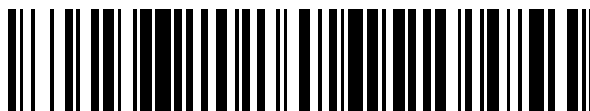


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 540 260**

51 Int. Cl.:

C07F 5/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2010 E 10782648 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2015 EP 2501708**

54 Título: **Nuevo sólido híbrido orgánico-inorgánico IHM-2-N₃ provisto de una función azida y su procedimiento de preparación**

30 Prioridad:

23.10.2009 FR 0905102

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

09.07.2015

73 Titular/es:

**IFP ENERGIES NOUVELLES (20.0%)
1 & 4, Avenue de Bois-Préau
92852 Rueil-Malmaison Cedex, FR;
CNRS (20.0%);
UNIVERSITE CLAUDE BERNARD DE LYON 1
(20.0%);
BAZER-BACHI, DELPHINE (20.0%) y
BATS, NICOLAS (20.0%)**

72 Inventor/es:

**SAVONNET, MARIE;
FARRUSSENG, DAVID;
PINEL, CATHERINE y
LECOQ, VINCENT**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 540 260 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

Nuevo sólido híbrido orgánico-inorgánico IHM-2-N₃ provisto de una función azida y su procedimiento de preparación

5 La presente invención se refiere a un nuevo sólido híbrido cristalizado con una matriz orgánica-inorgánica, de estructura tridimensional, y a su procedimiento de preparación a partir del sólido híbrido cristalizado de matriz orgánica-inorgánica IHM-2. Dicho nuevo sólido, objeto de la presente invención, porta una función azida y se denomina a continuación en la descripción IHM-2-N₃. Dicho sólido IHM-2-N₃ presenta una estructura cristalina idéntica a la del sólido IHM-2 del que procede mediante un método de funcionalización posterior a la síntesis. Dicho sólido IHM-2-N₃ se utiliza ventajosamente en aplicaciones como catalizador o adsorbente, o incluso como intermedio para la obtención de sólidos híbridos cristalizados de matriz orgánica-inorgánica funcionalizados.

15 La modificación de materiales mediante funcionalización es una etapa a menudo necesaria para la elaboración de sólidos que posean las propias adecuadas para una aplicación dada. En efecto, puede ser deseable mejorar las propiedades fisicoquímicas de un material modificando su superficie, por ejemplo, con el fin de que las nuevas propiedades obtenidas después de las modificaciones sean más apropiadas para las aplicaciones de separación o de catálisis. Uno de los medios empleados habitualmente para la modificación de la superficie de un material consiste en hacer reaccionar los grupos funcionales presentes inicialmente en su superficie, con entidades que posean las funciones deseadas para la aplicación contemplada. Las funciones presentes en la superficie de un material pueden ser grupos hidroxilo (-OH) o cualquier otro grupo (amino -NH₂ o -NH- por ejemplo) que se desee modificar con el fin de orientar la reactividad química de la superficie del material. Los reactivos empleados poseerán las funcionalidades necesarias para reaccionar con los grupos presentes inicialmente en la superficie del material, y el resultado de la reacción será un nuevo grupo químico que posee la reactividad deseada. Un ejemplo de dicha transformación consiste en hacer reaccionar los grupos hidroxilo de la superficie de una sílice con un silano portador de una función amina (D. Brunel, Microporous and Mesoporous Materials, 1999, 27, 329 - 344). Así, la función hidroxilo se transforma en una función amina más apta para catalizar las reacciones básicas o para la captación de CO₂, por ejemplo. Esta metodología es aplicable a cualquier material que posea inicialmente funciones reactivas. Estos materiales pueden ser óxidos, zeolitas o incluso materiales híbridos orgánicos / inorgánicos, denominados a menudo polímeros de coordinación.

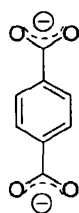
25 Estos polímeros de coordinación, de los que los primeros fueron descritos en los años 1960, son el objeto de un número creciente de publicaciones. En efecto, la efervescencia alrededor de estos materiales ha permitido alcanzar una diversidad estructural avanzada en poco tiempo (Férey G., l'actualité chimique, enero de 2007, nº 304). Conceptualmente, los sólidos híbridos porosos de matriz mixta orgánica-inorgánica son a menudo semejantes a los sólidos porosos de esqueleto inorgánico. Al igual que estos últimos, se asocian a entidades químicas produciendo una porosidad. La principal diferencia reside en la naturaleza de estas entidades. Esta diferencia es particularmente ventajosa y es el origen de toda la versatilidad de esta categoría de sólidos híbridos. En efecto, el tamaño de los poros puede ajustarse, mediante la utilización de ligandos orgánicos, según el sesgo de la longitud de la cadena carbonada de dichos ligandos orgánicos. La estructura, que en el caso de los materiales porosos inorgánicos no puede aceptar más que algunos elementos (Si, Al, Ge, Ga, eventualmente Zn) puede, en este caso, acoger cualquier catión a excepción de los alcalinos. Para la preparación de estos materiales híbridos no se requiere ningún agente estructurante específico, el propio disolvente juega este papel.

45 Por lo tanto, parece claro que esta familia de materiales híbridos permite una multiplicidad de estructuras, y por consiguiente comprende sólidos finamente adaptados a las aplicaciones para las que están destinados.

