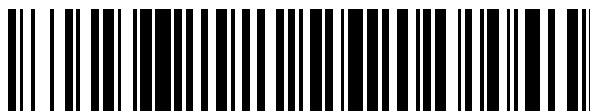


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 432 162**

51 Int. Cl.:

C07F 7/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.02.2010 E 10710875 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2013 EP 2398812**

54 Título: **Material sólido de base híbrido inorgánico-orgánico basado en el titanio, procedimiento de preparación del mismo y a su utilización**

30 Prioridad:

18.02.2009 FR 0900744

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

02.12.2013

73 Titular/es:

**UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE - PARIS 6
(100.0%)
4 Place Jussieu
75005 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**SERRE, CHRISTIAN;
FEREY, GÉRARD;
SANCHEZ, CLÉMENT;
ROZES, LAURENCE;
DAN, MEENAKSHI y
FROT, THÉO**

74 Agente/Representante:

MORGADES MANONELLES, Juan Antonio

ES 2 432 162 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Material sólido de base híbrido inorgánico-orgánico basado en el titanio, procedimiento de preparación del mismo y a su utilización

La presente invención se refiere a un material que se presenta en forma de redes tridimensionales cristalinas híbridas, en particular, basado en el titanio, al procedimiento de preparación del mismo y a su utilización, en particular para el almacenamiento de gases, tales como H₂, CO₂ o CH₄, la adsorción de líquidos, la separación de líquidos o gases, aplicaciones ópticas o en la catálisis, en el campo biomédico (liberación controlada de fármacos), cosméticos, etc...

Las redes organometálicas o "Metal-Organic Framework" (MOF) son polímeros de coordinación, con una estructura híbrida inorgánica-orgánica que comprende iones metálicos y ligandos orgánicos coordinados con los iones metálicos. Dichos materiales se organizan en redes mono-, bi- o tridimensionales en las que los cuerpos metálicos se unen periódicamente entre sí mediante ligandos espaciadores. La estructura de dichos sólidos presenta al mismo tiempo partes inorgánicas y partes orgánicas cuyas cavidades se pueden ocupar con moléculas de agua o con moléculas orgánicas fáciles de extraer sin deteriorar la cadena principal. Sin embargo, ello provoca una estabilidad térmica inferior a la de los sólidos porosos inorgánicos convencionales (normalmente 300 °C); en cambio, la densidad de las fases híbridas se reduce en gran medida, generalmente entre 0,2 y 1 g.cm⁻³, obteniéndose unas superficies específicas (BET) de hasta 4500 m².g⁻¹, y unos volúmenes porosos (< 2 cm³.g⁻¹) significativamente superiores.

Otra característica de algunos sólidos híbridos es la existencia de una cierta flexibilidad en la red, superior a la encontrada en las fases puramente inorgánicas. Ello se debe generalmente a la utilización de ligandos orgánicos flexibles (cadenas alifáticas), o a la contracción de los poros debida a la salida de las moléculas encapsuladas en el interior de los poros.

Dichos materiales presentan una estructura cristalina, son a menudo porosos y permiten muchas aplicaciones industriales posibles, tales como el almacenamiento de gases, la adsorción de líquidos, la separación de líquidos o gases, la catálisis, la liberación controlada de fármacos, etc. Se puede citar, por ejemplo, la patente US n.º 7.279.517, que describe un procedimiento de reacción en el que interviene un sistema catalizador que comprende un material MOF basado en el cinc. El mismo material se utiliza en el almacenamiento de gases en la patente US n.º 6.929.679.

Si bien existen MOF con casi todos los elementos de la tabla periódica, desde elementos alcalinotérreos (Ca, Mg) a los metales de transición (Sc, Fe, V, Cr, Co, Ni, Zn), desde los elementos 3p (Al, Ga, In) a las tierras raras (La, Ce, Eu... Y) y actínidos (U), el número de MOF porosos basados en el titanio es todavía muy reducido.

Entre todas las MOF basadas en el titanio sintetizadas hasta la fecha, se pueden mencionar en particular diversos tipos de bifosfonatos de titanio de red abierta.

Entre dichos bifosfonatos, únicamente una MOF de titanio obtenida por vía hidrotérmica a partir de TiO₂ y di-N,N'-piperazinbismetelenfosfínico (MIL-91 (Ti): Serre C. et al., Chem. Mater., 2006, 18, 1451-1457) presenta una porosidad accesible al nitrógeno con una superficie específica (BET) próxima a 300 m².g⁻¹ y un tamaño de poro de aproximadamente 4 Å. Se han identificado asimismo recientemente MOF basadas en el 1,4-butanodiol o la ftalocianina sin que estas presenten una superficie específica o una porosidad importante.

Si los primeros policarboxilatos de circonio (IV) se han descrito recientemente, en particular en el artículo de J. Hafizovic Cavka et al., J. A. C. S., 2008, 130, 13850-13851, hasta la fecha, no existe policarboxilato de titanio (IV) alguno cristalizado descrito en las publicaciones.

La solicitud internacional WO2007/11888 da a conocer la síntesis de MOF de carboxilatos basadas en el titanio o en el circonio por vía solvotérmica utilizando un precursor de titanio tal como, por ejemplo, TiOSO₄, H₂O y ácido tereftálico en DMF pura, a una temperatura 130 °C durante 18 horas. Sin embargo, dicho procedimiento no permite acceder a las MOF de policarboxilatos basadas en el titanio que presentan una estructura cristalina y una porosidad satisfactorias.

Sin embargo, la presencia de átomos de titanio en materiales sólidos porosos resulta interesante ya que permite incorporar a los materiales de las MOF propiedades de oxidorreducción interesantes en óptica o en catálisis.

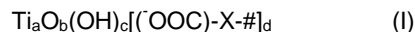
Por ejemplo, se podrían obtener MOF fotocromáticas mediante la reacción de una MOF de titanio con la luz. En efecto, bajo la acción de la irradiación con luz las especies Ti⁴⁺ se reducen a Ti³⁺. La presencia de dichas especies reducidas provoca la formación de un compuesto de valencia mixta que presenta un color característico.

Además, debido a su atoxicidad demostrada (LD₅₀ > 12 g/kg), se puede utilizar el titanio en cosmética o en biología.

Sería interesante, por lo tanto, disponer de MOF basadas en el titanio que presentasen una gran superficie específica para aplicaciones en el campo del almacenamiento / separación de gases, la catálisis o incluso en aplicaciones biológicas o cosméticas.

- 5 El objetivo de la presente invención es proporcionar MOF de titanio que presenten una superficie específica grande (porosidad accesible para el nitrógeno), así como un procedimiento de síntesis simple, fiable y de bajo coste, permitiendo acceder a dicho tipo de material.

10 La presente invención tiene como objetivo un material sólido híbrido inorgánico-orgánico basado en el titanio, caracterizado porque presenta una estructura cristalina seudocúbica y que está constituido exclusivamente por unidades de fórmula (I):



15 en las que:

- X es un espaciador orgánico y representa una cadena alifática lineal o ramificada, saturada o insaturada, que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 12; un grupo hidrocarburo aromático mono-, bi-, o tricíclico, sustituido o no sustituido por uno o más sustituyentes R seleccionados independientemente de entre un átomo de halógeno, los grupos amino, nitro, hidroxilo, trifluoalquilo C₁-C₄ y alquilo C₁-C₄; un grupo benzofenona; un grupo heteroaromático mono- o bicíclico en el que el/los anillo(s) comprenden 5 o 6 eslabones, comprendiendo dicho grupo por lo menos un heteroátomo seleccionado de entre nitrógeno y azufre y estando sustituido o no por uno o más sustituyentes R seleccionados independientemente de entre un átomo halógeno y los grupos amino, nitro, hidroxilo, trifluoalquilo C₁-C₄ y alquilo C₁-C₄;
- a y b, idénticos o distintos, son números enteros que comprendidos entre 1 y 16, ambos inclusive;
- c y d, idénticos o distintos, son números enteros que comprendidos entre 1 y 32, ambos inclusive;
- los índices a, b, c y d siguen la relación $4a = 2b + c + d$;
- los átomos de titanio forman un bloque elemental puramente inorgánico constituido por complejos oxo de titanio;
- # es el punto en el que se unen entre sí dos unidades de fórmula (I); # representa un enlace covalente entre un átomo de carbono que pertenece al espaciador X y el carbono de un grupo carboxilato COO⁻ de otra unidad de fórmula (I) y en el que los dos átomos de oxígeno del grupo carboxilato pertenecen respectivamente a dos complejos oxo de titanio octaédricos adyacentes a un bloque elemental de dicha otra unidad de fórmula (I);
- dichas unidades de fórmula (I) forman entre sí una estructura tridimensional y delimitan unas cavidades de diámetro libre de aproximadamente 4 a 40 Å (poros o celdas) accesible mediante unas aberturas triangulares de unas dimensiones de aproximadamente 4 a 15 Å.

Según la presente invención, se entiende por "estructura tridimensional" una secuencia o repetición tridimensional de unidades de fórmula (I) tal como se entiende convencionalmente en el campo de los materiales de las MOF, que se caracterizan asimismo como "polímeros organometálicos".

El material sólido según la presente invención, denominado en lo sucesivo MOF de titanio, presenta la ventaja de basarse en el titanio y presentar una estructura cristalina controlada y muy organizada, con una topología y una distribución particulares que proporcionan unas propiedades específicas a dicho material.

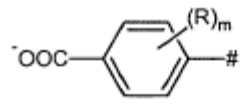
La organización espacial cristalina del material sólido de la presente invención constituye la base de las características y propiedades particulares del material y controla en particular el tamaño de las cavidades (o poros) que influyen en la superficie específica del material y en la capacidad almacenamiento de gases o en la adsorción de líquidos, por ejemplo. Por lo tanto, se puede ajustar el tamaño de los poros seleccionando el espaciador orgánico X.

Entre las cadenas alifáticas definidas para X, se pueden mencionar las cadenas de alquilo lineales tales como las cadenas de etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo y dodecilo; las cadenas de alquenos lineales, tales como etileno, propileno, butileno, pentileno, hexileno, heptileno, octileno, nonileno, decileno, undecileno y dodecileno; cadenas de alquino tales como etino, propino, butino, pentino, hexino, heptino, octino, nonino, decino, undecino y dodecino. Entre dichas cadenas, se prefieren las cadenas alquilo C₁-C₄ y alqueno o alquino C₂-C₄.

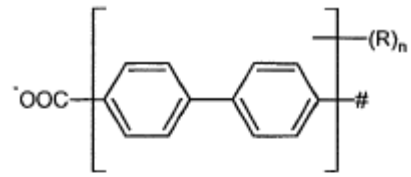
Entre los grupos hidrocarbonados aromáticos definidos para X, se pueden citar en particular los grupos fenileno; clorofenileno; bromofenileno; aminofenileno; nitrofenileno, mono-, di- o tetrametilfenileno, mono- o dietenilfenileno, mono- o dihidroxifenileno; bifenileno; difenildiazeno; naftaleno y antraceno.

Entre los heterociclos definidos para X, se pueden citar los anillos tiofeno, bitiofeno, piridina, biperidina y pirazina.

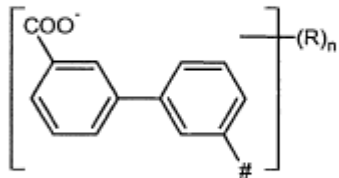
Según una forma de realización preferida de la presente invención, la subunidad [OOC-X-#] se selecciona de entre los grupos de fórmulas (II-1) a (II-13) siguientes:



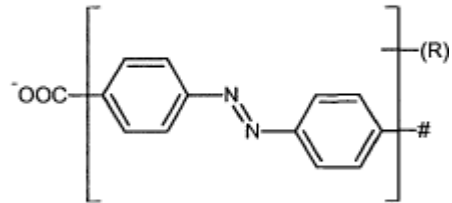
(II-1)



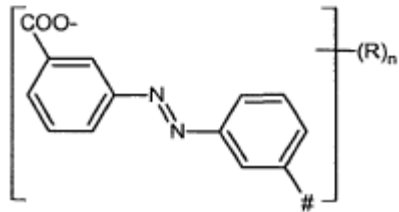
(II-2)



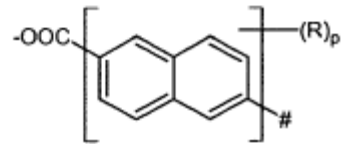
(II-3)



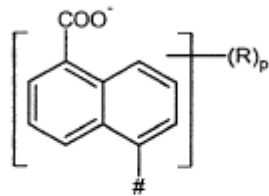
(II-4)



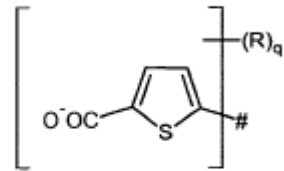
(II-5)



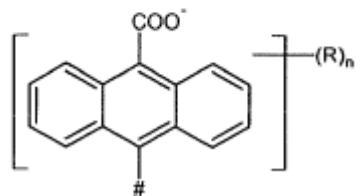
(II-6)



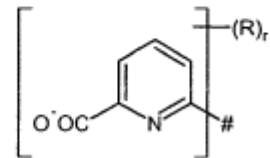
(II-7)



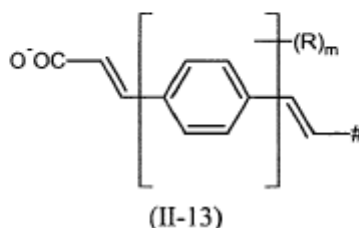
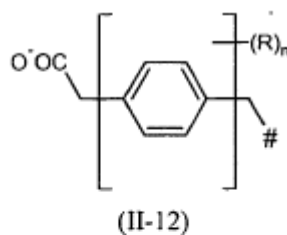
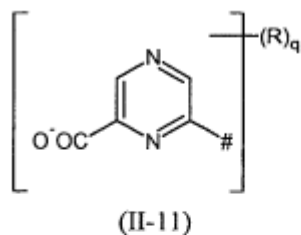
(II-8)



(II-9)



(II-10)



en las que:

- 5 - R es un átomo de halógeno, un grupo nitro, hidroxilo, trifluoroalquilo C₁-C₄ o alquilo C₁-C₄;
 - m es un número entero comprendido entre 0 y 4,
 - n es un número entero comprendido entre 0 y 8,
 - p es un número entero comprendido entre 0 y 6,
 - q es un número entero comprendido entre 0 y 2,
 10 - 3 es un número entero comprendido entre 0 y 3.

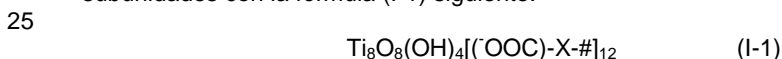
Entre las subunidades de fórmula (II-1), se prefieren particularmente el fenil-1-carboxilato, el fenil-2-amino-1-carboxilato, el fenil-2,5-dihidroxi-1-carboxilato y el fenil-2-cloro-1-carboxilato.

- 15 Entre las subunidades de fórmula (II-4), se pueden citar el azobenceno-4-carboxilato, el azobenceno-3,3'-dicloro-4-carboxilato y el azobenceno-3,3'-dihidroxi-4-carboxilato.

Entre las subunidades de fórmula (II-8), se pueden citar el tiofen-2-carboxilato y el 3,4-dihidroxitiofen-2-carboxilato.

- 20 Según una forma de realización particularmente preferida de la presente invención, la subunidad [⁻OOC-X-#] se selecciona de entre el fenil-1-carboxilato, el fenil-2-amino-1-carboxilato y el tiofen-2-carboxilato.

De entre las unidades de fórmula (I) tal como se han definido anteriormente, se pueden citar particularmente las subunidades con la fórmula (I-1) siguiente:



en las que:

- 30 - X y # son tal como se han definido anteriormente;
 - los átomos de titanio forman un bloque elemental puramente inorgánico constituido por 8 complejos oxo de titanio octaédricos que comprenden cada uno un átomo de titanio central rodeado por seis átomos de oxígeno, encontrándose enlazados entre sí dichos complejos oxo de titanio octaédricos por una arista común o por un vértice común, en ambos casos mediante puentes oxo -O- o hidroxilo -OH-; estando dichos bloques enlazados entre sí en
 35 las tres dimensiones del espacio mediante los espaciadores orgánicos X; entendiéndose que cada uno de los bloques se enlaza con 12 espaciadores orgánicos mediante grupos carboxilato COO⁻ en los que cada uno de los dos átomos de oxígeno forma parte de dos complejos oxo de titanio adyacentes.

