



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2008/10/07
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2009/04/16
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2010/04/08
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: EP 2008/063389
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2009/047245
(30) Priorité/Priority: 2007/10/08 (FR07 58126)

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

(71) Demandeur/Applicant:
COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX
ENERGIES ALTERNATIVES, FR

(72) Inventeurs/Inventors:
BALLAND LONGEAU, ALEXIA, FR;
MOREAU, LOUIS, FR;
THIBONNET, JEROME, FR;
VELASQUEZ, EMILIE, FR

(74) Agent: GOUDREAU GAGE DUBUC

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION DE MATERIAUX POLYMERIQUES DOPES PAR DES ELEMENTS
METALLIQUES ET MATERIAUX OBTENUS PAR CE PROCEDE

(54) Title: METHOD FOR PREPARING POLYMER MATERIALS DOPED WITH METAL ELEMENTS AND RESULTING
MATERIALS

(57) **Abrégé/Abstract:**

L' invention a trait à un procédé de réalisation d'un matériau polymérique dopé par des éléments métalliques comprenant une étape de polymérisation d'au moins un monomère comprenant au moins une fonction éthylénique ledit monomère étant complexé avec un élément métallique. Utilisation des matériaux obtenus par ce procédé en tant que catalyseurs, matériaux luminescents, magnétiques ou en tant qu'éléments pour cibles lasers.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
16 avril 2009 (16.04.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/047245 A1(51) Classification internationale des brevets :
C08F 30/04 (2006.01) *C07C 229/14* (2006.01)
B01D 15/00 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01) *H01F 1/42* (2006.01)(74) Mandataire : **ILGART, Jean-Christophe**; 3, rue du Doc-
teur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2008/063389(22) Date de dépôt international :
7 octobre 2008 (07.10.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
07 58126 8 octobre 2007 (08.10.2007) FR(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : **COM-
MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE** [FR/FR]; 25
rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D", F-75015 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **BAL-
LAND LONGEAU, Alexia** [FR/FR]; 37 rue Jourdan,
F-37000 Tours (FR). **MOREAU, Louis** [FR/FR]; 2 Les
Roches, F-37350 Le Petit Pressigny (FR). **THIBONNET,
Jérôme** [FR/FR]; 5 rue de Paradis, F-37250 Veigne (FR).
VELASQUEZ, Emilie [FR/FR]; Saint François, F-03500
Meillard (FR).(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG,
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL,
IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL,
NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

(54) Title: METHOD FOR PREPARING POLYMER MATERIALS DOPED WITH METAL ELEMENTS AND RESULTING MATERIALS

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION DE MATERIAUX POLYMERIQUES DOPES PAR DES ELEMENTS METALLIQUES ET MATERIAUX OBTENUS PAR CE PROCEDE

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a polymer material doped with metal elements, including a step comprising the polymerisation of at least one monomer having at least one ethylene function, said monomer being complexed with a metal element. The invention also relates to the use of materials obtained using said method as magnetic materials, luminescent materials and catalysts or as elements for laser targets.

(57) Abrégé : L'invention a trait à un procédé de réalisation d'un matériau polymérique dopé par des éléments métalliques comprenant une étape de polymérisation d'au moins un monomère comprenant au moins une fonction éthylénique ledit monomère étant complexé avec un élément métallique. Utilisation des matériaux obtenus par ce procédé en tant que catalyseurs, matériaux luminescents, magnétiques ou en tant qu'éléments pour cibles lasers.



WO 2009/047245 A1

**PROCEDE DE PREPARATION DE MATERIAUX POLYMERIQUES DOPES
PAR DES ELEMENTS METALLIQUES ET MATERIAUX OBTENUS PAR
CE PROCEDE**

5

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention a trait à un procédé de préparation de matériaux polymériques dopés par des éléments métalliques, aux matériaux polymériques susceptibles d'être obtenus par ce procédé, à de nouveaux monomères ainsi qu'à différentes utilisations de ces matériaux polymériques.

Ces matériaux polymériques trouvent leur application dans le champ global des applications propres aux matériaux polymériques dopés avec des éléments métalliques, telles que la catalyse supportée, les matériaux luminescents, les matériaux magnétiques, les matériaux à empreinte ionique. En particulier, ils trouvent leur application dans l'élaboration de cibles laser utilisées lors d'expériences de fusion par confinement inertiel.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

Eu égard au champ d'application extrêmement vaste de ce type de matériaux, de nombreuses équipes ont axé leur recherche sur des procédés d'élaboration de tels matériaux.

Une première stratégie a consisté à imprégner des matériaux polymériques par des solutions de sel métallique.

Ainsi, Rinde et al. dans US 4,261,937 décrit une méthode de préparation de mousses polymériques dopées par un élément métallique consistant à verser un gel polymérique dans une solution aqueuse comprenant un sel dudit élément métallique. Le gel est ensuite mis en présence d'une série de solvants de polarité décroissante, afin d'éliminer l'eau introduite. Chaque solvant utilisé doit être capable de solubiliser le solvant précédent et est saturé par le sel métallique choisi.

Cette méthode présente toutefois l'inconvénient majeur que la répartition de l'élément métallique ne peut pas être parfaitement homogène au niveau atomique, car il se produit des phénomènes de cristallisation de sels métalliques au séchage, qui s'ensuit par la formation de nano- ou microcristaux dans le matériau. D'autre part, du fait que l'imprégnation est réalisée sur un gel polymérique, la diffusion des éléments métalliques ne se produit pas dans la totalité du gel.

Une deuxième stratégie a consisté, non pas à imprégner des matériaux polymériques par une solution de sel métallique, mais à doper ce type de matériaux par l'utilisation de particules métalliques solides.

Ainsi, Faith et al. dans Fusion Science and Technology, vol.45, Mar. 2004, p.90-94, décrivent un procédé de réalisation de mousses chargées de particules solides d'or, ces mousses étant réalisées

par polymérisation *in situ* en présence desdites
particules du monomère triméthylolpropanetriacrylate.
Toutefois, ce procédé ne permet pas une répartition
homogène au sein du matériau, le dopant étant sous la
5 forme de particules agglomérées comprenant plusieurs
dizaines voire centaines d'atomes.

Enfin, une stratégie plus récente a
consisté à réaliser des matériaux polymériques par
copolymérisation de monomères organométalliques, c'est-
10 à-dire de monomères dont l'élément métallique est lié
de façon covalente à un ou plusieurs atomes du monomère
(tel que décrit dans Tetrahedron Letters, 2000, 41,
4905).

Toutefois, ce type de stratégie peut
15 s'avérer difficile à mettre en oeuvre, car il nécessite
le développement d'une chimie spécifique à chaque métal
susceptible d'être utilisé comme élément métallique
dopant.

Ainsi, il existe un véritable besoin pour
20 un procédé de préparation de matériaux polymériques
dopés par un élément métallique, qui permette une
incorporation homogène dudit élément métallique dans le
matériau et qui ne nécessite pas le développement d'une
chimie spécifique à l'élément métallique à incorporer.

25 **EXPOSÉ DE L'INVENTION**

Pour ce faire, les Inventeurs ont mis en
place, de façon judicieuse, un procédé de préparation
d'un matériau polymérique dopé par un élément
métallique alliant à la fois la technologie de la
30 polymérisation et la technologie de la chimie de
coordination.

Ainsi, l'invention a trait, de façon générale, à un procédé de préparation d'un matériau polymérique dopé par au moins un élément métallique comprenant une étape de polymérisation d'un complexe de coordination dudit élément métallique formé dudit élément et d'un ou plusieurs ligands dudit élément, le ou lesdits ligands appartenant à au moins un monomère comprenant au moins un groupe éthylénique.

On précise que, par complexe de coordination, on entend, au sens de l'invention, un édifice polyatomique comprenant l'élément métallique dopant autour duquel des groupes appartenant à au moins un monomère sont liés par des liaisons de coordination, la liaison de coordination étant créée par apport d'un doublet d'électrons appartenant auxdits groupes dans une orbitale vide de l'élément métallique.

Le procédé de l'invention présente ainsi les avantages suivants :

- il permet l'incorporation, dans des matériaux polymériques, d'une large diversité d'éléments métalliques, du fait que la liaison entre les éléments métalliques et le ou les monomères s'effectue par liaison de coordination ;

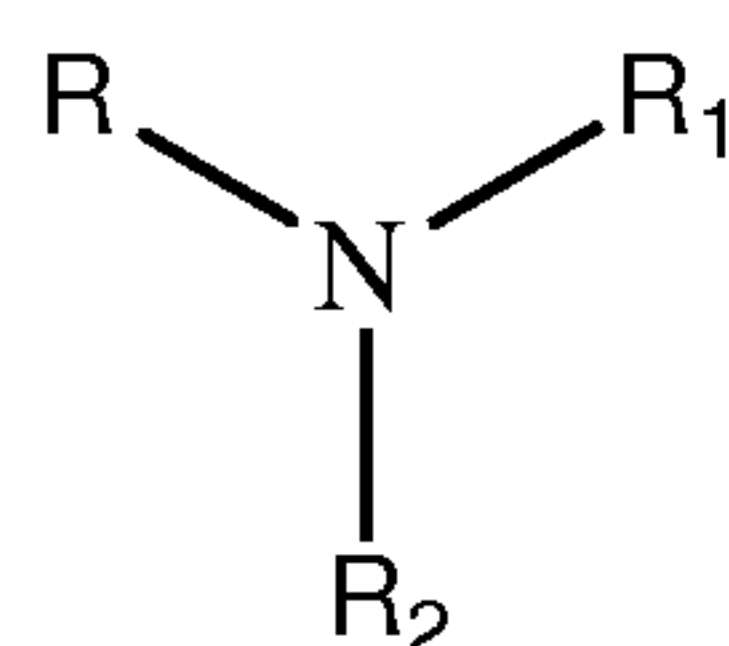
- il permet une répartition de l'élément métallique à l'échelle atomique ;

- il permet une incorporation de taux élevés d'élément métallique, ledit taux étant fonction de la quantité de complexe de coordination mis en jeu lors de l'étape de polymérisation.

Selon l'invention, les monomères comportant des groupes susceptibles de constituer des ligands sont

des monomères comportant au moins un groupe porteur d'un doublet libre, en particulier un groupe amine, et éventuellement au moins un groupe chargé négativement, en particulier un groupe carboxylate. Des monomères
 5 avantageux peuvent comprendre à la fois au moins un groupe amine et au moins un groupe carboxylate, ces deux types de groupes pouvant provenir d'un reste d'acide aminé.

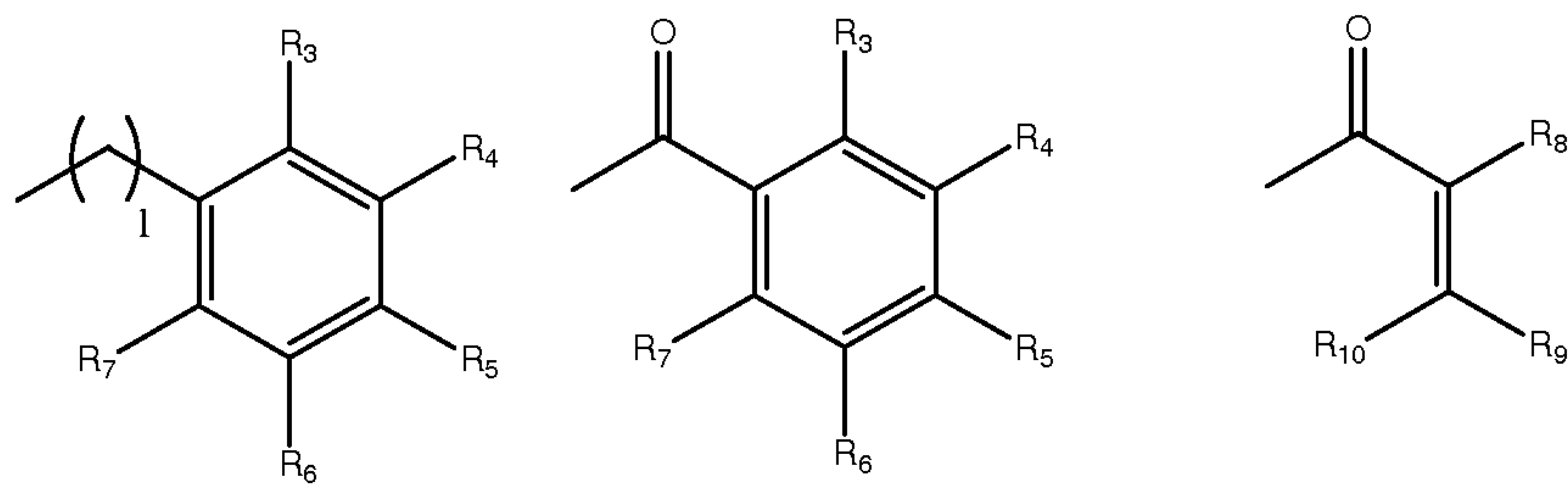
Plus précisément, des monomères
 10 susceptibles d'être utilisés dans le procédé de l'invention et de former des complexes de coordination peuvent répondre à la formule (I) suivante :



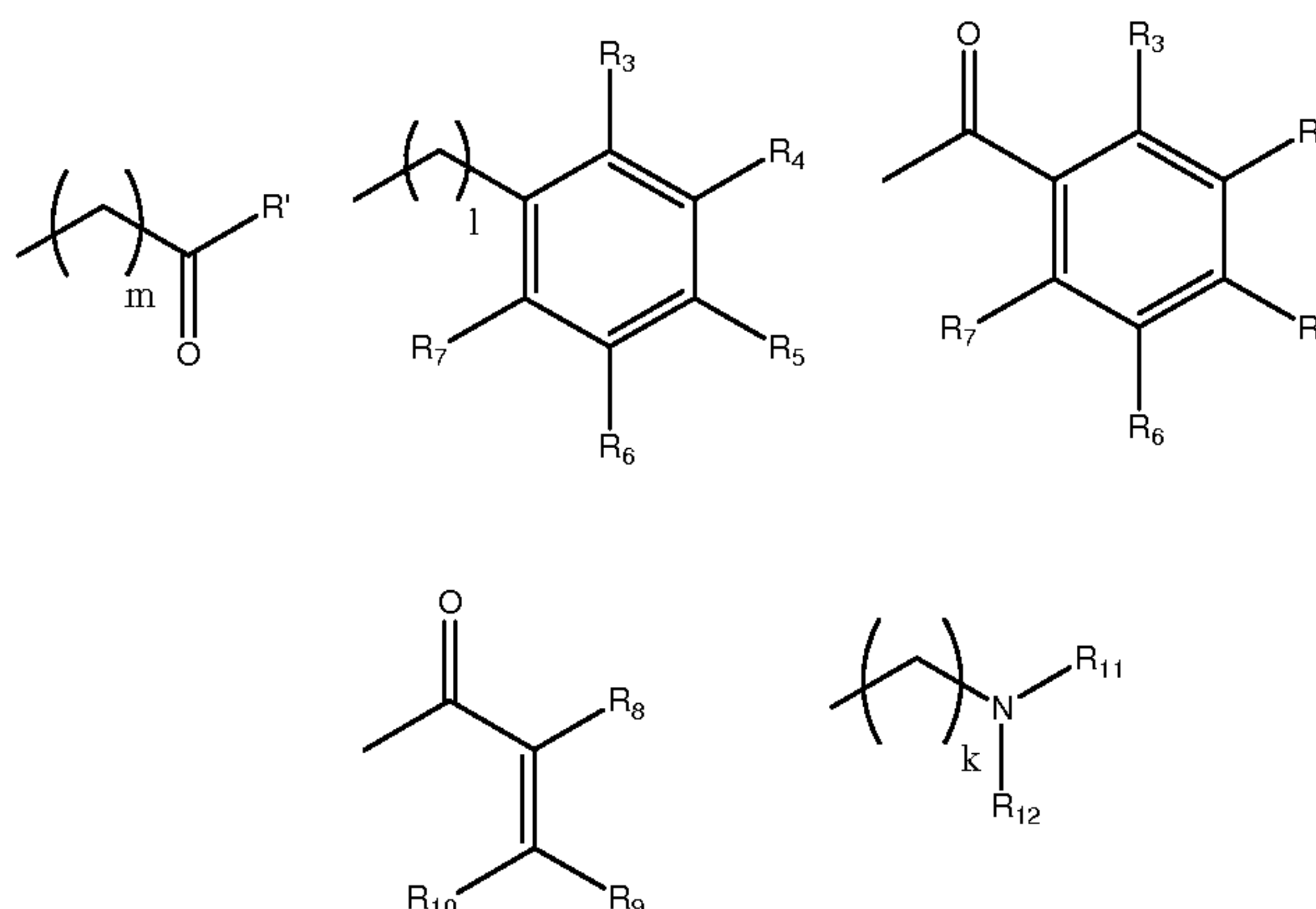
(I)

dans laquelle :

- 15 - R représente un groupe choisi parmi les groupes de formules suivantes :



- 20 - R₁ et R₂ représentent, indépendamment, H, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe de formules suivantes :



R_{11} et R_{12} correspondant, indépendamment, à des groupes
répondant à la même définition que R_1 et R_2 donnée ci-
5 dessus ;

- R' est un groupe OR_{13} , amine;
- R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 , représentent, indépendamment, H, un groupe éthylénique, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe -O-aryle, un groupe
10 -O-alkyle, un groupe acyle, un groupe alkylaryle, un atome d'halogène, lesdits groupes alkyle, aryle, alkylaryle, -O-aryle, -O-alkyle étant éventuellement perfluorés, un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote, de soufre et/ou de sélénium pouvant s'insérer dans
15 lesdits groupes, à condition que l'un au moins des R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 représente un groupe éthylénique;

- R_8, R_9 et R_{10} représentent, indépendamment, H, un groupe éthylénique, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe -O-aryle, un groupe -O-alkyle, un
20 groupe acyle, un groupe alkylaryle, un atome d'halogène, lesdits groupes alkyle, aryle, alkylaryle, -O-aryle, -O-alkyle étant éventuellement perfluorés, un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote, de soufre et/ou de sélénium pouvant s'insérer dans lesdits groupes ;

- R_{13} représente H, un métal, tel qu'un métal alcalin, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe acyle, un groupe alkylaryle, lesdits groupes alkyle, aryle, alkylaryle étant éventuellement
5 perfluorés et un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou de sélénium pouvant s'insérer dans lesdits groupes ;
- k, l et m sont des entiers allant de 0 à 20 ;
10 et les sels de ceux-ci.

Avant d'entrer plus en détail dans la description des monomères susmentionnés, nous proposons les définitions suivantes.

15 Par groupe alkyle, on entend, généralement, dans ce qui précède et ce qui suit, un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 20 atomes de carbone ou cyclique comprenant de 3 à 20 atomes de carbone. On peut citer, à titre d'exemples, le groupe
20 méthyle, éthyle, n-propyle, i-propyle, n-butyle, n-dodécanyle, i-butyle, t-butyle, cyclopropyle, cyclohexyle.

Par groupe aryle, on entend, généralement, dans ce qui précède et ce qui suit, un groupe aryle
25 comprenant de 6 à 20 atomes de carbone. On peut citer, à titre d'exemples, le groupe benzyle, naphthyle, biphényle.

Par groupe alkylaryle, on entend, généralement, dans ce qui précède et ce qui suit, un
30 groupe aryle de même définition que celle donnée ci-dessus, ledit groupe étant substitué par au moins un

groupe alkyle de définition identique à celle donnée ci-dessus.

Par groupe -O-alkyle, -O-aryle, on entend un groupe alkyle ou un groupe aryle, répondant à la même définition que celle donnée ci-dessus, le groupe
5 alkyle ou aryle étant, dans ce cas, relié à une autre partie du monomère par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène.

Par groupe perfluoré, on entend un groupe
10 dont tous les atomes d'hydrogène sont substitués par des atomes de fluor.

Lorsque l'on précise que un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote, de soufre et/ou de sélénium pouvant s'insérer dans lesdits groupes (à savoir les
15 groupes alkyle, aryle, alkylaryle, -O-aryle, -O-alkyle), cela signifie, en d'autres termes, qu'un atome de carbone est remplacé par un groupe -O-, -S-, -N- ou -Se-.

Par groupe éthylénique, on entend un groupe
20 carboné comprenant deux atomes de carbone liés par une double liaison, ce groupe étant susceptible d'être polymérisé par voie radicalaire. Un groupe éthylénique particulier est un groupe vinyle $\text{CH}_2=\text{CH}-$, (alkyl)acrylate, tel qu'un groupe (méth)acrylate.

Par groupe acyle, on entend un groupe -CO-
25 alkyle, le groupe alkyle répondant à la même définition que celle donnée ci-dessus.

Par sel, on entend les composés de structure ionique. Par exemple, on peut citer les sels
30 carboxylates métalliques, lorsque R' correspond à OR_{13} avec R_{13} étant un métal. Dans ce cas de figure, par

métal, on entend classiquement un métal monovalent, tel qu'un métal alcalin, comme Na, K.

Par élément métallique, on entend, classiquement, un métal alcalin, un métal alcalino-
 5 terreux, un métal de transition, un lanthanide, un actinide ainsi que les éléments Al, Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi et Po.

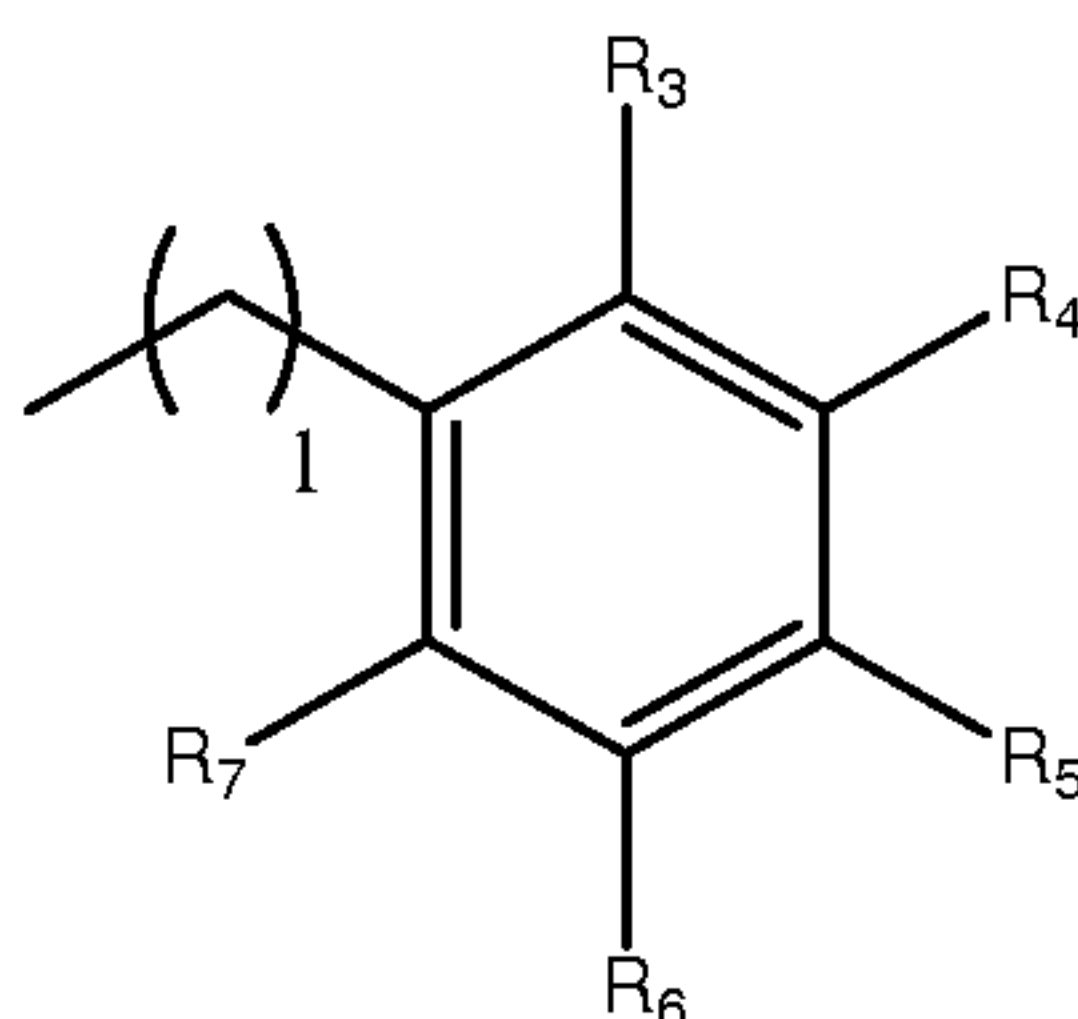
En particulier, l'élément métallique est avantageusement un lanthanide, tel que l'ytterbium.

10

On précise que les indices k, l, m représente le nombre de répétitions du motif pris entre parenthèses, ce nombre pouvant aller de 0 à 20.

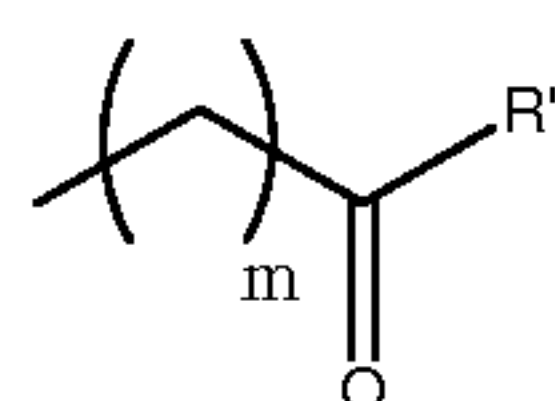
15

Des monomères particuliers peuvent être ceux, pour lesquels R est un groupe de formule :



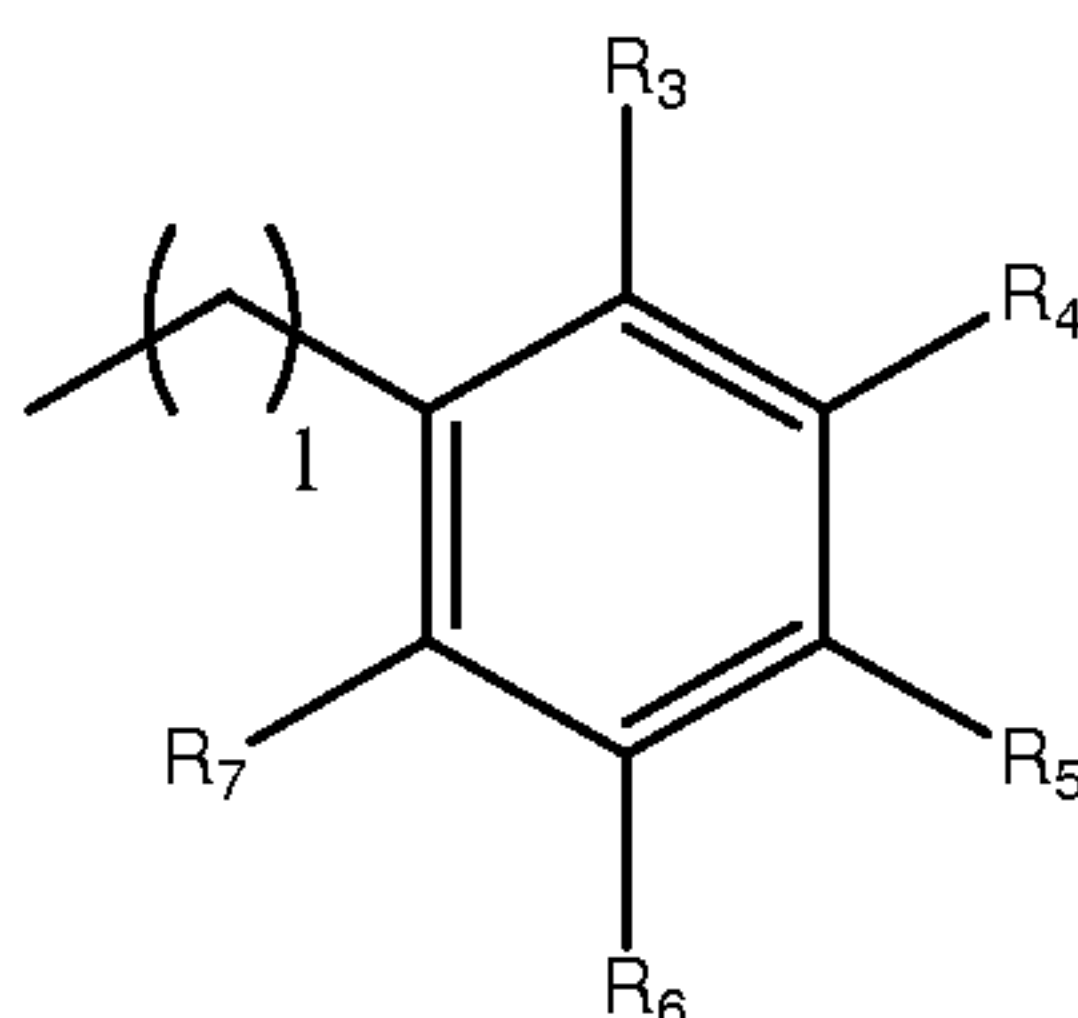
et l'un au moins des R¹ et R² est un groupe de formule :

20

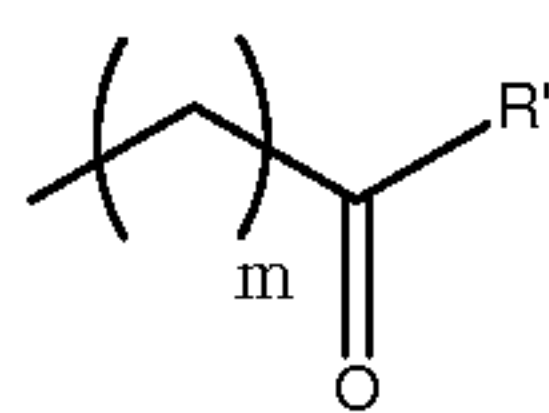


R₃ à R₇, R', l et m ayant les mêmes significations que celles explicitées ci-dessus, avec toujours la condition que l'un au moins des R₃ à R₇ représente un
 25 groupe éthylénique.

Plus particulièrement, des monomères conformes à la définition donnée ci-dessus sont des monomères pour lesquels R est un groupe de formule :

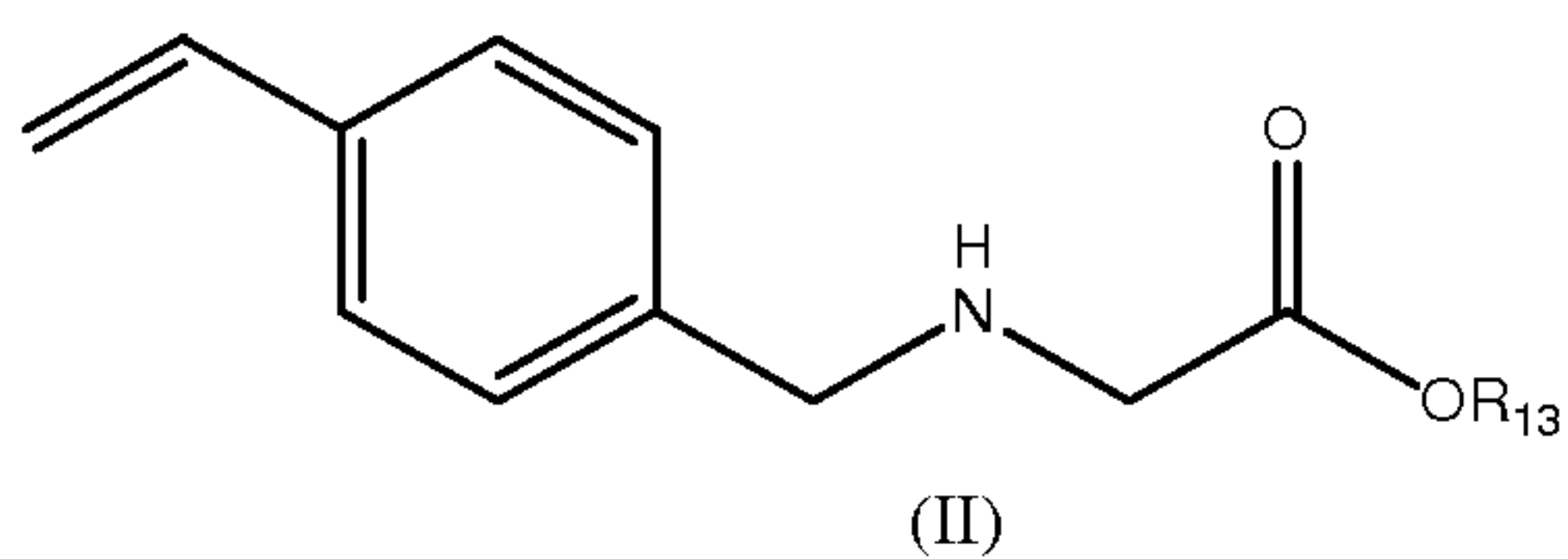


5 R₁ est un groupe de formule :



et R₂ est un atome d'hydrogène, l et m, R₃ à R₇ et R' ayant les mêmes significations que celles données ci-dessus, avec la condition que l'un au moins des R₃ à R₇ représente un groupe éthylénique. En particulier, l et m peuvent être égaux à 1.

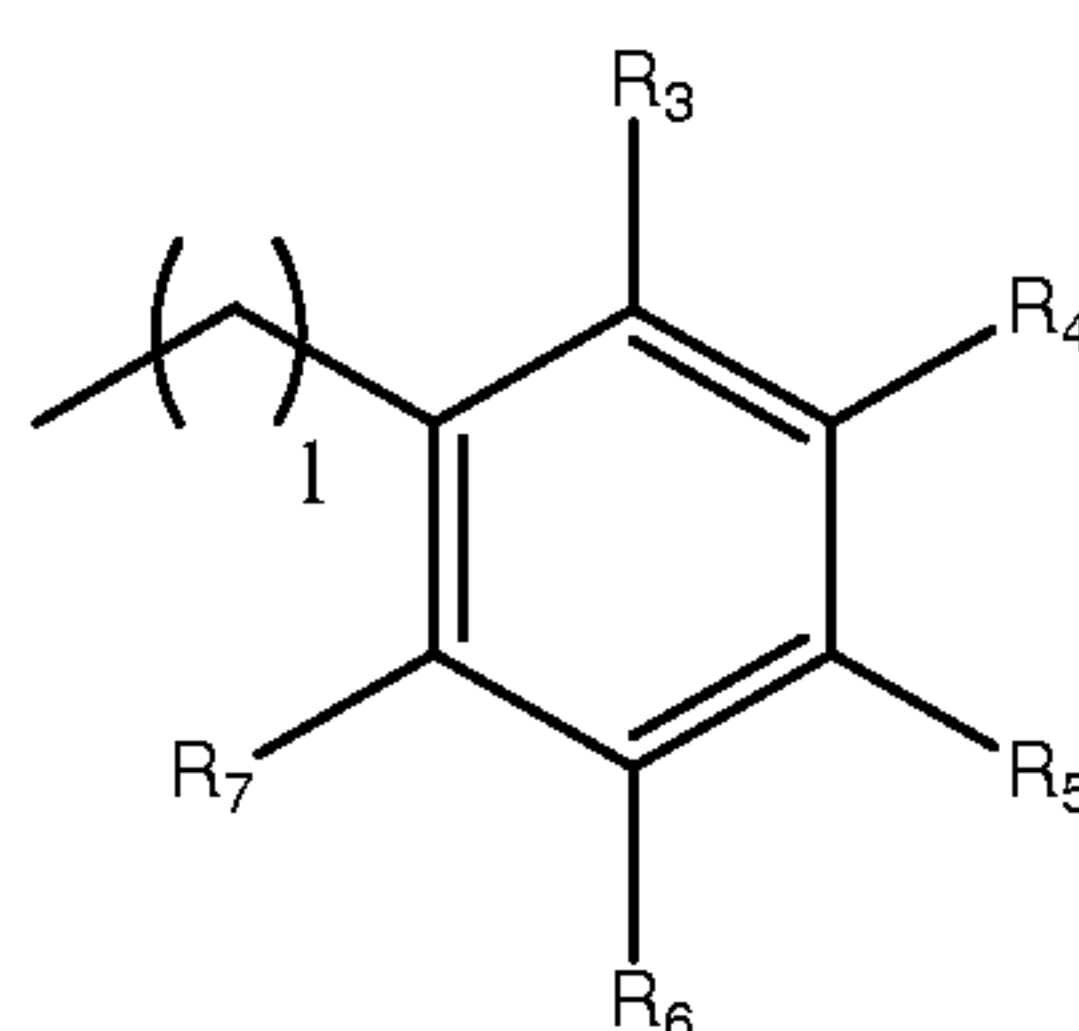
Un monomère particulier de ce type répond à la formule (II) suivante :



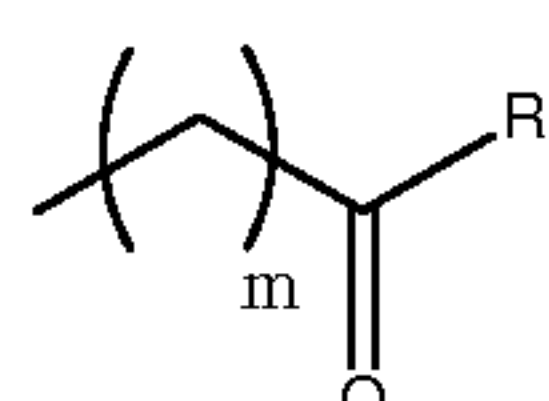
R₁₃ représentant, en particulier, H, un métal tel qu'un métal alcalin (comme Na, K) ou un groupe alkyle, tel qu'un groupe éthyle.

20 Un autre groupe de monomères tombant sous le coup de la définition des monomères de formule (I) correspond aux monomères pour lesquels R est un groupe de formule :

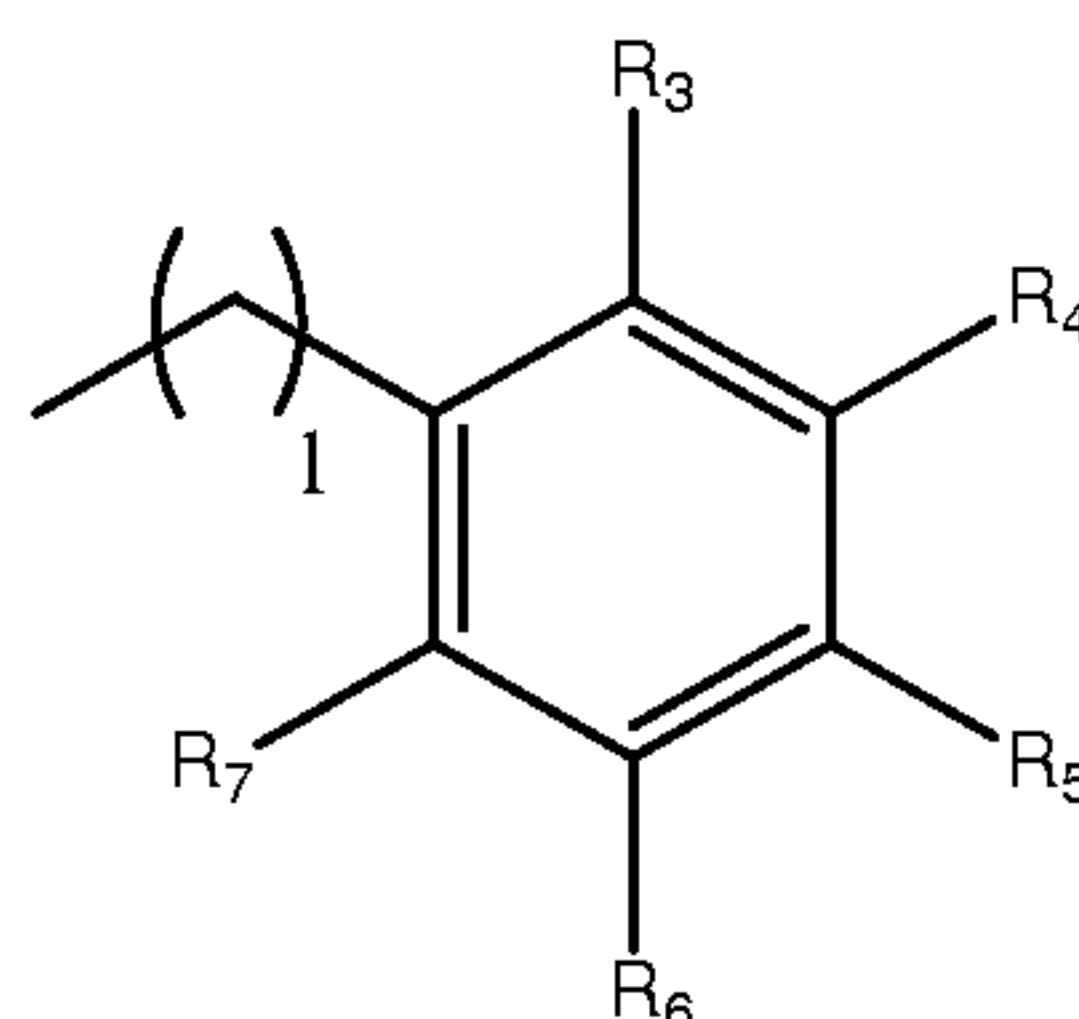
11



R_1 est un groupe de formule :



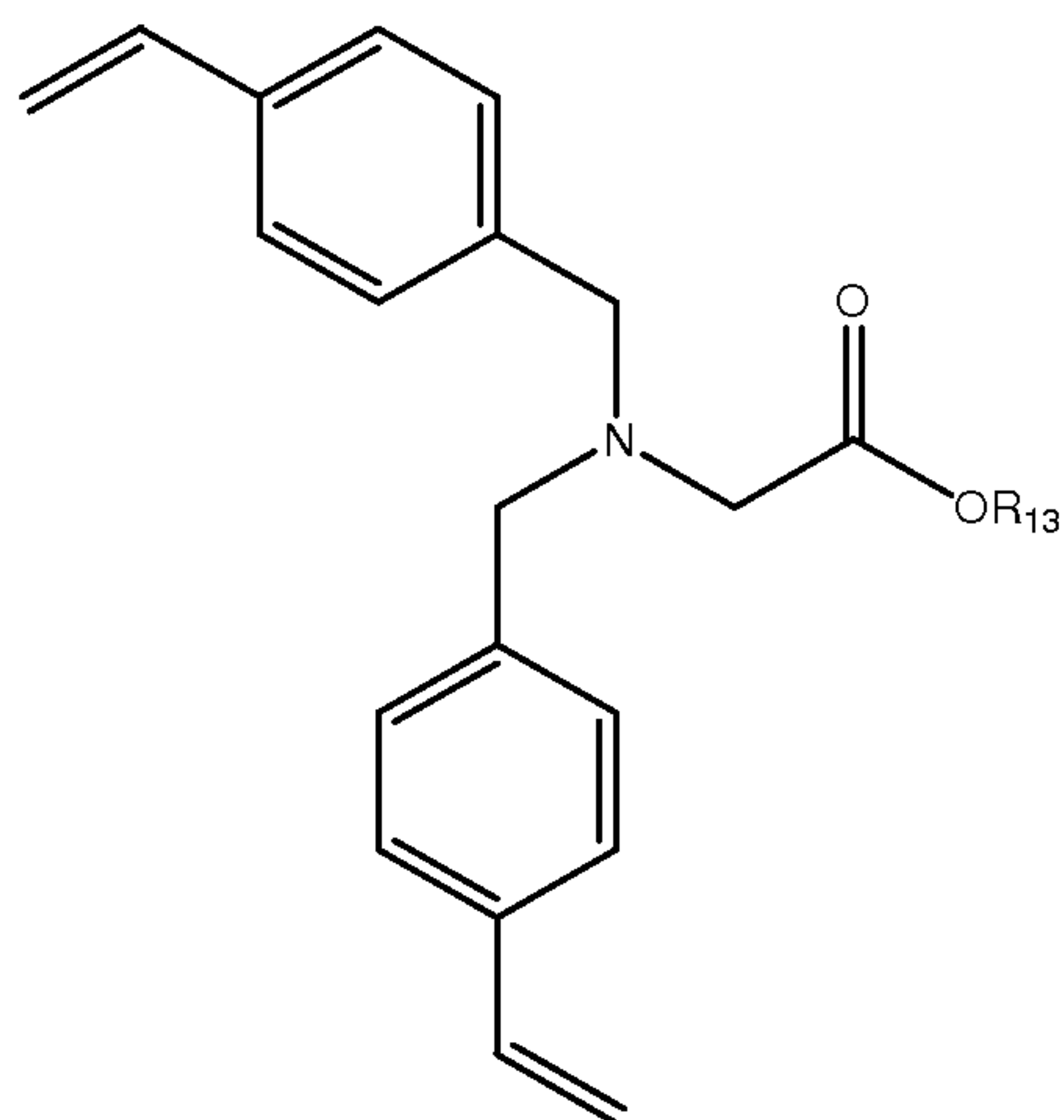
5 et R_2 est un groupe de formule :



1 et m , R_3 à R_7 et R' ayant les mêmes significations que celles données ci-dessus, avec la condition que l'un au moins des R_3 à R_7 représentent un groupe éthylénique. En particulier, l et m peuvent être égaux à 1.

