

(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
26 août 2010 (26.08.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2010/094889 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
C07F 7/28 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2010/050271
- (22) Date de dépôt international :
18 février 2010 (18.02.2010)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
0900744 18 février 2009 (18.02.2009) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE (PARIS
6) [FR/FR]; 4, Place Jussieu, F-75005 Paris (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **SERRE, Christian** [FR/FR]; 78 rue des Saules, F-78370 Plaisir (FR). **FEREY, Gérard** [FR/FR]; Rue Pasteur, F-75015 Paris (FR). **SANCHEZ, Clément** [FR/FR]; 58, avenue du Maréchal Foch, F-91440 Bures sur Yvette (FR). **ROZES, Laurence** [FR/FR]; 27 rue Pasteur, F-91800 Brunoy (FR). **DAN, Meenakshi** [IN/US]; 1701 East 12th Street, Cleveland, Ohio 44114 (US). **FROT, Théo** [FR/FR]; 122 avenue du Général Leclerc, F-75014 Paris (FR).
- (74) Mandataires : **GOULARD, Sophie** et al.; Cabinet Sueur & L'Helgoualch, Le Centralis, 63 avenue du Général Leclerc, F-92340 Bourg-la-Reine (FR).
- (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.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :
- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
 - avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h)



WO 2010/094889 A1

(54) Title : TITANIUM BASED INORGANIC-ORGANIC HYBRID SOLID MATERIAL, METHOD FOR PREPARING SAME AND USES THEREOF

(54) Titre : MATERIAU SOLIDE HYBRIDE INORGANIQUE-ORGANIQUE A BASE DE TITANE, SON PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATIONS

(57) Abstract : The invention relates to a titanium based polycarboxylate inorganic-organic hybrid solid material that has a pseudo-cubic crystalline structure, to a method for preparing the same using a solvo-thermal procedure, and to the uses thereof in particular for the storage of gases, the adsorption of liquids, the separation of liquids or gases, and the applications thereof in optics or catalysis, in the biomedical (controlled release drug), cosmetic fields, etc.

(57) Abrégé : La présente invention est relative à un matériau solide hybride inorganique-organique polycarboxylate à base de titane présentant une structure cristalline pseudo-cubique, à son procédé de préparation par voie solvo-thermale, ainsi qu'à ses utilisations, notamment pour le stockage de gaz, l'adsorption de liquides, la séparation de liquides ou de gaz et à ses applications en optique ou en catalyse, dans le domaine biomédical (libération contrôlée de médicaments), cosmétique, etc...

MATERIAU SOLIDE HYBRIDE INORGANIQUE-ORGANIQUE A BASE DE TITANE, SON PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATIONS

La présente invention est relative à un matériau se présentant sous la forme
5 de réseaux tridimensionnels cristallins hybrides, en particulier à base de titane, à
leur procédé de préparation, ainsi qu'à leur utilisation, notamment pour le stockage
de gaz tels que H₂, CO₂ ou CH₄, l'adsorption de liquides, la séparation de liquides
ou de gaz, des applications en optique ou en catalyse, dans le domaine biomédical
(libération contrôlée de médicaments), cosmétique, etc...

10 Les réseaux métallo-organiques ou « Metal-Organic Framework » (MOF)
sont des polymères de coordination, de charpente hybride inorganique-organique
comprenant des ions métalliques et des ligands organiques coordonnés aux ions
métalliques. Ces matériaux sont organisés en réseau mono-, bi- ou tri-
dimensionnels dans lesquels les entités métalliques sont reliées entre elles par des
15 ligands espaceurs de façon périodique. La charpente de ces solides possède à la fois
des parties inorganiques et des parties organiques dont les cavités peuvent être
occupées par des molécules d'eau ou par des molécules organiques faciles à extraire
sans détérioration du squelette. Cela se traduit néanmoins par une stabilité
thermique inférieure à celle des solides poreux inorganiques classiques
20 (typiquement 300°C) ; en contrepartie, la densité des phases hybrides s'en trouve
fortement diminuée, typiquement entre 0,2 et 1 g.cm⁻³, avec pour conséquence des
surfaces spécifiques (BET) jusqu'à 4500 m².g⁻¹, et des volumes poreux
(< 2 cm³.g⁻¹) considérablement augmentés.

Une autre particularité de certains solides hybrides est l'existence d'une
25 flexibilité du réseau, supérieure à celle rencontrée pour les phases purement
inorganiques. Cela est dû généralement à l'utilisation de ligands organiques
flexibles (chaînes aliphatiques), ou à la contraction des pores liée au départ des
molécules encapsulées au sein des pores.

Ces matériaux ont une structure cristalline, sont le plus souvent poreux et
30 offrent de nombreuses applications industrielles potentielles telles que le stockage
de gaz, l'adsorption de liquides, la séparation de liquides ou de gaz, la catalyse, la
libération contrôlée de médicament, etc. On peut citer par exemple le brevet
US 7,279,517 qui décrit un procédé réactionnel faisant intervenir un système de
catalyse comprenant un matériau MOF à base de zinc. Ce même matériau est
35 également utilisé pour le stockage de gaz dans le brevet US 6,929,679.

S'il existe des MOFs avec presque tous les éléments de la classification périodique, des éléments alcalino-terreux (Ca, Mg) aux métaux de transition (Sc, Fe, V, Cr, Co, Ni, Zn), éléments 3p (Al, Ga, In) aux terres rares (La, Ce, Eu...Y) et actinides (U), le nombre de MOFs poreux à base de titane est encore très restreint.

5 Parmi l'ensemble des MOFs à base de titane synthétisés à ce jour, on peut notamment mentionner plusieurs types de diphosphonates de titane à charpente ouverte.

Parmi de tels diphosphonates, seul un MOF de titane obtenu par voie hydrothermale à partir de TiO_2 et d'acide di-N,N'-pipérazinebisméthylène-phosphinique (MIL-91(Ti) : Serre C. *et al.*, Chem. Mater., 2006, **18**, 1451-1457) présente une porosité accessible à l'azote avec une surface spécifique (BET) proche de $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et une taille de pore de l'ordre de 4 Å. Des MOFs à base de 1,4-butanediol ou de phtalocyanine ont également été répertoriés récemment sans que ces derniers ne présentent de surface spécifique ou de porosité notable.

15 Si les premiers polycarboxylates de zirconium (IV) ont été décrits récemment, notamment dans l'article de J. Hafizovic Cavka *et al.*, J. A. C. S., 2008, **130**, 13850-13851, il n'y a, à ce jour, aucun polycarboxylate de titane (IV) cristallisé décrit dans la littérature.

La demande internationale WO2007/118888 fait état de la synthèse de MOFs carboxylates à base de titane ou de zirconium par voie solvothermale en utilisant un précurseur de titane tel que par exemple TiOSO_4 , H_2O et l'acide téréphtalique dans le DMF pur, à une température de 130°C pendant 18 heures. Ce procédé ne permet cependant pas d'accéder à des MOFs polycarboxylates à base de titane présentant une structure cristalline et une porosité satisfaisantes.

25 Or, la présence d'atomes de titane au sein de matériaux solide poreux est intéressante dans la mesure où elle peut conférer aux matériaux MOFs les incorporant des propriétés d'oxydo-réduction intéressantes en optique ou en catalyse.

Par exemple, des MOFs photochromes pourraient être obtenus par réaction d'un MOF au titane à la lumière. En effet, sous l'action d'une irradiation lumineuse les espèces Ti^{4+} sont réduites en Ti^{3+} . La présence de ces espèces réduites conduit à la formation d'un composé à valence mixte qui présente une coloration caractéristique.

De plus, de part sa non toxicité avérée ($\text{DL}_{50} > 12 \text{ g / kg}$), le titane peut être utilisé en cosmétique ou en biologie.

Il serait donc intéressant de pouvoir disposer de MOFs à base de titane ayant une grande surface spécifique pour des applications dans le domaine du stockage/séparation des gaz, de la catalyse, voire des applications biologiques ou cosmétiques.

- 5 Le but de la présente invention est donc de pourvoir à des MOFs de titane ayant une grande surface spécifique (porosité accessible à l'azote), ainsi qu'à un procédé de synthèse simple, fiable et peu coûteux, permettant d'accéder à ce type de matériau.

La présente invention a pour objet un matériau solide hybride inorganique-
10 organique à base de titane, caractérisé en ce qu'il présente une structure cristalline pseudo-cubique et qu'il est constitué exclusivement d'unités de formule (I) suivante :



dans lesquelles :

- 15 - X est un espaceur organique et représente une chaîne aliphatique linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, ayant de 2 à 12 atomes de carbone ; un groupement aromatique hydrocarboné mono, bi- ou tricyclique substitué ou non par un ou plusieurs substituants R indépendamment choisis parmi un atome d'halogène et les groupements amino, nitro, hydroxyle, trifluoroalkyle en C₁-C₄ et alkyle en
20 C₁-C₄ ; un groupement benzophénone ; un groupement hétéroaromatique mono- ou bicyclique dans lequel le ou les cycles comportent 5 ou 6 chaînons, ledit groupement contenant au moins un hétéroatome choisi parmi l'azote et le soufre et étant substitué ou non par un ou plusieurs substituants R indépendamment choisis
25 parmi un atome d'halogène et les groupements amino, nitro, hydroxyle, trifluoroalkyle en C₁-C₄ et alkyle en C₁-C₄ ;

- a, et b, identiques ou différents, sont des nombres entiers variant de 1 à 16 inclusivement ;

- c et d, identiques ou différents, sont des nombres entiers variant de 1 à 32 inclusivement ;

- 30 - les indices a, b, c et d respectent la relation $4a = 2b + c + d$;

- les atomes de titane forment une brique élémentaire purement inorganique constituée d'oxo-complexes de titane ;

- # est le point par lequel deux unités de formule (I) sont reliées entre elles ; # représente une liaison covalente entre un atome de carbone appartenant à

l'espaceur X et l'atome de carbone d'un groupement carboxylate COO^- d'une autre unité de formule (I) et dans laquelle les deux atomes d'oxygène du groupement carboxylate appartiennent respectivement à deux oxo-complexes de titane octaédriques adjacents d'une brique élémentaire de ladite autre unité de formule
5 (I) ;

lesdites unités de formule (I) formant ensemble une structure tridimensionnelle et délimitant des cavités de diamètre libre de 4 à 40 Å environ (pores ou cages) accessibles par des fenêtres triangulaires de dimensions de 4 à 15 Å environ.

10 Selon l'invention, on entend par « structure tridimensionnelle », une succession ou répétition tridimensionnelle d'unités de formule (I) tel qu'on l'entend de façon conventionnelle dans le domaine des matériaux MOFs, que l'on caractérise également comme « polymères organométalliques ».

Le matériau solide conforme à l'invention, ci-après dénommé MOF de
15 titane, a l'avantage d'être à base de titane et d'avoir une structure cristalline contrôlée et hautement organisée, avec une topologie et une distribution particulières qui procurent à ce matériau des propriétés spécifiques.

L'organisation spatiale cristalline du matériau solide de la présente invention est à la base des caractéristiques et propriétés particulières de ce matériau, et régit
20 notamment la taille des cavités (ou pores) qui a une influence sur la surface spécifique du matériau et sur les capacités de stockage des gaz ou d'adsorption des liquides par exemple. La taille des pores peut ainsi être ajustée par le choix de l'espaceur organique X.

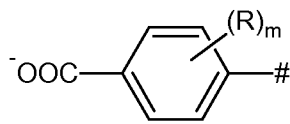
Parmi les chaînes aliphatiques définies pour X, on peut mentionner les
25 chaînes alkyles linéaires telles que les chaînes éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, heptyle, octyle, nonyle, décyle, undécyle et dodécyle ; les chaînes alcènes linéaires telles que éthylène, propylène, butylène, pentylène, hexylène, heptylène, octylène nonylène, décylène, undécylène et dodécylène ; les chaînes alcynes telles que éthyne, propyne, butyne, pentyne, hexyne, heptyne, octyne, nonyne, décyne,
30 undécyne et dodécyne. Parmi de telles chaînes, les chaînes alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ et alcènes ou alcynes en $\text{C}_2\text{-C}_4$ sont préférées.

Parmi les groupements aromatiques hydrocarbonés définis pour X, on peut notamment citer les groupements phénylène ; chloro-phénylène ; bromophénylène ; aminophénylène ; nitrophénylène ; mono-, di- ou tetraméthylphénylène ; mono- ou

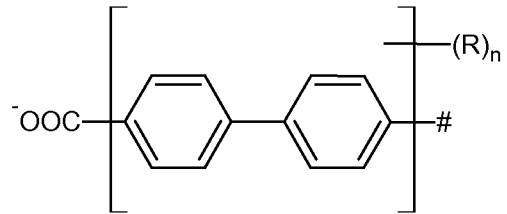
diéthénylphénylène ; mono- ou dihydroxyphénylène ; biphenylène ; diphenyldiazène ; naphthalène et anthracène.

Parmi les hétérocycles définis pour X, on peut citer les cycles thiophène, bithiophène, pyridine, bipyridine et pyrazine.

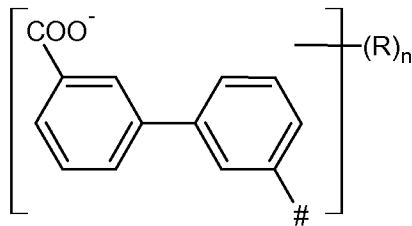
5 Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, la sous-unité [OOC-X-#] est choisie parmi les groupements de formules (II-1) à (II-13) suivantes :



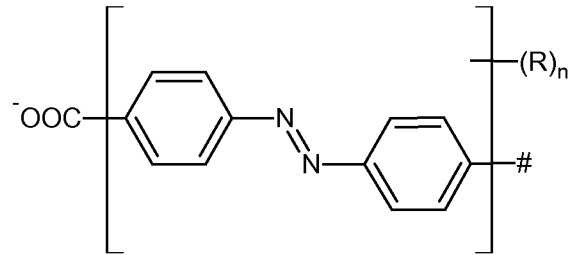
(II-1)



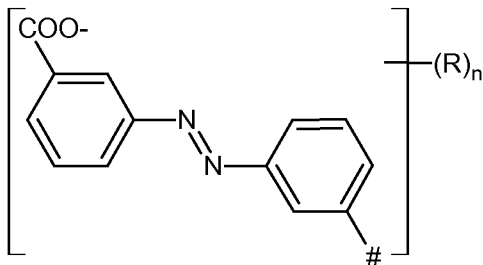
(II-2)



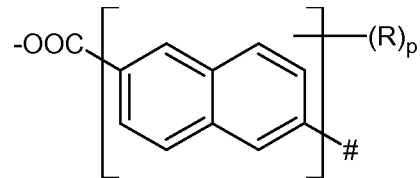
(II-3)



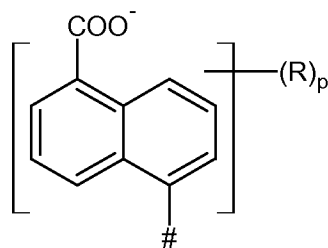
(II-4)



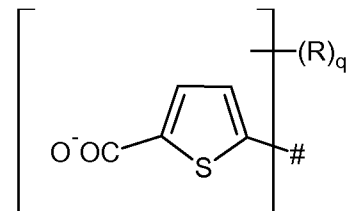
(II-5)



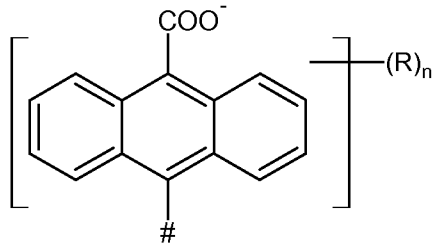
(II-6)



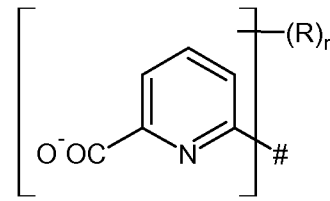
(II-7)



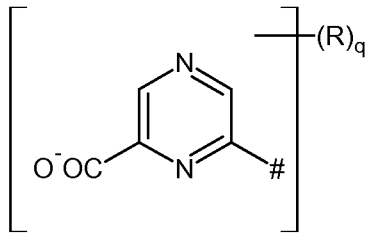
(II-8)



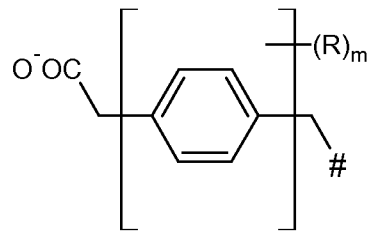
(II-9)



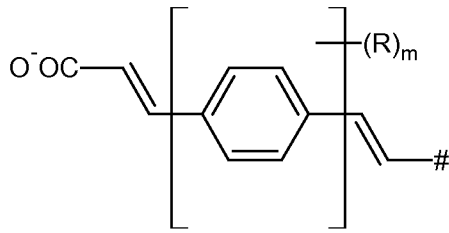
(II-10)



(II-11)



(II-12)



(II-13)

dans lesquelles :

- R est un atome d'halogène, un groupement amino, nitro, hydroxyle, trifluoroalkyle en C₁-C₄ ou alkyle en C₁-C₄ ;

- m est un nombre entier allant de 0 à 4,

5 - n est un nombre entier allant de 0 à 8,

- p est un nombre entier allant de 0 à 6,

- q est un nombre entier allant de 0 à 2,

- r est un nombre entier allant de 0 à 3.

