

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 551 229**

51 Int. Cl.:

C07F 3/06

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.09.2010 E 10762713 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2015 EP 2477995**

54 Título: **Nuevo sólido híbrido orgánico-inorgánico DMOF-1-N₃ provisto de una función azida y método para la preparación del mismo**

30 Prioridad:

18.09.2009 FR 0904521

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

17.11.2015

73 Titular/es:

**IFP ENERGIES NOUVELLES (50.0%)
1 & 4, Avenue de Bois-Préau
92852 Rueil-Malmaison Cedex, FR y
CNRS (50.0%)**

72 Inventor/es:

**SAVONNET, MARIE;
FARRUSSENG, DAVID;
PINEL, CATHERINE;
BAZER-BACHI, DELPHINE;
BATS, NICOLAS y
LECOCQ, VINCENT**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones :

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

ES 2 551 229 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 DMOF-1-N₃ provisto de una función azida y método para la preparación del mismo

La presente invención se refiere a un nuevo sólido híbrido cristalizado de matriz orgánica-inorgánica, de estructura tridimensional, y al procedimiento de preparación del mismo a partir del sólido híbrido cristalizado de matriz orgánica-inorgánica DMOF-1-NH₂ ya descrito en la literatura. Dicho sólido nuevo, objeto de la presente invención, lleva una función azida y se denomina más adelante de la descripción DMOF-1-N₃. Dicho sólido DMOF-1-N₃ presenta una estructura cristalina idéntica a la del sólido DMOF-1-NH₂ del que se deriva mediante un método de funcionalización post-síntesis. Dicho sólido DMOF-1-N₃ se usa ventajosamente en aplicaciones como catalizador o adsorbente o incluso como intermedio para la obtención de sólidos híbridos cristalizados de matriz orgánica-inorgánica funcionalizados.

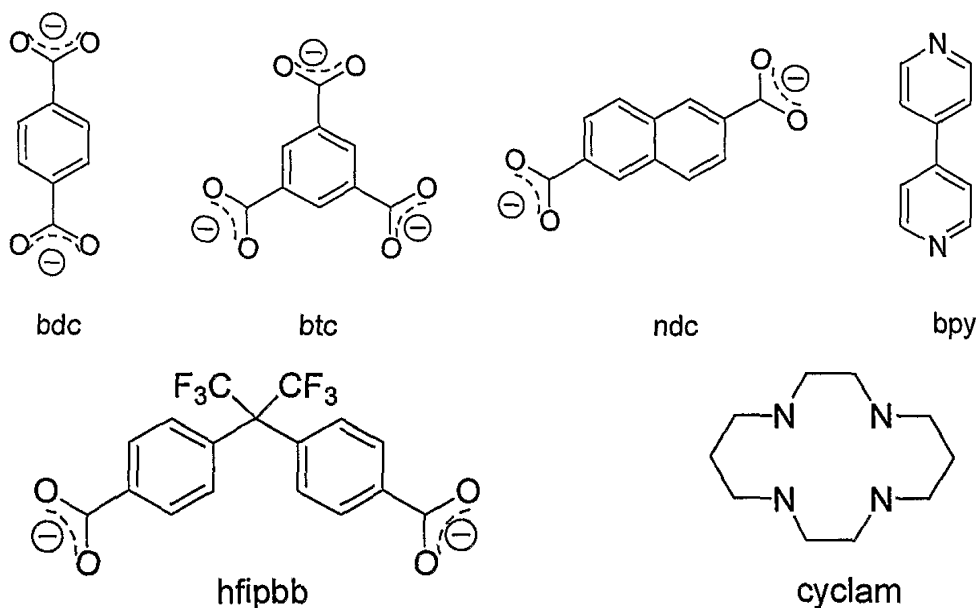
La modificación de materiales mediante funcionalización es una etapa con frecuencia necesaria para la elaboración de sólidos que poseen las propiedades adecuadas para una aplicación dada. En efecto, puede ser deseable mejorar las propiedades físico-químicas de un material, modificando su superficie, por ejemplo, a fin de que las nuevas propiedades obtenidas tras las modificaciones sean más apropiadas para aplicaciones en separación o en catálisis. Uno de los medios empleados normalmente para modificar la superficie de un material consiste en hacer reaccionar los grupos funcionales inicialmente presentes en su superficie con entidades que poseen las funciones deseadas para la aplicación prevista. Las funciones presentes en la superficie de un material pueden ser agrupamientos hidroxilo (-OH) o cualquier otro agrupamiento (amino -NH₂ o -NH- por ejemplo) que se desean modificar a 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 agrupamiento químico que posee la reactividad deseada. Un ejemplo de tal transformación consiste en hacer reaccionar los agrupamientos hidroxilo de la superficie de una sílice con un silano que lleva una función amina (D. Brunel, *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, 27, 329-344). De este modo, la función hidroxilo se transforma en la función amina más adecuada para catalizar reacciones básicas o para captar el 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 aún polímeros de coordinación.

