

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 579 132**

21 Número de solicitud: 201630538

51 Int. Cl.:

C07C 327/38 (2006.01)

C07F 15/04 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

27.04.2016

43 Fecha de publicación de la solicitud:

05.08.2016

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD DEL PAÍS VASCO / EUSKAL
HERRIKO UNIBERTSITATEA (100.0%)**

**Barrio Sarriena, s/n
48940 Leioa (Bizkaia) ES**

72 Inventor/es:

**VALLEJO SÁNCHEZ, Daniel;
BEOBIDE PACHECO, Garikoitz;
CASTILLO GARCÍA, Oscar;
PÉREZ YÁÑEZ, Sonia;
LANCHAS GONZÁLEZ, Mónica;
LUQUE ARREBOLA, Antonio y
ROMÁN POLO, Pascual**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

54 Título: **GELES METAL-ORGÁNICOS Y AEROGELAS METAL-ORGÁNICOS CONSTRUIDOS A
PARTIR DE NANOFIBRAS DE POLÍMEROS DE COORDINACIÓN**

57 Resumen:

Geles metal-orgánicos y aerogeles metal-orgánicos
construidos a partir de nanofibras de polímeros de
coordinación.

La presente invención se relaciona con geles metal-
orgánicos y aerogeles metal-orgánicos de polímeros
de coordinación basados en el ligando ditiooxamidato
(DTO) o rubeanato, así como su procedimiento de
obtención, y su uso en catálisis, separación y/o
captura de especies químicas, remediación
medioambiental, recuperación de metales, muestreo
pasivo, entre otros.

ES 2 579 132 A1

DESCRIPCIÓN**GELES METAL-ORGÁNICOS Y AEROGELLES METAL-ORGÁNICOS
CONSTRUIDOS A PARTIR DE NANOFIBRAS DE POLÍMEROS DE
COORDINACIÓN**

5

Campo de la invención

La presente invención se encuadra dentro del campo de los geles metal-orgánicos (MOGs, del inglés *Metal-Organic Gels*) y aerogeles metal-orgánicos (MOAs, del inglés *Metal-Organic Aerogels*) de polímeros de coordinación, así como su procedimiento de obtención, y su uso en catálisis, separación y/o captura de especies químicas, remediación medioambiental, recuperación de metales, muestreo pasivo, entre otros.

Antecedentes de la invención

Los polímeros de coordinación porosos, también denominados MOFs (del inglés *Metal-Organic Frameworks*), se caracterizan por presentar propiedades únicas, así como múltiples funcionalidades, por lo que durante los últimos años han estado en el centro de atención de innumerables trabajos en el área de la química física, ciencia de los materiales o áreas de investigación adyacentes [Zhou, H.C. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43, 5415-5418].

Pese a la existencia de una actividad comercial sobre este tipo de materiales, las aplicaciones de los MOFs se ciñen a tecnologías que aún están en fase de demostración (almacenamiento de combustibles gaseosos en vehículos, catálisis, tratamiento de gases, etc.). Esto se debe a una serie de limitaciones que, aún a día de hoy, presentan los polímeros de coordinación como son: un tamaño de poro reducido, conformado del material en una etapa post-sintética y un elevado precio de producción.

El factor que limita el tamaño de los poros (2-10 nm) es la extensión del ligando orgánico, en el que aumentar dicho tamaño no sólo implica un desafío sintético, sino que también puede debilitar la estabilidad de la estructura cristalina o dar lugar a estructuras interpenetradas. El tamaño pequeño de los poros de los MOFs es especialmente interesante para el almacenamiento y separación de pequeñas moléculas que interaccionen débilmente, donde la estrechez de las cavidades refuerza las interacciones adsorbato-adsorbente. Sin embargo, los

tamaños de poro reducidos implican en la mayoría de los casos desventajas tales como tiempos de difusión prolongados o accesibilidad limitada, particularmente en aplicaciones que se lleven a cabo con moléculas grandes como por ejemplo separación, catálisis o sensorica de biomoléculas o de macromoléculas no poliméricas [Xuan, W. et al. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 1677-1695].

En cuanto al conformado del material, generalmente los MOFs se obtienen en forma pulverulenta y su procesado como monolito o pastilla implica el uso de aditivos que desmejoran las propiedades porosas [Bazer-Bachi, D. et al., *Power Technology*, 2014, 255, 52-29]. Aunque existe una bibliografía extensa de síntesis de MOFs, su conformado no está tan ampliamente estudiado, siendo éste uno de los puntos limitantes para su aplicación a nivel industrial.

Por otra parte, pese a que existen MOFs que se obtienen a costes competitivos, el coste de muchos de ellos es a día de hoy elevado, en especial cuando se trata de aquellos que presentan valores elevados de porosidad y de tamaño de poro.

Una propuesta para ampliar el tamaño de poro se basa en la preparación de geles metal-orgánicos, también conocidos como metalogeles. En este aspecto, un gel puede definirse como una red coloidal o polimérica no fluida que se expande sobre todo el volumen que ocupa un líquido. La red sólida se caracteriza por presentar una baja densidad y gran volumen de poro que en estado húmedo lo ocupa el líquido o disolvente. La porosidad se debe a la microestructura, es decir, al entrecruzamiento o agregación de las partículas que lo componen. Los geles metal-orgánicos pueden definirse como un tipo de gel en los que la matriz sólida está formada por complejos de coordinación de iones metálicos y ligandos orgánicos.

El gel metal-orgánico puede emplearse en su forma húmeda (con disolvente) o en su forma seca (aerogel, xerogel o criogel). Al someter el gel a un proceso de secado (aire, liofilización, secado supercrítico,...), se consiguen eliminar las moléculas de disolvente creando así poros vacíos. Este procedimiento permite obtener estructuras muy porosas, con tamaños de poro superiores a 20 nm y presentando también una superficie específica elevada, así como una densidad marcadamente baja (generalmente menor de 0.5 g/cm³).

Además, la posibilidad de obtenerlos en forma monolítica de forma directa sin necesidad de un procesamiento posterior es otra diferencia destacable de los geles metal-orgánicos y aerogeles metal-orgánicos. Todo ello contribuye a subsanar los inconvenientes mencionados para los MOFs.

En el estado de la técnica se han descrito algunos ejemplos de MOFs que se procesan como geles y/o aerogeles preparados con diferentes iones de metales de transición (Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+}) y ligandos como trimesato (benceno-1,3,5-tricarboxilato), oxalato, 4-aminopiridina o acetilacetato. Lohe, M.R. et al. (*Chem. Commun.*, 2009, 6056-6058) describen un aerogel de Fe(III) y benceno-1,3,5-tricarboxilato (aerogel de MIL-100(Fe)), que se propone como nueva vía para la aplicación de MOFs como catalizadores o soportes catalíticos debido a su dualidad micro-/meso- o macroporosa. Xiang, S. et al (*J. Mat. Chem.*, 2012, 22, 1862-1867) hace referencia a aerogeles metal-orgánicos basados en $\text{Cr}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ y ligandos carboxílicos. Estos compuestos se construyen a partir de ligandos carboxílicos para obtener estructuras inspiradas, una vez más, en los conocidos compuestos MIL. Yang, Q. et al. (*Micropor. Mesopor. Mater.*, 2014, 187, 108-113) muestra la dependencia en el proceso de formación de un aerogel de $\text{Al}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ y acetilacetato con diversos parámetros de síntesis.

También se han preparado aerogeles a partir de polímeros de coordinación no porosos (Angulo-Ibañez, A. et al., *Polymers*, 2016, 8, 16), donde se procesa un polímero monodimensional de fórmula general $[\text{M}(\text{oxalato})(4\text{-aminopiridina})_2]_n$ en forma de monolito meso-/ macroporoso (poros > 20 nm).

Sin embargo, los ejemplos que recoge la bibliografía adolecen de una estabilidad que pueda ser comparable a la de los materiales porosos convencionales como zeolitas, sílice mesoporosa o carbono activo. Esto se debe a que los polímeros de coordinación empleados en los geles metal-orgánicos se basan en enlaces de coordinación fácilmente reversibles.

