

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 844 934**

21 Número de solicitud: 202030047

51 Int. Cl.:

C07F 7/28 (2006.01)

C07F 15/02 (2006.01)

C07C 63/307 (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

22.01.2020

43 Fecha de publicación de la solicitud:

23.07.2021

Fecha de concesión:

19.04.2022

45 Fecha de publicación de la concesión:

26.04.2022

73 Titular/es:

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA (57.1%)
Avda. Blasco Ibáñez, 13
46010 València (Valencia) ES y
UNIVERSIDAD DE GRANADA (42.9%)

72 Inventor/es:

MARTÍ GASTALDO, Carlos;
CASTELLS GIL, Javier;
NEYVIS ALMORA, Barriós;
TATAY AGUILAR, Sergio;
MUÑOZ PADIAL, Natalia;
GIL SAN MILLÁN, Rodrigo y
RODRÍGUEZ NAVARRO, Jorge Andrés

74 Agente/Representante:

SALVÀ FERRER, Joan

54 Título: **Sólido MOF de titanio-hierro, procedimiento para su obtención y su uso para la degradación de compuestos**

57 Resumen:

Sólido MOF de titanio-hierro, procedimiento para su obtención y su uso para la degradación de compuestos. El sólido MOF de titanio (IV) y hierro (III), MUV-17 (TiFe₂), presenta fórmula general (1): [Ti^{IV}Fe^{III}₂(O)(L)₂(X)₃]S, donde X es cada una igual o diferente seleccionada entre: O²⁻, OH⁻, H₂O, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻, SCN⁻, OH⁻, CH₃COO⁻, C₅H₇O₂⁻, SO₄²⁻ y CO₃²⁻, L es un ligando tricarbónico y S es al menos una molécula de un disolvente polar seleccionado entre el grupo que consiste en *N,N*-dimetilformamida, *N,N*-diethylformamida, *N,N*-dimetilacetamida, *N*-metil-2-pirrolidona, metanol, etanol, isopropanol, *n*-propanol, agua y mezclas de los mismos. El sólido MOF de titanio (IV) y hierro (III) tiene actividad catalítica prolongada en el tiempo para degradar compuestos tóxicos. El procedimiento para su obtención comprende disolver los componentes en condiciones anaeróbicas. La invención también se refiere al uso del sólido MOF de titanio (IV) y hierro (III) como aditivo con propiedades detoxificadoras de compuestos tóxicos.

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 2 844 934 B2

DESCRIPCIÓN

Sólido MOF de titanio-hierro, procedimiento para su obtención y su uso para la degradación de compuestos

5

La presente invención se enmarca en el campo de los sólidos metal-orgánico estructurados, en inglés Metal-Organic Frameworks (MOFs).

10

En particular, la invención se refiere a un sólido MOF, que incluye en la red metal-orgánica titanio (IV) y hierro (III), con actividad catalítica para la degradación de compuestos tóxicos, así como a un procedimiento para su obtención. La invención también se refiere al uso del sólido MOF de la invención como aditivo con propiedades de detoxificación de compuestos tóxicos.

15

Antecedentes de la invención

20

Cada vez más, en la industria, en la guerra química o en la agricultura se emplean compuestos que tienen efectos tóxicos para el ser humano y es por ello que, desde hace décadas, se investigan métodos y/o productos que degraden estos compuestos con objeto de proteger al ser humano de dichos compuestos tóxicos.

25

Comúnmente, el proceso por el cual se eliminan sustancias tóxicas para el organismo se denomina detoxificación. La detoxificación se desarrolla de manera natural en el organismo, que se encarga de neutralizar y eliminar las toxinas. Los compuestos tóxicos liposolubles como drogas, insecticidas, herbicidas, medicamentos, compuestos de uso industrial, etc., se detoxifican principalmente en el hígado, aunque también puede tener lugar dicha detoxificación en el intestino, los riñones, la piel y los pulmones.

30

Entre los compuestos tóxicos están los compuestos organofosforados que habitualmente se emplean como insecticida y como agente químico o nervioso en guerras. En el caso de su uso como agente químico, el principal problema para el ser humano es su exposición sin una protección eficaz.

35

La alta toxicidad de los compuestos organofosforados y su uso como insecticida habitual genera problemas de contaminación cruzada de alimentos, así como problemas de toxicidad

en los humanos expuestos a estos compuestos o materiales en contacto con dichos compuestos, lo que hace imprescindible la necesidad de la completa eliminación de estos residuos o material no utilizado. Los agentes nerviosos basados en grupos fosfonato son inhibidores potenciales de la enzima acetilcolinesterasa (AChE) del sistema nervioso central, lo que provoca una estimulación continua de la fibra nerviosa y puede producir asfixia o incluso la muerte. Generalmente, estas moléculas se caracterizan por tener un centro estereogénico de P(V) constituido por un doble enlace P=O, un grupo alquilo (-R) y/o halógeno (-X) y dos grupos alcoxi (-OR). Estos compuestos, se degradan mediante la sustitución de uno de sus enlaces P-X o P-OR por un enlace P-OH que da lugar a la formación de los correspondientes fosfatos o ácidos alquilfosfónicos no tóxicos.

Actualmente, el producto más utilizado como filtro o protección contra compuestos organofosforados está basado en carbón activo. Estos materiales son adsorbentes pero no degradan el compuesto, por lo que el material empleado como filtro o protección no puede regenerarse, se satura y debe desecharse tal como ocurre, por ejemplo, con las mascarillas de laboratorio que después de su uso quedan impregnadas de compuesto tóxico sin degradar, convirtiéndose en un residuo tóxico.

Se han investigado materiales para protección como, por ejemplo, el MOF $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L5-CF}_3)_6]$ con propiedades mejoradas con respecto al carbón activo. Sin embargo, este MOF tiene por objeto la captura de compuestos orgánicos tóxicos y no la de su degradación o conversión a compuestos no tóxicos.

Aunque se han descrito MOFs capaces de degradar compuestos organofosforados, estos requieren la presencia de un medio básico tamponado y, en algunos casos, también de la activación del MOF previo a su uso. Además, existen ciertas dificultades técnicas asociadas tales como la complejidad de fabricación de materiales que contengan dichos MOFs en, por ejemplo, filtros de protección, o la necesidad de regeneración del material ya que la actividad catalítica del MOF depende de la presencia de un co-catalizador en disolución. Estos requisitos comprometen tanto la eficacia de degradación del catalizador como su regeneración y capacidad de reutilización (o ciclabilidad), lo que se traduce en una pérdida de actividad y/o reducción de su vida útil, limitando en gran medida su uso como materiales de protección.

Como es sabido, los MOFs son una clase de sólidos porosos constituidos por átomos metálicos o asociaciones de átomos metálicos (clústeres) coordinados con ligandos orgánicos

que crean estructuras cristalinas abiertas con porosidad permanente. Dada la gran variedad de átomos metálicos y ligandos orgánicos existe un constante interés en la búsqueda de nuevas estructuras metal-orgánicas con propiedades diseñadas para usos específicos tales como catálisis, separación y almacenamiento de gases o tratamiento y depuración de aguas.

5

Los materiales MOFs más utilizados para la descomposición de agentes tóxicos empleados en guerras químicas están basados, en su gran mayoría, en Zr(IV) tal como NU-1000, MOF-808 y UiO-66 y otros MOFs con centros metálicos con posiciones vacantes como MIL-101 (Cr) o HKUST-1. En este sentido, *Coordination Chemistry Reviews 2017*, 346, 101–111.

10 *Metal–Organic Frameworks for the Removal of Toxic Industrial Chemicals and Chemical Warfare Agents. Chemical Society Reviews 2017*, 46 (11), 3357–3385 divulga la utilización MOFs de Zr (IV) para el tratamiento de agentes de guerra química y sus análogos.

