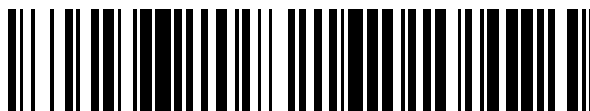


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 566 029**

51 Int. Cl.:

C07F 5/06

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2010** **E 10790580 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.12.2015** **EP 2491048**

54 Título: **Nuevo sólido híbrido orgánico-inorgánico MIL-53-Al-NH₂ provisto de una función azida y proceso para su fabricación**

30 Prioridad:

23.10.2009 FR 0905105

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

08.04.2016

73 Titular/es:

**IFP ÉNERGIES 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

ES 2 566 029 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 MIL-53-Al-NH₂ provisto de una función azida y proceso para su fabricación.

5 Campo técnico de la invención

Esta invención se refiere a un nuevo sólido híbrido cristalizado con una matriz orgánica-inorgánica, de estructura tridimensional, y a su proceso de preparación a partir del sólido híbrido cristalizado con una matriz orgánica-inorgánica MIL-53-Al-NH₂ que ya se ha descrito en la bibliografía. Dicho nuevo sólido, objeto de esta invención, lleva un grupo azida y se denomina MIL-53-Al-N₃ en la descripción siguiente. Dicho sólido MIL-53-Al-N₃ tiene una estructura cristalina idéntica a la del sólido MIL-53-Al-NH₂ del que se obtiene por un método de funcionalización posterior a la síntesis. Dicho sólido MIL-53-Al-N₃ se utiliza de forma ventajosa en aplicaciones como catalizador o adsorbente o bien como compuesto intermedio para la obtención de sólidos híbridos cristalizados funcionalizados con una matriz orgánica-inorgánica.

15 Estado de la técnica

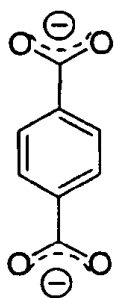
La modificación de materiales por funcionalización es una etapa a menudo necesaria para la preparación de sólidos que tienen las propiedades adecuadas para una aplicación dada. De hecho, puede ser deseable mejorar las propiedades físico-químicas de un material, mediante la modificación de su superficie, por ejemplo, de manera que las nuevas propiedades que se obtienen después de las modificaciones sean más adecuadas para aplicaciones de separación o de catálisis. Uno de los medios que se utilizan habitualmente para modificar la superficie de un material consiste en hacer reaccionar los grupos funcionales que están presentes inicialmente en su superficie por entidades que tienen los grupos deseados para la aplicación considerada. Los grupos que están presentes en la superficie de un material pueden ser grupos hidroxilo (-OH) o cualquier otro grupo (amina -NH₂ o -NH-, por ejemplo) que se desea modificar con el fin de orientar la reactividad química de la superficie del material. Los reactivos empleados tendrán las funciones necesarias para reaccionar con los grupos inicialmente presentes en la superficie del material, y el resultado de la reacción será un nuevo grupo químico que tiene la reactividad deseada. Un ejemplo de esa transformación consiste en hacer reaccionar los grupos hidroxilo de la superficie de una sílice mediante un silano que lleva un grupo amina (D. Brunel, Microporous and Mesoporous Materials, 1999, 27, 329-344). Por lo tanto, el grupo hidroxilo se transforma en un grupo amina que es más apto para catalizar reacciones básicas o para captar CO₂, por ejemplo. Esta metodología se puede aplicar a cualquier material que tenga grupos reactivos inicialmente. Estos materiales pueden ser óxidos, zeolitas, o incluso materiales híbridos orgánicos/inorgánicos, también denominados polímeros de coordinación.

Estos polímeros de coordinación, los primeros de los cuales se describieron en la década de 1960, son objeto de un creciente número de publicaciones. De hecho, la efervescencia en torno a estos materiales permite obtener una diversidad estructural avanzada en poco tiempo (Férey, G., l'actualité chimique, enero de 2007, n.º 304). Conceptualmente, los sólidos híbridos porosos con una matriz orgánica-inorgánica mixta son bastante similares a los sólidos porosos con un esqueleto inorgánico. Al igual que este último, se combinan entidades químicas, dando lugar a porosidad. La principal diferencia reside 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. De hecho, el tamaño de los poros, mediante el uso de ligandos orgánicos, se puede ajustar por medio de la longitud de la cadena carbonada de dichos ligandos orgánicos. La estructura, que, en el caso de materiales porosos inorgánicos, solamente puede aceptar algunos elementos (Si, Al, Ge, Ga, y, opcionalmente, Zn), puede recoger, en este caso, todos los cationes a excepción de los alcalinos. Para la preparación de estos materiales híbridos no se requiere ningún agente estructurante específico; el disolvente proporciona este efecto por sí mismo.

