

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle

Bureau international



(43) Date de la publication internationale
28 avril 2011 (28.04.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/048281 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07F 3/00 (2006.01) C07F 5/06 (2006.01)
C07F 5/00 (2006.01) C07F 19/00 (2006.01)

(FR). LECOCQ, Vincent [FR/FR]; 0004 rue des Chapeliers, F-69530 Brignais (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2010/000668

(74) Mandataire : ELMALEH, Alfred; IFP Energies Nouvelles, 1 & 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).

(22) Date de dépôt international :
6 octobre 2010 (06.10.2010)

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
09/05.107 23 octobre 2009 (23.10.2009) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : IFP ENERGIES NOUVELLES [FR/FR]; 1 & 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR). CNRS [FR/FR]; 3 rue Michel Ange, F-75794 Paris Cedex (FR). UNIVERSITE CLAUDE BERNARD-LYON 1 [FR/FR]; 43 boulevard du 11 novembre 1918, F-69622 Villeurbanne Cedex (FR).

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : SAVONNET, Marie [FR/FR]; 0009 rue de l'Arbre Sec, F-69001 Lyon (FR). FARRUSSENG, David [FR/FR]; 136H, rue Guillaume de Varey, Lotissement Clos Des Collonges, F-69380 Belmont D'azegues (FR). PINEL, Catherine [FR/FR]; 77 rue Pasteur, F-69007 Lyon (FR). BAZER-BACHI, Delphine [FR/FR]; 0006 all Raoul Follereau, F-69230 St-genis-laval (FR). BATS, Nicolas [FR/FR]; 0006 IMP Giuseppe Verdi, F-69320 Feyzin

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : METHOD FOR PREPARING ORGANIC/INORGANIC HYBRID FUNCTIONALIZED SOLIDS HAVING A TRIAZOLE RING

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION DE SOLIDES FONCTIONNALISES HYBRIDES A MATRICE ORGANIQUE-INORGANIQUE PORTANT UN CYCLE TRIAZOLE

(57) Abstract : The invention relates to a method for preparing, from a hybrid solid having an organic/inorganic matrix, MOF-HH₂, a hybrid crystallized functionalized solid having an organic/inorganic matrix and at least one reactive group containing a triazole ring, said method including: i) introducing, into a polar solvent S1, said hybrid crystallized solid IvIOF-NH₂, at least one organic compound Q containing an azide N₃ function and at least one intermediate reactant R containing a nitrite NO₂ function; ii) reacting said reaction mixture; iii) introducing, into the reaction medium, at least one reactant A having an alkyne function or an activated cyanide function, at least one Cu catalyst C and at least one polar solvent S2; iv) reacting said reaction mixture; v) filtration and then washing; and vi) drying said hybrid crystallized functionalized solid.

(57) Abrégé : On décrit un procédé de préparation d'un solide fonctionnalisé hybride à matrice organique-inorganique, cristallisé, portant au moins un groupement réactif à base d'un cycle triazole, à partir d'un solide hybride à matrice organique-inorganique, MOF-NH₂, comprenant : i/ l'introduction, dans un solvant polaire S1, dudit solide hybride cristallisé IvIOF-NH₂, d'au moins un composé organique Q contenant une fonction azoture N₃ et d'au moins un réactif intermédiaire R contenant une fonction nitrite NO₂, ii/ la réaction dudit mélange réactionnel, iii/ l'introduction dans le milieu réactionnel d'au moins un réactif A porteur d'une fonction alcyne ou d'une fonction cyanure activée, d'au moins un catalyseur C à base de Cu et d'au moins un solvant polaire S2, iv/ la réaction dudit mélange réactionnel, v/ la filtration puis le lavage et vi/ le séchage dudit solide fonctionnalisé hybride cristallisé.

WO 2011/048281 A1

PROCEDE DE PREPARATION DE SOLIDES FONCTIONNALISES HYBRIDES A MATRICE ORGANIQUE-INORGANIQUE PORTANT UN CYCLE TRIAZOLE

5 **Domaine de l'invention**

L'invention concerne le domaine de la fonctionnalisation de matériaux hybrides cristallisés à matrice organique-inorganique en vue de l'obtention de matériaux fonctionnalisés présentant au moins une fonction réactive, laquelle pourra par exemple réagir de manière sélective au contact de certains composés et ainsi être mise à profit dans certaines applications. Plus
10 précisément, la présente invention concerne un nouveau procédé de préparation de matériaux fonctionnalisés hybrides à matrice organique-inorganique. Ces matériaux fonctionnalisés sont obtenus à partir de matériaux hybrides cristallisés à matrice organique-inorganique (non fonctionnalisés) et présentant une fonction $-NH_2$. Les matériaux non fonctionnalisés de départ sont appelés dans la suite de la description MOF- NH_2 . Les
15 matériaux fonctionnalisés préparés selon le procédé de l'invention présentent une structure cristalline identique à celle des matériaux MOF- NH_2 dont ils sont issus par une méthode de fonctionnalisation post-synthèse.

État de l'art

20 La modification de matériaux par fonctionnalisation est une étape souvent nécessaire pour l'élaboration de solides possédant les propriétés adéquates pour une application donnée. En effet, il peut être souhaitable d'améliorer les propriétés physico-chimiques d'un matériau, en modifiant sa surface par exemple, afin que les nouvelles propriétés obtenues après modifications soient plus appropriées pour des applications en séparation ou en catalyse.
25 L'un des moyens couramment employé pour modifier la surface d'un matériau consiste à faire réagir les groupements fonctionnels initialement présents à sa surface par des entités possédant les fonctions souhaitées pour l'application envisagée. Les fonctions présentes à la surface d'un matériau peuvent être des groupements hydroxyles ($-OH$) ou tout autre groupement (amino $-NH_2$ ou $-NH-$ par exemple) que l'on souhaite modifier afin d'orienter la
30 réactivité chimique de la surface du matériau. Les réactifs employés posséderont les fonctionnalités nécessaires pour réagir avec les groupes présents initialement à la surface du matériau, et le résultat de la réaction sera un nouveau groupement chimique possédant la réactivité désirée. Un exemple d'une telle transformation consiste à faire réagir les groupements hydroxyles de la surface d'une silice par un silane portant une fonction amine
35 (D. Brunel, *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, 27, 329-344). Ainsi, la fonction hydroxyle est transformée en fonction amine plus apte à catalyser des réactions basiques ou

à capter du CO₂ par exemple. Cette méthodologie est applicable à tout matériau possédant initialement des fonctions réactives. Ces matériaux peuvent être des oxydes, des zéolithes ou encore des matériaux hybrides organiques/inorganiques, encore appelés polymères de coordination.

5

Ces polymères de coordination, dont les premiers ont été décrits dans les années 1960, font l'objet d'un nombre croissant de publications. En effet, l'effervescence autour de ces matériaux a permis d'atteindre une diversité structurale avancée en peu de temps (Férey G., l'actualité chimique, janvier 2007, n°304). Conceptuellement, les solides hybrides poreux à matrice mixte organique-inorganique sont assez semblables aux solides poreux à squelette inorganique. Comme ces derniers, ils associent des entités chimiques en donnant naissance à une porosité. La principale différence réside dans la nature de ces entités. Cette différence est particulièrement avantageuse et est à l'origine de toute la versatilité de cette catégorie de solides hybrides. En effet, la taille des pores devient, par l'utilisation de ligands organiques, ajustable par le biais de la longueur de la chaîne carbonée desdits ligands organiques. La charpente qui, dans le cas des matériaux poreux inorganiques, ne peut accepter que quelques éléments (Si, Al, Ge, Ga, éventuellement Zn) peut, dans ce cas, accueillir tous les cations à l'exception des alcalins. Pour la préparation de ces matériaux hybrides, aucun agent structurant spécifique n'est requis, le solvant joue cet effet à lui seul.

10

15

20

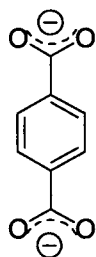
Il apparaît donc clairement que cette famille de matériaux hybrides permet une multiplicité de structures et par conséquent comprend des solides finement adaptés aux applications qui leur sont destinées.

25

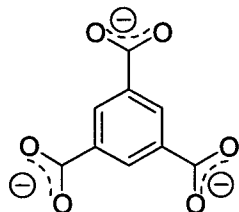
Les polymères de coordination comprennent au moins deux éléments appelés connecteurs et ligands dont l'orientation et le nombre des sites de liaisons sont déterminants dans la structure du matériau hybride. De la diversité de ces ligands et connecteurs naît, comme on l'a déjà précisé, une immense variété de matériaux hybrides.

30

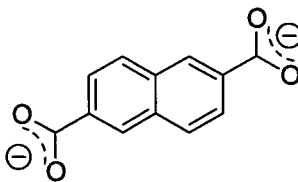
Par ligand, on désigne la partie organique du matériau hybride. Ces ligands sont, le plus souvent, des di- ou tri-carboxylates ou des dérivés de la pyridine. Quelques ligands organiques fréquemment rencontrés sont représentés ci-après : bdc = benzène-1,4-dicarboxylate, btc = benzène-1,3,5-tricarboxylate, ndc = naphthalène-2,6-dicarboxylate, bpy = 4,4'-bipyridine, hfipbb = 4,4'-(hexafluorisopropylidene)-bisbenzoate, cyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane.



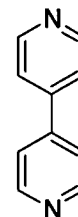
bdc



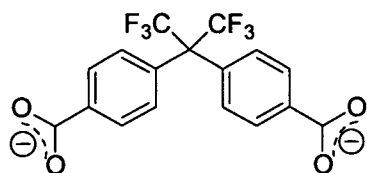
btc



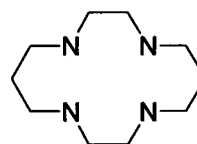
ndc



bpy



hfipbb



cyclam

Par connecteur, on désigne l'entité inorganique du matériau hybride. Il peut s'agir d'un cation seul, d'un dimère, trimère ou tétramère ou encore d'une chaîne ou d'un plan.

5

Les équipes de Yaghi et Férey ont ainsi décrit un nombre important de nouveaux matériaux hybrides (série des MOF – " Metal Organic Framework " - et série des MIL – " Matériaux de l'Institut Lavoisier " - respectivement). De nombreuses autres équipes ont suivi cette voie et aujourd'hui le nombre de nouveaux matériaux hybrides décrits est en pleine expansion. Le plus souvent, les études visent à mettre au point des structures ordonnées, présentant des volumes poreux extrêmement importants, une bonne stabilité thermique et des fonctionnalités chimiques ajustables.

10

Par exemple, Yaghi *et al.* décrivent une série de structures à base de bore dans la demande de brevet US 2006/0154807 et indiquent leur intérêt dans le domaine du stockage des gaz.

15

Le brevet US 7.202.385 divulgue un récapitulatif particulièrement complet des structures décrites dans la littérature et illustre parfaitement la multitude de matériaux existant déjà à ce jour.

La préparation de matériaux hybrides à matrice organique-inorganique présentant une fonction organique réactive (MOF greffé) peut être mise en oeuvre par deux voies principales : la fonctionnalisation par auto-assemblage et la fonctionnalisation par post-modification. La fonctionnalisation par auto-assemblage est réalisée par la mise en présence d'un ligand organique ayant la fonction réactive (greffon) désirée et d'un composé inorganique ayant le rôle de connecteur. Cette méthode de fonctionnalisation est souvent difficile à mettre en oeuvre en raison des problèmes liés à la solubilisation et à la réactivité des ligands fonctionnalisés. En particulier, les ligands portant une fonction -OH, -COOH ou -NH₂ risquent d'interagir avec le composé inorganique (connecteur) conduisant alors à des solides non-

20

25

isostructuraux au MOF de référence non greffé. La fonctionnalisation par post-modification est une méthode alternative intéressante qui ne présente pas les limites de la fonctionnalisation par auto-assemblage. La fonctionnalisation par post-modification consiste à modifier directement la fonction organique d'au moins un type de ligand présent dans le MOF par une réaction chimique (greffage), plus précisément à substituer la fonction organique initiale par une fonction organique dont la réactivité est préférée pour une application ultérieure. Cette méthode suppose la présence sur le MOF initial d'une fonction organique accessible et réactive pour le greffage. Dans la littérature, les matériaux hybrides organiques-inorganiques portant un ligand avec une fonction amino $-NH_2$ tel que le DMOF-1- NH_2 (Z. Q. Wang ; K. K. Tanabe, S. M. Cohen, *Inorganic Chemistry*, 2009, 48, 296-306) sont décrits comme de bons supports pour le greffage de nombreuses fonctions, notamment les aldéhydes, les isocyanates et les anhydrides d'acide.

