

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 502 216**

51 Int. Cl.:

**C08F 30/04** (2006.01)  
**B01D 15/00** (2006.01)  
**B01J 31/22** (2006.01)  
**C07C 229/14** (2006.01)  
**C09K 11/06** (2006.01)  
**H01F 1/42** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.10.2008 E 08805103 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.06.2014 EP 2203487**

54 Título: **Procedimiento de preparación de materiales poliméricos dopados mediante elementos metálicos y materiales obtenidos mediante este procedimiento**

30 Prioridad:

**08.10.2007 FR 0758126**

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

**03.10.2014**

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT A L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET  
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)  
BÂTIMENT "LE PONANT D" 25, RUE LEBLANC  
75015 PARIS, FR**

72 Inventor/es:

**BALLAND LONGEAU, ALEXIA;  
MOREAU, LOUIS;  
THIBONNET, JÉRÔME y  
VELASQUEZ, EMILIE**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

ES 2 502 216 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

Procedimiento de preparación de materiales poliméricos dopados mediante elementos metálicos y materiales obtenidos mediante este procedimiento

5

### Campo técnico

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de materiales poliméricos dopados mediante elementos metálicos.

10

Estos materiales poliméricos encuentran aplicación en el campo global de las aplicaciones apropiadas para los materiales poliméricos dopados mediante elementos metálicos, tales como la catálisis soportada, los materiales luminiscentes, los materiales magnéticos, los materiales con huella iónica. En particular, encuentran aplicación en la elaboración de blancos para láser utilizados durante experimentos de fusión por confinamiento inercial.

15

### Estado de la técnica anterior

Teniendo en cuenta el campo de aplicación extremadamente amplio de este tipo de materiales, numerosos equipos han centrado su investigación en procedimientos de elaboración de tales materiales.

20

Una primera estrategia ha consistido en impregnar materiales poliméricos mediante disoluciones de sal metálica.

Así, Rinde *et al.* en el documento US 4.261.937 describen un método de preparación de espumas poliméricas dopadas mediante un elemento metálico que consiste en verter un gel polimérico en una disolución acuosa que comprende una sal de dicho elemento metálico. El gel se pone a continuación en presencia de una serie de disolventes de polaridad decreciente, con el fin de eliminar el agua introducida. Cada disolvente utilizado debe poder solubilizar el disolvente anterior y se satura con la sal metálica elegida.

25

No obstante, este método presenta el inconveniente principal de que el reparto del elemento metálico no puede ser perfectamente homogéneo a nivel atómico, ya que se producen fenómenos de cristalización de sales metálicas en el secado, de los que se deriva la formación de nano o microcristales en el material. Por otro lado, debido a que la impregnación se realiza en un gel polimérico, la difusión de los elementos metálicos no se produce en la totalidad del gel.

30

Una segunda estrategia ha consistido, no en impregnar materiales poliméricos mediante una disolución de sal metálica, sino en dopar este tipo de materiales mediante el uso de partículas metálicas sólidas.

35

Así, Faith *et al.* en Fusion Science and Technology, vol. 45, marzo de 2004, págs. 90-94, describen un procedimiento de obtención de espumas cargadas de partículas sólidas de oro, obteniéndose estas espumas mediante polimerización *in situ* en presencia de dichas partículas del monómero triacrilato de trimetilolpropano. No obstante, este procedimiento no permite un reparto homogéneo en el interior del material, estando el dopante en forma de partículas aglomeradas que comprenden varias decenas, incluso centenas, de átomos.

40

Finalmente, una estrategia más reciente ha consistido en obtener materiales poliméricos mediante copolimerización de monómeros organometálicos, es decir de monómeros cuyo elemento metálico se une de manera covalente a uno o varios átomos del monómero (tal como se describe en Tetrahedron Letters, 2000, 41, 4905).

45

No obstante, este tipo de estrategia puede resultar difícil de poner en práctica, ya que requiere el desarrollo de una química específica para cada metal susceptible de utilizarse como elemento metálico dopante.

50

Así, existe una verdadera necesidad de un procedimiento de preparación de materiales poliméricos dopados mediante un elemento metálico, que permita una incorporación homogénea de dicho elemento metálico en el material y que no requiera el desarrollo de una química específica para el elemento metálico que va a incorporarse.

55

### Exposición de la invención

Para ello, los inventores han puesto en práctica, de modo razonable, un procedimiento de preparación de un material polimérico dopado mediante un elemento metálico que combina a la vez la tecnología de la polimerización y la tecnología de la química de coordinación.

60

Así, la invención se refiere, de modo general, a un procedimiento de preparación de un material polimérico dopado mediante al menos un elemento metálico que comprende una etapa de polimerización de un complejo de coordinación de dicho elemento metálico formado por dicho elemento y por uno o varios ligandos de dicho elemento, perteneciendo dicho o dichos ligandos a al menos un monómero que comprende al menos un grupo etilénico.

65

Se precisa que, por complejo de coordinación, se entiende, en el sentido de la invención, una construcción

poliatómica que comprende el elemento metálico dopante alrededor del cual se unen grupos pertenecientes a al menos un monómero, mediante enlaces de coordinación, creándose el enlace de coordinación mediante la aportación de un doblete de electrones que pertenece a dichos grupos en un orbital vacío del elemento metálico.

5 El procedimiento de la invención presenta así las siguientes ventajas:

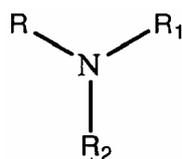
- permite la incorporación, en materiales poliméricos, de una gran diversidad de elementos metálicos, debido a que el enlace entre los elementos metálicos y el o los monómeros se realiza mediante enlace de coordinación;

10 - permite un reparto del elemento metálico a escala atómica;

- permite una incorporación de tasas elevadas de elemento metálico, siendo dicha tasa una función de la cantidad de complejo de coordinación usada durante la etapa de polimerización.

15 Según la invención, los monómeros que comprenden grupos susceptibles de constituir ligandos son monómeros que comprenden al menos un grupo que porta un doblete libre, en particular un grupo amina, y eventualmente al menos un grupo cargado negativamente, en particular un grupo carboxilato. Los monómeros ventajosos pueden comprender a la vez al menos un grupo amina y al menos un grupo carboxilato, pudiendo estos dos tipos de grupos provenir de un resto de aminoácido.

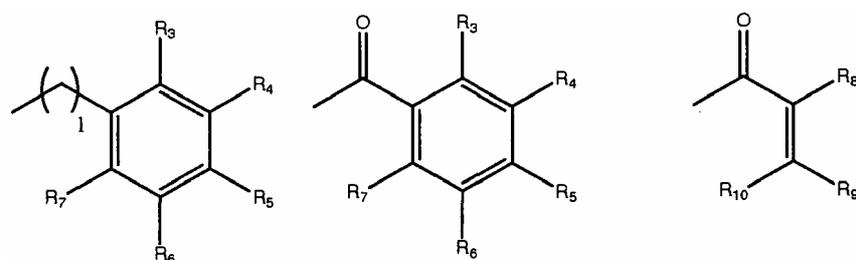
20 Más precisamente, monómeros susceptibles de utilizarse en el procedimiento de la invención y de formar complejos de coordinación pueden responder a la siguiente fórmula (I):



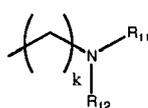
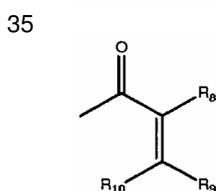
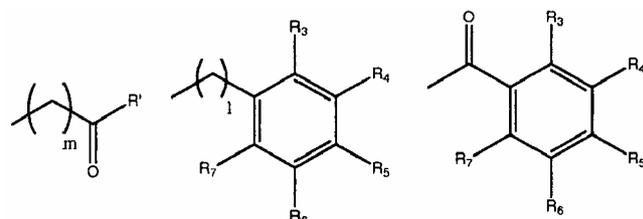
(I)

25 en la que:

- R representa un grupo elegido de los grupos de las siguientes fórmulas:



30 - R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> representan, independientemente, H, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo de las siguientes fórmulas:



correspondiendo R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub>, independientemente, a grupos que responden a la misma definición que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>

facilitada anteriormente;

- R' es un grupo  $OR_{13}$ , amina;

5 -  $R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ , representan, independientemente, H, un grupo etilénico, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo -O-arilo, un grupo -O-alquilo, un grupo acilo, un grupo alquilarilo, un átomo de halógeno, estando dichos grupos alquilo, arilo, alquilarilo, -O-arilo, -O-alquilo eventualmente perfluorados, pudiendo uno o varios átomos de oxígeno, de nitrógeno, de azufre y/o de selenio estar intercalados en dichos grupos, con la condición de que al menos uno de los  $R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$  represente un grupo etilénico;

10 -  $R_8, R_9$  y  $R_{10}$  representan, independientemente, H, un grupo etilénico, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo -O-arilo, un grupo -O-alquilo, un grupo acilo, un grupo alquilarilo, un átomo de halógeno, estando dichos grupos alquilo, arilo, alquilarilo, -O-arilo, -O-alquilo eventualmente perfluorados, pudiendo uno o varios átomos de oxígeno, de nitrógeno, de azufre y/o de selenio estar intercalados en dichos grupos;

15 -  $R_{13}$  representa H, un metal, tal como un metal alcalino, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo acilo, un grupo alquilarilo, estando dichos grupos alquilo, arilo, alquilarilo eventualmente perfluorados y pudiendo uno o varios átomos de oxígeno, de azufre y/o de selenio estar intercalados en dichos grupos;

20 - k, l y m son números enteros que van de 0 a 20;

y las sales de los mismos.

25 Antes de entrar más en detalle en la descripción de los monómeros mencionados anteriormente, se proponen las siguientes definiciones.

30 Por grupo alquilo se entiende generalmente, en lo anterior y a continuación, un grupo alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 20 átomos de carbono o cíclico que comprende de 3 a 20 átomos de carbono. Pueden citarse, a modo de ejemplo, el grupo metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, n-dodecanilo, i-butilo, t-butilo, ciclopropilo, ciclohexilo.

Por grupo arilo se entiende generalmente, en lo anterior y a continuación, un grupo arilo que comprende de 6 a 20 átomos de carbono. Pueden citarse, a modo de ejemplo, el grupo bencilo, naftilo, bifenilo.

35 Por grupo alquilarilo, se entiende generalmente, en lo anterior y a continuación, un grupo arilo de la misma definición que la facilitada anteriormente, estando dicho grupo sustituido con al menos un grupo alquilo de definición idéntica a la facilitada anteriormente.

40 Por grupo -O-alquilo, -O-arilo se entiende un grupo alquilo o un grupo arilo, que responde a la misma definición que la facilitada anteriormente, estando el grupo alquilo o arilo, en este caso, unido a otra parte del monómero por medio de un átomo de oxígeno.

45 Por grupo perfluorado, se entiende un grupo del que todos los átomos de hidrógeno están sustituidos por átomos de flúor.

Cuando se precisa que puedan intercalarse uno o varios átomos de oxígeno, de nitrógeno, de azufre y/o de selenio en dichos grupos (a saber, los grupos alquilo, arilo, alquilarilo, -O-arilo, -O-alquilo), esto significa, en otras palabras, que un átomo de carbono se reemplaza por un grupo -O-, -S-, -N- o -Se-.

50 Por grupo etilénico se entiende un grupo carbonado que comprende dos átomos de carbono unidos mediante un doble enlace, siendo este grupo susceptible de polimerizarse por vía radicalaria. Un grupo etilénico particular es un grupo vinilo  $CH_2=CH-$ , (alquil)acrilato, tal como un grupo (met)acrilato.

55 Por grupo acilo se entiende un grupo -CO-alquilo, respondiendo el grupo alquilo a la misma definición que la facilitada anteriormente.

Por sal se entienden los compuestos de estructura iónica. Por ejemplo, pueden citarse las sales de carboxilatos metálicos, cuando R' corresponde a  $OR_{13}$ , siendo  $R_{13}$  un metal. En este caso particular, por metal, se entiende de manera clásica un metal monovalente, tal como un metal alcalino, como Na, K.