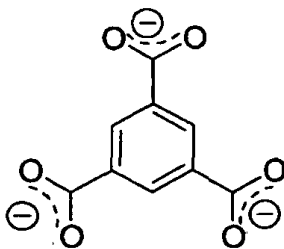
Por lo tanto parece claro que esta familia de materiales híbridos permite una multiplicidad de estructuras y en consecuencia comprende sólidos muy adaptados a las aplicaciones para las que están diseñados.

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

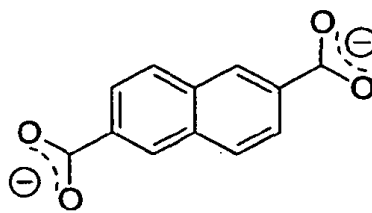
Ligando se define como la parte orgánica del material híbrido. Estos ligandos son más a menudo di- o tricarboxilatos o derivados de piridina. Algunos ligandos orgánicos encontrados habitualmente se muestran a continuación: bdc = benceno-1,4-dicarboxilato, btc = benceno-1,3,5-tricarboxilato, ndc = naftaleno-2,6-dicarboxilato, bpy = 4,4'-bipiridina, hfpbb = 4,4'-(hexafluoropropilideno)-bisbenzoato, cyclam = 1,4,8,11-tetraazaciclodecane.



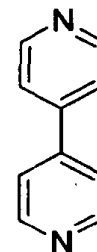
bdc



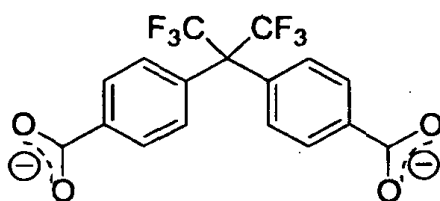
btc



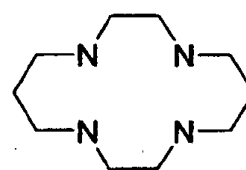
ndc



bpy



hfipbb



cyclam

Conector se define como la entidad inorgánica del material híbrido. Puede ser un catión solo, un dímero, trímero o tetrámero, o bien una cadena o un plano.

En el marco de esta invención, el ligando que se utiliza es el ácido 2-amino-tereftálico ($\text{NH}_2\text{-H}_2\text{-bdc}$). Por su parte, la entidad inorgánica que desempeña el papel de conector es el aluminio.

Los equipos de Yaghi y Férey por tanto han descrito un gran número de materiales híbridos nuevos (serie de MOF "Metal Organic Framework [Estructura orgánica metálica]", y serie de MIL "Materiaux de l'Institut Lavoisier [Materiales del Instituto Lavoisier]", respectivamente). Otros muchos equipos han seguido este camino, y hoy día, el número de nuevos materiales híbridos descritos se está expandiendo rápidamente. Muy a menudo, el objetivo de los estudios es desarrollar estructuras ordenadas, con volúmenes de poro muy grandes, buena estabilidad térmica, y funciones químicas ajustables.

Por ejemplo, Yaghi et al. describen una serie de estructuras a base de boro en la solicitud de patente de EE.UU. 2006/0154807 e indican su interés en el campo del almacenamiento de gases. La patente de Estados Unidos n.º 7.202.385 desvela un resumen particularmente completo de las estructuras que se han descrito en la bibliografía e ilustra perfectamente la multitud de materiales ya existentes hoy día.

La preparación de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos que tienen un grupo orgánico reactivo (MOF injertado) se puede implementar por dos rutas principales: funcionalización por auto-ensamblaje y funcionalización por post-modificación. La funcionalización por auto-ensamblaje se realiza mediante la interposición de un ligando orgánico que tiene el grupo reactivo deseado (injerto) y un compuesto inorgánico que tiene la función de conector. Este método de funcionalización a menudo es difícil de aplicar debido a problemas relacionados con la solubilización y la reactividad de los ligandos funcionalizados. En particular, los ligandos que llevan un grupo $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ o $-\text{NH}_2$ corren el riesgo de interacción con el compuesto inorgánico (conector) que entonces da lugar a sólidos no isoestructurales con el MOF no injertado de referencia. La funcionalización por post-modificación es un método alternativo interesante que no tiene las limitaciones de la funcionalización por auto-ensamblaje. La funcionalización por post-modificación consiste en modificar directamente el grupo orgánico de al menos un tipo de ligando presente en el MOF mediante una reacción química (injerto), más concretamente la sustitución del grupo orgánico inicial por un grupo orgánico cuya reactividad se prefiere para una aplicación posterior. Este método sugiere la presencia en el MOF inicial de un grupo orgánico que sea accesible y reactivo para el injerto. En la bibliografía, los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos que llevan un ligando con un grupo amino $-\text{NH}_2$ como el DMOF-1- NH_2 (Z. Q. Wang; K. K. Tanabe, S. M. Cohen, Inorganic Chemistry, 2009, 48, 296-306) han sido descritos como buenos sustratos para el injerto de numerosos grupos, en particular aldehídos, isocianatos, y anhídridos de ácido.

