

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 965**

51 Int. Cl.:

**C08F 12/22** (2006.01)  
**C08F 12/24** (2006.01)  
**C08F 12/26** (2006.01)  
**C08F 12/34** (2006.01)  
**C07C 251/48** (2006.01)  
**C07C 251/70** (2006.01)  
**C08F 212/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.11.2010 PCT/EP2010/067689**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **26.05.2011 WO11061229**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.11.2010 E 10776391 (4)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.12.2017 EP 2501675**

54 Título: **Complejos de coordinación polimerizables y materiales poliméricos obtenidos a partir de dichos complejos**

30 Prioridad:

**19.11.2009 FR 0958190**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**04.04.2018**

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET  
 AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)  
 25, Rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D"  
 75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**BALLAND LONGEAU, ALEXIA;  
 CADRA, STÉPHANE y  
 THIBONNET, JÉRÔME**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

ES 2 661 965 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**

Complejos de coordinación polimerizables y materiales poliméricos obtenidos a partir de dichos complejos

**5 Campo técnico**

La presente invención se refiere a nuevos complejos de coordinación polimerizables que comprenden elementos metálicos tales como titanio, circonio, hafnio, vanadio, niobio y tantalio y a materiales poliméricos resultantes de la polimerización de dichos complejos.

10 Estos complejos de coordinación y los materiales obtenidos por polimerización de los mismos encuentran aplicación en el área global de las aplicaciones propias de los materiales poliméricos dopados con elementos metálicos, tales como la catálisis soportada, los materiales luminiscentes, los materiales magnéticos y los materiales de impresión iónica. En particular, encuentran aplicación en la elaboración de dianas láser usadas en experimentos de fusión por confinamiento inercial.

15 El campo general de la invención es así aquel de los materiales poliméricos dopados con uno o varios elementos metálicos.

**20 Estado de la técnica anterior**

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

25 Una primera estrategia ha consistido en impregnar materiales poliméricos con soluciones de sal metálica.

30 Así, Rinde y colegas, en el documento US 4.261.937, describen un método de preparación de espumas poliméricas dopadas con un elemento metálico consistente en verter un gel polimérico en una solución 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 usado debe ser capaz de solubilizar el disolvente precedente y está saturado por la sal metálica elegida.

35 Este método presenta sin embargo el inconveniente principal de que el reparto del elemento metálico no puede ser perfectamente homogéneo a nivel atómico, pues se producen fenómenos de cristalización de sales metálicas en el secado, seguidos por la formación de nanocristales o microcristales en el material. Por otro lado, debido a que la impregnación se realiza sobre un gel polimérico, la difusión de los elementos metálicos no se produce en la totalidad del gel.

40 Otros autores han usado variantes de este tipo de estrategia.

45 Así, Mishra y colegas, en Plasma Phys. Control. Fusion 43 (2001) 1723-1732, describen la preparación de microbolas de poliestireno dopadas con partículas metálicas ultrafinas que comprende las etapas siguientes:

- una etapa de formación de una emulsión que comprende una fase acuosa y una fase orgánica que comprende poliestireno, en la que se dispersan partículas metálicas ultrafinas;

- una etapa de dispersión de la emulsión anteriormente mencionada en una segunda fase acuosa, mediante la cual se obtiene una emulsión trifásica;

50 - una etapa de eliminación de la fase orgánica, dejando así persistir bolas de poliestireno dopadas con partículas metálicas que contienen agua;

- una etapa de secado de dichas bolas de poliestireno.

55 Una segunda estrategia ha consistido, no ya en dopar los materiales después de la polimerización de estos últimos, sino en actuar anticipadamente a la etapa de polimerización poniendo en contacto el elemento metálico con el medio de polimerización, especialmente mediante el uso de monómeros portadores del metal dopante deseado, dependiendo de si el metal forma parte integrante de la molécula de monómero (con lo que se habla de monómeros metálicos) o si se liga a la misma por una reacción de complejación.

60 Así, ciertos autores han centrado sus trabajos de investigación en la síntesis de monómeros vinílicos que comprenden elementos metálicos o aptos para ser dopados con elementos metálicos tales como titanio.

65 Es el caso de Miele-Pajot y colegas, en J. Mater. Chem., 1999, 9, 3027-3033, que describen la formación de un complejo de titanio obtenido mediante reacción de un alcóxido de titanio, el tetraisopropóxido de titanio, con cis-but-2-eno-1,4-diol HO-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-OH, cuyo complejo se pone a continuación en contacto con un medio de

polimerización que comprende estireno y divinilbenceno, para dar espumas de poliestireno dopadas con titanio. Sin embargo, el modo de realización descrito en este documento presenta los inconvenientes siguientes:

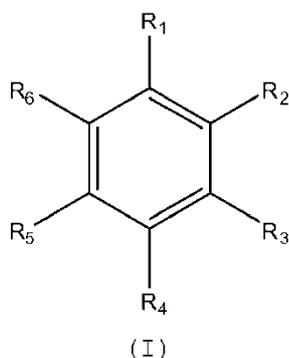
- el complejo de titanio es inestable en medio acuoso, y especialmente en el medio de polimerización, pudiendo traducirse esta inestabilidad en una escisión del enlace metal-ligando;

- el complejo de titanio se degrada así en la polimerización del mismo con estireno y divinilbenceno, generando así una baja incorporación de titanio al material polimérico final, no superando el porcentaje en masa de titanio de los materiales poliméricos el 1,5 %.

Existe por tanto una verdadera necesidad de complejos de coordinación que sean estables en medio acuoso, y especialmente cuando se ponen en presencia de un medio de polimerización, y permitan, por ello, la obtención de materiales poliméricos dopados con elementos metálicos, cuya tasa de dopaje está controlada y está directamente ligada, debido a la estabilidad de los complejos empleados, a su tasa de introducción en el medio de polimerización.

### Exposición de la invención

Así, la invención se refiere según un primer objeto a un complejo de coordinación de al menos un elemento metálico elegido entre titanio, circonio, hafnio, vanadio, niobio y tantalio con al menos un monómero aromático que comprende al menos un ciclo aromático, comprendiendo dicho ciclo al menos un grupo etilénico, al menos un grupo hidróxido -OH, al menos un grupo oxima y las sales de los mismos, respondiendo dicho al menos un monómero a la fórmula (I) siguiente:



en la que:

- R<sub>1</sub> es un grupo etilénico;

- R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo -OH, un grupo amina, un grupo -CHO, un grupo oxima, un grupo hidrazona, un grupo carboxilo -COOH, un átomo de halógeno, un grupo trialquilsilano y las sales eventuales de los mismos, a condición de que al menos uno de los grupos R<sub>2</sub> a R<sub>6</sub> represente un grupo -OH y al menos uno de los grupos R<sub>2</sub> a R<sub>6</sub> represente un grupo oxima;

estando dicho elemento metálico en forma de un alcóxido metálico.