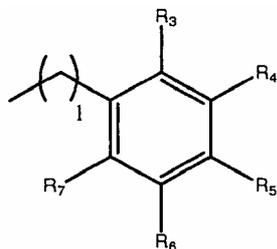
60 Por elemento metálico se entiende, de manera clásica, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, un metal de transición, un lantánido, un actínido así como los elementos Al, Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi y Po.

En particular, el elemento metálico es ventajosamente un lantánido, tal como el iterbio.

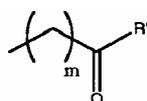
65 Se precisa que los índices k, l, m representan el número de repeticiones del motivo que aparece entre paréntesis,

pudiendo este número ir de 0 a 20.

Monómeros particulares pueden ser aquéllos para los que R es un grupo de fórmula:

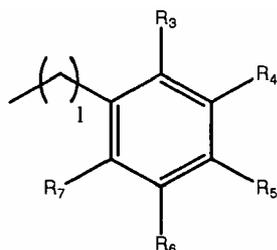


y al menos uno de los R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> es un grupo de fórmula:

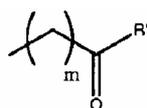


teniendo R<sub>3</sub> a R<sub>7</sub>, R', l y m los mismos significados que los explicados anteriormente, siempre con la condición de que al menos uno de los R<sub>3</sub> a R<sub>7</sub> represente un grupo etilénico.

Más particularmente, monómeros según la definición facilitada anteriormente son monómeros para los que R es un grupo de fórmula:

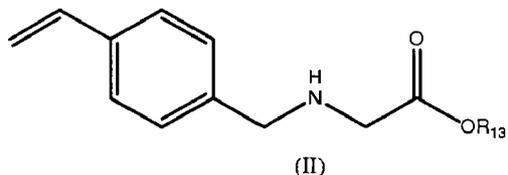


R<sub>1</sub> es un grupo de fórmula:



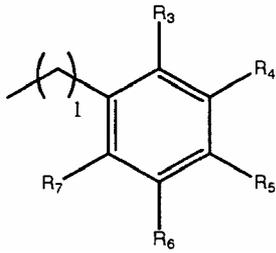
y R<sub>2</sub> es un átomo de hidrógeno, teniendo l y m, R<sub>3</sub> a R<sub>7</sub> y R' los mismos significados que los facilitados anteriormente, con la condición de que al menos uno de los R<sub>3</sub> a R<sub>7</sub> represente un grupo etilénico. En particular, l y m pueden ser iguales a 1.

Un monómero particular de este tipo responde a la siguiente fórmula (II):

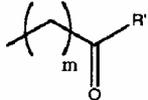


representando R<sub>13</sub>, en particular, H, un metal tal como un metal alcalino (como Na, K) o un grupo alquilo, tal como un grupo etilo.

Otro grupo de monómeros que se encuentran dentro del alcance de la definición de los monómeros de fórmula (I) corresponde a los monómeros para los que R es un grupo de fórmula:

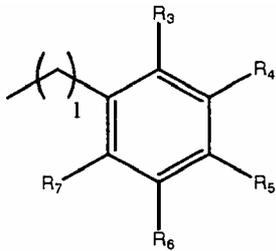


R<sub>1</sub> es un grupo de fórmula:



5

y R<sub>2</sub> es un grupo de fórmula:

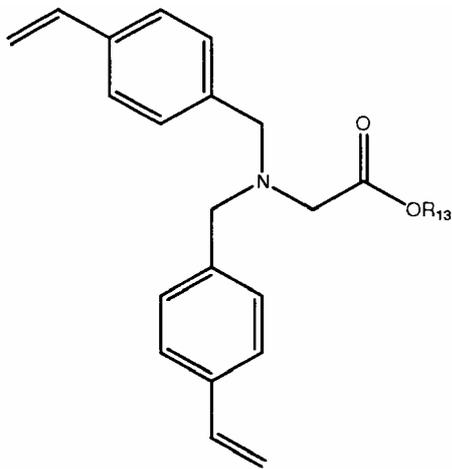


10

teniendo l y m, R<sub>3</sub> a R<sub>7</sub> y R' los mismos significados que los facilitados anteriormente, con la condición de que al menos uno de los R<sub>3</sub> a R<sub>7</sub> represente un grupo etilénico. En particular, l y m pueden ser iguales a 1.

Un monómero particular de este tipo responde a la siguiente fórmula (III):

15



(III)

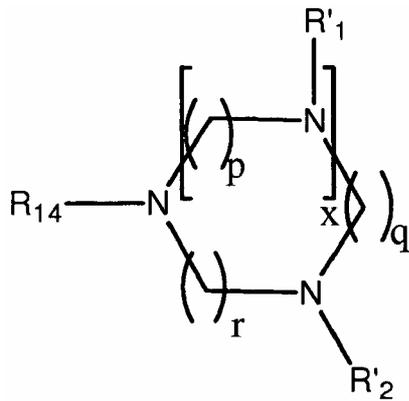
representando R<sub>13</sub>, en particular, H, un metal (tal como un metal alcalino como Na, K) o un grupo alquilo, tal como un grupo etilo.

20

Otros monómeros susceptibles de utilizarse, ventajosamente, en el procedimiento de la invención pueden ser monómeros que comprenden una amina cíclica que comprende al menos dos átomos de nitrógeno.

Monómeros particulares de este tipo responden a la siguiente fórmula (IV):

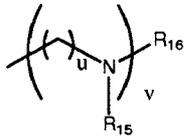
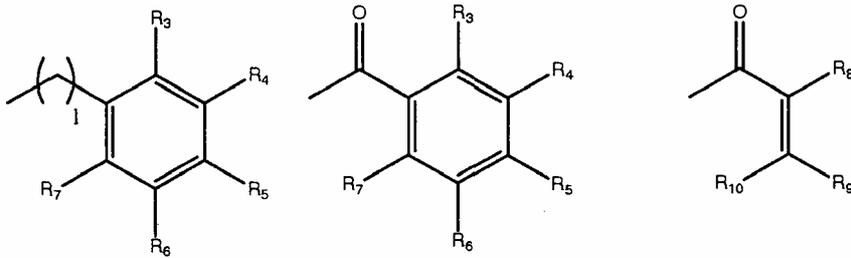
25



(IV)

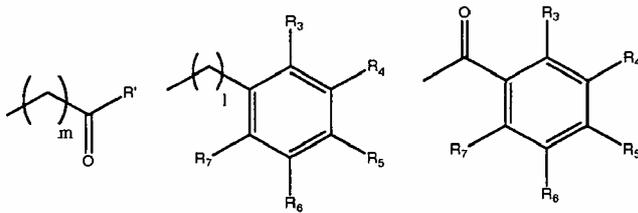
en la que:

5 - R<sub>14</sub> representa un grupo elegido de los grupos de las siguientes fórmulas:

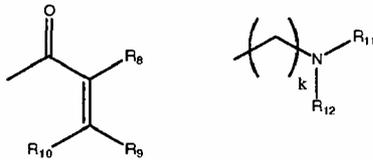


10

- R'<sub>1</sub> y R'<sub>2</sub> representan, independientemente, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo de las siguientes fórmulas:



15



correspondiendo R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub>, independientemente, a grupos que responden a la misma definición que R'<sub>1</sub> y R'<sub>2</sub> facilitada anteriormente;

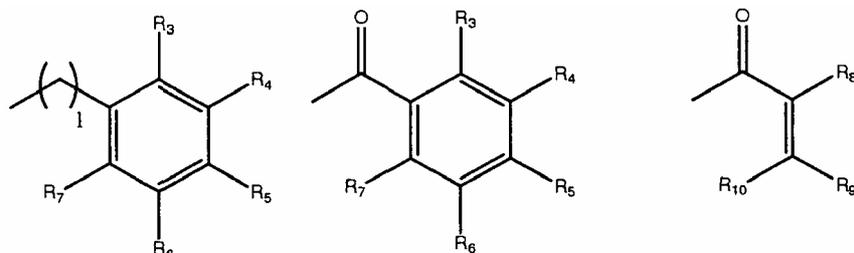
20 - R' es un grupo OR<sub>13</sub>, amina;

- R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub> representan, independientemente, H, un grupo etilénico, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo -O-arilo, un grupo -O-alquilo, un grupo acilo, un grupo alquilarilo, un átomo de halógeno, estando dichos grupos alquilo, arilo, alquilarilo, -O-arilo, -O-alquilo eventualmente perfluorados, pudiendo uno o varios átomos de oxígeno, de nitrógeno, de azufre y/o de selenio estar intercalados en dichos grupos, con la condición de que al menos uno de los R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> represente un grupo etilénico;

25

5 - R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub> representan, independientemente, H, un grupo etilénico, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo -O-arilo, un grupo -O-alquilo, un grupo acilo, un grupo alquilarilo, un átomo de halógeno, estando dichos grupos alquilo, arilo, alquilarilo, -O-arilo, -O-alquilo eventualmente perfluorados, pudiendo uno o varios átomos de oxígeno, de nitrógeno, de azufre y/o de selenio estar intercalados en dichos grupos;

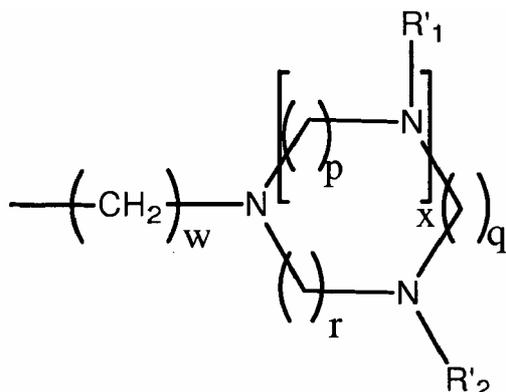
- R<sub>15</sub> representa un grupo de las siguientes fórmulas:



10 siendo los R<sub>3</sub> a R<sub>10</sub> tal como se definieron anteriormente;

15 - R<sub>13</sub> representa H, un metal, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo acilo, un grupo alquilarilo, estando dichos grupos alquilo, arilo, alquilarilo eventualmente perfluorados y pudiendo uno o varios átomos de oxígeno, de azufre y/o de selenio estar intercalados en dichos grupos;

- R<sub>16</sub> representa un grupo de fórmula:

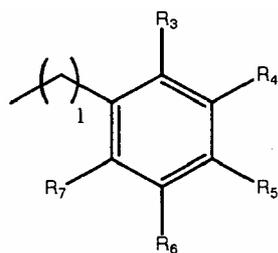


20 siendo los R'<sub>1</sub> y R'<sub>2</sub> tal como se definieron anteriormente;

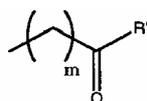
25 - k, l, m, u, p, q, r, x y w son números enteros que van de 0 a 20, v es un número entero que va de 1 a 20, con la condición de que, cuando x es igual a 0, (r+q) es al menos igual a 2, y cuando x es igual a 1, al menos uno de los p, q, r es diferente de 0.

Se precisa que p, q, r y x corresponden al número de repeticiones del motivo que aparece entre paréntesis (para p, q y r) o entre corchetes (para x).

30 Ventajosamente, monómeros interesantes son monómeros para los que R<sub>14</sub> representa un grupo de la siguiente fórmula:

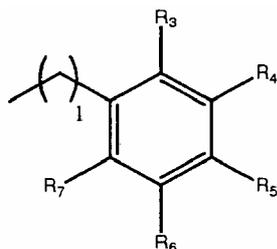


35 y al menos uno de los R'<sub>1</sub> y R'<sub>2</sub> representa



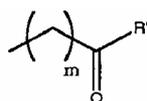
5 respondiendo los  $R_3$  a  $R_7$ ,  $R'$ ,  $l$  y  $m$  a la misma definición que la facilitada anteriormente, siendo  $p$ ,  $q$ ,  $r$  y  $x$  ventajosamente, al menos iguales a 1, siempre con la condición de que al menos uno de los  $R_3$  a  $R_7$  represente un grupo etilénico.

