



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 242 540**

⑫ Número de solicitud: 200401030

⑬ Int. Cl.:  
**C08G 83/00** (2006.01)  
**C07F 17/02** (2006.01)  
**C07C 251/24** (2006.01)

⑭

## PATENTE DE INVENCION

B1

⑮ Fecha de presentación: **29.04.2004**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **01.11.2005**

Fecha de la concesión: **11.09.2006**

⑰ Fecha de anuncio de la concesión: **01.11.2006**

⑱ Fecha de publicación del folleto de la patente:  
**01.11.2006**

⑲ Titular/es: **Universitat Jaume I  
Vicent Sos Baynat, s/n  
12006 Castellón, ES  
Universidad Politécnica de Valencia y  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas**

⑳ Inventor/es: **Peris Fajarnes, Eduardo Víctor;  
Mata Martínez, José Antonio;  
Márquez Linares, Francisco Manuel y  
Sabater Picot, María José**

㉑ Agente: **Fernández Prieto, Ángel**

㉒ Título: **Moléculas fotoisomerizables.**

㉓ Resumen:

Moléculas fotoisomerizables.

Una molécula que comprende al menos un doble enlace sustituido por al menos un complejo metálico ciclopentadienilo-metal-ciclopentadienilo que presenta la propiedad de isomerización cis-trans, de forma reversible en respuesta a la absorción de luz. Esta molécula puede utilizarse como interruptor molecular y en diversas aplicaciones como sensor para detectar la presencia de la luz UV, en almacenaje de información, etc.

ES 2 242 540 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

## DESCRIPCIÓN

Moléculas fotoisomerizables.

5 **Campo de la invención**

La invención se relaciona en general con nuevas moléculas, que presentan la capacidad de isomerización *cis-trans*, de forma reversible, en respuesta a un proceso de absorción de radiación. Asimismo, la invención se relaciona con su empleo en diversas aplicaciones, por ejemplo, como interruptores moleculares, como sensores para detectar la presencia de radiación, y en almacenaje de información.

**Antecedentes de la invención**

En los últimos años ha aumentado considerablemente el interés en el diseño de los denominados “interruptores moleculares”, extremadamente útiles en gran variedad de aplicaciones. El término “interruptor molecular” se define como un conjunto de sistemas moleculares discretos que permite realizar movimientos mecánicos (output) cuando son sometidos a un estímulo externo (input). El interés en el desarrollo de los mismos se basa en la capacidad de obtener materiales con propiedades magnéticas, electrónicas y ópticas de interés tecnológico. Una molécula que tenga la posibilidad de encontrarse en dos formas distintas podría utilizarse como un sistema binario (por ejemplo 0 ó 1) en almacenaje óptico de información o como sensor para detectar la presencia o entrada de radiación, bien porque dicha radiación sea perjudicial para la salud o bien porque una mínima entrada en un área de la misma sea indeseable. El cambio que sufra dicha molécula debe ser reversible y obedecer a la absorción de una determinada energía. Dentro de este tipo de moléculas se encuentran las que incorporan uno o más metales en su estructura y presentan características físico-químicas específicas que permiten que sean fácilmente empleadas como interruptores moleculares.

Existe por lo tanto la necesidad de proporcionar, moléculas alternativas, fotoisomerizables capaces de actuar como interruptores moleculares que incorporen preferentemente al menos un metal en su estructura y presenten aplicación industrial.

30 **Compendio de la invención**

La presente invención se enfrenta al problema de proporcionar una molécula alternativa capaz de reaccionar de forma intramolecular y de forma reversible en respuesta a un proceso de absorción de radiación. En particular, la invención se enfrenta al problema de proporcionar una molécula que produzca una respuesta cuantitativa frente a la absorción de radiación de una determinada longitud de onda.

La solución aportada por la presente invención se basa en que los inventores han descubierto, sorprendentemente, una molécula que comprende un doble enlace carbono-carbono, que sufre una rápida isomerización intramolecular *cis-trans* en respuesta a la absorción de una radiación de una determinada longitud de onda, en función del número de sustituyentes sobre los carbonos del doble enlace, y de su naturaleza.