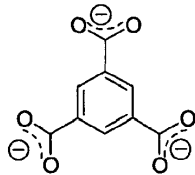
Los polímeros de coordinación comprenden al menos dos elementos denominados conectores, y ligandos cuya orientación y número de sitios de unión son determinantes en la estructura del material híbrido. De la diversidad de estos ligandos y conectores nace, como ya se ha precisado, una inmensa variedad de materiales híbridos.

50 Por ligando se designa la parte orgánica del material híbrido. Estos ligandos son, lo más a menudo, di o tricarboxilatos o derivados de la piridina. Algunos ligandos orgánicos encontrados frecuentemente se representan a continuación: bdc = benceno-1,4-dicarboxilato, btc = benceno-1,3,5-tricarboxilato, ndc = naftaleno-2,6-dicarboxilato, bpy = 4,4'-bipiridina, hfipbb = 4,4'-(hexafluorisopropilideno)-bisbenzoato, cyclam = 1,4,8,11-tetraazaclotetradecano.

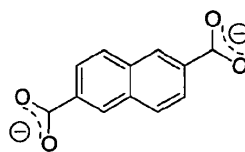
55



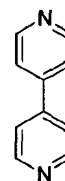
bdc



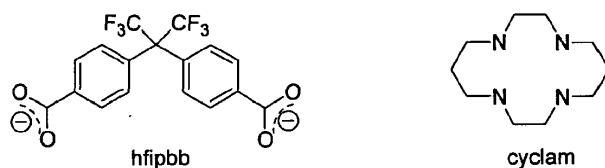
btc



ndc



bpy



5 Por conector se designa la entidad orgánica del material híbrido. Puede tratarse de un catión solo, de un dímero, de un trímero o de un tetrámero, o incluso de una cadena o de un plano.

En el marco de la presente invención, el ligando utilizado para la preparación del sólido según la invención es el ácido 2-amino-tereftálico ($\text{NH}_2\text{-H}_2\text{-bdc}$). La entidad inorgánica que juega el papel de conector es, por su parte, el indio.

10 Los equipos de Yaghi y Férey han descrito así a un número importante de nuevos materiales híbridos (serie de los MOF - "Metal Organic Framework" - y serie de los MIL - "Materiales del Instituto Lavoisier" - respectivamente). Otros numerosos equipos han seguido esta vía, y actualmente el número de nuevos materiales híbridos descritos está en plena expansión. Lo más a menudo, los estudios contemplan la puesta a punto de estructuras ordenadas que presentan unos volúmenes porosos extremadamente importantes, una buena estabilidad térmica y unas funcionalidades químicas ajustables.

15 Por ejemplo, Yaghi *et al.* describen una serie de estructuras basadas en boro en la solicitud de patente US 2006/0154807, e indican su interés en el ámbito del almacenamiento de gases. La patente 7.202.385 divulga una recopilación particularmente completa de las estructuras descritas en la bibliografía e ilustra perfectamente la multitud de materiales ya existentes actualmente.

20 La preparación de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos que presentan una función orgánica reactiva (MOF injertado) puede llevarse a cabo mediante dos vías principales: la funcionalización por autoensamblaje y la funcionalización por post-modificación. La funcionalización por autoensamblaje se realiza poniendo en presencia de un ligando orgánico con la función reactiva (injerto) deseada, un compuesto inorgánico que juega el papel de conector. Este método de funcionalización es a menudo difícil de llevar a cabo debido a problemas relacionados con la solubilización y la reactividad de los ligandos funcionalizados. En particular, los ligandos portadores de una función -OH, -COOH o -NH₂ corren el riesgo de interactuar con el compuesto inorgánico (conector), lo que conduce entonces a unos sólidos no isoestructurales con respecto al MOF de referencia no injertado. La funcionalización por post-modificación es un método alternativo interesante que no presenta los límites de la funcionalización por autoensamblaje. La funcionalización por post-modificación consiste en modificar directamente la función orgánica de al menos un tipo de ligando presente en el MOF mediante una reacción química (injerto), de forma más precisa, sustituir la función orgánica inicial por una función orgánica cuya reactividad es preferida para una aplicación ulterior. Este método supone la presencia en el MOF inicial de una función orgánica accesible y reactiva para el injerto. En la bibliografía, los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos portadores de un ligando con una función amino -NH₂, tal como el DMOF-1-NH₂ (Z. Q. Wang; K. K. Tanabe, S. M. Cohen, *Inorganic Chemistry*, 2009, 48, 296 - 306) son descritos como buenos soportes para el injerto de numerosas funciones, particularmente de aldehídos, de isocianatos y de anhídridos de ácido.

40 Descripción de la invención

La presente invención tiene por objeto un nuevo sólido híbrido cristalizado de matriz orgánica-inorgánica que presenta una estructura tridimensional. Este nuevo sólido se denomina IHM-2-N₃. Contiene una red inorgánica de centros metálicos basados en indio conectados entre sí por ligandos orgánicos constituidos por la entidad -O₂C-C₆H₃-N₃-CO₂- (ligando N₃-bdc).