Más particularmente, monómeros según la definición facilitada anteriormente son monómeros para los que  $R_{14}$  es un grupo de fórmula:



10

$R'_{11}$  y  $R'_{12}$  representan un grupo de fórmula:

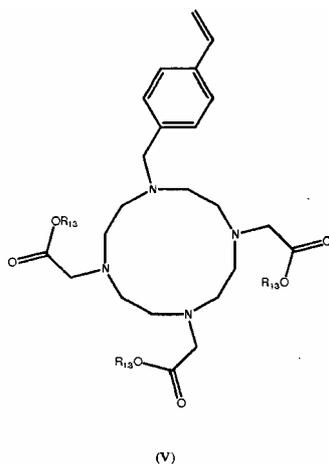


15

respondiendo los  $R_3$  a  $R_7$ ,  $R'$ ,  $l$  y  $m$  a la misma definición que la facilitada anteriormente, siendo  $p$ ,  $q$ ,  $r$  y  $x$ , ventajosamente al menos iguales a 1, siempre con la condición de que al menos uno de los  $R_3$  a  $R_7$  represente un grupo etilénico. En particular,  $l$  y  $m$  pueden ser números enteros iguales a 1 y  $p$ ,  $q$ ,  $r$  y  $x$  pueden ser números enteros iguales a 2.

20

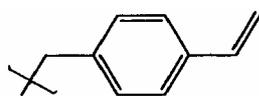
Un monómero particular que responde a la definición anterior es un monómero que responde a la siguiente fórmula (V):



25

representando  $R_{13}$ , en particular, H, un grupo alquilo, tal como un grupo etilo, un metal.

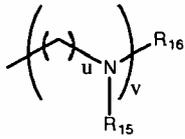
Así, para el monómero de fórmula (V),  $R_{14}$  corresponde a un grupo de fórmula:



30

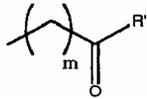
mientras que  $R_1$  y  $R_2$  corresponden a un grupo de fórmula  $-\text{CH}_2-\text{COOR}_{13}$ , y  $p$ ,  $q$ ,  $r$  y  $x$  son números enteros iguales a 2.

35 Ventajosamente,  $R_{14}$  puede representar, también, un grupo de fórmula:



y al menos uno de los R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> representa:

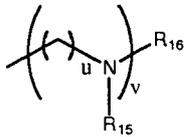
5



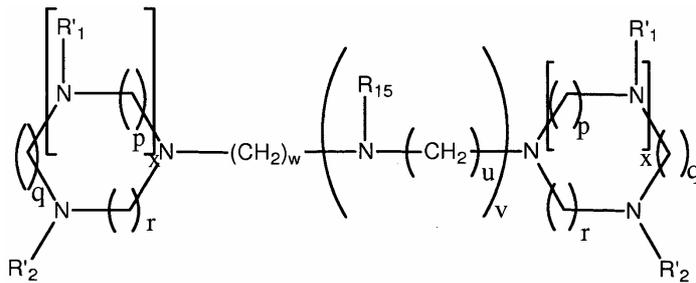
respondiendo R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub>, R', m, u y v a las mismas definiciones que las facilitadas anteriormente, y siendo p, q, r y x, ventajosamente, al menos iguales a 1.

10

Se precisa que, cuando R<sub>14</sub> corresponde a un grupo de fórmula:

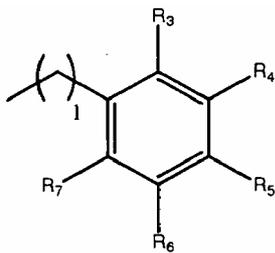


15 los monómeros pueden estar representados por la siguiente fórmula general:



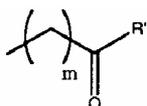
Un grupo de monómeros particulares que se encuentran dentro del alcance de la definición facilitada anteriormente corresponde a aquéllos para los que R<sub>15</sub> corresponde a un grupo de fórmula:

20



respondiendo l y los R<sub>3</sub> a R<sub>7</sub> a la misma definición que la facilitada anteriormente, con la condición de que al menos uno de los R<sub>3</sub> a R<sub>7</sub> represente un grupo etilénico, y los grupos R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> representan un grupo de fórmula:

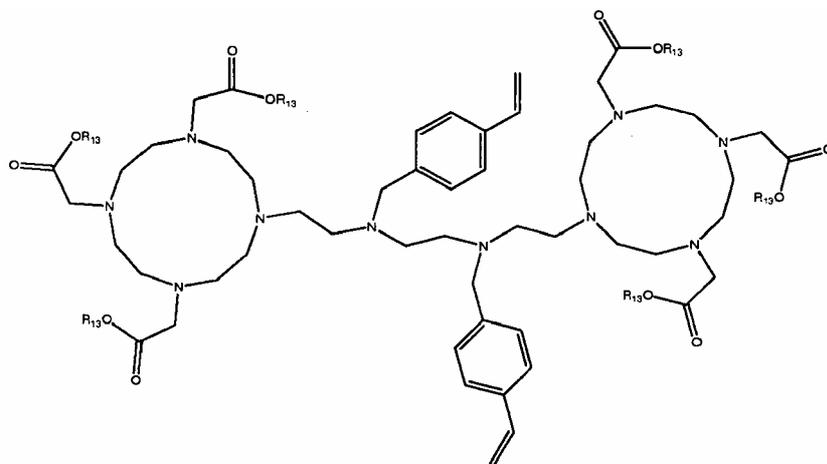
25



respondiendo m y R' a las mismas definiciones que las facilitadas anteriormente, siendo p, q, r y x, ventajosamente, al menos iguales a 1. En particular, p, q, r, x, u, v y w representan, por ejemplo, un número entero igual a 2.

30

Un monómero particular que se encuentra dentro del alcance de la definición anterior responde a la siguiente fórmula (VI):

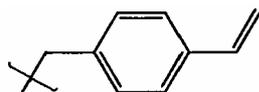


(VI)

representando  $R_{13}$ , en particular, H, un metal, o un grupo alquilo, tal como un grupo etilo, y las sales eventuales del mismo.

5

Así, para este monómero de fórmula (VI), los  $R_{15}$  representan un grupo de fórmula:



10 mientras que  $R'_1$  y  $R'_2$  corresponden a un grupo de fórmula  $-\text{CH}_2-\text{COOR}_{13}$ , y p, q, r, x, u, v y w son números enteros iguales a 2.

Gracias a la presencia de átomos de nitrógeno que portan dobletes libres, estos monómeros son adecuados para formar un complejo de coordinación con el elemento metálico apropiado.

15

El elemento metálico puede ser un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, un metal de transición, un lantánido, un actínido así como los elementos Al, Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi y Po.

En particular, el elemento metálico es ventajosamente un lantánido, tal como el iterbio.

20

La formación de complejos de coordinación se explicará con mayor detalle a continuación.

Así, antes la etapa de polimerización, el procedimiento de la invención puede comprender una etapa de preparación del complejo de coordinación mencionado anteriormente. Por ejemplo, la formación del complejo puede consistir en poner en contacto los monómeros mencionados anteriormente con una disolución acuosa y/u orgánica que comprende el elemento metálico apropiado.

25

De manera clásica, la etapa de polimerización del procedimiento de la invención se desarrolla, además de en presencia del complejo de coordinación, en presencia eventualmente de un iniciador de polimerización y eventualmente de un disolvente porógeno y de uno o varios comonómeros.

30

Ventajosamente, cuando la etapa de polimerización se desarrolla sin comonómeros, los monómeros que se incluyen en la constitución de complejos de coordinación comprenderán al menos dos grupos etilénicos.

35 El iniciador de polimerización es un iniciador radicalario de manera clásica elegido de los compuestos de peróxido, azonitrilos (tal como el 2,2'-azobisisobutironitrilo), azoésteres, azoamidas.

El iniciador puede introducirse, en el medio de polimerización, según cantidades variables, por ejemplo, según cantidades que pueden ir del 0 al 50% másico, con respecto a la masa total de monómeros usada.

40

El disolvente porógeno puede ser un disolvente orgánico polar, apolar y puede elegirse de los disolventes de éter (tales como el tetrahidrofurano), el dimetilsulfóxido, disolventes de ftalato (tales como el ftalato de dimetilo, el ftalato de dibutilo), disolventes alcohólicos (tales como el metanol, el etanol), disolventes aromático (tales como el tolueno, el fluorobenceno), disolventes de cetona.

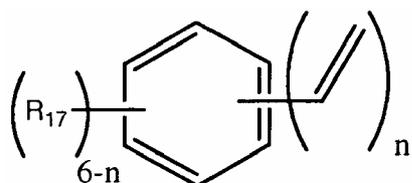
45

La etapa de polimerización puede realizarse en presencia de uno o varios comonómeros, siendo dichos comonómeros generalmente diferentes monómeros que se incluyen en la constitución de los complejos de coordinación.

5 Estos comonómeros pueden elegirse de los monómeros estirénicos o los monómeros de acrilato.

Ventajosamente, los comonómeros comprenden al menos dos grupos etilénicos, garantizando así un papel de agente de reticulación. Los materiales así obtenidos presentan una buena resistencia mecánica.

10 Comonómeros susceptibles de utilizarse pueden ser monómeros estirénicos de la siguiente fórmula (VII):



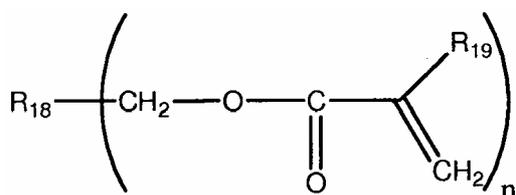
(VII)

15 en la que los (6-n) R<sub>17</sub>, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo -O-arilo, un grupo -O-alquilo, un grupo acilo, un grupo alquilarilo, un átomo de halógeno, estando dichos grupos alquilo, arilo, alquilarilo, -O-arilo, -O-alquilo eventualmente perfluorados y n es un número entero que va de 1 a 3, preferiblemente, siendo n igual a 2.

En particular, un comonómero apropiado puede ser el divinilbenceno, en particular el 1,4-divinilbenceno.

20

Comonómeros susceptibles de utilizarse pueden ser también compuestos de acrilato de la siguiente fórmula (VIII):

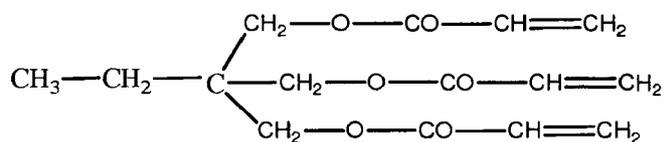


(VIII)

25 en la que R<sub>18</sub> representa un grupo alquilo, R<sub>19</sub> representa H o un grupo alquilo y siendo n un número entero que va de 1 a 3.

En particular, un comonómero apropiado de este tipo puede ser el triacrilato de trimetilopropano (conocido con la abreviatura TMPTA) de la siguiente fórmula:

30



De manera clásica, la etapa de polimerización se realiza a una temperatura que va de 40 a 100°C.

35 En particular, la etapa de polimerización puede consistir en:

- la copolimerización de un complejo de coordinación formado por un monómero de fórmula (V) y por iterbio, en presencia de divinilbenceno;

40 - la polimerización de un complejo de coordinación formado por monómeros de fórmula (II) y por iterbio;

- la copolimerización de un complejo de coordinación formado por monómeros de fórmula (II) y por iterbio, en presencia de divinilbenceno o de triacrilato de trimetilopropano;

45 - la polimerización de un complejo de coordinación formado por monómeros de fórmula (III) y por cobre.

Después de la etapa de polimerización, se obtiene un gel, correspondiente a una red tridimensional, cuya estructura se impregna por el disolvente. El gel, una vez sintetizado, debe secarse, con el fin de obtener el material polimérico dopado seco.