A pesar de la existencia de MOFs capaces de activar moléculas organofosforadas para su posterior degradación, estos MOFs sólo son capaces de hidrolizar/degradar compuestos tóxicos en presencia de una solución tampón básica que es la responsable de regenerar el catalizador MOF de Zr (IV). Cuando la reacción se lleva a cabo en ausencia del medio básico, por ejemplo, en un medio acuoso, la actividad catalítica del MOF de Zr (IV) disminuye de forma drástica debido al envenenamiento del catalizador por los subproductos de reacción, los cuales se adhieren irreversiblemente a los iones Zr(IV) anulando su actividad catalítica. Por tanto, la necesidad de un tampón de pH básico para su funcionamiento limita enormemente el tiempo de uso o vida útil del MOF de Zr (IV) y lo hace poco atractivo para su fabricación a gran escala por las dificultades técnicas asociadas con su uso.

25 En un intento de resolver la necesidad de un medio básico, se han descrito MOFs tratados con un agente básico tal como $Mg(OH)_2$ que incorpora aniones OH^- en el MOF. Sin embargo, a pesar de incorporar especies básicas éstas se van consumiendo con los ciclos de uso lo que conduce de nuevo a la desactivación o pérdida de la actividad catalítica del MOF para degradar compuestos tóxicos.

30

Por lo tanto, existe la necesidad de proporcionar un MOF útil para degradar compuestos tóxicos que supere al menos uno de los problemas del estado de la técnica.

En particular, no existe todavía en el estado de la técnica un MOF capaz de degradar de forma eficaz en el tiempo compuestos tóxicos, tales como compuestos organofosforados. Tampoco

35

se ha propuesto un MOF capaz de degradar de forma eficaz en el tiempo compuestos tóxicos en condiciones normales de presión, temperatura y humedad relativa, ni un MOF capaz de mantener su actividad catalítica indistintamente en condiciones extremas ácido o base con dicho fin.

5

Todavía no existe en el estado de la técnica un MOF capaz de degradar de forma eficaz en el tiempo compuestos organofosforados que sea además adecuado como aditivo en un material soporte, sea la naturaleza del material soporte sólida, líquida o emulsionante.

10 Por lo tanto, persiste la necesidad de proporcionar un MOF capaz de degradar de forma eficaz compuestos tóxicos para el organismo como, por ejemplo, compuestos organofosforados, con actividad catalítica o vida útil prolongada en el tiempo.

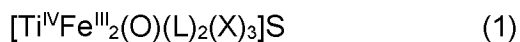
Descripción resumida de la invención

15

Con el MOF descrito en la presente invención se consiguen resolver al menos uno de los inconvenientes citados, presentando otras ventajas que se describirán a continuación.

20 En un primer aspecto, la presente invención proporciona un sólido MOF que se caracteriza por el hecho de que incluye en la red metal-orgánica o estructura reticular átomos de titanio (IV) y átomos de hierro (III). La estructura reticular comprende una parte orgánica compuesta de un ligando tricarboxílico y una parte inorgánica compuesta de átomos de titanio valencia +4 y átomos de hierro valencia +3 que actúan ambos de centros activos del MOF.

25 El sólido MOF de la invención presenta la fórmula general (1):



donde

X es cada una igual o diferente y se selecciona entre:

30 O^{2-} , OH^- , H_2O , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- , BF_4^- , SCN^- , OH^- , CH_3COO^- , $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2^-$, SO_4^{2-} y CO_3^{2-} ;

L es un ligando tricarboxílico; y

S es al menos una molécula de un disolvente polar seleccionado entre el grupo que consiste en *N,N'*-dimetilformamida, *N,N'*-dietilformamida, *N,N'*-dimetilacetamida, *N*-metil-2-pirrolidona, metanol, etanol, isopropanol, *n*-propanol, agua y mezclas de los
35 mismos.

En una realización, el sólido MOF es cristalino.

5 Con el sólido MOF definido en el primer aspecto de la invención se resuelven las limitaciones de activación en medio básico y/o las limitaciones de pérdida de actividad catalítica en el tiempo durante su utilización.

En un segundo aspecto, la invención proporciona un procedimiento para la obtención del sólido MOF de fórmula general (1) $[Ti^{IV}Fe^{III}_2(O)(L)_2(X)_3]_nS$, definido en el primer aspecto de la invención, que se caracteriza por el hecho de que comprende las siguientes etapas:

(i) seleccionar un disolvente polar, S, y opcionalmente disolver un ácido inorgánico en el disolvente polar,

(ii) añadir al disolvente o disolución preparada en la etapa (i):

un ligando tricarboxílico L,

15 un precursor de Ti(IV),

un precursor de Fe (II), anhidro o hidratado, de fórmula FeX_2 o FeY ,

donde

X se selecciona entre F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- , BF_4^- , SCN^- , OH^- , CH_3COO^- y $C_5H_7O_2^-$,

20 Y se selecciona entre SO_4^{2-} y CO_3^{2-} ,

y, a continuación,

(iii) calentar la disolución a una temperatura comprendida entre 25°C y 150°C para dar el sólido MOF de fórmula general (1),

donde las etapas (i), (ii) y (iii) se llevan a cabo en condiciones anaeróbicas

25 donde el ligando tricarboxílico está presente en exceso estequiométrico con respecto al precursor de Fe(II), y

donde el ácido inorgánico, cuando está presente, se encuentra en una relación molar con respecto al precursor de Fe (II) comprendida entre 5 y 1500 equivalentes mol/mol.

30 Condiciones anaeróbicas se entiende aquí como condiciones en ausencia de oxígeno.

En una realización preferible, en la etapa (i) se prepara una disolución de un disolvente polar, S, con un ácido inorgánico; el resto de etapas se siguen de igual forma en el procedimiento. Ventajosamente, el uso de un ácido inorgánico en las condiciones del procedimiento proporciona el sólido MOF cristalino.

35

En un tercer aspecto, la invención se refiere al uso del sólido MOF de titanio (IV) y hierro (III) definido en el primer aspecto de la invención como catalizador para degradar compuestos tóxicos.

5

En un cuarto aspecto, la invención se refiere al uso del sólido MOF de titanio (IV) y hierro (III) definido en el primer aspecto de la invención como aditivo con propiedades detoxificadoras de compuestos tóxicos.

10 El sólido MOF de titanio (IV) y hierro (III) definido en el primer aspecto de la invención presenta propiedades catalíticas en distintos medios soporte sea su naturaleza sólida, líquida o emulsionante, por lo que es útil para su uso como aditivo en plásticos, pinturas o textiles.

La presente invención también se refiere a un plástico, pintura o textil aditivado con el sólido MOF de titanio (IV) y hierro (III) definido en el primer aspecto de la invención con propiedades detoxificadoras de compuestos tóxicos.

15

En una realización, el compuesto tóxico es un compuesto organofosforado.

20 En toda la descripción, el sólido MOF de titanio (IV) y hierro (III) de la invención también se ha denominado MUV-17 (TiFe_2). Los autores de la presente invención han encontrado que los átomos de titanio (IV) y los átomos de hierro (III) se ensamblan en el sólido MOF en una relación 1:2.

25 **Definiciones**

En el contexto de la presente invención, el término “distribución homogénea a nivel atómico” se aplica al sólido MOF cristalino y se entiende que la proporción atómica entre átomos de titanio (IV) y átomos de hierro (III) contenidos en el sólido cristalino MOF es la misma independientemente de la zona del sólido cristalino MOF que se examine. Cuando el sólido MOF es amorfo la estructura no está completamente ordenada y, por lo tanto, no es regular. En el MOF amorfo la porosidad se reduce lo que limita la accesibilidad a los centros activos del MOF y reduce la actividad catalítica del MOF.