Estos polímeros de coordinación, los primeros de los cuales se describieron en los años 60, han sido objeto de un número creciente de publicaciones. En efecto, la efervescencia alrededor de estos materiales ha permitido conseguir una diversidad estructural avanzada en poco tiempo (Férey G., *l'actualité chimique*, enero 2007, n° 304). Conceptualmente, los sólidos híbridos porosos de matriz mixta orgánica-inorgánica son bastante similares a los sólidos porosos de esqueleto inorgánico. Al igual que estos últimos, asocian entidades químicas dando lugar a una porosidad. La principal diferencia radica en la naturaleza de estas entidades. Esta diferencia es particularmente ventajosa y está en el origen de toda la versatilidad de esta categoría de sólidos híbridos. En efecto, el tamaño de los poros, mediante la utilización de ligandos orgánicos, se hace ajustable por la inclinación de la longitud de la cadena carbonada de dichos ligandos orgánicos. El esqueleto, que en el caso de los materiales porosos inorgánicos, sólo puede aceptar algunos elementos (Si, Al, Ge, Ga, eventualmente Zn) puede, en este caso, aceptar todos los cationes a excepción de los alcalinos. Para la preparación de estos materiales híbridos, no se requiere ningún agente estructurante específico, el disolvente realiza él solo este efecto.

Por tanto, parece claramente que esta familia de materiales híbridos permite una multiplicidad de estructuras y, por consiguiente, comprende sólidos cuidadosamente adaptados a las aplicaciones a las que van 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 proviene, como ya se ha indicado, una inmensa variedad de materiales híbridos.

Por ligando, se designa la parte orgánica del material híbrido. Estos ligandos son la mayoría de las veces, di- o tri-carboxilatos o derivados de la piridina. Se representan a continuación 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, cyclam = 1,4,8,11-tetraazaciclodecane.



5 Por conector, se designa la entidad inorgánica del material híbrido. Se puede tratar de un único catión, de un dímero, trímero o tetrámero o, incluso, de una cadena o de un plano.

10 En el contexto de la presente invención, los ligandos usados son el ácido 2-amino-tereftálico (NH_2 -bdc) y el 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano (DABCO). La entidad inorgánica que desempeña el papel de conector es, en cuanto a ella, el zinc.

15 Así, los equipos de Yaghi y Férey han descrito un número importante de nuevos materiales híbridos (la serie de los MOF - "*Metal Organic Framework*" o Armazones órgano metálicos - y la serie de los MIL - "*Materiales del Instituto Lavoisier*" - respectivamente). Numerosos equipos diferentes han seguido esta vía y hoy el número de nuevos materiales híbridos descritos está en plena expansión. La mayoría de las veces, los estudios se dirigen al desarrollo de estructuras ordenadas, que presenten volúmenes porosos extremadamente importantes, una buena estabilidad

20 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 gas. La patente US 7.202.385 divulga una recapitulación particularmente completa de las estructuras descritas en la literatura e ilustra perfectamente la multitud de materiales que ya existen a día de hoy.

25 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 mediante autoensamblaje y la funcionalización mediante post-modificación. La funcionalización mediante autoensamblaje se realiza poniendo en contacto un ligando orgánico que tiene la función reactiva (injerto) deseada y un compuesto inorgánico que tiene el papel de conector. Este método de funcionalización con frecuencia es difícil de poner en práctica debido a los problemas ligados a la solubilización y a la reactividad de los ligandos funcionalizados. En particular, los ligandos

30 que llevan una función -OH, -COOH o -NH₂ corren el riesgo de interactuar con el compuesto inorgánico (conector) llevando, por tanto, a sólidos no isoestructurales respecto al MOF de referencia no injertado. La funcionalización mediante post-modificación es un método alternativo interesante que no presenta las limitaciones de la funcionalización mediante autoensamblaje. La funcionalización mediante post-modificación consiste en modificar directamente la función orgánica de al menos un tipo de ligando presente en el MOF mediante una reacción química

35 (injerto), más específicamente, consiste en sustituir la función orgánica inicial por una función orgánica cuya reactividad se prefiere para una aplicación posterior. Este método supone la presencia en el MOF inicial de una función orgánica accesible y reactiva para el injerto. En la literatura, los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos que llevan 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

40 funciones, particularmente los aldehídos, los isocianatos y los anhídridos de ácido.

