspecto de la invención incluye moléculas de disolvente polar, que pueden ser moléculas de agua por efecto de la humedad ambiental o como consecuencia del método de obtención.

En una realización, el sólido MOF heterometálico de Ti(IV), cristalino y poroso, presenta una estructura molecular representada por la fórmula general (MUV-10):



10 donde

$\text{M}^{\text{II}}_{(1-5)}$, cada uno independientemente, es un catión Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ti^{2+} , V^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} o Cd^{2+} ;

L es un ligando tricarbóxico; y

15 S es una molécula de *N,N'*-dimetilformamida, *N,N'*-dietilformamida, *N,N'*-dimetilacetamida, *N*-metil-2-pirrolidona, metanol, etanol, isopropanol, *n*-propanol, o una molécula de agua.

En una realización de la estructura molecular de fórmula general (MUV-10), la relación $\text{Ti}^{\text{IV}}:\text{M}^{\text{II}}_{(1-5)}$ puede estar comprendida entre 50:50 y 99:1.

20

En una realización diferente, el sólido MOF heterometálico de Ti(IV), cristalino y poroso, presenta una estructura molecular representada por la fórmula general (MUV-101):



donde

z es un número racional comprendido entre 0 y 1,5;

25 L es un ligando tricarbóxico; y

S es una molécula de *N,N'*-dimetilformamida, *N,N'*-dietilformamida, *N,N'*-dimetilacetamida, *N*-metil-2-pirrolidona, metanol, etanol, isopropanol, *n*-propanol, o una molécula de agua.

30 En una realización de la estructura molecular de fórmula general (MUV-101), la relación $\text{Ti}^{\text{IV}}:\text{Cu}^{\text{II}}$ puede estar comprendida entre 99:1 y 15:85.

En todavía otra realización diferente, el sólido MOF heterometálico de Ti(IV), cristalino y poroso, presenta una estructura molecular representada por la fórmula general (MUV-102):



donde

w es un número racional comprendido entre 0 y 3, con la condición de que cuando w es 0, una X es O^{2-} y el resto, independientemente, un anión F^- , Cl^- o OH^- ;

5 $\text{M}^{\text{II}}_{(1-5)}$, cada uno independientemente, es un catión Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ti^{2+} , V^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} o Cd^{2+} ;

L es un ligando tricarboxílico; y

S es una molécula de *N,N'*-dimetilformamida, *N,N'*-dietilformamida, *N,N'*-dimetilacetamida, *N*-metil-2-pirrolidona, metanol, etanol, isopropanol, *n*-propanol, o una molécula de agua.

10

En una realización de la estructura molecular de fórmula general (MUV-102), la relación $\text{Ti}^{\text{IV}}:\text{M}^{\text{II}}_{(1-5)}$ puede estar comprendida entre 99:1 y 33:67.

15 Sorprendentemente, los autores de la presente invención han encontrado que todos los sólidos MOFs heterometálicos de Ti(IV) de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención presentan actividad fotocatalítica con luz visible y al menos una de las siguientes condiciones:

- estabilidad química en medio acuoso;
- estabilidad química en un rango de pHs comprendido entre 1-13, 1-10 ó 2-12;
- 20 - porosidad con un área superficial (BET) superior a 1.000 m^2/g ;
- actividad fotocatalítica con radiación UV.

En la presente invención, los tamaños de las partículas micrométricas que conforman los sólidos cristalinos MOF obtenidos están comprendidos entre 1-500 μm .

25

Además, los sólidos MOF heterometálicos de Ti(IV), cristalinos y porosos, presentan estabilidad térmica entre -50 y 500°C y buenas propiedades de adsorción de gases como por ejemplo N_2 y CO_2 .

30 Estas y otras características intrínsecas de los nuevos sólidos MOFs heterometálicos de Ti(IV) los hacen especialmente útiles en la generación de combustibles solares, procesos de degradación fotoactivados, fotoreducción de CO_2 , catálisis heterogénea y como semiconductores porosos con propiedades electrónicas variables, entre otras.

35 En un segundo aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento de obtención de

los sólidos MOF heterometálicos de Ti(IV) que se basa en un dopado intrínseco en una única etapa de síntesis y con precursores simples y de bajo coste, que permite modificar a voluntad, entre otras propiedades, su actividad fotocatalítica frente a la luz visible y a la radiación UV.

- 5 Ventajosamente, los precursores metálicos empleados son compuestos simples y de bajo coste, y el procedimiento de obtención del sólido MOF heterometálico de Ti(IV) está diseñado para permitir combinarlos en una única etapa con elevados rendimientos, con un control exacto sobre la distribución de los metales, es decir, el titanio y el o los metales divalentes, a nivel atómico en el MOF obtenido, y con la proporción deseada entre ambos metales para un control extremo sobre las propiedades electrónicas, catalíticas y fotoactivas del MOF obtenido.

Sorprendentemente, los autores de la invención han encontrado cómo introducir los metales, Ti(IV) y M(II)₍₁₋₅₎, como centro activo del MOF para que éstos se distribuyan homogéneamente a nivel atómico a lo largo del MOF.

15

Así, en un segundo aspecto, la invención proporciona un procedimiento de obtención del sólido MOF heterometálico de Ti(IV) definido en el primer aspecto de la invención, cuyo procedimiento se caracteriza por el hecho de que se lleva a cabo en una síntesis *one-pot* que comprende las etapas de:

20

(i) mezclar en un disolvente polar, S:

- un precursor de Ti(IV),

- al menos una sal de un metal divalente de fórmula MX₂ o MY,

donde

M es Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Ti²⁺, V²⁺, Cr²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ o Cd²⁺;

25

X es F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻, SCN⁻, OH⁻, CH₃COO⁻ o C₅H₇O₂⁻,

Y es SO₄²⁻ y CO₃²⁻,

- un ligando tricarboxílico L,

donde la relación estequiométrica entre la al menos una sal de metal divalente y el ligando está comprendida entre 1:1 y 1:6, preferiblemente aproximadamente 1:3,

30

- y, opcionalmente, un ácido inorgánico en una relación molar comprendida entre 5 y 500 equivalentes g/mol de sal MX₂ o MY;

y, a continuación,

35

(ii) calentar la mezcla de reacción para dar el sólido MOF de Ti^{IV}-M^{II}₍₁₋₅₎.

Ventajosamente, el procedimiento descrito aquí permite el dopado intrínseco en una única etapa o síntesis *one-pot* de manera fácil y con un control directo de las proporciones de precursor de Ti(IV) y sal(es) de metal(es) divalent(es) en el MOF obtenido, donde la proporción de titanio en el MOF es menor o igual al 50% y la del(los) metal(es) divalente(s) el resto hasta el 100%.

Inesperadamente, la combinación de precursores de Ti(IV) y determinadas sales de metales divalentes con la selección de un ligando tricarboxílico permiten la formación de un sólido cristalino de geometría prismática trigonal con nuevas características intrínsecas en el MOF obtenido.

Todos los procedimientos que aquí se describen proporcionan un sólido MOF heterometálico de Ti(IV) con distribución homogénea de los metales -Ti(IV) y M(II)₍₁₋₅₎- a nivel atómico en toda la estructura del MOF.

Ventajosamente, los procedimientos aquí descritos permiten obtener un sólido MOF heterometálico de Ti(IV), cristalino y poroso, a escala gramo con eficiencias superiores al 80%.

En una realización preferible del procedimiento de la invención, el dopado intrínseco se lleva a cabo por "reacción directa".

En una realización diferente del procedimiento de la invención, el dopado intrínseco se lleva a cabo por "transformación *post-sintética*". La metodología *post-sintética* general para preparar MOFs heterometálicos implica el intercambio metálico por tratamiento químico de un material preformado en presencia del metal que ha de ser incorporado a la misma estructura por intercambio metálico. Por el contrario, en esta realización, el material denominado MUV-10 puede ser empleado como material de partida para generar nuevos MOFs heterometálicos por transformación de este precursor en otros MOFs con estructura, porosidades y propiedades físicas diferentes.

Ventajosamente, transformación *post-sintética* proporciona de igual forma que el dopado intrínseco por reacción directa un sólido MOF heterometálico de Ti(IV) con distribución homogénea a nivel atómico de los metales, titanio y metal(es) divalente(s), en toda la estructura del MOF. Esto se consigue porque el precursor de Ti(IV) escogido para utilizar en la transformación *post-sintética* es un sólido MOF heterometálico de Ti(IV) tal y como se ha definido en el primer aspecto de la presente invención.

En el contexto de la invención, el disolvente polar puede estar constituido por un solo disolvente o una mezcla de disolventes polares.

- 5 El disolvente polar puede seleccionarse entre *N,N'*-dimetilformamida (DMF), *N,N'*-diethylformamida (DEF), *N,N'*-dimetilacetamida, *N*-metil-2-pirrolidona (NMP), metanol, etanol, isopropanol, *n*-propanol, agua y mezclas de los mismos.

10 El disolventepolar preferible es *N,N'*-dimetilformamida (DMF) o una mezcla de *N,N'*-dimetilformamida (DMF) y *N*-metil-2-pirrolidona (NMP), preferiblemente a una relación 1:1.

En el contexto de la invención, el ácido inorgánico puede seleccionarse entre ácido clorhídrico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propanoico, ácido benzoico y derivados del mismo.

- 15 El precursor de Ti(IV) puede seleccionarse entre un precursor organometálico de Ti(IV) tal como un alcóxido de Ti(IV), preferiblemente, isopropóxido de Ti(IV), metóxido de Ti(IV), etóxido de Ti(IV), *n*-propóxido de Ti(IV), *n*-butóxido de Ti(IV), isopropóxido de trietanolamino-Ti(IV), *tert*-butóxido de Ti(IV), oxo di-acetilacetonato de Ti(IV); el precursor de Ti(IV) también puede ser un compuesto de titanio tal como el tetracloruro de Ti(IV), dicloruro de
20 bis(ciclopentadienil)-Ti(IV), tricloruro de ciclopentadienil-Ti(IV) u oxosulfato de Ti(IV) o similares; o un compuesto polinuclear de Ti(IV) estable al aire tal como un complejo hexanuclear de Ti(IV).

25 En una realización, el precursor de Ti(IV) es el propio sólido MOF heterometálico de Ti(IV) de acuerdo con el primer aspecto de la invención, preferiblemente el sólido MOF heterometálico de Ti(IV) de fórmula MUV-10.

30 En una realización, el ligando tricarbóxico L puede seleccionarse entre un ácido aril-C₆ tricarbóxico, un ácido aril-C₃N₃ tricarbóxico o un derivado de los mismos del tipo ácido (aril-C'₆)₃-aril-C₆ o (aril-C'₆)₃-aril-C₃N₃ tricarbóxico. Preferiblemente, el ligando tricarbóxico L es el ácido trimésico.

35 En una realización del procedimiento de la invención, el sólido MOF heterometálico de Ti (IV) que se prepara tiene la fórmula (MUV-10) **[Ti^{IV}₃M^{II}₃(O)₃L₄]**S**, y comprende en una síntesis *one-pot* y por reacción directa las siguientes etapas:**

- (i) mezclar en el disolvente polar, S: el precursor de Ti(IV), al menos una sal de un

metal divalente de fórmula MX_2 o MY , el ligando tricarboxílico L y el ácido inorgánico, y a continuación,

(ii) calentar la mezcla de reacción a una temperatura superior a 80°C durante un periodo igual o superior a 24 horas, y seguidamente enfriar para dar el sólido MOF de fórmula (MUV-10).