Por lo tanto, en un primer aspecto la invención proporciona una molécula que comprende al menos un doble enlace carbono-carbono, que presenta al menos un sustituyente “ciclopentadieno-metal-ciclopentadieno” sobre uno de los carbonos de dicho doble enlace.

Entre las ventajas de la molécula cabe destacar que el porcentaje de isomerización *cis-trans* que sufre el doble enlace, es mucho más elevado que en los procesos convencionales y superior al 80-90%, sin que se llegue a degradar dicha molécula. Otra ventaja adicional de la misma es la capacidad de poder diseñarla convenientemente de modo que, en función del número, posición y naturaleza de los sustituyentes “ciclopentadieno-metal-ciclopentadieno” ésta se isomerice frente a una radiación de una determinada longitud de onda del UV invisible y en un determinado porcentaje, aunque estos efectos pueden también hacerse extensivos al rango de longitud de onda del visible. Esto permite la aplicación de dicha molécula para poder, por ejemplo, detectar la presencia de una determinada radiación invisible para el ojo humano a una determinada longitud de onda en lugares donde un mínimo de radiación pueda ocasionar daños graves.

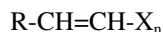
55 **Descripción de la invención**

La presente invención proporciona una nueva molécula que comprende un doble enlace carbono-carbono, que presenta al menos un sustituyente “ciclopentadieno-metal-ciclopentadieno” sobre uno de los carbonos de dicho doble enlace, y donde el metal se encuentra como catión formando un complejo con los dos ciclopentadienilos. Dicho metal se selecciona entre Fe, Ni, Co, Zr, Ru, Cr, Zr, Hf, Ti, Mo, Nb, W y V. En una realización particular el metal es el catión  $\text{Fe}^{2+}$ .

El doble enlace de la molécula puede isomerizarse de *cis* a *trans* en respuesta a una absorción de radiación. Dicho proceso que comprende la absorción de radiación UV es reversible e intramolecular. Cuando el doble enlace carece de sustituyentes el rendimiento de la isomerización es aproximadamente del 40% en condiciones normales, esto es, cuando la longitud de onda empleada es la óptima (280 nm), y con tiempos de exposición máximos e intensidad óptima, sin llegar a producir la degradación de la molécula que contiene al doble enlace.

En la nueva molécula proporcionada por la presente invención, en adelante molécula de la invención, la incorporación de uno o más sustituyentes “ciclopentadieno-metal-ciclopentadieno” al doble enlace hace variar la longitud de onda de la radiación óptima para producir la isomerización *cis-trans* y aumenta, asimismo, el rendimiento de la misma. Dicha variación en general consiste en un desplazamiento de la longitud de onda óptima de isomerización *cis-trans* hacia el rojo, denominado desplazamiento batocrómico. La magnitud de la variación de la longitud de onda por la presencia de uno o más sustituyentes “ciclopentadieno-metal-ciclopentadieno” sobre el doble enlace está típicamente comprendida entre 10 y 50 nm, aunque esta variación puede ampliarse introduciendo sustituyentes adicionales. Preferentemente la molécula de la invención se fotoisomeriza por la absorción de radiación de una longitud de onda en el intervalo de 240 a 320 nm, preferentemente en el intervalo 260 a 290 nm.

En una realización particular, la molécula presenta la siguiente fórmula:



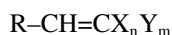
donde X es un sustituyente “ciclopentadieno-metal-ciclopentadieno”;

el metal se selecciona entre Fe, Ni, Co, Zr, Ru, Cr, Zr, Hf, Ti, Mo, Nb, W y V;

n puede estar comprendido entre 1 y 5, preferentemente n es 1 ó 2; y

R- es el resto de la molécula de la invención.