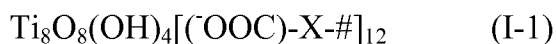
Parmi les sous-unités de formule (II-1), le phényl-1-carboxylate, le phényl-2-amino-1-carboxylate, le phényl-2,5-dihydroxy-1-carboxylate et le phényl-2-chloro-1-carboxylate sont particulièrement préférés.

Parmi les sous-unités de formule (II-4), on peut citer l'azobenzène-4-carboxylate, l'azobenzène-3,3'-dichloro-4-carboxylate et l'azobenzène-3,3'-dihydroxy-4-carboxylate.

Parmi les sous-unités de formule (II-8), on peut citer le thiophène-2-carboxylate et le 3,4-dihydroxy-thiophène-2-carboxylate.

Selon une forme de réalisation particulièrement préférée de l'invention, la sous-unité [$\text{OOC-X-}\#$] est choisie parmi le phényl-1-carboxylate, le phényl-2-amino-1-carboxylate et le thiophène-2-carboxylate.

Parmi les unités de formule (I) telles que définies précédemment, on peut tout particulièrement citer les sous-unités de formule (I-1) suivante :



dans lesquelles :

10 - X et # sont els que définis précédemment ;

- les atomes de titane forment une brique élémentaire purement inorganique constituée de 8 oxo-complexes de titane octaédriques comportant chacun un atome de titane central entouré par 6 atomes d'oxygène, lesdits oxo-complexes de titane octaédriques étant reliés entre eux soit par une arête commune, soit par un sommet commun, dans les deux cas par l'intermédiaire de ponts oxo -O- ou hydroxo -OH- ;
15 lesdites briques étant connectées entre elles dans les trois dimensions de l'espace par les espaceurs organiques X ; étant entendu que chacune des briques est reliée à 12 espaceurs organiques par l'intermédiaire des groupements carboxylates COO^- dans lesquels chacun des deux atomes d'oxygène fait partie intégrante de deux oxo-complexes de titane adjacents.
20

Dans les sous-unités de formule (I-1), une brique élémentaire (ou roue d'oxo-complexes de titane octaédriques) contient donc 36 atomes d'oxygène connectés aux huit atomes de titane alternativement soit par une arête commune mettant en jeu deux ponts oxo ou hydroxo soit par un sommet commun mettant en
25 jeu un seul pont oxo ou hydroxo, soit par l'intermédiaire des groupements carboxylate.

Ainsi qu'on l'a vu précédemment, le matériau solide conforme à la présente invention comprend des cavités de diamètre libre de 4 à 40 Å environ. De manière préférée, les cavités ont un diamètre libre de 5 à 12,6 Å environ.

30 Le matériau solide conforme à l'invention a une surface spécifique (BET) de 200 à 6000 m^2/g environ, de préférence de 200 à 1800 m^2/g .

Dans le cadre de l'invention, le volume poreux signifie le volume de gaz accessible pour les molécules de gaz et/ou de liquide et correspond au volume

intérieur de ce que l'on dénomme indifféremment « cavités », « cages », et « pores » dans le texte de la présente demande.

Le matériau solide conforme à l'invention peut avoir un volume poreux de 0,1 à 3 cm³/g environ, plus particulièrement de 0,5 à 0,7 cm³/g environ.

5 Grâce à ces propriétés, le matériau solide conforme à la présente invention peut être utilisé comme support de catalyseur pour la réalisation de réactions chimiques catalysées en phase hétérogène, comme matériau de stockage/séparation de gaz, comme matrice pour l'encapsulation de principes actifs (médicaments, cosmétiques) ou bien encore comme matériau photochrome pour le stockage
10 d'information ou l'impression laser ou bien encore comme matériau indicateur d'oxygène.

A titre d'exemples non limitatifs, le matériau solide conforme à la présente invention plus particulièrement être utilisé :

- Pour l'adsorption des gaz à effet de serre (CO₂, CH₄), en présence de
15 contaminants divers (eau, N₂, CO, H₂S...), dans des procédés de capture de fumées d'usine (aciéries, cimenteries, centrales thermiques...), d'unités de production de méthane ou d'hydrogène à partir de la combustion de la biomasse ou de la gazéification du charbon. Le faible coût de production de ces matériaux, combiné à leur non toxicité et leur bonne stabilité (thermique, résistance à l'humidité ou au
20 sulfure de dihydrogène) en font des candidats de choix pour ce type d'applications à grande échelle ;

- Pour la séparation des fluides (gaz, vapeurs, liquides), telle que la séparation des composés aromatiques (isomères du xylène), des alcanes branchés (indice d'octane), la purification des carburants etc... ;

25 - En biologie / cosmétique, pour l'adsorption ou l'encapsulation de principes actifs (pharmaceutiques ou cosmétiques) d'intérêt dans le but soit de les libérer de manière contrôlée afin de disposer de doses à un niveau efficace sur le plan thérapeutique pendant une période adéquate, soit de les protéger vis-à-vis du milieu extérieur (de l'humidité par exemple). A ce titre, le titane est un métal peu toxique
30 (Dose Létale (DL⁵⁰) supérieure à 5 g/kg) au même titre que les acides carboxyliques en général, ce qui confère à ces solides (carboxylates de titane) une faible toxicité *a priori* très intéressante pour ce type d'application. Les propriétés d'adsorption dans l'UV du titane peuvent s'appliquer au domaine des substances anti-UV utilisées en cosmétique, en particulier avec un choix adéquat d'espaceur
35 organique adsorbant lui aussi dans ce domaine de longueur d'onde. Les matériaux

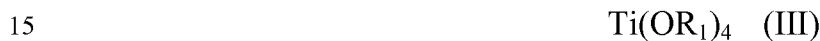
solides conformes à l'invention peuvent également être utilisés pour l'encapsulation de toxines, pour la détoxification (pour éliminer *a posteriori* des toxines dans le corps), ou pour purifier des fluides biologiques (urine, sang...).

Le matériau solide conforme à l'invention peut être préparé en conditions solvothermales dans un mélange d'au moins deux solvants, soit par voie directe à partir de précurseurs de titane de type alcoxyde de titane et d'au moins un acide dicarboxylique, soit par voie indirecte à partir d'entités préformées telles que des oxo-complexes de titane et d'au moins un acide dicarboxylique.

Ainsi la présente invention a également pour objet un procédé de préparation d'un matériau solide hybride inorganique-organique à base de titane tel que défini précédemment, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

1) dans une première étape on prépare un mélange réactionnel comprenant :

i) au moins un précurseur de titane choisi parmi les alcoxydes de titane de formule (III) suivante :



dans laquelle R_1 est un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 4 atomes de carbone ou au moins un oxo-complexe de titane de formule (IV) suivante :



dans laquelle :

- R_2 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 - C_6 linéaire ou ramifié ou un cycle phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi un atome d'halogène, les radicaux alkyle en C_1 - C_4 et alcène en C_2 - C_3 ;

- R_3 représente un radical alkyle en C_1 - C_4 linéaire ou ramifié, un radical trihalogénoalkyle en C_1 - C_4 ou un cycle phényle,

- x est un nombre entier allant de 2 à 18,

- y est un nombre entier allant de 1 à 27,

- z est un nombre entier allant de 0 à 32,

- w est un nombre entier allant de 0 à 16,

et dans lequel les atomes de titane forment une brique élémentaire constituée d'un cœur purement inorganique d'oxo-complexes de

titane en coordinence octaédrique comportant chacun un atome de titane central entouré par 6 atomes d'oxygène, lesdits oxo-complexes de titane octaédriques étant reliés entre eux soit par une arête commune, soit par un sommet commun, dans les deux cas par l'intermédiaire de ponts oxo -O- ou hydroxo -OH- ; lesdites briques étant entourées par des ligands organiques de type alcoolate (OR₂) et/ou carboxylate (OOCR₃).

ii) au moins un acide dicarboxylique de formule (V) suivante :



dans laquelle X' représente une chaîne aliphatique linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, ayant de 2 à 12 atomes de carbone ; un groupement benzophénone ou un groupement aromatique hydrocarboné mono, bi- ou tricyclique substitué ou non par un ou plusieurs substituants R' indépendamment choisis parmi un atome d'halogène et les groupements amino, nitro, hydroxyle, trifluoroalkyle en C₁-C₄ et alkyle en C₁-C₄ ;

iii) un mélange d'au moins deux solvants organiques comprenant au moins un solvant S1 choisi parmi les alcools en C₁-C₄, l'alcool benzylique et l'alcool chlorobenzylique et au moins un solvant S2 choisi parmi le N,N-diméthylformamide (DMF), le N,N-diéthylformamide (DEF), le diméthylsulfoxyde (DMSO), l'éthylèneglycol, le dioxane, l'acétonitrile, l'acétone, le tetrahydrofurane (THF), la pyridine et la N-méthylpyrrolidone ;

2) dans une deuxième étape, on porte le mélange réactionnel ainsi obtenu à une température de 70 à 200°C environ, pendant environ 4 à 72 heures, jusqu'à obtention d'un précipité correspondant au matériau solide attendu, puis

3) dans une troisième étape, le mélange réactionnel est refroidi jusqu'à la température ambiante,

4) dans une quatrième étape, on sépare le matériau solide du mélange de solvants organiques ;

étant entendu que lorsque le matériau solide est constitué d'unités de formule (I) dans lesquelles X est un groupement hétéroaromatique mono- ou bicyclique dans lequel le ou les cycles comportent 5 ou 6 chaînons éventuellement substitués, ledit groupement contenant au moins un hétéroatome choisi parmi

l'azote et le soufre, alors ledit procédé comprend en outre les étapes supplémentaires suivantes :

5) une cinquième étape de préparation d'une dispersion du matériau solide issu de la quatrième étape dans au moins un solvant organique polaire, en présence
5 d'au moins un acide dicarboxylique de formule (VI) suivante :



dans laquelle X'' représente un groupement hétéroaromatique mono- ou bicyclique dans lequel le ou le cycles comportent 5 ou 6 chaînons, ledit groupement contenant au moins un hétéroatome choisi parmi l'azote et le soufre et étant
10 substitué ou non par un ou plusieurs substituants R indépendamment choisis parmi un atome d'halogène et les groupements amino, nitro, hydroxyle, trifluoroalkyle en C₁-C₄ et alkyle en C₁-C₄,

6) une sixième étape, au cours de laquelle on porte la dispersion ainsi obtenue à une température de 100 à 150°C pendant une durée de 4 heures à 4 jours,
15 ce qui entraîne la formation d'un précipité correspondant au matériau solide attendu, puis

7) une septième étape au cours de laquelle on laisse la température revenir à température ambiante, et

8) une huitième étape de séparation du matériau solide ainsi obtenu du ou
20 des solvants organiques.

Selon une forme de réalisation préférée de ce procédé, les précurseurs de formule (III) sont choisis parmi l'éthoxyde de titane, l'isopropoxyde de titane, le n-propoxyde de titane et le butoxyde de titane. Parmi de tels précurseurs, l'isopropoxyde de titane est particulièrement préféré.

25 Les oxo-complexes de titane de formule (IV) utilisables selon le procédé de l'invention sont par exemple décrits dans l'article de Rozes L. *et al.*, Monatshefte für Chemie, 2006, **137**, 501-528. Parmi les oxo-complexes de titane de formule (IV), ci-dessus, on peut en particulier citer Ti₁₆O₁₆(OCH₂CH₃)₃₂ et Ti₈O₈(OOCR₃)₁₆ dans lequel R₃ est tel que défini précédemment (un radical alkyle linéaire ou
30 ramifié en C₁-C₄, un radical trihalogénoalkyle en C₁-C₄ ou un cycle phényle).

Les acides dicarboxyliques de formule (V) sont bien évidemment choisis parmi les acides dicarboxyliques correspondant aux sous-unités [OOC-X-#] du matériau solide que l'on souhaite préparer, dans la limite toutefois de la définition donnée à X' ci-dessus. Il n'est en effet *a priori* pas possible d'accéder directement

au travers de la première étape à des matériaux dans lesquels X est un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons. Dans ce cas, le procédé conforme à l'invention doit comporter les étapes 5 à 8 au cours desquelles on procède à l'échange des espaceurs X' par des espaceurs X'' tels que définis ci-dessus.

5 L'acide dicarboxylique de formule (V) peut ainsi en particulier être choisi parmi l'acide benzène-1,4-dicarboxylique (acide téréphtalique), l'acide 2-amino-benzène-1,4-dicarboxylique (acide aminotéréphtalique), l'acide 2-nitro-benzène-1,4-dicarboxylique, l'acide 2-chloro-benzène-1,4-dicarboxylique, l'acide 2-bromo-benzène-1,4-dicarboxylique, l'acide 2,5-dihydroxy-benzène-1,4-dicarboxylique,
10 l'acide 2-méthyl-benzène-1,4-dicarboxylique, l'acide 2,5-diméthyl-benzène-1,4-dicarboxylique, l'acide diphenyl-4,4'-dicarboxylique, l'acide diphenyl-3,3'-dicarboxylique, l'acide 4,4'-diazène-1,2-diylidibenzoïque, l'acide 3,3'-diazène-1,2-diylidibenzoïque, l'acide naphthalène-2,6-dicarboxylique, l'acide naphthalène-1,5-dicarboxylique, l'acide 1,4-phénylènediacétique, l'acide 1,4-phénylènediacrylique
15 et l'acide 4,4'-benzophénone-dicarboxylique.

Parmi de tels acides, l'acide benzène-1,4-dicarboxylique, l'acide 2,5-dihydroxy-benzène-1,4-dicarboxylique et l'acide 2-amino-benzène-1,4-dicarboxylique sont particulièrement préférés.

Au sein du mélange réactionnel, le rapport molaire alcoxyde de titane de
20 formule (III) ou oxo-complexe de titane de formule (IV) / acide dicarboxylique de formule (V) varie de préférence de 0,1 à 2 environ et encore plus préférentiellement de 0,5 à 1 environ.

Parmi les alcools en C₁-C₄ (S1) utilisés lors de la première étape du procédé, le méthanol est particulièrement préféré.

25 Au sein du mélange de solvants organiques utilisés lors de la première étape du procédé, le rapport volumique S1/S2 varie de préférence de 0,05 à 0,95 environ, et encore plus préférentiellement de 0,10 à 0,90 environ.

De façon optionnelle, le mélange réactionnel utilisé lors de la première étape peut en outre renfermer un ou plusieurs additifs choisis parmi les acides
30 monocarboxyliques tels que par exemple l'acide acétique et les bases organiques telles que par exemple les alkylamines comme la triéthylamine. Les inventeurs ont en particulier remarqué que la présence d'un acide monocarboxylique tel que l'acide acétique permet d'améliorer la cristallinité du matériau solide conforme à l'invention et/ou le rendement de la réaction. La présence de tels additifs peut aussi
35 permettre de diminuer la durée de la synthèse.

Lorsqu'ils sont utilisés ces additifs représentent de préférence de 1 à 10 % en masse et encore plus préférentiellement de 1 à 5 % en masse par rapport à la masse totale du mélange réactionnel.

Selon une forme de réalisation préférée, la deuxième étape du procédé est
5 réalisée à une température de 100 à 150°C environ.

La durée de la deuxième étape variera en fonction de la température utilisée étant entendu que plus la température est élevée, plus cette durée est courte. De façon préférée, la durée de la deuxième étape varie de 8 à 15 heures environ.

Selon une forme de réalisation particulière du procédé conforme à
10 l'invention, l'étape 2) est réalisée à l'aide d'un four à micro-ondes. Dans ce cas, la durée de la deuxième peut être réduite et varier de 1 minute à 60 minutes. Cette méthode de chauffage du mélange réactionnel permet par ailleurs d'accéder à des matériaux possédant une taille de particules très inférieure à celle des particules du matériau obtenu lorsque le chauffage est réalisé en étuve.