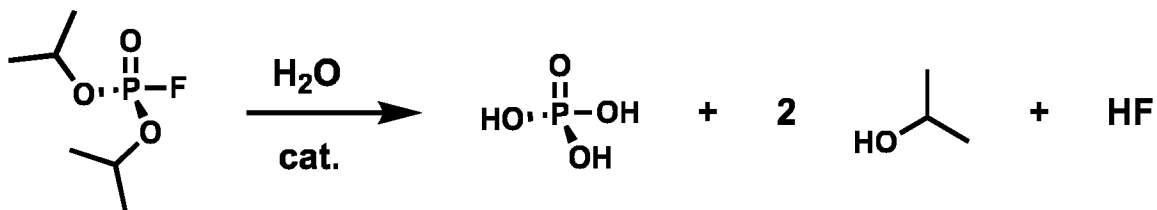
35 En el contexto de la presente invención, por “sólido cristalino MOF de titanio (IV) y hierro (III)”

se entiende un sólido de material metal-orgánico estructurado y distribución homogénea a nivel atómico.

En el contexto de la presente invención, “disolvente polar” o “S” indica cualquier número de moléculas de disolvente iguales o diferentes entre sí.

Por “compuesto tóxico” se entiende un compuesto orgánico que es tóxico para los humanos. En la presente invención, el término “tóxico” se entiende en un sentido amplio sin especificar si el compuesto es tóxico a partir de una concentración determinada y, por tanto, se entiende que es un compuesto tóxico. Los compuestos tóxicos susceptibles de degradarse con el sólido MOF de la presente invención incluyen insecticidas, pesticidas tales como etoprofos o fenamifos, agentes de guerra química basados en grupos fosfonato y sus análogos tales como dietilsulfuro (DES, modelo del gas Mostaza), diisopropilfluorofosfato (DIFP, modelo del gas Sarín), dimetil-4-nitrofenil fosfato (DMNP), dimetil-metil-fosfonato (DMMP), 2-cloroetil-etil-sulfuro (CEES) y derivados de los mismos. Estos compuestos, generalmente, se caracterizan por tener un centro estereogénico P(V) con un enlace P=O y un alquilo (-R) y/o halógeno (-X) y dos grupos alcoxi (-OR). En todos los casos, su degradación implica la sustitución de los enlaces P-X o P-OR por un enlace P-OH para formar los correspondientes fosfatos o ácidos alquilfosfónicos no tóxicos.

En la presente invención, por el término “degradación” o “detoxificación” se entiende la conversión de un compuesto tóxico a un compuesto no tóxico. Esta conversión puede tener lugar mediante la siguiente reacción:



donde H₂O es el agua presente en la humedad ambiental o el agua de un medio acuoso y el catalizador (cat.) es el sólido MOF de la invención.

Breve descripción de las figuras

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

de realización.

La **figura 1** es una imagen que muestra la estructura tridimensional del sólido MOF cristalino y poroso de titanio (IV) y hierro (III), MUV-17 (TiFe_2), obtenido en el Ejemplo 1 de la invención.

5

La **figura 2.1** es una imagen que muestra los centros activos Ti^{+4} y Fe^{+3} en una parte de la estructura tridimensional del sólido cristalino MOF MUV-17 (TiFe_2), responsables de la reacción de degradación mediante la función de catalizador dual que posee el MOF de la invención.

10

La **figura 2.2** es una representación esquemática de la reacción de degradación de un compuesto tóxico mediante la función de catalizador dual del sólido cristalino MOF MUV-17 (TiFe_2). En la reacción de degradación el centro activo Ti^{+4} (A) activa el compuesto organofosforado que, a continuación, es hidrolizado por el centro activo Fe^{+3} (H) donde se generan radicales OH^\cdot en presencia de H_2O que degradan el compuesto organofosforado a subproductos de reacción no tóxicos.

15

La **figura 3** es una gráfica que muestra la superior actividad catalítica del sólido cristalino MOF, MUV-17 (TiFe_2), obtenido en el Ejemplo 1 de la invención para degradar el compuesto organofosforado DIFP (diisopropilfluorofosfato, modelo del gas Sarín) en medio acuoso, expresada en porcentaje de conversión a subproductos de reacción no tóxicos, comparada con la actividad catalítica de los MOFs de TiMg_2 , TiNi_2 y TiCo_2 , expresado en minutos.

20

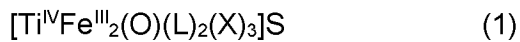
La **figura 4** es una gráfica que muestra la superior actividad catalítica del sólido cristalino MOF obtenido en el Ejemplo 1 MUV-17 (TiFe_2) para degradar el compuesto organofosforado DIFP (diisopropilfluorofosfato, modelo del gas Sarín) en medio acuoso, expresada en porcentaje de conversión a subproductos de reacción no tóxicos, comparada con la actividad catalítica de sus homólogos homometálicos: MIL-100 (Ti) o Ti_3 , MIL-100 (Fe) o Fe_3 , y la del MOF de Zr (IV) o UiO-66, y MOF MUV-10 (TiMn), expresado en minutos.

30

Descripción detallada de la invención

A continuación, la invención se describirá con más detalle.

35 El sólido MOF de la invención presenta la fórmula general (1):



donde

X es cada una igual o diferente y se selecciona entre:

O^{2-} , OH^- , H_2O , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- , BF_4^- , SCN^- , OH^- , CH_3COO^- , $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2^-$, SO_4^{2-} y CO_3^{2-} ;

L es un ligando tricarboxílico; y

S es al menos una molécula de un disolvente polar seleccionado entre el grupo que consiste en *N,N'*-dimetilformamida, *N,N'*-dietilformamida, *N,N'*-dimetilacetamida, *N*-metil-2-pirrolidona, metanol, etanol, isopropanol, *n*-propanol, agua y mezclas de los mismos.

En una realización, X es 2 OH^- y 1 H_2O , y L es un ligando tricarboxílico, presentando el sólido MOF la fórmula (1A): $[\text{Ti}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{O})(\text{L})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{S}$.

En otra realización, X es 1 O^{2-} y 2 H_2O , y L es un ligando tricarboxílico, presentando el sólido MOF la fórmula (1B): $[\text{Ti}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{O})(\text{L})_2(\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{S}$.

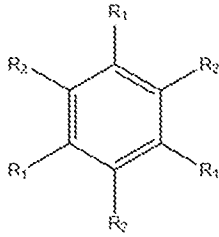
“S” tiene el mismo significado definido en la fórmula general (1) más arriba.

Las distintas fórmulas específicas que puede mostrar el sólido MOF de la invención son el resultado de una distribución diferente del extremo terminal del ligando en los centros metálicos del clúster en la estructura reticular del MOF.

El ligando tricarboxílico L puede seleccionarse entre un ácido aril- C_6 tricarboxílico, un ácido aril- C_3N_3 tricarboxílico o un derivado de los mismos del tipo ácido (aril- C'_6) $_3$ -aril- C_6 o (aril- C'_6) $_3$ -aril- C_3N_3 tricarboxílico.