Descripción de la invención

Esta invención tiene por objeto un nuevo sólido híbrido cristalizado con una matriz orgánica-inorgánica que tiene una estructura tridimensional. Este nuevo sólido se denomina MIL-53- Al-N_3 . Contiene una red inorgánica de centros

metálicos a base de aluminio que están conectados entre sí por ligandos orgánicos que consisten en la entidad -O₂C-C₆H₃-N₃-CO₂-.

El sólido híbrido cristalizado MIL-53-Al-N₃ de acuerdo con la invención tiene un patrón de difracción de rayos X que incluye al menos las líneas registradas en la Tabla 1. Este patrón de difracción se obtiene mediante análisis radiocristalográfico por medio de un difractómetro utilizando el método convencional de polvos con la radiación K α 1 del cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Partiendo de la posición de los picos de difracción representada por el ángulo 2θ , se calculan las equidistancias reticulares d_{hkl} que son características de la muestra aplicando la ecuación de Bragg. El error de medición $\Delta(d_{hkl})$ sobre d_{hkl} se calcula utilizando la ecuación de Bragg en base al error absoluto $\Delta(2\theta)$ que está aparejado a la medición de 2θ . Habitualmente se permite un error absoluto de $\Delta(2\theta)$ igual a $\pm 0,02^\circ$. La intensidad relativa I/I_0 que está aparejada a cada valor de d_{hkl} se mide de acuerdo con la altura del pico de difracción correspondiente. El patrón de difracción de rayos X del sólido híbrido cristalizado MIL-53-Al-N₃ de acuerdo con la invención comprende al menos las líneas con los valores de d_{hkl} dados en la Tabla 1. En la columna de d_{hkl} , los valores medios para las distancias inter-reticulares se indican en Angströms ($\text{\AA}$). Cada uno de estos valores debe llevar aparejado el error de medición $\Delta(d_{hkl})$ comprendido entre $\pm 0,3 \text{ \AA}$ y $\pm 0,01 \text{ \AA}$.

TABLA 1: Valores medios de d_{hkl} e intensidades relativas medidas sobre un patrón de difracción de rayos X del sólido híbrido cristalizado MIL-53-Al-N₃

2 Thêta (°)	d_{hkl} (Å)	I/I_0	2 Thêta (°)	d_{hkl} (Å)	I/I_0
9,36	9,44	mf	29,63	3,01	f
11,94	7,40	FF	32,86	2,72	f
17,34	5,11	F	33,55	2,67	ff
17,83	4,97	mf	34,84	2,57	ff
19,92	4,45	f	36,04	2,49	ff
22,06	4,03	f	40,54	2,22	ff
23,98	3,71	mf	40,89	2,21	ff
25,31	3,52	f	44,29	2,04	ff
26,36	3,38	mf	51,02	1,79	ff

en la que FF = muy alta; F = alta; m = media; mf = media baja; f = baja; y ff = muy baja. La intensidad relativa I/I_0 se proporciona en relación con una escala de intensidad relativa en la que se le asigna un valor de 100 a la línea más intensa del patrón de difracción de rayos X: $ff < 15$; $15 \leq f < 30$; $30 \leq mf < 50$; $50 \leq m < 65$; $65 \leq f < 85$; y $ff \geq 85$.

El sólido híbrido cristalizado MIL-53-Al-N₃ de acuerdo con la invención tiene una estructura cristalina con una base o topología que se caracteriza por su patrón de difracción X proporcionado por la figura 1. La estructura cristalina del sólido híbrido cristalizado MIL-53-Al-N₃ de acuerdo con la invención es idéntica a la que presenta el sólido híbrido cristalizado MIL-53-Al-NH₂ que se ha descrito en la bibliografía (T. Ahnfeldt; D. Gunzemann; T. Loiseau; D. Hirsemann; J. Senker; G. Férey; N. Stock, Inorganic Chemistry, 2009, 48, 7, 3057-3064) y de la que se obtiene dicho sólido MIL-53-Al-N₃, de acuerdo con el proceso de preparación descrito más abajo en esta descripción.

El sólido híbrido cristalizado MIL-53-Al-N₃ de acuerdo con la invención tiene una estructura tridimensional en la que la red inorgánica formada por centros metálicos a base de cationes de Al³⁺ que desempeña el papel de conectores están unidos entre sí por ligandos tereftálicos desprotonados (-O₂C-C₆H₃-N₃-CO₂-) que llevan un grupo azida N₃ sobre el ciclo aromático. Una característica esencial del sólido híbrido cristalizado MIL-53-Al-N₃ de acuerdo con la invención reside en la presencia del grupo azida sobre el ciclo aromático de cada uno de los ligandos tereftálicos desprotonados, más específicamente denominados ligandos de 2-azido-tereftalato (denotados N₃-bdc). La estructura obtenida, idéntica a la del sólido MIL-53-Al-NH₂, es una estructura tridimensional, en la que las cadenas inorgánicas unidimensionales con el patrón -Al-O(H)- están unidas entre sí por los ligandos tereftálicos desprotonados -(O₂C-C₆H₃-N₃-CO₂)-. Cada átomo de aluminio está hexa-coordinado y está rodeado por dos átomos de oxígeno de grupos hidroxilo que se sitúan en posición apical y de cuatro átomos de oxígeno que se obtienen de cuatro ligandos tereftálicos desprotonados N₃-bdc que se localizan en posición ecuatorial. Además, cada ligando orgánico está unido a cuatro átomos de aluminio (dos pares de átomos de aluminio colindantes).