- 40 En las subunidades de fórmula (I-1), un bloque elemental (o ciclo de complejos oxo de titanio octaédricos) comprende, por lo tanto, 36 átomos de oxígeno enlazados con ocho átomos de titanio alternativamente por una arista común, lo que implica dos puentes oxo o hidroxilo, o por un vértice común, lo que implica un único puente oxo o hidroxilo, o mediante grupos carboxilato.

- 45 Tal como se ha comentado anteriormente, el material sólido según la presente invención comprende unas cavidades con un diámetro libre comprendido entre aproximadamente 4 y 40 Å. Preferentemente, las cavidades presentan un diámetro libre comprendido entre aproximadamente 5 y 12,6 Å.

El material sólido según la presente invención presenta una superficie específica (BET) comprendida entre aproximadamente 200 y 6000 m²/g, preferentemente entre 200 y 1800 m²/g.

5 En el contexto de la presente invención, el volumen poroso significa el volumen de gases disponible para las moléculas de gases y/o líquidos y corresponden al volumen interior que se denomina indistintamente "cavidades", "celdas" y "poros" en el texto de la presente memoria.

10 El material sólido según la presente invención puede presentar un volumen poroso comprendido entre 0,1 y 3 cm³/g, más particularmente entre 0,5 y 0,7 cm³/g.

15 Gracias a dichas propiedades, el material sólido según la presente invención se puede utilizar como soporte de catalizador para realizar reacciones químicas catalizadas en fase heterogénea, como material de almacenamiento / separación de gases, como matriz para la encapsulación de principios activos (fármacos, cosméticos) o incluso como material fotocromático para almacenar información o en la impresión láser o incluso como material indicador de la presencia de oxígeno.

A título de ejemplo no limitativo, el material sólido según la presente invención se utiliza más particularmente:

20 - en la adsorción de gases de efecto invernadero (CO₂, CH₄), en presencia de contaminantes diversos (agua, N₂, CO, H₂S...), en los procedimientos de captura de humos en fábricas (aceras, fábricas de cemento, centrales térmicas...), en unidades de producción de metano o hidrógeno a partir de la combustión de biomasa o de la gasificación del carbón. El bajo coste de producción de dichos materiales, junto con su atoxicidad y su buena estabilidad (térmica, resistencia a la humedad o al ácido sulfhídrico) los convierte en los candidatos principales para dicho tipo de aplicaciones a gran escala;

25 - en la separación de fluidos (gases, vapores, líquidos), tal como en la separación de compuestos aromáticos (isómeros de xileno) de alcanos ramificados (octano), la purificación de combustibles, etc.;

30 - en biología / cosmética, para la adsorción o la encapsulación de principios activos (farmacéuticos o cosméticos) de interés con el objetivo de liberar los mismos de un modo controlado a fin de disponer de dosis con un nivel de terapéuticamente eficaz durante un período adecuado, o para proteger los mismos ante el medio exterior (por ejemplo, de la humedad). Por esta razón, el titanio es un metal poco tóxico (dosis letal (DL⁵⁰) superior a 5 g/kg), así como los ácidos carboxílicos en general, lo que proporciona a dichos sólidos (carboxilatos de titanio) una baja toxicidad *a priori* muy interesante para este tipo de aplicación. Las propiedades de adsorción de UV del titanio se pueden aplicar al campo de las sustancias anti-UV utilizadas en cosmética, en particular, con una elección adecuada del espaciador orgánico adsorbente asimismo en esta zona de longitud de onda. Los materiales sólidos según la presente invención se pueden utilizar asimismo en la encapsulación de toxinas, en la desintoxicación (para eliminar *a posteriori* las toxinas del organismo) o para purificar fluidos biológicos (orina, sangre...).

40 El material sólido según la presente invención se puede preparar en condiciones solvotérmicas en una mezcla de por lo menos dos disolventes, tanto directamente a partir de precursores de titanio de tipo alcóxido y por lo menos un ácido dicarboxílico como indirectamente a partir de entidades preformadas tales como complejos oxo de titanio y por lo menos un ácido dicarboxílico.

45 Por lo tanto, la presente invención tiene como objetivo asimismo un procedimiento de preparación de un material sólido híbrido inorgánico-orgánico basado en el titanio tal como se ha definido anteriormente, caracterizado porque comprende las etapas siguientes:

1) en una primera etapa se prepara una mezcla de reacción que comprende:

i) por lo menos un precursor de titanio seleccionado de entre los alcóxidos de titanio de fórmula (III):



en la que R₁ es un radical alquilo lineal o ramificado que comprende un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 4 o por lo menos un complejo oxo de titanio de fórmula (IV):



en la que:

60 - R₂ representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado o un anillo fenilo opcionalmente sustituido por uno o más radicales seleccionados de entre un átomo halógeno, los radicales alquilo C₁-C₄ y alqueno C₂-C₃;

- R₃ representa un radical alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, un radical trihalogenalquilo C₁-C₄ o un grupo fenilo,

- x es un número entero comprendido entre 2 y 18,

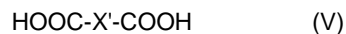
- y es un número entero comprendido entre 1 y 27,

65 - z es un número entero comprendido entre 0 y 32,

- w es un número entero comprendido entre 0 y 16,

y en el que los átomos de titanio forman un bloque elemental constituido por un núcleo puramente inorgánico de complejos oxo de titanio en coordinación octaédrica, comprendiendo cada uno un átomo de titanio central rodeado por 6 átomos de oxígeno, enlazándose entre sí dichos complejos oxo de titanio octaédricos tanto mediante una arista común como mediante un vértice común, en ambos casos mediante puentes oxo -O- o hidroxilo -OH-; encontrándose dichos bloques rodeados por ligandos orgánicos de tipo alcoholato (OR₂) y/o carboxilato (OOCR₃).

ii) por lo menos un ácido dicarboxílico con la fórmula (V) siguiente:



en la que X' representa un grupo alifático de cadena lineal o ramificada, saturado o insaturado, que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 12; un grupo benzofenona o un grupo hidrocarburo aromático mono-, bi-, o tricíclico sustituido o no mediante uno o más sustituyentes R', seleccionados independientemente de entre un átomo de halógeno y los grupos amino, nitro, hidroxilo, trifluoroalquilo C₁-C₄ y alquilo C₁-C₄;

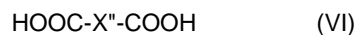
iii) una mezcla de por lo menos dos disolventes orgánicos que comprenden por lo menos un disolvente S1 seleccionado de entre los alcoholes C₁-C₄, el alcohol bencílico y el alcohol clorobencílico y por lo menos un disolvente S2 seleccionado de entre la N,N-dimetilformamida (DMF), la N,N-dietilformamida (DEF), el sulfóxido de dimetilo (DMSO), el etilenglicol, el dioxano, el acetonitrilo, la acetona, el tetrahidrofurano (THF), la piridina y la N-metilpirrolidona;

2) en una segunda etapa, la mezcla de reacción obtenida de este modo se desplaza a una temperatura comprendida entre aproximadamente 70 y 200 °C durante aproximadamente de 4 a 72 horas hasta obtener un precipitado que corresponde al material sólido pretendido, y a continuación

3) en una tercera etapa, la mezcla de reacción se enfría hasta la temperatura ambiente,

4) en una cuarta etapa, se separa el material sólido de la mezcla de disolventes orgánicos; siempre que el material sólido esté constituido por unidades de fórmula (I) en las que X es un grupo heteroaromático mono- o bicíclico en el que el o los anillo(s) comprende(n) 5 o 6 eslabones opcionalmente sustituidos, comprendiendo dicho grupo por lo menos un heteroátomo seleccionado de entre nitrógeno y azufre, comprendiendo en este caso dicho procedimiento además las etapas adicionales siguientes:

5) una quinta etapa de preparación de una dispersión del material sólido obtenido en la cuarta etapa en por lo menos un disolvente orgánico polar, en presencia de por lo menos un ácido dicarboxílico con la fórmula (VI) siguiente:



en la que X'' representa un grupo heteroaromático mono- o bicíclico en el que el o los anillo(s) comprende(n) 5 o 6 eslabones, comprendiendo dicho grupo por lo menos un heteroátomo seleccionado de entre nitrógeno y azufre y estando sustituido o no por uno o más sustituyentes R seleccionados independientemente de entre un átomo halógeno y los grupos amino, nitro, hidroxilo, trifluoroalquilo C₁-C₄ y alquilo C₁-C₄,

6) una sexta etapa, durante la que la dispersión obtenida de este modo se desplaza hasta una temperatura comprendida entre 100 y 150 °C durante un período comprendido entre 4 horas y 4 días, lo que provoca la formación de un precipitado que corresponde al material sólido pretendido, a continuación

7) una séptima etapa durante la que se deja que la temperatura vuelva a la temperatura ambiente, y

8) una octava etapa de separación del material sólido obtenido de este modo o del o de los disolvente(s) orgánico(s).

Según una forma de realización preferida de dicho procedimiento, los precursores de fórmula (III) se seleccionan de entre el etóxido de titanio, el isopropóxido de titanio, el n-propóxido de titanio y el butóxido de titanio. Entre dichos precursores, se prefiere particularmente el isopropóxido de titanio.

Se describen los complejos oxo de titanio de fórmula (IV) que se utilizan según el procedimiento de la presente invención, por ejemplo, en el artículo de Rozes L. et al., Monatshefte für Chemie, 2006, 137, 501-528. Entre los complejos oxo de titanio de fórmula (IV) anteriores, se pueden citar en particular Ti₁₆O₁₆(OCH₂CH₃)₃₂ y Ti₈O₈(OOCR₃)₁₆ en el que R₃ es tal como se ha definido anteriormente (un radical alquilo lineal o ramificado C₁-C₄, un radical trihalogenoalquilo C₁-C₄ o un anillo fenilo).

Los ácidos dicarboxílicos de fórmula (V) se seleccionan, evidentemente, de entre los ácidos dicarboxílicos correspondientes a las subunidades [OOC-X-#] del material sólido que se pretende preparar, con la limitación, sin embargo, de la definición de X' anterior. De hecho, no resulta posible *a priori* acceder directamente mediante la primera etapa a los materiales en los que X es un heterociclo con 5 o 6 eslabones. En este caso, el procedimiento

según la presente invención debe comprender las etapas 5 a 8 durante las que se realiza el intercambio de los espaciadores X' por los espaciadores X", tal como se ha definido anteriormente.

5 En particular, de este modo el ácido dicarboxílico de fórmula (V) se puede seleccionar de entre el ácido benceno-1,4-dicarboxílico (ácido tereftálico), el ácido 2-aminobenceno-1,4-dicarboxílico (ácido aminotereftálico), el ácido 2-nitrobenceno-1,4-dicarboxílico, el ácido 2-clorobenceno-1,4-dicarboxílico, el ácido 2-bromobenceno-1,4-dicarboxílico, el ácido 2,5-dihidroxibenceno-1,4-dicarboxílico, el ácido 2-metilbenceno-1,4-dicarboxílico, el ácido 2,5-dimetilbenceno-1,4-dicarboxílico, el ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, el ácido difenil-3,3'-dicarboxílico, el ácido 4,4'-
10 diazeno-1,2-diildibenzoico, el ácido 3,3'-diazeno-1,2-diildibenzoico, el ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, el ácido naftaleno-1,5-dicarboxílico, el ácido-1,4-fenilendiácético, el ácido 1,4-fenilendiacrílico y el ácido 4,4'-benzofenonadicarboxílico.

De entre estos ácidos, se prefieren particularmente el ácido benceno-1,4-dicarboxílico, el ácido 2,5-dihidroxibenceno-1,4-dicarboxílico y el ácido 2-aminobenceno-1,4-dicarboxílico.

15 En la mezcla de la reacción, la relación molar entre el alcóxido de titanio de fórmula (III) o complejo oxo de titanio de fórmula (IV) y el ácido dicarboxílico de fórmula (V) se encuentra comprendida preferentemente entre aproximadamente 0,1 y 2 y más preferentemente entre aproximadamente 0,5 y 1.

20 Entre los alcoholes C₁-C₄ (S1) utilizados durante la primera etapa del procedimiento, se prefiere particularmente el metanol.

En la mezcla de disolventes orgánicos utilizados en la primera etapa del procedimiento, la relación de volumen S1/S2 se encuentra comprendida preferentemente entre aproximadamente 0,05 y 0,95, y más preferentemente entre
25 aproximadamente 0,10 y 0,90.

Opcionalmente, la mezcla de reacción utilizada en la primera etapa puede comprender además uno o más aditivos seleccionados de entre los ácidos monocarboxílicos tales como por ejemplo el ácido acético, y las bases orgánicas tales como por ejemplo las alquilaminas como la trietilamina. En particular, los presentes inventores han observado
30 que la presencia de un ácido monocarboxílico tal como el ácido acético permite mejorar la cristalinidad del material sólido según la presente invención y/o el rendimiento de la reacción. La presencia de dichos aditivos puede permitir asimismo reducir la duración de la síntesis.

35 Cuando se utilizan dichos aditivos, representan preferentemente entre el 1 y el 10% en masa y aún más preferentemente entre el 1 y el 5% en masa basado con respecto a la masa total de la mezcla de reacción.

Según una forma de realización preferida, la segunda etapa del procedimiento se realiza a una temperatura comprendida entre aproximadamente 100 y 150 °C.

40 La duración de la segunda etapa puede variar en función de la temperatura utilizada, entendiéndose que cuanto más elevada sea la temperatura, más corta será la duración. Preferentemente, la duración de la segunda etapa es aproximadamente de 8 a 15 horas.

45 Según una forma de realización particular del procedimiento según la presente invención, la etapa 2) se realiza utilizando un horno de microondas. En este caso, se puede reducir la duración de la segunda etapa y estar comprendida entre 1 minuto y 60 minutos. Este método de calentamiento de la mezcla de reacción permite asimismo acceder a materiales que presentan un tamaño de partícula muy inferior al de las partículas del material obtenido cuando el calentamiento se realiza en una estufa.

50 Durante la tercera etapa, el enfriamiento de la mezcla de la reacción hasta la temperatura ambiente se realiza preferentemente a una velocidad de enfriamiento de aproximadamente 1 °C/hora a 40 °C/hora.

Los disolventes polares que se pueden utilizar durante la quinta etapa se pueden seleccionar en particular de entre las mezclas de por lo menos dos disolventes orgánicos S1 y S2 que comprenden por lo menos un disolvente S1
55 seleccionado de entre los alcoholes C₁-C₄, alcohol bencílico y el alcohol clorobencílico y por lo menos un disolvente S2 seleccionado de entre la N,N-dimetilformamida (DMF), la N,N-dietilformamida (DEF), el sulfóxido de dimetilo (DMSO), el etilenglicol, el dioxano, el acetonitrilo, la acetona, el tetrahidrofurano (THF), la piridina y la N-metilpirrolidona.

60 Tal como se ha descrito anteriormente, cuando el material sólido según la presente invención está constituido por unidades de fórmula (I) en las que X es un heterociclo aromático de 5 o 6 eslabones que comprende por lo menos un heteroátomo seleccionado de entre nitrógeno y azufre, que es indispensable para proceder con las etapas 5) a 8) tales como se han definido anteriormente, durante las que el espaciador X' se intercambia con un espaciador X" tal como se ha definido anteriormente.

65

En la quinta etapa, el material sólido procedente en la cuarta etapa se obtiene con un rendimiento de aproximadamente el 50 al 75%.

5 Entre los ácidos dicarboxílicos de fórmula (VI) se pueden citar, en particular el ácido tiofen-5-dicarboxílico el ácido piridin-2,5-dicarboxílico, el ácido pirazin-2,5-dicarboxílico, el ácido piridin-2,6-dicarboxílico, el ácido pirazin-2,3-dicarboxílico y el ácido pirazin-2,6-dicarboxílico. De entre dichos ácidos, se prefiere particularmente el ácido tiofen-2,5-dicarboxílico.

10 La relación molar entre el material sólido obtenido en la cuarta etapa y el ácido dicarboxílico de fórmula (VI) durante la quinta etapa se encuentra comprendida preferentemente entre aproximadamente 1 y 20, y más preferentemente entre aproximadamente 5 y 10.

15 Según una forma de realización preferida del procedimiento de la presente invención, la sexta etapa se realiza durante un período comprendido entre aproximadamente 8 y 15 horas.

Las etapas cuarta y octava de separación del material sólido de la mezcla de disolventes orgánicos se pueden realizar mediante cualquier método de separación conocido por los expertos en la materia, de entre los que se prefiere la filtración.