15 Lors de la troisième étape, le refroidissement du mélange réactionnel jusqu'à la température ambiante est de préférence réalisé à une vitesse de refroidissement de 1°C/heure à 40°C/heure environ.

Les solvants polaires utilisables lors de la cinquième étape peuvent notamment être choisis parmi les mélanges d'au moins deux solvants organiques
20 S1 et S2 comprenant au moins un solvant S1 choisi parmi les alcools en C₁-C₄, l'alcool benzylique et l'alcool chlorobenzylique et au moins un solvant S2 choisi parmi le N,N-diméthylformamide (DMF), le N,N-diéthylformamide (DEF), le diméthylsulfoxyde (DMSO), l'éthylèneglycol, le dioxane, l'acétonitrile, l'acétone, le tetrahydrofurane (THF), la pyridine et la N-méthylpyrrolidone.

25 Ainsi qu'on l'a vu précédemment, lorsque le matériau solide conforme à la présente invention est constitué d'unités de formule (I) dans lesquelles X est un hétérocycle aromatique à 5 ou 6 chaînons contenant au moins un hétéroatome choisi parmi l'azote et le soufre, il est indispensable de procéder aux étapes 5) à 8) telles que définies ci-dessus, au cours desquelles l'espaceur X' est échangé avec un
30 espaceur X'' tels que définis précédemment.

Lors de la cinquième étape, le matériau solide issu de la quatrième étape est obtenu avec un rendement de 50 à 75 % environ.

Parmi les acides dicarboxyliques de formule (VI), on peut en particulier citer l'acide thiophène-2,5-dicarboxylique, l'acide pyridine-2,5-dicarboxylique, l'acide

pyrazine-2,5-dicarboxylique, l'acide pyridine-2,6-dicarboxylique, l'acide pyrazine-2,3-dicarboxylique et l'acide pyrazine-2,6-dicarboxylique. Parmi ces acides, l'acide thiophène-2,5-dicarboxylique est particulièrement préféré.

Le rapport molaire matériau solide issu de la quatrième étape / acide
5 dicarboxylique de formule (VI) lors de la cinquième étape varie de préférence de 1 à 20 environ et encore plus préférentiellement de 5 à 10 environ.

Selon une forme de réalisation préférée du procédé de l'invention, la sixième étape est réalisée pendant une durée de 8 à 15 heures environ.

Les quatrième et huitième étapes de séparation du matériau solide du
10 mélange de solvants organique peuvent être réalisées par toute méthode de séparation connue de l'homme du métier parmi lesquelles la filtration est préférée.

Lorsque la synthèse est terminée, le matériau solide est de préférence lavé, soit très rapidement de manière statique, soit par redispersion dans un solvant à température ambiante sous agitation, par exemple avec un solvant organique tel que
15 par exemple le DMF, puis séché par toute technique de séchage appropriée et connue de l'homme du métier. Cette étape de séchage permet d'éliminer toute trace de solvant et/ou d'acide. Elle peut notamment être réalisée par calcination du matériau solide sous air ou sous vide, à une température de 100 à 275°C pendant une durée de 3 à 48 heures, de préférence de 10 à 15 heures.

20 La présente invention est illustrée par les exemples de réalisation suivants, auxquels elle n'est cependant pas limitée.

EXEMPLES

Dans les exemples qui suivent, les structures des matériaux obtenus ont été déterminées à partir de leur diffractogramme de poudre aux rayons X
25 (diffractogramme RX selon la méthode Rietveld) sur un Appareil Bruker D5000.

Les mailles cristallographiques ont été obtenues à l'aide du logiciel Dicvol (A. Boulton, *et al.* J. Appl. Crystallogr., 1991, **24**, 987) et l'affinement par contraintes de maille réalisé grâce au logiciel Fullprof (Rodriguez-Carvajal, J. in "Collected Abstracts of Powder Diffraction Meeting", Toulouse, France 1990, 127)
30 et son interface graphique WinPLOTR (Roisnel, T. *et al.*, In "Abstracts of the 7th European Powder Diffraction Conference", Barcelona, Spain 2000, 71). La position atomique de la plupart des atomes constituant les structures des matériaux obtenus a été déterminée par méthode directe grâce au programme Expo (Altomare, A *et al.*, J. Appl. Crystallogr., 1999, **32**, 339). La position des atomes résiduels ainsi que

des molécules d'eau libres a été déterminée grâce au programme SHELXL-97 (University of Göttingen, Germany, 1997). Les positions atomiques ont ensuite été affinées dans Fullprof toujours à l'aide de l'interface graphique WinPLOTR. Des contraintes de distances et d'angles entre les atomes (distances : Ti-O, C-C et C-O ; angles O-Ti-O et O-C-O, C-C-C) ont été appliquées durant l'affinement.

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées à l'aide d'un analyseur thermogravimétrique commercialisé sous la référence TA 2050 par la société TA Instruments ou d'un analyseur STA6000 de la société Perkin Elmer, sous flux d'air ($80 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$), avec une vitesse de chauffe de $3^\circ\text{C}/\text{minute}$ et en utilisant environ 5 mg de matériau.

Des analyses en spectroscopie infrarouge ont été effectuées sur un spectromètre commercialisé sous la dénomination Nicolet 750, en utilisant des pastilles de KBr contenant le matériau à analyser à l'état de trace.

Les mesures de surface spécifique ont été faites par des techniques d'adsorption-désorption d'azote à l'aide d'un appareil commercialisé sous la dénomination Micromeritics ASAP 2010, sur environ 50 mg de matériau préalablement activé sous vide primaire (10^{-3} Torr) pendant 15 heures) 200°C , le dépouillement étant fait par les méthodes de calcul Langmuir ou BET.

La stabilité thermique a été évaluée à l'aide d'un diffractomètre Bruker D5000 équipé d'une chambre en température Anton Paar.

Exemple 1

Synthèse de la phase TiBDC de composition $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OH})_4[\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2]_6$

1,5 mmol d'acide 1,4-benzènedicarboxylique (250 mg) (Aldrich, 98 %) puis 1 mmol d'isopropoxyde de titane $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ (0,3 ml) (Acros Organics, 98%), ont été introduits dans un corps en Téflon® contenant 5 ml d'un mélange constitué de 4,5 ml de diméthylformamide anhydre (Acros Organics) et de 0,5 ml de méthanol (Aldrich, 99,9%). Le mélange réactionnel a été agité pendant 5 minutes à température ambiante.

Le corps en Téflon® a ensuite été introduit dans un corps métallique PAAR puis mis à l'étuve à 150°C pendant 15 heures. Après retour à température ambiante, le matériau attendu sous forme d'un solide a été récupéré par filtration, lavé à l'acétone deux fois et séché à l'air. Le solvant contenu dans les pores a été éliminé par calcination du solide à 200°C sous air pendant 12 heures.

Les données cristallographiques et paramètres d'affinement structural du matériau obtenu sont donnés dans le tableau 1 ci-après :

TABLEAU 1

Formule chimique brute (phase sèche, sans l'eau libre)	Ti ₁₆ O ₇₂ C ₉₆ H ₆₄
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	3135
Densité calculée (g.cm ⁻³) (phase sèche)	0.81
Symétrie cristalline	Orthorhombique
Groupe d'espace	<i>I</i> 4/ <i>m m m</i> (n°139)
<i>a</i> (Å)	18,654(1)
<i>c</i> (Å)	18,144(1)
<i>V</i> (Å ³)	6313,9(1)
<i>Z</i>	4
Longueur d'onde λ (Cu K α)	1,54059 ; 1,54439
$\chi = K_{\alpha 2} / K_{\alpha 1}$	0,5
Température (K)	296
Gamme angulaire 2 θ (°)	5 - 80
Nombre de réflexions (pics de Bragg)	662
Nombre d'atomes indépendants	20
Nombre de paramètres d'intensité	37
Nombre de paramètres de profil	10
Nombre de contraintes de distances et angles	35
<i>R</i> _P	8
<i>R</i> _{WP}	10,9
<i>R</i> _{Bragg}	10,4
Paramètre d'agitation thermique global	3,9(1)
Fonction de profil	Pseudo-Voigt
Fond continu	Expérimental (32 points)
Nombre de paramètres d'asymétrie	2

Le diagramme de diffraction aux RX est représenté sur la figure 1 annexée sur laquelle l'intensité (exprimée en unités arbitraires) est fonction de l'angle de diffraction en degrés. Sur cette figure, les points noirs correspondent aux points expérimentaux ; les points gris correspondent aux points calculés ; les traits noirs correspondent aux pics de Bragg ; et le courbe noire la plus basse correspond au diagramme de différence entre les points expérimentaux et les points calculés.

La structure cristallographique du matériau obtenu est représentée de façon schématique sur la figure 2 annexée, sur laquelle on a représenté la structure cristalline du matériau selon l'axe *a* (ou *b*) (figure 2a) ainsi qu'une vue d'une roue d'octaèdres de titane (figure 2b, octaèdres de titane, atomes carbone : points noirs). Le matériau cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique *I* 4/*mmm* (n°139) avec pour paramètres :

$$- a = 18,654 (1) \text{ \AA},$$

- $c = 18,144$ (1) Å

- volume de maille : $6313,9$ (6) Å³

Ce matériau est constitué d'octaèdres de titane TiO₅(OH) qui s'assemblent en agrégats (ou roues) de huit octaèdres connectés entre eux par des anions 5 téréphthalates. Le tout délimite un solide poreux pseudo-cubique avec un réseau tridimensionnel de pores. On peut aussi décrire cette structure comme un assemblage « d'octaèdres » hybrides avec sur chaque sommet de chaque octaèdre une roue constituée de huit polyèdres de titane. Les fenêtres d'accès aux pores sont d'une dimension libre proche de 5 à 7 Angströms et deux types de cages sont 10 présents, de dimensions proches de 6 et 13 Angströms respectivement.

Les coordonnées atomiques du matériau obtenu sont données dans le tableau 2 suivant (phase hydratée) :

TABLEAU 2

Atome	Site de Wickoff	Taux d'occupation	x/a	y/b	z/c
Ti	16l		0,20830	0,07400	1/2
O1	16l		0,31110	0,05800	1/2
O2	16n		0,18190	0	0,42650
O3	32o		0,22590	0,14420	0,42680
O4	8h		0,10740	0,10740	1/2
C1	8j		0,35070	0	1/2
C2	8j		0,42650	0	1/2
C3	16l		0,46320	0,07050	1/2
C4	16m		0,19400	0,19400	0,40230
C5	16m		0,22250	0,22250	0,32090
C6	32o		0,20150	0,28760	0,28980
Ow1 ^[a]	8h		0,17590	0,17590	0
Ow2	16m		0,09180	0,09180	0,25400
Ow3	16n		0,40490	0	0,26520
Ow4	4e		0	0	0,56540
Ow5	16m		0,10650	0,10650	0,09520
Ow6	32o	50 %	0,24080	0,03420	0,08380
Ow7	16n	77 %	0,23510	0	0,22370
Ow8	4e		0	0	0,17900
Ow10	2a			0	0

^[a] : Dans ce tableau, les molécules d'eau sont notées Ow_i (i = 1 à 10) et ne font pas 15 partie, à proprement parlé, de la structure du matériau car elles ne font que remplir ses pores lorsqu'il est exposé à l'air ambiant.

Les principales distances interatomiques, exprimées en Angströms, sont données dans le tableau 3 ci-après :

TABLEAU 3

Ti	O3	x, y, z	1,89 (1)
	O3	x, y, 1-z	1,89 (1)
	O1	x, y, z	1,941 (1)
	O2	x, y, z	1,98 (1)
	O2	x, -y, 1-z	1,98 (1)
	O4	x, y, z	1,98 (1)
C1	O1	x, -y, 1-z	1,31 (1)
	O1	x, y, z	1,31 (1)
	C2	x, y, z	1,41 (1)
C2	C1	x, y, z	1,41 (1)
	C3	x, -y, 1-z	1,48 (1)
	C3	x, y, z	1,48 (1)
C3	C3	1-x, y, 1-z	1,37 (1)
	C2	x, y, z	1,48 (1)
C4	O3	y, x, z	1,19 (1)
	O3	x, y, z	1,19 (1)
	C5	x, y, z	1,65 (1)
C5	C6	x, y, z	1,40 (1)
	C6	y, x, z	1,40 (1)
	C4	x, y, z	1,65 (1)
C6	C5	x, y, z	1,40 (1)
	C6	0.5-y, 0.5-x, 0.5-z	1,47 (1)

Exemple 2

- 5 Synthèse de la phase Ti-NH₂BDC de composition Ti₈O₈(OH)₄[O₂C-C₆H₃(NH₂)-CO₂]₆

Le Ti-NH₂BDC a été préparé selon le procédé indiqué ci-dessus à l'exemple 1, en utilisant comme produit de départ 1,5 mmol d'acide 2-aminotéréphtalique (270 mg) (Aldrich, 98 %), 0,67 mmol d'isopropoxyde de titane Ti(OiPr)₄ (0,2 ml) (Acros Organics, 98%), et 5 ml d'un mélange constitué de 2,5 ml de diméthylformamide anhydre (Acros Organics) et de 2,5 ml de méthanol (Aldrich, 99,9%).

Le corps en Téflon ® a ensuite été introduit dans un corps métallique PAAR puis mis à l'étuve à 100°C pendant 15 heures. Après retour à température ambiante, le matériau attendu a été obtenu sous la forme d'un solide qui a été récupéré par filtration, lavé à l'acétone deux fois et séché à l'air. Le solvant contenu dans les pores est retiré par calcination du solide à 200°C sous air pendant 12 heures.

Les données cristallographiques et paramètres d'affinement structural du matériau obtenu sont donnés dans le tableau 4 ci-après :

TABLEAU 4

Formule chimique brute (phase sèche, sans l'eau libre)	Ti ₁₆ O ₇₂ N ₄ C ₉₆ H ₇₆
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	3315
Densité calculée (g.cm ⁻³) (phase sèche)	0,86
Symétrie cristalline	Orthorhombique
Groupe d'espace	<i>I 4/m m m</i> (n°139)
<i>a</i> (Å)	18,673(1)
<i>c</i> (Å)	18,138(1)
<i>V</i> (Å ³)	6324,5(1)
<i>Z</i>	4
Longueur d'onde λ (Cu K α)	1,54059 ; 1,54439
$\chi=K_{\alpha 2}/K_{\alpha 1}$	0,5
Température (K)	296
Gamme angulaire 2 θ (°)	5 - 80
Nombre de réflexions (pics de Bragg)	644
Nombre d'atomes indépendants	23
Nombre de paramètres d'intensité	43
Nombre de paramètres de profil	10
Nombre de contraintes de distances et angles	35
<i>R_p</i>	11,9
<i>R_{WP}</i>	15,5
<i>R_{Bragg}</i>	13,6
Paramètre d'agitation thermique global	2,9(1)
Fonction de profil	Pseudo-Voigt
Fond continu	Expérimental (35 points)
Nombre de paramètres d'asymétrie	2

Le diagramme de diffraction aux RX du matériau obtenu est représenté sur la figure 3 annexée sur laquelle l'intensité (en unités arbitraires) est fonction de l'angle de diffraction (en degrés). Sur cette figure, les points noirs correspondent aux points expérimentaux ; les points gris correspondent aux points calculés ; les traits noirs correspondent aux pics de Bragg ; et le courbe noire la plus basse correspond au diagramme de différence entre les points expérimentaux et les points calculés.

La structure cristallographique du matériau obtenu est schématisée sur la figure 4 annexée, sur laquelle on a représenté la structure cristalline du matériau selon l'axe a (ou b) (figure 4a), ainsi qu'une vue d'une roue d'octaèdres de titane

(atomes de carbone : points noirs ; atomes d'azote : points gris). Le matériau cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique I4/mmm (n°139) avec pour paramètres :

- $a = 18.673(1) \text{ \AA}$,
- 5 - $c = 18.139(1) \text{ \AA}$,
- volume de maille : $6324.5(1) \text{ \AA}^3$.