En una realización, el Ti^{IV} y el al menos un metal divalente $\text{M}^{\text{II}}_{(1-5)}$ están en una relación $\text{Ti}^{\text{IV}}:\text{M}^{\text{II}}_{(1-5)}$ comprendida entre 50:50 y 99:1.

En otra realización diferente del procedimiento de la invención, el sólido MOF que se prepara tiene la fórmula (MUV-101) $[\text{Cu}^{\text{II}}_{(3-2z)}\text{Ti}^{\text{IV}}_z(\text{L})_2]\text{S}$, y comprende en una síntesis *one-pot* y por reacción directa las siguientes etapas:

(i) mezclar en el disolvente polar, S: el precursor de Ti(IV), al menos una sal de un metal divalente de fórmula CuX_2 o CuY y el ligando tricarboxílico L, y, a continuación,

(ii) calentar la mezcla de reacción a una temperatura superior a 100°C y seguidamente enfriar para dar el sólido MOF de fórmula (MUV-101).

En una realización, el Ti^{IV} y el Cu^{II} están en una relación $\text{Ti}^{\text{IV}}:\text{Cu}^{\text{II}}_{(1-5)}$ comprendida entre 99:1 y 15:85.

En otra realización diferente del procedimiento de la invención, el sólido MOF que se prepara tiene la fórmula (MUV-102) $[\text{Ti}^{\text{IV}}_{(3-w)}\text{M}^{\text{II}}_w\text{O}(\text{L})_2\text{X}_{(3-w)}]\text{S}$, y comprende en una síntesis *one-pot* y por reacción directa las siguientes etapas:

(i) mezclar en el disolvente polar, S: el precursor de Ti(IV), al menos una sal de un metal divalente de fórmula MX_2 o MY , el ligando tricarboxílico L y el ácido inorgánico, Y, a continuación,

(ii) calentar la mezcla de reacción a una temperatura superior a 80°C durante un periodo igual o superior a 48 horas, y seguidamente enfriar para dar el sólido MOF de fórmula (MUV-102).

En una realización, el Ti^{IV} y el al menos un metal divalente $\text{M}^{\text{II}}_{(1-5)}$ están en una relación $\text{Ti}^{\text{IV}}:\text{M}^{\text{II}}_{(1-5)}$ comprendida entre 99:1 y 33:67.

En otra realización diferente del procedimiento de la invención, el sólido MOF que se prepara tiene la fórmula (MUV-101) $[\text{Cu}^{\text{II}}_{(3-2z)}\text{Ti}^{\text{IV}}_z(\text{L})_2]\text{S}$, y comprende en una síntesis *one-pot* y por transformación *post-sintética* las siguientes etapas:

(i) mezclar en el disolvente polar, S: un precursor de Ti(IV), al menos una sal de un metal divalente de fórmula CuX_2 o CuY y el ligando tricarboxílico L,

donde el precursor de Ti(IV) es un sólido MOF heterometálico de Ti(IV) tal y como se ha definido en el primer aspecto de la presente invención, preferiblemente el sólido MOF heterometálico de Ti(IV) de fórmula MUV-10,

y, a continuación,

- 5 (ii) calentar la mezcla de reacción a una temperatura inferior a 100°C y seguidamente enfriar para dar el sólido MOF de fórmula (MUV-101).

En una realización, el Ti^{IV} y el Cu^{II} están en una relación Ti^{IV}:Cu^{II} comprendida entre 99:1 y 15:85.

- 10 En aún otra realización diferente del procedimiento de la invención, el sólido MOF que se prepara tiene la fórmula (MUV-102) $[\text{Ti}^{\text{IV}}_{(3-w)}\text{M}^{\text{II}}_w\text{O}(\text{L})_2\text{X}_{(3-w)}]\text{S}$, y comprende en una síntesis *one-pot* y por transformación *post-sintética* las siguientes etapas:

(i) mezclar en el disolvente polar, S: un precursor de Ti(IV), al menos una sal de un metal divalente de fórmula MX₂ o MY y el ligando tricarbóxico L,

- 15 donde el precursor de Ti(IV) es un sólido MOF heterometálico de Ti(IV) tal y como se ha definido en el primer aspecto de la presente invención, preferiblemente el sólido MOF heterometálico de Ti(IV) de fórmula MUV-10,

y, a continuación,

- 20 (ii) calentar la mezcla de reacción a una temperatura inferior a 100°C y seguidamente enfriar para dar el sólido MOF de fórmula (MUV-102).

En una realización, el Ti^{IV} y al menos un metal divalente M^{II}₍₁₋₅₎ están en una relación Ti^{IV}:M^{II}₍₁₋₅₎ comprendida entre 99:1 y 33:67.

- 25 En una realización preferida de estos procedimientos, la proporción de precursor de Ti(IV) con respecto a la(s) sal(es) de metal(es) divalente(es) de fórmula MX₂ o MY a añadir a la mezcla inicial (i) puede variar entre 99:1 y 50:50 en función del material MOF sintetizado. Esta proporción se entiende considerando moles de Ti(IV) en el precursor empleado con respecto moles de metal(es) divalente(es) en la sal o sales de metales divalentes empleadas.

- 30 Ventajosamente, el sólido MOF heterometálico de Ti(IV) puede prepararse a escala gramo con elevada eficiencia a partir de precursores simples. Además, presenta la ventaja de que el sólido puede aislarse en forma de cristales de morfología bien definida en todos los casos independientemente de los metales incorporados y/o el procedimiento específico empleado.

- 35 Una ventaja adicional de las distintas formulaciones aquí descritas (múltiples combinaciones de metales divalentes con titanio tetravalente) es que presentan actividad fotocatalítica tanto

con radiación ultravioleta como con la luz visible.

Como conclusión, las propiedades de los nuevos sólidos MOFs de Ti(IV)-M(II) pueden modularse a voluntad. Los sólidos MOFs de Ti(IV)-M(II)₍₁₋₅₎ de acuerdo con la invención
5 pueden prepararse como cristales a gran escala y presentan una excelente estabilidad química. Los clústeres heterometálicos en sus estructuras representan una plataforma versátil que permite manipular su estructura electrónica y fotoactividad simplemente por la elección adecuada del metal divalente, en comparación con otras estrategias utilizadas mucho más complejas que implican la funcionalización del elemento enlazador (el ligando).

10

Una ventaja relevante de la presente invención es la posibilidad de incorporar porcentajes variables de Ti^{IV}:M^{II} en los diversos materiales descritos sin sacrificar en ningún caso su distribución homogénea a lo largo del material. Los procedimientos de síntesis aquí descritos aseguran la formación de un único material con una distribución homogénea de metales, es
15 decir, el titanio y al menos un metal divalente, a nivel atómico lo que permite controlar de forma mucho más precisa las propiedades físicas (estructura electrónica) y catalíticas del material así como su estabilidad química.

20

Esta y otras propiedades intrínsecas a los sólidos MOF heterometálicos de Ti(IV), cristalinos y porosos, los hace relevantes para su uso, de acuerdo con un tercer aspecto de la invención, en la generación de combustibles solares, degradación fotoactivada, fotoreducción de CO₂, tratamiento de aguas mediante degradación de contaminantes orgánicos o captura de metales pesados, catálisis heterogénea, como componente o parte de un componente electrónico y/o como recubrimientos porosos o fotoactivos en productos cerámicos, pinturas, plásticos y gel-coat para el control de contaminantes en atmósfera interior.
25

30

Por lo tanto, con el sólido MOF heterometálico de Ti(IV), según el primer aspecto de la invención, así como con el procedimiento de obtención del mismo, de acuerdo con el segundo aspecto de la invención, se consiguen resolver los inconvenientes citados, presentando además otras ventajas que se describirán a continuación en la descripción detallada de la invención.

Breve descripción de las figuras

35

Para mejor comprensión de cuanto se ha expuesto se acompañan unos dibujos en los que, esquemáticamente y tan sólo a título de ejemplo no limitativo, se representa un caso práctico

de realización.

La **Figura 1** muestra (a) imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM) y (b) imágenes de microscopio óptico de cristales de la familia MUV-10 obtenida de acuerdo con el Ejemplo 1 y empleando distintos precursores de titanio (IV), en particular, de izquierda a derecha: isopropóxido de titanio (IV) $[\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4]$, dicloruro de bis-ciclopentadieniltitanio (IV) $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$, y complejo hexanuclear de titanio (IV) $[\text{Ti}_6]$, y en (c) Difractogramas de rayos X en polvo de los materiales obtenidos con los diferentes precursores, que demuestra la formación de la misma fase del material en toda la familia MUV-10.

10

La **Figura 2** muestra la distribución homogénea de metales calcio y titanio obtenidas con el microscopio electrónico a lo largo de toda la superficie del material MUV-10(Ca) preparado de acuerdo con el Ejemplo 1.

15 La **Figura 3** muestra (a) difractogramas de rayos X en polvo de MUV-10(Ca) tras sumergirse en disoluciones acuosas a diferentes valores de pH (de abajo a arriba: pH=2 – pH=12) y (b) isotermas de adsorción de N_2 a 77 K antes y después de la inmersión en disoluciones acuosas con distintos valores de pH (de abajo a arriba: obtenido, pH=2, pH=7, pH=12).

20 La **Figura 4** muestra (a) imágenes de SEM de la Familia MUV-101 (Ti-Cu) obtenida de acuerdo con el Ejemplo 2 ó 3, (b) Difracción de rayos X en polvo representativa de la Familia MUV-101, que demuestra la formación de estructuras tipo HKUST tras la incorporación de cobre, (c) Comparación de la porosidad de distintos materiales MUV-101 con una proporción Ti:Cu en su estructura 15:85.

25

La **Figura 5** muestra el refinamiento por el método de LeBail del difractograma de rayos X en polvo de un material de la familia MUV-102 (Ti-Fe) obtenido de acuerdo con el Ejemplo 4 ó 5, que demuestra la formación de estructuras zeolíticas tipo *mnt*. El recuadro interior muestra la morfología representativa de los cristales de estos materiales.

30

La **Figura 6** muestra la Isoterma de adsorción de N_2 a 77 K del material MUV-102 (Ti-Fe) obtenido de acuerdo con el Ejemplo 4 ó 5.

35 La **Figura 7** muestra distintos difractogramas de rayos X en polvo tras la inmersión en disoluciones acuosas a diferentes pHs (de abajo a arriba: pH=1, 2, 4, 6, 7, 8, 10 y 13) de los materiales MUV-102 (Ti-Fe) obtenidos de acuerdo con el Ejemplo 4 ó 5, que demuestra su

estabilidad química frente a ácidos y bases.

La **Figura 8** muestra la distribución homogénea de metales hierro y titanio adquiridas con el microscopio electrónico a lo largo de toda la superficie de MUV-102 (Ti-Fe) preparado de acuerdo con el Ejemplo 4 ó 5.

Descripción detallada de la invención

A continuación, se describen realizaciones preferidas para llevar a cabo la presente invención.

10

El problema que pretende resolver la presente invención es el de proporcionar nuevos materiales cristalinos y porosos basados en Ti(IV) haciendo uso de clústeres heterometálicos Ti-M como especies de reactividad controlada para permitir la formación de múltiples arquitecturas metal-orgánicas por combinación de clústeres Ti(IV)-M(II) (M = Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) y ligandos basados en ácidos carboxílicos poliaromáticos de bajo coste.