20 Cuando se ha finalizado la síntesis, el material sólido se lava preferentemente tanto muy rápidamente estáticamente como por redispersión en un disolvente a temperatura ambiente con agitación, por ejemplo con un disolvente orgánico, tal como por ejemplo la DMF, y a continuación se seca mediante cualquier técnica de secado apropiada conocida por los expertos en la materia. Dicha etapa de secado permite eliminar cualquier traza de disolvente y/o ácido. Se puede realizar, en particular, mediante la calcinación del material sólido en el aire o al vacío a una temperatura comprendida entre 100 y 275 °C durante un período comprendido entre 3 y 48 horas, preferentemente entre 10 y 15 horas.

La presente invención se ilustra mediante los ejemplos ilustrativos siguientes, a los que, sin embargo, no se limita la misma.

30 EJEMPLOS

En los siguientes ejemplos, las estructuras de los materiales obtenidos se determinaron a partir de su diagrama de difracción de polvo con rayos X (difractograma de rayos X según el método de Rietveld) en un aparato Bruker D5000.

40 Las mallas cristalográficas se obtuvieron utilizando el software de Dicvol (A. Boulitif, et al. J. Appl. Crystallogr., 1991, 24, 987) y el ajuste fino con limitaciones de malla mediante el software de Fullprof (Rodríguez-Carvajal, J. in "Collected Abstracts of Powder Diffraction Meeting", Toulouse, Francia 1990, 127) y su interfaz gráfica WinPLOTR (Roisnel, T. et al., In "Abstracts of the 7th European Powder Diffraction Conference", Barcelona, España 2000, 71). La posición atómica de la mayoría de los átomos que constituyen las estructuras de los materiales obtenidos se determinó por el método directo utilizando el programa Expo (Altomare, A et al., J. Appl. Crystallogr., 1999, 32, 339). La posición de los átomos residuales, así como de las moléculas de agua libres se determinó utilizando el programa SHELXL-97 (Universidad de Göttingen, Alemania, 1997). A continuación se realizó el ajuste fino de las posiciones atómicas en Fullprof utilizando siempre la interfaz gráfica WinPLOTR. Las limitaciones de las distancias y los ángulos entre los átomos (distancias: Ti-O, CC y CO, ángulos O-Ti-O y O-C-O, C-C-C) se aplicaron durante el ajuste fino.

50 Los análisis termogravimétricos se realizaron utilizando un analizador termogravimétrico comercializado con el nombre de TA 2050 por la empresa TA Instruments o un analizador STA6000 de la empresa Perkin Elmer, con un flujo de aire (80 cm³.min⁻¹), con una velocidad de calentamiento de 3 °C / minuto y utilizando aproximadamente 5 mg de material.

55 Se realizaron análisis de espectrometría infrarroja en un espectrómetro comercializado con el nombre Nicolet 750, utilizando pastillas de KBr que contenían el material a analizar las trazas.

60 Las mediciones de la superficie específica se realizaron mediante técnicas de adsorción-desorción de nitrógeno utilizando una aparato comercializado con el nombre de Micromeritics ASAP 2010, en aproximadamente 50 mg de material activado previamente al vacío primario (10⁻³ Torr) durante 15 horas a 200 °C, realizándose el recuento mediante los procedimientos de cálculo Langmuir o BET.

Se analizó la estabilidad térmica se evaluó utilizando un difractómetro Bruker D5000 provisto de una cámara de temperatura Anton Paar.

65

Ejemplo 1

Síntesis de la fase TiBDC de composición $Ti_8O_8(OH)_4[O_2C-C_6H_4-CO_2]_6$

- 5 1,5 mmol de ácido 1,4-bencenodicarboxílico (250 mg) (Aldrich, 98%) y 1 mmol de isopropóxido de titanio $Ti(OiPr)_4$ (0,3 ml) (Acros Organics, 98%) se introdujeron en un cuerpo de Teflon[®] que contenía 5 ml de una mezcla constituida por 4,5 ml de dimetilformamida anhidra (Acros Organics) y 0,5 ml de metanol (Aldrich, 99,9 %). La mezcla de la reacción se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente.
- 10 El cuerpo de Teflon[®] se introdujo a continuación en un cuerpo de metal PAAR y tras ello se dispuso en la estufa a 150 °C durante 15 horas. Tras enfriar a temperatura ambiente, se recuperó el material pretendido en forma sólida por filtración, se lavó dos veces con acetona y se secó al aire. El disolvente contenido en los poros se eliminó por calcinación del sólido a 200 °C al aire durante 12 horas.
- 15 Los datos cristalográficos y los parámetros de ajuste fino estructural del material obtenido se proporcionan en la tabla 1 siguiente:

TABLA 1

Fórmula empírica (fase seca, sin agua libre)	$Ti_{16}O_{72}C_{96}H_{64}$
Masa molar ($g\ mol^{-1}$)	3135
Densidad calculada ($g.cm^{-3}$) (fase seca)	0,81
Simetría cristalina	Ortorrómbico
Grupo de espacio	$I\ 4/m\ m\ m$ (n.º 139)
a (Å)	18,654(1)
c (Å)	18,144(1)
V (Å ³)	6313,9(1)
Z	4
Longitud de onda λ (Cu K_{α})	1,54059 ; 1,54439
$\chi=K_{\alpha 2}/K_{\alpha 1}$	0,5
Temperatura (K)	296
Escala angular 2θ (º)	5-80
Número de reflexiones (picos de Bragg)	662
Número de átomos independientes	20
Número de parámetros de intensidad	37
Número de parámetros del perfil	10
Número de limitaciones de distancias y ángulos	35
R_p	8
R_{WP}	10,9
R_{Bragg}	10,4
Parámetro de agitación térmica global	3,9(1)
Función de perfil	Pseudo-Voigt
Fondo continuo	Experimental (32 puntos)
Número de parámetros de asimetría	2

- 20 El diagrama de difracción de rayos X se representa en la figura 1 adjunta en la que la intensidad (expresada en unidades arbitrarias) es función del ángulo de difracción en grados. En esta figura, los puntos negros corresponden a los puntos experimentales; los puntos grises corresponden a puntos calculados; las líneas negras corresponden a los picos de Bragg; y la curva negra inferior corresponde al diagrama de diferencia entre los puntos experimentales y los puntos calculados.
- 25

- La estructura cristalográfica del material obtenido se representa esquemáticamente en la figura 2 adjunta, en la que se representa la estructura cristalina del material a lo largo del eje a (o b) (figura 2a) así como una vista de un ciclo de octaedros de titanio (figura 2b, octaedros de titanio, átomos de carbono: puntos negros). El material cristaliza en el sistema ortorrómbico $I\ 4/mmm$ (n.º 139) con los parámetros:
- 30

- a = 18,654 (1) Å,
 - c = 18,144 (1) Å
 - volumen de malla: 6313,9 (6) Å³
- 35

Este material consiste en octaedros de titanio $TiO_5(OH)$ que se ensamblan en agregados (o ciclos) de ocho octaedros enlazados entre sí mediante aniones tereftalato. El conjunto define un sólido poroso pseudocúbico con una red tridimensional de poros. Se puede describir asimismo dicha estructura como un conjunto "de octaedros" híbridos que presentan en cada vértice de cada octaedro un ciclo constituido por ocho poliedros de titanio. Las aberturas de

acceso a los poros presentan una dimensión libre aproximadamente de 5 a 7 angstroms y se encuentran presentes dos tipos de celdas, de un tamaño aproximadamente de 6 a 13 angstroms respectivamente.

Las coordenadas atómicas del material obtenido se proporcionan en la tabla 2 siguiente (fase hidratada):

5

TABLA 2

Átomo	Posición de Wyckoff	Índice de ocupación	x/a	y/b	z/c
Ti	16l		0,20830	0,07400	1/2
O1	16l		0,31110	0,05800	1/2
O2	16n		0,18190	0	0,42650
O3	32o		0,22590	0,14420	0,42680
O4	8h		0,10740	0,10740	1/2
C1	8j		0,35070	0	1/2
C2	8j		0,42650	0	1/2
C3	16l		0,46320	0,07050	1/2
C4	16m		0,19400	0,19400	0,40230
C5	16m		0,22250	0,22250	0,32090
C6	32o		0,20150	0,28760	0,28980
Ow1 ^[a]	8h		0,17590	0,17590	0
Ow2	16m		0,09180	0,09180	0,25400
Ow3	16n		0,40490	0	0,26520
Ow4	4e		0	0	0,56540
Ow5	16m		0,10650	0,10650	0,09520
Ow6	32o	50%	0,24080	0,03420	0,08380
Ow7	16n	77%	0,23510	0	0,22370
Ow8	4e		0	0	0,17900
Ow10	2a			0	0

^[a]: En esta tabla, las moléculas de agua se indican Ow_i (i = 1 a 10) y, en sentido estricto, no forman parte de la estructura del material, ya que únicamente llenan los poros cuando se exponen al aire ambiente.

Las principales distancias interatómicas, expresadas en angstroms, se proporcionan en la tabla 3 siguiente:

10

TABLA 3

Ti	O3	x, y, z	1,89 (1)
	O3	x, y, 1-z	1,89(1)
	O1	x, y, z	1,941 (1)
	O2	x, y, z	1,98 (1)
	O2	x, -y, 1-z	1,98 (1)
	O4	x, y, z	1,98 (1)
C1	O1	x, -y, 1-z	1,31 (1)
	O1	x, y, z	1,31 (1)
	C2	x, y, z	1,41 (1)
C2	C1	x, y, z	1,41 (1)
	C3	x, -y, 1-z	1,48 (1)
	C3	x, y, z	1,48 (1)
C3	C3	1-x, y, 1-z	1,37 (1)
	C2	x, y, z	1,48 (1)
C4	O3	y, x, z	1,19 (1)
	O3	x, y, z	1,19 (1)
	C5	x, y, z	1,65 (1)
C5	C6	x, y, z	1,40 (1)
	C6	y, x, z	1,40 (1)
	C4	x, y, z	1,65 (1)
C6	C5	x, y, z	1,40 (1)
	C6	0.5-y, 0.5-x, 0.5-z	1,47 (1)

Ejemplo 2

15

Síntesis de la fase Ti-NH₂BDC de composición Ti₈O₈(OH)₄[O₂C-C₆H₃(NH₂)-CO₂]₆

El Ti-NH₂BDC se preparó según el procedimiento indicado anteriormente en el ejemplo 1, utilizando como producto inicial 1,5 mmol de ácido 2-aminotereftálico (270 mg) (Aldrich, 98%), 0,67 mmol de isopropóxido de titanio Ti(OiPr)₄ (0,2 ml) (Acros Organics, 98%) y 5 ml de una mezcla constituida por 2,5 ml de dimetilformamida anhidra (Acros Organics) y por 2,5 ml de metanol (Aldrich, 99,9%).

El cuerpo de Teflon[®] se introdujo a continuación en un cuerpo de metal PAAR y tras ello se dispuso en la estufa a 100 °C durante 15 horas. Tras enfriar a temperatura ambiente, se recuperó el material pretendido se obtuvo en forma sólida que se recuperó por filtración, se lavó dos veces con acetona y se secó al aire. El disolvente contenido en los poros se eliminó por calcinación del sólido a 200 °C al aire durante 12 horas.

Los datos cristalográficos y los parámetros de ajuste fino estructural del material obtenido se proporcionan en la tabla 4 siguiente:

TABLA 4

Fórmula empírica (fase seca, sin agua libre)	Ti ₁₆ O ₇₂ N ₄ C ₉₆ H ₇₆
Masa molar (g mol ⁻¹)	3315
Densidad calculada (g.cm ⁻³) (fase seca)	0,86
Simetría cristalina	Ortorrómbico
Grupo de espacio	<i>I</i> 4/ <i>m</i> <i>m</i> <i>m</i> (n.º 139)
<i>a</i> (Å)	18.673(1)
<i>c</i> (Å)	18,138(1)
<i>V</i> (Å ³)	6324,5(1)
<i>Z</i>	4
Longitud de onda λ (Cu K _α)	1,54059 ; 1,54439
χ=K _{α2} /K _{α1}	0,5
Temperatura (K)	296
Escala angular 2θ (°)	5 - 80
Número de reflexiones (picos de Bragg)	644
Número de átomos independientes	23
Número de parámetros de intensidad	43
Número de parámetros del perfil	10
Número de limitaciones de distancias y ángulos	35
<i>R</i> _p	11,9
<i>R</i> _{WP}	15,5
<i>R</i> _{Bragg}	13,6
Parámetro de agitación térmica global	2,9(1)
Función de perfil	Pseudo-Voigt
Fondo continuo	Experimental (35 puntos)
Número de parámetros de asimetría	2

El diagrama de difracción de rayos X del material obtenido se representa en la figura 3 adjunta en la que la intensidad (en unidades arbitrarias) es función del ángulo de difracción en grados. En esta figura, los puntos negros corresponden a los puntos experimentales; los puntos grises corresponden a puntos calculados; las líneas negras corresponden a los picos de Bragg; y la curva negra inferior corresponde al diagrama de diferencia entre los puntos experimentales y los puntos calculados.

La estructura cristalográfica del material obtenido se representa esquemáticamente en la figura 4 adjunta, en la que se representa la estructura cristalina del material a lo largo del eje *a* (o *b*) (figura 4a) así como una vista de un ciclo de octaedros de titanio (figura 4b, octaedros de titanio, átomos de carbono: puntos negros). El material cristaliza en el sistema ortorrómbico 14/*m**m**m* (n.º 139) con los parámetros:

- *a* = 18.673(1) Å,
- *c* = 18.139(1) Å,
- volumen de malla: 6324,5(1) Å³.

Este material consiste en octaedros de titanio TiO₅(OH) que se ensamblan en agregados (o ciclos) de ocho octaedros enlazados entre sí mediante aniones de 2-aminotereftalato (figuras 4a y 4b). El conjunto define un sólido poroso pseudocúbico con una red tridimensional de poros. Se puede describir asimismo la estructura como un conjunto "de octaedros" híbridos que presentan en cada vértice de cada octaedro un ciclo constituido por ocho poliedros de titanio. Las aberturas de acceso a los poros presentan una dimensión libre aproximadamente de 5 a 6 angstroms y se encuentran presentes dos tipos de celdas, de un tamaño aproximadamente de 6 a 13 angstroms respectivamente. El grupo amino está desordenado en cuatro posiciones cristalográficas y se ha atribuido una ocupación del 25% al átomo de nitrógeno del grupo amino.

Las coordenadas atómicas del material obtenido se proporcionan en la tabla 5 siguiente (fase hidratada)

TABLA 5

Átomo	Posición de Wyckoff	Índice de ocupación	x/a	y/b	z/c
Ti	16l		0,20487	0,07254	1/2
O1	16l		0,31087	0,05903	1/2
O2	16n		0,19180	0	0,42820
O3	32o		0,22350	0,13977	0,42966
O4	8h		0,10766	0,10766	1/2
C1	8j		0,34876	0	1/2
C2	8j		0,42505	0	1/2
C3	16l		0,46289	0,07112	1/2
N1	16l	25%	0,40989	0,13166	1/2
C4	16m		0,19137	0,19137	0,40513
C5	16m		0,22438	0,22438	0,32907
C6	32o		0,18500	0,28300	0,28828
N2	32o	25%	0,32500	0,12500	0,33000
Ow1 ^[a]	8h		0,17979	0,17979	0
Ow2	16m	81%	0,07677	0,07677	0,29254
Ow3	16n	83%	0,38985	0	0,28589
Ow4	2b		0	0	1/2
Ow5	16m	79%	0,09328	0,09328	0,08084
Ow6	32o	84%	0,24910	0,06480	0,10202
Ow7	16n	84%	0,24188	0	0,24106
Ow8	4e		0	0	0,17823
Ow9	4e		0	0	0,64063
Ow10	2a		0	0	0

^[a] : En esta tabla, las moléculas de agua se indican Ow_i (i = 1 a 10) y, en sentido estricto, no forman parte de la estructura del material, ya que únicamente llenan los poros cuando se exponen al aire ambiente.