5 Así, el procedimiento comprende ventajosamente una etapa de secado del gel obtenido, siendo esta etapa ventajosamente una etapa de secado supercrítico con CO<sub>2</sub>. Para ello, esta etapa de secado supercrítico con CO<sub>2</sub> puede estar precedida por una etapa de intercambio de disolvente que consiste en reemplazar el disolvente presente en los poros del gel por un disolvente miscible con CO<sub>2</sub>. Esta etapa de secado supercrítico con CO<sub>2</sub> permite respetar concretamente la integridad física de la espuma.

15 Se obtienen, gracias al procedimiento de la invención, materiales poliméricos dopados mediante un elemento metálico, que presentan un porcentaje elevado de elemento metálico (que puede ser superior al 20% másico) y con un reparto a escala molecular del elemento metálico en el interior del material.

Estos materiales pueden utilizarse en numerosos campos que necesitan la puesta en práctica de materiales dopados mediante elementos metálicos y concretamente en la elaboración de elementos de blancos para laser utilizados, en particular, en experimentos de fusión por confinamiento inercial.

20 Materiales particulares según la invención son materiales obtenidos mediante:

- la copolimerización de un complejo de coordinación formado por un monómero de fórmula (V) y por iterbio, en presencia de divinilbenceno;

25 - la polimerización de un complejo de coordinación formado por monómeros de fórmula (II) y por iterbio;

- la copolimerización de un complejo de coordinación formado por monómeros de fórmula (II) y por iterbio, en presencia de divinilbenceno o de triacrilato de trimetilolpropano;

30 - la polimerización de un complejo de coordinación formado por monómeros de fórmula (III) y por cobre.

Pueden utilizarse como catalizador, como materiales luminiscentes, magnéticos.

35 Finalmente, pueden utilizarse como materiales con huella iónica. Para ello, los materiales dopados obtenidos mediante el procedimiento de la invención pueden someterse a un tratamiento ácido, destinado a eliminar una parte de los elementos metálicos complejados en dicho material. Los sitios vacantes constituyen así huellas específicas del elemento específico del metal introducido inicialmente. De este tratamiento, resulta un material denominado "con huella iónica" que puede atrapar selectivamente el elemento metálico "impreso" durante una puesta en contacto con un fluido que comprende dicho elemento metálico. Este tipo de materiales puede utilizarse así para la extracción selectiva de metales, concretamente, durante el reprocesamiento de efluentes de combustibles nucleares, tal como la separación de lantánidos, o incluso la descontaminación de líquidos biológicos.

45 Entre los monómeros susceptibles de utilizarse en el marco del procedimiento de la invención, algunos son novedosos.

Así, la invención se refiere también a monómeros novedosos, correspondiendo estos monómeros a los de las fórmulas generales (I) y (IV) definidas anteriormente y a los de las fórmulas particulares (II), (III), (V) y (VI) tal como se definieron anteriormente.

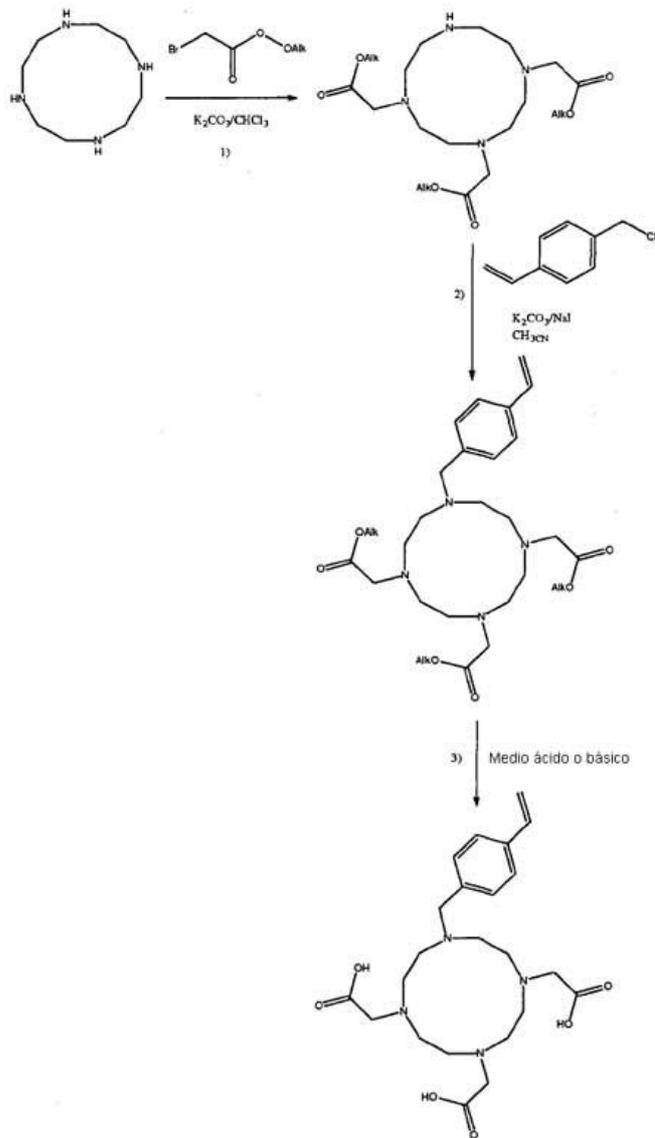
50 Estos monómeros se fabrican de manera clásica mediante reacciones de sustitución nucleófila entre aminas y compuestos halogenados.

Así, a modo de ejemplo, la preparación del monómero final de fórmula (V), correspondiendo R<sub>13</sub> a H o Na, puede desarrollarse, por ejemplo según el siguiente esquema de reacción en tres etapas:

55 - una primera etapa 1) que consiste en una funcionalización con un compuesto de bromoacetato de alquilo;

- una segunda etapa 2) que consiste en una alquilación;

60 - una tercera etapa 3) que consiste en una desprotección en medio ácido o básico para liberar los grupos carboxílicos



correspondiendo Alk a un grupo alquilo, tal como un grupo metilo, etilo, propilo, butilo (en particular, t-butilo).

5 Tal como se mencionó anteriormente, los monómeros tal como se definieron anteriormente se utilizan en forma de complejo de coordinación con al menos un elemento metálico en el procedimiento de preparación de los materiales poliméricos de la invención.

10 El elemento metálico puede ser un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, un metal de transición, un lantánido, un actínido así como los elementos Al, Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi y Po.

En particular, el elemento metálico es ventajosamente un lantánido, tal como el iterbio.

15 Los complejos de coordinación mencionados anteriormente se obtienen mediante la puesta en contacto de los monómeros de fórmulas (I) a (VI) tal como se definieron anteriormente, eventualmente en forma de sales, con un compuesto de  $MX_n$ , representando M el elemento metálico, X un anión y n la valencia de dicho elemento metálico.

20 A modo de ejemplo, X puede ser un cloruro, bromuro, fluoruro, yoduro, yodato, nitrato, sulfato, sulfonato, sulfito, nitrito, fosfato, fosfito, cianuro, aziduro, hidroxilo, clorato, perclorato, acetato, trifluorometanosulfonato (o triflato), trifluoroacetato, tricloroacetato, alcóxido, acetilacetato, ciclopentadienilo, alquinuro.

La reacción de formación de los complejos puede realizarse en medio acuoso, orgánico o en emulsión multifásica.

Complejos particulares son complejos de monómeros de fórmula (II), (III) o (V) con un elemento metálico, tal como el

iterbio o el cobre.

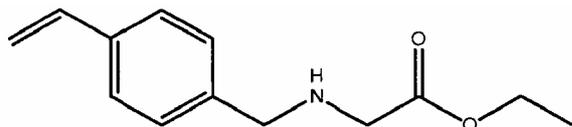
La invención va a describirse a continuación con más detalle con respecto a los ejemplos facilitados anteriormente, proporcionados a modo de ejemplo ilustrativo y no limitativo.

5

### Exposición detallada de modos de realización particulares

#### EJEMPLO 1

10 Este ejemplo ilustra la preparación de un monómero de la siguiente fórmula:



15 denominado compuesto Gly<sup>2</sup>OEt.

15

20

En un matraz de dos bocas de 250 ml sobre el que está dispuesto un refrigerante, bajo atmósfera de argón, se cargan 21,9 g de clorhidrato de glicinato de etilo (3 eq., 157,2 mmoles), 18,1 g de carbonato de potasio (2,5 eq., 131,0 mmoles) y 150 ml de acetonitrilo anhidro. Se agita la mezcla vigorosamente durante 10 minutos a temperatura ambiente y se añaden 8 g de cloruro de 4-vinilbenceno (1 eq., 52,4 mmoles). Se lleva el medio de reacción a 70°C y se agita vigorosamente durante 18 horas. A continuación se deja que el medio de reacción vuelva a la temperatura ambiente y se filtra con el fin de eliminar las sales. Después de la evaporación del filtrado a presión reducida, se obtienen 19,4 g de producto bruto en forma de un aceite viscoso de color amarillo. Se purifica el producto bruto sobre gel de sílice neutralizado mediante trietilamina (300 g de sílice, eluyente: 100% de diclorometano, después mezcla de diclorometano/metanol 98/2). Se aíslan 11,3 g de producto en forma de un líquido de color amarillo pálido. Rendimiento: 98%.

25

#### Características fisicoquímicas:

30

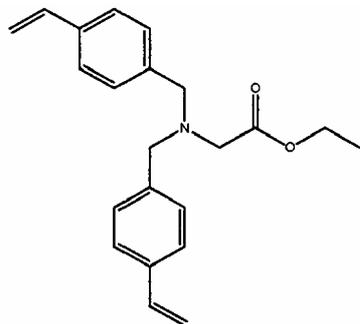
<sup>1</sup>H-RMN (200, 13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>H</sub> 1,27 (3H, t, j = 7,2 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2,00 (1H, s, NH), 3,40 (2H, s, -CH<sub>2</sub>CO-), 4,13 (2H, s, CH<sub>2</sub>Ar), 4,18 (2H, q, j = 7,2/7,0 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 5,21 (1H, dd, j = 0,7/10,8 Hz, CH=CH<sub>2</sub>), 5,74 (1H, d, j = 0,7/17,6 Hz, CH=CH<sub>2</sub>), 6,70 (1H, dd, j = 10, 8/17,6 Hz, CH=CH<sub>2</sub>), 7,28 (2H, d, j = 8,0 Hz, CH-Ar), 7,37 (2H, d, j = 8,2 Hz, CH-Ar)

35

<sup>13</sup>C-RMN (50,32 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>C</sub> 13,8; 43,6; 52,5; 60,3; 113,0; 125,9 (2C); 128,0 (2C); 136,1; 136,2; 139,0; 173,9

#### EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra la preparación del monómero de la siguiente fórmula:



40

denominado compuesto Gly<sup>2¹</sup> OEt.

45

En un matraz de 100 ml sobre el que está dispuesto un refrigerante, bajo atmósfera de argón, se cargan 1 g de clorhidrato de glicinato de etilo (7,1 mmoles), 3,37 g de carbonato de potasio (1,7 eq., 12,2 mmoles), 2,18 g de cloruro de 4-vinilbenceno (2 eq., 14,3 mmoles), el 5% molar de yoduro de sodio y 30 ml de acetonitrilo anhidro. Se lleva la mezcla a 70°C y se agita durante 16 horas. A continuación se deja que el medio de reacción vuelva a la temperatura ambiente y se filtra con el fin de eliminar las sales. Se evapora el disolvente a presión reducida y se lleva el residuo a 20 ml de éter etílico. Se eliminan por filtración las sales, que hayan precipitado de nuevo. Después de la evaporación del filtrado a presión reducida, se obtienen 2,17 g de un aceite de color amarillo puro al 95%. Rendimiento: 87%.