15

Hasta la fecha este tipo de materiales no ha podido ser generado de manera eficiente debido a las limitaciones intrínsecas a la síntesis de MOFs de titanio expuestas en el apartado de antecedentes de la invención. Este problema ha sido abordado por los inventores mediante el uso de otro precursor metálico M(II), además del de Ti(IV), en condiciones determinadas en la síntesis de estos materiales. Esto permite generar MOFs heterometálicos $Ti^{IV}-M^{II}$ de alta estabilidad química que permite combinar ambos tipos de metales en la estructura en proporciones variables para generar múltiples combinaciones y arquitecturas de porosidad variable.

20

25

Los sólidos MOF de $Ti^{IV}-M^{II}_{(1-5)}$ pueden obtenerse a gran escala, de forma sencilla y con control tanto sobre el tamaño del cristal como sobre la morfología. Pueden generarse sólidos MOF de $Ti^{IV}-M^{II}_{(1-5)}$ con formulaciones variables mediante el control directo de la proporción del Ti y el resto de metales en el material. El control no se limita únicamente a combinaciones binarias, puede combinarse titanio con hasta 5 tipos de metales diferentes en el mismo material. A diferencia de las metodologías de dopado extrínseco descritas hasta la fecha –síntesis del material y posterior incorporación de otros metales en una segunda etapa– los procedimientos descritos aquí permiten combinar Ti con metales divalentes en una única etapa, con un control exacto sobre su distribución en el MOF y la proporción deseada para un control preciso sobre las propiedades electrónicas, catalíticas y fotoactivas del MOF final.

30

35

En una realización preferible se prepara la familia de sólidos MOF de $Ti^{IV}-M^{II}_{(1-5)}$ con la fórmula general (MUV-10): $[Ti^{IV}_3M^{II}_3(O)_3L_4]S$

5 Familia MUV-10

Estos materiales presentan una estructura tipo sodalita en la que las unidades heterometálicas $Ti^{IV}-M^{II}$ se encuentran unidas por el ácido trimésico para formar una red neutra tridimensional con dos tipos de poros, uno de geometría octaédrica y otro de geometría dodecaédrica.

10 Dichos sólidos MOF de $Ti^{IV}-M^{II}_{(1-5)}$ se preparan por reacción directa de precursores organometálicos de Ti(IV), generalmente con alcóxidos de Ti(IV) (p. ej., isopropóxido de Ti(IV), metóxido de Ti(IV), etóxido de Ti(IV), n-propóxido de Ti(IV), n-butóxido de Ti(IV), isopropóxido de trietanolamino-Ti(IV), tert-butóxido de Ti(IV), oxo di-acetilacetato de Ti(IV), entre otros), u otros precursores de Ti(IV) comerciales (tetracloruro de Ti(IV),
15 dicloruro de bis(ciclopentadienil)-Ti(IV), tricloruro de ciclopentadienil-Ti(IV) u oxosulfato de Ti(IV)), así como otros compuestos polinucleares de Ti(IV) no comerciales y que son estables al aire como los complejos hexanucleares de Ti(IV); y sales simples MX_2 ($X = F, Cl, Br, I, NO_3^-, ClO_4^-, BF_4^-, SCN^-, OH^-, acetato$ o acetilacetato) o MY ($Y = SO_4^{2-}, CO_3^{2-}$) de metales divalentes ($M^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$), de modo
20 que permita mantener la neutralidad de la red, con ácido trimésico en relación estequiométrica 1:3 en disolventes polares con un punto de ebullición superior a 80°C tal como *N,N'*-dimetilformamida, *N,N'*-dietilformamida, *N,N'*-dimetilacetamida, *N*-metil-2-pirrolidona, agua.

A dicha disolución se le añade un ácido inorgánico que actúa como modulador del
25 crecimiento cristalino en proporciones variables, típicamente entre 5 y 500 equivalentes g/mol, dependiendo del ácido inorgánico utilizado, y se mantiene en agitación hasta la completa disolución de los reactivos.

Esta mezcla de reacción se calienta a una temperatura superior a 80 °C durante un periodo igual o superior a 24 horas.

30 Pasado este tiempo, la mezcla se enfría hasta temperatura ambiente y el sólido obtenido se separa por centrifugación, se lava exhaustivamente con disolventes orgánicos para eliminar el material que no ha reaccionado y se deja secar a vacío durante toda la noche. El procedimiento es adecuado para cualquiera de los precursores metálicos descritos más arriba y puede ser escalado para producir gramos de material en reactores de hasta 1 litro
35 de volumen.

El sólido MOF resultante se aísla en forma de cristales con morfologías bien definidas que

pueden ser controladas tanto por la temperatura, tiempo de reacción como por la proporción de ácido inorgánico añadido. Dicho tamaño puede variar desde cientos de nanómetros hasta 250 μm , mientras que la morfología de los cristales puede variar desde cúbica hasta octaédrica, pasando por distintas morfologías intermedias entre las dos nombradas (**Figura 1**).

La estructura cristalina del sólido MOF de $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{-M}^{\text{II}}_{(1-5)}$ así como la distribución homogénea de los metales a lo largo del cristal es siempre la misma, independientemente de la morfología y tamaño de los cristales (**Figura 2**).

Estos sólidos MOF de $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{-M}^{\text{II}}_{(1-5)}$ pueden prepararse con cualquier tipo de ligando tricarboxílico, esto es, ligandos tipo ácido aril- C_6 tricarboxílico (por ejemplo, el ácido trimesico (ácido 1,3,5-benceno-tricarboxílico)) o tipo ácido aril- C_3N_3 tricarboxílico (por ejemplo, el ácido 2,4,6-triazina-tricarboxílico), así como derivados de los mismos del tipo ácido (aril- C'_6) $_3$ -aril- C_6 o (aril- C'_6) $_3$ -aril- C_3N_3 tricarboxílico.

La incorporación de diferentes metales en la estructura permite modular la absorción de radiación para hacer estos sistemas activos frente a luz visible y como consecuencia la mejora de su actividad fotocatalítica.

Se realizaron experimentos de estabilidad química para comprobar la resiliencia de estos materiales frente a disoluciones acuosas a diferentes valores de pH. Se encontró que todos los materiales estudiados fueron estables en agua entre los valores de pH comprendidos entre 2 y 12, sin observar ningún signo de degradación en su estructura o en sus propiedades de adsorción de N_2 a 77 K con áreas superficiales cercanas a los 1000 m^2/g (**Figura 3**).

La mezcla de sólidos MOF de $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{-M}^{\text{II}}_{(1-5)}$ con una disolución de una sal metálica divalente bajo las condiciones de reacción adecuadas, permite además la transformación post-sintética de la estructura de la familia MUV-10 en otras estructuras (Familia MUV-101, MUV-102) con ratios Ti:M controlados, tal y como se describe en los ejemplos a continuación.

En otra realización, se prepara la familia de sólidos MOF de $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{-M}^{\text{II}}_{(1-5)}$ con la fórmula general (MUV-101): $[\text{Cu}^{\text{II}}_{(3-2z)}\text{Ti}^{\text{IV}}_z(\text{L})_2]\text{S}$

Familia MUV-101

Estos materiales presentan la misma estructura que el compuesto conocido como HKUST-1, con fórmula $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$, donde btc hace referencia al ácido trimésico. La principal diferencia reside en la introducción de porcentajes variables de Ti(IV) reemplazando a las unidades dimetálicas de Cu(II) presentes en el material descrito originalmente.

La preparación de los materiales de la familia MUV-101 se lleva a cabo por reacción directa de precursores organometálicos de Ti(IV), tales como los descritos anteriormente para la familia MUV-10, con ácido trimésico en presencia de una sal simple de Cu(II) (CuF₂, CuCl₂, CuBr₂, CuI₂, Cu(OAc)₂, CuSO₄, Cu(NO₃)₂, CuCO₃) en disolventes polares tal como *N,N'*-dimetilformamida, *N,N'*-dietilformamida, *N,N'*-dimetilacetamida, *N*-metil-2-pirrolidona, metanol, etanol, isopropanol, *n*-propanol, agua y a temperaturas superiores a 100°C.

Una vez finalizada la reacción, el sólido resultante se separa por centrifugación y se lava exhaustivamente con disolventes orgánicos y se seca a vacío.

La familia de materiales resultantes que denominamos MUV-101, se aíslan en forma de cristales con morfología cúbica, áreas superficiales comprendidas entre 1000-2000 m²/g y ratios Ti:Cu variables entre 99:1 y 15:85 en función del ratio Ti:Cu empleado inicialmente (**Figura 4**).

Estos sistemas presentan estabilidad en agua en presencia de ácido y base en rangos de pH entre 1 y 10.

La preparación de este sólido MOF de Ti^{IV}-M^{II}₍₁₋₅₎ también puede llevarse a cabo utilizando materiales de la familia MUV-10 preformados basados en Ti(IV) y M(II) como precursores. Estos se someten a un procedimiento de transformación *post-sintética*, no descrito hasta la fecha, en presencia de sales simples de Cu^{II} (CuF₂, CuCl₂, CuBr₂, CuI₂, Cu(OAc)₂, CuSO₄, Cu(NO₃)₂, CuCO₃) utilizando diferentes disolventes polares tales como *N,N'*-dimetilformamida, *N,N'*-dietilformamida, *N,N'*-dimetilacetamida, *N*-metil-2-pirrolidona, metanol, etanol, isopropanol, *n*-propanol, agua, a temperaturas inferiores a 100°C.

Una vez finalizada la reacción el nuevo material es aislado por centrifugación, lavado con el disolvente y secado a vacío.

La familia de materiales MUV-101 sintetizados por esta vía se aíslan igualmente en forma de cristales con morfología cúbica áreas superficiales comprendidas entre 1000-2000 m²/g y ratios Ti:Cu variables entre 99:1 y 15:85 en función del tiempo y la temperatura de reacción.

En otra realización, se prepara la familia de sólidos MOF de Ti^{IV}-M^{II}₍₁₋₅₎ con la fórmula general (MUV-102): [Ti^{IV}_(3-w)M^{II}_wO(L)₂X_(3-w)]S

Familia MUV-102

Los materiales presentan la misma estructura tipo zeolita de topología *mtn* descrita con anterioridad para la familia de MOFs MIL-100. A diferencia de éstos, los materiales de la invención incorporan clústeres heterometálicos Ti^{IV}-M^{II} reemplazando a los homometálicos M(III) (M= Cr, Al, Fe) descritos.

Los sólidos MOF de esta familia poseen la fórmula general incluida más arriba. Los clústeres heterometálicos se encuentran conectados por ligandos trimesato para formar una red tridimensional porosa con dos tamaños de poro de 2,4 y 2,9 nm de diámetro. Al igual que la familia MUV-10, estos materiales pueden prepararse por reacción directa de los precursores órgano-metálicos de Ti(IV) y las sales simples MX_2 o MY de metales divalentes con ácido trimésico en disolventes polares con un punto de ebullición superior a 80°C tal como *N,N'*-dimetilformamida, *N,N'*-dietilformamida, *N,N'*-dimetilacetamida, *N*-metil-2-pirrolidona, agua.

