

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 906**

51 Int. Cl.:
C08G 77/28 (2006.01)
C08G 77/50 (2006.01)
A61K 9/14 (2006.01)
C07F 7/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07703381 .9**
96 Fecha de presentación: **09.02.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1987082**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.11.2008**

54 Título: **Organopolisiloxanos sustituidos y su uso**

30 Prioridad:
10.02.2006 GB 0602811

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.09.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.09.2012

73 Titular/es:
**PHOSPHONICS LTD.
114 MILTON PARK
OXFORD OX 14 4SH, GB**

72 Inventor/es:
**WILSON, John Robert Howe;
SULLIVAN, Alice Caroline y
MAN, Siud Pui**

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 386 906 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Organopolisiloxanos sustituidos y su uso.

5 La invención se refiere a nuevos organopolisiloxanos y a su uso, por ejemplo, como intercambiadores catiónicos y aniónicos, secuestradores de compuestos orgánicos e inorgánicos, materiales de purificación o extracción en fase sólida, materiales de inmovilización de biomoléculas, agentes antimicrobianos, modificadores de hidrofilia, agentes ignífugos, agentes antiestáticos, revestimientos de dispositivos biomédicos, películas que repelen el agua, materiales de síntesis en fase sólida y materiales de cromatografía. La invención se refiere también a precursores de estos nuevos productos y a procedimientos para su producción.

10 El uso de sólidos funcionalizados está creciendo rápidamente para muchas aplicaciones diferentes tales como síntesis en fase sólida, extracción en fase sólida, catálisis, soportes de catalizadores, purificación de productos e inmovilización de biomoléculas. En estas aplicaciones, las ventajas de los sólidos funcionalizados son facilidad de manipulación, facilidad de separación del resto del medio por filtración y regeneración y reutilización. Los requerimientos de estos sólidos funcionalizados son excelente estabilidad física y química en una amplia gama de condiciones operativas, amplia aplicabilidad de disolventes, cinética rápida, acceso rápido y fácil a los grupos
15 funcionales y grupos funcionales con una alta actividad intrínseca para la aplicación deseada. Además, la preparación de estos materiales funcionalizados ha de ser simple a partir de reactivos fácilmente disponibles. Finalmente, es muy ventajoso que los grupos funcionales puedan transformarse fácilmente en diferentes materiales funcionalizados que se pueden usar en otras aplicaciones.

20 Como consecuencia de regulaciones ambientales más estrictas, se requieren crecientemente sistemas más eficaces para la eliminación y recuperación de productos químicos peligrosos de muchas fuentes, incluido un amplio espectro de productos contaminados, ingredientes farmacéuticos activos (API), disolventes, agua potable y desechos acuosos y aguas contaminadas. Por ejemplo, se están usando crecientemente en la industria farmacéutica catalizadores metálicos en la fabricación de API o sus intermedios. Dada la toxicidad de estos metales, en los API se han de alcanzar niveles residuales muy bajos. En la preparación de bibliotecas de
25 compuestos para evaluación biológica se requieren procedimientos simples y rápidos para purificar mezclas de reacción con el fin de explorar miles de compuestos para identificar ventajas de programas de optimización y desarrollo. La industria electrónica tiene una necesidad particular de agua ultrapura y niveles muy bajos de cationes y aniones. Otras industrias, tales como la industria nuclear y la industria de electrodepositos generan cantidades sustanciales de efluentes basados en agua que están muy contaminados con iones metálicos no deseados.

30 Los derivados sustituidos de poliestireno son una clase importante de materiales que se usan como secuestradores de iones metálicos y compuestos orgánicos. Las propiedades químicas y físicas de una variedad de sistemas basados en poliestireno se describen en el catálogo 1998/99, págs. 56-64 de Bio-Rad Life Science Research Products. Sin embargo, una limitación de estas resinas de poliestireno es que una gama de funcionalidad química no se puede unir fácilmente a estos polímeros orgánicos debido a las limitaciones físicas de esto polímeros y de la
35 química que se puede usar para unir grupos funcionales sobre los anillos aromáticos. Además, las propiedades físicas y químicas de estas resinas de poliestireno pueden tener inconvenientes, por ejemplo, mala estabilidad química y térmica, que se cree que son debidas al esqueleto polímero orgánico. También se pueden encontrar problemas adicionales, por ejemplo, hinchamiento y contracción en disolventes orgánicos así como la producción de productos secundarios indeseados muy coloreados. Generalmente, debido a su mala estabilidad térmica, estas resinas de poliestireno no se pueden usar durante un tiempo prolongado por encima de 80°C, lo que limita su aplicabilidad general.

40 Se han descrito también como materiales funcionalizados sistemas de polímeros inorgánicos tales como sílice, óxido de aluminio y óxido de silicio. A estos sistemas se pueden unir grupos funcionales activos o metales por una variedad de medios. Sin embargo, se pueden encontrar diversos problemas en los que los grupos funcionales están sólo adsorbidos físicamente, por ejemplo carga baja de grupo funcional junto con limitaciones en la gama de disolventes que se pueden usar y eliminación de los grupos funcionales en el uso o en espera. Se cree que esto es debido a la unión más bien débil entre los grupos funcionales y los átomos de la superficie del soporte. La construcción del grupo funcional en la estructura puede proporcionar un material más robusto y también puede permitir cargas más altas de grupos funcionales. Sin embargo, en este enfoque hay una falta significativa de
45 materiales de partida fácilmente disponibles así como precursores para preparar tales materiales de partida. Además, hay limitadas metodologías de síntesis para la preparación de materiales de partida adecuados a partir de precursores disponibles. Hay necesidad de proporcionar nuevos procedimientos de síntesis así como compuestos de partida con el fin de producir tales materiales funcionalizados.

50 Los materiales sólidos funcionalidades se usan en síntesis orgánica en fase de solución para purificación y acondicionamiento rápidos. Estos materiales, conocidos también como secuestradores, pueden eliminar el exceso de reactivos y los productos secundarios. Típicamente, se añade un secuestrador a una solución para apagarla y que reaccione selectivamente con el exceso de reactivos sin reaccionar y productos secundarios de reacción. Los

productos químicos no deseados unidos ahora a los materiales funcionalizados se eliminan por simple filtración. Este procedimiento simple soslaya las metodologías de purificación estándar de extracción líquido-líquido, cromatografía y cristalización. Los derivados sustituidos de poliestireno son conocidos para uso como secuestradores, pero tienen algunas limitaciones tales como falta de estabilidad térmica, hinchamiento y

5

contracción en disolventes orgánicos y una gama limitada de grupos funcionales. En síntesis en fase sólida, los derivados de poliestireno sustituidos son la clase principal de materiales que se usan y estos materiales adolecen análogamente de las mismas limitaciones descritas antes. El uso de materiales de sílice funcionalizados para esta aplicación está limitado por la disponibilidad de materiales funcionalizados adecuados.

10

Debido a su toxicidad, hay un requerimiento creciente de sistemas más eficaces para la eliminación y recuperación de cationes y aniones, incluido un amplio espectro de productos contaminados, ingredientes farmacéuticos activos (API), disolventes, agua potable y desechos acuosos y de aguas contaminadas. Los polímeros que tienen un esqueleto orgánico de poliestireno parcialmente reticulado con grupos sulfonato unidos a algunos de los anillos de fenilo son conocidos para uso como intercambiadores catiónicos para eliminar iones metálicos de una solución. Sin embargo, estas resinas tienen un espectro de actividad limitado, mala selectividad y no son capaces de eliminar el ion metálico de complejos de metales. Además, la estabilidad física y química y otras propiedades de estos materiales, por ejemplo, debido a la naturaleza orgánica del esqueleto del polímero, pueden afectar perjudicialmente a su uso en aplicaciones de intercambio catiónico.

15

En las patentes US 4.552.700 y US 5.354.831 se describen intercambiadores catiónicos ácidos fuertes basados en grupos de ácido sulfónico unidos a un esqueleto de organopolisiloxano. Los materiales considerados tienen la fórmula general $(O_{3/2}Si-R^1-SO_3)_xM^x$ en la que R^1 es un fragmento alquilo o cicloalquilo, M es un ión metálico mono a tetravalente, estando saturadas las valencias libres de los átomos de oxígeno por átomos de silicio de otros grupos de esta fórmula y/o por miembros puente de reticulación tales como $SiO_{4/2}$, $R^1SO_{3/2}$, $TiP_{4/2}$, $AlO_{3/2}$, etc. Si bien estos materiales pueden actuar como intercambiadores catiónicos, se reconoce generalmente que los grupos ácido sulfónico tienen una eficacia limitada para complejar con una gama de metales y en comparación con otros grupos funcionales. Además, el grupo sulfonato tiene también una limitación por el hecho de que es un monoanión y por tanto se necesitan más de estos grupos funcionales para unirse a iones metálicos divalentes y multivalentes en comparación con otros grupos funcionales. También, estos materiales son caros de preparar. En la reciente solicitud de patente PCT/GB 0200069 se ha dado cuenta de organopolisiloxanos que contienen grupos fosfónicos. Estos materiales demuestran una alta actividad intrínseca para la eliminación de iones metálicos. Se necesita una gama de otros materiales funcionalizados, en particular para separar iones metálicos específicos de varios medios.

20

25

30

Aniones tales como arseniatos, cromatos, permanganatos, boratos y percloratos plantean problemas significativos al ambiente y la salud. Por ejemplo, los arseniatos, cromatos y permanganatos son muy tóxicos y por ello se debe controlar muy cuidadosamente su concentración en el agua u otro medio. Se necesitan nuevos materiales con una afinidad muy alta para tales aniones con el fin de conseguir límites aceptables muy bajos.

35

Reacciones mediadas por metales preciosos permiten en química orgánica realizar una amplia gama de reacciones usadas en la fabricación de productos de diferentes industrias. Entre las reacciones típicas se usan extensamente las de Suzuki, Heck, oxidaciones y reducciones de metales y sus complejos tales como platino, paladio, y rodio. Un problema importante encontrado al usar estos sistemas es la pérdida significativa de estos metales caros y muy tóxicos. Además, en la producción de agentes farmacéuticos activos (API), usando tales reacciones mediadas por metales, se ha encontrado que no son extraños los invariablemente complejos metálicos con el API deseado y contenidos metálicos residuales en cuantía de 600-1000 ppm. La diana actual para paladio, platino, rodio y níquel es de menos de 5 ppm. Se han intentado varios procedimientos para reducir el contenido residual de paladio, la mayoría sin éxito. La recristalización selectiva conduce sólo a una ligera disminución del contenido del contenido de metal. Un rendimiento más bajo de API es un significativo efecto secundario no deseado de este procedimiento. Los intentos para reponer la reacción catalizada por un metal precioso desde la etapa final a una anterior conduce también a una bajada ligera pero no significativa del contenido de metal. Los intentos de pasar una solución del API a través de un medio que contiene un intercambiador de metales tal como una resina de poliestireno reticulado también han sido ineficaces en gran medida. Se han intentado procedimientos alternativos y más costosos, lavado con una solución acuosa de un quelante de metales adecuado. Se han usado diversos agentes quelantes, con un limitado éxito. Hay así necesidad de diseñar nuevos materiales funcionalizados que tengan una alta afinidad a favor de metales preciosos y puedan eliminarse fácilmente de complejos íntimamente unidos. Además, dada la diversidad estructural de los API, es necesario tener una gama de materiales funcionalizados con diferentes estructuras y una alta afinidad con el fin de proporcionar una solución eficaz.