Otro ejemplo, que sirve como antecedente lo constituye un gel metal-orgánico basado en un complejo de coordinación Cu(II)-oxalato, (Saha, S., et. al., *Chem. Eur. J.* 2013, 19, 9562–9568) cuyo polímero adopta la forma de fibras nanométricas de tamaño comprendido entre 20 y 45 nm. Sin embargo, dado los equilibrios ácido base del ligando y la fortaleza del enlace metal-oxalato, este gel metal-orgánico presenta reducida estabilidad ácido/base.

Otros ejemplos en el estado del arte describen polímeros de coordinación basados en distintos metales de transición y el ligando DTO (DTO: ditiooxamidato, también conocido como rubeanato y por su nombre IUPAC, etanoditioamidato), pero en ningún caso se obtiene un gel (sea metalogel, xerogel, aerogel, criogel,...), ni fibras nanométricas del mismo. En las patentes japonesa y estadounidense de referencias JP5074458 y US2013/0306488, respectivamente, el complejo de coordinación Cu-DTO se obtiene en forma de partículas micrométricas que, una vez aisladas, se usan en la fabricación de cátodos para fines

electroquímicos. En el procedimiento empleado la reacción se realiza mezclando ácido rubeánico y sulfato de cobre en una disolución acuo-etanólica, sin añadir una base, lo que da lugar a la obtención de partículas de tamaño micrométrico. En la patente GB1006120, se revela información sobre un electrolito que contiene un polímero formado por el ligando DTO y un metal de transición que puede ser Fe(II), Cu(II), Ni(II) o Co(II). Una vez más no se hace referencia a que el producto obtenido se asemeje a un gel, ni que esté compuesto de fibras nanométricas. Según el trabajo de Kitagawa H. et. al., publicado en *Synthetic Metals*, 119 (2001) 485-486, una formulación basada en un polímero de coordinación de cobre con un derivado de la DTO forma una estructura bidimensional pero no en la forma de fibras nanométricas.

Breve descripción de la invención

Los autores de la presente invención han desarrollado un gel basado en una matriz metal-orgánica formada por un entramado de fibras nanométricas de polímeros de coordinación, donde dicha matriz metal-orgánica presenta elevado volumen de poro y una alta superficie específica. Además, a diferencia de otros geles metal-orgánicos, este material se caracteriza por soportar bien condiciones reductoras y por ser estable en un amplio intervalo de pH (1-14) y en disolventes orgánicos y acuosos.

El gel metal-orgánico de la presente invención es de fácil obtención, estable química y térmicamente e insoluble en la mayoría de disolventes. El factor clave para la obtención de estos materiales resistentes y con propiedades mejoradas es el uso del ligando ditiooxamidato, que forma enlaces de coordinación especialmente fuertes con iones metálicos blandos o dureza intermedia y confiere al material una elevada estabilidad química.

Por otra parte, el control de la síntesis del gel metal-orgánico permite el crecimiento del polímero de coordinación en forma de fibras nanométricas entrecruzadas dando lugar a una estructura tridimensional caracterizada por presentar, como anteriormente se ha mencionado, elevados volúmenes de poro y una alta superficie específica. Además, dicho proceso de síntesis lleva a la formación de geles que encierran una gran cantidad de disolvente y permite obtener el material con la forma del recipiente en el que se ha preparado sin necesidad de un procesado posterior, por lo que se puede controlar la forma del producto final. Este hecho, unido a su elevada porosidad, le confiere unas propiedades únicas como candidato alternativo a los polímeros de coordinación porosos o MOFs.

Por lo tanto, un primer aspecto de la presente invención se dirige a un gel metal-orgánico que comprende una matriz metal-orgánica de fibras nanométricas entrecruzadas, donde dichas fibras nanométricas comprenden cadenas de un polímero de coordinación de fórmula general $(M-DTO)_n$, donde M es un metal de transición o una mezcla de al menos dos metales de transición; DTO es ditiooxamidato; y n es el número de unidades repetitivas M-DTO que constituyen el polímero de coordinación siendo n un número igual o mayor de 10.

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento (de aquí en adelante procedimiento de la invención) para la preparación de un gel metal-orgánico, donde dicho procedimiento comprende:

- a) disolver o dispersar una sal de un metal de transición, o una mezcla de las mismas, en un disolvente orgánico, o mezcla de al menos dos disolventes orgánicos;
- b) disolver ditiooxamida y una base en un disolvente orgánico;
- c) mezclar la disolución o dispersión obtenida en la etapa a) con la disolución obtenida en la etapa b); y
- d) dejar en reposo la mezcla resultante hasta formación del gel metal-orgánico.

Un aspecto adicional de la presente invención lo constituye un gel metal-orgánico obtenible según el procedimiento del aspecto inventivo anterior.

En una realización particular, el procedimiento de la invención comprende además, tras la etapa d), una etapa de secado a presión y temperatura ambiente. Este proceso conduce a la eliminación del disolvente a una velocidad tal que permite la reorganización microestructural de la red polimérica dando lugar así a un xerogel.

En consecuencia, un aspecto adicional se refiere a un xerogel obtenible según el procedimiento del párrafo anterior.

En otra realización particular, el procedimiento de la invención comprende además, tras la etapa d), una etapa de secado supercrítico en presencia de un fluido supercrítico. Esta etapa supone el intercambio del disolvente de síntesis por un disolvente soluble en el fluido supercrítico empleado y posterior eliminación del mismo.

Durante este proceso se extrae el líquido que hay dentro del gel, lo que conduce a la formación de un aerogel que mantiene la estructura tridimensional de fibras nanométricas entrecruzadas del gel metal-orgánico.

En consecuencia, un aspecto adicional se refiere a un aerogel obtenible según el procedimiento del párrafo anterior.

El gel y el aerogel metal-orgánico, obtenidos según lo descrito anteriormente, se caracterizan por presentar un gran tamaño y volumen de poro junto con una alta superficie accesible. En concreto, el elevado tamaño de poro los convierte en excelentes candidatos para aplicaciones como separación y captura de especies químicas o catálisis, dado que las especies de interés pueden acceder más fácilmente a las zonas activas del polímero; contrariamente a lo observado en los denominados MOFs donde los pequeños poros dificultan los procesos de difusión en general.

Además, en cualquiera de sus formas (gel o aerogel), los grupos tiol que contiene la matriz metal-orgánica en su superficie lo hacen muy selectivo hacia metales blandos como Hg y Ag, siendo además esta captura irreversible. Esta característica es particularmente interesante debido a que los habilita como muestreadores pasivos a la hora de determinar mercurio o sus derivados (metil-mercurio) en ríos, lagos, etc.

Por tanto, un último aspecto de la invención se dirige al uso del gel y del aerogel como se define en el párrafo anterior, en procesos catalíticos, de separación y/o captura de especies químicas, procesos de remediación de aguas contaminadas o recuperación de metales y en aplicaciones analíticas de muestreo pasivo.

Breve descripción de las figuras

Figura 1. Fotografía del gel metal-orgánico.

Figura 2. Imagen TEM de un fragmento del gel metal-orgánico.

Figura 3. Imágenes ópticas (izquierda) y de microscopía electrónica (derecha) para el gel metal-orgánico (a), el xerogel metal-orgánico (b) y el aerogel metal-orgánico (c).

Figura 4. Estabilidad de los geles metal-orgánicos ante diferentes condiciones. a) Ácidos carboxílicos polidentados (1M): 1 - Ácido tereftálico; 2 - Ácido 2,3-pirazinadicarboxilato; 3 - Ácido trimésico; 4 - Ácido isoftálico; 5 - Ácido oxálico. b) Aminas (1M): 1 - Pentilamina; 2 - Dietanoldiamina; 3 - Piridina; 4 - N,N',N'',N'''-tetrametiletilendiamina; 5 - Dietilentriamina. c) Disolventes convencionales: 1 - Diclorometano; 2 - DMSO; 3 - Tolueno; 4 - Acetonitrilo; 5 - Cloroformo; 6 - Dietil éter; 7 - Pentano; 8 - Acetona. d) pH: Del 14-1 se

refiere al valor de pH ajustado con NaOH o con H₂SO₄. El vial numerado con 0 se trata de una disolución concentrada de H₂SO₄ al 96%. e) Otros: 1 - HNO₃ 69%; 2 - HCl 37%; 3 - CH₃COOH puro; 4 - NH₃ 25%; 5 - H₂O₂ 30%; 6 - I₂ 0,2 M; 7 - NaBH₄ 2,8 M; 8 - KNO₃ 1M; 9: NaCl 1M.