Descripción de la invención

45 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 DMOF-1-N₃. Contiene una red inorgánica de centros metálicos a base de zinc conectados entre sí mediante ligandos orgánicos constituidos por las entidades -O₂C-C₆H₃-N₃-CO₂- y C₆H₁₂N₂.

El sólido híbrido cristalizado DMOF-1-N₃ de acuerdo con la invención presenta un diagrama de difracción de rayos X que incluye al menos las líneas inscritas en la tabla 1. Este diagrama de difracción se obtiene mediante análisis radiocristalográfico por medio de un difractómetro usando el método clásico de polvos con la radiación K α 1 del cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). A partir de la posición de los picos de difracción representada por el ángulo 2θ se calcula, aplicando la relación de Bragg, las equidistancias reticulares d_{hkl} características de la muestra. El error de medida $\Delta(d_{hkl})$ respecto a la d_{hkl} se calcula gracias a la relación de Bragg en función del error absoluto $\Delta(2\theta)$ asignado a la medida de 2θ . Un error absoluto de $\Delta(2\theta)$ igual a $\pm 0,02^\circ$ se admite normalmente. La intensidad relativa I/I_0 asignada a cada valor de d_{hkl} se mide según la altura del pico de difracción correspondiente. El diagrama de difracción de rayos X del sólido híbrido cristalizado DMOF-1-N₃ de acuerdo con la invención comporta al menos las líneas con los valores de d_{hkl} dados en la tabla 1. En la columna de las d_{hkl} , se han indicado los valores medios de las distancias inter-reticulares en Angströms ($\text{\AA}$). Cada uno de estos valores debe estar asignado al 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 en un diagrama de difracción de rayos X del sólido híbrido cristalizado DMOF-1-N₃.

2 Theta ($^\circ$)	d_{hkl} ($\text{\AA}$)	I/I_0	2 Theta ($^\circ$)	d_{hkl} ($\text{\AA}$)	I/I_0
8,152	10,837643	F	27,609	3,228232	ff
9,19	9,615264	mf	27,813	3,205088	ff
11,538	7,663371	mf	29,029	3,0735	f
12,296	7,192531	mf	29,698	3,005821	ff
14,77	5,992845	ff	29,793	2,996423	ff
16,345	5,418821	FF	30,201	2,956894	ff
18,29	4,846741	f	30,938	2,888069	ff
18,44	4,807632	ff	31,15	2,868907	ff
18,782	4,720763	f	32,046	2,790679	ff
20,19	4,394638	ff	32,428	2,758663	ff
20,504	4,327992	ff	33,035	2,709411	ff
21,806	4,072553	ff	33,492	2,673413	ff
23,195	3,831685	ff	34,082	2,628514	ff
24,623	3,612547	f	34,36	2,607855	ff
24,737	3,596266	ff	35,102	2,554457	ff
24,996	3,559468	ff	35,184	2,548681	ff
25,978	3,427163	ff	35,373	2,535482	ff
26,086	3,413252	ff	36,361	2,468819	ff
26,333	3,381744	ff	36,52	2,458421	ff

en la que FF = muy fuerte; F = fuerte; m = media; mf = media débil; f = débil; ff = muy débil. La intensidad relativa I/I_0 se da con relación 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; $15 \leq f < 30$; $30 \leq mf < 50$; $50 \leq m < 65$; $65 \leq F < 85$; $FF \geq 85$.

El sólido híbrido cristalizado DMOF-1-N₃ de acuerdo con la invención presenta una estructura cristalina de base o topología que se caracteriza por su diagrama de difracción X dado en la Figura 1. La estructura cristalina del sólido híbrido cristalizado DMOF-1-N₃ de acuerdo con la invención es idéntica a la presentada por el sólido híbrido cristalizado DMOF-1-NH₂ descrito en la literatura (Z. Q. Wang; K. K. Tanabe, S. M. Cohen, *Inorganic Chemistry*, 2009, 48, 296-306), y del cual dicho sólido DMOF-1-N₃ se deriva, de acuerdo con el procedimiento de preparación descrito más adelante en la presente descripción.

El sólido híbrido cristalizado DMOF-1-N₃ de acuerdo con la invención se ajusta al sistema tetragonal de grupo espacial P4/m con $a = b = 10,837 \text{ \AA}$; $c = 9,614 \text{ \AA}$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ como parámetros de malla, siendo estas definiciones (sistema tetragonal, grupo espacial y parámetros de malla) bien conocidas por el experto en la materia.