El ligando tricarboxílico L preferido presenta una de las siguientes estructuras:

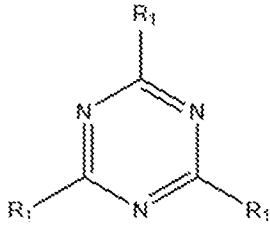
aril- C_6 tricarboxílico:



$R_1 = -COOH$

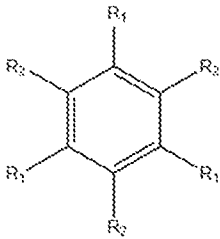
$R_2 = -H, -(CH_2)_{0-5}-CH_3, -NH_2, -OH, -NO_2, -COOH,$ o halógeno

aril- C_3N_3 tricarboxílico:

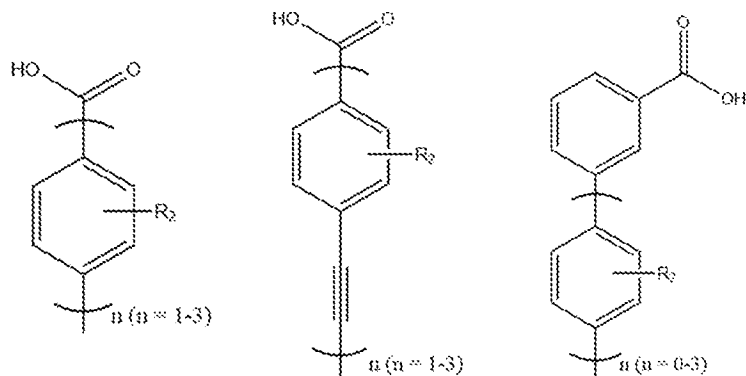


$R_1 = -COOH$

(aril- C'_6) $_3$ -aril- C_6 tricarboxílico:

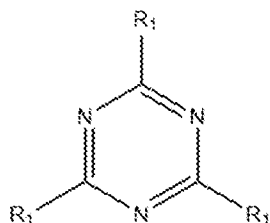


donde, R_1 se selecciona entre:

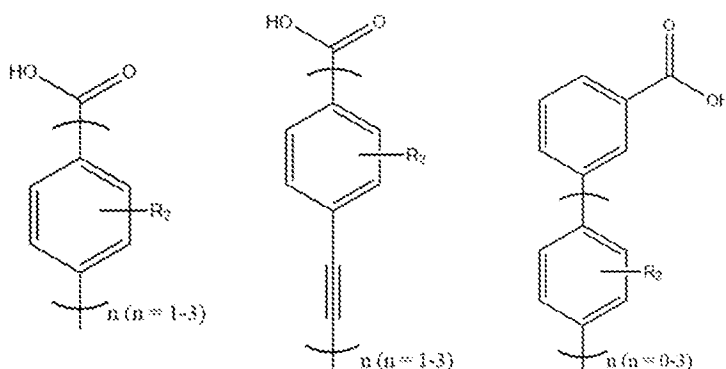


y R_2 es $-H, -(CH_2)_{0-5}-CH_3, -NH_2, -OH, -NO_2, -COOH$ o halógeno.

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



donde, R_1 se selecciona entre:



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

Preferiblemente, el ligando tricarbóxico L es ácido 1,3,5-benceno-tricarboxílico, denominado también ácido trimésico o ligando trimesato.

5 El sólido MOF MUV-17 ($TiFe_2$) es poroso.

La porosidad del MOF MUV-17 ($TiFe_2$) principalmente está determinada por el ligando tricarbóxico empleado. El sólido MOF MUV-17 ($TiFe_2$) puede presentar tamaños de poro medio comprendidos entre 1 y 6 nm de diámetro.

10

En una realización, los clústeres de titanio (IV) y hierro (III) están conectados por ligandos trimesato que forman una red tridimensional porosa con dos tamaños de poro medio de 2,4 y 2,9 nm de diámetro.

15 El disolvente polar "S" puede seleccionarse entre el grupo que comprende N,N' -dimetilformamida (DMF), N,N' -dietilformamida, N,N' -dimetilacetamida, N -metil-2-pirrolidona (NMP), metanol, etanol, isopropanol, n -propanol, agua y/o mezclas de los mismos tal como, por ejemplo, una mezcla de N,N' -dimetilformamida (DMF) y N -metil-2-pirrolidona (NMP).

Preferiblemente, el disolvente polar "S" es una o varias moléculas de *N,N'*-dimetilformamida (DMF) o una mezcla de moléculas de *N,N'*-dimetilformamida (DMF) y *N*-metil-2-pirrolidona (NMP), preferiblemente una mezcla a una relación 1:1.

- 5 El sólido MOF MUV-17 (TiFe_2) de la invención puede incluir moléculas de disolvente atrapadas en la estructura reticular bien por efecto de la humedad ambiental o bien como residuo del disolvente empleado en el procedimiento para la obtención del MOF.

Preferiblemente, el sólido MOF de fórmulas (1), (1A) y (1B) es cristalino.

10

El carácter cristalino proporciona una distribución homogénea a nivel atómico de los centros activos de Ti (IV) y los centros activos de Fe (III) en el MOF. En esta distribución homogénea la separación entre los átomos de Ti (IV) y los de Fe (III) es inferior a 2 nm. Ambos centros activos están lo suficientemente próximos entre sí para que exista una colaboración simultánea de ambos, proporcionando una función de catalizador dual en toda la red estructural al MOF para la degradación de compuestos tóxicos. Si el sólido MOF es amorfo, la función catalítica es menor y no de igual forma en toda la red metal-orgánica del MOF.

15

Sorprendentemente, la combinación de titanio (IV) y hierro (III) en la estructura del MOF resulta en un efecto sinérgico de catalizador dual, lo que confiere al MOF elevada actividad catalítica y/o capacidad de degradación de compuestos tóxicos y prolonga su vida útil.

20

El efecto sinérgico de catalizador dual permite eliminar el uso de co-catalizadores básicos o aditivos, principal problema de los materiales del estado del arte para degradar agentes tóxicos.

25

Catalíticamente, el centro activo de Ti^{+4} actúa como ácido de Lewis, activando el compuesto organofosforado y, por tanto, haciéndolo susceptible a la hidrólisis, y el centro activo de Fe^{+3} actúa simultáneamente al de titanio como base de Brønsted, generando especies OH^- , que degradan al compuesto organofosforado activado.

30

Una actividad catalítica elevada indica una mayor conversión de compuesto tóxico a subproductos de reacción no tóxicos. Inesperadamente, con el sólido cristalino MOF de la invención puede obtenerse una degradación completa en un breve periodo de tiempo (Figuras 3 y 4). La conversión de los compuestos tóxicos a subproductos de reacción no tóxicos es

35

superior en el sólido MOF cristalino. Esta conversión puede ser del orden del 80%, del orden del 90%, o del 100%.

5 Por tanto, el grado de la actividad catalítica del MOF definido en el primer aspecto es función de la presencia y proximidad entre los iones metálicos de Ti (IV) y de Fe(III) y también de su distribución homogénea o heterogénea a nivel atómico en el MOF.

10 Inesperadamente, el sólido MOF de titanio (IV) y hierro (III) presenta baja afinidad por los subproductos resultantes de la degradación de los compuestos tóxicos, lo cual inhibe el proceso de envenenamiento del catalizador y lo hace útil para su uso durante varios ciclos consecutivos sin pérdida de actividad catalítica, que en caso de producirse puede recuperarse con un simple lavado en agua destilada (ciclabilidad mejorada).

15 El sólido cristalino MOF presenta en su estructura metal-orgánica una relación estequiométrica entre átomos de Ti (IV) y átomos de Fe (III) de 1:2. La estructura metal-orgánica contiene combinados tanto el activador, Ti^{IV} , como el agente hidrolizante, Fe^{III} , especie capaz de hidrolizar moléculas de agua a una distancia suficientemente próxima para que actúen de manera simultánea. La presencia de titanio (IV) en la estructura hace de activador debido a su alto estado de oxidación. Por otro lado, el hierro (III) es capaz de generar grupos hidroxilos (OH^-) a partir de agua o humedad mediante un proceso ácido/base. Son estos grupos hidroxilos los que posteriormente actúan como nucleófilos y rompen el compuesto organofosforado para dar como resultado compuestos no tóxicos.