El sólido híbrido cristalizado MIL-53-Al-N₃ de acuerdo con la invención por tanto tiene una composición química que tiene por patrón de base Al(OH)(-O₂C-C₆H₃-N₃-CO₂-). Este patrón se repite n veces, con el valor de n que depende de la cristalinidad de dicho sólido.

El sólido híbrido cristalizado MIL-53-Al-N₃ de acuerdo con la invención también se ha caracterizado por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) y por RMN ¹H de tal manera que se verifica la presencia del grupo azida en cada uno de los ligandos tereftálicos desprotonados. Por lo tanto, el espectro que se obtiene por FT-IR tiene una banda característica del grupo azida a 2122 cm⁻¹. El análisis de RMN ¹H se realiza sobre una muestra de dicho sólido híbrido MIL-53-Al-N₃ de acuerdo con la invención, después de la digestión y disolución

total de dicha muestra en una mezcla deuterada de $\text{DCI/D}_2\text{O/DMSO-d}_6$ de acuerdo con un modo operativo descrito en la bibliografía (Z. Q. Wang, S. M. Cohen, *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129, 12368-12369). Junto con el análisis de FT-IR, el análisis de RMN ^1H confirma la presencia del grupo azida N_3 sobre el ciclo aromático del ligando tereftálico desprotonado: $\delta = 7,73\text{-}7,83$ ppm, m, 3H, ArH. Los 3 protones que conducen a la detección del multiplete corresponden a los 3 protones que lleva el ciclo aromático del ligando de 2-azido-tereftalato ($\text{N}_3\text{-bdc}$).

Esta invención también tiene como objeto un proceso para la preparación del sólido híbrido cristalizado MIL-53-Al- N_3 . Dicho sólido MIL-53-Al- N_3 se prepara a partir del sólido híbrido cristalizado MIL-53-Al- NH_2 que se ha descrito en la bibliografía (T. Ahnfeldt; D. Gunzelmann; T. Loiseau; D. Hirsemann; J. Senker; G. Ferey, N. Stock, *Inorganic Chemistry*, 2009, 48, 7, 3057-3064). Dicho sólido MIL-53-Al- NH_2 tiene una estructura tridimensional en la que las cadenas inorgánicas unidimensionales con el patrón $-\text{Al-O(H)}-$ están unidas entre sí por los ligandos de 2-aminotereftalato que llevan un grupo amina $-\text{NH}_2$ sobre el ciclo aromático ($-\text{O}_2\text{C-C}_6\text{H}_3\text{-NH}_2\text{-CO}_2^-$, ligando $\text{NH}_2\text{-BDC}$). Cada átomo de aluminio está hexa-coordinado y está rodeado por dos átomos de oxígeno de grupos hidroxilo que se sitúan en posición apical y de cuatro átomos de oxígeno que se obtienen de cuatro ligandos de 2-aminotereftalato que se localizan en posición ecuatorial. Además, un ligando orgánico está unido a cuatro átomos de aluminio (dos pares de átomos de aluminio colindantes). El sólido híbrido cristalizado MIL-53-Al- NH_2 presenta una composición química que tiene una composición química que tiene por patrón de base $\text{Al(OH)}(-\text{O}_2\text{C-C}_6\text{H}_3\text{-N}_3\text{-CO}_2^-)$. Este patrón se repite n veces, con el valor de n que depende de la cristalinidad de dicho sólido.

Un método para la preparación de dicho sólido MIL-53-Al- NH_2 ha sido descrito en la bibliografía (T. Ahnfeldt; D. Gunzelmann; T. Loiseau; D. Hirsemann; J. Senker; G. Ferey, N. Stock, *Inorganic Chemistry*, 2009, 48, 7, 3057-3064). El proceso para la preparación de la invención permite la sustitución del grupo amina $-\text{NH}_2$ que está presente en el sólido MIL-53-Al- NH_2 por el grupo azida N_3 . El proceso para la preparación de acuerdo con la invención comprende al menos las siguientes etapas:

i/ introducción, en un disolvente polar S, de al menos dicho sólido híbrido cristalizado MIL-53-Al- NH_2 , al menos un compuesto orgánico Q que contiene un grupo azida N_3 , y al menos un reactivo intermedio R que contiene un grupo nitrito NO_2 en una proporción tal que la mezcla de reacción tiene la siguiente composición molar, en base a un equivalente molar del grupo $-\text{NH}_2$ presente en el sólido MIL-53-Al- NH_2 :