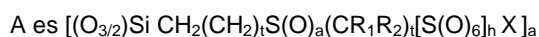
40

45

50

55

El documento WO 2006/013060 divulga un compuesto organopolisiloxano de fórmula $[A][B][C][D]$ en el que



C es $[\text{Si}(\text{O}_{4/2})]_c$

D es $[\text{Si}(\text{O}_{3/2}\text{V})]_d$

5 X se selecciona de R^1 , que puede ser hidrógeno o diversos grupos hidrocarbilo opcionalmente sustituido, un grupo $-\text{CO}_2(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2-$ que une dos restos de fórmula 1 sin X; $\text{C}(=\text{W})\text{R}$; $(\text{CR}^3\text{Z})_i\text{CHR}^3\text{Z}$; OH o $\text{O}(\text{M}^{+g})_{1/g}$; $\text{OC}(=\text{W})\text{R}$. Otros que en el caso de un hidrocarbilo opcionalmente sustituido, X no se inicia con un grupo $-\text{CH}_2$.

10 Los inventores han descubierto una clase de compuestos que tienen una deseable combinación de características que los hace adecuados para uso en una gama de aplicaciones, incluidos secuestradores para compuestos inorgánicos y orgánicos, materiales de purificación o extracción en fase sólida, materiales de intercambio iónico, catalizadores, soportes de inmovilización de catalizadores, materiales para biomoléculas, agentes antimicrobianos, modificadores de la hidrofilia, agentes ignífugos, agentes antiestáticos, materiales de síntesis en fase sólida y materiales para cromatografía, o que son precursores de estos.

Un compuesto de fórmula 1:

$[(\text{O}_{3/2})\text{Si} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SX}]_a[\text{Si}(\text{O}_{4/2})]_a[\text{SiO}_{3/2}\text{V}]_c$

en la que X se selecciona entre

15 CH_2A ;

$[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}^1]_p\text{R}^2$;

$\text{CHCOX}_1\text{CH}_2\text{COX}_2$

$(\text{CH}_2)_e\text{CO Y}[\text{CO}(\text{CH}_2)_e \text{SCH}_2\text{Si}(\text{O}_{3/2})_m[\text{CO}(\text{CH}_2)_e\text{SH}]_m$

y en la que A es un resto de un aminoácido o un derivado o una sal de un aminoácido de fórmula

20 $\text{CHN R}^1\text{R}^2\text{COX}_3$;

R^1 y R^2 se seleccionan independientemente entre hidrógeno, un grupo alquilo C_{1-22} , un grupo acilo C_{1-22} y un grupo alquilarilo C_{1-22}

X_3 se selecciona entre OR , NR^1R^2 , un aminoácido y una proteína;

R se selecciona entre hidrógeno, un ión metálico, un grupo alquilo C_{1-22} ;

25 e es 1 o 2;

p es de 1 a 100;

X_1 y X_2 se seleccionan independientemente entre OR y NR^1R^2 ;

30 Y es un resto poliol que tiene z grupos hidroxilo, estando z o menos grupos hidroxilo desprotonados, m y n son, independientemente, menos de z de manera que $m+n+1$ es inferior o igual a z y $m+n+1$ grupos hidroxilo del poliol están desprotonados;

V es un grupo que opcionalmente está sustituido y se selecciona entre un grupo alquilo C_{1-22} , un grupo alquenilo C_{2-22} , un grupo alquinilo C_{2-22} , un grupo arilo, un grupo sulfuro de alquilarilo C_{1-22} , un sulfóxido, una sulfona, una amina, una polialquilamina, una fosfina y otro grupo que contiene fósforo;

las valencias libres de los átomos de oxígeno del silicato están saturadas por uno o varios de:

35 un átomo de silicio de otros grupos de fórmula 1, hidrógeno, un grupo alquilo C_{1-22} lineal o ramificado, un grupo terminal $\text{R}^3\text{M}^1\text{O}_{1/2}$, un miembro puente de reticulación o por una cadena $\text{R}^3_q\text{M}^1(\text{OR}^4)_g\text{O}_{k/2}$ o $\text{Al}(\text{OR}^4)_{3-h}\text{O}_{h/2}$ o $\text{R}^3\text{Al}(\text{OR}^4)_{2-r}\text{O}_{r/2}$;

en las que M^1 es Si o Ti;

R^3 y R^4 se seleccionan independientemente entre un grupo alquilo C_{1-22} , un grupo arilo y un grupo alquilarilo C_{1-22} ;

40 k es un número entero de 1 a 3, q es un número entero de 1 a 2 y m es un número entero de 0 a 2 tal que $g+k+q=4$;

h es un número entero de 1 a 3, y

r es un número entero de 1 a 2;

o un sistema puente oxo metal en el que el metal es zirconio, oro, magnesio, hierro, níquel o un lantánido;

45 a, b y c son números enteros tales que la relación a:b es de 0,00001 a 100000 y a y b son siempre mayores que 0 y, cuando c es mayor que 0, la relación de c a a+b es de 0,00001 a 100000.

Cuando se usa un grupo terminal y/o un reticulador y/o una cadena de polímero, se prefiere que la relación de grupo terminal, reticulador o cadenas de polímero a a+b+c sea de 0 a 999:1, preferiblemente de 0,001 a 999:1 y, especialmente, de 0,01 a 99:1.

5 Entre las ventajas de los nuevos secuestradores para compuestos inorgánicos y orgánicos, materiales de extracción o purificación en estado sólido, soportes de inmovilización de catalizadores, agentes antimicrobianos, modificadores de la hidrofilia, agentes ignífugos, agentes antiestáticos, materiales de síntesis en fase orgánica y materiales para cromatografía, y materiales de intercambio iónico basados en compuestos de fórmula 1 figuran una actividad intrínseca alta de grupos funcionales particulares para aplicaciones específicas y que el grupo o los grupos funcionales se pueden ajustar para que tengan un nivel alto o bajo de carga de acuerdo con los requerimientos del usuario. Entre otras ventajas figuran alta estabilidad térmica, estructuras fijas y rígidas, buena estabilidad frente a una amplia gama de condiciones químicas, insolubilidad en disolventes orgánicos, alta resistencia al envejecimiento, fácil purificación y reutilización. Además, los procedimientos para la purificación de compuestos de fórmula 1 son muy flexibles, permitiendo la producción de una amplia gama de materiales funcionalizados a partir de un pequeño número de intermedios comunes, y también se puede variar según sea necesario la porosidad de los materiales desde microporosos a porosos y la carga de los grupos funcionales así como los otros sustituyentes en el fragmento V. Los compuestos de fórmula 1 tienen la ventaja añadida de que sus respectivos grupos funcionales están firmemente unidos a un medio muy estable e inerte. Además, los compuestos de fórmula 1 tienen las ventajas adicionales de tener una afinidad muy alta tanto para cationes como aniones acoplados con cinética rápida, lo que permite una eliminación muy rápida de compuestos o impurezas tóxicas a niveles muy bajos. Además, los compuestos de fórmula 1 se pueden usar como catalizadores heterogéneos para realizar diversas transformaciones químicas y tienen las ventajas clave de que se separan fácilmente de la mezcla de filtración por filtración y también de reciclarse y reutilizar.

25 El grupo funcional lineal o ramificado opcionalmente sustituido seleccionado entre alquilo C₁₋₂₂, alqueno C₂₋₂₂, un grupo alqueno C₂₋₂₂, un arilo y un grupo alquilarilo C₁₋₂₂, los grupos R¹⁻⁴ pueden ser independientemente lineales o ramificados y/o pueden estar sustituidos con uno o varios sustituyentes, pero preferiblemente contienen sólo átomos de hidrógeno y carbono. Si está presente un sustituyente, puede seleccionarse entre nitro, cloro, flúor, nitrilo, hidroxilo, ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos carboxílicos, sulfuros, sulfóxidos, sulfonas, alcoxi C₁₋₆, una fosfina disustituida con alquilo C₁₋₂₂, amino, aminoalquilo C₁₋₂₂ o amino di(alquilo C₁₋₂₂) o un grupo alquil C₁₋₂₂ fosfínico o fosfónico.

30 Preferiblemente, el grupo lineal o ramificado opcionalmente sustituido seleccionado entre un grupo alquilo C₁₋₂₂, alqueno C₂₋₂₂, alqueno C₂₋₂₂, un grupo arilo y alquil C₁₋₂₂ arilo, R¹⁻⁴ se seleccionan independientemente entre un grupo C₁₋₂₂ lineal o ramificado y deseablemente alquilo C₁₋₁₂, alqueno C₂₋₂₂ y deseablemente C₂₋₁₂, arilo y un grupo alquilarilo C₁₋₂₂, y se prefiere especialmente que estos grupos se seleccionen entre un grupo lineal o ramificado alquilo C₁₋₈, alquenoarilo C₂₋₈, arilo y un grupo alquilarilo C₁₋₈.

35 Adecuadamente, los grupos R¹⁻⁴ son, independientemente, un grupo alquilo C₁₋₆, por ejemplo metilo o etilo, o un grupo fenilo. Preferiblemente, q es de 0 a 2, k es de 1 a 3 y g es 0, con tal que g+k+q=4.

40 Entre los ejemplos de grupos alquilo adecuados figuran metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, butilo, t-butilo, n-hexilo, n-decilo, n-dodecilo, ciclohexilo, octilo, isoctilo, hexadecilo, octadecilo, isoctadecilo y docosilo. Entre los ejemplos de grupos alqueno adecuados figuran etenilo, 2-propenilo, ciclohexenilo, octenilo, isoctenilo, hexadecenilo, octadecenilo, isoctadecenilo y docosenilo.

Alcoxi C₁₋₆ se refiere a una cadena de hidrocarburo lineal o ramificada que tiene de uno a seis átomos de carbono y unida a un átomo de oxígeno. Entre los ejemplos figuran metoxi, etoxi, propoxi, t-butoxi y n-butoxi.