20 El sólido cristalino MOF de Ti(IV) y Fe(III) tiene capacidad para hidrolizar enlaces éster de fosfato a través de la catálisis cooperativa entre los dos iones metálicos que integran los centros activos del MOF.

30 Ventajosamente, la humedad ambiental es suficiente para iniciar de forma espontánea las reacciones de activación e hidrólisis en el MOF de la invención, MUV-17 ($TiFe_2$), que conducen a la degradación de los compuestos tóxicos. La existencia de las dos funciones necesarias para degradar compuestos organofosforados en la propia estructura del MOF MUV-17 ($TiFe_2$) le confiere superior estabilidad catalítica.

35 Ventajosamente, el sólido cristalino MOF de titanio (IV) y hierro (III) presenta estabilidad catalítica en condiciones extremas ácidas y básicas.

En un segundo aspecto, la invención proporciona un procedimiento para la obtención del sólido MOF de titanio (IV) y hierro (III) definido en el primer aspecto de la invención que se caracteriza por el hecho de que comprende las siguientes etapas:

- 5 (i) seleccionar un disolvente polar, S, y opcionalmente disolver un ácido inorgánico en el disolvente polar,
 (ii) añadir al disolvente o disolución preparada en la etapa (i):
 un ligando tricarboxílico L,
 un precursor de Ti(IV),
 10 un precursor de Fe (II), anhidro o hidratado, de fórmula FeX_2 o FeY ,
 donde
 X se selecciona entre F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- , BF_4^- , SCN^- , OH^- , CH_3COO^- y $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2^-$,
 Y se selecciona entre SO_4^{2-} y CO_3^{2-} ,
 15 y, a continuación,
 (iii) calentar la disolución a una temperatura comprendida entre 25°C y 150°C para dar el sólido MOF de fórmula general (1),
 donde las etapas (i), (ii) y (iii) se llevan a cabo en condiciones anaeróbicas,
 donde el ligando tricarboxílico está presente en exceso estequiométrico con respecto
 20 al precursor de Fe(II), y
 donde el ácido inorgánico, cuando está presente, se encuentra en una relación molar con respecto al precursor de Fe (II) comprendida entre 5 y 1500 equivalentes mol/mol.

El procedimiento de obtención se basa en una síntesis *one-pot*, por reacción directa.

- 25 Fabricar MOFs que incorporen ambos metales en estados de oxidación Ti^{+4} y Fe^{+3} es muy complejo sintéticamente debido a la elevada acidez de ambos metales. De hecho, los autores de la presente invención han podido comprobar que la combinación de sales simples de ambos metales en estados de oxidación Ti^{+4} y Fe^{+3} no dieron buenos resultados.

- 30 Para superar este problema, los autores de la presente invención han encontrado que la combinación de un precursor de Ti^{+4} con un precursor de Fe^{+2} , de menor acidez que el de Fe^{+3} , en atmósfera anaeróbica antes de calentar la disolución que los contiene facilita la cristalización de la estructura tridimensional con el clúster metálico TiFe_2 y, posteriormente, al
 35 exponerse al oxígeno presente en el aire, el Fe (II) se oxida a Fe (III). Los autores de la

presente invención han observado que, si no se realiza la síntesis del MOF en condiciones anaeróbicas, es decir sin burbujeo de la disolución con argón, helio o nitrógeno o cualquier gas inerte que asegure realizar la síntesis en anoxia, entonces se produce la formación segregada de hierro y de titanio en el MOF, es decir no se obtiene una distribución homogénea a nivel atómico de ambos iones metálicos en la estructura reticular del MOF. Así pues, la invención soluciona el problema adicional de la formación segregada de Ti y de Fe en un MOF y permite obtener con un método simple un sólido MOF cuya estructura combina iones metálicos de Ti(IV) y Fe(III) con distribución homogénea a nivel atómico.

5

10 Ventajosamente, el uso de condiciones anaeróbicas permite que los iones de hierro en estado de oxidación Fe^{2+} se formen como centros activos en el MOF sin que ello interfiera en la formación simultánea de centros activos de titanio en estado de oxidación Ti^{4+} en el MOF. Al finalizar la síntesis y el sólido MOF entrar en contacto con el aire del ambiente se obtiene un MOF con iones Fe^{3+} y Ti^{4+} como centros activos del MOF.

15

En una realización, las etapas (i) y (ii) se realizan simultáneamente. Se mezcla: el ácido inorgánico, cuando está presente, con el disolvente polar, el ligando tricarboxílico L, el precursor de Ti(IV) y el precursor de Fe(II) y, a continuación, se calienta la disolución siguiendo la etapa (iii). Durante toda la síntesis se burbujea la disolución con argón, helio o nitrógeno con el fin de asegurar condiciones anaeróbicas.

20

El ácido inorgánico tiene la función de modular el crecimiento cristalino del MOF.

El ácido inorgánico puede seleccionarse entre ácido clorhídrico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propanoico, ácido benzoico y derivados de los mismos.

25

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

30

35

El precursor de Fe^{2+} puede seleccionarse de entre un compuesto de fórmula FeX_2 o FeY , donde $X = \text{F}^-$, Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- , BF_4^- , SCN^- , OH^- , CH_3COO^- o $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2^-$ e $Y = \text{SO}_4^{2-}$ o CO_3^{2-} . El precursor de Fe(II) de fórmula: FeX_2 o FeY , puede estar en forma anhidra o hidratada.

- 5 En una realización, el precursor de Fe(II) es un haluro de hierro (II) tal como fluoruro de hierro (II), cloruro de hierro (II), bromuro de hierro (II) o yoduro de hierro (II).

En una realización, el precursor de Ti(IV) y el precursor de Fe(II) se añaden en una relación comprendida entre $1_{\text{Ti}}:99_{\text{Fe}}$ y $50_{\text{Ti}}:50_{\text{Fe}}$, donde dicha relación indica moles de Ti(IV) en el precursor de titanio (IV) con respecto a moles de Fe(II) en el precursor de hierro (II).

10

En una realización, la relación estequiométrica entre el precursor de Fe(II) y el ligando está comprendida entre 1:1,1 - 1:6, más preferiblemente entre 1:2 - 1:3.

- 15 En otro aspecto, la invención está dirigida al uso del sólido MOF definido en el primer aspecto en catálisis heterogénea.

En otro aspecto, la invención está dirigida al uso del sólido MOF definido en el primer aspecto para la degradación de compuestos tóxicos.

20

En otro aspecto, la invención se refiere al uso del sólido MOF definido en el primer aspecto como aditivo con actividad catalítica para degradar compuestos tóxicos.

En otro aspecto, la invención se refiere al uso del sólido MOF definido en el primer aspecto como aditivo en un material plástico, pinturas y/o un material textil con propiedades de detoxificación de compuestos tóxicos.

25

En otro aspecto, la invención se refiere a un material plástico que comprende una cantidad del sólido MOF definido en el primer aspecto como aditivo con propiedades de detoxificación de compuestos tóxicos.

30

En otro aspecto, la invención se refiere a una pintura que comprende una cantidad del sólido MOF definido en el primer aspecto como aditivo con propiedades de detoxificación de compuestos tóxicos.

35

En otro aspecto, la invención se refiere a un material textil que comprende una cantidad del sólido MOF definido en el primer aspecto como aditivo con propiedades de detoxificación de compuestos tóxicos.

5 Preferiblemente, el compuesto tóxico es un compuesto organofosforado.

El sólido MOF de Ti(IV) y Fe(III) de acuerdo con el primer aspecto de la invención también puede utilizarse en el tratamiento de aguas, en la eliminación de contaminación cruzada en equipos, como aditivo en fibras para tejidos de defensa o como material para filtros y
10 mascarillas.

