

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 764 348**

21 Número de solicitud: 201831167

51 Int. Cl.:

<b>C07C 233/35</b>	(2006.01)	<b>C02F 101/20</b>	(2006.01)
<b>C07F 1/08</b>	(2006.01)	<b>C02F 101/30</b>	(2006.01)
<b>C07F 3/00</b>	(2006.01)		
<b>B01J 20/22</b>	(2006.01)		
<b>B01J 20/30</b>	(2006.01)		
<b>B01D 15/08</b>	(2006.01)		
<b>B01D 15/38</b>	(2006.01)		
<b>C02F 1/28</b>	(2006.01)		

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

**30.11.2018**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**02.06.2020**

Fecha de concesión:

**05.11.2020**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**13.11.2020**

73 Titular/es:

**UNIVERSITAT DE VALÈNCIA (75.0%)**  
**Avda. Blasco Ibáñez, 13**  
**46010 Valencia (Valencia) ES y**  
**UNIVERSITÀ DELLA CALABRIA (25.0%)**

72 Inventor/es:

**MON CONEJERO , Marta ;**  
**PARDO MARÍN, Emilio José;**  
**FERRANDO SORIA , Jesus y**  
**ARMENTANO, Donatella**

74 Agente/Representante:

**SALVÀ FERRER, Joan**

54 Título: **RED HÍBRIDA METAL-ORGÁNICA MULTIVARIANTE CONSTITUIDA POR DOS METALES Y LIGANDOS OXAMIDATO DIFERENTES Y SU UTILIZACIÓN COMO ADSORBENTE SIMULTÁNEO DE CONTAMINANTES INORGÁNICOS Y ORGÁNICOS**

57 Resumen:

La presente invención se refiere a una red híbrida metal-orgánica multivariante constituida por dos metales diferentes (M1 y M2) con al menos dos ligandos oxamidato diferentes derivados de al menos dos aminoácidos. La presente invención se refiere también a la utilización de dicha red como adsorbente simultáneo o dual de contaminantes inorgánicos y orgánicos, a un procedimiento para la eliminación simultánea o dual de contaminantes inorgánicos y orgánicos en disoluciones acuosas y a un procedimiento para la obtención de una red híbrida metal-orgánica multivariante.

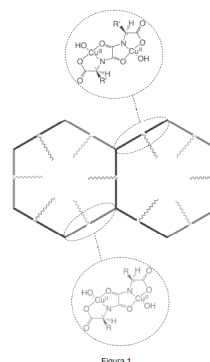


Figura 1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015. Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

ES 2 764 348 B2

**DESCRIPCIÓN****RED HÍBRIDA METAL-ORGÁNICA MULTIVARIANTE CONSTITUIDA POR DOS  
METALES Y LIGANDOS OXAMIDATO DIFERENTES Y SU UTILIZACIÓN COMO  
5 ADSORBENTE SIMULTÁNEO DE CONTAMINANTES INORGÁNICOS Y ORGÁNICOS****Campo de la invención**

La presente invención se refiere al campo de la química de adsorción. En particular, la  
10 presente invención se refiere a una red híbrida metal-orgánica multivariante constituida por  
dos metales y ligandos oxamidato diferentes y a su utilización como adsorbente simultáneo  
de contaminantes inorgánicos y orgánicos en ecosistemas acuáticos, así como en plantas  
de reciclado de aguas procedentes de la industria (farmacéutica, textil, alimentaria, cuero,  
plásticos, cromados, minera, impresión, papeleras, pigmentos), de explotaciones agrícolas  
15 y de uso doméstico.

**Antecedentes de la invención**

Uno de los problemas medioambientales más graves a los que se enfrentan las sociedades  
20 modernas es la contaminación de los sistemas acuáticos. De hecho, es tal la envergadura  
del problema que en la agenda para el desarrollo sostenible de la Organización de las  
Naciones Unidas (ONU) se fija el acceso a aguas corrientes libres de contaminantes como  
uno de los objetivos principales. Los contaminantes presentes en el agua, se suelen dividir  
entre inorgánicos y orgánicos atendiendo a su naturaleza química.

25 Las tecnologías de reciclaje de agua existentes (precipitación, coagulación/floculación,  
membranas, procesos biológicos, procesos avanzados de oxidación y la adsorción en  
carbones activos, zeolitas, resinas poliméricas, bio-adsorbentes y arcillas) no son eficientes  
para ambos tipos de contaminantes, y además no son capaces de eliminarlos en una sola  
30 etapa cuando ambos se encuentran presentes.

Las redes híbridas metal-orgánicas multivariantes (en inglés Multivariate Metal-Organic  
Frameworks o MTV-MOF) son una subclase de redes metal-orgánicas porosas cristalinas,  
constituidas por más de un precursor (ligando y/o iones metálicos) de distinta naturaleza.  
35 Las investigaciones sobre MTV-MOFs, debido a su dificultad, están aún en un estado  
precoz y hay pocos grupos que han conseguido obtener familias de los mismos [*Angew.*

*Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 133–135; *Science* **2010**, 327, 846–850; *Science* **2013**, 341, 882–885; *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 17731–17734; *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 5881–5883; *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 2641–2650; *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 3177–3180; *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 13456–13459; *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 13822–13825; *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 8352–8355]. Muy recientemente se ha abordado, por separado, la cuestión de la adsorción de contaminantes inorgánicos [*Coord. Chem. Rev.*, **2018**, 358, 92–107] y orgánicos [*J. Hazard. Mater.* **2015**, 283, 329–339 y *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 22484–22506] en MOFs. Incluso los presentes inventores han publicado un artículo de revisión donde se hace una revisión crítica del estado de la técnica en la adsorción de contaminantes inorgánicos y orgánicos presentes en el agua en MOFs [*J. Mater. Chem. A* **2018**, 6, 4912–4947]. Así, por ejemplo, se conoce un estudio donde se adsorben contaminantes inorgánicos y orgánicos aniónicos en un MOF catiónico [*Nat. Commun.* **2017**, 1354]. Este estudio se centra principalmente en entender la adsorción de los contaminantes orgánicos. La adsorción de  $\text{ReO}_4^-$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (contaminantes inorgánicos) se realiza para comprobar que la naturaleza catiónica del MOF favorece la adsorción de especies aniónicas. Si bien la cinética de adsorción en este material es buena, su reusabilidad es bastante pobre. Además, la utilización de MOFs con carga formal en la red automáticamente imposibilita la adsorción de contaminantes con la misma carga, con lo cual limita el rango de aplicabilidad de estos materiales. Todos los demás casos de MOFs para adsorber contaminantes se centran en estudiar la adsorción de un solo tipo o de una sola clase de contaminantes, bien inorgánicos u orgánicos. Ninguno de estos documentos describe la eliminación de contaminantes inorgánicos y orgánicos de manera simultánea en una sola etapa.

25

Los presentes inventores han encontrado que utilizando redes híbridas metal-orgánicas multivariantes (MTV-MOF), tal como se describe en el presente documento, es posible obtener una adsorción simultánea de contaminantes inorgánicos y orgánicos. En particular, han desarrollado MTV-MOF con ligandos oxamidato diferentes derivados de aminoácidos en particular para su uso para eliminar contaminantes de los ecosistemas acuáticos. Hasta la fecha los MTV-MOFs sólo se han aplicado en la adsorción de gases ( $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$ ) y catálisis.