5

Las principales distancias interatómicas, expresadas en angstroms, se proporcionan en la tabla 6 siguiente:

TABLA 6

Ti	O3	x, y, z	1,82(1)
	O3	x, y, 1-z	1,82(1)
	O2	x, -y, 1-z	1,90(1)
	O2	x, y, z	1,90(1)
	O4	x, y, z	1,93(1)
C1	O1	x, y, z	2,00(1)
	O1	x, -y, 1-z	1,31(1)
	O1	x, y, z	1,31(1)
C2	C2	x, y, z	1,43(1)
	C1	x, y, z	1,43(1)
	C3	x, -y, 1-z	1,50(1)
C3	C3	x, y, z	1,50(1)
	C3	1-x, y, 1-z	1,39(1)
	N1	x, y, z	1,50(1)
N1	C2	x, y, z	1,50(1)
	C3	x, y, z	1,50(1)
	C4	O3	y, x, z
C5	O3	x, y, z	1,22(1)
	C5	x, y, z	1,63(1)
	C6	x, y, z	1,51(1)
	C6	y, x, z	1,51(1)
C6	C4	x, y, z	1,63(1)
	C5	x, y, z	1,51(1)
	N2	y, x, z	1,56(1)
	N2	C6	0.5-y, 0.5-x, 0.5-z
	C6	y, x, z	1,56(1)

10

Los resultados del análisis termogravimétrico del material preparado en este ejemplo, así como los de material de TiBDC preparado anteriormente en el ejemplo 1 se realizaron en el aparato TA2050 y se proporcionan en la figura 5 adjunta. En dicha figura, la masa (expresada en porcentaje) es función de la temperatura (expresada en °C). La curva en negro corresponde al TiBDC del ejemplo 1 y la curva en gris corresponde al Ti-NH₂BDC del ejemplo 2.

5 En dicha figura, se observa que el material TiBDC presenta dos pérdidas de masa características correspondientes a la eliminación sucesiva de los disolventes contenidos en los poros, en primer lugar el metanol entre 25 °C y 100 °C y a continuación la DMF entre 100 y 200 °C.

10 La degradación del material se produce aproximadamente a 400 °C durante la separación del ácido carboxílico que constituye la estructura. El sólido residual es la anatasa TiO₂.

15 Se observa el mismo comportamiento térmico en el caso del material Ti-NH₂BDC con la única diferencia significativa de una degradación de la estructura a una temperatura inferior (300 °C). El sólido residual es asimismo la anatasa TiO₂.

20 Los espectros de IR de los materiales TiBDC y Ti-NH₂BDC se representan en la figura 6 adjunta en la que la intensidad (en unidades arbitrarias) es función de la longitud de onda (cm⁻¹). En dicha figura, la curva en negro corresponde al espectro del TiBDC del ejemplo 1 y la curva en gris corresponde al espectro del Ti-NH₂BDC del ejemplo 2. Se observa para cada uno de los dos materiales, las bandas características de los enlaces metal-carboxilato (bandas hacia 1380 y 1600 cm⁻¹), una banda ancha hacia 3400 cm⁻¹ correspondiente a las moléculas de disolventes libres presentes en los poros, así como bandas de la estructura de la parte mineral (O-Ti-O) con longitudes de onda bajas (400-800 cm⁻¹).

25 Los resultados de las mediciones de la superficie específica de los materiales TiBDC y Ti-NH₂BDC se representan en la tabla 7 siguiente:

TABLA 7

Material	Superficie específica según el método BET (m ² .g ⁻¹)	Superficie específica según el método Langmuir (m ² .g ⁻¹)	Volumen microporoso (cm ³ .g ⁻¹)*
TiBDC	1550(20)	1950(10)	0,64(1)
Ti-NH ₂ BDC	1200(20)	1550(10)	0,48(1)

(*): calculado mediante el método t-plot

30 **Ejemplo 3**

Poner de manifiesto la importancia de la elección de una mezcla de disolventes

35 En este ejemplo, se comparó el efecto de la elección del medio disolvente con respecto a la naturaleza de los materiales sintetizados a partir de isopropóxido de titanio y ácido 1,4-benzenodicarboxílico.

40 Las síntesis se realizaron en un medio disolvente puro (metanol, DMF o isopropanol) o en una mezcla de metanol y DMF.

a) Síntesis en medio de metanol puro (ejemplo comparativo que no forma parte de la presente invención)

45 0,4 mmol de ácido 1,4-benzenodicarboxílico (60 mg) (Aldrich, 98%) y 0,35 mmol de isopropóxido de titanio Ti(OiPr)₄ (0,1 ml) (Acros Organics, 98%) se introdujeron en un cuerpo de Teflon[®] que comprendía 3 ml de metanol (Aldrich, 99.9 %). La mezcla se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente. El cuerpo de Teflon[®] se introdujo a continuación en un cuerpo de metal PAAR y tras ello se dispuso en la estufa a 150 °C durante 15 horas. Tras enfriar a temperatura ambiente, se recuperó el sólido obtenido por filtración, se lavó dos veces con acetona y se secó al aire.

50 b) Síntesis en medio de dimetilformamida pura (ejemplo comparativo no forma parte de la presente invención):

55 1,0 mmol de ácido 1,4-benzenodicarboxílico (166 mg) (Aldrich, 98%) y 1 mmol de isopropóxido de titanio Ti(OiPr)₄ (0,2 ml) (Acros Organics, 98%) se introdujeron en un cuerpo de Teflon[®] que comprendía 5 ml de DMF anhidra (Aldrich, 5 %). La mezcla se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente. El cuerpo de Teflon[®] se introdujo a continuación en un cuerpo de metal PAAR y tras ello se dispuso en la estufa a 150 °C durante 15 horas. Tras enfriar a temperatura ambiente, se recuperó el sólido por filtración, se lavó dos veces con acetona y se secó al aire.

c) Síntesis en medio de isopropanol puro (ejemplo comparativo no forma parte de la presente invención):

60 0,35 mmol de ácido 1,4-benzenodicarboxílico (60 mg) (Aldrich, 98%) y 0,5 mmol de isopropóxido de titanio Ti(OiPr)₄ (0,1 ml) (Acros Organics, 98%) se introdujeron en un cuerpo de Teflon[®] que comprendía 5 ml de isopropanol

(Aldrich, 99 %). La mezcla se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente. El cuerpo de Teflon se introdujo a continuación en un cuerpo de metal PAAR y tras ello se dispuso en la estufa a 150 °C durante 12 horas. Tras enfriar a temperatura ambiente, se recuperó el sólido por filtración, se lavó dos veces con acetona y se secó al aire.

5 d) Síntesis en una mezcla de DMF y metanol (ejemplo según la presente invención)

10 1,5 mmol de ácido 1,4-benzenodicarboxílico (250 mg) (Aldrich, 98%) y 1 mmol de isopropóxido de titanio $Ti(OiPr)_4$ (0,3 ml) (Acros Organics, 98%) se introdujeron en un cuerpo de Teflon[®] que comprendía 4,5 ml de DMF anhidra (Aldrich, 5 %) y 0,5 ml de metanol (Aldrich, 99,9%). La mezcla se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente. El cuerpo de Teflon[®] se introdujo a continuación en un cuerpo de metal PAAR y tras ello se dispuso en la estufa a 150 °C durante 15 horas. Tras enfriar a temperatura ambiente, se recuperó el sólido por filtración, se lavó dos veces con acetona y se secó al aire.

15 Los diagramas de difracción de rayos X ($\lambda_{Cu} = 1,5406 \text{ \AA}$) de los polvos obtenidos de este modo en cada uno de los medios de disolvente se presentan en la figura 7 adjunta en la que la intensidad (en unidades arbitrarias) es función del ángulo de difracción (en grados). En dicha figura, la curva superior corresponde a la síntesis realizada en metanol puro, la curva siguiente corresponde a la síntesis realizada en isopropanol puro y la curva inferior corresponde a la síntesis realizada en DMF pura. La curva que se encuentra encima de la curva inferior es muy distinta de las otras tres y corresponde a la síntesis realizada en la mezcla de metanol y DMF. Se descubrió que los materiales obtenidos en un medio de disolvente puro están mal cristalizados, sus diagramas de difracción de rayos X son totalmente distintos de los del material TiBDC obtenido anteriormente en el ejemplo 1 (véase la figura 1 adjunta) y de los obtenidos durante la síntesis realizada en la mezcla de metanol y DMF. Sus picos de difracción se encuentran además en ángulos superiores, lo que indica una mayor densidad de red y, por lo tanto, una porosidad menor.

20 Todas las condiciones eran por lo demás idénticas (la naturaleza de los precursores, la temperatura y la duración de la síntesis), demostrando estas pruebas que la naturaleza de la fase formada depende en gran medida de la elección del disolvente. La utilización de un medio de reacción constituido por un único disolvente, por ejemplo tal como se describe en la solicitud de patente internacional WO 2007/118888, no permite obtener un material según la presente invención. Únicamente la utilización de una mezcla de por lo menos dos disolventes según el procedimiento de la presente invención, tal como por ejemplo una mezcla de metanol y dimetilformamida, permite obtener un material TiBDC perfectamente organizado en forma de fase porosa tetragonal muy bien cristalizada.

25 **Ejemplo 4**

35 Poner de manifiesto la importancia de la elección del precursor de titanio

En este ejemplo, se estudió el efecto de la elección del precursor de titanio en la estructura de los materiales sintetizados. Las síntesis se realizaron en un medio de DMF pura o en una mezcla de metanol y DMF a partir de tetracloruro de titanio (precursor de titanio que no corresponde a la presente invención) y ácido 1,4-benzenodicarboxílico.

40 a) Síntesis en medio de DMF pura

45 Dicha síntesis se realizó según el protocolo descrito en el ejemplo 4 de la solicitud de patente WO2007/118888.

50 52 mmol de ácido 1,4-benzenodicarboxílico (8,72 g) (Aldrich, 98%) y 52 mmol de tetracloruro de titanio $TiCl_4$ (10 g) se introdujeron en un matraz de 500 ml que contenía 300 ml de DMF anhidra (Acros Organics). La mezcla de la reacción se agitó durante 18 horas a 130 °C hasta obtener un precipitado. El precipitado se recuperó por centrifugación y se lavó 3 veces con 50 ml de DMF y a continuación 3 veces con 50 ml de metanol. El precipitado se secó a 160 °C durante 16 horas.

Los análisis realizados indican que las partículas del polvo obtenido son poco porosas (superficie específica BET: 107 m²/g) y amorfas (RX).

55 b) Síntesis en medio de DMF y metanol

Se repitió la síntesis detallada anteriormente en a), pero utilizando como disolvente una mezcla constituida por 240 ml de DMF anhidra y 60 ml de metanol.

60 Los análisis realizados demuestran también que las partículas del polvo obtenido son poco porosas y amorfas (RX).

Dichos ensayos demuestran que no se puede alcanzar un material con una estructura cristalina pseudocúbica según la presente invención utilizando tetracloruro de titanio como precursor de titanio en lugar de un alcóxido de titanio de fórmula (I), cualquiera que sea el medio disolvente utilizado en la síntesis (medio de DMF pura o mezcla de DMF y metanol).

Ejemplo 5Preparación de una MOF de titanio a partir de un complejo oxo de titanio preformado

En este ejemplo, se ha sintetizado un material híbrido de fórmula $Ti_8O_8(OH)_4[O_2C-C_6H_4-CO_2]_6$ utilizando, como precursor de titanio, un grupo oxo de titanio de fórmula $Ti_{16}O_{16}(OEt)_{32}$.

1) Primera etapa: Síntesis del complejo oxo de titanio de fórmula $Ti_{16}O_{16}(OEt)_{32}$

El complejo oxo $Ti_{16}O_{16}(OEt)_{32}$ se obtuvo por hidrólisis controlada en condiciones inferiores a la estequiométrica en agua ($H_2O/Ti = 0,5$) de alcóxido de titanio $Ti(OEt)_4$ en etanol absoluto. Una mezcla de reacción compuesta por 7 ml de $Ti(OEt)_4$, 7 ml de etanol absoluto y 300 μ l de agua se trató un medio solvotérmico durante 15 días a 100 °C. La cristalización del complejo oxo de titanio se provocó mediante un enfriamiento lento de la mezcla de la reacción (velocidad de enfriamiento: 1 °C/hora). El complejo oxo de titanio en forma cristalina se recuperó a continuación tras la filtración con un rendimiento del 70%.

La determinación de la estructura cristalina del complejo oxo se realizó por difracción de rayos X de monocristales. Ello se representa esquemáticamente en la figura 8 adjunta. La determinación de la estructura permitió poner de manifiesto la formación de una estructura constituida por dos bloques ortogonales de ocho complejos oxo de titanio cada uno, suponiendo un seudoeje de rotación inversa -4. Los 16 átomos de titanio se enlazan mediante tres tipos distintos de puentes oxo, estando 4 oxígenos enlazados dos veces con los centros metálicos [μ_2-O], estando 8 enlazados tres veces con el titanio [μ_3-O] y estando 4 enlazados cuatro veces con el titanio [μ_4-O]. En la superficie del núcleo oxo se encuentra una corona 32 etóxidos, de entre los que 16 son grupos terminales y los otros 16 son grupos puente. Dicha estructura se describe detalladamente en los artículos de A. Mosset et al., C.R. Acad. Sci. Paris, t.307, Serie II, 1988, p.1747-1750 y J. Galy et al., Chem. Soc. Dalton Trans., 1991, p.1999.

2) Segunda etapa: Síntesis de material híbrido de fórmula $Ti_8O_8(OH)_4[O_2C-C_6H_4-CO_2]_6$

0,17 g del complejo oxo de titanio $Ti_{16}O_{16}(OEt)_{32}$ obtenido previamente en la etapa anterior y 0,27 g de ácido tereftálico se introdujeron en una mezcla de 4 ml de DMF y 1 ml de metanol. La mezcla de la reacción se dispuso en la autoclave a 150 °C durante 20 horas. El precipitado obtenido se filtró, se lavó 3 veces con DMF y a continuación se secó durante 20 horas a 150 °C. El rendimiento de la reacción resultó del 74%.

Se obtuvo un material híbrido idéntico en todos los aspectos al del ejemplo 1.

Ejemplo 6Preparación de una MOF de titanio a partir de un complejo oxo de titanio preformado

En este ejemplo, se ha sintetizado un material híbrido de fórmula $Ti_8O_8(OH)_4[O_2C-C_6H_4-CO_2]_6$ utilizando como precursor de titanio, un grupo oxo de titanio de fórmula $Ti_8O_8(OOC(CH_3)_3)_{16}$.

1) Primera etapa: Síntesis del complejo oxo de titanio de fórmula $Ti_8O_8(OOC(CH_3)_3)_{16}$

Se obtuvo el complejo molecular de fórmula $Ti_8O_8(OOCC(CH_3)_3)_{16}$ en condiciones solvotérmicas (24 horas a 100-110 °C en un autoclave) mediante la reacción de 2 ml de $Ti(OiPr)_4$ con 7 g de ácido píválico ($HOOCC(CH_3)_3$) en 50 ml de acetonitrilo. El complejo oxo de titanio obtenido de este modo en forma cristalina se recuperó a continuación tras la filtración con un rendimiento del 94%.

La determinación de la estructura cristalina del complejo oxo se realizó por difracción de rayos X de monocristales. Se representa esquemáticamente en la figura 9 adjunta. La determinación de la estructura ha permitido poner de manifiesto la formación de una corona de ocho complejos oxo de titanio octaédricos enlazados por los vértices y 16 grupos carboxilato puente bidentados. Ocho grupos carboxilato se disponen en una posición ecuatorial y los otros ocho en una posición axial (cuatro en cada lado del plano formado por la corona del núcleo oxo).

2) Segunda etapa: Síntesis de material híbrido de fórmula $Ti_8O_8(OH)_4[O_2C-C_6H_4-CO_2]_6$

0,6 g de complejo oxo de titanio de fórmula $Ti_8O_8(OOCC(CH_3)_3)_{16}$ obtenido previamente en la etapa anterior y 1,55 g de ácido tereftálico se introdujeron en una mezcla constituida por 18 ml de DMF y 4,5 ml de metanol. Dicha mezcla de la reacción se dispuso en una autoclave a 110 °C durante 4 días. El precipitado obtenido se filtró, se lavó 3 veces con DMF y a continuación se secó durante 20 horas a 150 °C. El rendimiento de la reacción resultó del 97%.

Se obtuvo un material híbrido idéntico en todos los aspectos al del ejemplo 1.

Ejemplo 7

Preparación de un material híbrido de fórmula $Ti_8O_8(OH)_4[O_2C-C_4H_2S-CO_2]_6$ a partir del material de fórmula $Ti_8O_8(OH)_4[O_2C-C_6H_4-CO_2]_6$

5 En este ejemplo, se realizó la síntesis de un material híbrido de fórmula $Ti_8O_8(OH)_4[O_2C-C_4H_2S-CO_2]_6$ es decir, un material híbrido constituido por subunidades de fórmula (I) según la presente invención en las que X representa un anillo tiofeno mediante el intercambio del espaciador orgánico a partir del material preparado en el ejemplo 1 anterior, es decir, un material híbrido constituido por subunidades de fórmula (I) en las que X es un anillo bencénico.