El sólido MOF de Ti(IV) y Fe(III), MUV-17 ($TiFe_2$), de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención presenta al menos una de las siguientes características:

- 15 - Sólido cristalino que comprende átomos de Ti(IV) y Fe(III) distribuidos de manera homogénea a nivel atómico en toda la red metal-orgánica del MOF;
- Sólido cristalino que presenta una relación estequiométrica entre átomos de Ti (IV) y átomos de Fe (III) de 1:2.
- Elevada actividad catalítica y ciclabilidad en procesos de catálisis/degradación;
- Conversión de compuestos tóxicos en compuestos no tóxicos superior al 80%;
- 20 - Degradación superior al 90%, preferiblemente del 100%, de compuestos tóxicos;
- Superior vida útil en uso, vida útil prolongada en el tiempo;
- Actividad catalítica estable en presencia de humedad, en medio acuoso, y en un medio agresivo ácido o base, de pHs cercanos a 1 y a 13 respectivamente;
- No requiere de un medio tamponado básico para catálisis/degradación;
- 25 - Útil como aditivo, especialmente como aditivo en plásticos, pinturas o textiles;
- Estabilidad catalítica en medios distintos a una disolución, tal como una emulsión, sólido o líquido;
- Estabilidad térmica entre -50 y 500° C.
- Porosidad con un área superficial (BET) comprendida entre 100 y $3.000\text{ m}^2/\text{g}$.
- 30 - Poroso con tamaño de poro medio comprendido entre 1 y 6 nm de diámetro.
- Sólido cristalino con tamaño de partícula medio comprendido entre 0,1-500 μm .

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

35

Ejemplos

Ejemplo 1

Preparación del sólido cristalino MOF de Ti(IV) y Fe(III) - MUV-17 (TiFe₂)

5 Se disolvió 125 mg de ácido trimésico (H₃L), 48 mg de cloruro de hierro (II) tetrahidratado (FeCl₂·4H₂O) e 36 µL isopropóxido de titanio (IV) (Ti(OⁱPr)₄) en una mezcla de *N,N*-dimetilformamida (12 mL) y ácido acético (7 mL, 1000 mol por mol de Titanio) previamente burbujeada con argón durante varios minutos. La mezcla de reacción se introdujo en un horno a 120 °C y se mantuvo dicha temperatura durante 48 horas. El producto obtenido se lavó de
 10 2 a 3 veces con *N,N*-dimetilformamida y, a continuación, se purificó mediante una extracción sólido-líquido mediante el método soxhlet durante 4-5 horas con metanol caliente. Por último, el producto se dejó secar a temperatura ambiente. El MOF catalizador obtenido MUV-17 (TiFe₂) mostró la siguiente fórmula estequiométrica: [TiFe₂(O)(L)₂(OH)₂(H₂O)]_S, donde S hace referencia a la presencia de moléculas del disolvente utilizado en el procedimiento y L ligando
 15 tricarboxílico.

Ensayos catalíticos de degradación

20 Se llevaron a cabo ensayos de actividad catalítica para determinar la capacidad del MOF catalizador preparado en el ejemplo 1 en la degradación de compuestos organofosforados. Se ensayaron agentes nerviosos a través de simulantes de estos compuestos organofosforados entre los cuales se encuentran DIFP = Diisopropil-fluorofosfato, DMNP = Dimetil-4-nitrofenil fosfato, DMMP = Dimetil-metil-fosfonato, CEES = 2-cloroetil-etil-sulfuro y derivados de los mismos.

25 Se prepararon suspensiones del MOF MUV-17 (TiFe₂) preparado en el ejemplo 1, y de otros MOFs del estado del arte: MUV-102(TiMg), MUV-102(TiNi) y MUV-102(TiCo) de fórmulas [Ti^{IV}Mg^{II}₂(O)(L)₂(H₂O)₃], [Ti^{IV}Ni^{II}₂(O)(L)₂(H₂O)₃] y [Ti^{IV}Co^{II}₂(O)(L)₂(H₂O)₃], respectivamente, donde L = ácido trimésico, en agua. Posteriormente, se añadió una cantidad conocida del
 30 simulante del agente nervioso con un ratio molar 1:1 (MOF:Simulante). Las reacciones de activación e hidrólisis del simulante del agente nervioso se llevaron a cabo a presión y temperatura ambiente.

35 La actividad catalítica del catalizador se monitorizó mediante cromatografía de gases midiendo la disminución de la concentración del agente nervioso a intervalos regulares de

tiempo y se representó gráficamente (**figura 3**). En la figura 3 puede observarse la elevada capacidad de degradación del catalizador MUV-17 (TiFe_2), representado por un círculo sólido y lectura TiFe_2 , comparada con la de los MOFs del estado de la técnica: TiMg_2 , TiNi_2 y TiCo_2 y sin catalizador (control). Los resultados representados en la figura 3 revelan que combinaciones de Ti^{4+} con metales divalentes (Mg^{2+} , Co^{2+} y Ni^{2+}) presentan muy baja reactividad frente a compuestos organofosforados comparada con la actividad del MOF MUV-17 (TiFe_2) de la invención.

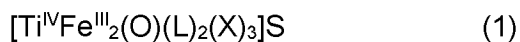
Se llevó a cabo un segundo ensayo catalítico de degradación. En este caso se comparó la actividad catalítica del catalizador MUV-17 (TiFe_2) de la invención con la actividad catalítica de sus homólogos homometálicos: MIL-100 (Ti) o Ti_3 , de fórmula $[\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})_2(\text{O})(\text{OH})_2]$, L = ácido trimésico, MIL-100 (Fe) o Fe_3 , de fórmula $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{O})(\text{L})_2(\text{O})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]$, L = ácido trimésico, y también con respecto al MOF de Zr (IV), UiO-66, de fórmula $[\text{Zr}^{\text{IV}}_6(\text{O})_4(\text{OH})_4(\text{L})_6]$, L = ácido tereftálico y el MOF heterometálico de Ti y Mn^{II} , MUV-10 (TiMn), de fórmula $[\text{Ti}_3\text{Mn}_3^{\text{II}}(\text{O})_3(\text{L})_4(\text{H}_2\text{O})_3]$, L = ácido trimésico y sin catalizador (control). Los datos obtenidos se representaron gráficamente (**figura 4**). En la figura 4 puede observarse que el catalizador MUV-17 (TiFe_2) de la invención, representado por un círculo sólido y lectura TiFe_2 , permite una conversión del 100% del compuesto organofosforado y, por tanto, una degradación completa del mismo. Además, la figura 4 también muestra la mejora sorprendente del catalizador MUV-17 (TiFe_2) de la invención, representado por un círculo sólido y lectura TiFe_2 , en comparación con el material de referencia empleado en el estado del arte, un MOF de Zr(IV) conocido por UiO-66, el cual se envenena y sólo alcanza una conversión del orden del 65%.

El sólido cristalino MOF de Ti(IV) y Fe(III) muestra actividad catalítica eficaz en el tiempo para degradar compuestos organofosforados. El sólido cristalino MOF de Ti(IV) y Fe(III) es capaz de regenerarse con tan sólo un lavado en agua destilada mejorando así su ciclabilidad y prolongando su vida útil. Estas características lo hacen especialmente útil para degradar compuestos organofosforados a gran escala.