45 El término poliol se refiere a un compuesto orgánico particularmente con una cadena de alquilo que tiene dos o más grupos hidroxilo y entre los ejemplos específicos figuran glicerol, pentaeritritol y dipentaeritritol así como poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno).

50 El término arilo se refiere a un grupo cíclico de cinco o seis miembros, bicíclico de 8-10 miembros, o tricíclico de 10-13 miembros con carácter aromático e incluye sistemas que contienen un heteroátomo o varios, por ejemplo, N, O o S. Entre los ejemplos de grupos arilo adecuados figuran fenilo, piridinilo y furanilo. Cuando se emplea aquí el término "alquilarilo", el intervalo del átomo de carbono inmediatamente precedente se refiere sólo al sustituyente alquilo y no incluye cualesquier átomos de carbono. Entre los ejemplos de grupos alquilarilo adecuados figuran bencilo, feniletilo y piridilmetilo.

55 Se prefieren compuestos en los que X se ha seleccionado independientemente entre CH₂A, [CH₂CH₂NR¹]_pR², CHCOX₁CH₂COX₂ y (CH₂)_eCOY[CO(CH₂)_eSCH₂CH₂Si(O_{3/2})_m][CO(CH₂)_eSH]_n, siendo A el resto de un aminoácido o derivado o sal de un aminoácido de fórmula CHNR¹R²COX₃ en la que R¹ y R² se han seleccionado independientemente entre hidrógeno y acilo C₁₋₁₂ y X₃ se ha seleccionado entre OR y N R¹R², R se selecciona entre hidrógeno, un ion de un metal, alquilo C₁₋₆, p es de 1 a 20; X₁ y X₂ se seleccionan independientemente entre OR y

NR^1R^2 ; y Y es el resto de poliol que tiene z grupos hidroxilo y $m+n+1$ es inferior o igual a z; M es un ion metálico derivado de un lantánido, actínido, grupo principal o metal de transición y V es un grupo opcionalmente sustituido alquilo C_{1-22} , alqueno C_{2-22} o alquínulo C_{2-22} o un grupo arilo, z es un número entero de 2 a 20.

Entre los polioles preferidos figuran glicerol, pentaeritritol y dipentaeritritol.

- 5 Son preferidos los compuestos de fórmula 1 en los que las valencias libres de los átomos de oxígeno están saturados por uno o varios átomos de silicio de otros grupos de fórmula 1, hidrógeno, un grupo alquilo C_{1-12} lineal o ramificado o por grupos terminales $R^3_3M^1O_{1/2}$ o por miembros puente de reticulación o por cadenas de polímero $R^3_qM^1(OR^4)_qO_{1/2}$ o $Al(OR^4)_{3-p}O_{1/2}$ o $R^3Al(OR^4)_{2-r}O_{1/2}$ en las que M^1 es Si o Ti, siendo R^4 un grupo C_{1-12} lineal o ramificado, un grupo arilo o alquilarilo C_{1-12} ; y R^3 es un grupo alquilo C_{1-12} lineal o ramificado o un grupo arilo o alquilarilo C_{1-12} ; k es un número entero de 1 a 3 y q es un número entero de 1 a 2 y g es un número entero de 0 a 2; tales que $g+k+q=4$; p es un número entero de 1 a 3; y r es un número entero de 1 a 2.

10 Cuando se usa un grupo terminal y/o reticulado y o cadena de polímero, se prefiere que la relación de grupos terminales o reticulador o cadenas de polímero a $a+b+c$ varíe de 0 a 99,1, preferiblemente de 0,01 a 99:1. Los reticuladores o cadenas de polímero particularmente adecuados son derivados de alcóxidos de titanio, trialcóxidos de aluminio y alquil alcoxi silanos. Entre los ejemplos de reticuladores figuran trietóxido de aluminio, tributóxido de aluminio e isopropóxido de titanio, y de cadenas de polímero, alquil alcoxi silanos. El grupo terminal, puente de unión de reticulación o miembro de la cadena de polímero preferiblemente es $R^3_3M^1O_{1/2}$, $R^3_2SiOR^4O_{1/2}$, $(R^3)_2SiO_{2/2}$, $TiO_{4/2}$, $R^3TiO_{3/2}$, $(R^3)_2TiO_{2/2}$, $AlO_{3/2}$ o $R^3AlO_{2/2}$. R^3 y R^4 preferiblemente son alquilo C_{1-4} , especialmente metilo o etilo.

Los compuestos de fórmula 1 se producen adecuadamente usando un precursor de fórmula $(R^4O)_3SiCH_2CH_2SX$.

- 20 El precursor de fórmula $(R^4O)_3SiCH_2CH_2SX$ se produce adecuadamente por un procedimiento que comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula $(R^4O)_3SiCH_2=CH_2$ con un tiol de fórmula HS-X, siendo X lo definido aquí.

25 Se discutirá ahora más detalladamente la preparación de compuestos de fórmula 1. El procedimiento general usado para la producción de los compuestos de fórmula 1 comprende formar primeramente los compuestos $(R^4O)_3SiCH_2CH_2SX$ y dependiendo de los reactivos y combinar luego con ortosilicato de tetraalquilo y con otros compuestos tales como $(R^4O)_3SiV$, alcóxidos de titanio, trialcóxidos de aluminio, en las proporciones deseadas en un disolvente con un ácido o una base diluida. Alternativamente, las superficies de materiales tales como sílice, óxido de aluminio o carbón se pueden tratar con $(R^4O)_3SiCH_2CH_2SX$ y, si es necesario, con otros compuestos tales como $(R^4O)_3SiV$, alcóxidos de titanio, trialcóxidos de aluminio y alquil alcoxi silanos para que resulten compuestos de fórmula 1. Estos materiales se pueden transformar posteriormente usando química conocida.

- 30 No hay una metodología de síntesis simple y eficaz para la preparación de polímeros o materiales orgánicos o inorgánicos funcionalizados. Por ejemplo, falta una metodología de síntesis simple y eficaz para la preparación de polímeros o materiales orgánicos fácilmente transformados con funcionalización carbonilo, carboxi, tio o hidroxilo. Como consecuencia faltan materiales funcionalizados fácilmente disponibles que poseen la funcionalidad necesaria para eliminar iones metálicos presentes en complejos fuertemente unidos. Dadas las ventajas de materiales inorgánicos tales como las de alta estabilidad térmica, rápida cinética y mayor compatibilidad con disolventes, hay una necesidad particular nuevas metodologías de síntesis simples para la preparación de materiales inorgánicos funcionalizados.

35 Una importante propiedad deseada de los materiales funcionalizados es que sean capaces de transformar el grupo funcional unido a la superficie mediante un enlace estable en diferentes grupos usando química conocida. Estos nuevos materiales funcionalizados se pueden usar luego para otras aplicaciones o para optimizar aplicaciones existentes. Otra ventaja es que se pueden hacer una amplia gama de diferentes materiales funcionalizados a partir de un número limitado de precursores. Sin embargo, se encuentran numerosos problemas en la transformación química de grupos funcionales unidos a la superficie. Por ejemplo, a menudo se necesitan tiempos de reacción muy largos para realizar tales transformaciones de grupos funcionales unidos a la superficie. Con frecuencia, estas prolongadas condiciones de reacción afectan al grupo funcional que se elimina de la superficie. Además, tales reacciones que tienen lugar, con frecuencia no llegan a ser completas, lo que conduce a una mezcla de productos que no se pueden separar. Para soslayar estas dificultades, los inventores diseñaron estos nuevos materiales funcionalizados con funcionalidad específica adicional para intensificar la reactividad química de estos materiales. Además, los inventores creyeron que este diseño intensificaría las propiedades de los materiales para diversas aplicaciones deseadas. El diseño implicó el uso de un grupo próximo para intensificar la reactividad del segundo grupo funcional.

40 Es sabido que las reacciones de radicales libres que implican alquenos pueden no transcurrir con un rendimiento o selectividad alto puesto que, dependiendo de los materiales de partida particulares, se pueden producir indeseablemente no deseados dímeros y telómeros superiores, por ejemplo, como se describe en Org. Reactions, vol. 13, págs. 218-222 y las referencias que figuran en este trabajo. En el trabajo original de los 50, productos monosustituídos y no mezclas eran la diana deseada para uso como productos químicos finos. Como consecuencia

de estas reacciones secundarias se amortiguó el interés por este campo de la química. Se ha dado cuenta de que se pueden preparar sulfuros mediante adición por radicales libres de tioles a dobles enlaces. Esto se ha descrito en Org. Reactions, vol. 13, 164-196. La mayor parte de este trabajo concierne a la adición de tioles a olefinas simples alquilsustituidas. Para olefinas que contienen silicio hay un menor número de ejemplos, entre los que figuran la

5 reacción catalizada fotoquímicamente de tioglicolato de metilo con trimetoxivinilsilano, considerada en J. Gen. Chem., 1976, 46, 1013, resultando $(RO)_3Si(CH_2)_2SCH_2CO_2R$. Se investigaron estos compuestos en cuanto a la actividad farmacológica en un programa sobre derivados de atrano. También se ha dado cuenta por Russ, en J. Appl. Chem., 1999, 72, 610-612, que la reacción catalizada por radicales de ácido glicólico, $HSCH_2CO_2H$, a

10 trimetoxivinilsilano da una mezcla compleja que por tratamiento en ácido o medio neutro no conduce a un material polímero. Se dio cuenta de que el tratamiento con una base fuerte seguido de acidificación dio un material polímero descrito como $[O_{1,5}Si(CH_2)_2SCH_2CO_2H]_n$. Las sales sódicas del polímero son capaces de eliminar iones plata y oro, pero son ineficaces para otros iones metálicos.

Así, se decidió explorar la adición por radicales libres de tioles sustituidos a viniltrialcoxisilano para producir organopolisiloxanos funcionalizados con las propiedades químicas y físicas deseadas para aplicaciones tales como

15 secuestradores para la eliminación de productos químicos indeseados, como materiales para síntesis en fase sólida, como materiales para recuperación y eliminación de cationes y aniones, para purificación y extracción en fase sólida, como catalizadores y soportes de catalizadores, como materiales para cromatografía y para la inmovilización de biomoléculas.

Se sintetizaron compuestos tales como $(R^4O)_3SiCH_2CH_2SX$ mediante adición promovida por radicales libres de un tiol HSX a viniltrialcoxisilano. R^4 es un grupo lineal o ramificado alquilo C_{1-22} , alquenilo C_{2-22} o alquinilo C_{2-22} , arilo o alquilarilo C_{1-22} . Para esta reacción se puede utilizar una amplia gama de iniciadores de radicales libres y los preferidos son los peróxidos y en particular los peróxidos de alquilo. La adición de una cantidad muy pequeña del iniciador cada unas pocas horas mejora el rendimiento general. Se pueden usar temperaturas de reacción entre 20-

20 170°C, aunque se prefiere una temperatura de reacción entre 20-120°C. El iniciador de radicales libres preferido es el peróxido de di-t-butilo. Se han usado tiempos de reacción entre 5 minutos a 48 horas, siendo preferido un tiempo de ½ a 2 horas.