Se precisa que, se entiende clásicamente por complejo de coordinación, una estructura poliatómica que comprende el elemento metálico alrededor del cual los grupos pertenecientes a al menos un monómero (en este caso los grupos -OH y oxima) están ligados por enlaces de coordinación, estando creado el enlace de coordinación por el aporte de un doblete de electrones pertenecientes a dichos grupos a un orbital vacío del elemento metálico.

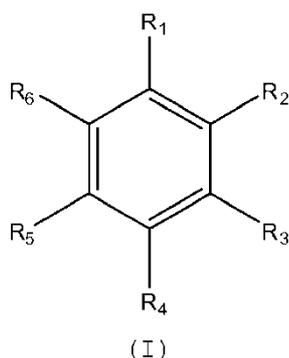
Los complejos de coordinación de la invención presentan las ventajas siguientes:

- son estables en medio acuoso, y especialmente en forma complejada con elementos metálicos, residiendo esta estabilidad en la estabilidad del enlace metal-ligando de los monómeros en forma complejada;

- pueden polimerizarse con vistas a dar materiales poliméricos de tasa de dopaje controlada (pudiendo ser muy elevada esta tasa de dopaje) debido a su estabilidad en los medios de polimerización;

- son polimerizables, eventualmente en presencia de otros comonómeros, tanto en medio orgánico como en emulsión (por ejemplo, una mezcla de agua y uno o varios disolventes orgánicos).

Los monómeros que entran en la constitución de complejos de la invención responden a la fórmula (I) siguiente:



en la que:

5 - R<sub>1</sub> es un grupo etilénico;

- R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo -OH, un grupo amina, un grupo -CHO, un grupo oxima, un grupo hidrazona, un grupo carboxilo -COOH, un átomo de halógeno, un grupo trialquilsilano y las sales eventuales de los mismos, a condición de que al menos uno de los grupos R<sub>2</sub> a R<sub>6</sub> represente un grupo -OH y al menos uno de los grupos R<sub>2</sub> a R<sub>6</sub> represente un grupo oxima.

Antes de entrar más en detalle en la definición de los monómeros de la invención, se precisan las definiciones siguientes.

15 Se entiende clásicamente por grupo amina un grupo amina primario -NH<sub>2</sub>, un grupo amina secundario (a saber, un grupo amina del que uno de los átomos de hidrógeno inicialmente portado por el átomo de nitrógeno está sustituido por otro grupo, tal como un grupo alquilo) o un grupo amina terciario (a saber, un grupo amina del que dos átomos de hidrógeno inicialmente portados por el átomo de nitrógeno están sustituidos por otro grupo, tal como un grupo alquilo).

20 Se entiende clásicamente por grupo oxima un grupo que comprende la función -C=N-OH, por ejemplo un grupo que responde a la fórmula -CR'=NOH, en que R' representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo alquilarilo, un grupo perfluoroalquilo, un grupo perfluoroarilo, un grupo perfluoroalquilarilo, un grupo acilo, un grupo carbonilo o un grupo trialquilsilano.

25 Se entiende clásicamente por grupo hidrazona un grupo que comprende la función -C=N-N-, por ejemplo un grupo que responde a la fórmula -CR'=N-NR''R''', en la que R' R'' y R''' representan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo alquilarilo, un grupo perfluoroalquilo, un grupo perfluoroarilo, un grupo perfluoroalquilarilo, un grupo acilo, un grupo carbonilo o un grupo trialquilsilano.

30 Se entiende por átomo de halógeno, según la invención, un átomo elegido entre flúor, cloro, bromo y yodo.

35 Se entiende clásicamente por grupo alquilo, según la invención, anterior y posteriormente, un grupo alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo cíclico que comprende de 3 a 20 átomos de carbono. Se pueden citar entre estos grupos el grupo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, n-dodecanilo, isobutilo, terc-butilo, ciclopropilo o ciclohexilo. Estos grupos pueden comprender en su cadena uno o varios átomos elegidos entre O, S, Se y/o N.

40 Se entiende clásicamente por grupo arilo, según la invención, anterior y posteriormente, un grupo de 6 a 20 átomos de carbono. Se pueden citar entre estos grupos el grupo bencilo, naftilo, tolilo y bifenilo.

45 Se entiende clásicamente por grupo alquilarilo, según la invención, anterior y posteriormente, un grupo arilo de la misma definición que la dada anteriormente, estando sustituido dicho grupo con al menos una cadena alquilo que puede constar de uno o varios átomos de O, N, Se y/o S.

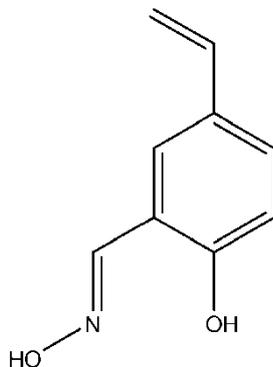
50 Se entiende por grupos perfluoroalquilo, perfluoroarilo o perfluoroalquilarilo grupos cuyos átomos de hidrógeno están totalmente sustituidos por átomos de flúor (respondiendo los alquilos y arilos a la misma definición que la dada anteriormente). Por ejemplo, se pueden citar trifluorometilo -CF<sub>3</sub>, perfluoroetilo, perfluorobutilo, perfluoropropilo, perfluoropentilo, perfluorofenilo C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-, perfluorobifenilo y perfluorobencilo.

Como se menciona anteriormente, los monómeros constan de al menos un ciclo aromático, al menos un grupo -OH y al menos un grupo oxima situado en dicho ciclo aromático.

Preferiblemente, el grupo OH y el grupo oxima están situados en posición *orto* entre sí en otro ciclo aromático, por

ejemplo en un ciclo de fenilo.

Así, un monómero particular responde a la fórmula (II) siguiente:



(II)

5

Los monómeros de acuerdo con la invención pueden elaborarse sencillamente a partir de compuestos de partida poco costosos, especialmente compuestos naturales tales como salicilaldehído.

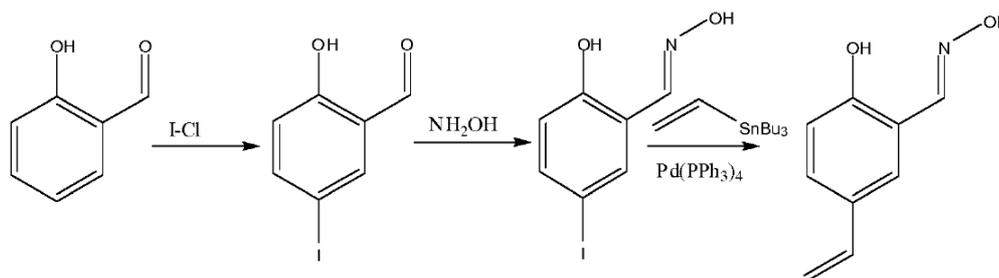
10 Así, partiendo del salicilaldehído, se puede realizar el monómero particular mencionado anteriormente mediante las sencillas etapas siguientes:

15 - una etapa de halogenación por sustitución electrófila de un átomo de hidrógeno portado por el grupo fenilo del salicilaldehído, pudiendo consistir esta etapa en una etapa de yodación por acción sobre el salicilaldehído de una sal de yodo (tal como yoduro de cloro) en medio acético, mediante la cual se obtiene el 5-yodosalicilaldehído;

- una etapa de formación de la función oxima mediante reacción de hidroxilamina con 5-yodosalicilaldehído, mediante la cual se obtiene la 5-yodosalicilaldoxima;

20 - una etapa de introducción del grupo etilénico por reacción de 5-yodosalicilaldoxima con un compuesto de vinilestaño en presencia de un catalizador basado en platino (tal como  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , indicando Ph un grupo fenilo).

