

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 762 828**

21 Número de solicitud: 201831141

51 Int. Cl.:

B01J 20/22 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)
B01J 31/18 (2006.01)
C07F 3/02 (2006.01)
C07C 51/02 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

23.11.2018

43 Fecha de publicación de la solicitud:

25.05.2020

71 Solicitantes:

UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS (100.0%)
C/ Tulipán, s/n, Rectorado Planta 2ª
28922 Móstoles (Madrid) ES

72 Inventor/es:

ORCAJO RINCÓN, Gisela;
MONTES ANDRÉS, Helena;
LEO LLORENTE, Pedro;
MARTOS SÁNCHEZ, Carmen;
MARTÍNEZ CASTILLEJO, Fernando;
BOTAS ECHEVARRÍA, Juan Ángel y
CALLEJA PARDO, Guillermo

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

54 Título: **MATERIAL METAL-ORGÁNICO CRISTALINO BASADO EN MAGNESIO, PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS Y USOS**

57 Resumen:

La presente invención se refiere a un material metal-orgánico cristalino que está formado por iones Mg^{2+} que están coordinados con iones de ácido 3,3',5,5'-azobenzeno tetracarboxílico (H_2ABTC^{2-}) y *N,N*-dimetilformamida (DMF), su método de preparación en condiciones solvotermales a presión autógena, y el uso del material como catalizador en un proceso de conversión de compuestos o para recibir o almacenar al menos una sustancia para su almacenamiento, separación, liberación controlada o reacción química.

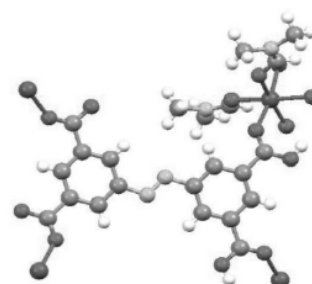


Fig. 1a

DESCRIPCIÓN

MATERIAL METAL-ORGÁNICO CRISTALINO BASADO EN MAGNESIO,
PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS Y USOS**SECTOR TÉCNICO**

5

La presente invención se refiere a un material metal-orgánico cristalino y su procedimiento de síntesis, que tiene aplicación en la industria química, particularmente como catalizador en procesos de síntesis orgánica o como adsorbente de gases.

10 **ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

En los últimos años se han desarrollado materiales porosos avanzados, llamados MOF (del inglés "*Metal-Organic Framework*"), que contienen iones metálicos y especies moleculares orgánicas (ligandos) y que han suscitado un gran interés en aplicaciones muy variadas debido a sus propiedades particulares.

Los materiales MOF tienen un gran potencial en aplicaciones catalíticas debido a sus características físico-químicas de elevada cristalinidad y porosidad y su composición de iones metálicos y ligandos orgánicos, que pueden actuar como centros ácidos, básicos y redox. Adicionalmente, gracias a que poseen una porosidad elevada y una gran área superficial interna, además de un grado extraordinario de variabilidad de sus componentes orgánicos e inorgánicos en su estructura¹, tienen gran capacidad como adsorbentes.

25 Durante los últimos años, se han realizado investigaciones en el desarrollo de nuevos materiales MOFs para el almacenamiento de gases de alto interés energético y ambiental, como CO₂ e H₂.^{2,3} Además, se ha investigado su uso como catalizadores heterogéneos, ofreciendo claras ventajas en comparación con catalizadores homogéneos, al permitir su posterior reciclado y reutilización.⁴

30

Si bien la mayoría de los materiales MOF desarrollados hasta la fecha están basados en metales de transición, los MOFs basados en metales alcalinotérreos son relativamente escasos.⁵ A este respecto, es pertinente resaltar que los materiales MOF basados en metales alcalinotérreos ofrecen varias ventajas en comparación con MOFs basados en lantánidos o en metales de transición, tales como: (i) la alta densidad de

35

carga y la naturaleza iónica de los centros metálicos alcalinotérreos conducen a fuertes interacciones de enlace con grupos funcionales como el carboxilato y el fosfato, (ii) los metales alcalinotérreos son en general abundantes en la naturaleza y no son tóxicos, (iii) estructuras porosas basadas en los primeros miembros del grupo de metales alcalinotérreos ofrecen beneficios gravimétricos para aplicaciones de almacenamiento de gases de alto valor energético y ambiental.

Como se mencionó anteriormente, los materiales tipo MOF han recibido un amplio interés como catalizadores heterogéneos debido a la presencia de centros metálicos expuestos en su estructura y su elevada porosidad. Concretamente, en lo que se refiere a MOFs con metales alcalinotérreos para tal uso, los metales poseen basicidad de Lewis significativa, que implica actividad en reacciones catalizadas por bases. Sin embargo, como se ha comentado anteriormente, el número de publicaciones de catalizadores heterogéneos basados en metales alcalinotérreos es actualmente todavía muy limitada.⁶

El magnesio es el metal más empleado en la formación de MOFs basados en metales alcalinotérreos.⁷⁻⁹ De hecho, hasta ahora, los estudios de almacenamiento de gases se centran en gran medida en materiales MOF basados en magnesio (Mg-MOF). El primer Mg-MOF poroso fue sintetizado por Dincă y Long,¹⁰ y muestra una adsorción preferencial de oxígeno e hidrógeno sobre nitrógeno. A partir de entonces, se han descrito varios Mg-MOF con microporosidad permanente para el almacenamiento de gases,¹¹ siendo el Mg-MOF-74 el más estudiado hasta la fecha.^{12,13}

Platero-Prats *et al.* llevaron a cabo la síntesis de materiales MOF basados en metales alcalinotérreos (magnesio, calcio, estroncio) que se emplearon como catalizadores en la reacción de hidrogenación de estireno para formar etilbenceno en condiciones suaves.¹⁴ De manera similar, se han llevado a cabo estudios de catálisis heterogénea con varios MOF basados en magnesio, calcio y bario.¹⁵⁻¹⁸ De los anteriores, el material MOF basado en magnesio resultó ser un catalizador eficaz para las reacciones de condensación aldólica de diversos aldehídos aromáticos y cetonas en condiciones suaves.¹⁸ Además, se demostró que el catalizador es reciclable y reutilizable durante varios ciclos sin una pérdida significativa de actividad.

Por otro lado, debido a la amplia variedad de moléculas orgánicas que pueden actuar como ligandos capaces de coordinarse a cationes metálicos, los materiales MOF pueden pre-diseñarse de manera controlada en función del tipo de aplicación que se les

quiera dar. En algunos MOF se ha utilizado como ligando el ácido 3,3',5,5'-azobenzotetracarboxílico (H₄ABTC), que consta de cuatro grupos carboxílicos, los cuales pueden ser fácilmente desprotonados para coordinarse al metal, dando lugar a una amplia variedad de estructuras cristalinas con distinta geometría y con aplicación en distintas áreas de estudio, tales como luminiscencia, magnetismo, catálisis y almacenamiento de hidrógeno.¹⁹⁻²⁹

Li *et al.*³⁰ describen un material MOF sintetizado a partir de nitrato de magnesio hexahidratado y H₄ABTC. Sin embargo, el compuesto obtenido tiene una estructura cristalina totalmente diferente al compuesto desarrollado en la presente invención y no es poroso.

En este sentido, es evidente que a pesar de la continua evolución de los materiales MOF, incluidos los formados por magnesio, sigue existiendo la necesidad en el estado de la técnica de conseguir materiales con estructuras nuevas, resultantes de la elección apropiada de metales, ligandos y disolventes, capaces de proporcionar un desempeño mejorado en diversos procesos industriales. Particularmente, todavía sigue siendo un reto científico y técnico el diseño y desarrollo de materiales de elevada actividad catalítica, selectividad y estabilidad, donde además su estructura porosa pueda aportar una selectividad de forma adicional.

Es así como, en la presente invención, se ha desarrollado un nuevo material MOF con estructura cristalina monoclinica, que posee centros metálicos expuestos básicos de magnesio y centros ácidos (protones con acidez Brønsted provenientes del ligando orgánico). El material MOF de la presente invención tiene una doble funcionalidad química que le confiere gran eficiencia como catalizador heterogéneo y como adsorbente de compuestos.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un material metal-orgánico cristalino (a partir de ahora el material de la invención o URJC-2), caracterizado por estar formado por iones Mg²⁺ que están coordinados con iones de ácido 3,3',5,5'-azobenzotetracarboxílico (H₂ABTC²⁻) y *N,N*-dimetilformamida (DMF) para formar una estructura metal-orgánica.

De manera particular, el material de la presente invención tiene la fórmula $C_{22}H_{22}MgN_4O_{10}$, o $Mg(H_2ABTC)(DMF)_2$. En las Figs. 1a y 1b se muestra la unidad asimétrica del material de la presente invención que consiste en la mitad de un ion Mg^{2+} , la mitad de un ligando H_2ABTC^{2-} y una molécula de DMF coordinada. El ligando H_2ABTC^{2-} tiene una estructura centro-simétrica, cuyo centro de inversión se encuentra en el punto medio del doble enlace $N=N$. Los iones de Mg^{2+} presentan una esfera de coordinación octaédrica en la cual cuatro de los seis átomos de oxígeno provienen de cuatro grupos $\eta^1-CO_2^-$ de cuatro ligandos H_2ABTC^{2-} y los otros dos oxígenos coordinados pertenecen a dos moléculas de DMF terminales.

10

De acuerdo con la difracción de rayos X de monocristal, el material de la presente invención cristaliza en un sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$. La distancia de enlace $Mg-O$ se encuentra en el intervalo de 2,000 a 2,200 Å, preferiblemente 2,058(18) a 2,124(20) Å, y los ángulos de enlace $O-Mg-O$ en el intervalo de 80 a 180°, preferiblemente de 86,4(10) a 171,2(8). En el ligando tetracarboxilato H_2ABTC^{2-} , los dos anillos fenilos son esencialmente coplanares. El ligando H_2ABTC^{2-} provee cuatro centros donantes y coordinan cuatro iones Mg^{2+} , y cada ion Mg^{2+} se coordina a su vez con cuatro ligandos H_2ABTC^{2-} diferentes (Fig. 1b), sirviendo cada anión H_2ABTC^{2-} como un ligando μ_4 -puente para enlazar cuatro iones. Estas unidades de construcción se repiten para formar una red tridimensional (3-D), cuyos canales tienen una dimensión aproximada de $4,9 \times 12,8 \text{ Å}^2$ (incluyendo radios de van der Waals), asumiendo la eliminación de las moléculas de DMF coordinadas.