- 5 Figura 5. Imagen que muestra la captura (en porcentaje) de metales en los geles metal-orgánicos mediante inmersión del gel en disolución acuosa de distintas concentraciones de metal durante 24 horas.

Descripción detallada de la invención

- 10 El primer aspecto de la invención lo constituye un gel metal-orgánico que comprende una matriz metal-orgánica de fibras nanométricas entrecruzadas, donde dichas fibras nanométricas comprenden cadenas de un polímero de coordinación de fórmula general (M-DTO)_n, donde M es un metal de transición o una mezcla de al menos dos metales de transición; DTO es ditiooxamidato; y n es el número de unidades repetitivas M-DTO que constituyen el polímero
15 de coordinación siendo n un número igual o mayor de 10.

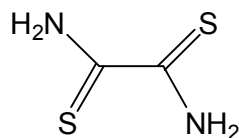
A lo largo de esta memoria y en las reivindicaciones adjuntas, el término “gel metal-orgánico” debe entenderse como una estructura que comprende una matriz metal-orgánica dispersa en un líquido orgánico. En el contexto de la presente invención, la matriz metal-orgánica corresponde con una estructura constituida por un entramado de fibras nanométricas
20 entrecruzadas, donde dichas fibras nanométricas comprenden un polímero de coordinación uni-dimensional basado en unidades repetitivas de un metal de transición y un ligando orgánico unidos coordinativamente.

Por el término “fibras nanométricas” debe entenderse estructuras de filamentos poliméricos continuos cuyo diámetro es igual o inferior a 100 nm.

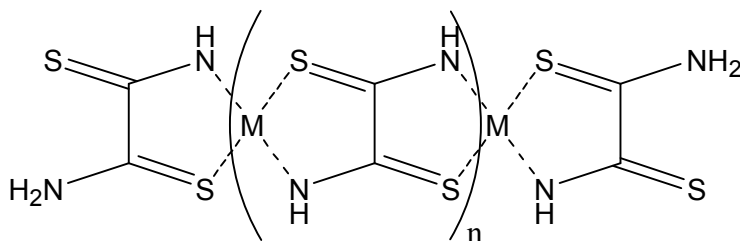
- 25 En una realización preferida, las nanofibras tienen un diámetro comprendido entre 2 y 100 nm, preferiblemente entre 2 y 50 nm, más preferiblemente entre 5 y 40 nm, y aún más preferiblemente entre 5 y 20 nm.

En otra realización preferida, las nanofibras tienen una longitud comprendida entre 0.1 y 10 μm, preferiblemente entre 0.1 y 8 μm, más preferiblemente entre 0.1 y 5 μm, aún más
30 preferiblemente entre 0.2 y 2 μm.

En la presente invención, el ligando orgánico del polímero de coordinación, el ditiooxamidato, es la base conjugada de la ditiooxamida (H_2DTO ; CAS: 79-40-3) compuesto también conocido como ácido rubeánico o etanoditioamida y de fórmula química $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{S}_2$:



- 5 Dicho ligando orgánico se coordina de forma bis-bidentada a dos metales de transición formando un puente $\mu\text{-}\kappa^2\text{N,S}:\kappa^2\text{N',S'}$. Así, la estructura molecular del polímero de coordinación se puede describir según la siguiente fórmula (I):



(I)

- 10 donde M es el metal de transición o una mezcla de al menos dos metales de transición y n son las unidades repetitivas M-DTO que constituyen el polímero de coordinación.

En una realización particular, el metal de transición se selecciona entre Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pd, Ag, Au, Cd, Pt y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el metal de transición se selecciona entre Ni, Cu, Pd y mezclas de los mismos, más preferiblemente es Pd.

- 15 Dichos metales de transición se encuentran en el polímero de coordinación en forma de iones metálicos, tales como Cr^{3+} , Mn^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{3+} , Co^{2+} , Ni^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cu^{+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} , Pd^{+} , Ag^{+} , Au^{+} , Cd^{2+} , Pt^{2+} , Pt^{+} .

- En una realización particular, el índice n es un número tal que el peso molecular del polímero de coordinación se encuentra entre 1.769 y 235.245 kDa, más preferiblemente entre 29.361 y
20 117.976 kDa.

El gel metal-orgánico de la presente invención se caracteriza por presentar una estabilidad química mejorada, en especial frente a pH ácidos, disolventes orgánicos y condiciones reductoras, debido a la fortaleza del enlace de coordinación que el ligando DTO establece con los metales de transición. La figura 4 muestra la estabilidad de los geles metal-orgánicos ante

diferentes condiciones como pueden ser ambientes coordinantes, disolventes orgánicos, pH, ambientes oxidantes débiles, ambientes reductores y soluciones salinas.

Además, frente a los MOFs, presentan las ventajas citadas para los geles metal-orgánicos dado que el gel metal-orgánico de la invención se obtiene con elevados volúmenes y tamaños
 5 de poro (>15 nm), puede prepararse en forma monolítica sin un procesado post-sintético, y se sintetiza empleando un ligando simple y comercialmente accesible, como es la ditiooxamida.

Así, en una realización particular, la matriz metal-orgánica tiene un volumen de poro comprendido entre 1 y $10\text{ cm}^3/\text{g}$. En otra realización particular, la matriz metal-orgánica tiene un tamaño promedio de poro de entre 3 y 50 nm.

10 En otra realización particular, la matriz metal-orgánica constitutiva del gel metal-orgánico tiene una elevada superficie específica, más particularmente dicha superficie específica está comprendida entre 100 y $800\text{ m}^2/\text{g}$.

Por “superficie específica” debe entenderse el área superficial de la matriz metal-orgánica dividida por su masa (expresándose en m^2/g).

15 En una realización particular, el gel metal-orgánico comprende entre 60 y 99% en peso de disolvente en el cual se encuentra dispersa la matriz metal-orgánica que comprende la red de fibras nanométricas entrecruzadas.

Dicho disolvente se encuentra rellenando los poros que se forman durante la formación de la matriz metal-orgánica constituida por el entramado de nanofibras entrecruzadas.

20 En un segundo aspecto, la invención se dirige a un procedimiento para la preparación de un gel metal-orgánico. Dicho procedimiento comprende:

- a) disolver o dispersar una sal de un metal de transición, o una mezcla de las mismas, en un disolvente orgánico, o mezcla de al menos dos disolventes orgánicos;
- b) disolver ditiooxamida y una base en un disolvente orgánico;
- 25 c) mezclar la disolución o dispersión obtenida en la etapa a) con la disolución obtenida en la etapa b); y
- d) dejar en reposo la mezcla resultante hasta formación del gel metal-orgánico.

En la etapa a) del procedimiento de la invención, se prepara una disolución o dispersión de una sal de un metal de transición, o mezcla de las mismas, en un disolvente orgánico o mezcla de, al menos, dos disolventes orgánicos.

En una realización particular, la sal del metal de transición se selecciona entre nitrato, cloruro, 5 perclorato, bromuro, sulfato, acetato y otros carboxilatos orgánicos preferiblemente acetato y otros carboxilatos orgánicos, más preferiblemente es acetato. El grado de hidratación (moléculas de agua) de la sal no debería ser relevante, siempre y cuando se tenga en cuenta la pureza del reactivo a la hora de preparar la disolución.

En otra realización particular, la sal del metal empleado tiene base en los metales de 10 transición seleccionados entre Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pd, Ag, Au, Cd, Pt y mezclas de los mismos, más preferiblemente Ni, Cu, Pd o mezcla de los mismos, y en particular Pd.

La disolución o dispersión de la sal de metal de transición se prepara en medio orgánico, sin añadir agua. El disolvente orgánico empleado se selecciona en base a las mejores condiciones de gelificación y formación de fibras. En una realización particular, el disolvente orgánico 15 empleado se selecciona entre N,N-dimetilformamida (DMF); N,N-diethylformamida (DEF); dimetilsulfóxido (DMSO); N,N-dimetilacetamida (DMA); alcoholes como el metanol, etanol, iso- o n-propanol, butanol; tetrahydrofurano y mezcla de los mismos.