45 El sólido híbrido cristalizado IHM-2-N₃ según la invención presenta un diagrama de difracción de rayos X que incluye al menos las líneas recogidas en la tabla 1. Este diagrama de difracción se obtiene mediante el análisis radiocristalográfico por medio de un difractorómetro que utiliza el método clásico del polvo con la línea K α 1 del cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). A partir de la posición de los picos de la difracción representada por el ángulo 2θ , se calculan, mediante la aplicación de la relación de Bragg, las equidistancias reticulares d_{hkl} características de la muestra. El error de medida de $\Delta(d_{hkl})$ sobre d_{hkl} se calcula gracias a la relación de Bragg en función del error absoluto $\Delta(2\theta)$ que afecta a la medida de 2θ . Habitualmente se admite un error absoluto de $\Delta(2\theta)$ igual a $\pm 0,02^\circ$. La intensidad relativa I / I_0 que afecta a cada valor de d_{hkl} se mide a partir de la altura del pico de difracción correspondiente. El diagrama de difracción de rayos X del sólido híbrido cristalizado IHM-2-N₃ según la invención comprende al menos las líneas en los valores de d_{hkl} proporcionados en la tabla 1. En la columna de los d_{hkl} se han indicado los valores medios de las distancias inter-reticulares en Angströms (Å). Cada uno de estos valores debe estar afectado por el error de medida $\Delta(d_{hkl})$ comprendido entre $\pm 0,3 \text{ \AA}$ y $\pm 0,01 \text{ \AA}$.

Tabla 1: valores medios de las d_{hkl} e intensidades relativas medidas sobre un diagrama de difracción de rayos X del sólido híbrido cristalizado IHM-2-N₃.

2 Thêta (°)	d_{hkl} (Å)	I / I ₀	2 Thêta (°)	d_{hkl} (Å)	I / I ₀
4,68	18,87	mf	25,04	3,55	ff
8,12	10,88	ff	26,45	3,37	ff
8,95	9,87	ff	26,68	3,34	ff
9,37	9,43	FF	27,41	3,25	ff
11,78	7,51	ff	28,33	3,15	ff
11,94	7,41	f	28,61	3,12	ff
12,43	7,11	ff	29,74	3,00	ff
14,08	6,28	ff	31,24	2,86	ff
14,74	6,00	ff	32,35	2,77	ff
16,34	5,42	f	34,20	2,62	ff
16,95	5,23	ff	35,47	2,53	ff
17,45	5,08	ff	38,06	2,36	ff
18,01	4,92	ff	41,71	2,16	ff
18,80	4,72	mf	42,02	2,15	ff
18,96	4,68	f	42,74	2,11	ff
21,03	4,22	ff	43,04	2,10	ff
23,53	3,78	ff	45,92	1,97	ff
23,82	3,73	ff	54,57	1,68	ff

5 en la que FF = muy fuerte; F = fuerte; m = medio; mf = medio débil; f = débil; ff = muy débil. La intensidad relativa I / I₀ se proporciona con respecto a una escala de intensidad relativa en la que se atribuye un valor de 100 a la línea más intensa del diagrama de difracción de rayos X: ff < 15; 15 ≤ f < 30; 30 ≤ mf < 50; 50 ≤ m < 65; 65 ≤ F < 85; FF ≥ 85.

10 El sólido híbrido cristalizado IHM-2-N₃ según la invención presenta una estructura cristalina de base o topología que está caracterizada por su diagrama de difracción X proporcionado en la figura 1. La estructura cristalina del sólido híbrido cristalizado IHM-2-N₃ según la invención es idéntica a la presentada por el sólido híbrido cristalizado IHM-2 (descrito a continuación en la presente descripción) y del que procede dicho sólido IHM-2-N₃, de acuerdo con el procedimiento de preparación descrito a continuación en la presente descripción. El sólido híbrido cristalizado IHM-2
15 presenta por tanto una composición química que tiene como motivo de base In(OH)(-O₂C-C₆H₃-NH₂-CO₂-). Este motivo se repite n veces, dependiendo el valor de n de la cristalinidad de dicho sólido.

El sólido híbrido cristalizado IHM-2-N₃ según la invención presenta una estructura tridimensional en la que la red inorgánica formada por centros metálicos basados en cationes de In³⁺ que juegan el papel de conectores, están
20 unidos entre sí por ligandos tereftálicos desprotonados (-O₂C-C₆H₃-N₃-CO₂-) portadores de una función azida N₃ en el ciclo aromático. Una característica esencial del sólido híbrido cristalizado IHM-2-N₃ según la invención reside en la presencia de la función azida en el ciclo aromático de cada uno de los ligandos tereftálicos desprotonados, denominados de forma más precisa ligandos de 2-azidotereftalato (indicado como N₃-bdc). La estructura obtenida,
25 idéntica a la del sólido IHM-2, es tridimensional. Las cadenas inorgánicas unidimensionales con el motivo -In-O(H)- están unidas entre sí mediante los ligandos tereftálicos desprotonados (-O₂C-C₆H₃-N₃-CO₂-). Cada átomo de indio está hexacoordinado: cada átomo de indio está rodeado por dos átomos de oxígeno de los grupos hidroxilo que se sitúan en la posición apical, y por cuatro átomos de oxígeno procedentes de cuatro ligandos tereftálicos desprotonados (ligando N₃-bdc) que se localizan en la posición ecuatorial. Además, cada ligando orgánico de -O₂C-C₆H₃-N₃-CO₂- está unido a dos átomos de indio.

30 El sólido híbrido cristalizado IHM-2-N₃ según la invención presenta así una composición química que tiene como motivo de base In(OH)(-O₂C-C₆H₃-N₃-CO₂-). Este motivo se repite n veces, dependiendo el valor de n de la cristalinidad de dicho sólido.