1 MIL-53-Al- NH_2 : 45-135 R: 40-120 Q: 100-400 S

ii/ reacción de dicha mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 0 y 100 °C durante un periodo de entre 1 y 24 horas para obtener dicho sólido híbrido cristalizado MIL-53-Al- N_3 ,

iii/ filtración y lavado de dicho sólido híbrido cristalizado MIL-53-Al- N_3 ,

iv/ secado de dicho sólido híbrido cristalizado MIL-53-Al- N_3 .

De acuerdo con dicha etapa i) de dicho proceso para la preparación del sólido híbrido cristalizado MIL-53-Al- N_3 de acuerdo con la invención, dicho sólido híbrido cristalizado MIL-53-Al- NH_2 se seca con antelación antes de ser introducido en dicho disolvente polar. El secado de dicho sólido híbrido cristalizado MIL-53-Al- NH_2 se realiza de forma ventajosa a una temperatura comprendida entre 20 y 100 °C durante un periodo de entre 1 y 24 horas, de forma muy ventajosa durante un periodo de 12 horas aproximadamente. El secado se lleva a cabo al aire o al vacío, de manera preferida al vacío.

De acuerdo con dicha etapa i) del proceso de preparación de acuerdo con la invención, dicho compuesto orgánico Q que contiene un grupo azida N_3 se selecciona de forma ventajosa entre trimetilsilil azida (TMS-N_3 , $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$), triflil azida (TfN_3 , en la que $\text{Tf} = \text{CF}_3\text{SO}_2$), p-tosil azida (TsN_3 o 4-metilbenceno sulfonil azida de fórmula $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{SO}_2\text{N}_3$), y azida sódica (NaN_3). De una manera preferida, dicho compuesto orgánico Q que contiene un grupo N_3 es trimetilsilil azida (TMS-N_3).

De acuerdo con dicha etapa i) del proceso de preparación de acuerdo con la invención, dicho reactivo intermedio R que contiene un grupo nitrito NO_2 se selecciona de forma ventajosa entre reactivos alcalinos tales como nitrito de sodio (NaNO_2) y nitrito de calcio ($\text{Ca(NO}_2)_2$), reactivos metálicos, y reactivos de tipo alcoilo tales como terc-butil-nitrito (t-BuONO , $(\text{CH}_3)_3\text{CONO}$). De manera muy preferida, dicho reactivo intermedio R que contiene un grupo nitrito NO_2 es terc-butil-nitrito (t-BuONO). Dicho intermedio reactivo R que contiene un grupo nitrito NO_2 asegura la formación de una sal de diazonio que a continuación reacciona con el compuesto orgánico Q.

El disolvente polar S que se utiliza en dicha etapa i) del proceso de preparación de acuerdo con la invención preferentemente es volátil. Se selecciona de forma muy ventajosa entre tetrahidrofurano (THF), acetonitrilo y etanol.

De acuerdo con dicha etapa i) del proceso de preparación de acuerdo con la invención, la mezcla de reacción preferentemente tiene la composición molar siguiente, en base a un equivalente molar del grupo $-\text{NH}_2$ que está presente en el sólido MIL-53-Al- NH_2 :

1 MIL-53-Al- NH_2 : 70-110 R: 60-100 Q: 100-200 S

Dicha etapa de reacción de acuerdo con dicha etapa ii) del proceso para la preparación según la invención se realiza preferentemente a una temperatura comprendida entre 0 y 60 °C, e incluso más preferentemente a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agita utilizando un agitador magnético. El periodo de reacción está comprendido entre 1 y 24 horas, preferentemente entre 5 y 15 horas, y más a menudo es de 12 horas aproximadamente. El sólido obtenido al final de dicha etapa ii) es un sólido híbrido cristalizado MIL-53-Al-N₃ que tiene un patrón de difracción de rayos X que incluye al menos las líneas registradas en la Tabla 1.

De acuerdo con dicha etapa iii) del proceso de preparación de acuerdo con la invención, dicho sólido híbrido cristalizado MIL-53-Al-N₃ que se obtiene al final de dicha etapa ii) se filtra y a continuación se lava con disolventes adecuados. El lavado de dicho sólido MIL-53-Al-N₃ se realiza preferentemente mediante una primera secuencia de lavado por medio de disolventes polares, por ejemplo etanol, seguido de una segunda secuencia de lavado por medio de disolventes volátiles, por ejemplo diclorometano. La etapa de lavado de dicho sólido híbrido cristalizado MIL-53-Al-N₃ se inicia, por ejemplo, mediante la aplicación de 3 secuencias de lavado con etanol seguido de 3 secuencias de lavado con diclorometano CH₂Cl₂.