La méthode par post-modification permet de mettre en oeuvre des méthodes généralisables où le degré de basicité et la balance hydrophobicité/hydrophilicité peuvent être ajustés par post-fonctionnalisation. L'objectif est donc d'établir une méthode de greffage facile et généralisable à de nombreux groupes, tels que les alcanes, les amines, les alcools, les thiols, les aldéhydes, etc dans des conditions douces sans libération de sous-produits susceptibles de rester bloqués dans les pores. Le concept de "click chemistry" (H. C. Kolb, M.G. Finn, K. B. Sharpless, *Angewandte Chemie*, 2001, 40, 2004-2021) introduit en 2001 par K. Barry Sharpless semble répondre à ces critères car il consiste à générer rapidement et efficacement, dans des conditions douces, des produits de synthèse par association de petites unités moléculaires. Cette méthode est décrite comme efficace pour la fonctionnalisation d'une silice mésoporeuse (A. Schlossbauer, D. Schaffert, J. Kecht, E. Wagner, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130 (38), 12558-12559) et de l'IRMOF-16 (Y. Goto; H. Sato; S. Shinkai, K. Sada, *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130, 14354-14355). Dans le cas du solide IRMOF-16, les auteurs préparent par auto-assemblage un solide N_3 -IRMOF-16 sur lequel ils font réagir divers alcynes. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle requiert de longues étapes pour synthétiser le ligand organique porteur d'une fonction azoture. D'autre part, il n'est pas évident, à partir d'un ligand modifié d'obtenir par auto assemblage, le MOF azoture correspondant (perte de cristallinité, obtention de phases non désirées...).

La présente invention se propose de fournir un nouveau procédé de préparation d'un solide fonctionnalisé dont la mise en oeuvre permet de remédier aux difficultés rencontrées dans l'art antérieur en proposant une méthode simple basée sur une méthode de fonctionnalisation par post-modification. En particulier, le nouveau procédé de l'invention évite non seulement la mise en oeuvre d'étapes intermédiaires avec récupération des

composés intermédiaires mais également la nécessité de procéder à la synthèse préalable d'un ligand fonctionnalisé.

Description de l'invention

5 La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un solide fonctionnalisé hybride à matrice organique-inorganique, cristallisé, portant au moins un groupement réactif à base d'un cycle triazole, à partir d'un solide hybride cristallisé à matrice organique-inorganique, MOF-NH₂, contenant un réseau inorganique de centres métalliques connectés entre eux au moins par des ligands organiques comprenant au moins un cycle aromatique,
10 au moins deux fonctions carboxylates CO₂⁻ et au moins une fonction amine -NH₂, ledit procédé comprenant au moins les étapes successives suivantes :

i/ l'introduction, dans un solvant polaire S1, dudit solide hybride cristallisé MOF-NH₂, d'au moins un composé organique Q contenant une fonction azoture N₃ et d'au moins un réactif intermédiaire R contenant une fonction nitrite NO₂ dans une proportion telle que le
15 mélange réactionnel présente la composition molaire suivante, basée sur un équivalent molaire de la fonction -NH₂ présente dans le solide MOF-NH₂ :



ii/ la réaction dudit mélange réactionnel à une température comprise entre 0 et 100 °C pendant une durée comprise entre 1 et 24 heures,

20 iii/ l'introduction, dans le milieu réactionnel, d'au moins un réactif A comportant au moins une fonction terminale alcyne ou cyanure activée COCN, d'au moins un catalyseur C à base de cuivre et d'au moins un solvant polaire S2 dans une proportion telle que le mélange réactionnel présente la composition suivante, basée sur un équivalent molaire de la fonction -NH₂ présente initialement dans le solide MOF-NH₂ :



iv/ la réaction dudit mélange réactionnel à une température comprise entre 0 et 100°C pendant une durée comprise entre 1 et 48 heures,

v/ la filtration puis le lavage dudit solide fonctionnalisé hybride cristallisé,

vi/ le séchage dudit solide fonctionnalisé hybride cristallisé.

30 Le solide hybride cristallisé à matrice organique-inorganique préparé selon le procédé de l'invention est un solide fonctionnalisé portant au moins un groupement réactif à base d'un cycle triazole, lequel est greffé sur lesdits ligands organiques en lieu et place de la fonction -NH₂ présente dans le solide MOF-NH₂ utilisé comme réactif de départ. Le cycle triazole est
35 un hétérocycle aromatique : le cycle est constitué de 5 atomes, dont 3 atomes d'azote adjacents et 2 atomes de carbone adjacents, et comporte deux double liaisons, l'une reliant 2 atomes d'azote et l'autre reliant les 2 atomes de carbone. De manière plus précise, le

groupement réactif à base dudit cycle triazole est tel que ledit cycle est lié au ligand organique, présent dans le solide fonctionnalisé et issu d'un ligand organique présent dans le solide DMOF-NH₂, par un atome d'azote et porte une fonction R sur l'un des atomes de carbone le constituant. Ledit groupement réactif à base dudit cycle triazole présente ainsi la

5 formule brute -N₃-CH-CR. Un atome d'azote du cycle triazole est lié au ligand organique présent dans le solide fonctionnalisé et issu d'un ligand organique présent dans le solide DMOF-NH₂. Ledit groupement réactif est représenté plus bas dans la présente description lorsqu'il se trouve lié à un ligand organique particulier, de type téréphtalate. La fonction R est choisie parmi les fonctions alcane, alcène, alcyne, amine, amide, alcool, thiol, acide

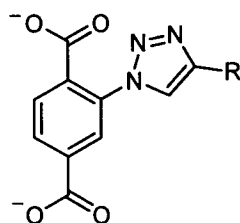
10 carboxylique, hydroxyle, aldéhyde, cétone, phényle, benzyle, azo (-N=N-R₁), diazo (-C=N⁺=N⁻), nitrile (-C≡N), imide (-C(=O)-N(-R₁)-C(=O)-R₂), imine (R₁,R₂-C=N-R₃), étheroxyde (R₁-O-R₂), ester, halogène, isocyanate (-N=C=S), silane, nitro (-NO₂), nitroso (-NO), hétérocycle aromatique. De manière préférée, ladite fonction R est choisie parmi les fonctions benzyle, phényle, hétérocycle aromatique et amine. Pour exemple, la fonction R

15 peut être la pyridine en tant qu'hétérocycle aromatique.

Le solide fonctionnalisé hybride à matrice organique-inorganique est un solide de structure tridimensionnelle contenant un réseau inorganique de centres métalliques connectés par des ligands organiques, lesquels sont identiques à ceux présents dans le solide MOF-NH₂ à

20 l'exception de la substitution de la fonction -NH₂ par le groupement réactif à base du cycle triazole -N₃-CH-CR. Lesdits centres métalliques sont par exemple à base d'atomes d'aluminium, d'indium, de fer ou de zinc. De manière préférée, lesdits ligands organiques présents dans le solide fonctionnalisé sont des ligands issus des ligands 2-aminotéréphtalate -O₂C-C₆H₃-NH₂-CO₂ (ligand NH₂-bdc) présents dans le solide MOF-NH₂ et présentent en

25 conséquence la formule semi-développée -O₂C-C₆H₃-(N₃-CH-CR)-CO₂ (notée N₃-CH-CR-bdc) et la formule développée telle que représentée ci-dessous :



30 Conformément à l'invention, le solide fonctionnalisé obtenu par le procédé de l'invention présente une structure cristalline identique à celle du solide MOF-NH₂ dont il est issu.

Le solide hybride cristallisé à matrice organique-inorganique, MOF-NH₂, utilisé pour la mise en oeuvre de ladite étape i) du procédé de préparation selon l'invention est un solide de structure tridimensionnelle contenant un réseau inorganique de centres métalliques, par exemple à base d'atomes d'aluminium, d'indium, de fer ou de zinc, connectés entre eux au moins par des ligands organiques comprenant au moins un cycle aromatique, au moins deux fonctions carboxylates CO₂⁻ et au moins une fonction amine -NH₂. Les centres métalliques jouent le rôle de connecteurs. De manière préférée, lesdits ligands organiques présents dans ledit solide MOF-NH₂ sont formés par l'entité 2-aminotéréphtalate -O₂C-C₆H₃-NH₂-CO₂ (ligand NH₂-bdc). Ledit solide MOF-NH₂ peut également comprendre d'autres types de ligands organiques, différents des ligands comprenant au moins un cycle aromatique, au moins deux fonctions carboxylates CO₂⁻ et au moins une fonction amine -NH₂. Dans le cadre de la présente invention, les autres types de ligands organiques sont des ligands non réactifs : ils n'entrent pas en compétition avec les ligands comprenant au moins un cycle aromatique, au moins deux fonctions carboxylates CO₂⁻ et au moins une fonction amine -NH₂, en particulier ils n'entrent pas en compétition avec les ligands NH₂-bdc, de sorte que la fonctionnalisation ne porte que sur la fonction -NH₂ présente dans les ligands comprenant au moins un cycle aromatique, au moins deux fonctions carboxylates CO₂⁻ et au moins ladite fonction amine -NH₂, de manière préférée présente dans les ligands NH₂-bdc, pour que le procédé de l'invention permette la substitution de la fonction amine par le groupement réactif -N₃-CH-CR. Par exemple, le solide MOF-NH₂ peut comprendre un premier type de ligands organiques formés par l'entité 2-aminotéréphtalate -O₂C-C₆H₃-NH₂-CO₂ (ligand NH₂-bdc) et un deuxième type de ligands organiques formé par l'entité 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO).

De manière préférée, ledit solide hybride cristallisé à matrice organique-inorganique, MOF-NH₂, utilisé pour la mise en oeuvre de ladite étape i) du procédé de préparation selon l'invention est choisi parmi les solides 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 et In(OH)(NH₂-bdc). Les solides Fe(OH)(NH₂-bdc) et Fe₃O(solv)₃Cl(NH₂-bdc)₃, où solv = H₂O, DMF, sont connus dans la littérature respectivement sous les noms Fe-MIL-53-NH₂ et Fe-MIL-101-NH₂ (S. Bauer; C. Serre; T. Devic; P. Horcajada; J. Marrot; G. Férey, N. Stock, *Inorganic Chemistry*, 2008, 47, 7568-7576). Leur méthode de préparation y est également décrite. Le solide Zn₃(NH₂-bdc)₃(H₂O)₂ est connu dans la littérature (X.-F. Wang; Y.-B. Zhang ; X.-N. Cheng, X.-M. Chen, *CrystEngComm*, 2008, 10, 753-758). Son procédé de préparation y est également décrit. Le solide Zn₂(NH₂-bdc)₂(dabco) est connu dans la littérature sous le nom DMOF-1-NH₂ (Z. Q. Wang; K. K. Tanabe, S. M. Cohen, *Inorganic Chemistry*, 2009, 48, 296-306). Son procédé de préparation y est également décrit. Le solide Al(OH)(NH₂-bdc) est connu dans la littérature sous le nom Al-MIL-53-NH₂ (T. Ahnfeldt; D.

