

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 550 054**

51 Int. Cl.:

C07F 3/00 (2006.01)

C07F 5/00 (2006.01)

C07F 5/06 (2006.01)

C07F 19/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2010** **E 10781927 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.07.2015** **EP 2491046**

54 Título: **Método de preparación de sólidos funcionalizados de matriz orgánica-inorgánica que portan ciclo de triazol**

30 Prioridad:

23.10.2009 FR 0905107

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

04.11.2015

73 Titular/es:

IFP ÉNERGIES NOUVELLES (33.3%)

1 & 4, avenue de Bois-Préau

92852 Rueil-Malmaison Cedex, FR;

CNRS (33.3%) y

UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD LYON 1 (33.3%)

72 Inventor/es:

SAVONNET, MARIE;

FARRUSSENG, DAVID;

PINEL, CATHERINE;

BAZER-BACHI, DELPHINE;

BATS, NICOLAS y

LECOCQ, VINCENT

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 550 054 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

Método de preparación de sólidos funcionalizados de matriz orgánica-inorgánica que portan ciclo de triazol

5 Campo de la invención

La invención se refiere al campo de la funcionalización de materiales híbridos cristalizados de matriz orgánica-inorgánica con el fin de obtener materiales funcionalizados que presentan al menos un grupo funcional reactivo, que podrá reaccionar por ejemplo de manera selectiva por contacto de ciertos compuestos y de este modo ser útil en ciertas aplicaciones. De forma más precisa, la presente invención se refiere a un nuevo método de preparación de materiales funcionalizados híbridos de matriz orgánica-inorgánica. Estos materiales funcionalizados se obtienen a partir de materiales híbridos cristalizados de matriz orgánica-inorgánica (no funcionalizados) y presentan un grupo funcional -NH₂. Los materiales no funcionalizados de partida se denominan en lo sucesivo en la descripción MOF-NH₂. Los materiales funcionalizados preparados de acuerdo con el método de la invención presentan una estructura cristalina idéntica a la de los materiales MOF-NH₂ de los que derivan mediante un método de funcionalización posterior a la síntesis.

Estado de la técnica

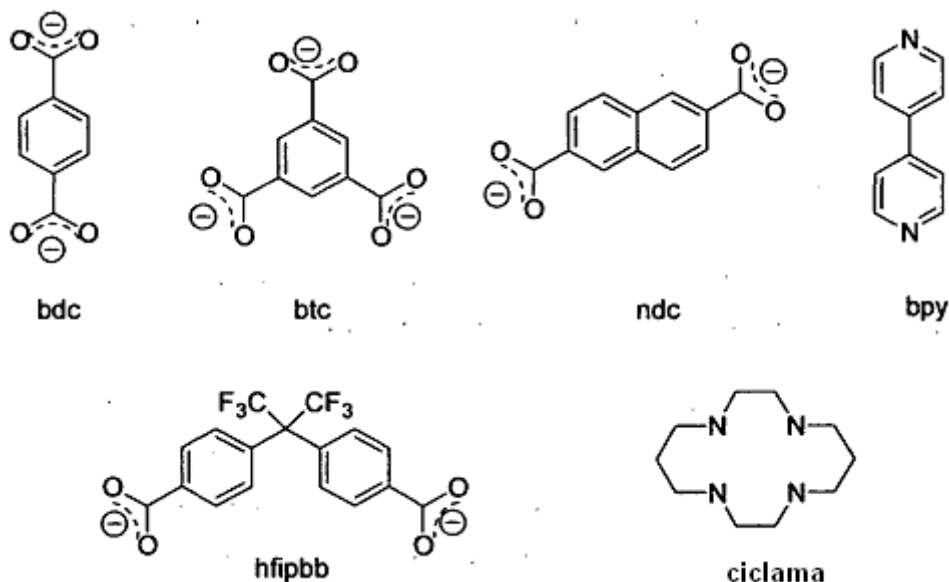
La modificación de materiales por funcionalización es una etapa a menudo necesaria para la elaboración de sólidos que poseen las propiedades adecuadas para una aplicación dada. En efecto, se puede desear la mejora de las propiedades fisicoquímicas de un material, modificando su superficie, por ejemplo, con el fin de que las nuevas propiedades obtenidas después de las modificaciones sean más apropiadas para aplicaciones en separación o en catálisis. Uno de los medios usados normalmente para modificar la superficie del material consiste en hacer reaccionar los grupos funcionales inicialmente presentes en su superficie mediante entidades que poseen los grupos funcionales deseados para la aplicación prevista. Los grupos funcionales presentes en la superficie de un material pueden ser grupos hidroxilo (-OH) cualquier otro grupo (amino -NH₂ o -NH- por ejemplo) que se desea modificar con el fin de orientar la reactividad química de la superficie del material. Los reactivos usados tendrán los grupos funcionales necesarios para reaccionar con los grupos presentes inicialmente en la superficie del material, y el resultado de la reacción será un nuevo grupo químico que posea la reactividad deseada. Un ejemplo de una transformación de este tipo consiste en hacer reaccionar los grupos hidroxilo de la superficie de una sílice por un silano que porta un grupo funcional amino (D. Brunel, Microporous and Mesoporous Materials, 1999, 27, 329-344). Por lo tanto, el grupo funcional hidroxilo se transforma en el grupo funcional amino más apto para catalizar reacciones básicas o para captar CO₂ por ejemplo. Esta metodología es aplicable a cualquier material que posea inicialmente grupos funcionales reactivos. Estos materiales pueden ser óxidos, zeolitas o incluso materiales híbridos orgánicos/inorgánicos, también denominadas polímeros de coordinación.

Estos polímeros de coordinación, los primeros de los cuales se describieron en la década de 1960, forman el objetivo de un número creciente de publicaciones. De hecho, la excitación alrededor de estos materiales ha permitido conseguir una diversidad estructural avanzada en poco tiempo (Férey G., L'actualité chimique, enero de 2007, n° 304). Conceptualmente, los sólidos híbridos porosos de matriz mixta orgánica-inorgánica son muy similares a los sólidos porosos de esqueleto inorgánico. Como estos últimos, asocian entidades químicas originando una porosidad. La diferencia principal 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. De hecho, el tamaño de los poros se convierte, mediante el uso de ligandos orgánicos, ajustable por el sesgo de la longitud de la cadena de carbono de dichos ligandos orgánicos. El armazón que, en el caso de los materiales porosos inorgánicos, no puede aceptar más que algunos elementos (Si, Al, Ge, Ga, en ocasiones Zn) puede, en este caso, aceptar todos los cationes a excepción de los alcalinos. Para la preparación de estos materiales híbridos, no es necesario ningún agente formador de estructura específico, el disolvente desempeña este papel por sí mismo.

Por lo tanto, parece evidente 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 ligandos cuya orientación y el número de sitios de unión son determinantes en la estructura del material híbrido. De la diversidad de estos ligandos y conectores surge, como ya se ha mencionado, una inmensa variedad de materiales híbridos.

Por ligando, se hace referencia a la parte orgánica del material híbrido. Estos ligandos son, con mayor frecuencia, di- o tri-carboxilatos o derivados de piridina. A continuación se representan algunos ligandos orgánicos encontrados frecuentemente: bdc = benceno-1,4-dicarboxilato, btc = benceno-1,3,5-tricarboxilato, ndc = naftaleno-2,6-dicarboxilato, bpy = 4,4'-bipiridina, hfipbb = 4,4'-(hexafluororisopropilideno)-bisbenzoato, ciclama = 1,4,8,11-tetraazaciclodecanano.



Por conector, se hace referencia a la entidad inorgánica del material híbrido. Se puede tratar de un solo catión, un dímero, trímero o tetrámero o incluso una cadena o un plano.

Los equipos de Yaghi y Férey han descrito de este modo un número importante de nuevos materiales híbridos (serie de los MOF - "Metal Organic Framework" - y serie de los MIL - "Matériaux de l'Institut Lavoisier" - respectivamente). Otros numerosos equipos han seguido esta vía y en la actualidad el número de nuevos materiales híbridos descritos está en plena expansión. Lo más a menudo, los estudios tienen como objetivo el desarrollo de estructuras ordenadas, que presentan volúmenes porosos extremadamente grandes, una buena estabilidad térmica y grupos funcionales químicos ajustables.

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 campo del almacenamiento de gases. El documento de patente US 7.202.385 divulga un presumen particularmente completo de las estructuras descritas en la bibliografía e ilustra perfectamente la multitud de materiales existentes hasta la fecha.

La preparación de materiales híbridos de matriz orgánica-inorgánica que presentan un grupo funcional orgánico reactivo (MOF injertado) se puede realizar mediante dos vías principales: la funcionalización mediante autoensamblaje y la funcionalización mediante modificación posterior. La funcionalización mediante autoensamblaje se realiza poniendo en conjunto un ligando orgánico que tiene el grupo funcional reactivo (injerto) deseado y un compuesto inorgánico que desempeña el papel de conector. Este método de funcionalización a menudo es difícil de realizar debido a problemas relacionados con la solubilización y con la reactividad de los ligandos funcionalizados. En particular, los ligandos que portan un grupo funcional -OH, -COOH o -NH₂ entran el riesgo de interactuar con el compuesto inorgánico (conector) conduciendo entonces a sólidos no isoestructurales con el MOF de referencia no injertado. La funcionalización mediante modificación posterior es un método alternativo interesante que no presenta los límites de la funcionalización mediante autoensamblaje. La funcionalización mediante modificación posterior consiste en modificar directamente el grupo funcional orgánico de al menos un tipo delirando presente en el MOF mediante una reacción química (injerto), más precisamente para sustituir el grupo funcional orgánico inicial con un grupo funcional orgánico cuya reactividad es preferente para una aplicación posterior. Este método supone la presencia en el MOF inicial de un grupo funcional orgánico accesible y reactivo para el injerto. En la bibliografía, los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos que portan un ligando con un grupo funcional amino -NH₂ tal como DMOF-1-NH₂ (Z. Q. Wang; K. K. Tanabe, S. M. Cohen, *Inorganic Chemistry*, 2009, 48, 296-306) se describen como buenos sustratos para el injerto de numerosos grupos funcionales, en particular los agredidos, los isocianatos y los anhídridos de ácido.

El método de modificación posterior permite realizar métodos que se pueden generalizar en los que el grado de basicidad y el equilibrio de hidrofobia/hidrofilia se pueden ajustar mediante funcionalización posterior. Por lo tanto, el objetivo es establecer un método de injerto fácil y que se puede generalizar a numerosos grupos, tales como alcanos, aminas, alcoholes, tioles, adheridos, etc, en condiciones suaves sin liberación de productos secundarios susceptibles de quedar bloqueados en los poros. El concepto de "química de click" (H. C. Kolbn M.G. Finn, K. B. Sharpless, *Angewandte Chemie*, 2001, 40, 2004-2021) introducido en 2001 por K. Barry Sharpless parece satisfacer a estos criterios ya que consiste en crear rápida y eficazmente, en condiciones suaves, productos de síntesis por asociación de pequeñas unidades moleculares. Este método se describe como eficaz para la funcionalización de

una sílice mesoporosa (A. Schlossbauer, D. Schaffert, J. Kecht, E. Wagner, T. Bein, J. Am. Chem. Soc., 2008, 130 (38), 12558-12559) y de IRMOF-16 (Y. Goto; H. Sato; S. Shinkai, K. Sada, Journal of the American Chemical Society, 2008, 130, 14354-14355). En el caso del sólido IRMOF-16, los autores preparan mediante autoensamblaje un sólido N₃-IRMOF-16 sobre el que hacen reaccionar diversos alquinos. El inconveniente de este método es que requiere etapas largas para sintetizar el ligando orgánico portador de un grupo funcional azido. Por otro lado, no es evidente, a partir de un ligando modificado, obtener mediante autoensamblaje, la azida de MOF correspondiente (pérdida de cristalinidad, obtención de fases no deseadas...).