35 El sólido híbrido cristalizado IHM-2-N₃ según la invención se ha caracterizado igualmente mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT IR) y por ¹H RMN, de forma que se verifique la presencia de la función

azida en cada uno de los ligandos tereftálicos desprotonados. Así, el espectro obtenido mediante la FT IR presenta una banda característica de la función azida a 2123 cm^{-1} . El análisis mediante $^1\text{H RMN}$ se realiza sobre una muestra de dicho sólido híbrido IHM-2- N_3 según la invención, después de una digestión y una disolución total de dicha muestra en una mezcla deuterada de $\text{DCI} / \text{D}_2\text{O} / \text{DMSO}-d_6$ según un modo operativo descrito en la bibliografía (Z. Q. Wang, S. M. Cohen, Journal of the American Chemical Society, 2007, 129, 12368 - 12369). Acoplado al análisis mediante FT IR, el análisis de $^1\text{H RMN}$ confirma la presencia de la función azida N_3 sobre el ciclo aromático del ligando tereftálico desprotonado: $\delta = 7,73 - 7,83\text{ ppm}$, m, 3H, ArH. Los 3 protones que permiten la detección del multiplete se corresponden con los 3 protones del ciclo aromático del ligando de 2-azido-tereftalato ($\text{N}_3\text{-bdc}$).

La presente invención tiene igualmente por objeto un procedimiento de preparación de un sólido híbrido cristalizado IHM-2- N_3 . Dicho sólido IHM-2- N_3 se prepara a partir del sólido híbrido cristalizado IHM-2: dicho sólido IHM-2 es un material híbrido cristalizado de una matriz orgánica-inorgánica que contiene una red inorgánica de centros metálicos basados en el elemento indio conectados entre sí por ligandos orgánicos formados por la entidad 2-aminotereftalato $\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{NH}_2-\text{CO}_2^-$. Presenta un diagrama de difracción de rayos X que incluye al menos las líneas recogidas en la tabla 2. Este diagrama se obtiene según un método idéntico al descrito más arriba en la presente descripción para el sólido IHM-2- N_3 .

Tabla 2: valores medios de las d_{hkl} e intensidades relativas medidas sobre un diagrama de difracción de rayos X del sólido híbrido cristalizado IHM-2.

2 Thêta (°)	d_{hkl} (Å)	I/I ₀	2 Thêta (°)	d_{hkl} (Å)	I/I ₀
4,70	18,80	mf	27,71	3,22	ff
8,12	10,88	ff	28,42	3,14	ff
9,37	9,43	FF	29,73	3,00	f
12,41	7,13	ff	30,14	2,96	ff
13,12	6,74	ff	31,23	2,86	ff
14,10	6,28	ff	32,96	2,72	ff
14,76	6,00	ff	33,47	2,68	ff
16,29	5,44	f	34,29	2,61	ff
16,95	5,23	f	35,42	2,53	ff
18,83	4,71	mf	37,99	2,37	ff
20,54	4,32	ff	41,75	2,16	ff
21,07	4,21	ff	42,73	2,11	ff
23,61	3,76	ff	43,98	2,06	ff
24,68	3,60	ff	49,18	1,85	ff
24,99	3,56	f	51,55	1,77	ff
26,01	3,42	ff	53,58	1,71	ff
26,44	3,37	f	54,45	1,68	ff

en la que FF = muy fuerte; F = fuerte; m = medio; mf = medio débil; f = débil; ff = muy débil. La intensidad relativa I / I₀ se proporciona con respecto a una escala de intensidad relativa en la que se atribuye un valor de 100 a la línea más intensa del diagrama de difracción de rayos X: $ff < 15$; $15 \leq f < 30$; $30 \leq mf < 50$; $50 \leq m < 65$; $65 \leq F < 85$; $FF \geq 85$.

Dicho sólido IHM-2 presenta una estructura tridimensional en la que las cadenas inorgánicas unidimensionales con el motivo $-\text{In}-\text{O}(\text{H})-$ están unidas entre sí mediante los ligandos de 2-aminotereftalato ($-\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{NH}_2-\text{CO}_2^-$, indicado como $\text{NH}_2\text{-BDC}$). Cada átomo de indio está hexacoordinado: cada átomo de indio está rodeado por dos átomos de oxígeno de los grupos hidroxilo que se sitúan en la posición apical, y por cuatro átomos de oxígeno procedentes de cuatro ligandos de 2-aminotereftalato que se localizan en la posición ecuatorial. Además, cada ligando orgánico de $-\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{NH}_2-\text{CO}_2^-$ ($\text{NH}_2\text{-BDC}$) está unido a dos átomos de indio (una pareja de átomos vecinos del indio). Un método de preparación de dicho sólido IHM-2 se describe en el ejemplo 1 de la presente solicitud de patente. De una forma más general, un procedimiento de preparación del sólido IHM-2 comprende al menos las siguientes etapas:

a) la disolución de al menos un precursor de indio, preferiblemente de nitrato de indio, en al menos un disolvente orgánico polar, preferiblemente en dimetilformamida (DMF),

b) la adición de ácido 2-aminotereftálico (NH₂-H₂-BDC) en disolución en al menos un disolvente orgánico polar, preferiblemente en dimetilformamida (DMF),

c) la adición de una base, elegida preferiblemente de entre 1,4-diazabicyclo[2.2.2] octano (DABCO), 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), trietilamina, piridina, sosa y amoníaco, en disolución en al menos un disolvente orgánico polar, en la mezcla obtenida en la etapa b),

d) la precipitación del ácido 2-aminotereftálico y de dicho precursor de indio con dicha base a una temperatura comprendida entre 0 y 100°C, preferiblemente entre 10 y 60°C, durante un tiempo comprendido entre 1 y 8 horas,

e) la filtración y el lavado, y

f) el secado del producto obtenido.