Se usó tecnología sol-gel conocida para producir organopolisiloxanos de fórmula 1. El estado de la tecnología sol-gel y de la hidrólisis de ésteres de silicio han sido descritas por M.A. Brook en Organic, Organometallic and Polymer Chemistry, capítulo 10, pág. 318, John Wiley & Sons, Inc., 2000, G.A. Scherer en Sol-gel: the physics and chemistry of sol-gel processing, Boston: Academic Press, 1990, y J.D. Wright en Sol-gel materials: chemistry and applications, Amsterdam: Gordon & Breach Science Publishers, 2001, y las referencias contenidas en estas publicaciones. Se usaron ácidos y bases para catalizar la hidrólisis de los ésteres de silicio de $(R^4O)_3SiCH_2CH_2SX$ y, si era necesario,

30 con otros compuestos tales como $(R^4O)_3SiV$ y ortosilicato de tetraalquilo para producir los organopolisiloxanos de fórmula 1.

Para realizar la reacción se puede usar una gama de disolventes, bien conocidos por los expertos en la química orgánica. Los alcoholes son los disolventes preferidos, en particular metanol y etanol. Después de un período de tiempo en reposo se puede calentar el alcohol para acelerar la formación del vidrio. Se pueden usar relaciones ponderales del disolvente alcohol al peso de los reactivos combinados de 100 a 0,01, siendo preferidas relaciones de 2-10. Se puede usar una gama de ácidos para coadyuvar a la hidrólisis, siendo preferido el ácido clorhídrico en

40 concentraciones de 1 a 4 M. Rutinariamente se usó ácido clorhídrico 1 M. Se pueden usar relaciones de 0,000001 a 10, de ácido clorhídrico, 1 M, a peso combinados de los reactivos, prefiriéndose los del intervalo de 0,0001 a 1. En general, la mezcla de reacción se dejó en reposo a temperaturas de 0 a 120°C para coadyuvar a la hidrólisis y la formación de los enlaces Si-O-Si. Se prefieren temperaturas entre 20°C y 90°C y se continúa el calentamiento hasta que se evapore el disolvente y se obtenga un vidrio transparente.

Además de los grupos A, B y C, se pueden añadir grupos terminales, miembros puente de reticulación o cadenas de polímero tales como $(R^3)_3SiO_{1/2}$ o $R^3SiO_{2/2}$, o $TiO_{4/2}$ o $R^3TiO_{3/2}$, o $(R^3)_2TiO_{2/2}$ o $AlO_{3/2}$ o $R^3AlO_{2/2}$, en los que R^3 es lo definido antes, pero preferiblemente es metilo o etilo, en proporciones variables para producir el deseado compuesto de fórmula 1. Estos grupos terminales, puentes de reticulación o precursores de cadenas de polímero se añaden al mismo tiempo que los compuestos $(R^4O)_3SiCH_2CH_2SX$ y ortosilicato de tetraalquilo y $(R^4O)SiV$.

Los compuestos de fórmula 1 se pueden preparar también por tratamiento de un material preformado tal como sílice u óxido de aluminio u otros óxidos o carbón con $(R^4O)_3SiCH_2CH_2SX$ y con $(R^4O)SiV$ si se requiere, y con otros grupos terminales, o cadenas de polímero si se requiere, en relaciones variables en un disolvente. Al final de la reacción, se elimina el óxido por filtración y se lava extensivamente con disolventes tales como agua o alcoholes para eliminar cualesquier materiales de partida.

Los compuestos de fórmula 1 en los que A es $CHNR^1R^2CO_2R$ se preparan análogamente por un procedimiento en dos etapas. La primera etapa es una reacción de radicales libres entre un tiol y trimetoxivinilsilano seguida de un procedimiento sol gel o de revestimiento descrito antes. Por ejemplo, una reacción de radicales libres que implica la

cisteína correspondientemente sustituida y trimetoxivinilsilano da $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NR}^1\text{R}^2)\text{CO}_2\text{R}$ que sobre sol gel con ortosilicato de tetraetilo o sílice preformada de revestimiento dio compuestos de fórmula 1 en los que A es $\text{CHNR}^1\text{R}^2\text{CO}_2\text{R}$. Otro ejemplo es la reacción de radicales libres entre pentaeritritol tetraquis (2-mercapto acetato) y trimetoxisilano para que resulte $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{COY}[\text{COCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]_m[\text{COCH}_2\text{SH}]_n$ que sobre sol gel con ortosilicato de tetraetilo o sílice preformada de revestimiento dio compuestos de fórmula 1 en la que X es $\text{CH}_2\text{COY}[\text{COCH}_2\text{SCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{O}_{3/2})]_m[\text{COCH}_2\text{SH}]_n$. Los números enteros m y n dependen de las cantidades relativas del viniltrimetoxisilano al poliol usado en la preparación.

Se pueden añadir plantillas para coadyuvar a la preparación de poros con tamaños y distribuciones particulares en compuestos de fórmula 1 en la etapa de sol gel. Al preparar el poliorganosiloxano sólido de fórmula 1, se pueden eliminar por lavado estas plantillas usando procedimientos conocidos.

Los compuestos de fórmula 1 se pueden unir a un complejo de metal, por ejemplo como ligando. Otro aspecto de la invención proporciona un compuesto de fórmula 1 que además comprende un complejo metálico $\text{M}(\text{L})_j$, en el que M deriva de un lantánido, actínido, grupo principal o metal de transición con estados de oxidación que varían de cero a cuatro, y L es uno o varios ligandos opcionalmente sustituidos seleccionados entre haluro, nitrato, acetato, carboxilato, cianuro, sulfato, carbonilo, imina, alcoxi, triarilo o trialquilfosfina y fenoxi, y j es un número entero de 0 a 8, y estando unido el compuesto de fórmula 1 al mencionado complejo de metal.

Adecuadamente, M es un derivado de cobalto, manganeso, hierro, níquel, paladio, platino, rodio, con estados de oxidación que varían de cero a cuatro y L es un ligando o varios ligandos opcionalmente sustituidos seleccionados entre haluro, nitrato, acetato, carboxilato, cianuro, sulfato, carbonilo, imina, alcoxi, triarilo o trialquilfosfina y fenoxi y j es un número entero de 0 a 4.

Los compuestos de fórmula 1 tienen una amplia gama de usos. La presente invención proporciona un procedimiento para tratar un material de suministro que comprende poner en contacto un compuesto de fórmula 1 con un material de suministro:

(i) para efectuar una reacción química por transformación catalítica de un componente del material de suministro para producir un producto deseado;

(ii) para eliminar un componente del material de suministro de manera que se produzca un material empobrecido en el componente eliminado, o

(iii) para eliminar una especie química del material de suministro en un proceso de intercambio iónico.

El material de suministro puede ser una corriente continua, por ejemplo, un material de suministro para reacción en un proceso continuo, o puede estar en forma de un material de reacción en lotes para tratamiento discreto. El material de suministro, por ejemplo agua de desecho o una corriente de desecho de un proceso, se puede tratar para eliminar selectivamente un componente del suministro. El componente eliminado puede ser un material indeseado en el suministro y el proceso actúa para obtener una composición deseada del material de suministro que ha sido empobrecido en el componente selectivamente eliminado después del contacto con compuestos de fórmula 1. El procedimiento se puede usar, por ejemplo, en la eliminación de especies indeseadas del material de suministro en el proceso de fabricación o formulación farmacéutica con el fin de mejorar el nivel de pureza del producto farmacéutico en lo que afecta al material eliminado, por ejemplo una especie metálica.

El procedimiento se puede emplear para eliminar las especies que se desee del material de suministro con el fin de procesamiento o análisis posterior, por ejemplo una molécula biológica tal como una enzima, un péptido, una proteína y un ácido nucleico para ulterior procesamiento o análisis de los componentes eliminados.

Como consecuencia de regulaciones ambientales más estrictas, hay un creciente interés por sistemas más eficaces para la eliminación y recuperación de cationes y aniones de un amplio espectro de disolventes contaminantes, residuos de desecho acuosos y aguas contaminadas, de aguas contaminadas, productos contaminados y productos farmacéuticos. Los compuestos de fórmula 1 son muy eficaces en la eliminación de una amplia gama de cationes y aniones de varios ambientes. En cuanto a cationes, éstos incluyen lantánidos, actínidos, metales del grupo principal y de transición. Entre los aniones figuran arseniatos, boratos, cromatos, permanganatos y percloratos.

Los compuestos de fórmula 1 se diseñaron para que tuvieran una alta afinidad a favor de iones y fueran así capaces de eliminarlos de diversos medios. Se requiere esta alta afinidad cuando los iones metálicos están fuertemente unidos a grupos funcionales particulares por ejemplo en ingredientes farmacéuticos. El diseño de compuestos de fórmula 1 para estas aplicaciones implica la presencia de dos o más ligandos diferentes para unirse fuertemente al ion. Dependiendo del ion a eliminar, los ligandos se diseñan para ser suaves o fuertes o una combinación de ambos con el fin de optimizar la afinidad del material funcionalizados al ion. Además, los compuestos de fórmula 1 se han diseñado con grupos funcionales fácilmente modificados con el fin de encontrar simplemente la combinación óptima de ligandos para impurezas específicas de iones.

Por ejemplo, los productos de los Ejemplos 9, 10, 12-16 y 24-29 son muy eficaces para la eliminación de iones cúpricos(II) de diversas soluciones. Los iones ferrosos y férricos presentes en corrientes de hidroprocesamiento se eliminan fácilmente usando los productos de los Ejemplos 9, 10 y 24-29. El secuestro de iones metálicos de quelatos metálicos fuertes es un reto importante para la industria del agua y las asociadas a esta actividad. Entre los ejemplos de tales quelatos figuran EDTA, citratos y oxalatos. Estos quelatos metálicos tienen un problema de salud importante debido a su alta toxicidad. Para secuestrar efectivamente los iones metálicos se requieren grupos funcionales con una afinidad mayor a iones metálicos. Esto requiere un material funcionalizado con un rango de funcionalidad particularmente diseñado. Se han diseñado compuestos de fórmula 1 que tienen un rango de funcionalidad para que pueda eliminarse el ion metálico a eliminar de un grupo quelante fuerte. Como se ilustra en los Ejemplos 32 y 33, los productos de los Ejemplos 12-15 son muy eficaces para la eliminación de iones cúpricos (II) unidos a grupos quelantes tales como EDTA y citrato.