El sólido híbrido cristalizado DMOF-1-N₃ de acuerdo con la invención presenta una estructura tridimensional en la que la red inorgánica formada por centros metálicos a base de cationes Zn^{2+} , que desempeñan el papel de conectores, están unidos entre sí mediante ligandos tereftálicos desprotonados ($-\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{N}_3-\text{CO}_2-$) que llevan una función azida N₃ en el ciclo aromático y ligandos constituidos por 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano (DABCO de fórmula molecular $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$). Una característica esencial del sólido híbrido cristalizado DMOF-1-N₃ de acuerdo con la invención reside en la presencia de la función azida en el ciclo aromático de cada uno de los ligandos tereftálicos desprotonados, más específicamente denominados ligandos 2-azido-tereftalato (indicado como N₃-bdc). La estructura obtenida, idéntica a la del DMOF-1-NH₂, es tridimensional. Los dímeros de zinc se conectan entre sí mediante ligandos tereftálicos desprotonados que forman rejillas cuadradas (por la asociación de 4 dímeros de Zn y 4 ligandos N₃-bdc), las cuales llevan a una estructura 3D por la superposición de estas rejillas mediante pilares de ligandos DABCO. Por tanto, cada átomo de Zn está pentacoordinado: cada átomo de zinc está rodeado por cuatro

átomos de oxígeno provenientes de 4 ligandos N_3 -bdc que se sitúan en la posición ecuatorial y por un átomo de nitrógeno proveniente de un ligando DABCO que se sitúan en la posición apical. Un ligando N_3 -bdc está unido a 4 átomos de zinc. Un ligando DABCO está unido a 2 átomos de zinc. Los ligandos N_3 -bdc ocupan las posiciones ecuatoriales mientras que los ligandos DABCO unen los átomos de zinc en posición apical.

El sólido híbrido cristalizado DMOF-1- N_3 de acuerdo con la invención presenta de este modo una composición química que tiene como motivo de base $Zn_2(-O_2C-C_6H_3-N_3-CO_2)_2(C_6H_{12}N_2)$. Este motivo se repite n veces, dependiendo el valor de n de la cristalinidad de dicho sólido.

El sólido híbrido cristalizado DMOF-1- N_3 de acuerdo con la invención se ha caracterizado también mediante Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (IRTF) y mediante RMN 1H a fin de verificar la presencia de la función azida en cada uno de los ligandos tereftalato. De este modo el espectro obtenido mediante IRTF presenta una banda característica de la función azida a 2123 cm^{-1} . El análisis de RMN 1H se realiza sobre una muestra de dicho sólido híbrido DMOF-1- N_3 de acuerdo con la invención, tras la digestión y la disolución total de dicha muestra en una mezcla deuterada $DCI/D_2O/DMSO-d_6$ según un modo de operación descrito en la literatura (Z. Q. Wang, S. M. Cohen, *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129, 12368-12369). El análisis de RMN 1H confirma la presencia de la función azida N_3 en el ciclo aromático del ligando tereftálico desprotonado: $\delta = 7,74\text{--}7,85\text{ ppm}$, m, 3H, ArH. Los 3 protones que llevan a la detección del multiplete se corresponden con los 3 protones que lleva el ciclo aromático del ligando 2-azido-tereftalato (N_3 -bdc).

La presente invención tiene también por objeto un procedimiento de preparación del sólido híbrido cristalizado DMOF-1- N_3 . Dicho sólido DMOF-1- N_3 se prepara a partir del sólido híbrido cristalizado DMOF-1- NH_2 descrito en la literatura (Z. Q. Wang; K. K. Tanabe, S. M. Cohen, *Inorganic Chemistry*, 2009, 48, 296-306). Dicho sólido DMOF-1- NH_2 presenta una estructura tridimensional con una red inorgánica formada por centros metálicos a base de cationes Zn^{2+} , que desempeñan el papel de conectores, unidos entre sí mediante ligandos tereftálicos desprotonados que llevan una función amina $-NH_2$ en el ciclo aromático (indicados como ligandos NH_2 -bdc) y ligandos constituidos por 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano (DABCO). Un método de preparación de dicho sólido DMOF-1- NH_2 se describe en la literatura (Z. Q. Wang; K. K. Tanabe, S. M. Cohen, *Inorganic Chemistry*, 2009, 48, 296-306). El procedimiento de preparación de la invención permite la sustitución de la función amina $-NH_2$ presente en el sólido DMOF-1- NH_2 , por la función azida N_3 . El procedimiento de preparación según la invención comprende al menos las etapas siguientes:

i/ introducción, en un disolvente polar S, de al menos dicho sólido híbrido cristalizado DMOF-1- NH_2 , de al menos un compuesto orgánico Q que contiene una función azida N_3 y de al menos un reactivo intermedio R que contiene una función nitrito NO_2 en una proporción tal que la mezcla de reacción presente la composición molar siguiente:

1 DMOF-1- NH_2 : 3-12 R: 1-9 Q: 100-400 S

ii/ reacción de dicha mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 0 y $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante un periodo comprendido entre 1 y 24 horas para obtener dicho sólido híbrido cristalizado DMOF-1- N_3 ,
iii/ filtración seguida de lavado de dicho sólido híbrido cristalizado DMOF-1- N_3 ,
iv/ secado de dicho sólido híbrido cristalizado DMOF-1- N_3 .