De acuerdo con dicha etapa iv) del proceso de preparación de acuerdo con la invención, dicho sólido híbrido cristalizado MIL-53-Al-N₃ se seca. El secado se realiza al aire o al vacío entre 20 °C y 100 °C. De una manera preferida, el secado se realiza a temperatura ambiente al vacío durante un periodo que varía entre 1 y 24 horas, con mayor frecuencia de 12 horas aproximadamente.

El sólido obtenido al final de la etapa iv) se identifica como el sólido híbrido cristalizado MIL-53-Al-N₃ de acuerdo con la invención. Los análisis realizados sobre el sólido obtenido al final del proceso de preparación de acuerdo con la invención demuestran la eficacia del tratamiento por post-modificación. En particular, el análisis realizado sobre el sólido híbrido cristalizado MIL-53-Al-N₃ por DRX demuestra que el tratamiento de funcionalización por post-modificación que permite sustituir el grupo amino -NH₂ por el grupo azida -N₃ no afecta a la estructura y la cristalinidad del sólido. El análisis de FT-IR revela la presencia del grupo azida -N₃ en cada uno de los ligandos de tereftalato en el sólido MIL-53-Al-N₃. Junto con el análisis de FT-IR, el análisis de RMN ¹H confirma la presencia del grupo azida -N₃ en cada uno de los ligandos de tereftalato en el sólido MIL-53-Al-N₃ y permite estimar la tasa de modificación de los grupos amino en los grupos azida N₃. De acuerdo con el proceso de preparación según la invención, esta tasa de modificación es muy alta, es decir, al menos igual al 95 %, y preferentemente al menos igual al 98 %. La tasa de modificación se calcula cuantificando la disminución de la superficie relativa de las señales de los protones aromáticos de la forma MIL-53-Al-NH₂ con relación a las de la forma MIL-53-Al-N₃. El espectro de RMN ¹H del sólido MIL-53-Al-N₃ de acuerdo con la invención presenta nuevas señales que están unidas a la aparición de un multiplete integral para 3 protones, que corresponden a los 3 protones que lleva el ciclo aromático del ligando de 2-azido-tereftalato (N₃-bdc).

Ejemplos

Los sólidos híbridos cristalizados MIL-53-Al-NH₂ y MIL-53-Al-N₃ obtenidos al final de la aplicación de los protocolos de preparación ilustrados mediante los siguientes Ejemplos 1 y 2 se han analizado por difracción de rayos X, por espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR), y por resonancia magnética nuclear de hidrógeno (RMN ¹H).

Los patrones de difracción de rayos X se obtienen por análisis radiocristalográfico utilizando el método en polvo convencional por medio de un difractómetro Bruker D5005 (CuKα₁₊₂ = 0,15418 nm) equipado con un monocromador de grafito curvado en su parte posterior y un detector de centelleo. Los análisis de los sólidos se han registrado con el modo Debye-Scherrer de 3 a 80° (2θ) con un paso de 0,02° durante 8 segundos.

Los análisis por infrarrojos se realizaron utilizando pastillas de KBr en un espectrómetro de FT-IR Vector 22 de Bruker con un rango de funcionamiento útil de: 4000-400 cm⁻¹.

Los espectros de resonancia magnética nuclear en solución se obtuvieron usando un espectrómetro de RMN Bruker Avance 250 (5,87 T, 250 MHz para ¹H).

Ejemplo 1: Preparación del sólido híbrido cristalizado MIL-53-Al-NH₂

Se ponen 120 mg (0,66 mmol) de ácido 2-amino-1,4-benceno dicarboxílico (Alfa Aesar, 99 %) en suspensión en 28 ml (1,55 mmol) de agua destilada en un recipiente de PTFE con un volumen interior de 40 ml, y 1,10 ml (0,44 mmol) de una solución de cloruro de aluminio hidratado (AlCl₃·6H₂O, Aldrich, 98 %) a una concentración de 0,4 mol/l y se le añaden 0,56 ml (0,22 mmol) de una solución de NaOH a una concentración de 0,4 mol/l. La mezcla se agitó durante 5 minutos utilizando un agitador magnético. El recipiente de PTFE a continuación se transfiere a un autoclave y se calienta sin agitar a 110 °C durante 24 h. Después de enfriar, el sólido cristalizado obtenido se lava con agua y a continuación con una solución caliente de DMF (Aldrich, 99,8 %), y con diclorometano (Acros Organics, 99,99 %). Después de secar en un horno (aire) a 80 °C durante la noche, se obtiene un polvo que consiste en cristales de MIL-53-Al-NH₂.

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

El análisis de difracción de rayos X revela que dicho sólido obtenido en el Ejemplo 1 se identifica como que consiste en sólido MIL-53-Al-NH₂: el difractograma que se realiza sobre dicho sólido es idéntico al correspondiente al sólido MIL-53-Al-NH₂ que se presenta en Inorganic Chemistry, 2009, 48, 7, 3057-3064.