Tal procedimiento puede resumirse por el esquema de reacción siguiente:



25

30 De forma general, partiendo de un compuesto que comprende un ciclo aromático (por ejemplo, derivados de estireno, salicilaldehído, salicilaldoxima, fenol), está ciertamente al alcance del especialista en la materia, mediante técnicas de síntesis sencillas, introducir los grupos principales de los monómeros de la invención, a saber, si estos grupos no están ya presentes en los compuestos de partida, los grupos etilénico, hidroxilo y/u oxima.

Los monómeros pueden fabricarse en condiciones suaves, especialmente cuando se trata de introducir un grupo etilénico en un grupo fenilo halogenado, pudiendo realizarse esta introducción a presión atmosférica con un ligero calentamiento (por ejemplo, como máximo a 50 °C).

35

El elemento metálico mencionado anteriormente puede ser un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, un metal de transición tal como Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, un lantánido, un actínido así como los elementos Al, Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi o Po, pudiendo presentarse este elemento metálico como un alcóxido metálico.

40 A modo de ejemplos, se pueden citar alcóxidos de titanio tales como isopropóxido de titanio, etóxido de titanio, alcóxidos de circonio tales como n-butóxido de circonio y alcóxidos de niobio tales como etóxido de niobio.

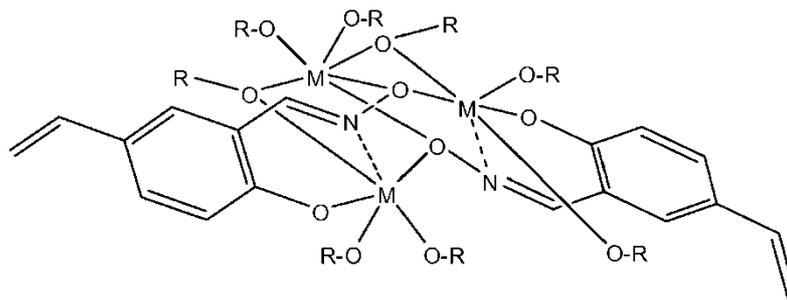
Los complejos de coordinación anteriormente mencionados pueden obtenerse mediante la puesta en contacto de

monómeros tales como los definidos anteriormente, eventualmente en forma de sales, con un alcóxido metálico.

La reacción de formación de complejos puede efectuarse en medio orgánico hidratado o anhidro, en presencia de una atmósfera ambiental o saturada de nitrógeno o argón.

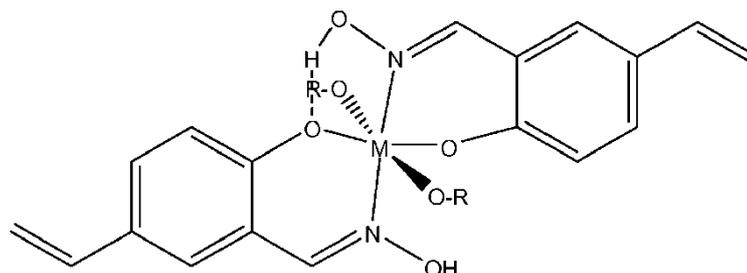
5 Los complejos de coordinación específicos de acuerdo con la invención pueden presentarse en forma de agrupamientos que comprenden una o varias moléculas de monómeros que rodean uno o varios elementos metálicos en forma de alcóxidos metálicos.

10 A modo de ejemplos, se pueden citar agrupamientos que responden a las fórmulas (III) y (IV) siguientes:



(III)

15 representando M un elemento metálico tal como Ti, y representando R un grupo alquilo tal como un grupo isopropilo o un grupo etilo;



(IV)

20 representando M un elemento metálico tal como Zr o Nb y representando R un grupo alquilo tal como un grupo n-butilo o un grupo etilo.

Los complejos de la invención están destinados a usarse para la realización de materiales poliméricos dopados con al menos un elemento metálico.

25 Así, la invención se refiere, según un tercer objeto, a un procedimiento de preparación de un material polimérico dopado con al menos un elemento metálico que comprende una etapa de polimerización de al menos un complejo de coordinación tal como se define anteriormente.

El procedimiento de la invención presenta así las ventajas siguientes:

- 30
- permite la incorporación, a los materiales poliméricos, de una gran diversidad de elementos metálicos, debido a que el enlace entre los elementos metálicos y el o los monómeros se efectúa por enlace de coordinación;
  - permite un reparto del elemento metálico a escala atómica;
- 35
- permite una incorporación a tasas elevadas de elemento metálico, siendo dichas tasas función de la cantidad de complejo de coordinación puesto en juego en la etapa de polimerización.

40 Clásicamente, la etapa de polimerización del procedimiento de la invención se desarrolla, además en presencia del complejo de coordinación, en presencia eventualmente de un iniciador de polimerización y eventualmente de un disolvente porogénico y de uno o varios comonómeros.

El modo de polimerización puede ser de cualquier tipo, tal como polimerización térmica (por ejemplo, calentando de 50 a 150 °C) o tal como polimerización fotoquímica en presencia de ultravioleta.

El iniciador de polimerización puede ser un cebador radicalico elegido clásicamente entre los compuestos peróxidos, azonitrilos (tal como 2,2'-azoisobutironitrilo), azoésteres y azoamidas.

5 El iniciador puede introducirse en el medio de polimerización según cantidades variables, por ejemplo según cantidades que pueden ir de 0 a 50 % en masa, con relación a la masa total de monómeros puesta en juego.

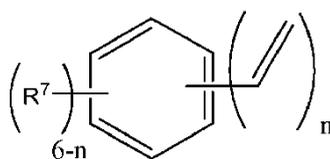
10 El disolvente porogénico puede ser un disolvente orgánico polar, apolar o puede elegirse entre disolventes éteres (tales como tetrahidrofurano), dimetilsulfóxido, disolventes ftalatos (tales como ftalato de dimetilo o ftalato de dibutilo), disolventes alcohólicos (tales como metanol o etanol), disolventes aromáticos (tales como tolueno o fluorobenceno) o disolventes cetonas.

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

Estos comonómeros pueden elegirse entre los monómeros estirénicos o los monómeros acrilatos.

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

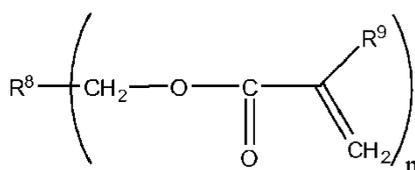
Los comonómeros susceptibles de usarse pueden ser monómeros estirénicos de la fórmula (V) siguiente:



25 en la que los (6-n) R<sup>7</sup>, 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 o un átomo de halógeno, estando dichos grupos alquilo, arilo, alquilarilo, -O-arilo u -O-alquilo eventualmente perfluorados y siendo n un entero que va de 1 a 4, preferiblemente siendo n igual a 2.