A pesar de que se ha hecho referencia a una realización concreta de la invención, es evidente para un experto en la materia que las características opcionales son susceptibles de numerosas variaciones y modificaciones, y que todos los detalles mencionados pueden ser substituidos por otros técnicamente equivalentes, sin apartarse del ámbito de protección definido por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Sólido MOF de titanio (IV) y hierro (III) de fórmula general (1):



donde

5 X es cada una igual o diferente y se selecciona entre:

O^{2-} , OH^- , H_2O , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- , BF_4^- , SCN^- , OH^- , CH_3COO^- , $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2^-$, SO_4^{2-} y CO_3^{2-} ;

L es un ligando tricarboxílico; y

10 S es al menos una molécula de un disolvente polar seleccionado entre el grupo que consiste en *N,N'*-dimetilformamida, *N,N'*-dietilformamida, *N,N'*-dimetilacetamida, *N*-metil-2-pirrolidona, metanol, etanol, isopropanol, *n*-propanol, agua y mezclas de los mismos.

2. Sólido MOF según la reivindicación 1, donde X es 2 OH^- y 1 H_2O , y L es un ligando tricarboxílico, presentando el sólido MOF fórmula (1A): $[\text{Ti}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{O})(\text{L})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{S}$.

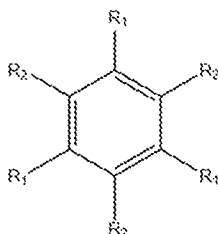
15 3. Sólido MOF según la reivindicación 1, donde X es 1 O^{2-} y 2 H_2O , y L es un ligando tricarboxílico, presentando el sólido MOF fórmula (1B): $[\text{Ti}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{O})(\text{L})_2(\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{S}$.

4. Sólido MOF según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el sólido MOF es cristalino y el titanio (IV) y hierro (III) están distribuidos de forma homogénea a nivel atómico en el MOF.

20 5. Sólido MOF según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el ligando tricarboxílico L se selecciona entre un ácido aril- C_6 tricarboxílico, un ácido aril- C_3N_3 tricarboxílico o un derivado de los mismos del tipo ácido (aril- C'_6) $_3$ -aril- C_6 o (aril- C'_6) $_3$ -aril- C_3N_3 tricarboxílico.

25 6. Sólido MOF según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el ligando tricarboxílico L presenta una de las siguientes estructuras:

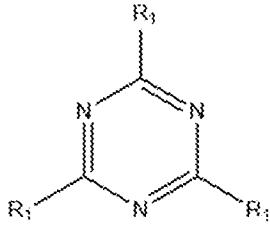
aril- C_6 tricarboxílico:



$\text{R}_1 = -\text{COOH}$

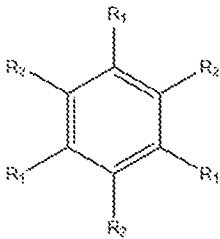
$\text{R}_2 = -\text{H}$, $-(\text{CH}_2)_{0-5}\text{CH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, o halógeno

aril-C₃N₃ tricarboxílico:

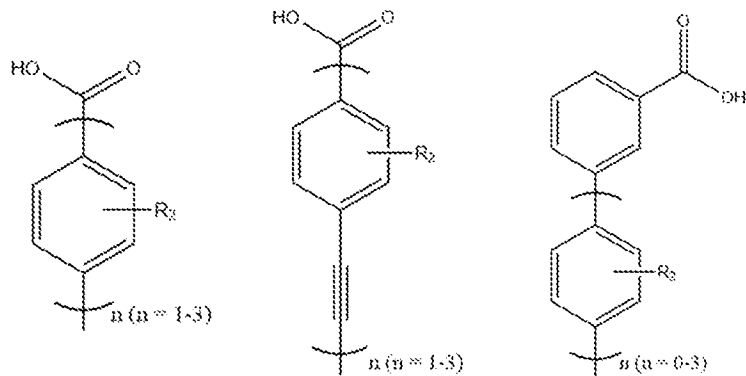


R₁ = -COOH

(aril-C'₆)₃-aril-C₆ tricarboxílico:

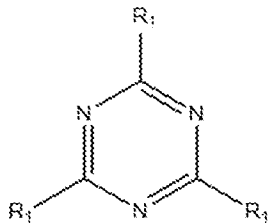


donde, R₁ se selecciona entre:

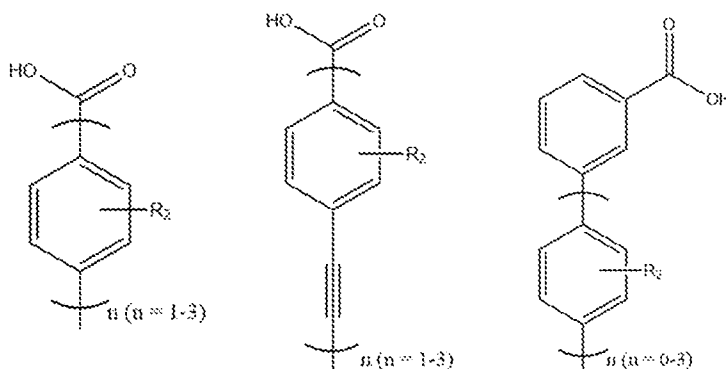


y R₂ es -H, -(CH₂)₀₋₅-CH₃, -NH₂, -OH, -NO₂, -COOH o halógeno.

(aril-C'₆)₃-aril-C₃N₃ tricarboxílico:



donde, R_1 se selecciona entre:



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

7. Sólido MOF según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el ligando tricarboxílico L es ácido 1,3,5-benceno-tricarboxílico o trimesato.
8. Sólido MOF según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores con actividad catalítica para degradar compuestos tóxicos en presencia de humedad y/o en medio acuoso.
- 5 9. Sólido MOF según la reivindicación 8 con actividad catalítica para activar e hidrolizar compuestos tóxicos y conversión de compuesto tóxico a compuesto no tóxico superior al 80%.
10. Procedimiento para la obtención de un sólido MOF de titanio (IV) y hierro (III) de fórmula general (1), $[Ti^{IV}Fe^{III}_2(O)(L)_2(X)_3]S$, definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende las etapas de:
- 10 (i) seleccionar un disolvente polar, S, y opcionalmente disolver un ácido inorgánico en el disolvente polar,
- (ii) añadir al disolvente o disolución preparada en la etapa (i):
un ligando tricarboxílico L,
un precursor de Ti(IV),
- 15 un precursor de Fe (II), anhidro o hidratado, de fórmula FeX_2 o FeY ,
donde
X se selecciona entre F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- , BF_4^- , SCN^- , OH^- , CH_3COO^- y $C_5H_7O_2^-$,
Y se selecciona entre SO_4^{2-} y CO_3^{2-} ,
- 20 y, a continuación,
(iii) calentar la disolución a una temperatura comprendida entre $25^\circ C$ y $150^\circ C$ para dar el sólido MOF de fórmula general (1),
donde las etapas (i), (ii) y (iii) se llevan a cabo en condiciones anaeróbicas,
donde el ligando tricarboxílico está presente en exceso estequiométrico con respecto
- 25 al precursor de Fe(II), y