Con respecto a los MOFs construidos con un único derivado de aminoácidos naturales funcionalizados con ligandos oxamidato, se han descrito dos MOFs construidos con ligandos oxamidato derivados de la L-metionina para la eliminación de disoluciones

acuosas de sales de mercurio ( $\text{Hg}^{2+}$  y  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) [*Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 11167–11172; *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5, 20120–20125]. Además, también se ha descrito un MOF formado con ligandos oxamidato derivados de la L-serina el cual adsorbe de manera eficiente medicamentos de disoluciones de acetonitrilo [*Mater. Horiz.* **2018**, DOI: 10.1039/C8MH00302E]. Estos MOFs dan solución a la adsorción de determinados contaminantes (inorgánicos u orgánicos) para los cuales los métodos actuales de tratamiento de aguas no se muestran eficientes.

No obstante, los materiales descritos no permiten la adsorción de contaminantes inorgánicos y orgánicos de manera simultánea en un sola etapa de disoluciones acuosas. Esto es debido a que su bondad como adsorbentes de contaminantes inorgánicos u orgánicos se basa en la presencia de un solo tipo de grupos funcionales en sus poros, los cuales solo son capaces de establecer interacciones supramoleculares específicas con un solo tipo de contaminantes.

Por consiguiente, los MTV-MOF descritos en la presente invención y debido a su principal característica técnica que es que están constituidas por dos ligandos oxamidato diferentes derivados de al menos dos aminoácidos diferentes, lo que permite la presencia de dos o más tipos de grupos funcionales diferentes en sus poros, muestran, por primera vez, la adsorción de contaminantes inorgánicos y orgánicos de manera simultánea en una sola etapa. Esto es un considerable avance con respecto al estado de la técnica y conllevaría una considerable reducción en los costes económicos y de tiempo de los protocolos de tratamiento, en particular de aguas contaminadas. Además, estos materiales son materiales benignos con el medio ambiente, son relativamente baratos y su producción sería fácilmente escalable a kilogramos, lo cual no es muy habitual en los MTV-MOF. Por último, son fácilmente regenerables, manteniendo su eficiencia de adsorción de contaminantes inorgánicos y orgánicos después de varios ciclos de adsorción y desorción de los contaminantes.

### **Breve descripción de los dibujos**

La figura 1 muestra un esquema general de la estructura de MTV-MOF, en la que se observa la distribución homogénea y alternada de los dos ligandos oxamidato derivados de dos aminoácidos diferentes. Las unidades básicas ligando oxamidato-metal están ampliadas para su mejor visualización.

La figura 2 muestra esquemáticamente la estructura del MTV-MOF tras la adsorción de los contaminantes inorgánicos y orgánicos.

### **Descripción resumida de la invención**

5

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a una red híbrida metal-orgánica multivariante constituida por dos metales diferentes (M1 y M2) con al menos dos ligandos oxamidato diferentes derivados de al menos dos aminoácidos.

10 En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a la utilización de una red híbrida metal-orgánica multivariante según el primer aspecto de la invención como adsorbente simultáneo o dual de contaminantes inorgánicos y orgánicos.

15 En un tercer aspecto, la presente invención también se refiere a un procedimiento para la eliminación simultánea o dual de contaminantes inorgánicos y orgánicos en disoluciones acuosas que comprende poner en contacto la red híbrida metal-orgánica multivariante según el primer aspecto de la invención con una disolución acuosa que contiene contaminantes inorgánicos y orgánicos.

20 En un cuarto aspecto, la presente invención adicionalmente se refiere a un procedimiento para la obtención de una red híbrida metal-orgánica multivariante según el primer aspecto de la invención.

### **Descripción detallada de la invención**

25

La presente invención se refiere en un primer aspecto a una red híbrida metal-orgánica multivariante constituida por dos metales diferentes (M1 y M2) con al menos dos ligandos oxamidato diferentes derivados de al menos dos aminoácidos.

30 En una realización preferida, dichos aminoácidos se encuentran de forma alterna en los canales de la red (MTV-MOF). Con “de forma alterna” se pretende indicar que los aminoácidos están organizados de forma homogénea a lo largo del poro y no se observa que cada uno de los aminoácidos constituyentes del MTV-MOF ocupe un poro determinado.

35

En otra realización preferida, dichos aminoácidos se encuentran dentro del poro del MTV-MOF apuntando hacia el centro de los canales.

5 En otra realización preferida, el primer metal es cobre y el segundo metal se selecciona entre calcio, estroncio y bario, más preferiblemente calcio.

En otra realización preferida, dichos dos aminoácidos son aminoácidos naturales, preferiblemente, seleccionados del grupo que consiste en L-metionina, L-serina, L-treonina, L-histidina y L-metilcisteína.

10

Los MTV-MOF utilizados en la presente invención han demostrado tener las siguientes propiedades ventajosas:

– Son lo suficientemente robustos para aguantar en disoluciones acuosas sin descomponerse durante meses. Además, permiten albergar en el interior de sus poros  
15 residuos de dos aminoácidos diferentes con una distribución homogénea. De este modo, son capaces de adsorber contaminantes inorgánicos y orgánicos en una sola etapa y reducir su concentración a límites permisibles por la OMS evitando tediosos protocolos de descontaminación aplicados en secuencia.

– Son lo suficientemente cristalinos y resistentes para permitir la determinación por rayos-  
20 X de la estructura de estos MTV-MOF y de los contaminantes adsorbidos, y así poder caracterizar sin ambigüedades las interacciones que se establecen entre ambos y que son las responsables de su eficiencia descontaminante.

- Permiten ser recuperados y reutilizados repetidamente, manteniendo sustancialmente su actividad y eficiencia de descontaminación.

25

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a la utilización de una red híbrida metal-orgánica multivariante, según cualquier realización del primer aspecto de la invención, como adsorbente simultáneo o dual de contaminantes inorgánicos y orgánicos.

30 En una realización preferida, dichos contaminantes inorgánicos y orgánicos se encuentran en ecosistemas acuáticos.

En otra realización preferida, dichos contaminantes inorgánicos son al menos uno de sales de iones metálicos pesados, oxoaniones/cationes de metales y no metales y aniones  
35 inorgánicos sin oxígeno. Más preferiblemente, dichos contaminantes inorgánicos son al menos uno de sales de mercurio, sales de plomo, sales de cadmio, oxoaniones/cationes

de arsénico, oxoaniones/cationes de fósforo, oxoaniones/cationes de selenio, oxoaniones/cationes de cromo, anión perclorato, anión sulfato, anión nitrato y anión fluoruro.

- 5 En otra realización preferida, dichos contaminantes orgánicos son al menos uno de fármacos, productos de higiene personal, aditivos alimentarios, edulcorantes artificiales productos agrícolas, productos industriales, colorantes orgánicos. Más preferiblemente, dichos contaminantes orgánicos son al menos uno de antibióticos, antiinflamatorios, productos de maquillaje, herbicidas, pesticidas, fertilizantes, edulcorantes, compuestos de
- 10 organoarsénico, compuestos aromáticos y alifáticos seleccionados entre bisfenol A, ftalatos, naftol e hidrocarburos, colorantes orgánicos seleccionados entre azul de metileno, verde brillante, pironina Y, auramina O, rodamina R6G, sudan I y naranja de metilo.

En un tercer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la

15 eliminación simultánea de contaminantes inorgánicos y orgánicos en disoluciones acuosas que comprende poner en contacto la red híbrida metal-orgánica multivariante, según cualquiera de las realizaciones del primer aspecto de la invención, con una disolución acuosa que contiene contaminantes inorgánicos y orgánicos.

- 20 En una realización preferida, dicho contacto de la red híbrida metal-orgánica multivariante con una disolución acuosa se puede llevar a cabo con la red híbrida metal-orgánica multivariante en forma de polvos microcristalinos o en forma de pélets, los cuales se obtienen siguiendo un proceso anteriormente descrito [*Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 11167–11172].