Gunzelmann; T. Loiseau; D. Hirsemann; J. R. Senker; G. Ferey, N. Stock, 2009, *Inorganic Chemistry*, 48, 7,3057-3064). Son procédé de préparation y est également décrit. Le solide $\text{Al}_4(\text{OH})_2(\text{OCH}_3)_4(\text{NH}_2\text{-bdc})_3$ est connu dans la littérature sous le nom CAU-1 (T. Ahnfeldt, N. Guillou, D. Gunzelmann, I. Margiolaki, T. Loiseau, G. Ferey, J. Senker, N. Stock, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, vol 48, issue 28, 5163-5166). Son procédé de préparation y est également décrit. Le solide $\text{Zn}_4\text{O}(\text{NH}_2\text{-bdc})_3$ est connu dans la littérature sous le nom IRMOF-3-NH₂ (M. Eddaoudi; J. Kim; N. Rosi; D. Vodak; J. Wachter; M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *Science*, 2002, 295, 469-472). Son procédé de préparation y est également décrit. Le solide $\text{In}(\text{OH})(\text{NH}_2\text{-bdc})$, appelé IHM-2, présente une structure cristalline isostructurale à celle des matériaux MIL-68 connus et décrits dans la littérature (T. Loiseau et al., *Inorganic Chemistry*. 2008, 47, 11892-11901). Le diagramme de diffraction des rayons X du solide IHM-2 est donné sur la figure 1. Un procédé de préparation dudit solide $\text{In}(\text{OH})(\text{NH}_2\text{-bdc})$ est exemplifié dans la partie "exemples" de la présente demande de brevet.

Conformément à ladite étape i) dudit procédé de préparation du solide fonctionnalisé selon l'invention, ledit solide hybride cristallisé MOF-NH₂ est préalablement séché avant d'être introduit dans ledit solvant polaire S1. Le séchage dudit solide hybride cristallisé MOF-NH₂ est avantageusement réalisé à une température comprise entre 20 et 100 °C pendant une durée comprise entre 1 et 24 heures, très avantageusement pendant une durée d'environ 12 heures. Le séchage est effectué sous air ou sous vide, de manière préférée sous vide.

Conformément à ladite étape i) du procédé de préparation selon l'invention, ledit composé organique Q contenant une fonction azoture N₃ est avantageusement choisi parmi l'azoture de triméthylsilyle (TMS-N₃, (CH₃)₃SiN₃), l'azoture de triflyle (TfN₃, où Tf = CF₃SO₂), l'azoture de p-tosyle (TsN₃, ou 4-méthylbenzènesulfonylazide de formule C₆H₄(CH₃)SO₂N₃) et l'azoture de sodium (NaN₃). De manière préférée, ledit composé organique Q contenant une fonction N₃ est l'azoture de triméthylsilyle (TMS-N₃).

Conformément à ladite étape i) du procédé de préparation selon l'invention, ledit réactif intermédiaire R contenant une fonction nitrite NO₂ est avantageusement choisi parmi des réactifs alcalins comme le nitrite de sodium (NaNO₂) et le nitrite de calcium (Ca(NO₂)₂), des réactifs métalliques et des réactifs de type alcoyle tel que le tert-butyl-nitrite (tBuONO, (CH₃)₃CONO). De manière très préférée, ledit réactif intermédiaire R contenant une fonction nitrite NO₂ est le tert-butyl-nitrite (tBuONO). Ledit réactif intermédiaire R contenant une fonction nitrite NO₂ assure la formation d'un sel de diazonium qui réagit ensuite avec le composé organique Q.

Le solvant polaire S1 employé pour la mise en oeuvre de ladite étape i) du procédé de préparation selon l'invention, est préférentiellement volatil. Il est très avantageusement choisi parmi le tétrahydrofurane (THF), l'éthanol et l'acétonitrile.

- 5 Conformément à ladite étape i) du procédé de préparation selon l'invention, le mélange réactionnel présente préférentiellement la composition molaire suivante, basée sur un équivalent molaire de la fonction $-NH_2$ présente dans le solide MOF- NH_2 :

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

- 10 Conformément à ladite étape ii) du procédé de préparation selon l'invention, ladite étape de réaction est préférentiellement réalisée à une température comprise entre 0 et 60°C, et de façon encore plus préférée à température ambiante. Le mélange réactionnel est agité à l'aide d'un agitateur magnétique. La durée de réaction est comprise entre 1 et 24 heures, préférentiellement entre 5 et 15 heures, le plus souvent environ 12 heures.

- 15 Conformément à ladite étape iii) du procédé de préparation selon l'invention, le réactif A, aussi appelé greffon car il permet le greffage du groupement réactif sur le solide MOF- NH_2 par une méthode de fonctionnalisation post-modification "one pot", comporte à la fois au moins une fonction terminale alcyne ou cyanure activée COCN et une fonction R, où R est
- 20 définie comme décrit précédemment, à savoir R est choisie parmi les fonctions alcane, alcène, alcyne, amine, amide, alcool, thiol, acide carboxylique, hydroxyle, aldéhyde, cétone, phényle, benzyle, azo, diazo, nitrile, imide, imine, étheroxyde, ester, halogène, isocyanate, silane, nitro, nitroso, hétérocycle aromatique. De manière préférée, ladite fonction R est choisie parmi les fonctions benzyle, phényle, hétérocycle aromatique et amine. Pour la mise
- 25 en oeuvre de ladite étape iii), on peut par exemple utiliser comme réactif A de greffage un composé choisi parmi le 1-butyne (CH_3-CH_2-CCH), le propargylamine (NH_2-CH_2-CCH), le 2-propyn-1-ol ($(OH)-CH_2-CCH$), le 3-butyn-2-one ($CH_3-CO-CCH$), le N-méthylpropargylamine ($CH_3-NH-CH_2-CCH$), l'acide propiolique ($COOH-CCH$), le méthylpropargyléther ($CH_3-CH_2-O-CCH$), le chlorure de propargyle ($Cl-CH_2-CCH$), le 2-méthyl-3-butyn-2-amine ($(NH_2)(CH_3)_2-C-$
- 30 CCH), le 3-diméthylamino-1-propyne ($N(CH_3)_2-CH_2-CCH$), le méthylpropiolate ($CH_3O(O)-CCH$), le phénylacétylène, le 2-éthynylpyridine (C_6H_5CCH), le diéthylpropargylamine ($(CH_3CH_2)_2N(CH_2CCH)$), le cyanure de benzoyle (C_6H_5COCN) et le pyruvonitrile (CH_3-COCN). De manière préférée, ledit réactif A est choisi parmi le phénylacétylène, le 2-éthynylpyridine (C_6H_5CCH), le diéthylpropargylamine ($(CH_3CH_2)_2N-CH_2CCH$) et le cyanure
- 35 de benzoyle (C_6H_5COCN).

De manière très avantageuse, la fonction terminale présente dans ledit réactif A est une fonction alcyne.

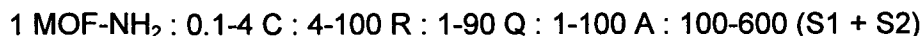
Selon un mode particulier de mise en oeuvre du procédé de l'invention, ladite étape iii) est réalisée en présence de plusieurs réactifs de greffage A présentant chacun une fonction R différente les unes des autres. Par exemple, on peut introduire dans le milieu réactionnel issu de ladite étape ii), un composé comportant une fonction phényle et une fonction terminale alcyne et un composé comportant une fonction amine et une fonction terminale alcyne. Ainsi, le procédé de préparation selon l'invention permet d'obtenir un solide fonctionnalisé présentant plusieurs fonctions R différentes portées par des groupements réactifs, chacun à base d'un cycle triazole, différents.

Conformément à ladite étape iii), le catalyseur C à base de cuivre est choisi parmi les composés du cuivre présentant un degré d'oxydation du cuivre égal à 1 (Cu(I)) ou présentant un degré d'oxydation du cuivre égal à 2 (Cu(II)) en présence d'un agent réducteur. De manière préférée, ledit catalyseur C est choisi parmi les composés du cuivre présentant un degré d'oxydation du cuivre égal à 1 et plus particulièrement ledit catalyseur C à base de Cu(I) est choisi parmi l'acétate de cuivre ($\text{Cu}(\text{O})\text{OCH}_3$), le bromure de cuivre (CuBr), le chlorure de cuivre (CuCl), le cyanure de cuivre (CuCN), le iodure de cuivre (CuI), l'oxyde de cuivre (Cu_2O), le sulfure de cuivre (Cu_2S) et le tétrakis(acétonitrile)hexafluorophosphate de cuivre. De manière préférée, ledit catalyseur C est le tétrakis(acétonitrile)hexafluorophosphate de cuivre ($\text{Cu}^+(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$).

Dans le cas où ladite étape iii) est réalisée en présence d'un catalyseur C à base de Cu(II), on choisit un catalyseur avantageusement choisi parmi l'acétate de cuivre ($\text{Cu}((\text{O})\text{OCH}_3)_2$), l'acétylolate de cuivre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{OCHOCH}_3)_2$), le bromure de cuivre (CuBr_2), le chlorure de cuivre (CuCl_2), le fluorure de cuivre (CuF_2) et le sulfate de cuivre (CuSO_4). De manière préférée, ledit catalyseur C à base de Cu(II) est le sulfate de cuivre (CuSO_4). Réalisée en présence d'un catalyseur C à base de Cu(II), ladite étape iii) est mise en oeuvre en présence d'un agent réducteur. L'agent réducteur utilisé est préférentiellement l'ascorbate de sodium.

Le solvant polaire S2 employé pour la mise en oeuvre de ladite étape iii) du procédé de préparation selon l'invention, est préférentiellement volatil. Il est très avantageusement choisi parmi le tétrahydrofurane (THF) et l'acétonitrile. Les solvants polaires S1 et S2 sont choisis de même composition chimique ou de composition chimique différente. De manière avantageuse, S1 et S2 présentent la même composition chimique. Toutefois, un autre cas avantageux consiste à réaliser ladite étape i) en présence d'éthanol (S1) et ladite étape iii) en présence de THF (S2).

Conformément à ladite étape iii) du procédé de préparation selon l'invention, le mélange réactionnel présente préférentiellement la composition molaire suivante, basée sur un équivalent molaire de la fonction $-NH_2$ présente dans le solide MOF- NH_2 de départ :



5

Conformément au procédé de préparation selon l'invention, ladite étape ii) conduit à la formation *in-situ* d'un solide sous forme azoture dans lequel la fonction $-NH_2$ porté par chacun desdits ligands organiques présents dans le solide MOF- NH_2 est substituée par la fonction azoture N_3 . Ledit solide sous forme azoture est un intermédiaire de synthèse qui n'est pas isolé. Le(s) réactif(s) A, ledit catalyseur C à base de cuivre et ledit solvant S2 sont introduits directement dans le milieu réactionnel comprenant ledit solide intermédiaire ainsi qu'un excès du composé Q et du réactif R. Le procédé de préparation selon l'invention repose sur une méthode de fonctionnalisation post-modification "one pot".

10

Conformément à ladite étape iv) du procédé de préparation selon l'invention, ladite étape de réaction est préférentiellement réalisée à une température comprise entre 0 et 60°C, et de façon encore plus préférée à température ambiante. Le mélange réactionnel est agité à l'aide d'un agitateur magnétique. La durée de réaction est comprise entre 1 et 48 heures, préférentiellement entre 1 et 24 heures, le plus souvent environ 12 heures.

15

Conformément à ladite étape v) du procédé de préparation selon l'invention, ledit solide fonctionnalisé hybride cristallisé obtenu à l'issue de ladite étape iv) est filtré puis lavé avec des solvants adaptés. Le lavage dudit solide fonctionnalisé hybride cristallisé est préférentiellement mis en œuvre par une première séquence de lavages au moyen de solvants polaires, par exemple le THF, suivis d'une deuxième séquence de lavages au moyen de solvants volatils, par exemple le dichlorométhane. On procède, par exemple, à l'étape de lavage dudit solide fonctionnalisé hybride cristallisé en réalisant 3 séquences de lavage au THF suivies de 3 séquences de lavage au dichlorométhane CH_2Cl_2 .