La presente invención se propone proporcionar un nuevo método de preparación de un sólido funcionalizado cuya realización permite solucionar las dificultades encontradas en la técnica anterior proponiendo un método sencillo basado en un método de funcionalización mediante modificación posterior. En particular, el nuevo método de la invención evita no solamente la realización de etapas intermedias con recuperación de compuestos intermedios sino también la necesidad de realizar la síntesis previa de un ligando funcionalizado.

Descripción de la invención

La presente invención tiene como objetivo un método para la preparación de un sólido funcionalizado híbrido de matriz orgánica-inorgánica, cristalizado, que porta al menos un grupo reactivo basado en un ciclo de triazol, a partir de un sólido híbrido cristalizado de matriz orgánica-inorgánica, MOF-NH₂, que contiene una red inorgánica de centros metálicos conectados entre sí al menos por ligandos orgánicos que comprenden al menos un ciclo aromático, al menos dos grupos funcionales carboxilato CO₂⁻ y al menos un grupo funcional amino -NH₂, comprendiendo dicho método al menos las etapas sucesivas siguientes :

i/ la introducción, en un disolvente polar S1, de dicho sólido híbrido cristalizado MOF-NH₂, de al menos un compuesto orgánico Q que contiene un grupo funcional azido N₃ y al menos un reactivo intermedio R que contiene un grupo funcional nitrito NO₂ en una proporción tal que la mezcla de reacción presenta la composición molar siguiente, basada en un equivalente molar del grupo funcional -NH₂ presente en el sólido MOF-NH₂:

1 MOF-NH₂: 1-150 R: 1-150 Q: 100-400 S1

ii/ la reacción de dicha mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 0 y 100 °C durante un periodo comprendido entre 1 y 24 horas,

iii/ la introducción, en el medio de reacción, de al menos un reactivo A que comprende al menos un grupo funcional terminal alquino o cianuro activado COCN, al menos un catalizador C basado en cobre y al menos un disolvente polar S2 en una proporción tal que la mezcla de reacción presenta la composición siguiente, basada en un equivalente molar del grupo funcional -NH₂ presente inicialmente en el sólido MOF-NH₂:

1 MOF-NH₂: 0,1-10 C: 1-150 R: 1-150 Q: 1-150 A: 100 - 600 (S1 + S2)

iv/ la reacción de dicha mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 0 y 100 °C durante un periodo comprendido entre 1 y 48 horas,

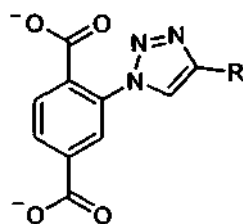
v/ la filtración después del lavado de dicho sólido funcionalizado híbrido cristalizado,

vi/ el secado de dicho sólido funcionalizado híbrido cristalizado.

El sólido híbrido cristalizado de matriz orgánica-inorgánica preparado de acuerdo con el método de la invención es un sólido funcionalizado que porta al menos un grupo reactivo basado en un ciclo de triazol, el cual se inserta sobre dichos ligandos orgánicos en lugar del grupo funcional -NH₂ presente en el sólido MOF-NH₂ usado como reactivo de partida. El ciclo de triazol es un heterociclo aromático : el ciclo está constituido por 5 átomos, en particular 3 átomos de nitrógeno adyacentes y 2 átomos de carbono adyacentes, y comprende dos dobles enlaces, uno que conecta 2 átomos de nitrógeno y el otro que conecta los 2 átomos de carbono. De forma más precisa, el grupo reactivo basado en dicho ciclo de triazol es tal que dicho ciclo está unido al ligando orgánico, presente en el sólido funcionalizado y derivado de un ligando orgánico presente en el sólido DMOF-NH₂, mediante un átomo de nitrógeno y porta un grupo funcional R sobre uno de sus átomos de carbono constituyentes. Dicho grupo reactivo basado en dicho ciclo de triazol presenta por lo tanto la fórmula empírica -N₃-CH-CR. Un átomo de nitrógeno del ciclo de triazol está unido al ligando orgánico presente en el sólido funcionalizado y deriva de un ligando orgánico presente en el sólido DMOF-NH₂. Dicho grupo reactivo se representa más abajo en la presente descripción cuando se encuentra unido a un ligando orgánico en particular, de tipo tereftalato. El grupo funcional R se elige entre los grupos funcionales alcano, alqueno, alquino, amino, amido, alcohol, tiol, ácido carboxílico, hidroxilo, aldehído, cetona, fenilo, bencilo, azo (-N=N-R₁), diazo (-C=N⁺=N⁻), nitrilo (-C≡N), imido (-C(=O)-N(-R₁)-C(=O)-R₂), imino (R₁,R₂-C=N-R₃), eteróxido (R₁-O-R₂), éster, halógeno, isocianato (-N=C=S), silano, nitro (-NO₂), nitroso (-NO), heterociclo aromático. De manera preferente, dicho grupo funcional R se elige entre los grupos funcionales bencilo, fenilo, heterociclo aromático y amino. Por ejemplo, el grupo funcional R puede ser la piridina como heterociclo aromático.

El sólido funcionalizado híbrido de matriz orgánica-inorgánica es un sólido de estructura tridimensional que contiene una red inorgánica de centros metálicos conectados por ligandos orgánicos, los cuales son idénticos a los presentes en el sólido MOF-NH₂ con la excepción de la sustitución del grupo funcional -NH₂ por el grupo reactivo basado en el

ciclo de triazol -N₃-CH-CR. Dichos centros metálicos se basan, por ejemplo, en átomos de aluminio, indio, de hierro o cinc. De manera preferente, dichos ligandos orgánicos presentes en el sólido funcionalizado son ligandos que derivan de los ligandos de 2-aminotereftalato -O₂C-C₆H₃-NH₂-CO₂ (ligando NH₂-bdc) presentes en el sólido MOF-NH₂ y presentan en consecuencia la fórmula semidesarrollada -O₂C-C₆H₃-(N₃-CH-CR)-CO₂ (indicado como N₃-CH-CR-bdc) y la fórmula desarrollada tal como se representa a continuación:



De acuerdo con la invención, el sólido funcionalizado obtenido con el método de la invención presenta una estructura cristalina idéntica a la del sólido MOF-NH₂ del que deriva.

El sólido híbrido cristalizado de matriz orgánica-inorgánica, MOF-NH₂, usado para la realización de dicha etapa i) del método de preparación de acuerdo con la invención es un sólido de estructura tridimensional que contiene una red inorgánica de centros metálicos, por ejemplo basada en átomos de aluminio, indio, hierro o cinc, conectados entre sí al menos por ligandos orgánicos que comprenden al menos un ciclo aromático, al menos dos grupos funcionales carboxilato CO₂⁻ y al menos un grupo funcional amino -NH₂. Los centros metálicos desempeñan el papel de conectores. De manera preferente, dichos ligandos orgánicos presentes en dicho sólido MOF-NH₂ están formados por la entidad 2-aminotereftalato -O₂C-C₆H₃-NH₂-CO₂ (ligando NH₂-bdc). Dicho sólido MOF-NH₂ también puede comprender otros tipos de ligandos orgánicos, diferentes ligandos que comprenden al menos un ciclo aromático, al menos dos grupos funcionales carboxilato CO₂⁻ y al menos un grupo funcional amino -NH₂. En el contexto de la presente invención, los otros tipos de ligandos orgánicos son ligandos no reactivos que no entran en competición con los ligandos que comprenden al menos un ciclo aromático, al menos dos grupos funcionales carboxilato CO₂⁻ y al menos un grupo funcional amino -NH₂, en particular no entran en competición con los ligandos NH₂-bdc, de modo que la funcionalización solamente se refiere a la función -NH₂ presente en los ligandos que comprenden al menos un ciclo aromático, al menos dos grupos funcionales carboxilato CO₂⁻ y al menos dicho grupo funcional amino -NH₂, de manera preferente presente en los ligandos NH₂-bdc, para que el método de la invención permita la sustitución del grupo funcional amino por el grupo reactivo -N₃-CH-CR. Por ejemplo, el sólido MOF-NH₂ puede comprender un primer tipo de ligandos orgánicos formados por la entidad 2-aminotereftalato -O₂C-C₆H₃-NH₂-CO₂ (ligando NH₂-bdc) y un segundo tipo de ligandos orgánicos formados por la entidad 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO).

De manera preferente, dicho sólido híbrido cristalizado de matriz orgánica-inorgánica, MOF-NH₂, usado para la realización de dicha etapa i) del método de preparación de acuerdo con la invención se elige entre los sólidos Fe(OH)(NH₂-bdc), Fe₃O(solv)₃Cl(NH₂-bdc)₃, Zn₃(NH₂-bdc)₃(H₂O)₂, Zn₂(NH₂-bdc)₂(dabco), Al(OH)(NH₂-bdc), Al₄(OH)₂(OCH₃)₄(NH₂-bdc)₃, Zn₄O(NH₂-bdc)₃ e In(OH)(NH₂-bdc). Los sólidos Fe(OH)(NH₂-bdc) y Fe₃O(solv)₃Cl(NH₂-bdc)₃, en el que solv = H₂O, DMF, se conocen en la bibliografía respectivamente con los nombres Fe-MIL-53-NH₂ y Fe-MIL-101-NH₂ (S. Bauer; C. Serre; T. Devic; P. Horcajada; J. Marrot; G. Férey, N. Stock, *Inorganic Chemistry*, 2008, 47, 7568-7576). Su método de preparación también se ha descrito en el mismo. El sólido Zn₃(NH₂-bdc)₃(H₂O)₂ se conoce en la bibliografía (X.-F. Wang; Y.-B. Zhang; X.-N. Cheng, X.-M. Chen, *Cryst Eng Comm*, 2008, 10, 753-758). Su método de preparación también se describe en el mismo. El sólido Zn₂(NH₂-bdc)₂(dabco) se conoce en la bibliografía con el nombre DMOF-1-NH₂ (Z. Q. Wang; K. K. Tanabe, S. M. Cohen, *Inorganic Chemistry*, 2009, 48, 296-306). Su método de preparación también se describe en el mismo. El sólido Al(OH)(NH₂-bdc) se conoce en la bibliografía con el nombre Al-MIL-53-NH₂ (T. Ahnfeldt; D. Gunzelmann; T. Loiseau; D. Hirsemann; J. R. Senker; G. Férey, N. Stock, 2009, *Inorganic Chemistry*, 48, 73057-3064). Su método de preparación también se describe en el mismo. El sólido Al₄(OH)₂(OCH₃)₄(NH₂-bdc)₃ se conoce en la bibliografía con el nombre CAU-1 (T. Ahnfeldt, N. Guillou, D. Gunzelmann, I. Margiolaki, T. Loiseau, G. Férey, J. Senker, N. Stock, *Angew. Chem. Int. Ed*, 2009, vol 48, edición 28, 5163-5166). Su método de preparación también se describe en el mismo. El sólido Zn₄O(NH₂-bdc)₃ se conoce en la bibliografía con el nombre IRMOF-3-NH₂ (M. Eddaoudi; J. Kim; N. Rosi; D. Vodak; J. Wachter; M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *Science*, 2002, 295, 469-472). Su método de preparación también se describe en el mismo. El sólido In(OH)(NH₂-bdc), denominado IHM-2, presenta una estructura cristalina isoestructural a la de los materiales de MIL-68 conocidos y descritos en la bibliografía (T. Loiseau *et al.*, *Inorganic Chemistry*, 2008, 47, 11892-11901). El diagrama de difracción de rayos X del sólido IHM-2 se proporciona en la figura 1. Un método de preparación de dicho sólido In(OH)(NH₂-bdc) se usa a modo de ejemplo en la sección "ejemplos" de la presente solicitud de patente.