25

En otra realización preferida, dicho procedimiento se lleva a cabo a una temperatura entre 10 y 30°C, preferiblemente entre 20 y 25°C.

- En aún otra realización preferida, dicho procedimiento se lleva a cabo entre 5 min y 24
- 30 horas, preferiblemente entre 5 minutos y 60 minutos.

En aún otra realización preferida, dichos contaminantes inorgánicos son al menos uno de sales de iones metálicos pesados, oxoaniones/cationes de metales y no metales y aniones inorgánicos sin oxígeno. Más preferiblemente, dichos contaminantes inorgánicos son al

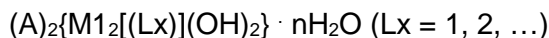
35 menos uno de sales de mercurio, sales de plomo, sales de cadmio, oxoaniones/cationes de arsénico, oxoaniones/cationes de fósforo, oxoaniones/cationes de selenio,

oxoaniones/cationes de cromo, anión perclorato, anión sulfato, anión nitrato y anión fluoruro.

En aún otra realización preferida, dichos contaminantes orgánicos son al menos uno de  
 5 fármacos, productos de higiene personal, aditivos alimentarios, edulcorantes artificiales  
 productos agrícolas, productos industriales, colorantes orgánicos. Más preferiblemente,  
 dichos contaminantes orgánicos son al menos uno de antibióticos, antiinflamatorios,  
 productos de maquillaje, herbicidas, pesticidas, fertilizantes, edulcorantes, compuestos de  
 10 organoarsénico, compuestos aromáticos y alifáticos seleccionados entre bisfenol A,  
 ftalatos, naftol e hidrocarburos, colorantes orgánicos seleccionados entre azul de metileno,  
 verde brillante, pironina Y, auramina O, rodamina R6G, sudan I y naranja de metilo.

En un cuarto aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención  
 de una red híbrida metal-orgánica multivariante, según cualquiera de las realizaciones del  
 15 primer aspecto de la invención, que comprende las etapas de:

(i) obtener al menos dos complejos dinucleares con ligandos oxamidato derivados de al  
 menos dos aminoácidos diferentes como subunidades precursoras de fórmula:



en la que

20 A = (alquil)<sub>4</sub>N, en el que alquil se selecciona entre metil, etil y butil

M1 = metal 1

Lx = (S,S)-aminoácido con ligando oxamidato

n = 4 ó 5

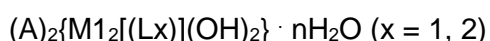
25 (ii) añadir lentamente una disolución de una sal del metal 2 (M2), en la que M2 es diferente  
 de M1, en cantidades estequiométricas a mezclas equimolares de dos subunidades  
 precursoras obtenidas en la etapa (i);

(iii) agitar a temperatura ambiente durante al menos 24 horas;

30 (iv) separar la red híbrida metal-orgánica multivariante obtenida en la etapa (iii) tras  
 agitación.

En el caso en que M1 es Cu, el procedimiento para la obtención de una red híbrida metal-  
 orgánica multivariante comprende las etapas de:

35 (i) obtener al menos dos complejos dinucleares con ligandos oxamidato derivados de al  
 menos dos aminoácidos diferentes como subunidades precursoras de fórmula:





en la que

A = (alquil)<sub>4</sub>N, en el que alquil se selecciona entre metil, etil y butil

M1 = Cu

L = (S,S)-aminoácido con ligando oxamidato

5 n = 4 ó 5

(ii) añadir lentamente una disolución de una sal de Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> o Ba<sup>2+</sup> (M2) en cantidades estequiométricas a mezclas equimolares de dos subunidades precursoras obtenidas en la etapa (i);

10 (iii) agitar a temperatura ambiente durante al menos 24 horas;

(iv) separar la red híbrida metal-orgánica multivariante, con fórmula  $\{M_2M_1_6(L_1)_{1.5}(L_2)_{1.5}(OH)_2(H_2O)\} \cdot mH_2O$ , obtenida en la etapa (iii) tras agitación.

Preferiblemente, la sal de M2 cuando M2 es Ca<sup>2+</sup> es CaCl<sub>2</sub>.

15

Preferiblemente, la sal de M2 cuando M2 es Sr<sup>2+</sup> es Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Preferiblemente, la sal de M2 cuando M2 es Ba<sup>2+</sup> es BaCl<sub>2</sub>.

20 En una realización preferida, los aminoácidos de L1 y L2 se seleccionan entre L-metionina, L-serina, L-treonina, L-histidina y L-metilcisteína.

La etapa (i) es conocida y se puede consultar en *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 7864–7867; *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 8098–8101; *Mater. Horiz.* **2018**

25

A continuación, se proporcionará una serie de ejemplos que pretenden ilustrar la invención y, en ningún modo, limitan el alcance de la misma, el cual queda establecido por las reivindicaciones adjuntas.

### 30 EJEMPLOS

**Ejemplo 1: Procedimiento de síntesis del MTV-MOF con los aminoácidos L-metionina y L-serina.**  $[Ca_2\{Cu_6[(S,S)\text{-methox}]_3(OH)_2(H_2O)\}\{Cu_6[(S,S)\text{-serimox}]_3(OH)_2(H_2O)\}]] \cdot 15H_2O$  (1) fue preparado en forma de polvo tras adicionar gota a gota bajo agitación a una disolución acuosa equimolar (100 ml H<sub>2</sub>O, 6 mmol de cada precursor) de (Me<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>[(S,S)-methox](OH)<sub>2</sub>] · 4H<sub>2</sub>O (*J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 7864–7867) y

35

(Me<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>{Cu<sub>2</sub>[(S,S)-serimox](OH)<sub>2</sub>} · 5H<sub>2</sub>O (*Mater. Horiz.* **2018**, DOI: 10.1039/C8MH00302E), otra disolución acuosa de CaCl<sub>2</sub> (0,44 g, 4 mmol). Después de 24 h de agitación a temperatura ambiente, la muestra se separó por filtración. Prismas azules adecuados para difracción de rayos-X de monocristal se obtienen mediante lenta difusión en tubos en H de disoluciones acuosas de (Me<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>{Cu<sub>2</sub>[(S,S)-methox](OH)<sub>2</sub>} · 4H<sub>2</sub>O (0,13 g, 0,18 mmol) y (Me<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>{Cu<sub>2</sub>[(S,S)-serimox](OH)<sub>2</sub>} · 5H<sub>2</sub>O (0,12 g, 0,18 mmol) por un lado y de CaCl<sub>2</sub> (0,01 g, 0,06 mmol) por otro. Anal.: calc (%) para C<sub>60</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>12</sub>H<sub>110</sub>S<sub>6</sub>N<sub>12</sub>O<sub>63</sub> (3042,7): C, 23,69; H, 3,64; N, 5,52. Encontrado: C, 23,68; H, 3,63; N, 5,55. IR (KBr):  $\nu = 1612 \text{ cm}^{-1}$  (C=O).