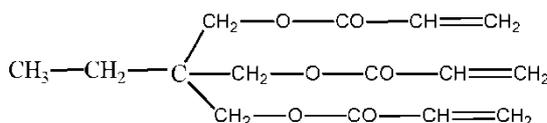
30 En particular, puede ser un comonómero apropiado divinilbenceno, en particular 1,4-divinilbenceno.

Los comonómeros susceptibles de usarse pueden ser igualmente compuestos acrilatos de la fórmula (VI) siguiente:



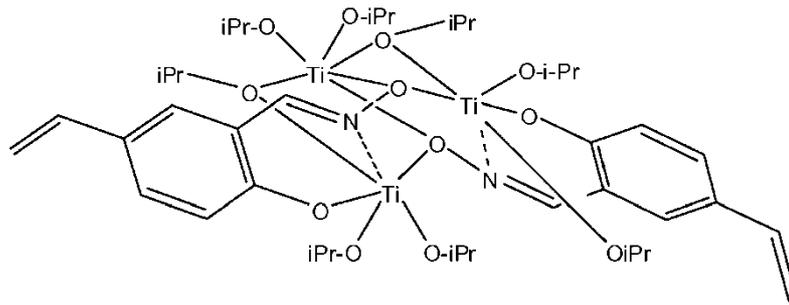
35 en la que R<sup>8</sup> representa un grupo alquilo, R<sup>9</sup> representa H o un grupo alquilo y siendo n un entero que va de 1 a 3.

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



45 Clásicamente, la etapa de polimerización se realiza a una temperatura que va de 40 a 100 °C.

Según un modo particular de la invención, la etapa de polimerización consiste en la copolimerización de un complejo de coordinación de la fórmula siguiente:



con divinilbenceno, significando iPr isopropilo, o también con triacrilato de trimetilolpropano (conocido por la abreviatura TMPTA).

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

10 Así, el procedimiento comprende ventajosamente una etapa de secado del gel obtenido, siendo ventajosamente esta etapa una etapa de secado supercrítico con CO<sub>2</sub>. Para hacer esto, esta etapa de secado supercrítico con CO<sub>2</sub> puede estar precedida por una etapa de intercambio de disolvente consistente 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 especialmente respetar la integridad física de la espuma.

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

20 Así, la invención se refiere a materiales poliméricos dopados con al menos un elemento metálico susceptibles de obtenerse por un procedimiento tal como se define anteriormente, presentándose clásicamente los materiales en forma de espumas.

25 Estos materiales pueden caracterizarse por una densidad absoluta que va de 3 a 250x10<sup>-3</sup> g.cm<sup>-3</sup> y una superficie específica que puede ir hasta 880 m<sup>2</sup>/g.

Estos materiales pueden utilizarse en numerosos campos que necesitan el empleo de materiales dopados con elementos metálicos y especialmente en la elaboración de elementos de dianas láser usados, en particular, en experimentos de fusión por confinamiento inercial.

30 Pueden usarse también como catalizador, como materiales luminiscentes o como materiales magnéticos.

En particular, pueden usarse como elemento de diana láser.

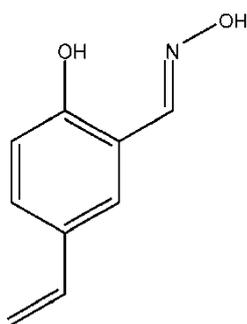
35 Finalmente, pueden usarse como materiales de impresión iónica. Para hacer esto, los materiales dopados obtenidos mediante el procedimiento de la invención pueden someterse a un tratamiento ácido, destinado a eliminar una parte de los elementos metálicos complejados en dicho material. Los sitios vacantes constituyen así impresiones específicas del elemento específico del metal inicialmente introducido. A partir de este tratamiento, resulta un material llamado "de impresión iónica" capaz de captar selectivamente el elemento metálico "impreso" en la puesta en contacto con un fluido que comprende dicho elemento metálico. Este tipo de materiales puede usarse así para la extracción selectiva de metales, especialmente en la recuperación de efluentes de combustibles nucleares, tal como la separación de lantánidos, o incluso la descontaminación de fluidos biológicos.

45 La invención va a describirse ahora con referencia a los ejemplos siguientes, dados a modo ilustrativo y no limitante.

**Exposición detallada de modos de realización particulares**

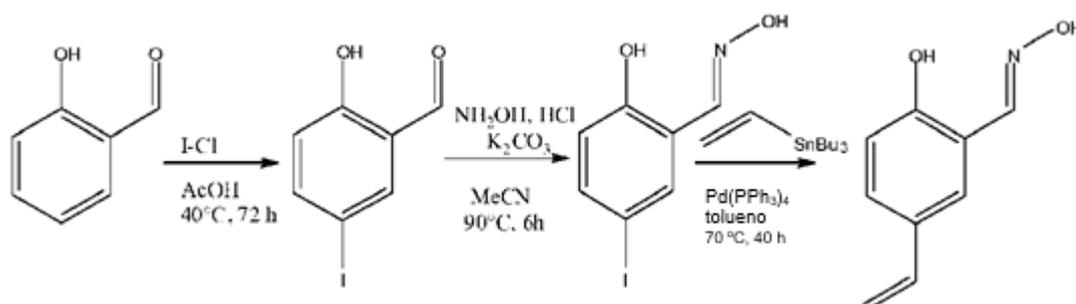
EJEMPLO 1

50 El presente ejemplo ilustra la preparación de un monómero de la fórmula (II) siguiente:



(II)

Este monómero se realiza según el esquema de síntesis siguiente:



5

significando AcOH ácido acético, significando MeCN acetonitrilo, significando Ph fenilo y significando Bu n-butilo.

Así, la primera etapa consiste en realizar 5-yodosalicaldehído a partir de salicaldehído.

10

En un matraz de dos bocas de 500 ml, provisto de un enfriador, se disponen con agitación 160 ml de ácido acético glacial y 10,4 ml (100 mmol) de salicaldehído. Se añade a continuación a la mezcla una solución de 10 g (1,1 eq, 110 mmol) de monoclóruo de yodo disuelto en el mínimo de ácido acético. Se mantiene la reacción con agitación a  $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 72 horas. Se evapora a continuación el disolvente. Se recupera el residuo en 100 ml de diclorometano, se lava con 100 ml de una solución acuosa saturada de tiosulfato de sodio, 100 ml de una solución saturada de cloruro de sodio NaCl y 150 ml de agua destilada. Se seca la fase orgánica sobre  $\text{MgSO}_4$ , se evapora y se recristaliza el residuo durante 24 horas en el mínimo de diclorometano.