De acuerdo con dicha etapa i) de dicho método de preparación del sólido funcionalizado de acuerdo con la invención, dicho sólido híbrido cristalizado MOF-NH₂ se seca previamente antes de su introducción en dicho disolvente polar S1. El secado de dicho sólido híbrido cristalizado MOF-NH₂ se realiza de forma ventajosa a una

temperatura comprendida entre 20 y 100 °C durante un periodo comprendido entre 1 y 24 horas, de forma muy ventajosa, durante un periodo de aproximadamente 12 horas. El secado se realiza al aire o al vacío, de manera preferente al vacío.

De acuerdo con dicha etapa i) del método de preparación de acuerdo con la invención, dicho compuesto orgánico Q que contiene un grupo funcional azido N_3 se elige de forma ventajosa entre azida de trimetilsililo ($TMS-N_3$, $(CH_3)_3SiN_3$), azida de triflilo (TfN_3 en el que $Tf = CF_3SO_2$), azida de p-tosilo (TsN_3 , o 4-metilbencenosulfonilazida de fórmula $C_6H_4(CH_3)SO_2N_3$) y azida sódica (NaN_3). De manera preferente, dicho compuesto orgánico Q que contiene un grupo funcional N_3 es la azida de trimetilsililo ($TMS-N_3$).

De acuerdo con dicha etapa i) del método de preparación de acuerdo con la invención, dicho reactivo intermedio R que contiene un grupo funcional nitrito NO_2 se elige de forma ventajosa entre reactivos alcalinos como nitrito sódico ($NaNO_2$) y nitrito cálcico ($Ca(NO_2)_2$), reactivos metálicos y reactivos de tipo alquilo tales como nitrito de terc-butilo ($tBuONO$, $(CH_3)_3CONO$). De manera muy preferente, dicho reactivo intermedio R que contiene un grupo funcional nitrito NO_2 es el nitrito de terc-butilo ($tBuONO$). Dicho reactivo intermedio R que contiene un grupo funcional nitrito NO_2 asegura la formación de una sal de diazonio que a continuación reacciona con el compuesto orgánico Q.

El disolvente polar S1 usado para la realización de dicha etapa i) del método de preparación de acuerdo con la invención, es preferentemente volátil. De forma muy ventajosa se elige entre tetrahidrofurano (THF), etanol y acetonitrilo.

De acuerdo con dicha etapa i) del método de preparación de acuerdo con la invención; la mezcla de reacción presenta preferentemente la composición molar siguiente, basada sobre un equivalente molar del grupo funcional $-NH_2$ presente en el sólido $MOF-NH_2$:

1 $MOF-NH_2$: 4-100 R : 1-90 Q : 100-400 S1

De acuerdo con dicha etapa ii) del método de preparación de acuerdo con la invención, dicha etapa de reacción se realiza preferentemente a una temperatura comprendida entre 0 y 60 °C, y de forma incluso más preferente a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agita con la ayuda de un agitador magnético. La duración de la reacción está comprendida entre 1 y 24 horas, preferentemente entre 5 y 15 horas, lo más a menudo aproximadamente 12 horas.

De acuerdo con dicha etapa iii) del método de preparación de acuerdo con la invención, el reactivo A, también denominado injerto ya que permite el injerto del grupo reactivo sobre el sólido $MOF-NH_2$ con un método de funcionalización posterior a la modificación de "una etapa", comprende a la vez al menos un grupo funcional terminal alquino o cianuro activado $COCN$ y un grupo funcional R, en el que R se define como se ha descrito anteriormente, es decir, R se elige entre los grupos funcionales alcano, alqueno, alquino, amino, amido, alcohol, tiol, ácido carboxílico, hidroxilo, aldehído, cetona, fenilo, bencilo, azo, diazo, nitrilo, imido, imino, eteróxido, éster, halógeno, isocianato, silano, nitro, nitroso, heterociclo aromático. De manera preferente, dicho grupo funcional R se eligen entre los grupos funcionales bencilo, fenilo, heterociclo aromático y amino. Para la realización de dicha etapa iii), como reactivo A de injerto se puede usar por ejemplo un compuesto elegido entre 1-butino (CH_3-CH_2-CCH), propargilamina (NH_2-CH_2-CCH), 2-propin-1-ol ($(OH)-CH_2-CCH$), 3-butin-2-ona ($CH_3-CO-CCH$), N-metilpropargilamina ($CH_3-NH-CH_2-CCH$), ácido propiódico ($COOH-CCH$), metilpropargiléter ($CH_3-CH_2-O-CCH$), cloruro de propargilo ($Cl-CH_2-CCH$), 2-metil-3-butin-2-amina ($(NH_2)(CH_3)_2-C-CCH$), 3-dimetilamin-1-propino ($N(CH_3)_2-CH_2-CCH$), metilpropiolato ($CH_3O(O)-CCH$), fenilacetileno, 2-etinil-piridina (C_6H_5CCH), dietilpropargilamina ($(CH_3CH_2)_2N(CH_2CCH)$), cianuro de benzoilo (C_6H_5COCN) y piruvonitrilo (CH_3-COCN). De manera preferente, dicho reactivo A se elige entre fenilacetileno, 2-etinilpiridina (C_6H_5CCH), dietilpropargilamina ($(CH_3CH_2)_2N-CH_2CCH$) y cianuro de benzoilo (C_6H_5COCN).

De manera muy ventajosa, el grupo funcional terminal presente en dicho reactivo A es un grupo funcional alquino.

De acuerdo con un modo de realización en particular del método de la invención, dicha etapa iii) ese realiza en presencia de varios reactivos de injerto A presentando cada uno un grupo funcional R diferente entre sí. Por ejemplo, en el medio de reacción que proviene de dicha etapa ii) se puede introducir un compuesto que porta un grupo funcional fenilo y un grupo funcional terminal alquino y un compuesto que porta un grupo funcional amino y un grupo funcional terminal alquino. Por lo tanto, el método de preparación de acuerdo con la invención permite obtener un sólido funcionalizado que presenta varios grupos funcionales R diferentes portados por los grupos reactivos, cada uno basado en un ciclo de triazol, diferentes.

De acuerdo con dicha etapa iii), el catalizador C basado en cobre se elige entre los compuestos de cobre que presentan un grado de oxidación del cobre igual a 1 ($Cu(I)$) o que presentan un grado de oxidación del cobre igual a 2 ($Cu(II)$) en presencia de un agente reductor. De manera preferente, dicho catalizador C se elige entre los compuestos de cobre que presentan un grado de oxidación del cobre igual a 1 y de forma más particular dicho catalizador C basado en $Cu(I)$ se elige entre acetato de cobre ($Cu(O)OCH_3$), bromuro de cobre ($CuBr$), cloruro de cobre ($CuCl$), cianuro de cobre ($CuCN$), yoduro de cobre (CuI), óxido de cobre (Cu_2O), sulfuro de cobre (Cu_2S) y

tetraquis(acetonitrilo)hexafluorofosfato de cobre. De manera preferente, dicho catalizador C es el tetraquis(acetonitrilo)hexafluorofosfato de cobre ($\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$).

En el caso en el que dicha etapa iii) se realiza en presencia de un catalizador C basado en Cu(II), se elige un catalizador elegido de forma ventajosa entre acetato de cobre ($\text{Cu}(\text{O})\text{OCH}_3)_2$), acetinolato de cobre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{OCHOCH}_3)_2$), bromuro de cobre (CuBr_2), cloruro de cobre (CuCl_2), fluoruro de cobre (CuF_2) sulfato de cobre (CuSO_4). De manera preferente, dicho catalizador C basado en Cu(II) es el sulfato de cobre (CuSO_4). Realizada en presencia de un catalizador C basado en Cu(II), dicha etapa iii) se realiza en presencia de un agente reductor. El agente reductor usado es preferentemente el ascorbato sódico.

El disolvente polar S2 usado para la realización de dicha etapa iii) del método de preparación de acuerdo con la invención, es preferentemente volátil. De forma muy ventajosa se elige entre tetrahidrofurano (THF) y acetonitrilo. Los disolventes polares S1 y S2 se eligen con la misma composición química o con composición química diferente. De manera ventajosa, S1 y S2 presentan la misma composición química. Sin embargo, otro caso ventajoso consiste en realizar dicha etapa i) en presencia de etanol (S1) y dicha etapa iii) en presencia de THF (S2).

De acuerdo con dicha etapa iii) del método de preparación de acuerdo con la invención, la mezcla de reacción presenta preferentemente la composición molar siguiente, basada en un equivalente molar del grupo funcional $-\text{NH}_2$ presente en el sólido MOF- NH_2 de partida:

1 MOF- NH_2 : 0,1-4 C: 4-100 R: 1-90 Q: 1-100 A: 100-600 (S1 + S2)

De acuerdo con el método de preparación de acuerdo con la invención, dicha etapa ii) conduce a la formación *in situ* de un sólido en forma de azida en el que el grupo funcional $-\text{NH}_2$ portado por cada uno de dichos ligandos orgánicos presentes en el sólido MOF- NH_2 se sustituye con el grupo funcional azido N_3 . Dicho sólido en forma de azida es un compuesto intermedio de síntesis que no está aislado. El o los reactivos A, dicho catalizador C basado en cobre y dicho disolvente S2 se introducen directamente en el medio de reacción que comprende dicho sólido intermedio así como un exceso del compuesto Q y del reactivo R. el método de preparación de acuerdo con la invención se basa en un método de funcionalización después de la modificación de "una etapa".

De acuerdo con dicha etapa iv) del método de preparación de acuerdo con la invención, dicha etapa de reacción se realiza preferentemente a una temperatura comprendida entre 0 y 60 °C, y de forma incluso más preferente a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agita con la ayuda de un agitador magnético. La duración de la reacción está comprendida entre 1 y 48 horas, preferentemente entre 1 y 24 horas, lo más a menudo aproximadamente 12 horas.

De acuerdo con dicha etapa v) del método de preparación de acuerdo con la invención, dicho sólido funcionalizado híbrido cristalizado obtenido al final de la etapa iv) se filtra y a continuación se lava con disolventes adaptados. El lavado de dicho sólido funcionalizado híbrido cristalizado se realiza preferentemente con una primera secuencia de lavados por medio de disolventes polares, por ejemplo THF, seguidos de una segunda secuencia de lavados por medio de disolventes volátiles, por ejemplo diclorometano. Por ejemplo, en la etapa de lavado de dicho sólido funcionalizado híbrido cristalizado se procede realizando 3 secuencias de lavado con THF seguidas de 3 secuencias de lavado con diclorometano CH_2Cl_2 . De acuerdo con dicha etapa vi) del método de preparación de acuerdo con la invención, dicho sólido funcionalizado híbrido cristalizado se seca. El secado se realiza al aire o al vacío entre 20 °C y 100 °C. De manera preferente, el secado se realiza temperatura ambiente al vacío durante un periodo que varía entre 1 y 24 horas, lo más a menudo aproximadamente 12 horas.