La mezcla de reacción obtenida al final de dicha etapa c) presenta ventajosamente la siguiente composición molar: 1 precursor de indio: 1 ácido 2-aminotereftálico: 2 base: desde 40 hasta 500 disolvente(s) polar(es) S. La formulación de esta composición molar se expresa en equivalentes molares.

El procedimiento de preparación del sólido IHM-2-N₃ de la invención permite la sustitución de la función amina -NH₂ presente en el sólido IHM-2 por la función azida N₃. El procedimiento de preparación según la invención comprende al menos las siguientes etapas:

i/ la introducción, en un disolvente polar S, de al menos dicho sólido híbrido cristalizado IHM-2, de al menos un compuesto orgánico Q que contiene una función azida N₃ y de al menos un reactivo intermedio R que contiene una función nitrito NO₂ en una proporción tal que la mezcla de reacción presente la siguiente composición molar, basada en un equivalente molar de la función -NH₂ presente en el sólido

IHM-2: 1 IHM-2: 1 - 100 de R: 1 - 80 de Q: 100 - 400 de S

ii/ la reacción de dicha mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 0 y 100 °C durante un tiempo comprendido entre 1 y 24 horas para la obtención de dicho sólido híbrido cristalizado IHM-2-N₃

iii/ la filtración y después el lavado de dicho sólido híbrido cristalizado IHM-2-N₃,

iv/ el secado de dicho sólido híbrido cristalizado IHM-2-N₃.

De acuerdo con dicha etapa i) de dicho procedimiento de preparación del sólido híbrido cristalizado IHM-2-N₃ según la invención, dicho sólido híbrido cristalizado IHM-2 se seca previamente antes de ser introducido en dicho disolvente polar. El secado de dicho sólido híbrido cristalizado IHM-2 se realiza ventajosamente a una temperatura comprendida entre 20 y 100 °C durante un tiempo comprendido entre 1 y 24 horas, muy ventajosamente durante un tiempo de aproximadamente 12 horas. El secado se lleva a cabo al aire o a vacío, de forma preferida a vacío.

De acuerdo con dicha etapa i) del procedimiento de preparación según la invención, dicho compuesto orgánico Q que contiene una función azida N₃ se elige ventajosamente de entre azida de trimetilsililo (TMS-N₃, (CH₃)₃SiN₃), azida de triflilo (TfN₃ en la que Tf = CF₃SO₂), azida de p-tosilo (TsN₃, o 4-metilbencenosulfonilazida de fórmula C₆H₄(CH₃)SO₂N₃) y azida de sodio (NaN₃). De forma preferida, dicho compuesto orgánico Q que contiene una función N₃ es la azida de trimetilsililo (TMS-N₃).

De acuerdo con dicha etapa i) del procedimiento de preparación según la invención, dicho reactivo intermedio R que contiene una función nitrito NO₂ se elige ventajosamente de entre reactivos alcalinos tales como nitrito de sodio (NaNO₂) y nitrito de calcio (Ca(NO₂)₂), reactivos metálicos y reactivos de tipo alcoilo tales como terc-butil-nitrito (tBuONO, (CH₃)₃CONO). De forma muy preferida, dicho reactivo intermedio R que contiene una función nitrito NO₂ es el terc-butil-nitrito (tBuONO). Dicho reactivo intermedio R que contiene una función nitrito NO₂ asegura la formación de una sal de diazonio que reacciona a continuación con el compuesto orgánico Q.

El disolvente polar S empleado en dicha etapa i) del procedimiento de preparación según la invención es preferiblemente volátil. Muy ventajosamente se elige de entre tetrahidrofurano (THF) y acetonitrilo.

De acuerdo con dicha etapa i) del procedimiento de preparación según la invención, la mezcla de reacción presenta preferiblemente la siguiente composición molar, basada en un equivalente molar de la función -NH₂ presente en el sólido IHM-2:

1 IHM-2: 25 - 50 de R: 20 - 60 de Q: 100 - 200 de S

Dicha etapa de reacción de acuerdo con dicha etapa ii) del procedimiento de preparación según la invención se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura comprendida entre 0 y 60 °C, y de forma aún más preferida a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agita con la ayuda de un agitador mecánico. La duración de la reacción está comprendida entre 1 y 24 horas, preferiblemente entre 5 y 15 horas, lo más a menudo es de aproximadamente 12 horas. El sólido obtenido al final de dicha etapa ii) es un sólido híbrido cristalizado IHM-2-N₃ que presenta un diagrama de difracción de rayos X que incluye al menos las líneas inscritas en la tabla 1.

De acuerdo con dicha etapa iii) del procedimiento de preparación según la invención, dicho sólido híbrido cristalizado IHM-2-N₃ obtenido al final de dicha etapa ii) se filtra y después se lava con disolventes adaptados. El lavado de dicho sólido IHM-2-N₃ se lleva a cabo preferiblemente mediante una primera secuencia de lavados con disolventes polares, por ejemplo, THF, seguidos de una segunda secuencia de lavados con disolventes volátiles, por ejemplo, diclorometano. Se procede, por ejemplo, a la etapa de lavado de dicho sólido híbrido cristalizado IHM-2-N₃ mediante la realización de 3 secuencias de lavado con THF seguidas de 3 secuencias de lavado con diclorometano CH₂Cl₂.