La cantidad de disolvente orgánico dependerá de la concentración que se desee obtener. Así, en otra realización particular, la concentración de sal de metal de transición en el disolvente 20 orgánico se encuentra comprendida entre 0.5 y 500 mM, preferiblemente entre 25 y 100 mM. No obstante, las concentraciones óptimas son diferentes en función del metal. Así, se emplea de forma más preferente 85 mM para Pd-DTO, 25 mM para Cu-DTO, 75 mM para Ni-DTO y 50 mM para compuestos heteronucleares como por ejemplo NiPd-DTO, NiCu-DTO y PdCu-DTO.

25 En una realización preferida, la sal de metal de transición es un acetato de Ni, Cu o Pd y el disolvente es DMSO.

En la etapa b) del procedimiento de la invención, se añade el ligando ditiooxamida (H₂DTO) a una solución orgánica que comprende además una base.

En una realización particular, la base se selecciona entre hidróxido sódico, hidróxido potásico, 30 metóxido sódico, amoníaco y alquilaminas tal como dietilamina y trietilamina, más

preferiblemente alquilaminas como dietilamina y trietilamina y aún más preferiblemente se utiliza trietilamina. La base se emplea para promocionar la desprotonación del ligando.

En otra realización particular, el disolvente se selecciona entre N,N-dimetilformamida (DMF); N,N-dietilformamida (DEF); dimetilsulfóxido (DMSO); N,N-dimetilacetamida (DMA); alcoholes como el metanol, etanol, iso- o n-propanol, butanol; tetrahidrofurano y
5 mezcla de los mismos. De forma preferida, el disolvente orgánico es DMSO.

De forma aún más preferida, el disolvente orgánico empleado en la etapa b) es el mismo que el disolvente orgánico empleado en la etapa a) del proceso de la invención.

Dado que las fibras nanométricas en el producto final comprenden unidades de repetición de
10 relación estequiométrica 1:1 (Metal-Ligando), la concentración a obtener de ligando debe ser la misma que la obtenida en la etapa a) para la disolución de metal. Por tanto, en una realización particular, la concentración de ligando en la solución orgánica se encuentra comprendida entre 0.5 y 500 mM, preferiblemente entre 25 y 100 mM, y aún más preferiblemente 85 mM para Pd-DTO, 25 mM para Cu-DTO, 75 mM para Ni-DTO y 50 mM
15 para compuestos heteronucleares como por ejemplo NiPd-DTO, NiCu-DTO y PdCu-DTO.

En el caso de que la sal metálica empleada no sea soluble en el disolvente orgánico, se obtendrá una dispersión en lugar de una disolución. No obstante, este detalle no es significativo para la obtención del producto deseado.

En la etapa c), se mezclan las dos disoluciones a) y b), o la dispersión a) más la disolución b)
20 en caso de que la sal del metal de transición no sea soluble en el disolvente orgánico.

En una realización preferente, la solución que contiene el ligando DTO se adiciona de forma continua y de una sola vez sobre la solución o dispersión del metal de transición.

De forma preferente, la mezcla resultante se somete a agitación o sonicación. En el caso de emplear agitación, una realización preferible es que la mezcla se agite entre 100 y 2000 rpm,
25 más preferiblemente a 800 rpm. En el caso de mezcla por sonicación, una realización preferible es que se utilice una frecuencia comprendida entre 5 y 40 kHz, más preferiblemente 16 kHz. La mezcla de a) y b) se hace preferiblemente en un rango de temperaturas comprendido entre 0 y 50 °C, más preferiblemente entre 10 y 30 °C.

En la etapa d) del procedimiento de la invención, se deja la mezcla obtenida en reposo, para
30 que envejezca hasta la formación del gel metal-orgánico. En una realización particular, la mezcla se deja envejecer durante 1 y 48 horas, más preferiblemente durante 24 horas.

El proceso de síntesis de la invención lleva a la formación de un gel metal-orgánico que encierra una gran cantidad de disolvente, particularmente, entre 60 y 99% en peso con respecto al peso total del gel metal-orgánico. Además, permite que éste adquiera la forma del recipiente en el que se ha preparado, por lo que se puede controlar la forma del producto final, diseñándolo por ejemplo en forma de monolito, y sin ser necesario, por tanto, un proceso de conformado post-síntesis.

El gel metal-orgánico así obtenido se caracteriza por soportar bien condiciones reductoras y por ser estable en un amplio intervalo de pH (1-14) y en disolventes orgánicos y acuosos. Además posee una elevada porosidad.

- 10 En consecuencia, un aspecto adicional de la presente invención lo constituye un gel metal-orgánico obtenible según el proceso de la invención anteriormente descrito.

En una realización preferida, el gel metal-orgánico obtenido según el proceso de la invención se somete a una primera etapa de lavado con disolventes orgánicos que conduce a la eliminación de los reactivos remanentes y los disolventes de síntesis. De forma preferida, se emplea un disolvente donde los reactivos y los subproductos son solubles, más preferiblemente el disolvente de síntesis.

En una segunda etapa, se lava el gel metal-orgánico desprovisto de las especies sin reaccionar. Para esta etapa se prefiere el uso de disolventes que sean solubles en CO₂, por ejemplo alcoholes, tales como metanol, etanol o propanol, más preferiblemente etanol.

- 20 De forma adicional, el disolvente orgánico incorporado inicialmente en la matriz polimérica puede ser intercambiado por otro disolvente sin que se requiera que éste sea un disolvente orgánico. En una realización particular, dicho disolvente de intercambio puede ser agua.

En otra realización preferida, el gel metal-orgánico obtenido según el procedimiento de la invención se somete a un proceso de secado a presión ambiental, a objeto de obtener un xerogel metal-orgánico. En este caso, el secado puede realizarse a temperatura ambiental o, para acelerar el proceso, a mayores temperaturas (50-150 °C) en una estufa.

De forma preferida, la temperatura oscila entre 100 y 120 °C, mientras que la presión suele estar en torno a 1 bar.

- 30 De forma aún más preferente, este procedimiento de secado se realiza sobre un gel metal-orgánico que contiene como disolvente orgánico un disolvente orgánico volátil, tal como por ejemplo un alcohol. Dicho disolvente puede ser el que se ha empleado para la preparación de

las soluciones precursoras que conducen a la obtención del gel metal-orgánico o el que se emplea en una eventual etapa de lavado como la descrita previamente.

El proceso de secado a presión y temperatura ambientales permite la eliminación del disolvente orgánico, o en su caso el disolvente de intercambio, y conduce a la obtención de un xerogel. Mediante este proceso, el disolvente presente en el gel metal-orgánico se elimina a una velocidad tal que permite la reorganización de la microestructura que conforman las nanofibras, haciendo que éstas colapsen y se apilen para dar lugar a un entramado prácticamente carente de porosidad pero químicamente idéntico al gel y aerogel metal-orgánico.

En otra realización preferida, el metalogel obtenido según el procedimiento de la invención se somete a un proceso de secado supercrítico.

Por secado supercrítico debe entenderse un proceso de eliminación del disolvente contenido en el gel metal-orgánico por encima de su punto crítico, o bien mediante un proceso de intercambio de dicho disolvente por un fluido supercrítico seguido de evaporación de dicho fluido a una temperatura superior a su temperatura crítica.

Si el disolvente contenido en el gel metal-orgánico no es soluble en el fluido supercrítico, dicho disolvente es intercambiado previamente por un disolvente soluble en dicho fluido supercrítico.

Tras el intercambio del disolvente inicial (el de síntesis del gel), el nuevo disolvente es intercambiado por un fluido en condiciones subcríticas. A continuación, se eleva la temperatura del gel inmerso en el fluido (todo ello dentro de un recipiente hermético equipado con las válvulas necesarias para la correcta operación) hasta superar el punto crítico del fluido escogido. Finalmente, en condiciones isotermas, la presión es reducida de forma paulatina hasta su valor ambiental.

En una realización preferida, el fluido supercrítico es CO₂. En este caso, el secado supercrítico se realiza sumergiendo inicialmente el gel metal-orgánico en CO₂ líquido a una temperatura comprendida entre 15 y 30°C y a una presión de entre 35 y 60 bar. Posteriormente, el material resultante se seca en condiciones supercríticas, es decir, aumentando la temperatura por encima de la temperatura crítica del CO₂ (a partir de 31°C) y a una presión de entre 60 y 150 bar. Por último, se disminuye la presión en condiciones isotermas hasta alcanzar la presión ambiental.