15

20

El difractograma de rayos X del material de la invención fue obtenido en el rango $5 < 2\theta < 50^\circ$ y usando una ranura fija, con un tamaño de paso de $0,026^\circ$ y un tiempo de adquisición de 2,5 segundos por paso a una temperatura de 25°C . En una forma preferente, el material metal-orgánico cristalino de la invención está caracterizado porque el patrón de difracción de rayos X en polvo tiene valores de picos más intensos en 2θ de $7,96 \pm 0,09$; $12,36 \pm 0,05$; $16,16 \pm 0,13$; $18,55 \pm 0,08$; $21,63 \pm 0,12$; $22,60 \pm 0,12$; $23,24 \pm 0,07$; $24,34 \pm 0,17$; $27,74 \pm 0,13$, como se observa en la Fig. 2b. En el ejemplo 4 se realizó la medición de los patrones de difracción de rayos X en polvo para el material de la invención a distintas temperaturas, que demostró integridad de la fase cristalina hasta 250°C .

30

De forma preferente, el material de la presente invención presenta una superficie

35

específica de entre 100 y 300 m²/g, medida mediante adsorción/desorción de argón a 87 K, con poros en el rango de los microporos. Preferiblemente la superficie específica es alrededor de 130 m²/g.

- 5 En un segundo aspecto, la presente invención también proporciona un método de preparación de un material metal-orgánico cristalino el cual comprende el paso de reacción de un compuesto de magnesio y ácido 3,3',5,5'-azobenzeno tetracarboxílico (H₄ABTC) en *N,N*-dimetilformamida (DMF). La reacción se lleva a cabo preferiblemente en presencia de agua. La reacción se realiza preferiblemente en medio ácido, que puede
10 provenir del propio H₄ABTC disuelto en el medio. El método se desarrolla en condiciones solvotermales a presión autógena en un recipiente autoclave.

El compuesto de magnesio, habitualmente en forma de sal, óxido u otra especie química, se añade al medio de reacción. La reacción en el método de la invención para
15 preparar material metal-orgánico cristalino se puede llevar a cabo de la manera clásica en la que el compuesto de magnesio es típicamente una sal de magnesio. Las sales de magnesio son preferiblemente nitrato, sulfato, acetato y cloruro.

La relación molar de compuesto de magnesio (A) a ácido 3,3',5,5'-azobenzeno tetracarboxílico (B) puede variar de 1:4 a 4:1, pudiendo tener una relación A:B de 1:1;
20 1:2; 1:3; 1:4; 2:1, 3:1, 4:1.

De manera preferente, el método de preparación de un material metal-orgánico cristalino de acuerdo a la invención se realiza reaccionando un compuesto de magnesio y
25 H₄ABTC en DMF, opcionalmente en DMF y agua, para obtener una disolución. Seguidamente, se calienta la disolución hasta una temperatura de 50-250 °C. La temperatura se mantiene durante un tiempo de 12 a 120 h. Pasado este tiempo, se deja enfriar lentamente hasta temperatura ambiente para obtener el material metal-orgánico cristalino. La velocidad de enfriamiento puede variar de 0,5 °C/min hasta 3 °C/min. La
30 temperatura ambiente es típicamente 25 °C.

El método de preparación puede incluir además lavar en disolvente los cristales obtenidos. Opcionalmente, el disolvente puede ser un alcohol, por ejemplo, metanol, etanol, o iso-propanol, o también otro tipo de disolvente, de carácter polar o apolar,
35 como, por ejemplo, diclorometano, acetona y acetonitrilo.

El ligando orgánico H₄ABTC se puede obtener comercialmente o ser sintetizado como se describe en la literatura, por ejemplo, como lo describen Dhakshinamoorthy *et al.*³¹ El ligando sintetizado puede ser purificado mediante recrystalización en *N,N*-
5 dimetilformamida previa utilización en el método de preparación del material metal-orgánico cristalino de la invención.

Un aspecto adicional de la presente invención es el uso del material metal-orgánico cristalino de acuerdo a la invención como catalizador en un proceso de conversión de
10 compuestos, que comprende poner en contacto un compuesto o una mezcla que compuestos con una cantidad de material de la invención y otros reactivos.

Opcionalmente, el proceso de conversión de compuestos es una reacción de condensación de Knoevenagel.
15

La ventaja de utilizar el material de la invención como catalizador radica en que, al ser heterogéneo, permite la separación del catalizador del resto de productos, posibilitando incluso su reutilización, además de minimizar efluentes residuales producidos por catalizadores homogéneos convencionales ácidos y básicos. Particularmente, la
20 utilización del material de la presente invención como catalizador tiene la ventaja de obtener un mayor rendimiento del producto deseado en comparación con otros materiales MOF utilizados para esta reacción. Además, el material de la presente invención puede ser reutilizado durante un cierto número de reacciones consecutivas, al menos cinco, manteniendo inalteradas su estructura cristalina y su actividad catalítica.

25 Otro aspecto adicional de la invención es el uso del material metal-orgánico cristalino de acuerdo a la invención para recibir o almacenar al menos un compuesto de una sustancia para almacenamiento, separación, liberación controlada o reacción química de dicho compuesto.

30 Preferiblemente, la sustancia es un gas, un vapor, una mezcla de gases, una mezcla de vapores o una mezcla de gases y vapores. Los compuestos preferidos son hidrógeno, gas natural, gas de coque, hidrocarburos, en particular metano, etano, acetileno, acetileno, propano, n-butano e i-butano, monóxido de carbono, dióxido de carbono,
35 óxidos de nitrógeno, oxígeno, óxidos de azufre, halógenos, hidrocarburos halogenados,

NF₃, SF₆, amoníaco, boranos, fosfinas, sulfuro de hidrógeno, aminas, formaldehído, gases nobles, en particular helio, neón, argón, criptón y xenón.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

5

Fig. 1a. Unidad asimétrica del material URJC-2.

Fig. 1b. Representación de la estructura 3-D a través del eje de coordenadas *c* de la estructura cristalina. Magnesio: verde, carbono: gris, nitrógeno: azul y oxígeno: rojo.

10 **Fig. 2a.** Patrón de difracción de rayos X simulado a partir de los datos cristalográficos del material de la invención. Eje Y: Intensidad relativa de DRX (unidades arbitrarias), Eje X: ángulo (grados).

Fig. 2b. Patrón de difracción de rayos X experimental del material de la invención. Eje Y: Intensidad relativa de DRX (unidades arbitrarias), Eje X: ángulo (grados).

15 **Fig. 3a.** Isotermas de adsorción-desorción de Argón a 87 K del material de la invención. Los puntos rellenos representan la rama de adsorción y los puntos vacíos la rama de desorción. Eje Y: Cantidad de Ar adsorbida (cm³g⁻¹ STP), Eje X: presión relativa.

Fig. 3b. Distribución de tamaños de poro en el material de la invención. Eje Y: volumen de poro (cm³Å⁻¹g⁻¹), Eje X: Diámetro de poro (Å).

20 **Fig. 4.** Patrones de difracción de rayos X del material de la invención a diferentes temperaturas. Eje Y: Intensidad relativa de DRX (unidades arbitrarias), Eje X: ángulo (grados).

Fig. 5 Análisis termogravimétrico del material de la invención en atmósfera de aire. Eje Y: Porcentaje en peso (%), Eje X: Temperatura (°C).

25 **Fig. 6** Patrones de difracción de rayos X del material de la invención tras inmersión en distintos disolventes orgánicos. Eje Y: Intensidad relativa de DRX (unidades arbitrarias), Eje X: ángulo (grados).

30 **Fig. 7a** Actividad catalítica del ensayo en blanco (sin catalizador), del material URJC-2 y de sus componentes en la condensación de Knoevenagel de benzaldehído y malononitrilo; conversión de BZ (columnas sin relleno), rendimientos al producto 2-benzilidenemalononitrilo (2-BM) (columnas rellenas).

35 **Fig. 7b** Actividad catalítica del material URJC-2 frente a otros catalizadores en la condensación de Knoevenagel de benzaldehído (BZ) y malononitrilo (MN); conversión de BZ (columnas sin relleno), rendimientos al producto 2-benzilidenemalononitrilo (2-BM) (columnas rellenas).

Fig. 8 Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores URJC-2, IRMOF-3, UiO-66-NH₂ y MIL-101-NH₂ antes y después de la reacción de Knoevenagel de benzaldehído (BZ) y malononitrilo (MN). Eje Y: Intensidad relativa de DRX (unidades arbitrarias), Eje X: ángulo (grados).

5 **Fig. 9a** Actividad catalítica del material URJC-2 en ciclos de reacción consecutivos; conversión de BZ (columnas sin relleno), rendimientos al producto 2-benzilidenemalononitrilo (2-BM) (columnas rellenas).

Fig. 9b Patrones de difracción de rayos X del material URJC-2 después de varios ciclos de reacción consecutivos. Eje Y: Intensidad relativa de DRX (unidades arbitrarias),
10 Eje X: ángulo (grados).

Fig. 10a Isotermas de adsorción-desorción de CO₂ en mmol/g a distintas temperaturas. Los puntos rellenos representan la rama de adsorción y los puntos vacíos la rama de desorción. Eje Y: Cantidad de CO₂ (mmol/g), Eje X: presión absoluta (bar).

Fig. 10b Isotermas de adsorción-desorción de CO₂ en % peso a distintas
15 temperaturas. Los puntos rellenos representan la rama de adsorción y los puntos vacíos la rama de desorción. Eje Y: Cantidad de CO₂ (% peso), Eje X: presión absoluta (bar).

EJEMPLOS

20

Los ejemplos indicados en la presente memoria tienen como objetivo ilustrar la invención, sin limitar por ello su alcance.