Ce matériau est constitué d'octaèdres d'oxyde de titane $\text{TiO}_5(\text{OH})$ qui s'assemblent en agrégats (ou roues) de huit octaèdres connectés entre eux par des anions 2-aminotéréphthalates (figure 4a et 4b). Le tout délimite un solide poreux pseudo-cubique avec un réseau tridimensionnel de pores. On peut aussi décrire la structure comme un assemblage « d'octaèdres » hybrides avec sur chaque sommet de chaque octaèdre une roue constituée de huit polyèdres de titane. Les fenêtres d'accès aux pores sont d'une dimension libre proche de 5 à 6 Angströms et deux types de cages sont présents, de dimensions proches de 6 à 13 Angströms respectivement. Le groupement amino est désordonné sur quatre positions cristallographiques et une occupation de 25 % a été attribuée à l'atome d'azote du groupement amino.

Les coordonnées atomiques de ce matériau sont données dans le tableau 5 ci-après (phase hydratée) :

20

TABLEAU 5

Atome	Site de Wickoff	Taux d'occupation	x/a	y/b	z/c
Ti	16l		0.20487	0.07254	1/2
O1	16l		0.31087	0.05903	1/2
O2	16n		0.19180	0	0.42820
O3	32o		0.22350	0.13977	0.42966
O4	8h		0.10766	0.10766	1/2
C1	8j		0.34876	0	1/2
C2	8j		0.42505	0	1/2
C3	16l		0.46289	0.07112	1/2
N1	16l	25 %	0.40989	0.13166	1/2
C4	16m		0.19137	0.19137	0.40513
C5	16m		0.22438	0.22438	0.32907
C6	32o		0.18500	0.28300	0.28828
N2	32o	25 %	0.32500	0.12500	0.33000
Ow1 ^[a]	8h		0.17979	0.17979	0
Ow2	16m	81 %	0.07677	0.07677	0.29254

TABLEAU 5 (suite)

Atome	Site de Wickoff	Taux d'occupation	x/a	y/b	z/c
Ow3	16n	83 %	0.38985	0	0.28589
Ow4	2b		0	0	1/2
Ow5	16m	79 %	0.09328	0.09328	0.08084
Ow6	32o	84 %	0.24910	0.06480	0.10202
Ow7	16n	84 %	0.24188	0	0.24106
Ow8	4e		0	0	0.17823
Ow9	4e		0	0	0.64063
Ow10	2a		0	0	0

^[a] : Dans ce tableau, les molécules d'eau sont notées Owi (i = 1 à 10) et ne font pas partie, à proprement parlé, de la structure du matériau car elles ne font que remplir ses pores lorsqu'il est exposé à l'air ambiant.

- 5 Les principales distances interatomiques, exprimées en Angströms, sont données dans le tableau 6 ci-après :

TABLEAU 6

Ti	O3	x, y, z	1.82(1)
	O3	x, y, 1-z	1.82(1)
	O2	x, -y, 1-z	1.90(1)
	O2	x, y, z	1.90(1)
	O4	x, y, z	1.93(1)
	O1	x, y, z	2.00(1)
	C1	O1	x, -y, 1-z
O1		x, y, z	1.31(1)
C2		x, y, z	1.43(1)
C2	C1	x, y, z	1.43(1)
	C3	x, -y, 1-z	1.50(1)
	C3	x, y, z	1.50(1)
C3	C3	1-x, y, 1-z	1.39(1)
	N1	x, y, z	1.50(1)
	C2	x, y, z	1.50(1)
N1	C3	x, y, z	1.50(1)
	C4	O3	y, x, z
O3		x, y, z	1.22(1)
C5		x, y, z	1.63(1)
C5	C6	x, y, z	1.51(1)
	C6	y, x, z	1.51(1)
	C4	x, y, z	1.63(1)
C6	C5	x, y, z	1.51(1)
	N2	y, x, z	1.56(1)

TABLEAU 6 (suite)

N2	C6	0.5-y, 0.5-x, 0.5-z	1.63(1)
	C6	y, x, z	1.56(1)

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique du matériau préparé dans cet exemple, ainsi que ceux du matériau TiBDC préparé ci-dessus à l'exemple 1 ont été réalisées sur l'appareil TA2050 et sont donnés sur la figure 5 annexée. Sur cette figure, la masse (exprimée en pourcentage) est fonction de la température (exprimée en °C). La courbe noire correspond au TiBDC de l'exemple 1 et la courbe grise correspond au Ti-NH₂BDC de l'exemple 2.

Sur cette figure, on observe que le matériau TiBDC présente deux pertes de masse caractéristiques correspondant au départ successif des solvants contenus dans les pores, en premier lieu du méthanol entre 25°C et 100°C puis du DMF entre 100 et 200°C.

La dégradation du matériau intervient vers 400°C lors du départ de l'acide carboxylique constituant la charpente. Le solide résiduel est de l'anatase TiO₂.

Le même comportement thermique est observé pour le matériau Ti-NH₂BDC avec pour seule différence significative une dégradation de la charpente à une température inférieure (300°C). Le solide résiduel est également de l'anatase TiO₂.

Les spectres IR des matériaux TiBDC et Ti-NH₂BDC sont représentés sur la figure 6 annexée sur laquelle l'intensité (en unités arbitraires) est fonction de la longueur d'onde (en cm⁻¹). Sur cette figure, la courbe noire correspond au spectre du TiBDC de l'exemple 1 et la courbe grise correspond au spectre du Ti-NH₂BDC de l'exemple 2. On observe pour chacun des deux matériaux, les bandes caractéristiques des liaisons métal-carboxylates (bandes vers 1380 et 1600 cm⁻¹), une large bande vers 3400 cm⁻¹ correspondant aux molécules de solvants libres présentes dans les pores, ainsi que des bandes de structure de la partie minérale (O-Ti-O) aux faibles nombres d'ondes (400-800 cm⁻¹).

Les résultats des mesures de surface spécifique des matériaux TiBDC et Ti-NH₂BDC sont reportés dans le tableau 7 ci-après :

TABLEAU 7

Matériau	Surface spécifique méthode BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Surface spécifique méthode Langmuir ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume microporeux ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)*
TiBDC	1550(20)	1950(10)	0,64(1)
Ti-NH ₂ BDC	1200(20)	1550(10)	0,48(1)

(*) : calculé d'après la méthode t-plot

Exemple 3

Mise en évidence de l'importance du choix d'un mélange de solvants

5 Dans cet exemple, on a comparé l'effet du choix du milieu solvant sur la nature de matériaux synthétisés à partir d'isopropoxyde de titane et d'acide 1,4-benzènedicarboxylique.

Les synthèses ont été réalisées dans un milieu solvant pur (méthanol, DMF ou isopropanol) ou bien dans un mélange méthanol/DMF.

10 a) Synthèse en milieu méthanol pur (exemple comparatif ne faisant pas partie de l'invention)

0,4 mmol d'acide 1,4-benzènedicarboxylique (60 mg) (Aldrich, 98 %) puis 0,35 mmol d'isopropoxyde de titane $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ (0,1 ml) (Acros Organics, 98%), ont été introduits dans un corps en Teflon ® renfermant 3 ml de méthanol (Aldrich, 15 99.9%). Le mélange a été agité pendant 5 minutes à température ambiante. Le corps en Teflon ® a ensuite été introduit dans un corps métallique PAAR puis mis à l'étuve à 150°C pendant 15 heures. Après retour à température ambiante, le solide obtenu a été récupéré par filtration, lavé à l'acétone deux fois et séché à l'air.

20 b) Synthèse en milieu diméthylformamide pur (exemple comparatif ne faisant pas partie de l'invention) :

1,0 mmol d'acide 1,4-benzènedicarboxylique (166 mg) (Aldrich, 98 %) puis 1 mmol d'isopropoxyde de titane $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ (0,2 ml) (Acros Organics, 98%), ont été introduits dans un corps en Teflon ® renfermant 5 ml de DMF anhydre (Acros Organics) Le mélange a été agité pendant 5 minutes à température ambiante. Le 25 corps en Teflon ® a ensuite été introduit dans un corps métallique PAAR puis mis à l'étuve à 150°C pendant 15 heures. Après retour à température ambiante, le solide a été récupéré par filtration, lavé à l'acétone deux fois et séché à l'air.

c) Synthèse en milieu isopropanol pur (exemple comparatif ne faisant pas partie de l'invention) :

0,35 mmol d'acide 1,4-benzènedicarboxylique (60 mg) (Aldrich, 98 %) puis 0,5 mmol d'isopropoxyde de titane $Ti(OiPr)_4$ (0,1 ml) (Acros Organics, 98%), ont été introduits dans un corps en Teflon[®] renfermant 5 ml d'isopropanol (Aldrich, 99 %). Le mélange a été agité pendant 5 minutes à température ambiante. Le corps en Teflon a ensuite été introduit dans un corps métallique PAAR puis mis à l'étuve à 150°C pendant 12 heures. Après retour à température ambiante, le solide a été récupéré par filtration, lavé à l'acétone deux fois et séché à l'air.

10 d) Synthèse dans un mélange DMF-méthanol (exemple conforme à l'invention) :

1,5 mmol d'acide 1,4-benzènedicarboxylique (250 mg) (Aldrich, 98 %) puis 1 mmol d'isopropoxyde de titane $Ti(OiPr)_4$ (0,3 ml) (Acros Organics, 98%), ont été introduits dans un corps en Teflon[®] renfermant 4,5 ml de DMF anhydre (Acros 15 Organics) et 0,5 ml de méthanol (Aldrich, 99.9%). Le mélange a été agité pendant 5 minutes à température ambiante. Le corps en Teflon[®] a ensuite été introduit dans un corps métallique PAAR puis mis à l'étuve à 150°C pendant 15 heures. Après retour à température ambiante, le solide a été récupéré par filtration, lavé à l'acétone deux fois et séché à l'air.

20 Les diagrammes de diffraction aux RX ($\lambda_{Cu} = 1,5406 \text{ \AA}$) des poudres ainsi obtenues dans chacun des milieux solvant sont représentés sur la figure 7 annexée sur laquelle l'intensité (en unités arbitraires) est fonction de l'angle de diffraction (en degrés). Sur cette figure, la courbe la plus haute correspond à la synthèse effectuée dans le méthanol pur, la courbe suivante correspond à la synthèse effectuée dans l'isopropanol pur, et la courbe la plus basse correspond à la synthèse effectuée dans le DMF pur. La courbe située juste au dessus de la courbe la plus basse est très différente des trois autres et correspond à la synthèse effectuée dans le mélange méthanol/DMF. On constate que les matériaux obtenus en milieu solvant pur sont très mal cristallisés, leurs diffractogrammes aux RX est totalement différent de celui du matériau TiBDC obtenu ci-dessus à l'exemple 1 (voir figure 1 25 annexée) et de celui obtenu lorsque la synthèse est réalisée dans le mélange méthanol/DMF. Leurs pics de diffraction sont en outre situés aux plus grands angles, ce qui traduit une plus grande densité de réseau et donc une porosité moindre.

Toutes conditions étant identiques par ailleurs (nature des précurseurs, températures et temps de synthèse), ces essais démontrent que la nature de la phase formée dépend fortement du choix du solvant. L'utilisation d'un milieu réactionnel constitué d'un seul solvant, comme décrit par exemple dans la demande internationale WO 2007/118888 ne permet pas d'aboutir à un matériau conforme à l'invention. Seule l'utilisation d'un mélange constitué d'au moins deux solvants conformément au procédé de l'invention, tel que par exemple un mélange de méthanol et de diméthylformamide, permet d'obtenir un matériau TiBDC parfaitement organisé sous forme d'une phase poreuse tétraogonale très bien cristallisée.

Exemple 4

Mise en évidence de l'importance du choix du précurseur de titane

Dans cet exemple, on a étudié l'effet du choix du précurseur de titane sur la structure des matériaux synthétisés. Les synthèses ont été réalisées dans un milieu DMF pur ou bien dans un mélange méthanol/DMF à partir de tetrachlorure de titane (précurseur de titane non conforme à l'invention) et d'acide 1,4-benzènedicarboxylique.

a) Synthèse en milieu DMF pur

Cette synthèse a été réalisée selon le protocole décrit dans l'exemple 4 de la demande WO2007/118888.

52 mmol d'acide 1,4-benzènedicarboxylique (8,72 g) (Aldrich, 98 %) puis 52 mmol de tetrachlorure de titane $TiCl_4$ (10 g) ont été introduits dans un ballon de 500 ml contenant 300 ml de DMF anhydre (Acros Organics). Le mélange réactionnel a été agité pendant 18 heures à 130°C jusqu'à obtention d'un précité. Le précipité a été récupéré par centrifugation puis lavé 3 fois avec 50 ml de DMF puis 3 fois par 50 ml de méthanol. Le précipité a ensuite été séché à 160°C pendant 16 heures.

Les analyses effectuées révèlent que les particules de la poudre obtenue sont peu poreuses (surface spécifique BET : 107 m²/g) et amorphes (RX).

b) Synthèse en milieu DMF/méthanol

On a reproduit la synthèse détaillée ci-dessus en a), mais en utilisant comme solvants un mélange constitué de 240 ml de DMF anhydre et 60 ml de méthanol.

Les analyses effectuées révèlent également que les particules de la poudre obtenue sont peu poreuses et amorphes (RX).

Ces essais démontrent qu'il n'est pas possible d'aboutir à un matériau à structure cristalline pseudo-cubique conforme à la présente invention en utilisant du tetrachlorure de titane à titre de précurseur de titane à la place d'un alcoxyde de titane de formule (I), et ce quel que soit le milieu solvant utilisé lors de la synthèse
5 (milieu DMF pur ou mélange de DMF et de méthanol).

Exemple 5

Préparation d'un MOF de titane à partir d'un oxo-complexe de titane préformé

Dans cet exemple, on a synthétisé un matériau hybride de formule $Ti_8O_8(OH)_4[O_2C-C_6H_4-CO_2]_6$ en utilisant, à titre de précurseur de titane, un oxo-
10 cluster de titane de formule $Ti_{16}O_{16}(OEt)_{32}$.

1) Première étape : Synthèse de l'oxo-complexe de titane de formule $Ti_{16}O_{16}(OEt)_{32}$

L'oxo-complexe $Ti_{16}O_{16}(OEt)_{32}$ a été obtenu par hydrolyse contrôlée en conditions sous-stœchiométriques en eau ($H_2O/Ti = 0,5$] de l'alcoxyde de titane
15 $Ti(OEt)_4$ dans l'éthanol absolu. Un mélange réactionnel composé de 7 mL de $Ti(OEt)_4$, de 7 mL d'éthanol absolu et de 300 μ L d'eau a été traité en milieu solvothermal pendant 15 jours à 100°C. La cristallisation de l'oxo-complexe de titane a été provoquée par un refroidissement lent du mélange réactionnel (vitesse de refroidissement : 1°C/heure). L'oxo-complexe de titane sous forme cristallisée a
20 alors été récupéré après filtration avec un rendement de 70 %.

La détermination de la structure cristalline de l'oxo-complexe a été effectuée par diffraction des rayons X de mono-cristaux. Elle est représentée de façon schématique sur la figure 8 annexée. La détermination de la structure a permis de
25 mettre en évidence la formation d'un édifice formé de deux blocs orthogonaux de huit oxo-complexes de titane chacun, admettant un pseudo-axe de rotation inverse -4. Les 16 atomes de titane sont connectés par trois différents types de ponts oxo, 4 oxygènes étant liés deux fois aux centres métalliques [μ_2 -O], 8 étant liés trois fois au titane [μ_3 -O] et 4 étant liés quatre fois au titane [μ_4 -O]. A la surface du cœur oxo se trouve une couronne de 32 éthoxydes, 16 d'entre eux sont des groupements
30 terminaux, les 16 autres sont des groupements pontants. Cette structure est décrite en détail dans les articles de A. Mosset *et al.*, C.R. Acad. Sci. Paris, t.307, Série II, 1988, p.1747-1750 et de J. Galy *et al.*, Chem. Soc. Dalton Trans., 1991, p.1999.

2) Deuxième étape : Synthèse du matériau hybride de formule $Ti_8O_8(OH)_4[O_2C-C_6H_4-CO_2]_6$

0,17g de l'oxo-complexe de titane $Ti_{16}O_{16}(OEt)_{32}$ obtenu ci-dessus à l'étape précédente et 0,27 g d'acide téréphtalique ont été introduits dans un mélange de 4 mL de DMF et 1 mL de méthanol. Le mélange réactionnel a été placé en autoclave à 150°C pendant 20 heures. Le précipité obtenu a été filtré, lavé 3 fois au DMF puis séché 20 h à 150°C. Le rendement de la réaction a été de 74 %.

On a obtenu un matériau hybride en tous points identiques à celui de l'exemple 1.