A dicha disolución se le añade un ácido inorgánico que actúa como modulador del crecimiento cristalino en proporciones variables, típicamente entre 5 y 500 equivalentes g/mol, dependiendo del ácido inorgánico utilizado, y se mantiene en agitación hasta la completa disolución de los reactivos.

Esta mezcla de reacción se calienta a una temperatura superior a 80°C durante un periodo igual o superior a 48 horas. Pasado este tiempo, la mezcla se enfría hasta temperatura ambiente y el sólido obtenido se separa por centrifugación, se lava exhaustivamente con disolventes orgánicos para eliminar el material que no ha reaccionado y se deja secar a vacío durante toda la noche.

El procedimiento es adecuado para cualquiera de los precursores metálicos descritos más arriba y puede ser escalado para producir gramos de material en reactores de hasta 1 litro de volumen.

La familia de materiales resultantes que denominamos MUV-102, se aíslan en forma de cristales con morfología octaédrica, ratios Ti:M^{II} variables entre 99:1 y 33:67 en función del ratio Ti:M^{II} empleado (**Figura 5**), con áreas superficiales cercanas a los 2000 m².g⁻¹ en todos los casos (**Figura 6**). La **Figura 7** muestra los resultados de estabilidad representativa para uno de los materiales de la familia que confirma su estabilidad estructural en disoluciones acuosas en rangos de pHs entre 1 y 10, al igual que la familia MUV-101.

Estos materiales pueden prepararse además por transformación *post-sintética* de la familia MUV-10 de manera análoga a la familia MUV-101 descrita arriba. En este procedimiento, se suspenden MOFs heterometálicos de la familia basados en Ti^{IV}-M^{II} en una disolución de una sal simple MX_2 o MY de metales divalentes en disolventes polares tales como *N,N'*-dimetilformamida, *N,N'*-dietilformamida, *N,N'*-dimetilacetamida, *N*-metil-2-pirrolidona, metanol, etanol, isopropanol, *n*-propanol, agua, a temperaturas inferiores a 100°C.

Una vez finalizada la reacción, el material se separa por centrifugación y se lava exhaustivamente con el disolvente orgánico empleado, para eliminar los restos no reaccionados.

De nuevo, los sólidos MOF MUV-102 resultantes se aíslan como partículas de morfología octaédrica y con ratios $Ti^{IV}-M^{II}$ variables entre 99:1 y 33:67, en función del tiempo y la temperatura de reacción, así como de la concentración de la disolución del metal empleado. A diferencia de las metodologías post-sintéticas de intercambio metálico descritas con anterioridad, esta transformación post-sintética asegura una distribución homogénea de los metales a lo largo de todo el cristal (**Figura 8**).

Tal y como se ha descrito en la parte descriptiva de la invención, los sistemas integrados por sólidos MOFs heterometálicos de Ti(IV) de la invención presentan las siguientes ventajas:

- Uso de clústeres heterometálicos de Ti(IV) como unidad estructural del MOF.
- Sólidos MOFs heterometálicos de Ti(IV) con formulaciones variables mediante el control directo de la proporción de Ti(IV) y resto de metales divalentes que forman la unidad estructural del MOF.

- Hasta 5 tipos de metales diferentes además del titanio con distribución homogénea a nivel atómico en el mismo MOF.

- Control exacto sobre la distribución de los metales en el MOF y la proporción deseada de $Ti^{IV}-M^{II}$ para un control severo sobre las propiedades electrónicas, catalíticas y fotoactivas del material MOF final.

- Control de la morfología y tamaño de partícula del sólido MOF heterometálico de Ti(IV), esencial para la adecuada dispersión de los MOFs en disolventes orgánicos y procesado en la fabricación de recubrimientos funcionales.

- Procedimientos de síntesis *one-pot* por reacción directa con múltiples precursores metálicos y/o por transformación post-sintética a partir de un sólido MOF heterometálico de titanio definido en la invención. En ambos casos, el procedimiento de síntesis es fácilmente escalable a tamaños de reactor de al menos un litro de volumen.

- Dopado intrínseco en una única etapa y empleando precursores más económicos para la obtención de MOFs heterometálicos de titanio.

- Mejora de la actividad fotocatalítica con luz visible.

- Alta estabilidad química. Los sólidos MOF heterometálicos de Ti(IV) permanecen intactos cuando se sumergen en agua, incluso en presencia de ácido o base (rango de pH 2-12) sin que este tratamiento afecte a su estructura cristalina, ni a sus propiedades.

Ejemplos

Ejemplo 1: Síntesis de MUV-10(Ca)

125 mg de ácido trimésico (595 μmol) se disuelven en una mezcla de 12 mL de *N,N*-dimetilformamida (DMF) y 3,5 mL de ácido acético. A esta disolución se le añaden 36 μL de isopropóxido de Ti(IV) $[\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4]$ (120 μmol) y 26 mg de cloruro de calcio (120 μmol) bajo atmósfera inerte y en ausencia de humedad. La mezcla se agita hasta la completa disolución de los reactivos y se calienta en un horno a 120 $^\circ\text{C}$ durante 48 horas. Pasado este tiempo, el sólido obtenido se separa por centrifugación, se lava con sendas porciones de DMF y metanol y se deja secar a vacío.

Se repitió la misma metodología que anterior, a excepción que en este caso se añadió dicloruro de bis-ciclopentadieniltitanio (IV) $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ en lugar del isopropóxido de titanio (IV).

Se repitió la misma metodología anterior, a excepción que en este caso se añadió el complejo hexanuclear de titanio (IV) $[\text{Ti}_6]$ en lugar del dicloruro de bis-ciclopentadieniltitanio (IV).

Las distintas morfologías, distribución homogénea de metales, la cristalinidad y la estabilidad química de la familia de materiales MUV-10 se muestran en las **Figuras 1, 2 y 3**.

Ejemplo 2: Síntesis de MUV-101 Ti-Cu por reacción directa

125 mg de ácido trimésico (595 μmol) se disuelven en una mezcla de 12 mL de *N,N*-dimetilformamida (DMF) y 3 mL de ácido acético. A esta disolución se le añaden 17 μL isopropóxido de Ti(IV) (54 μmol) y 41 mg cloruro de Cu(II) (306 μmol). La mezcla se agita hasta la completa disolución de los reactivos y se calienta en un horno a 120 $^\circ\text{C}$ durante 48 horas. Pasado este tiempo, el sólido obtenido se separa por centrifugación, se lava con sendas porciones de DMF y metanol y se deja secar a vacío.

Ejemplo 3: Síntesis de MUV-101 Ti-Cu por Transformación Post-Sintética (PST) de MUV-10

100 mg de MUV-10(Ca) se suspenden en 10 mL de una disolución 0.005 M de cloruro de Cu(II) en una mezcla DMF:NMP 1:1. La mezcla se introduce en un horno precalentado a 65 $^\circ\text{C}$ durante un período máximo de 15 días. Pasado este tiempo, el sólido obtenido se separa por centrifugación, se lava con sendas porciones de DMF y metanol y se deja secar a vacío.

La morfología, la cristalinidad y la porosidad de la familia de materiales MUV-101 se muestra en la **Figura 4**.

Ejemplo 4: Síntesis de MUV-102 Ti-Fe por reacción directa

125 mg de ácido trimésico (595 μmol) se disuelven en una mezcla de 12 mL de *N,N*-dimetilformamida (DMF) y 3 mL de ácido acético. A esta disolución se le añaden 36 μL de isopropóxido de Ti(IV) (120 μmol) y 48 mg de cloruro de Fe(II) (240 μmol) en una caja seca o ausencia de oxígeno. La mezcla se agita hasta la completa disolución de los reactivos y se calienta en un horno a 120 °C durante 48 horas. Pasado este tiempo, el sólido obtenido se separa por centrifugación, se lava con sendas porciones de DMF y metanol y se deja secar a vacío.

10

Ejemplo 5: Síntesis de MUV-102 Ti-Fe por Transformación Post-Sintética (PST) de MUV-10

100 mg de MUV-10(Ca) se suspenden en 10 mL de una disolución 0.005 M de cloruro de Fe(II) en una mezcla DMF:NMP 1:1 en ausencia de oxígeno. La mezcla se introduce en un horno precalentado a 65 °C durante un período máximo de 10 días. Pasado este tiempo, el sólido obtenido se separa por centrifugación, se lava con sendas porciones de DMF y metanol y se deja secar a vacío.

15

La morfología, la cristalinidad, la estabilidad química y la distribución homogénea de metales de la familia de materiales MUV-102 se muestran en **las Figuras 5, 6, 7 y 8**.

20

Estudio de las propiedades del sólido MUV-10

La distribución del tamaño de poro obtenida a partir de isothermas de adsorción de N_2 confirmó un diámetro de poro homogéneo de 10,3 Å, que está de acuerdo con el valor teórico de 12,0 Å calculado a partir de la estructura.

25

Se analizó la estabilidad hidrolítica del material entre pH 2 y 12. De acuerdo con el refinamiento del patrón de difracción y las medidas de adsorción de N_2 , la inmersión del sólido MUV-10(Ca) en soluciones concentradas de HCl y $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ durante 24 horas no afectó su cristalinidad ni a su área superficial.

30

Además de su estabilidad química, se estudió también la fotoactividad con luz ultravioleta (UV) de los MOFs de la invención. Para ello, se calculó la estructura electrónica de MUV-10(Ca) computacionalmente utilizando la teoría del funcional de densidad (DFT). De acuerdo con su diagrama de densidad de estados, este MOF de $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{-Ca}^{\text{II}}$ es un semiconductor con un band

35

gap de 3.1 eV, consistente con el band gap óptico estimado a partir de espectroscopia de reflectancia difusa. Al igual que en otros MOFs del estado de la técnica, la banda de conducción (CB) está dominada por los orbitales 3d del Ti, mientras que la banda de valencia (VB) está poblada principalmente por los orbitales 2p de los átomos de carbono y oxígeno en el ligando aromático. Para probar la fotoactividad de MUV-10(Ca) se irradió el sólido suspendido en tetrahidrofurano (THF) desoxigenado con radiación UV-B ($\lambda=280-315$ nm). Esto produjo un cambio en el color, de blanco a marrón oscuro, en menos de 2 horas. Este cambio permaneció estable en el tiempo y se revertió inmediatamente tras exposición del sólido al aire. El espectro de resonancia paramagnética de electrón (EPR) de MUV-10(Ca) antes y después de la irradiación confirmó la presencia de dos señales exclusivamente para la muestra irradiada. Una señal ancha a 0,35 T con parámetros g ajustados a $g_{\parallel}=1,975$ y $g_{\perp}=1,946$, característicos de las especies Ti(III), y una más estrecha y mejor definida a los campos inferiores con una $g=2,00$ que puede atribuirse a la formación de radicales fotoexcitados del ligando trimesato. Este hecho confirmó que la fotoreducción del titanio en el MOF ocurre a través de la generación de un estado excitado del ligando que transfiere la carga a los centros de Ti(IV) en los clústeres metálicos del MOF por un mecanismo de transferencia de carga ligando-metal.