Ejemplo 1: Síntesis del ácido 3,3',5,5'-azobenzeno tetracarboxílico (H₄ABTC)

25 El H₄ABTC fue sintetizado de la siguiente forma: se mezclaron en un matraz de fondo redondo 2,5 g de ácido 5-nitroisoftálico, 6,6 g de hidróxido sódico y 33 ml de agua destilada y se mantuvo en agitación a 60 °C durante 1 hora. En paralelo, se disolvió 13,2 g de glucosa en 20 ml de agua destilada. La disolución de glucosa se añadió gota a gota a la mezcla contenida en el matraz, lo que produjo un cambio inmediato de color de
30 amarillo pálido a marrón oscuro. Se dejó enfriar lentamente la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente. Seguidamente, se burbujea con aire durante una noche, aplicando una agitación constante a 400 rpm. La mezcla resultante se enfrió en hielo y se recuperó el sólido mediante filtración. El producto obtenido se disolvió en 40 ml de agua destilada y esta disolución se acidificó hasta un pH de 1, mediante adición de ácido
35 clorhídrico 37 %p/p, de tal forma que se precipitó un sólido. Se filtró el sólido precipitado,

se lavó con agua destilada, se recristalizó en DMF y finalmente se secó a vacío. El producto se obtuvo con un 75 % de rendimiento y es de color naranja brillante.

Ejemplo 2: Síntesis de material metal-orgánico cristalino

- 5 Se disolvió en un autoclave de teflón 0,0256 mg (0,1 mmol) de nitrato de magnesio hexahidratado y 0,0716 mg (0,2 mmol) de H₄ABTC en 5 ml de DMF y 0,33 ml de agua destilada. Se selló el autoclave y se calentó hasta 100 °C durante 72 horas. Seguidamente, se enfrió lentamente a 0,5 °C/min hasta temperatura ambiente y se obtuvieron cristales de color naranja. La suspensión se decantó y los cristales se lavaron
- 10 en metanol, sumergiéndolos durante 3 días y reemplazando 3 veces por disolvente fresco. Se obtuvieron cristales con un rendimiento del 70 %. La información cristalina del material metal-orgánico cristalino obtenido es la siguiente: peso molecular = 526.73 g·mol⁻¹; estructura monoclinica, *P*2₁/*c*; *a* = 11,2106(2) Å, *b* = 22,0370(3) Å, *c* = 9,6241(10) Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 103,6100^\circ$ (10), $\gamma = 90^\circ$; *V* = 2310,85 Å³; *Z* = 4. En la Fig. 2a se muestra
- 15 el patrón de difracción de rayos X en polvo simulado que se obtuvo a partir de los datos cristalográficos.

- La Fig. 2b muestra el patrón experimental de difracción de rayos X en polvo correspondiente al material obtenido por el método descrito. El difractograma de rayos
- 20 X del material de la invención fue obtenido en el rango $5 < 2\theta < 50^\circ$ y usando una ranura fija, con un tamaño de paso de 0,026 ° y un tiempo de adquisición de 2,5 segundos por paso a una temperatura de 25 °C. Los picos principales coinciden en ambos patrones, lo que demuestra la elevada pureza de la fase cristalina en el material obtenido, así como la correcta resolución de su estructura cristalina mediante difracción de rayos X
- 25 de monocristal.

Los datos cristalográficos del material metal-orgánico se incluyen en la Tabla 1.

Tabla 1. Datos cristalográficos del material metal-orgánico

Código identificación	URJC-2
Fórmula Química	C ₂₂ H ₂₂ MgN ₄ O ₁₀
Peso molecular	526,74 g/mol
Temperatura	296(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Tamaño de cristal	0,096 x 0,183 x 0,294 mm

Morfología del cristal	Forma de prisma, naranja, traslúcidos	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	$P2_1/c$	
Dimensiones de la celda unidad	$a = 11,2106(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 22,0370(3) \text{ \AA}$	$\beta = 103,6100(10)^\circ$
	$c = 9,62410(10) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$2310,85(6) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Densidad (calculada)	$1,514 \text{ g/cm}^3$	
Coeficiente de absorción	$0,145 \text{ mm}^{-1}$	
F(000) (factor de estructura no dispersivo)	1096	

Ejemplo 3: Porosidad

La porosidad del material metal-orgánico cristalino de la invención se midió mediante adsorción/desorción de argón a 87 K (ver Fig. 3a), previa desgasificación de la muestra a alto vacío y temperatura. Este material muestra una superficie específica BET de $130 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen de poros de $0,054 \text{ cm}^3/\text{g}$ a P/P_0 de 0,998. Adicionalmente, se obtuvo una distribución de tamaños de poro estrecha, centrada en $9,5 \text{ \AA}$, estimada usando el método Non-Local DFT, aplicado para un kernel de Ar-carbón a 87 K basado en el modelo de rejillas (Fig. 3b), como se describe en Jagiello *et al.*³² Dicho tamaño de poro concuerda con las dimensiones encontradas cristalográficamente. La densidad experimental del material activado fue de $1,46 \text{ g/cm}^3$, medido mediante picnometría de helio.

15 Ejemplo 4: Estabilidad térmica

La Fig. 4 muestra los patrones de difracción de rayos X de polvo a distintas temperaturas del material de la invención (TDRX). Los patrones adquiridos indican la integridad de la fase cristalina del material hasta 250°C .

20 Por su parte, la Fig. 5 muestra un análisis de termogravimetría en atmósfera oxidante para el material de la invención. En el perfil termogravimétrico, son evidentes tres pérdidas marcadas de peso. La primera y más pequeña de aproximadamente 1,3 % en el rango de 30 a 175°C , correspondiente a la eliminación de agua adsorbida en la

muestra. La segunda pérdida de peso es de aproximadamente 21,9 % en el rango de 180 hasta 250 °C y es atribuible a la eliminación de las moléculas de DMF coordinadas. Finalmente, la tercera pérdida se presenta entre 250 y 500 °C, debida a la degradación del ligando orgánico, lo que implica el colapso de la estructura, coincidiendo con el resultado obtenido mediante la técnica TDRX de la Fig. 4.

Ejemplo 5: Estabilidad química

La estabilidad del material metal-orgánico cristalino de la invención fue evaluada sumergiendo durante 72 horas a temperatura ambiente una muestra de dicho material en tres disolventes diferentes: diclorometano, acetona y metanol. La Fig. 6 muestra los patrones de difracción de rayos X de la muestra después del tratamiento con cada disolvente, donde se observa que la estructura cristalina permanece presente en todos los casos, lo cual evidencia una gran estabilidad química.

Ejemplo 6. Pruebas catalíticas

Se realizó un estudio catalítico mediante una reacción típica de condensación de Knoevenagel de benzaldehído (BZ) con malononitrilo (MN) para obtener 2-benzilidenmalononitrilo (2-BM), utilizando el material metal-orgánico cristalino de la invención como catalizador básico. Con el objetivo de conocer la actividad catalítica de los componentes que forman parte del material metal-orgánico cristalino (centros básicos de Mg^{2+} y átomos de nitrógeno del ligando orgánico), se llevaron a cabo cuatro reacciones: sin catalizador (ensayo en blanco), con la sal de magnesio, con óxido de magnesio y con el ligando H_4ABTC , empleando concentraciones equivalentes a las existentes dentro de la estructura URJC-2. En la Fig. 7a, se evidencia que el material URJC-2 muestra un mejor comportamiento catalítico, comparado con los resultados alcanzados por sus componentes de manera separada. Por otra parte, a tiempo final de reacción (240 min), tanto el Mg^{2+} homogéneo proveniente de la sal de nitrato como el MgO muestran mayor actividad catalítica en comparación con el ligando orgánico, mostrando mejores conversiones de BZ y rendimiento a 2-BM. Esto evidencia la importante contribución catalítica de los centros básicos de magnesio comparado con la parte orgánica del material metal-orgánico cristalino. Hay que destacar los pobres resultados obtenidos sin catalizador, lo que ratifica la importancia del catalizador URJC-2 en el sistema de reacción.

Ejemplo 7. Desempeño del material frente a otros catalizadores

Para la misma reacción de benzaldehído (BZ) con malononitrilo (MN) para obtener 2-benzilidenmalononitrilo (2-BM), se evaluó el comportamiento catalítico del MOF URJC-2 frente a otros MOF del estado de la técnica que contienen grupos amino, y que tienen

5 porosidad elevada y son ampliamente conocidos, como son los microporosos IRMOF-3 y UiO-66-NH₂, y el mesoporoso MIL-101-NH₂. IRMOF-3 se sintetizó según Tanabe *et al.*³³; UiO-66-NH₂ se sintetizó según Garibay *et al.*³⁴; MIL-101-NH₂ se sintetizó según Serra-Crespo *et al.*³⁵. Además, a efectos comparativos, se evaluó el comportamiento de la zeolita beta (adquirida a Zeolyst International) impregnada con sodio siguiendo el

10 procedimiento de Seung-Tae *et al.*³⁶, por usarse de forma extendida en reacciones catalizadas por bases. La cantidad de catalizador empleada se fijó para tener 5 mmol de metal en todos los casos. En el caso de la zeolita beta, dicha concentración se fijó tomando como referencia el sodio. En la Fig. 7b se observa la conversión de BZ y el rendimiento a 2-BM para todos los catalizadores empleados.

15

Se observa que con el material URJC-2 y la zeolita beta intercambiada con sodio se obtienen conversiones de BZ similares a tiempos finales de reacción (240 min). Sin embargo, URJC-2 supera a la zeolita en términos de rendimiento al producto 2-BM, siendo un 85 % para el URJC-2 frente a 77 % para la zeolita, demostrando una mayor

20 selectividad a 2-BM. En comparación con los materiales UiO-66-NH₂ y MIL-101-NH₂, se demuestra un mejor comportamiento del material URJC-2. Con respecto al IRMOF-3, la conversión de BZ alcanzada es comparable a la obtenida por el URJC-2 a 240 min de reacción. Los buenos resultados que se obtienen para este material de Zn (IRMOF-3) pueden atribuirse a su elevada superficie específica (2298 m²/g) y a su estructura 3-D

25 muy accesible. No obstante, el patrón de difracción de rayos X del IRMOF-3 después de la reacción demostró una degradación irreversible de su estructura cristalina, mientras que para el resto de materiales probados su estructura cristalina permaneció inalterada (Fig. 8). Además, la estabilidad estructural del URJC-2 se comprobó analizando el medio de reacción mediante la técnica de espectroscopia de emisión

30 atómica de plasma acoplado por inducción (ICP). La ausencia de magnesio disuelto (concentración de magnesio inferior a 0,02 ppm), demostró de forma complementaria la preservación de la estructura URJC-2 después de su utilización en la reacción.

Ejemplo 8. Desempeño del material en ciclos de reacción consecutivos

35 El desempeño del material URJC-2 como catalizador heterogéneo se evaluó en varios

ciclos de reacción consecutivos en la reacción de benzaldehído (BZ) con malononitrilo (MN) para obtener 2-benzilidenemalononitrilo (2-BM) descrita en el ejemplo 5. Los resultados mostraron la misma conversión de BZ y rendimiento al producto 2-BM después de cinco ciclos de reacción, siendo de 95 % y 85 %, respectivamente (Fig. 9a).