10

Exemple 6

Préparation d'un MOF de titane à partir d'un oxo-complexe de titane préformé

Dans cet exemple, on a synthétisé un matériau hybride de formule $Ti_8O_8(OH)_4[O_2C-C_6H_4-CO_2]_6$ en utilisant, à titre de précurseur de titane, un oxo-cluster de titane de formule $Ti_8O_8(OOC(CH_3)_3)_{16}$.

15 1) Première étape : Synthèse de l'oxo-complexe de titane de formule $Ti_8O_8(OOC(CH_3)_3)_{16}$

Le complexe moléculaire de formule $Ti_8O_8(OOCC(CH_3)_3)_{16}$ a été obtenu en condition solvothermale (24 heures à 100-110°C dans un autoclave) par la réaction de 2 ml de $Ti(OiPr)_4$ avec 7 g d'acide pivalique ($HOCC(CH_3)_3$) dans 50 ml d'acétonitrile. L'oxo-complexe de titane ainsi formé sous forme cristallisée a alors été récupéré après filtration avec un rendement de 94%

La détermination de la structure cristalline de l'oxo-complexe a été effectuée par diffraction des rayons X de mono-cristaux. Elle est représentée de façon schématique sur la figure 9 annexée. La détermination de la structure a permis de mettre en évidence la formation d'une couronne de huit oxo-complexes de titane octaédriques liés par des sommets, et de 16 groupements carboxylates pontants bidentates. Huit groupements carboxylate se placent en position équatoriale, les huit autres en position axiale (4 de chaque côté du plan formé par la couronne du cœur oxo).

30 2) Deuxième étape : Synthèse du matériau hybride de formule $Ti_8O_8(OH)_4[O_2C-C_6H_4-CO_2]_6$

0,6 g de l'oxo-complexe de titane de formule $Ti_8O_8(OOCC(CH_3)_3)_{16}$ obtenu ci-dessus à l'étape précédente et 1,55 g d'acide téréphtalique ont été introduits dans un mélange constitué de 18 mL de DMF et 4,5 mL de méthanol. Ce mélange

réaction a été placée en autoclave à 110°C pendant 4 jours. Le précipité obtenu a été filtré, lavé 3 fois au DMF puis séché 20 h à 150°C. Le rendement de la réaction a été de 97%.

On a obtenu un matériau hybride en tous points identiques à celui de l'exemple 1.

Exemple 7

Préparation d'un matériau hybride de formule $Ti_8O_8(OH)_4[O_2C-C_4H_2S-CO_2]_6$ à partir du matériau de formule $Ti_8O_8(OH)_4[O_2C-C_6H_4-CO_2]_6$.

Dans cet exemple, on a réalisé la synthèse d'un matériau hybride de formule $Ti_8O_8(OH)_4[O_2C-C_4H_2S-CO_2]_6$ c'est-à-dire d'un matériau hybride constitué de sous-unités de formule (I) conformes à l'invention dans lesquelles X représente un cycle thiophène par échange de l'espaceur organique à partir du matériau préparé à l'exemple 1 ci-dessus, c'est-à-dire un matériau hybride constitué de sous-unités de formule (I) dans lesquelles X est un cycle benzénique.

1 g du matériau de formule $Ti_8O_8(OH)_4[O_2C-C_6H_4-CO_2]_6$ obtenu ci-dessus à l'exemple 1 et 5 g de dicarboxylate de thiophène ont été dispersés dans un mélange constitué de 40 mL de DMF et de 10 mL de méthanol. Cette dispersion a été placée en conditions solvothermales à 150°C pendant 16 heures. Après refroidissement, la poudre obtenue du matériau cristallisé attendu a été filtrée, lavée 3 fois au DMF et séchée pendant 6 heures à 150°C. Le rendement de cette réaction d'échange a été de 93%.

Cet exemple montre qu'il est possible d'accéder à des matériaux hybrides cristallisés par simple échange des espaceurs organiques.

Exemple 8

Synthèse d'une phase TiO-BDC de composition $TiO[O_2C-C_6H_4-CO_2]$

1,5 mmol d'acide 1,4-benzènedicarboxylique (250 mg) (Aldrich, 98 %) puis 1 mmol d'isopropoxyde de titane $Ti(OiPr)_4$ (0,3 ml) (Acros Organics, 98%), ont été introduits dans un corps en Téflon® contenant 5 ml d'un mélange constitué de 2,5 ml de diméthylformamide anhydre (Acros Organics) et de 2,5 ml de méthanol (Aldrich, 99,9%). Le mélange réactionnel a été agité pendant 5 minutes à température ambiante.

Le corps en Téflon® a ensuite été introduit dans un corps métallique PAAR puis mis à l'étuve à 150°C pendant 15 heures. Après retour à température ambiante,

le matériau attendu sous forme d'un solide blanc a été récupéré par filtration, lavé à l'acétone deux fois et séché à l'air. Une phase cristallisée, dénotée TiO-BDC

Le diagramme de diffraction aux RX est représenté sur la figure 10 annexée sur laquelle l'intensité (exprimée en unités arbitraires) est fonction de l'angle de diffraction en degrés.

Les mesures de surface spécifique de ce matériau, réalisées sur un échantillon de 20 mg préalablement activé sous vide primaire (10^{-3} Torr) pendant 15 heures à 150°C, permettent de calculer une surface BET de 250(15) $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

La stabilité thermique du solide a été évaluée. Le diffractogramme RX a été collecté avec un diagramme tous les 20°C sous air (non représenté). Le solide TiO-BDC a été trouvé stable jusqu'à une température de 300 °C.

Exemple 9

Synthèse d'une phase Ti-BDC(2OH) de composition $\text{TiO}[\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2-\text{CO}_2]$

0,67 mmol d'acide 2,5-dihydroxy-1,4-dicarboxylique (150 mg) (Aldrich, 98 %) puis 0,33 mmol d'isopropoxyde de titane $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ (0,1 ml) (Acros Organics, 98%), sont introduits dans une solution contenant 2,5 ml de diméthylformamide (Acros Organics, extra-dry) et 2,5 ml de méthanol (Aldrich, 99,9%). La mixture a été agitée pendant 5 minutes à température ambiante.

Le corps en Téflon a ensuite été introduit dans un corps métallique PAAR puis mis à l'étuve à 200°C pendant 15 heures. Après retour à température ambiante, le solide de couleur orange vif, a été récupéré par filtration, lavé à l'acétone deux fois et séché à l'air. On a obtenu une phase cristallisée orangée, dénommée Ti-BDC(2OH) dont le diffractogramme RX est représenté sur la figure 11 annexée sur laquelle l'intensité, en unités arbitraires, est fonction de l'angle de diffraction en degrés.

Les mesures de surface spécifique de ce matériau, réalisées sur un échantillon de 20 mg préalablement activé sous vide primaire (10^{-3} Torr) pendant 15 heures à 200°C, ont permis de calculer une surface BET de 980(15) $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique du matériau préparé dans cet exemple, réalisées sur l'appareil STA6000, sont donnés sur la figure 12 annexée. Sur cette figure, la masse (exprimée en pourcentage) est fonction de la température (exprimée en °C). Les pertes calculées, à partir d'une formule $\text{TiO}[\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2-\text{CO}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, sont respectivement de 6,8 % (eau libre) et de 62,7 %, en très bon accord avec les pertes expérimentales (environ 7 et 63 %

respectivement). Cette expérience a également montré que le matériau Ti-BDC(2OH) est stable sous air jusqu'à 205°C.

Exemple 10

Utilisation de la phase Ti-NH₂BDC pour le stockage du dioxyde de carbone

5 Dans cet exemple, la capacité d'adsorption/désorption vis-à-vis du dioxyde de carbone de la phase Ti-NH₂BDC préparée à l'exemple 2 ci-dessus a été testée.

Les propriétés d'adsorption du CO₂ de la phase Ti-NH₂BDC ont été testées à l'aide d'un appareil gravimétrique IGA de la marque Hiden Isochema.

30 mg du solide Ti-NH₂BDC ont été introduits dans la balance et activés
10 d'abord sous vide secondaire (10⁻⁶ Torr) à température ambiante pendant 1 heure puis à 200°C pendant 15 heures. La capacité d'adsorption/désorption a été testée à différentes températures : 10, 20, 30 et 40°C. Pour chaque température, le CO₂ a été introduit à pression variable, entre 50 mbar et 20 bar, et la masse de solide chargé en CO₂ a été mesurée après que l'équilibre aie été atteint (durée maximale de 30
15 minutes). Par déduction de la masse initiale de solide sec, la quantité de CO₂ adsorbée dans les pores du matériau a pu ainsi être calculée. Entre deux mesures à des températures différentes, le solide a été dégazé pendant une nuit à 150°C sous vide secondaire.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 13 annexée, sur laquelle
20 la quantité de dioxyde de carbone adsorbée (en mmol.g⁻¹) est fonction de la pression (en mbar). Sur cette figure, les différents couples de courbes, en partant de la courbe la plus haute et en allant vers la courbe la plus basse, représentent respectivement l'adsorption (triangles pleins) et la désorption du CO₂ (ronds pleins) à 10, 20, 30 et 40°C. Les résultats présentés sur cette figure montrent que le
25 matériau de l'exemple 2 est capable d'adsorber de grandes quantités de CO₂ avec une affinité remarquable à basse pression, symbolisée par l'adsorption de près de 3,8 mmol.g⁻¹ de CO₂ à 20°C sous 1 bar de pression.

Exemple 11

30 Synthèse de la phase Ti-NH₂BDC selon un procédé dans lequel l'étape de chauffage est réalisée au four à micro-ondes.

Dans cet exemple on a synthétisé la phase Ti-NH₂BDC selon un procédé dans lequel la deuxième étape a été réalisée par chauffage dans un four à micro-ondes.

1,66 mmol d'acide 2-aminotéréphtalique (300 mg) (Aldrich, 98 %) puis 273 mg d'oxocluster de titane $Ti_8O_8(OOC(CH_3)_3)_{16}$ ont été introduits dans une solution contenant 5 ml de diméthylformamide (Acros Organics, 99 %) et 1 ml de méthanol (Aldrich, 99,9%). Le mélange réactionnel a été agité pendant 1 minute à 5 température ambiante.

Le corps en Téflon (100 ml de contenance) a ensuite été introduit dans un four microondes (CEM, Mars 300, équipé d'un carrousel de 14 réacteurs) et une puissance de 400W a été appliquée avec une montée en température de 2 minutes jusqu'à 150°C. Un palier de 15 minutes a été observé à cette température et à cette 10 puissance. Après retour à température ambiante, le solide jaune ainsi obtenu, a été récupéré par filtration, lavé à l'acétone deux fois et séché à l'air.

Le diagramme de diffraction aux RX du matériau obtenu est représenté sur la figure 14 annexée sur laquelle l'intensité (en unités arbitraires) est fonction de l'angle de diffraction (en degrés) (courbe haute). A titre comparatif, le spectre du 15 matériau $Ti-NH_2BDC$ obtenu ci-dessus à l'exemple 2 est également représenté sur la figure 14 (courbe basse).

L'élargissement significatif des raies de diffraction montre que le produit obtenu par méthode microondes possède une taille de particules très inférieure à celle du solide obtenu par voie solvothermale.

20

Exemple 12

Mise en évidence des propriétés photochromes et photocatalytiques de la phase TiBDC

0,025 g de TiBDC ont été immergés dans 0,015 ml d'alcool benzylique puis soumis à une irradiation UV à une longueur d'onde de 350 nm pendant 15 25 minutes sous flux d'azote.

La même expérience a été réalisée sur une poudre de TiO_2 commerciale vendue sous la référence P25 par la société Degussa.

La figure 15 annexée montre une photographie de ces deux matériaux après imprégnation par l'alcool benzylique et irradiation UV. On observe une coloration 30 spontanée et intense du matériau TiBDC en gris-bleu foncé. Cet effet photochrome, rapidement observé, est du à la réduction des centres titane (IV) en titane (III).

Par contre, seule une très faible coloration de la poudre de TiO_2 a été observée.

L'intensité de coloration du matériau TiBDC imbibé d'alcool benzylique s'explique par un grand nombre de sites photoactifs susceptibles d'être stabilisés sous forme Ti(III).

La figure 16 annexée représente le spectre UV (figure 16 a : absorbance en fonction de la longueur d'onde en nm) et le spectre de résonance paramagnétique électronique (RPE) à 75 K du matériau TiBDC après imprégnation et irradiation UV (figure 16 b : absorption dérivée en fonction du champ magnétique (G)). Le spectre RPE permet de mettre en évidence l'existence des sites titane (III) paramagnétiques photoréduits.

La coloration des échantillons est intense et stable en absence d'oxygène.

La stabilité de la coloration pendant plusieurs semaines en absence d'oxygène du matériau TiBDC a été observée, elle est bien supérieure à la coloration de poudres denses de TiO₂ conventionnelles. Cette stabilité s'explique par la présence d'un grand nombre de molécules d'alcool à proximité des centres photoréduits qui vont venir piéger les trous photoinduits, conduisant à l'oxydation des fonctions alcools en aldéhyde.

Le comportement photochrome est réversible, la décoloration de l'échantillon se fait progressivement lorsque la poudre est placée sous oxygène.

Ces deux phénomènes sont concomitants : le caractère photochrome est dû à la réduction des Ti^{IV} en Ti^{III} et le caractère photocatalytique à l'oxydation des molécules absorbées (par exemple alcool en aldéhyde).

La figure 17 représente les spectres d'absorption UV-visible du TiBDC (courbe haute) et du TiO₂ (courbe basse) après imprégnation par l'alcool benzylique et irradiation UV. Sur cette figure l'absorbance est fonction de la longueur d'onde (en nm).

Cet exemple démontre donc que la surface spécifique élevée et accessible du matériau TiBDC permet l'absorption aisée de molécules organiques au sein de l'édifice tridimensionnel.

Les matériaux conformant à l'invention peuvent ainsi trouver des applications dans le domaine de l'inscription laser, de la catalyse hétérogène ou encore comme matériau indicateur d'oxygène.

REVENDICATIONS

1. Matériau solide hybride inorganique-organique à base de titane, caractérisé en ce qu'il présente une structure cristalline pseudo-cubique et qu'il est constitué exclusivement d'unités de formule (I) suivante :



dans lesquelles :

- X est un espaceur organique et représente une chaîne aliphatique linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, ayant de 2 à 12 atomes de carbone ; un groupement aromatique hydrocarboné mono, bi- ou tricyclique substitué ou non par
10 un ou plusieurs substituants R indépendamment choisis parmi un atome d'halogène et les groupements amino, nitro, hydroxyle, trifluoroalkyle en C₁-C₄ et alkyle en C₁-C₄ ; un groupement benzophénone ; un groupement hétéroaromatique mono- ou bicyclique dans lequel le ou les cycles comportent 5 ou 6 chaînons, ledit groupement contenant au moins un hétéroatome choisi parmi l'azote et le soufre et
15 étant substitué ou non par un ou plusieurs substituants R indépendamment choisis parmi un atome d'halogène et les groupements amino, nitro, hydroxyle, trifluoroalkyle en C₁-C₄ et alkyle en C₁-C₄ ;

- a, et b, identiques ou différents, sont des nombres entiers variant de 1 à 16 inclusivement ;

20 - c et d, identiques ou différents, sont des nombres entiers variant de 1 à 32 inclusivement ;

- les indices a, b, c et d respectent la relation $4a = 2b + c + d$;

- les atomes de titane forment une brique élémentaire purement inorganique constituée d'oxo-complexes de titane ;

25 - # est le point par lequel deux unités de formule (I) sont reliées entre elles ; # représente une liaison covalente entre un atome de carbone appartenant à l'espaceur X et l'atome de carbone d'un groupement carboxylate COO⁻ d'une autre unité de formule (I) et dans laquelle les deux atomes d'oxygène du groupement carboxylate appartiennent respectivement à deux oxo-complexes de titane
30 octaédriques adjacents d'une brique élémentaire de ladite autre unité de formule (I) ;

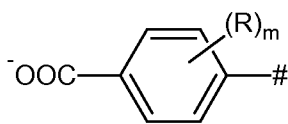
lesdites unités de formule (I) formant ensemble une structure tridimensionnelle et délimitant des cavités de diamètre libre de 4 à 40 Å accessibles par des fenêtres triangulaires de dimensions de 4 à 15 Å.

2. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que les chaînes aliphatiques définies pour X sont choisies parmi les chaînes alkyle en C₁-C₄ et alcènes ou alcynes en C₂-C₄.