20

Conformément à ladite étape vi) du procédé de préparation selon l'invention, ledit solide fonctionnalisé hybride cristallisé est séché. Le séchage est réalisé sous air ou sous vide entre 20°C et 100°C. De manière préférée, le séchage est réalisé à température ambiante sous vide pendant une durée variant entre 1 et 24 heures, le plus souvent environ 12 heures.

25

Le solide fonctionnalisé obtenu à l'issue de ladite étape vi) est analysé par diffraction des rayons X, par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et par résonance magnétique nucléaire de l'hydrogène (1H RMN). Ces analyses démontrent l'efficacité du traitement de fonctionnalisation par post-modification selon l'invention. En particulier, l'analyse réalisée sur le solide fonctionnalisé hybride cristallisé par DRX démontre que le

30

35

traitement de fonctionnalisation par post-modification permettant de substituer la fonction amino $-NH_2$ par le groupement réactif $-N_3-CH-CR$ n'affecte pas la structure et la cristallinité du solide. L'analyse par FT-IR révèle l'absence de la fonction amino $-NH_2$ sur les ligands organiques, réactifs à l'égard des réactions mises en oeuvre dans les étapes ii) et iv) du procédé de l'invention et présents dans le solide fonctionnalisé. Selon les cas, lorsque la réaction mise en oeuvre à ladite étape iv) n'est pas totale, l'analyse par FTIR réalisée sur le solide fonctionnalisé issu de ladite étape vi) peut révéler la présence de la fonction azoture formée lors de la mise en oeuvre de ladite étape ii) du procédé de l'invention, ladite fonction azoture pouvant ainsi être présente sur une partie des ligands organiques présents dans le solide fonctionnalisé, lequel présente également des ligands avec le groupement réactif $-N_3-CH-CR$. Couplée à l'analyse par FT IR, l'analyse 1H RMN confirme l'absence de la fonction amino $-NH_2$ sur chacun des ligands organiques, réactifs à l'égard des réactions mises en oeuvre dans les étapes ii) et iv) du procédé de l'invention et présents dans le solide fonctionnalisé, et permet d'estimer le taux de modification des fonctions amino $-NH_2$ en groupement réactif $-N_3-CH-CR$. Conformément au procédé de préparation selon l'invention, ce taux de modification des fonctions $-NH_2$ en groupement réactif $-N_3-CH-CR$ est très élevé, c'est-à-dire au moins égal à 95 %, de préférence au moins égal à 98% voire très souvent égal à 100%. Dans le cas où la réaction mise en oeuvre à ladite étape iv) n'est pas totale, le solide fonctionnalisé comporte à la fois des fonctions azoture N_3 n'ayant pas réagi et des groupements réactifs $-N_3-CH-CR$. Le taux de modification des fonctions azoture N_3 en groupements réactifs $-N_3-CH-CR$ est calculé en quantifiant la décroissance de l'aire relative des signaux des protons aromatiques du solide intermédiaire par rapport à ceux du solide fonctionnalisé. Le spectre 1H RMN du solide fonctionnalisé présente de nouveaux signaux, liés en particulier à l'apparition d'un singulet intégrant pour un proton, lequel correspond au proton porté par le cycle triazole ($N_3-CH-CR$).

Conformément au procédé selon l'invention, le taux de modification des fonctions azotures N_3 en groupements réactifs $-N_3-CH-CR$ est fonction de la mise en oeuvre (conditions opératoires et composition molaire) des étapes iii) et iv) : en particulier, pour un réactif A de greffage donné, le taux de modification des fonctions azotures N_3 en groupements réactifs $-N_3-CH-CR$ sera d'autant plus élevé que le nombre d'équivalents molaires du réactif A et du catalyseur C introduits dans l'étape iii) sera plus élevé et/ou que la durée de réaction de ladite étape iv) sera plus longue. Lorsque la réaction mise en oeuvre à ladite étape iv) est totale (taux de modification de N_3 en $-N_3-CH-CR$ = 100%), chacun des ligands organiques présents dans le solide MOF- NH_2 et comprenant au moins un cycle aromatique, au moins deux fonctions carboxylates et au moins une fonction amine sont substitués par autant de ligands organiques comprenant au moins un cycle aromatique, au moins deux fonctions

carboxylates et au moins un groupement réactif N_3 -CH-CR dans le solide fonctionnalisé obtenu par le procédé de l'invention. Lorsque la réaction mise en oeuvre à ladite étape iv) n'est pas totale (taux de modification de N_3 en N_3 -CH-CR < 100%), les ligands organiques présents dans le solide MOF-NH₂ et comprenant au moins un cycle aromatique, au moins deux fonctions carboxylates et au moins une fonction amine sont substitués en 2 types de ligands aux fonctions réactives différentes : des ligands organiques comprenant au moins un cycle aromatique, au moins deux fonctions carboxylates et au moins un groupement réactif N_3 -CH-CR et des ligands organiques comprenant au moins un cycle aromatique, au moins deux fonctions carboxylates et au moins une fonction $-N_3$. Aussi, un des avantages du procédé de la présente invention réside en la possibilité de contrôler le taux de modification des fonctions azotures N_3 en groupements réactifs $-N_3$ -CH-CR, ce qui peut être mis à profit en fonction des applications envisagées du solide fonctionnalisé. En effet, selon l'application envisagée du solide fonctionnalisé, l'Homme du métier cherchera à obtenir soit un solide fonctionnalisé dans lequel chacun des ligands porte le groupement réactif $-N_3$ -CH-CR (taux de modification de N_3 en N_3 -CH-CR = 100%) soit un solide fonctionnalisé dans lequel une partie des ligands organiques porte une fonction $-N_3$ et une autre partie des ligands organiques porte ledit groupement réactif $-N_3$ -CH-CR (taux de modification de N_3 en N_3 -CH-CR < 100%).

20 Exemples

Les solides hybrides cristallisés MOF-NH₂ et les solides fonctionnalisés, obtenus par la mise en oeuvre des synthèses illustrées dans les exemples qui suivent, ont été analysés par diffraction des rayons X, par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et par résonance magnétique nucléaire de l'hydrogène (¹H RMN). Les solides intermédiaires portant la fonction azoture N_3 , présents dans le milieu réactionnel à la suite de la mise en oeuvre de ladite étape ii) du procédé de préparation selon l'invention, sont également analysés par diffraction des rayons X, par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et par résonance magnétique nucléaire de l'hydrogène (¹H RMN).

30 Les diagrammes de diffraction des rayons X sont obtenus par analyse radiocristallographique en utilisant la méthode classique des poudres au moyen d'un diffractomètre Bruker D5005 ($CuK\alpha_{1+2}$ = 0.15418 nm) équipé d'un monochromateur arrière courbe graphite et d'un détecteur à scintillation. Les analyses des solides ont été enregistrées en mode Debye-Scherrer de 3 à 80° (2θ) avec un pas de 0,02° pendant 8
35 secondes.

Les analyses infra rouge sont réalisées à l'aide de pastilles KBr sur un appareil FTIR Vector 22 Bruker avec une gamme de fonctionnement utile de : 4000-400 cm⁻¹.

Les spectres de Résonance Magnétique Nucléaire en solution sont obtenus à l'aide d'un Spectromètre de RMN Bruker Avance 250 (5,87T, 250MHz pour ^1H).

Exemple 1 : Préparation de solides fonctionnalisés à partir du solide hybride cristallisé DMOF-1-NH₂.

Exemple 1.1 : préparation du solide hybride cristallisé DMOF-1-NH₂

0,781 g de nitrate de zinc $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3,00 mmol, Merck, 98,5%) et 0,554 g d'acide 2-amino-1,4-benzène dicarboxylique NH₂-BDC (3,03mmol, Alfa Aesar, 99%) sont dissous dans 75mL de diméthylformamide (DMF, Aldrich, 99,8%). 0,542 g de 1,4-diazabicyclo[2.2.2] octane DABCO (4,815 mmol, Aldrich, 98%), est ensuite ajouté à la solution. Cet ajout se traduit par l'apparition immédiate d'un précipité blanc. Le précipité obtenu est filtré sur fritté de faible porosité tandis que le filtrat est récupéré et dilué avec 75 mL de DMF. La solution constituée du filtrat est ensuite divisée en 5 aliquotes de 30 mL qui sont réparties dans 5 autoclaves inox (capacité 43 mL) et chauffées de 35 à 120°C avec une rampe de 2,5°C/min. La température est maintenue à 120°C pendant 12 heures. Ce mode opératoire permet l'obtention de cristaux jaunâtres en forme de bâtonnets de DMOF-1-NH₂. La liqueur mère est laissée à décanter et les cristaux sont lavés trois fois avec 6 mL de DMF puis trois fois avec 6 mL de CH_2Cl_2 (Acros Organics, 99,99%). Les cristaux sont ensuite laissés en suspension dans 10 mL de CH_2Cl_2 pendant 3 jours, avec un renouvellement du solvant toutes les 24 heures. Finalement, les cristaux sont séchés sous vide à température ambiante pendant une nuit. 300 mg de DMOF-1-NH₂ sont ainsi obtenus, soit un rendement de 35% basé sur le $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de départ.

Ledit solide hybride cristallisé DMOF-1-NH₂ est analysé par diffraction des rayons X, par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et par résonance magnétique nucléaire de l'hydrogène (^1H RMN).

L'analyse par diffraction des rayons X révèle que ledit solide ainsi obtenu est identifié comme étant constitué de solide DMOF-1-NH₂ : le diffractogramme effectué sur ledit solide est identique à celui présenté dans *Inorganic Chemistry*, 2009, 48, 300.

L'analyse par FT-IR révèle la présence de la fonction amino -NH₂ dans le solide DMOF-1-NH₂. IR (Pastille de KBr), ν (cm⁻¹): 3454, 3344, 2958, 1632, 1666, 1577, 1435, 1376, 1256, 1056, 833, 810, 772, 704, 661, 593. Les bandes à 3454 et 3344 cm⁻¹ sont attribuées à la fonction amine.

L'analyse ^1H RMN est réalisé sur un échantillon du solide DMOF-1-NH₂, après digestion et dissolution totale de l'échantillon dans un mélange deutéré $\text{DCI}/\text{D}_2\text{O}/\text{DMSO}-d_6$ selon le mode opératoire décrit dans la littérature (Z. Q. Wang, S. M. Cohen, *Journal of the American Society*, 2007, 129, 12368-12369) : 10 mg de solide hybride DMOF-1-NH₂ sont digérés et

dissous dans 1,5 mL de DMSO deutéré et 0,2 mL d'une solution diluée de DCI (préparée à partir d'une solution contenant 0,23mL de DCI/D₂O à 35% et 1mL de DMSO deutéré).

L'analyse ¹H NMR révèle également la présence du groupement amino – NH₂ dans le solide DMOF-1-NH₂. ¹H RMN, 250 Hz, t.a, δ (ppm / (DCI/D₂O/DMSO-*d*₆)) : 7,02 (d, 1H, J = 8,3Hz); 7,38 (s, 1H); 7,74 (d, 1H, J = 8,3Hz), 3,52 (s, 6H, DABCO).

L'analyse ¹H RMN permet également de confirmer la présence des ligands NH₂-bdc et DABCO dans une proportion telle que le rapport molaire NH₂-bdc /DABCO = 2.

Exemple 1.2 : préparation d'un solide fonctionnalisé portant une fonction phényle sur le cycle triazole, en utilisant le phénylacétylène comme réactif à fonction alcyne terminale.

80 mg (0,27 mmol équivalent –NH₂) de solide DMOF-1-NH₂ obtenu à l'issue du procédé illustré dans l'exemple 1.1, sont séchés pendant 12 heures à 85°C sous vide puis sont placés dans un pilulier (capacité 8 mL) avec 3 mL (37 mmol, 137 éq) de THF, 0,217 mL (1,84 mmol, 7 éq) de tBuONO (Aldrich) et 0,199 mL (1,508 mmol, 6 éq) de TMS-N₃ (Aldrich).