- 5 Además, la fase cristalina del URJC-2 permaneció también inalterada después de varios ciclos (Fig. 9b), descartando la degradación del catalizador en el medio de reacción.

Ejemplo 9. Adsorción de CO₂

- Una muestra de material URJC-2 fue activada a 150 °C y alto vacío (10⁻⁶ mbar) durante
10 18 horas. Después de la activación, se midieron las propiedades de adsorción de CO₂ en el equipo comercial Hiden Analytical Intelligent Gravimetric Analyser (IGA-003) en un rango de presiones de 0 a 20 bar y bajo condiciones de temperatura de 273 K, 288 K y 308 K. En general se observó que la cantidad de gas adsorbido disminuía con el aumento de la temperatura como resultado de la mayor energía térmica de las
15 moléculas de CO₂ a temperaturas más elevadas. Como se observa en la Fig. 10, la capacidad de adsorción del material URJC-2 a 20 bar y 273 K es de 1,34 mmol/g (6,03 % en peso), superior a la de otros materiales como el MOF-5, el UCMC-1, el SNU-31, el ZIF-8 o el MIL-101(Cr), medido en similares condiciones de presión y temperatura³⁷.

20 BIBLIOGRAFÍA

1. Zhou H, Long JR, Yaghi OM; *Chem. Rev.*, 2012, 112, 673-674
2. Niaz S, Manzoor T, Pandith A. H; *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2015, 50, 457-469.
3. Li B, Wen M. H, Zhou W, Chen B; *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, 5, 3468-3479.
- 25 4. Lee J, Farha O. K, Roberts J, Scheidt K. A, Nguyen S. T, Hupp J. T; *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1450-1459.
5. Lu W, Wei Z, Gu Z. Y, Liu TF, Park J, Park J, Tian J, Zhang M, Zhang Q, Gentle T, Bosch M, Zhou H. C; *Chem Soc Rev.*, 2014, 43 (16) 5561-5593.
6. Garcia-Garcia P, Muller M, Corma, A; *Chem. Sci.*, 2014, 5, 2979-3007.
- 30 7. Banerjee D, Parise J. B; *Cryst. Growth Des.*, 2011, 11, 4704-4720.
8. Fromm K. M. *Coord. Chem. Rev.*, 2008, 252, 856-885.
9. Lin Q, Wu T, Zheng S.T, Bu X, Feng P; *Chem. Commun.*, 2011, 47, 11852-11854.
10. Dincă M, Long J. R; *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 9376-9377
11. Banerjee D, Wang H, Deibert B. J, Li J; *The Chemistry of Metal-Organic Frameworks: Synthesis, Characterization, and Applications*, 2016, Volume 1, Chapter 4.
- 35 12. Dietzel P.D.C, Blom R, Fjellvag, H; *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, 3624-3632.
13. Caskey S.R, Wong-Foy A. G, Matzger, A. J; *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 10870-10871.
14. Platero-Prats A. E, Snejko N, Iglesias M, Monge A, Gutiérrez-Puebla, E; *Chem. Eur. J.*, 2013, 19, 15572-15582.
- 40 15. Saha D, Maity T, Sen R, Koner S; *Polyhedron*, 2012, 43, 63-70.
16. Maity T, Saha D, Das S, Koner S; *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, 4914-4920.

17. Saha D, Maity T, Koner S. *Dalton Trans.*, 2014, 43, 13006–13017.
18. Saha D, Sen R, Maity T, Koner S; *Dalton Trans.*, 2012, 41, 7399–7408.
19. Zhan J, Hu M, Li S, Jiang Y, Zhai Q; *Chem. A Eur. J.*, 2017, 23, 6693–6700.
20. Zhai Q. G., Bu X, Mao C, Zhao X, Feng P; *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138, 2524–2527.
- 5 21. Lee Y. G, Moon H. R, Cheon Y. E, Suh M. P; *Angew Chem Int Ed Engl.*, 2008, 40, 7741–7745.
22. Zhang S, Ma J, Zhang X, Duan E, Cheng P; *Inorg. Chem.*, 2015, 54, 586–595.
23. Lee Y. G, Moon H. R, Cheon Y. E, Suh M. P; *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2008, 47, 7741–7745.
- 10 24. Zhang S, Li H, Duan E, Han Z, Li L, Tang J, Shi W, Cheng P, *Inorg. Chem.*, 2016, 55, 1202–1207.
25. El Osta R, Frigoli M, Marrot J, Guillou N, Chevreau H, Walton R. I, Millange F, *Chem. Commun.*, 2012, 48, 10639–10641.
26. Xue M, Zhu G, Li Y, Zhao X, Jin Z, Kang E; *Cryst. Growth Des.*, 2008, 8, 6–11.
- 15 27. Feng D, Wang K, Wei Z, Chen Y. P, Simon C. M, Arvapally R. K, Martin R. L, Bosch M, Liu T. F, Fordham S, Yuan D, Omary M. A, Haranczyk M, Smit B, Zhou H. C, *Nat. Commun.*, 2014, 5, 1–8.
28. Cairns A. J, Eckert J, Wojtas L, Thommes M, Wallacher D, Georgiev P. A, Forster P. M, Belmabkhout Y, Ollivier J, Eddaoudi M; *Chem. Mater.*, 2016, 28, 7353–7361.
- 20 29. Chen X, Plonka AM, Banerjee D, Parise JB; *Cryst. Growth Des.*, 2013, 13, 326–332.
30. Li YP, Zhang LJ, Ji WJ; *J. Mol. Struct.*, 2017, 1133, 607–614.
31. Dhakshinamoorthy A, Alvaro M, Chevreau H, Horcajada P, Devic T, Serreb C, Garcia H; *Catal. Sci. Technol.*, 2012, 2, 324–330.
32. Jagiello J, Thommes, M; *Carbon*, 2004, 42, 1227–1232.
- 25 33. Tanabe K., Wang Z., Cohen SM; *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 8508–8517.
34. Garibay SJ, Cohen SM, *Chem. Commun.*, 2010, 46, 7700–7702.
35. Serra-Crespo P, Ramos-Fernandez EV, Gascon J, Kapteijn F, *Chem. Mater*, 2011, 23, 2565–2572.
36. Seung-Tae Y, Jun K, Wha-Seung A, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2010, 135, 90–94.
- 30 37. Sumida K, Rogow D. L, Mason J. A, McDonald T. M, Bloch E. D, Herm Z. R, Bae T, Long J. R; *Chem. Rev.*, 2012, 112 (2), 24–781.

REIVINDICACIONES

1. Un material metal-orgánico cristalino caracterizado porque está formado por iones Mg^{2+} que están coordinados con iones de ácido 3,3',5,5'-azobenzeno tetracarboxílico (H₂ABTC²⁻) y *N,N*-dimetilformamida (DMF).
2. El material de la reivindicación 1 caracterizado porque cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial *P2₁/c*, con fórmula $Mg(H_2ABTC)(DMF)_2$.
3. El material de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2 caracterizado porque la distancia de enlace Mg-O se encuentra en el intervalo de 2,000 a 2,200 Å.
4. El material de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado porque los ángulos de enlace O-Mg-O se encuentran en el intervalo de 80 a 180°.
5. El material de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado porque tiene un patrón de difracción de rayos X en polvo a 25 °C que tiene valores de picos característicos en 2θ de 7,96 ± 0,09; 12,36 ± 0,05; 16,16 ± 0,13; 18,55 ± 0,08; 21,63 ± 0,12; 22,60 ± 0,12; 23,24 ± 0,07; 24,34 ± 0,17; 27,74 ± 0,13.
6. El material de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 caracterizado porque tiene una porosidad entre 100 y 300 m²/g.
7. Un método de preparación de un material metal-orgánico cristalino formado por iones Mg^{2+} que están coordinados con iones de ácido 3,3',5,5'-azobenzeno tetracarboxílico y *N,N*-dimetilformamida, caracterizado porque comprende:
 - i. reaccionar un compuesto de magnesio y ácido 3,3',5,5'-azobenzeno tetracarboxílico en *N,N*-dimetilformamida y agua, para obtener una disolución;
 - ii. calentar la disolución a una temperatura entre 50 y 250 °C, manteniendo la temperatura durante 12 a 120 h;
 - iii. enfriar hasta temperatura ambiente.
8. El método de la reivindicación 7, caracterizado porque el medio de reacción en i. es ácido.

9. El método de cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8, caracterizado porque la relación molar de compuesto de magnesio a ácido 3,3',5,5'-azobenzene tetracarboxílico en i. es de 1:4 a 4:1.
- 5 10. El método de cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado porque el compuesto de magnesio es una sal de magnesio o un óxido de magnesio.
11. El método de cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, caracterizado porque la sal de magnesio es seleccionada del grupo que consiste en nitrato de magnesio, sulfato
10 de magnesio, acetato de magnesio y cloruro de magnesio.
12. Uso del material metal-orgánico cristalino de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 como catalizador en un proceso químico.
- 15 13. Uso de la reivindicación 12, caracterizado porque el proceso químico es una reacción de condensación de Knoevenagel.
14. Uso del material metal-orgánico cristalino de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 como adsorbente de un compuesto en una sustancia para almacenamiento,
20 separación, liberación controlada o reacción química de dicho compuesto.
15. Uso de la reivindicación 14, caracterizado porque la sustancia es un gas, un vapor, una mezcla de gases, una mezcla de vapores o una mezcla de gases y vapores.
- 25 16. Uso de la reivindicación 15, caracterizado porque el compuesto es dióxido de carbono.