10 1 g del material de fórmula $Ti_8O_8(OH)_4[O_2C-C_6H_4-CO_2]_6$ obtenido anteriormente en el ejemplo 1 y 5 g de dicarboxilato de tiofeno se dispersaron en una mezcla constituida por 40 ml de DMF y 10 ml de metanol. Dicha dispersión se dispuso en condiciones solvotérmicas 150 °C durante 16 horas. Tras enfriar, el polvo esperado obtenido a partir del material cristalizado se filtró, se lavó 3 veces con DMF y se secó durante 6 horas a 150 °C. El rendimiento de dicha reacción de intercambio resultó del 93%.

15 Dicho ejemplo demuestra que se puede acceder a los materiales híbridos cristalinos mediante el intercambio simple de los espaciadores orgánicos.

Ejemplo 8

20 Síntesis de una fase TiO-BDC de composición $TiO[O_2C-C_6H_4-CO_2]$

25 1,5 mmol de ácido 1,4-benzenodicarboxílico (250 mg) (Aldrich, 98%) y 1 mmol de isopropóxido de titanio $Ti(OiPr)_4$ (0,3 ml) (Acros Organics, 98%) se introdujeron en un cuerpo de Teflon[®] que contenía 5 ml de una mezcla constituida por 2,5 ml de dimetilformamida anhidra (Acros Organics) y 2,5 ml de metanol (Aldrich, 99,9 %). La mezcla de la reacción se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente.

30 El cuerpo de Teflon[®] se introdujo a continuación en un cuerpo de metal PAAR y tras ello se dispuso en la estufa a 150 °C durante 15 horas. Tras enfriar a temperatura ambiente, se recuperó el material pretendido en forma de sólido blanco por filtración, se lavó dos veces con acetona y se secó al aire. Cristalizó una fase, indicada TiO-BDC.

El diagrama de difracción de rayos X se representa en la figura 10 adjunta en la que la intensidad (expresada en unidades arbitrarias) es función del ángulo de difracción en grados.

35 Las mediciones de la superficie específica del material, realizadas sobre una muestra de 20 mg activado previamente al vacío (10^{-3} Torr) durante 15 horas a 150 °C, permitieron calcular una superficie BET de $250(15) m^2 \cdot g^{-1}$.

40 Se analizó la estabilidad térmica del sólido. El diagrama de difracción de rayos X se recogió con un diagrama de todos los 20 °C en el aire (no representado). El sólido TiO-BDC resultó estable hasta una temperatura de 300 °C.

Ejemplo 9

45 Síntesis de una fase Ti-BDC(2OH) de composición $TiO[O_2C-C_6H_2(OH)_2-CO_2]$

50 0,67 mmol de 2,5- dihidroxi-1,4-dicarboxílico (150 mg) (Aldrich, 98%), y 0,33 mmol de isopropóxido de titanio $Ti(OiPr)_4$ (0,1 ml) de ácido (Acros Organics, 98%) se introdujeron en una disolución que contenía 2,5 ml de dimetilformamida (Acros Organics, extra seco) y 2,5 ml de metanol (Aldrich, 99,9%). La mezcla se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente.

55 El cuerpo de Teflon se introdujo a continuación en un cuerpo de metal PAAR y tras ello se dispuso en la estufa a 200 °C durante 15 horas. Tras enfriar a temperatura ambiente, el sólido de color naranja brillante, se recuperó por filtración, se lavó dos veces con acetona y se secó al aire. Se obtuvo una fase cristalina de color naranja, a la que se hace referencia como Ti-BDC(2OH) cuyo diagrama de difracción de rayos X se representa en la figura 11 adjunta en la que la intensidad, en unidades arbitrarias, es función del ángulo de difracción en grados.

Las mediciones de la superficie específica de dicho material, realizadas en una muestra de 20 mg activada previamente al vacío primario (10^{-3} Torr) durante 15 horas a 200 °C, han permitido calcular una superficie BET de $980(15) m^2 \cdot g^{-1}$.

60 Los resultados del análisis termogravimétrico del material preparado en este ejemplo, realizados en el aparato STA6000, se proporcionan en la figura 12 adjunta. En dicha figura, la masa (expresada en porcentaje) es función de la temperatura (expresada en °C). Las pérdidas calculadas, a partir de una fórmula $TiO[O_2C-C_6H_2(OH)_2-CO_2] \cdot H_2O$, son respectivamente de un 6,8% (agua libre) y de un 62,7%, lo que concuerda con las pérdidas experimentales (aproximadamente un 7 y un 63%, respectivamente). Dicho experimento demostró también que el material Ti-BDC(2OH) es estable en el aire hasta 205 °C.

65

Ejemplo 10Utilización de la fase Ti-NH₂BDC para el almacenamiento de dióxido de carbono

En este ejemplo, se analizó la capacidad de absorción / desorción con respecto al dióxido de carbono de la fase de Ti-NH₂BDC preparada en el ejemplo 2 anterior.

Las propiedades de adsorción del CO₂ de la fase Ti-NH₂BDC se analizaron utilizando un aparato gravimétrico IGA de la marca Hiden Isochema.

30 mg del sólido Ti-NH₂BDC se introdujeron en la balanza y en primer lugar se activaron al vacío secundario (10⁻⁶ Torr) a temperatura ambiente durante 1 hora y a continuación a 200 °C durante 15 horas. Se analizó la capacidad de adsorción / desorción a temperaturas distintas: 10, 20, 30 y 40 °C. Para cada temperatura, el CO₂ se introdujo a una presión variable, comprendida entre 50 mbar y 20 bar, y se determinó la masa de sólido cargado con CO₂ tras alcanzar el equilibrio (duración máxima de 30 minutos). Se puede calcular la cantidad de CO₂ absorbido en los poros del material deduciendo la masa inicial de sólido seco. Entre dos mediciones a temperaturas distintas, se ha desgasificado el sólido durante la noche a 150 °C al vacío secundario.

Los resultados se representan en la figura 13 adjunta en la que la cantidad de dióxido de carbono adsorbido (en mmol·g⁻¹) es función de la presión (en mbar). En dicha figura, los diferentes pares de curvas, a partir de la curva más elevada y dirigiéndose hacia la curva inferior, representan respectivamente la adsorción (triángulos llenos) y desorción de CO₂ (círculos llenos) a 10, 20, 30 y 40 °C. Los resultados presentados en esta figura demuestran que el material del ejemplo 2 puede adsorber grandes cantidades de CO₂ con una afinidad notable a baja presión, lo que se indica mediante la adsorción de aproximadamente 3,8 mmol·g⁻¹ de CO₂ a 20 °C y una presión de 1 bar.

Ejemplo 11Síntesis de la fase de Ti-NH₂BDC según un procedimiento en el que la etapa de calentamiento se realiza en un horno de microondas.

En este ejemplo se ha sintetizado fase Ti-NH₂BDC según un procedimiento en el que se realizó la segunda etapa mediante el calentamiento en un horno de microondas.

1,66 mmol de ácido 2-aminotereftálico (300 mg) (Aldrich, 98%) y 273 mg del grupo oxo de titanio Ti₈O₈(OOC(CH₃)₃)₁₆ se introdujeron en una solución que contenía 5 ml de dimetilformamida (Acros Organics, 99%) y 1 ml de metanol (Aldrich, 99,9%). La mezcla de la reacción se agitó durante 1 minuto a temperatura ambiente.

El cuerpo de Teflón (100 ml de capacidad) se introdujo a continuación en un horno de microondas (CEM, Mars 300, provisto de una cinta transportadora con 14 reactores) y se aplicó una potencia de 400 W con un aumento de temperatura de 2 minutos hasta alcanzar 150 °C. Se observó durante 15 minutos a dicha temperatura y a dicha potencia. Tras enfriar a temperatura ambiente, se recuperó el sólido amarillo obtenido por filtración, se lavó dos veces con acetona y se secó al aire.

El diagrama de difracción de rayos X del material obtenido se representa en la figura 14 adjunta en la que la intensidad (en unidades arbitrarias) es función del ángulo de difracción (en grados) (curva superior). A título comparativo, el espectro de material Ti-NH₂BDC obtenido anteriormente en el Ejemplo 2 se representa en la figura 14 (curva inferior).

La expansión significativa de las líneas de difracción demostró que el producto obtenido mediante el procedimiento con el microondas presenta un tamaño de partícula muy inferior al del sólido obtenido por vía solvotérmica.

Ejemplo 12Poner de manifiesto las propiedades fotocromáticas y fotocatalíticas de la fase TiBDC

0,025 g de TiBDC se sumergieron en 0,015 ml de alcohol bencílico y a continuación se irradiaron con UV a una longitud de onda de 350 nm durante 15 minutos en un flujo de nitrógeno.

El mismo experimento se realizó con un polvo comercial de TiO₂ comercializado con la referencia P25 de Degussa.

La figura 15 adjunta representa una fotografía de dichos dos materiales tras impregnar con alcohol bencílico e irradiar con UV. Se observa una coloración espontánea e intensa del material TiBDC de un color gris - azul oscuro. Dicho efecto fotocromático, observado rápidamente, se debe a la reducción de los centros de titanio (IV) a titanio (III).

En cambio, se observó únicamente una tinción muy débil en el polvo de TiO₂.

La intensidad de la coloración del material TiBDC empapado en alcohol bencílico se explica por el gran número de sitios fotoactivos susceptibles de estabilizarse en forma de Ti (III).

5 La figura 16 adjunta representa el espectro UV (figura 16a: absorbancia en función de la longitud de onda en nm) y el espectro de resonancia paramagnética electrónica (RPE) a 75 K del material TiBDC tras la impregnación y la irradiación con UV (figura 16b: absorción obtenida en función del campo magnético (G)). El espectro de RPE permite poner de manifiesto la existencia de sitios de titanio (III) paramagnéticos fotorreducidos.

10 La coloración de las muestras es intensa y estable en ausencia de oxígeno.

Se observó la estabilidad del color durante varias semanas en ausencia oxígeno del material de TiBDC, que resultó muy superior a la coloración de los polvos densos de TiO_2 convencionales. Dicha estabilidad se debe a la presencia de un gran número de moléculas de alcohol en la proximidad de los centros fotorreducidos que atraparán los orificios fotoinducidos, provocando la oxidación de los grupos funcionales alcohol a aldehído.

15 El comportamiento fotocromico es reversible, la decoloración de la muestra se produce gradualmente cuando el polvo se dispone en oxígeno.

20 Estos dos fenómenos son simultáneos: el carácter fotocromico se debe a la reducción de los Ti^{IV} a Ti^{III} y el carácter fotocatalítico a la oxidación de las moléculas absorbidas (por ejemplo, de alcohol a aldehído).

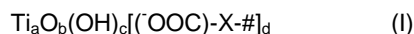
25 La figura 17 representa los espectros de absorción UV - visible del TiBDC (curva superior) y del TiO_2 (curva inferior) tras la impregnación con alcohol bencílico y la irradiación con UV. En dicha figura, la absorbancia es función de la longitud de onda (en nm).

Este ejemplo demuestra, por lo tanto, que la superficie específica grande y accesible del material TiBDC permite una absorción fácil de moléculas orgánicas en el interior de la estructura tridimensional.

30 Los materiales según la presente invención pueden, por lo tanto, encontrar aplicaciones en el campo de la impresión con láser, la catálisis heterogénea o incluso como material indicador de la presencia de oxígeno.

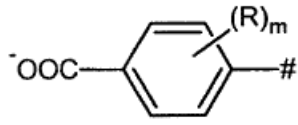
REIVINDICACIONES

5 1. Material sólido híbrido inorgánico-orgánico basado en el titanio, **caracterizado porque** presenta una estructura cristalina seudocúbica y que está constituido exclusivamente por unidades de fórmula (I):

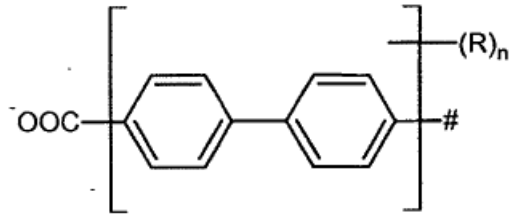


en las que:

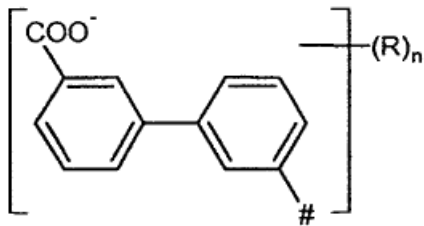
- 10 - X es un espaciador orgánico y representa una cadena alifática lineal o ramificada, saturada o insaturada, que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 12; un grupo hidrocarburo aromático mono-, bi -, o tricíclico, sustituido o no sustituido por uno o más sustituyentes R seleccionados independientemente de entre un átomo de halógeno, los grupos amino, nitro, hidroxilo, trifluoroalquilo C₁-C₄ y alquilo C₁-C₄; un grupo benzofenona; un grupo heteroaromático mono- o bicíclico en el que el/los anillo(s) comprenden 5 o 6 eslabones, comprendiendo dicho grupo por lo menos un heteroátomo seleccionado de entre nitrógeno y azufre y estando sustituido o no por uno o más sustituyentes R seleccionados independientemente de entre un átomo halógeno y los grupos amino, nitro, hidroxilo, trifluoroalquilo C₁-C₄ y alquilo C₁-C₄;
- 15 - a y b, idénticos o distintos, son números enteros que comprendidos entre 1 y 16, ambos inclusive;
- c y d, idénticos o distintos, son números enteros que comprendidos entre 1 y 32, ambos inclusive;
- 20 - los índices a, b, c y d siguen la relación $4a = 2b + c + d$;
- los átomos de titanio forman un bloque elemental puramente inorgánico constituido por complejos oxo de titanio;
- # es el punto en el que se unen entre sí dos unidades de fórmula (I); # representa un enlace covalente entre un átomo de carbono que pertenece al espaciador X y el carbono de un grupo carboxilato COO⁻ de otra unidad de fórmula (I) y en el que los dos átomos de oxígeno del grupo carboxilato pertenecen respectivamente a dos complejos oxo de titanio octaédricos adyacentes a un bloque elemental de dicha otra unidad de fórmula (I);
- 25 dichas unidades de fórmula (I) forman entre sí una estructura tridimensional y delimitan unas cavidades de diámetro libre de aproximadamente 4 a 40 Å accesible mediante unas aberturas triangulares de unas dimensiones de 4 a 15 Å.
- 30 2. Material según la reivindicación 1, **caracterizado porque** las cadenas alifáticas definidas para X se seleccionan de entre las cadenas alquilo C₁-C₄ y alqueno o alquino C₂-C₄.
3. Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** los grupos hidrocarbonados definidos para X se seleccionan de entre los grupos fenileno; clorofenileno; bromofenileno; aminofenileno;
- 35 nitrofenileno, mono-, di- o tetrametilfenileno, mono- o dietenilfenileno, mono- o dihidroxifenileno; bifenileno; difenildiazeno; naftaleno y antraceno.
4. Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** los heterociclos definidos para X se seleccionan de entre los anillos tiofeno, bitiofeno, piridina, biperidina y pirazina.
- 40 5. Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** la subunidad [(OOC-X-#] se selecciona de entre los grupos de fórmulas (II-1) a (II-13) siguientes:



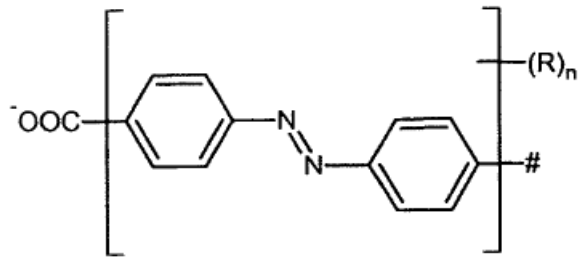
(II-1)



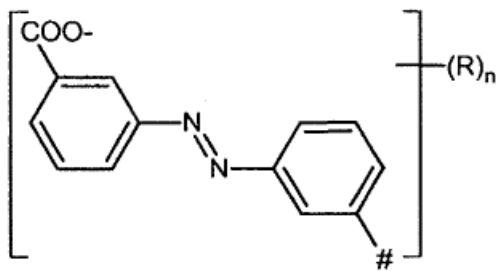
(II-2)