Après une nuit de réaction à température ambiante et sous agitation, 0,96 mL de phénylacétylène (8,8mmol, 32 éq, Aldrich, 98%) et 48 mg de Cu^I(CH₃CN)₄PF₆ (0,26mmol, 1 éq, Aldrich) en solution dans 1mL de THF (12,3 mmol, 46 éq) sont additionnés et le mélange est maintenu sous agitation pendant 12 h supplémentaires à température ambiante. Après filtration, le solide est lavé 3 fois au THF (x 8 ml) puis 3 fois avec CH₂Cl₂ (x 8 ml). Le solide est finalement séché sous vide à température ambiante pendant une nuit.

Le solide obtenu a été analysé par diffraction des rayons X. Le diffractogramme effectué sur le solide DMOF-1-fonctionnalisé montre que ledit solide présente une structure cristalline identique à celle du solide DMOF-1-NH₂. L'analyse réalisée sur le solide hybride cristallisé DMOF-1-fonctionnalisé par DRX démontre que le traitement de post-modification permettant de substituer la fonction amino – NH₂ par le groupement réactif -N₃CHCC₆H₅ n'affecte pas la structure et la cristallinité du solide.

Afin d'obtenir une quantification du taux de modification du DMOF1-NH₂ en DMOF-1-fonctionnalisé et du DMOF-1-N₃ (solide intermédiaire non isolé) en DMOF-1-fonctionnalisé, ces solides sont analysés par ¹H-RMN. L'analyse ¹H RMN est réalisée sur un échantillon du solide hybride DMOF-1-fonctionnalisé, après digestion et dissolution totale de l'échantillon dans un mélange deutéré DCI/D₂O/DMSO-*d*₆ selon un mode opératoire décrit dans la littérature (Z. Q. Wang, S. M. Cohen, *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129, 12368-12369) : 10 mg de solide hybride DMOF-1-fonctionnalisé sont digérés et dissous dans 1,5 mL de DMSO deutéré et 0,2 mL d'une solution diluée de DCI (préparée à partir d'une solution contenant 0,23mL de DCI/D₂O à 35% et 1mL de DMSO deutéré).

L'analyse ^1H RMN confirme la présence du groupement réactionnel $-\text{N}_3\text{CHCC}_6\text{H}_5$ sur le cycle aromatique du ligand téréphthalate. ^1H RMN 250 MHz, t.a, δ (ppm / ($\text{DCI}/\text{D}_2\text{O}/\text{DMSO}-d_6$)) : $\delta = 9.14$ (s, 1H), 8.19 (m, 2H), 8.05 (d, 1H, $J = 8\text{Hz}$), 7.93 (d, 2H, $J = 7\text{Hz}$), 7.45 (m, 3H), 3.52 (s, 6H, DABCO). La détection d'un singulet à 9.14 ppm correspond au proton porté par le cycle triazole $-\text{N}_3\text{CHCC}_6\text{H}_5$ - .

L'analyse ^1H RMN permet également de confirmer la présence des ligands $\text{N}_3\text{CHCR-bdc}$ et DABCO dans la même proportion telle que le rapport molaire $\text{N}_3\text{CHCR-bdc}/\text{DABCO} = 2$.

L'analyse par FT-IR révèle que les bandes à 3454 et 3344 cm^{-1} correspondant à la fonction $-\text{NH}_2$ ont entièrement disparu.

La comparaison des spectres IR et ^1H RMN obtenus pour les solides DMOF-1-NH_2 , DMOF-1-N_3 et $\text{DMOF-1-fonctionnalisé}$ ($\text{DMOF-1-N}_3\text{-CH-CC}_6\text{H}_5$) démontre l'efficacité dudit traitement de fonctionnalisation par post-modification, la comparaison des spectres ^1H RMN obtenus pour le solide DMOF-1-NH_2 et pour le solide $\text{DMOF-1-fonctionnalisé}$ permettant de déterminer à 100% le taux de modification des fonctions amino $-\text{NH}_2$ en groupements réactifs $-\text{N}_3\text{CHCC}_6\text{H}_5$ en quantifiant la décroissance de l'aire relative des signaux du solide DMOF-1-NH_2 par rapport à ceux du solide $\text{DMOF-1-N}_3\text{-CH-CC}_6\text{H}_5$. La comparaison des spectres ^1H RMN obtenus pour le solide DMOF-1-N_3 et pour le solide $\text{DMOF-1-fonctionnalisé}$ ($\text{DMOF-1-N}_3\text{-CH-CC}_6\text{H}_5$) permet de déterminer également à 100% le taux de modification des fonctions azotures N_3 en groupements réactifs $-\text{N}_3\text{CHCC}_6\text{H}_5$ en quantifiant la décroissance de l'aire relative des signaux du solide DMOF-1-N_3 par rapport à ceux du solide fonctionnalisé $\text{DMOF-1-N}_3\text{-CH-CC}_6\text{H}_5$.

En outre, les essais de spectrométrie de masse en mode positif réalisés sur le solide fonctionnalisé $\text{DMOF-1-N}_3\text{-CH-CC}_6\text{H}_5$ indiquent un pic à m/z 310 et qui correspond au ligand fonctionnalisé acide (2-(4-phenyl-1,2,3-triazol-1-yl) téréphthalique).

Exemple 1.3 : préparation d'un solide fonctionnalisé portant une fonction amine tertiaire sur le cycle triazole, en utilisant le diéthylpropargylamine comme réactif à fonction alcyne terminale.

Cet exemple est réalisé dans les mêmes conditions opératoires que l'exemple 1.2. On utilise le diéthylpropargylamine $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{-N-CH}_2\text{-CCH}$ à la place du phénylacétylène. Les quantités introduites de chacun des réactifs sont les suivantes :

Etape i) : DMOF-1-NH_2 : 80 mg (0,27 mmol équivalent $-\text{NH}_2$) ; THF : 3 mL (37 mmol, 137 eq) ; tBuONO : 0,217 mL (1,84 mmol, 7 eq) ; TMS-N_3 : 0,199 mL (1,508 mmol, 6 eq).

Etape iii) : diéthylpropargylamine : 0.33 mL (2.3 mmol, 8.5 eq) ; $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$: 21 mg (0.11 mmol, 0.4 eq) ; THF : 1 ml (12.3 mmol, 46 eq)

Le solide DMOF-1-fonctionnalisé obtenu a été analysé par diffraction des rayons X. Le diffractogramme effectué sur le solide DMOF-1-fonctionnalisé montre que ledit solide présente une structure cristalline identique à celle du solide DMOF-1-NH₂. L'analyse réalisée sur le solide hybride cristallisé DMOF-1-fonctionnalisé par DRX démontre que le traitement de fonctionnalisation par post-modification permettant de substituer la fonction amino – NH₂ par le groupement réactif -N₃CH-C-CH₂-N-(CH₂-CH₃)₂ n'affecte pas la structure et la cristallinité du solide.

Le solide fonctionnalisé DMOF-1-N₃CH-C-CH₂-N-(CH₂-CH₃)₂ est également analysé par IRTF et ¹H RMN d'une manière analogue à celle décrite dans l'exemple 1.2. La comparaison des spectres IRTF et ¹H RMN obtenus pour les solides DMOF-1-NH₂ et DMOF-1-N₃CH-C-CH₂-N-(CH₂-CH₃)₂ permet d'estimer à 100% le taux de modification des fonctions amino – NH₂ en groupements réactifs -N₃CH-C-CH₂-N-(CH₂-CH₃)₂. Le taux de modification des fonctions azotures N₃ en groupements réactifs est donné dans le tableau 1.

Exemple 1.4 : préparation d'un solide fonctionnalisé portant une fonction constituée par un hétérocycle C₅H₄N sur le cycle triazole en utilisant le réactif 2-éthynylpyridine comme réactif à fonction alcyne terminale.

Cet exemple est réalisé dans les mêmes conditions opératoires que l'exemple 1.2. On utilise le 2-éthynylpyridine (C₅H₄N)CCH à la place du phénylacétylène.

Les quantités introduites de chacun des réactifs sont les suivantes :

Etape i) : DMOF-1-NH₂ : 80 mg (0,27 mmol équivalent –NH₂) ; THF : 3 mL (37 mmol, 137 eq) ; tBuONO : 0,217 mL (1,84 mmol, 7 eq) ; TMS-N₃ : 0,199 mL (1,508 mmol, 6 eq).

Etape iii) : 2-éthynylpyridine : 2 ml (19.8 mmol, 73 eq) ; $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$: 109 mg (0.59 mmol, 2.2 eq) ; THF : 1 ml (12.3 mmol, 46 eq).

Le solide DMOF-1-fonctionnalisé obtenu a été analysé par diffraction des rayons X. Le diffractogramme effectué sur le solide DMOF-1-fonctionnalisé montre que ledit solide présente une structure cristalline identique à celle du solide DMOF-1-NH₂. L'analyse réalisée sur le solide hybride cristallisé DMOF-1-fonctionnalisé par DRX démontre que le traitement de fonctionnalisation par post-modification permettant de substituer la fonction amino – NH₂ par le groupement réactif -N₃CH-C-C₅H₄N n'affecte pas la structure et la cristallinité du solide.

Le solide fonctionnalisé DMOF-1-N₃CH-C-C₅H₄N est également analysé par IRTF et ¹H RMN d'une manière analogue à celle décrite dans l'exemple 1.2. La comparaison des spectres IRTF et ¹H RMN obtenus pour les solides DMOF-1-NH₂ et DMOF-1-N₃CH-C-C₅H₄N permet d'estimer à 100% le taux de modification des fonctions amino -NH₂ en groupements réactifs -N₃CH-C-C₅H₄N. Le taux de modification des fonctions azotures N₃ en groupements réactifs -N₃CH-C-C₅H₄N est donné dans le tableau 1.

Exemple 2 : Préparation de solides fonctionnalisés à partir du solide hybride cristallisé MIL-53-Al-NH₂

Exemple 2.1 : préparation du solide hybride cristallisé MIL-53-Al-NH₂

120 mg (0,66 mmol) d'acide 2-amino-1,4-benzène dicarboxylique (Alfa Aesar, 99%) en suspension dans 28 mL (1,55 mmol) d'eau distillée sont placés dans un récipient en PTFE de 40 mL de volume intérieur, 1.10 mL (0,44 mmol) d'une solution de chlorure d'aluminium hydraté (AlCl₃.6H₂O, Aldrich, 98%) de concentration 0.4 mol/L et 0.56 mL (0,22 mmol) d'une solution de NaOH de concentration 0.4 mol/L y sont ajoutés. Le mélange est agité pendant 5 minutes à l'aide d'un agitateur magnétique. Le récipient en PTFE est alors transvasé dans un autoclave puis chauffé sans agitation à 110°C pendant 24 h. Après refroidissement, le solide cristallisé obtenu est lavé à l'eau, puis avec une solution à chaud de DMF (Aldrich, 99.8%) et au dichlorométhane (ACROS ORGANICS, 99.99%). Après séchage à l'étuve (air) à 80°C pendant une nuit, on obtient une poudre constituée de cristaux de MIL-53-Al-NH₂. Ledit solide hybride cristallisé MIL-53-Al-NH₂ est analysé par diffraction des rayons X, par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et par résonance magnétique nucléaire de l'hydrogène (¹H RMN).

L'analyse par diffraction des rayons X révèle que ledit solide ainsi obtenu est identifié comme étant constitué de solide MIL-53-Al-NH₂: le diffractogramme effectué sur ledit solide est identique à celui correspondant au solide MIL-53-Al-NH₂ (It) présenté dans *Inorganic Chemistry*, 2009, 48, 7,3057-3064.

L'analyse par FT-IR révèle la présence de la fonction amino -NH₂ dans le solide MIL-53-Al-NH₂.
IR (Pastille de KBr), ν (cm⁻¹): 3498, 3386, 2951, 1685, 1581, 1487, 1436, 1402, 1333, 1256, 1000, 777, 640, 597, 546, 452. Les bandes à 3498 et 3386 cm⁻¹ sont attribuées à la fonction amine.