De acuerdo con dicha etapa i) de dicho procedimiento de preparación del sólido híbrido cristalizado DMOF-1- N_3 de acuerdo con la invención, dicho sólido híbrido cristalizado DMOF-1- NH_2 se seca previamente antes de introducirlo en dicho disolvente polar. El secado de dicho sólido híbrido cristalizado DMOF-1- NH_2 se efectúa ventajosamente a una temperatura comprendida entre 20 y $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante un periodo comprendido entre 1 y 24 horas, más ventajosamente durante un periodo de aproximadamente 12 horas. El secado se efectúa con aire o a vacío, preferentemente a vacío.

De acuerdo con dicha etapa i) del procedimiento de preparación según la invención, dicho compuesto orgánico Q que contiene una función azida N_3 se selecciona ventajosamente entre la azida de trimetilsililo ($TMS-N_3$, $(CH_3)_3SiN_3$), la azida de trifilo (TfN_3 , en la que $Tf = CF_3SO_2$), la azida de p-tosilo (TsN_3 , o 4-metilbencenosulfonilazida de fórmula $C_6H_4(CH_3)SO_2N_3$) y la azida de sodio (NaN_3). Preferentemente, dicho compuesto orgánico Q que contiene una función N_3 es la azida de trimetilsililo ($TMS-N_3$).

De acuerdo con dicha etapa i) del procedimiento de preparación según la invención, dicho reactivo intermedio R que contiene una función nitrito NO_2 se selecciona ventajosamente de entre reactivos alcalinos como el nitrito de sodio ($NaNO_2$) y el nitrito de calcio ($Ca(NO_2)_2$), reactivos metálicos y reactivos de tipo alcoilo tal como el nitrito de terc-butilo ($tBuONO$, $(CH_3)_3CONO$). Más preferentemente, dicho reactivo intermedio R que contiene una función nitrito NO_2 es el nitrito de terc-butilo ($tBuONO$). Dicho reactivo intermedio R que contiene una función nitrito NO_2 asegura la formación de una sal de diazonio que reacciona después con el compuesto orgánico Q.

El disolvente polar S empleado en dicha etapa i) del procedimiento de preparación según la invención, es preferentemente volátil. Más ventajosamente, se selecciona entre el tetrahidrofurano (THF) y el acetonitrilo.

De acuerdo con dicha etapa i) del procedimiento de preparación según la invención, la mezcla de reacción presenta preferentemente la composición molar siguiente:

1 DMOF-1-NH₂: 5-7 R: 5-8 Q: 100-200 S

Dicha etapa de reacción de acuerdo con dicha etapa ii) del procedimiento de preparación según la invención se lleva a cabo preferentemente a una temperatura comprendida entre 0 y 60 °C y, aún más preferentemente, a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agita mediante un agitador magnético. La duración de la reacción está comprendida entre 1 y 24 horas, preferentemente entre 5 y 15 horas, generalmente alrededor de 12 horas. El sólido obtenido como resultado de dicha etapa ii) es un sólido híbrido cristalizado DMOF-1-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 DMOF-1-N₃ obtenido como resultado de dicha etapa ii) se filtra y después se lava con disolventes adecuados. El lavado de dicho sólido DMOF-1-N₃ se lleva a cabo preferentemente mediante una primera secuencia de lavados mediante disolventes polares, por ejemplo el THF, seguida de una segunda secuencia de lavados mediante disolventes volátiles, por ejemplo el diclorometano. Se procede, por ejemplo, a la etapa de lavado de dicho sólido híbrido cristalizado DMOF-1-N₃ realizando 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 DMOF-1-N₃ se seca. El secado se realiza con aire o a vacío entre 20 °C y 100 °C. Preferentemente, el secado se realiza a temperatura ambiente a vacío durante un periodo que varía entre 1 y 24 horas, generalmente alrededor de 12 horas.

De acuerdo con el procedimiento de preparación según la invención, los ligandos DABCO son ligandos no reactivos: no compiten con los ligandos NH₂-bdc y no reaccionan con dicho compuesto orgánico Q que contiene dicha función N₃.