10

**Ejemplo 2: Procedimiento de 1 para la adsorción del contaminante inorgánico HgCl<sub>2</sub> y el colorante orgánico verde brillante.** 50 mg de polvo policristalino/pélets de **1** fueron sumergidos en una disolución acuosa/agua mineral (10 ml) 10 ppm de HgCl<sub>2</sub> y 10 ppm de verde brillante durante una semana bajo agitación a temperatura ambiente. Para seguir el proceso de adsorción se fueron tomando alícuotas de 200  $\mu\text{l}$  a diferentes intervalos de tiempo (0, 1, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 720, 1440, 10080 min). La concentración del Hg<sup>2+</sup> se estimó mediante análisis de ICP-MS, mientras que la del colorante orgánico mediante espectroscopia UV-vis. Composición/residuo seco agua mineral: 140 mg L<sup>-1</sup>; HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>: 140 mg L<sup>-1</sup>; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: 15 mg L<sup>-1</sup>; Cl<sup>-</sup>: 4,8 mg L<sup>-1</sup>; Ca<sup>2+</sup>: 46 mg L<sup>-1</sup>; Mg<sup>2+</sup>: 5,6 mg L<sup>-1</sup>; Na<sup>+</sup>: 2,3 mg L<sup>-1</sup>; SiO<sub>2</sub>: 3,7 mg L<sup>-1</sup>. Mediante suspensión en una disolución de metanol y otra de sulfuro de dimetilo durante 24 h se pudo regenerar el compuesto **1** y volverse a utilizar sin observar una disminución en su eficiencia de descontaminación.

15

20

**Ejemplo 3: Procedimiento de 1 para la adsorción del contaminante inorgánico HgCl<sub>2</sub> y el colorante orgánico azul de metileno.** 50 mg de polvo policristalino/pélets de **1** fueron sumergidos en una disolución acuosa/agua mineral (10 ml) 10 ppm de HgCl<sub>2</sub> y 10 ppm de azul de metileno durante una semana bajo agitación a temperatura ambiente. Para seguir el proceso de adsorción se fueron tomando alícuotas de 200  $\mu\text{L}$  a diferentes intervalos de tiempo (0, 1, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 720, 1440, 10080 min). La concentración del Hg<sup>2+</sup> se estimó mediante análisis de ICP-MS, mientras que la del colorante orgánico mediante espectroscopia UV-vis. Composición/residuo seco agua mineral: 140 mg L<sup>-1</sup>; HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>: 140 mg L<sup>-1</sup>; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: 15 mg L<sup>-1</sup>; Cl<sup>-</sup>: 4,8 mg L<sup>-1</sup>; Ca<sup>2+</sup>: 46 mg L<sup>-1</sup>; Mg<sup>2+</sup>: 5,6 mg L<sup>-1</sup>; Na<sup>+</sup>: 2,3 mg L<sup>-1</sup>; SiO<sub>2</sub>: 3,7 mg L<sup>-1</sup>. Mediante suspensión en una disolución de metanol y otra de sulfuro de dimetilo durante 24 h se pudo regenerar el compuesto **1** y volverse a utilizar sin observar una disminución en su eficiencia de descontaminación.

25

30

35

**Ejemplo 4: Procedimiento de 1 para la adsorción del contaminante inorgánico  $\text{HgCl}_2$  y el colorante orgánico naranja de acridina.** 50 mg de polvo policristalino/pélets de **1** fueron sumergidos en una disolución acuosa/agua mineral (10 ml) 10 ppm de  $\text{HgCl}_2$  y 10 ppm de naranja de acridina durante una semana bajo agitación a temperatura ambiente.

5 Para seguir el proceso de adsorción se fueron tomando alícuotas de 200  $\mu\text{L}$  a diferentes intervalos de tiempo (0, 1, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 720, 1440, 10080 min). La concentración del  $\text{Hg}^{2+}$  se estimó mediante análisis de ICP-MS, mientras que la del colorante orgánico mediante espectroscopia UV-vis. Composición/residuo seco agua mineral: 140 mg  $\text{L}^{-1}$ ;  $\text{HCO}_3^-$ : 140 mg  $\text{L}^{-1}$ ;  $\text{SO}_4^{2-}$ : 15 mg  $\text{L}^{-1}$ ;  $\text{Cl}^-$ : 4,8 mg  $\text{L}^{-1}$ ;  $\text{Ca}^{2+}$ : 46 mg  $\text{L}^{-1}$ ;  $\text{Mg}^{2+}$ : 5,6 mg  $\text{L}^{-1}$ ;  $\text{Na}^+$ : 2,3 mg  $\text{L}^{-1}$ ;  $\text{SiO}_2$ : 3,7 mg  $\text{L}^{-1}$ . Mediante suspensión en una disolución de metanol y otra de sulfuro de dimetilo durante 24 h se pudo regenerar el compuesto **1** y volverse a utilizar sin observar una disminución en su eficiencia de descontaminación.

15 **Ejemplo 5: Procedimiento de 1 para la adsorción del contaminante inorgánico  $\text{HgCl}_2$  y el colorante orgánico pironina Y.** 50 mg de polvo policristalino/pélets de **1** fueron sumergidos en una disolución acuosa/agua mineral (10 ml) 10 ppm de  $\text{HgCl}_2$  y 10 ppm de pironina Y durante una semana bajo agitación a temperatura ambiente. Para seguir el proceso de adsorción se fueron tomando alícuotas de 200  $\mu\text{L}$  a diferentes intervalos de tiempo (0, 1, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 720, 1440, 10080 min). La concentración del  $\text{Hg}^{2+}$  se estimó mediante análisis de ICP-MS, mientras que la del colorante orgánico mediante espectroscopia UV-vis. Composición/residuo seco agua mineral: 140 mg  $\text{L}^{-1}$ ;  $\text{HCO}_3^-$ : 140 mg  $\text{L}^{-1}$ ;  $\text{SO}_4^{2-}$ : 15 mg  $\text{L}^{-1}$ ;  $\text{Cl}^-$ : 4,8 mg  $\text{L}^{-1}$ ;  $\text{Ca}^{2+}$ : 46 mg  $\text{L}^{-1}$ ;  $\text{Mg}^{2+}$ : 5,6 mg  $\text{L}^{-1}$ ;  $\text{Na}^+$ : 2,3 mg  $\text{L}^{-1}$ ;  $\text{SiO}_2$ : 3,7 mg  $\text{L}^{-1}$ . Mediante suspensión en una disolución de metanol y otra de sulfuro de dimetilo durante 24 h se pudo regenerar el compuesto **1** y volverse a utilizar sin observar una disminución en su eficiencia de descontaminación.

**Ejemplo 6: Procedimiento de 1 para la adsorción del contaminante inorgánico  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  y el colorante orgánico verde brillante.** 50 mg de polvo policristalino/pélets de **1** fueron sumergidos en una disolución acuosa/agua mineral (10 ml) 10 ppm de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  y 10 ppm de verde brillante durante una semana bajo agitación a temperatura ambiente. Para seguir el proceso de adsorción se fueron tomando alícuotas de 200  $\mu\text{L}$  a diferentes intervalos de tiempo (0, 1, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 720, 1440, 10080 min). La concentración del  $\text{Pb}^{2+}$  se estimó mediante análisis de ICP-MS, mientras que la del colorante orgánico mediante espectroscopia UV-vis. Composición/residuo seco agua mineral: 140 mg  $\text{L}^{-1}$ ;  $\text{HCO}_3^-$ : 140 mg  $\text{L}^{-1}$ ;  $\text{SO}_4^{2-}$ : 15 mg  $\text{L}^{-1}$ ;  $\text{Cl}^-$ : 4,8 mg  $\text{L}^{-1}$ ;  $\text{Ca}^{2+}$ : 46 mg

L<sup>-1</sup>; Mg<sup>2+</sup>: 5,6 mg L<sup>-1</sup>; Na<sup>+</sup>: 2,3 mg L<sup>-1</sup>; SiO<sub>2</sub>: 3,7 mg L<sup>-1</sup>. Mediante suspensión en una disolución de metanol y otra de sulfuro de dimetilo durante 24 h se pudo regenerar el compuesto **1** y volverse a utilizar sin observar una disminución en su eficiencia de descontaminación.