El sólido funcionalizado obtenido al final de dicha etapa vi) se analiza por difracción de rayos X, por espectroscopía de infrarrojos con transformada de Fourier (IRTF) y por resonancia magnética nuclear del hidrógeno (RMN ^1H). Estos análisis demuestran la eficacia del tratamiento de funcionalización mediante modificación posterior de acuerdo con la invención. En particular, el análisis realizado sobre el sólido funcionalizado híbrido cristalizado por DRX demuestra que el tratamiento de funcionalización mediante modificación posterior que permite sustituir el grupo funcional amino $-\text{NH}_2$ por el grupo reactivo $-\text{N}_3-\text{CH}-\text{CR}$ no afecta ni a la estructura ni a la cristalinidad del sólido. El análisis por FT-IR desvela la ausencia del grupo funcional amino $-\text{NH}_2$ sobre los ligandos orgánicos, que son reactivos con respecto a las reacciones realizadas en las etapas ii) y iv) del método de la invención y presentes en el sólido funcionalizado. Según el caso, cuando la reacción realizará en dicha etapa iv) no es total, el análisis por FTIR realizados sobre el sólido funcionalizado que proviene de dicha etapa vi) puede desvelar la presencia del grupo funcional azido formado durante la realización de dicha etapa ii) del método de la invención, pudiendo dicho grupo funcional azido estar presentes sobre una parte de los ligandos orgánicos presentes en el sólido funcionalizado, el cual presenta también ligandos con el grupo reactivo $-\text{N}_3-\text{CH}-\text{CR}$. Acoplado al análisis por FT IR, el análisis de RMN ^1H confirma la ausencia del grupo funcional amino $-\text{NH}_2$ sobre cada uno de los ligandos orgánicos, reactivos con respecto a reacciones realizadas en las etapas ii) y iv) del método de la invención y presentes en el sólido funcionalizado, y permite calcular la tasa de modificación de los grupos funcionales amino $-\text{NH}_2$ en el grupo reactivo $-\text{N}_3-\text{CH}-\text{CR}$. De acuerdo con el método de preparación de acuerdo con la invención, esta tasa de modificación de los grupos funcionales $-\text{NH}_2$ en el grupo reactivo $-\text{N}_3-\text{CH}-\text{CR}$ es muy elevada, es decir al menos igual a un 95 %, preferentemente al menos igual a un 98% y muy a menudo igual a un 100%. En el caso en el que la reacción

realizada en dicha etapa iv) no es total, el sólido funcionalizado comprende a la de grupos funcionales azido N_3 que no han reaccionado y grupos reactivos $-N_3-CH-CR$. La tasa de modificación de los grupos funcionales azido N_3 en los grupos reactivos $-N_3-CH-CR$ se calcula cuantificando la disminución del área relativa de las señales de los protones aromáticos del sólido intermedio con respecto a los del sólido funcionalizado. El espectro de RMN 1H del sólido funcionalizado presentan las señales, unidas en particular a la aparición de un singlete integrado por un protón, el cual corresponde al protón portado por el ciclo de triazol ($N_3-CH-CR$).

De conformidad con el método de acuerdo con la invención, la tasa de modificación de los grupos funcionales azido N_3 en los grupos reactivos $-N_3-CH-CR$ es función de la realización (condiciones y composiciones de realización y composición molar) de las etapas iii) y iv) : en particular, para un reactivo A de injerto dado, la tasa de modificación de los grupos funcionales azido N_3 en los grupos reactivos $-N_3-CH-CR$ será aún más elevada que el número de equivalentes molares del reactivo A y del catalizador C introducidos en la etapa iii) será más elevada y/o que la nación de la reacción de dicha etapa iv) será más larga. Cuando la reacción realizada en dicha etapa iv) es total (tasa de modificación de N_3 en $N_3-CH-CR = 100\%$), cada uno de los ligandos orgánicos presentes en el sólido MOF- NH_2 y que comprenden al menos un ciclo aromático, al menos dos grupos funcionales carboxilato y al menos un grupo funcional amino se sustituyen por tantos ligandos orgánicos que comprenden al menos un ciclo aromático, al menos dos grupos funcionales carboxilato y al menos un grupo reactivo $N_3-CH-CR$ en el sólido funcionalizado obtenido con el método de la invención. Cuando la reacción realizada en dicha etapa iv) no es total (tasa de modificación de N_3 en $N_3-CH-CR < 100\%$), los ligandos orgánicos presentes en el sólido MOF- NH_2 y que comprenden al menos un ciclo aromático, al menos dos grupos funcionales carboxilato y al menos un grupo funcional amino se sustituyen en 2 tipos de ligandos con grupos funcionales reactivos diferentes : ligandos orgánicos que comprenden al menos un ciclo aromático, al menos dos grupos funcionales carboxilato y al menos un grupo reactivo $N_3-CH-CR$ y ligandos orgánicos que comprenden al menos un ciclo aromático, al menos dos grupos funcionales carboxilato y al menos un grupo funcional $-N_3$. Además, una de las ventajas del método de la presente invención se encuentran la posibilidad de controlar la tasa de modificación de los grupos funcionales azido N_3 en los grupos reactivos $-N_3-CH-CR$, lo que puede ser beneficioso dependiendo de las aplicaciones previstas para el sólido funcionalizado. De hecho, dependiendo de la aplicación prevista para el sólido funcionalizado, el experto en la materia buscará la obtención ya sea de un sólido funcionalizado en el que cada uno de los ligandos porta el grupo reactivo $-N_3-CH-CR$ (tasa de modificación de N_3 en $N_3-CH-CR = 100\%$) ya sea un sólido funcionalizado en el que una parte de los ligandos orgánicos porta un grupo funcional $-N_3$ y otra parte de los ligandos orgánicos porta dicho grupo reactivo $-N_3-CH-CR$ (tasa de modificación de N_3 en $N_3-CH-CR < 100\%$).

Ejemplos

Los sólidos híbridos cristalizados MOF- NH_2 y los sólidos funcionalizados, obtenidos mediante la realización de las síntesis ilustradas en los ejemplos que siguen a continuación, se analizaron por difracción de rayos X, por espectroscopía de infrarrojos con transformada de Fourier (IRTF) y por resonancia magnética nuclear del hidrógeno (RMN 1H). Los sólidos intermedios que portan el grupo funcional azido N_3 , presentes en el medio de reacción como resultado de la realización de dicha etapa ii) del método de preparación de acuerdo con la invención, también se analizan por difracción de rayos X, por espectroscopía de infrarrojos con transformada de Fourier (IRTF) y por resonancia magnética nuclear del hidrógeno (RMN 1H).

Los diagramas de difracción de rayos X se obtienen por análisis de radiocristalografía usando el método clásico de polvo por medio de un difractómetro Bruker D5005 ($CuK\alpha_{1+2} = 0,15418$ nm) equipado con un monocromador parte trasera curvada de grafito y un detector de centelleo. Los análisis de los sólidos se registraron en modo Debye-Scherrer de 3 a 80° (2θ) con un paso de $0,02^\circ$ durante 8 segundos.

Los análisis de infrarrojos se realizan con la ayuda de pastillas de KBr sobre un instrumento para FTIR, Vector 22, de Bruker con un intervalo de funcionamiento útil de: $4000-400$ cm^{-1} .

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear en solución se obtienen con la ayuda de un Espectrómetro de RMN Avance 250 de Bruker (5,87 T, 250 MHz para 1H).

Ejemplo 1: Preparación de sólidos funcionalizados a partir del sólido híbrido cristalizado DMOF-1- NH_2 .

Ejemplo 1.1: preparación del sólido híbrido cristalizado DMOF-1- NH_2

Se disuelven 0,781 g de nitrato de cinc $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (3,00 mmoles, Merck, 98,5%) y 0,554 g de ácido 2-amino-1,4-benceno dicarboxílico NH_2-BDC (3,03mmol, Alfa Aesar, 99%) en 75 ml de dimetilformamida (DMF, Aldrich, 99,8%). A continuación, se añaden a la solución 0,542 g de 1,4-diazabicyclo[2.2.2] octano DABCO (4,815 mmoles, Aldrich, 98%). Esta adición da como resultado la aparición inmediata de un precipitado de color blanco. El precipitado obtenido se filtra sobre frita de baja porosidad mientras que el filtrado se recupera y se diluye con 75 ml de DMF. La solución formada por el filtrado se divide a continuación en 5 alícuotas de 30 ml que se reparten en 5 autoclaves de inox (capacidad de 43 ml) y se calientan de 35 a $120^\circ C$ con una rampa de $2,5^\circ C/min$. La temperatura se mantiene a $120^\circ C$ durante 12 horas. Este modo de realización permite la obtención de cristales amarillentos en forma de bastoncillos de DMOF-1- NH_2 . El agua madre se deja decantar y los cristales se lavaron tres veces con 6

ml de DMF y a continuación tres veces con 6 ml de CH_2Cl_2 (Acros Organics, 99,99%). Los cristales se dejan a continuación en suspensión en 10 ml de CH_2Cl_2 durante 3 días, con una renovación del disolvente cada 24 horas. Por último, los cristales se secan al vacío a temperatura ambiente durante una noche. De este modo se obtienen 300 mg de DMOF-1- NH_2 , lo que equivale a un rendimiento de un 35% basado en el $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de partida.

Dicho sólido híbrido cristalizado DMOF-1- NH_2 se analiza por difracción de rayos X, por espectroscopía de infrarrojos con transformada de Fourier y por resonancia magnética nuclear del hidrógeno (RMN ^1H).

El análisis por difracción de rayos X desvela que dicho sólido obtenido de este modo se identifica como constituido por el sólido DMOF-1- NH_2 : el difractograma realizado sobre dicho sólido es idéntico al que se presenta en Inorganic Chemistry, 2009, 48, 300.

El análisis por FT-IR desvela la presencia del grupo funcional amino - NH_2 en el sólido DMOF-1- NH_2 . IR (Pastilla de KBr), ν (cm^{-1}): 3454, 3344, 2958, 1632, 1666, 1577, 1435, 1376, 1256, 1056, 833, 810, 772, 704, 661, 593. Las bandas a 3454 y 3344 cm^{-1} se atribuyen al grupo funcional amino.

El análisis de RMN ^1H se realiza sobre una muestra del sólido DMOF-1- NH_2 , después de digestión y disolución total de la muestra en una mezcla deuterada de $\text{DCI}/\text{D}_2\text{O}/\text{DMSO}-d_6$ de acuerdo con el modo de realización que se describe 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 DMOF-1- NH_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 $\text{DCI}/\text{D}_2\text{O}$ al 35% y 1 ml de DMSO deuterado). El análisis de RMN ^1H también desvela la presencia del grupo amino - NH_2 en el sólido DMOF-1- NH_2 . RMN ^1H , 250 Hz, t.a, δ (ppm / ($\text{DCI}/\text{D}_2\text{O}/\text{DMSO}-d_6$)): 7,02 (d, 1H, J = 8,3 Hz); 7,38 (s, 1H); 7,74 (d, 1H, J = 8,3 Hz), 3,52 (s, 6H, DABCO).

El análisis de RMN ^1H también permite confirmar la presencia de los ligandos NH_2 -bdc y DABCO en una proporción tal que la proporción molar NH_2 -bdc /DABCO = 2.