El sólido obtenido como resultado de la etapa iv) se ha identificado como el sólido híbrido cristalizado DMOF-1-N₃ de acuerdo con la invención. Los análisis realizados sobre el sólido obtenido como resultado del procedimiento de preparación según la invención demuestran la eficacia del tratamiento mediante post-modificación. En particular, el análisis realizado sobre el sólido híbrido cristalizado DMOF-1-N₃ mediante DRX demuestra que el tratamiento de funcionalización mediante post-modificación, que permite sustituir la función amino - NH₂ por la función azida -N₃, no afecta ni a la estructura ni a la cristalinidad del sólido. El análisis mediante IRTF revela la presencia de la función azida -N₃ en cada uno de los ligandos tereftalato en el sólido DMOF-1-N₃. El análisis de RMN ¹H confirma la presencia de la función azida -N₃ en cada uno de los ligandos tereftalato en el sólido DMOF-1-N₃ y permite estimar la tasa de modificación de las funciones amino en funciones azida N₃. De acuerdo con el procedimiento de preparación según la invención, esta tasa de modificación es muy elevada, es decir, de al menos igual a un 95 %, de preferencia de al menos igual a un 98 %. La tasa de modificación se calcula cuantificando la reducción del área relativa de las señales de los protones aromáticos de la forma DMOF-1-NH₂ con relación a las de la forma DMOF-1-N₃. El espectro RMN ¹H del sólido DMOF-1-N₃ de acuerdo con la invención presenta nuevas señales ligadas a la aparición de un multiplete integrante para los 3 protones, los cuales se corresponden con los 3 protones que lleva el ciclo aromático del ligando 2-azido-tereftalato (N₃-bdc).

Ejemplos

Los sólidos híbridos cristalizados DMOF-1-NH₂ y DMOF-1-N₃ obtenidos como resultado de la puesta en práctica de los protocolos de preparación ilustrados por los ejemplos 1 y 2 siguientes se han analizado mediante difracción de rayos X, mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (IRTF) y mediante resonancia magnética nuclear de hidrógeno (RMN ¹H).

Los diagramas de difracción de rayos X se obtienen mediante análisis radiocristalográfico usando el método clásico de polvos por medio de un difractor Bruker D5005 (CuKα₁₊₂ = 0,15418 nm) equipado con un monocromador secundario curvo de grafito y con un detector de centelleo. Los análisis de los sólidos se han registrado según el modo de Debye-Scherrer de 3 a 80° (2θ) con un paso de 0,02° durante 8 segundos.

Los análisis de infrarrojos son realizados con la ayuda de pastillas de KBr en un aparato IRTF Vector 22 Bruker con una gama de funcionamiento útil de: 4000-400 cm⁻¹.

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

Ejemplo 1: Preparación del sólido híbrido cristalizado DMOF-1-NH₂

Se disuelven 0,781 g de nitrato de zinc Zn(NO₃)₂·4H₂O (3,00 mmol, Merck, 98,5 %) y 0,554 g de ácido 2-amino-1,4-benceno dicarboxílico NH₂-BDC (3,03 mmol, Alfa Aesar, 99 %) en 75 ml de dimetilformamida (DMF, Aldrich, 99,8 %). Se añaden a continuación 0,542 g de 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano DABCO (4,815 mmol, Aldrich, 98 %), a la solución. Esta adición se traduce en la aparición inmediata de un precipitado blanco. El precipitado obtenido se filtra sobre una frita de baja porosidad mientras que el filtrado se recupera y se diluye con 75 ml de DMF. La solución constituida por el filtrado se divide a continuación en 5 alícuotas de 30 ml que se reparten en 5 autoclaves de acero inoxidable (capacidad 43 ml) y se calientan a una temperatura de 35 a 120 °C con una rampa de 2,5 °C/min. La temperatura se mantiene a 120 °C durante 12 horas. Este modo de operación permite la obtención de cristales amarillentos en forma de bastoncillos de DMOF-1-NH₂. El licor madre se deja decantar y los cristales se lavan tres veces con 6 ml de DMF y después tres veces con 6 ml de CH₂Cl₂ (Acros Organics, 99,99 %). Los cristales a continuación se dejan en suspensión en 10 ml de CH₂Cl₂ durante 3 días, con un cambio de disolvente cada 24 horas. Finalmente, los cristales se secan a vacío a temperatura ambiente durante una noche. Se obtienen de este modo 300 mg de DMOF-1-NH₂, es decir, un rendimiento del 35 % basado en el Zn(NO₃)₂·4H₂O de partida.

Dicho sólido híbrido cristalizado DMOF-1-NH₂ se analiza mediante difracción de rayos X, mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier y mediante resonancia magnética nuclear de hidrógeno (RMN ¹H).

El análisis mediante difracción de rayos X revela que dicho sólido obtenido en el ejemplo 1 se identifica que está constituido por el sólido DMOF-1-NH₂: el difractograma efectuado a dicho sólido es idéntico al presentado en *Inorganic Chemistry*, 2009, 48, 300.