También se ensayó la fotoactividad con luz visible de los MOFs heterometálicos de la invención que incorporaran metales con electrones d en su capa de valencia para mejorar su fotoactividad con luz visible. Para ello, se preparó un sólido MUV-10(Mn) por reacción directa siguiendo la misma metodología que para sólido MUV-10(Ca), detallada en los ejemplos. De acuerdo a los cálculos teóricos (equivalentes a los detallados arriba para el mismo material con Ca), la incorporación de Mn al material reduce significativamente el band gap (2.6 eV) como resultado de la introducción de electrones d a la banda de conducción. A continuación, se procedió a demostrar la actividad del sólido MUV-10(Mn) con luz visible. Para ello, se estudió la actividad del sólido MOF como fotocatalizador para la generación de H_2 . Se irradió una suspensión del sólido en una mezcla $H_2O:CH_3OH$ con una lámpara de xenón (300 W), confirmando que la fase MUV-10(Mn) produce $6500 \mu\text{mol/g}^{\cdot}$ de H_2 , más del doble de la cantidad generada por el material MUV-10(Ca), tras 24 horas de irradiación, sin alterar la estructura o la porosidad del sólido. Este hecho confirma la posibilidad de modificar la estructura electrónica y fotoactividad del sólido por elección adecuada de los metales incorporados a su estructura.

A pesar de que se ha hecho referencia a una realización concreta de la invención, es evidente para un experto en la materia que el tipo disolvente o el precursor de titanio (IV), por ejemplo,

entre otros, son susceptibles de variaciones y modificaciones, y que todos los detalles mencionados pueden ser substituidos por otros técnicamente equivalentes, sin apartarse del ámbito de protección definido por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Sólido MOF heterometálico de Ti(IV), cristalino y poroso, **caracterizado por el hecho de que** comprende un ligando tricarboxílico L como parte orgánica del MOF y Ti^{IV} con al menos un metal divalente M^{II}₍₁₋₅₎ como unidad estructural y parte inorgánica del MOF, donde el Ti^{IV} y el al menos un metal divalente M^{II}₍₁₋₅₎ están distribuidos homogéneamente a nivel atómico en el MOF.

2. Sólido MOF heterometálico de Ti(IV) según la reivindicación 1, donde el Ti^{IV} y el al menos un metal divalente M^{II}₍₁₋₅₎ están interconectados con el ligando tricarboxílico L formando una estructura tridimensional.

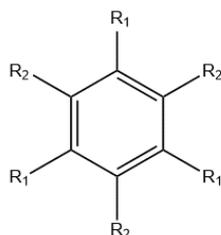
3. Sólido MOF heterometálico de Ti(IV) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde:

- el ligando tricarboxílico L se selecciona entre un ácido aril-C₆ tricarboxílico, un ácido aril-C₃N₃ tricarboxílico o un derivado de los mismos del tipo ácido (aril-C'₆)₃-aril-C₆ o (aril-C'₆)₃-aril-C₃N₃ tricarboxílico; y

- el al menos un metal divalente M^{II}₍₁₋₅₎ es, cada uno independientemente, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Ti²⁺, V²⁺, Cr²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ y Cd²⁺.

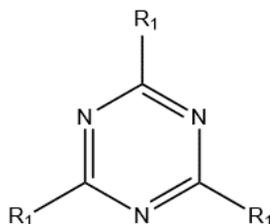
4. Sólido MOF heterometálico de Ti(IV) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el ligando tricarboxílico L es uno de los siguientes (A, B, C, D):

(A) aril-C₆ tricarboxílico:



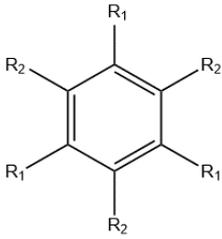
R₁ = -COOH
R₂ = -H, -(CH₂)₀₋₅CH₃, -NH₂, -OH, -NO₂, -COOH, halógeno

(B) aril-C₃N₃ tricarboxílico:

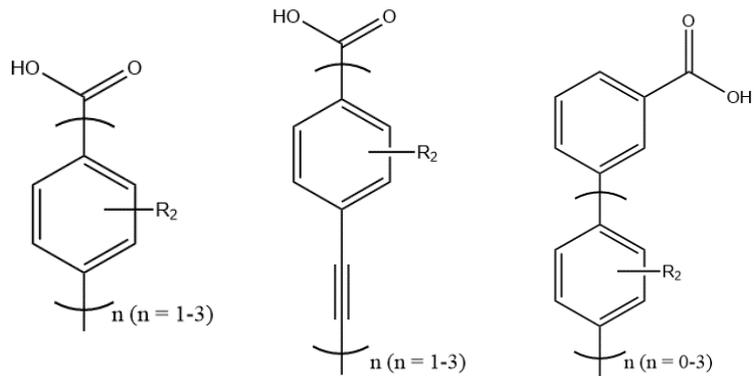


R₁ = -COOH

(C) (aril-C'₆)₃-aril-C₆ tricarboxílico:

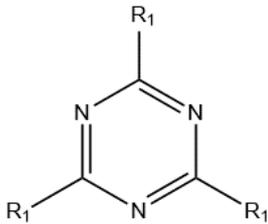


donde, **R₁** se selecciona entre:

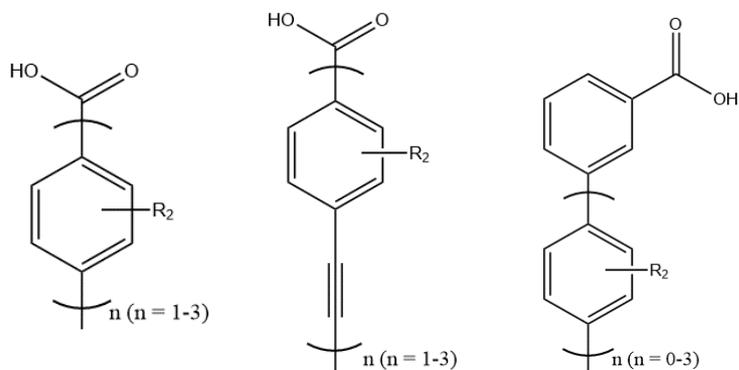


y **R₂** es -H, -(CH₂)₀₋₅CH₃, -NH₂, -OH, -NO₂, -COOH o halógeno.

(D) (aril-C'₆)₃-aril-C₃N₃ tricarboxílico:



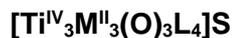
donde, **R₁** se selecciona entre:



y **R₂** es -H-(CH₂)₀₋₅CH₃, -NH₂, -OH, -NO₂, -COOH o halógeno.

5. Sólido MOF heterometálico de Ti(IV) según la reivindicación 4, donde el ligando tricarboxílico L es el ácido 1,3,5-benceno-tricarboxílico.

6. Sólido MOF heterometálico de Ti(IV) según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, donde el sólido MOF presenta la fórmula general (MUV-10):



5 donde

$\text{M}^{\text{II}}_{(1-5)}$, cada uno independientemente, es un catión Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ti^{2+} , V^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} o Cd^{2+} ;

L es un ligando tricarboxílico; y

10 S es una molécula de *N,N'*-dimetilformamida, *N,N'*-dietilformamida, *N,N'*-dimetilacetamida, *N*-metil-2-pirrolidona, metanol, etanol, isopropanol, *n*-propanol, o una molécula de agua.

7. Sólido MOF heterometálico de Ti(IV) según la reivindicación 6, donde el Ti^{IV} y el al menos un metal divalente $\text{M}^{\text{II}}_{(1-5)}$ están en una relación $\text{Ti}^{\text{IV}}:\text{M}^{\text{II}}_{(1-5)}$ comprendida entre 50:50 y 99:1.

15 8. Sólido MOF heterometálico de Ti(IV) según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, donde el sólido MOF presenta la fórmula general (MUV-101):



donde

z es un número racional comprendido entre 0 y 1,5;

L es un ligando tricarboxílico; y

20 S es una molécula de *N,N'*-dimetilformamida, *N,N'*-dietilformamida, *N,N'*-dimetilacetamida, *N*-metil-2-pirrolidona, metanol, etanol, isopropanol, *n*-propanol, o una molécula de agua.

9. Sólido MOF heterometálico de Ti(IV) según la reivindicación 8, donde el Ti^{IV} y el Cu^{II} están en una relación $\text{Ti}^{\text{IV}}:\text{Cu}^{\text{II}}$ comprendida entre 99:1 y 15:85.

25 10. Sólido MOF heterometálico de Ti(IV) según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, donde el sólido MOF presenta la fórmula general (MUV-102):



donde

w es un número racional comprendido entre 0 y 3, con la condición de que cuando w es 0, una X es O^{2-} y el resto, independientemente, un anión F^- , Cl^- o OH^- ;

30 $\text{M}^{\text{II}}_{(1-5)}$, cada uno independientemente, es un catión Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ti^{2+} , V^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} o Cd^{2+} ;

L es un ligando tricarboxílico; y

S es una molécula de *N,N'*-dimetilformamida, *N,N'*-dietilformamida, *N,N'*-

dimetilacetamida, *N*-metil-2-pirrolidona, metanol, etanol, isopropanol, *n*-propanol, o una molécula de agua.

5 11. Sólido MOF heterometálico de Ti(IV) según la reivindicación 10, donde el Ti^{IV} y el al menos un metal divalente M^{II}₍₁₋₅₎ están en una relación Ti^{IV}:M^{II}₍₁₋₅₎ comprendida entre 99:1 y 33:67.

12. Sólido MOF heterometálico de Ti(IV) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores (1-11), que presenta actividad fotocatalítica con luz visible y al menos una de las siguientes condiciones:

- estabilidad química en medio acuoso;
- 10 - estabilidad química en un rango de pHs comprendido entre 1-13, 1-10 ó 2-12;
- porosidad con un área superficial (BET) superior a 1.000 m²/g;
- actividad fotocatalítica con radiación UV.

13. Procedimiento de síntesis de un sólido MOF heterometálico de Ti(IV), cristalino y poroso, según una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, **caracterizado por el hecho de**

15 **que**, mediante una síntesis *one-pot*, el procedimiento comprende:

(i) mezclar en un disolvente polar, S:

- un precursor de Ti(IV),
- al menos una sal de un metal divalente de fórmula MX₂ o MY,

donde

20 M es Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Ti²⁺, V²⁺, Cr²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ o Cd²⁺;

X es F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻, SCN⁻, OH⁻, CH₃COO⁻ o C₅H₇O₂⁻,

Y es SO₄²⁻ y CO₃²⁻,

- un ligando tricarboxílico L,

25 donde la relación estequiométrica entre la al menos una sal de metal divalente y el ligando está comprendida entre 1:1 y 1:6

- y, opcionalmente, un ácido inorgánico en una relación molar comprendida entre 5 y 500 equivalentes gramo/mol de sal MX₂ o MY;

y, a continuación,

30 (ii) calentar la mezcla de reacción para dar el sólido MOF de Ti^{IV}-M^{II}₍₁₋₅₎.

14. Procedimiento de síntesis según la reivindicación 13, donde el ácido inorgánico se selecciona entre ácido clorhídrico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propanoico, ácido benzoico y derivados del mismo.

15. Procedimiento de síntesis según la reivindicación 13, donde el polar, S, se selecciona entre *N,N'*-dimetilformamida, *N,N'*-dietilformamida, *N,N'*-dimetilacetamida, *N*-metil-2-pirrolidona, metanol, etanol, isopropanol, *n*-propanol, agua y mezclas de los mismos.

16. Procedimiento de síntesis según la reivindicación 13, donde el precursor de Ti(IV) y la al menos una sal de un metal divalente de fórmula MX_2 o MY se añaden a la mezcla en una relación comprendida entre 99:1 y 50:50.