Ejemplo 1.2: preparación de un sólido funcionalizado que porta un grupo funcional fenilo sobre el ciclo de triazol, usando el fenilacetileno como reactivo para el grupo funcional alquino terminal.

80 mg (0,27 mmoles equivalentes de - NH_2) del sólido DMOF-1- NH_2 obtenido al final del método que se ilustra en el ejemplo 1.1, se secan durante 12 horas a 85 °C al vacío y a continuación se colocan en un aparato para hacer pastillas (capacidad de 8 ml) con 3 ml (37 mmoles, 137 eq) de THF, 0,217 ml (1,84 mmoles, 7 eq) de tBuONO (Aldrich) y 0,199 ml (1,508 mmoles, 6 eq) de $\text{TMS}-\text{N}_3$ (Aldrich). Después de una noche de reacción a temperatura ambiente y con agitación, se añaden 0,96 ml de fenilacetileno (8,8 mmoles, 32 eq, Aldrich, 98%) y 48 mg de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ (0,26 mmoles, 1 eq, Aldrich) en solución en 1 ml de THF (12,3 mmoles, 46 eq) y la mezcla se mantiene en agitación durante 12 h adicionales a temperatura ambiente. Después de la filtración, el sólido se lava 3 veces con THF (x 8 ml) y a continuación 3 veces con CH_2Cl_2 (x 8 ml). Por último, el sólido se seca al vacío a temperatura ambiente durante una noche.

El sólido obtenido se analizó por difracción de rayos X. El difractograma realizado sobre el sólido DMOF-1-funcionalizado muestra que dicho sólido presenta una estructura cristalina idéntica a la del sólido DMOF-1- NH_2 . El análisis realizado sobre el sólido híbrido cristalizado DMOF-1-funcionalizado por DRX demuestra que el tratamiento de modificación posterior que permite sustituir el grupo funcional amino - NH_2 por el grupo reactivo - $\text{N}_3\text{CHCC}_6\text{H}_5$ no afecta ni a la estructura ni a la cristalinidad del sólido.

Con el fin de obtener una cuantificación de la tasa de modificación del DMOF-1- NH_2 en DMOF-1-funcionalizado y del DMOF-1- N_3 (sólido intermedio no aislado) en DMOF-1-funcionalizado, estos sólidos se analizan por RMN ^1H . El análisis de RMN ^1H se realiza sobre una muestra del sólido híbrido DMOF-1-funcionalizado, después de digestión y disolución total de la muestra en una mezcla deuterada de $\text{DCI}/\text{D}_2\text{O}/\text{DMSO}-d_6$ de acuerdo con un modo de realización que se describe 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 DMOF-1-funcionalizado 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 $\text{DCI}/\text{D}_2\text{O}$ al 35% y 1 ml de DMSO deuterado).

El análisis de RMN ^1H confirma la presencia del grupo reactivo - $\text{N}_3\text{CHCC}_6\text{H}_5$ sobre el ciclo aromático del ligando de tereftalato. RMN ^1H 250 MHz, t.a, δ (ppm / ($\text{DCI}/\text{D}_2\text{O}/\text{DMSO}-d_6$)): δ = 9,14 (s, 1 H), 8,19 (m, 2H), 8,05 (d, 1H, J = 8 Hz), 7,93 (d, 2H, J = 7 Hz), 7,45 (m, 3H), 3,52 (s, 6H, DABCO). La detección de un singlete a 9,14 ppm corresponde al protón portado por el ciclo de triazol - $\text{N}_3\text{CHCC}_6\text{H}_5$.

El análisis de RMN ^1H también permite confirmar la presencia de los ligandos N_3CHCR -bdc y DABCO en la misma proporción tal que la proporción molar de N_3CHCR -bdc/DABCO = 2.

El análisis por FT-IR desvela que las bandas a 3454 y 3344 cm^{-1} que corresponden al grupo funcional - NH_2 han desaparecido totalmente.

La comparación de los espectros de IR y RMN ^1H obtenidos para los sólidos DMOF-1-NH₂, DMOF-1-N₃ y DMOF-1-funcionalizado (DMOF-1-N₃-CH-CC₆H₅) demuestra la eficacia de dicho tratamiento de funcionalización mediante modificación posterior, la comparación de los espectros de RMN ^1H obtenidos para el sólido DMOF-1-NH₂ y para el sólido DMOF-1-funcionalizado permitiendo determinar a un 100% la tasa de modificación de los grupos funcionales amino -NH₂ en los grupos reactivos -N₃CHCC₆H₅ mediante la cuantificación de la disminución del área relativa de las señales del sólido DMOF-1-NH₂ con respecto a las del sólido DMOF-1-N₃-CH-CC₆H₅. La comparación de los espectros de RMN ^1H obtenidos para el sólido DMOF-1-N₃ y para el sólido DMOF-1-funcionalizado (DMOF-1-N₃-CH-CC₆H₅) permite determinar también a un 100% la tasa de modificación de los grupos funcionales azido N₃ en los grupos reactivos -N₃CHCC₆H₅ mediante la cuantificación de la disminución del área relativa de las señales del sólido DMOF-1-N₃ con respecto a las del sólido funcionalizado DMOF-1-N₃-CH-CC₆H₅.

Además, los ensayos de espectrometría de masas en modo positivo realizados sobre el sólido funcionalizado DMOF-1-N₃-CH-CC₆H₅ indican un pico a m/z 310 y que corresponde al ligando funcionalizado de ácido (2-(4-fenil-1,2,3-triazol-1-il) tereftálico.

Ejemplo 1.3: preparación de un sólido funcionalizado que porta un grupo funcional de amina terciaria sobre el ciclo de triazol, usando dietilpropargilamina como reactivo para el grupo funcional alquino terminal.

Este ejemplo se realiza en las mismas condiciones de realización que el ejemplo 1.2. Se usa dietilpropargilamina (CH₃CH₂)₂-N-CH₂-CCH en lugar de fenilacetileno. Las cantidades introducidas de cada uno de los reactivos son las siguientes:

Etapas i): DMOF-1-NH₂: 80 mg (0,27 mmoles equivalentes de -NH₂); THF: 3 ml (37 mmoles, 137 eq); tBuONO: 0,217 ml (1,84 mmoles, 7 eq); TMS-N₃: 0,199 ml (1,508 mmoles, 6 eq).

Etapas iii): dietilpropargilamina: 0,33 ml (2,3 mmoles, 8,5 eq); Cu^I(CH₃CN)₄PF₆: 21 mg (0,11 mmoles, 0,4 eq); THF: 1 ml (12,3 mmoles, 46 eq).

El sólido DMOF-1-funcionalizado obtenido se analizó por difracción de rayos X. El difractograma realizado sobre el sólido DMOF-1-funcionalizado muestra que dicho sólido presenta una estructura cristalina idéntica a la del sólido DMOF-1-NH₂. El análisis realizado sobre el sólido híbrido cristalizado DMOF-1-funcionalizado por DRX demuestra que el tratamiento de modificación posterior que permite sustituir el grupo funcional amino -NH₂ por el grupo reactivo -N₃CH-C-CH₂-N-(CH₂-CH₃)₂ no afecta ni a la estructura ni a la cristalinidad del sólido.

El sólido funcionalizado DMOF-1-N₃CH-C-CH₂-N-(CH₂-CH₃)₂ también se analiza por IRTF y RMN ^1H de una manera análoga a la que se describe en el ejemplo 1.2. La comparación de los espectros de IRTF y RMN ^1H obtenidos para los sólidos DMOF-1-NH₂ y DMOF-1-N₃CH-C-CH₂-N-(CH₂-CH₃)₂ permite calcular un 100% de la tasa de modificación de los grupos funcionales amino -NH₂ en los grupos reactivos -N₃CH-C-CH₂-N-(CH₂-CH₃)₂. La tasa de modificación de los grupos funcionales azido N₃ en los grupos reactivos se proporciona en la tabla 1.

Ejemplo 1.4 : preparación de un sólido funcionalizado que porta un grupo funcional constituido por un heterociclo C₅H₄N sobre el ciclo de triazol usando el reactivo 2-etinilpiridina como reactivo para el grupo funcional alquino terminal.

Este ejemplo se realiza en las mismas condiciones de realización que el ejemplo 1.2. Se usa 2-etinilpiridina (C₅H₄N)CCH en lugar de fenilacetileno.

Las cantidades introducidas de cada uno de los reactivos son las siguientes:

Etapas i): DMOF-1-NH₂: 80 mg (0,27 mmoles equivalentes de -NH₂); THF: 3 ml (37 mmoles, 137 eq); tBuONO: 0,217 ml (1,84 mmoles, 7 eq) ; TMS-N₃: 0,199 ml (1,508 mmoles, 6 eq).

Etapas iii): 2-etinilpiridina: 2 ml (19,8 mmoles, 73 eq); Cu^I(CH₃CN)₄PF₆ : 109 mg (0,59 mmoles, 2,2 eq) ; THF : 1 ml (12,3 mmoles, 46 eq).

El sólido DMOF-1-funcionalizado obtenido se analizó por difracción de rayos X. El difractograma realizado sobre el sólido DMOF-1-funcionalizado muestra que dicho sólido presenta una estructura cristalina idéntica a la del sólido DMOF-1-NH₂. El análisis realizado sobre el sólido híbrido cristalizado DMOF-1-funcionalizado por DRX demuestra que el tratamiento de modificación posterior que permite sustituir el grupo funcional amino -NH₂ por el grupo reactivo -N₃CH-C-C₅H₄N no afecta ni a la estructura ni a la cristalinidad del sólido.

El sólido funcionalizado DMOF-1-N₃CH-C-C₅H₄N también se analiza por IRTF y RMN ^1H de una manera análoga a la que se describe en el ejemplo 1.2. La comparación de los espectros de IRTF y RMN ^1H obtenidos para los sólidos DMOF-1-NH₂ y DMOF-1-N₃CH-C-C₅H₄N permite calcular un 100% de la tasa de modificación de los grupos funcionales amino -NH₂ en los grupos reactivos -N₃CH-C-C₅H₄N. La tasa de modificación de los grupos funcionales azido N₃ en los grupos reactivos -N₃CH-C-C₅H₄N se proporciona en la tabla 1.

Ejemplo 2: Preparación de sólidos funcionalizados a partir del sólido híbrido cristalizado MIL-53-Al-NH₂

Ejemplo 2.1: preparación del sólido híbrido cristalizado MIL-53-Al-NH₂

120 mg (0,66 mmoles) de ácido 2-amino-1,4-benceno dicarboxílico (Alfa Aesar, 99%) en suspensión en 28 ml (1,55 mmoles) de agua destilada se colocan en un recipiente de PTFE de 40 ml de volumen interior, y se añaden al mismo 1,10 ml (0,44 mmoles) de una solución de cloruro de aluminio hidratado (AlCl₃·6H₂O, Aldrich, 98%) de concentración 0,4 mol/l y 0,56 ml (0,22 mmoles) de una solución de NaOH de concentración 0,4 mol/l. La mezcla se agita durante 5 minutos con la ayuda de un agitador magnético. A continuación, el recipiente de PTFE se transfiere a un autoclave y a continuación se calienta sin agitación a 110 °C durante 24 h. Después de refrigeración, el sólido cristalizado obtenido se lava con agua, a continuación con una solución caliente de DMF (Aldrich, 99,8%) y de diclorometano (ACROS ORGANICS, 99,99%). Después de secado en el horno (aire) a 80 durante una noche, se obtiene un polvo formado por cristales de MIL-53-Al-NH₂.