Un monomère particulier de ce type répond à la formule (III) suivante :

12



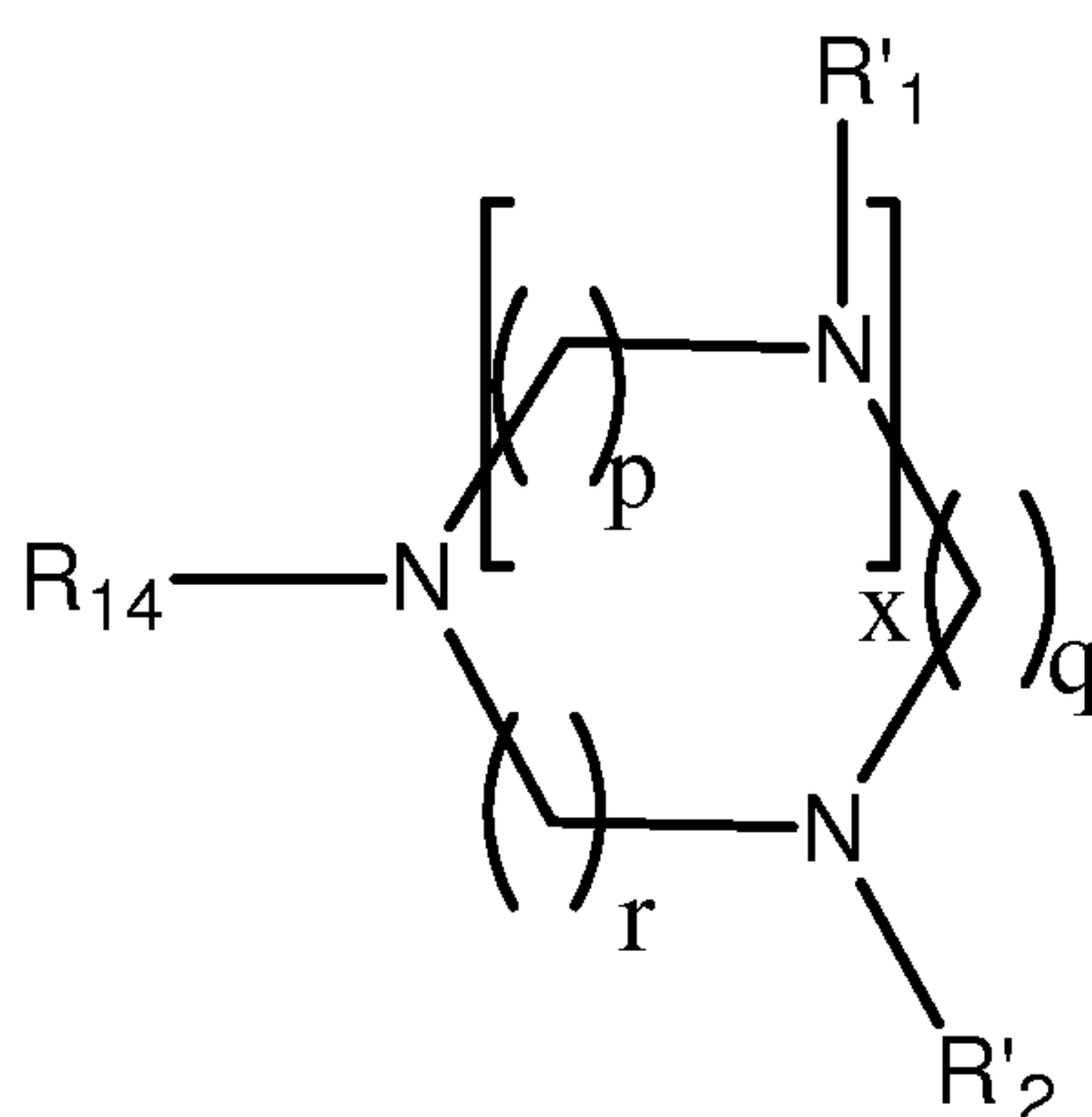
(III)

R_{13} représentant, en particulier, H, un métal (tel qu'un métal alcalin comme Na, K) ou un groupe alkyle, tel qu'un groupe éthyle.

5

D'autres monomères susceptibles d'être utilisés, avantageusement, dans le procédé de l'invention peuvent être des monomères comportant une amine cyclique comprenant au moins deux atomes d'azote.

Des monomères particuliers de ce type répondent à la formule (IV) suivante :



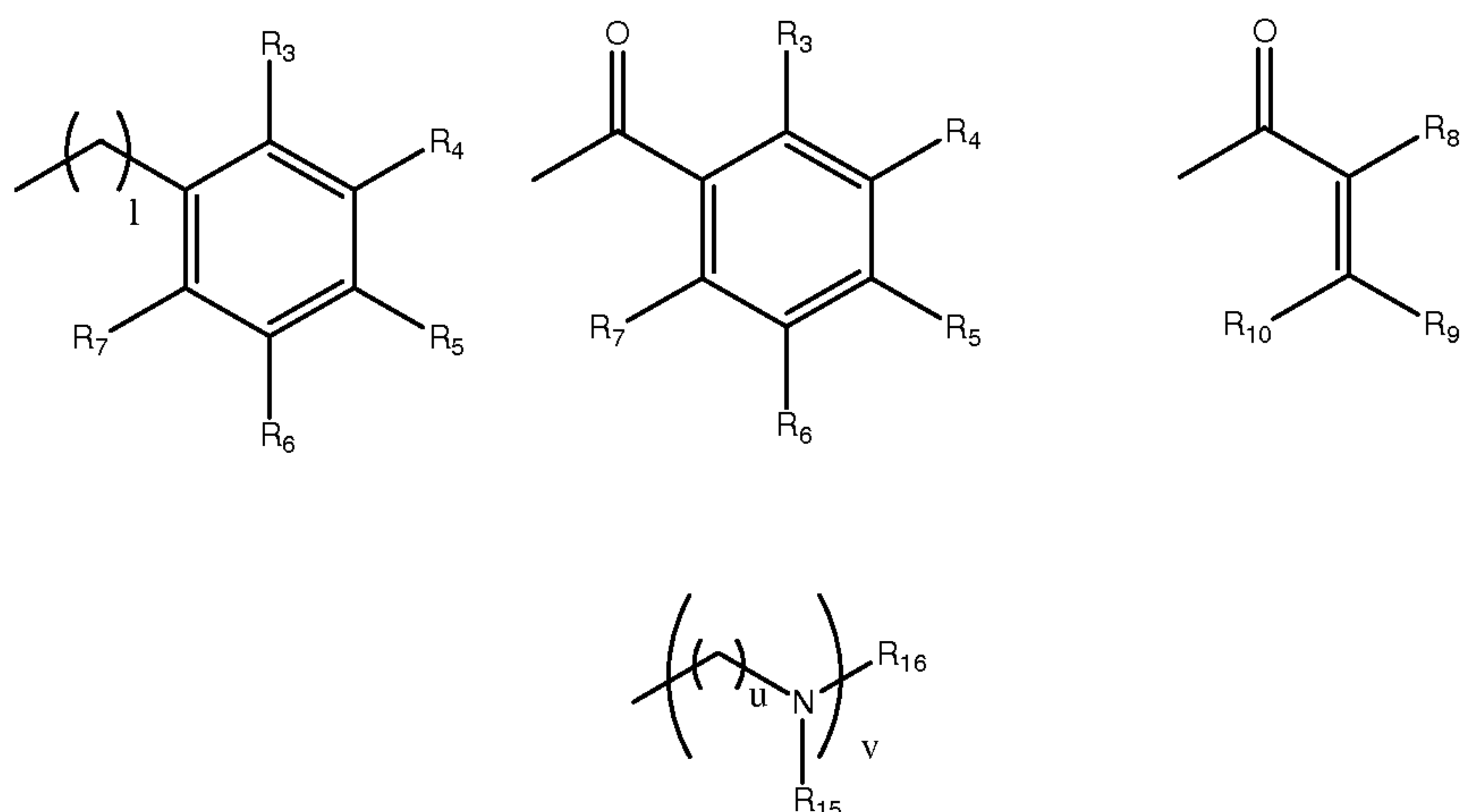
(IV)

dans laquelle :

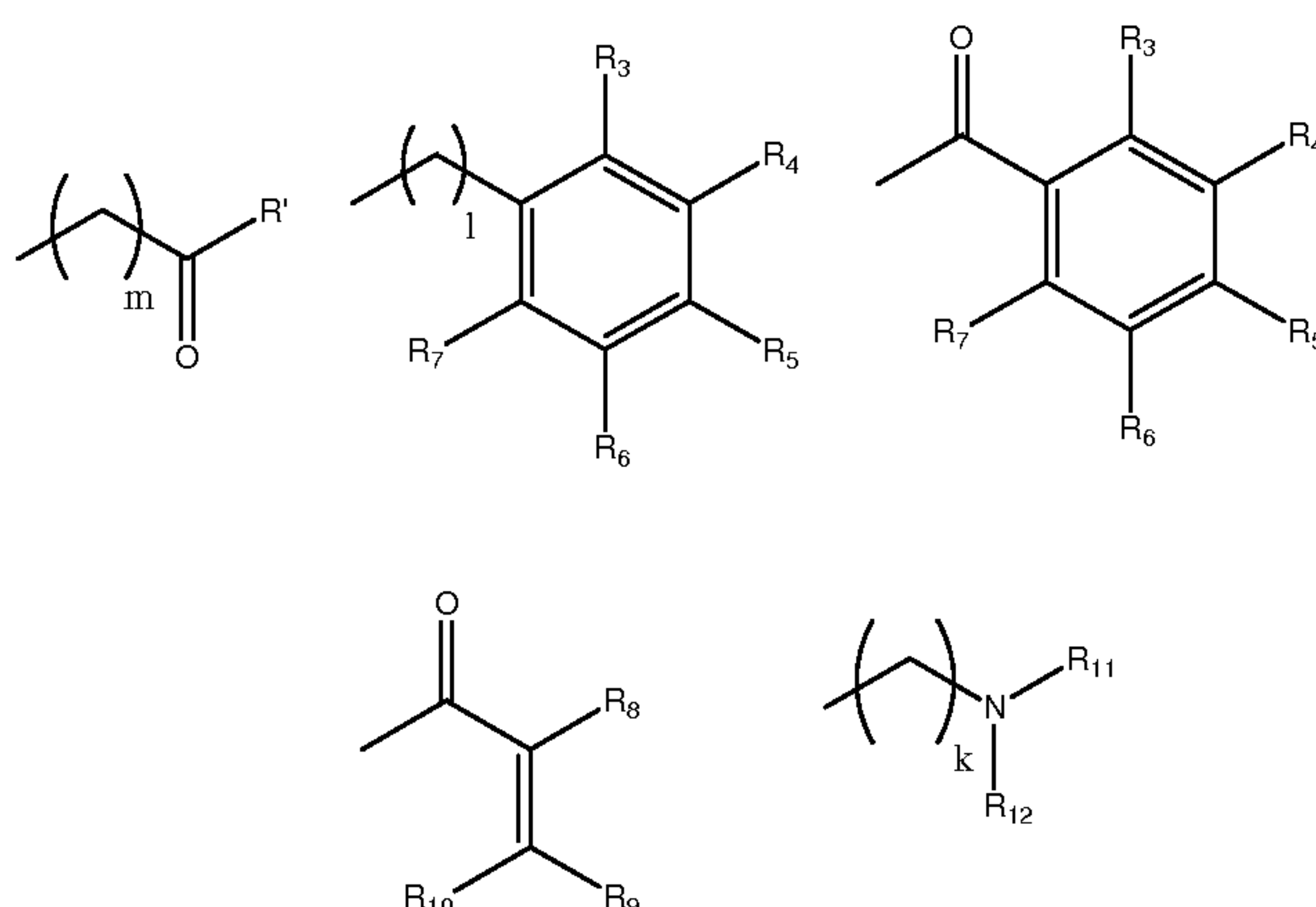
- R_{14} représente un groupe choisi parmi les groupes de formules suivantes :

15

13



- R'_1 et R'_2 représentent, indépendamment, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe de formules suivantes :



5

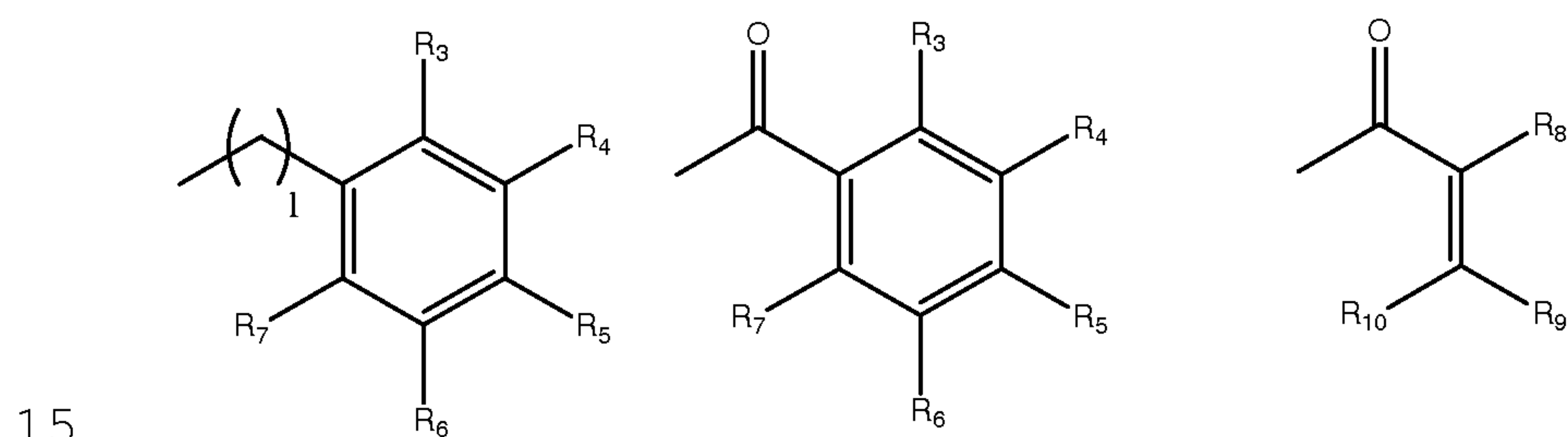
R_{11} et R_{12} correspondant, indépendamment, à des groupes répondant à la même définition que R'_1 et R'_2 donnée ci-dessus ;

- 10 - R' est un groupe OR_{13} , amine ;
- R_3 , R_4 , R_5 , R_6 et R_7 représentent, indépendamment, H, un groupe éthylénique, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe -O-aryle, un groupe -O-alkyle, un groupe acyle, un groupe alkylaryle, un atome
- 15 d'halogène, lesdits groupes alkyle, aryle, alkylaryle, -O-aryle, -O-alkyle étant éventuellement perfluorés, un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote, de soufre et/ou

de sélénium pouvant s'intercaler dans lesdits groupes, à condition que l'un au moins des R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 représente un groupe éthylénique;

- R_8 , R_9 et R_{10} représentent, indépendamment, H, un
 5 groupe éthylénique, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe -O-aryle, un groupe -O-alkyle, un groupe acyle, un groupe alkylaryle, un atome d'halogène, lesdits groupes alkyle, aryle, alkylaryle, -O-aryle, -O-alkyle étant éventuellement perfluorés, un ou
 10 plusieurs atomes d'oxygène, d'azote, de soufre et/ou de sélénium pouvant s'intercaler dans lesdits groupes ;

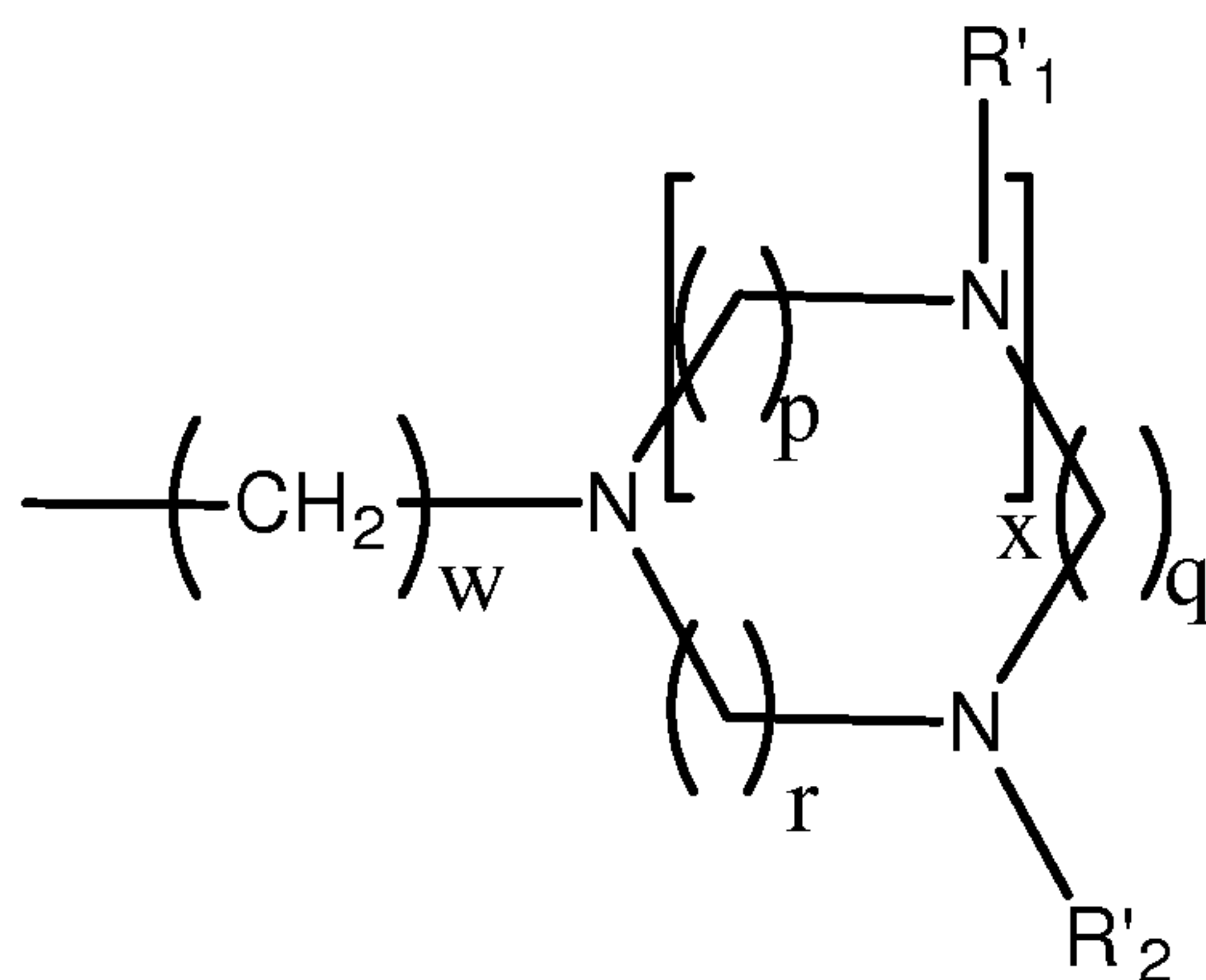
- R_{15} représente un groupe de formules suivantes :



les R_3 à R_{10} étant tels que définis ci-dessus ;

- R_{13} représente H, un métal, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe acyle, un groupe alkylaryle, lesdits groupes alkyle, aryle, alkylaryle étant
 20 éventuellement perfluorés et un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou de sélénium pouvant s'intercaler dans lesdits groupes ;

- R_{16} représente un groupe de formule :

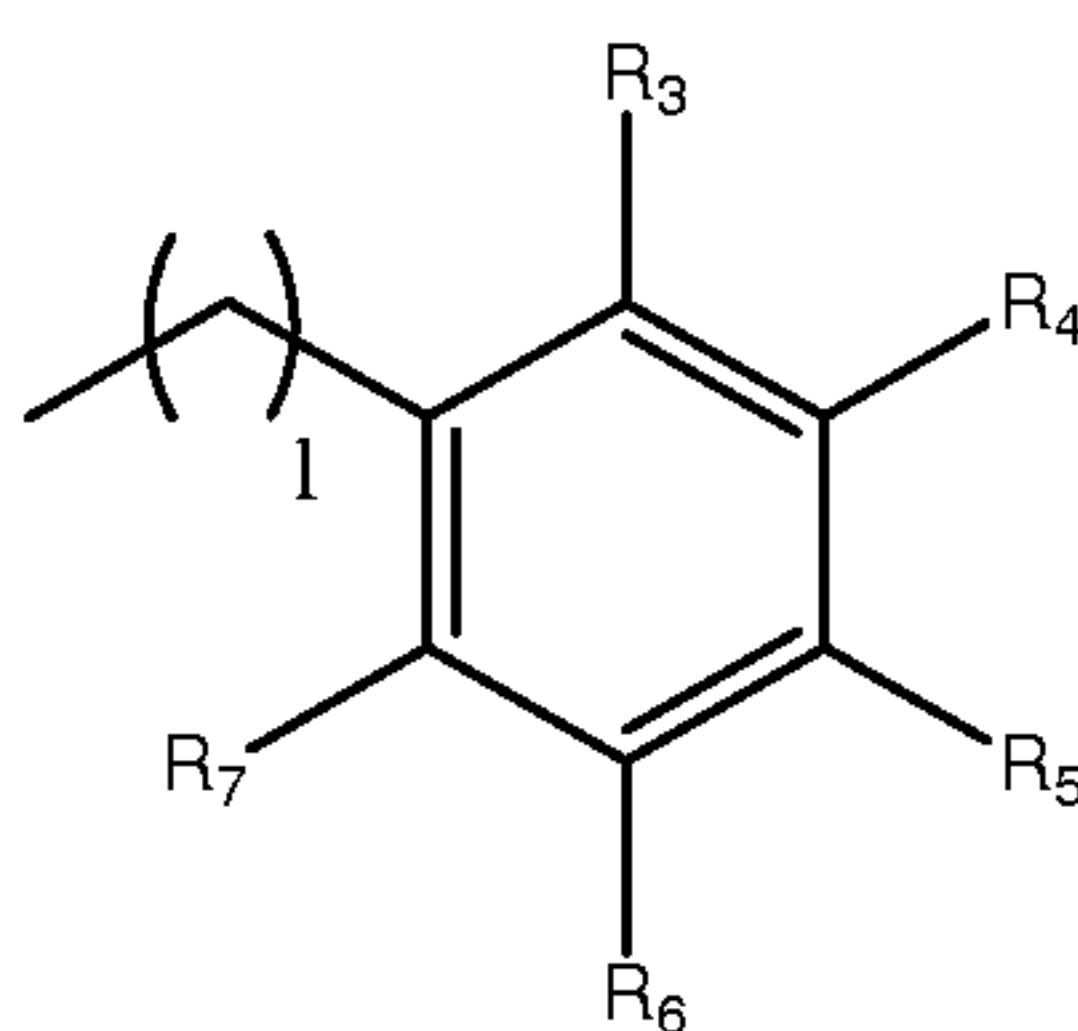


les R'_1 et R'_2 étant tels que définis ci-dessus ;

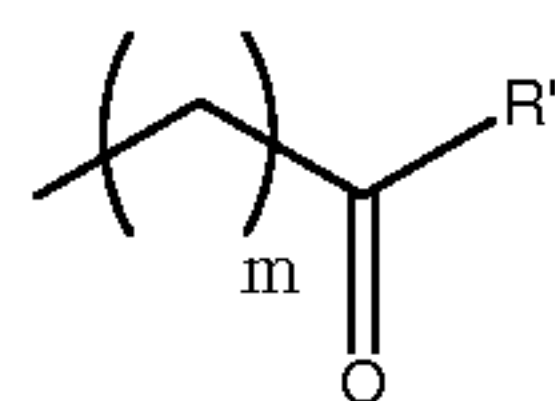
- k, l, m, u, p, q, r, x et w sont des entiers allant de 0 à 20, v est un entier allant de 1 à 20, à la
 5 condition que, lorsque x est égal à 0, $(r+q)$ est au moins égale à 2, et lorsque x est égal à 1, au moins l'un des p, q, r est différent de 0.

On précise que p, q, r et x correspondent au nombre de répétitions du motif pris entre
 10 parenthèses (pour p, q et r) ou entre crochets (pour x).

Avantageusement, des monomères intéressants sont des monomères, pour lesquels R_{14} représente un groupe de formule suivante :



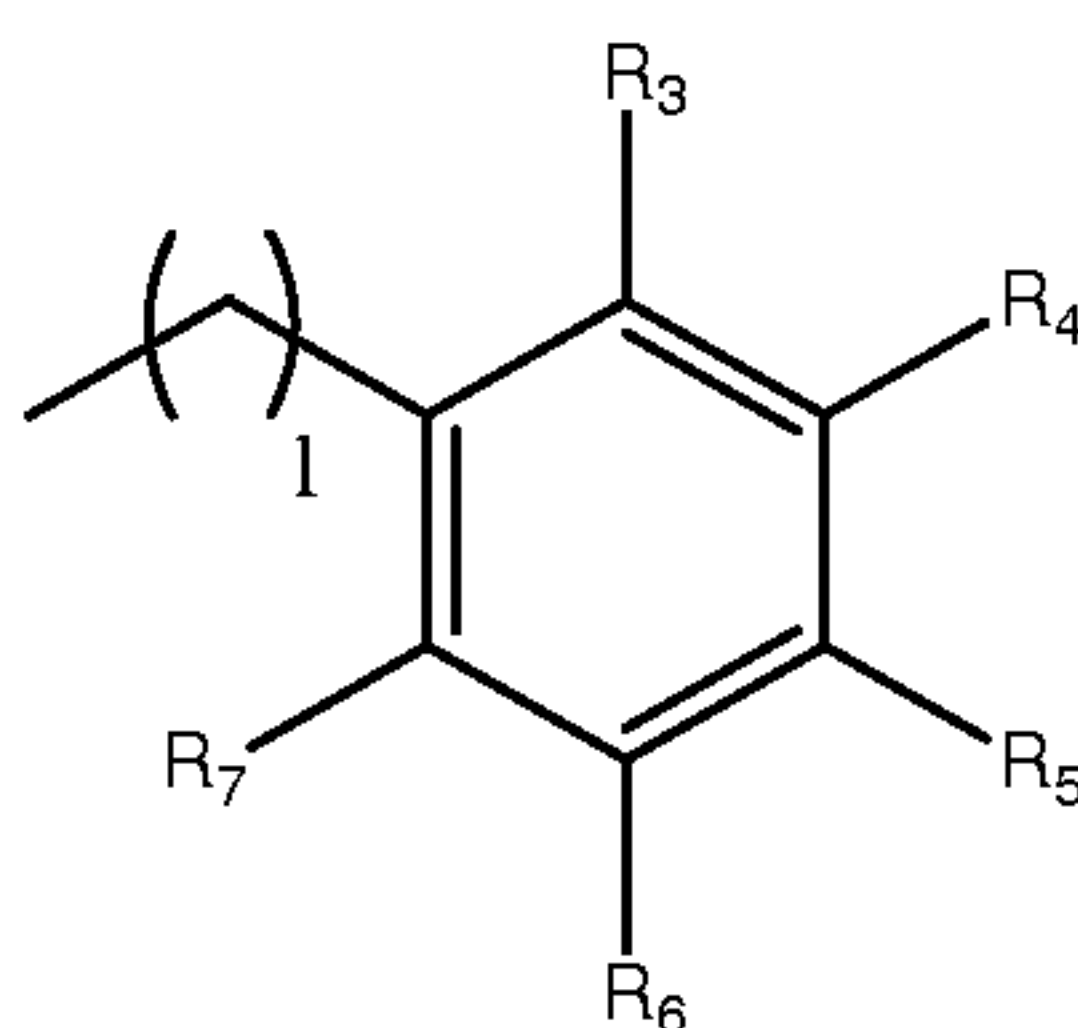
15 et l'un au moins des R'_1 et R'_2 représente



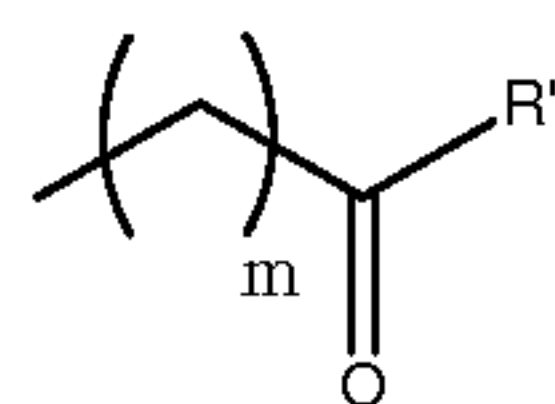
les R_3 à R_7, R', l et m répondant à la même définition que celle donnée ci-dessus, p, q, r et x étant
 20 avantageusement, au moins égaux à 1, à la condition

toujours que l'un au moins des R_3 à R_7 représente un groupe éthylénique.

Plus particulièrement, des monomères conformes à la définition donnée ci-dessus sont des monomères pour lesquels R_{14} est un groupe de formule :



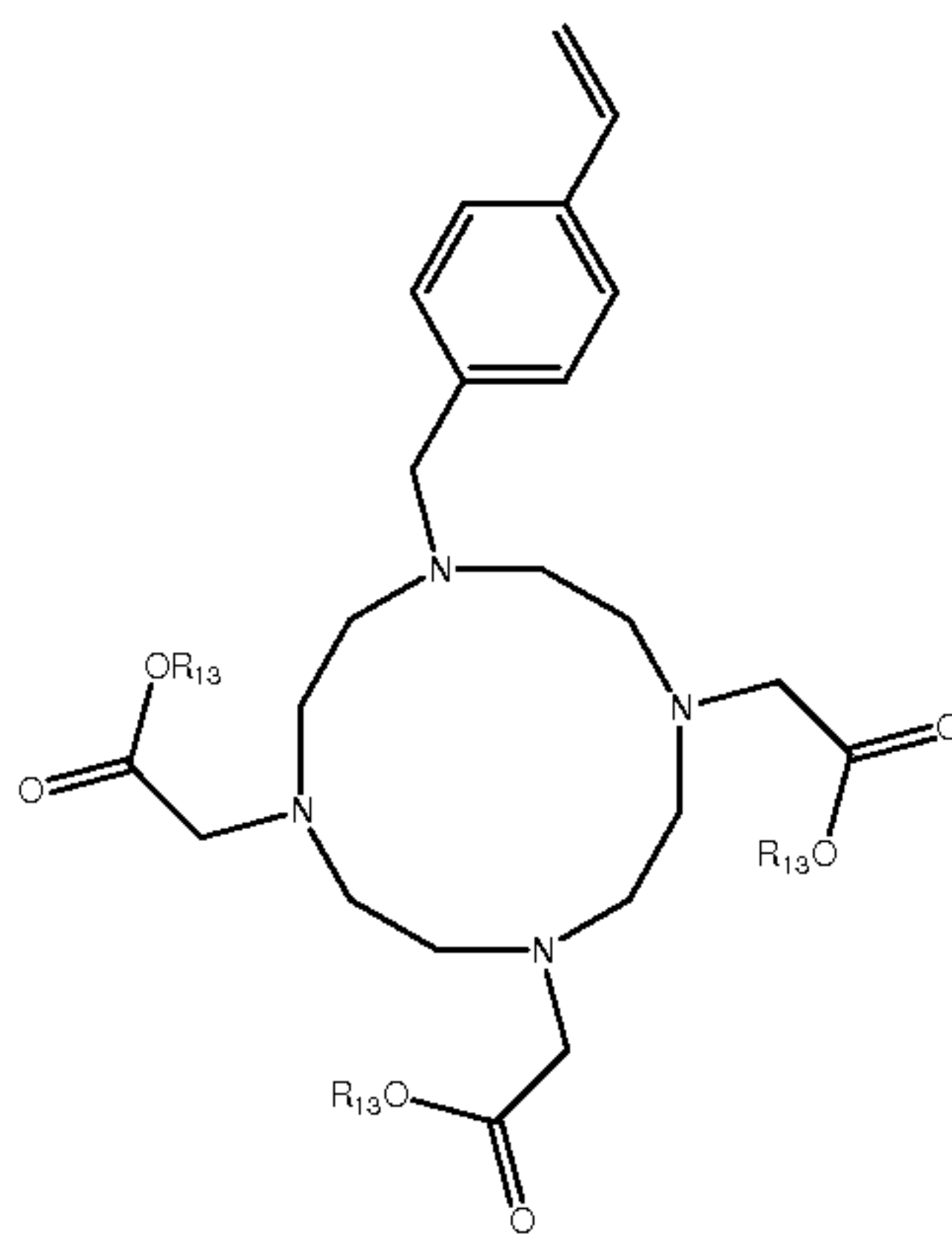
R'_1 et R'_2 représentent un groupe de formule :



les R_3 à R_7 , R' , l et m répondant à la même définition que celle donnée ci-dessus, p , q , r et x étant, avantageusement au moins égaux à 1, à la condition toujours que l'un au moins des R_3 à R_7 représente un groupe éthylénique. En particulier, l et m peuvent être des entiers égaux à 1 et p , q , r et x peuvent être des entiers égaux à 2.

Un monomère particulier répondant à la définition ci-dessus est un monomère répondant à la formule (V) suivante :

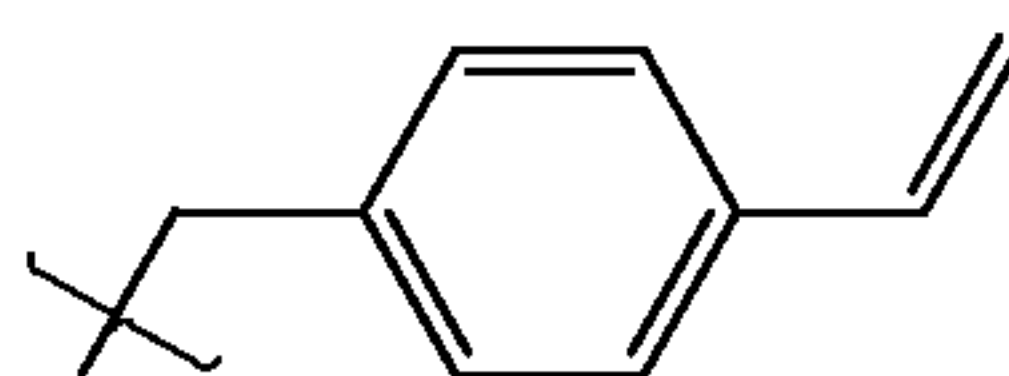
17



(V)

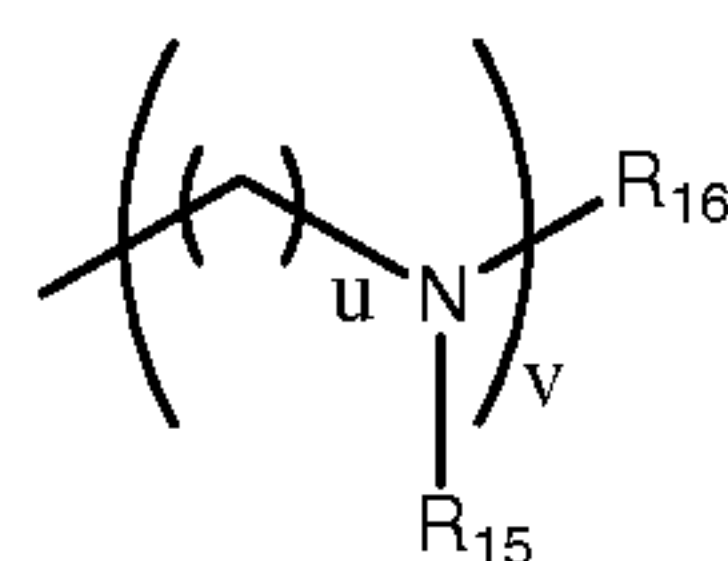
R_{13} représentant, en particulier, H, un groupe alkyle, tel qu'un groupe éthyle, un métal.

Ainsi, pour le monomère de formule (V), R_{14}
5 correspond à un groupe de formule :

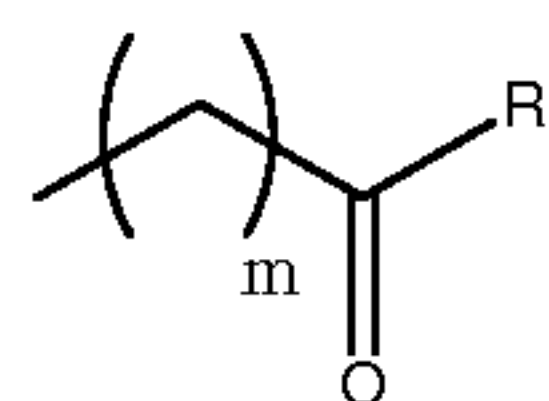


tandis que R_1 et R_2 correspondent à un groupe de formule $-\text{CH}_2-\text{COOR}_{13}$, et p , q , r et x sont des entiers égaux à 2.