Si el disolvente contenido en el gel metal-orgánico no es soluble en CO₂, se efectúa inicialmente un intercambio de dicho disolvente por un disolvente soluble en CO₂, tal como por ejemplo un alcohol o un alcano. Dicho intercambio puede realizarse en condiciones próximas a 20 °C y 50 bar. Posteriormente, se realiza el secado supercrítico en las mismas
5 condiciones descritas anteriormente, es decir, llevando el sistema por encima de la temperatura crítica del CO₂ (31 °C) y a una presión de entre 60 y 150 bar, y posteriormente, relajando la presión en condiciones isothermas hasta alcanzar la presión ambiental.

Este proceso de secado supercrítico permite la eliminación del disolvente contenido en el gel metal-orgánico dando lugar a la obtención de un aerogel metal-orgánico.

10 Además, se ha observado que un secado supercrítico del gel metal-orgánico permite que éste retenga su forma inicial, es decir, mantiene la estructura tridimensional de la matriz metal-orgánica formada por la red de fibras nanométricas entrecruzadas, dando origen, por tanto, a un material altamente poroso.

Por tanto, un aspecto adicional de la presente invención lo constituye un aerogel obtenible
15 según el procedimiento anteriormente descrito.

El término “aerogel metal-orgánico” debe entenderse por tanto en el contexto de la presente invención como una red porosa de estructura igual o muy similar a la del gel metal-orgánico que le dio origen, pero sin el disolvente.

En una realización preferida, el aerogel se caracteriza por tener volúmenes de poros
20 comprendidos entre 1 y 10 cm³/g. Esto permite obtener un material de elevada superficie específica, de forma particular la superficie específica del aerogel puede tomar valores que varían entre 100 y 800 m²/g. Los valores de área superficial se pueden calcular mediante el modelo BET [Brunauer, S. et. al. *J. Am. Chem. Soc.* 1938, 60, 309].

Gracias a este secado, se obtiene un material de densidades aparentes muy bajas,
25 preferiblemente entre 0.5 y 0.01 g/cm³, frente a su densidad real (entre 2.0 y 3.5 g/cm³).

Mediante medidas de isothermas de adsorción de N₂ a 77 K, se desvela que los aerogeles presentan una contribución meso- y macroporosa importante, aunque el tamaño promedio de poro se encuentra comprendido entre 2 y 30 nm (intervalo mesoporo).

En una realización particular, las fibras nanométricas comprendidas en el aerogel tienen un
30 diámetro igual o inferior a 100 nm, preferiblemente comprendido entre 2 y 100 nm,

preferiblemente entre 2 y 50 nm, más preferiblemente entre 5 y 40 nm, y aún más preferiblemente entre 5 y 20 nm.

En otra realización particular, las fibras nanométricas comprendidas en el aerogel tienen una longitud comprendida entre 0.1 y 10 μm , preferiblemente entre 0.1 y 8 μm , más
5 preferiblemente entre 0.1 y 5 μm , aún más preferiblemente entre 0.2 y 2 μm .

Debido a la estabilidad química que presentan los geles y aerogeles de la invención (figura 4), derivada fundamentalmente de la fortaleza de los enlaces entre el metal de transición y el ligando DTO, así como a su elevado tamaño de poro y elevada superficie específica, son
10 excelentes candidatos para aplicaciones en procesos catalíticos, de separación y/o captura de especies químicas, procesos de remediación de aguas contaminadas o recuperación de metales y en aplicaciones analíticas de muestreo pasivo.

Particularmente relevante es también su aplicación para la captura selectiva de metales blandos. Los grupos tiol que contiene el aerogel en su superficie lo hacen muy selectivo hacia metales blandos como Hg y Ag, siendo además esta captura irreversible. Esta característica es
15 particularmente interesante debido a que los habilita como muestreadores pasivos a la hora de determinar mercurio o sus derivados (metil-mercurio) en ríos, lagos, etc.

En consecuencia, el aerogel de la presente invención se puede utilizar en procesos que exijan fácil permeabilidad de especies químicas debido al carácter mesoporoso y elevada superficie específica. En este contexto, como realizaciones particulares de la presente invención, el
20 aerogel obtenible según el procedimiento anteriormente descrito puede ser utilizado en catálisis química, separación y/o captura de especies químicas, procesos de remediación de aguas contaminadas o recuperación de metales y en aplicaciones analíticas como el muestreo pasivo.

A lo largo de esta memoria y en las reivindicaciones adjuntas, la “captura de especies químicas” debería entenderse como la inmovilización irreversible de especies químicas, que
25 pueden ser, y no están restringidas a, moléculas libres en disolución o en fase gaseosa, solvatos y/o sales, especies catiónicas o aniónicas y elementos químicos. En este contexto, los “procesos de remediación de aguas contaminadas” se deberían entender como aquellos procesos que permiten la captura de especies químicas en aguas que pertenecen al grupo de
30 los contaminantes químicos, es decir, toda sustancia orgánica/inorgánica en cantidad que produzca un efecto irritante, corrosivo, asfíxiante o tóxico en animales o plantas. Asimismo,

“recuperación de metales” se debería entender como la captura de especies químicas que pertenecen al grupo de los metales y metaloides.

En esta memoria y en las reivindicaciones adjuntas, la técnica de “muestreo pasivo” se debería entender como la recolección de especies químicas controlada por un proceso físico como la difusión, o la permeabilidad a través del entramado metal-orgánico.

Ejemplo 1. Preparación de gel metal-orgánico

Se disolvieron 0.933 g de $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ en 48 mL de DMF/DMA (60:40 vol:vol) con la ayuda de una punta sónica al 80% de su potencia durante 2 minutos. La disolución del ligando se preparó disolviendo 0.451 g de ditiooxamida en 2 mL de DMF/DMA (60:40 vol:vol) junto con 523 μL de trietilamina. Sobre la dispersión del metal se añadió de golpe la disolución del ligando ditiooxamidato. Este proceso de adición se realizó en un baño de ultrasonidos (ULTRASON-S-H, Selecta) a una temperatura de 15 °C hasta que se observó visualmente un cambio en la viscosidad de la muestra (5 minutos). Una vez que el gel metal-orgánico adquirió la consistencia adecuada, se dejó a temperatura ambiente durante un día.

La muestra se lavó siguiendo el siguiente procedimiento: primero se sumergió el gel metal-orgánico en DMF para eliminar las especies que no habían reaccionado (24 h) y, a continuación, se realizaron lavados con mezclas DMF /etanol (cada 24 h). Finalmente, se realizó el intercambio con etanol puro (24 h).

La figura 1 muestra una imagen obtenida por microscopía de transmisión electrónica (TEM) de un fragmento del gel metal-orgánico tomada en un equipo Philips CM200. Por su parte, la figura 2 corresponde con una fotografía del gel metal-orgánico en la que se observa que el gel metal-orgánico mantiene la forma del recipiente donde ha sido sintetizado.

Ejemplo 2. Preparación del xerogel metal-orgánico

El xerogel correspondiente se preparó dejando secar el metalogel obtenido en el ejemplo 1 a temperatura y presión ambiental.

Ejemplo 3. Preparación del aerogel metal-orgánico

El aerogel correspondiente se preparó usando un equipo de secado supercrítico E3100 de la marca Quorum Technologies equipado con válvulas de entrada de gas, venteo y purga, y un baño térmico. Primero se sumergió el gel metal-orgánico obtenido siguiendo el procedimiento

del ejemplo 1 en CO₂ líquido a 20 °C y 50 bar durante una hora. Tras ello, se eliminó el etanol por la válvula de purga. Este proceso se repitió cinco veces. A continuación, la muestra se secó en condiciones supercríticas aumentando la temperatura y la presión hasta 38 °C y 85-95 bar. Finalmente, la cámara se venteó hasta presión atmosférica poco a poco manteniéndola a temperatura constante (38 °C).