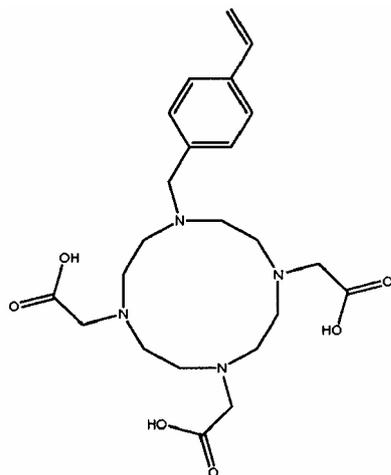
50

Características fisicoquímicas:

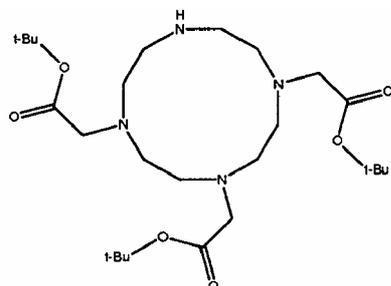
5  $^1\text{H-RMN}$  (200,13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$  1,29 (3H, t,  $j = 8,0$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3,32 (2H, s,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ), (3,83 4H, s,  $\text{CH}_2\text{Ar}$ ), 4,19 (2H, q,  $j = 8,0/6,0$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 5,24 (2H, dd,  $j = 0,8/12,0$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5,77 (2H, dd,  $j = 0,8/18,0$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 6,75 (2H, dd,  $j = 10,8/17,6$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 7,0 - 7,40 (8H, m,  $\text{CH-Ar}$ )

EJEMPLO 3

10 Este ejemplo ilustra la preparación del monómero de la siguiente fórmula:



15 a) 1ª etapa: Síntesis de 1,4,7-tris(terc-butoxicarboximetil)-1,4,7,10-tetraazaciclododecano de la siguiente fórmula:

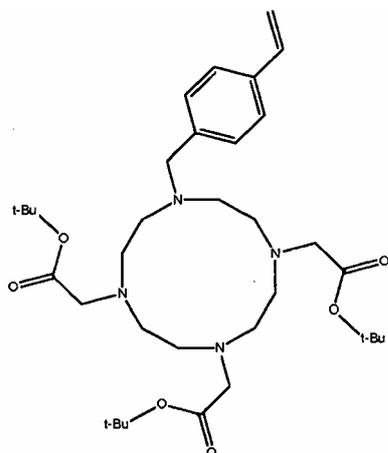


20 En un matraz sobre el que está dispuesta una ampolla de bromo, se coloca 1 g de cicleno (5,8 mmoles), 0,8 g de carbonato de potasio (5,8 mmoles, 1 eq.) y 150 ml de cloroformo anhidro. Se agita vigorosamente la mezcla y se añade gota a gota, durante 4 horas, una disolución de bromoacetato de terc-butilo (3 eq., 3,39 g, 17,4 mmoles) en 50 ml de cloroformo anhidro. Después de completarse la adición, se agita el medio a temperatura ambiente durante 72 horas. A continuación se filtra el medio de reacción con el fin de eliminar las sales y se evapora el filtrado. Se solubiliza el residuo en 10 ml de tolueno en caliente, después se deja que la disolución vuelva a la temperatura ambiente. Se recupera por filtración el sólido que cristaliza, se lava con 10 ml de tolueno y se seca a presión reducida. Se aíslan 2,50 g de 1,4,7-tris(terc-butoxicarboximetil)-1,4,7,10-tetraazaciclododecano en forma de un polvo blanco. Rendimiento=82%.

Características fisicoquímicas:

30  $^1\text{H-RMN}$  (200,13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$  1,43 (18H, s, *tert*-Bu), 1,48 (9H, s, *tert*-Bu), 2,89-3,08 (16H, m,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{N}-$ ), 3,28 (2H, s,  $-\text{CH}_2\text{CO}_2-$ ), 3,36 (4H, s,  $-\text{CH}_2\text{CO}_2-$ ), 9,94 (1H, m, NH)

35 b) Segunda etapa: Síntesis de N-[5-[4,7,10-tris(terc-butoxicarbonilmetil)-1,4,7,10-tetraazaciclododecan-1-il]-metil]estireno de la siguiente fórmula:



5 En un matraz de dos bocas sobre el que está dispuesto un refrigerante y bajo atmósfera de argón, se cargan 2,40 g de 1,4,7-tris(terc-butoxicarboximetil)-1,4,7,10-tetraazaciclododecano (4,67 mmoles), 1,1 g de 4-clorovinilbencilo (1,5 eq., 7,00 mmoles), 0,97 g de carbonato de potasio (1,5 eq., 7 mmoles), 0,7 g de yoduro de sodio (1 eq., 4,67 mmoles) y 70 ml de acetonitrilo anhidro. Se agita el medio de reacción y se lleva a la temperatura de 70°C durante 20 horas. A continuación se deja que el medio vuelva a la temperatura ambiente, se filtra y se evapora el filtrado a presión reducida. Se lleva el aceite obtenido a 100 ml de éter dietílico y se deja la mezcla 1 hora. Se recupera el sólido, que ha precipitado, por filtración, se lava dos veces con 30 ml de éter dietílico y se seca a vacío. Se obtienen 10 2,46 g de N-[5-[4,7,10-tris(terc-butoxicarbonilmetil)-1,4,7,10-tetraazaciclododecan-1-il]metil]estireno en forma de un polvo blanco. Rendimiento: 84%.

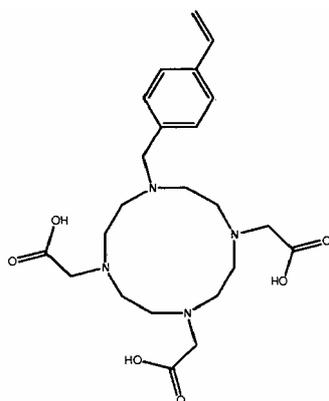
#### Características fisicoquímicas

15  $^1\text{H-RMN}$  (200, 13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$  1,46 (27H, s, *terc*-Bu), 2,10-2,52 (16H, m,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{N}$ ), 2,81 (6H, m,  $-\text{CH}_2\text{CO}_2-$ ), 3,02 (2H, s,  $\text{CH}_2\text{Ar}$ ), 5,24 (1H, d,  $j = 10,6$  Hz,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 5,70 (1H, d,  $j = 18$  Hz,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 6,64 (1H, dd,  $j = 11/18$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 7,29 (2H, d,  $j = 9,2$  Hz,  $\text{CHAr}$ ), 7,38 (2H, d,  $j = 9, 9$  Hz,  $\text{CHAr}$ )

20  $^{13}\text{C-RMN}$  (50,32 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{C}}$  27,4; 27,5; 49,4 (m.); 55,2; 55,4; 58,8; 81,9; 82,4; 113,8; 126,0; 129,8; 135,6; 136,3; 136,7; 172,0; 173,9 (2C).

MALDI-TOF:  $\text{MH}^+ = 631,443$ ;  $\text{MNa}^+ = 653,425$  (valores teóricos: 631,443 y 653,425)

25 c) 3ª etapa: Síntesis de ácido N-[5-[4,7,10-tris(acético)-1,4,7,10-tetraazaciclododecan-1-il]metil]-estireno (denominado compuesto L1) de la siguiente fórmula:



30 A una disolución de N-[5-[4,7,10-tris(terc-butoxicarbonilmetil)-1,4,7,10-tetraazaciclododecan-1-il]metil]estireno (2,0 g, 3,17 mmoles) en 40 ml de diclorometano, enfriada en un baño de hielo, se añade gota a gota una disolución de 10 ml de ácido trifluoroacético en 40 ml de diclorometano. Se agita el medio de reacción durante 16 horas a temperatura ambiente, después se evapora el disolvente a presión reducida. Se evapora conjuntamente el ácido trifluoroacético residual con la ayuda de etanol. Se disuelve el residuo semisólido obtenido en 15 ml de acetona anhidra y se floclula en 250 ml de éter etílico anhidro. Se elimina el sobrenadante y, después de secado, a vacío del precipitado, se aíslan 1,36 g de ácido N-[5-[4,7,10-tris(acético)-1,4,7,10-tetraazaciclododecan-1-il]metil]estireno en 35 forma de un polvo amarillo con un rendimiento de 93%.

Características fisicoquímicas

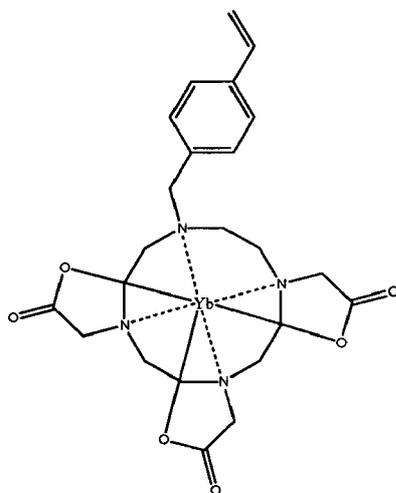
$^1\text{H-RMN}$  (200,13 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta_{\text{H}}$  2,60-3,43 (24H, m,  $\text{CH}_2$ ), 4,21 (3H, m,  $\text{COOH}$ ), 5,26 (1H, m,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 5,79 (1H, m,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 6,71 (1H, m,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 7,0-7,47 (4H, m,  $\text{CH Ar}$ )

$^{13}\text{C-RMN}$  (50, 32 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta_{\text{C}}$  48, 6 (m); 55,8 (m); 81,2; 81,8; 115,6; 125,8; 126,6; 130,5; 135,9; 138,0; 170,0; 172,0

Espectrometría de masas  $\text{FAB}^+$   $\text{MH}^+$  = 463;  $\text{MNa}^+$  = 485 (valores teóricos: 463 y 485)

EJEMPLO 4

Este ejemplo ilustra la síntesis de un complejo N-[5-[4,7,10-tris(acetato)-1,4,7,10-tetraazaciclodecan-1-il]-metil]estireno de iterbio de la siguiente fórmula:



denominado complejo  $\text{C}_1\text{-Yb}$ .

Se ajusta a  $\text{pH} = 7$  una disolución de  $\text{L}^1$  (1,12 g, 2,42 mmoles) en 40 ml de agua de calidad Milli Q (Millipore), con la ayuda de una disolución de hidróxido de potasio 0,2 M. Se filtra la disolución y se añade al filtrado con agitación y gota a gota una disolución de cloruro de iterbio (0,787 g, 2 mmoles) en 30 ml de agua Milli Q. se ajusta el  $\text{pH}$  del medio a 6 al final de la adición. Después de 1h 30 min de agitación a temperatura ambiente, se ajusta de nuevo el  $\text{pH}$  a 6, después se filtra la disolución. Se recupera el filtrado y se evapora a presión reducida. Se lleva el sólido residual a 80 ml de metanol y se eliminan por filtración las sales que precipitan. Se repite la operación, hasta que no se formen más precipitados en el metanol. Se aíslan 1,11 g de  $\text{L}^1\text{-Yb}$  en forma de un polvo blanco con un rendimiento del 88%.

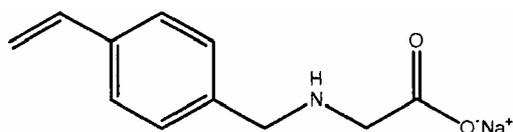
Características fisicoquímicas

$^1\text{H-RMN}$  (400,13 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta_{\text{H}}$  -136,0; -94,0; -89,7; -82,4; -74,0; -71,6; -56,2; -54,9; -33,8; -26,7; -12,6; 23,0; 24,5; 38,2; 40,4; 45,7; 65,3; 143,8; 161,9; 186,9; 210,6

MALDI-TOF:  $\text{MH}^+$  = 634,48 y  $\text{MNa}^+$  = 656,14 (valores teóricos: 634,17 y 656,15)

EJEMPLO 5

Este ejemplo ilustra la preparación de la sal de la siguiente fórmula:



A una disolución de  $\text{Gly}^2\text{OEt}$  (11,3 g) en 133 ml de etanol anhidro, se añaden 4,67 ml de sosa a la concentración del 35% másico. Se agita el medio de reacción durante 16 horas a temperatura ambiente. Se aísla por filtración el precipitado formado y se enjuaga con 20 ml de etanol anhidro. Se evapora el filtrado a presión reducida y se lleva a 30 ml de etanol anhidro. Se recupera por filtración el sólido blanco que precipita. Se reúnen las dos fracciones y

después de un secado a presión reducida, se aíslan 7,27 g de Gly<sup>2</sup>Na en forma de un polvo blanco. Rendimiento: 66%.