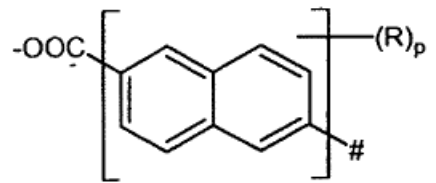
(II-3)



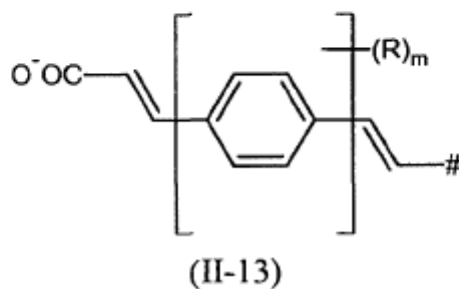
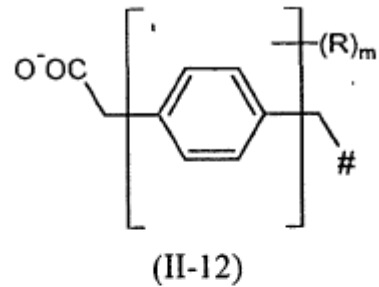
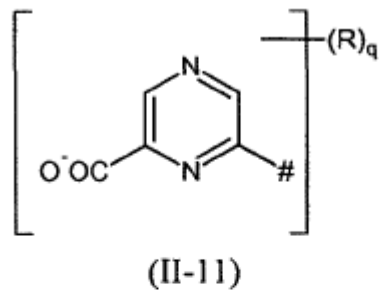
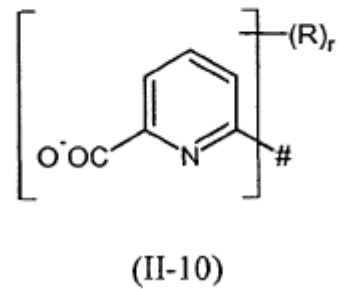
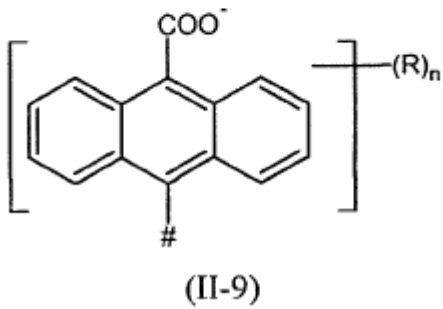
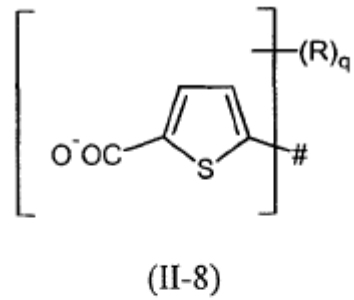
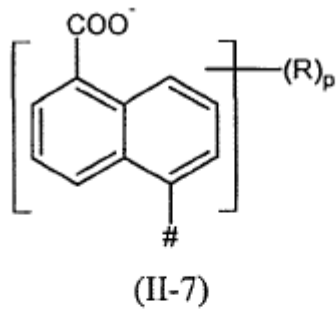
(II-4)



(II-5)



(II-6)

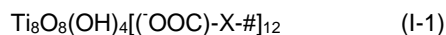


en las que:

- 5 - R es un átomo de halógeno, un grupo nitro, hidroxilo, trifluoalquilo C₁-C₄ o alquilo C₁-C₄;
 - m es un número entero comprendido entre 0 y 4,
 - n es un número entero comprendido entre 0 y 8,
 - p es un número entero comprendido entre 0 y 6,
 - q es un número entero comprendido entre 0 y 2,
 10 - r es un número entero comprendido entre 0 y 3.

6. Material según la reivindicación 5, **caracterizado porque** la subunidad [-OOC-X-#] se selecciona de entre el fenil-1-carboxilato, el fenil-2-amino-1-carboxilato, el fenil-2,5-dihidroxi-1-carboxilato y el tioen-2-carboxilato.

- 15 7. Material según la reivindicación 1, **caracterizado porque** las unidades de fórmula (I) se seleccionan de entre las subunidades con la fórmula (I-1) siguiente:



en las que:

5 - X y # son tal como se han definido anteriormente según la reivindicación 1;
 - los átomos de titanio forman un bloque elemental puramente inorgánico constituido por 8 complejos oxo de titanio octaédricos que comprenden cada uno un átomo de titanio central rodeado por seis átomos de oxígeno, encontrándose enlazados entre sí dichos complejos oxo de titanio octaédricos por una arista común o por un vértice común, en ambos casos mediante puentes oxo -O- o hidroxilo -OH-; estando dichos bloques enlazados entre sí en las tres dimensiones del espacio mediante los espaciadores orgánicos X; entendiéndose que cada uno de los bloques se enlaza con 12 espaciadores orgánicos mediante grupos carboxilato COO^- en los que cada uno de los dos átomos de oxígeno forma parte de dos complejos oxo de titanio adyacentes.

15 8. Material según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** las cavidades presentan un diámetro libre comprendido entre 5 y 12,6 Å.

9. Material según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** presenta una superficie específica BET comprendida entre 200 y 6000 m^2/g .

20 10. Material según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** presenta un volumen poroso comprendido entre 0,1 y 3 m^3/g .

25 11. Utilización de un material según cualquiera de las reivindicaciones anteriores como soporte de catalizador para realizar reacciones químicas catalizadas en fase heterogénea o como material de almacenamiento / separación / purificación de gases o como matriz para la encapsulación de principios activos (fármacos, cosméticos) o incluso como el material fotocromático para el almacenamiento de información, la impresión láser o como indicador de la presencia de oxígeno.

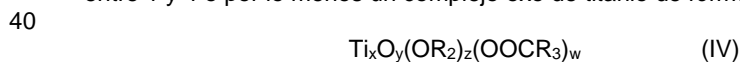
30 12. Procedimiento de preparación de un material sólido híbrido inorgánico-orgánico basado en el titanio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** comprende las etapas siguientes:

1) en una primera etapa se prepara una mezcla de reacción que comprende:

35 i) por lo menos un precursor de titanio seleccionado de entre los alcóxidos de titanio de fórmula (III):



en la que R_1 es un radical alquilo lineal o ramificado que comprende un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 4 o por lo menos un complejo oxo de titanio de fórmula (IV):



en la que:

45 - R_2 representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ lineal o ramificado o un anillo fenilo opcionalmente sustituido por uno o más radicales seleccionados de entre un átomo halógeno, los radicales alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ y alqueno $\text{C}_2\text{-C}_3$;

- R_3 representa un radical alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ lineal o ramificado, un radical trihalogenalquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ o un grupo fenilo,

50 - x es un número entero comprendido entre 2 y 18,

- y es un número entero comprendido entre 1 y 27,

- z es un número entero comprendido entre 0 y 32,

- w es un número entero comprendido entre 0 y 16,

55 y en el que los átomos de titanio forman un bloque elemental constituido por un núcleo puramente inorgánico de complejos oxo de titanio en coordinación octaédrica, comprendiendo cada uno un átomo de titanio central rodeado por 6 átomos de oxígeno, enlazándose entre sí dichos complejos oxo de titanio octaédricos tanto mediante una arista común como mediante un vértice común, en ambos casos mediante puentes oxo -O- o hidroxilo -OH-; encontrándose dichos bloques rodeados por ligandos orgánicos de tipo alcoholato (OR_2) y/o carboxilato (OOCR_3).

ii) por lo menos un ácido dicarboxílico con la fórmula (V) siguiente:



65 en la que X' representa un grupo alifático de cadena lineal o ramificada, saturado o insaturado, que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 12; un grupo benzofenona o un grupo hidrocarburo aromático mono-, bi-, o tricíclico sustituido o no mediante uno o más sustituyentes R', seleccionados independientemente de entre un átomo de halógeno y los grupos amino, nitro, hidroxilo, trifluoroalquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ y alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$;

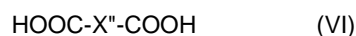
iii) una mezcla de por lo menos dos disolventes orgánicos que comprenden por lo menos un disolvente S1 seleccionado de entre los alcoholes C₁-C₄, el alcohol bencílico y el alcohol clorobencílico y por lo menos un disolvente S2 seleccionado de entre la N,N-dimetilformamida, la N,N-dietilformamida, el sulfóxido de dimetilo, el etilenglicol, el dioxano, el acetonitrilo, la acetona, el tetrahidrofurano, la piridina y la N-metilpirrolidona;

2) en una segunda etapa, la mezcla de reacción obtenida de este modo se desplaza a una temperatura comprendida entre 70 y 200 °C durante 4 a 72 horas hasta obtener un precipitado que corresponde al material sólido pretendido, y a continuación

3) en una tercera etapa, la mezcla de reacción se enfría hasta la temperatura ambiente,

4) en una cuarta etapa, se separa el material sólido de la mezcla de disolventes orgánicos; siempre que el material sólido esté constituido por unidades de fórmula (I) en las que X es un grupo heteroaromático mono- o bicíclico en el que el o los anillo(s) comprende(n) 5 o 6 eslabones opcionalmente sustituidos, comprendiendo dicho grupo por lo menos un heteroátomo seleccionado de entre nitrógeno y azufre, comprendiendo en este caso dicho procedimiento además las etapas adicionales siguientes:

5) una quinta etapa de preparación de una dispersión del material sólido obtenido en la cuarta etapa en por lo menos un disolvente orgánico polar, en presencia de por lo menos un ácido dicarboxílico con la fórmula (VI) siguiente:



en la que X'' representa un grupo heteroaromático mono- o bicíclico en el que el o los anillo(s) comprende(n) 5 o 6 eslabones, comprendiendo dicho grupo por lo menos un heteroátomo seleccionado de entre nitrógeno y azufre y estando sustituido o no por uno o más sustituyentes R seleccionados independientemente de entre un átomo halógeno y los grupos amino, nitro, hidroxilo, trifluoroalquilo C₁-C₄ y alquilo C₁-C₄,

6) una sexta etapa, durante la que la dispersión obtenida de este modo se desplaza hasta una temperatura comprendida entre 100 y 150 °C durante un período comprendido entre 4 horas y 4 días, lo que provoca la formación de un precipitado que corresponde al material sólido pretendido, a continuación

7) una séptima etapa durante la que se deja que la temperatura vuelva a la temperatura ambiente, y

8) una octava etapa de separación del material sólido obtenido de este modo o del o de los disolvente(s) orgánico(s).

13. Procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado porque** los precursores de fórmula (III) se seleccionan de entre el etóxido de titanio, el isopropóxido de titanio, el n-propóxido de titanio y el butóxido de titanio.

14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 12 o 13, **caracterizado porque** los complejos oxo de titanio de fórmula (IV) se seleccionan de entre Ti₁₆O₁₆(OCH₂CH₃)₃₂ y Ti₈O₈(OOCR₃)₁₆ en el que R₃ es tal como se ha definido anteriormente según la reivindicación 12.

15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, **caracterizado porque** el ácido dicarboxílico de fórmula (V) se selecciona de entre el ácido benceno-1,4-dicarboxílico, el ácido 2-aminobenceno-1,4-dicarboxílico, el ácido 2-nitrobenceno-1,4-dicarboxílico, el ácido 2-clorobenceno-1,4-dicarboxílico, el ácido 2-bromobenceno-1,4-dicarboxílico, el ácido 2,5-dihidroxibenceno-1,4-dicarboxílico, el ácido 2-metilbenceno-1,4-dicarboxílico, el ácido 2,5-dimetilbenceno-1,4-dicarboxílico, el ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, el ácido difenil-3,3'-dicarboxílico, el ácido 4,4'-diazeno-1,2-diildibenzoico, el ácido 3,3'-diazeno-1,2-diildibenzoico, el ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, el ácido naftaleno-1,5-dicarboxílico, el ácido-1,4-fenilendiacético, el ácido 1,4-fenilendiacrílico y el ácido 4,4'-benzofenonadicarboxílico.

16. Procedimiento según la reivindicación 15, **caracterizado porque** el ácido dicarboxílico de fórmula (V) se selecciona de entre el ácido benceno-1,4-dicarboxílico, el ácido 2,5-dihidroxibenceno-1,4-dicarboxílico y el ácido 2-aminobenceno-1,4-dicarboxílico.

17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 16, **caracterizado porque** en la mezcla de la reacción, la relación molar entre el alcóxido de titanio de fórmula (III) o complejo oxo de titanio de fórmula (IV) y el ácido dicarboxílico de fórmula (V) se encuentra comprendida entre 0,1 y 2.

18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 17, **caracterizado porque** los disolventes polares utilizados durante la quinta etapa se seleccionan de entre las mezclas de por lo menos dos disolventes orgánicos S1 y S2 que comprenden por lo menos un disolvente S1 seleccionado de entre los alcoholes C₁-C₄, alcohol bencílico y el alcohol clorobencílico y por lo menos un disolvente S2 seleccionado de entre la N,N-dimetilformamida, la N,N-dietilformamida, el sulfóxido de dimetilo, el etilenglicol, el dioxano, el acetonitrilo, la acetona, el tetrahidrofurano, la piridina y la N-metilpirrolidona.

19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 18, **caracterizado porque** los ácidos dicarboxílicos de fórmula (VI) se seleccionan de entre el ácido tiofen-5-dicarboxílico el ácido piridin-2,5-dicarboxílico, el ácido piridin-2,6-dicarboxílico y el ácido pirazin-2,6-dicarboxílico.

20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 19, **caracterizado porque** la relación molar entre el material sólido obtenido en la cuarta etapa y el ácido dicarboxílico de fórmula (VI) durante la quinta etapa se encuentra comprendida entre 1 y 20.