Dicho sólido híbrido cristalizado MIL-53-Al-NH₂ se analiza por difracción de rayos X, por espectroscopía de infrarrojos con transformada de Fourier y por resonancia magnética nuclear del hidrógeno (RMN ¹H).

El análisis por difracción de rayos X desvela que dicho sólido obtenido de este modo se identifica como constituido por el sólido MIL-53-Al-NH₂: el difractograma realizado sobre dicho sólido es idéntico al correspondiente al sólido MIL-53-Al-NH₂ (lt) presentado en Inorganic Chemistry, 2009, 48, 7, 3057-3064.

El análisis por FT-IR desvela la presencia del grupo funcional amino -NH₂ en el sólido MIL-53-Al-NH₂.

IR (Pastilla de KBr), ν (cm⁻¹): 3498, 3386, 2951, 1685, 1581, 1487, 1436, 1402, 1333, 1256, 1000, 777, 640, 597, 546, 452. Las bandas a 3498 y 3386 cm⁻¹ se atribuyen al grupo funcional amino.

El análisis de RMN ¹H se realiza sobre una muestra del sólido MIL-53-Al-NH₂, después de digestión y disolución total de la muestra en una mezcla deuterada de DCI/D₂O/DMSO-*d*₆ de acuerdo con el modo de realización que se describe 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 MIL-53-Al-NH₂ 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/D₂O al 35% y 1 ml de DMSO deuterado). Acoplado al análisis por FT IR, el análisis de RMN ¹H también desvela la presencia del grupo amino -NH₂ en el sólido MIL-53-Al-NH₂. RMN ¹H, 250 MHz, t.a, δ (ppm / (DCI/D₂O/DMSO-*d*₆)) : 6,90 (d, 1H, J = 8 Hz); 7,03 (s, 1 H); 7,56 (d, 1H, J = 8 Hz).

Ejemplo 2.2: preparación de un sólido funcionalizado que porta un grupo funcional fenilo sobre el ciclo de triazol, usando el fenilacetileno como reactivo para el grupo funcional alquino terminal.

80 mg (0,36 mmoles equivalentes de -NH₂) de sólido MIL-53-Al-1-NH₂ obtenido al final del método que se ilustra en el ejemplo 2.1, se secan durante 12 horas a 85 °C al vacío y a continuación se colocan en un aparato para hacer pastillas (capacidad de 8 ml) con 3 ml (51,3 mmoles, 142,5 eq) de etanol, 3,8 ml (32 mmoles, 89 eq) de tBuONO (Aldrich) y 3,6 ml (28 mmoles, 78 eq) de TMS-N₃ (Aldrich).

Después de una noche de reacción a temperatura ambiente y con agitación, se añaden 0,78 ml de fenilacetileno (7,2 mmoles, 20 eq, Aldrich, 98%) y 51 mg de Cu^I(CH₃CN)₄PF₆ (0,28 mmol, 0,8 eq, Aldrich) en solución en 1 ml de THF (17,1 mmoles, 47,5 eq) y la mezcla se mantiene en agitación durante 12 h adicionales a temperatura ambiente. Después de la filtración, el sólido se lava 3 veces con THF (x 8 ml) y a continuación 3 veces con CH₂Cl₂ (x 8 ml). Por último, el sólido se seca al vacío a temperatura ambiente durante una noche.

El sólido MIL-53-Al-funcionalizado obtenido se analizó por difracción de rayos X. El difractograma realizado sobre el sólido MIL-53-Al-funcionalizado muestra que dicho sólido presenta una estructura cristalina idéntica a la del sólido MIL-53-Al-NH₂. El análisis realizado sobre el sólido híbrido cristalizado MIL-53-Al-funcionalizado por DRX demuestra que el tratamiento de modificación posterior que permite sustituir el grupo funcional amino -NH₂ por el grupo reactivo -N₃CH-C-C₆H₅ no afecta ni a la estructura ni a la cristalinidad del sólido.

El sólido funcionalizado MIL-53-Al-N₃-CH-C-C₆H₅ también se analiza por IRTF y RMN ¹H de una manera análoga a la que se describe en el ejemplo 1.2. La comparación de los espectros de IRTF y RMN ¹H obtenidos para los sólidos MIL-53-Al-NH₂ y MIL-53-Al-N₃-CH-C-C₆H₅ permite calcular un 100% de la tasa de modificación de los grupos funcionales amino -NH₂ en los grupos reactivos -N₃CH-C-C₆H₅. La tasa de modificación de los grupos funcionales azido N₃ en los grupos reactivos se proporciona en la tabla 1.

Ejemplo 2.3: preparación de un sólido funcionalizado que porta un grupo funcional constituido por un heterociclilo C₅H₄N sobre el ciclo de triazol, usando el reactivo 2-etinilpiridina como reactivo para el grupo funcional alquino terminal.

Este ejemplo se realiza en las mismas condiciones de realización que el ejemplo 2.2. Se usa 2-etinilpiridina (C_5H_4N)CCH en lugar de fenilacetileno.

Las cantidades introducidas de cada uno de los reactivos son las siguientes:

Etapas i) MIL-53-Al-NH₂: 80 mg (0,36 mmoles equivalentes de -NH₂); etanol: 3 ml (51,3 mmoles, 142,5 eq) ; tBuONO : 3,8 ml (32 mmoles, 89 eq) ; TMS-N₃: 3,6 ml (28 mmoles, 78 eq)

Etapas iii) 2-etinilpiridina: 1,28 ml (12,6 mmoles, 35 eq); Cu^I(CH₃CN)₄PF₆ : 48 mg (0,26 mmoles, 0,7 eq) ; THF : 1 ml (17,1 mmoles, 47,5 eq).

El sólido MIL-53-Al-funcionalizado obtenido se analizó por difracción de rayos X. El difractograma realizado sobre el sólido MIL-53-Al-funcionalizado muestra que dicho sólido presenta una estructura cristalina idéntica a la del sólido MIL-53-Al-NH₂. El análisis realizado sobre el sólido híbrido cristalizado MIL-53-Al-funcionalizado por DRX demuestra que el tratamiento de modificación posterior que permite sustituir el grupo funcional amino -NH₂ por el grupo reactivo -N₃CH-C-C₅H₄N no afecta ni a la estructura ni a la cristalinidad del sólido.

El sólido funcionalizado MIL-53-Al-N₃CH-C-C₅H₄N también se analiza por IRTF y RMN ¹H de una manera análoga a la que se describe en el ejemplo 1.2. La comparación de los espectros de IRTF y RMN ¹H obtenidos para los sólidos MIL-53-Al-NH₂ si MIL-53-Al-N₃CH-C-C₅H₄N permite calcular un 100% de la tasa de modificación de los grupos funcionales amino -NH₂ en los grupos reactivos -N₃CH-C-C₅H₄N. La tasa de modificación de los grupos funcionales azido N₃ en los grupos reactivos -N₃CH-C-C₅H₄N se proporciona en la tabla 1.

Ejemplo 3: Preparación de sólidos funcionalizados a partir del sólido híbrido cristalizado CAU-1.

Ejemplo 3.1: preparación del sólido híbrido cristalizado CAU-1.

365,3 mg de cloruro de aluminio hidratado (AlCl₃.6H₂O, 1,5 mmoles, Aldrich, 98%) se colocan en un recipiente de PTFE de 40 ml de volumen interior, y se añaden al mismo 94 mg de ácido 2-aminotereftálico (NH₂-H₂-bdc, 0,5 mmoles, Alfa Aesar, 99%) y 10 ml de metanol (ACROS ORGANICS, 99,99%). La mezcla se agita durante 5 minutos con la ayuda de un agitador magnético. A continuación, el recipiente de PTFE se transfiere a un autoclave y a continuación se calienta sin agitación a 125 °C durante 5 días. Después de refrigeración y filtración, el sólido cristalizado obtenido se lava con metanol (Acros Organics, 99,99%), y después con una solución caliente (24 horas, 160 °C) de DMF (Aldrich, 99,8%) y se impregna (48 horas) en diclorometano (ACROS ORGANICS, 99,99%). Después de secado en el horno (aire) a una temperatura igual a 120 °C durante un periodo de 12 horas, se obtiene un material en forma de polvo formado por cristales de CAU-1.

Dicho sólido híbrido cristalizado CAU-1 se analiza por difracción de rayos X, por espectroscopía de infrarrojos con transformada de Fourier y por resonancia magnética nuclear del hidrógeno (RMN ¹H).

El análisis por difracción de rayos X desvela que dicho sólido obtenido de este modo se identifica como constituido por el sólido CAU-1: el difractograma realizado sobre dicho sólido es idéntico al que se presenta en Angew. Chem. Int. Ed, 2009, vol 48, edición 28, 5163-5166.

El análisis por FT-IR desvela la presencia del grupo funcional amino -NH₂ en el sólido CAU-1.

IR (Pastilla de KBr), ν (cm⁻¹): 3454, 3386, 2935, 1669, 1574, 1432, 1393, 1260, 1066, 788, 607, 547. Las bandas a 3454 y 3386 cm⁻¹ se atribuyen al grupo funcional amino.

El análisis de RMN ¹H se realiza sobre una muestra del sólido CAU-1, después de digestión y disolución total de la muestra en una mezcla deuterada de DCI/D₂O/DMSO-*d*₆ de acuerdo con el modo de realización que se describe 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 CAU-1 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/D₂O al 35% y 1 ml de DMSO deuterado).

Acoplado al análisis por FT IR, el análisis de RMN ¹H también desvela la presencia del grupo amino -NH₂ en el sólido CAU-1. RMN ¹H, 250 MHz, t.a, δ (ppm / (DCI/D₂O/DMSO-*d*₆)): 6,88 (d, 1H, J = 8 Hz); 7,03 (s, 1H); 7,6 (d, 1H, J = 8 Hz).

Ejemplo 3.2: preparación de un sólido funcionalizado que porta un grupo funcional fenilo sobre el ciclo de triazol, usando el fenilacetileno como reactivo para el grupo funcional alquino terminal.

80 mg (0,30 mmoles equivalentes de -NH₂) de sólido CAU-1 obtenido al final del método que se ilustra en el ejemplo 3.1, se secan durante 12 horas a 85 °C al vacío y a continuación se colocan en un aparato para hacer pastillas (capacidad de 8 ml) con 3 ml (37 mmoles, 123 eq) de THF, 0,74 ml (6,32 mmoles, 21 eq) de tBuONO (Aldrich) y 0,65 ml (5 mmoles, 17 eq) de TMS-N₃ (Aldrich).

Después de una noche de reacción a temperatura ambiente y con agitación, se añaden 1,1 ml de fenilacetileno (10,1 mmoles, 34 eq, Aldrich, 98%) y 54 mg de $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ (0,29 mmol, 1 eq, Aldrich) en solución en 1 ml de THF (12,3 mmoles, 41 eq) y la mezcla se mantiene en agitación durante 12 h adicionales a temperatura ambiente. Después de la filtración, el sólido se lava 3 veces con THF (x 8 ml) y a continuación 3 veces con CH_2Cl_2 (x 8 ml). Por último, el sólido se seca al vacío a temperatura ambiente durante una noche.