L'analyse ¹H RMN est réalisée sur un échantillon du solide MIL-53-Al-NH₂, après digestion et dissolution totale de l'échantillon dans un mélange deutéré DCI/D₂O/DMSO-*d*₆ selon le mode opératoire décrit dans la littérature (Z. Q. Wang, S. M. Cohen, *Journal of the American Society*, 2007, 129, 12368-12369) : 10 mg de solide hybride MIL-53-Al-NH₂ sont digérés et

dissous dans 1,5 mL de DMSO deutéré et 0,2 mL d'une solution diluée de DCI (préparée à partir d'une solution contenant 0,23mL de DCI/D₂O à 35% et 1mL de DMSO deutéré).

Couplée à l'analyse par FT IR, l'analyse ¹H RMN révèle également la présence du groupement amino – NH₂ dans le solide MIL-53-AI-NH₂. ¹H RMN, 250 MHz, t.a, δ (ppm / (DCI/D₂O/DMSO-d₆)) : 6.90 (d, 1H, J = 8 Hz); 7,03 (s, 1H); 7,56 (d, 1H, J = 8 Hz).

Exemple 2.2 : préparation d'un solide fonctionnalisé portant une fonction phényle sur le cycle triazole, en utilisant le phénylacétylène comme réactif à fonction alcyne terminale.

80 mg (0,36 mmol équivalent –NH₂) de solide MIL-53-AI-1-NH₂ obtenu à l'issue du procédé illustré dans l'exemple 2.1, sont séchés pendant 12 heures à 85°C sous vide puis sont placés dans un pilulier (capacité 8 mL) avec 3 mL (51.3 mmol, 142.5 eq) d'éthanol, 3.8 ml (32 mmol, 89 eq) de tBuONO (Aldrich) et 3.6 mL (28 mmol, 78 eq) de TMS-N₃ (Aldrich).

Après une nuit de réaction à température ambiante et sous agitation, 0.78 mL de phénylacétylène (7.2 mmol, 20 eq, Aldrich, 98%) et 51 mg de Cu^I(CH₃CN)₄PF₆ (0.28mmol, 0.8 eq, Aldrich) en solution dans 1 mL de THF (17.1 mmol, 47.5 eq) sont additionnés et le mélange est maintenu sous agitation pendant 12 h supplémentaires à température ambiante. Après filtration, le solide est lavé 3 fois au THF (x 8 ml) puis 3 fois avec CH₂Cl₂ (x 8 ml). Le solide est finalement séché sous vide à température ambiante pendant une nuit.

Le solide MIL-53-AI-fonctionnalisé obtenu a été analysé par diffraction des rayons X. Le diffractogramme effectué sur le solide MIL-53-AI-fonctionnalisé montre que ledit solide présente une structure cristalline identique à celle du solide MIL-53-AI-NH₂. L'analyse réalisée sur le solide hybride cristallisé MIL-53-AI-fonctionnalisé par DRX démontre que le traitement de fonctionnalisation par post-modification permettant de substituer la fonction amino – NH₂ par le groupement réactif -N₃CH-C-C₆H₅ n'affecte pas la structure et la cristallinité du solide.

Le solide fonctionnalisé MIL-53-AI-N₃-CH-C-C₆H₅ est également analysé par IRTF et ¹H RMN d'une manière analogue à celle décrite dans l'exemple 1.2. La comparaison des spectres IRTF et ¹H RMN obtenus pour les solides MIL-53-AI-NH₂ et MIL-53-AI-N₃-CH-C-C₆H₅ permet d'estimer à 100% le taux de modification des fonctions amino –NH₂ en groupements réactifs -N₃CH-C-C₆H₅. Le taux de modification des fonctions azotures N₃ en groupements réactifs est donné dans le tableau 1.

Exemple 2.3 : préparation d'un solide fonctionnalisé portant une fonction constituée par un hétérocycle C₅H₄N sur le cycle triazole, en utilisant le réactif 2-éthynylpyridine comme réactif à fonction alcyne terminale.

Cet exemple est réalisé dans les mêmes conditions opératoires que l'exemple 2.2. On utilise le 2-éthynylpyridine (C_5H_4N)CCH à la place du phénylacétylène.

Les quantités introduites de chacun des réactifs sont les suivantes :

- 5 Etape i) : MIL-53-Al-NH₂ : 80 mg (0,36 mmol équivalent -NH₂) ; éthanol : 3 mL (51.3 mmol, 142.5 eq) ; tBuONO : 3.8 mL (32 mmol, 89 eq) ; TMS-N₃ : 3.6 mL (28 mmol, 78 eq)
Etape iii) : 2-éthynylpyridine : 1.28 ml (12.6 mmol, 35 eq) ; Cu^I(CH₃CN)₄PF₆ : 48 mg (0.26 mmol, 0.7 eq) ; THF : 1 ml (17.1 mmol, 47.5 eq).

- 10 Le solide MIL-53-Al-fonctionnalisé obtenu a été analysé par diffraction des rayons X. Le diffractogramme effectué sur le solide MIL-53-Al-fonctionnalisé montre que ledit solide présente une structure cristalline identique à celle du solide MIL-53-Al-NH₂. L'analyse réalisée sur le solide hybride cristallisé MIL-53-Al-fonctionnalisé par DRX démontre que le traitement de fonctionnalisation par post-modification permettant de substituer la fonction
15 amino - NH₂ par le groupement réactif -N₃CH-C-C₅H₄N n'affecte pas la structure et la cristallinité du solide.

- Le solide fonctionnalisé MIL-53-Al-N₃CH-C-C₅H₄N est également analysé par IRTF et ¹H RMN d'une manière analogue à celle décrite dans l'exemple 1.2. La comparaison des
20 spectres IRTF et ¹H RMN obtenus pour les solides MIL-53-Al-NH₂ et MIL-53-Al-N₃CH-C-C₅H₄N permet d'estimer à 100% le taux de modification des fonctions amino -NH₂ en groupements réactifs -N₃CH-C-C₅H₄N. Le taux de modification des fonctions azotures N₃ en groupements réactifs -N₃CH-C-C₅H₄N est donné dans le tableau 1.

- 25 **Exemple 3 : Préparation de solides fonctionnalisés à partir du solide hybride cristallisé CAU-1.**

Exemple 3.1 : préparation du solide hybride cristallisé CAU-1.

- 30 365,3 mg de chlorure d'aluminium hydraté (AlCl₃.6H₂O, 1.5 mmol, Aldrich, 98%) sont placés dans un récipient en PTFE de 40 mL de volume intérieur, 94 mg d'acide 2-aminotéréphthalique (NH₂-H₂-bdc, 0,5 mmol, Alfa Aesar, 99%) et 10 mL de méthanol (ACROS ORGANICS, 99.99%) y sont ajoutés. Le mélange est agité pendant 5 minutes à l'aide d'un agitateur magnétique. Le récipient en PTFE est alors transvasé dans un autoclave puis chauffé sans agitation à 125°C pendant 5 jours. Après refroidissement et filtration, le
35 solide cristallisé obtenu est lavé au méthanol (Acros Organics, 99,99%), puis avec une solution à chaud (24 heures, 160°C) de DMF (Aldrich, 99,8%) et est imprégné (48 heures) dans le dichlorométhane (ACROS ORGANICS, 99,99%). Après séchage en étuve (air) à

une température égale à 120°C pendant une durée de 12 heures, on obtient un matériau sous forme de poudre constituée de cristaux de CAU-1.

Ledit solide hybride cristallisé CAU-1 est analysé par diffraction des rayons X, par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et par résonance magnétique nucléaire de l'hydrogène (¹H RMN).

L'analyse par diffraction des rayons X révèle que ledit solide ainsi obtenu est identifié comme étant constitué de solide CAU-1: le diffractogramme effectué sur ledit solide est identique à celui présenté dans *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, vol 48, issue 28, 5163-5166.

L'analyse par FT-IR révèle la présence de la fonction amino –NH₂ dans le solide CAU-1.

10 IR (Pastille de KBr), ν (cm⁻¹): 3454, 3386, 2935, 1669, 1574, 1432, 1393, 1260, 1066, 788, 607, 547. Les bandes à 3454 et 3386 cm⁻¹ sont attribuées à la fonction amine.

L'analyse ¹H RMN est réalisée sur un échantillon du solide CAU-1, après digestion et dissolution totale de l'échantillon dans un mélange deutéré DCI/D₂O/DMSO-*d*₆ selon le mode opératoire décrit dans la littérature (Z. Q. Wang, S. M. Cohen, *Journal of the American Society*, 2007, 129, 12368-12369) : 10 mg de solide hybride CAU-1 sont digérés et dissous dans 1,5 mL de DMSO deutéré et 0,2 mL d'une solution diluée de DCI (préparée à partir d'une solution contenant 0,23mL de DCI/D₂O à 35% et 1mL de DMSO deutéré).

Couplée à l'analyse par FT IR, l'analyse ¹H RMN révèle également la présence du groupement amino – NH₂ dans le solide CAU-1. ¹H RMN, 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).

Exemple 3.2 : préparation d'un solide fonctionnalisé portant une fonction phényle sur le cycle triazole, en utilisant le phénylacétylène comme réactif à fonction alcyne terminale.

80 mg (0,30 mmol équivalent –NH₂) de solide CAU-1 obtenu à l'issue du procédé illustré dans l'exemple 3.1, sont séchés pendant 12 heures à 85°C sous vide puis sont placés dans un pilulier (capacité 8 mL) avec 3 mL (37 mmol, 123 eq) de THF, 0,74 mL (6.32 mmol, 21 eq) de tBuONO (Aldrich) et 0,65 mL (5 mmol, 17 eq) de TMS-N₃ (Aldrich).

Après une nuit de réaction à température ambiante et sous agitation, 1.1 mL de phénylacétylène (10.1 mmol, 34 eq, Aldrich, 98%) et 54 mg de Cu^I(CH₃CN)₄PF₆ (0.29mmol, 1 eq, Aldrich) en solution dans 1 mL de THF (12.3 mmol, 41 eq) sont additionnés et le mélange est maintenu sous agitation pendant 12 h supplémentaires à température ambiante. Après filtration, le solide est lavé 3 fois au THF (x 8 ml) puis 3 fois avec CH₂Cl₂ (x 8 ml). Le solide est finalement séché sous vide à température ambiante pendant une nuit.

35 Le solide CAU-1-fonctionnalisé obtenu a été analysé par diffraction des rayons X. Le diffractogramme effectué sur le solide CAU-1-fonctionnalisé montre que ledit solide présente une structure cristalline identique à celle du solide CAU-1. L'analyse réalisée sur le solide

hybride cristallisé CAU-1-fonctionnalisé par DRX démontre que le traitement de fonctionnalisation par post-modification permettant de substituer la fonction amino – NH₂ par le groupement réactif -N₃CH-C-C₆H₅ n'affecte pas la structure et la cristallinité du solide.

- 5 Le solide fonctionnalisé CAU-1-CH-C-C₆H₅ est également analysé par IRTF et ¹H RMN d'une manière analogue à celle décrite dans l'exemple 1.2. La comparaison des spectres IRTF et ¹H RMN obtenus pour les solides CAU-1 et CAU-1-N₃-CH-C-C₆H₅ permet d'estimer à 100% le taux de modification des fonctions amino –NH₂ en groupements réactifs -N₃CH-C-C₆H₅. Le taux de modification des fonctions azotures N₃ en groupements réactifs est donné dans le
- 10 tableau 1.

Exemple 3.3 : préparation d'un solide fonctionnalisé portant une fonction amine tertiaire sur le cycle triazole, en utilisant le diéthylpropargylamine comme réactif à fonction alcyne terminale.