Los compuestos de fórmula 1 pueden eliminar también metales preciosos tales como paladio, platino y rodio así como níquel (0) y níquel (II) de diversas soluciones diferentes y también unidos a grupos comúnmente encontrados en ingredientes farmacéuticos activos tales como amidas, aminas y ácidos carboxílicos. Por ejemplo, el tratamiento de una solución de acetato de paladio en tetrahidrofurano o diclorometano con cualquiera de los productos de los Ejemplos 4, 9, 10, 12-16 y 24-29 da por resultado una eliminación completa de los iones paladio de la solución. Para soluciones que contienen cloruro o acetato de bis(trifenilfosfina)paladio, los productos de los Ejemplos 12-14 y 24-29 son igualmente eficaces para su eliminación. Los productos de los Ejemplos 4, 12-14 y 24-29 son eficaces para la eliminación de cloruro de platino de diversas soluciones. El rodio (III) se elimina fácilmente de diversas soluciones usando cualquier producto de los Ejemplos 4, 12-14 y 24-29.

Hay un uso creciente de catalizadores de rutenio en la fabricación de compuestos de complejos para una variedad de aplicaciones. Un problema significativo encontrado con estos catalizadores es que el metal está unido al compuesto deseado y no puede ser eliminado usando metodologías estándar. Los compuestos de fórmula 1 pueden eliminar también rutenio de diferentes soluciones y también unir grupos funcionales comúnmente encontrados en ingredientes farmacéuticos activos tales como amidas, aminas y ácidos carboxílicos. Por ejemplo, el tratamiento de una solución de cloruro de rutenio con cualquiera de los productos de los Ejemplos 4, 12 y 24-29 conduce a la eliminación completa de los iones rutenio de la solución.

Dados sus respectivos ciclos catalíticos, con frecuencia los metales preciosos se presentan en corrientes de desecho, soluciones o unidos a productos en más de un estado de oxidación. Los compuestos de fórmula 1 tales como los de los Ejemplos 4, 12, 13, 14 y 24-29 pueden secuestrar estos metales preciosos en sus diferentes estados de oxidación.

Los compuestos de fórmula 1 se pueden usar para eliminar aniones tales como arseniatos, cromatos, permanganatos, boratos y percloratos. Estos aniones plantean muchos problemas ambientales y sanitarios significativos. Por ejemplo, se pueden eliminar aniones cromato tóxicos usando los materiales preparados en el Ejemplo 45 mediante intercambio iónico de anión haluro por cromato.

Los compuestos de fórmula 1 se pueden usar como secuestradores para eliminar reactivos inorgánicos y orgánicos en exceso y productos secundarios de mezclas de reacción o de productos químicos impuros. En estas aplicaciones las impurezas se eliminan casando la funcionalidad contenida en estas impurezas con materiales funcionales específicos. Por ejemplo, los materiales amina y poliamina preparados en los Ejemplos 12-16 pueden eliminar fácilmente ácidos carboxílicos y ácidos minerales así como otros reactivos ácidos de mezclas de reacción. Las aminas y poliaminas preparadas en los Ejemplos 12-16 respectivamente pueden eliminar isocianatos, cloruros de ácido, aldehídos, haluros de sulfonilo y cloroformatos. Los ejemplos siguientes ilustran el secuestro de compuestos orgánicos e inorgánicos innecesarios por compuestos de fórmula 1, pero no tienen finalidad limitativa alguna del alcance de su capacidad. El tratamiento de soluciones que contienen aminas tales como bencilamina, hexilamina y 3-metoxipropilamina con 2 a 4 equivalentes de un ácido organopolisiloxancarboxílico de fórmula 1 a temperatura ambiente durante 1 hora condujo a la eliminación completa de la amina. Un exceso de borohidruros tales como borohidruro sódico se puede eliminar por tratamiento con el ácido organopolisiloxancarboxílico de fórmula 1. El cloruro de toluenosulfonilo, cloruro de benzoílo e isocianato de fenilo se eliminan fácilmente usando amidas de los Ejemplos 12-16.

A diferencia de los secuestradores basados en poliestireno, los compuestos organopolisiloxano de fórmula 1 pueden actuar en todos los disolventes y no están limitados en cuanto a su aplicación a temperaturas de reacción por debajo de 80°C. Además, los compuestos de fórmula 1 no poseen la ventaja significativa de una cinética muy rápida en comparación con polímeros orgánicos.

Los complejos/sal de fórmula 1 pueden catalizar una amplia gama de reacciones bien conocidas por quienes practican la química orgánica y la inorgánica. Entre los ejemplos figuran, no limitativamente, oxidaciones, reducciones, alquilaciones, formación de enlace carbono-carbono, polimerizaciones, hidroformulaciones, arilaciones, acilaciones, isomerizaciones, alquilaciones, carboxilaciones, cabonilaciones, esterificaciones,

5 transesterificaciones y transposiciones. Estos compuestos organopolisiloxano de fórmula 1 pueden tener muchas ventajas, por ejemplo tienen buena estabilidad térmica y química y amplia compatibilidad con disolventes. Una ventaja de estos catalizadores es que, al terminar la reacción, se pueden eliminar simplemente por filtración y reutilizar. No se observó pérdida aparente alguna de la actividad. Así, una aplicación importante de los derivados de metal de fórmula 1 es su uso como catalizadores heterogéneos.

Los compuestos de fórmula 1 se pueden usar también para síntesis en estado sólido uniéndose primeramente al material de partida. Luego se pueden hacer numerosas reacciones químicas y en cada etapa es fácil la purificación mediante filtración simple. Al final de la secuencia se libera el material deseado de la fase sólida.

10 Además, los compuestos de fórmula 1 se pueden usar como materiales para extracción en fase sólida purificándose el producto deseado por retención selectiva de los materiales funcionalizados mientras que se eliminan las impurezas. El material deseado se libera posteriormente usando un sistema disolvente diferente.

Los compuestos de fórmula 1 también se pueden usar para la separación o eliminación de gases, incluida la eliminación de compuestos orgánicos volátiles malolientes. Por ejemplo, se puede realizar la eliminación de aminas malo lientes con ácidos preparados en los Ejemplos 4 y 9.

15 Entre otras aplicaciones de los compuestos de fórmula 1 figura el uso como materiales para separaciones cromatográficas. Por ejemplo, los materiales de fórmula 1 se pueden usar en la separación de aminas, incluidas aminas ópticamente activas. Las aminas primarias se pueden separar selectivamente de las aminas secundarias usando compuestos de fórmula 1.

20 Los compuestos de fórmula 1 que contienen grupos ópticamente activos tales como los productos formados en los Ejemplos 4 y 7 se pueden usar como materiales para separación quiral.

Los compuestos de fórmula 1 se pueden usar como materiales para cromatografía de exclusión de tamaños a alta velocidad así como cromatografía de líquidos a alta presión en extracción en fase sólida.

25 Los compuestos de fórmula 1 se pueden usar para inmovilizar moléculas biológicas tales como enzimas, polipéptidos, proteínas y ácidos nucleicos así como para su separación y purificación. Además, se pueden usar ácidos nucleicos inmovilizados sobre compuestos de fórmula 1 para realizar ensayos de hibridación de ácido nucleico de gran volumen.

Los compuestos de fórmula 1 se pueden usar como agentes antimicrobianos. La invención proporciona también una composición antimicrobiana que comprende un compuesto de fórmula 1 y un vehículo.

Los compuestos de fórmula 1 se pueden aplicar como películas finas sobre una variedad de superficies.

30 La invención se describirá ahora haciendo referencia a ejemplos ilustrativos de la invención.

Ejemplo 1

35 Se agitó a temperatura ambiente una mezcla que contenía trimetoxivinilsilano (78 ml, 0,51 mol), N-acetilcisteína (81,6 g, 0,5 mol) y peróxido de di-t-butilo (10 gotas) y luego se calentó a 115°C en atmósfera de nitrógeno. La mezcla se mantuvo a esta temperatura durante 4 h, tiempo durante el cual se añadió peróxido de di-t-butilo (10 gotas) cada 20 min. Luego se enfrió la solución a temperatura ambiente, obteniéndose (2-trimetosililetil) N-acetilcisteína.

Ejemplo 2

40 Una mezcla del producto del Ejemplo 1 (33,1 g, 0,10 mol) y ortosilicato de tetraetilo (62,4 g, 0,3 mol) se disolvió en metanol (200 ml) y se añadió con agitación HCl 1M (36 ml). La mezcla se calentó luego a 80°C hasta que se evaporó el metanol y se formó un vidrio. Se trituró el vidrio y luego se agitó en metanol a reflujo. Se secó luego el material a presión reducida de 0,1 mm de Hg a 80°C durante 2 h, obteniéndose un ácido carboxílico de la fórmula 1 en la que R es OH, R¹ es hidrógeno, R² es COMe y c=0, como un polvo blanco.

Ejemplo 3

45 Una mezcla del producto del Ejemplo 1 (33,1 g, 0,1 mol) y ortosilicato de tetraetilo (223 ml, 1,0 mol) se disolvió en metanol (400 ml) y se añadió con agitación HCl 1M (90 ml). La mezcla se calentó luego a 80°C hasta que se evaporó el metanol y se formó un vidrio. Se trituró el vidrio y luego se agitó en metanol a reflujo. Se secó luego el material a presión reducida de 0,1 mm de Hg a 80°C durante 2 h, obteniéndose un ácido carboxílico como un polvo blanco.

Ejemplo 4

50 Se disolvió en tolueno (200 ml) una mezcla del producto del Ejemplo 1 (33,1 g) y sílice (70 g, 60-200 micrómetros) y se mantuvo a reflujo durante 4 h. Después de enfriar se filtró la mezcla y el sólido se lavó con metanol y luego se

secó, obteniéndose un ácido carboxílico de la fórmula 1 en la que R es OH, R¹ es hidrógeno, R²= COMe y c=0, como un polvo blanco.

Ejemplo 5

5 Se disolvió en agua destilada (100 ml) una mezcla del producto del Ejemplo 4 (10,0 g), se ajustó el pH a 7 usando solución 1 M de hidróxido sódico. Se separó el sólido por filtración y se lavó con agua, luego con metanol y se secó, obteniéndose un carboxilato sódico de fórmula 1 como un polvo blanco.

Ejemplo 6

10 Se agitó a temperatura ambiente una mezcla que contenía trimetoxivinilsilano (78 ml, 0,51 mol), metil-N acetilcisteína (88,6 g, 0,5 mol) y peróxido de di-t-butilo (10 gotas) y luego se calentó a 115°C bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla se mantuvo a esta temperatura durante 4 h, tiempo durante el cual se añadió peróxido de di-t-butilo (10 gotas) cada 20 min. Luego se enfrió la solución a temperatura ambiente, obteniéndose (2-trimetoxisililetil)metil-N-acetilcisteína.