De acuerdo con dicha etapa iv) del procedimiento de preparación según la invención, dicho sólido híbrido cristalizado IHM-2-N₃ se seca. El secado se realiza al aire o a vacío a entre 20 °C y 100 °C, preferiblemente a temperatura ambiente, durante un tiempo variable de entre 1 y 24 horas. De forma preferida, el secado se lleva a cabo a temperatura ambiente a vacío durante un tiempo variable de entre 1 y 24 horas, lo más a menudo es de aproximadamente 12 horas.

El sólido obtenido al final de la etapa iv) es identificado como el sólido híbrido cristalizado IHM-2-N₃ según la invención. Los análisis realizados en el sólido obtenido al final del procedimiento de preparación según la invención demuestran la eficacia del tratamiento por post-modificación. En particular, el análisis realizado en el sólido híbrido cristalizado IHM-2-N₃ por DRX demuestra que el tratamiento de funcionalización por post-modificación que permite la sustitución de la función amino -NH₂ por la función azida -N₃ no afecta a la estructura ni a la cristalinidad del sólido. El análisis mediante FT-IR revela la presencia de la función azida -N₃ en cada uno de los ligandos de tereftalato del sólido IHM-2-N₃. Acoplado al análisis por FT IR, el análisis mediante ¹H RMN confirma la presencia de la función azida -N₃ en cada uno de los ligandos de tereftalato del sólido IHM-2-N₃ y permite la estimación del índice de modificación de las funciones amino en funciones azida N₃. De acuerdo con el procedimiento de preparación según la invención, este índice de modificación es muy elevado, es decir, al menos es igual al 95 %, preferiblemente al menos es igual al 98 %. El índice de modificación se calcula cuantificando la disminución en el área relativa de las señales de los protones aromáticos de la forma IHM-2 con respecto a la de la forma IHM-2-N₃. El espectro de ¹H RMN del sólido IHM-2-N₃ según la invención presenta nuevas señales relacionadas con la aparición de un multiplete que integra para 3 protones, los cuales se corresponden con los 3 protones portados por el ciclo aromático del ligando de 2-azido-tereftalato (N₃-bdc).

Ejemplos

Los sólidos híbridos cristalizados IHM-2 y IHM-2-N₃ obtenidos al finalizar la implementación de los protocolos de preparación ilustrados en los siguientes ejemplos 1 y 2, han sido analizados mediante difracción de rayos X, mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (IRTF) y mediante resonancia magnética nuclear de hidrógeno (¹H RMN).

Los diagramas de difracción de rayos X se obtienen mediante el análisis radiocristalográfico utilizando el método clásico del polvo por medio de un difractorómetro Bruker D5005 (CuKα₁₊₂ = 0.15418 nm) equipado con un monocromador posterior de curva de grafito y con un detector de centelleo. Los análisis de los sólidos se han registrado en modo Debye-Scherrer desde 3 hasta 80° (2θ) con un paso de 0,02° durante 8 segundos.

Los análisis de infrarrojos se realizan con la ayuda de pastillas de KBr con un aparato FTIR Vector 22 Bruker con una gama de funcionamiento útil de: 4000 - 400 cm⁻¹.

Los espectros de resonancia magnética nuclear en disolución se obtienen con la ayuda de un espectrómetro de RMN Bruker Avance 250 (5,87 T, 250 MHz para ¹H).

Ejemplo 1: preparación del sólido híbrido cristalizado IHM-2

Se colocan 4.82 ml (3,3 mmol) de una solución de nitrato de indio (Alfa Aesar, 99,99 %) en dimetilformamida (DMF, Aldrich, 99,8 %) con una concentración de 0.68 mol/l en un recipiente de pyrex de 100 ml de volumen interior, se añaden 10.06 ml (3,3 mmol) de una solución de ácido 2-amino-1,4-benceno dicarboxílico (Alfa Aesar, 99 %) en DMF con una concentración de 0,33 mol/l. La mezcla se agita durante 5 minutos con la ayuda de un agitador magnético. Después de la homogeneización se añaden 4.83 ml (6,7 mmol) de una solución de 1,4-diazabicyclo[2.2.2] octano (DABCO, Aldrich, 98 %) en DMF con una concentración de 1,38 mol/l. La solución se agita durante 120 minutos a temperatura ambiente. Después de enfriar y filtrar, el sólido cristalizado obtenido se lava (24 horas) con una solución en caliente (160 °C) de DMF y después se impregna con diclorometano (48 horas). Después de secar al aire a una temperatura igual a 120 °C durante un tiempo de 12 horas, se obtiene un material en forma de polvo constituido por cristales de IHM-2.

Dicho sólido híbrido cristalizado IHM-2 se analiza mediante difracción de rayos X, mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y mediante resonancia magnética nuclear de hidrógeno (¹H RMN). El análisis mediante

difracción de rayos X revela que dicho sólido obtenido en el ejemplo 1 se identifica como constituido por el sólido IHM-2: presenta un diagrama de difracción de rayos X que incluye al menos las líneas inscritas en la tabla 2.