17. Procedimiento de síntesis según la reivindicación 13 ó 16, donde el precursor de Ti(IV) se selecciona entre un precursor organometálico de Ti(IV) tal como un alcóxido de Ti(IV), preferiblemente, el isopropóxido de Ti(IV), metóxido de Ti(IV), etóxido de Ti(IV), *n*-propóxido de Ti(IV), *n*-butóxido de Ti(IV), isopropóxido de trietanolamino-Ti(IV), *tert*-butóxido de Ti(IV), oxo di-acetilacetonato de Ti(IV); un precursor de Ti(IV) tal como el tetracloruro de Ti(IV), dicloruro de bis(ciclopentadienil)-Ti(IV), tricloruro de ciclopentadienil-Ti(IV) u oxosulfato de Ti(IV) o similares; un compuesto polinuclear de Ti(IV) estable al aire tal como un complejo hexanuclear de Ti(IV), o un sólido MOF heterometálico de Ti(IV), preferiblemente el sólido MOF heterometálico de Ti(IV) de fórmula (MUV-10).

18. Procedimiento de síntesis según la reivindicación 13, donde el ligando tricarboxílico L se selecciona entre un ácido aril- C_6 tricarboxílico, un ácido aril- C_3N_3 tricarboxílico o un derivado de los mismos del tipo ácido (aril- C'_6) $_3$ -aril- C_6 o (aril- C'_6) $_3$ -aril- C_3N_3 tricarboxílico.

19. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 18 para la obtención del sólido MOF de fórmula (MUV-10) $[\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{M}^{\text{II}}_3(\text{O})_3\text{L}_4]\text{S}$, definido en las reivindicaciones 6-7, que comprende en una síntesis *one-pot* y por reacción directa las siguientes etapas:

- (i) mezclar en el disolvente polar, S: el precursor de Ti(IV), al menos una sal de un metal divalente de fórmula MX_2 o MY , el ligando tricarboxílico L y el ácido inorgánico, y a continuación,
- (ii) calentar la mezcla de reacción a una temperatura superior a 80°C durante un periodo igual o superior a 24 horas, y seguidamente enfriar para dar el sólido MOF de fórmula (MUV-10).

20. Procedimiento según la reivindicación 19, donde el Ti^{IV} y el al menos un metal divalente $\text{M}^{\text{II}}_{(1-5)}$ están en una relación $\text{Ti}^{\text{IV}}:\text{M}^{\text{II}}_{(1-5)}$ comprendida entre 50:50 y 99:1.

21. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 18 para la obtención del sólido MOF de fórmula (MUV-101) $[\text{Cu}^{\text{II}}_{(3-2z)}\text{Ti}^{\text{IV}}_z(\text{L})_2]\text{S}$, definido en las reivindicaciones 8-9, que comprende en una síntesis *one-pot* y por reacción directa las siguientes etapas:

- (i) mezclar en el disolvente polar, S: el precursor de Ti(IV), al menos una sal de un metal divalente de fórmula CuX_2 o CuY y el ligando tricarboxílico L, y, a continuación,
- (ii) calentar la mezcla de reacción a una temperatura superior a 100°C y seguidamente enfriar para dar el sólido MOF de fórmula (MUV-101).

22. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 18 para la obtención del sólido MOF de fórmula (MUV-101) $[\text{Cu}^{\text{II}}_{(3-2z)}\text{Ti}^{\text{IV}}_z(\text{L})_2]\text{S}$, definido en las reivindicaciones 8-9, que comprende en una síntesis *one-pot* y por transformación *post-sintética* las siguientes etapas:

- 5 (i) mezclar en el disolvente polar, S: un precursor de Ti(IV), al menos una sal de un metal divalente de fórmula CuX_2 o CuY y el ligando tricarboxílico L, donde el precursor de Ti(IV) es un sólido MOF heterometálico de Ti(IV) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, preferiblemente el sólido MOF heterometálico de Ti(IV) de fórmula (MUV-10),
- 10 y, a continuación,
- (ii) calentar la mezcla de reacción a una temperatura inferior a 100°C y seguidamente enfriar para dar el sólido MOF de fórmula (MUV-101).

23. Procedimiento según la reivindicación 21 ó 22, donde el Ti^{IV} y el al menos un metal divalente $\text{M}^{\text{II}}_{(1-5)}$ están en una relación $\text{Ti}^{\text{IV}}:\text{M}^{\text{II}}_{(1-5)}$ comprendida entre 99:1 y 15:85.

- 15 **24.** Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 18 para la obtención del sólido MOF de fórmula (MUV-102) $[\text{Ti}^{\text{IV}}_{(3-w)}\text{M}^{\text{II}}_w\text{O}(\text{L})_2\text{X}_{(3-w)}]\text{S}$, definido en las reivindicaciones 10-11, que comprende en una síntesis *one-pot* y por reacción directa las siguientes etapas:

- 20 (i) mezclar en el disolvente polar, S: el precursor de Ti(IV), al menos una sal de un metal divalente de fórmula MX_2 o MY , el ligando tricarboxílico L y el ácido inorgánico, y a continuación,
- (ii) calentar la mezcla de reacción a una temperatura superior a 80°C durante un periodo igual o superior a 48 horas, y seguidamente enfriar para dar el sólido MOF de fórmula (MUV-102).

- 25 **25.** Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 18 para la obtención del sólido MOF de fórmula (MUV-102) $[\text{Ti}^{\text{IV}}_{(3-w)}\text{M}^{\text{II}}_w\text{O}(\text{L})_2\text{X}_{(3-w)}]\text{S}$, definido en las reivindicaciones 10-11, que comprende en una síntesis *one-pot* y por transformación *post-sintética* las siguientes etapas:

- 30 (i) mezclar en el disolvente polar, S: un precursor de Ti(IV), al menos una sal de un metal divalente de fórmula MX_2 o MY y el ligando tricarboxílico L, donde el precursor de Ti(IV) es un sólido MOF heterometálico de Ti(IV) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, preferiblemente el sólido MOF heterometálico de Ti(IV) de fórmula (MUV-10), y, a continuación,
- 35 (ii) calentar la mezcla de reacción a una temperatura inferior a 100°C y seguidamente enfriar para dar el sólido MOF de fórmula (MUV-102).

26. Procedimiento según la reivindicación 24 ó 25, donde el Ti^{IV} y el al menos un metal divalente $M^{II(1-5)}$ están en una relación $Ti^{IV}:M^{II(1-5)}$ comprendida entre 99:1 y 33:67

27. Uso de un sólido MOF heterometálico de $Ti(IV)$, cristalino y poroso, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 para generación de combustibles solares.

5 **28.** Uso de un sólido MOF heterometálico de $Ti(IV)$, cristalino y poroso, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 para degradación fotoactivada.

29. Uso de un sólido MOF heterometálico de $Ti(IV)$, cristalino y poroso, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 para fotoreducción de CO_2 .

10 **30.** Uso de un sólido MOF heterometálico de $Ti(IV)$, cristalino y poroso, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 para catálisis heterogénea.

31. Uso de un sólido MOF heterometálico de $Ti(IV)$, cristalino y poroso, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 como componente o parte de un componente electrónico.

15 **32.** Uso de un sólido MOF heterometálico de $Ti(IV)$, cristalino y poroso, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 como recubrimiento poroso o fotoactivo para el control de contaminantes.

FIGURA 1

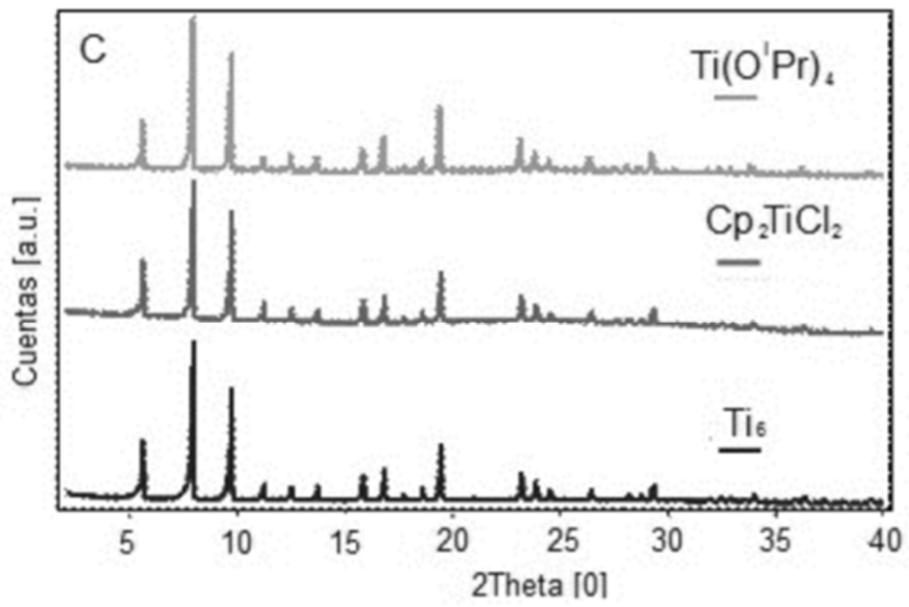
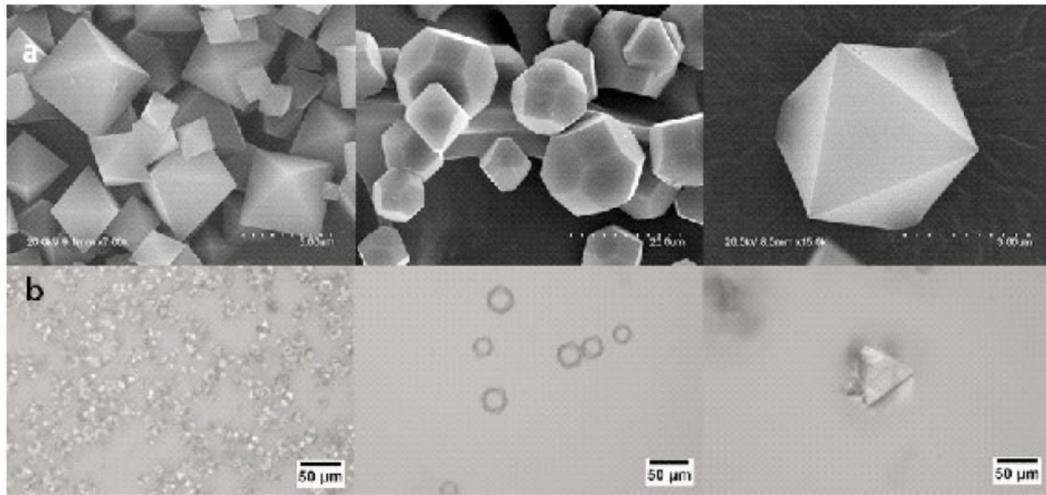