10 Avantageusement, R_{14} peut représenter, également, un groupe de formule :

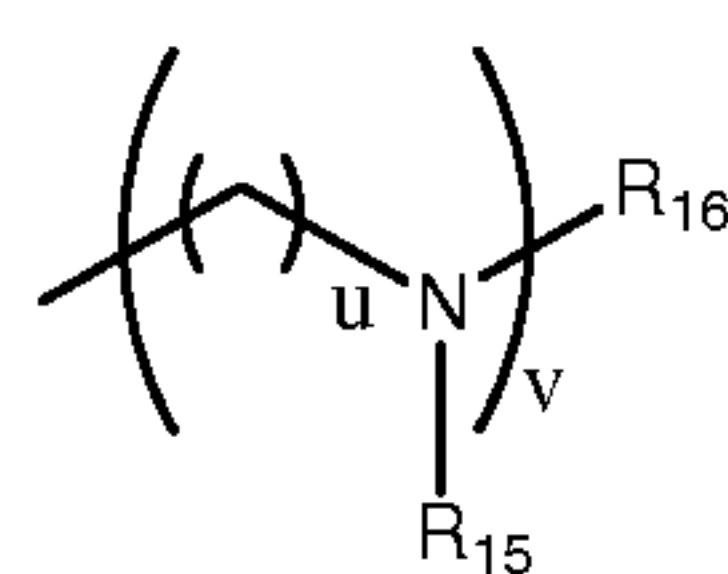


et l'un au moins des R'_1 et R'_2 représente :

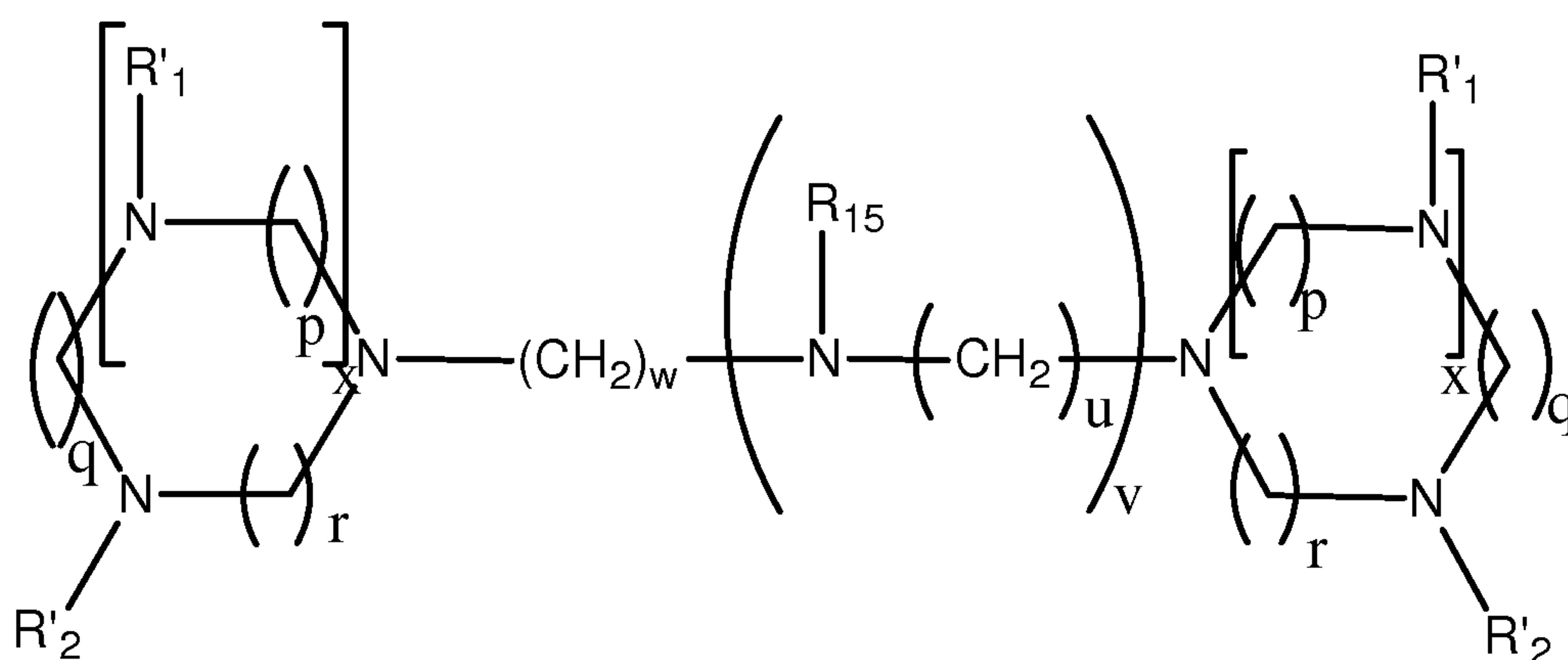


15 R_{15} , R_{16} , R' , m , u et v répondant aux mêmes définitions que celles données ci-dessus, et p , q , r et x étant, avantageusement, au moins égaux à 1.

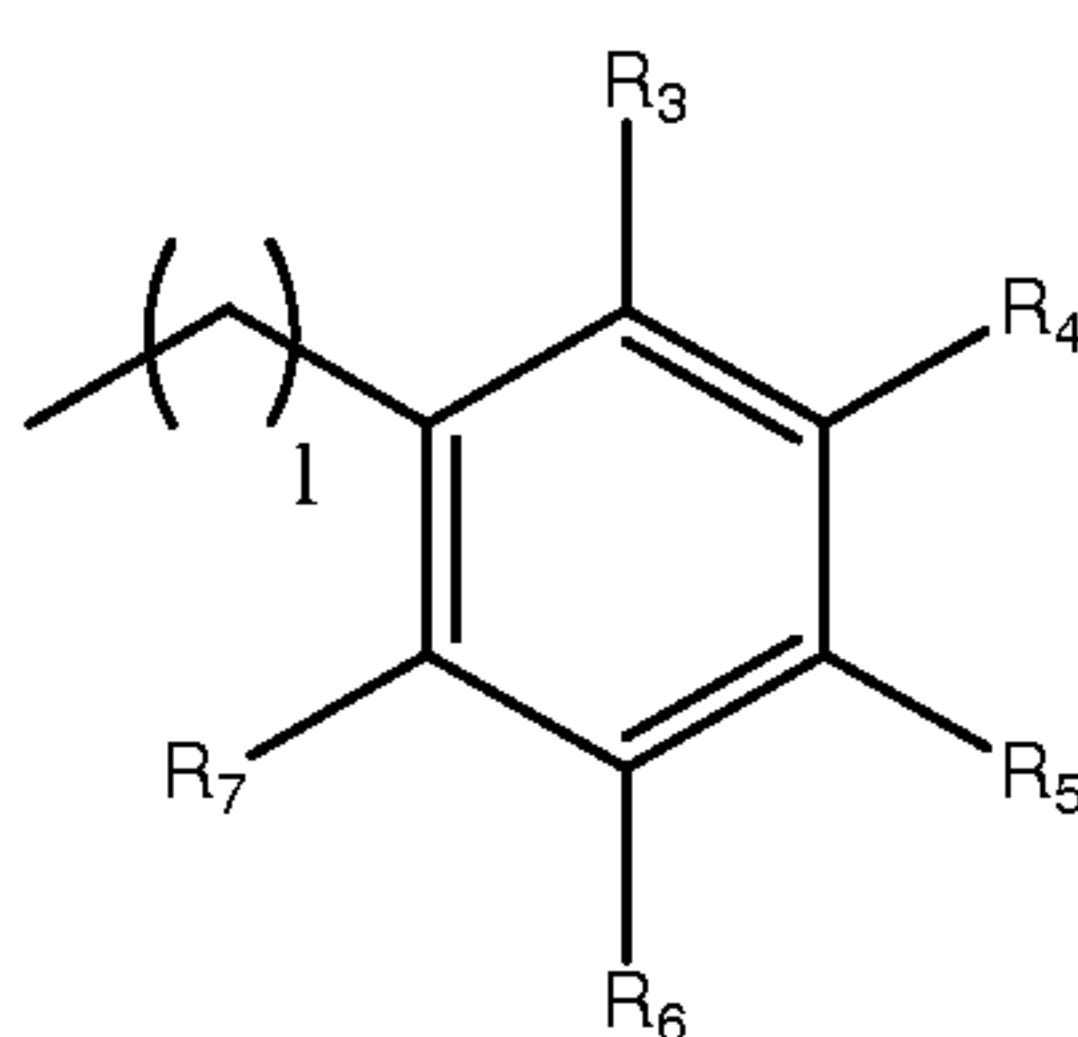
On précise que, lorsque R_{14} correspond à un groupe de formule :



les monomères peuvent être représentés par la formule
5 générale suivante :

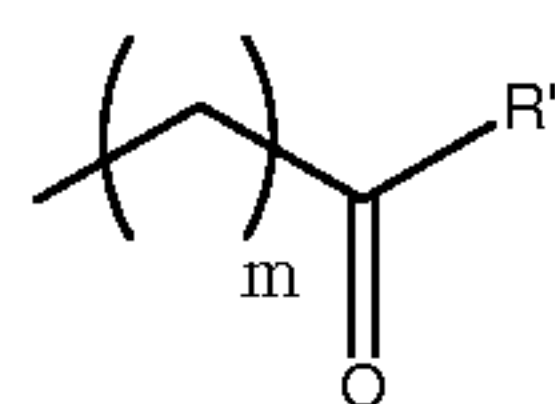


Un groupe de monomères particuliers tombant sous le coup de la définition donnée ci-dessus correspond à ceux pour lesquels R_{15} correspond à un
10 groupe de formule :



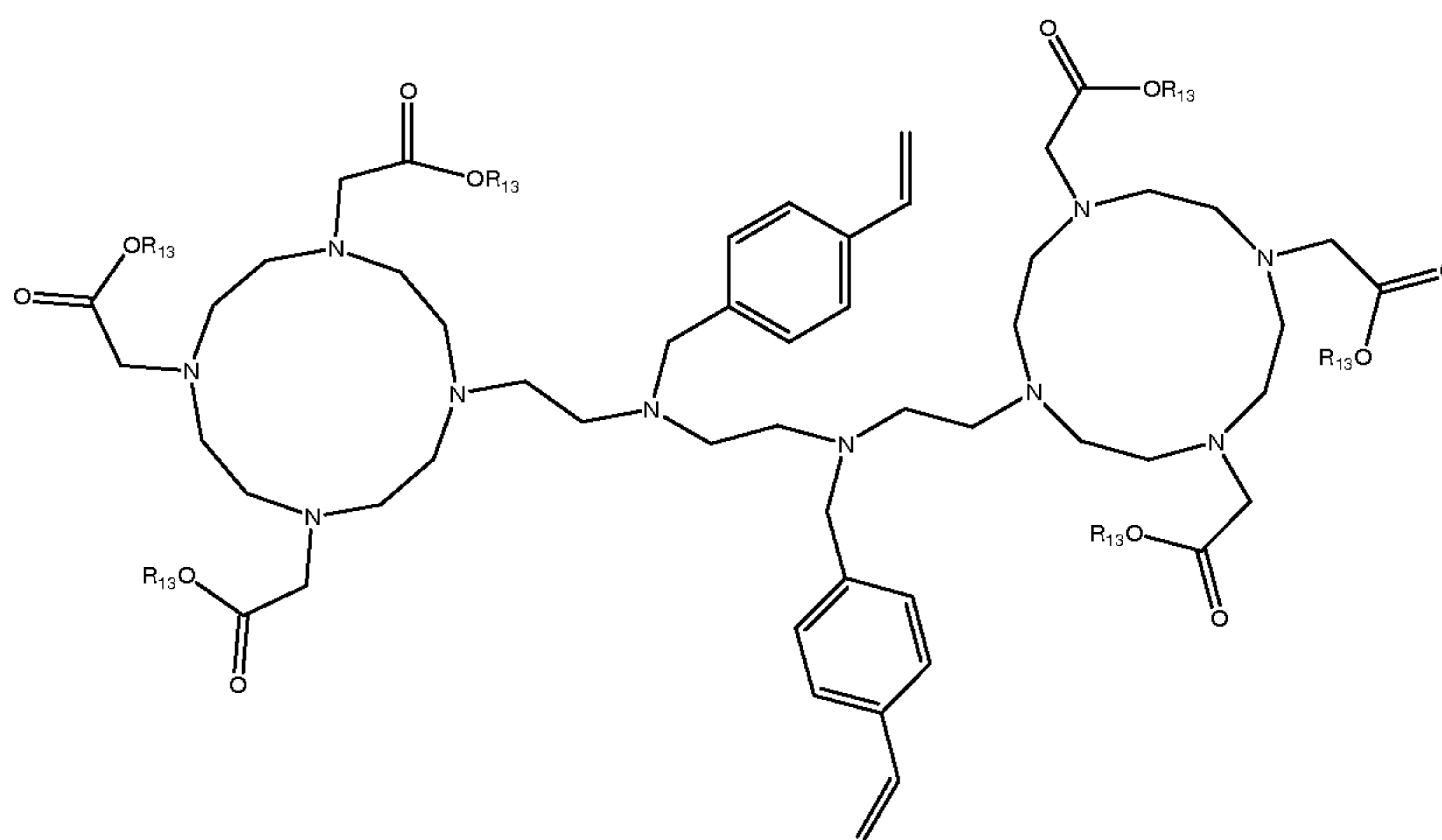
1, et les R_3 à R_7 répondant à la même définition que celle donnée ci-dessus, avec la condition que l'un au moins des R_3 à R_7 représentent un groupe éthylénique,
15 et les groupes R'_1 et R'_2 représentent un groupe de formule :

19



avec m et R' répondant aux mêmes définitions que celles
données ci-dessus, p , q , r et x étant, avantageusement,
au moins égaux à 1. En particulier, p , q , r , x , u , v et
5 w représentent, par exemple, un entier égal à 2.

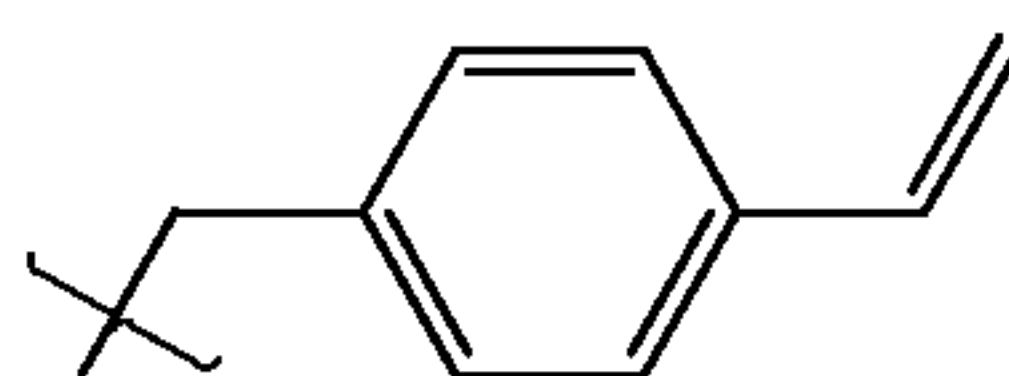
Un monomère particulier entrant sous le
coup de la définition précédente répond à la formule
(VI) suivante :



(VI)

10 R_{13} représentant, en particulier, H, un métal, ou un
groupe alkyle, tel qu'un groupe éthyle,
et les sels éventuels de celui-ci.

Ainsi, pour ce monomère de formule (VI),
les R_{15} représentent un groupe de formule :



15

tandis que R'_1 et R'_2 correspondent à un groupe de
formule $-\text{CH}_2-\text{COOR}_{13}$, et p , q , r , x , u , v et w sont des
entiers égaux à 2.

De part la présence d'atomes d'azote porteurs de doublets libres, ces monomères sont aptes à former un complexe de coordination avec l'élément métallique approprié.

5 L'élément métallique peut être un métal alcalin, un métal alcalino-terreux, un métal de transition, un lanthanide, un actinide ainsi que les éléments Al, Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi et Po.

En particulier, l'élément métallique est
10 avantageusement un lanthanide, tel que l'ytterbium.

La formation de complexes de coordination sera explicitée davantage ci-dessous.

Ainsi, avant l'étape de polymérisation, le
15 procédé de l'invention peut comprendre une étape de préparation du complexe de coordination susmentionné. Par exemple, la formation du complexe peut consister à mettre en contact les monomères susmentionnés avec une solution aqueuse et/ou organique comprenant l'élément
20 métallique approprié.

Classiquement, l'étape de polymérisation du procédé de l'invention se déroule, outre la présence du complexe de coordination, en présence éventuellement
25 d'un initiateur de polymérisation et éventuellement d'un solvant porogène et d'un ou plusieurs comonomères.

Avantageusement, lorsque l'étape de polymérisation se déroule sans comonomères, les monomères entrant dans la constitution des complexes de
30 coordination comprendront au moins deux groupes éthyléniques.

L'initiateur de polymérisation est un amorceur radicalaire classiquement choisi parmi les composés peroxydes, azonitriles (tel que le 2,2'-azobisisobutyronitrile), azoesters, azoamides.

5 L'initiateur peut être introduit, dans le milieu de polymérisation, selon des quantités variables, par exemple, selon des quantités pouvant aller de 0 à 50% massique, par rapport à la masse totale de monomères mis en jeu.

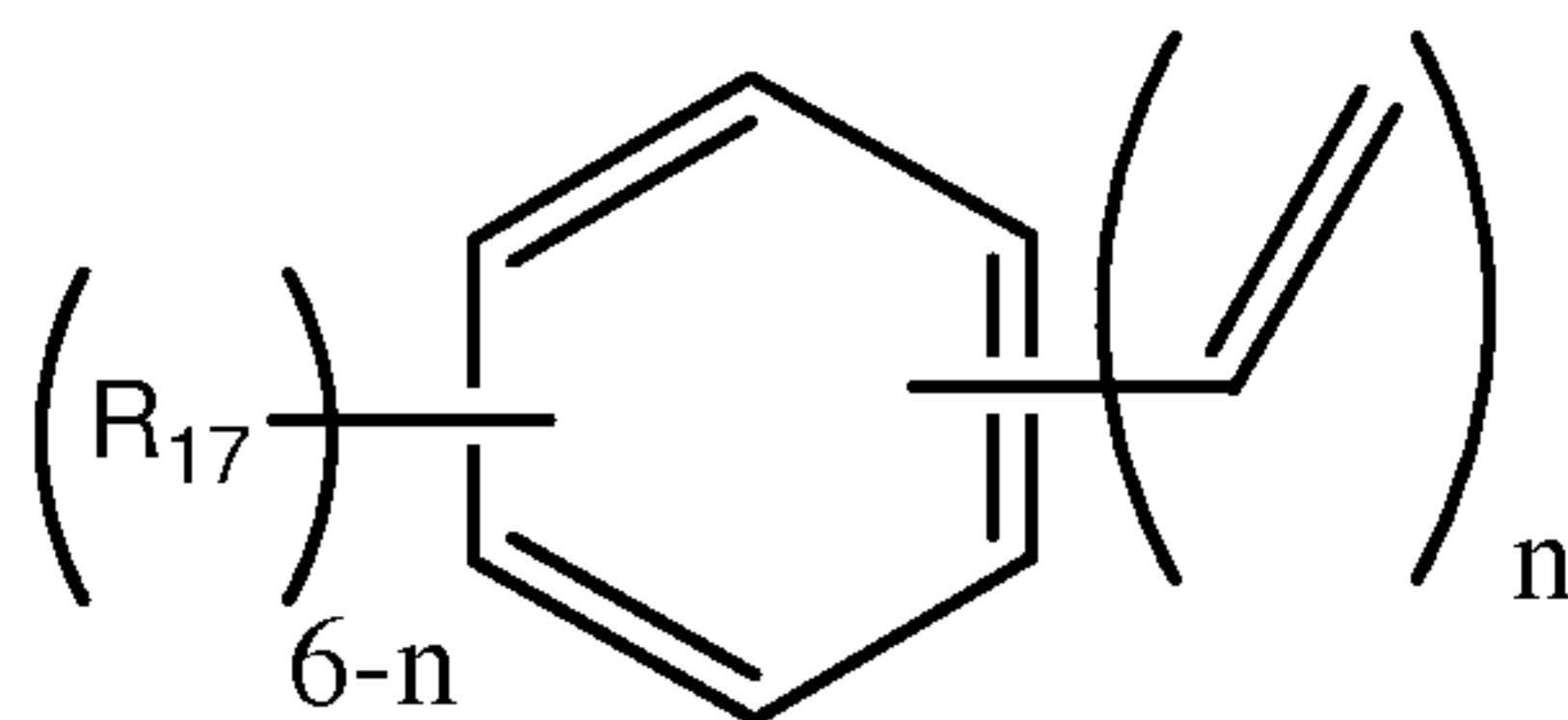
10 Le solvant porogène peut être un solvant organique polaire, apolaire et peut être choisi parmi les solvants éthers (tels que le tétrahydrofurane), le diméthylsulfoxyde, des solvants phthalates (tels que le diméthylphthalate, le dibutylphthalate), des solvants
15 alcooliques (tels que le méthanol, l'éthanol), des solvants aromatiques (tels que le toluène, le fluorobenzène), des solvants cétones.

L'étape de polymérisation peut être
20 réalisée en présence d'un ou plusieurs comonomères, lesdits comonomères étant, généralement différent des monomères entrant dans la constitution des complexes de coordination.

Ces comonomères peuvent être choisis parmi
25 les monomères styréniques ou les monomères acrylates.

Avantageusement, les comonomères comprennent au moins deux groupes éthyléniques, assurant ainsi un rôle d'agent de réticulation. Les matériaux ainsi obtenus présentent une bonne tenue
30 mécanique.

Des comonomères susceptibles d'être utilisés peuvent être des monomères styréniques de formule (VII) suivante :

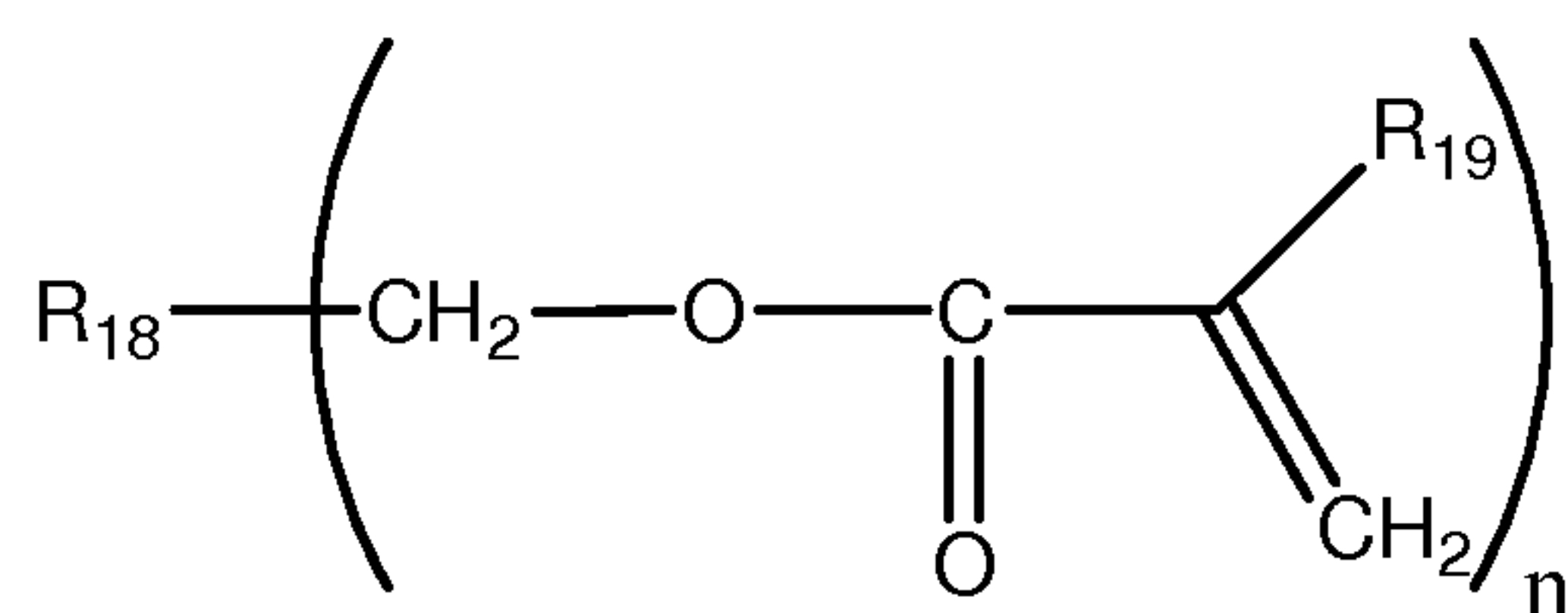


(VII)

5 dans laquelle les (6-n) R_{17} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe -O-aryle, un groupe -O-alkyle, un groupe acyle, un groupe alkylaryle, un atome d'halogène, lesdits groupes
 10 alkyle, aryle, alkylaryle, -O-aryle, -O-alkyle étant éventuellement perfluorés et n est un entier allant de 1 à 3, de préférence, n étant égal à 2.

En particulier, un comonomère approprié peut être le divinylbenzène, en particulier le 1,4-
 15 divinylbenzène.

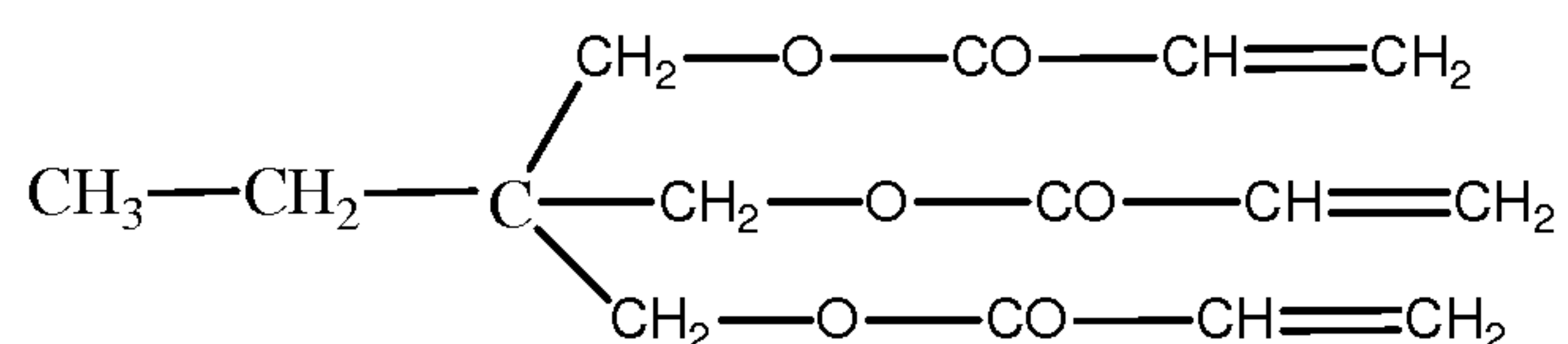
Des comonomères susceptibles d'être utilisés peuvent être également des composés acrylates de formule (VIII) suivante :



(VIII)

20 dans laquelle R_{18} représente un groupe alkyle, R_{19} représente H ou un groupe alkyle et n étant un entier allant de 1 à 3.

En particulier, un comonomère approprié de ce type peut être le triméthylolpropanetriacrylate (connu sous l'abréviation TMPTA) de formule suivante :



5 Classiquement, l'étape de polymérisation est réalisée à une température allant de 40 à 100°C.

En particulier, l'étape de polymérisation peut consister en :

- la copolymérisation d'un complexe de coordination formé d'un monomère de formule (V) et d'ytterbium, en présence de divinylbenzène ;

- la polymérisation d'un complexe de coordination formé de monomères de formule (II) et d'ytterbium ;

15 - la copolymérisation d'un complexe de coordination formé de monomères de formule (II) et d'ytterbium, en présence de divinylbenzène ou de triméthylolpropanetriacrylate ;

- la polymérisation d'un complexe de coordination formé de monomères de formule (III) et de cuivre.

Après l'étape de polymérisation, un gel est obtenu, correspondant à un réseau tridimensionnel, dont la structure est imprégnée par le solvant. Le gel, une fois synthétisé, doit être séché, afin d'obtenir le matériau polymérique dopé sec.

Ainsi, le procédé comprend avantageusement une étape de séchage du gel obtenu, cette étape étant avantageusement une étape de séchage supercritique au

CO₂. Pour ce faire, cette étape de séchage supercritique au CO₂ peut être précédée d'une étape d'échange de solvant consistant à remplacer le solvant présent dans les pores du gel par un solvant miscible au CO₂. Cette étape de séchage supercritique au CO₂ permet notamment de respecter l'intégrité physique de la mousse.

L'on obtient, grâce au procédé de l'invention, des matériaux polymériques dopés par un élément métallique, présentant un pourcentage élevé d'élément métallique (pouvant être supérieur à 20% massique) et avec une répartition à l'échelle moléculaire de l'élément métallique au sein du matériau.

Ainsi, l'invention a trait à des matériaux polymériques dopés par au moins un élément métallique susceptibles d'être obtenus par un procédé tel que défini ci-dessus.

Ces matériaux peuvent être utilisés dans de nombreux domaines nécessitant la mise en œuvre de matériaux dopés par des éléments métalliques et notamment dans l'élaboration d'éléments de cibles laser utilisés, en particulier, dans des expériences de fusion par confinement inertiel.

Des matériaux particuliers conformes à l'invention sont des matériaux obtenus par :

- la copolymérisation d'un complexe de coordination formé d'un monomère de formule (V) et d'ytterbium, en présence de divinylbenzène ;

- la polymérisation d'un complexe de coordination formé de monomères de formule (II) et d'ytterbium ;
- la copolymérisation d'un complexe de coordination formé de monomères de formule (II) et d'ytterbium, en présence de divinylbenzène ou de triméthylolpropanetriacrylate ;
- la polymérisation d'un complexe de coordination formé de monomères de formule (III) et de cuivre.

Ils peuvent être utilisés en tant que catalyseur, en tant que matériaux luminescents, magnétiques.

Enfin, ils peuvent être utilisés en tant que matériaux à empreinte ionique. Pour ce faire, les matériaux dopés obtenus par le procédé de l'invention peuvent être soumis à un traitement acide, destiné à éliminer une partie des éléments métalliques complexés dans ledit matériau. Les sites vacants constituent ainsi des empreintes spécifiques de l'élément spécifique du métal initialement introduit. De ce traitement, il en résulte un matériau dit « à empreinte ionique », capable de piéger sélectivement l'élément métallique « imprimé » lors d'une mise en contact avec un fluide comprenant ledit élément métallique. Ce type de matériaux peut ainsi être utilisé pour l'extraction sélective de métaux, notamment, lors du retraitement d'effluents de combustibles nucléaires, tel que la séparation des lanthanides, ou encore la décontamination de fluides biologiques.

Parmi les monomères susceptibles d'être utilisés dans le cadre du procédé de l'invention, certains sont nouveaux.

5 Ainsi, l'invention a trait également à de nouveaux monomères, ces monomères correspondant à ceux de formules générales (I) et (IV) définies ci-dessus et à ceux des formules particulières (II), (III), (V) et (VI) telles que définies ci-dessus.

10

Ces monomères sont fabriqués classiquement par des réactions de substitutions nucléophiles entre des amines et des composés halogénés.

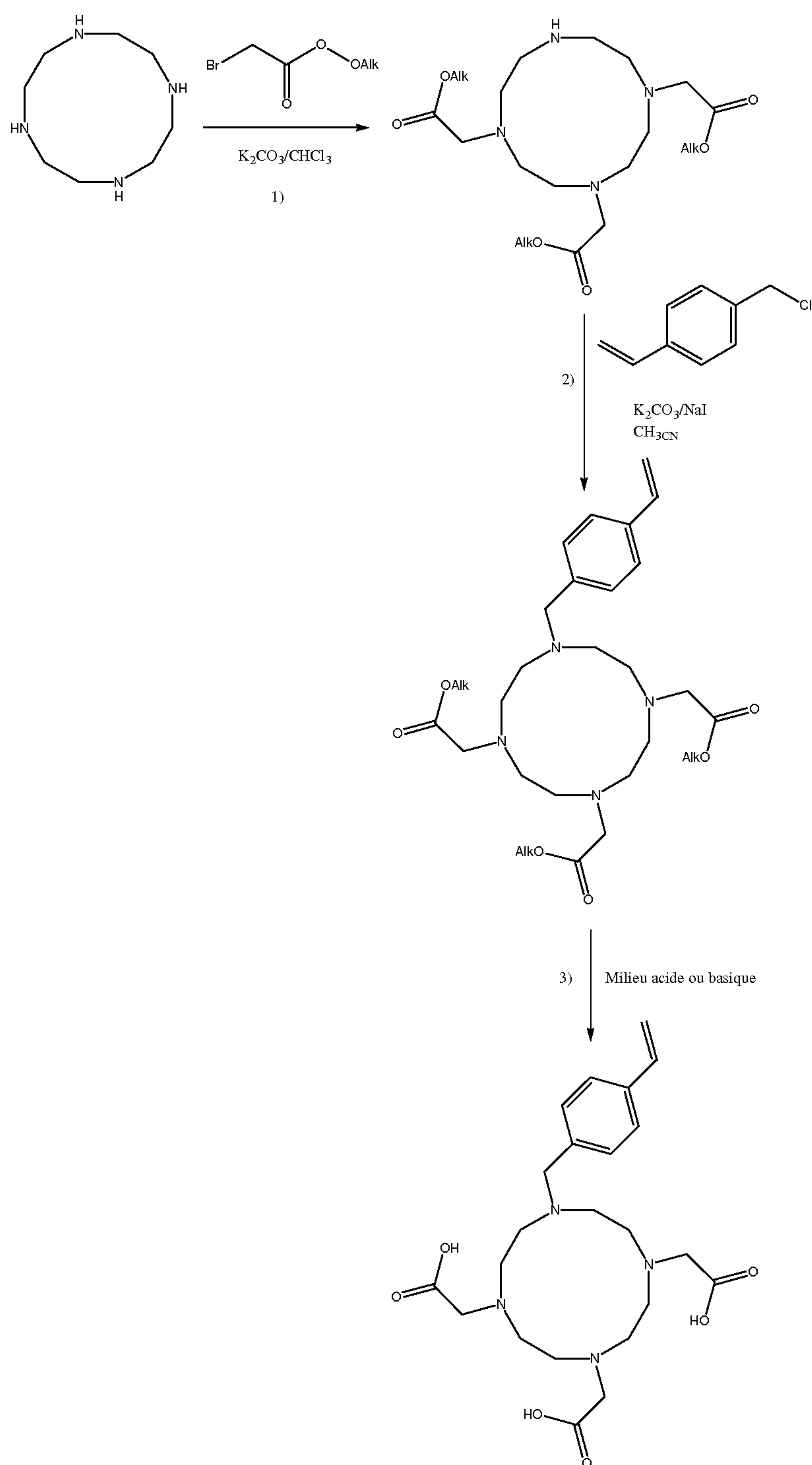
15 Ainsi, à titre d'exemple, la préparation du monomère final de formule (V), avec R_{13} correspondant à H ou Na, peut se dérouler, par exemple selon le schéma réactionnel suivant en trois étapes :

20 - une première étape 1) consistant en une fonctionnalisation avec un composé bromoacétate d'alkyle ;

 - une seconde étape 2) consistant en une alkylation ;

25 - une troisième étape 3) consistant en une déprotection en milieu acide ou basique pour libérer les groupes carboxyliques

27



Alk correspondant à un groupe alkyle, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle, butyle (en particulier, *t*-butyle).

Comme mentionné précédemment, les monomères tels que définis ci-dessus sont utilisés sous forme de complexe de coordination avec au moins un élément métallique dans le procédé de préparation des matériaux polymériques de l'invention.

Ainsi, l'invention a trait également à des complexes de coordination comprenant au moins un élément métallique et au moins un monomère de formules (I) à (VI) telles que définies ci-dessus.

L'élément métallique peut être un métal alcalin, un métal alcalino-terreux, un métal de transition, un lanthanide, un actinide ainsi que les éléments Al, Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi et Po.

En particulier, l'élément métallique est avantageusement un lanthanide, tel que l'ytterbium.

Les complexes de coordination susmentionnés sont obtenus par mise en contact des monomères de formules (I) à (VI) telles que définies ci-dessus, éventuellement sous forme de sels, avec un composé de MX_n , M représentant l'élément métallique, X un anion et n la valence dudit élément métallique.

A titre d'exemples, X peut être un chlorure, bromure, fluorure, iodure, iodate, nitrate, sulfate, sulfonate, sulfite, nitrate, nitrite, phosphate, phosphite, cyanure, azidure, hydroxyle, chlorate, perchlorate, acétate, trifluorométhanesulfonate (ou triflate), trifluoroacétate, trichloroacétate, alcoxyde, acétylacétonate, cyclopentadiényle, alcynure.

La réaction de formation des complexes peut être effectuée en milieu aqueux, organique ou en émulsion multiphasique.

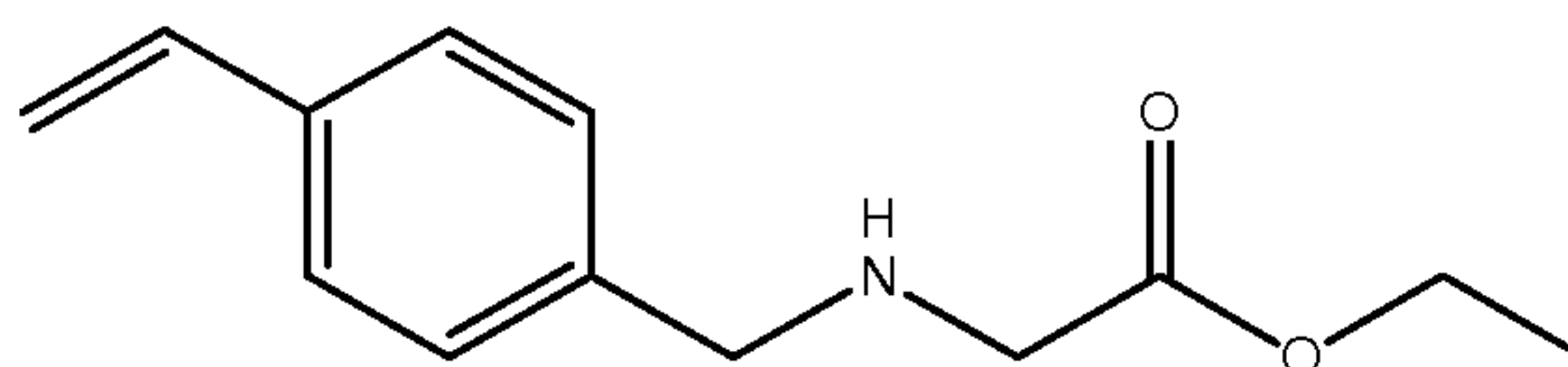
Des complexes particuliers sont des complexes de monomères de formule (II), (III) ou (V) avec un élément métallique, tel que l'ytterbium ou le cuivre.

L'invention va maintenant être décrite plus en détail par rapport aux exemples donnés ci-dessus, fournis à titre illustratif et non limitatif.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

EXEMPLE 1

Cet exemple illustre la préparation d'un monomère de formule suivante :



dit composé Gly²OEt.

Dans un ballon bicol de 250 mL surmonté d'un réfrigérant, sous atmosphère d'argon, on charge 21,9 g d'hydrochlorure de glycinate d'éthyle (3 éq., 157,2 mmoles), 18,1 g de carbonate de potassium (2,5 éq., 131,0 mmoles) et 150 mL d'acétonitrile anhydre. Le mélange est agité vigoureusement durant 10 minutes à température ambiante et on additionne 8 g de chlorure de 4-vinylbenzène (1 éq., 52,4 mmoles). Le milieu réactionnel est porté à 70°C et agité vigoureusement durant 18 heures. Le milieu réactionnel est ensuite

laissé revenir à température ambiante et filtré afin d'éliminer les sels. Après évaporation du filtrat sous pression réduite, on obtient 19,4 g de produit brut sous la forme d'une huile visqueuse de couleur jaune.

5 Le produit brut est purifié sur gel de silice neutralisé par de la triéthylamine (300 g de silice, éluant : 100% dichlorométhane puis mélange dichlorométhane/méthanol 98/2). On isole 11,3 g de produit sous la forme d'un liquide jaune pâle.

10 Rendement : 98%.

Caractéristiques physico-chimiques:

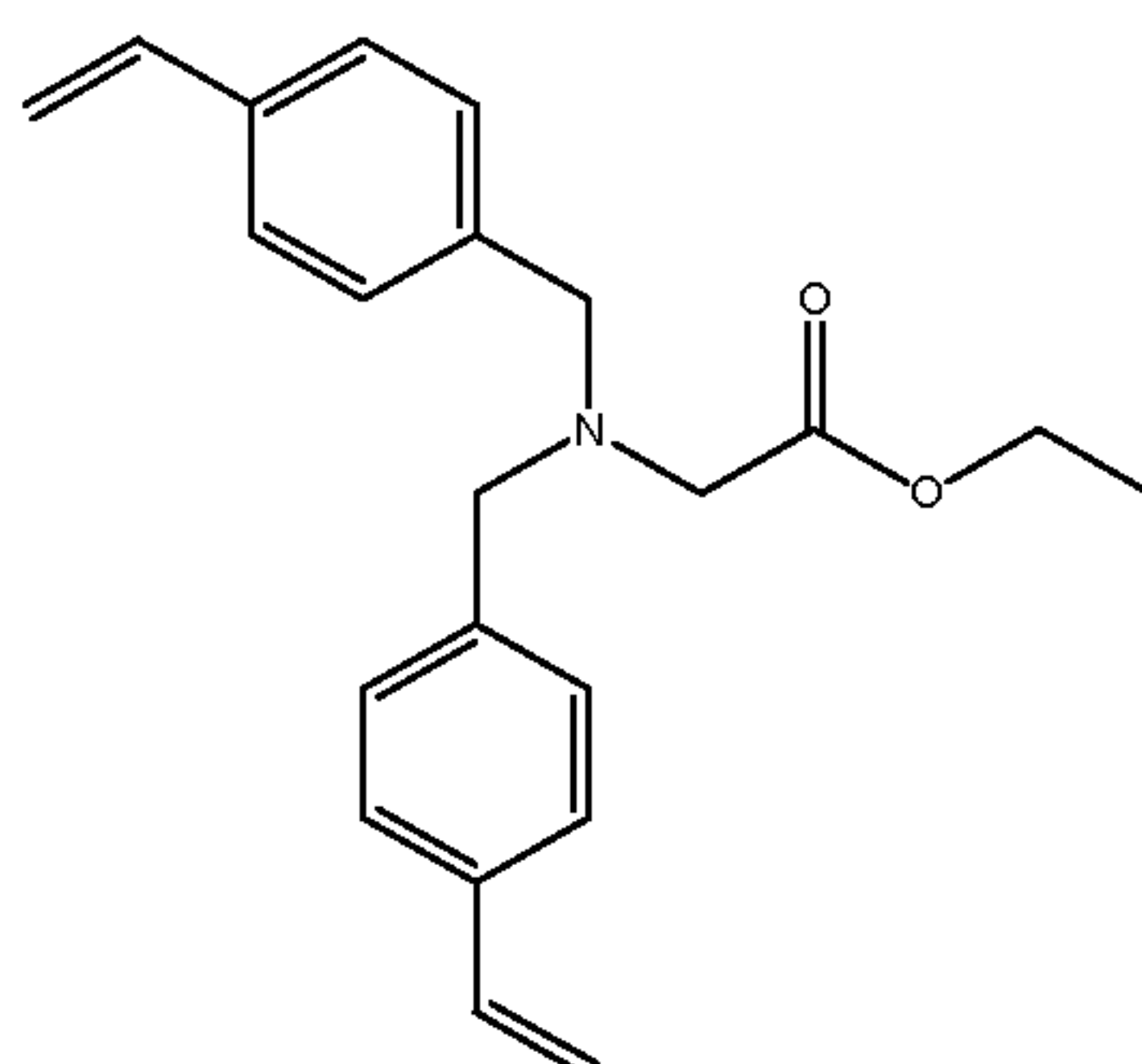
RMN¹H (200,13 MHz, CDCl₃) : δ_H 1,27 (3H, t, $j = 7,2$ Hz, CH₂CH₃), 2,00 (1H, s, NH), 3,40 (2H, s, -CH₂CO-), 4,13
15 (2H, s, CH₂Ar.), 4,18 (2H, q, $j = 7,2/7,0$ Hz, CH₂CH₃), 5,21 (1H, dd, $j = 0,7/10,8$ Hz, CH=CH₂), 5,74 (1H, d, $j = 0,7/17,6$ Hz, CH=CH₂), 6,70 (1H, dd, $j = 10,8/17,6$ Hz, CH=CH₂.), 7,28 (2H, d, $j = 8,0$ Hz, CH-Ar), 7,37 (2H, d, $j = 8,2$ Hz, CH-Ar)

20 **RMN¹³C** (50,32 MHz, CDCl₃): δ_C 13,8; 43,6; 52,5; 60,3; 113,0; 125,9 (2C); 128,0 (2C); 136,1; 136,2; 139,0; 173,9

EXEMPLE 2

25

Cet exemple illustre la préparation du monomère de formule suivante :



dit composé Gly^{2'}OEt.