5 El análisis mediante la FT-IR revela la presencia de la función amino $-NH_2$ en el sólido IHM-2. IR (Pastilla de KBr), ν (cm^{-1}): 3450, 3379, 2975, 1660, 1623, 1556, 1423, 1381, 1256, 1044, 829, 790, 770, 699, 579, 522. Las bandas a 3450 y 3379 cm^{-1} se atribuyen a la función amina.

10 El análisis mediante 1H RMN se realiza sobre un muestra del sólido IHM-2, después de una digestión y una disolución total de la muestra con una mezcla de deuterada de DCI / D_2O / DMSO- d_6 según el modo operativo descrito en la bibliografía (Z. Q. Wang, S. M. Cohen, Journal of the American Society, 2007, 129, 12368 - 12369): se digieren 10 mg de sólido híbrido IHM-2 y se disuelven en 1,5 ml de DMSO deuterado y 0,2 ml de una solución diluida de DCI (preparada a partir de una solución que contiene 0,23 ml de DCI / D_2O al 35 % y 1 ml de DMSO deuterado). El análisis mediante 1H NMR revela igualmente la presencia del grupo amino $-NH_2$ en el sólido IHM-2. 1H RMN, 250 MHz, t. a., δ (ppm / (DCI / D_2O / DMSO- d_6)): 7,15 (d, 1H, J = 8,3Hz); 7,44 (s, 1H); 7,80 (d, 1H, J = 8,3Hz).

15 Ejemplo 2: preparación del sólido IHM-2- N_3 por post-modificación del sólido híbrido IHM-2.

20 Se secan 80 mg (0,26 mmol equivalentes de $-NH_2$) del sólido IHM-2, obtenido a partir del procedimiento ilustrado en el ejemplo 1, a 85 °C a vacío, y después se colocan en un frasco (capacidad de 8 ml) con 3 ml (37 mmol, 142 equivalentes molares) de THF, 1,48 ml (12,48 mmol, 48 equivalentes molares) de tBuONO (Aldrich) y 1,3 ml (9,88 mmol, 38 equivalentes molares) de TMS- N_3 (Aldrich). Después de 12 horas de reacción a temperatura ambiente, el sólido se filtra y después se lava tres veces con 8 ml de THF (Carlo Erba) y después tres veces con 8 ml de CH_2Cl_2 antes de secarlo a vacío a temperatura ambiente durante una noche.

25 El sólido obtenido se ha analizado mediante difracción de rayos X y se ha identificado como constituido por el sólido híbrido cristalizado IHM-2- N_3 : el difractograma realizado sobre el sólido IHM-2- N_3 es el proporcionado en la figura 1. El análisis realizado sobre el sólido híbrido cristalizado IHM-2- N_3 por DRX demuestra que el tratamiento de post-modificación que permite la sustitución de la función amino $-NH_2$ por la función azida $-N_3$ no afecta a la estructura ni a la cristalinidad del sólido. El análisis mediante FT-IR revela la presencia del grupo azida $-N_3$ en cada uno de los ligandos de tereftalato en el sólido IHM-2- N_3 . El espectro obtenido mediante FT IR presenta una banda característica de la función azida a 2123 cm^{-1} . Las bandas a 3450 y 3379 cm^{-1} que se corresponden con la función $-NH_2$ han desaparecido.

35 El análisis mediante 1H RMN se lleva a cabo sobre un muestra del sólido híbrido IHM-2- N_3 , después de una digestión y una disolución total de la muestra en una mezcla deuterada de DCI / D_2O / DMSO- d_6 según un modo operativo descrito en la bibliografía (Z. Q. Wang, S. M. Cohen, Journal of the American Chemical Society, 2007, 129, 12368 - 12369): se digieren 10 mg de sólido híbrido IHM-2- N_3 y se disuelven en 1,5 ml de DMSO deuterado y 0,2 ml de una solución diluida de DCI (preparada a partir de una solución que contiene 0,23 ml de DCI / D_2O al 35 % y 1 ml de DMSO deuterado). El análisis mediante 1H RMN confirma la presencia de la función azida N_3 en el ciclo aromático del ligando tereftálico desprotonado. 1H RMN, 250 MHz, t. a., δ (ppm / (DCI / D_2O / DMSO- d_6)): δ = 7,73 - 7,83 ppm, m, 3H, ArH. Los 3 protones que permiten la detección del multiplete se corresponden con los 3 protones portados por el ciclo aromático del ligando de 2-azido-tereftalato (N_3 -bdc).

45 La comparación de los espectros de IR y de 1H RMN obtenidos para el sólido IHM-2 y para el sólido IHM-2- N_3 demuestra la eficacia de dicho tratamiento de post-modificación, permitiendo la comparación de los espectros de 1H RMN obtenidos para el sólido IHM-2 y para el sólido IHM-2- N_3 estimar en un 98 % el índice de modificación de las funciones amino en funciones azida N_3 , mediante la cuantificación de la disminución en el área relativa de las señales del sólido IHM-2 con respecto a las del sólido IHM-2- N_3 .