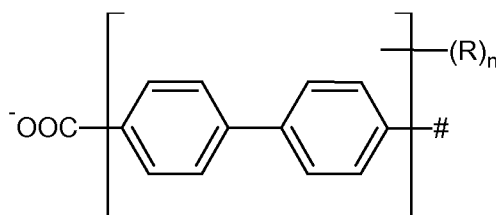
3. Matériau selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les groupements hydrocarbonés définis pour X sont choisis parmi les groupements phénylène ; chloro-phénylène ; bromophénylène ; aminophénylène ; nitrophénylène ; mono-, di- ou tetraméthylphénylène ; mono- ou diéthénylphénylène ; mono- ou dihydroxyphénylène ; biphenylène ; diphenyldiazène ; naphthalène et anthracène.

4. Matériau selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les hétérocycles définis pour X sont choisis parmi les cycles thiophène, bithiophène, pyridine, bipyridine et pyrazine.

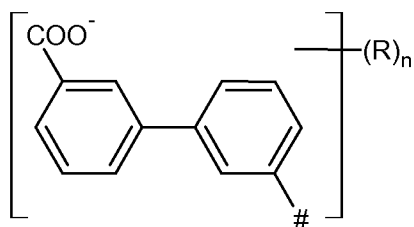
5. Matériau selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la sous-unité [OOC-X-#] est choisie parmi les groupements de formules (II-1) à (II-13) suivantes :



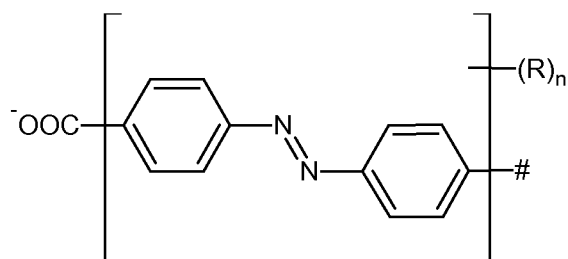
(II-1)



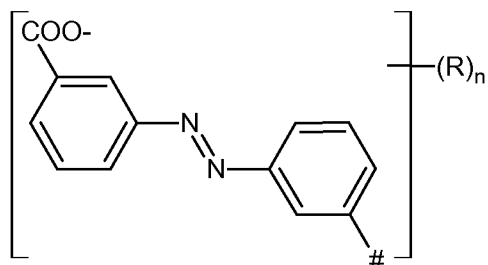
(II-2)



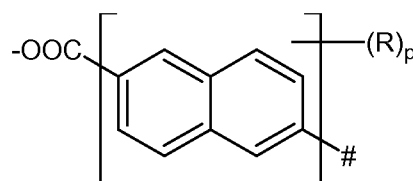
(II-3)



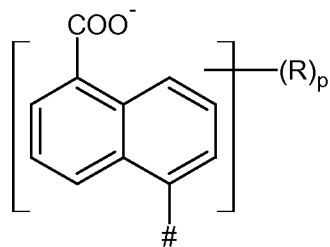
(II-4)



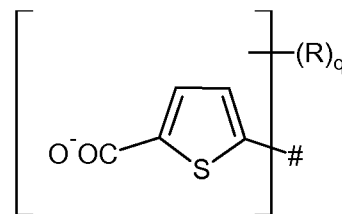
(II-5)



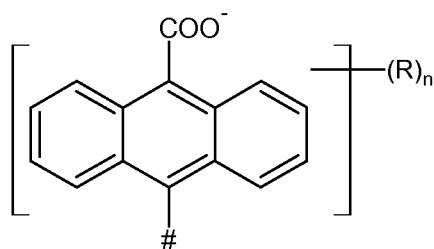
(II-6)



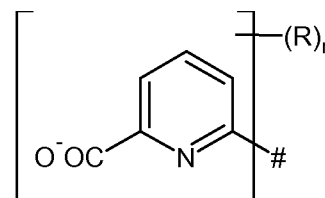
(II-7)



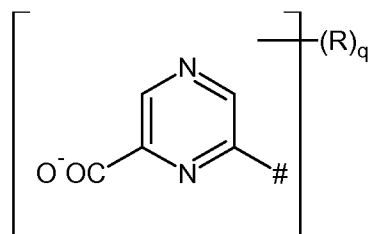
(II-8)



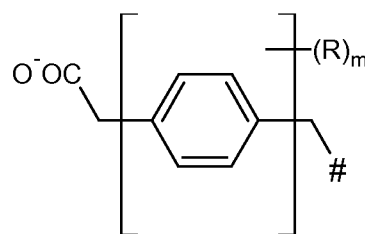
(II-9)



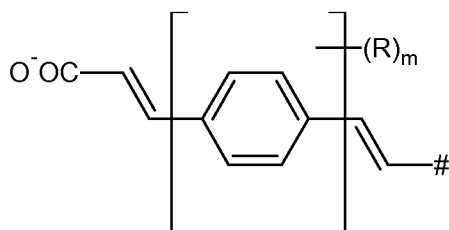
(II-10)



(II-11)



(II-12)



(II-13)

dans lesquelles :

- R est un atome d'halogène, un groupement amino, nitro, hydroxyle, trifluoroalkyle en C₁-C₄ ou alkyle en C₁-C₄ ;

- m est un nombre entier allant de 0 à 4,

5 - n est un nombre entier allant de 0 à 8,

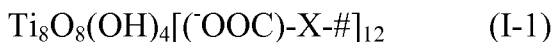
- p est un nombre entier allant de 0 à 6,

- q est un nombre entier allant de 0 à 2,

- r est un nombre entier allant de 0 à 3.

6. Matériau selon la revendication 5, caractérisé en ce que la sous-unité [OOC-X-#] est choisie parmi le phényl-1-carboxylate, le phényl-2-amino-1-carboxylate, le phényl-2,5-dihydroxy-1-carboxylate et le thiophène-2-carboxylate.

7. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que les unités de formule (I) sont choisies parmi les sous-unités de formule (I-1) suivante :



dans lesquelles :

- X et # sont tels que définis ci-dessus à la revendication 1 ;

- les atomes de titane forment une brique élémentaire purement inorganique constituée de 8 oxo-complexes de titane octaédriques comportant chacun un atome de titane central entouré par 6 atomes d'oxygène, lesdits oxo-complexes de titane octaédriques étant reliés entre eux soit par une arête commune, soit par un sommet commun, dans les deux cas par l'intermédiaire de ponts oxo -O- ou hydroxo -OH- ; lesdites briques étant connectées entre elles dans les trois dimensions de l'espace par les espaceurs organiques X ; étant entendu que chacune des briques est reliée à 12 espaceurs organiques par l'intermédiaire des groupements carboxylates COO⁻ dans lesquels chacun des deux atomes d'oxygène fait partie intégrante de deux oxo-complexes de titane adjacents.

8. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les cavités ont un diamètre libre de 5 à 12,6 Å.

9. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il a une surface spécifique BET de 200 à 6000 m²/g.

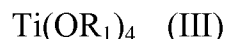
10. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il a un volume poreux de 0,1 à 3 cm³/g.

11. Utilisation d'un matériau tel que défini à l'une quelconque des revendications précédentes, comme support de catalyseur pour la réalisation de réactions chimiques catalysées en phase hétérogène ou comme matériau de stockage/séparation/purification de gaz ou comme matrice pour l'encapsulation de principes actifs (médicaments, cosmétiques) ou bien encore comme matériau photochrome pour le stockage d'information, l'impression laser ou comme indicateur d'oxygène.

12. Procédé de préparation d'un matériau solide hybride inorganique-organique à base de titane tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

1) dans une première étape on prépare un mélange réactionnel comprenant :

- i) au moins un précurseur de titane choisi parmi les alcoxydes de titane de formule (III) suivante :



5 dans laquelle R_1 est un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 4 atomes de carbone ou au moins un oxo-complexe de titane de formule (IV) suivante :



dans laquelle :

- 10 - R_2 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_6 linéaire ou ramifié ou un cycle phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi un atome d'halogène, les radicaux alkyle en C_1-C_4 et alcène en C_2-C_3 ;
- R_3 représente un radical alkyle en C_1-C_4 linéaire ou ramifié, un
15 radical trihalogénoalkyle en C_1-C_4 ou un cycle phényle,
- x est un nombre entier allant de 2 à 18,
- y est un nombre entier allant de 1 à 27,
- z est un nombre entier allant de 0 à 32,
- w est un nombre entier allant de 0 à 16,

20 et dans lequel les atomes de titane forment une brique élémentaire constituée d'un cœur purement inorganique d'oxo-complexes de titane en coordinence octaédrique comportant chacun un atome de titane central entouré par 6 atomes d'oxygène, lesdits oxo-complexes de titane octaédriques étant reliés entre eux soit par une arête
25 commune, soit par un sommet commun, dans les deux cas par l'intermédiaire de ponts oxo $-O-$ ou hydroxo $-OH-$; lesdites briques étant entourées par des ligands organiques de type alcoolate (OR_2) et/ou carboxylate (OOCR_3).

- ii) au moins un acide dicarboxylique de formule (V) suivante :



dans laquelle X' représente une chaîne aliphatique linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, ayant de 2 à 12 atomes de carbone, un

groupement benzophénone ou un groupement aromatique hydrocarboné mono, bi- ou tricyclique substitué ou non par un ou plusieurs substituants R' indépendamment choisis parmi un atome d'halogène et les groupements amino, nitro, hydroxyle, trifluoroalkyle en C₁-C₄ et alkyle en C₁-C₄ ;

5 iii) un mélange d'au moins deux solvants organiques comprenant au moins un solvant S1 choisi parmi les alcools en C₁-C₄, l'alcool benzylique et l'alcool chlorobenzylique, et au moins un solvant S2 choisi parmi le N,N-diméthylformamide, le N,N-diéthylformamide, le diméthylsulfoxyde, l'éthylène glycol, le dioxane, l'acétonitrile, l'acétone, le tétrahydrofurane, la pyridine et la N-méthylpyrrolidone ;

2) dans une deuxième étape, on porte le mélange réactionnel ainsi obtenu à une température de 70 à 200°C, pendant 4 à 72 heures, jusqu'à obtention d'un précipité correspondant au matériau solide attendu, puis

15 3) dans une troisième étape, le mélange réactionnel est refroidi jusqu'à la température ambiante,

4) dans une quatrième étape, on sépare le matériau solide du mélange de solvants organiques ;

étant entendu que lorsque le matériau solide est constitué d'unités de formule (I) dans lesquelles X est un groupement hétéroaromatique mono- ou bicyclique dans lequel le ou les cycles comportent 5 ou 6 chaînons éventuellement substitués, ledit groupement contenant au moins un hétéroatome choisi parmi l'azote et le soufre, alors ledit procédé comprend en outre les étapes supplémentaires suivantes :

25 5) une cinquième étape de préparation d'une dispersion du matériau solide issu de la quatrième étape dans au moins un solvant organique polaire, en présence d'au moins un acide dicarboxylique de formule (VI) suivante :



30 dans laquelle X'' représente un groupement hétéroaromatique mono- ou bicyclique dans lequel le ou le cycles comportent 5 ou 6 chaînons, ledit groupement contenant au moins un hétéroatome choisi parmi l'azote et le soufre et étant substitué ou non par un ou plusieurs substituants R indépendamment choisis parmi un atome d'halogène et les groupements amino, nitro, hydroxyle, trifluoroalkyle en C₁-C₄ et alkyle en C₁-C₄,

6) une sixième étape, au cours de laquelle on porte la dispersion ainsi obtenue à une température de 100 à 150°C pendant une durée de 4 heures à 4 jours, ce qui entraîne la formation d'un précipité correspondant au matériau solide attendu, puis

5 7) une septième étape au cours de laquelle on laisse la température revenir à température ambiante, et

8) une huitième étape de séparation du matériau solide ainsi obtenu du ou des solvants organiques.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que les
10 précurseurs de formule (III) sont choisis parmi l'éthoxyde de titane, l'isopropoxyde de titane, le n-propoxyde de titane et le butoxyde de titane.

14. Procédé selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce que les oxo-complexes de titane de formule (IV) sont choisis parmi $Ti_{16}O_{16}(OCH_2CH_3)_{32}$ et $Ti_8O_8(OOCR_3)_{16}$ dans lequel R_3 est tel que défini à la revendication 12.

15 **15.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisé en ce que l'acide dicarboxylique de formule (V) est choisi parmi l'acide benzène-1,4-dicarboxylique, l'acide 2-amino-benzène-1,4-dicarboxylique, l'acide 2-nitro-benzène-1,4-dicarboxylique, l'acide 2-chloro-benzène-1,4-dicarboxylique, l'acide 2-bromo-benzène-1,4-dicarboxylique, l'acide 2,5-dihydroxy-benzène-1,4-
20 dicarboxylique, l'acide 2-méthyl-benzène-1,4-dicarboxylique, l'acide 2,5-diméthyl-benzène-1,4-dicarboxylique, l'acide diphenyl-4,4'-dicarboxylique, l'acide diphenyl-3,3'-dicarboxylique, l'acide 4,4'-diazène-1,2-diyl-dibenzoïque, l'acide 3,3'-diazène-1,2-diyl-dibenzoïque, l'acide naphthalène-2,6-dicarboxylique, l'acide naphthalène-1,5-dicarboxylique, l'acide 1,4-phénylènediacétique, l'acide
25 1,4-phénylènediacrylique et l'acide 4,4'-benzophénone-dicarboxylique.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'acide dicarboxylique de formule (V) est choisi parmi l'acide benzène-1,4-dicarboxylique, l'acide 2,5-dihydroxy-benzène-1,4-dicarboxylique et l'acide 2-amino-benzène-1,4-dicarboxylique.

30 **17.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 16, caractérisé en ce qu'au sein du mélange réactionnel, le rapport molaire alcoxyde de titane de formule (III) ou oxo-complexe de titane de formule (IV) / acide dicarboxylique de formule (V) varie de 0,1 à 2.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 17, caractérisé en ce que les solvants polaires utilisés lors de la cinquième étape sont choisis parmi les mélanges d'au moins deux solvants organiques S1 et S2 comprenant au moins un solvant S1 choisi parmi les alcools en C₁-C₄, l'alcool 5 benzylique et l'alcool chlorobenzylique et au moins un solvant S2 choisi parmi le N,N-diméthylformamide, le N,N-diéthylformamide, le diméthylsulfoxyde, l'éthylèneglycol, le dioxane, l'acétonitrile, l'acétone, le tetrahydrofurane, la pyridine et la N-méthylpyrrolidone.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 18, 10 caractérisé en ce que les acides dicarboxyliques de formule (VI) sont choisis parmi l'acide thiophène-2,5-dicarboxylique, l'acide pyridine-2,6-dicarboxylique et l'acide pyrazine-2,6-dicarboxylique.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 19, 15 caractérisé en ce que le rapport molaire matériau solide issu de la quatrième étape / acide dicarboxylique de formule (VI) lors de la cinquième étape varie de 1 à 20.