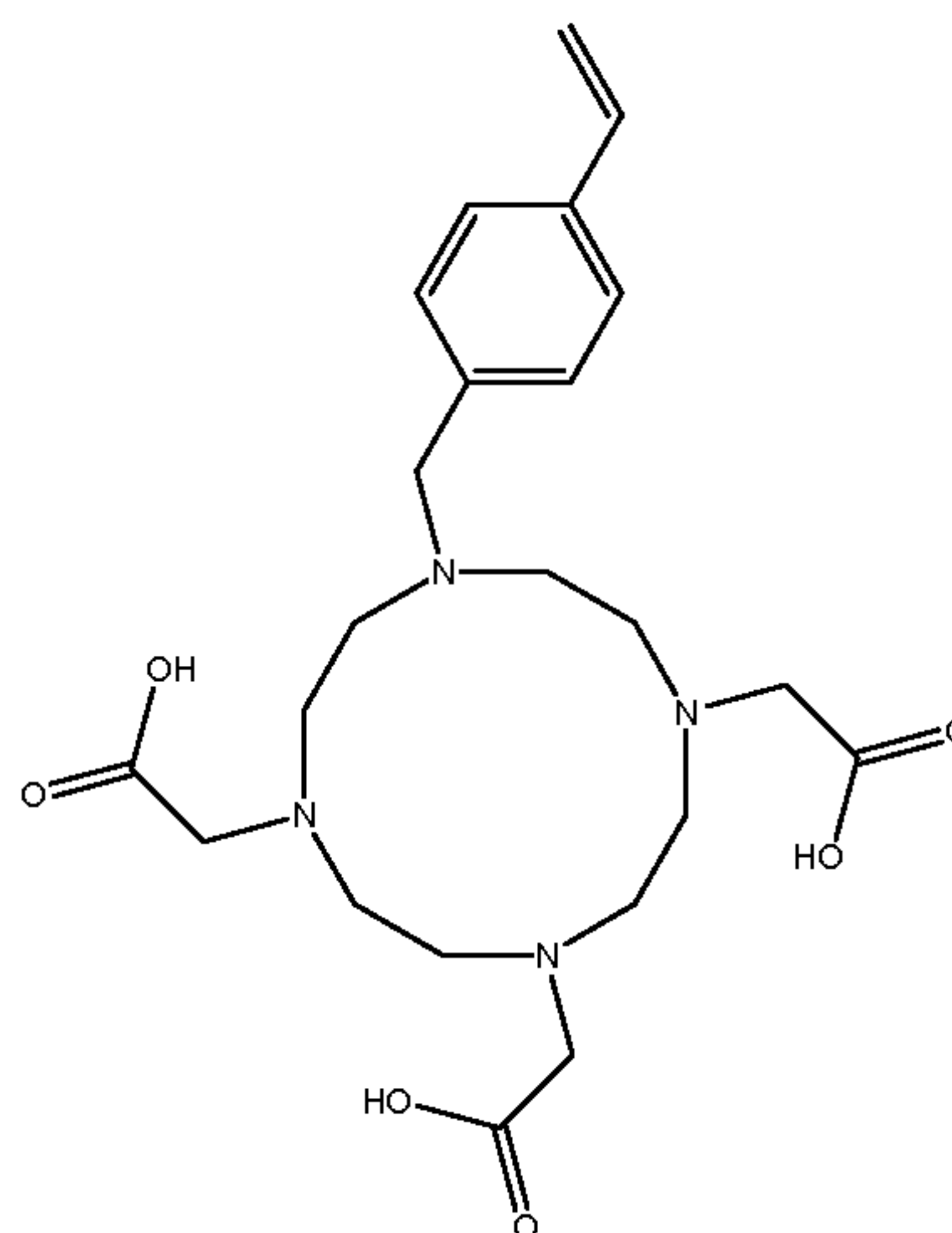
Dans un ballon de 100 mL surmonté d'un réfrigérant, sous atmosphère d'argon, on charge 1 g
 5 d'hydrochlorure de glycinate d'éthyle (7,1 mmoles),
 3,37 g de carbonate de potassium (1,7 éq., 12,2 mmoles), 2,18 g de chlorure de 4-vinylbenzyle (2 éq., 14,3 mmoles), 5% molaire d'iodure de sodium et 30 mL d'acétonitrile anhydre. Le mélange est porté à 70°C et
 10 agité durant 16 heures. Le milieu réactionnel est ensuite laissé revenir à température ambiante et filtré afin d'éliminer les sels. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le résidu est repris dans 20 mL d'éther éthylique. Les sels, qui ont à nouveau
 15 précipités, sont éliminés par filtration. Après évaporation du filtrat sous pression réduite, on obtient 2,17 g d'une huile de couleur jaune pure à 95%. Rendement : 87%.

20 Caractéristiques physico-chimiques:

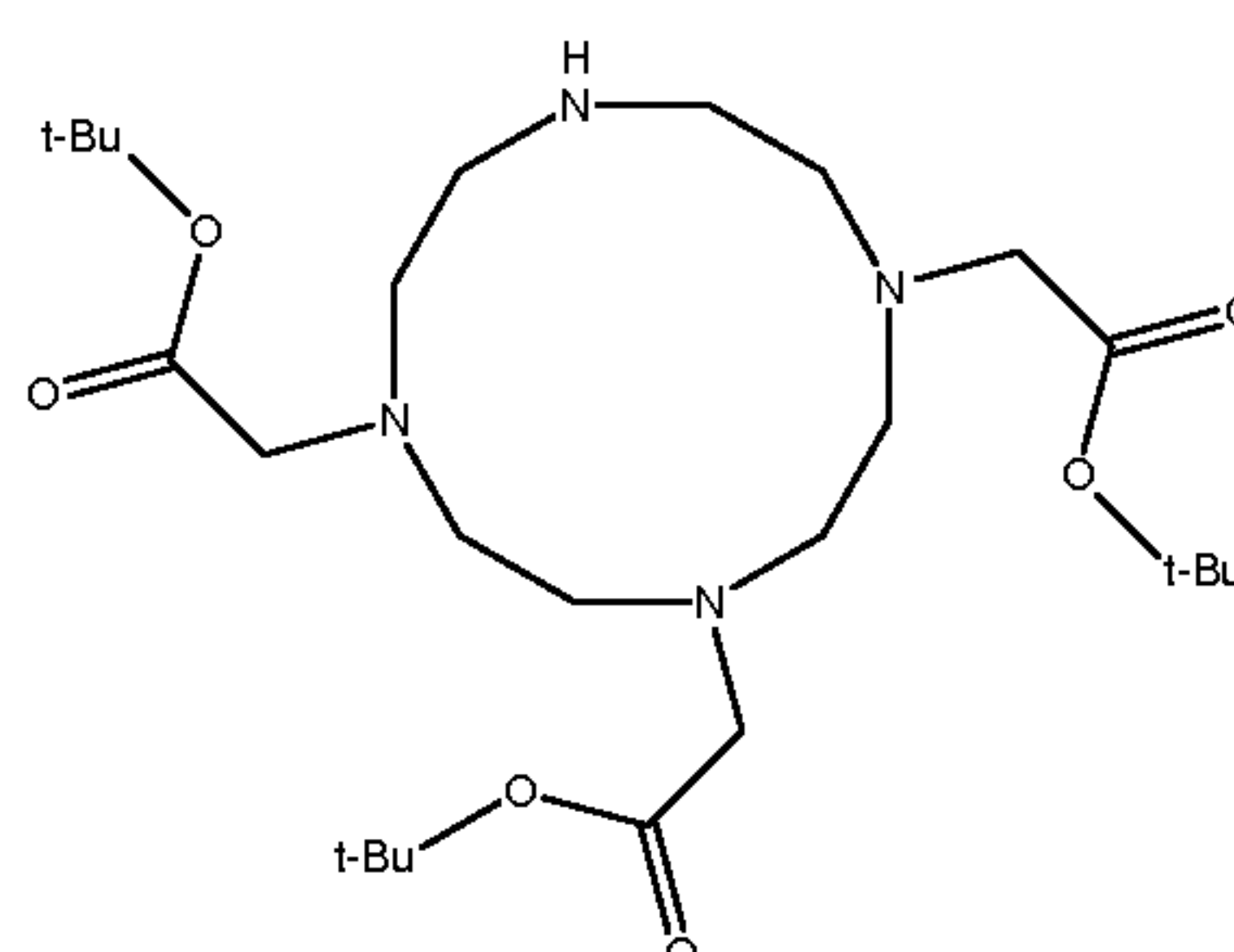
RMN¹H (200,13 MHz, CDCl₃) : δ_H 1,29 (3H, t, $j = 8,0$ Hz, CH₂CH₃), 3,32 (2H, s, CH₂CO), (3,83 4H, s, CH₂Ar), 4,19 (2H, q, $j = 8,0/6,0$ Hz, CH₂CH₃), 5,24 (2H, dd, $j = 0,8/12,0$ Hz, CH=CH₂), 5,77 (2H, dd, $j = 0,8/18,0$ Hz, CH=CH₂),
 25 CH=CH₂), 6,75 (2H, dd, $j = 10,8/17,6$ Hz, CH=CH₂), 7,0 - 7,40 (8H, m, CH-Ar)

EXEMPLE 3

Cet exemple illustre la préparation du
5 monomère de formule suivante :



a) 1^{ère} étape : Synthèse du 1,4,7-Tris(tert-butoxycarboxyméthyle)-1,4,7,10-tétraazacyclododécane de formule suivante :



10

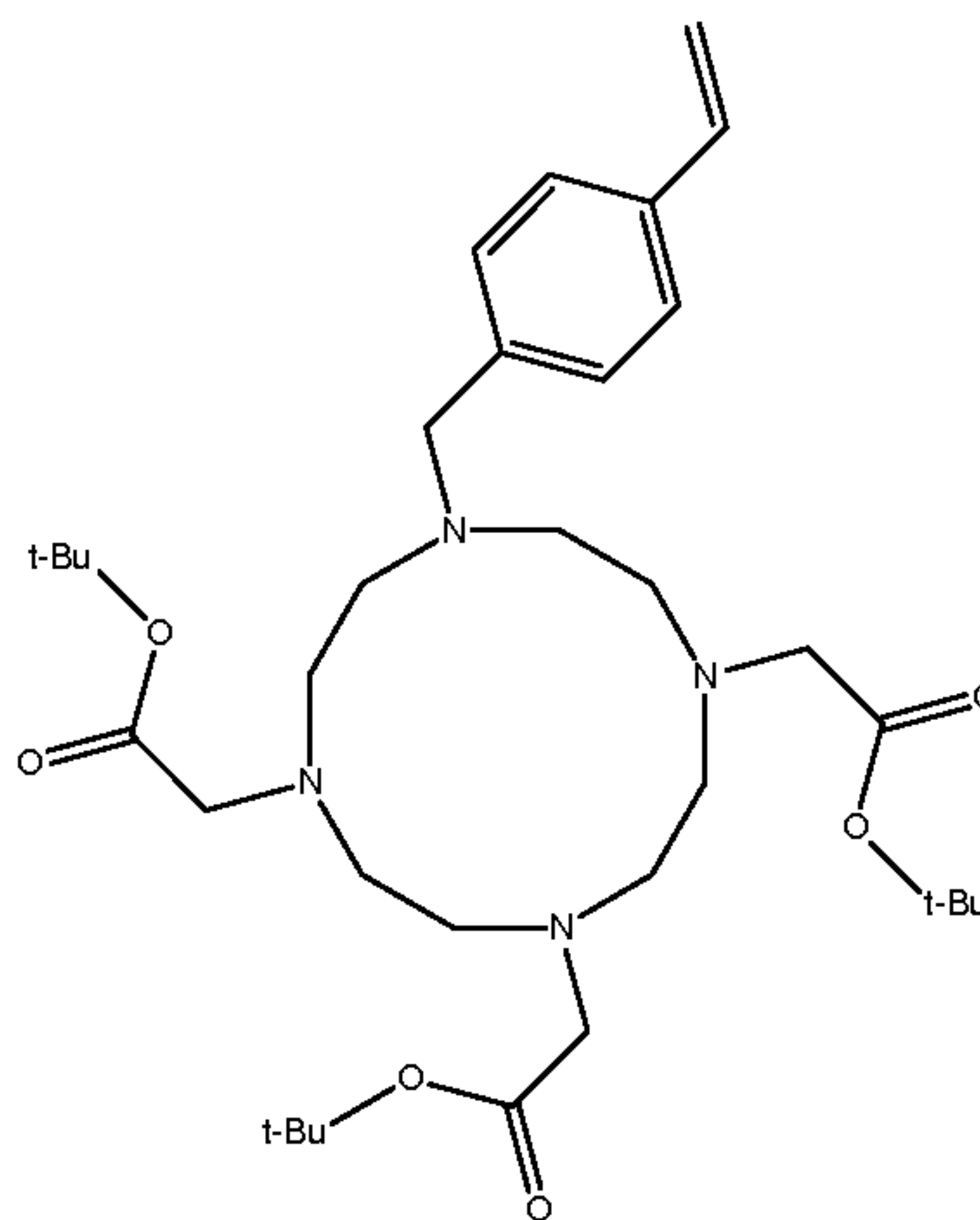
Dans un ballon surmonté d'une ampoule à brome, on place 1 g de cyclène (5,8 mmoles), 0,8 g de carbonate de potassium (5,8 mmoles, 1 éq.) et 150 mL de chloroforme anhydre. Le mélange est vigoureusement
15 agité et on additionne goutte à goutte, durant 4 heures, une solution de tert-butylbromoacétate (3 éq., 3,39 g, 17,4 mmoles) dans 50 mL de chloroforme anhydre. Après addition complète, le milieu est agité à

température ambiante durant 72 heures. Le milieu réactionnel est ensuite filtré afin d'éliminer les sels et le filtrat est évaporé. Le résidu est solubilisé dans 10 mL de toluène à chaud puis la solution est
 5 laissée à revenir à température ambiante. Le solide qui est cristallisé est récupéré par filtration, lavé avec 10 mL de toluène et séché sous pression réduite. On isole 2,50 g de 1,4,7-tris(*tert*-butoxycarboxyméthyle)-1,4,7,10-tétraaazacyclodécane sous la forme d'une
 10 poudre blanche. Rendement=82 %.

Caractéristiques physico-chimiques:

RMN¹H (200,13 MHz, CDCl₃): δ_H 1,43 (18H, s, *tert*-Bu), 1,48 (9H, s, *tert*-Bu), 2,89-3,08 (16H, m, -CH₂-CH₂N-),
 15 3,28 (2H, s, -CH₂CO₂-), 3,36 (4H, s, -CH₂CO₂-), 9,94 (1H, m, NH)

b) Deuxième étape : Synthèse du N-{5-[4,7,10-tris(*tert*-butoxycarbonylméthyl)-1,4,7,10-tétraaazacyclododécane-1-yl]-méthyle}styrène de formule
 20 suivante :



Dans un ballon bicol surmonté d'un réfrigérant et sous atmosphère d'argon, on charge avec 2,40 g de 1,4,7-tris(tert-butoxycarboxyméthyle)-1,4,7,10-tétraazacyclododécane (4,67 mmoles), 1,1 g de 4-chlorovinylbenzyle (1,5 éq., 7,00 mmoles), 0,97 g de carbonate de potassium (1,5 éq., 7 mmoles), 0,7 g d'iodure de sodium (1 éq., 4,67 mmoles) et 70 mL d'acétonitrile anhydre. Le milieu réactionnel est agité et porté à la température de 70°C durant 20 heures. Le milieu est ensuite laissé revenir à température ambiante, filtré et le filtrat est évaporé sous pression réduite. L'huile obtenue est reprise dans 100 mL d'éther diéthylique et le mélange est abandonné 1 heure. Le solide, qui a précipité, est récupéré par filtration, lavé avec deux fois 30 mL d'éther diéthylique et séché sous vide. On obtient 2,46 g de N-{5-[4,7,10-Tris(tert-butoxycarbonylméthyl)-1,4,7,10-tétraazacyclodécane-1-yl]méthyle}styrène sous la forme d'une poudre blanche. Rendement : 84%.

20

Caractéristiques physico-chimiques

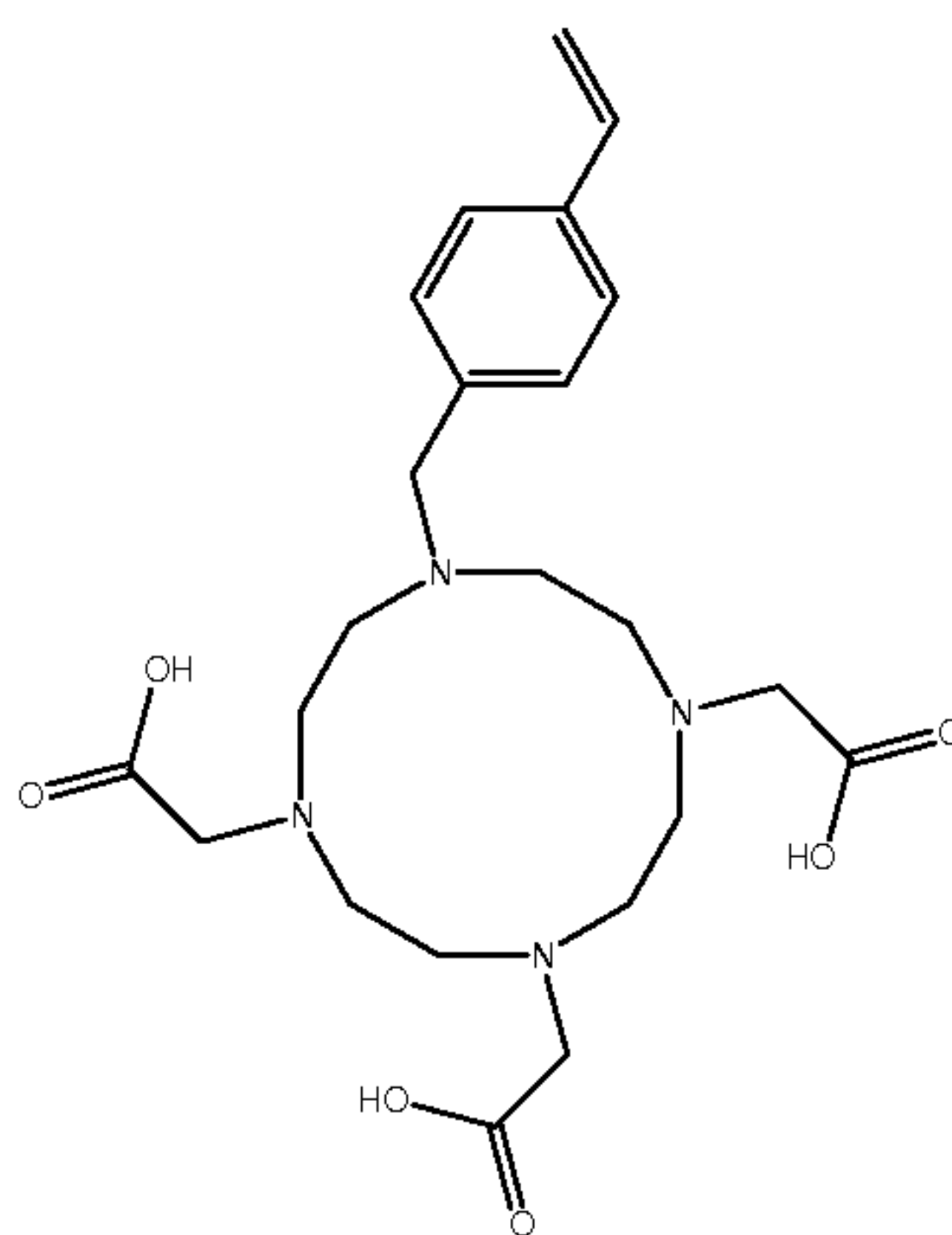
RMN¹H (200,13 MHz, CDCl₃): δ_H 1,46 (27H, s, tert-Bu), 2,10-2,52 (16H, m, -CH₂-CH₂N), 2,81 (6H, m, -CH₂CO₂-), 3,02 (2H, s, CH₂Ar), 5,24 (1H, d, j = 10,6 Hz, CH₂=CH), 5,70 (1H, d, j = 18 Hz, CH₂=CH), 6,64 (1H, dd, J = 11/18 Hz, CH=CH₂), 7,29 (2H, d, j = 9,2 Hz, CHAr), 7,38 (2H, d, j = 9,9 Hz, CH-Ar)

RMN¹³C (50,32 MHz, CDCl₃): δ_C 27,4; 27,5; 49,4 (m.); 55,2; 55,4; 58,8; 81,9; 82,4; 113,8; 126,0; 129,8; 135,6; 136,3; 136,7; 172,0; 173,9 (2C).

30

MALDI-TOF: $MH^+ = 631,443$; $MNa^+ = 653,425$ (Valeurs théoriques : 631,443 et 653,425)

c) 3^{ème} étape : Synthèse de l'acide N-{5-[4,7,10-tris(acétique)-1,4,7,10-tétrazacyclododécan-1-yl]-méthyle}-styrène (dit composé L1) de formule suivante :



A une solution de N-{5-[4,7,10-tris(tert-butoxycarbonylméthyl)-1,4,7,10-tétrazacyclododécan-1-yl]méthyle}styrène (2,0 g, 3,17 mmoles) dans 40 mL de dichlorométhane, refroidie dans un bain de glace, on additionne goutte à goutte une solution de 10 mL d'acide trifluoroacétique dans 40 mL de dichlorométhane. Le milieu réactionnel est agité 16 heures à température ambiante puis le solvant est évaporé sous pression réduite. L'acide trifluoroacétique résiduel est co-évaporé à l'aide d'éthanol. Le résidu semi-solide obtenu est dissous dans 15 mL d'acétone anhydre et floculé dans 250 mL d'éther éthylique anhydre. Le surnageant est éliminé et, après séchage, sous vide du précipité, on isole 1,36 g d'acide N-{5-[4,7,10-tris(acétique)-1,4,7,10-tétrazacyclododécan-1-yl]-méthyle}styrène sous la forme d'une poudre jaune avec un rendement de 93%.

Caractéristiques physico-chimiques

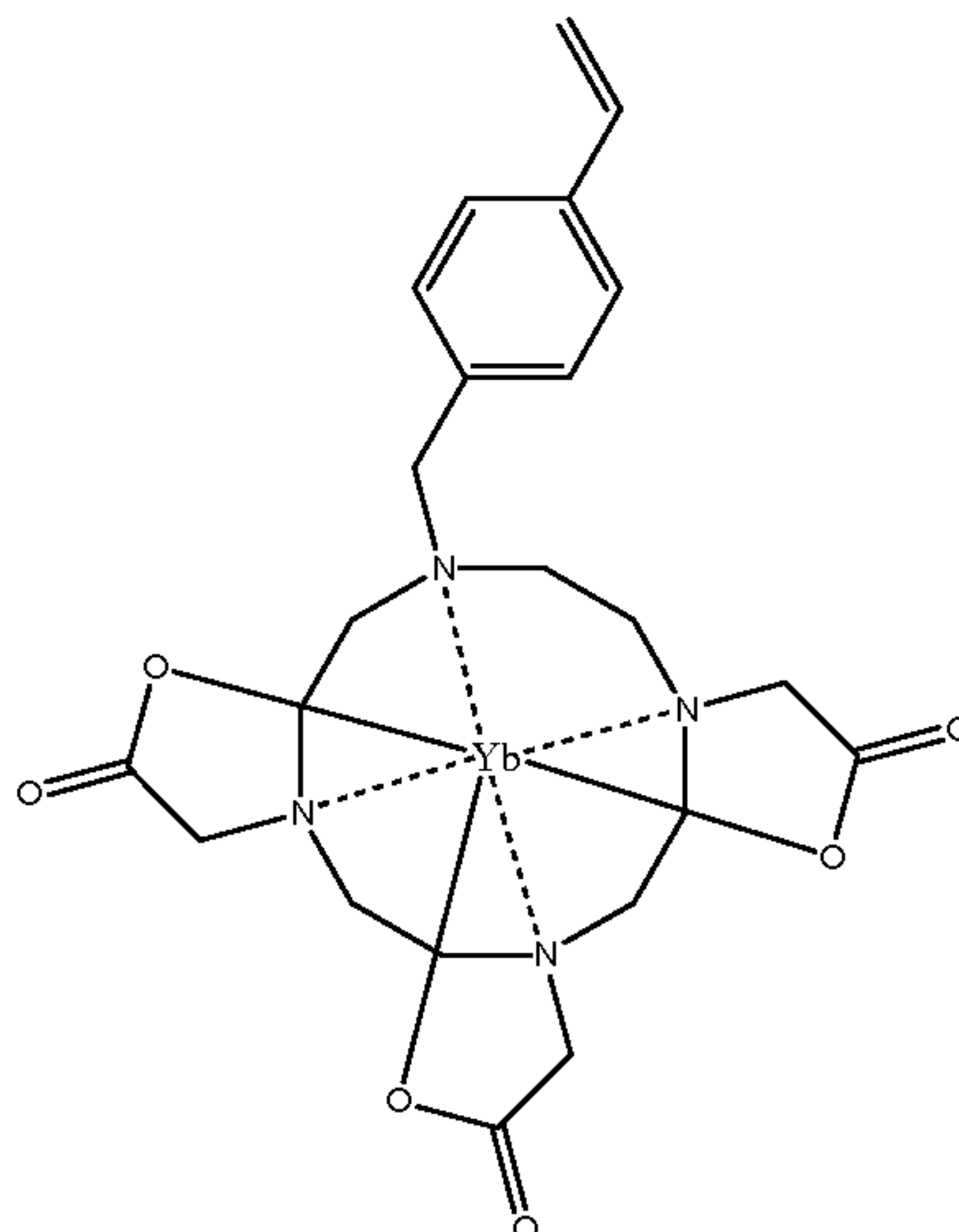
RMN¹H (200,13 MHz, DMSO-d₆) : δ_H 2,60-3,43 (24H, m, CH₂),
 4,21 (3H, m, COOH), 5,26 (1H, m, CH₂=CH), 5,79 (1H, m,
 5 CH₂=CH), 6,71 (1H, m, CH=CH₂), 7,0-7,47 (4H, m, CH Ar)

RMN¹³C (50,32 MHz, DMSO-d₆) : δ_C 48,6 (m); 55,8 (m);
 81,2; 81,8; 115,6; 125,8; 126,6; 130,5; 135,9; 138,0;
 170,0; 172,0

Spectrométrie de masse FAB⁺ MH⁺=463 ; MNa⁺=485 (Valeurs
 10 théoriques : 463 et 485)

EXEMPLE 4

Cet exemple illustre la synthèse d'un
 15 complexe N-{5-[4,7,10-tris(acétate)-1,4,7,10-
 tétraazacyclodécan-1-yl]-méthyle}styrène d'ytterbium de
 formule suivante :



dit complexe C₁-Yb.

20 Une solution de L¹ (1,12g, 2,42 mmoles) dans
 40 mL d'eau qualité Milli Q (Millipore) est ajustée à
 pH=7 à l'aide d'une solution d'hydroxyde de potassium

0,2 M. La solution est filtrée et on additionne au filtrat sous agitation et goutte à goutte une solution de chlorure d'ytterbium (0,787 g, 2 mmoles) dans 30 mL d'eau Milli Q. Le pH du milieu est ajusté à 6 en fin
5 d'addition. Après 1h30 d'agitation à température ambiante, le pH est à nouveau ajusté à 6 puis la solution est filtrée. Le filtrat est récupéré et évaporé sous pression réduite. Le solide résiduel est repris dans 80 mL de méthanol et les sels qui
10 précipitent sont éliminés par filtration. L'opération est répétée jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipités dans le méthanol. On isole 1,11 g de L¹-Yb sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 88%.

15

Caractéristiques physico-chimiques

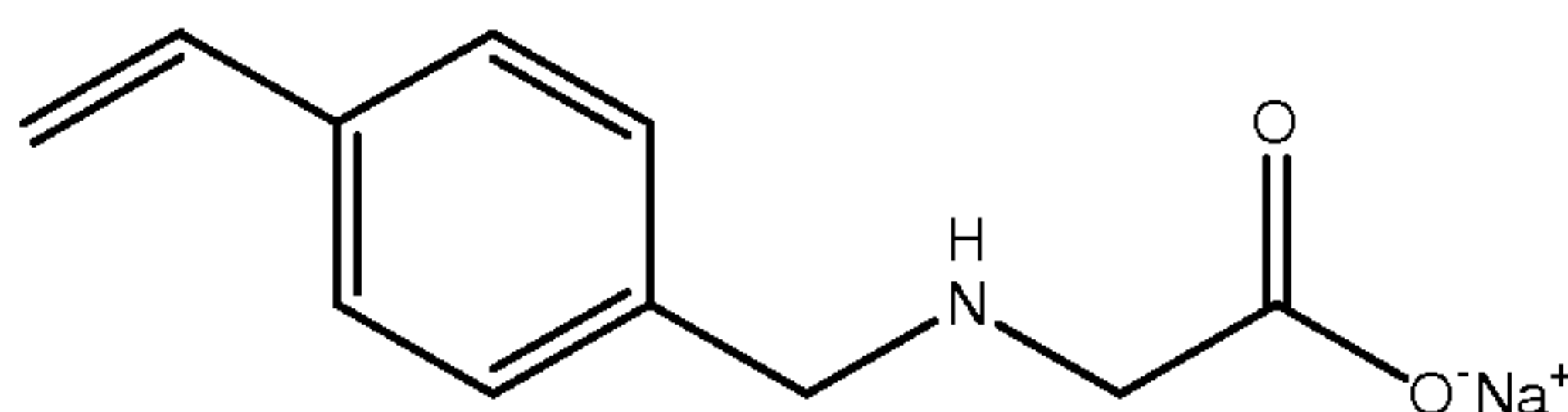
RMN¹H (400,13 MHz, CD₃OD) : δ_H -136,0; -94,0; -89,7; -82,4; -74,0; -71,6; -56,2; -54,9; -33,8; -26,7; -12,6; 23,0; 24,5; 38,2; 40,4; 45,7; 65,3; 143,8; 161,9;
20 186,9; 210,6

MALDI-TOF : MH^+ = 634,48 et MNa^+ = 656,14 (Valeurs théoriques: 634,17 et 656,15)

EXEMPLE 5

25

Cet exemple illustre la préparation du sel de formule suivante :



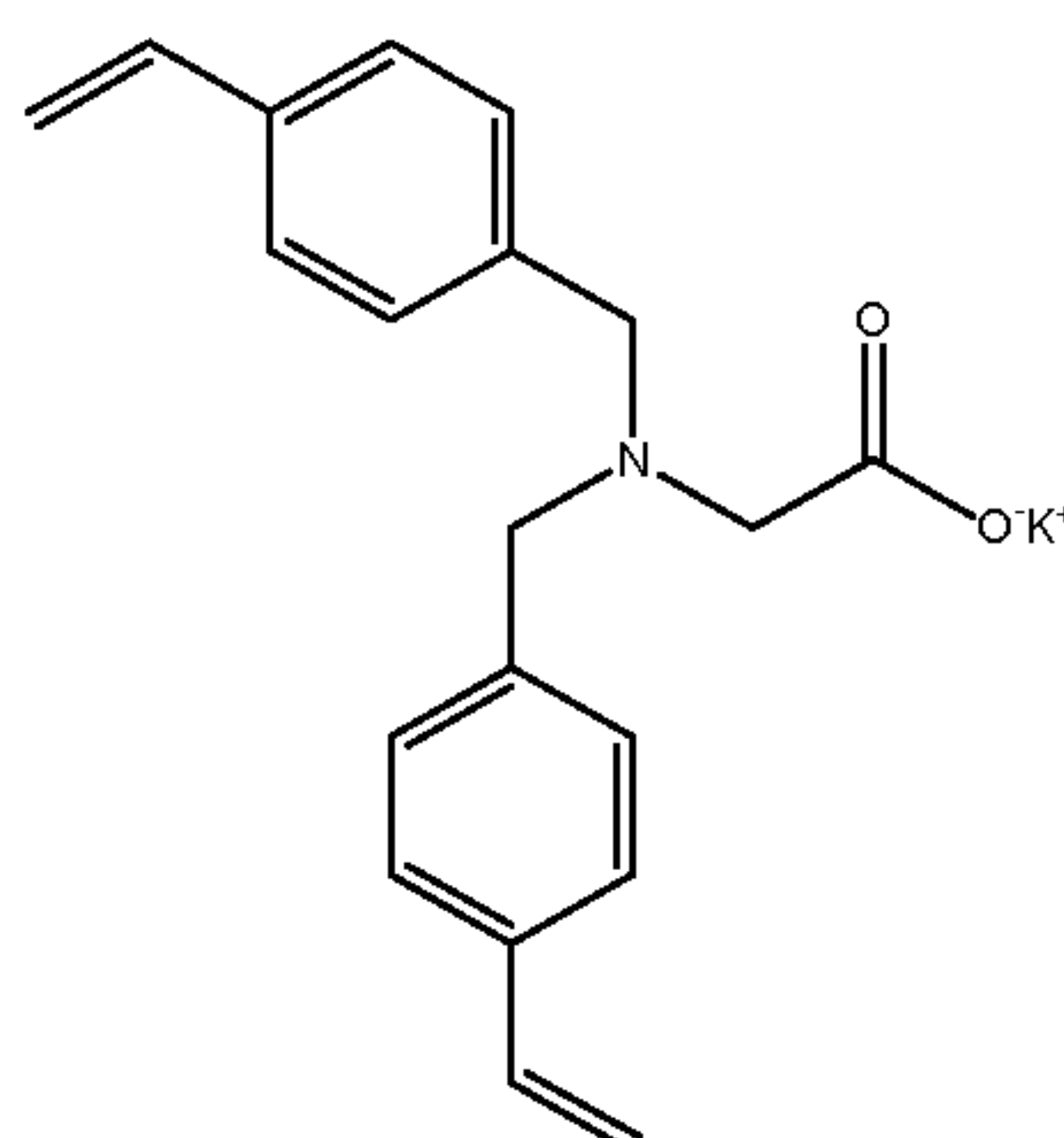
A une solution de Gly²OEt (11,3 g) dans 133 mL d'éthanol anhydre, on additionne 4,67 mL de soude à la concentration de 35% massique. Le milieu réactionnel est agité durant 16 heures à température ambiante. Le précipité formé est isolé par filtration et rincé avec 20 mL d'éthanol anhydre. Le filtrat est évaporé sous pression réduite et repris dans 30 mL d'éthanol anhydre. Le solide blanc qui précipite est récupéré par filtration. Les deux fractions sont rassemblées et après un séchage sous pression réduite, on isole 7,27 g de Gly²Na sous la forme d'une poudre blanche. Rendement : 66%.

Caractéristiques physico-chimiques

- 15 **RMN¹H** (200,13 MHz, D₂O) : δ_H 3,14 (2H, s, -CH₂CO-), 3,69 (2H, s, CH₂Ar), 5,27 (1H, dd, $j = 0,8/11,8$ Hz, CH₂=CH), 5,82 (1H, d, $j = 0,8/17,8$ Hz, CH₂=CH), 6,76 (1H, dd, $j = 10,8/17,8$ Hz, CH₂=CH), 7,32 (2H, d, $j = 8,2$ Hz, CHAr), 7,47 (2H, d, $j=8,2$ Hz, CHAr)
- 20 **RMN¹³C** (50,32 MHz, D₂O) : δ_C 43,9; 51,2; 113,6; 125,8 (2C); 128,4 (2C); 135,8; 135,9; 138,0; 180,5

EXEMPLE 6

- 25 Cet exemple illustre la préparation du sel de formule suivante :



A une solution de Gly^{2'}OEt (1,00g, 2,9 mmoles) dans 10 mL d'une solution éthanol/eau distillée (90/10), on additionne 0,21 g de potasse (1,25 éq., 3,7 mmoles). Le milieu réactionnel est agité durant 5 heures à température ambiante. Les solvants sont ensuite évaporés sous pression réduite et le résidu est trituré dans 8 mL d'éther éthylique. Le précipité formé est isolé par filtration et on isole 0,48 g de Gly^{2'}K sous la forme d'une poudre blanche pure. Rendement : 47%.

Caractéristiques physico-chimiques

RMN¹H (200,13 MHz, D₂O) : δ_H 2,96 (2H, s, -CH₂CO-), 3,14 (4H, s, CH₂Ar), 4,98 (2H, d, $j = 12,0$ Hz, CH₂=CH), 5,52 (2H, d, $j = 18,0$ Hz, CH₂=CH), 6,47 (2H, dd, $j = 10,0/18,0$ Hz, CH₂=CH), 7,14 (4H, d, $j = 8,0$ Hz, CHAr), 7,28 (4H, d, $j = 8,0$ Hz, CHAr)

EXEMPLE 7

20

Cet exemple illustre la synthèse d'un complexe (Gly²)_x Yb par réaction du (Gly²)Na avec du triflate d'ytterbium.

A une solution de triflate d'ytterbium (7,05 g, 11,4 mmoles) dans 100 mL d'eau distillée, sous agitation vigoureuse, est additionné goutte à goutte Gly²Na (7,27 g, 3 éq., 34,09 mmoles) en solution dans 100 mL d'eau distillée. Après l'addition complète de Gly²Na, le pH du milieu réactionnel est ajusté à 7,5 (à l'aide de soude 1N ou d'acide chlorhydrique 1N) et porté 30 minutes à 50°C. Une fois le milieu réactionnel revenu à température ambiante, le pH est à nouveau ajusté à 7,5 et le milieu est agité pendant 90 minutes. Le précipité formé est isolé par filtration, rincé avec 20 mL d'eau distillée et séché à l'étuve durant 6 heures (40°C, sous vide). On obtient 5,46 g d'un mélange de complexes d'ytterbium sous la forme d'une poudre blanche.

Caractéristiques physico-chimiques de la poudre blanche isolée

Spectre MALDI-TOF: 869; 891 ; 1015 ; 1038 ; 1285 et 1658

Cette analyse MALDI-TOF (reproduite plusieurs fois) montre que la poudre est constituée d'un mélange de divers complexes d'ytterbium dinucléaires pouvant par hypothèse répondre à la formule générale suivante : **Yb₂(Gly²)_x(OH)_y(H₂O)_z** avec x, y et z variables.

Par exemple: si x=3, y=3 et z=4, MH⁺= 1038.

Si x=2, y=4 et z=4, MH⁺=869.

Analyse élémentaire Yb : % Massique observé d'Yb = 30,6% + 1,2% (valeur moyenne).

EXEMPLE 8

Cet exemple illustre la synthèse d'un
5 complexe formé de sels carboxylates de monomères de
formule (III) et de cuivre (dit complexe $(\text{Gly}^{2'})_2\text{Cu}$).

A une solution de chlorure de cuivre (II)
(0,18 g, 1,3 mmoles) dans 10 mL d'eau distillée, on
additionne goutte à goutte le composé $\text{Gly}^{2'}\text{K}$ (0,92 g, 2
10 éq., 2,7 mmoles) également en solution dans 10 mL d'eau
distillée. Après l'addition complète de $\text{Gly}^{2'}\text{K}$, le pH du
milieu réactionnel est ajusté à 10 avec une solution de
soude 1N. Le milieu réactionnel est agité à température
ambiante durant 3 heures. Le précipité formé est
15 récupéré par filtration, le gâteau est lavé avec deux
fois 20 mL d'eau distillée et séché à 50°C sous
pression réduite durant 8 heures. On obtient 0,59 g
d'une poudre de couleur violette. Rendement=65%.