La figura 3 muestra imágenes de microscopía electrónica correspondientes a un gel, un xerogel y un aerogel de Ni-DTO sintetizados según el procedimiento descrito en los ejemplos 1-3. A partir de estas imágenes, se puede apreciar en el caso del gel y el aerogel una estructura muy porosa concordante con los elevados valores de volumen de poro (3.0 cm³/g) y de superficie específica (406 m²/g).

Ejemplo 4. Ensayos de estabilidad del gel metal-orgánico

Diferentes muestras de un gel metal-orgánico obtenido siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1 fueron sometidas a diferentes condiciones:

1) Disoluciones de Ácidos carboxílicos polidentados (1M):

Ácido tereftálico; Ácido 2,3-pirazinadicarboxilato; Ácido trimésico; Ácido isoftálico; Ácido oxálico.

2) Disoluciones de Aminas (1M):

Pentilamina; Dietanoldiamina; Piridina; N,N',N'',N'''-tetrametiletilendiamina; Dietilentriamina.

3) Disolventes convencionales:

Diclorometano; DMSO; Tolueno; Acetonitrilo; Cloroformo; Dietil éter; Pentano; Acetona.

4) Disoluciones a diferente pH (1-14) ajustado con NaOH o con H₂SO₄.

5) Otros:

HNO₃ 69%; HCl 37%; CH₃COOH puro; NH₃ 25%; H₂O₂ 30%; I₂ 0,2 M; NaBH₄ 2,8 M; KNO₃ 1M; NaCl 1M.

La figura 4 muestra cómo el gel metal-orgánico es estable en cualquiera de las condiciones a las que ha sido sometido, sin que su estructura se vea alterada. De forma particular, es destacable la estabilidad presentada a diferentes valores de pH, tanto ácidos como básicos.

Estos ensayos han puesto de manifiesto la estabilidad mostrada por el gel metal-orgánico de la invención a distintos valores de pH, lo que amplía su rango de actuación como capturadores de metales. Cabe añadir que otros geles metal-orgánicos adolecen de estabilidad a pH bajo, lo que les inhabilita para su uso en aplicaciones que impongan condiciones extremadamente ácidas.

Ejemplo 5. Ensayos de captura selectiva de metales

Se efectuaron diferentes pruebas sumergiendo 1 g de gel metal-orgánico obtenido siguiendo el procedimiento del ejemplo 1 durante 24 h en disoluciones acuosas a diferentes concentraciones de los siguientes metales: Cu, Ag, Hg, Pb, Zn, Cd y Co. Todas las disoluciones se ajustaron a valores de pH bajos (1-3), no obstante, tal como se puso de manifiesto en el ejemplo anterior, el gel metal-orgánico siguió manteniéndose estable incluso a esas condiciones extremas. Las concentraciones de cada especie metálica fueron determinadas por ICP-AES (espectroscopía de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente) previo y tras la exposición al gel metal-orgánico.

La figura 5 muestra los resultados de la captura efectuada, siendo especialmente efectiva en el caso de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} y Ag^+ . En el eje de las abscisas se representa la concentración inicial del ión metálico en la disolución, mientras que en el eje de ordenadas se muestra el porcentaje de recuperación o eliminación del ion metálico relativo a su concentración inicial. A modo de ejemplo, si el porcentaje es del 90 % indicaría que el contenido de una disolución de 10 ppm de un ion metálico se ve reducido a 1 ppm.

REIVINDICACIONES

1. Un gel metal-orgánico que comprende una matriz metal-orgánica de fibras nanométricas entrecruzadas, caracterizado porque dichas fibras nanométricas comprenden cadenas de un polímero de coordinación de fórmula general $(M-DTO)_n$, donde M es un metal de transición o una mezcla de al menos dos metales de transición; DTO es ditiooxamidato; y n es el número de unidades repetitivas M-DTO que constituyen el polímero de coordinación siendo n un número igual o mayor de 10.
2. Gel metal-orgánico según la reivindicación 1, caracterizado porque las fibras nanométricas tienen un diámetro de entre 2 y 100 nanómetros.
3. Gel metal-orgánico según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque las fibras nanométricas tienen una longitud comprendida entre 0.1 y 10 μm .
4. Gel metal-orgánico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque M es un metal de transición seleccionado entre Cr, Mn, Zn, Fe, Co, Ni, Cu, Pd, Ag, Au, Cd, Pt y mezcla de los mismos.
5. Gel metal-orgánico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque además comprende entre 60 y 99% en peso de un disolvente con respecto al peso total del gel metal-orgánico.
6. Un procedimiento para la preparación de un gel metal-orgánico según se define en las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque dicho procedimiento comprende:
 - a) disolver o dispersar una sal de un metal de transición, o una mezcla de las mismas, en un disolvente orgánico, o mezcla de al menos dos disolventes orgánicos;
 - b) disolver ditiooxamida y una base en un disolvente orgánico;
 - c) mezclar la disolución o dispersión obtenida en la etapa a) con la disolución obtenida en la etapa b); y
 - d) dejar en reposo la mezcla resultante hasta formación del gel metal-orgánico.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la sal del metal de

transición se selecciona entre nitrato, cloruro, perclorato, bromuro, sulfato, acetato y otros carboxilatos orgánicos.

8. Procedimiento según la reivindicación 6 o 7, caracterizado porque la sal del metal de transición se selecciona entre una sal de Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pd, Ag, Au, Cd, Pt, y mezcla de las mismas.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizado porque el disolvente orgánico empleado en la etapa a) y el disolvente orgánico empleado en la etapa b) se seleccionan, independientemente, entre N,N-dimetilformamida (DMF); N,N-dietilformamida (DEF); dimetilsulfóxido (DMSO); N,N-dimetilacetamida (DMA); alcoholes como el metanol, etanol, iso- o n-propanol, butanol; tetrahidrofurano y mezcla de los mismos.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, caracterizado porque la base empleada en la etapa b) se selecciona entre hidróxido sódico, hidróxido potásico, metóxido sódico, amoníaco y alquilamina.
11. Un gel metal-orgánico obtenible según el procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, caracterizado porque además comprende, al menos, una etapa de lavado del gel metal-orgánico.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque al menos una etapa de lavado se realiza en presencia de un alcohol.
14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10 y 12 a 13, caracterizado porque además comprende una etapa de secado del gel metal-orgánico en condiciones de temperatura y presión medioambientales.
15. Un xerogel metal-orgánico obtenible según el procedimiento definido en la reivindicación 14.
16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10 y 12 a 13, caracterizado porque además comprende una etapa de secado supercrítico del gel metal-orgánico.
17. Procedimiento según reivindicación 16, caracterizado porque el secado supercrítico se realiza sumergiendo inicialmente el gel metal-orgánico en CO₂ líquido, y posteriormente, imponiendo condiciones supercríticas para su secado con una

temperatura mayor que 31 °C y una presión de entre 60 y 150 bar.

18. Un aerogel metal-orgánico obtenible según el procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones 16 a 17.
19. Aerogel metal-orgánico según la reivindicación 18 caracterizado porque tiene una superficie específica entre 100 y 800 m²/g.
20. Aerogel metal-orgánico según la reivindicación 18 o 19, caracterizado porque tiene volúmenes de poros comprendidos entre 1 y 10 cm³/g.
21. Aerogel metal-orgánico según una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 20, caracterizado porque tiene un tamaño promedio de poro de entre 2 y 30 nm.
22. Uso de un gel como se define en cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 5 y 11 o de un aerogel metal-orgánico como se define en cualquiera de las reivindicaciones de 18 a 21, en procesos catalíticos, separación y/o captura de especies químicas, procesos de remediación de aguas contaminadas o recuperación de metales y en aplicaciones analíticas como el muestreo pasivo.