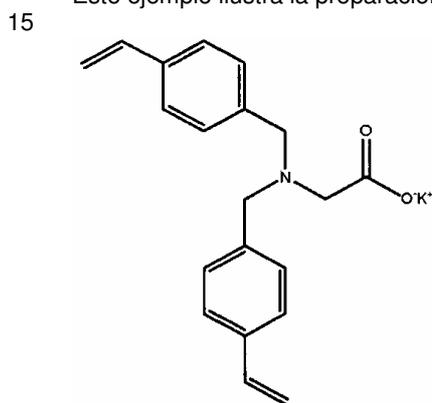
#### Características fisicoquímicas

5 <sup>1</sup>H-RMN (200,13 MHz, D<sub>2</sub>O): δ<sub>H</sub> 3,14 (2H, s, -CH<sub>2</sub>CO-), 3,69 (2H, s, CH<sub>2</sub>Ar), 5,27 (1H, dd, *j* = 0,8/11,8 Hz, CH<sub>2</sub>=CH), 5,82 (1H, d, *j* = 0,8/17,8 Hz, CH<sub>2</sub>=CH), 6,76 (1H, dd, *j* = 10,8/17,8 Hz, CH<sub>2</sub>=CH), 7,32 (2H, d, *j* = 8,2 Hz, CHAR), 7,47 (2H, d, *j* = 8,2 Hz, CHAR)

10 <sup>13</sup>C-RMN (50,32 MHz, D<sub>2</sub>O): δ<sub>C</sub> 43,9; 51,2; 113,6; 125,8 (2C); 128,4 (2C); 135,8; 135,9; 138,0; 180,5

#### EJEMPLO 6

Este ejemplo ilustra la preparación de la sal de la siguiente fórmula:



20 A una disolución de Gly<sup>2</sup>OEt (1,00g, 2,9 mmoles) en 10 ml de una disolución etanol/agua destilada (90/10), se añaden 0,21 g de potasa (1,25 eq., 3,7 mmoles). Se agita el medio de reacción durante 5 horas a temperatura ambiente. Se evaporan a continuación los disolventes a presión reducida y se tritura el residuo en 8 ml de éter etílico. Se aísla por filtración el precipitado formado y se aíslan 0,48 g de Gly<sup>2</sup>K en forma de un polvo blanco puro. Rendimiento: 47%.

#### Características fisicoquímicas

25 <sup>1</sup>H-RMN (200,13 MHz, D<sub>2</sub>O): δ<sub>H</sub> 2,96 (2H, s, -CH<sub>2</sub>CO-), 3,14 (4H, s, CH<sub>2</sub>Ar), 4,98 (2H, d, *j* = 12,0 Hz, CH<sub>2</sub>=CH), 5,52 (2H, d, *j* = 18,0 Hz, CH<sub>2</sub>=CH), 6,47 (2H, dd, *j* = 10,0/18,0 Hz, CH<sub>2</sub>=CH), 7,14 (4H, d, *j* = 8,0 Hz, CHAR), 7,28 (4H, d, *j* = 8,0 Hz, CHAR)

#### EJEMPLO 7

Este ejemplo ilustra la síntesis de un complejo (Gly<sup>2</sup>)<sub>x</sub>Yb mediante reacción de (Gly<sup>2</sup>)Na con triflato de iterbio.

35 A una disolución de triflato de iterbio (7,05 g, 11,4 mmoles) en 100 ml de agua destilada, con agitación vigorosa, se añade gota a gota Gly<sup>2</sup>Na (7,27 g, 3 eq., 34,09 mmoles) en disolución en 100 ml de agua destilada. Después de completarse la adición de Gly<sup>2</sup>Na, se ajusta el pH del medio de reacción a 7,5 (con la ayuda de sosa 1 N o de ácido clorhídrico 1 N) y se lleva en 30 minutos a 50°C. Una vez que el medio de reacción vuelve a la temperatura ambiente, se ajusta de nuevo el pH a 7,5 y se agita el medio durante 90 minutos. Se aísla por filtración el precipitado formado, se enjuaga con 20 ml de agua destilada y se seca en estufa durante 6 horas (40°C, a vacío). Se obtienen 40 5,46 g de una mezcla de complejos de iterbio en forma de un polvo blanco.

#### Características fisicoquímicas del polvo blanco aislado

Espectro de MALDI-TOF: 869; 891; 1015; 1038; 1285 y 1658

45 Este análisis de MALDI-TOF (reproducido varias veces) muestra que el polvo está constituido por una mezcla de diversos complejos de iterbio dinucleares que pueden responder hipotéticamente a la siguiente fórmula general:

Yb<sub>2</sub>(Gly<sup>2</sup>)<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>z</sub> siendo x, y y z variables.

50 Por ejemplo: si x = 3, y = 3 y z = 4, MH<sup>+</sup> = 1038.

Si x = 2, y = 4 y z = 4, MH<sup>+</sup> = 869.

Análisis elemental Yb: % másico observado de Yb = 30,6% + 1,2% (valor medio).

EJEMPLO 8

5 Este ejemplo ilustra la síntesis de un complejo formado por sales de carboxilato de monómeros de fórmula (III) y por cobre (denominado complejo (Gly<sup>2-</sup>)<sub>2</sub>Cu).

10 A una disolución de cloruro de cobre (II) (0,18 g, 1,3 mmoles) en 10 ml de agua destilada, se añade gota a gota el compuesto Gly<sup>2-</sup>K (0,92 g, 2 eq., 2,7 mmoles) también en disolución en 10 ml de agua destilada. Después de completarse la adición de Gly<sup>2-</sup>K, se ajusta el pH del medio de reacción a 10 con una disolución de sosa 1 N. Se agita el medio de reacción a temperatura ambiente durante 3 horas. Se recupera por filtración el precipitado formado, se lava la torta dos veces con 20 ml de agua destilada y se seca a 50°C a presión reducida durante 8 horas. Se obtienen 0,59 g de un polvo de color violeta. Rendimiento = 65%.

Características fisicoquímicas

Análisis elemental Cu: % másico teórico de Cu = 9,4% ± 0,4%

20 % másico observado de Cu = 9,5% ± 0,4%.

EJEMPLO 9

25 Este ejemplo describe la preparación de un material dopado con iterbio obtenido mediante copolimerización de C<sup>1</sup>-Yb con divinilbenceno (DVB).

30 Para ello, se carga un matraz de 10 ml con 1 ml de DMSO, 100 mg de comonómeros (C<sup>1</sup>-Yb + DVB con razones variables) y 10 mg de AIBN. Se desgasifica la disolución obtenida mediante un burbujeo de argón durante 5 min. Finalmente, se transfiere la disolución a un molde cilíndrico de vidrio con la ayuda de una jeringa y se lleva a 75°C durante 24 horas. Se sumerge el gel obtenido en etanol durante una semana con el fin de intercambiar el DMSO por etanol. A continuación se seca el gel con CO<sub>2</sub> supercrítico proporcionando una espuma dopada con iterbio. Se determina la tasa de iterbio mediante análisis elemental.

35 Se llevaron a cabo diferentes ensayos con razones variables entre C<sup>1</sup>-Yb/DVB y se obtuvieron los siguientes valores:

|                                 |              |            |            |             |
|---------------------------------|--------------|------------|------------|-------------|
| % más. teor. Yb mezcla inicial* | 0,9          | 3,6        | 6,3        | 13,3        |
| % más. obs. Yb en espumas**     | 0,56 ± 0,04% | 2,6 ± 0,1% | 5,1 ± 0,2% | 12,1 ± 0,5% |

\*\*% más. teor. Yb = % másico de iterbio en la mezcla inicial de monómeros (antes de la polimerización)

\*\*\*% más. obs. Yb = % másico observado de iterbio en las espumas aisladas

EJEMPLO 10

40 Este ejemplo ilustra la preparación de un material dopado con iterbio mediante polimerización de (Gly<sup>2-</sup>)<sub>x</sub>Yb o copolimerización de (Gly<sup>2-</sup>)<sub>x</sub>Yb/DVB (50/50) o (Gly<sup>2-</sup>)<sub>x</sub>Yb/TMPTA (50/50).

45 Para ello, se carga un matraz de 25 ml con 200 mg de (Gly<sup>2-</sup>)<sub>x</sub>Yb solo, de (Gly<sup>2-</sup>)<sub>x</sub>Yb/DVB (50/50) o (Gly<sup>2-</sup>)<sub>x</sub>Yb/TMPTA (50/50), 30 mg de AIBN, 3 ml de ftalato de dibutilo, 3 ml de cloroformo o de THF y 1 ml de metanol. Se agita la mezcla a temperatura ambiente hasta la obtención de una disolución nítida. Entonces se coloca la disolución en el evaporador rotatorio con el fin de eliminar el cloroformo y el metanol (temperatura del baño = 35°C, aproximadamente 15 minutos, presión final = 5 milibares). Después de evaporación de los codisolventes, se añaden entonces 100 mg de comonómero y se desgasifica la disolución obtenida mediante un burbujeo de argón durante 5 minutos. Finalmente, se transfiere la disolución a un molde cilíndrico de vidrio con la ayuda de una jeringa y se lleva a 90°C durante 16 horas.

50 Se sumerge el gel obtenido en etanol durante una semana con el fin de intercambiar el ftalato de dibutilo por etanol. A continuación se seca el gel con CO<sub>2</sub> supercrítico proporcionando una espuma dopada con iterbio. Se determina la tasa de iterbio mediante análisis elemental.

55 Se llevaron a cabo diferentes ensayos y se obtuvieron los siguientes valores:

|                                 |                                      |  |  |
|---------------------------------|--------------------------------------|--|--|
|                                 | (Gly <sup>2-</sup> ) <sub>x</sub> Yb | (Gly <sup>2-</sup> ) <sub>x</sub> Yb/DVB | (Gly <sup>2-</sup> ) <sub>x</sub> Yb/TMPTA |
| % más. teor. Yb mezcla inicial* | 30,6                                 | 22,6                                     | 21,3                                       |

|                             |             |             |             |
|-----------------------------|-------------|-------------|-------------|
| % más. obs. Yb en espumas** | 30,8 ± 1,2% | 22,7 ± 0,9% | 21,4 ± 0,9% |
|-----------------------------|-------------|-------------|-------------|

\*\*% más. teor. Yb" = % másico de iterbio en la mezcla inicial de monómeros (antes de la polimerización)

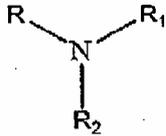
\*\*\*% más. obs. Yb" = % másico observado de iterbio en las espumas aisladas

EJEMPLO 11

- 5 Este ejemplo ilustra la preparación de un material dopado con cobre mediante polimerización de  $(\text{Gly}^{2'})_2\text{Cu}$ .
- 10 Para ello, se carga un matraz de 10 ml con 1 ml de DMSO, 100 mg de  $\text{Gly}^2\text{Cu}$  y 10 mg de AiBN. Se desgasifica la disolución obtenida mediante un burbujeo de argón durante 5 minutos, después se transfiere a un molde cilíndrico de vidrio con la ayuda de una jeringa. Se lleva el medio de reacción a 90°C durante 24 horas. Se sumerge el gel obtenido en etanol durante una semana con el fin de intercambiar el DMSO por etanol. A continuación se seca el gel con  $\text{CO}_2$  supercrítico proporcionando una espuma de color azul dopada con cobre. Se determina la tasa de cobre mediante análisis elemental.
- 15 Se llevaron a cabo diferentes ensayos y se obtuvieron los siguientes valores:
- % másico teórico de Cu = 9,4%,
- % másico observado de Cu = 7,2% ± 0,2%