REIVINDICACIONES

- 5 1. Sólido híbrido cristalizado de matriz orgánica-inorgánica IHM-2-N₃, de estructura tridimensional, que contiene una red inorgánica de centros metálicos basados en indio conectados entre sí por ligandos orgánicos constituidos por la entidad -O₂C-C₆H₃-N₃-CO₂- (ligando N₃-bdc), presentando dicho sólido un diagrama de difracción de rayos X que incluye al menos las líneas inscritas en la siguiente tabla:

2 Thêta (°)	d _{hkl} (Å)	I/I ₀	2 Thêta (°)	d _{hkl} (Å)	I/I ₀
4,68	18,87	mf	25,04	3,55	ff
8,12	10,88	ff	26,45	3,37	ff
8,95	9,87	ff	26,68	3,34	ff
9,37	9,43	FF	27,41	3,25	ff
11,78	7,51	ff	28,33	3,15	ff
11,94	7,41	f	28,61	3,12	ff
12,43	7,11	ff	29,74	3,00	ff
14,08	6,28	ff	31,24	2,86	ff
14,74	6,00	ff	32,35	2,77	ff
16,34	5,42	f	34,20	2,62	ff
16,95	5,23	ff	35,47	2,53	ff
17,45	5,08	ff	38,06	2,36	ff
18,01	4,92	ff	41,71	2,16	ff
18,80	4,72	mf	42,02	2,15	ff
18,96	4,68	f	42,74	2,11	ff
21,03	4,22	ff	43,04	2,10	ff
23,53	3,78	ff	45,92	1,97	ff
23,82	3,73	ff	54,57	1,68	ff

- 10 en la que FF = muy fuerte; F = fuerte; m = medio; mf = medio débil; f = débil; ff = muy débil, estando la intensidad relativa I / I₀ proporcionada con respecto a una escala de intensidad relativa en la que se atribuye un valor de 100 a la línea más intensa del diagrama de difracción de rayos X: ff < 15; 15 ≤ f < 30; 30 ≤ mf < 50; 50 ≤ m < 65; 65 ≤ F < 85; FF ≥ 85.

- 15 2. Sólido híbrido cristalizado IHM-2-N₃ según la reivindicación 1 tal que presenta una estructura cristalina idéntica a la del sólido híbrido cristalizado IHM-2 que presenta una composición química que tiene como motivo de base In(OH)(-O₂C-C₆H₃-NH₂-CO₂-).

- 20 3. Sólido híbrido cristalizado IHM-2-N₃ según la reivindicación 1 o la reivindicación 2 tal que cada ligando orgánico -O₂C-C₆H₃-N₃-CO₂- está unido a dos átomos de indio.

4. Sólido híbrido cristalizado IHM-2-N₃ según una de las reivindicaciones 1 a 3 tal que cada átomo de indio está rodeado por dos átomos de oxígeno de los grupos hidroxilo situados en la posición apical y por cuatro átomos de oxígeno procedentes de 4 ligandos de N₃-bdc localizados en la posición ecuatorial.

- 25 5. Sólido híbrido cristalizado IHM-2-N₃ según una de las reivindicaciones 1 a 4 tal que presenta una composición química que tiene como motivo de base In(OH)(-O₂C-C₆H₃-N₃-CO₂-).

- 30 6. Procedimiento de preparación de un sólido híbrido cristalizado IHM-2-N₃ a partir de un sólido híbrido cristalizado IHM-2 que comprende al menos las siguientes etapas:

i/ la introducción, en un disolvente polar S, de al menos dicho sólido híbrido cristalizado IHM-2, de al menos un compuesto orgánico Q que contiene una función azida N₃ y de al menos un reactivo intermedio R que contiene una función nitrito NO₂ en una proporción tal que la mezcla de reacción presente la siguiente composición molar, basada en un equivalente molar de la función -NH₂ presente en el sólido IHM-2:

35 1 IHM-2: 1 - 100 de R: 1 - 80 de Q: 100 - 400 de S

- ii/ la reacción de dicha mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 0 y 100 °C durante un tiempo comprendido entre 1 y 24 horas para la obtención de dicho sólido híbrido cristalizado IHM-2-N₃
- 5 iii/ la filtración y después el lavado de dicho sólido híbrido cristalizado IHM-2-N₃,
iv/ el secado de dicho sólido híbrido cristalizado IHM-2-N₃.
7. Procedimiento de preparación según la reivindicación 6 tal que dicho sólido híbrido cristalizado IHM-2 se seca previamente antes de ser introducido en dicho disolvente polar.
- 10 8. Procedimiento de preparación según la reivindicación 6 o la reivindicación 7 tal que dicho compuesto orgánico Q que contiene una función azida N₃ se elige de entre azida de trimetilsililo (TMS-N₃), azida de triflilo (TfN₃), azida de p-tosilo (TsN₃) y azida de sodio (NaN₃).
- 15 9. Procedimiento de preparación según una de las reivindicaciones 6 a 8 tal que dicho reactivo intermedio R que contiene una función nitrito NO₂ es el terc-butil-nitrito (tBuONO).
10. Procedimiento de preparación según una de las reivindicaciones 6 a 9 tal que dicho disolvente polar S se elige de entre el tetrahidrofurano (THF) y el acetonitrilo.
- 20 11. Procedimiento de preparación según una de las reivindicaciones 6 a 10 tal que dicha mezcla de reacción presenta la siguiente composición molar:
- 1 IHM-2: 25 - 50 de R: 20 - 60 de Q: 100 - 200 de S
- 25 12. Procedimiento de preparación según una de las reivindicaciones 6 a 11 tal que dicha etapa ii) se lleva a cabo a temperatura ambiente.
13. Procedimiento de preparación según una de las reivindicaciones 6 a 12 tal que la duración de dicha etapa ii) está comprendida entre 5 y 15 horas.
- 30