15

Las características del producto obtenido son las siguientes:

20

Aspecto: polvo amarillo

Rendimiento: 50 %

25

Punto de fusión:  $104\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

RMN  $^1\text{H}$  (disolvente  $\text{CPCl}_3$ )  $\delta$ : 6,80 (1H, d,  $j = 10\text{Hz}$ ); 7,72 (1H, dd,  $j = 2, 5\text{Hz}/10\text{Hz}$ ); 7,84 (1H, d,  $j = 2,5\text{Hz}$ ); 9,82 (1H, s); 10,70 (1H, s)

30

RMN  $^{13}\text{C}$  (disolvente  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 80,81; 120,60; 122,96; 142,26; 145,69; 161,60; 195,82.

La segunda etapa consiste en realizar 5-yodosalicaldoxima a partir de 5-yodosalicaldehído preparado previamente.

35

Para hacer esto, se añaden 35 mmol (3,5 eq., 2,40 g) de clorhidrato de hidroxilamina a una solución de 4 g de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (35 mmol, 3,5 eq.) y 5-yodosalicaldehído (10 mmol, 2,50 g) de 50 ml de acetonitrilo. Se calienta la mezcla a  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  con agitación durante una noche.

40

Al final de la reacción, se retira el exceso de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  por filtración, se evapora el filtrado, se recupera el residuo en 250 ml de agua y luego se introduce ácido clorhídrico delicadamente hasta alcanzar un pH de 4. Se extrae a continuación la solución con diclorometano. Se seca la fase orgánica sobre  $\text{MgSO}_4$ , se filtra y luego se evapora el disolvente. Se purifica a continuación el sólido por filtración sobre sílice (eluyente: heptano/ $\text{Et}_2\text{O}$  75/25) y luego se evapora el filtrado.

Las características del producto obtenido son las siguientes:

Aspecto: polvo blanco

5

Rendimiento: 95 %

Punto de fusión: 134 °C

10 RMN<sup>1</sup>H (disolvente CDCl<sub>3</sub>) δ: 6,80 (1H, d, j= 8Hz); 7,48 (1H, d, j= 2Hz); 7,55 (1H, dd, j= 2Hz/8Hz); 7,60 (H, s); 8,16 (1H, s); 9,85 (1H, s).

RMN<sup>13</sup>C (disolvente CDCl<sub>3</sub>) δ: 80,1; 117,8; 118,2; 138,2; 139,1; 151,2; 156,2.

15 La tercera etapa consiste finalmente en realizar 5-vinilsalicilaldoxima a partir de 5-yodosalicilaldoxima preparada previamente.

Para hacer esto, se introducen sucesivamente en un matraz de 100 ml, secado en condiciones de Grignard y purgado con argón, con agitación y en orden 3,94 g (15 mmol) de 5-yodosalicilaldoxima, 30 ml de tolueno anhidro, 879 mg (5 % en moles) de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> y 6,60 ml de vinilestaño CH<sub>2</sub>=CH-SnBu<sub>3</sub> (significando Bu n-butilo). Se degasifica la mezcla, se purga con argón y se calienta a 70 °C con agitación fuerte durante 72 horas.

20

Al final de la reacción, se filtra la solución con Celite (con el disolvente Et<sub>2</sub>O), se elimina el precipitado formado por filtración, se evaporan los disolventes y se purifica el residuo por columna ultrarrápida (eluyentes: 400 ml de heptano, 500 ml de una mezcla de heptano/Et<sub>2</sub>O 95:5 y heptano/Et<sub>2</sub>O 90:10).

25

Las características del producto obtenido son las siguientes:

Aspecto: cristales blancos

30

Rendimiento: 51 %

Punto de fusión: 107 °C

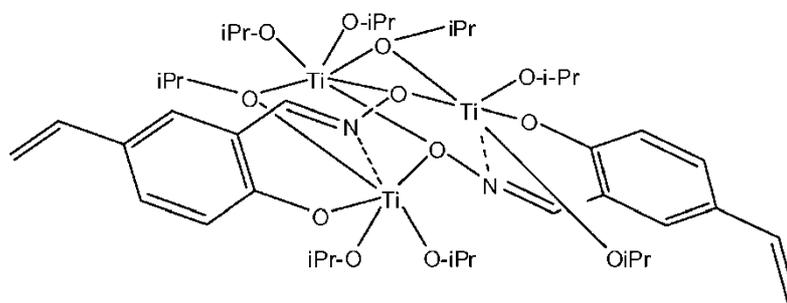
35 RMN<sup>1</sup>H (disolvente CDCl<sub>3</sub>) δ: 5,16 (1H, d, j= 14Hz); 5,60 (1H, d, j= 22,5Hz); 6,64 (1H, dd, j= 13Hz/22,5Hz); 6,96 (1H, d, j= 8Hz); 7,21 (1H, d, j= 2Hz); 7,39 (1H, dd, j= 8Hz/2Hz); 7,59 (1H, s); 8,24 (1H, s); 9,95 (1H, s)

RMN<sup>13</sup>C (disolvente CDCl<sub>3</sub>) δ: 111,78; 115,77; 116,51; 128,29; 128,55; 129,30; 135,04; 152,53; 156,42.

#### 40 EJEMPLO 2

Este ejemplo se refiere a la preparación de un complejo formado por dos moléculas de monómero preparado según el ejemplo 1 con titanio en forma de alcóxido (isopropóxido de titanio): isopropóxido de 5-vinilsalicilaldoximatitanio de la fórmula siguiente:

45



significando iPr isopropilo.

50 Se introducen en un matraz de una boca de 15 ml 1,25 g (7,5 mmol) de 5-vinilsalicilaldoxima, 8 ml de tolueno anhidro y 3,25 g (1,5 eq, 11,25 mmol) de isopropóxido de titanio. Se purga la mezcla con argón y se calienta a 50 °C con agitación fuerte durante 3 horas. Al final de la reacción, se evapora el disolvente. Con el fin de eliminar cualquier traza de tolueno residual, se diluye el residuo rojo en 5 ml de éter dietílico y se evapora de nuevo.

55 Las características del producto obtenido son las siguientes:

Aspecto: sólido anaranjado

Rendimiento: 93 %

5 Punto de fusión: 128,8 °C

RMN<sup>1</sup>H (disolvente tolueno D8):  $\delta$  0,99 (12H, m); 1,52 (36H, m); 4,60 (2H, sept); 4,95 (2H, sept.); 5,04 (2H, sept.); 5,18 (2H, sept.); 5,40 (2H, d,  $j=22$ Hz); 6,50 (2H, dd,  $j=12, 5$ Hz/22Hz); 6,80 (2H, d,  $j=12,5$ Hz); 6,98 (2H, d,  $j=8$ Hz); 7,01 (2H, d,  $j=2$ Hz); 7,20 (2H, dd,  $j=8$ Hz/2Hz); 8,15 (20H, s)