El análisis de FT-IR revela la presencia del grupo 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 amina.

El análisis de RMN ¹H se realiza sobre una muestra del sólido MIL-53-Al-NH₂ después de la digestión y disolución total de la muestra en una mezcla deuterada de DCI/D₂O/DMSO-d₆ de acuerdo con el modo operativo que se ha descrito en la bibliografía (Z. Q. Wang, S. M. Cohen, Journal of the American Society, 2007, 129, 12368-12369): 10 mg de sólido híbrido MIL-53-Al-NH₂ se digieren 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).

Junto con el análisis de FT-IR, el análisis de RMN ¹H también revela la presencia del grupo amino -NH₂ en el sólido MIL-53-Al-NH₂. RMN ¹H, 250 MHz, ta, δ (ppm/(DCI/D₂O/DMSO-d₆)): 6,90 (d, 1H, J = 8 Hz); 7,03 (s, 1H); 7,56 (d, 1H, J = 8 Hz).

Ejemplo 2: Preparación del sólido MIL-53-Al-N₃ por post-modificación del sólido híbrido MIL-53-Al-NH₂

80 mg (0,36 mmol equivalente de -NH₂) de sólido MIL-53-Al-NH₂, obtenido al final del proceso que se ilustra en el Ejemplo 1, se secan durante 12 horas al vacío a 85 °C y a continuación se ponen en una máquina de píldoras (capacidad de 8 ml) con 3 ml (51,3 mmol, 142,5 eq) de etanol (Fluka, 99,8 %), 3,8 ml (32 mmol, 89 eq) de t-BuONO (Aldrich, 90 %), y 3,6 ml (28 mmol, 78 eq) de TMS-N 3 (Aldrich, 95 %). Después de 12 horas de reacción a temperatura ambiente, el sólido se filtra y se lava tres veces con 8 ml de etanol (Fluka, 99,8 %), y a continuación tres veces con 8 ml de CH₂Cl₂ (Acros Organics, 99,99 %) antes de secar al vacío a temperatura ambiente durante 12 horas.

El sólido obtenido se ha analizado mediante difracción de rayos X y se identificó que está constituido por sólido híbrido cristalizado MIL-53-Al-N₃: el difractograma realizado sobre el sólido MIL-53-Al-N₃ es el que se proporciona en la Figura 1. El análisis realizado sobre el sólido híbrido cristalizado MIL-53-Al-N₃ por DRX demuestra que el tratamiento post-modificación que permite sustituir el grupo amino -NH₂ por el grupo azida -N₃ no afecta a la estructura y la cristalinidad del sólido. El análisis de FT-IR revela la presencia del grupo azida -N₃ en cada uno de los ligandos de tereftalato en el sólido MIL-53-Al-N₃. El espectro obtenido por FT-IR tiene una banda característica del grupo azida a 2122 cm⁻¹. Las bandas a 3498 y 3386 cm⁻¹ que corresponden al grupo -NH₂ han desaparecido.

El análisis de RMN ¹H se realiza sobre una muestra del sólido híbrido MIL-53-Al-N₃, después de la digestión y disolución totales de la muestra en un mezcla deuterada de DCI/D₂O/DMSO-d₆ de acuerdo con un modo operativo que se ha descrito en la bibliografía (Z. Q. Wang, S. M. Cohen, Journal of the American Chemical Society, 2007, 129, 12368-12369): 10 mg de sólido híbrido MIL-53-Al-N₃ se digieren y se disuelven en 1,5 ml de DMSO deuterado y 0,2 ml de una solución de DCI diluido (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 del grupo azida N₃ sobre el ciclo aromático del ligando tereftálico desprotonado. RMN ¹H, 250 MHz, ta, δ (ppm/(DCI/D₂O/DMSO-d₆)): δ = 7,73-7,83 ppm, m, 3H, ArH. Los 3 protones que conducen a la detección del multiplete corresponden a los 3 protones que lleva el ciclo aromático del ligando de 2-azido-tereftalato (N₃-bdc).

La comparación de los espectros de IR y RMN ¹H obtenidos para el sólido MIL-53-Al-NH₂ y para el sólido MIL-53-Al-N₃ demuestra la eficacia de dicho tratamiento de post-modificación, la comparación de los espectros de RMN ¹H obtenidos para el sólido MIL-53-Al-NH₂ y para el sólido MIL-53-Al-N₃ que permiten estimar en un 98 % la tasa de modificación de los grupos amino en grupos azida N₃, cuantificando la disminución de la superficie relativa de las señales del sólido MIL-53-Al-NH₂ con respecto a los del sólido MIL-53-Al-N₃.