REIVINDICACIONES

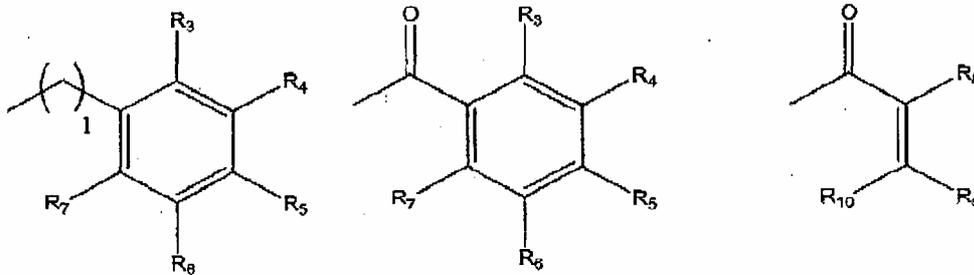
1. Procedimiento de preparación de un material polimérico dopado mediante al menos un elemento metálico que comprende una etapa de polimerización de un complejo de coordinación de dicho elemento metálico formado por dicho elemento y por uno o varios ligandos de dicho elemento, perteneciendo dicho o dichos ligandos a al menos un monómero que comprende al menos un grupo etilénico, respondiendo dicho monómero a la fórmula (I):



(I)

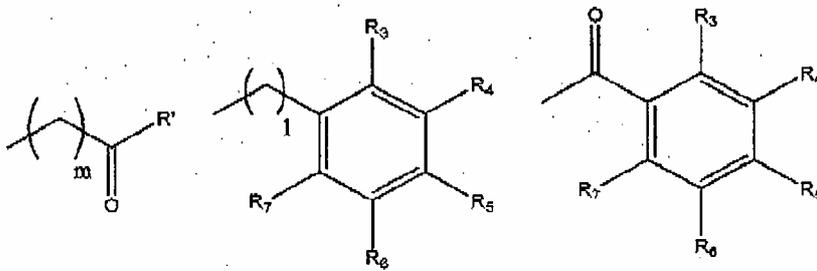
10 en la que:

- R representa un grupo elegido de los grupos de las siguientes fórmulas:

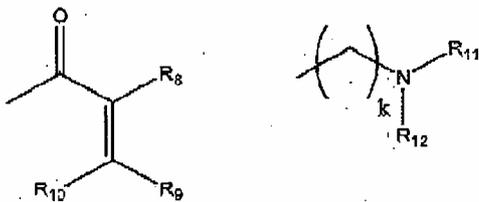


15

- R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> representan, independientemente, H, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo de las siguientes fórmulas:



20



correspondiendo R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub>, independientemente, a grupos que responden a la misma definición que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> facilitada anteriormente;

25 - R' es un grupo OR<sub>13</sub>, amina;

- R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> representan, independientemente, H, un grupo etilénico, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo -O-arilo, un grupo -O-alquilo, un grupo acilo, un grupo alquilarilo, un átomo de halógeno, estando dichos grupos alquilo, arilo, alquilarilo, -O-arilo, -O-alquilo eventualmente perfluorados, pudiendo uno o varios átomos de oxígeno, de nitrógeno, de azufre y/o de selenio estar intercalados en dichos grupos, con la condición de que al

30

menos uno de los R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> represente un grupo etilénico;

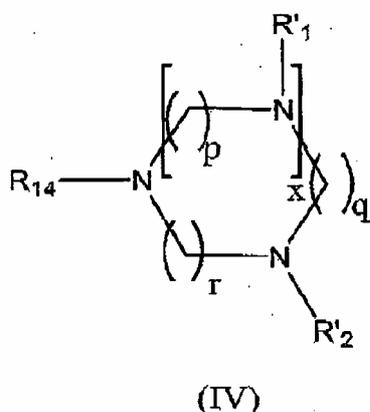
- R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub> representan, independientemente, H, un grupo etilénico, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo -O-arilo, un grupo -O-alquilo, un grupo acilo, un grupo alquilarilo, un átomo de halógeno, estando dichos grupos alquilo, arilo, alquilarilo, -O-arilo, -O-alquilo eventualmente perfluorados, pudiendo uno o varios átomos de oxígeno, de nitrógeno, de azufre y/o de selenio estar intercalados en dichos grupos;

- R<sub>13</sub> representa H, un metal, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo acilo, un grupo alquilarilo, estando dichos grupos alquilo, arilo, alquilarilo eventualmente perfluorados y pudiendo uno o varios átomos de oxígeno, de azufre y/o de selenio estar intercalados en dichos grupos;

- k, l y m son números enteros que van de 0 a 20; y

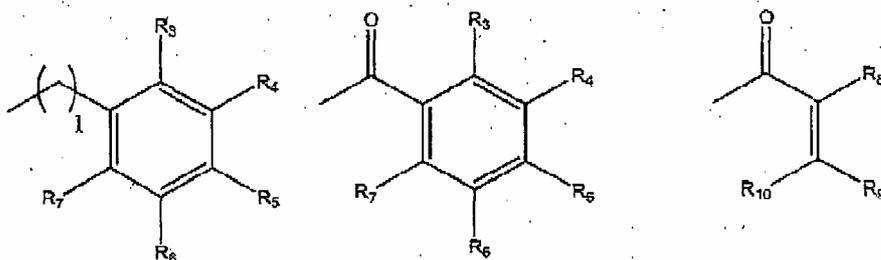
las sales de los mismos,

o que responde a la siguiente fórmula (IV):

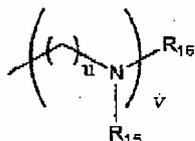


en la que:

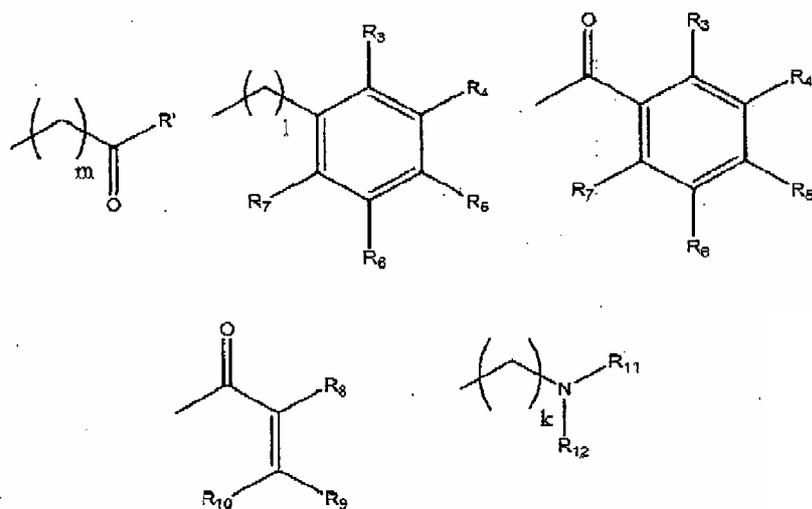
- R<sub>14</sub> representa un grupo elegido de los grupos de las siguientes fórmulas:



25



- R'<sub>1</sub> y R'<sub>2</sub> representan, independientemente, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo de las siguientes fórmulas:



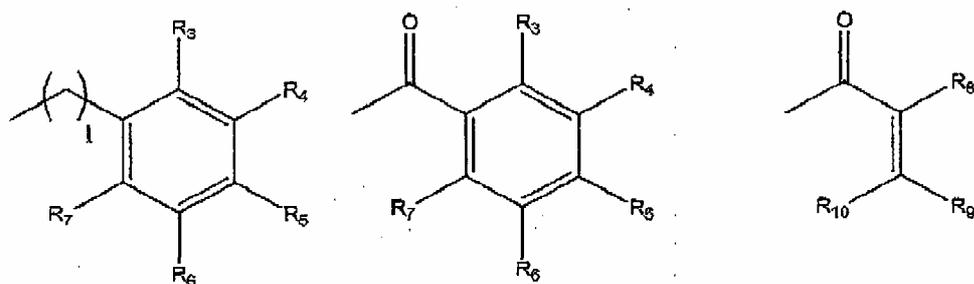
5 correspondiendo R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub>, independientemente, a grupos que responden a la misma definición que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> facilitada anteriormente;

- R' es un grupo OR<sub>13</sub>, amina;

10 - R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub> representan, independientemente, H, un grupo etilénico, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo -O-arilo, un grupo -O-alquilo, un grupo acilo, un grupo alquilarilo, un átomo de halógeno, estando dichos grupos alquilo, arilo, alquilarilo, -O-arilo, -O-alquilo eventualmente perfluorados, pudiendo uno o varios átomos de oxígeno, de nitrógeno, de azufre y/o de selenio estar intercalados en dichos grupos, con la condición de que al menos uno de los R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> represente un grupo etilénico;

15 - R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub> representan, independientemente, H, un grupo etilénico, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo -O-arilo, un grupo -O-alquilo, un grupo acilo, un grupo alquilarilo, un átomo de halógeno, estando dichos grupos alquilo, arilo, alquilarilo, -O-arilo, -O-alquilo eventualmente perfluorados, pudiendo uno o varios átomos de oxígeno, de nitrógeno, de azufre y/o de selenio estar intercalados en dichos grupos;

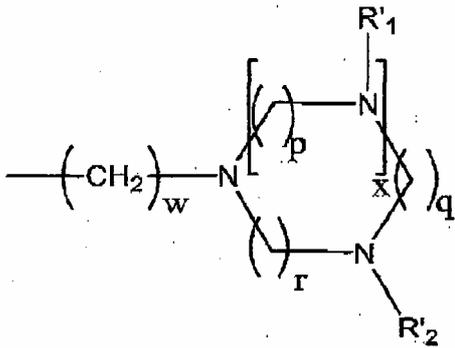
20 - R<sub>15</sub> representa un grupo de las siguientes fórmulas:



siendo los R<sub>3</sub> a R<sub>10</sub> tal como se definieron anteriormente;

25 - R<sub>13</sub> representa H, un metal, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo acilo, un grupo alquilarilo, estando dichos grupos alquilo, arilo, alquilarilo eventualmente perfluorados y pudiendo uno o varios átomos de oxígeno, de azufre y/o de selenio estar intercalados en dichos grupos;

30 - R<sub>16</sub> representa un grupo de fórmula:

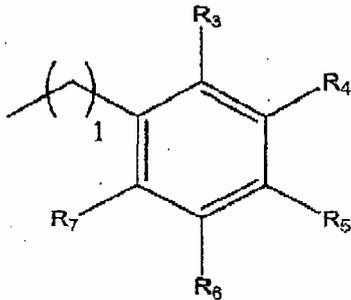


siendo los  $R'_1$  y  $R'_2$  tal como se definieron anteriormente;

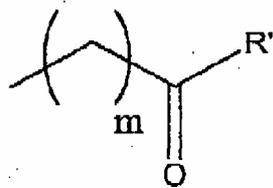
5 - k, l, m, u, p, q, r, x y w son números enteros que van de 0 a 20, v es un número entero que va de 1 a 20, con la condición de que, cuando x es igual a 0, (r+q) es al menos igual a 2, y cuando x es igual a 1, al menos uno de los p, q, r es diferente de 0.

2. Procedimiento según a reivindicación 1, en el que R es un grupo de fórmula:

10



y al menos uno de los  $R_1$  y  $R_2$  es un grupo de fórmula:

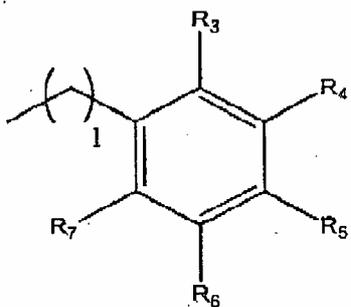


15

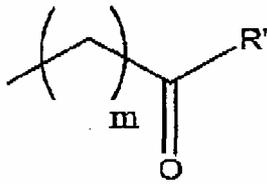
teniendo  $R_3$  a  $R_7$ ,  $R'$ , l y m los mismos significados que los expuestos en la reivindicación 1.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que R es un grupo de fórmula:

20



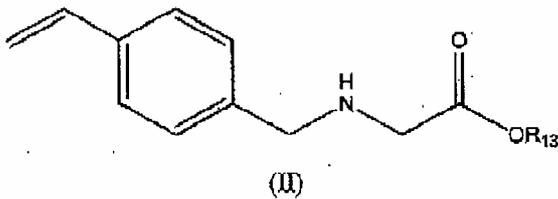
$R_1$  es un grupo de fórmula:



y R<sub>2</sub> es un átomo de hidrógeno, teniendo R<sub>3</sub> a R<sub>7</sub>, R', l y m los mismos significados que los expuestos en la reivindicación 1.