5

**Ejemplo 7: Procedimiento de 1 para la adsorción del contaminante inorgánico Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y el colorante orgánico azul de metileno.** 50 mg de polvo policristalino/pélets de **1** fueron sumergidos en una disolución acuosa/agua mineral (10 ml) 10 ppm de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y 10 ppm de azul de metileno durante una semana bajo agitación a temperatura ambiente.

10 Para seguir el proceso de adsorción se fueron tomando alícuotas de 200 µL a diferentes intervalos de tiempo (0, 1, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 720, 1440, 10080 min). La concentración del Pb<sup>2+</sup> se estimó mediante análisis de ICP-MS, mientras que la del colorante orgánico mediante espectroscopia UV-vis. Composición/residuo seco agua mineral: 140 mg L<sup>-1</sup>; HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>: 140 mg L<sup>-1</sup>; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: 15 mg L<sup>-1</sup>; Cl<sup>-</sup>: 4,8 mg L<sup>-1</sup>; Ca<sup>2+</sup>: 46 mg L<sup>-1</sup>; Mg<sup>2+</sup>: 5,6 mg L<sup>-1</sup>; Na<sup>+</sup>: 2,3 mg L<sup>-1</sup>; SiO<sub>2</sub>: 3,7 mg L<sup>-1</sup>. Mediante suspensión en una disolución de metanol y otra de sulfuro de dimetilo durante 24 h se pudo regenerar el compuesto **1** y volverse a utilizar sin observar una disminución en su eficiencia de descontaminación.

20 **Ejemplo 8: Procedimiento de 1 para la adsorción del contaminante inorgánico Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y el colorante orgánico naranja de acridina.** 50 mg de polvo policristalino/pélets de **1** fueron sumergidos en una disolución acuosa/agua mineral (10 ml) 10 ppm de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y 10 ppm de naranja de acridina durante una semana bajo agitación a temperatura ambiente. Para seguir el proceso de adsorción se fueron tomando alícuotas de 200 µL a diferentes intervalos de tiempo (0, 1, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 720, 1440, 10080 min). La concentración del Pb<sup>2+</sup> se estimó mediante análisis de ICP-MS, mientras que la del colorante orgánico mediante espectroscopia UV-vis. Composición/residuo seco agua mineral: 140 mg L<sup>-1</sup>; HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>: 140 mg L<sup>-1</sup>; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: 15 mg L<sup>-1</sup>; Cl<sup>-</sup>: 4,8 mg L<sup>-1</sup>; Ca<sup>2+</sup>: 46 mg L<sup>-1</sup>; Mg<sup>2+</sup>: 5,6 mg L<sup>-1</sup>; Na<sup>+</sup>: 2,3 mg L<sup>-1</sup>; SiO<sub>2</sub>: 3,7 mg L<sup>-1</sup>. Mediante suspensión en una disolución de metanol y otra de sulfuro de dimetilo durante 24 h se pudo regenerar el compuesto **1** y volverse a utilizar sin observar una disminución en su eficiencia de descontaminación.

35 **Ejemplo 9: Procedimiento de 1 para la adsorción del contaminante inorgánico Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y el colorante orgánico pironina Y.** 50 mg de polvo policristalino/pélets de **1** fueron sumergidos en una disolución acuosa/agua mineral (10 ml) 10 ppm de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y

10 ppm de pironina Y durante una semana bajo agitación a temperatura ambiente. Para seguir el proceso de adsorción se fueron tomando alícuotas de 200  $\mu\text{L}$  a diferentes intervalos de tiempo (0, 1, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 720, 1440, 10080 min). La concentración del  $\text{Pb}^{2+}$  se estimó mediante análisis de ICP-MS, mientras que la del colorante orgánico mediante espectroscopia UV-vis. Composición/residuo seco agua mineral: 140 mg  $\text{L}^{-1}$ ;  $\text{HCO}_3^-$ : 140 mg  $\text{L}^{-1}$ ;  $\text{SO}_4^{2-}$ : 15 mg  $\text{L}^{-1}$ ;  $\text{Cl}^-$ : 4,8 mg  $\text{L}^{-1}$ ;  $\text{Ca}^{2+}$ : 46 mg  $\text{L}^{-1}$ ;  $\text{Mg}^{2+}$ : 5,6 mg  $\text{L}^{-1}$ ;  $\text{Na}^+$ : 2,3 mg  $\text{L}^{-1}$ ;  $\text{SiO}_2$ : 3,7 mg  $\text{L}^{-1}$ . Mediante suspensión en una disolución de metanol y otra de sulfuro de dimetilo durante 24 h se pudo regenerar el compuesto **1** y volverse a utilizar sin observar una disminución en su eficiencia de descontaminación.

**Ejemplo 10: Procedimiento de **1** para la adsorción de los contaminante inorgánicos  $\text{HgCl}_2$   $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  y los colorantes orgánicos verde brillante, azul de metileno, naranja de acridina y pironina Y.** 50 mg de polvo policristalino/pélets de **1** fueron sumergidos en una disolución acuosa/agua mineral (10 ml) 10 ppm de cada uno de los siguientes contaminantes  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , verde brillante, azul de metileno, naranja de acridina y pironina Y durante una semana bajo agitación a temperatura ambiente. Para seguir el proceso de adsorción se fueron tomando alícuotas de 200  $\mu\text{L}$  a diferentes intervalos de tiempo (0, 1, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 720, 1440, 10080 min). La concentración del  $\text{Hg}^{2+}$  y de  $\text{Pb}^{2+}$  se estimó mediante análisis de ICP-MS, mientras que la de los colorantes orgánicos mediante espectroscopia UV-vis. Composición/residuo seco agua mineral: 140 mg  $\text{L}^{-1}$ ;  $\text{HCO}_3^-$ : 140 mg  $\text{L}^{-1}$ ;  $\text{SO}_4^{2-}$ : 15 mg  $\text{L}^{-1}$ ;  $\text{Cl}^-$ : 4,8 mg  $\text{L}^{-1}$ ;  $\text{Ca}^{2+}$ : 46 mg  $\text{L}^{-1}$ ;  $\text{Mg}^{2+}$ : 5,6 mg  $\text{L}^{-1}$ ;  $\text{Na}^+$ : 2,3 mg  $\text{L}^{-1}$ ;  $\text{SiO}_2$ : 3,7 mg  $\text{L}^{-1}$ . Mediante suspensión en una disolución de metanol y otra de sulfuro de dimetilo durante 24 h se pudo regenerar el compuesto **1** y volverse a utilizar sin observar una disminución en su eficiencia de descontaminación.

**Ejemplo 11: Procedimiento de síntesis de otros MTV-MOFs con otras combinaciones binarias de los aminoácidos L-metionina, L-serina, L-treonina, L-histidina y L-metilcisteína.** Siguiendo un procedimiento idéntico al descrito para la obtención de **1** (ejemplo 1), se han sintetizado materiales híbridos multivariantes con las combinaciones siguientes: metionina-treonina (**2**), metionina-metilcisteína (**3**), metilcisteína-serina (**4**), histidina-serina (**5**) y serina-treonina (**6**). Los MTV-MOF **2**, **3**, **4**, **5** y **6** se han mostrado eficientes para la adsorción de contaminantes inorgánicos y orgánicos en una sola etapa (ejemplos 2-10).