Figura 1

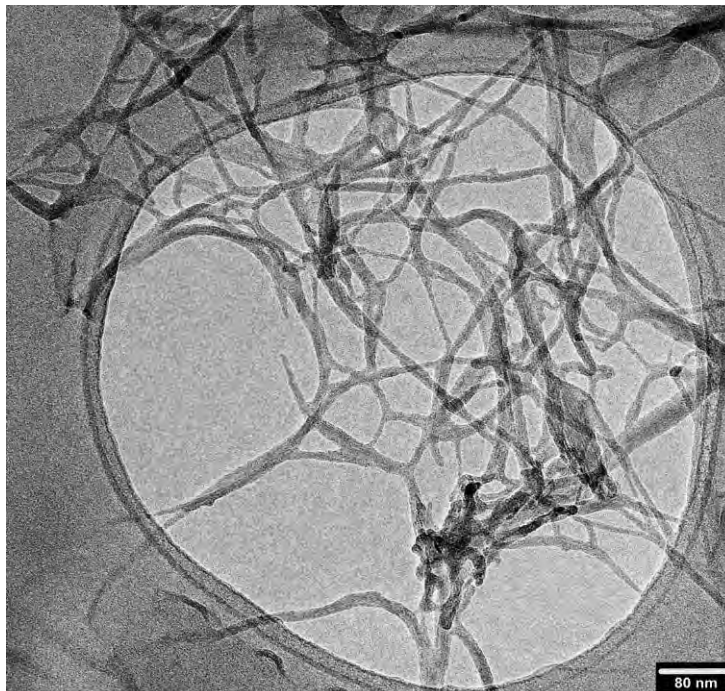
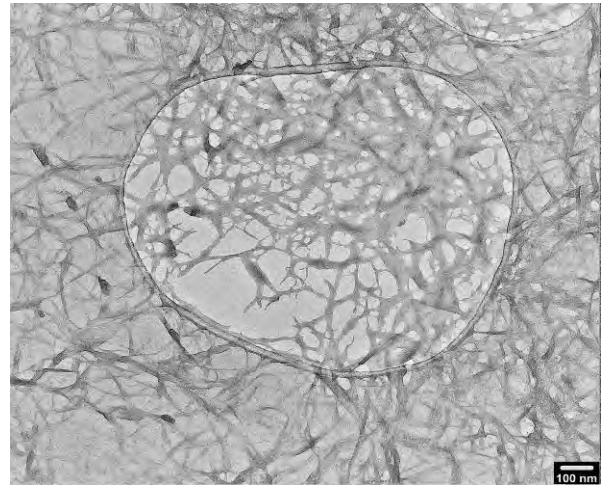
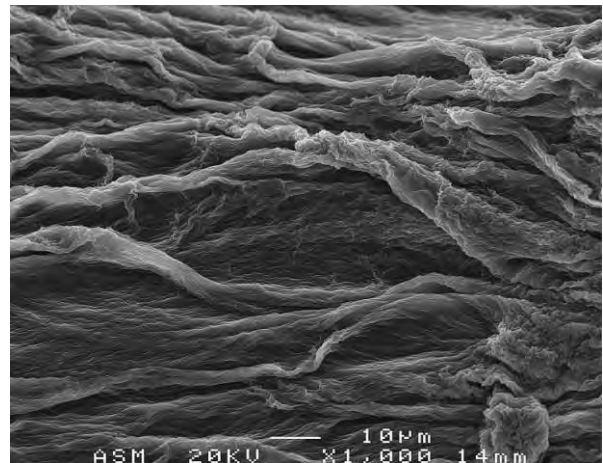


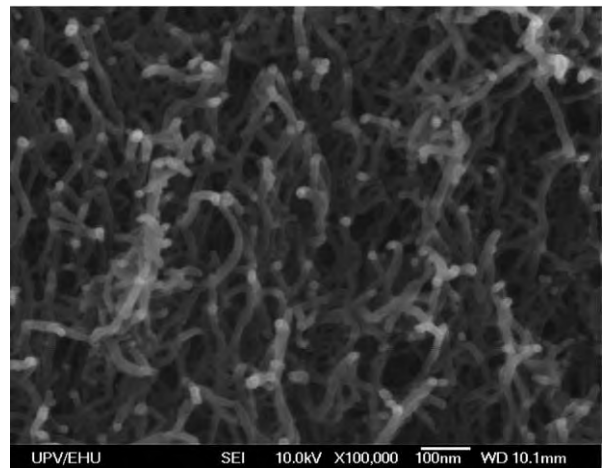
Figura 2



(a)



(b)



(c)