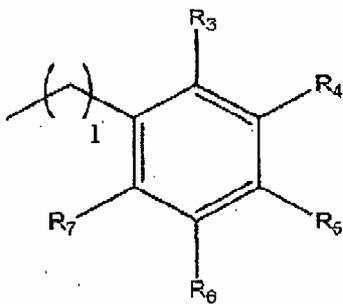
5

4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que el monómero responde a la siguiente fórmula (II):



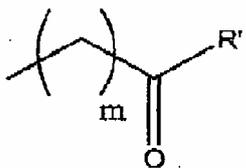
10 representando R<sub>13</sub>, H, un metal o un grupo alquilo.

5. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que R es un grupo de fórmula:

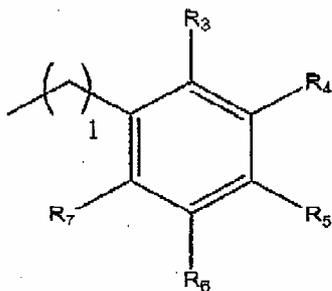


15

R<sub>1</sub> es un grupo de fórmula:



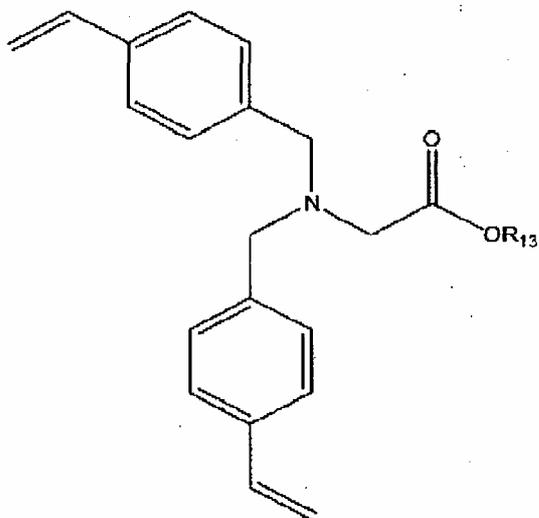
20 y R<sub>2</sub> es un grupo de fórmula:



teniendo l y m, R<sub>3</sub> a R<sub>7</sub> y R' los mismos significados que los facilitados en la reivindicación 1.

25

6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el monómero responde a la siguiente fórmula (III):

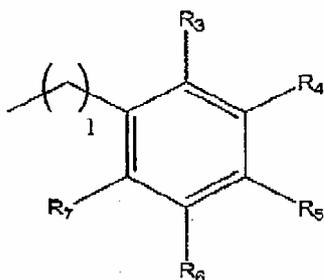


(III)

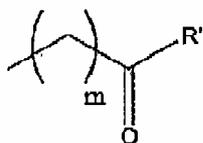
representando  $R_{13}$ , H, un metal o un grupo alquilo.

5

7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que  $R_{14}$  representa un grupo de la siguiente fórmula:

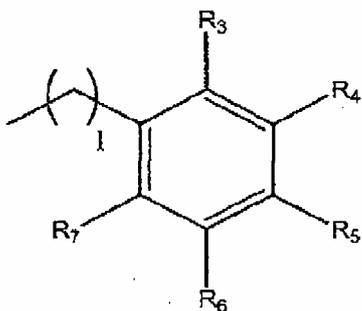


10 y al menos uno de los  $R'_1$  y  $R'_2$  representa:



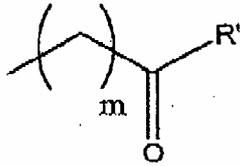
15 respondiendo los  $R_3$  a  $R_7$ ,  $R'$ , l y m a la misma definición que la facilitada en la reivindicación 1, siendo p, q, r y x al menos iguales a 1.

8. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 7, en el que  $R_{14}$  es un grupo de fórmula:



20

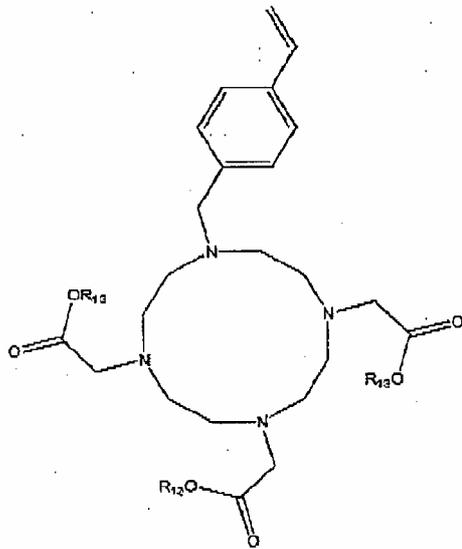
R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> representan un grupo de fórmula:



5 respondiendo los R<sub>3</sub> a R<sub>7</sub>, R', l y m a la misma definición que la facilitada en la reivindicación 1, siendo p, q, r y x al menos iguales a 1.

9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 7 u 8, en el que el monómero responde a la siguiente fórmula (V):

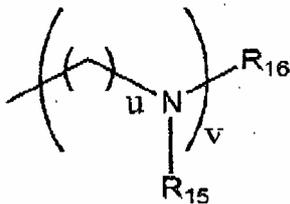
10



(V)

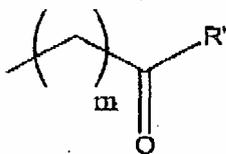
representando R<sub>13</sub>, H, un metal o un grupo alquilo.

15 10. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que R<sub>14</sub> representa un grupo de fórmula:



y al menos uno de los R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> representa:

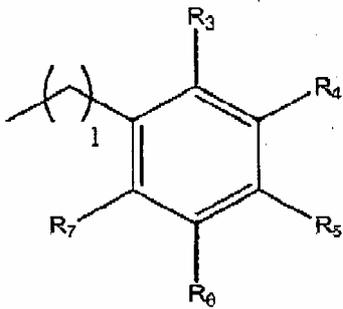
20



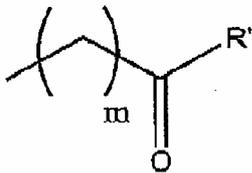
respondiendo R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub>, R', m, u y v a las mismas definiciones que las facilitadas en la reivindicación 1, siendo p, q, r y x al menos iguales a 1.

25

11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que  $R_{15}$  corresponde a un grupo de fórmula:

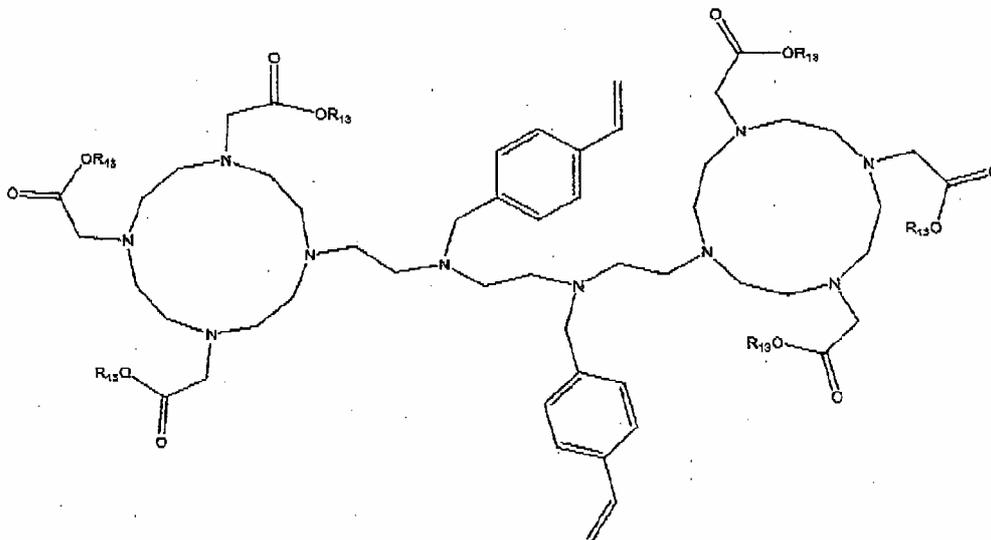


5 respondiendo I,  $R_3$  a  $R_7$  a la misma definición que la facilitada en la reivindicación 1, y los grupos  $R'_1$  y  $R'_2$  representan un grupo de fórmula:



10 respondiendo m y  $R'$  a la misma definición que la facilitada en la reivindicación 1, siendo p, q, r y x al menos iguales a 1.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que el monómero responde a la siguiente fórmula (VI):



(VI)

15 representando  $R_{13}$ , H, un metal o un grupo alquilo.

13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el elemento metálico se elige  
20 de los metales alcalinos, los metales alcalinotérreos, los metales de transición, los lantánidos, los actínidos así como los elementos Al, Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi o Po.

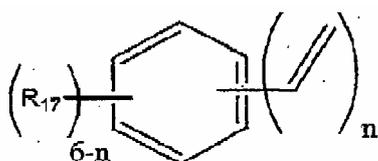
14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que el elemento metálico es un elemento lantánido, tal como el  
25 iterbio.

15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de polimerización se realiza en presencia de uno o varios comonómeros diferentes del monómero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.

5 16. Procedimiento según la reivindicación 15, en el que el o los comonómeros se eligen de los monómeros estirénicos y los monómeros de acrilato.

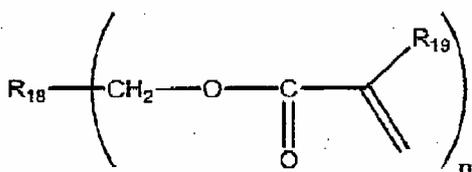
17. Procedimiento según la reivindicación 15 ó 16, en el que el o los comonómeros comprenden al menos dos grupos etilénicos.

10 18. Procedimiento según la reivindicación 16 ó 17, en el que el o los comonómeros responden a una de las siguientes fórmulas (VII) o (VIII):



(VII)

15

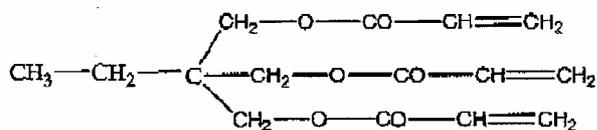


(VIII)

20 en las que los (6-n) R<sub>17</sub>, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo -O-arilo, un grupo -O-alquilo, un grupo acilo, un grupo alquilarilo, un átomo de halógeno, estando dichos grupos alquilo, arilo, alquilarilo, -O-arilo, -O-alquilo eventualmente perfluorados, R<sub>18</sub> representa un grupo alquilo, R<sub>19</sub> representa H o un grupo alquilo y siendo n un número entero que va de 1 a 3.

19. Procedimiento según la reivindicación 18, en el que el comonómero es el divinilbenceno.

25 20. Procedimiento según la reivindicación 18, en el que el comonómero es el triacrilato de trimetilolpropano de la siguiente fórmula:



30 21. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende, antes la etapa de polimerización, una etapa de preparación del complejo de coordinación según la reivindicación 1.

22. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende, después de la etapa de polimerización, una etapa de secado supercrítico con CO<sub>2</sub>.

35 23. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de polimerización consiste en:

40 - la copolimerización de un complejo de coordinación formado por un monómero de fórmula (V) según la reivindicación 3 y por iterbio en presencia de divinilbenceno;

- la polimerización de un complejo de coordinación formado por monómeros de fórmula (II) según la reivindicación 4 y por iterbio;

- la copolimerización de un complejo de coordinación formado por monómeros de fórmula (II) según la reivindicación 4 y por iterbio en presencia de divinilbenceno o de triacrilato de trimetilolpropano;
- la polimerización de un complejo de coordinación formado por monómeros de fórmula (III) según la reivindicación 6 y por cobre.