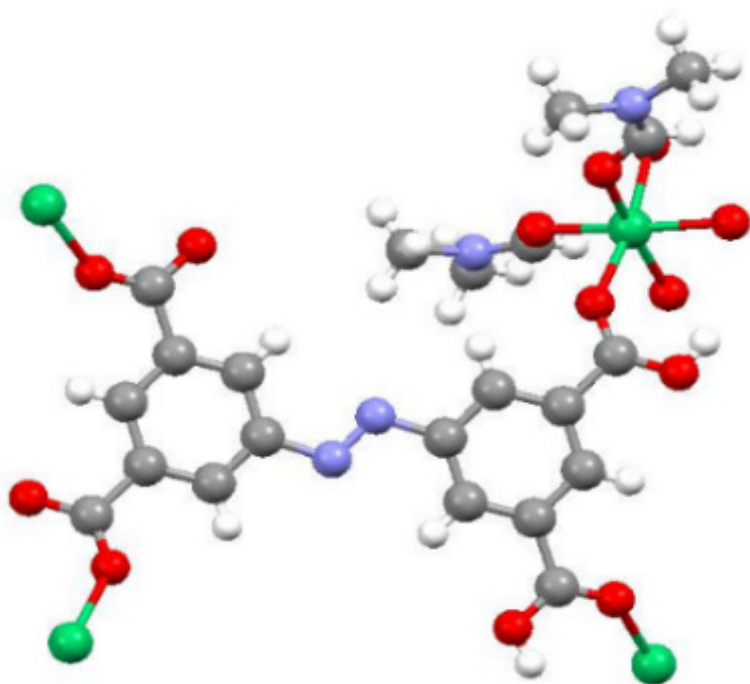


Fig. 1a

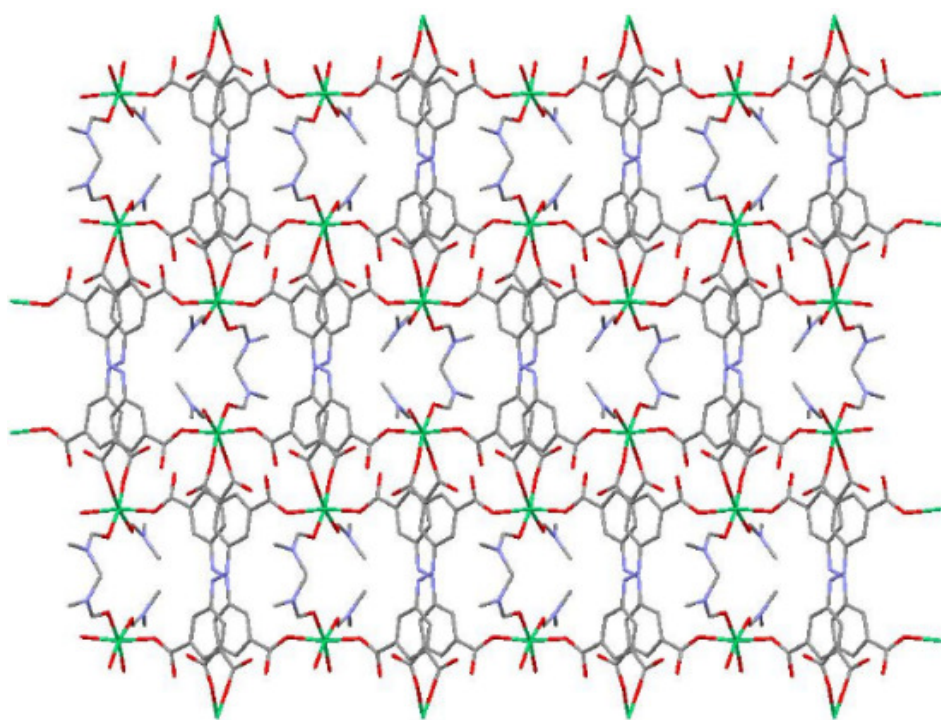


Fig. 1b

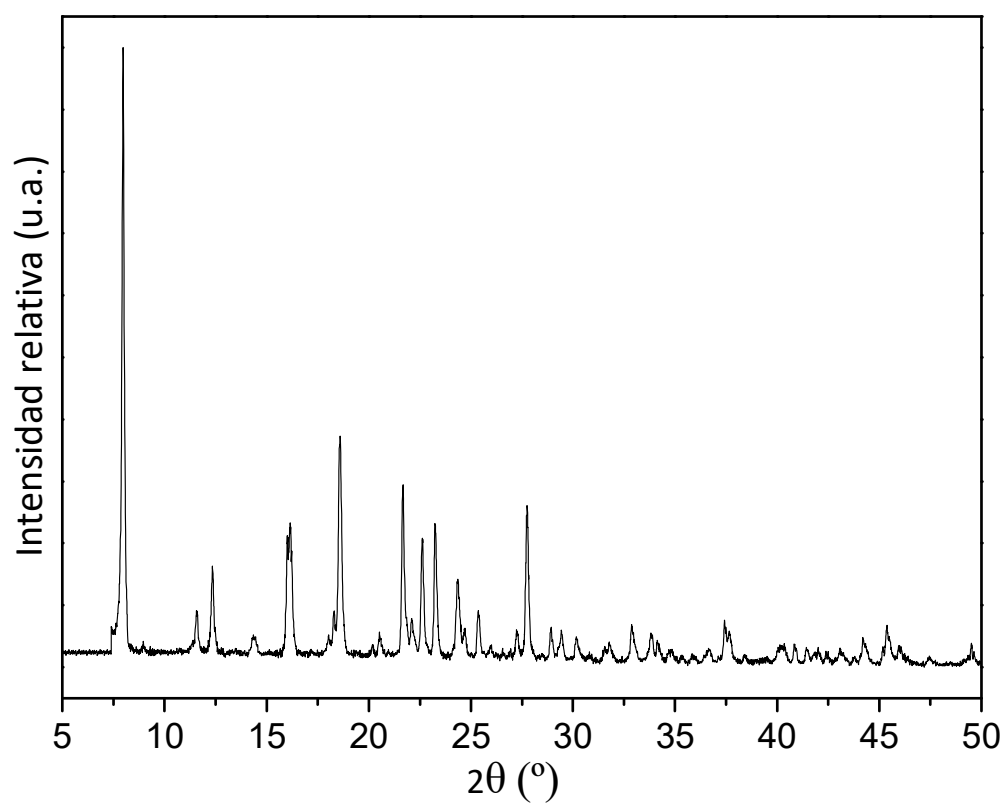


Fig. 2a