FIGURE 1

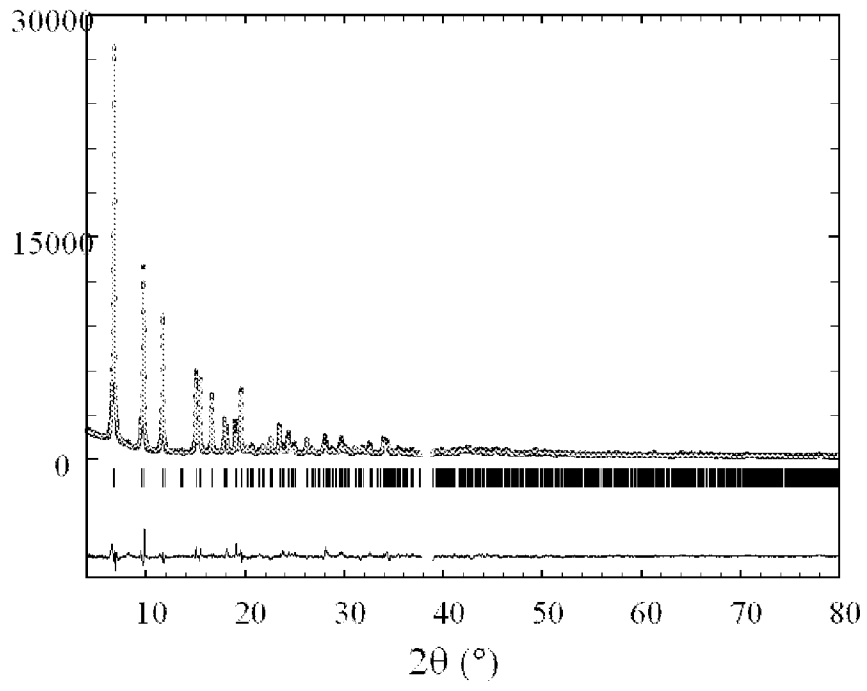


FIGURE 2

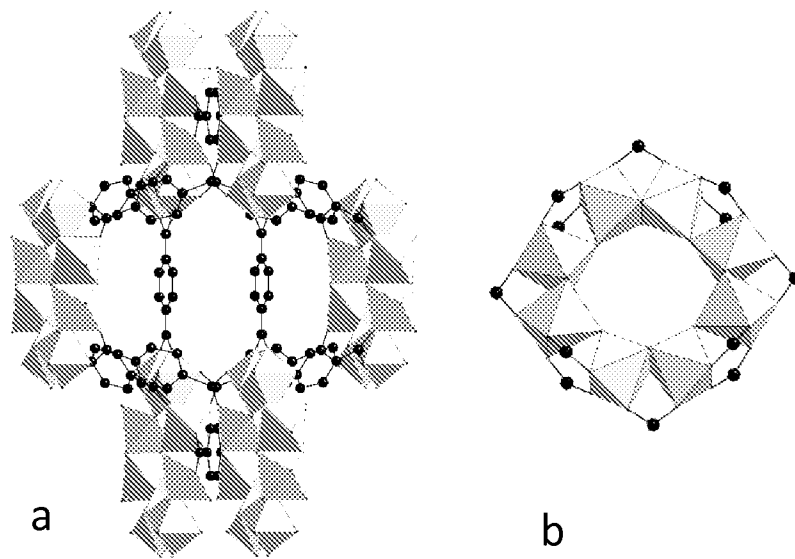


FIGURE 3

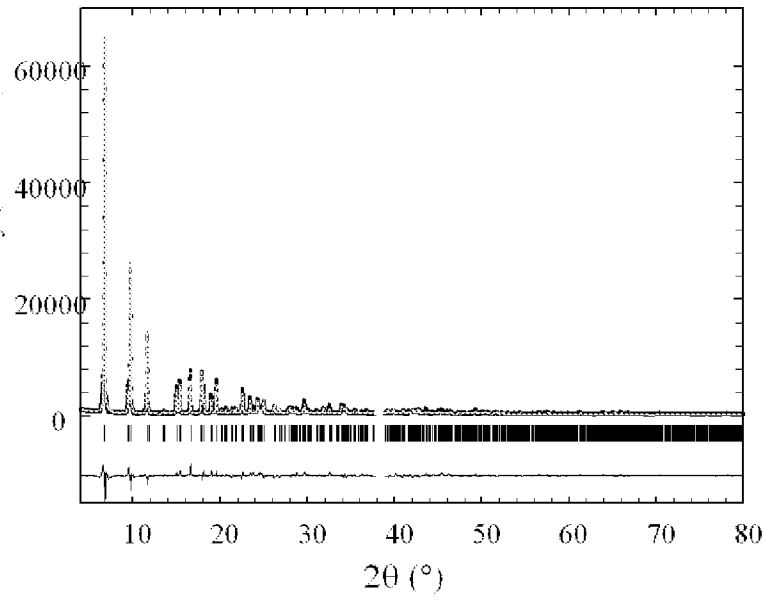


FIGURE 4

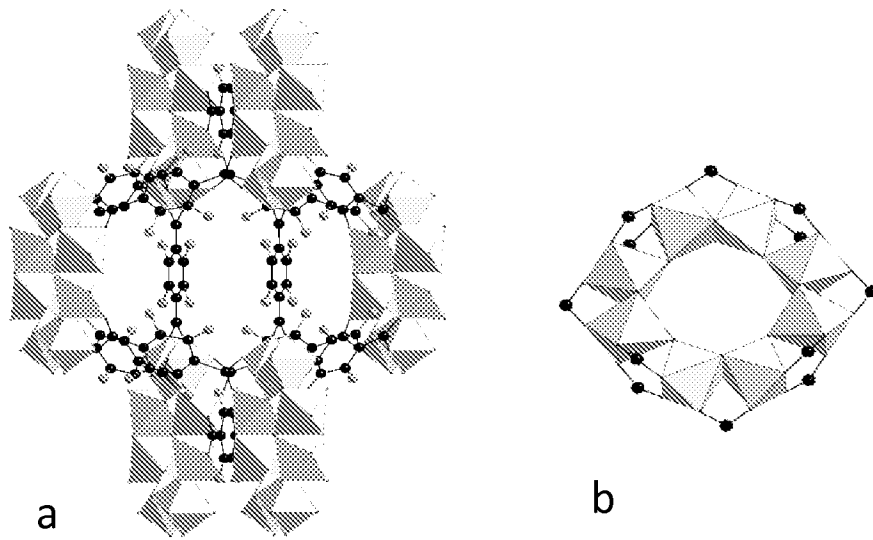


FIGURE 5

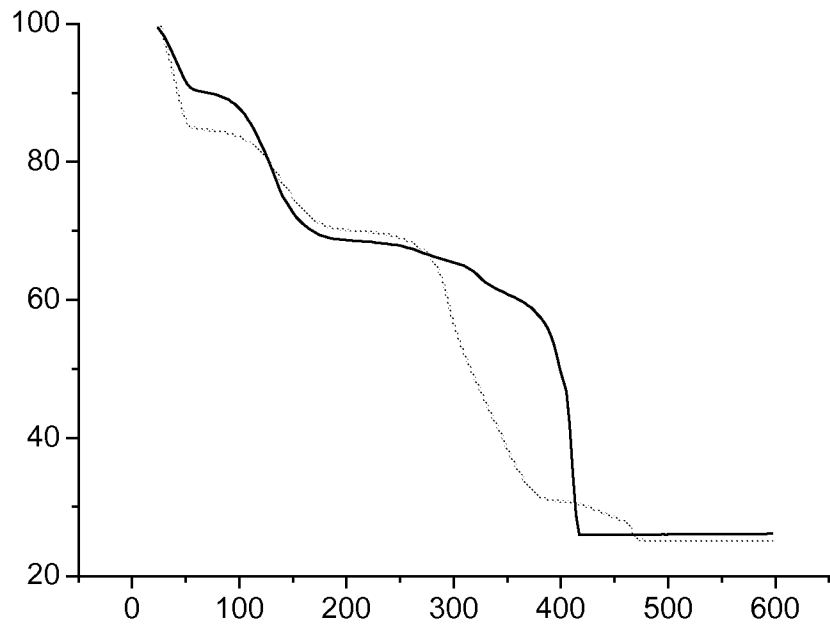


FIGURE 6

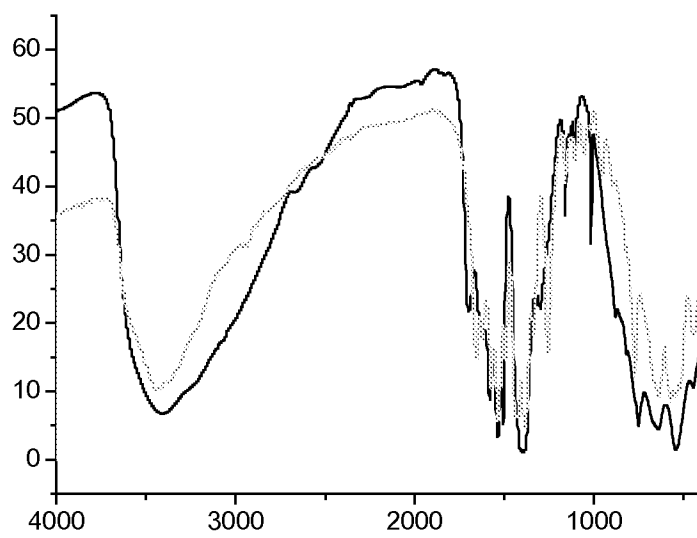


FIGURE 7

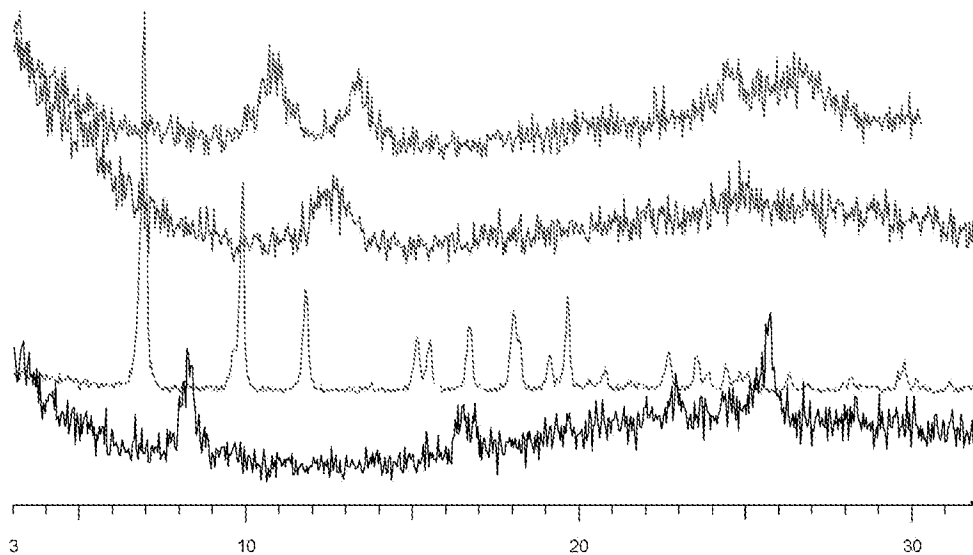


FIGURE 8

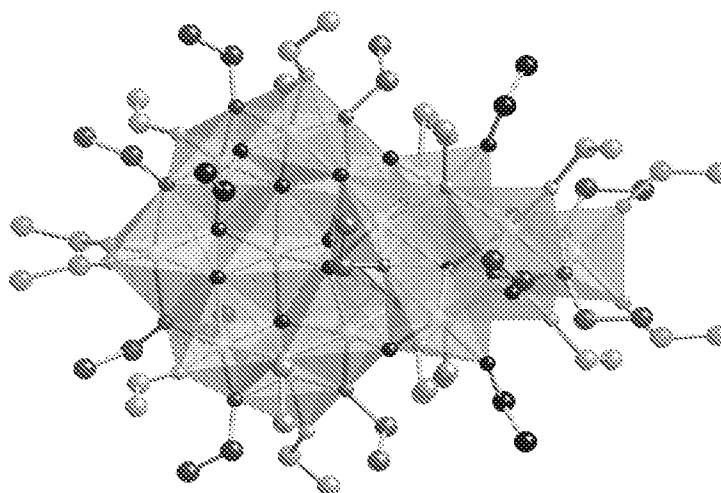


FIGURE 9

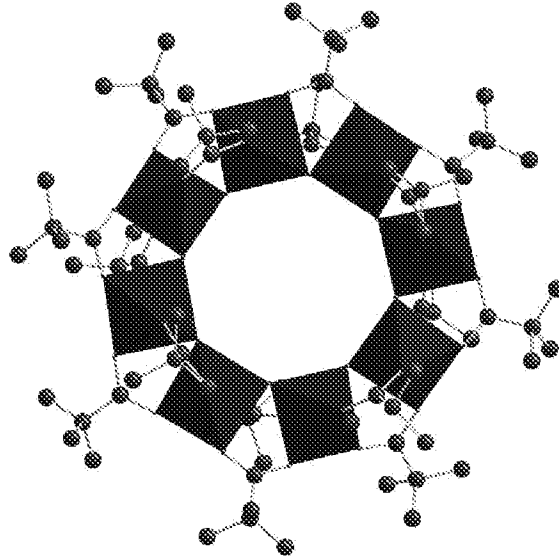


FIGURE 10

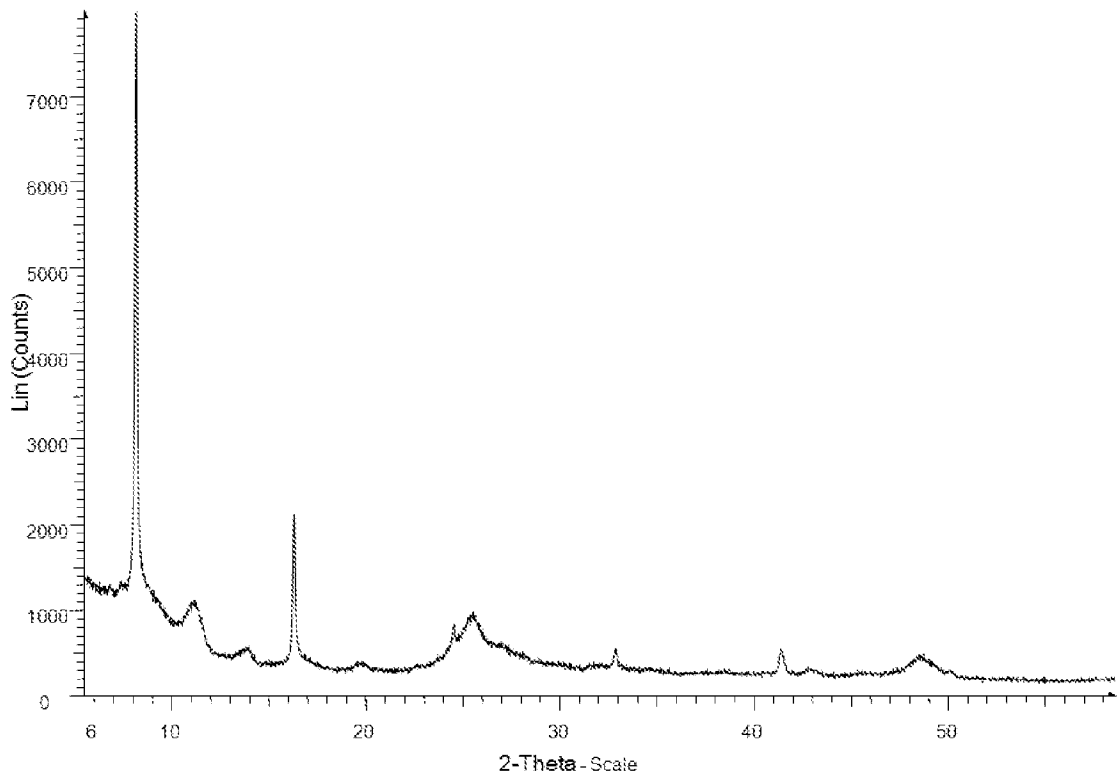


FIGURE 11

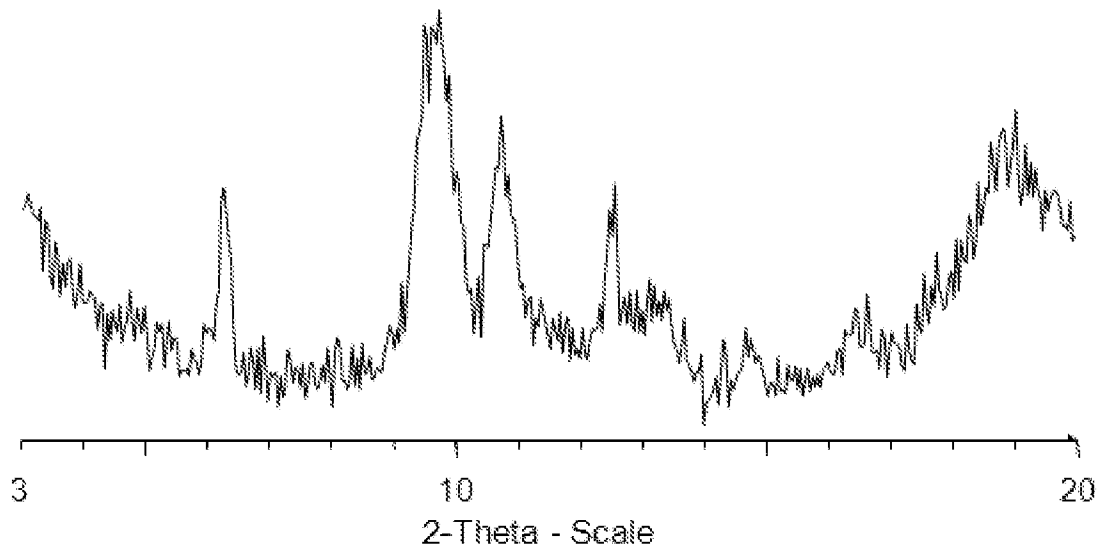


FIGURE 12

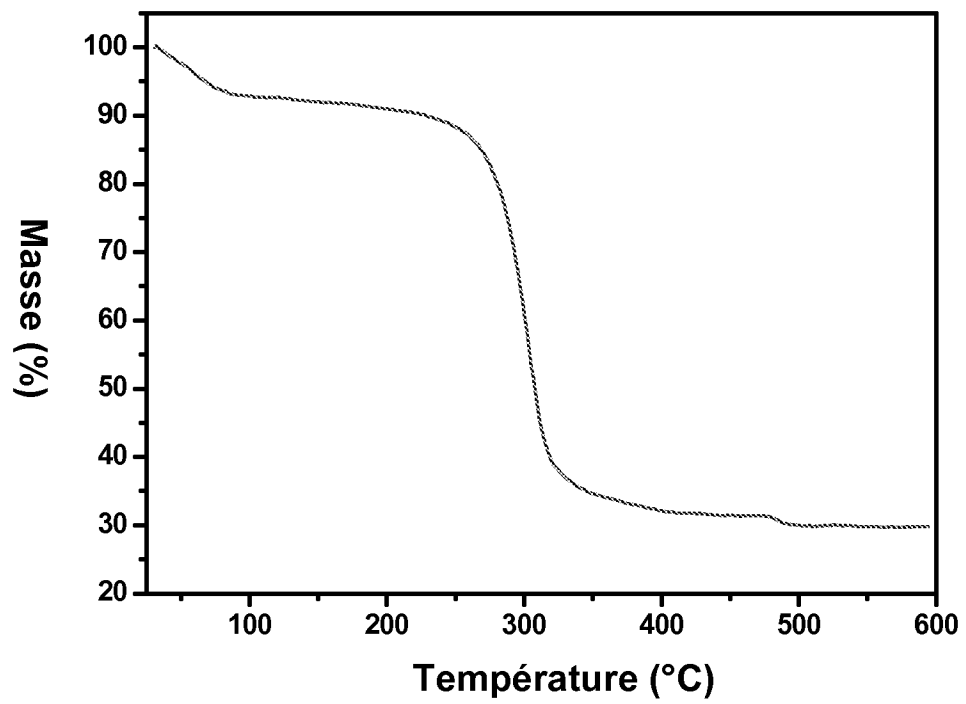


FIGURE 13

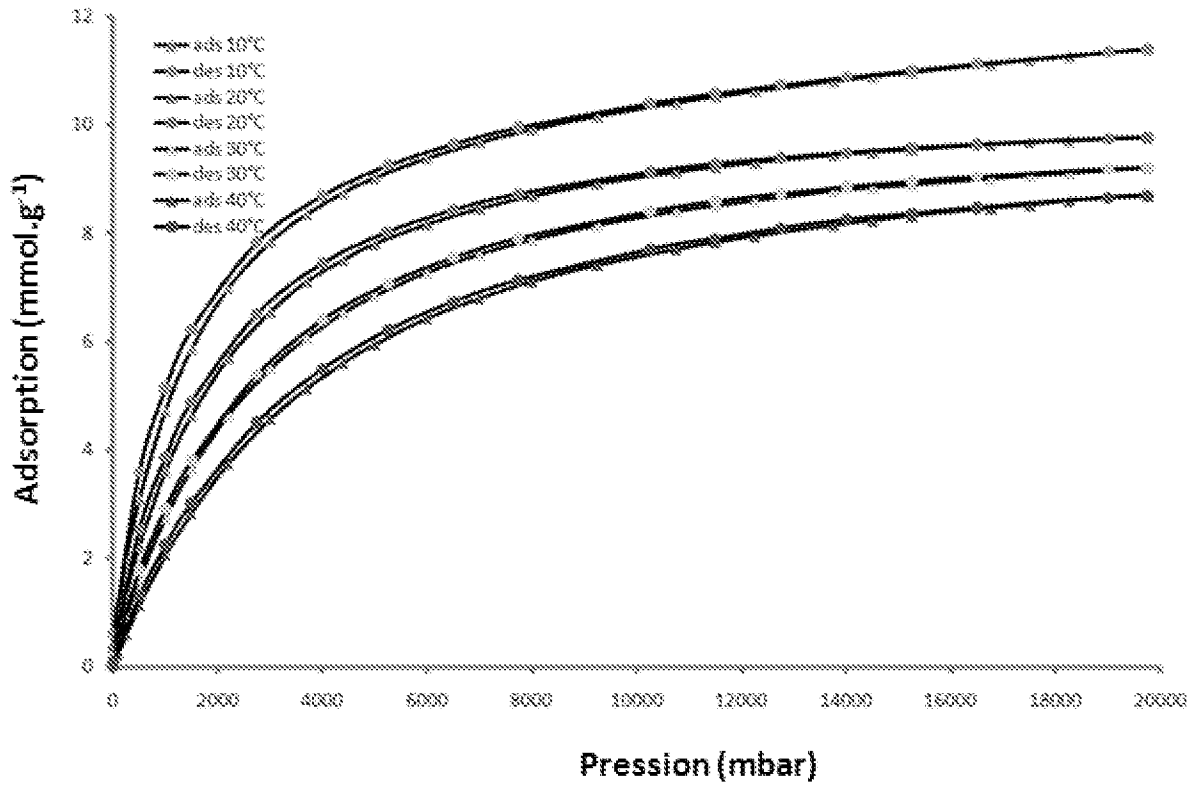


FIGURE 14

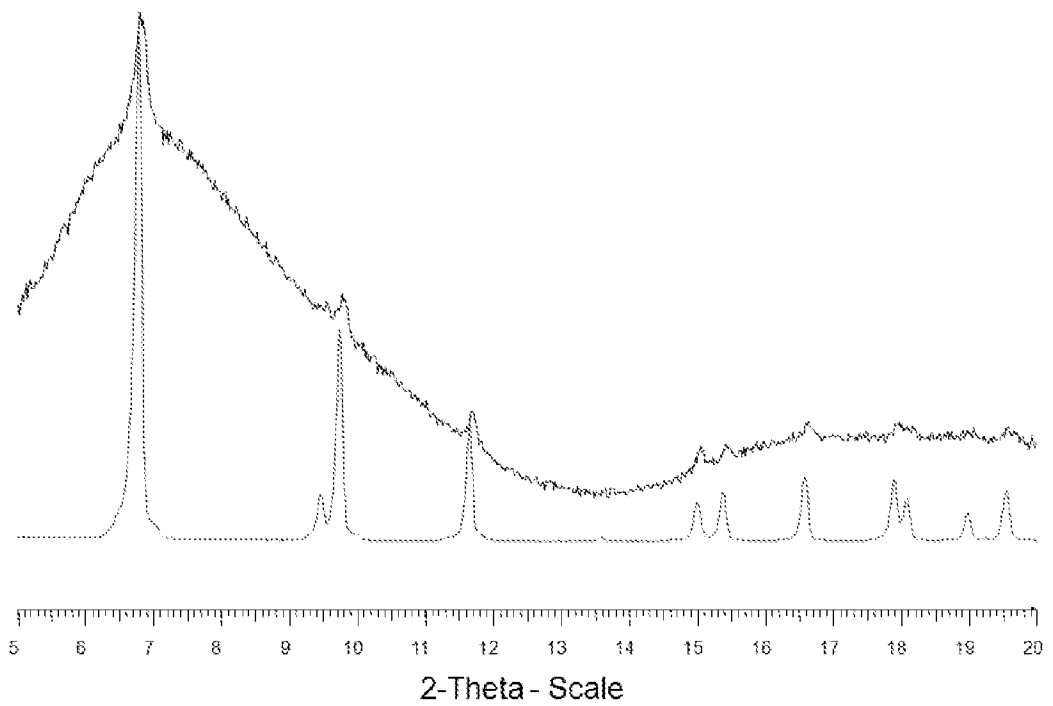


FIGURE 15

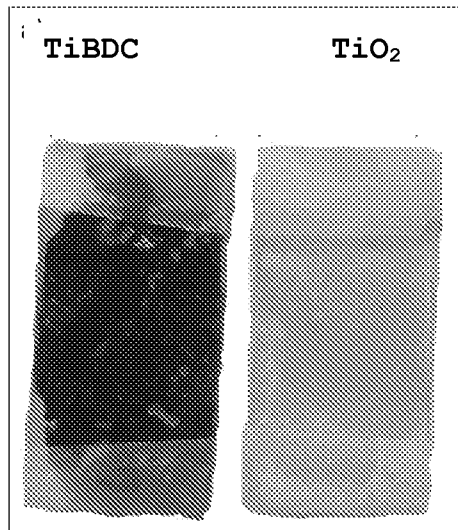


FIGURE 16

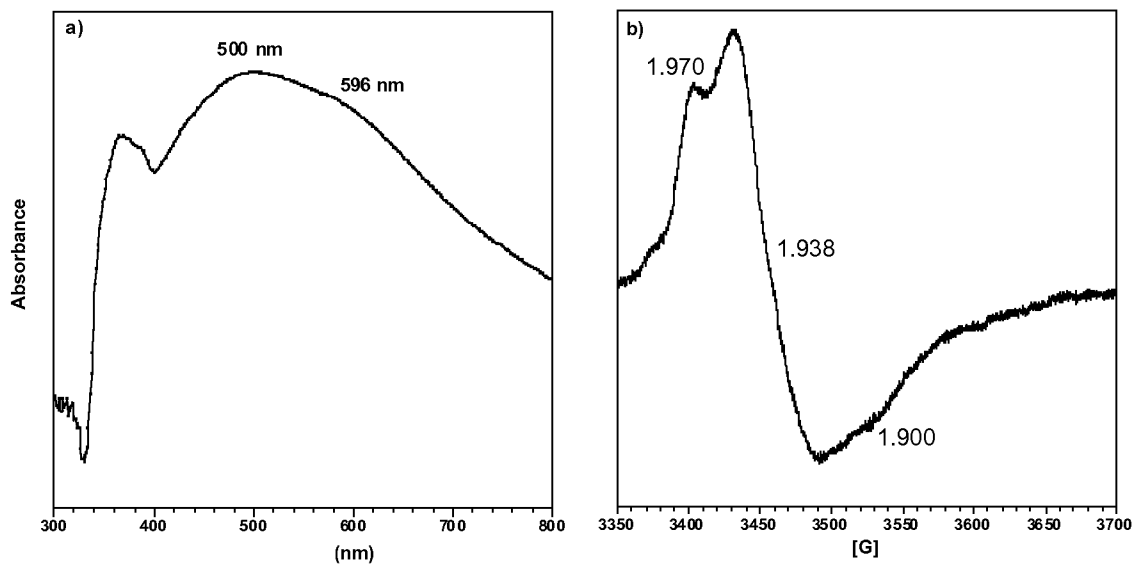
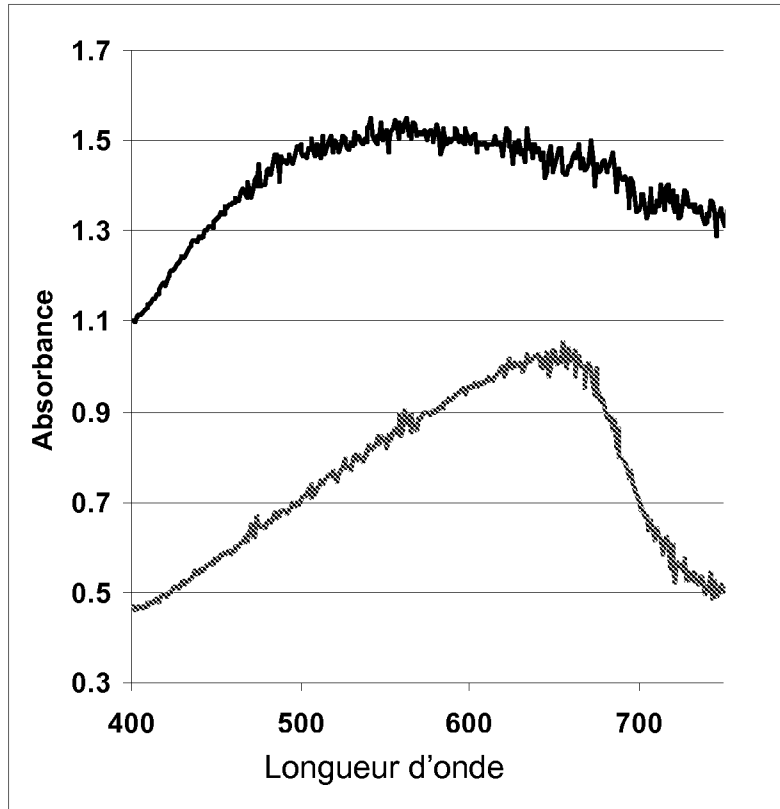


FIGURE 17



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2010/050271

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07F7/28
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, WPI Data, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/118888 A (BASF AG [DE]; SCHUBERT MARKUS [DE]; MUELLER ULRICH [DE]; MARX STEFAN []) 25 October 2007 (2007-10-25) cited in the application page 21; examples 3,4	1-20
X	WO 2008/082087 A (INSILICOTECH CO LTD [KR]; JUNG DONG-HYUN [KR]; KIM MIN-KYOUNG [KR]; KI) 10 July 2008 (2008-07-10) page 28; claim 14	1,8-11
A		2-7, 12-20
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

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

28 May 2010

Date of mailing of the international search report

17/06/2010

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

Jeanjean, Fabien

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2010/050271

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SERRE C. ET AL: "Synthesis, Structure and Properties of related Microporous N,N'-Piperazinebismethylenephosphonates of aluminum and titanium" CHEMISTRY OF MATERIALS, vol. 18, 2006, pages 1451-1457, XP002545857 cited in the application page 1453; table 1	1-20
A	JASMINA HAFIZOVIC CAVKA ET AL: "A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability" J. AM. CHEM. SOC., vol. 130, no. 42, 26 September 2008 (2008-09-26), pages 13850-13851, XP002536712 cited in the application page 13850	1-20
A	ROZES L., COCHET S., FROT T., FORNASIERI G., SASSOYE C., POPALL M., SANCHEZ C.: "Titanium Oxo-Clusters: Versatile Nano-Objects for the Design of Hybrid Compounds" MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS, vol. 1007, 2007, page S15-02, XP002584202 the whole document	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2010/050271