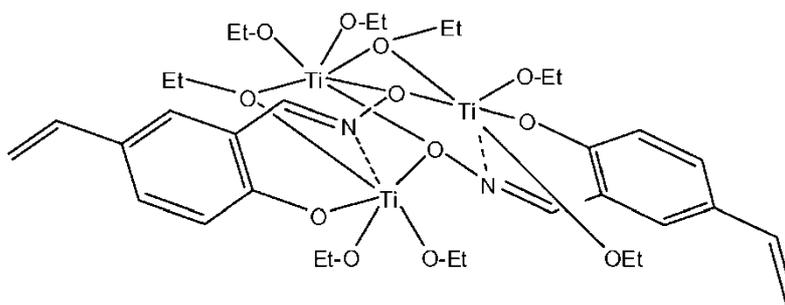
10 RMN<sup>13</sup>C (disolvente tolueno D8):  $\delta$  24,60; 78,15; 109,98; 117,86; 119,86; 127,93; 129,34; 135,62; 136,64; 152,93; 170,12

Análisis elemental: % en masa de Ti:  $15,8 \pm 0,7$  % (15,3 % teórico)

15 Espectrometría de masas de alta resolución (HRMS): 939,3462 (939,3456 teórico); error +0,6 ppm

### EJEMPLO 3

20 Este ejemplo se refiere a la preparación de un complejo formado por dos moléculas de monómero preparado según el ejemplo 1 con titanio en forma de alcóxido (etóxido de titanio): etóxido de 5-vinilsalicilaldoximatitanio de la fórmula siguiente:



25 En un matraz de una boca de 5 ml se introducen 328 mg (2 mmol) de 5-vinilsalicilaldoxima, 2 ml de tolueno anhidro y 0,629 ml (1,5 eq, 3 mmol) de etóxido de titanio. Se purga la mezcla con argón y se agita durante 3 horas a temperatura ambiente. Al final de la reacción, se evapora el disolvente. Con el fin de eliminar cualquier traza de tolueno residual, se diluye el residuo rojo en 5 ml de éter dietílico y se evapora de nuevo.

30 Las características del producto obtenido son las siguientes:

Aspecto: sólido anaranjado

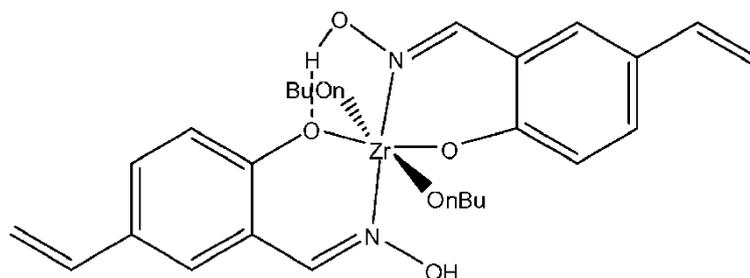
35 Rendimiento: 75 %

RMN<sup>1</sup>H (disolvente tolueno D8):  $\delta$  0,84 (6H, m); 1,26 (6H, m); 1,57 (12H, m); 4,15 (4H, cuad.); 4,55 (8H, m); 4,85 (4H, cuad.); 4,95 (4H, d); 5,40 (2H, d,  $j=22$ Hz); 6,50 (2H, dd,  $j=12,5$ Hz/22Hz); 6,80 (2H, d,  $j=12,5$ Hz); 6,98 (2H, d,  $j=8$ Hz); 7,01 (2H, d,  $j=2$ Hz); 7,20 (2H, dd,  $j=8$ Hz/2Hz); 8,15 (20H, s)

40 RMN<sup>13</sup>C (disolvente tolueno D8):  $\delta$  18,45; 71,56; 104,91; 115,80; 119,71; 126,39; 128,03; 135,48; 136,64; 157,57; 162,06

### EJEMPLO 4

45 Este ejemplo se refiere a la preparación de un complejo formado por dos moléculas de monómero preparado según el ejemplo 1 con circonio en forma de alcóxido (n-butóxido de circonio): n-butóxido de 5-vinilsalicilaldoximatocirconio de la fórmula siguiente:



significando nBu n-butilo.

- 5 En un matraz de una boca de 5 ml purgado con argón se introducen 164 mg (1 mmol) de 5-vinilsalicilaldoxima solubilizada en 2 ml de n-butanol anhidro y 0,5 ml de una solución de n-butóxido de circonio al 80 % en masa en n-butanol. Se purga la mezcla con argón y se agita vigorosamente 2 horas a temperatura ambiente.

Al final de la reacción, se aísla el precipitado amarillo obtenido por filtración y se aclara con 2 x 10 ml de n-butanol.

10

Las características del producto obtenido son las siguientes:

Aspecto: sólido amarillo

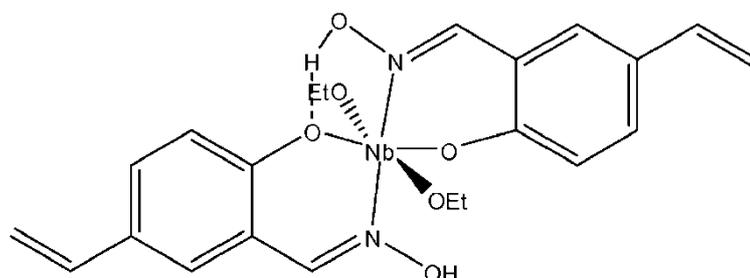
- 15 Rendimiento: 41 %

RMN<sup>1</sup>H (disolvente DMSO D6):  $\delta$  0,86 (12H, t); 1,35 (16H, m); 3,37 (4H, t); 5,11 (2H, d); 5,62 (2H, d); 6,63 (2H, dd); 6,85 (2H, d); 7,34 (2H, dd); 7,58 (2H, d); 8,32 (2H, s); 10,22 (1H, s); 11,38 (1H, s)

- 20 RMN<sup>13</sup>C (disolvente DMSO D6):  $\delta$  19,47; 24,26; 40,30; 66,00; 117,42; 121,89; 123,90; 131,29; 133,77; 134,33; 141,54; 152,87; 161,47

#### EJEMPLO 5

- 25 Este ejemplo se refiere a la preparación de un complejo formado por dos moléculas de monómero según el ejemplo 1 con niobio en forma de alcóxido (etóxido de niobio): etóxido de 5-vinilsalicilaldoximatoniobio (V) de la fórmula siguiente:



30

significando Et etilo.

En un matraz de una boca de 5 ml purgado con argón se introducen 164 mg (1 mmol) de 5-vinilsalicilaldoxima solubilizada en 1,5 ml de etanol absoluto.

35

Se desgasifica la mezcla, se introducen luego 160 mg de Nb(OEt)<sub>5</sub>. Se purga la mezcla con argón y se agita vigorosamente una noche a temperatura ambiente.

Al final de la reacción, se evapora el disolvente. El sólido rojo residual se conserva a continuación bajo atmósfera inerte (N<sub>2</sub>).

40

Aspecto: sólido rojo

Rendimiento: 43 %

45

RMN<sup>1</sup>H (disolvente DMSO D6):  $\delta$  1,05 (6H, t); 3,43 (4H, m); 5,09 (2H, d); 5,64 (2H, d); 6,65 (2H, dd); 6,86 (2H, d); 7,37 (2H, dd); 7,57 (2H, d); 8,31 (2H, s); 10,20 (1H, s); 11,35 (1H, s)

RMN<sup>13</sup>C (disolvente DMSO D6):  $\delta$  19,16; 56,74; 112,37; 117,02; 119,07; 126,32; 128,74; 129,60; 136,55; 147,72; 156,27

#### EJEMPLO 6

5 Este ejemplo ilustra la preparación de un material polimérico obtenido por copolimerización de un complejo preparado según el ejemplo 2 con divinilbenceno en presencia de un disolvente porogénico: ftalato de dibutilo (DBP).