Ejemplo 7

15 Se disolvió en tolueno (200 ml) una mezcla del producto del Ejemplo 6 (34,5 g) y sílice (70 g, 60-200 micrómetros) y se mantuvo a reflujo durante 4 h. Después de enfriar se filtró la mezcla y el sólido se lavó con metanol y luego se secó, obteniéndose un éster metílico de la fórmula 1 en la que R es OCH₃, R¹ es hidrógeno, R²= COMe y c=0, como un polvo blanco.

Ejemplo 8

20 Se agitó a temperatura ambiente una mezcla que contenía trimetoxivinilsilano (0,51 mol), ácido mercaptosulfónico (75 g, 0,5 mol) y peróxido de di-t-butilo (10 gotas) y luego se calentó a 140°C bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla se mantuvo a esta temperatura durante 4 h, tiempo durante el cual se añadió peróxido de di-t-butilo (10 gotas) cada 20 min. Luego se enfrió la solución a temperatura ambiente, obteniéndose ácido (2-trimetoxisililetil)mercaptosuccínico.

Ejemplo 9

25 Se disolvió en tolueno (200 ml) una mezcla del producto del Ejemplo 8 (34,5 g) y sílice (70 g, 45-90 micrómetros) y se mantuvo a reflujo durante 4 h. Después de enfriar se filtró la mezcla y el sólido se lavó con metanol y luego se secó, obteniéndose un ácido carboxílico de la fórmula 1 en la que X¹ y X² son hidrógeno y c=0, como un polvo blanco.

Ejemplo 10

30 Una mezcla del producto del Ejemplo 9 (8,5 g) en agua destilada (80 ml) se ajustó a pH a 7 usando solución 1 M de hidróxido sódico. Se separó el sólido por filtración y se lavó con agua, luego con metanol y se secó, obteniéndose un carboxilato sódico de fórmula 1 como un polvo blanco.

Ejemplo 11

35 Se calentó a 115°C bajo atmósfera de nitrógeno una mezcla que contenía trimetoxivinilsilano (32,13 ml, 0,21 mol), 2-mercaptoetanol (14 ml, 0,2 mol) y peróxido de di-t-butilo (10 gotas) y se mantuvo a esta temperatura durante 1 h. La solución se enfrió luego a temperatura ambiente, obteniéndose sulfuro de 2-hidroxietyl-2-trimetoxisililetilo. RMN ¹H, CDCl₃, 3,49 (2H, t, OCH₃) y 2,63 (4H, ma, OCCH₂SCH₂). Una mezcla de sulfuro de 2-hidroxietyl-2-trimetoxisililetilo (14,9 g, 0,065 mol), sílice (Grace 70-200 micrómetros, 39,81 g) y agua (120 ml) se agitó bajo reflujo tranquilo durante 2 h. Se enfrió ácido clorhídrico concentrado (120 ml) y la mezcla se agitó y se mantuvo a reflujo durante otras 2 horas. Después de enfriar, se separó por filtración un sólido blanco y se lavó con agua y luego metanol, obteniéndose sílice etilsulfuro de 2-cloroetilo de fórmula (47 g).

Ejemplo 12

45 Se mantuvo a reflujo durante 4 h una mezcla del producto del Ejemplo 11 (34,0 g) y dietilentriamina (7 g) en tolueno (120 ml). Después de enfriar, se filtró la mezcla y el sólido se lavó con solución diluida de hidróxido sódico (0,1 M, 50 ml) agua, y luego metanol, y se secó, obteniéndose una triamina de la fórmula 1, en la que R¹ y R² son hidrógeno, p=3 y c=0, como un polvo blanco.

Ejemplo 13

50 Se mantuvo a reflujo durante 4 h una mezcla del producto del Ejemplo 11 (54,0 g) y tetraetilentetraamina (12 g) en tolueno (200 ml). Después de enfriar, se filtró la mezcla y el sólido se lavó con solución diluida de hidróxido sódico (0,1 M, 50 ml), agua y luego metanol, y se secó, obteniéndose una tetraamina de la fórmula 1, en la que R¹ y R² son hidrógeno, p=4 y c=0, como un polvo blanco.

Ejemplo 14

Se mantuvo a reflujo durante 4 h una mezcla del producto del Ejemplo 11 (62,0 g) y tetraetilenpentaamina (14 g) en tolueno (200 ml). Después de enfriar, se filtró la mezcla y el sólido se lavó con solución diluida de hidróxido sódico (0,1 M, 50 ml), agua y luego metanol, y se secó, obteniéndose una pentaamina de la fórmula 1, en la que R¹ y R² son hidrógeno, p=5 y c=0, como un polvo blanco.

Ejemplo 15

Se mantuvo a reflujo durante 4 h una mezcla del producto del Ejemplo 11 (41,0 g) y polietilenamina (peso molecular numérico medio 600, 15 g) en tolueno (200 ml). Después de enfriar, se filtró la mezcla y el sólido se lavó con solución diluida de hidróxido sódico (0,1 M, 50 ml), agua y luego metanol, y se secó, obteniéndose una poliamina de la fórmula 1 como un polvo blanco.

Ejemplo 16

Se mantuvo a reflujo durante 4 h una mezcla del producto del Ejemplo 11 (32,0 g) y polietilenamina (peso molecular numérico medio 600, 16 g) en metanol (120 ml). Después de enfriar, se filtró la mezcla y el sólido se lavó con solución diluida de hidróxido sódico (0,1 M, 50 ml), agua y luego metanol, y se secó, obteniéndose una poliamina de la fórmula 1 como un polvo blanco.

Ejemplo 17

Se mantuvo a reflujo durante 4 h una mezcla del producto del Ejemplo 11 (38,0 g) y 1-metilpiperazina (7 g) en tolueno (100 ml). Después de enfriar, se filtró la mezcla y el sólido se lavó con solución diluida de hidróxido sódico (0,1 M, 50 ml), agua y luego metanol, y se secó, obteniéndose N-metilpiperazina de fórmula 1 como un polvo blanco.

Ejemplo 18

Se mantuvo a reflujo durante 4 h una mezcla del producto del Ejemplo 11 (34,0 g) y 1-(3-aminopropil)imidazol (9 g) en tolueno 200 ml). Después de enfriar, se filtró la mezcla y el sólido se lavó con solución diluida de hidróxido sódico (0,1 M, 50 ml), agua y luego metanol, y se secó, obteniéndose un imidazol de fórmula 1 como un polvo blanco.

Ejemplo 19

Se mantuvo a reflujo durante 4 h una mezcla del producto del Ejemplo 11 (36,0 g) y 3-aminometilpiridina (9 g) en tolueno (200 ml). Después de enfriar, se filtró la mezcla y el sólido se lavó con solución diluida de hidróxido sódico (0,1 M, 50 ml), agua y luego metanol, y se secó, obteniéndose una piridina de fórmula 1 como un polvo blanco.

Ejemplo 20

Se añadió ácido clorhídrico concentrado (8 ml) a una mezcla en agitación del producto del Ejemplo 12 (10,0 g) en agua (80 ml) y la mezcla resultante se agitó durante 15 min. Se filtró el sólido y se lavó bien con agua destilada.

Ejemplo 21

Se añadió ácido clorhídrico concentrado (8 ml) a una mezcla en agitación del producto del Ejemplo 13 (10,0 g) en agua (80 ml) y la mezcla resultante se agitó durante 15 min. Se filtró el sólido y se lavó bien con agua destilada.

Ejemplo 22

Se añadió ácido clorhídrico concentrado (8 ml) a una mezcla en agitación del producto del Ejemplo 14 (10,0 g) en agua (80 ml) y la mezcla resultante se agitó durante 15 min. Se filtró el sólido y se lavó bien con agua destilada.

Ejemplo 23

Se trató con una solución acuosa de nitrato de cobre una mezcla del producto del Ejemplo 10 (0,7 g) en agua (30 ml). La mezcla se agitó durante 1 h y se filtró. Se sólido azul se lavó bien con agua destilada y finalmente con metanol. El material se secó luego a una presión de 0,1 mm de Hg a 80°C durante 2 h, obteniéndose la sal de cobre como un polvo azul (0,66 g).

Ejemplo 24

Se calentó a 100°C durante 1 h mientras que se agitaba una mezcla de tetraquis(2-mercaptoacetato) de pentaeritritol (10,4 g, 0,024 mol) y viniltrimetoxisilano (5,5 ml, 0,0361 mol) y luego se enfrió a temperatura ambiente. Se agregó tolueno (120 ml) y sílice (36 g, 45-90 micrómetros) y la mezcla se agitó y se mantuvo a reflujo durante 4h, luego se enfrió a temperatura ambiente. Se filtró el sólido y se lavó bien con agua destilada y finalmente con metanol.

Ejemplo 25

Se calentó a 100°C durante 1 h mientras que se agitaba una mezcla de tetraquis(2-mercaptoacetato) de pentaeritritol (10,4 g, 0,024 mol) y viniltrimetoxisilano (6,4 ml, 0,0432 mol) y luego se enfrió a temperatura ambiente. Se agregó tolueno (120 ml) y sílice (36 g, 45-90 micrómetros) y la mezcla se agitó y se mantuvo a reflujo durante 4h, luego se enfrió a temperatura ambiente. Se filtró el sólido y se lavó bien con agua destilada y finalmente con metanol.

Ejemplo 26

Se calentó a 100°C durante 1 h mientras que se agitaba una mezcla de tetraquis(2-mercaptoacetato) de pentaeritritol (10,4 g, 0,024 mol) y viniltrimetoxisilano (7,1 ml, 0,048 mol) y luego se enfrió a temperatura ambiente. Se agregó tolueno (120 ml) y sílice (38 g, 45-90 micrómetros) y la mezcla se agitó y se mantuvo a reflujo durante 4h, luego se enfrió a temperatura ambiente. Se filtró el sólido y se lavó bien con agua destilada y finalmente con metanol.

Ejemplo 27

Se calentó a 100°C durante 1 h mientras que se agitaba una mezcla de tetraquis(2-mercaptoacetato) de pentaeritritol (10,4 g, 0,024 mol) y viniltrimetoxisilano (10,6 ml, 0,072 mol) y luego se enfrió a temperatura ambiente. Se agregó tolueno (120 ml) y sílice (40 g, 45-90 micrómetros) y la mezcla se agitó y se mantuvo a reflujo durante 4h, luego se enfrió a temperatura ambiente. Se filtró el sólido y se lavó bien con agua destilada y finalmente con metanol.