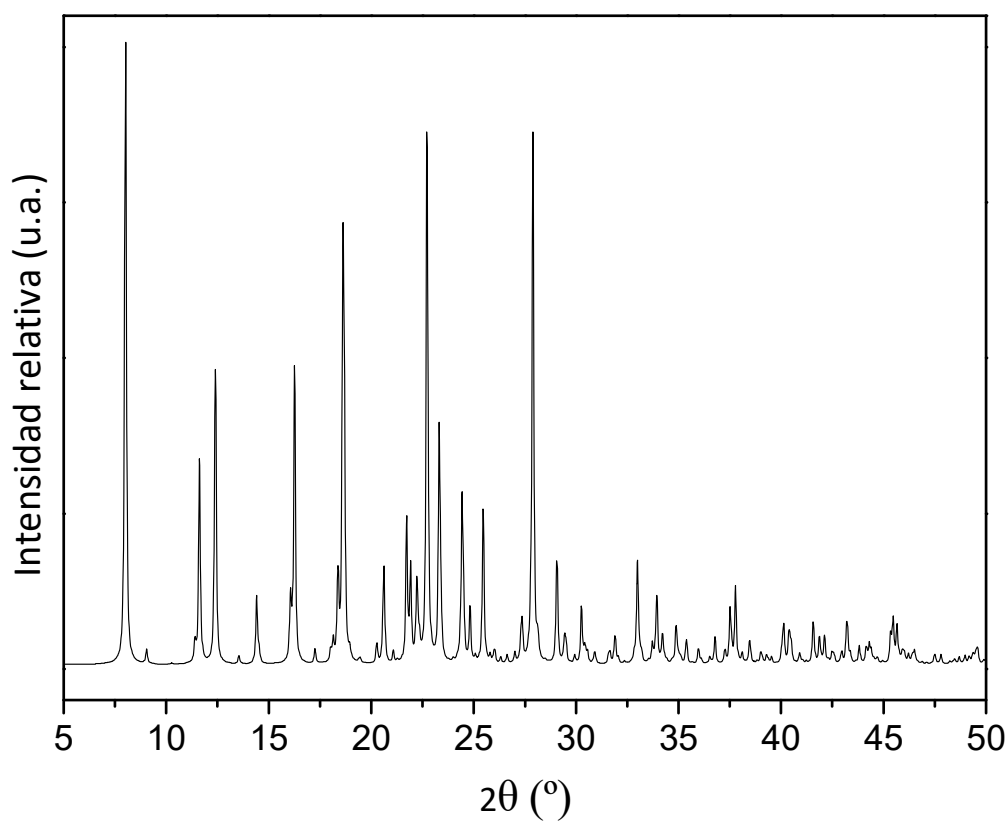


Fig. 2b

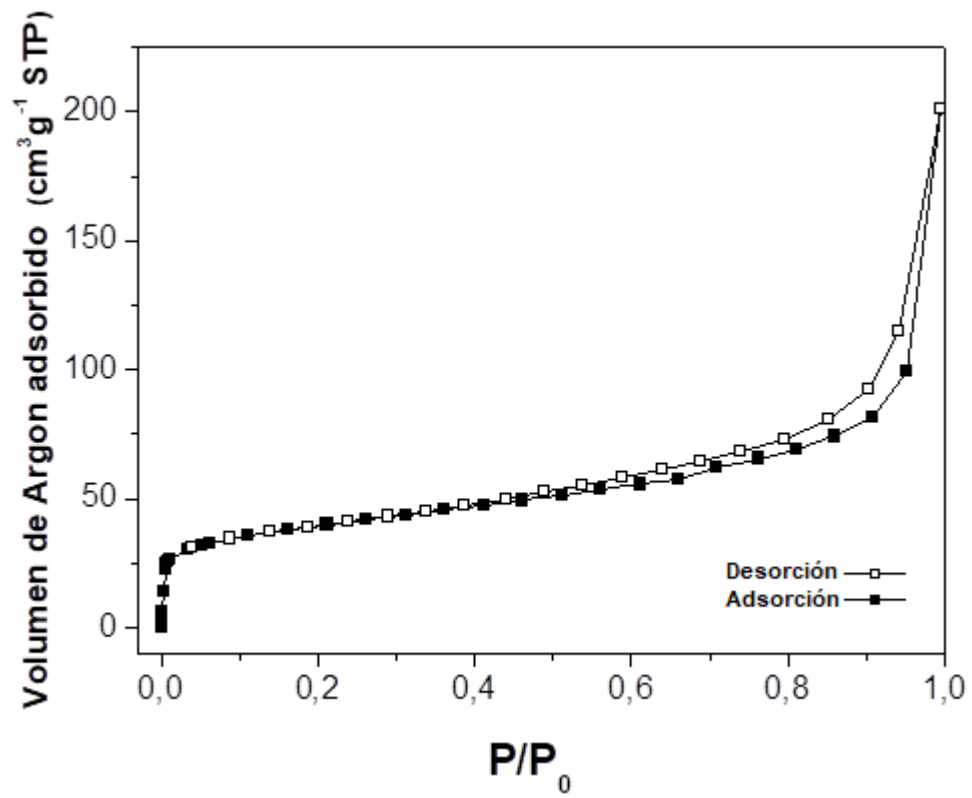


Fig. 3a

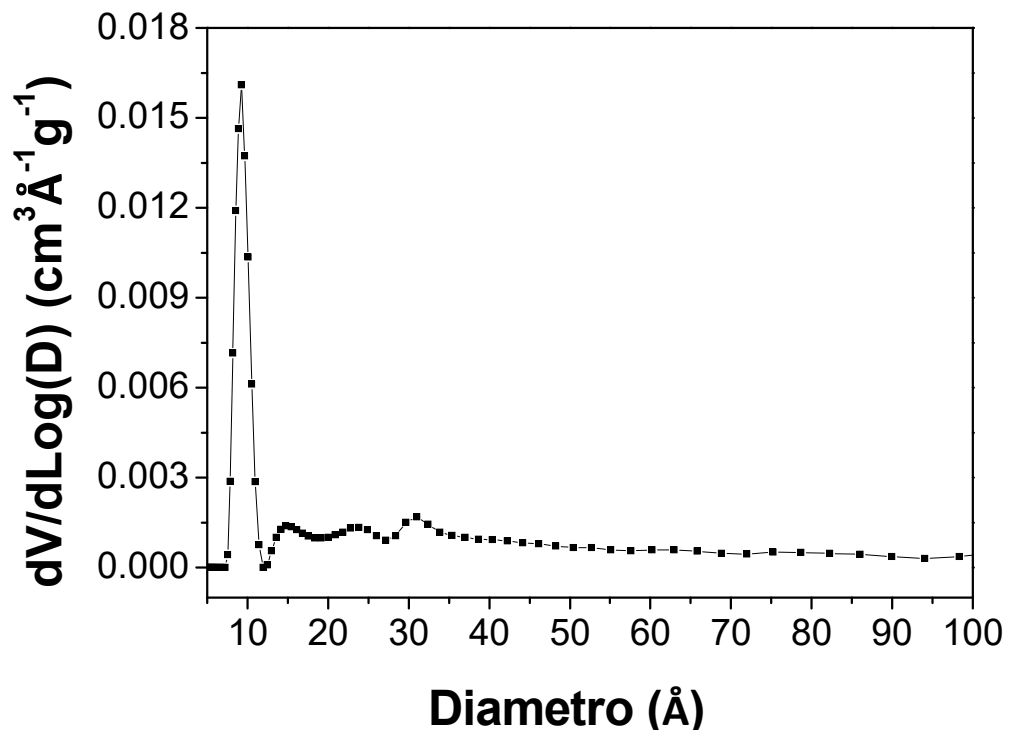
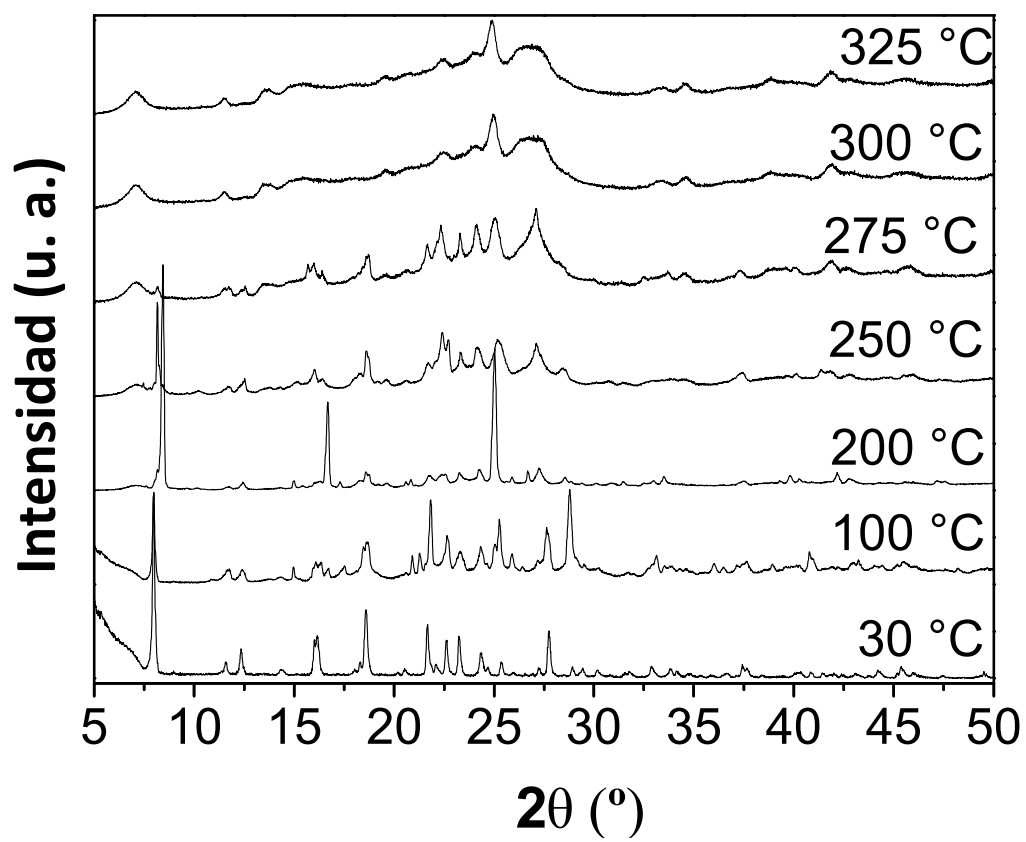