El sólido CAU-1-funcionalizado obtenido se analizó por difracción de rayos X. El difractograma realizado sobre el sólido CAU-1-funcionalizado muestra que dicho sólido presenta una estructura cristalina idéntica a la del sólido CAU-1. El análisis realizado sobre el sólido híbrido cristalizado CAU-1-funcionalizado por DRX demuestra que el tratamiento de modificación posterior que permite sustituir el grupo funcional amino $-\text{NH}_2$ por el grupo reactivo $-\text{N}_3\text{CH}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ no afecta ni a la estructura ni a la cristalinidad del sólido.

El sólido funcionalizado CAU-1- $\text{CH}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ también se analiza por IRTF y RMN ^1H de una manera análoga a la que se describe en el ejemplo 1.2. La comparación de los espectros de IRTF y RMN ^1H obtenidos para los sólidos CAU-1 et CAU-1- $\text{N}_3\text{CH}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ permite calcular un 100% de la tasa de modificación de los grupos funcionales amino $-\text{NH}_2$ en los grupos reactivos $-\text{N}_3\text{CH}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$. La tasa de modificación de los grupos funcionales azido N_3 en los grupos reactivos se proporciona en la tabla 1.

Ejemplo 3.3: preparación de un sólido funcionalizado que porta un grupo funcional de amina terciaria sobre el ciclo de triazol, usando dietilpropargilamina como reactivo para el grupo funcional alquino terminal.

Este ejemplo se realiza en las mismas condiciones de realización que el ejemplo 3.2. Se usa dietilpropargilamina $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{-N-CH}_2\text{-CCH}$ en lugar de fenilacetileno. Las cantidades introducidas de cada uno de los reactivos son las siguientes:

Etapas i): CAU-1- NH_2 : 80 mg (0,30 mmoles equivalentes de $-\text{NH}_2$) ; THF : 3 ml (37 mmoles, 123 eq) ; tBuONO : 0,74 ml (6,32 mmoles, 21 eq) ; TMS- N_3 : 0,65 ml (5 mmoles, 17 eq).

Etapas iii): dietilpropargilamina 1,38 ml (9,6 mmoles, 32 eq) ; $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$: 54 mg (0,29 mmoles, 1 eq) ; THF : 1 ml (12,3 mmoles, 41 eq).

El sólido CAU-1-funcionalizado obtenido se analizó por difracción de rayos X. El difractograma realizado sobre el sólido CAU-1-funcionalizado muestra que dicho sólido presenta una estructura cristalina idéntica a la del sólido CAU-1. El análisis realizado sobre el sólido híbrido cristalizado CAU-1-funcionalizado por DRX demuestra que el tratamiento de modificación posterior que permite sustituir el grupo funcional amino $-\text{NH}_2$ por el grupo reactivo $-\text{N}_3\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_2\text{-N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2$ no afecta ni a la estructura ni a la cristalinidad del sólido.

El sólido funcionalizado CAU-1- $\text{N}_3\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_2\text{-N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2$ también se analiza por IRTF y RMN ^1H de una manera análoga a la que se describe en el ejemplo 1.2. La comparación de los espectros de IRTF y RMN ^1H obtenidos para los sólidos CAU-1 et CAU-1- $\text{N}_3\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_2\text{-N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2$ permite calcular un 100% de la tasa de modificación de los grupos funcionales amino $-\text{NH}_2$ en los grupos reactivos $-\text{N}_3\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_2\text{-N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2$. La tasa de modificación de los grupos funcionales azido N_3 en los grupos reactivos se proporciona en la tabla 1.

Ejemplo 3.4 : preparación de un sólido funcionalizado que porta un grupo funcional constituido por un heterocíclico $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ sobre el ciclo de triazol, usando el reactivo 2-etinilpiridina como reactivo para el grupo funcional alquino terminal.

Este ejemplo se realiza en las mismas condiciones de realización que el ejemplo 3.2. Se usa 2-etinilpiridina $(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{CCH}$ en lugar de fenilacetileno.

Las cantidades introducidas de cada uno de los reactivos son las siguientes:

Etapas i): CAU-1- NH_2 : 80 mg (0,30 mmoles equivalentes de $-\text{NH}_2$) ; THF : 3 ml (37 mmoles, 123 eq) ; tBuONO : 0,74 ml (6,32 mmoles, 21 eq) ; TMS- N_3 : 0,65 ml (5 mmoles, 17 eq).

Etapas iii): 2-etinilpiridina : 0,96 ml (9,45 mmoles, 31,5 eq) ; $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$: 48 mg (0,26 mmoles, 0,9 eq) ; THF : 1 ml (12,3 mmoles, 41 eq).

El sólido obtenido se analizó por difracción de rayos X. El difractograma realizado sobre el sólido CAU-1-funcionalizado muestra que dicho sólido presenta una estructura cristalina idéntica a la del sólido CAU-1. El análisis realizado sobre el sólido híbrido cristalizado CAU-1-funcionalizado por DRX demuestra que el tratamiento de modificación posterior que permite sustituir el grupo funcional amino $-\text{NH}_2$ por el grupo reactivo $-\text{N}_3\text{CH}-\text{C}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ no afecta ni a la estructura ni a la cristalinidad del sólido.

El sólido funcionalizado CAU-1- $\text{N}_3\text{CH}-\text{C}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ también se analiza por IRTF y RMN ^1H de una manera análoga a la que se describe en el ejemplo 1.2. La comparación de los espectros de IRTF y RMN ^1H obtenidos para los sólidos CAU-1- NH_2 et CAU-1- $\text{N}_3\text{CH}-\text{C}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ permite calcular un 100% de la tasa de modificación de los grupos

funcionales amino $-NH_2$ en los grupos reactivos $-N_3CH-C-C_5H_4N$. La tasa de modificación de los grupos funcionales azido N_3 en los grupos reactivos $-N_3CH-C-C_5H_4N$ se proporciona en la tabla 1.

Ejemplo 4: preparación de sólidos funcionalizados a partir del sólido híbrido cristalizado IHM-2

Ejemplo 4.1: preparación del sólido híbrido cristalizado IHM-2

4,82 ml (3,3 mmoles) de una solución de nitrato de indio (Alfa Aesar, 99,99%) en dimetilformamida (DMF, Aldrich, 99,8%) de concentración 0,68 mol/l se colocan en un recipiente de Pyrex de 100 ml de volumen interior, se añaden 10,06 ml (3,3 mmoles) de una solución de ácido 2-amino-1,4-benceno dicarboxílico (Alfa Aesar, 99%) en DMF de concentración 0,33 mol/l. La mezcla se agita durante 5 minutos con la ayuda de un agitador magnético. Después de homogeneización, se añaden 4,83 ml (6,7 mmoles) de una solución de 1,4-diazabicyclo[2.2.2] octano (DABCO, Aldrich, 98%) en la DMF de concentración 1,38 mol/l. La solución se agita durante 120 minutos a temperatura ambiente. Después de refrigeración y filtración, el sólido cristalizado obtenido se lava (24 horas) con una solución caliente (160 °C) de DMF y a continuación se impregna con diclorometano (48 horas). Después de secado al aire a una temperatura igual a 120 °C durante un periodo de 12 horas, se obtiene un material en forma de polvo formado por cristales de IHM-2.

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

El análisis por difracción de rayos X desvela que dicho sólido obtenido de este modo se identifica como constituido por el sólido IHM-2: el difractograma realizado sobre el sólido IHM-2 es el proporcionado por la figura 1.

El análisis por FT-IR desvela la presencia del grupo funcional amino $-NH_2$ en el sólido IHM-2 IR (Pastilla de KBr), u (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 al grupo funcional amino.

El análisis de RMN 1H se realiza sobre una muestra del sólido IHM-2, después de digestión y disolución total de la muestra en una mezcla deuterada de $DCI/D_2O/DMSO-d_6$ de acuerdo con el modo de realización que se describe 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 de RMN 1H también desvela la presencia del grupo amino $-NH_2$ en el sólido IHM-2. RMN 1H , 250 MHz, t.a, δ (ppm / ($DCI/D_2O/DMSO-d_6$)): 7,15 (d, 1H, J = 8,3 Hz); 7,44 (s, 1H); 7,80 (d, 1H, J = 8,3 Hz).

Ejemplo 4.2: preparación de un sólido funcionalizado que porta un grupo funcional fenilo sobre el ciclo de triazol, usando el fenilacetileno como reactivo para el grupo funcional alquino terminal.

80 mg (0,26 mmoles equivalentes de $-NH_2$) de sólido IHM-2 obtenido al final del método que se ilustra en el ejemplo 4.1, se secan durante 12 horas a 85 °C al vacío y a continuación se colocan en un aparato para hacer pastillas (capacidad de 8 ml) con 3 ml (37 mmoles, 142,3 eq) de THF, 1,48 ml (12,48 mmoles, 48 eq) de $tBuONO$ (Aldrich) y 1,3 ml (9,88 mmoles, 38 eq) de $TMS-N_3$ (Aldrich).

Después de una noche de reacción a temperatura ambiente y con agitación, se añaden 0,96 ml de fenilacetileno (8,8 mmoles, 33,8 eq, Aldrich, 98%) y 48 mg de $Cu(CH_3CN)_4PF_6$ (0,26 mmoles, 1 eq, Aldrich) en solución en 1 ml de THF (12,3 mmoles, 47 eq) y la mezcla se mantiene en agitación durante 12 h adicionales a temperatura ambiente. Después de la filtración, el sólido se lava 3 veces con THF (x 8 ml) y a continuación 3 veces con CH_2Cl_2 (x 8 ml). Por último, el sólido se seca al vacío a temperatura ambiente durante una noche.

El sólido IHM-2-funcionalizado obtenido se analizó por difracción de rayos X. El difractograma realizado sobre el sólido IHM-2-funcionalizado muestra que dicho sólido presenta una estructura cristalina idéntica a la del sólido IHM-2. El análisis realizado sobre el sólido híbrido cristalizado IHM-2-funcionalizado por DRX demuestra que el tratamiento de modificación posterior que permite sustituir el grupo funcional amino $-NH_2$ por el grupo reactivo $-N_3CH-C-C_6H_5$ no afecta ni a la estructura ni a la cristalinidad del sólido.

El sólido funcionalizado IHM-2- $N_3-CH-C-C_6H_5$ también se analiza por IRTF y RMN 1H de una manera análoga a la que se describe en el ejemplo 1.2. La comparación de los espectros de IRTF y RMN 1H obtenidos para los sólidos IHM-2 e IHM-2- $N_3-CH-C-C_6H_5$ permite calcular un 100% de la tasa de modificación de los grupos funcionales amino $-NH_2$ en los grupos reactivos $-N_3CH-C-C_6H_5$. La tasa de modificación de los grupos funcionales azido N_3 en los grupos reactivos se proporciona en la tabla 1.

Ejemplo 4.3: preparación de un sólido funcionalizado que porta un grupo funcional de amina terciaria sobre el ciclo de triazol, usando dietilpropargilamina como reactivo para el grupo funcional alquino terminal.

Este ejemplo se realiza en las mismas condiciones de realización que el ejemplo 4.2. Se usa dietilpropargilamina ($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{-N-CH}_2\text{-CCH}$) en lugar de fenilacetileno. Las cantidades introducidas de cada uno de los reactivos son las siguientes:

- 5 Etapa i): IHM-2 : 80 mg (0,26 mmoles equivalentes de $-\text{NH}_2$) ; THF : 3 ml (37 mmoles, 142,3 eq) ; tBuONO : 1,48 ml (12,48 mmoles, 48 eq) ; TMS- N_3 : 1,3 ml (9,88 mmoles, 38 eq).
Etapa iii): dietilpropargilamina : 2,44 ml (17 mmoles, 65,4 eq) ; $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$: 96 mg (0,52 mmoles, 2 eq) ; THF : 1 ml (12,3 mmoles, 47 eq).