Ejemplo 28

Se calentó a 100°C durante 1 h mientras que se agitaba una mezcla de tetraquis(2-mercaptoacetato) de pentaeritritol (13,64 g, 0,02 mol) y viniltrimetoxisilano (5,92 ml, 0,04 mol) y luego se enfrió a temperatura ambiente. Se agregó tolueno (100 ml) y sílice (40 g, 45-90 micrómetros) y la mezcla se agitó y se mantuvo a reflujo durante 4h, luego se enfrió a temperatura ambiente. Se filtró el sólido y se lavó bien con agua destilada y finalmente con metanol.

Ejemplo 29

Se calentó a 100°C durante 1 h mientras que se agitaba una mezcla de tetraquis(2-mercaptoacetato) de pentaeritritol (13,64 g, 0,02 mol) y viniltrimetoxisilano (8,88 ml, 0,06 mol) y luego se enfrió a temperatura ambiente. Se agregó tolueno (120 ml) y sílice (40 g, 45-90 micrómetros) y la mezcla se agitó y se mantuvo a reflujo durante 4h, luego se enfrió a temperatura ambiente. Se filtró el sólido y se lavó bien con agua destilada y finalmente con metanol.

Ejemplo 30

Se disolvió en metanol (160 ml) una mezcla del producto del Ejemplo 1 (4,9 g) y ortosilicato de tetraetilo (41,3 g) y trimetoximetilsilano (3,1 g) y se añadió con agitación HCl 1 M (21 ml). La mezcla se dejó luego a 80°C hasta que evaporó el metanol y se formó un vidrio. Se trituró el vidrio y luego se agitó en metanol a reflujo. El material se secó luego a la presión reducida de 0,1 mm de Hg a 90°C durante 2 h, obteniéndose un ácido carboxílico de la fórmula 1, en la que R es OH, R¹ es hidrógeno, R²=COMe y V es metilo, como un polvo blanco.

Ejemplo 31

Se disolvió en metanol (160 ml) una mezcla del producto del Ejemplo 1 (4,8 g) y ortosilicato de tetraetilo (41,3 g) y dimetoxidimetilsilano (4,4 g) y se añadió con agitación HCl 1 M (22 ml). La mezcla se dejó luego a 80°C hasta que evaporó el metanol y se formó un vidrio. Se trituró el vidrio y luego se agitó en metanol a reflujo. El material se secó luego a la presión reducida de 0,1 mm de Hg a 80°C durante 2 h, obteniéndose como un polvo blanco un ácido carboxílico de la fórmula 1, en la que R es OH, R¹ es hidrógeno, R²=COMe y con (CH₃)₂SiO_{2/2} como reticulador.

Ejemplo 32

Se añadió el producto del Ejemplo 14 (0,2 g) a una muestra (40 ml) de una solución de color azul de 20 ppm de etilendiaminatetraacetato de cobre en agua. La mezcla se agitó suavemente a temperatura ambiente durante 2 h. Luego se filtró. El análisis del filtrado reveló que se había eliminado el complejo de cobre. Los Ejemplos 12, 13, 15, 16 (0,2 g) fueron también eficaces en este ensayo.

Ejemplo 33

Se añadió el producto del Ejemplo 3 (0,2 g) a una muestra (40 ml) de una solución de color verde azul de 20 ppm de citrato de níquel en agua. La mezcla se agitó suavemente a temperatura ambiente durante 2 h. Luego se filtró. El análisis del filtrado reveló que se había eliminado el complejo de níquel. Los Ejemplos 12, 13, 15, 16 (0,2 g) fueron también eficaces en este ensayo.

Ejemplo 34

Se añadió el producto del Ejemplo 4 (0,06 g) a una muestra (1 ml) de una solución de color naranja oscuro/marrón de 500 ppm de tricloruro de rutenio en una mezcla de cloroformo y diclorometano. La solución se hizo completamente incolora. La mezcla se filtró. El análisis del filtrado reveló que se había eliminado el rutenio. Los Ejemplos 12 y 24-29 fueron igualmente eficaces en este ensayo.

Ejemplo 35

Se añadió el producto del Ejemplo 4 (0,06 g) a una muestra (1 ml) de una solución de color naranja de 150 ppm de clorotris(trifenilfosfina)rodio (catalizador de Wilkinson) en cloroformo. La solución se hizo completamente incolora. La mezcla se filtró. El análisis del filtrado reveló que se había eliminado el rodio. Los Ejemplos 12-16 y 24-29 fueron igualmente eficaces en este ensayo.

Ejemplo 36

Se añadió el producto del Ejemplo 4 (0,06 g) a una muestra (1 ml) de una solución de color naranja de 160 ppm de acetato de paladio en diclorometano. La solución se hizo completamente incolora. Luego se filtró la mezcla. El análisis del filtrado reveló que se había eliminado el paladio. Los Ejemplos 12 y 24-29 fueron igualmente eficaces en este ensayo.

Ejemplo 37

Se añadió el producto del Ejemplo 4 (0,06 g) a una muestra (1 ml) de una solución de color naranja de 160 ppm de tetraquitrifenilfosfinapaladio en diclorometano. La solución se hizo completamente incolora. Luego se filtró la mezcla. El análisis del filtrado reveló que se había eliminado el paladio. Los Ejemplos 24-29 fueron igualmente eficaces en este ensayo.

Ejemplo 38

Se añadió el producto del Ejemplo 4 (0,06 g) a una muestra (1 ml) de una solución de color amarillo pálido de 1300 ppm de tetracloroplatinato potásico en agua. La solución se hizo completamente incolora. Luego se filtró la mezcla. El análisis del filtrado reveló que se había eliminado el platino. Los Ejemplos 12 y 24-29 fueron igualmente eficaces en este ensayo.

Ejemplo 39

Se añadió el producto del Ejemplo 24 (0,06 g) a una muestra (1 ml) de una solución de color verde de 2000 ppm de acetato de níquel en agua. La solución se hizo completamente incolora. Luego se filtró la mezcla. El análisis del filtrado reveló que se había eliminado el níquel. Los Ejemplos 25-29 y 10 fueron igualmente eficaces en este ensayo.

Ejemplo 40

Se añadió el producto del Ejemplo 4 (0,06 g) a una muestra (1 ml) de una solución de color amarillo de 1000 ppm de nitrato de amoniocerio en agua. La solución se hizo completamente incolora. Luego se filtró la mezcla. El análisis del filtrado reveló que se había eliminado el cerio

Ejemplo 41

Se añadió el producto del Ejemplo 12 (0,2 g) a una muestra (40 ml) de una solución de color azul pálido de 20 ppm de sulfato de cobre en agua. La solución se agitó suavemente durante 2 h. La solución se volvió completamente incolora. Luego se filtró la mezcla. El análisis del filtrado reveló que se había eliminado el cobre. Los Ejemplos 9, 10, 13-16 y 24-29 fueron igualmente eficaces en este ensayo.

Ejemplo 42

Se añadió el producto del Ejemplo 4 (0,06 g) a una muestra (1 ml) de una solución de color amarillo de 1700 ppm de nitrato de hierro hexahidratado en agua. La solución se hizo completamente incolora. Luego se filtró la mezcla. El análisis del filtrado reveló que se había eliminado el hierro. El Ejemplo 9 fue igualmente eficaz en este ensayo

Ejemplo 43

Se añadió el producto del Ejemplo 14 (0,06 g) a una muestra (1 ml) de una solución de color azul oscuro/gris de 500 ppm de nitrato de cromo nonahidratado en agua. La solución se hizo completamente incolora. Luego se filtró la mezcla. El análisis del filtrado reveló que se había eliminado el cromo.

Ejemplo 44

Se añadió el producto del Ejemplo 10 (0,9 g) a una muestra (5 ml) de una solución de 1000 ppm de cloruro de zinc en agua. Luego se filtró la mezcla. El análisis del filtrado reveló que se había eliminado el zinc.

Ejemplo 45

Se añadió el producto del Ejemplo 20 (0,06 g) a una muestra (1 ml) de una solución de 250 ppm de dicromato potásico en agua. La solución se hizo completamente incolora. Luego se filtró la mezcla. El análisis del filtrado reveló que se había eliminado el dicromato. Los Ejemplos 21 y 22 fueron igualmente eficaces en este ensayo.

5 **Ejemplo 46**

Se agitó a temperatura ambiente durante 1 h una mezcla que contenía ácido p-toluenosulfónico (0,019 g, 0,1 mmol) y el producto del Ejemplo 12 (0,54 g, 0,10 mmol) en éter (10 ml) y luego se filtró. Se concentró el filtrado y se pesó el residuo. Se eliminó más del 97% del ácido p-toluenosulfónico. Los Ejemplos 21 y 22 fueron igualmente eficaces en este ensayo.

10 **Ejemplo 47**

Se agitó a temperatura ambiente durante 1 h una mezcla de anisol (0,035 g, 0,33 mmol) como marcador, bencilamina (0,041 g, 0,38 mmol) y el producto del Ejemplo 9 (0,65 g, 1,2 mmol) en CDCl_3 (2,5 cm^3). Luego se centrifugó la mezcla y un espectro de RMN ^1H de la solución de cloroformo reveló que se había eliminado completamente la bencilamina.

15 **Ejemplo 48**

Se agitó a temperatura ambiente durante 1 h una mezcla de anisol (0,02860 g, 0,26 mmol), hexilamina (0,02504 g, 0,25 mmol) y el producto del Ejemplo 9 (0,5 g, 1,0 mmol) en CDCl_3 (2,5 cm^3 ml). Se centrifugó luego la mezcla y un espectro de RMN ^1H de la solución de cloroformo reveló que se había eliminado completamente la hexilamina.

Ejemplo 49

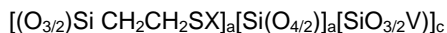
20 Se agitó a temperatura ambiente durante 1,5 h una mezcla de anisol (0,031 g, 0,25 mmol), cloroformiato de etilo (0,027 g, 0,25 mmol) y el producto del Ejemplo 12 (0,59 g, 1,11 mmol) en CDCl_3 (2,5 cm^3). Luego se centrifugó la mezcla y un espectro de RMN ^1H de la solución de cloroformo reveló que se había eliminado completamente el cloroformiato de etilo. Los Ejemplos 13-16 fueron igualmente eficaces en este ensayo.

Ejemplo 50

25 Se agitó a temperatura ambiente durante 1,5 h una mezcla de dimetoxietano (0,022 g, 0,25 mmol), isocianato de fenilo (0,029 g, 0,24 mmol) y el producto del Ejemplo 12 (0,45 g, 0,97 mmol) en CDCl_3 (2,5 cm^3). Luego se centrifugó la mezcla y un espectro de RMN ^1H de la solución de cloroformo reveló que se había eliminado completamente el isocianato de fenilo. Los Ejemplos 13-16 fueron igualmente eficaces en este ensayo.