En otra realización particular, la molécula presenta la siguiente fórmula:



donde X e Y, iguales o distintos entre sí, son un sustituyente “ciclopentadieno-metal-ciclopentadieno”;

n y m pueden ser independientemente iguales o distintos entre sí, preferentemente el valor de n+m está comprendido entre 1 y 5, más preferentemente n + m = 1 siendo n = 0; ó m + n = 2 siendo n = 1 y m = 1; y

R- es el resto de la molécula de la invención.

En general, el efecto batocrómico observado aumenta a medida que aumenta el número de sustituyentes X y/o Y sobre el doble enlace y, asimismo, aumenta el rendimiento del proceso reversible de isomerización *cis-trans* hasta alcanzar entre el 80 y el 90%.

La molécula de la invención se obtiene mediante un procedimiento conocido por un experto en la materia similar al del Ejemplo 1. Cualquier otra molécula de la invención distinta a la del Ejemplo, puede ser preparada por el experto en la materia a partir de la información que se deriva sin ambigüedad del mismo y de su conocimiento general común.

El resto R- de la molécula de la invención es de cualquier naturaleza, y puede comprender uno o más dobles enlaces con a su vez al menos un sustituyente “ciclopentadienilo-metal-ciclopentadienilo”. Dicho resto R- está unido al doble enlace mediante enlace covalente. Ejemplos ilustrativos de dicho resto R- de la molécula de la invención incluyen entre otros, una molécula de naturaleza inorgánica, una molécula de naturaleza orgánica, una biomolécula, una estructura supramolecular, tal como un cristal, polvos microcristalinos, compuestos amorfos, polímeros, sílice, alúmina, ópalos sintético etc.

En una realización particular R- es de naturaleza orgánica. En una realización preferente dicho resto R- es una molécula dendrímica de cualquier generación. En una realización particular, dicho dendrímero es de tipo polipropilénimino de segunda generación (ver Ejemplo 1) que consta de ocho ramificaciones de fórmula  $(\eta^5-C_5H_5)Fe(\eta^5-C_5H_4)-CH=CH-C_6H_4-C=N-$  y se prepara según el procedimiento descrito en el mismo.

Entre las ventajas de la nueva molécula de la invención cabe destacar que el porcentaje de isomerización *cis-trans* del doble enlace que sufre esta nueva molécula, es superior al 80 ó 90%, y por tanto, mucho más elevado que en los procesos convencionales, en los cuales la isomerización de un doble enlace es típicamente del 40% en condiciones normales. Asimismo, y a diferencia de los dobles enlaces convencionales, independientemente del tiempo de exposición y de la intensidad de la radiación, la molécula de la invención no se degrada. Otra ventaja adicional muy importante de la molécula de la invención es la capacidad por parte del experto en la materia de poder diseñarla fácil y convenientemente en cada caso particular, para que absorba una longitud de onda concreta del espectro de la radiación deseada. Por tanto y de acuerdo con la presente invención es posible variar el número, posición y naturaleza de los sustituyentes “ciclopentadieno-metal-ciclopentadieno”, y conseguir que ésta se isomerice frente a una determinada longitud de onda del rango del UV invisible y rindiendo un determinado porcentaje de isomerización *cis-trans*. La radiación UV invisible para el ojo humano, es nociva para la salud del cuerpo humano, y la detección de su presencia o de una filtración es de suma importancia en lugares donde un mínimo de radiación pueda ocasionar daños graves a personas, procesos o instalaciones.

Asimismo, la molécula de la invención puede ser utilizada en diversas aplicaciones tales como interruptor molecular, en almacenaje de información, en el campo de la energía solar, etc.

Los siguientes Ejemplos ilustrativos de la invención no deben ser interpretados como limitativos del ámbito de protección de la misma.