10 Se prepara la mezcla de monómeros según los dos métodos siguientes.

#### Método A

15 Se introduce en un frasco de 25 ml provisto de un agitador y purgado con argón 1 g de una mezcla que comprende el complejo preparado según el ejemplo 2 y divinilbenceno, 10 ml de ftalato de dibutilo, 100 mg de azoisobutironitrilo y 100 mg del tensioactivo SPAN 80. Se dispone la mezcla con agitación y se somete a una desgasificación con argón durante 10 minutos.

#### Método B

20 Se preparan dos soluciones madre en dos frascos de 25 ml:

- la primera está compuesta por 1 g de divinilbenceno, 10 ml de ftalato de dibutilo, 100 mg de azoisobutironitrilo y 100 mg de tensioactivo SPAN 80;

25 - la segunda está compuesta por 1 g del complejo preparado según el ejemplo 2, 10 ml de ftalato de dibutilo, 100 mg de azoisobutironitrilo y 100 mg de tensioactivo SPAN 80.

30 Se combinan las muestras de las dos soluciones en un frasco de 4 ml provisto de un agitador según la concentración de monómero dopado deseada. Se homogeneiza la solución hija así obtenida y se somete a una desgasificación con argón durante 3-5 minutos.

35 Se introduce la solución de monómeros preparada según el método B en una serie de moldes de polipropileno (o silicona) previamente purgados con argón. Se dispone el conjunto una noche en una estufa a 80 °C. Se desmoldean a continuación los geles de polímero así obtenidos y se disponen en frascos de 25 ml que contienen 15 ml de etanol. Se renueva el etanol de los frascos cada 48 horas durante una semana. Este método se denomina de aquí en adelante "método de polimerización en masa".

40 Se introduce la solución de monómeros preparada previamente según el método A gota a gota a través de una jeringa en un recipiente de 1 l que contiene 300 ml de una solución de alcohol polivinílico al 88 % a 50 g/l, y se precalienta a 45 °C de modo que se formen una pluralidad de bolitas de fase orgánica en el interior de la fase acuosa. Se dispone a continuación el recipiente en horizontal con ligera rotación en baño de agua (en rotavapor) a 85 °C durante 3 horas. Se recuperan las bolitas de polímero así obtenidas, se disponen en un frasco de 25 ml que contiene 15 ml de agua destilada, se aclaran luego con 2 x 15 ml de agua destilada y 1x 15 ml de etanol. Se conservan las bolitas en etanol, renovándose el disolvente cada 48 horas durante una semana. Este método se denomina de aquí en adelante "método de polímero en emulsión"

Los geles así obtenidos por los dos métodos de polimerización se secan a continuación con dióxido de carbono supercrítico, de manera que se obtengan espumas de copolímero.

50 Se llevaron a cabo diferentes ensayos con diferentes relaciones (complejo del ejemplo 2/DVB), a saber relaciones en masa de complejo de 50 %, 66 %, 75 % y 100 %, mediante los cuales se obtienen los porcentajes en masa del elemento titanio siguientes: 7,65 %, 10,1 %, 11,46 % y 15,3 %, correspondiendo los porcentajes anteriores a porcentajes en masa de titanio con relación a la masa total de monómeros de la solución preparada previamente (llamado a continuación % de masa inicial de titanio).

55 Las espumas obtenidas, para las diferentes relaciones anteriormente mencionadas, han sido objeto de las medidas siguientes:

- medida del porcentaje en masa de titanio en las espumas (efectuándose esta medida por microanálisis);

60 - medida de la superficie específica por el método de BET para las espumas obtenidas por el método de polimerización en masa.

Los resultados se agrupan en la tabla siguiente.

65

% de masa inicial de Ti	7,65	10,1	11,47	15,3
% de masa de Ti en la espuma (método de polimerización en masa)	7,9 ± 0,3	10,4 ± 0,4	12,5 ± 0,5	17,5 ± 0,7
% en masa de Ti en la espuma (método de polimerización en emulsión)	11,3 ± 0,5	17,2 ± 0,7	19,3 ± 0,8	-
Superficie específica (en m <sup>2</sup> /g) de las espumas obtenidas por el método de polimerización en masa	680 ± 60	500 ± 50	-	345 ± 30

Se revela por esta tabla un contenido muy alto de titanio en las espumas obtenidas, así como valores de superficie específica muy altos.

## 5 EJEMPLO 7

Este ejemplo ilustra la preparación de un material polimérico obtenido por copolimerización de un complejo preparado según el ejemplo 2 con triacrilato de trimetilolpropano en presencia de un disolvente porogénico: ftalato de dibutilo (DBP).

10

Se prepara la mezcla de monómeros según el método siguiente.

En un frasco de 25 ml provisto de un agitador y purgado con argón se introduce 1 g de mezcla que comprende el complejo según el ejemplo 2 y triacrilato de trimetilolpropano, 10 ml de DBP, 100 mg (10 % en masa) de tensioactivo (SPAN 80) y 100 mg (10 % en masa) de AIBN. Se dispone la mezcla con agitación y se somete a una desgasificación con argón durante 10 minutos.

15

Se polimeriza la mezcla de monómeros preparada anteriormente según un procedimiento de polimerización en suspensión en fase continua acuosa como se aclara a continuación.

20

*Preparación de la fase continua:* En una botella de vidrio de 5 ml provista de un agitador magnético se introducen 2 l de agua destilada. Se añaden a continuación 105 g de alcohol polivinílico (hidrolizado al 85 %) con agitación vigorosa. Se calienta la mezcla a 60 °C con agitación hasta que la solución esté perfectamente transparente.

*Polimerización:* Se sacan 400 ml de fase continua y se introducen en un recipiente cilíndrico de vidrio (botella) de 2 l provista de un esmerilado. Se precalienta la solución a 45 °C. Se introduce a continuación 1 ml de mezcla de polimerización (preparada según el método A) en una jeringa provista de una aguja de dimensiones 0,6x25 cm. Se introduce gota a gota la fase de monómeros, sumergiendo la aguja en el interior de la fase continua, de manera que se formen bolitas de fase orgánica dispersadas en la fase acuosa. Se fija a continuación horizontalmente el recipiente sobre un eje motorizado (por ejemplo, una cánula de rotavapor). Se dispone este en rotación lenta en un baño de agua a 85 °C durante 3 h. Al final de la polimerización, se retira el baño de agua y se mantiene la rotación hasta que el medio se enfría a una temperatura de ~45 °C. Se sacan las bolitas de gel y se lavan con 3 repeticiones con 20 ml de agua destilada. Se conservan a continuación durante una semana en frascos de 25 ml que contienen 20 ml de etanol absoluto, renovándose esta solución de etanol 3 veces en el transcurso de este periodo. Se recuperan a continuación los geles y se secan con CO<sub>2</sub> supercrítico con el fin de obtener bolitas de aerogel orgánicas.