El análisis mediante IRTF revela presencia de la función amino -NH₂ en el sólido DMOF-1-NH₂. IR (Pastilla de KBr), u (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 a la función amina.

El análisis de RMN ¹H se realiza sobre una muestra del sólido DMOF-1-NH₂, tras la digestión y la disolución total de la muestra en una mezcla deuterada DCI/D₂O/DMSO-*d*₆ según el modo de operación descrito en la literatura (Z. Q. Wang, S. M. Cohen, *Journal of the American Society*, 2007, 129, 12368-12369): Se digieren y se disuelven 10 mg de sólido híbrido DMOF-1-NH₂ 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). El análisis RMN ¹H revela igualmente la presencia del agrupamiento amino -NH₂ en el sólido DMOF-1-NH₂, RMN ¹H, 250 Hz, t.a, δ (ppm / (DCI/D₂O/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 permite igualmente confirmar la presencia de ligandos NH₂-bdc y DABCO en una proporción tal que la relación molar NH₂-bdc / DABCO = 2.

Ejemplo 2: Preparación del sólido DMOF-1-N₃ mediante post-modificación del sólido híbrido DMOF-1-NH₂.

Se disponen 80 mg (0,27 mmol equivalentes de -NH₂) de sólido DMOF-1-NH₂ seco, obtenido como resultado del procedimiento ilustrado en el ejemplo 1, en un frasco (capacidad 10 ml) con 3 ml (37 mmol) de THF, 0,217 ml (1,84 mmol) de tBuONO (Aldrich) y 0,199 ml (1,508 mmol) de TMS-N₃ (Aldrich). Al cabo de 12 horas de reacción a temperatura ambiente, el sólido se filtra, después se lava tres veces con 6 ml de THF (Carlo Erba) y después tres veces con 6 ml de CH₂Cl₂ antes de secarlo a vacío a temperatura ambiente.

El sólido obtenido se analiza mediante difracción de rayos X y se identifica que está constituido por el sólido híbrido cristalizado DMOF-1-N₃: el difractograma efectuado sobre el sólido DMOF-1-N₃ es el dado en la Figura 1. El análisis realizado sobre el sólido híbrido cristalizado DMOF-1-N₃ mediante DRX demuestra que el tratamiento de post-modificación que permite sustituir la función amino -NH₂ por la función azida -N₃ no afecta ni a la estructura ni a la cristalinidad del sólido.

El análisis mediante IRTF revela la presencia del agrupamiento azida -N₃ en cada uno de los ligandos tereftalato en el sólido DMOF-1-N₃. El espectro obtenido mediante IRTF presenta una banda característica de la función azida a 2123 cm⁻¹. Las bandas a 3454 y 3344 cm⁻¹, correspondientes a la función -NH₂, han desaparecido.

El análisis de RMN ¹H se realiza sobre una muestra del sólido híbrido DMOF-1-N₃, tras la digestión y la disolución total de la muestra en una mezcla deuterada DCI/D₂O/DMSO-*d*₆ según un modo de operación descrito en la literatura (Z. Q. Wang, S. M. Cohen, *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129, 12368-12369): Se digieren y se disuelven 10 mg de sólido híbrido DMOF-1-N₃ 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).

El análisis de RMN ¹H confirma la presencia de la función azida N₃ en el ciclo aromático del ligando tereftálico desprotonado. RMN ¹H, 250 Hz, t.a, δ (ppm / (DCI/D₂O/DMSO-*d*₆)): δ = 7,74-7,85 ppm, m, 3H, ArH. Los 3 protones

que llevan a la detección del multiplete se corresponden con los 3 protones que lleva el ciclo aromático del ligando 2-azido-tereftalato (N_3 -bdc).

- 5 La comparación de los espectros de IR y RMN 1H obtenidos para el sólido DMOF-1- NH_2 y para el sólido DMOF-1- N_3 demuestra la eficacia de dicho tratamiento de post-modificación, la comparación de los espectros de RMN 1H obtenidos para el sólido DMOF-1- NH_2 y para el sólido DMOF-1- N_3 permiten estimar en un 98 % la tasa de modificación de las funciones amino en funciones azida N_3 , cuantificando la reducción del área relativa de las señales del compuesto DMOF-1- NH_2 con relación a las del compuesto DMOF-1- N_3 .