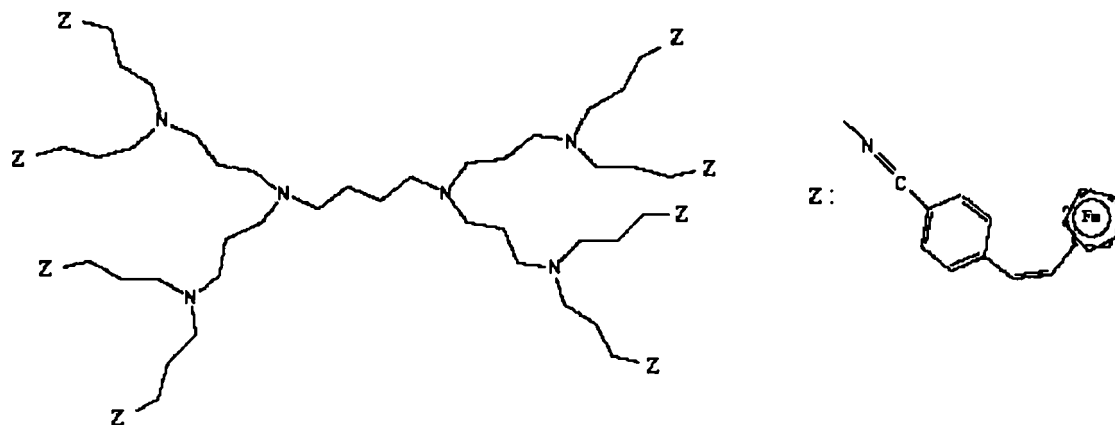
### Ejemplos

#### Ejemplo 1

*Síntesis de  $DAB-(N)_8=CH-C_6H_4-CH=CH-(\eta^5-C_5H_4)Fe(\eta^5-C_5H_4)$*

100 mg ( $1.293 \times 10^{-4}$  mmol) de un dendrímero tipo propilenimina de segunda 15 generación,  $DAB-(NH_2)_8$ , se disolvieron en 5 ml de  $CH_2Cl_2$ . A esta solución se añadió 0.274 g de *para*-(2-ferrocenil-etenil)-benzaldehído ( $1.0345 \times 10^{-3}$  mmol). La mezcla se calentó a reflujo con agitación durante 5 horas. La mezcla de reacción se diluyó hasta 15 ml con  $CH_2Cl_2$  depositándose en el interior de una membrana de teflón (tamaño de poro 0.2 nm). La membrana conteniendo el dendrímero se introdujo en diclorometano y se agitó durante 24 horas. Después de este tiempo se extrajo el contenido de la membrana y se evaporó el disolvente obteniéndose el compuesto libre de productos de partida. El compuesto de fórmula 1, fue caracterizado por resonancia magnética nuclear y análisis químico y de combustión.

Fórmula 1



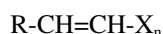
## REIVINDICACIONES

1. Una molécula que comprende un doble enlace carbono-carbono y al menos un sustituyente “ciclopentadieno-metal-ciclopentadieno” sobre uno de los carbonos del doble enlace, y donde el metal está formando un complejo con los dos ciclopentadienilos.

2. Una molécula según la reivindicación 1, donde el metal se selecciona del grupo formado por Fe, Ni, Co, Zr, Ru, Cr, Zr, Hf, Ti, Mo, Nb, W y V.

3. Molécula según la reivindicación 1 y 2, donde el metal es el catión  $\text{Fe}^{2+}$ .

4. Molécula según la reivindicación 1, de fórmula

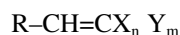


donde X es un sustituyente “ciclopentadieno-metal-ciclopentadieno”;

el metal se selecciona entre Fe, Ni, Co, Zr, Ru, Cr, Zr, Hf, Ti, Mo, Nb, W y V;

n puede estar comprendido entre 1 y 5, preferentemente n es 1 ó 2.

5. Molécula según la reivindicación 1, de fórmula



donde X e Y, iguales o distintos entre sí, son un sustituyente “ciclopentadieno-metal-ciclopentadieno”;

n y m pueden ser independientemente iguales o distintos entre sí, y preferentemente el valor de n+m está comprendido entre 1 y 5, más preferentemente n + m = 1 siendo n = 0; ó m + n = 2 siendo n = 1 y m = 1.