**Con los aminoácidos L-metionina y L-treonina.**  $[\text{Ca}_2\{\{\text{Cu}_6[(\text{S,S})\text{-methox}]_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{Cu}_6[(\text{S,S})\text{-threomox}]_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})\}\}] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$  (**2**) fue preparado en forma de polvo tras adicionar gota a gota bajo agitación a una disolución acuosa equimolar (100 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , 6 mmol de cada precursor) de  $(\text{Me}_4\text{N})_2\{\text{Cu}_2[(\text{S,S})\text{-methox}](\text{OH})_2\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (*J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 7864–7867) y  $(\text{Me}_4\text{N})_2\{\text{Cu}_2[(\text{S,S})\text{-threomox}](\text{OH})_2\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , otra disolución acuosa de  $\text{CaCl}_2$  (0,44 g, 4 mmol). Después de 24 h de agitación a temperatura ambiente, la muestra se separó por filtración. Prismas azules adecuados para difracción de rayos-X de monocristal se obtienen mediante lenta difusión en tubos en H de disoluciones acuosas de  $(\text{Me}_4\text{N})_2\{\text{Cu}_2[(\text{S,S})\text{-methox}](\text{OH})_2\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0,13 g, 0,18 mmol) y  $(\text{Me}_4\text{N})_2\{\text{Cu}_2[(\text{S,S})\text{-threomox}](\text{OH})_2\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0,12 g, 0,18 mmol) por un lado y de  $\text{CaCl}_2$  (0,01 g, 0,06 mmol) por otro. Anal.: calc (%) para  $\text{C}_{66}\text{Ca}_2\text{Cu}_{12}\text{H}_{128}\text{S}_6\text{N}_{12}\text{O}_{72}$  (3276,9): C, 24,19; H, 3,94; N, 5,13. Encontrado: C, 24,28; H, 3,93; N, 5,15. IR (KBr):  $\nu = 1610 \text{ cm}^{-1}$  (C=O).

**Con los aminoácidos L-metionina y L-metilcisteína.**  $[\text{Ca}_2\{\{\text{Cu}_6[(\text{S,S})\text{-methox}]_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{Cu}_6[(\text{S,S})\text{-mecysmox}]_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})\}\}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$  (**3**) fue preparado en forma de polvo tras adicionar gota a gota bajo agitación a una disolución acuosa equimolar (100 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , 6 mmol de cada precursor) de  $(\text{Me}_4\text{N})_2\{\text{Cu}_2[(\text{S,S})\text{-methox}](\text{OH})_2\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (*J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 7864–7867) y  $(\text{Me}_4\text{N})_2\{\text{Cu}_2[(\text{S,S})\text{-mecysmox}](\text{OH})_2\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , otra disolución acuosa de  $\text{CaCl}_2$  (0,44 g, 4 mmol). Después de 24 h de agitación a temperatura ambiente, la muestra se separó por filtración. Prismas azules adecuados para difracción de rayos-X de monocristal se obtienen mediante lenta difusión en tubos en H de disoluciones acuosas de  $(\text{Me}_4\text{N})_2\{\text{Cu}_2[(\text{S,S})\text{-methox}](\text{OH})_2\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,13 g, 0,18 mmol) y  $(\text{Me}_4\text{N})_2\{\text{Cu}_2[(\text{S,S})\text{-mecysmox}](\text{OH})_2\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,13 g, 0,18 mmol) por un lado y de  $\text{CaCl}_2$  (0,01 g, 0,06 mmol) por otro. Anal.: calc (%) para  $\text{C}_{66}\text{Ca}_2\text{Cu}_{12}\text{H}_{132}\text{S}_{12}\text{N}_{12}\text{O}_{66}$  (3377,3): C, 23,47; H, 3,94; N, 4,98. Encontrado: C, 23,40; H, 3,90; N, 4,95. IR (KBr):  $\nu = 1614 \text{ cm}^{-1}$  (C=O).

**Con los aminoácidos L-metilcisteína y L-serina.**  $[\text{Ca}_2\{\{\text{Cu}_6[(\text{S,S})\text{-mecysmox}]_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{Cu}_6[(\text{S,S})\text{-serimox}]_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})\}\}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  (**4**) fue preparado en forma de polvo tras adicionar gota a gota bajo agitación a una disolución acuosa equimolar (100 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , 6 mmol de cada precursor) de  $(\text{Me}_4\text{N})_2\{\text{Cu}_2[(\text{S,S})\text{-mecysmox}](\text{OH})_2\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $(\text{Me}_4\text{N})_2\{\text{Cu}_2[(\text{S,S})\text{-serimox}](\text{OH})_2\} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (*Mater. Horiz.* **2018**, DOI: 10.1039/C8MH00302E), otra disolución acuosa de  $\text{CaCl}_2$  (0,44 g, 4 mmol). Después de 24 h de agitación a temperatura ambiente, la muestra se separó por filtración. Prismas azules adecuados para difracción de rayos-X de monocristal se obtienen mediante lenta difusión en tubos en H de disoluciones acuosas de  $(\text{Me}_4\text{N})_2\{\text{Cu}_2[(\text{S,S})\text{-mecysmox}](\text{OH})_2\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

(0,13 g, 0,18 mmol) y  $(\text{Me}_4\text{N})_2\{\text{Cu}_2[(\text{S,S})\text{-serimox}](\text{OH})_2\} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0,12 g, 0,18 mmol) por un lado y de  $\text{CaCl}_2$  (0,01 g, 0,06 mmol) por otro. Anal.: calc (%) para  $\text{C}_{54}\text{Ca}_2\text{Cu}_{12}\text{H}_{116}\text{S}_6\text{N}_{12}\text{O}_{76}$  (3184,6): C, 20,37; H, 3,67; N, 5,28. Encontrado: C, 20,40; H, 3,60; N, 5,27. IR (KBr):  $\nu = 1608 \text{ cm}^{-1}$  (C=O).

5

**Con los aminoácidos L-histidina y L-serina.**  $[\text{Ca}_2\{\{\text{Cu}_6[(\text{S,S})\text{-hismox}]_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{Cu}_6[(\text{S,S})\text{-serimox}]_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})\}\}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  (**5**) fue preparado en forma de polvo tras adicionar gota a gota bajo agitación a una disolución acuosa equimolar (100 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , 6 mmol de cada precursor) de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2\{\text{Cu}_2[(\text{S,S})\text{-hismox}](\text{OH})_2\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (*J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 8098–8101) y  $(\text{Me}_4\text{N})_2\{\text{Cu}_2[(\text{S,S})\text{-serimox}](\text{OH})_2\} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (*Mater. Horiz.* **2018**, DOI: 10.1039/C8MH00302E), otra disolución acuosa de  $\text{CaCl}_2$  (0,44 g, 4 mmol). Después de 24 h de agitación a temperatura ambiente, la muestra se separó por filtración. Prismas azules adecuados para difracción de rayos-X de monocristal se obtienen mediante lenta difusión en tubos en H de disoluciones acuosas de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2\{\text{Cu}_2[(\text{S,S})\text{-hismox}](\text{OH})_2\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0,19 g, 0,18 mmol) y  $(\text{Me}_4\text{N})_2\{\text{Cu}_2[(\text{S,S})\text{-serimox}](\text{OH})_2\} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0,12 g, 0,18 mmol) por un lado y de  $\text{CaCl}_2$  (0,01 g, 0,06 mmol) por otro. Anal.: calc (%) para  $\text{C}_{60}\text{Ca}_2\text{Cu}_{12}\text{H}_{104}\text{N}_{24}\text{O}_{66}$  (3060,3): C, 23,55; H, 3,43; N, 10,99. Encontrado: C, 23,49; H, 3,40; N, 11,03. IR (KBr):  $\nu = 1602 \text{ cm}^{-1}$  (C=O).