- 15 Cet exemple est réalisé dans les mêmes conditions opératoires que l'exemple 3.2. On utilise le diéthylpropargylamine (CH₃CH₂)₂-N-CH₂-CCH à la place du phénylacétylène. Les quantités introduites de chacun des réactifs sont les suivantes :

Etape i) : CAU-1-NH₂ : 80 mg (0,30 mmol équivalent –NH₂) ; THF : 3 mL (37 mmol, 123 eq) ; tBuONO : 0,74 mL (6.32 mmol, 21 eq) ; TMS-N₃ : 0,65 mL (5 mmol, 17 eq).

- 20 Etape iii) : diéthylpropargylamine : 1.38 mL (9.6 mmol, 32 eq) ; Cu^I(CH₃CN)₄PF₆ : 54 mg (0.29 mmol, 1 eq) ; THF : 1 ml (12.3 mmol, 41 eq).

- Le solide CAU-1-fonctionnalisé obtenu a été analysé par diffraction des rayons X. Le diffractogramme effectué sur le solide CAU-1-fonctionnalisé montre que ledit solide présente
- 25 une structure cristalline identique à celle du solide CAU-1. L'analyse réalisée sur le solide hybride cristallisé CAU-1-fonctionnalisé par DRX démontre que le traitement de fonctionnalisation par post-modification permettant de substituer la fonction amino – NH₂ par le groupement réactif -N₃CH-C-CH₂-N-(CH₂-CH₃)₂ n'affecte pas la structure et la cristallinité du solide.

- 30 Le solide fonctionnalisé CAU-1-N₃CH-C-CH₂-N-(CH₂-CH₃)₂ est également analysé par IRTF et ¹H RMN d'une manière analogue à celle décrite dans l'exemple 1.2. La comparaison des spectres IRTF et ¹H RMN obtenus pour les solides CAU-1 et CAU-1-N₃CH-C-CH₂-N-(CH₂-CH₃)₂ permet d'estimer à 100% le taux de modification des fonctions amino –NH₂ en
- 35 groupements réactifs -N₃CH-C-CH₂-N-(CH₂-CH₃)₂. Le taux de modification des fonctions azotures N₃ en groupements réactifs est donné dans le tableau 1.

Exemple 3.4 : préparation d'un solide fonctionnalisé portant une fonction constituée par un hétérocycle C₅H₄N sur le cycle triazole, en utilisant le réactif 2-éthynylpyridine comme réactif à fonction alcyne terminale.

Cet exemple est réalisé dans les mêmes conditions opératoires que l'exemple 3.2. On utilise le 2-éthynylpyridine (C₅H₄N)CCH à la place du phénylacétylène.

Les quantités introduites de chacun des réactifs sont les suivantes :

Etape i) : CAU-1-NH₂ : 80 mg (0,30 mmol équivalent -NH₂) ; THF : 3 mL (37 mmol, 123 eq) ; tBuONO : 0,74 mL (6,32 mmol, 21 eq) ; TMS-N₃ : 0,65 mL (5 mmol, 17 eq).

Etape iii) : 2-éthynylpyridine : 0,96 ml (9,45 mmol, 31,5 eq) ; Cu^I(CH₃CN)₄PF₆ : 48 mg (0,26 mmol, 0,9 eq) ; THF : 1 ml (12,3 mmol, 41 eq).

Le solide obtenu a été analysé par diffraction des rayons X. Le diffractogramme effectué sur le solide CAU-1-fonctionnalisé montre que ledit solide présente une structure cristalline identique à celle du solide CAU-1. L'analyse réalisée sur le solide hybride cristallisé CAU-1-fonctionnalisé par DRX démontre que le traitement de fonctionnalisation par post-modification permettant de substituer la fonction amino -NH₂ par le groupement réactif -N₃CH-C-C₅H₄N n'affecte pas la structure et la cristallinité du solide.

Le solide fonctionnalisé CAU-1-N₃CH-C-C₅H₄N est également analysé par IRTF et ¹H RMN d'une manière analogue à celle décrite dans l'exemple 1.2. La comparaison des spectres IRTF et ¹H RMN obtenus pour les solides CAU-1-NH₂ et CAU-1-N₃CH-C-C₅H₄N permet d'estimer à 100% le taux de modification des fonctions amino -NH₂ en groupements réactifs -N₃CH-C-C₅H₄N. Le taux de modification des fonctions azotures N₃ en groupements réactifs -N₃CH-C-C₅H₄N est donné dans le tableau 1.

Exemple 4 : préparation de solides fonctionnalisés à partir du solide hybride cristallisé IHM-2

Exemple 4.1 : préparation du solide hybride cristallisé IHM-2

4,82 mL (3,3 mmol) d'une solution de nitrate d'indium (Alfa Aesar, 99,99%) dans le diméthylformamide (DMF, Aldrich, 99,8%) de concentration 0,68 mol/L sont placés dans un récipient en pyrex de 100 mL de volume intérieur, 10,06 mL (3,3 mmol) d'une solution d'acide 2-amino-1,4-benzène dicarboxylique (Alfa Aesar, 99%) dans du DMF de concentration 0,33 mol/L sont ajoutés. Le mélange est agité pendant 5 minutes à l'aide d'un agitateur magnétique. Après homogénéisation, 4,83 mL (6,7 mmol) d'une solution de 1,4-diazabicyclo[2.2.2] octane (DABCO, Aldrich, 98%) dans le DMF de concentration 1,38 mol/L sont ajoutés. La solution est agitée pendant 120 minutes à température ambiante. Après

refroidissement et filtration, le solide cristallisé obtenu est lavé (24 heures) avec une solution à chaud (160°C) de DMF puis est imprégné avec du dichlorométhane (48 heures). Après séchage à l'air à une température égale à 120°C pendant une durée de 12 heures, on obtient un matériau sous forme de poudre constituée de cristaux de IHM-2.

5

Ledit solide hybride cristallisé IHM-2 est analysé par diffraction des rayons X, par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et par résonance magnétique nucléaire de l'hydrogène (^1H RMN).

L'analyse par diffraction des rayons X révèle que ledit solide ainsi obtenu est identifié comme étant constitué de solide IHM-2 : le diffractogramme effectué sur le solide IHM-2 est celui donné par la figure 1.

L'analyse par FT-IR révèle la présence de la fonction amino $-\text{NH}_2$ dans le solide IHM-2.

IR (Pastille de KBr), ν (cm^{-1}): 3450, 3379, 2975, 1660, 1623, 1556, 1423, 1381, 1256, 1044, 829, 790, 770, 699, 579, 522. Les bandes à 3450 et 3379 cm^{-1} sont attribuées à la fonction amine.

15

L'analyse ^1H RMN est réalisée sur un échantillon du solide IHM-2, après digestion et dissolution totale de l'échantillon dans un mélange deutéré $\text{DCI}/\text{D}_2\text{O}/\text{DMSO}-d_6$ selon le mode opératoire décrit dans la littérature (Z. Q. Wang, S. M. Cohen, *Journal of the American Society*, 2007, 129, 12368-12369) : 10 mg de solide hybride IHM-2 sont digérés et dissous dans 1,5 mL de DMSO deutéré et 0,2 mL d'une solution diluée de DCI (préparée à partir d'une solution contenant 0,23 mL de $\text{DCI}/\text{D}_2\text{O}$ à 35% et 1 mL de DMSO deutéré).

20

L'analyse ^1H NMR révèle également la présence du groupement amino $-\text{NH}_2$ dans le solide IHM-2. ^1H RMN, 250 MHz, t.a, δ (ppm / ($\text{DCI}/\text{D}_2\text{O}/\text{DMSO}-d_6$)) : 7,15 (d, 1H, $J = 8,3\text{Hz}$); 7,44 (s, 1H); 7,80 (d, 1H, $J = 8,3\text{Hz}$).

25

Exemple 4.2 : préparation d'un solide fonctionnalisé portant une fonction phényle sur le cycle triazole, en utilisant le phénylacétylène comme réactif à fonction alcyne terminale.

80 mg (0,26 mmol équivalent $-\text{NH}_2$) de solide IHM-2 obtenu à l'issue du procédé illustré dans l'exemple 4.1, sont séchés pendant 12 heures à 85°C sous vide puis sont placés dans un pilulier (capacité 8 mL) avec 3 mL (37 mmol, 142,3 eq) de THF, 1,48 mL (12,48 mmol, 48 eq) de tBuONO (Aldrich) et 1,3 mL (9,88 mmol, 38 eq) de $\text{TMS}-\text{N}_3$ (Aldrich).

30

Après une nuit de réaction à température ambiante et sous agitation, 0,96 mL de phénylacétylène (8,8 mmol, 33,8 eq, Aldrich, 98%) et 48 mg de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ (0,26 mmol, 1 eq, Aldrich) en solution dans 1 mL de THF (12,3 mmol, 47 eq) sont additionnés et le mélange est maintenu sous agitation pendant 12 h supplémentaires à température ambiante. Après filtration, le solide est lavé 3 fois au THF (x 8 ml) puis 3 fois avec CH_2Cl_2 (x 8 ml). Le solide est finalement séché sous vide à température ambiante pendant une nuit.

35

Le solide IHM-2-fonctionnalisé obtenu a été analysé par diffraction des rayons X. Le diffractogramme effectué sur le solide IHM-2-fonctionnalisé montre que ledit solide présente une structure cristalline identique à celle du solide IHM-2. L'analyse réalisée sur le solide hybride cristallisé IHM-2-fonctionnalisé par DRX démontre que le traitement de fonctionnalisation par post-modification permettant de substituer la fonction amino $-NH_2$ par le groupement réactif $-N_3CH-C-C_6H_5$ n'affecte pas la structure et la cristallinité du solide.

Le solide fonctionnalisé IHM-2- $N_3CH-C-C_6H_5$ est également analysé par IRTF et 1H RMN d'une manière analogue à celle décrite dans l'exemple 1.2. La comparaison des spectres IRTF et 1H RMN obtenus pour les solides IHM-2 et IHM-2- $N_3CH-C-C_6H_5$ permet d'estimer à 100% le taux de modification des fonctions amino $-NH_2$ en groupements réactifs $-N_3CH-C-C_6H_5$. Le taux de modification des fonctions azotures N_3 en groupements réactifs est donné dans le tableau 1.

Exemple 4.3 : préparation d'un solide fonctionnalisé portant une fonction amine tertiaire sur le cycle triazole, en utilisant le diéthylpropargylamine comme réactif à fonction alcyne terminale.

Cet exemple est réalisé dans les mêmes conditions opératoires que l'exemple 4.2. On utilise le diéthylpropargylamine $(CH_3CH_2)_2N-CH_2-CCH$ à la place du phénylacétylène. Les quantités introduites de chacun des réactifs sont les suivantes :

Etape i) : IHM-2 : 80 mg (0,26 mmol équivalent $-NH_2$) ; THF : 3 mL (37 mmol, 142,3 éq) ; tBuONO : 1.48 mL (12.48 mmol, 48 eq) ; TMS- N_3 : 1.3 mL (9.88 mmol, 38 eq).

Etape iii) : diéthylpropargylamine : 2.44 mL (17 mmol, 65.4 eq) ; $Cu^I(CH_3CN)_4PF_6$: 96 mg (0.52 mmol, 2 eq) ; THF : 1 ml (12.3 mmol, 47 eq).

Le solide IHM-2-fonctionnalisé obtenu a été analysé par diffraction des rayons X. Le diffractogramme effectué sur le solide IHM-2-fonctionnalisé montre que ledit solide présente une structure cristalline identique à celle du solide IHM-2. L'analyse réalisée sur le solide hybride cristallisé IHM-2-fonctionnalisé par DRX démontre que le traitement de fonctionnalisation par post-modification permettant de substituer la fonction amino $-NH_2$ par le groupement réactif $-N_3CH-C-CH_2-N-(CH_2-CH_3)_2$ n'affecte pas la structure et la cristallinité du solide.