- 10 El sólido IHM-2-funcionalizado obtenido se analizó por difracción de rayos X. El difractograma realizado sobre el sólido IHM-2-funcionalizado muestra que dicho sólido presenta una estructura cristalina idéntica a la del sólido IHM-2. El análisis realizado sobre el sólido híbrido cristalizado IHM-2-funcionalizado por DRX demuestra que el tratamiento de modificación posterior que permite sustituir el grupo funcional amino $-\text{NH}_2$ por el grupo reactivo - $\text{N}_3\text{CH-C-CH}_2\text{-N-(CH}_2\text{-CH}_3)_2$ no afecta ni a la estructura ni a la cristalinidad del sólido.

- 15 El sólido funcionalizado IHM-2- $\text{N}_3\text{CH-C-CH}_2\text{-N-(CH}_2\text{-CH}_3)_2$ también se analiza por IRTF y RMN ^1H de una manera análoga a la que se describe en el ejemplo 1.2. La comparación de los espectros de IRTF y RMN ^1H obtenidos para los sólidos IHM-2 e IHM-2- $\text{N}_3\text{CH-C-CH}_2\text{-N-(CH}_2\text{-CH}_3)_2$ permite calcular un 100% de la tasa de modificación de los grupos funcionales amino $-\text{NH}_2$ en los grupos reactivos - $\text{N}_3\text{CH-C-CH}_2\text{-N-(CH}_2\text{-CH}_3)_2$. La tasa de modificación de los grupos funcionales azido N_3 en los grupos reactivos se proporciona en la tabla 1.

Ejemplo 4.4 : preparación de un sólido funcionalizado que porta un grupo funcional constituido por un heterociclo $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ sobre el ciclo de triazol, usando el reactivo 2-etinilpiridina como reactivo para el grupo funcional alquino terminal.

- 25 Este ejemplo se realiza en las mismas condiciones de realización que el ejemplo 4.2. Se usa 2-etinilpiridina ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$)CCH en lugar de fenilacetileno.

Las cantidades introducidas de cada uno de los reactivos son las siguientes:

- 30 Etapa i) : IHM-2 : 80 mg (0,26 mmoles equivalentes de $-\text{NH}_2$) ; THF : 3 ml (37 mmoles, 142,3 eq) ; tBuONO : 1,48 ml (12,48 mmoles, 48 eq) ; TMS- N_3 : 1,3 ml (9,88 mmoles, 38 eq).
Etapa iii) : 2-etinilpiridina : 0,84 ml (8,3 mmoles, 32 eq) ; $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$: 48 mg (0,26 mmoles, 1 eq) ; THF : 1 ml (12,3 mmoles, 47 eq).

- 35 El sólido IHM-2-funcionalizado obtenido se analizó por difracción de rayos X. El difractograma realizado sobre el sólido IHM-2-funcionalizado muestra que dicho sólido presenta una estructura cristalina idéntica a la del sólido IHM-2. El análisis realizado sobre el sólido híbrido cristalizado IHM-2-funcionalizado por DRX demuestra que el tratamiento de modificación posterior que permite sustituir el grupo funcional amino $-\text{NH}_2$ por el grupo reactivo - $\text{N}_3\text{CH-C-C}_5\text{H}_4\text{N}$ no afecta ni a la estructura ni a la cristalinidad del sólido.

- 40 El sólido funcionalizado IHM-2- $\text{N}_3\text{CH-C-C}_5\text{H}_4\text{N}$ también se analiza por IRTF y RMN ^1H de una manera análoga a la que se describe en el ejemplo 1.2. La comparación de los espectros de IRTF y RMN ^1H obtenidos para los sólidos IHM-2 e IHM-2- $\text{N}_3\text{CH-C-C}_5\text{H}_4\text{N}$ permite calcular un 100% de la tasa de modificación de los grupos funcionales amino $-\text{NH}_2$ en los grupos reactivos - $\text{N}_3\text{CH-C-C}_5\text{H}_4\text{N}$. La tasa de modificación de los grupos funcionales azido N_3 en los grupos reactivos - $\text{N}_3\text{CH-C-C}_5\text{H}_4\text{N}$ se proporciona en la tabla 1.

Tabla 1: tasa de modificación de los grupos funcionales azido N_3 presentes en el sólido intermedio en grupos reactivos presentes en el sólido funcionalizado.

sólido MOF- NH_2 de partida	Injerto de Fenilacetileno $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCH}$	Injerto de dietilpropargilamina $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{-CCH}$	Injerto de 2-etinilpiridina $(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{CCH}$
DMOF-1- NH_2	100	90	80
MIL-53-Al- NH_2	92	-	64
CAU-1	100	81	50
IHM-2	77	73	20

Se recuerda que la tasa de modificación de los grupos funcionales azido N_3 en los grupos reactivos - $\text{N}_3\text{-CH-CR}$, ilustrada en la tabla 1, se calcula cuantificando la disminución del área relativa de las señales de los protones aromáticos del sólido intermedio con respecto a las del sólido funcionalizado.

- 5 Los resultados que aparecen en la tabla 1 demuestran que el método de acuerdo con la invención puede conducir ya sea a una sustitución total o al menos muy elevada (tasa de sustitución = 77, 80, 90, 92%) de los grupos funcionales azido $-N_3$ en los grupos reactivos o ya sea a una sustitución parcial de los grupos funcionales azido $-N_3$ en los grupos reactivos. El control de la tasa de modificación de los grupos funcionales azido N_3 en los grupos reactivos constituye una ventaja fundamental del método de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Método de preparación de un sólido funcionalizado híbrido de matriz orgánica-inorgánica, cristalizado, que porta al menos un grupo reactivo basado en un ciclo de triazol, a partir de un sólido híbrido cristalizado de matriz orgánica-inorgánica, MOF-NH₂, que contiene una red inorgánica de centros metálicos conectados entre sí al menos por ligandos orgánicos que comprende al menos un ciclo aromático, al menos dos grupos funcionales carboxilato CO₂⁻ y al menos un grupo funcional amino -NH₂, comprendiendo dicho método al menos las etapas sucesivas siguientes :
 - ii/ la introducción, en un disolvente polar S1, de dicho sólido híbrido cristalizado MOF-NH₂, de al menos un compuesto orgánico Q que contiene un grupo funcional azido N₃ y al menos un reactivo intermedio R que contiene un grupo funcional nitrito NO₂ en una proporción tal que la mezcla de reacción presenta la composición molar siguiente, basada en un equivalente molar del grupo funcional -NH₂ presente en el sólido MOF-NH₂ :

1 MOF-NH₂ : 1-150 R : 1-150 Q : 100-400 S1
 - iii/ la reacción de dicha mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 0 y 100 °C durante un periodo comprendido entre 1 y 24 horas,
 - iiii/ la introducción, en el medio de reacción, de al menos un reactivo A que comprende al menos un grupo funcional terminal alquino o cianuro activado COCN, al menos un catalizador C basado en cobre y al menos un disolvente polar S2 en una proporción tal que la mezcla de reacción presenta la composición siguiente, basada en un equivalente molar del grupo funcional -NH₂ presente inicialmente en el sólido MOF-NH₂ :

1 MOF-NH₂ : 0,1-10 C : 1-150 R : 1-150 Q : 1-150 A : 100 - 600 (S1 + S2)
 - iv/ la reacción de dicha mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 0 y 100 °C durante un periodo comprendido entre 1 y 48 horas,
 - v/ la filtración después del lavado de dicho sólido funcionalizado híbrido cristalizado,
 - vi/ el secado de dicho sólido funcionalizado híbrido cristalizado.
2. Método de preparación de un sólido funcionalizado de acuerdo con la reivindicación 1 tal que dicho grupo reactivo basado en dicho ciclo de triazol presenta la fórmula empírica -N₃-CH-CR, en la que R es un grupo funcional elegido entre los grupos funcionales bencilo, fenilo, heterociclo aromático y amino.
3. Método de preparación de un sólido funcionalizado de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2 tal que dicho sólido funcionalizado presenta una estructura cristalina idéntica a la del sólido MOF-NH₂ del que deriva.
4. Método de preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3 tal que dichos ligandos orgánicos presentes en dicho sólido MOF-NH₂ están formados por la entidad 2-aminotereftalato -O₂C-C₆H₃-NH₂-CO₂ (ligando NH₂-bdc).
5. Método de preparación de acuerdo con la reivindicación 4 tal que dicho sólido MOF-NH₂, usado para la realización de dicha etapa i), se elige entre los sólidos Fe(OH)(NH₂-bdc), Fe₃O(solv)₃Cl(NH₂-bdc)₃, Zn₃(NH₂-bdc)₃(H₂O)₂, Zn₂(NH₂-bdc)₂(dabco), Al(OH)(NH₂-bdc), Al₄(OH)₂(OCH₃)₄(NH₂-bdc)₃, Zn₄O(NH₂-bdc)₃ e In(OH)(NH₂-bdc).
6. Método de preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 tal que dicho sólido híbrido cristalizado MOF-NH₂ se seca previamente antes de su introducción en dicho disolvente polar S1.
7. Método de preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 tal que dicho compuesto orgánico Q, usado para la realización de dicha etapa i), se elige entre azida de trimetilsililo ((CH₃)₃SiN₃), azida de triflilo (TfN₃, en la que Tf = CF₃SO₂), azida de p-tosilo (C₆H₄(CH₃)SO₂N₃) y azida sódica (NaN₃).
8. Método de preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 tal que dicho reactivo intermedio R que contiene un grupo funcional nitrito NO₂, usado para la realización de dicha etapa i), es el nitrito de terc-butilo (tBuONO).
9. Método de preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 tal que el reactivo A, usado para la realización de dicha etapa iii), comprende a la vez al menos un grupo funcional terminal alquino o cianuro activado COCN y un grupo funcional R elegido entre los grupos funcionales bencilo, fenilo, heterociclo aromático y amino.
10. Método de preparación de acuerdo con la reivindicación 9 tal que dicho reactivo A se elige entre fenilacetileno, 2-etinilpiridina (C₆H₅CCH), dietilpropargilamina ((CH₃CH₂)₂N-CH₂CCH) y cianuro de benzoílo (C₆H₅COCN).
11. Método de preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 tal que dicha etapa iii) se realiza en presencia de varios reactivos A que presentan cada uno un grupo funcional R diferente los unos de los otros.

- 5 12. Método de preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 tal que dicho catalizador C basado en cobre, usado para la realización de dicha etapa iii), se elige entre los compuestos de cobre que presentan un grado de oxidación del cobre igual a 1 (Cu(I)) o que presentan un grado de oxidación del cobre igual a 2 (Cu(II)) en presencia de un agente reductor.
- 10 13. Método de preparación de acuerdo con la reivindicación 12 tal que dicho catalizador C se elige entre los compuestos de cobre que presentan un grado de oxidación del cobre igual a 1 (Cu(I)).
14. Método de preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13 tal que dichos disolventes polares S1 y S2 se eligen con la misma composición química o con composición química diferente.
15. Método de preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14 tal que dicha etapa de reacción iv) se realiza a una temperatura comprendida entre 0 y 60 °C.

FIG.1