FIGURA 2

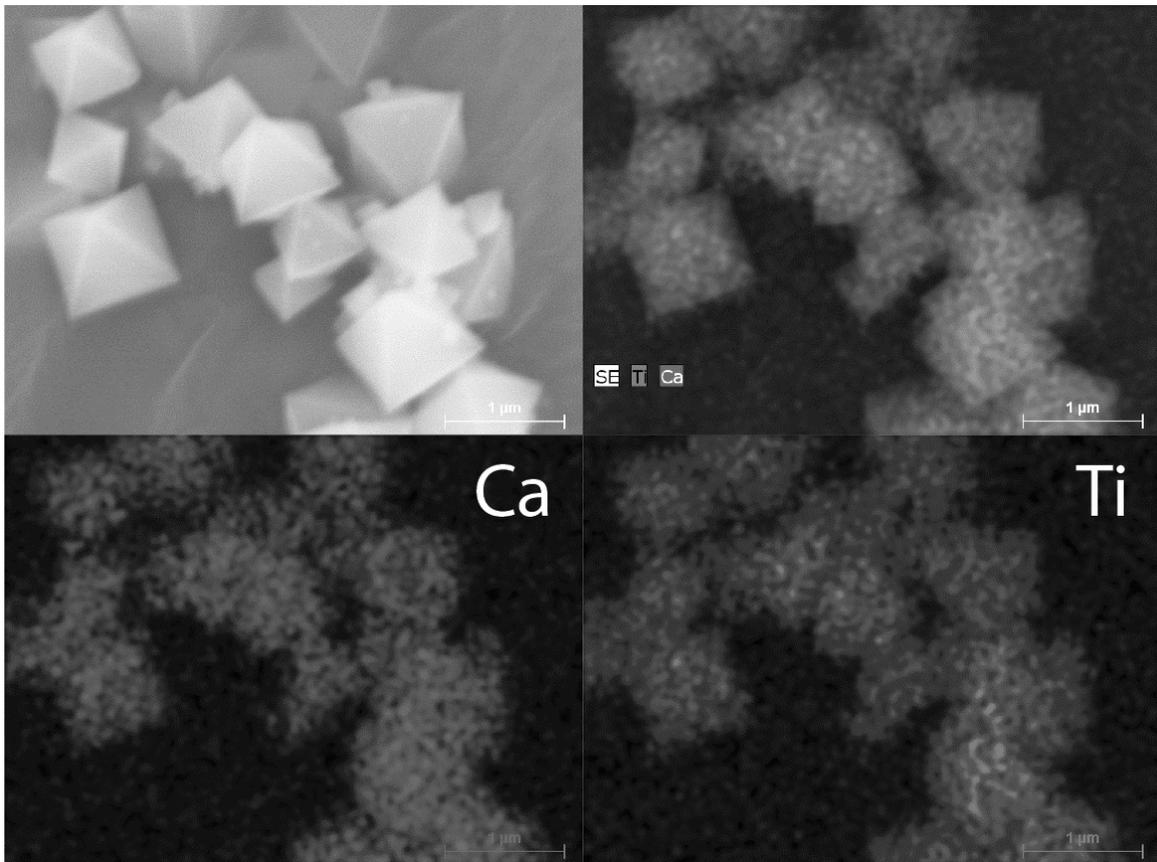


FIGURA 3

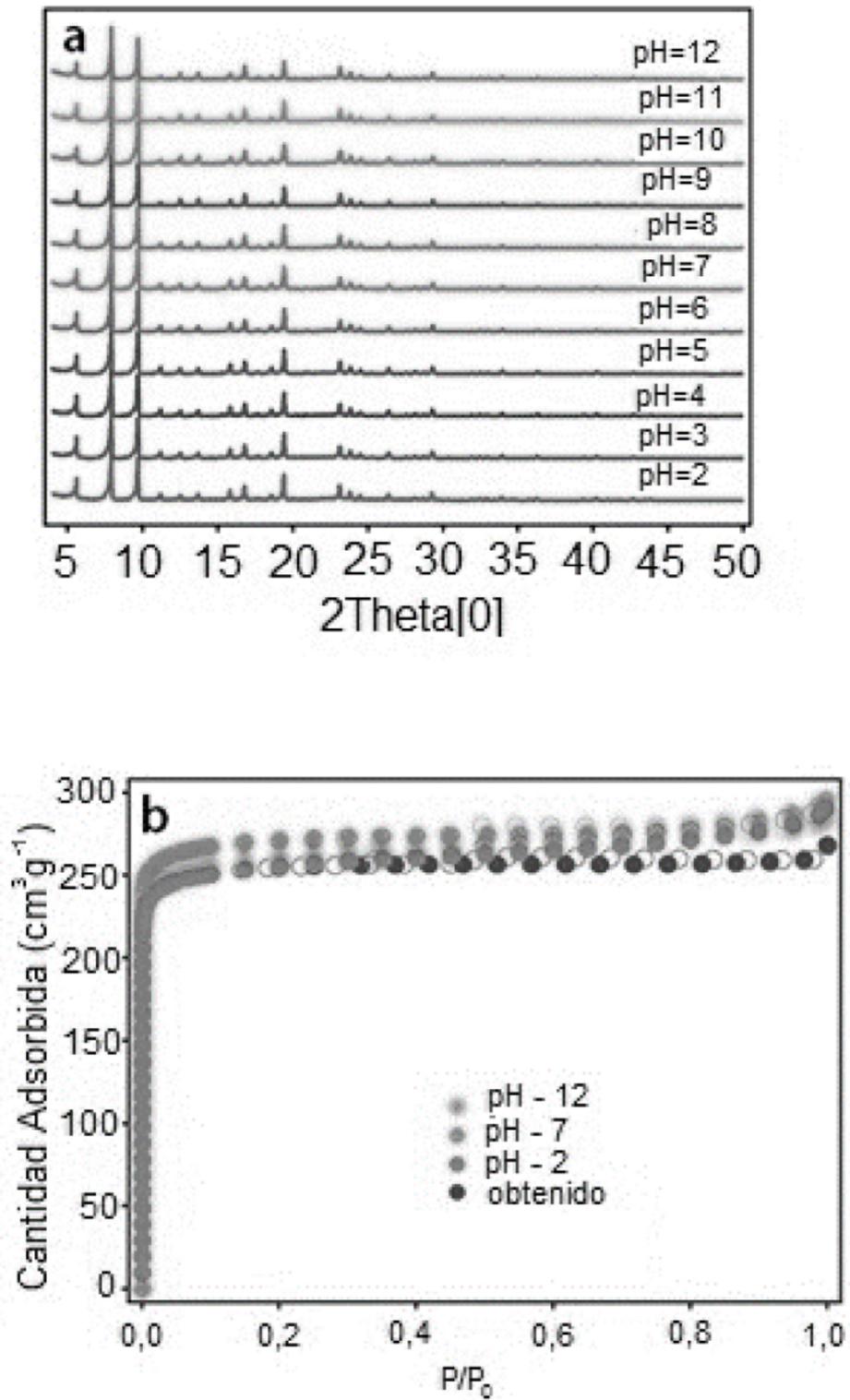


FIGURA 4

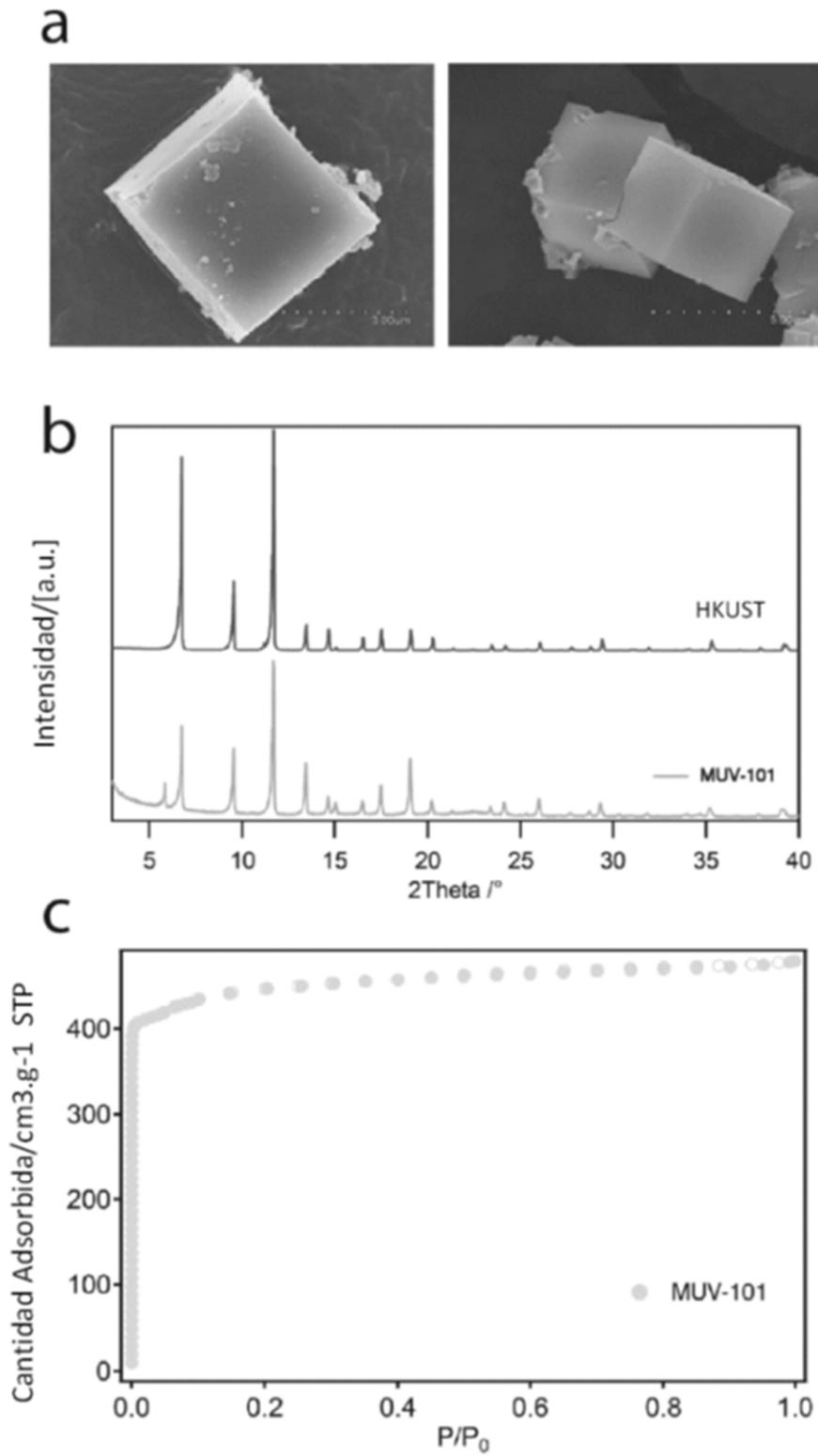


FIGURA 5

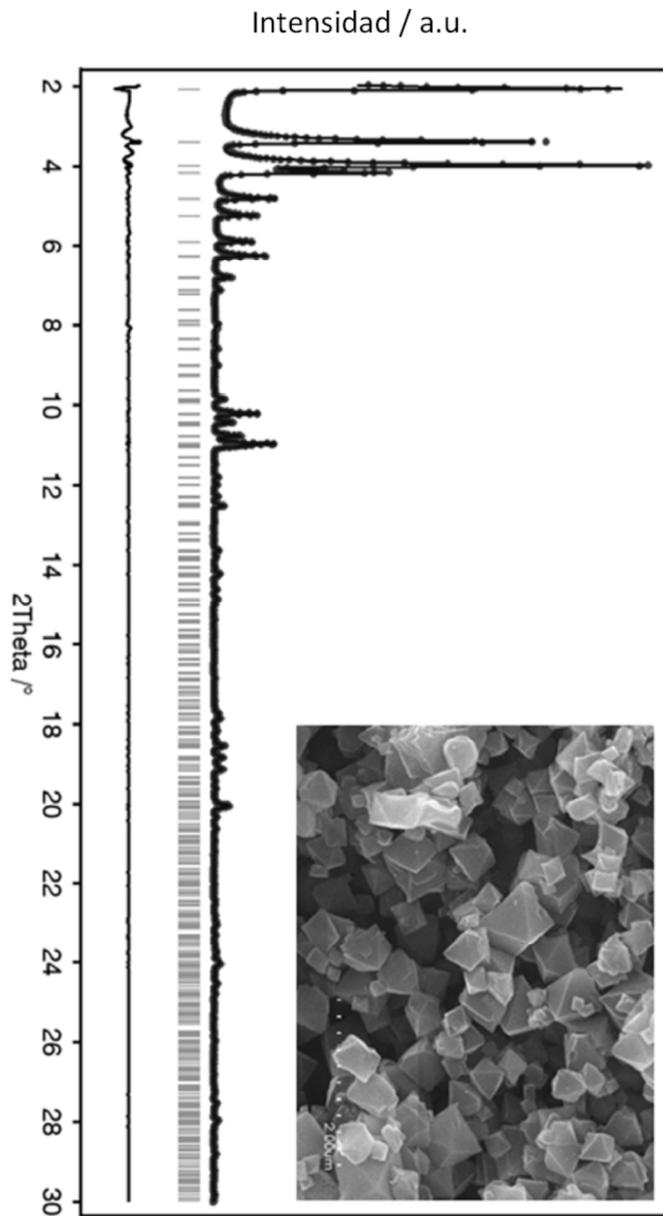


FIGURA 6

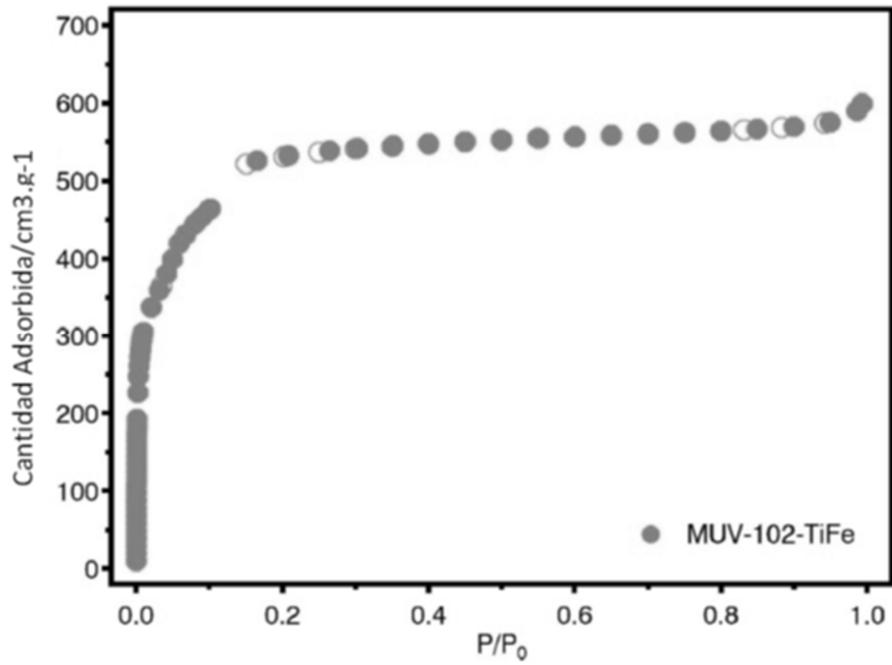


FIGURA 7

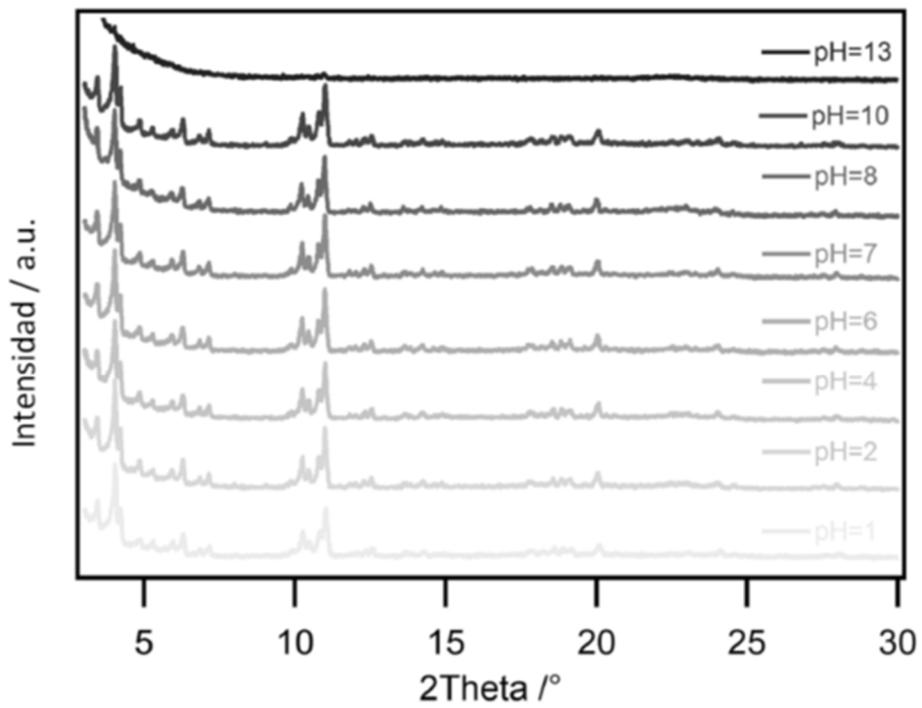
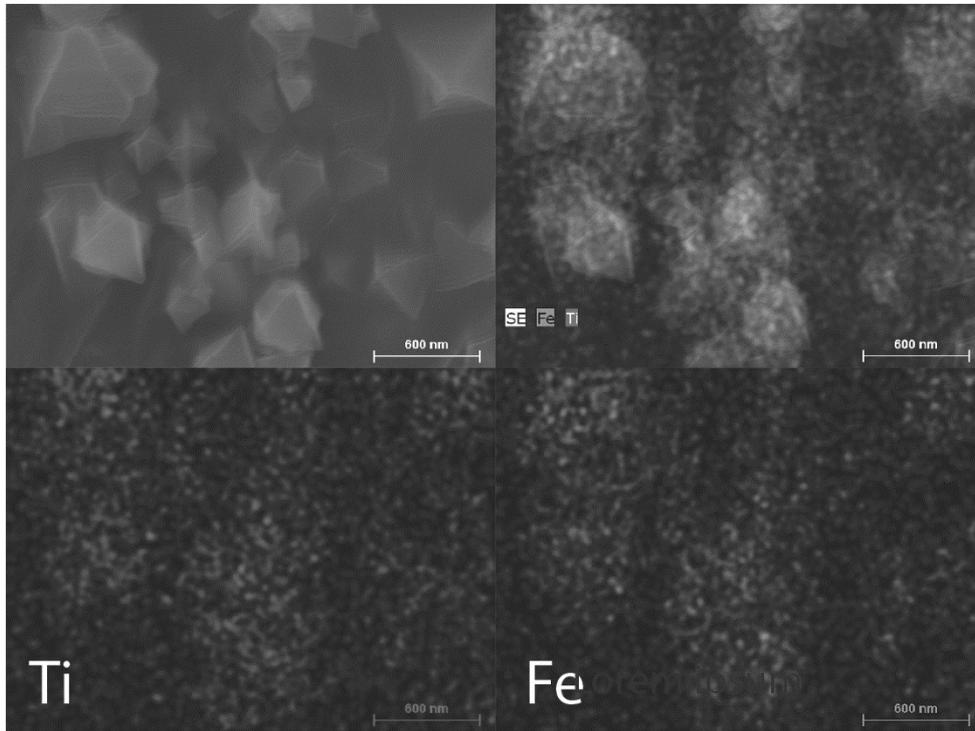


FIGURA 8





- ②① N.º solicitud: 201830496
②② Fecha de presentación de la solicitud: 23.05.2018
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	CN 106299344 A (UYCS, UNIV CENT SOUTH) 04.01.2017, Resumen de la invención.	1-5,12,13, 15-18,21,27-32
X	US 2010/0226991 A1 (HORCAJADA-CORTES, P. et al.) 09.09.2010, párrafos [0029]-[0034], [0047]-[0048], [0107], [0115], [0177], [0257]-[0261], [0277], [0279], [0286].	1-5,8,10, 12-18,21,24,27-32
X	EP 3001495 A2 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 30.03.2016, Párrafos [0004]-[0006], [0034], [0042]-[0046], [0050].	1-5,8,10,12,13, 15-18,21,27-32
X	SAVA GALLIS, D. F. et al. "Enhanced O ₂ Selectivity versus N ₂ by Partial Metal Substitution in Cu-BTC". Chemistry of Materials 2015, Volumen 27, Número 6, páginas 2018-2025. [Disponible en línea el 05.03.2015]. DOI: 10.1021/cm5042293. ISSN: 0897-4756; 1520-5002 (en línea). Ver página 2018, resumen; página 2020, tabla 1; página 2019, apartado 2.1.	8,12