20 Caractéristiques physico-chimiques

Analyse élémentaire Cu : % Massique théorique de Cu=
9,4%±0,4%

% Massique observé de Cu =

9,5%±0,4%.

25

EXEMPLE 9

Cet exemple décrit la préparation d'un
matériau dopé à l'ytterbium obtenu par copolymérisation
30 de $\text{C}^1\text{-Yb}$ avec du divinylbenzène (DVB).

Pour ce faire, un ballon de 10 mL est chargé avec 1 mL de DMSO, 100 mg de comonomères (C¹-Yb + DVB avec des ratios variables) et 10 mg d'AiBN. La solution obtenue est dégazée par un bullage à l'argon durant 5 mn. Enfin, la solution est transférée dans un moule cylindrique en verre à l'aide d'une seringue et portée à 75°C durant 24 heures. Le gel obtenu est immergé dans l'éthanol durant une semaine afin d'échanger le DMSO par de l'éthanol. Le gel est ensuite séché au CO₂ supercritique fournissant une mousse dopée à l'ytterbium. Le taux d'ytterbium est déterminé par analyse élémentaire.

Différents essais ont été menés avec des ratios variables entre C¹-Yb/DVB et les valeurs suivantes ont été obtenues :

% Mas. théo. Yb mélange initial*	0,9	3,6	6,3	13,3
% Mas, obs. Yb dans mousses**	0,56±0,04%	2,6±0,1%	5,1±0,2%	12,1±0,5%

*"% Mas. théo. Yb"=% massique d'ytterbium dans mélange initial de monomères (avant polymérisation),
**"% Mas. obs. Yb" =% massique observé d'ytterbium dans les mousses isolées.

EXEMPLE 10

25

Cet exemple illustre la préparation d'un matériau dopé à l'ytterbium par polymérisation de

$(\text{Gly}^2)_x\text{Yb}$ ou copolymérisation de $(\text{Gly}^2)_x\text{Yb}/\text{DVB}$ (50/50) ou $(\text{Gly}^2)_x\text{Yb}/\text{TMPTA}$ (50/50).

Pour ce faire, un ballon de 25 mL est chargé avec 200 mg de $(\text{Gly}^2)_x\text{Yb}$ seul, de $(\text{Gly}^2)_x\text{Yb}/\text{DVB}$ (50/50) ou $(\text{Gly}^2)_x\text{Yb}/\text{TMPTA}$ (50/50), 30 mg d'AiBN, 3 mL de dibutylphtalate, 3 mL de chloroforme ou de THF et 1 mL de méthanol. Le mélange est agité à température ambiante jusqu'à l'obtention d'une solution limpide. La solution est alors placée à l'évaporateur rotatif afin d'éliminer le chloroforme et le méthanol (Température du bain = 35°C, environ 15 minutes, pression finale = 5 millibars). Après évaporation des co-solvants, on additionne alors 100 mg de co-monomère et la solution obtenue est dégazée par un bullage à l'argon durant 5 minutes. Enfin, la solution est transférée dans un moule cylindrique en verre à l'aide d'une seringue et portée à 90°C durant 16 heures.

Le gel obtenu est immergé dans l'éthanol durant une semaine afin d'échanger le dibutylphtalate par de l'éthanol. Le gel est ensuite séché au CO₂ supercritique fournissant une mousse dopée à l'ytterbium. Le taux d'ytterbium est déterminé par analyse élémentaire.

Différents essais ont été menés et les valeurs suivantes ont été obtenues :

	$(\text{Gly}^2)_x\text{Yb}$	$(\text{Gly}^2)_x\text{Yb}/\text{DVB}$	$(\text{Gly}^2)_x\text{Yb}/\text{TMPTA}$
% Mas. théo. Yb mélange initial *	30,6	22,6	21,3
%Mas.obs.Yb dans mousses**	$30,8 \pm 1,2$	$22,7 \pm 0,9$	$21,4 \pm 0,9$

*"% Mas. théo. Yb"=% massique d'ytterbium dans mélange initial de monomères (avant polymérisation),

5 **"% Mas. obs. Yb" =% massique observé d'ytterbium dans les mousses isolées.

EXEMPLE 11

10 Cet exemple illustre la préparation d'un matériau dopé au cuivre par polymérisation de $(\text{Gly}^{2'})_2\text{Cu}$.

Pour ce faire, un ballon de 10 mL est chargé avec 1 mL de DMSO, 100 mg de Gly^2Cu et 10 mg
15 d'AiBN. La solution obtenue est dégazée par un bullage à l'argon durant 5 minutes puis transférée dans un moule cylindrique en verre à l'aide d'une seringue. Le milieu réactionnel est porté à 90°C durant 24 heures. Le gel obtenu est immergé dans l'éthanol durant une
20 semaine afin d'échanger le DMSO par de l'éthanol. Le gel est ensuite séché au CO_2 supercritique fournissant une mousse de couleur bleu dopée au cuivre. Le taux de cuivre est déterminé par analyse élémentaire.

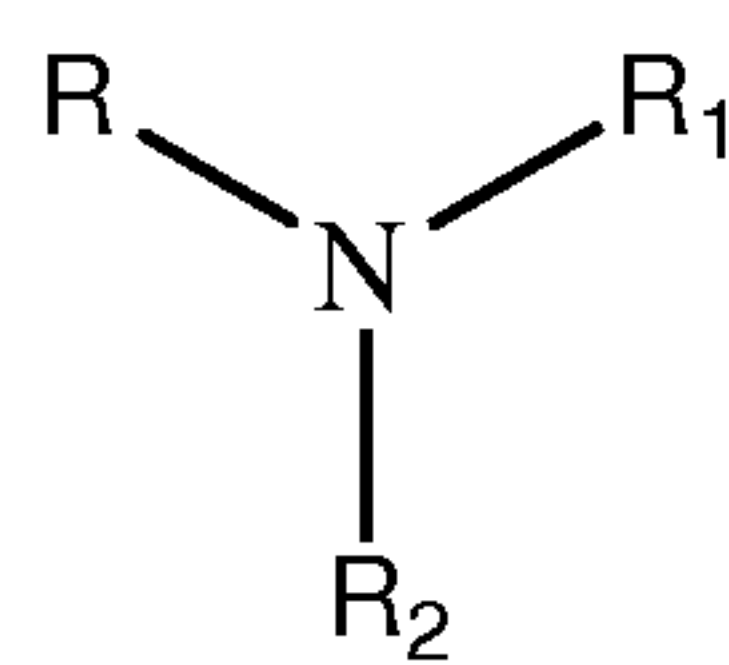
Différents essais ont été menés et les valeurs suivantes ont été obtenues:

% massique théorique de Cu = 9,4%,

%massique observé de Cu = 7,2% $\pm$ 0,2%

REVENDICATIONS

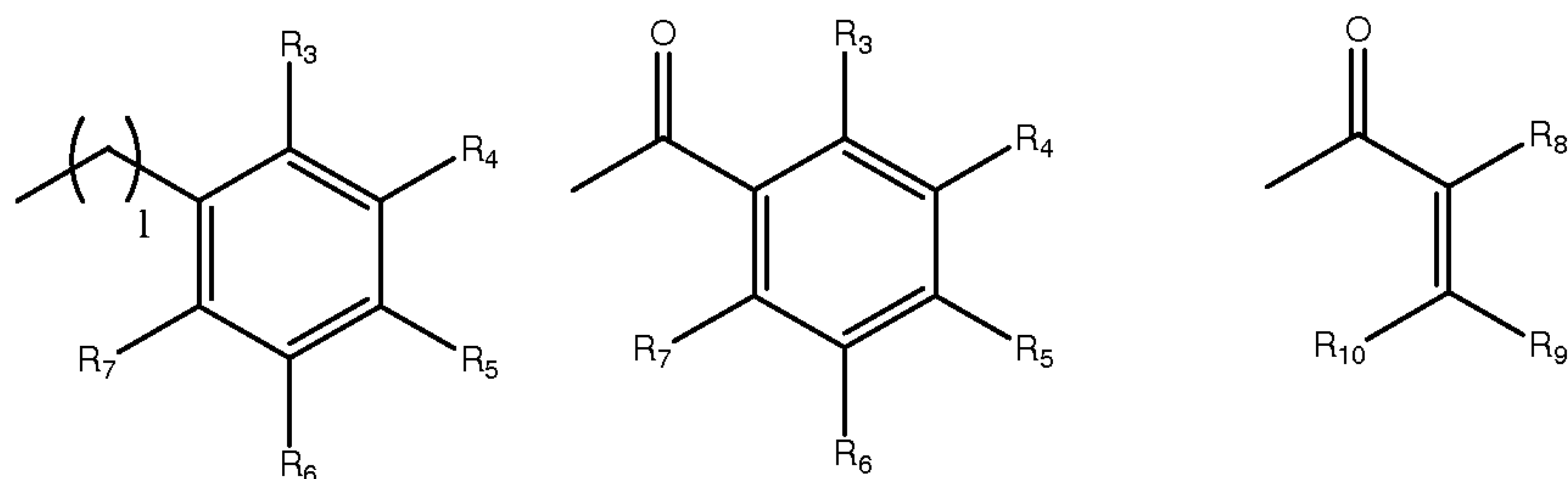
1. Procédé de préparation d'un matériau
 5 polymérique dopé par au moins un élément métallique
 comprenant une étape de polymérisation d'un complexe de
 coordination dudit élément métallique formé dudit
 élément et d'un ou plusieurs ligands dudit élément, le
 ou lesdits ligands appartenant à au moins un monomère
 10 comprenant au moins un groupe éthylénique, ledit
 monomère répondant à la formule (I) :



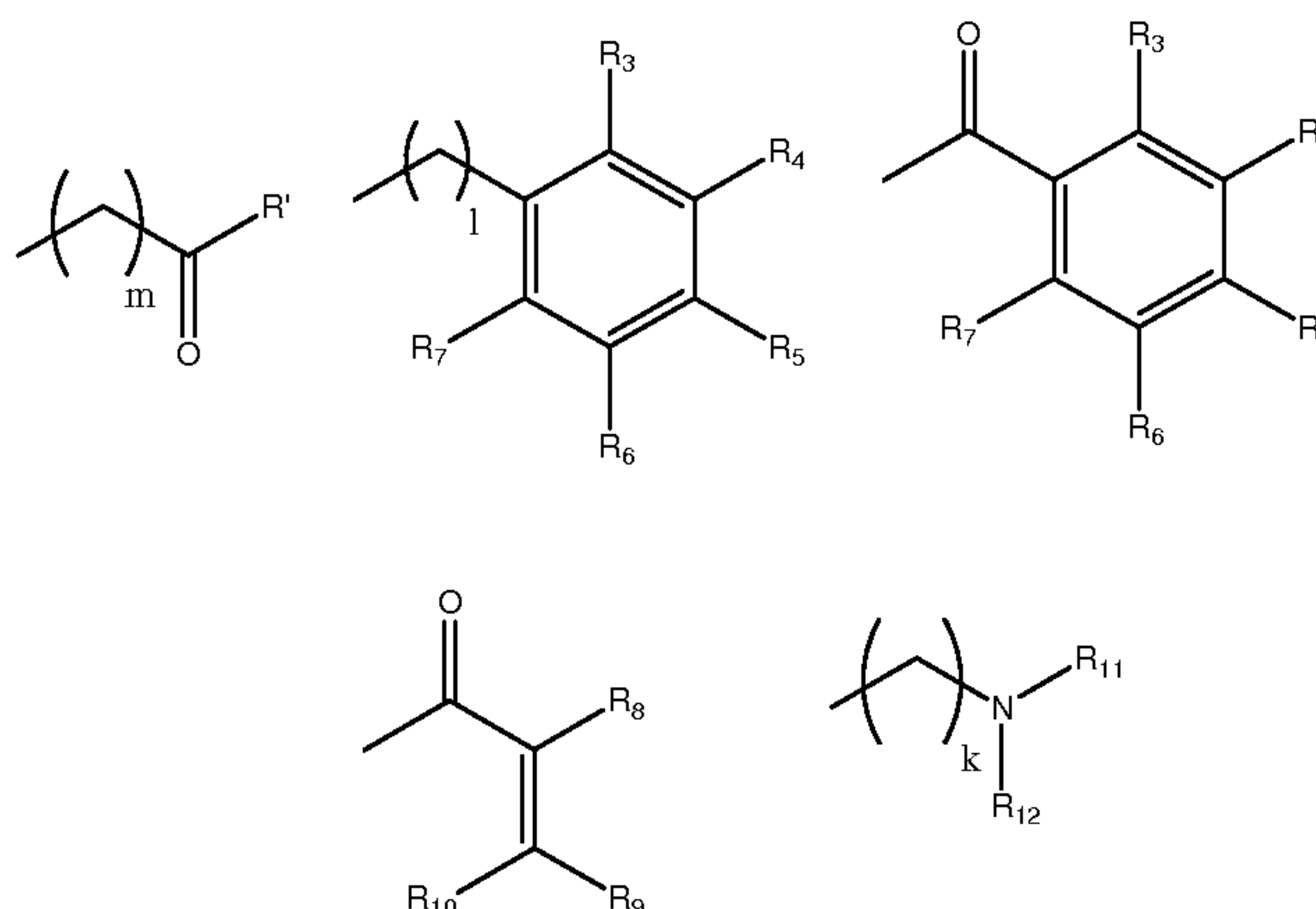
(I)

dans laquelle :

15 - R représente un groupe choisi parmi les groupes de
 formules suivantes :



- R₁ et R₂ représentent, indépendamment, H, un groupe
 alkyle, un groupe aryle, un groupe de formules
 20 suivantes :

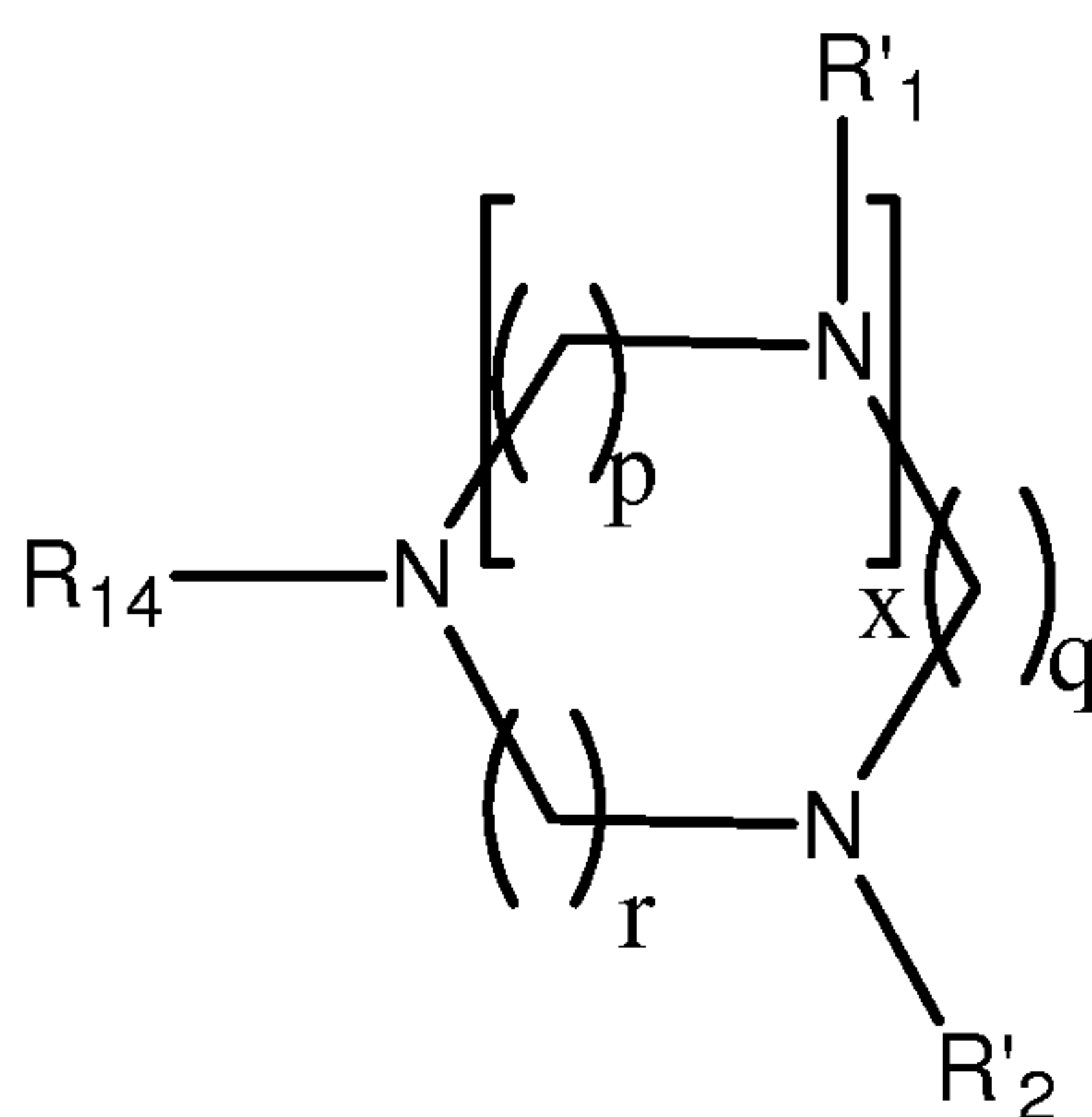


R_{11} et R_{12} correspondant, indépendamment, à des groupes répondant à la même définition que R_1 et R_2 donnée ci-dessus ;

- 5 - R' est un groupe OR_{13} , amine;
- R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 représentent, indépendamment, H, un groupe éthylénique, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe -O-aryle, un groupe -O-alkyle, un groupe acyle, un groupe alkylaryle, un atome d'halogène,
- 10 lesdits groupes alkyle, aryle, alkylaryle, -O-aryle, -O-alkyle étant éventuellement perfluorés, un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote, de soufre et/ou de sélénium pouvant s'intercaler dans lesdits groupes, à condition que l'un au moins des R_3, R_4, R_5, R_6, R_7
- 15 représente un groupe éthylénique;
- R_8, R_9 et R_{10} représentent, indépendamment, H, un groupe éthylénique, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe -O-aryle, un groupe -O-alkyle, un groupe acyle, un groupe alkylaryle, un atome d'halogène,
- 20 lesdits groupes alkyle, aryle, alkylaryle, -O-aryle, -O-alkyle étant éventuellement perfluorés, un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote, de soufre et/ou de sélénium pouvant s'intercaler dans lesdits groupes ;

- R_{13} représente H, un métal, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe acyle, un groupe alkylaryle, lesdits groupes alkyle, aryle, alkylaryle étant éventuellement perfluorés et un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou de sélénium pouvant s'intercaler dans lesdits groupes ;
 - k , l et m sont des entiers allant de 0 à 20 ;
- et les sels de ceux-ci,

ou répondant à la formule (IV) suivante :

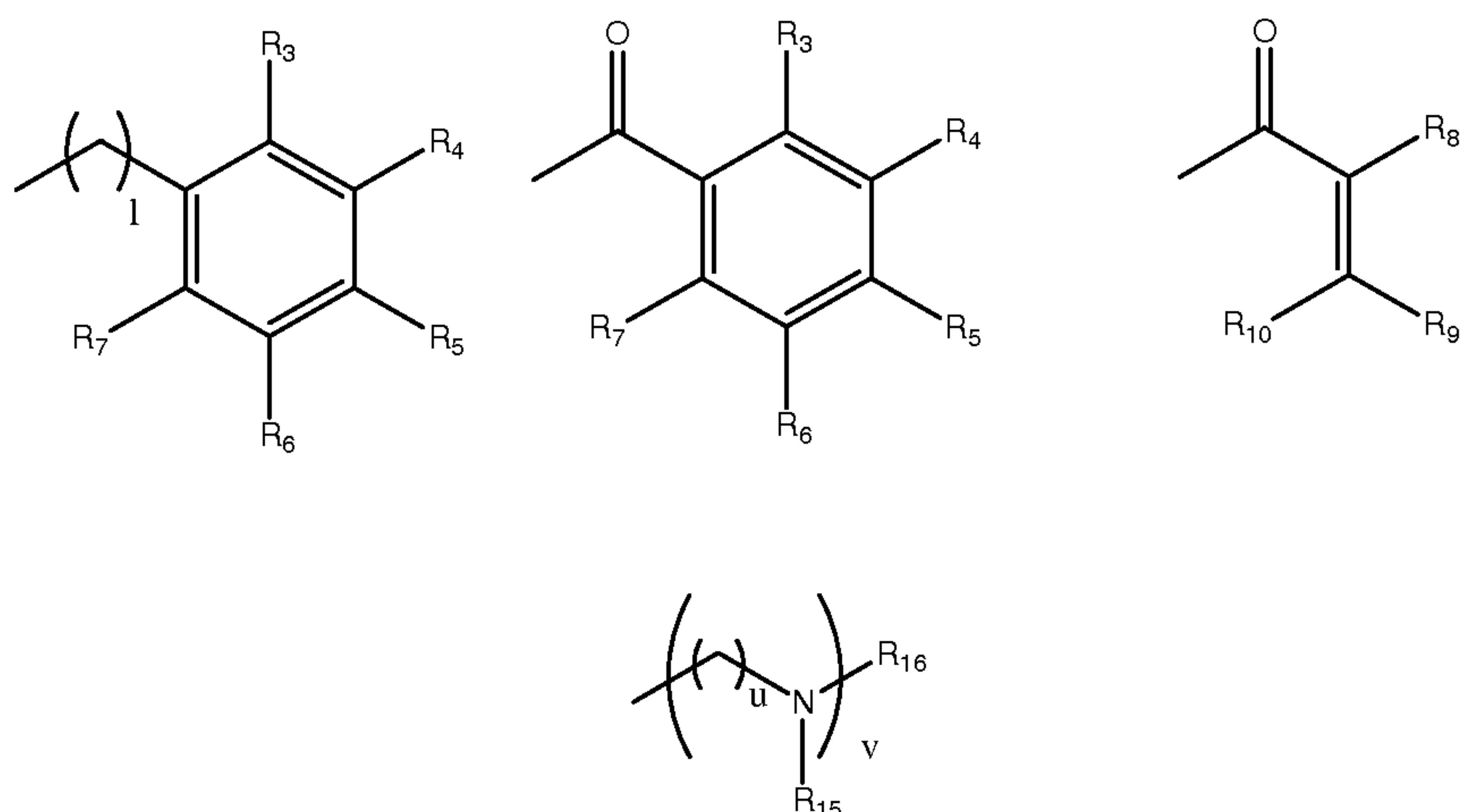


(IV)

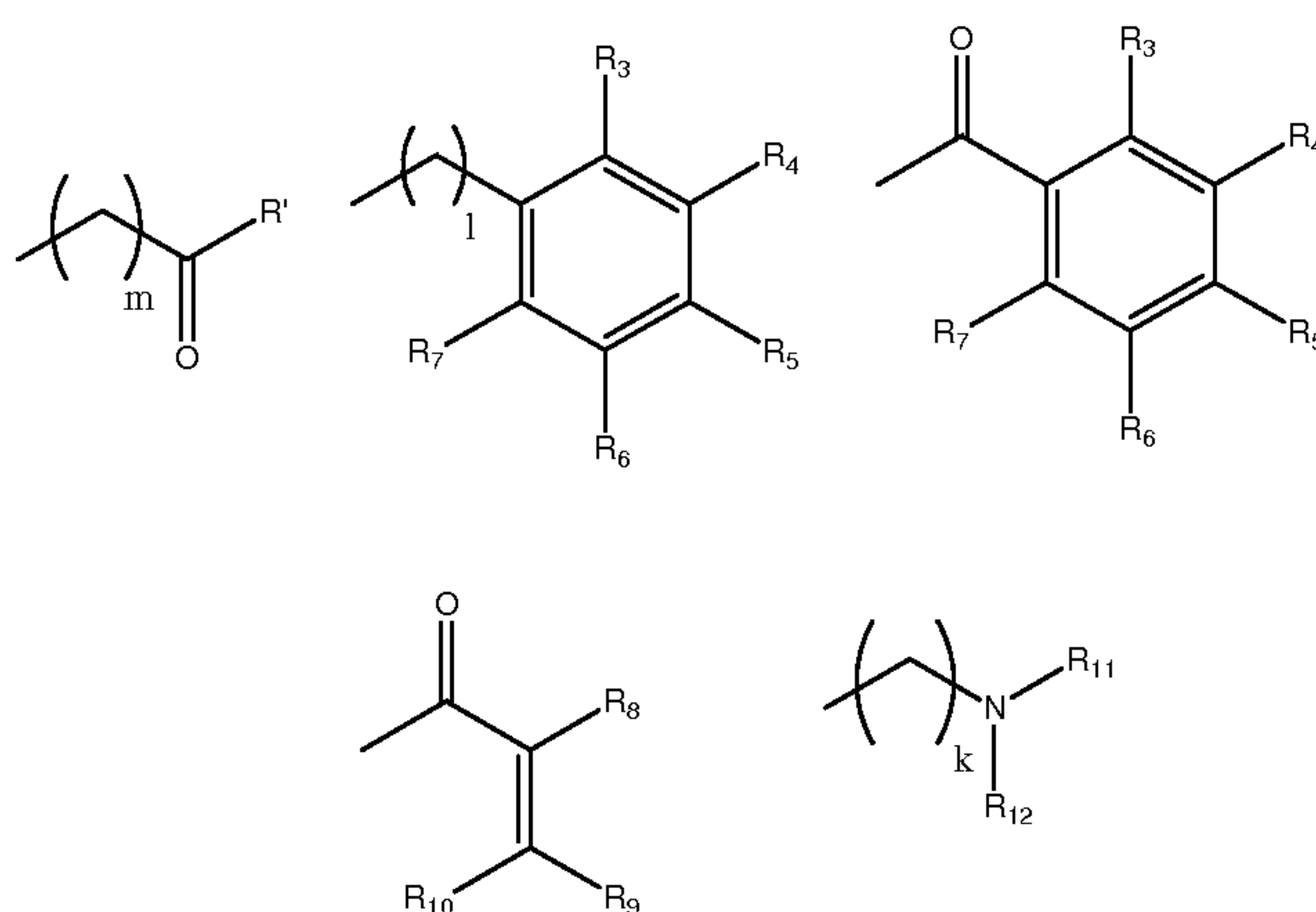
dans laquelle :

- R_{14} représente un groupe choisi parmi les groupes de formules suivantes :

49



- R'_1 et R'_2 représentent, indépendamment, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe de formules suivantes :



5

R_{11} et R_{12} correspondant, indépendamment, à des groupes répondant à la même définition que R'_1 et R'_2 donnée ci-dessus ;

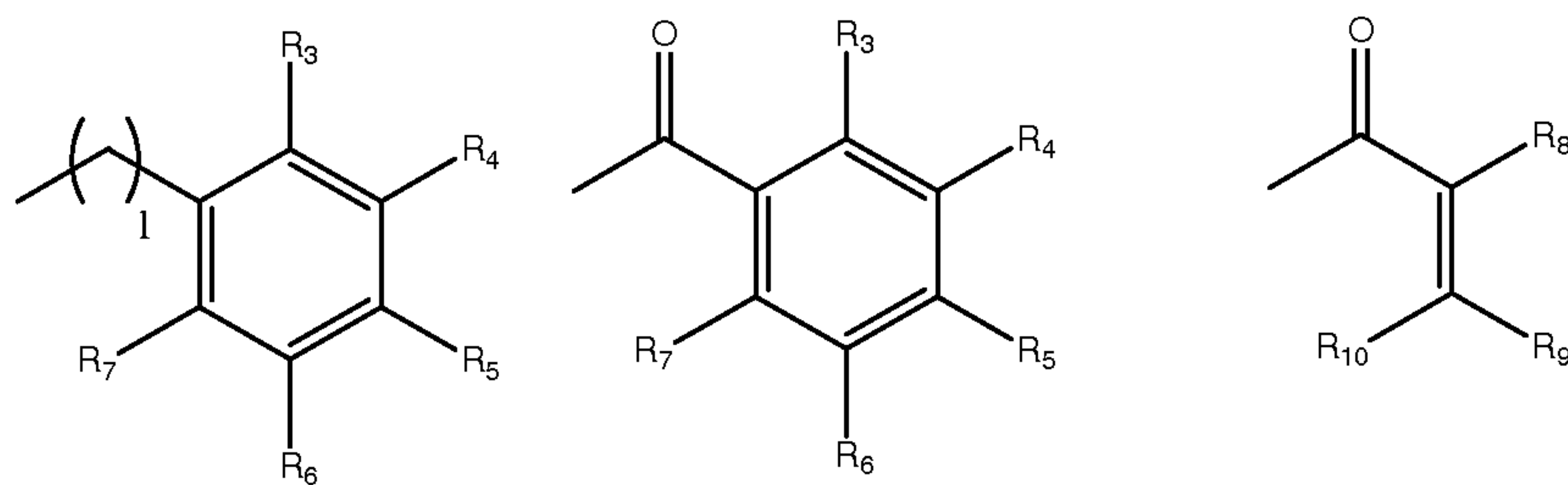
- R' est un groupe OR_{13} , amine ;

- 10 - R_3 , R_4 , R_5 , R_6 et R_7 représentent, indépendamment, H, un groupe éthylénique, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe -O-aryle, un groupe -O-alkyle, un groupe acyle, un groupe alkylaryle, un atome d'halogène, lesdits groupes alkyle, aryle, alkylaryle, 15 -O-aryle, -O-alkyle étant éventuellement perfluorés, un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote, de soufre et/ou

de sélénium pouvant s'intercaler dans lesdits groupes, à condition que l'un au moins des R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 représente un groupe éthylénique;

- 5 - R_8 , R_9 et R_{10} représentent, indépendamment, H, un groupe éthylénique, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe -O-aryle, un groupe -O-alkyle, un groupe acyle, un groupe alkylaryle, un atome d'halogène, lesdits groupes alkyle, aryle, alkylaryle, -O-aryle, 10 -O-alkyle étant éventuellement perfluorés, un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote, de soufre et/ou de sélénium pouvant s'intercaler dans lesdits groupes ;

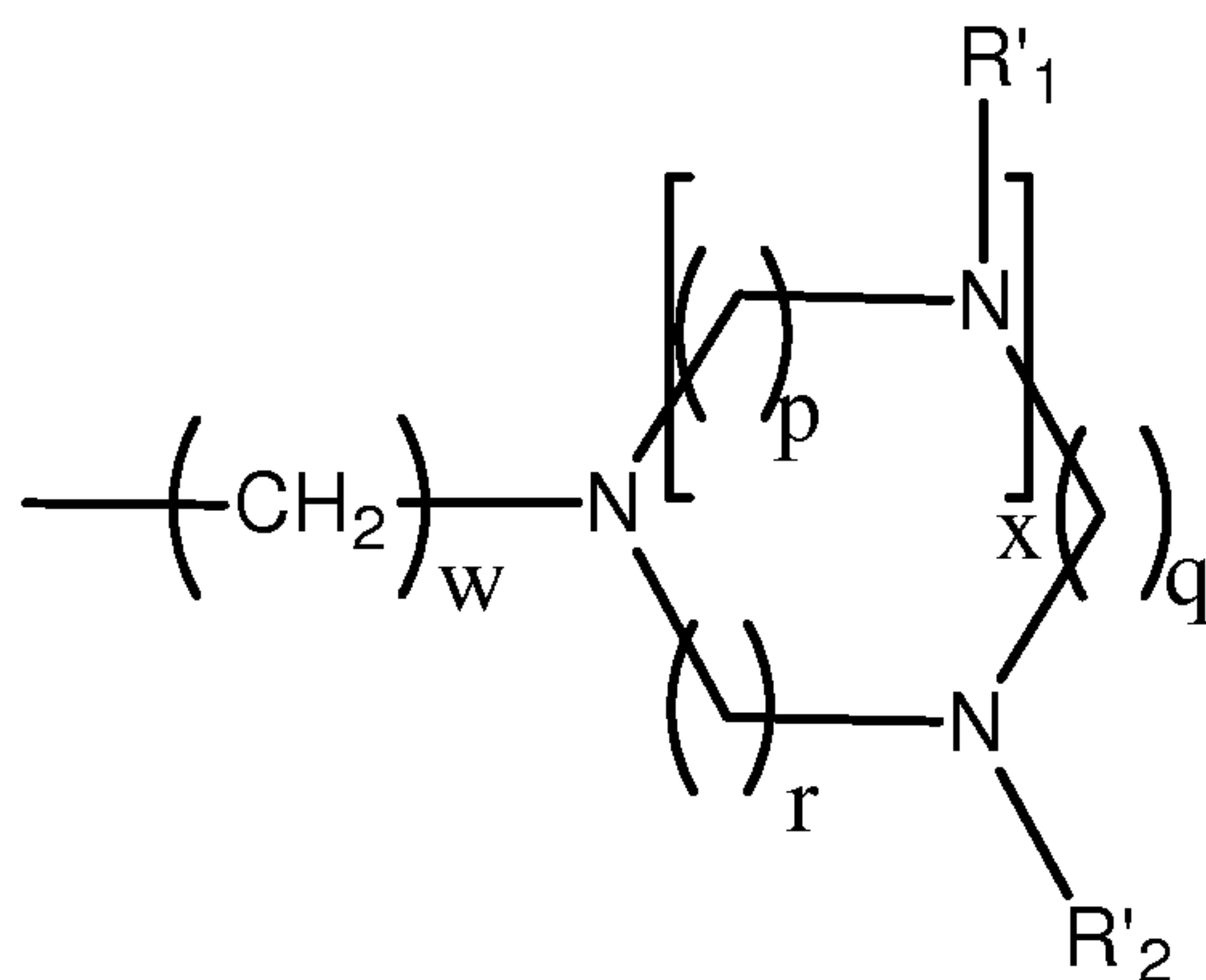
- R_{15} représente un groupe de formules suivantes :



15

les R_3 à R_{10} étant tels que définis ci-dessus ;

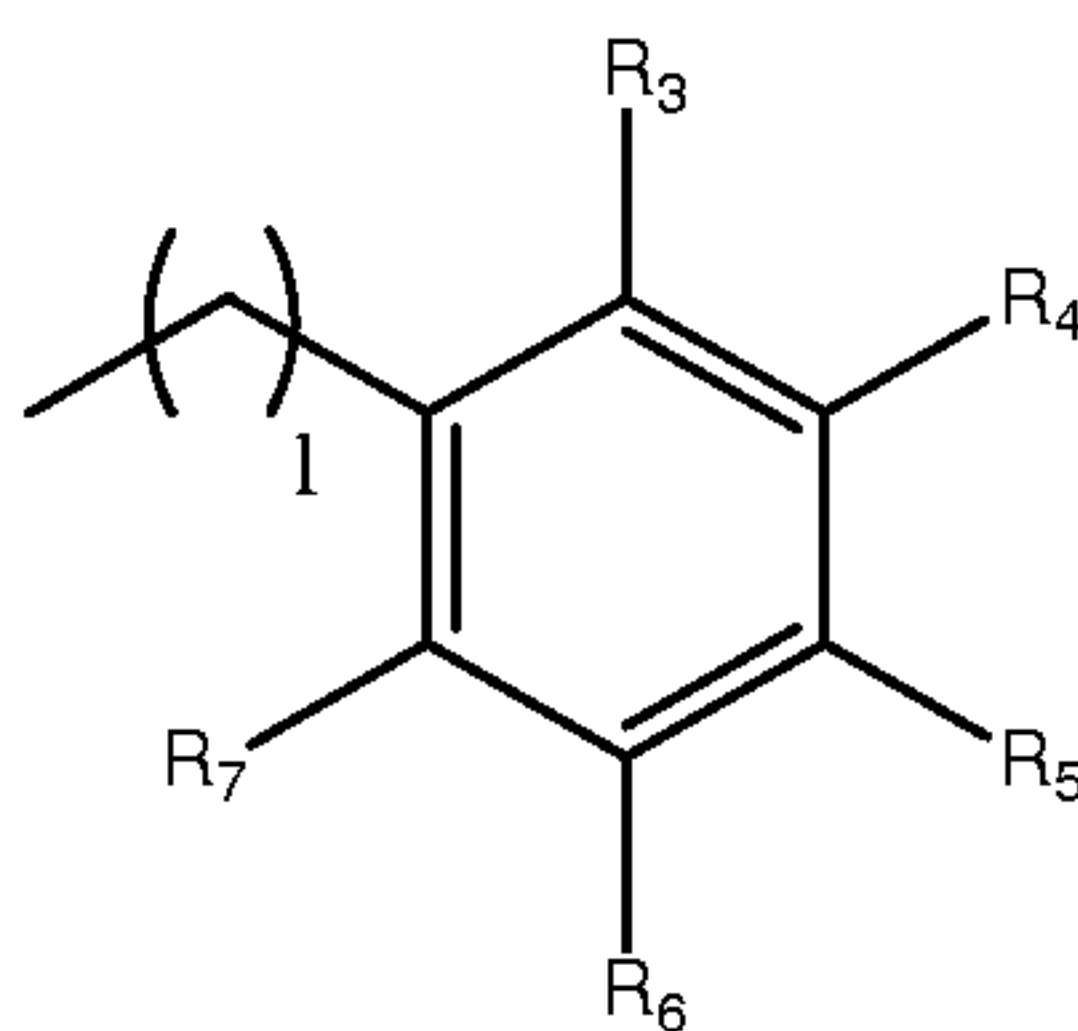
- R_{13} représente H, un métal, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe acyle, un groupe alkylaryle, lesdits groupes alkyle, aryle, alkylaryle étant 20 éventuellement perfluorés et un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou de sélénium pouvant s'intercaler dans lesdits groupes ;
- R_{16} représente un groupe de formule :



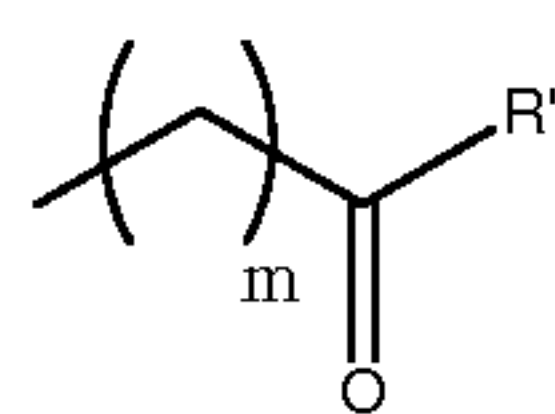
les R'_1 et R'_2 étant tels que définis ci-dessus ;

- k , l , m , u , p , q , r , x et w sont des entiers allant de 0 à 20, v est un entier allant de 1 à 20, à la
 5 condition que, lorsque x est égal à 0, $(r+q)$ est au moins égale à 2, et lorsque x est égal à 1, au moins l'un des p , q , r est différent de 0.