REIVINDICACIONES

1. Sólido híbrido cristalizado MIL-53-Al-N₃ con una matriz orgánica-inorgánica, de estructura tridimensional, que contiene una red inorgánica de centros metálicos a base de aluminio que están conectados entre sí por ligandos orgánicos constituidos por la entidad -O₂C-C₆H₃-N₃-CO₂- (ligando N₃-bdc), presentando dicho sólido un patrón de difracción de rayos X que incluye al menos las líneas registradas en la tabla siguiente:

2 Thêta (°)	d _{hkl} (Å)	I/I ₀	2 Thêta (°)	d _{hkl} (Å)	I/I ₀
9,36	9,44	mf	29,63	3,01	f
11,94	7,40	FF	32,86	2,72	f
17,34	5,11	F	33,55	2,67	ff
17,83	4,97	mf	34,84	2,57	ff
19,92	4,45	f	36,04	2,49	ff
22,06	4,03	f	40,54	2,22	ff
23,98	3,71	mf	40,89	2,21	ff
25,31	3,52	f	44,29	2,04	ff
26,36	3,38	mf	51,02	1,79	ff

en la que FF = muy alta; F = alta; m = media; mf = media baja; f = baja; y ff = muy baja. La intensidad relativa I/I₀ se proporciona en relación con una escala de intensidad relativa en la que se le asigna un valor de 100 a la línea más intensa del patrón de difracción de rayos X: ff < 15; 15 ≤ f < 30; 30 ≤ mf < 50; 50 ≤ m < 65; 65 ≤ f < 85; y ff ≥ 85.

2. Sólido híbrido cristalizado MIL-53-Al-N₃ de acuerdo con la reivindicación 1, tal que presenta una estructura cristalina idéntica a la del sólido híbrido cristalizado MIL-53-Al-NH₂.

3. Sólido híbrido cristalizado MIL-53-Al-N₃ de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, tal que cada ligando orgánico está conectado a cuatro átomos de aluminio.

4. Sólido híbrido cristalizado MIL-53-Al-N₃ de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, tal que cada átomo de aluminio está rodeado por dos átomos de oxígeno de grupos hidroxilo que se sitúan en posición apical y de cuatro átomos de oxígeno que se obtienen de cuatro ligandos tereftálicos desprotonados N₃-bdc que se localizan en posición ecuatorial.

5. Sólido híbrido cristalizado MIL-53-Al-N₃ de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, tal que presenta una composición química que tiene por patrón de base Al(OH)(-O₂C-C₆H₃-N₃-CO₂-).

6. Proceso de preparación de un sólido híbrido cristalizado MIL-53-Al-N₃ a partir de un sólido híbrido cristalizado MIL-53-Al-NH₂ que comprende al menos las siguientes etapas:

i/ introducción, en un disolvente polar S, de al menos dicho sólido híbrido cristalizado MIL-53-Al-NH₂, al menos un compuesto orgánico Q que contiene un grupo azida N₃, y al menos un reactivo intermedio R que contiene un grupo nitrito NO₂ en una proporción tal que la mezcla de reacción tiene la siguiente composición molar, en base a un equivalente molar del grupo -NH₂ presente en el sólido MIL-53-Al-NH₂:

1 MIL-53-Al-NH₂; 45-135 R; 40-120 Q; 100-400 S

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 MIL-53-Al-N₃,

iii/ filtración y lavado de dicho sólido híbrido cristalizado MIL-53-Al-N₃,

iv/ secado de dicho sólido híbrido cristalizado MIL-53-Al-N₃.

7. Proceso de preparación de acuerdo con la reivindicación 6, tal que dicho sólido híbrido cristalizado MIL-53-Al-NH₂ se seca con antelación antes de ser introducido en dicho disolvente polar.

8. Proceso de preparación de acuerdo con la reivindicación 6 o la reivindicación 7 tal que dicho compuesto orgánico Q que contiene un grupo azida N₃ se selecciona entre trimetilsilil azida (TMS-N₃), trifilil azida (TFN₃), p-tosil azida (TsN₃), y azida sódica (NaN₃).

9. Proceso de preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 8, tal que dicho intermedio reactivo R que contiene un grupo nitrito NO₂ es terc-butil-nitrito (t-BuONO).

10. Proceso de preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 9, tal que dicho disolvente polar S se selecciona entre tetrahidrofurano (THF), acetonitrilo y etanol.

5 11. Proceso de preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 10, tal que dicha mezcla de reacción presenta la siguiente composición molar, en base a un equivalente molar del grupo -NH₂ presente en el sólido MIL-53-Al-NH₂:

1 MIL-53-Al-NH₂: 70-110 R: 60-100 Q: 100-200 S

10 12. Proceso de preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 11, tal que dicha etapa ii) se lleva a cabo a temperatura ambiente.

15 13. Proceso de preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 12, tal que la duración de dicha etapa ii) está comprendida entre 5 y 15 horas.

FIG.1