X	DOLGOPOLOVA, E.A. et al. "Electronic Properties of Bimetallic Metal-Organic Frameworks (MOFs): Tailoring the Density of Electronic States through MOF Modularity". Journal of the American Chemical Society 2017, Volumen 139, Número 4, páginas 5201-5209. [Disponible en línea el 18.03.2017]. DOI: 10.1021/jacs.7b01125. ISSN: 0002-7863; 1520-5126 (en línea). Ver página 5201, resumen; página 5203, tabla 1; páginas 5026-5027, parte experimental.	8,12
A	ZOU, L. et al. "A versatile synthetic route for the preparation of titanium metal-organic frameworks". Chemical Science 2016, Volumen 7, Número 2, páginas 1063-1069. [Disponible en línea el 02.11.2016]. DOI: 10.1039/C5SC03620H. ISSN: 2041-6520; 2041-6539 (en línea). Ver página 1063, resumen; página 1064, figura 1; página 1067, experimental.	1-32
A	YUAN, S. et al. "Stable Metal-Organic Frameworks with Group 4 Metals: Current Status and Trends". ACS Central Science 2018, Volumen 4, Número 4, páginas 440-450. [Disponible en línea el 26.03.2018]. DOI: 10.1021/acscentsci.8b00073. ISSN: 2374-7943; 2374-7951 (en línea). Ver página 440, resumen; página 442, columna 2, párrafos 3-5.	1-32

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
19.03.2019

Examinador
G. Esteban García

Página
1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C07F7/28 (2006.01)
C07F1/08 (2006.01)
C07C63/307 (2006.01)
B01J21/06 (2006.01)
H01M4/02 (2006.01)
C01B3/02 (2006.01)
B82B1/00 (2006.01)
B82B3/00 (2006.01)
B82Y30/00 (2011.01)

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

C07F, C07C, B01J, H01M, C01B, B82B, B82Y

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, TXTE, REGISTRY, CASREACT, CAPLUS, BIOSIS, EMBASE, XPESP, NPL, GOOGLE SCHOLAR, NCBI