2. Procédé selon la revendication 1, dans
 10 lequel R est un groupe de formule :



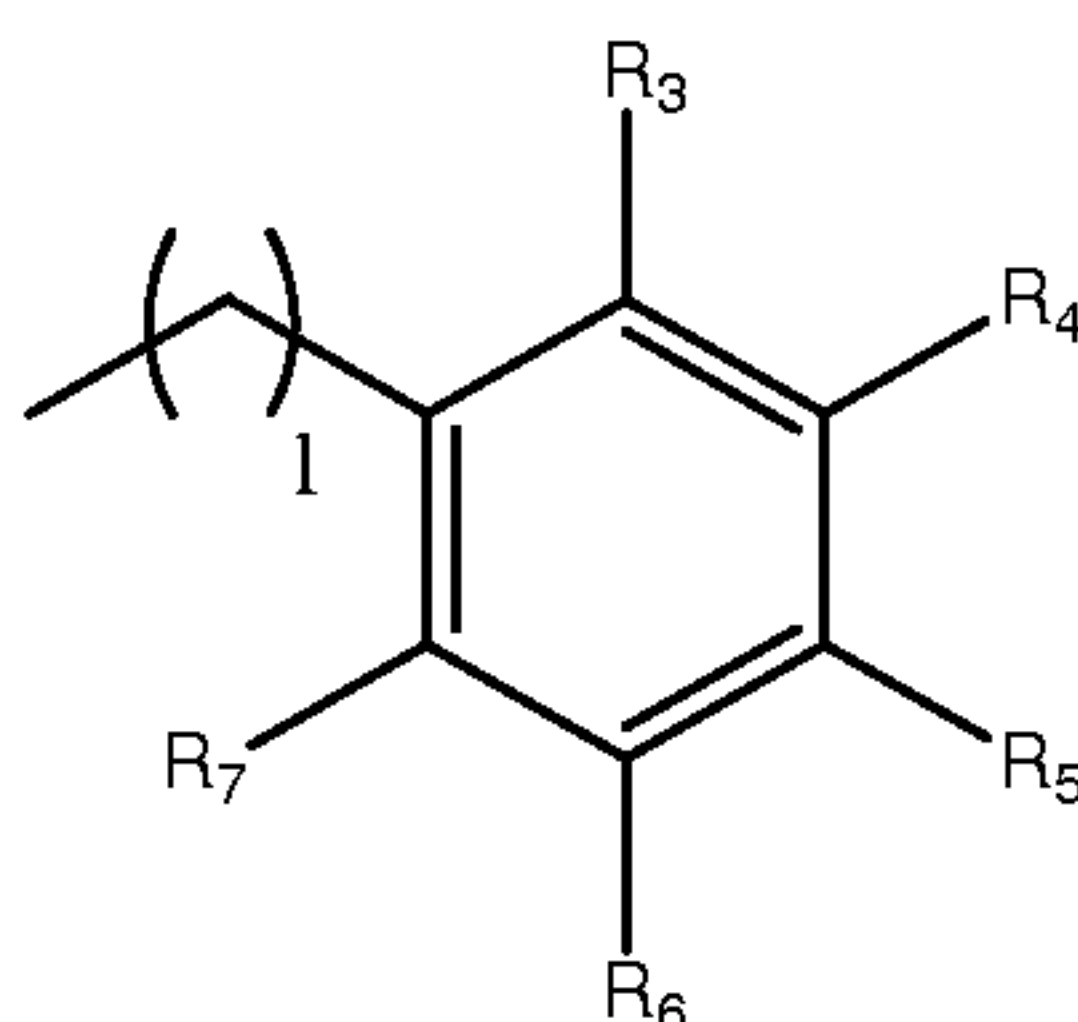
et l'un au moins des R_1 et R_2 est un groupe de formule :



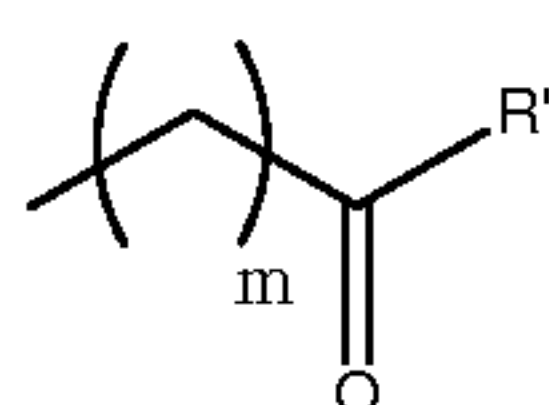
R_3 à R_7 , R' , l et m ayant les mêmes significations que
 15 celles exposées à la revendication 1.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2,
 dans lequel R est un groupe de formule :

52

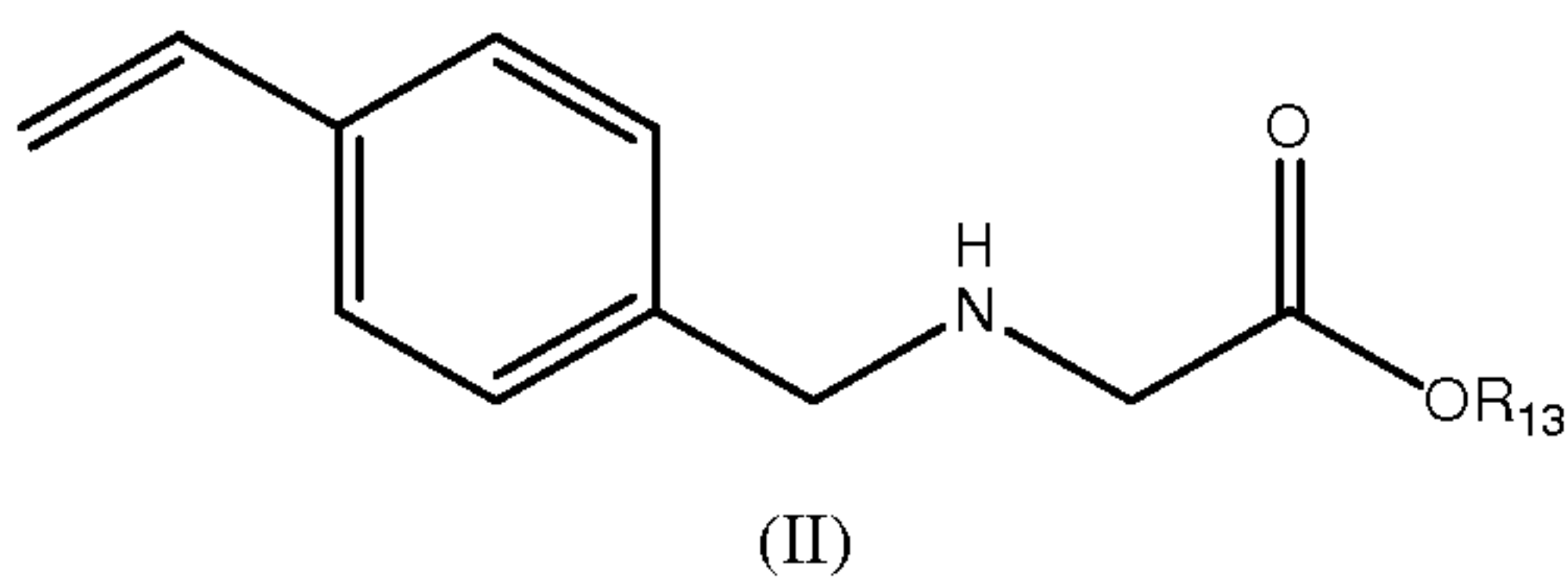


R₁ est un groupe de formule :



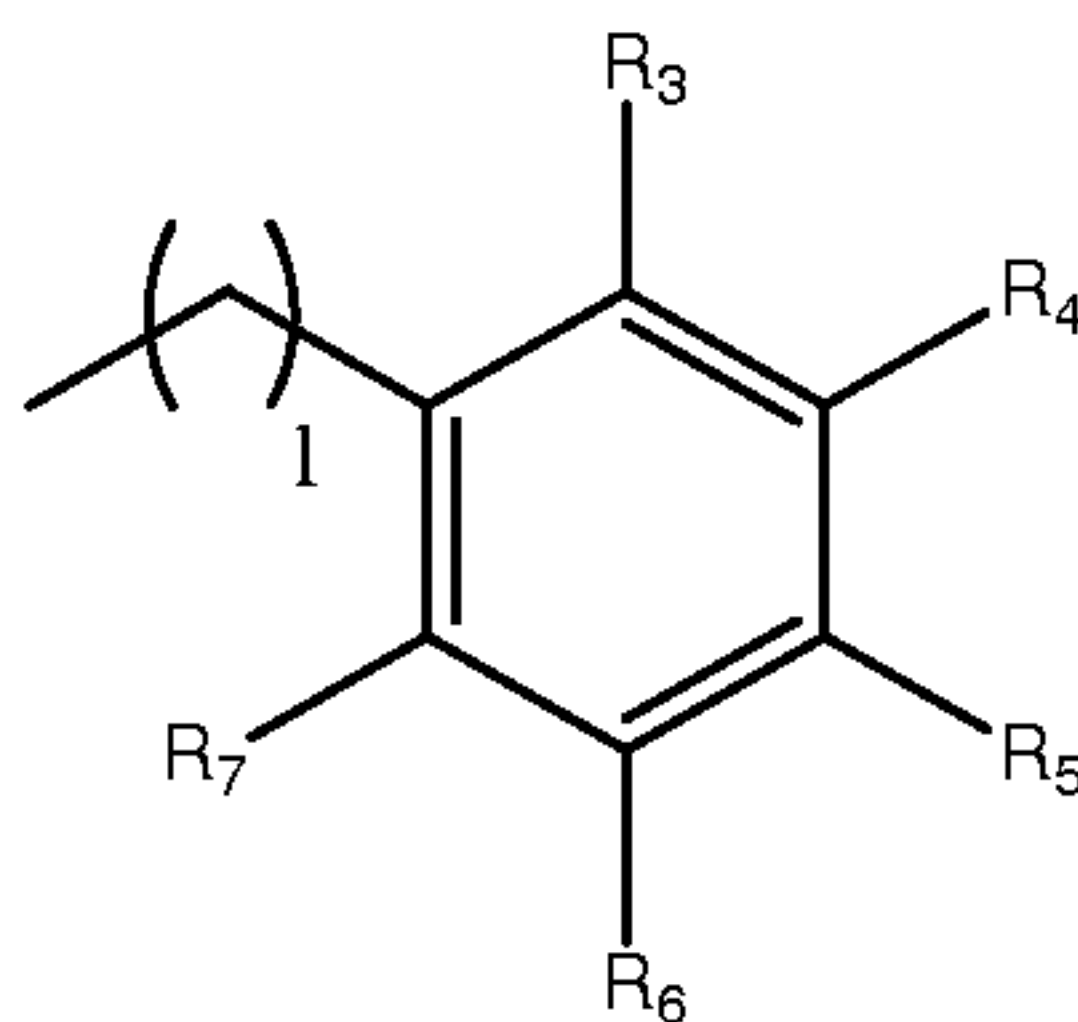
et R₂ est un atome d'hydrogène, R₃ à R₇, R', l et m ayant les mêmes significations que celles exposées à la revendication 1.

4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel le monomère répond à la formule (II) suivante :



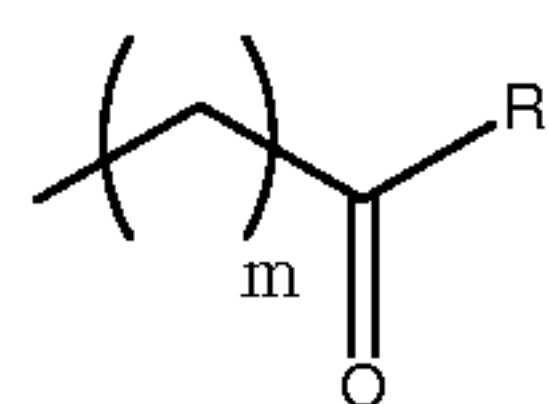
R₁₃ représentant H, un métal ou un groupe alkyle.

5. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel R est un groupe de formule :

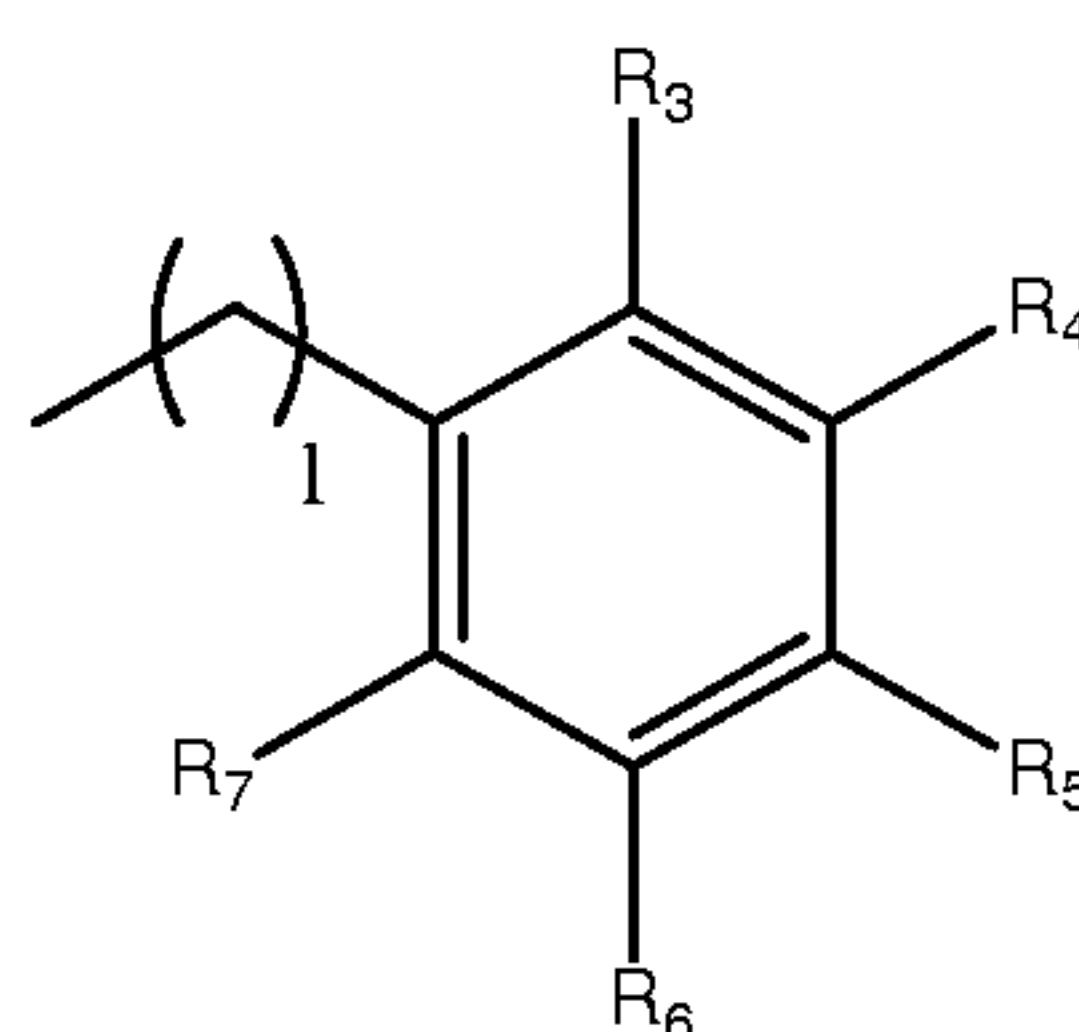


R₁ est un groupe de formule :

53

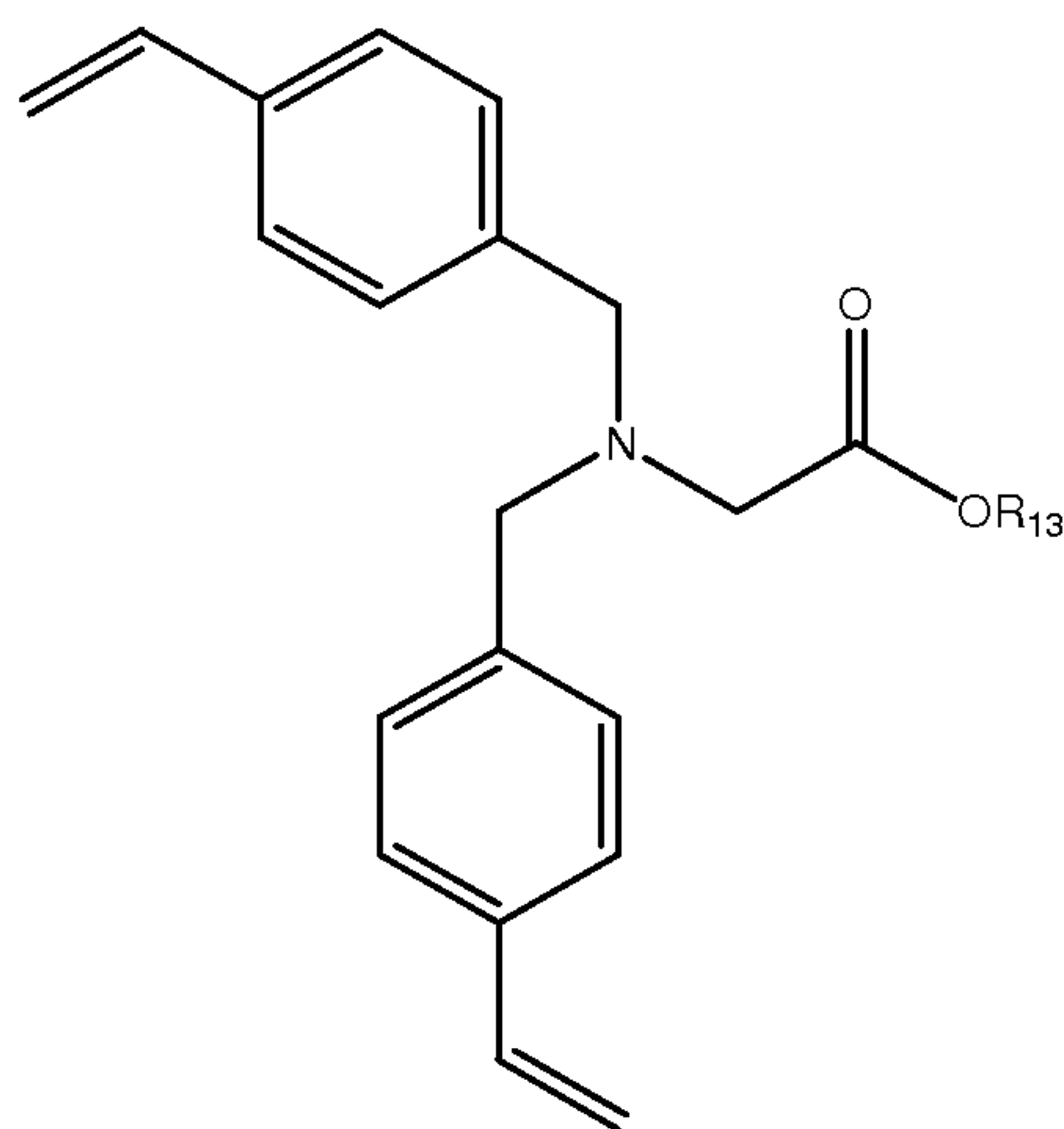


et R_2 est un groupe de formule :



1 et m , R_3 à R_7 et R' ayant les mêmes significations que
5 celles données à la revendication 1.

6. Procédé selon la revendication 5, dans
lequel le monomère répond à la formule (III) suivante :

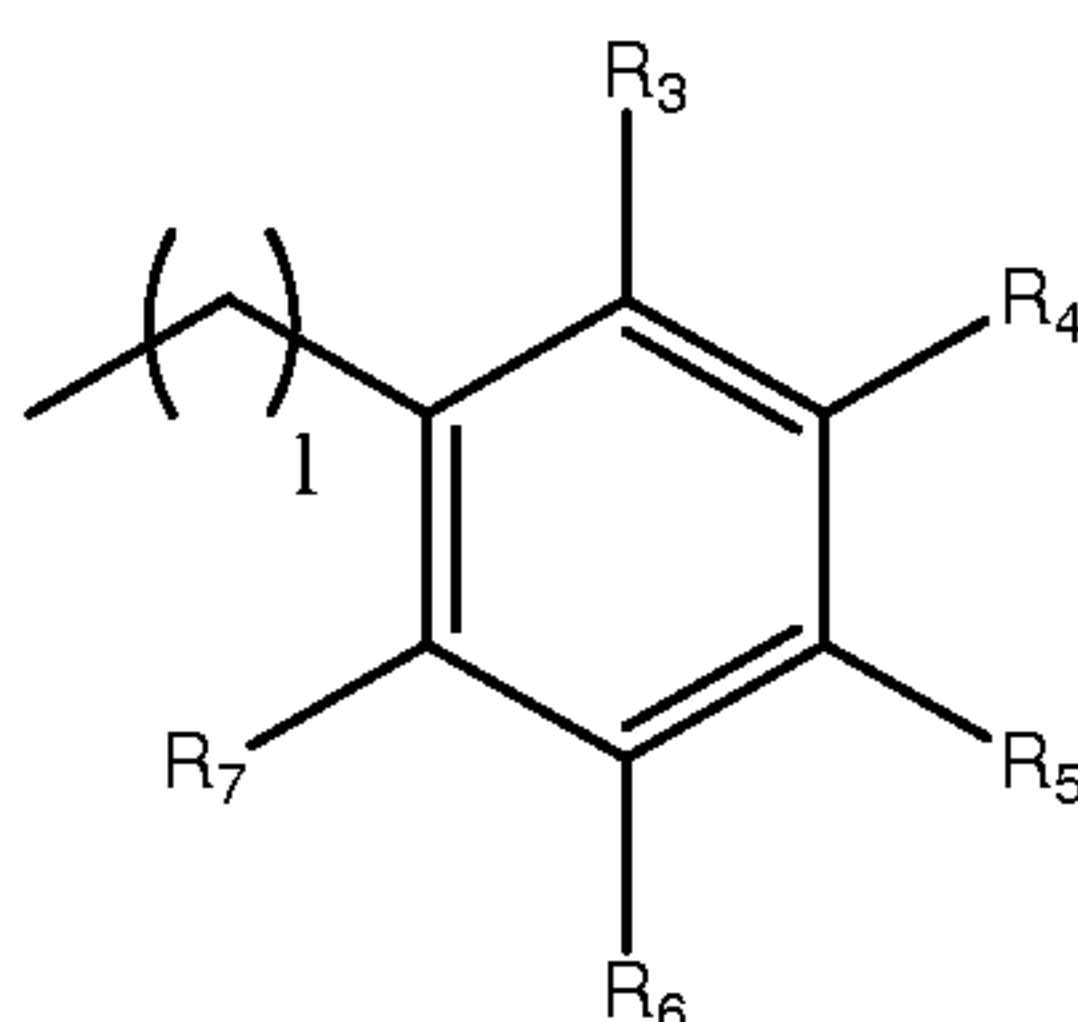


(III)

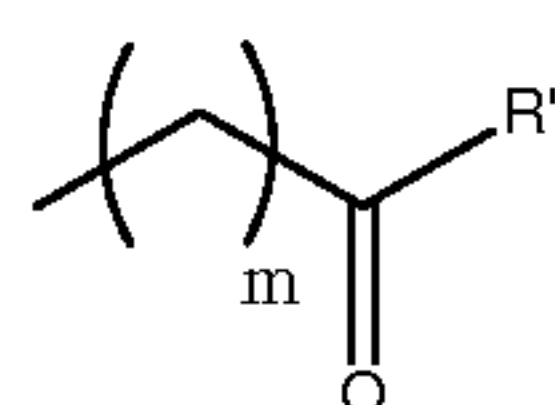
10 R_{13} représentant H, un métal ou un groupe alkyle.

7. Procédé selon la revendication 1, dans
lequel R_{14} représente un groupe de formule suivante :

54

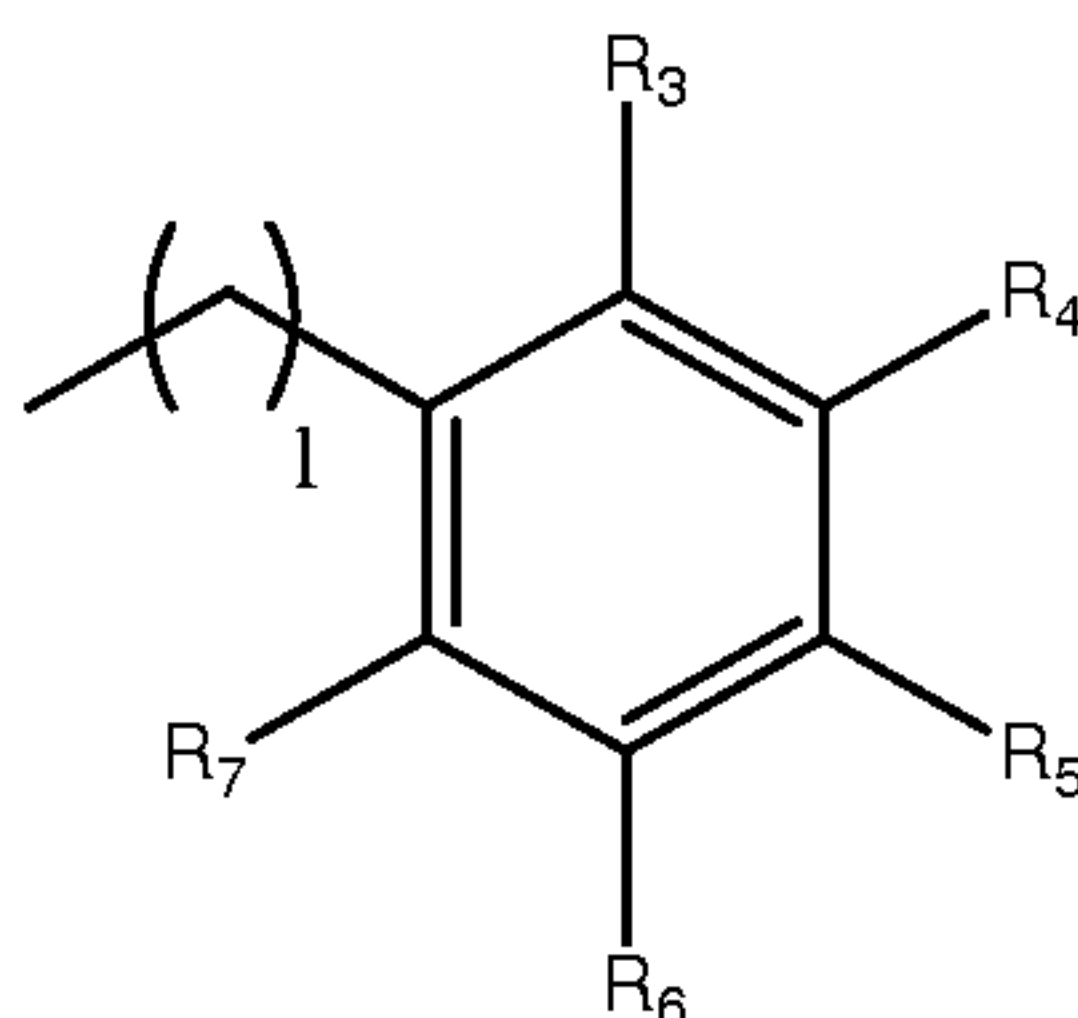


et l'un au moins des R'_1 et R'_2 représente :



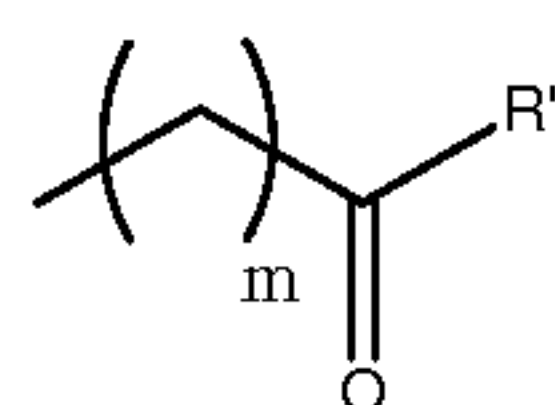
les R_3 à R_7 , R' , l et m répondant à la même définition
 5 que celle donnée à la revendication 1, p , q , r et x
 étant au moins égaux à 1.

8. Procédé selon la revendication 1 ou 7,
 dans lequel R_{14} est un groupe de formule :



10

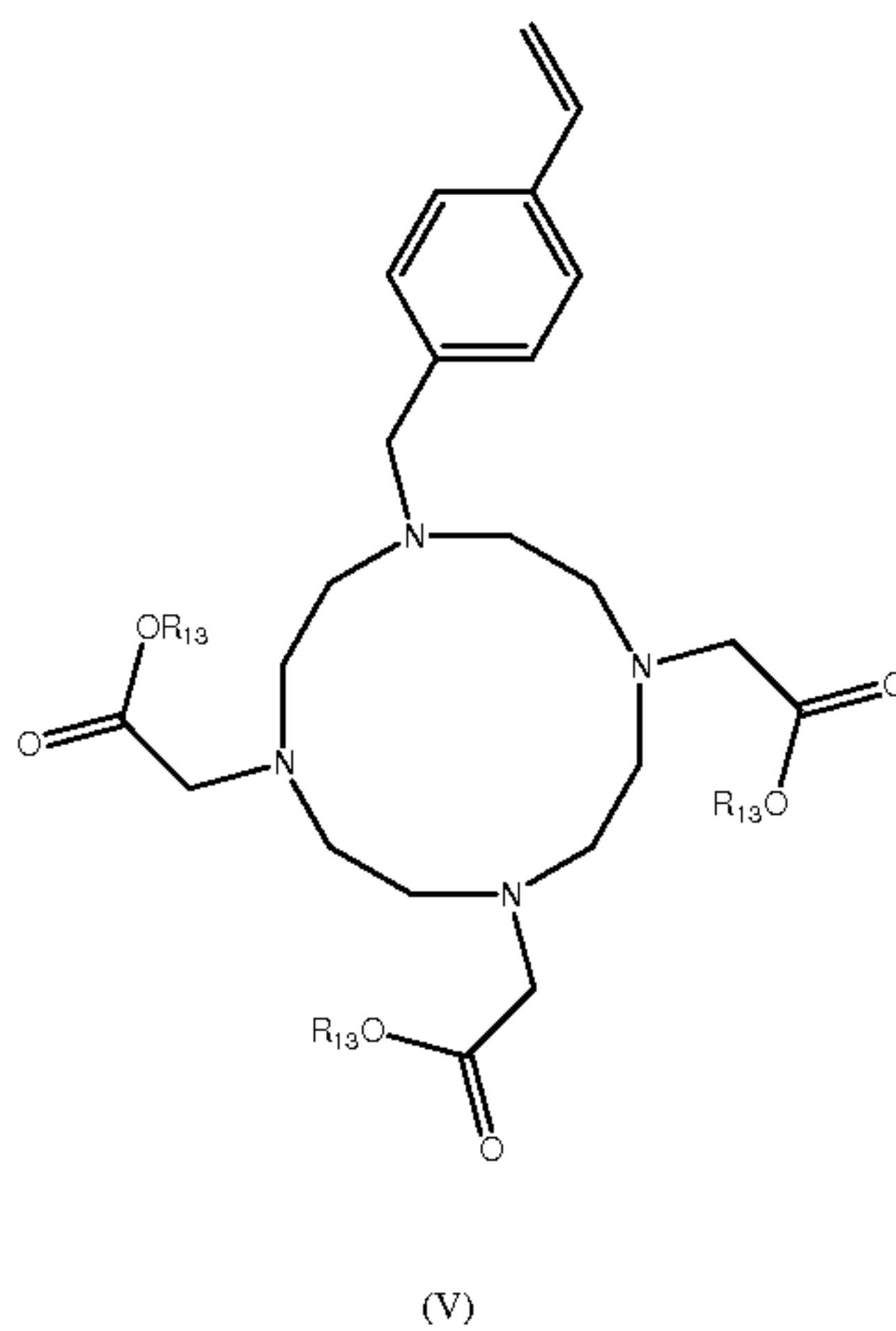
R'_1 et R'_2 représentent un groupe de formule :



les R_3 à R_7 , R' , l et m répondant à la même définition
 que celle donnée à la revendication 1, p , q , r et x
 15 étant au moins égaux à 1.

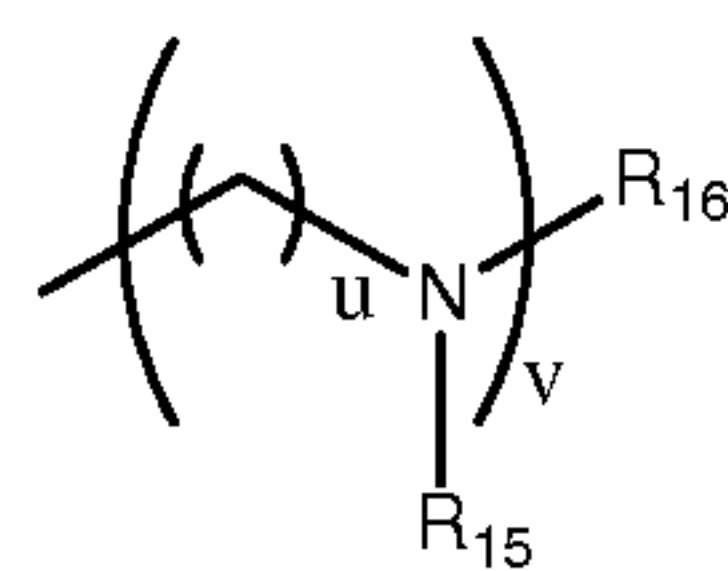
9. Procédé selon l'une quelconque des
 revendications 1 et 7 ou 8, dans lequel le monomère
 répond à la formule (V) suivante :

55

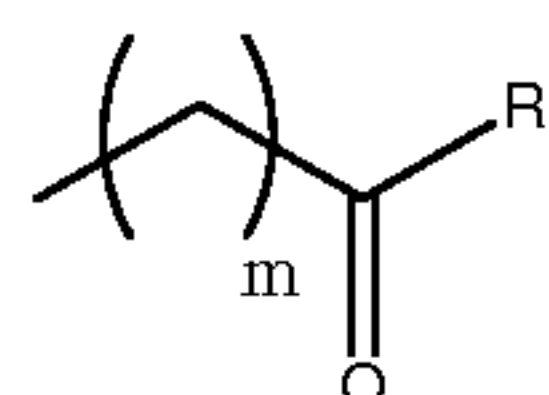


R_{13} représentant H, un métal ou un groupe alkyle.

10. Procédé selon la revendication 1, dans
5 lequel R_{14} représente un groupe de formule :

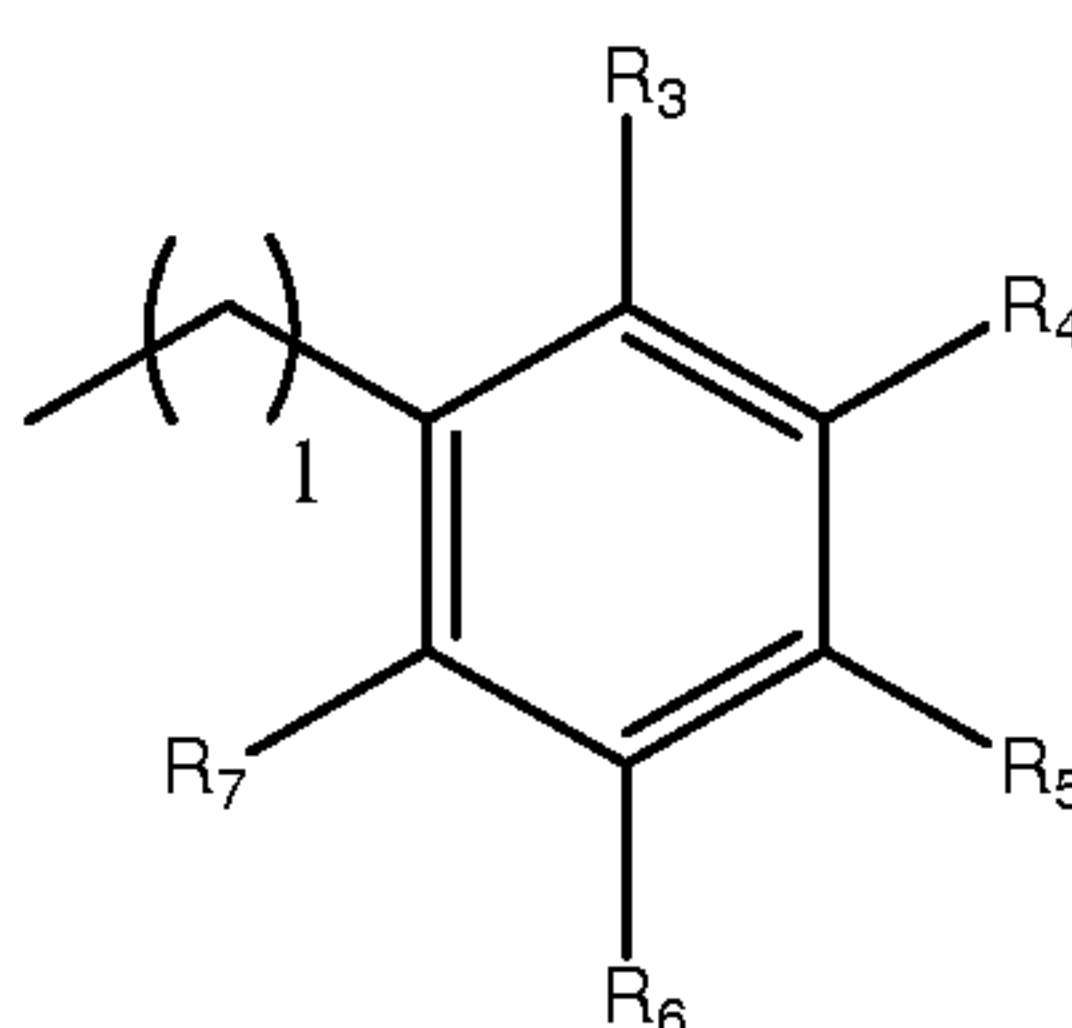


et l'un au moins des R'_1 et R'_2 représente :



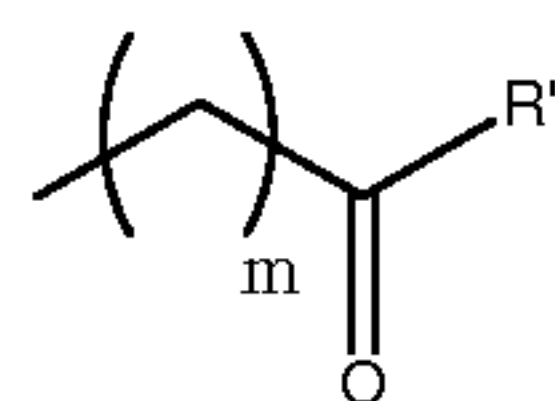
10 R_{15} , R_{16} , R' , m , u et v répondant aux mêmes définitions
que celles données à la revendication 1, p , q , r et x
étant au moins égaux à 1.

11. Procédé selon la revendication 10, dans
lequel R_{15} correspond à un groupe de formule :



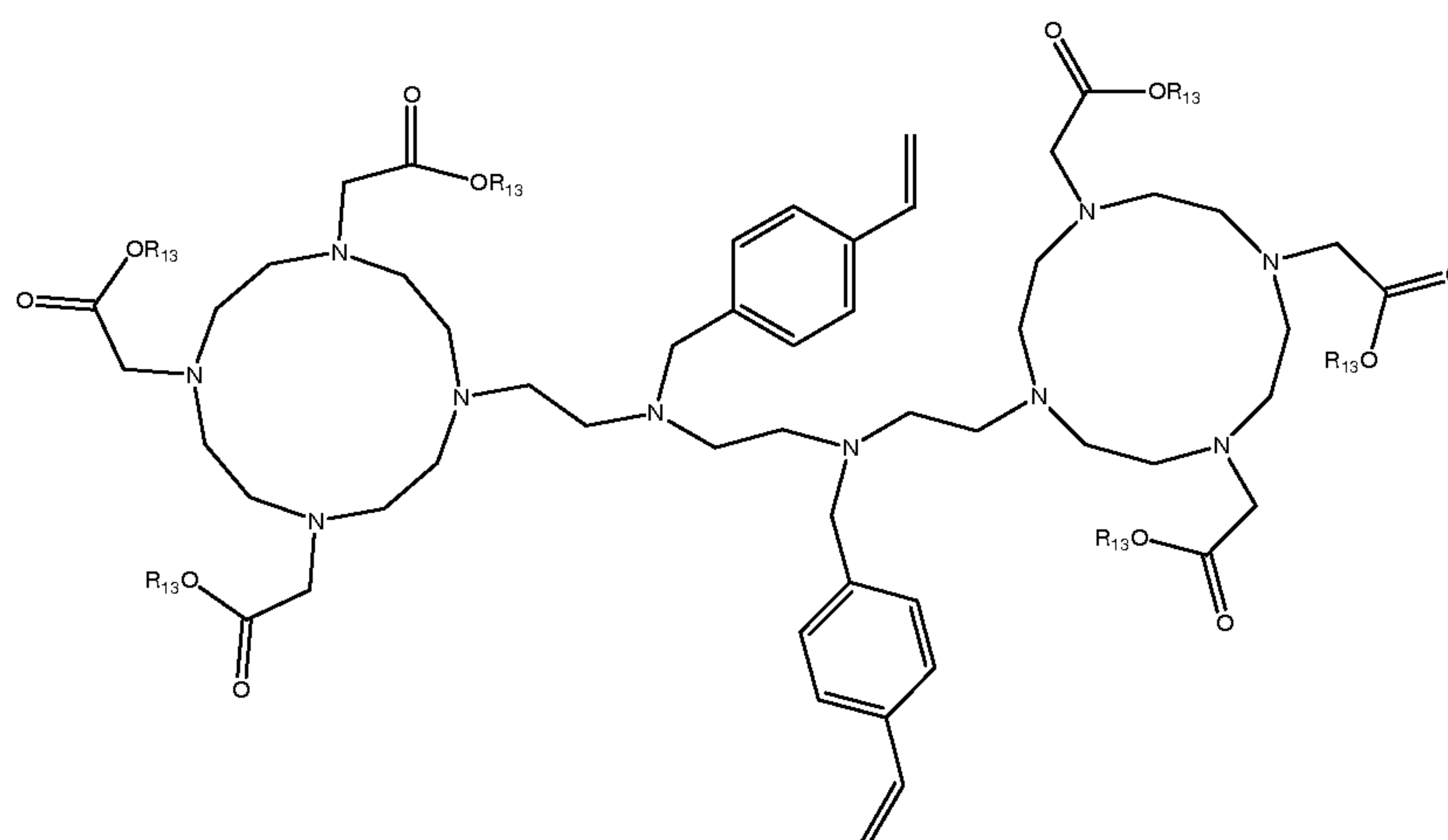
56

1, R_3 à R_7 répondant à la même définition que celle donnée à la revendication 1, et les groupes R'_1 et R'_2 représentent un groupe de formule :



5 avec m et R' répondant à la même définition que celle donnée à la revendication 1, p , q , r et x étant au moins égaux à 1.

12. Procédé selon la revendication 11, dans
10 lequel le monomère répond à la formule (VI) suivante :



(VI)

R_{13} représentant H, un métal ou un groupe alkyle.

13. Procédé selon l'une quelconque des
15 revendications précédentes, dans lequel l'élément métallique est choisi parmi les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux, les métaux de transition, les lanthanides, les actinides ainsi que les éléments Al, Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi ou Po.