Figura 3

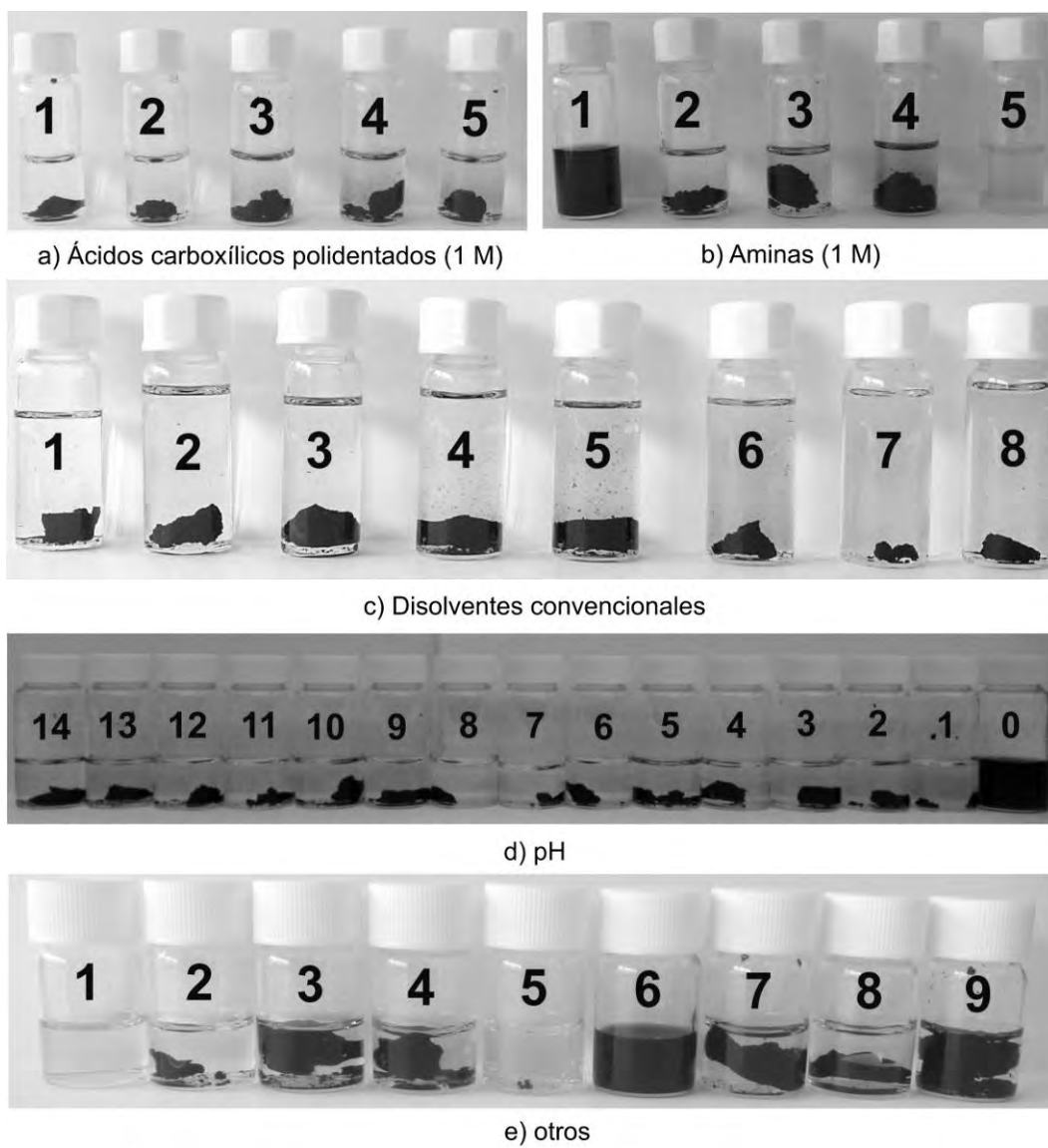


Figura 4

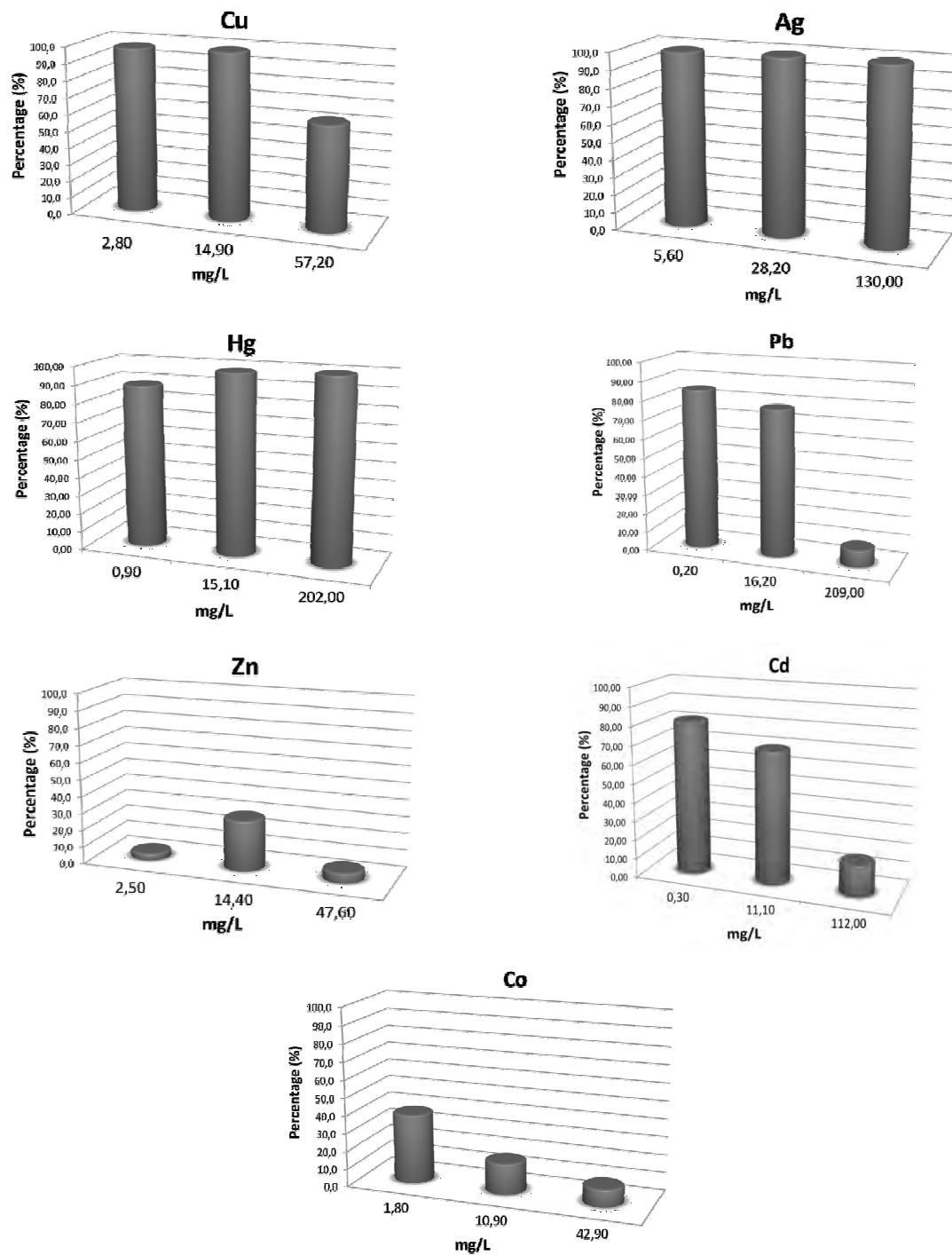


Figura 5



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ②① N.º solicitud: 201630538
②② Fecha de presentación de la solicitud: 27.04.2016
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C07C327/38** (2006.01)
C07F15/04 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	BELLAIHOU M. et al. The synthesis, vibrational spectra and thermal analysis of different Pd(II) polymers with planar dithiooxamides. Bulletin des Sociétés Chimiques Belges 1990, Vol. 99, N° 1, pp. 1-8. Ver estructura I, página 2.	1-22
A	BAJPAI, A. et al. Synthesis and characterization of poly(thiooxamide)metal complexes. Polymeric Materials Science and Engineering (1994), Vol. 71, pp. 791-792. Ver experimental.	1-22
A	EL-SHEKEIL, A. et al. DC electrical conductivity of polydithiooxamide-metal complexes. European Polymer Journal 2001, Vol. 37, pp. 575-579. Ver experimental.	1-22
A	KITAGAWA, H. et al. Highly proton-conductive copper coordination polymer, H ₂ dtoaCu (H ₂ dtoa=dithiooxamide anion). Inorganic Chemistry Communications 2003, Vol. 6, pp. 346-348. Ver experimental.	1-22
A	CASTIÑEIRAS, A. et al. A manganese (II) coordination polymer with a 3D porous structure: Synthesis, structure, and spectroscopic and magnetic behaviour. Polyhedron 2009, Vol. 28, pp. 860-864. Ver apartado 2.2. Síntesis.	1-22
A	US 3437677 A (BERTSCH HUGH C et al.) 08/04/1969, columna 3, líneas 27-32.	1-22
A	WO 2011010289 A2 (ANGLO OPERATIONS LTD et al.) 27/01/2011, todo el documento.	1-22

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
29.07.2016

Examinador
M. C. Bautista Sanz

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C07C, C07F

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, Bases de datos de patentes de texto completo, HCAPLUS, XPESP, NPL, INSPEC, COMPDX

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 29.07.2016

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-22	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-22	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	BELLAIHOU M. et al. The synthesis, vibrational spectra and thermal analysis of different Pd(II) polymers with planar dithiooxamides. Bulletin des Sociétés Chimiques Belges 1990, Vol. 99, N° 1, pp. 1-8.	1990
D02	BAJPAI, A. et al. Synthesis and characterization of poly(thiooxamide)metal complexes. Polymeric Materials Science and Engineering (1994), Vol. 71, pp. 791-792.	1994
D03	EL-SHEKEIL, A. et al. DC electrical conductivity of polydithiooxamide-metal complexes. European Polymer Journal 2001, Vol. 37, pp. 575-579.	2001
D04	KITAGAWA, H. et al. Highly proton-conductive copper coordination polymer, H ₂ dtoaCu (H ₂ dtoa=dithiooxamide anion). Inorganic Chemistry Communications 2003, Vol. 6, pp. 346-348.	2003

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un gel metal-orgánico, su procedimiento de obtención y sus usos.

El documento D01 divulga un complejo polimérico de paladio y ditiooxamida obtenido por adición de clorato de paladio a una solución alcohólica del ligando ditiooxamida en un medio ligeramente alcalino (estructura I, página 2).

El documento D02 divulga un complejo polimérico metálico obtenido a partir del ligando ditiooxamida y cinc como metal. El procedimiento de obtención consiste en mezclar una disolución acuosa de una sal de cinc (acetato) con una solución del ligando ditiooxamida en piridina, lavar sucesivamente el precipitado obtenido y secar en vacío (ver experimental).

El documento D03 divulga complejos poliméricos del ligando ditiooxamida con diferentes metales de transición (hierro, cobalto, níquel, cobre y cinc) preparados a partir de la disolución de la sal del metal en etanol y la disolución del ligando ditiooxamida en etanol y dimetilsulfóxido (ver experimental).

El documento D04 divulga un polímero de coordinación de ditiooxamida con cobre mediante simple mezclado de sus disoluciones acuosas (ver experimental).

Si bien estos documentos divulgan complejos poliméricos orgánicos de fórmula general (M-DTO)_n donde M es uno o varios metales de transición y DTO es el ligando ditiooxamida, la forma física que obtienen es de polvo precipitado, no refiriéndose ninguno de ellos a que se obtenga un material en forma de gel.

Así pues, ninguno de los documentos citados ni cualquier combinación relevante de los mismos divulga ni dirige al experto en la materia hacia un gel metal-orgánico como el recogido en la reivindicación 1 de la solicitud, siendo esta reivindicación nueva y con actividad inventiva. En consecuencia el método de preparación del gel y los usos recogidos en las reivindicaciones 2 a 22 también tienen novedad y actividad inventiva (Arts. 6.1. y 8.1. de la Ley 11/1986 de Patentes).

En conclusión, se considera que las reivindicaciones 1 a 22 satisfacen los requisitos de patentabilidad establecidos en el artículo 4.1. de la Ley 11/1986 de Patentes.