Fig. 3b

**Fig. 4**

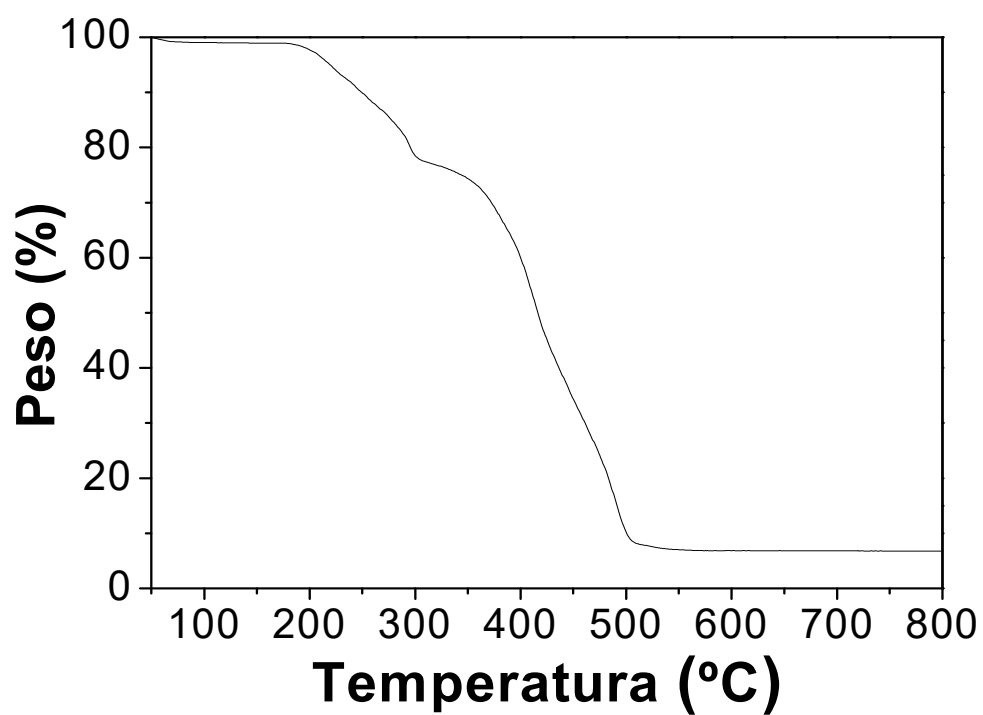


Fig. 5

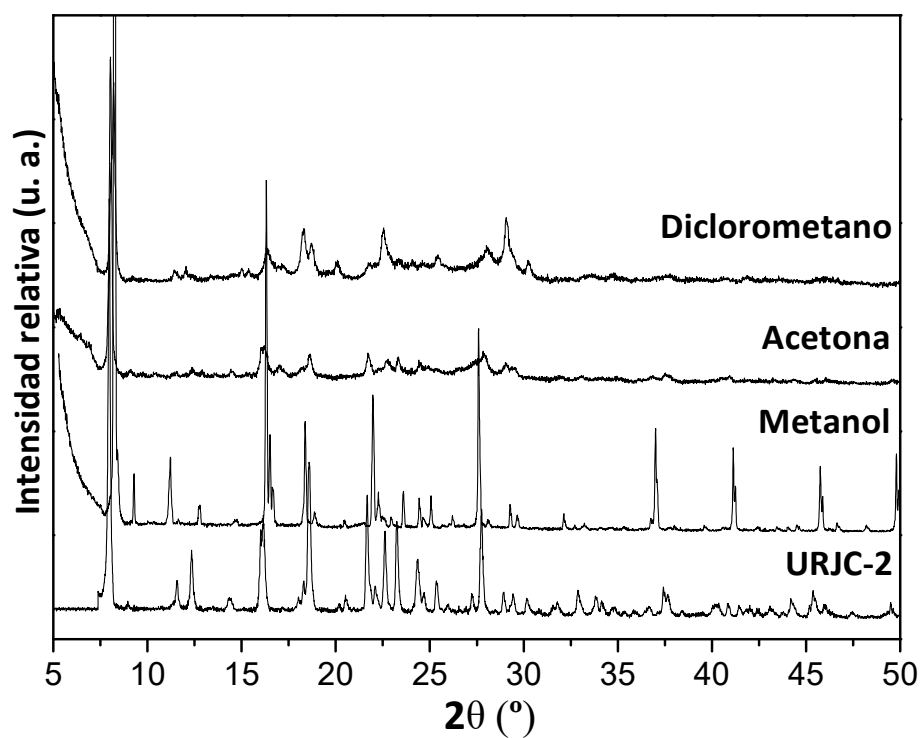


Fig. 6

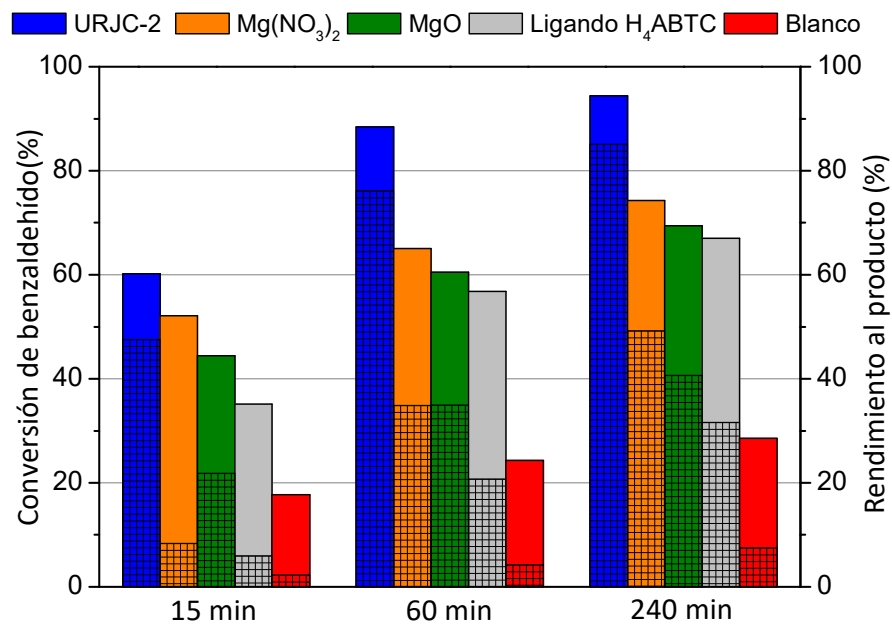


Fig. 7a

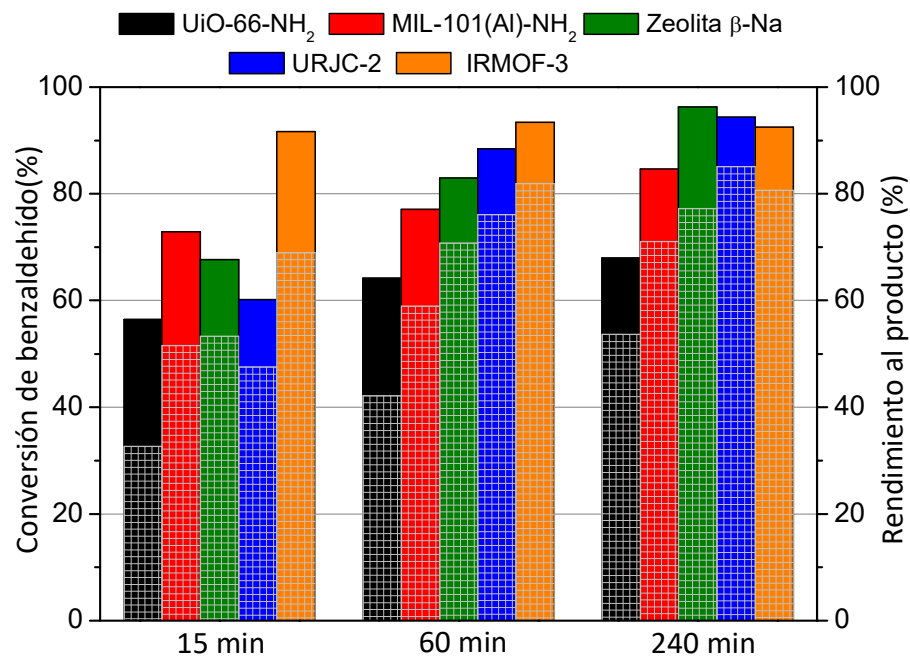
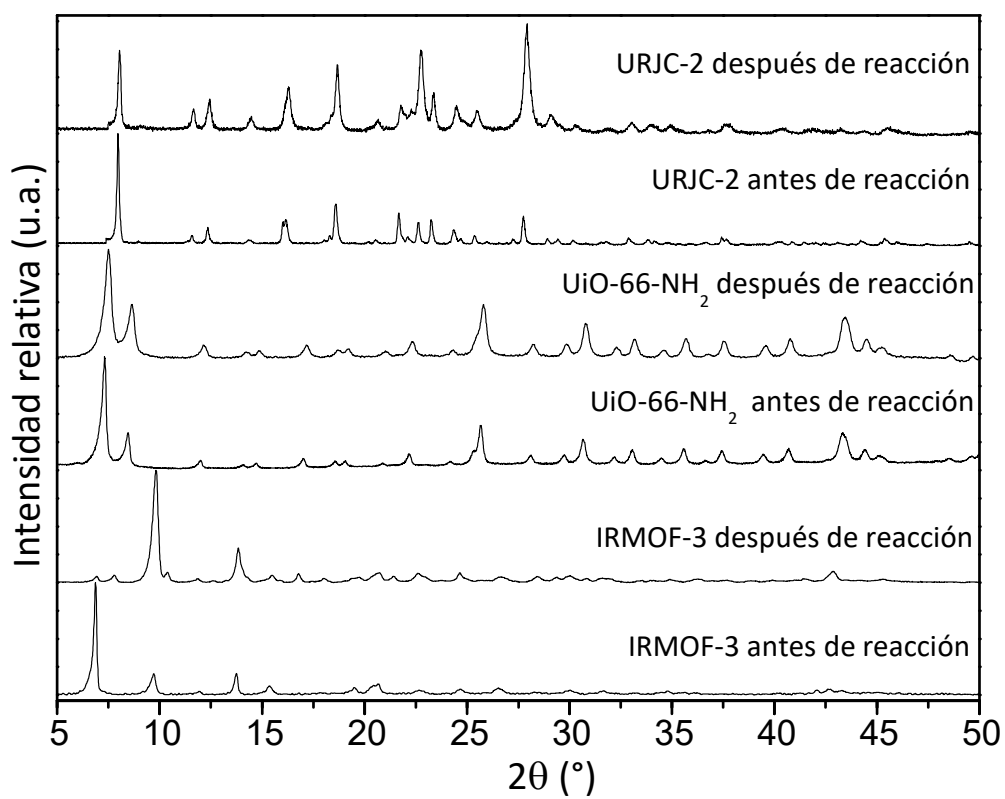
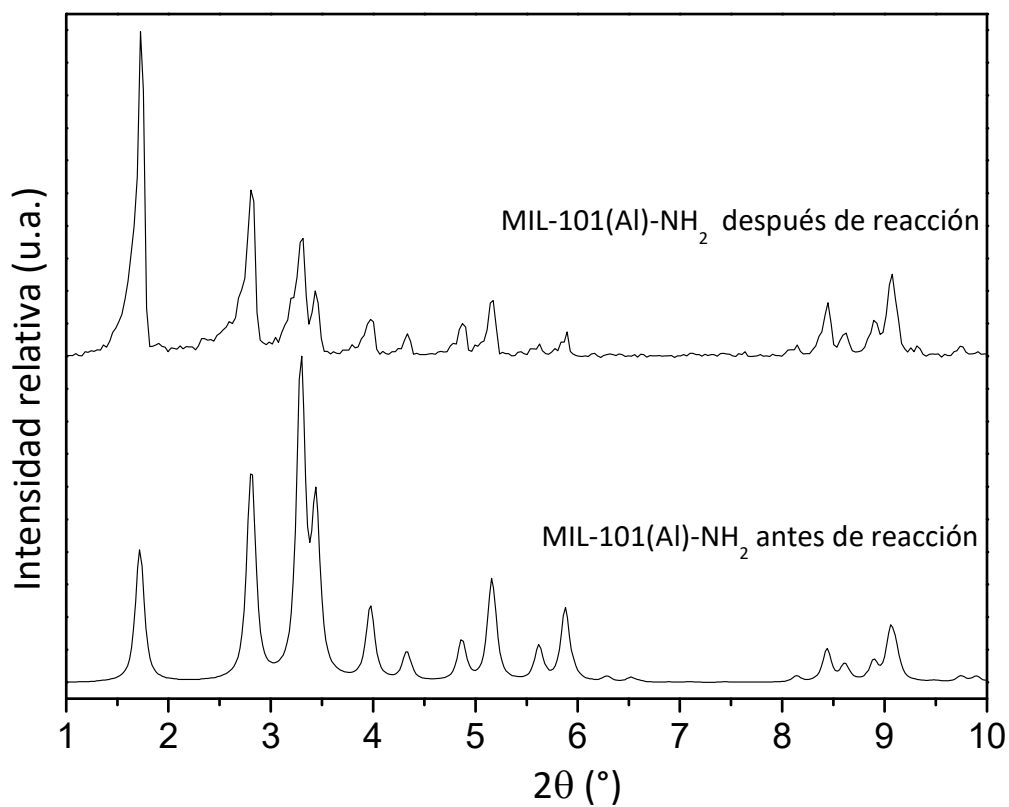