14. Procédé selon la revendication 13, dans lequel l'élément métallique est un élément lanthanide, tel que l'ytterbium.

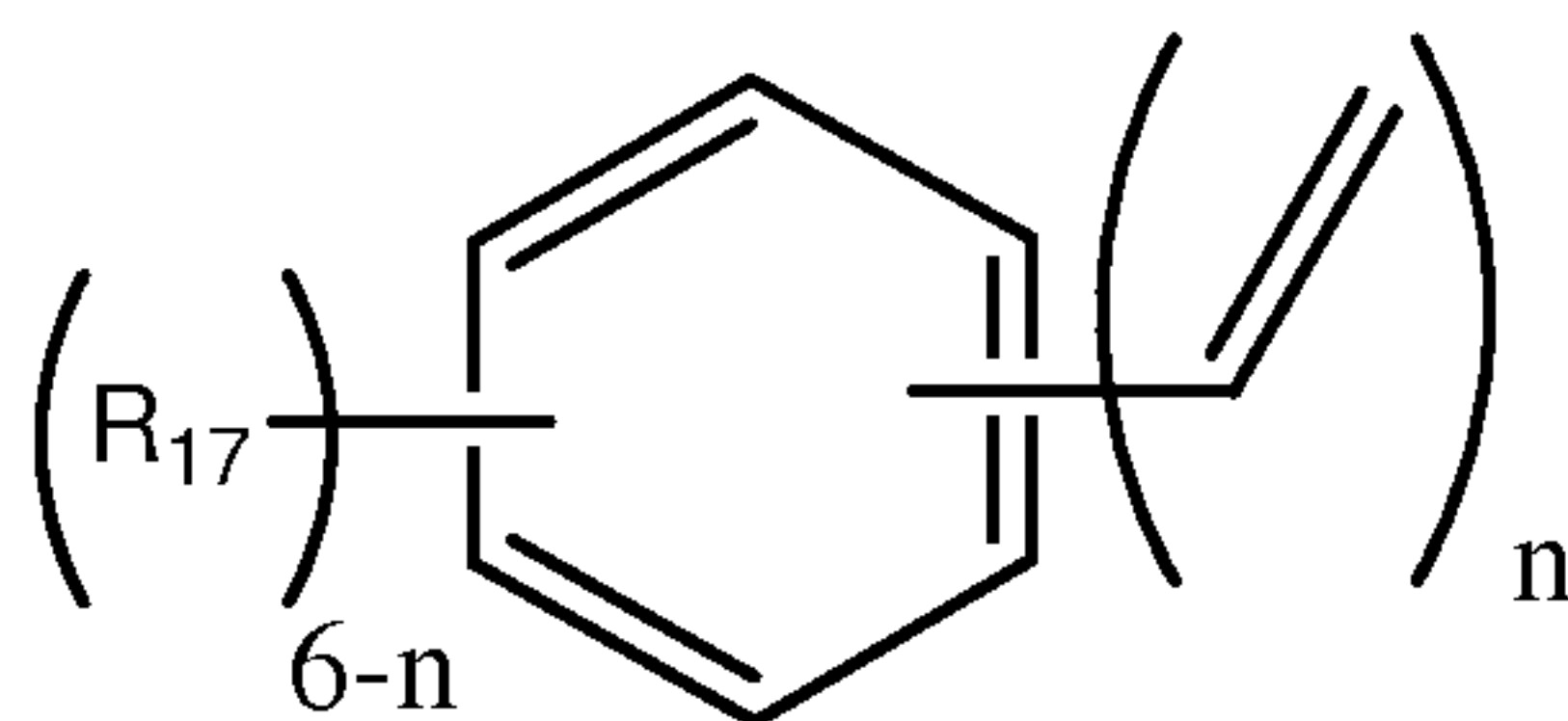
5 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape de polymérisation est réalisée en présence d'un ou plusieurs comonomères différents du monomère défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.

10

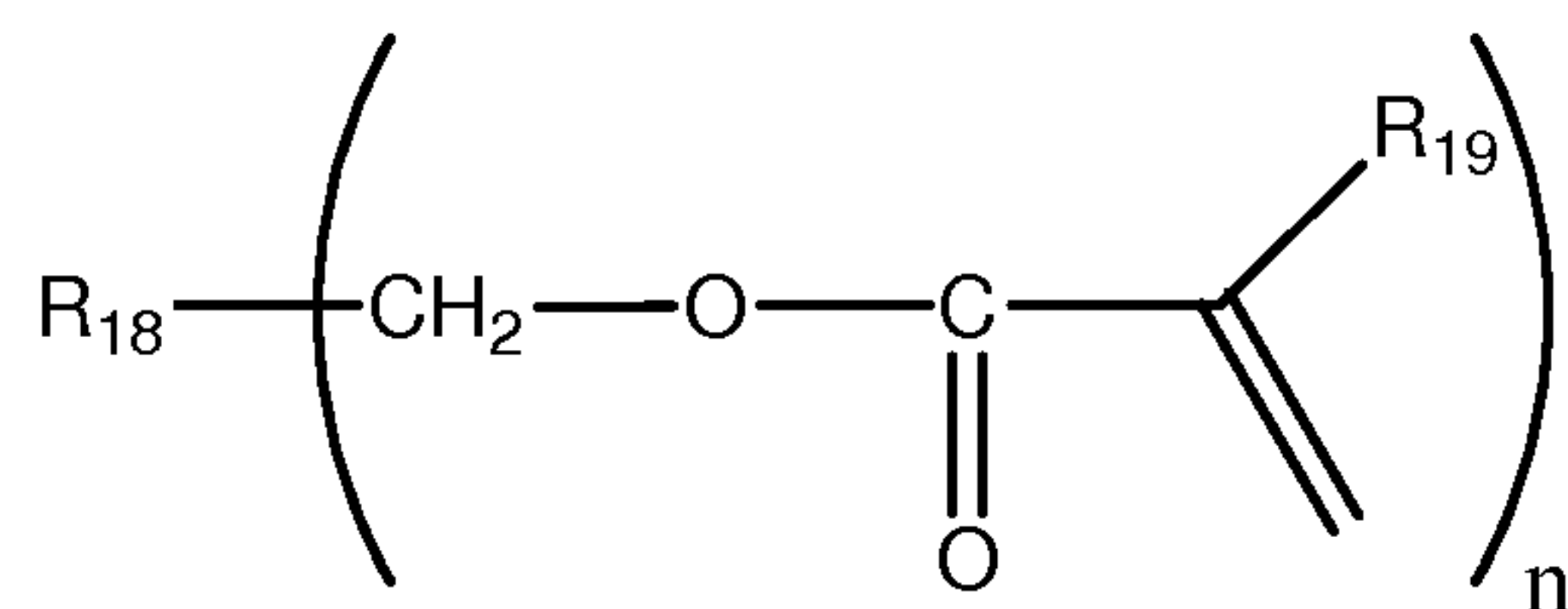
16. Procédé selon la revendication 15, dans lequel le ou les comonomères sont choisis parmi les monomères styréniques et les monomères acrylates.

15 17. Procédé selon la revendication 15 ou 16, dans lequel le ou les comonomères comprennent au moins deux groupes éthyléniques.

20 18. Procédé selon la revendication 16 ou 17, dans lequel le ou les comonomères répondent à l'une des formules (VII) ou (VIII) suivantes :



(VII)

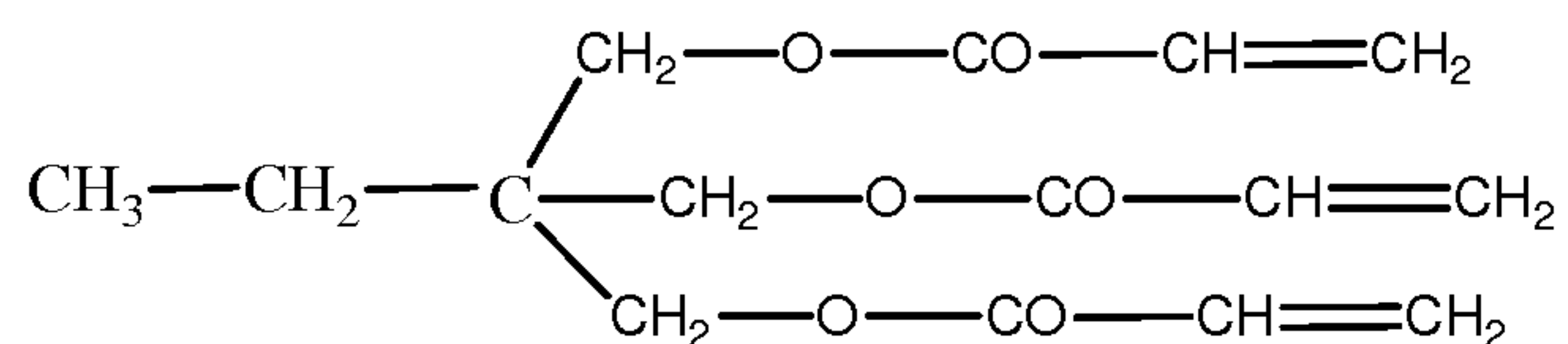


(VIII)

dans lesquelles les $(6-n)$ R_{17} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe -O-aryle, un groupe -O-alkyle, un groupe acyle, un groupe alkylaryle, un atome d'halogène, lesdits groupes alkyle, aryle, alkylaryle, -O-aryle, -O-alkyle étant éventuellement perfluorés, R_{18} représente un groupe alkyle, R_{19} représente H ou un groupe alkyle et n étant un entier allant de 1 à 3.

19. Procédé selon la revendication 18, dans lequel le comonomère est le divinylbenzène.

20. Procédé selon la revendication 18, dans lequel le comonomère est le triméthylolpropanetriacrylate de formule suivante :



21. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant, avant l'étape de polymérisation, une étape de préparation du complexe de coordination tel que défini à la revendication 1.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant, après l'étape de polymérisation, une étape de séchage supercritique au CO₂.

5

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans l'étape de polymérisation consiste en :

10 - la copolymérisation d'un complexe de coordination formé d'un monomère de formule (V) telle que définie à la revendication 9 et d'ytterbium en présence de divinylbenzène ;

15 - la polymérisation d'un complexe de coordination formé de monomères de formule (II) telle que définie à la revendication 4 et d'ytterbium ;

20 - la copolymérisation d'un complexe de coordination formé de monomères de formule (II) telle que définie à la revendication 4 et d'ytterbium en présence de divinylbenzène ou de triméthylolpropanetriacrylate ;

- la polymérisation d'un complexe de coordination formé de monomères de formule (III) telle que définie à la revendication 6 et de cuivre.

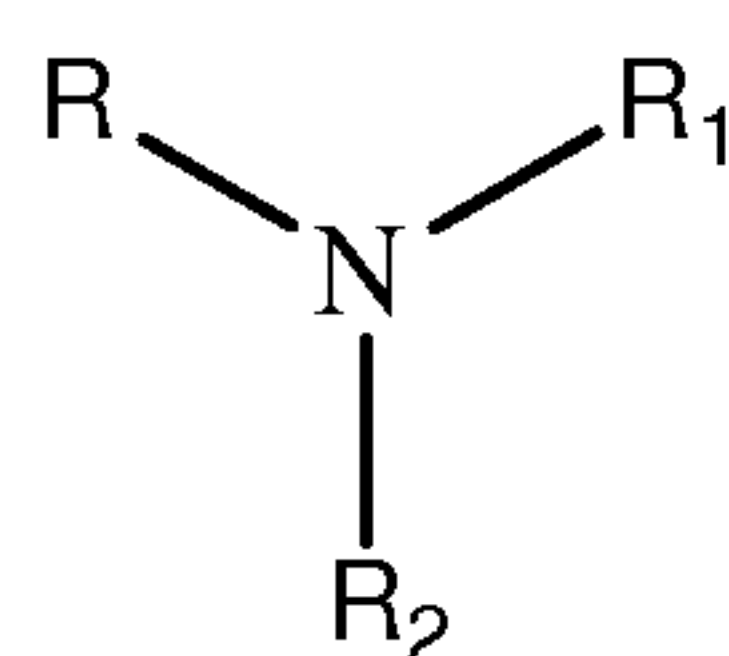
25 24. Matériau polymérique dopé par au moins un élément métallique susceptible d'être obtenu par un procédé tel que défini selon l'une quelconque des définitions 1 à 23.

30 25. Utilisation du matériau tel que défini à la revendication 24, en tant que catalyseur, matériaux

luminescents, magnétiques, matériaux à empreinte ionique.

26. Utilisation du matériau tel que défini à la revendication 24, en tant qu'élément de cibles lasers.

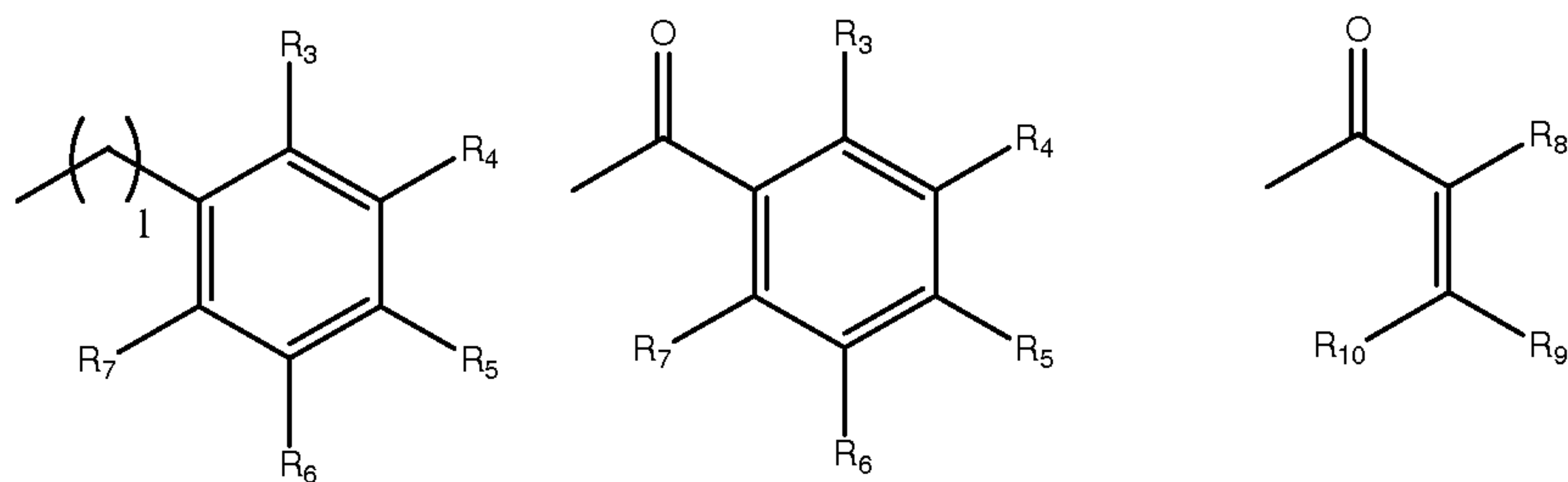
27. Monomère répondant à la formule (I) suivante :



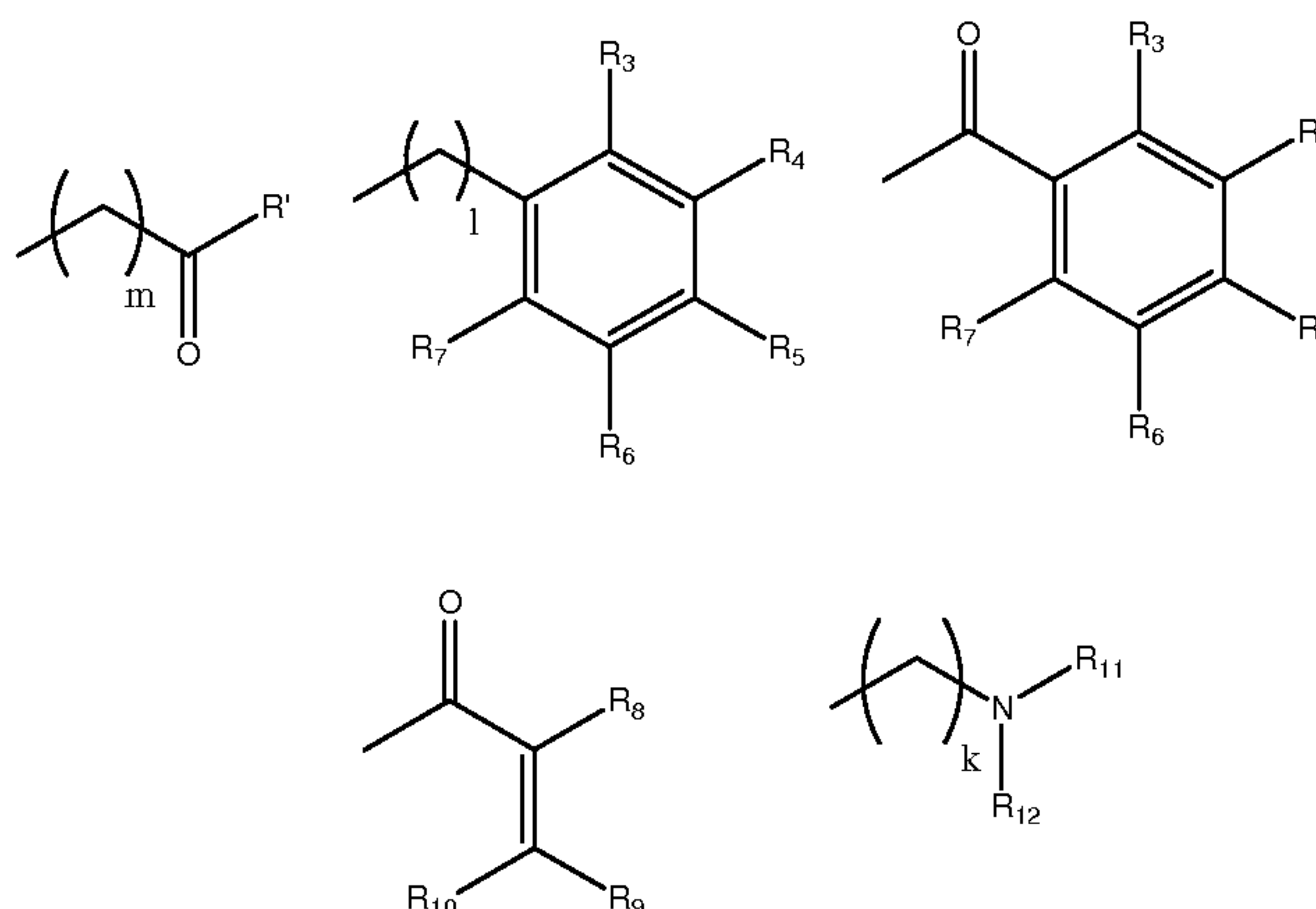
(I)

dans laquelle :

- R représente un groupe choisi parmi les groupes de formules suivantes :



- R₁ et R₂ représentent, indépendamment, H, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe de formules suivantes :

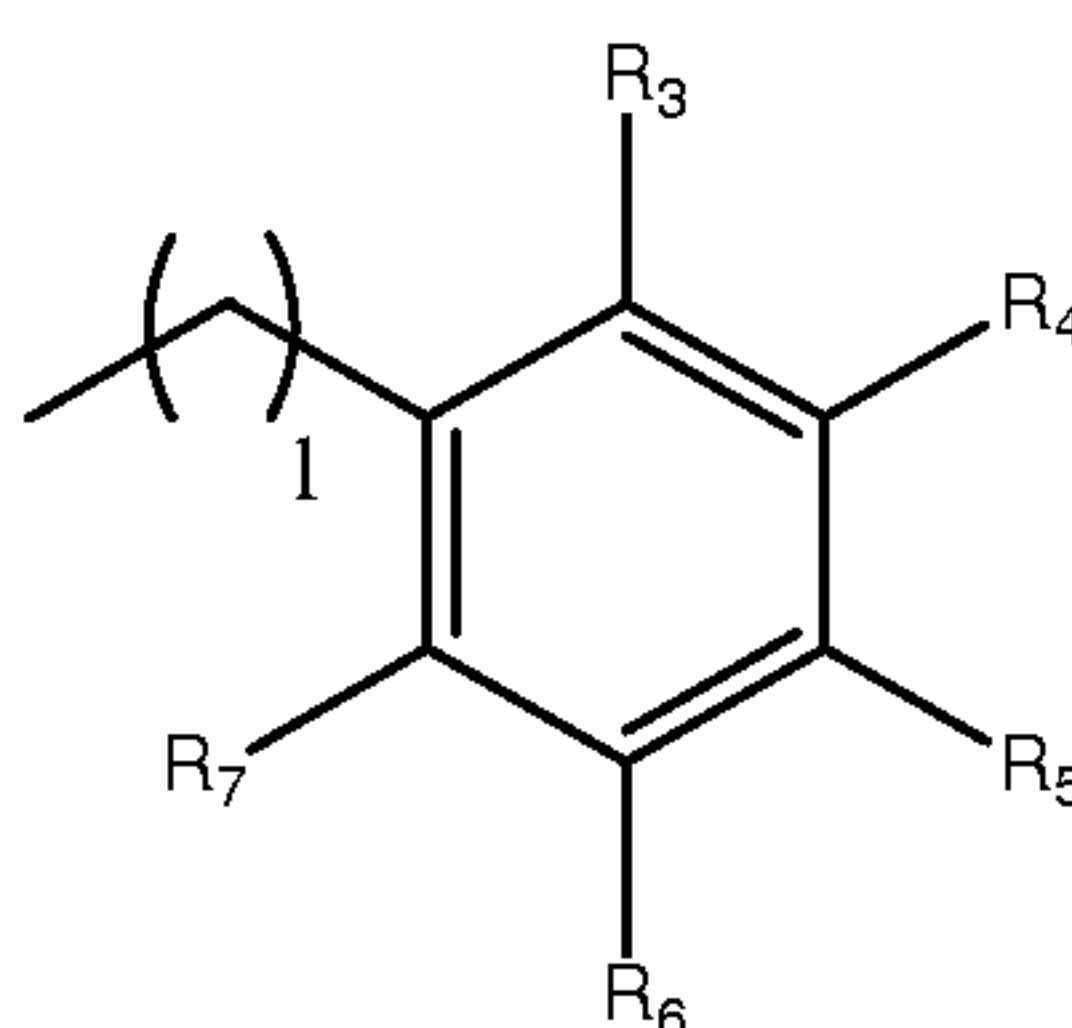


R_{11} et R_{12} correspondant, indépendamment, à des groupes répondant à la même définition que R_1 et R_2 donnée ci-dessus ;

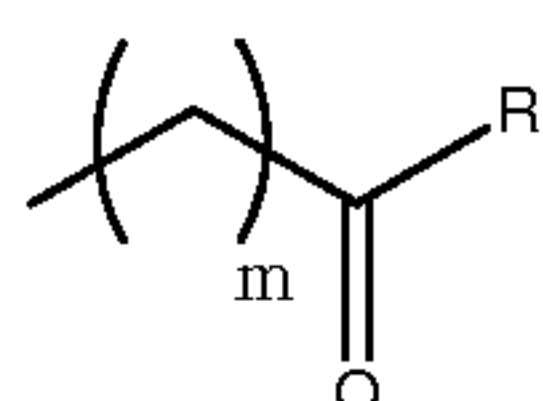
- 5 - R' est un groupe OR_{13} , amine;
- R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 représentent, indépendamment, H, un groupe éthylénique, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe -O-aryle, un groupe -O-alkyle, un groupe acyle, un groupe alkylaryle, un atome d'halogène,
- 10 lesdits groupes alkyle, aryle, alkylaryle, -O-aryle, -O-alkyle étant éventuellement perfluorés, un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote, de soufre et/ou de sélénium pouvant s'insérer dans lesdits groupes, à condition que l'un au moins des R_3, R_4, R_5, R_6, R_7
- 15 représente un groupe éthylénique;
- R_8, R_9 et R_{10} représentent, indépendamment, H, un groupe éthylénique, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe -O-aryle, un groupe -O-alkyle, un groupe acyle, un groupe alkylaryle, un atome d'halogène,
- 20 lesdits groupes alkyle, aryle, alkylaryle, -O-aryle, -O-alkyle étant éventuellement perfluorés, un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote, de soufre et/ou de sélénium pouvant s'insérer dans lesdits groupes ;

- R_{13} représente H, un métal, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe acyle, un groupe alkylaryle, lesdits groupes alkyle, aryle, alkylaryle étant éventuellement perfluorés et un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou de sélénium pouvant s'intercaler dans lesdits groupes ;
 - k, l et m sont des entiers allant de 0 à 20 ;
- et les sels de ceux-ci.

28. Monomère selon la revendication 27, dans lequel R est un groupe de formule :

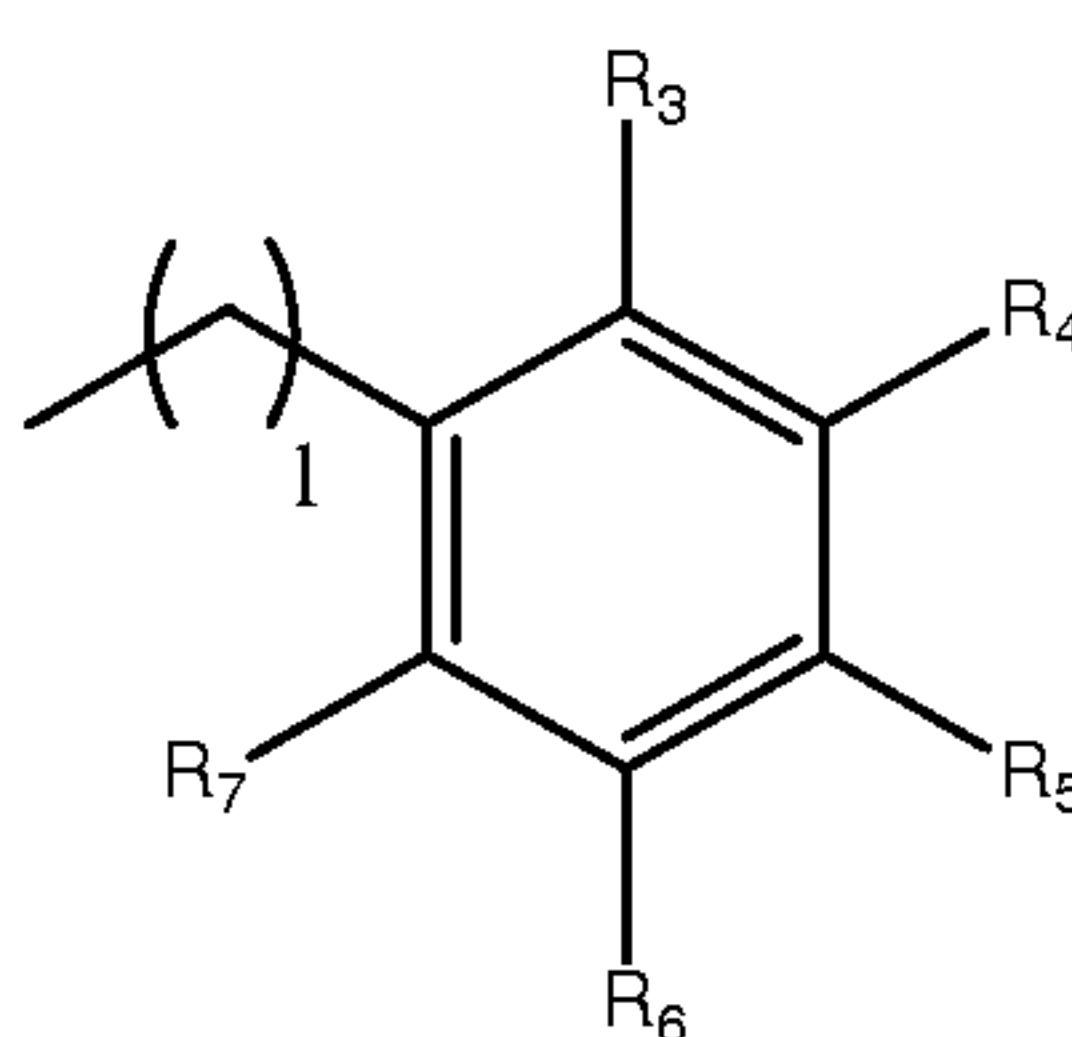


et l'un au moins des R^1 et R^2 est un groupe de formule :

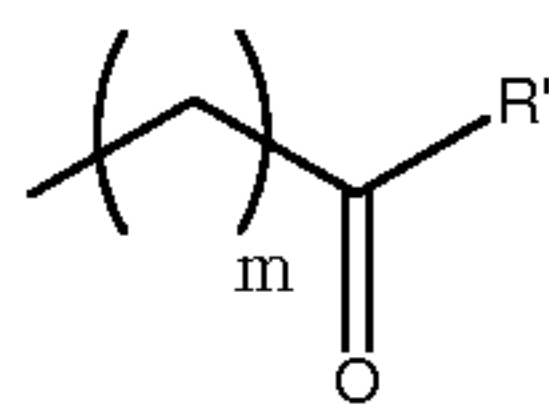


R_3 à R_7 , R' , l et m ayant les mêmes significations que celles exposées à la revendication 27.

29. Monomère selon la revendication 27 ou 28, dans lequel R est un groupe de formule :

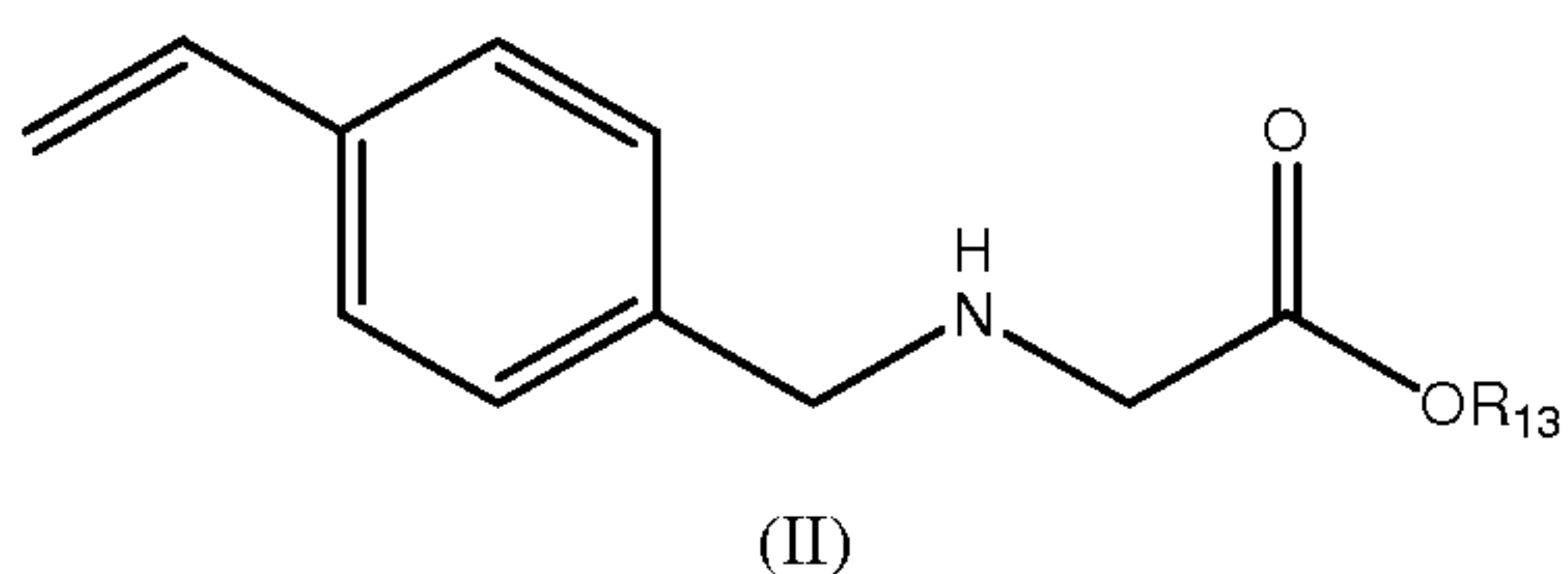


R₁ est un groupe de formule :



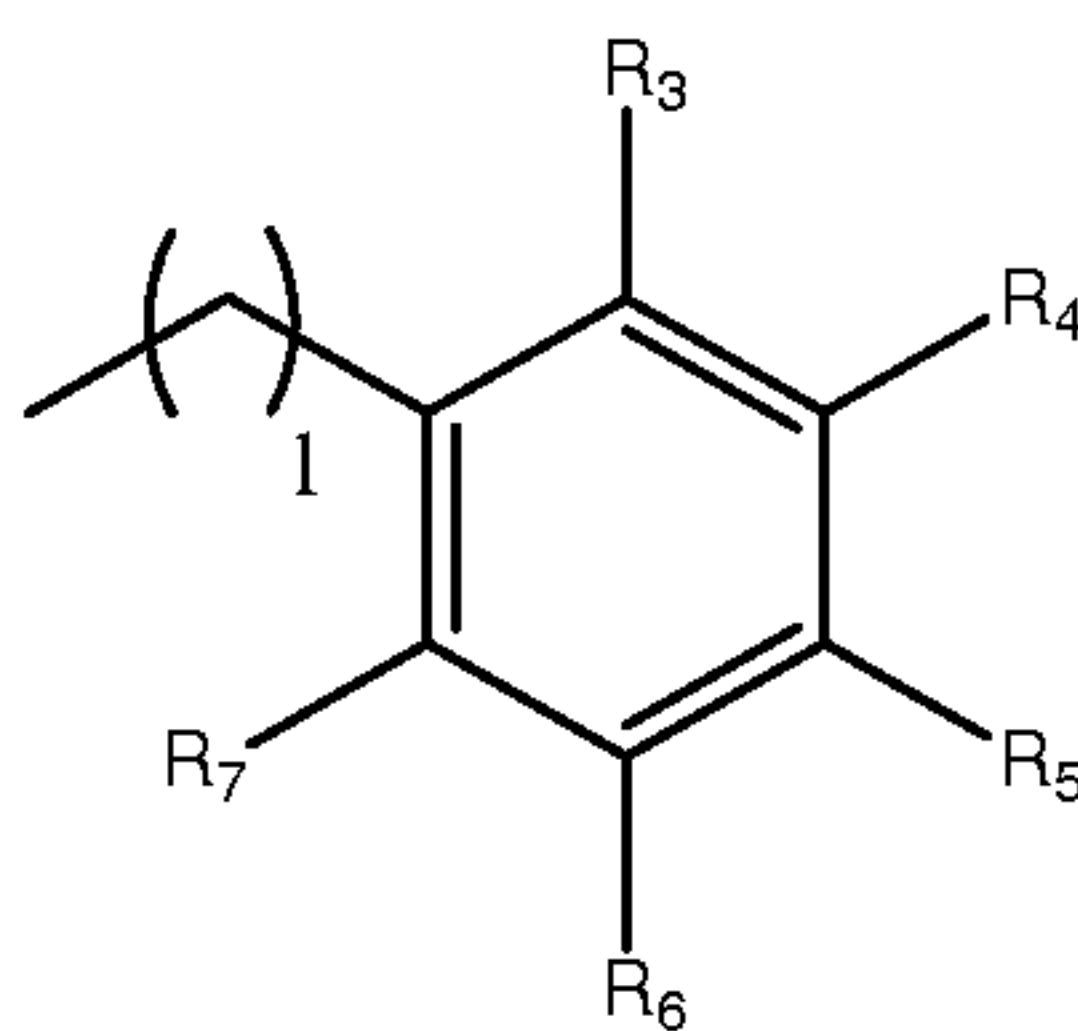
et R₂ est un atome d'hydrogène, R₃ à R₇, R', l et m ayant les mêmes significations que celles exposées à la
5 revendication 27.

30. Monomère selon la revendication 29, dans lequel le monomère répond à la formule (II) suivante :

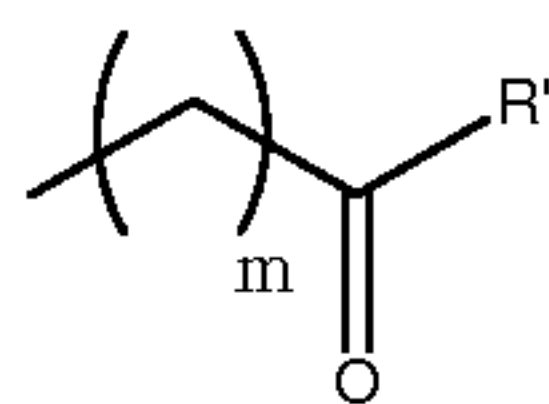


R₁₃ représentant H, un métal ou un groupe alkyle.

31. Monomère selon la revendication 27 ou 28, dans lequel R est un groupe de formule :

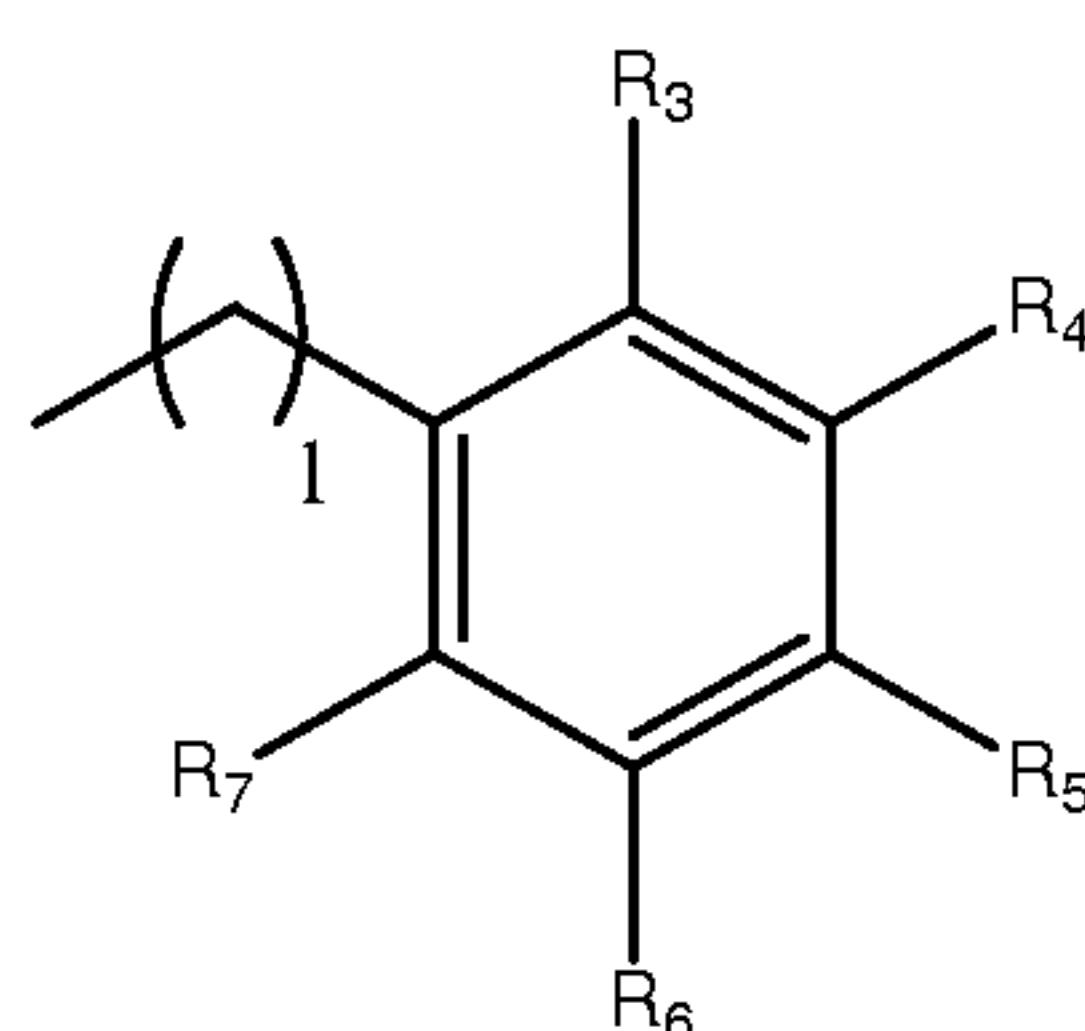


R₁ est un groupe de formule :



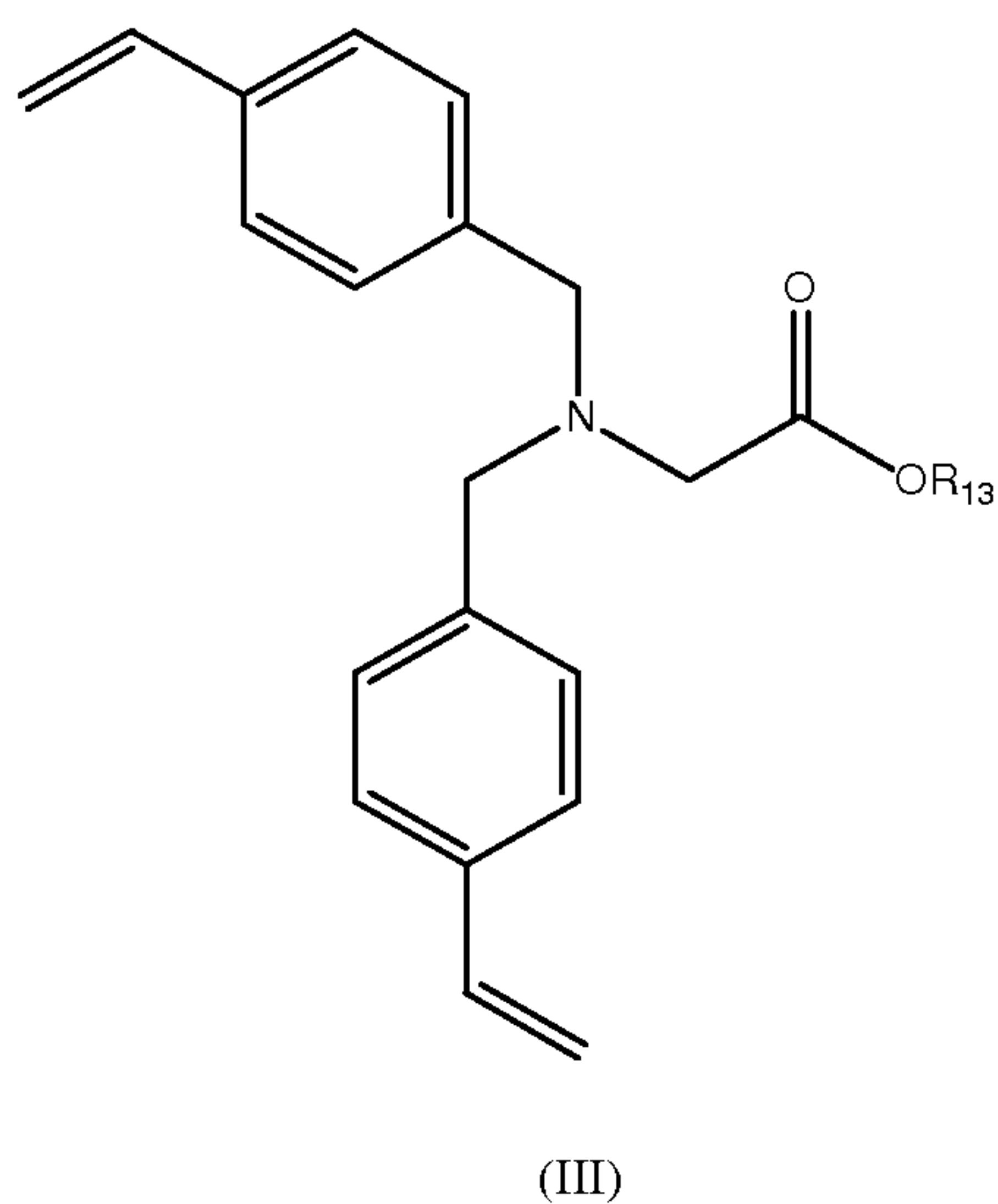
et R₂ est un groupe de formule :

64



l et m, R_3 à R_7 , R' ayant les mêmes significations que celles données à la revendication 27.