5

FIGURA 1

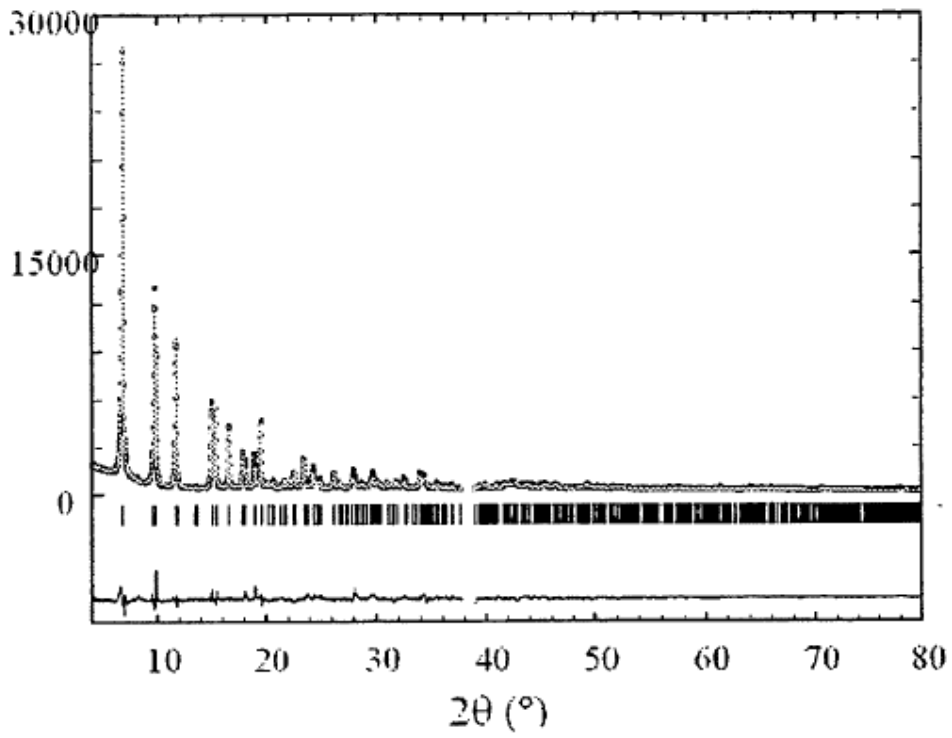


FIGURA 2

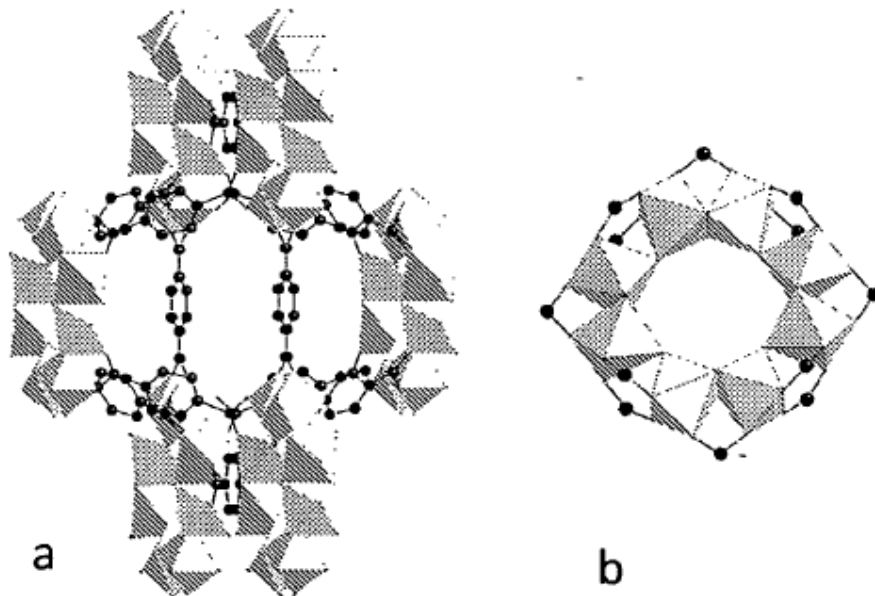


FIGURA 3

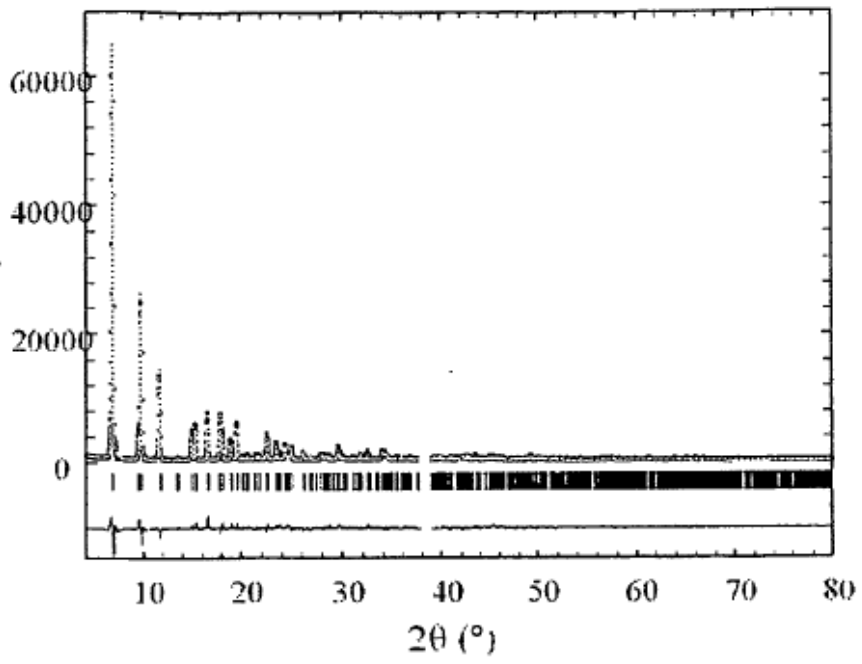


FIGURA 4

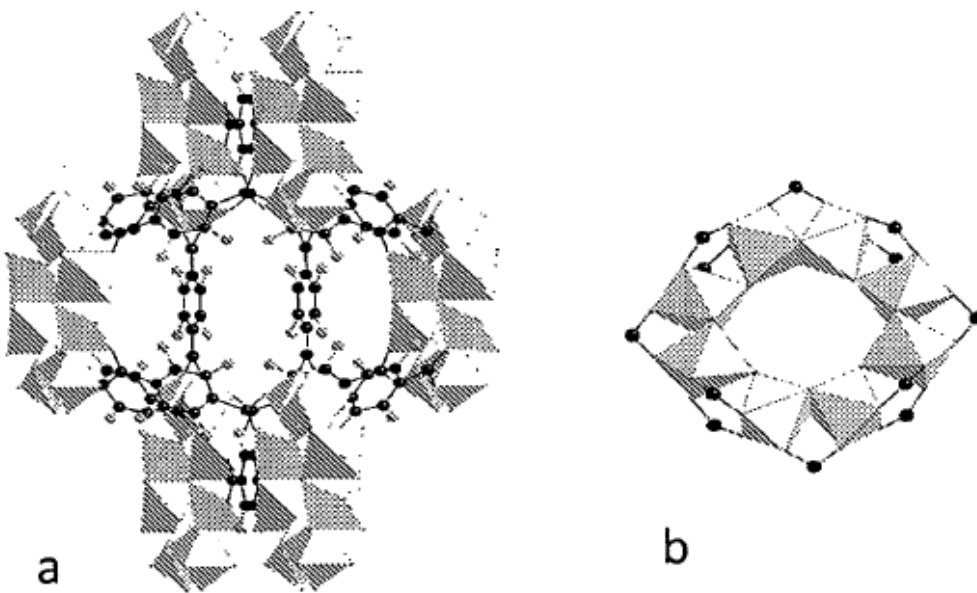


FIGURA 5

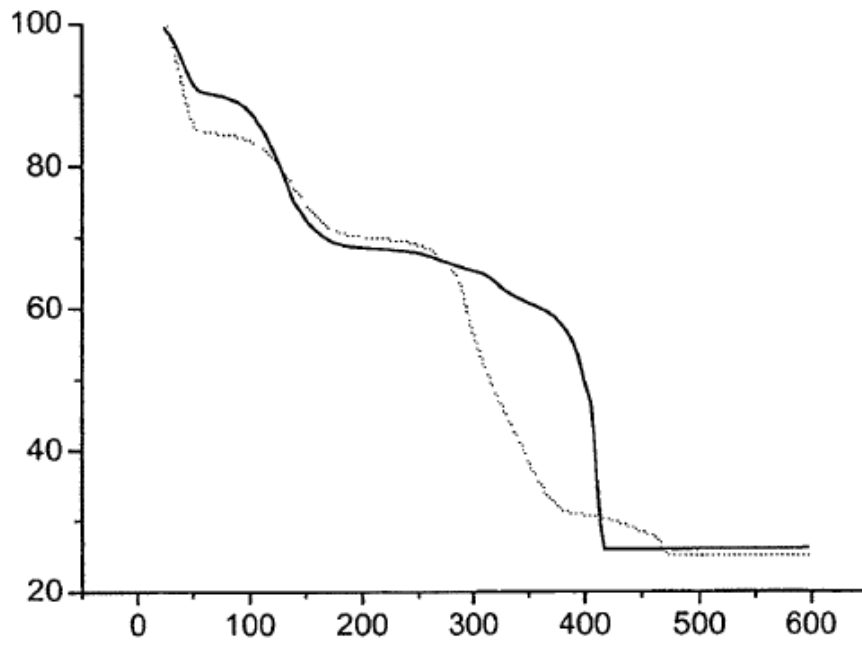


FIGURA 6

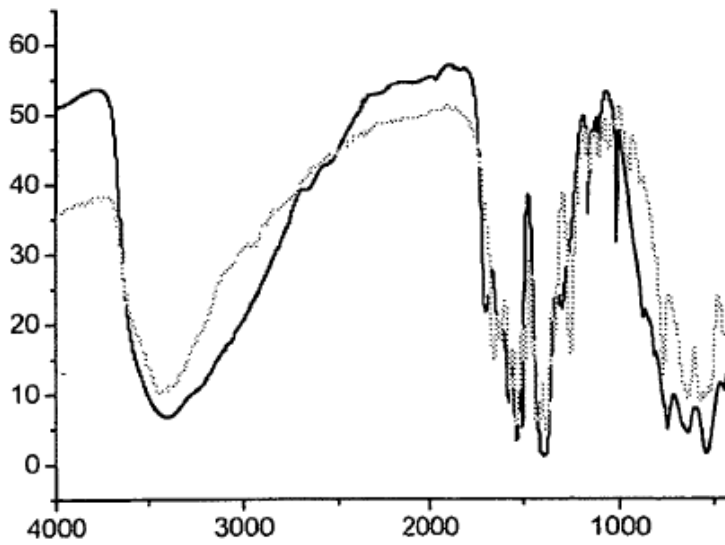


FIGURA 7

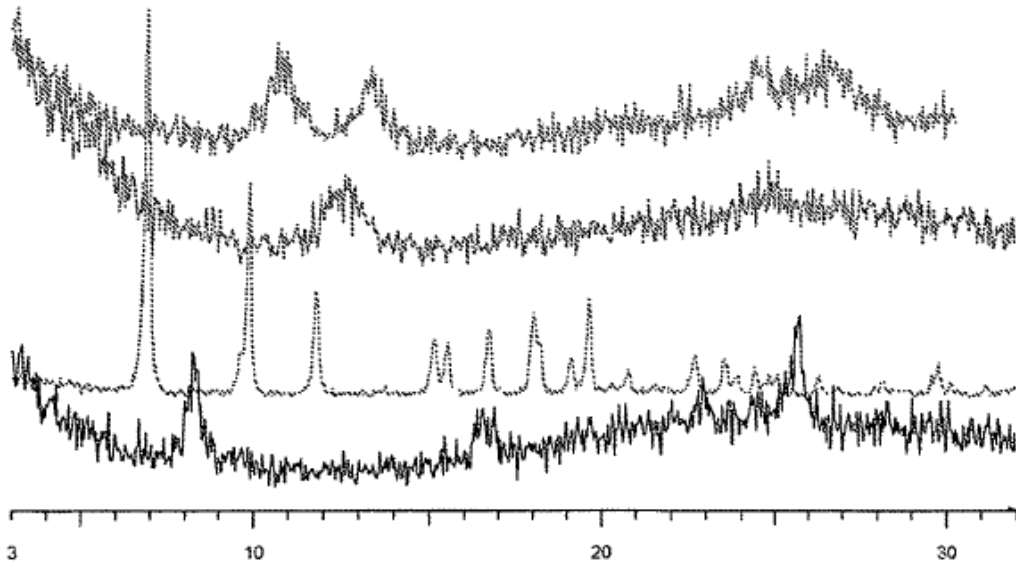


FIGURA 8

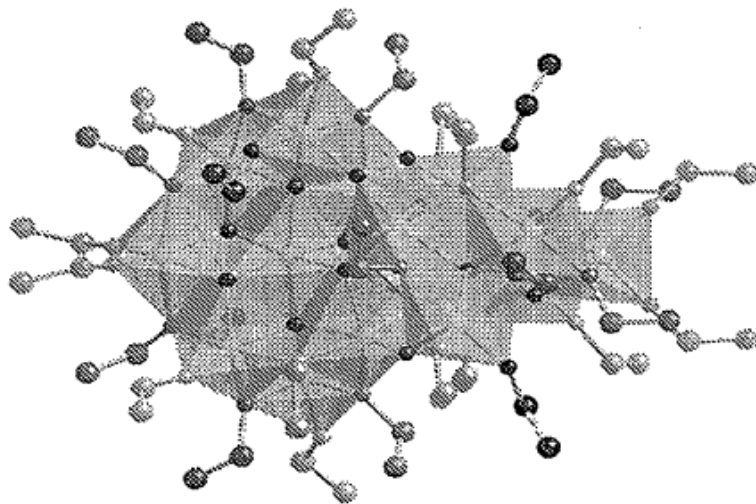


FIGURA 9

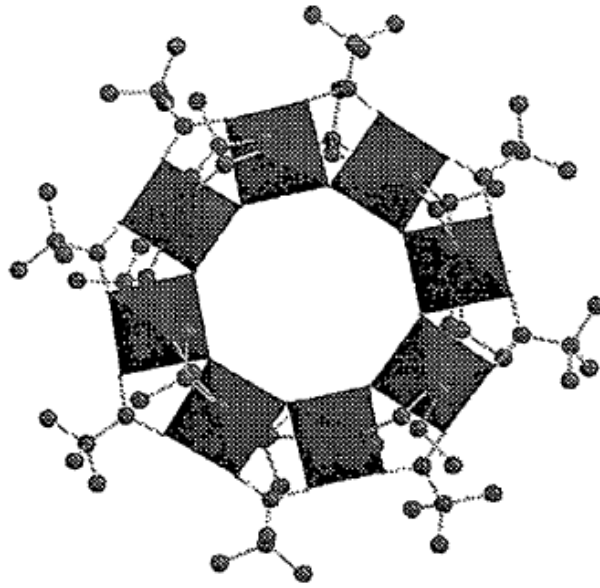


FIGURA 10

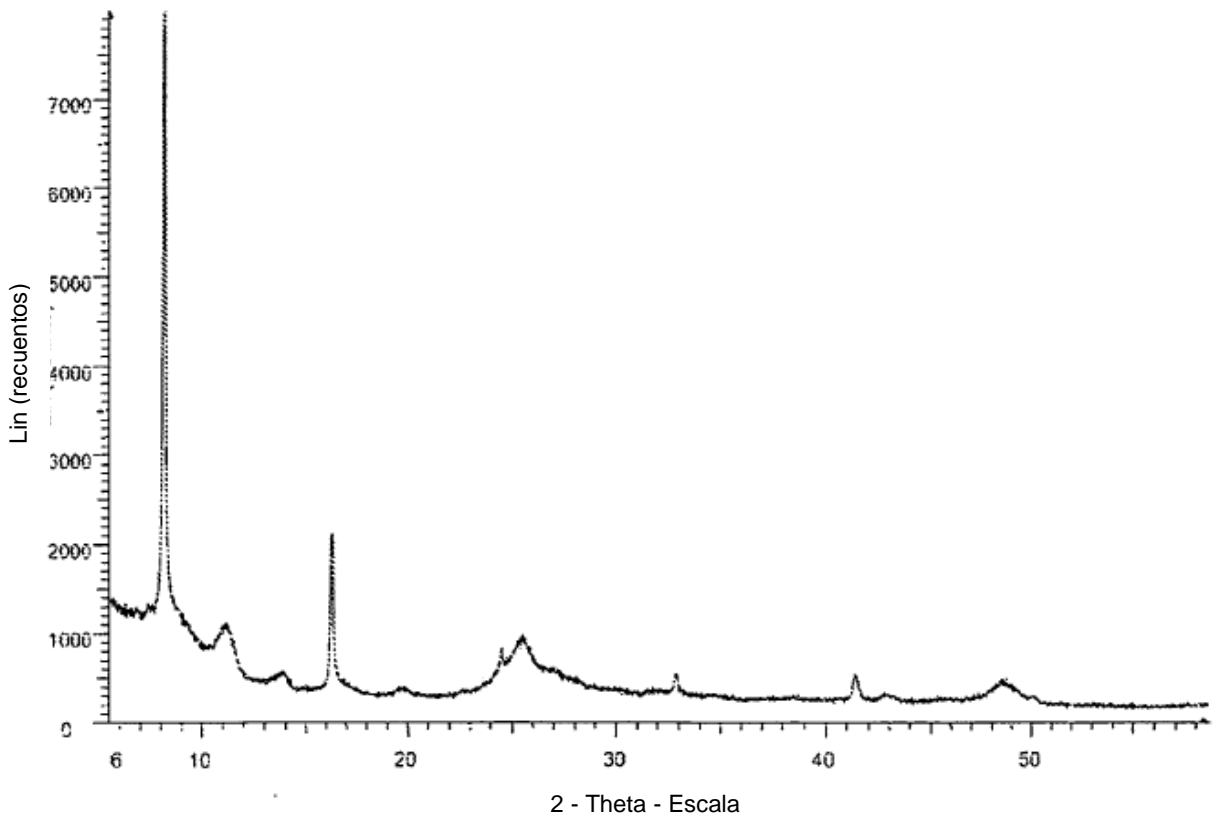


FIGURA 11

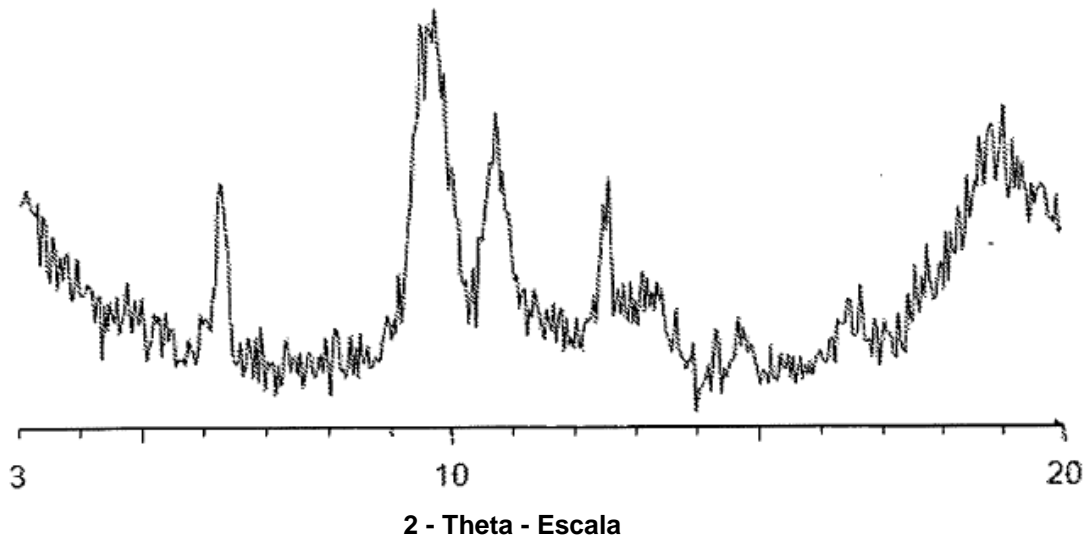


FIGURA 12

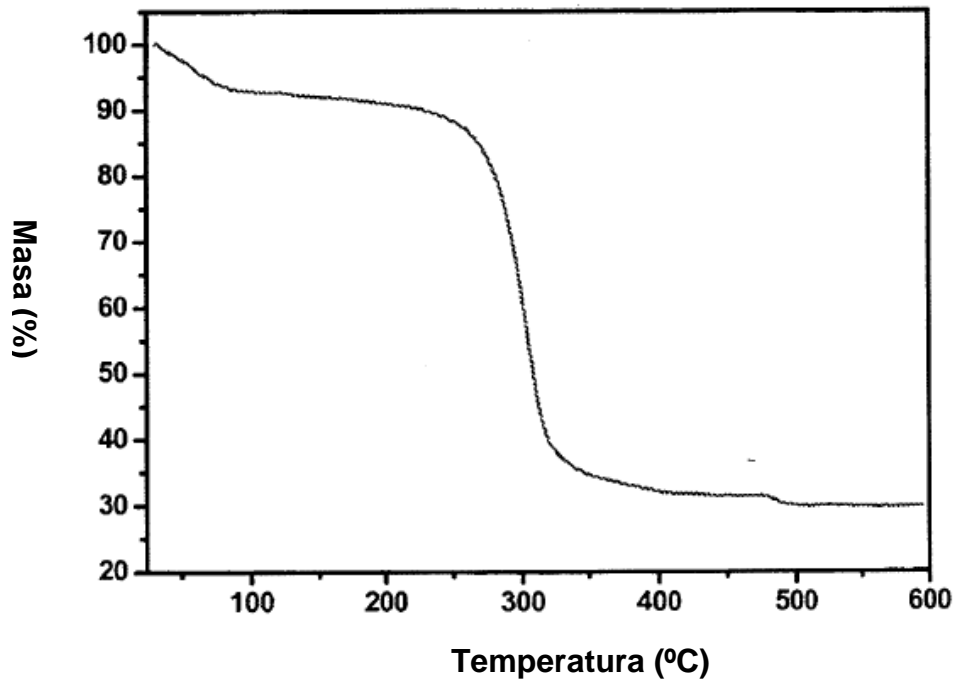


FIGURA 13

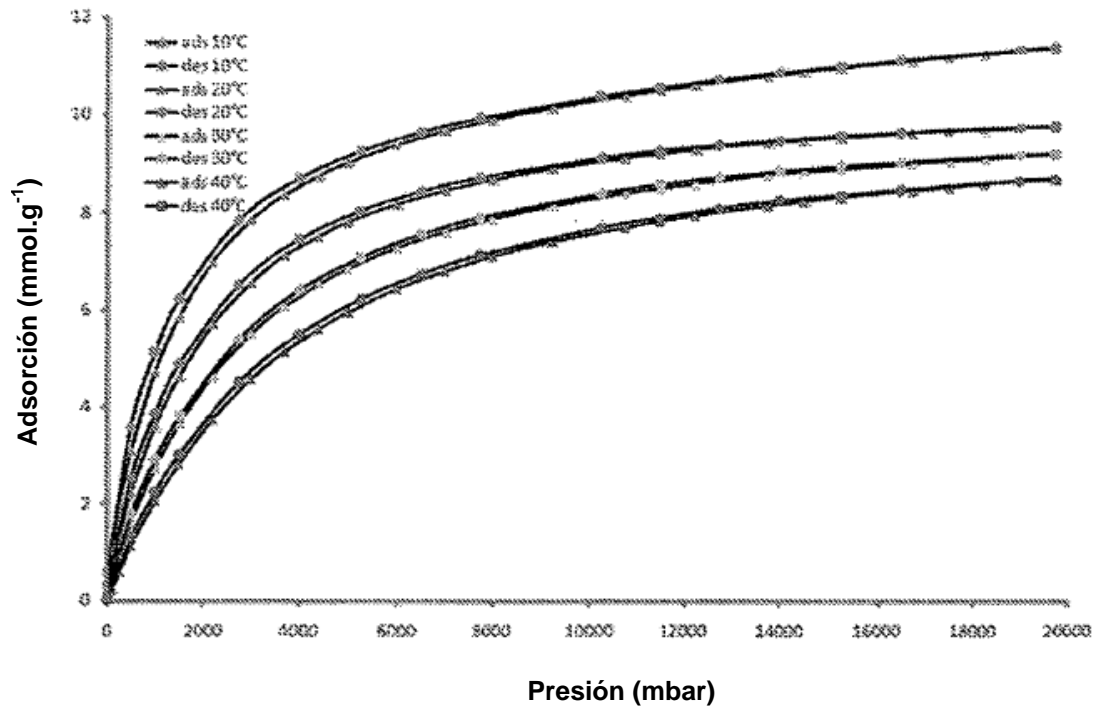


FIGURA 14

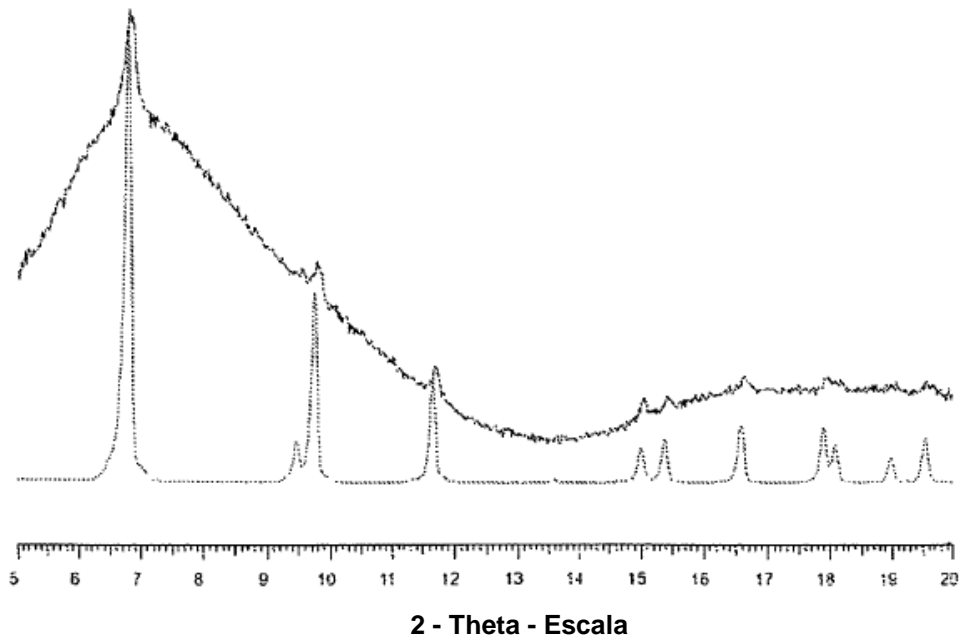


FIGURA 15

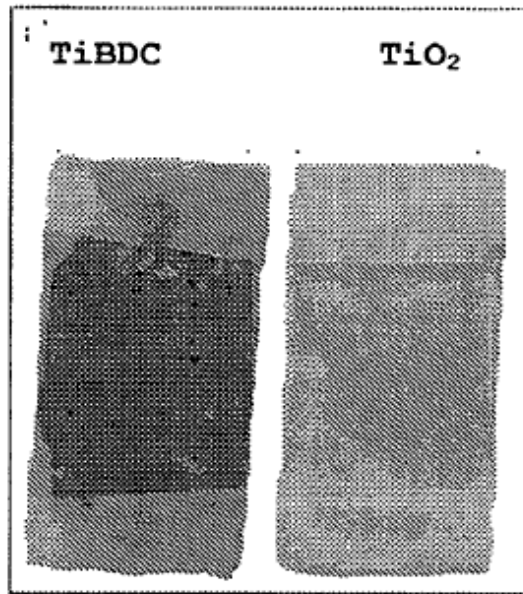


FIGURA 16

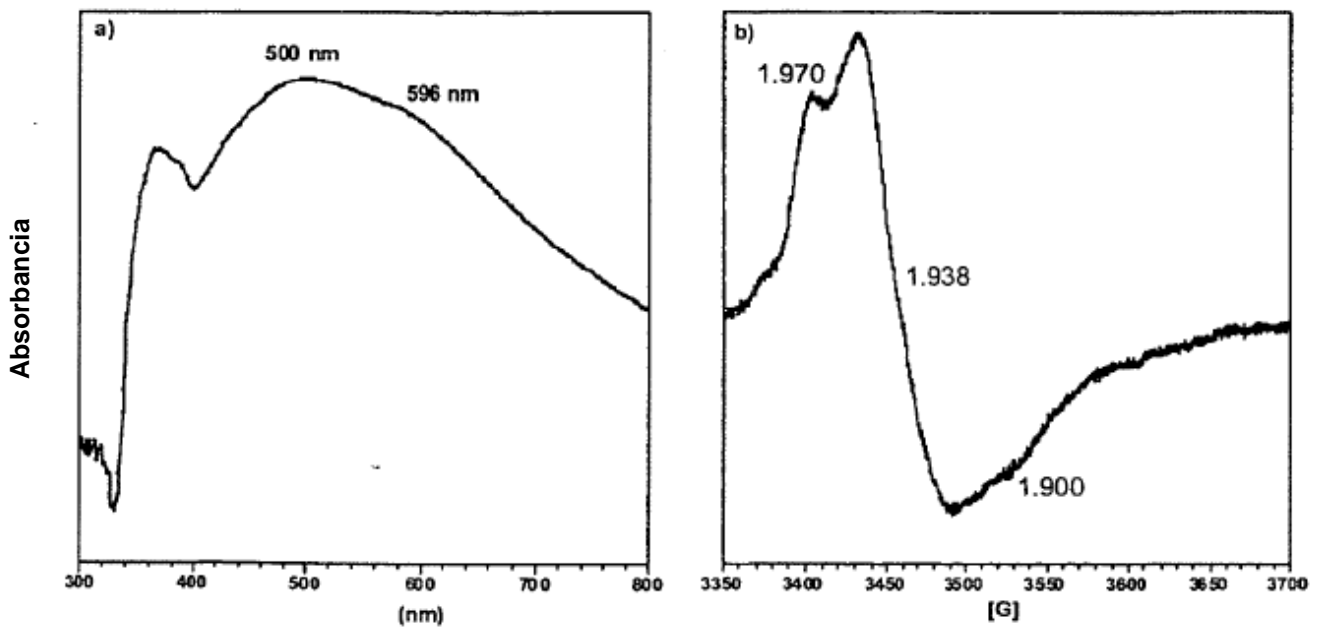
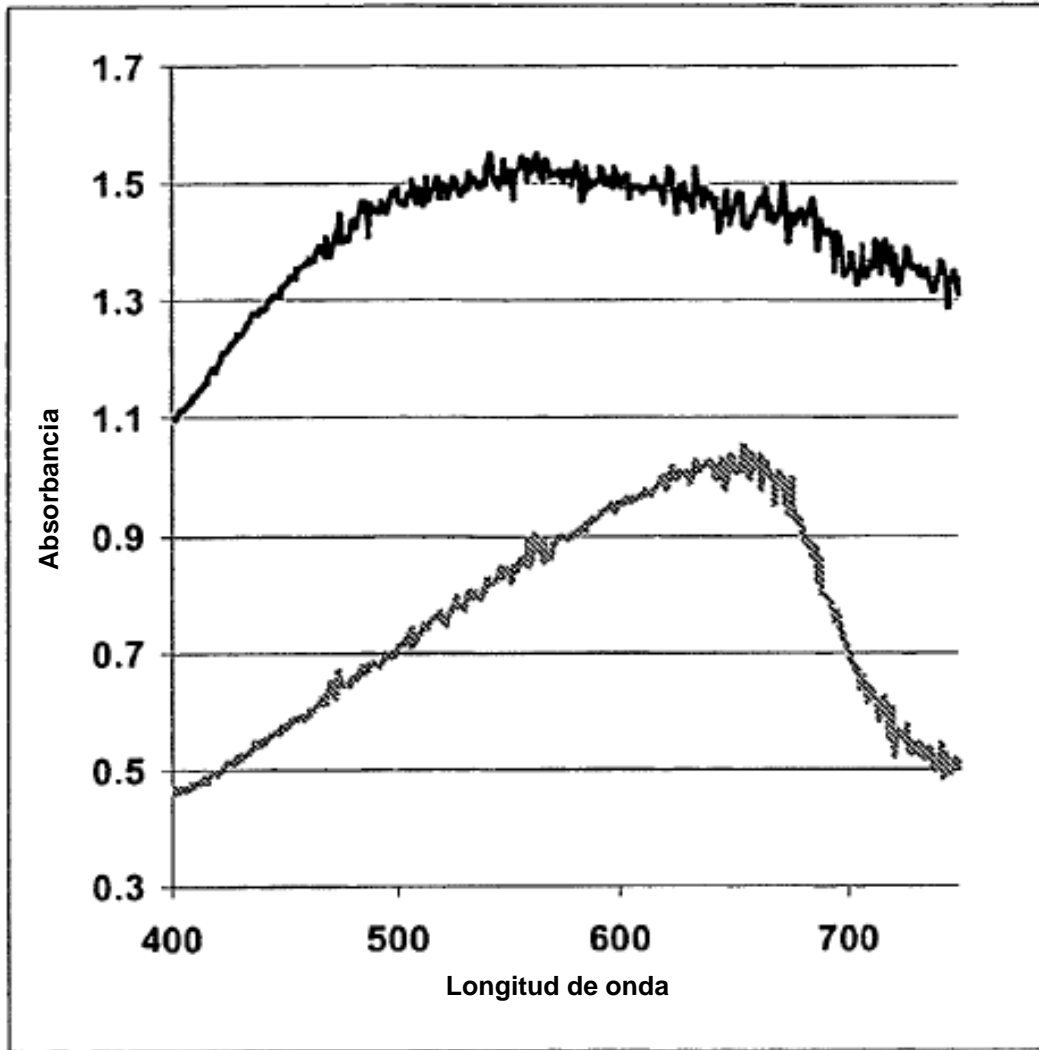


FIGURA 17



REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