REIVINDICACIONES

- 5 1. Sólido híbrido cristalizado de matriz orgánica-inorgánica DMOF-1-N₃, de estructura tridimensional, que contiene una red inorgánica de centros metálicos a base de zinc conectados entre sí mediante ligandos orgánicos constituidos por las entidades -O₂C-C₆H₃-N₃-CO₂- (ligando N₃-bdc) y C₆H₁₂N₂ (ligando DABCO), presentando dicho sólido un diagrama de difracción de rayos X que incluye al menos las líneas inscritas en la tabla siguiente:

2 Theta (°)	d _{hkl} (Å)	I/I ₀	2 Theta (°)	d _{hkl} (Å)	I/I ₀
8,152	10,837643	F	27,609	3,228232	ff
9,19	9,615264	mf	27,813	3,205088	ff
11,538	7,663371	mf	29,029	3,0735	f
12,296	7,192531	mf	29,698	3,005821	ff
14,77	5,992845	ff	29,793	2,996423	ff
16,345	5,418821	FF	30,201	2,956894	ff
18,29	4,846741	f	30,938	2,888069	ff
18,44	4,807632	ff	31,15	2,868907	ff
18,782	4,720763	f	32,046	2,790679	ff
20,19	4,394638	ff	32,428	2,758663	ff
20,504	4,327992	ff	33,035	2,709411	ff
21,806	4,072553	ff	33,492	2,673413	ff
23,195	3,831685	ff	34,082	2,628514	ff
24,623	3,612547	f	34,36	2,607855	ff
24,737	3,596266	ff	35,102	2,554457	ff
24,996	3,559468	ff	35,184	2,548681	ff
25,978	3,427163	ff	35,373	2,535482	ff
26,086	3,413252	ff	36,361	2,468819	ff
26,333	3,381744	ff	36,52	2,458421	ff

- 10 en la que FF = muy fuerte; F = fuerte; m = media; mf = media débil; f = débil; ff = muy débil, dándose la intensidad relativa I/I₀ con relación 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 DMOF-1-N₃ de acuerdo con la reivindicación 1, que presenta una estructura cristalina idéntica a la del sólido híbrido cristalizado DMOF-1-NH₂.

3. Sólido híbrido cristalizado DMOF-1-N₃ de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que se ajusta al sistema tetragonal de grupo espacial P4/m con a = b = 10,837 Å; c = 9,614 Å y alfa = beta = gamma = 90° como parámetros de malla.

- 20 4. Sólido híbrido cristalizado DMOF-1-N₃ de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que cada átomo de zinc está rodeado por cuatro átomos de oxígeno provenientes de 4 ligandos N₃-bdc que se sitúan en posición ecuatorial y por un átomo de nitrógeno proveniente de un ligando DABCO que se sitúa en posición apical.

- 25 5. Sólido híbrido cristalizado DMOF-1-N₃ de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, que presenta una composición química que tiene como motivo de base Zn₂(-O₂C-C₆H₃-N₃-CO₂)₂(C₆H₁₂N₂).

6. Procedimiento de preparación de un sólido híbrido cristalizado DMOF-1-N₃ a partir de un sólido híbrido cristalizado DMOF-1-NH₂ que comprende al menos las etapas siguientes:

- 30 i/ introducción, en un disolvente polar S, de al menos dicho sólido híbrido cristalizado DMOF-1-NH₂, 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 composición molar siguiente:

1 DMOF-1-NH₂: 3-12 R: 1-9 Q: 100-400 S

- 35 ii/ reacción de dicha mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 0 y 100 °C durante un periodo comprendido entre 1 y 24 horas para obtener dicho sólido híbrido cristalizado DMOF-1-N₃,

iii/ filtración seguida de lavado de dicho sólido híbrido cristalizado DMOF-1-N₃,

iv/ secado de dicho sólido híbrido cristalizado DMOF-1-N₃.

- 40 7. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 6, en el que dicho sólido híbrido cristalizado DMOF-1-NH₂ se seca previamente antes de introducirlo en dicho disolvente polar.

8. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 6 o la reivindicación 7, en el que dicho compuesto orgánico Q que contiene una función azida N_3 se selecciona entre la azida de trimetilsililo ($TMS-N_3$), la azida de trifilo (TfN_3), la azida de p-tosilo (TsN_3) y la azida de sodio (NaN_3).
- 5 9. Procedimiento de preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 8, en el que dicho reactivo intermedio R que contiene una función nitrito NO_2 es el nitrito de terc-butilo ($tBuONO$).
- 10 10. Procedimiento de preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 9, en el que dicho disolvente polar S se selecciona entre el tetrahidrofurano (THF) y el acetonitrilo.
11. Procedimiento de preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 10, en el que dicha mezcla de reacción presenta la composición molar siguiente:
- 1 DMOF-1- NH_2 : 5-7 R: 5-8 Q: 100-200 S
- 15 12. Procedimiento de preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 11, en el que dicha etapa ii) se realiza a temperatura ambiente.
- 20 13. Procedimiento de preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 12, en el que la duración de dicha etapa ii) está comprendida entre 5 y 15 horas.

FIG.1