Le solide fonctionnalisé IHM-2- $N_3CH-C-CH_2-N-(CH_2-CH_3)_2$ est également analysé par IRTF et 1H RMN d'une manière analogue à celle décrite dans l'exemple 1.2. La comparaison des spectres IRTF et 1H RMN obtenus pour les solides IHM-2 et IHM-2- $N_3CH-C-CH_2-N-(CH_2-CH_3)_2$ permet d'estimer à 100% le taux de modification des fonctions amino $-NH_2$ en

groupements réactifs $-N_3CH-C-CH_2-N-(CH_2-CH_3)_2$. Le taux de modification des fonctions azotures N_3 en groupements réactifs est donné dans le tableau 1.

Exemple 4.4 : préparation d'un solide fonctionnalisé portant une fonction constituée par un hétérocycle C_5H_4N sur le cycle triazole, en utilisant le réactif 2-éthynylpyridine comme réactif à fonction alcyne terminale.

Cet exemple est réalisé dans les mêmes conditions opératoires que l'exemple 4.2. On utilise le 2-éthynylpyridine $(C_5H_4N)CCH$ à la place du phénylacétylène

Les quantités introduites de chacun des réactifs sont les suivantes :

10 Etape i) : IHM-2 : 80 mg (0,26 mmol équivalent $-NH_2$) ; THF : 3 mL (37 mmol, 142,3 éq) ; tBuONO : 1.48 mL (12.48 mmol, 48 éq) ; TMS- N_3 : 1.3 mL (9.88 mmol, 38 éq).

Etape iii) : 2-éthynylpyridine : 0.84 ml (8.3 mmol, 32 éq) ; $Cu^I(CH_3CN)_4PF_6$: 48 mg (0.26 mmol, 1 éq) ; THF : 1 ml (12.3 mmol, 47 éq).

15 Le solide IHM-2-fonctionnalisé obtenu a été analysé par diffraction des rayons X. Le diffractogramme effectué sur le solide IHM-2-fonctionnalisé montre que ledit solide présente une structure cristalline identique à celle du solide IHM-2. L'analyse réalisée sur le solide hybride cristallisé IHM-2-fonctionnalisé par DRX démontre que le traitement de fonctionnalisation par post-modification permettant de substituer la fonction amino $-NH_2$ par
20 le groupement réactif $-N_3CH-C-C_5H_4N$ n'affecte pas la structure et la cristallinité du solide.

Le solide fonctionnalisé IHM-2- $N_3CH-C-C_5H_4N$ est également analysé par IRTF et 1H RMN d'une manière analogue à celle décrite dans l'exemple 1.2. La comparaison des spectres IRTF et 1H RMN obtenus pour les solides IHM-2 et IHM-2- $N_3CH-C-C_5H_4N$ permet d'estimer à
25 100% le taux de modification des fonctions amino $-NH_2$ en groupements réactifs $-N_3CH-C-C_5H_4N$. Le taux de modification des fonctions azotures N_3 en groupements réactifs $-N_3CH-C-C_5H_4N$ est donné dans le tableau 1.

Tableau 1 : taux de modification des fonctions azotures N_3 présentes dans le solide intermédiaire en groupements réactifs présents dans le solide fonctionnalisé.

30

solide MOF- NH_2 de départ	Greffon Phénylacétylène C_6H_5CCH	Greffon diéthylpropargylamine $(CH_3CH_2)_2N-CH_2-CCH$	Greffon 2-éthynylpyridine $(C_5H_4N)CCH$
DMOF-1- NH_2	100	90	80
MIL-53-Al- NH_2	92	-	64
CAU-1	100	81	50
IHM-2	77	73	20

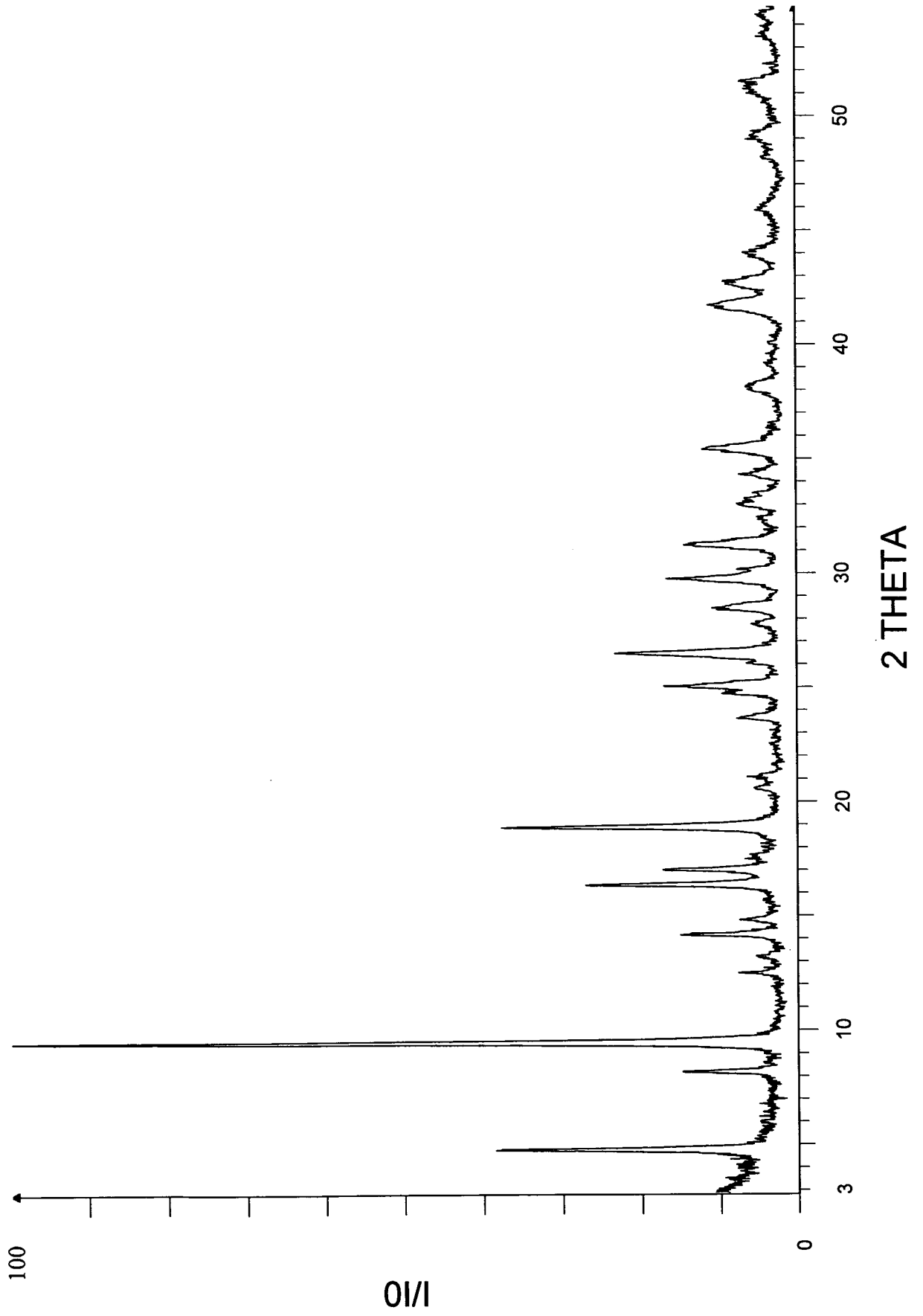
On rappelle que le taux de modification des fonctions azoture N_3 en groupements réactifs - N_3 -CH-CR, illustré dans le tableau 1, est calculé en quantifiant la décroissance de l'aire relative des signaux des protons aromatiques du solide intermédiaire par rapport à ceux du solide fonctionnalisé.

5

Les résultats figurant dans le tableau 1 démontrent que le procédé selon l'invention peut conduire soit à une substitution totale ou au moins très élevée (taux de substitution = 77, 80, 90, 92%) des fonctions azotures $-N_3$ en groupements réactifs soit à une substitution partielle des fonctions azotures $-N_3$ en groupements réactifs. Le contrôle du taux de modification des
10 fonctions azotures N_3 en groupements réactifs constitue un avantage essentiel du procédé de l'invention.

5. Procédé de préparation selon la revendication 4 tel que ledit solide MOF-NH₂, utilisé pour la mise en oeuvre de ladite étape i), est choisi parmi les solides 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 et In(OH)(NH₂-bdc).
- 5 6. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 5 tel que ledit solide hybride cristallisé MOF-NH₂ est préalablement séché avant d'être introduit dans ledit solvant polaire S1.
7. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 6 tel que ledit composé organique Q, utilisé pour la mise en oeuvre de ladite étape i), est choisi parmi l'azoture de triméthylsilyle ((CH₃)₃SiN₃), l'azoture de triflyle (TfN₃, où Tf = CF₃SO₂), l'azoture de p-tosyle (C₆H₄(CH₃)SO₂N₃) et l'azoture de sodium (NaN₃).
- 10 8. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 7 tel que ledit réactif intermédiaire R contenant une fonction nitrite NO₂, utilisé pour la mise en oeuvre de ladite étape i), est le tert-butyl-nitrite (tBuONO).
- 15 9. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 8 tel que le réactif A, utilisé pour la mise en oeuvre de ladite étape iii), comporte à la fois au moins une fonction terminale alcyne ou cyanure activée COCN et une fonction R choisie parmi les fonctions benzyle, phényle, hétérocycle aromatique et amine.
10. Procédé de préparation selon la revendication 9 tel que ledit réactif A est choisi parmi le phénylacétylène, le 2-éthynylpyridine (C₆H₅CCH), le diéthylpropargylamine ((CH₃CH₂)₂N-CH₂CCH) et le cyanure de benzoyle (C₆H₅COCN).
11. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 10 tel que ladite étape iii) est réalisée en présence de plusieurs réactifs A présentant chacun une fonction R différente les unes des autres.
- 25 12. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 11 tel que ledit catalyseur C à base de cuivre, utilisé pour la mise en oeuvre de ladite étape iii), est choisi parmi les composés du cuivre présentant un degré d'oxydation du cuivre égal à 1 (Cu(I)) ou présentant un degré d'oxydation du cuivre égal à 2 (Cu(II)) en présence d'un agent réducteur.
13. Procédé de préparation selon la revendication 12 tel que ledit catalyseur C est choisi
- 30 parmi les composés du cuivre présentant un degré d'oxydation du cuivre égal à 1 (Cu(I)).
14. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 13 tel que lesdits solvants polaires S1 et S2 sont choisis de même composition chimique ou de composition chimique différente.
15. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 14 tel que ladite étape de
- 35 réaction iv) est réalisée à une température comprise entre 0 et 60°C.

FIG.1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2010/000668

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. C07F3/00	C07F5/00	C07F5/06 C07F19/00
ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
C07F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
T	SAVONNET, M. ET AL.: "Generic Postfunctionalization Route from Amino-Derived Metal-Organic Frameworks", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 132, no. 13, 7 April 2010 (2010-04-07), pages 4518-4519, XP002584326, the whole document	
A	WANG, Z. ET AL.: "Accessing postsynthetic modification in a series of metal-organic frameworks and the influence of framework topology on reactivity", INORGANIC CHEMISTRY, vol. 48, 2009, pages 296-306, XP002584327, cited in the application the whole document	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
14 January 2011		21/01/2011
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Rinkel, Bert

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2010/000668

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C07F3/00 C07F5/00 C07F5/06 C07F19/00 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C07F		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
T	SAVONNET, M. ET AL.: "Generic Postfunctionalization Route from Amino-Derived Metal-Organic Frameworks", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 132, no. 13, 7 avril 2010 (2010-04-07), pages 4518-4519, XP002584326, le document en entier	
A	WANG, Z. ET AL.: "Accessing postsynthetic modification in a series of metal-organic frameworks and the influence of framework topology on reactivity", INORGANIC CHEMISTRY, vol. 48, 2009, pages 296-306, XP002584327, cité dans la demande le document en entier	1
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *&* document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 14 janvier 2011		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 21/01/2011
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Rinkel, Bert