Fig. 7b

**Fig. 8a****Fig. 8b**

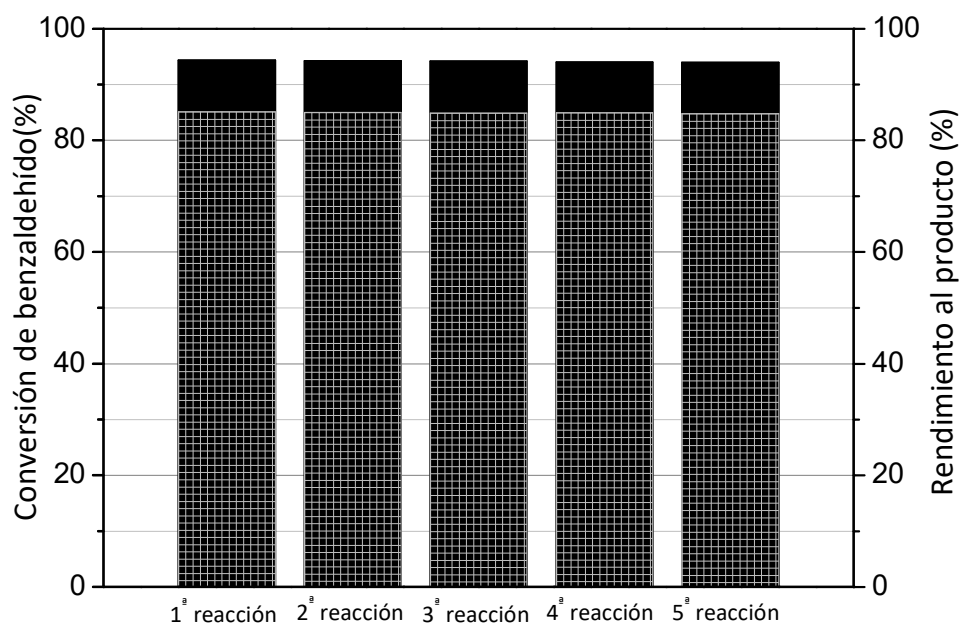


Fig. 9a

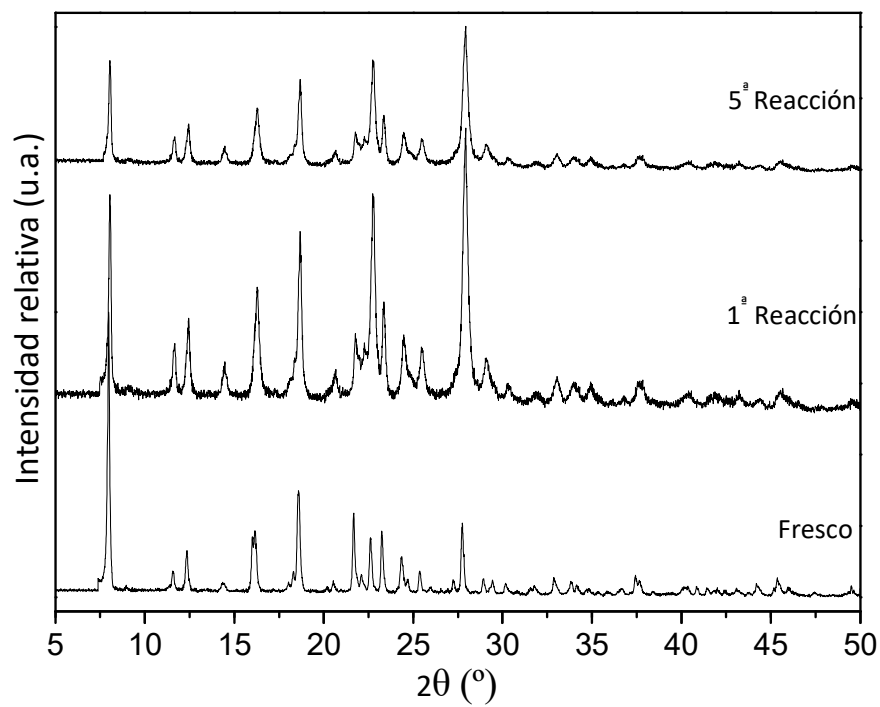


Fig. 9b

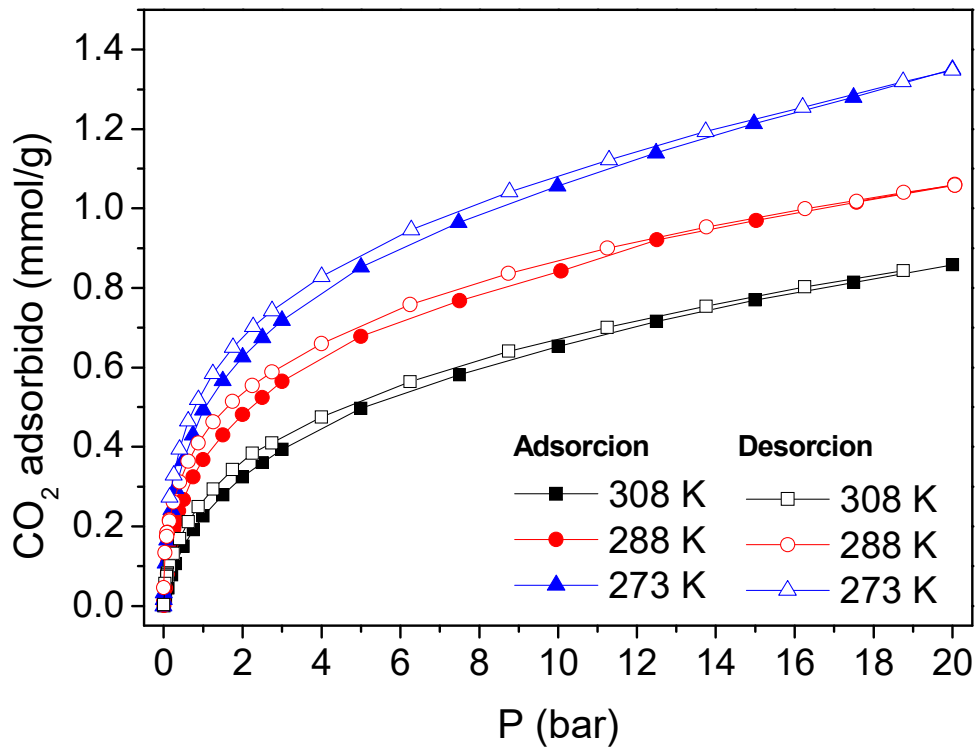


Fig. 10a

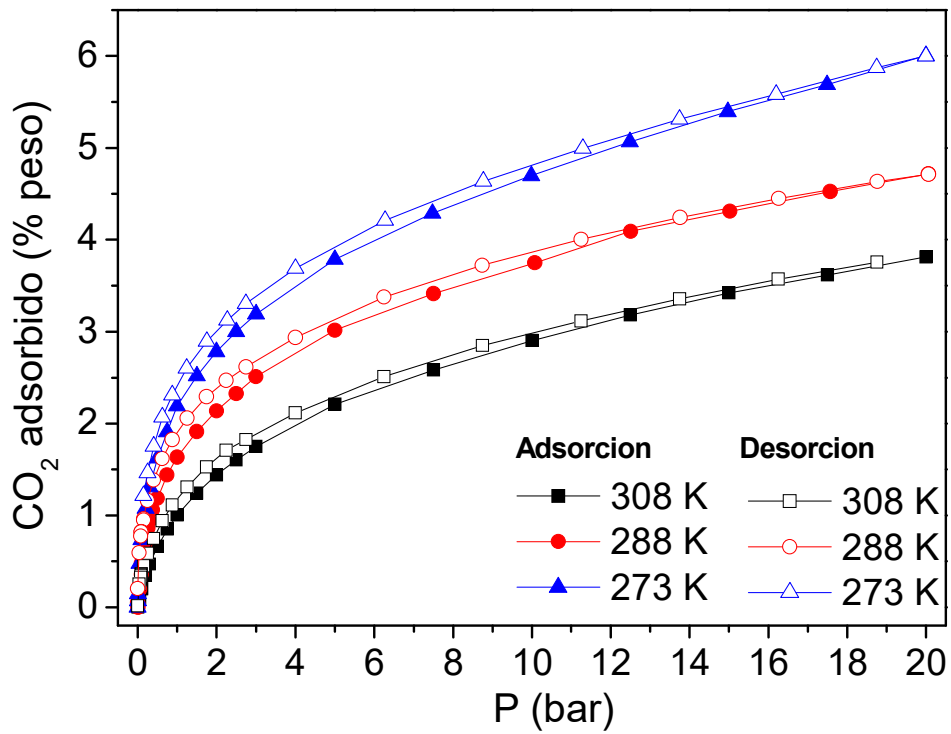


Fig. 10b



- ②① N.º solicitud: 201831141
②② Fecha de presentación de la solicitud: 23.11.2018
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	XUE, M. et al. "Structure, Hydrogen Storage, and Luminescence Properties of Three 3D Metal–Organic Frameworks with NbO and PtS Topologies". Crystal Growth & Design 2018, Volumen 8, Número 7, páginas 2478-2483. [Disponible en línea el 07.06.2008]. DOI: 10.1021/cg8001114. ISSN: 1528-7483; 1528-7505 (en línea). Ver página 2478, resumen y sección experimental; página 2479, tabla 1; página 2480, figura 3.	1-16
A	LI, Y.-P. et al. "Synthesis, characterization, crystal structure of magnesium compound based 3,3',5,5'-azobenzotetracarboxylic acid and application as high-performance heterogeneous catalyst for cyanosilylation". Journal of Molecular Structure 2017, Volumen 1133, Número 40, páginas 607-614. [Disponible en línea el 05.12.2016]. Recuperado de: < https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286016312959 >. [Recuperado el 06.09.2019]. DOI: 10.1002/anie.200801488. ISSN: 0022-2860. Ver página 607, resumen; página 608, apartado 2.3 y tabla 1; página 609, figuras 1-3.	1-16
A	LEE, G.-Y. et al. "A Comparison of the H ₂ Sorption Capacities of Isostructural Metal–Organic Frameworks With and Without Accessible Metal Sites: [{Zn ₂ (abtc)(dmf) ₂ } ₃] and [{Cu ₂ (abtc)(dmf) ₂ } ₃] versus [{Cu ₂ (abtc)} ₃]. Angewandte Chemie International Edition 2008, Volumen 47, Número 40, páginas 7741-7745. [Disponible en línea el 02.09.2008]. DOI: 10.1002/anie.200801488. ISSN: 1433-7851. Ver página 7741, columna 2; página 7742, figura 1; página 7745, referencia 22.	1-16
A	ZHANG, S. et al. "Assembly of Metal–Organic Frameworks Based on 3,3',5,5'-Azobenzene-tetracarboxylic Acid: Photoluminescences, Magnetic Properties, and Gas Separations". Inorganic Chemistry 2015, Volumen 54, Número 2, páginas 586-595. [Disponible en línea el 24.12.2014]. DOI: 10.1021/ic502488c. ISSN: 0020-1669. Ver página 586, resumen; página 587, tabla 1; página 590, figura 4.	1-16

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
12.09.2019

Examinador
G. Esteban García

Página
1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B01J20/22 (2006.01)

B01J20/30 (2006.01)

B01J31/18 (2006.01)

C07F3/02 (2006.01)

C07C51/02 (2006.01)

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

B01J, C07F, C07C

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, REGISTRY, CAPLUS, NPL, XPESP, GOOGLE SCHOLAR, GOOGLE PATENTS