donde el ácido inorgánico, cuando está presente, se encuentra en una relación molar con respecto al precursor de Fe (II) comprendida entre 5 y 1500 equivalentes mol/mol.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, donde las etapas (i), (ii) y (iii) se llevan a cabo en condiciones anaeróbicas mediante el tratamiento de la disolución con argón, helio o nitrógeno.
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10-11, donde las etapas (i) y (ii) se realizan simultáneamente de manera que se mezcla ácido inorgánico, disolvente polar, ligando tricarbóxico L, precursor de Ti(IV) y precursor de Fe(II) y, a continuación, se prosigue con la etapa (iii) de calentamiento.
13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, donde el ácido inorgánico se selecciona entre ácido clorhídrico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propanoico, ácido benzoico y derivados del mismo.
14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, donde el precursor de Ti(IV) se selecciona entre un precursor organometálico de Ti(IV) tal como un alcóxido de Ti(IV), un compuesto de titanio (IV) tal como el tetracloruro de Ti(IV), dicloruro de bis(ciclopentadienil)-Ti(IV), tricloruro de ciclopentadienil-Ti(IV) u oxosulfato de Ti(IV) o similares, o un compuesto polinuclear de Ti(IV) estable al aire tal como un complejo hexanuclear de Ti(IV).
15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, donde el disolvente polar se selecciona entre el grupo que comprende *N,N'*-dimetilformamida (DMF), *N,N'*-dietilformamida, *N,N'*-dimetilacetamida, *N*-metil-2-pirrolidona (NMP), metanol, etanol, isopropanol, *n*-propanol, agua y/o mezclas de los mismos tal como una mezcla de *N,N'*-dimetilformamida (DMF) y *N*-metil-2-pirrolidona (NMP).
16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 15, donde el precursor de Ti(IV) y el precursor de Fe(II) se añaden en una relación comprendida entre $1_{\text{Ti}}:99_{\text{Fe}}$ y $50_{\text{Ti}}:50_{\text{Fe}}$, expresada en moles de Ti(IV) en el precursor de titanio (IV) con respecto a moles de Fe(II) en el precursor de hierro (II).
17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 16, donde la relación estequiométrica entre el precursor de Fe(II) y el ligando tricarbóxico está comprendida entre 1:1,1 – 1:6, preferiblemente entre 1:2 – 1:3.
18. Uso del sólido MOF según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en catálisis heterogénea
19. Uso del sólido MOF según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 para la degradación de compuestos tóxicos.
20. Uso del sólido MOF según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 como aditivo con

actividad catalítica para degradar compuestos tóxicos.

21. Uso del sólido MOF según la reivindicación 20 como aditivo en un material plástico, pinturas y/o un material textil con propiedades de detoxificación de compuestos tóxicos.

5 22. Material plástico que incluye un sólido MOF de titanio (IV) y hierro (III) definido en las reivindicaciones 1 a 9 como aditivo con propiedades de detoxificación de compuestos tóxicos.

23. Pintura que incluye un sólido MOF de titanio (IV) y hierro (III) definido en las reivindicaciones 1 a 9, como aditivo con propiedades de detoxificación de compuestos tóxicos.

24. Material textil que incluye un sólido MOF de titanio (IV) y hierro (III) definido en las reivindicaciones 1 a 9, como aditivo con propiedades de detoxificación de compuestos tóxicos.

FIG. 1

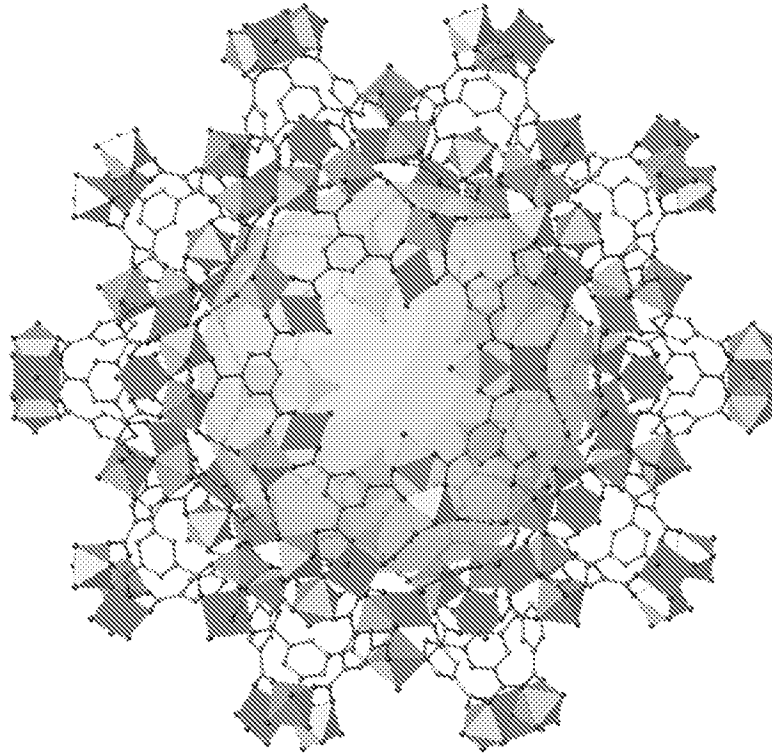


FIG. 2.1

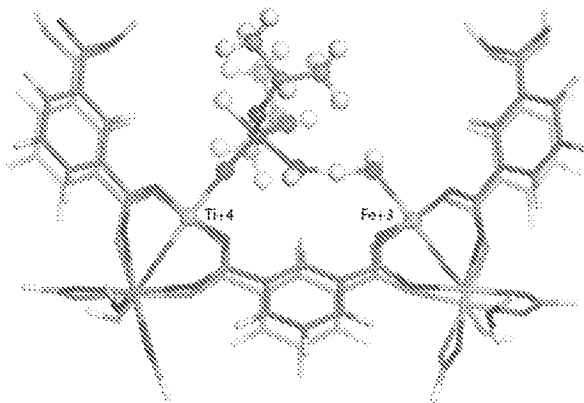


FIG. 2.2

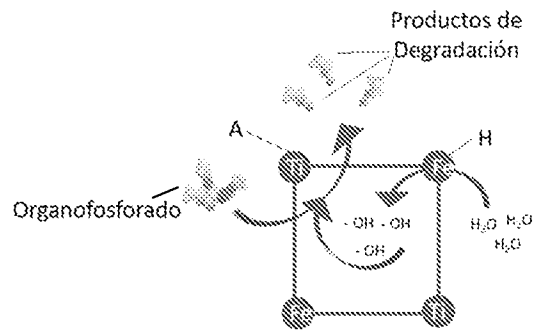


FIG. 3

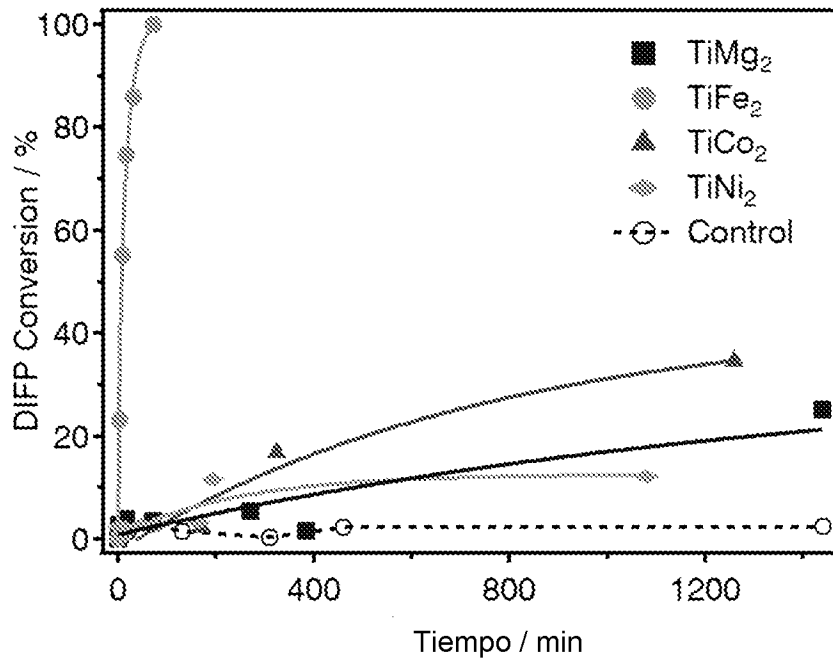


FIG. 4