25

30

35

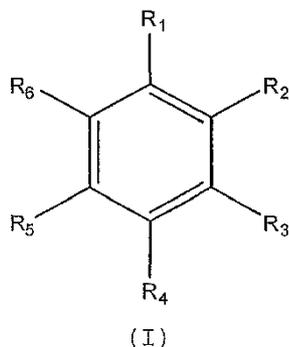
Se llevaron a cabo diferentes ensayos con diferentes relaciones (complejo del ejemplo 2/TMPTA), a saber relaciones en masa de complejo de 25 % y 75 %, mediante los cuales se obtienen los porcentajes en masa del elemento titanio respectivos siguientes: 6,5 % y 19,5 % (respectivamente en % atómico, 1,1 y 3,8 % atómico).

40

**REIVINDICACIONES**

1. Complejo de coordinación de al menos un elemento metálico elegido entre titanio, circonio, hafnio, vanadio, niobio o tantalio con al menos un monómero que responde a la fórmula (I) siguiente:

5



en la que:

10 - R<sub>1</sub> es un grupo etilénico;

- R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo -OH, un grupo amina, un grupo -CHO, un grupo oxima, un grupo hidrazona, un grupo carboxilo -COOH, un átomo de halógeno, un grupo trialquilsilano y la sales eventuales de los mismos, a condición de que al menos uno de lo grupos R<sub>2</sub> a R<sub>6</sub> represente un grupo -OH y al menos uno de los grupos R<sub>2</sub> a R<sub>6</sub> represente un grupo oxima;

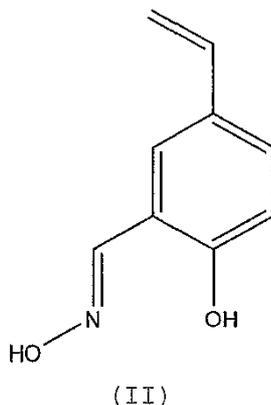
15

estando dicho elemento metálico en forma de un alcóxido metálico.

2. Complejo según la reivindicación 1, en el que el monómero comprende al menos un grupo -OH y al menos un grupo oxima situados en posición orto entre sí en un mismo ciclo aromático.

20

3. Complejo según una cualquiera de las reivindicacione anteriores, en el que el monómero responde a la fórmula (II) siguiente:

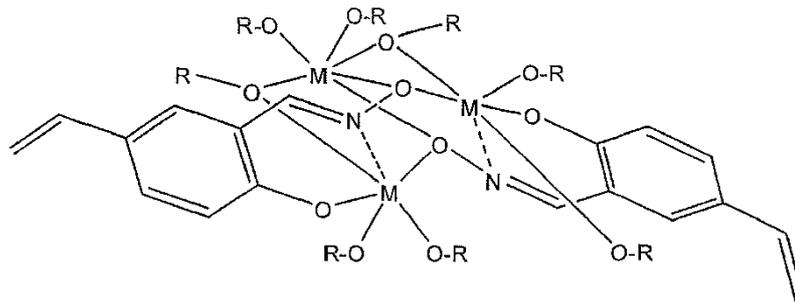


25

4. Complejo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el elemento metálico es titanio.

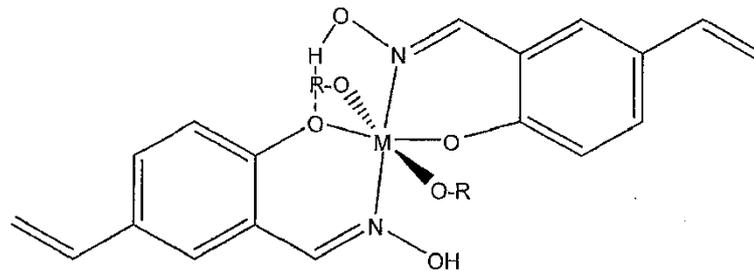
5. Complejo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que responde a una de las fórmulas (III) y (IV) siguientes:

30



(III)

representando M un elemento metálico y representando R un grupo alquilo;



(IV)

5

representando M un elemento metálico y representando R un grupo alquilo.

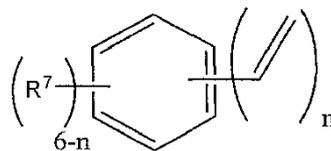
6. Procedimiento de preparación de un material polimérico dopado con al menos un elemento metálico que comprende una etapa de polimerización de al menos un complejo de coordinación tal como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que la etapa de polimerización se realiza en presencia de uno o varios comonómeros.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que el o los comonómeros se eligen entre monómeros estirénicos y monómeros acrilatos.

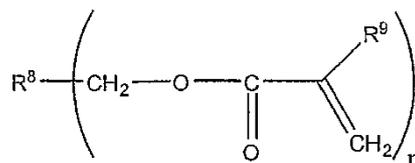
9. Procedimiento según la reivindicación 7 u 8, en el que el o los comonómeros comprenden al menos dos grupos etilénicos.

10. Procedimiento según la reivindicación 8 o 9, en el que el o los comonómeros responden a una de las fórmulas (V) o (VI) siguientes:



(V)

25



(VI)

en las que los (6-n) R<sup>7</sup>, 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 o un átomo de halógeno, estando dichos

30

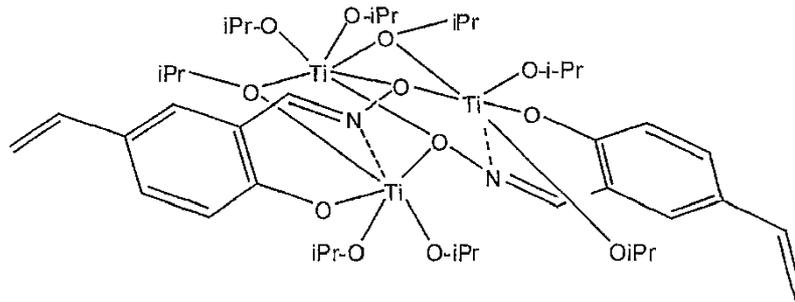
grupos alquilo, arilo, alquilarilo, -O-arilo u -O-alquilo eventualmente perfluorados, R<sup>8</sup> representa un grupo alquilo, R<sup>9</sup> representa H o un grupo alquilo y siendo n un entero que va de 1 a 3.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que el comonómero es divinilbenceno.

12. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que el comonómero es triacrilato de trimetilolpropano.

13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 12 que comprende, después de la etapa de polimerización, una etapa de secado supercítico con CO<sub>2</sub>.

14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 13, en el que la etapa de polimerización consiste en la copolimerización de un complejo de coordinación de la fórmula siguiente:



con divinilbenceno o triacrilato de trimetilolpropano.

15. Material polimérico dopado con al menos un elemento metálico susceptible de obtenerse por un procedimiento tal como se define según una cualquiera de las definiciones 6 a 14.

16. Uso de un material tal como se define según la reivindicación 15 como elemento de diana láser.