La presente lista de referencias citadas por el solicitante se presenta únicamente para la comodidad del lector y no forma parte del documento de patente europea. Aunque la recopilación de las referencias se ha realizado muy cuidadosamente, no se pueden descartar errores u omisiones y la Oficina Europea de Patentes declina toda responsabilidad en este sentido.

Documentos de patente citados en la descripción

- US 7279517 B [0004]
- US 6929679 B [0004]
- WO 200711888 A [0009]
- FR 1990 [0061]
- FR 127 [0061]
- WO 2007118888 A [0095] [0097]

Documentos que no corresponden a patentes citados en la descripción

- SERRE C. et al. *Chem. Mater.*, 2006, vol. 18, 1451-1457 [0007]
- J. HAFIZOVIC CAVKA et al. *J. A. C. S.*, 2008, vol. 130, 13850-13851 [0008]
- ROZES L. et al. *Monatshefte für Chemie*, 2006, vol. 137, 501-528 [0038]
- A. BOULTIF et al. *J. Appl. Crystallogr.*, 1991, vol. 24, 987 [0061]
- ROISNEL, T. et al. *Abstracts of the 7th European Powder Diffraction Conference*, 2000, 71 [0061]
- ALTOMARE, A et al. *J. Appl. Crystallogr.*, 1999, vol. 32, 339 [0061]
- A. MOSSET et al. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1988, vol. 307, 1747-1750 [0105]
- J. GALY et al. *Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1991, 1999 [0105]