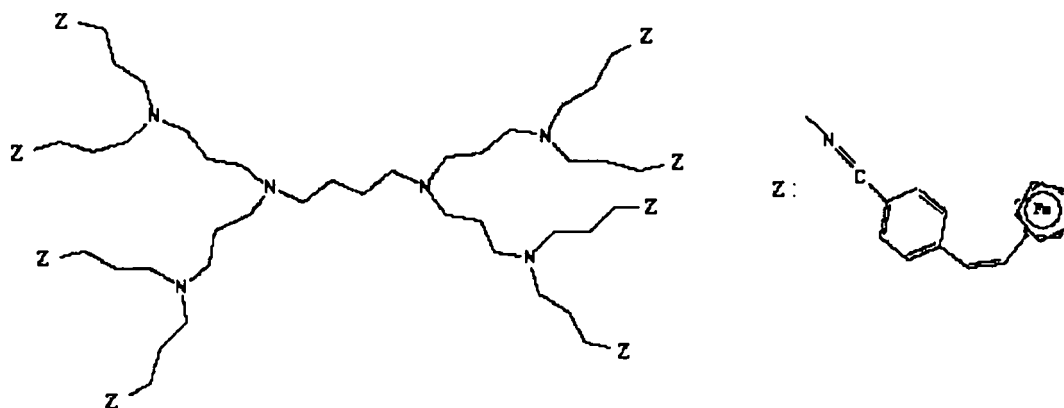
6. Una molécula según la reivindicación 1, 4, ó 5, donde el resto R- de la misma, que comprende al menos un doble enlace fotoisomerizable, es una molécula de naturaleza inorgánica, de naturaleza orgánica, una biomolécula o una estructura supramolecular.

7. Una molécula según la reivindicación 6, donde el resto R- se selecciona entre un cristal, polvos microcristalinos, compuestos amorfos, polímeros, sílice, alúmina y ópalos sintéticos.

8. Una molécula según la reivindicación 6, donde el resto R- es un resto de dendrímero de cualquier generación.

9. Una molécula según la reivindicación 8 de Fórmula 1:

Fórmula 1



10. Una molécula según la reivindicación 1 fotoisomerizable por la absorción de radiación de una longitud de onda en el intervalo de 240 a 320 nm, preferentemente en el intervalo 260 a 290 nm.

## ES 2 242 540 B1

11. Empleo de la molécula según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, como sensor para detectar la presencia de radiación UV.

5 12. Empleo de la molécula según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en almacenaje de información, y/o en el campo de la energía solar.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 242 540

⑫ Nº de solicitud: 200401030

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 29.04.2004

⑭ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.7: C07F 17/02, C08G 83/00, C07C 251/24

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	PERUGA, A. y col. Facile synthesis of bidimensional ferrocenyl-based branched oligomers by palladium-catalyzed coupling reactions. J. Organomet. Chem. (2001) Vol. 637-639, páginas 191-197.	1-5
A		6-8,12
X	PALOMERO, J. y col. Facile synthesis of first generation ferrocene dendrimers by a convergent approach using ditopic conjugated dendrons. New J. Chem. (2002) Vol. 26, páginas 291-297.	1-5
A		6-8
X	CALABRESE, J.C. y col. Molecular Second-Order Optical Nonlinearities of Metallocenes. J. Am. Chem. Soc. (1991) Vol. 113 (19), páginas 7227-7232.	1-5
A	SHIN, H.K. y col. Optical behavior and surface morphology of the azobenzene functionalized dendrimer in Langmuir and Langmuir-Blodgett monolayers. Optical Materials (2002) Vol. 21, páginas 389-394.	6-12
A	RATERA, I. y col. New Photomagnetic Molecular System Based on Photoinduced Self-Assembly of Radicals. Angew. Chem. Int. Ed. (2001) Vol. 40(5), páginas 919-922.	6-7,11
A	SMITH G. y col. The synthesis and catalytic activity of a first-generation poly(propylene imine) pyridylimine palladium metallodendrimer. J. Organomet. Chem. (2003) Vol. 673, páginas 111-115.	

#### 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

21.09.2005

Examinador

J. Pérez-Illarbe Serrano

Página

1/1