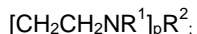
REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula 1:



en la que X se selecciona entre

5 CH₂A;



y en la que A

10 es el resto de un aminoácido o un derivado o una sal de un aminoácido de fórmula



R¹ y R² se seleccionan independientemente entre hidrógeno, un grupo alquilo C₁₋₂₂, un grupo acilo C₁₋₂₂ y un grupo alquilarilo C₁₋₂₂;

X₃ se selecciona entre OR, NR¹R², un aminoácido y una proteína;

15 R se selecciona entre hidrógeno, un ión metálico, un grupo alquilo C₁₋₂₂;

e es 1 o 2;

p es de 1 a 100;

X₁ y X₂ se seleccionan independientemente entre OR y NR¹R²;

20 Y es un resto poliol que tiene z grupos hidroxilo, estando z o menos grupos hidroxilo desprotonados, m y n son, independientemente, menos de z de manera que m+n+1 es inferior o igual a z y m+n+1 grupos hidroxilo del poliol están desprotonados;

V es un grupo que opcionalmente está sustituido y se selecciona entre un grupo alquilo C₁₋₂₂, un grupo alquenoilo C₂₋₂₂, un grupo alquiniilo C₂₋₂₂, un grupo arilo, un grupo sulfuro de alquilarilo C₁₋₂₂, un sulfóxido, una sulfona, una amina, una polialquilamina, una fosfina y otro grupo que contiene fósforo;

25 las valencias libres de los átomos de oxígeno del silicato están saturadas por uno o varios entre:

un átomo de silicio de otros grupos de fórmula 1, hidrógeno, un grupo alquilo C₁₋₂₂ lineal o ramificado, un grupo terminal R³M¹O_{1/2}, un miembro puente de reticulación o por una cadena R³_qM¹(OR⁴)_gO_{k/2} o Al(OR⁴)_{3-h}O_{h/2} o R³Al(OR⁴)_{2-r}O_{r/2};

en los que M¹ es Si o Ti;

30 R³ y R⁴ se seleccionan independientemente entre un grupo lineal o ramificado alquilo C₁₋₂₂, un grupo arilo y un grupo alquilarilo C₁₋₂₂;

k es un número entero de 1 a 3, q es un número entero de 1 a 2 y m es un número entero de 0 a 2 tales que g+k+q=4;

h es un número entero de 1 a 3, y

35 r es un número entero de 1 a 2;

o un sistema puente oxo-metal en el que el metal es zirconio, oro, magnesio, hierro, níquel o un lantánido;

a, b y c son números enteros tales que la relación a:b es de 0,00001 a 100000 y a y b son siempre mayores que 0 y, cuando c es mayor que 0, la relación de c a a+b es de 0,00001 a 100000.

40 2. Un compuesto según la reivindicación 1, que incluye un grupo terminal y/o un miembro puente de reticulación y/o una cadena de polímero, estando comprendida la relación de un grupo terminal y/o conector de reticulación y/o cadena de polímero a a+b+c entre 0 y 999,1.

3. Un compuesto según la reivindicación 1 o la reivindicación 2 que incluye uno o varios grupos terminales o puentes de reticulación o cadenas de polímero seleccionados entre R³₂SiOR⁴O_{1/2}, R³₃SiO_{1/2}, R³₂SiO_{2/2}, o TiO_{4/2} o R³TiO_{3/2} o R³₂TiO_{2/2} o AlO_{3/2} o R³AlO_{2/2}, siendo R³ y R⁴ lo definido en la reivindicación 1.

45 4. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que X se ha seleccionado entre CH₂A,

5 $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}^1]_p\text{R}^2$, $\text{CHCOX}_1\text{CH}_2\text{COX}_2$ y $(\text{CH}_2)_e\text{COY}[\text{CO}(\text{CH}_2)_e\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{O}_{3/2})]_m[\text{CO}(\text{CH}_2)_e\text{SH}]_n$, siendo A el resto de un aminoácido o derivado o sal de un aminoácido de fórmula $\text{CHNR}^1\text{R}^2\text{COX}_3$ en la que R^1 y R^2 se han seleccionado independientemente entre hidrógeno, alquilo C_{1-12} y acilo C_{1-12} y X_3 se ha seleccionado entre OR y NR^1R^2 ; en el que R se ha seleccionado entre hidrógeno, un ion de un metal, alquilo C_{1-6} , p es de 1 a 20; X_1 y X_2 se han seleccionado independientemente entre OR y NR^1R^2 ; y Y es el resto de poliol que tiene z grupos hidroxilo y $m+n+1$ es inferior o igual a z; y V es un grupo opcionalmente sustituido alquilo C_{1-22} , alquenilo C_{2-22} o alquinilo C_{2-22} o un grupo arilo; z es un número entero de 2 a 20.

10 5. Un compuesto según las reivindicaciones 1 a 4 que comprende un complejo protonado de un complejo metálico M(L) en el que M deriva de un lantánido, actínido, un metal de un grupo principal o de transición, con estados de oxidación que varían de cero a 4, y L es uno o varios ligandos, opcionalmente sustituidos, seleccionado(s) entre haluro, nitrato, acetato, carboxilato, cianuro, sulfato, carbonilo, imina, alcoxi, triarilo o trialquilfosfina y fenoxi, y j es un número entero de 0 a 8, y en que el compuesto de fórmula 1 está unido al mencionado complejo metálico o complejo protonado.

15 6. Un compuesto según la reivindicación 4, en el que A es el resto de un aminoácido o derivado o sal de un aminoácido de fórmula $\text{CHNHR}^1\text{COX}^3$, en la que R^1 se selecciona entre hidrógeno, alquilo C_{1-6} y acilo C_{1-6} y X_3 se selecciona entre OR y NHR^1H , seleccionándose R entre hidrógeno, ion metálico, alquilo C_{1-4} .

7. Un compuesto según la reivindicación 4, en el que X es una poliamina lineal o ramificada $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}]_p\text{H}$, en la que p es un número entero de 1 a 10.

20 8. Un compuesto según la reivindicación 4, en el que X es $(\text{CH}_2)_e\text{COY}[\text{CO}(\text{CH}_2)_e\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{O}_{3/2})]_m[\text{CO}(\text{CH}_2)_e\text{SH}]_n$, en el que Y es el resto de glicerol, pentaeritritol y dipentaeritritol que tiene z grupos hidroxilo y $m+n+1$ es inferior o igual a z.

25 9. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8, en el que las valencias libres de los átomos de oxígeno del silicato están saturadas por uno o varios átomos de silicio de otros grupos de fórmula 1, hidrógeno, un grupo alquilo C_{1-6} lineal o ramificado o por grupos terminales $\text{R}^3\text{SiO}_{1/2}$, o por miembros puente de reticulación o por cadenas de polímero $\text{R}^3\text{SiO}_{k/2}$, siendo R^3 un grupo alquilo C_{1-4} lineal o ramificado; k es un número entero de 2 a 3 y q es un número entero de 1 a 2, tales que $k+q=4$, y los números enteros a, b y c son tales que (i) la relación a:b es de 0,01 a 100 y en la fórmula $\text{A}_a\text{B}_b\text{C}_c$ están siempre presentes A y B, y (ii) cuando está presente C, la relación de c a $a+b$ varía de 0,0 a 100 y la relación de grupos terminales y/o reticuladores y/o cadenas de polímero a $a+b+c$ varía de 0,01 a 99:1.

30 10. Un compuesto de fórmula 2:



en la que x se selecciona entre

CH_2A ;

$[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}^1]_p\text{R}^2$;

35 $\text{CHCOX}_1\text{CH}_2\text{COX}_2$

$(\text{CH}_2)_e\text{CO Y}[\text{CO}(\text{CH}_2)_e\text{SCH}_2\text{Si}(\text{O}_{3/2})]_m[\text{CO}(\text{CH}_2)_e\text{SH}]_m$

y en la que A es el resto de un aminoácido o un derivado o una sal de un aminoácido de fórmula

$\text{CHN R}^1\text{R}^2\text{COX}_3$;

40 R^1 y R^2 se seleccionan independientemente entre hidrógeno, un grupo alquilo C_{1-22} , un grupo acilo C_{1-22} y un grupo alquilarilo C_{1-22} ;

R^4 se selecciona independientemente entre un grupo alquilo C_{1-22} , un grupo alquenilo C_{2-22} , un grupo arilo y un grupo alquilarilo C_{1-22} ;

X_3 se selecciona entre OR, NR^1R^2 , un aminoácido y una proteína;

R se selecciona entre hidrógeno, un ión metálico, un grupo alquilo C_{1-22} ;

45 e es 1 o 2;

X_1 y R_2 se seleccionan independientemente entre OR y NR^1R^2 ;

Y es un resto poliol que tiene z grupos hidroxilo, estando z o menos grupos hidroxilo desprotonados, m y n son, independientemente, menos de z de manera que $m+n+1$ es inferior o igual a z y $m+n+1$ grupos hidroxilo del poliol están desprotonados.

11. Un procedimiento para tratar un material de suministro, que comprende poner en contacto un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 con una corriente de suministro:

(i) para efectuar una reacción por transformación catalítica de un componente de la corriente de suministro para producir un producto deseado;

5 (ii) para eliminar un componente de la corriente de suministro de la corriente, o

(iii) para eliminar una especie iónica de la corriente de suministro en un proceso de intercambio iónico.

12. Una composición antimicrobiana que comprende un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 y un vehículo.

10 13. Uso de un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 como secuestrador para la eliminación o reducción en un sustrato líquido del nivel de compuesto orgánico o de metal o iones metálicos innecesarios opcionalmente seleccionados entre los metales o iones platino, paladio, rodio, rutenio, renio o níquel. -

15 14. Uso de un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 como catalizador heterogéneo para una reacción de oxidación, reducción, una reacción de formación de un enlace carbono-carbono, adición, alquilación, polimerización, hidroformilación, arilación, acilación, isomerización, carboxilación, carbonilación, esterificación, transesterificación o transposición.

20 15. Uso de un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 como intercambiador catiónico o aniónico; para la inmovilización de una molécula biológica tal como enzimas, péptidos, proteínas y ácidos nucleicos; como modificador de hidrofilia; un agente ignífugo; un agente antiestático; un revestimiento para dispositivos biomédicos; una película que repele el agua; un revestimiento para la síntesis en fase sólida; para extracción en fase sólida; para purificación; como soporte de catalizador heterogéneo; para la separación o purificación de moléculas orgánicas, biológicas o inorgánicas de medios gaseosos, líquidos y sólidos; para separación quiral o como medio de filtración en gel, exclusión por tamaños o cromatografía.