**Con los aminoácidos L-serina y L-treonina.**  $[\text{Ca}_2\{\{\text{Cu}_6[(\text{S,S})\text{-serimox}]_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{Cu}_6[(\text{S,S})\text{-threomox}]_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})\}\}] \cdot 26\text{H}_2\text{O}$  (**6**) fue preparado en forma de polvo tras adicionar gota a gota bajo agitación a una disolución acuosa equimolar (100 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , 6 mmol de cada precursor) de  $(\text{Me}_4\text{N})_2\{\text{Cu}_2[(\text{S,S})\text{-serimox}](\text{OH})_2\} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (*Mater. Horiz.* **2018**, DOI: 10.1039/C8MH00302E) y  $(\text{Me}_4\text{N})_2\{\text{Cu}_2[(\text{S,S})\text{-threomox}](\text{OH})_2\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , otra disolución acuosa de  $\text{CaCl}_2$  (0,44 g, 4 mmol). Después de 24 h de agitación a temperatura ambiente, la muestra se separó por filtración. Prismas azules adecuados para difracción de rayos-X de monocristal se obtienen mediante lenta difusión en tubos en H de disoluciones acuosas de  $(\text{Me}_4\text{N})_2\{\text{Cu}_2[(\text{S,S})\text{-serimox}](\text{OH})_2\} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0,12 g, 0,18 mmol) y  $(\text{Me}_4\text{N})_2\{\text{Cu}_2[(\text{S,S})\text{-threomox}](\text{OH})_2\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0,12 g, 0,18 mmol) por un lado y de  $\text{CaCl}_2$  (0,01 g, 0,06 mmol) por otro. Anal.: calc (%) para  $\text{C}_{54}\text{Ca}_2\text{Cu}_{12}\text{H}_{112}\text{N}_{12}\text{O}_{82}$  (3084,2): C, 21,03; H, 3,66; N, 5,45. Encontrado: C, 21,08; H, 3,63; N, 5,38. IR (KBr):  $\nu = 1614 \text{ cm}^{-1}$  (C=O).

35

## REIVINDICACIONES

1. Red híbrida metal-orgánica multivariante constituida por dos metales diferentes (M1 y M2) con al menos dos ligandos oxamidato diferentes derivados de al menos dos aminoácidos.
- 5
2. Red híbrida metal-orgánica multivariante, según la reivindicación 1, en la que el primer metal (M1) es cobre y el segundo metal (M2) se selecciona entre calcio, estroncio y bario.
- 10
3. Red híbrida metal-orgánica multivariante, según la reivindicación 1 ó 2, en la que dichos dos aminoácidos son aminoácidos naturales.
4. Red híbrida metal-orgánica multivariante, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que dichos aminoácidos se seleccionan del grupo que consiste en L-metionina, L-serina, L-treonina, L-histidina y L-metilcisteína.
- 15
5. Utilización de una red híbrida metal-orgánica multivariante, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, como adsorbente simultáneo de contaminantes inorgánicos y orgánicos.
- 20
6. Utilización de una red híbrida metal-orgánica multivariante, según la reivindicación 5, en la que dichos contaminantes inorgánicos y orgánicos se encuentran en ecosistemas acuáticos.
- 25
7. Utilización de una red híbrida metal-orgánica multivariante, según la reivindicación 5 ó 6, en la que dichos contaminantes inorgánicos son al menos uno de sales de iones metálicos pesados, oxoaniones/cationes de metales y no metales y aniones inorgánicos sin oxígeno.
- 30
8. Utilización de una red híbrida metal-orgánica multivariante, según la reivindicación 7, en la que dichos contaminantes inorgánicos son al menos uno de sales de mercurio, sales de plomo, sales de cadmio, oxoaniones/cationes de arsénico, oxoaniones/cationes de fósforo, oxoaniones/cationes de selenio, oxoaniones/cationes de cromo, anión perclorato, anión sulfato, anión nitrato y anión fluoruro.
- 35
9. Utilización de una red híbrida metal-orgánica multivariante, según cualquiera de las



reivindicaciones 5 a 8, en la que dichos contaminantes orgánicos son al menos uno de fármacos, productos de higiene personal, aditivos alimentarios, edulcorantes artificiales productos agrícolas, productos industriales, colorantes orgánicos.

5 10. Utilización de una red híbrida metal-orgánica multivariante, según la reivindicación 9, en la que dichos contaminantes orgánicos son al menos uno de antibióticos, antiinflamatorios, productos de maquillaje, herbicidas, pesticidas, fertilizantes, edulcorantes, compuestos de organoarsénico, compuestos aromáticos y alifáticos  
10 seleccionados entre bisfenol A, ftalatos, naftol e hidrocarburos, colorantes orgánicos seleccionados entre azul de metileno, verde brillante, pironina Y, auramina O, rodamina R6G, sudan I y naranja de metilo.

11. Procedimiento para la eliminación simultánea de contaminantes inorgánicos y orgánicos en disoluciones acuosas que comprende poner en contacto la red híbrida metal-  
15 orgánica multivariante, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, con una disolución acuosa que contiene contaminantes inorgánicos y orgánicos.

12.- Procedimiento de eliminación, según la reivindicación 11, en el que dicho contacto se puede llevar a cabo con la red híbrida metal-orgánica multivariante en forma de polvos  
20 microcristalinos o en forma de pélets.

13.- Procedimiento de eliminación, según la reivindicación 11 ó 12, en el que dicho procedimiento se lleva a cabo a una temperatura entre 10 y 30°C.

25 14.- Procedimiento de eliminación, según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en el que dicho procedimiento se lleva a cabo entre 5 min y 24 horas.

15.- Procedimiento de eliminación, según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, en el que dichos contaminantes inorgánicos son al menos uno de sales de iones metálicos  
30 pesados, oxoaniones/cationes de metales y no metales y aniones inorgánicos sin oxígeno.

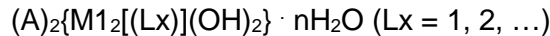
16. Procedimiento de eliminación, según la reivindicación 15, en el que dichos contaminantes inorgánicos son al menos uno de sales de mercurio, sales de plomo, sales de cadmio, oxoaniones/cationes de arsénico, oxoaniones/cationes de fósforo,  
35 oxoaniones/cationes de selenio y oxoaniones/cationes de cromo, anión perclorato, anión sulfato, anión nitrato y anión fluoruro.

17. Procedimiento de eliminación, según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 16, en el que dichos contaminantes orgánicos son al menos uno de fármacos, productos de higiene personal, aditivos alimentarios, edulcorantes artificiales productos agrícolas, productos  
5 industriales, colorantes orgánicos.

18. Procedimiento de eliminación, según la reivindicación 17, en el que dichos contaminantes orgánicos son al menos uno de antibióticos, antiinflamatorios, productos de maquillaje, herbicidas, pesticidas, fertilizantes, edulcorantes, compuestos de  
10 organoarsénico, compuestos aromáticos y alifáticos seleccionados entre bisfenol A, ftalatos, naftol e hidrocarburos, colorantes orgánicos seleccionados entre azul de metileno, verde brillante, pironina Y, auramina O, rodamina R6G, sudan I y naranja de metilo.

19. Procedimiento para la obtención de una red híbrida metal-orgánica multivariante, según  
15 la reivindicación 1, que comprende las etapas de:

(i) obtener al menos dos complejos dinucleares con ligandos oxamidato derivados de al menos dos aminoácidos diferentes como subunidades precursoras de fórmula:



en la que

20 A = (alquil)<sub>4</sub>N, en el que alquil se selecciona entre metil, etil y butil

M1 = metal 1

Lx = (S,S)-aminoácido con ligando oxamidato

n = 4 ó 5

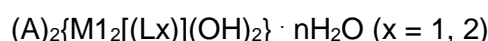
25 (ii) añadir lentamente una disolución de una sal del metal 2 (M2), en la que M2 es diferente de M1, en cantidades estequiométricas a mezclas equimolares de dos subunidades precursoras obtenidas en la etapa (i);

(iii) agitar a temperatura ambiente durante al menos 24 horas;

(iv) separar la red híbrida metal-orgánica multivariante obtenida en la etapa (iii) tras  
30 agitación.