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2007118888	A	25-10-2007	CA 2648225 A1	25-10-2007
			CN 101426797 A	06-05-2009
			EP 2010547 A1	07-01-2009
			KR 20090033172 A	01-04-2009
			US 2009198079 A1	06-08-2009

WO 2008082087	A	10-07-2008	EP 2079660 A1	22-07-2009
			KR 20080064077 A	08-07-2008

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2010/050271

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C07F7/28
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, WPI Data, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2007/118888 A (BASF AG [DE]; SCHUBERT MARKUS [DE]; MUELLER ULRICH [DE]; MARX STEFAN []) 25 octobre 2007 (2007-10-25) cité dans la demande page 21; exemples 3,4	1-20
X	WO 2008/082087 A (INSILICOTECH CO LTD [KR]; JUNG DONG-HYUN [KR]; KIM MIN-KYOUNG [KR]; KI) 10 juillet 2008 (2008-07-10) page 28; revendication 14	1,8-11
A	----- -/--	2-7, 12-20

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

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

28 mai 2010

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

17/06/2010

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

Jeanjean, Fabien

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2010/050271

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>SERRE C. ET AL: "Synthesis, Stucture and Properties of related Microporous N,N'-Piperazinebismethylenephosphonates of aluminum and titanium" CHEMISTRY OF MATERIALS, vol. 18, 2006, pages 1451-1457, XP002545857 cité dans la demande page 1453; tableau 1</p>	1-20
A	<p>JASMINA HAFIZOVIC CAVKA ET AL: "A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability" J. AM. CHEM. SOC., vol. 130, no. 42, 26 septembre 2008 (2008-09-26), pages 13850-13851, XP002536712 cité dans la demande page 13850</p>	1-20
A	<p>ROZES L., COCHET S., FROT T., FORNASIERI G., SASSOYE C., POPALL M., SANCHEZ C.: "Titanium Oxo-Clusters: Versatile Nano-Objects for the Design of Hybrid Compounds" MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS, vol. 1007, 2007, page S15-02, XP002584202 le document en entier</p>	1-20

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2010/050271

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2007118888 A	25-10-2007	CA 2648225 A1	25-10-2007
		CN 101426797 A	06-05-2009
		EP 2010547 A1	07-01-2009
		KR 20090033172 A	01-04-2009
		US 2009198079 A1	06-08-2009
WO 2008082087 A	10-07-2008	EP 2079660 A1	22-07-2009
		KR 20080064077 A	08-07-2008