20. Procedimiento para la obtención de una red híbrida metal-orgánica multivariante, según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, que comprende las etapas de:

(i) obtener al menos dos complejos dinucleares con ligandos oxamidato derivados de al  
35 menos dos aminoácidos diferentes como subunidades precursoras de fórmula:



en la que

A = (alquil)<sub>4</sub>N, en el que alquil se selecciona entre metil, etil y butil

M1 = Cu

L = (S,S)-aminoácido con ligando oxamidato

5 n = 4 ó 5

(ii) añadir lentamente una disolución de una sal de Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> o Ba<sup>2+</sup> (M2) en cantidades estequiométricas a mezclas equimolares de dos subunidades precursoras obtenidas en la etapa (i);

10 (iii) agitar a temperatura ambiente durante al menos 24 horas;

(iv) separar la red híbrida metal-orgánica multivariante, con fórmula {M<sub>2</sub>M<sub>16</sub>(L<sub>1</sub>)<sub>1.5</sub>(L<sub>2</sub>)<sub>1.5</sub>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)} · mH<sub>2</sub>O, obtenida en la etapa (iii) tras agitación.

21. Procedimiento, según la reivindicación 19 o 20, en el que la sal de M2 cuando M2 es  
15 Ca<sup>2+</sup> es CaCl<sub>2</sub>.

22. Procedimiento, según la reivindicación 19 o 20, en el que la sal de M2 cuando M2 es Sr<sup>2+</sup> es Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

20 23. Procedimiento, según la reivindicación 19 o 20, en el que la sal de M2 cuando M2 es Ba<sup>2+</sup> es BaCl<sub>2</sub>.

24. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 23, en el que los aminoácidos de L1 y L2 se seleccionan entre L-metionina, L-serina, L-treonina, L-histidina  
25 y L-metilcisteína.

30

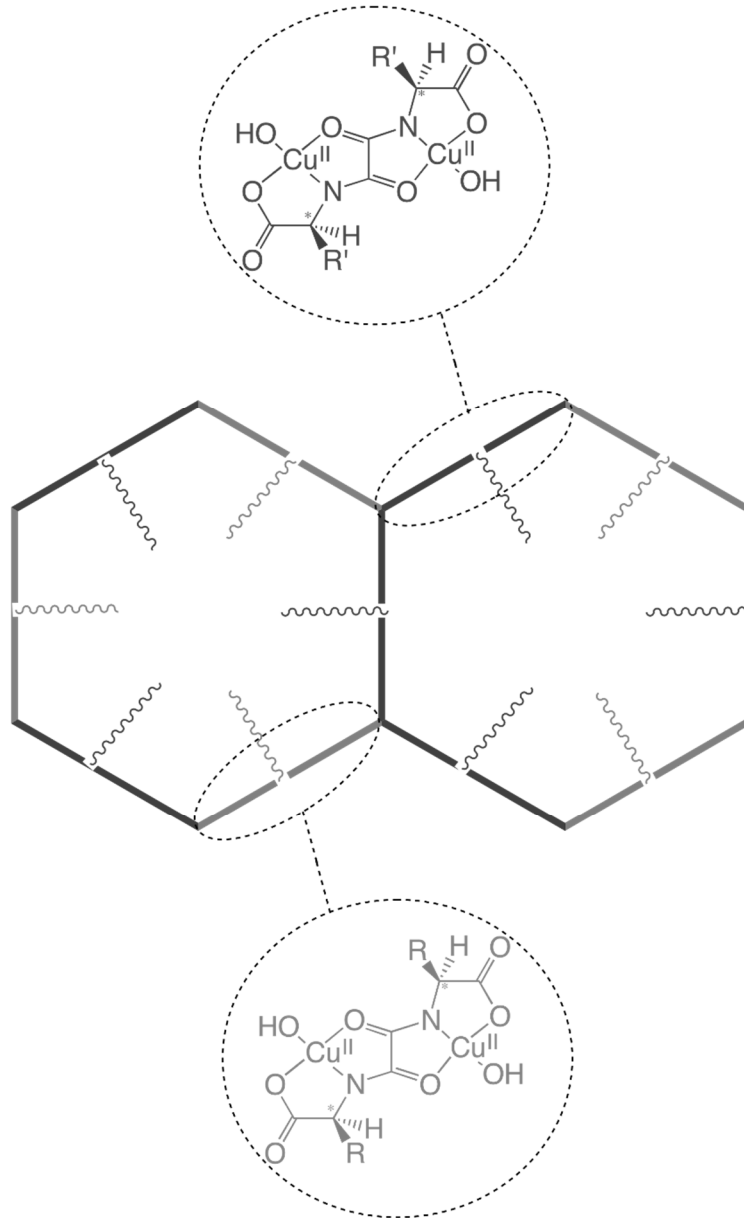


Figura 1

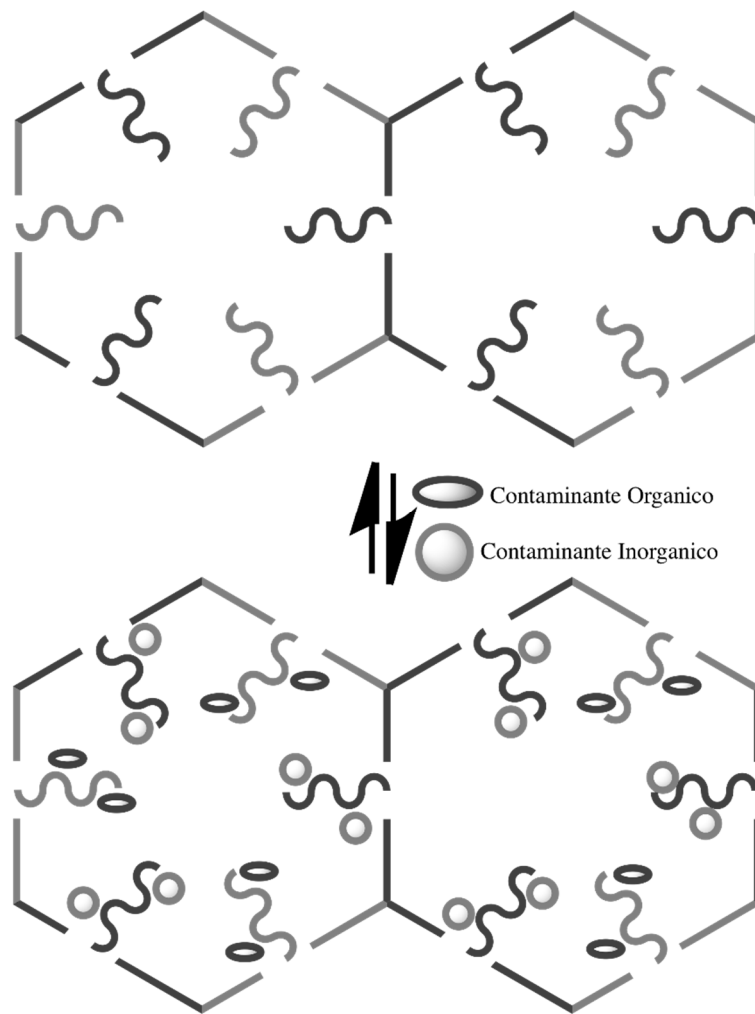


Figura 2