5 32. Monomère selon la revendication 31, dans lequel le monomère répond à la formule (III) suivante :

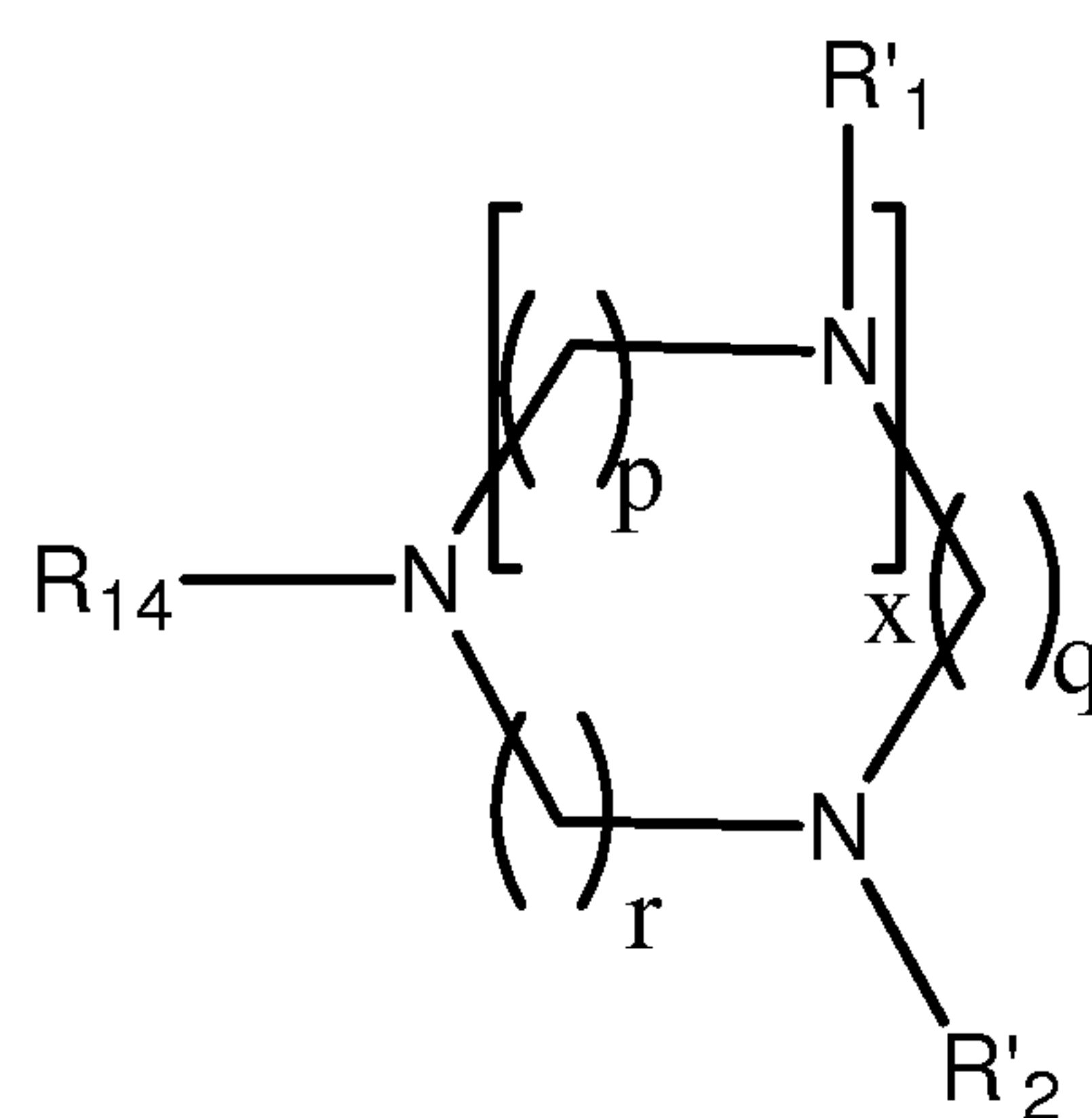


R_{13} représentant H, un métal ou un groupe alkyle.

10

33. Monomère répondant à la formule (IV) suivante :

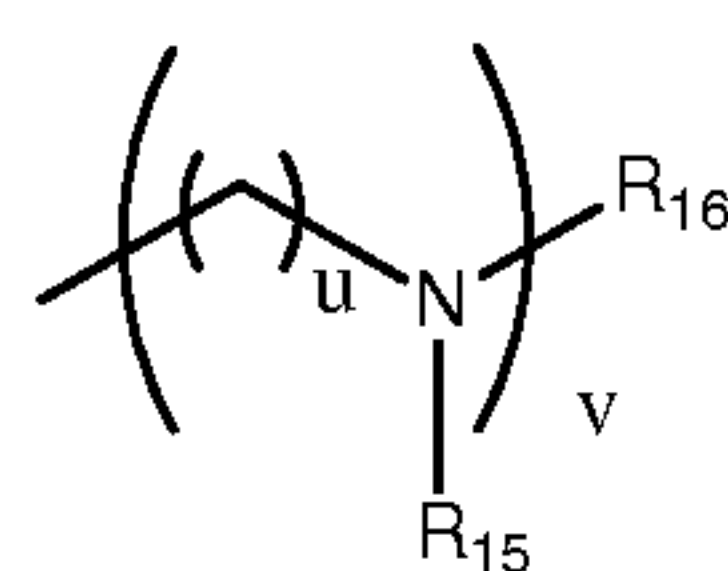
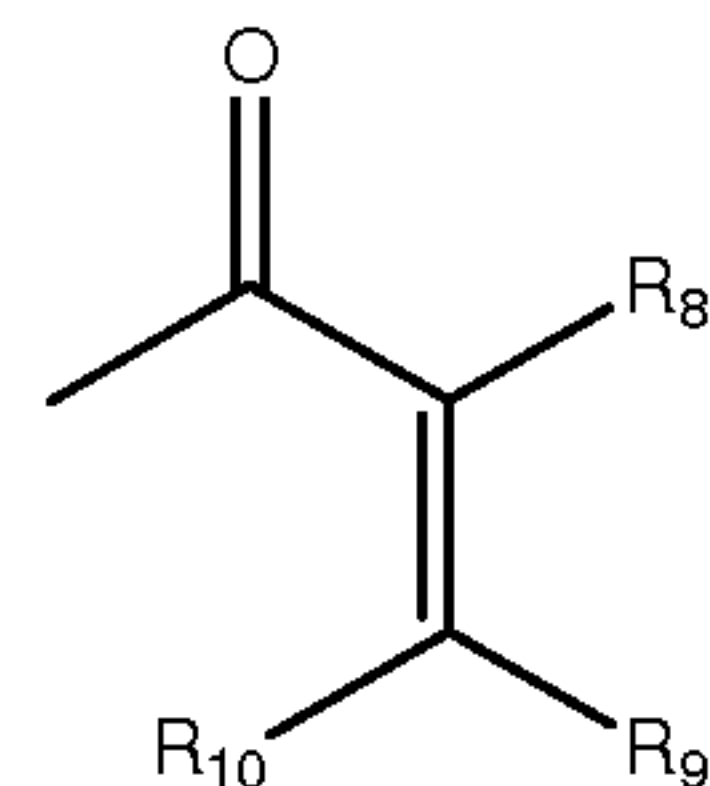
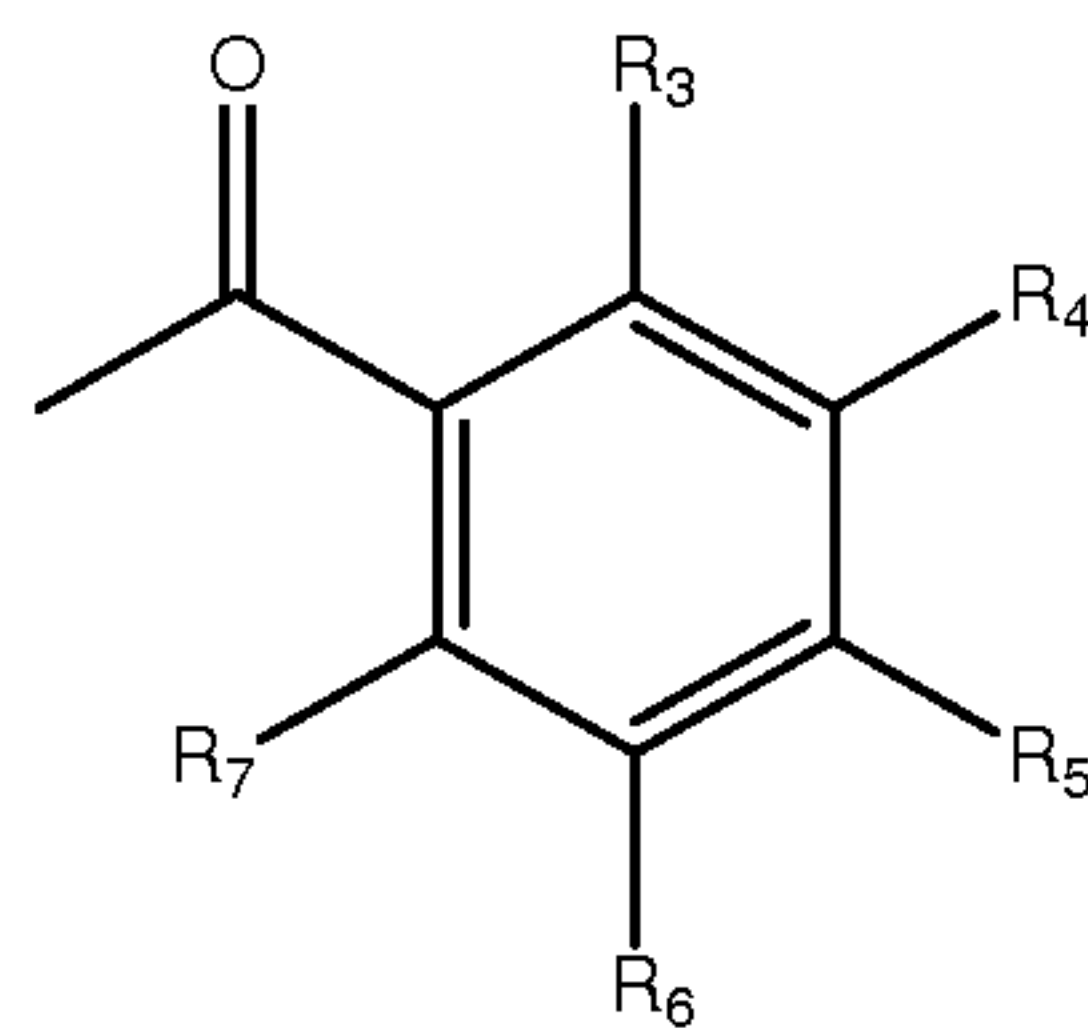
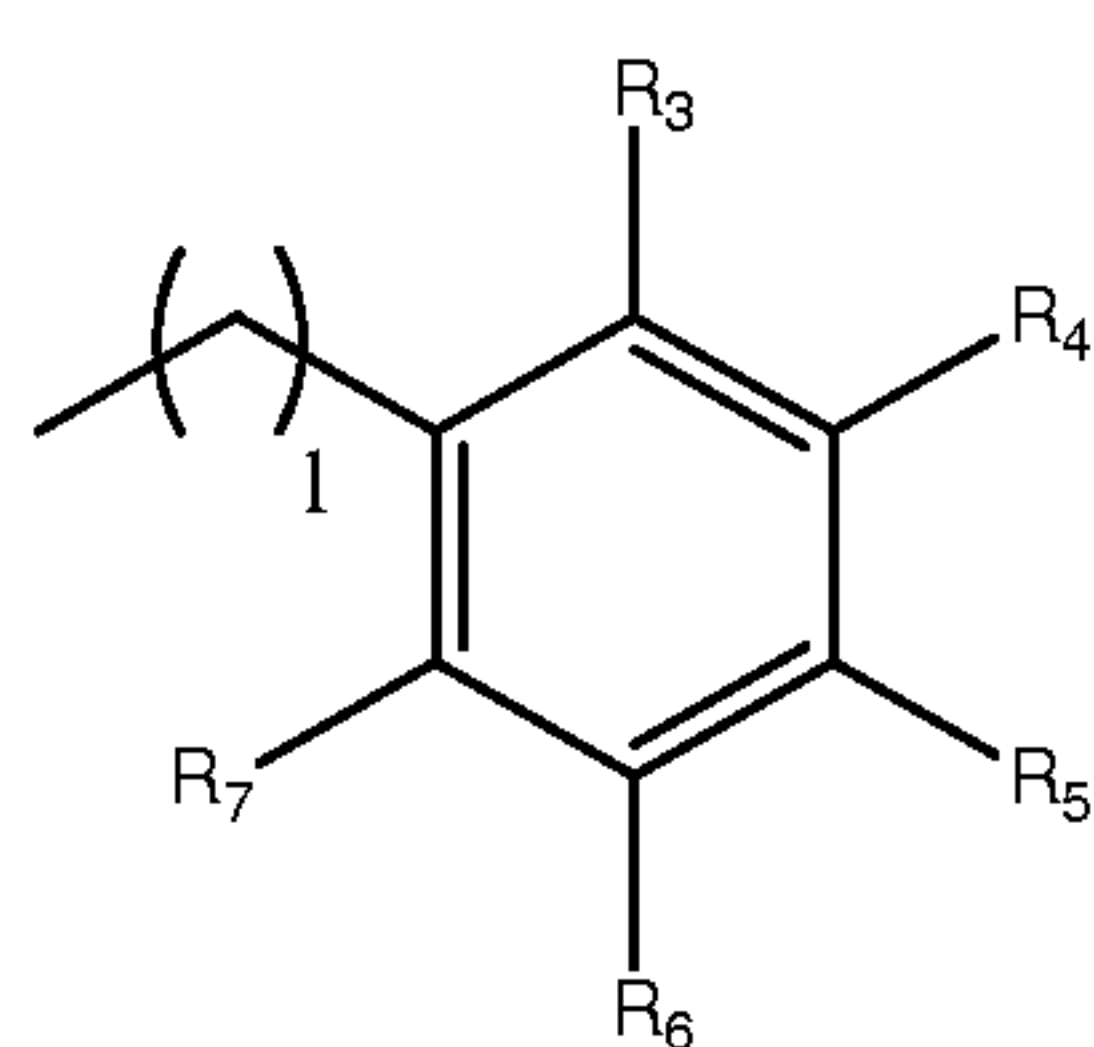
65



(IV)

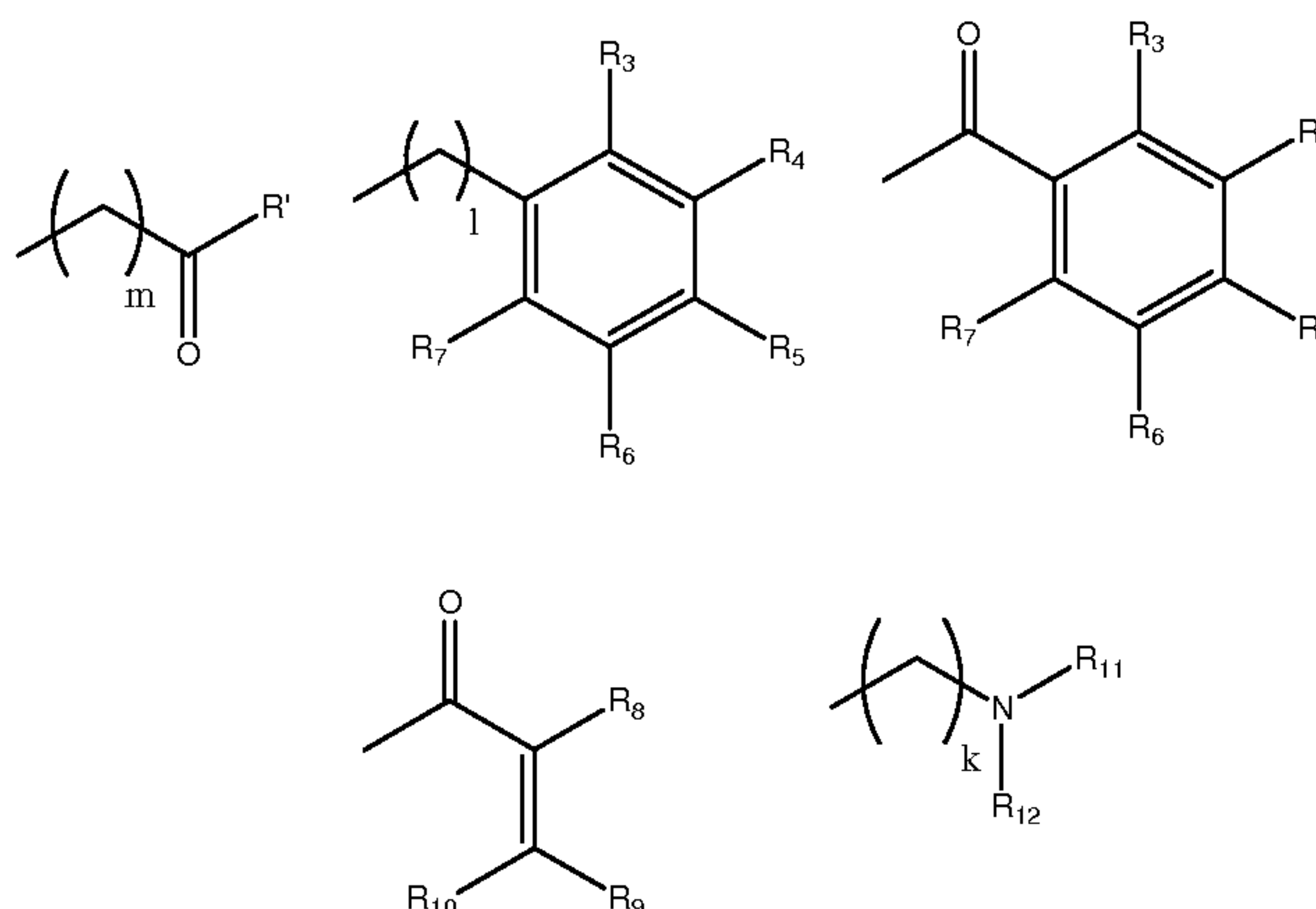
dans laquelle :

- R_{14} représente un groupe choisi parmi les groupes de formules suivantes :



5

- R'_1 et R'_2 représentent, indépendamment, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe de formules suivantes :

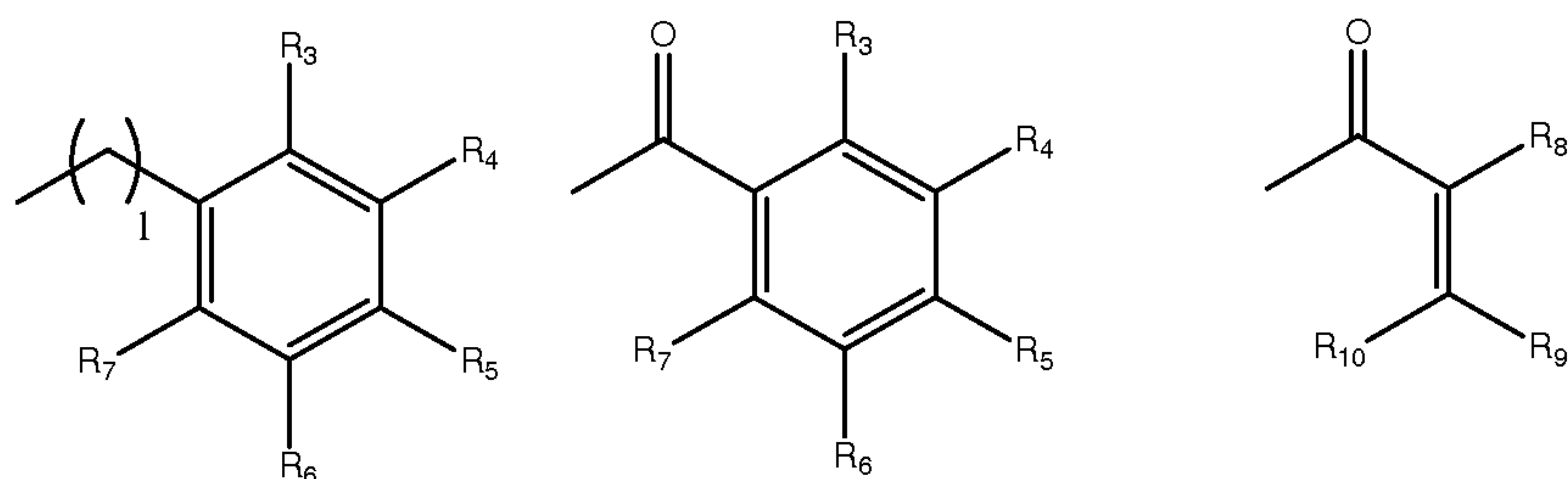


R_{11} et R_{12} correspondant, indépendamment, à des groupes répondant à la même définition que R'_1 et R'_2 donnée ci-dessus ;

- 5 - R' est un groupe OR_{13} , amine ;
- R_3 , R_4 , R_5 , R_6 et R_7 représentent, indépendamment, H, un groupe éthylénique, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe -O-aryle, un groupe -O-alkyle, un groupe acyle, un groupe alkylaryle, un atome
- 10 d'halogène, lesdits groupes alkyle, aryle, alkylaryle, -O-aryle, -O-alkyle étant éventuellement perfluorés, un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote, de soufre et/ou de sélénium pouvant s'intercaler dans lesdits groupes, à condition que l'un au moins des R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7
- 15 représente un groupe éthylénique;

- R_8 , R_9 et R_{10} représentent, indépendamment, H, un groupe éthylénique, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe -O-aryle, un groupe -O-alkyle, un groupe
- 20 acyle, un groupe alkylaryle, un atome d'halogène, lesdits groupes alkyle, aryle, alkylaryle, -O-aryle, -O-alkyle étant éventuellement perfluorés, un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote, de soufre et/ou de sélénium pouvant s'intercaler dans lesdits groupes ;

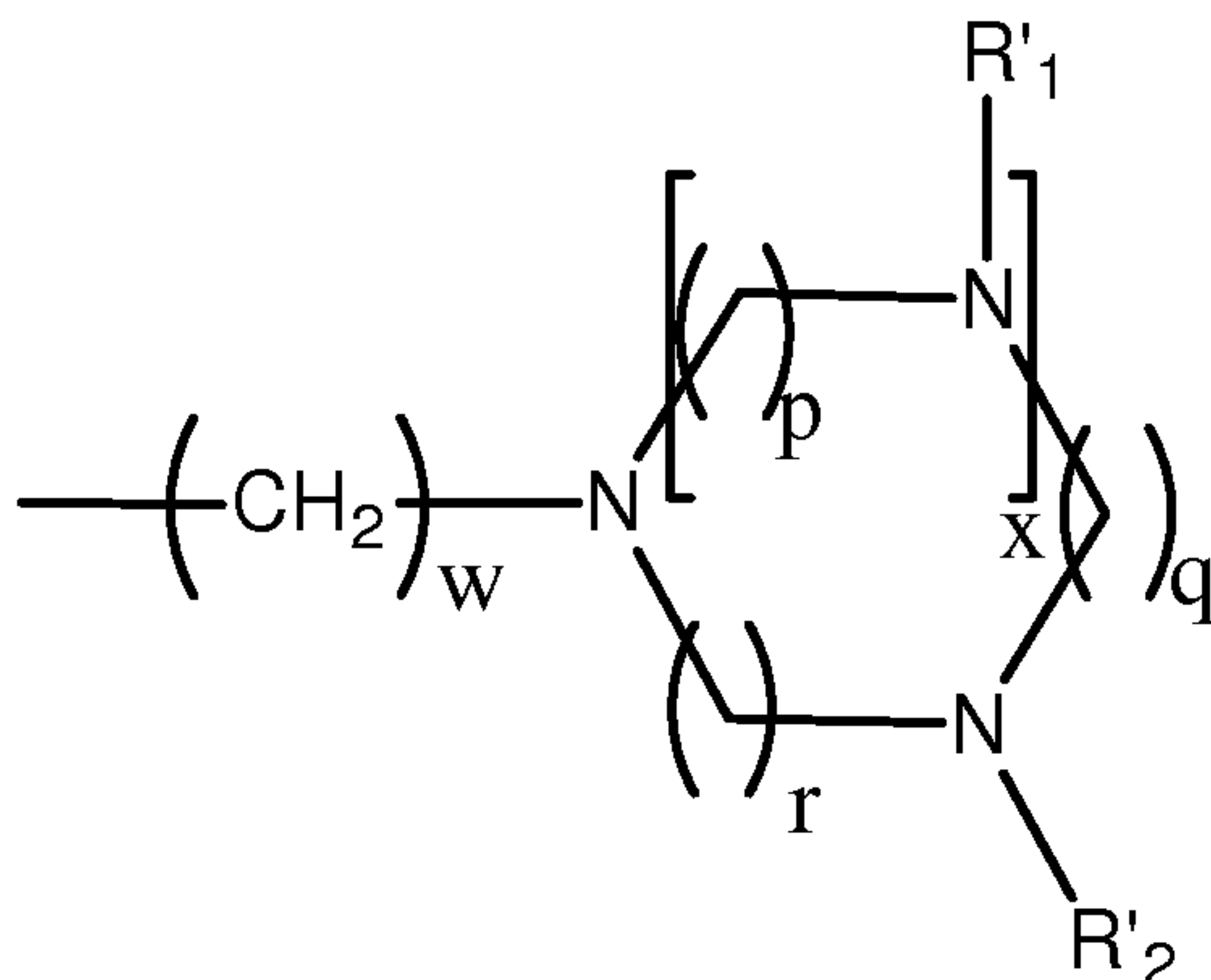
- R_{15} représente un groupe de formules suivantes :



les R_3 à R_{10} étant tels que définis ci-dessus ;

5 - R_{13} représente H, un métal, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe acyle, un groupe alkylaryle, lesdits groupes alkyle, aryle, alkylaryle étant éventuellement perfluorés et un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou de sélénium pouvant
10 s'intercaler dans lesdits groupes ;

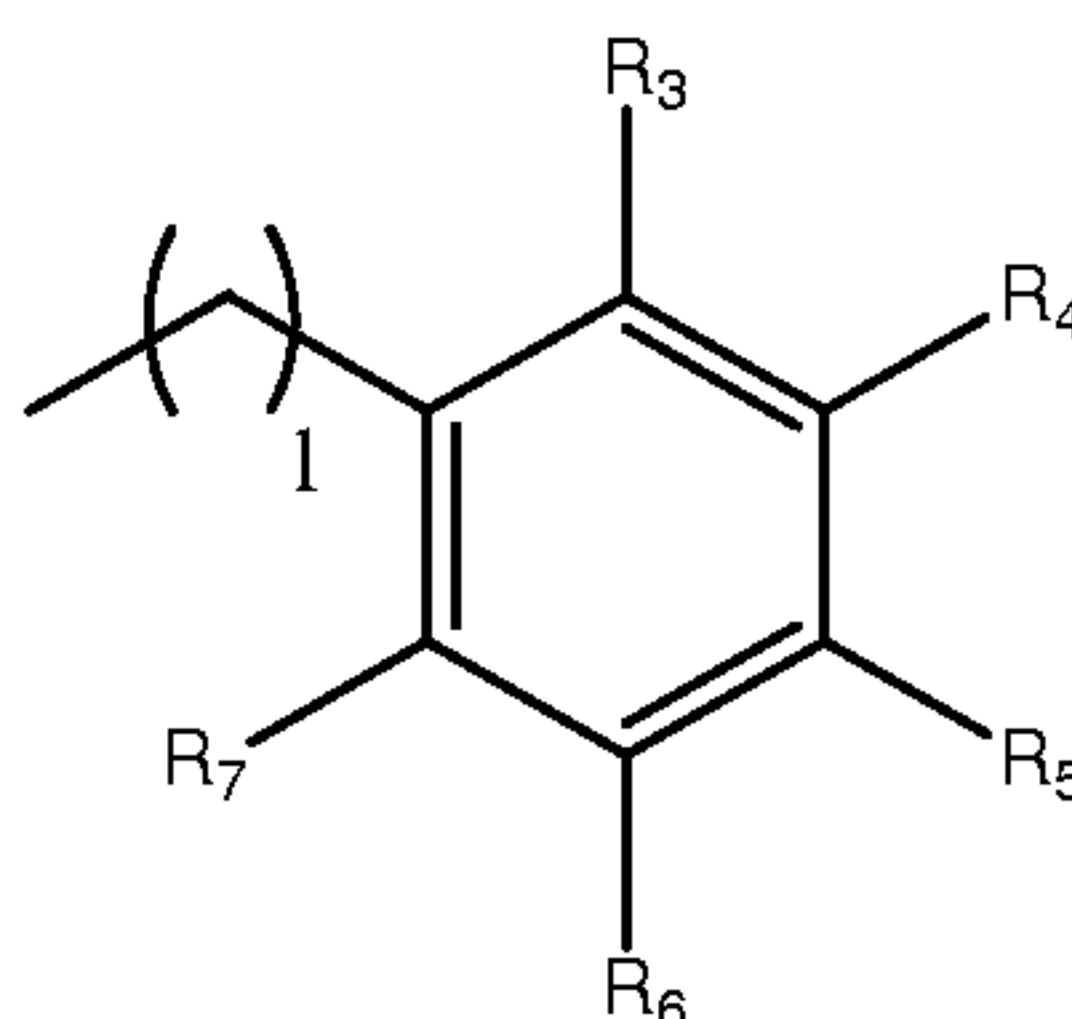
- R_{16} représente un groupe de formule :



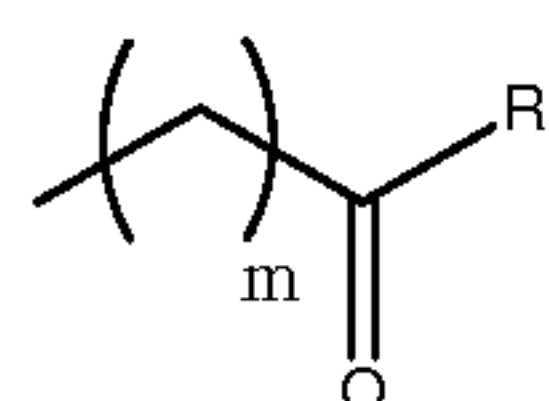
les R'_1 et R'_2 étant tels que définis ci-dessus ;

-k, l, m, u, p, q, r, x et w sont des entiers allant de 0 à 20, v est un entier allant de 1 à 20, à la condition que, lorsque x est égal à 0, (r+q) est au moins égale à 2, et lorsque x est égal à 1, au moins l'un des p, q, r est différent de 0.
15

34. Monomère selon la revendication 33, dans lequel R_{14} représente un groupe de formule suivante :



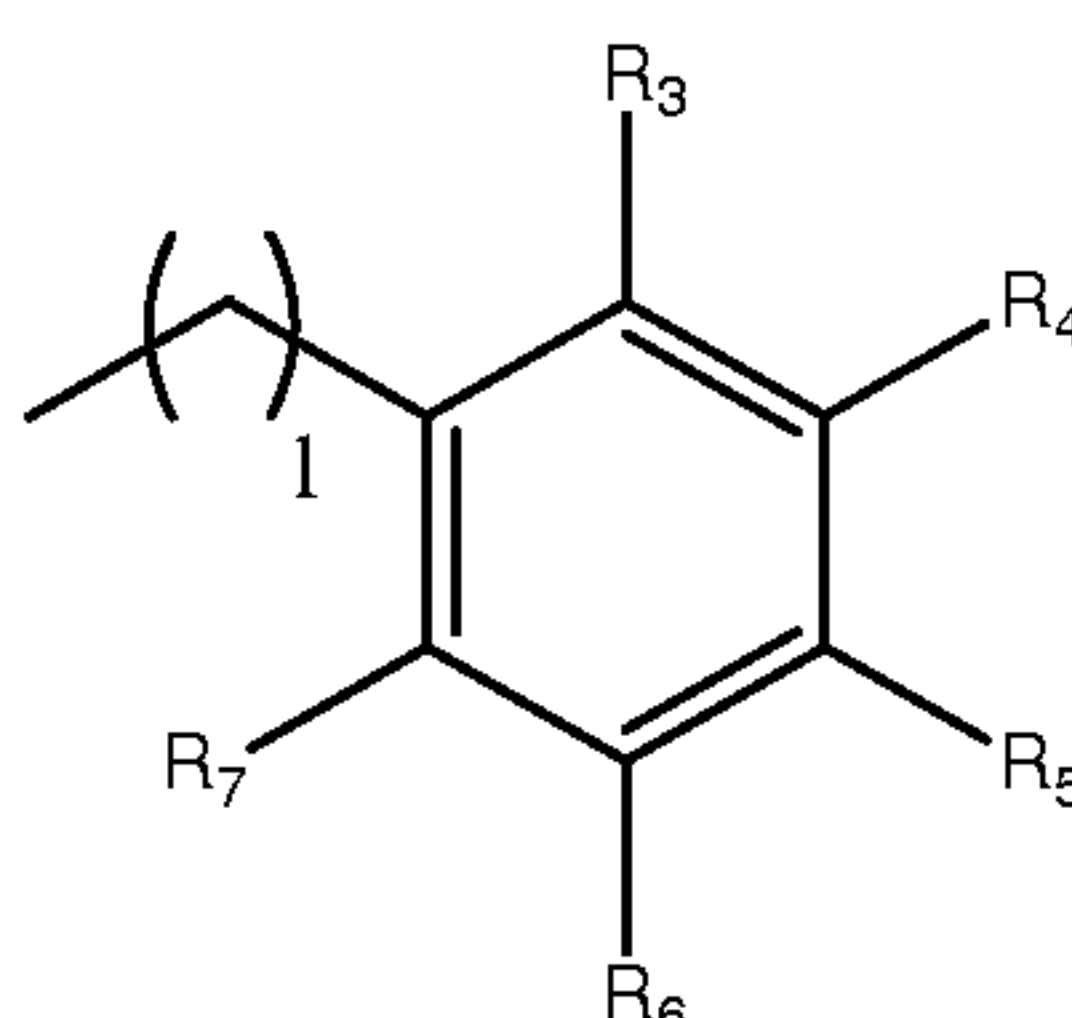
5 et l'un au moins des R'_1 et R'_2 représente



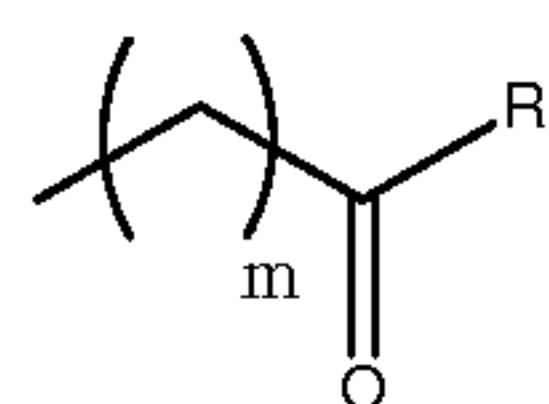
les R_3 à R_7 , R' , l et m répondant à la même définition que celle donnée à la revendication 33, p , q , r et x étant au moins égaux à 1.

10

35. Monomère selon la revendication 33 ou 34, dans lequel R_{14} est un groupe de formule :



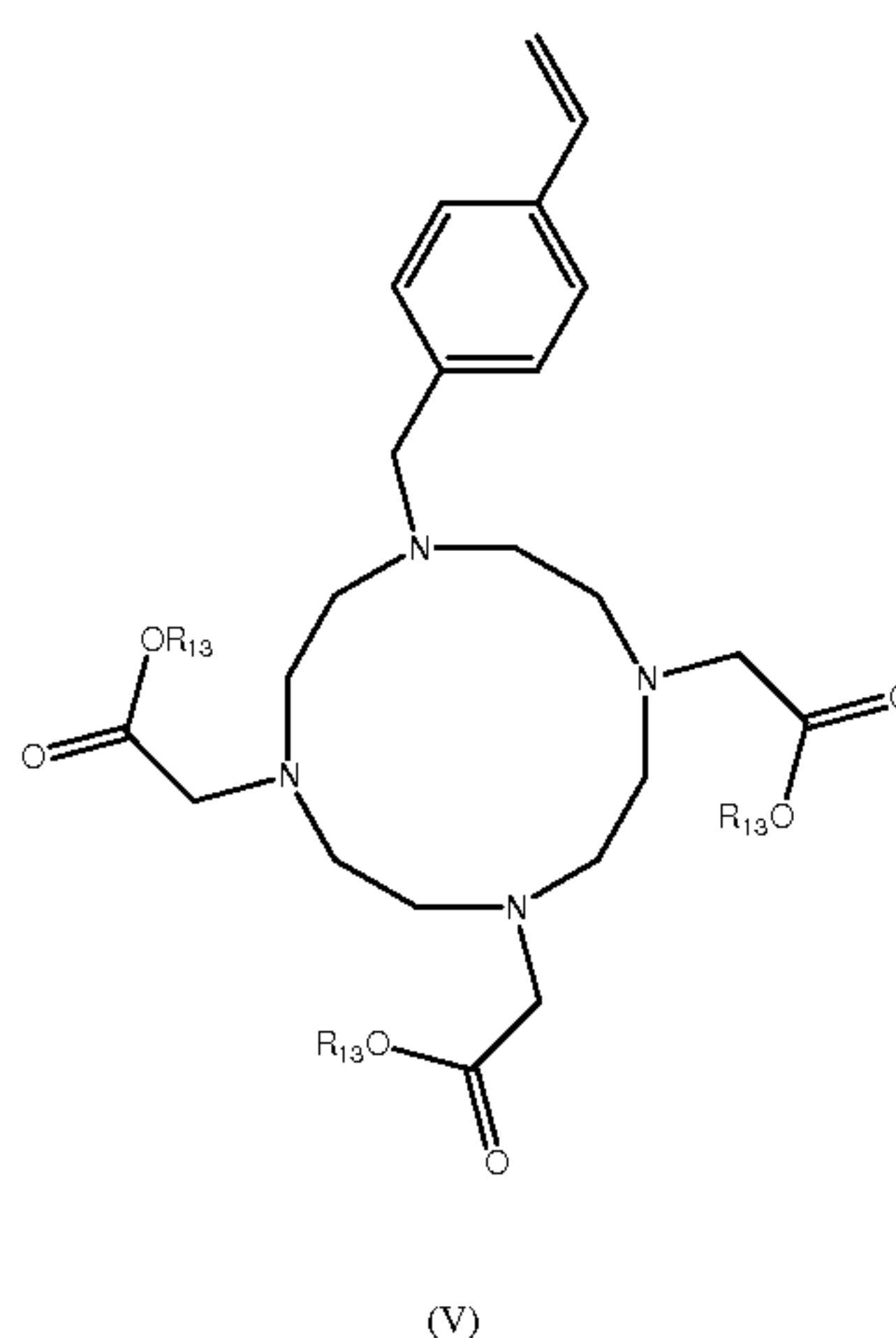
R'_1 et R'_2 représentent un groupe de formule :



15

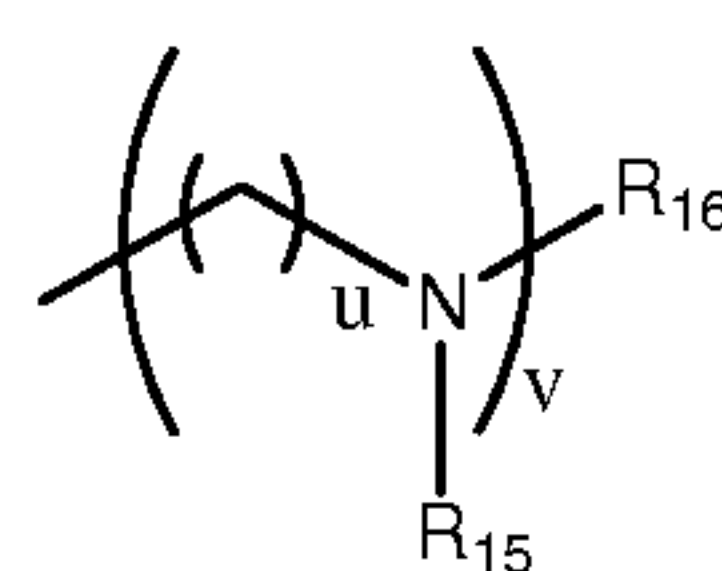
les R_3 à R_7 , R' , l et m répondant à la même définition que celle donnée à la revendication 33, p , q , r et x étant au moins égaux à 1.

36. Monomère selon la revendication 35, dans lequel le monomère répond à la formule (V) suivante :

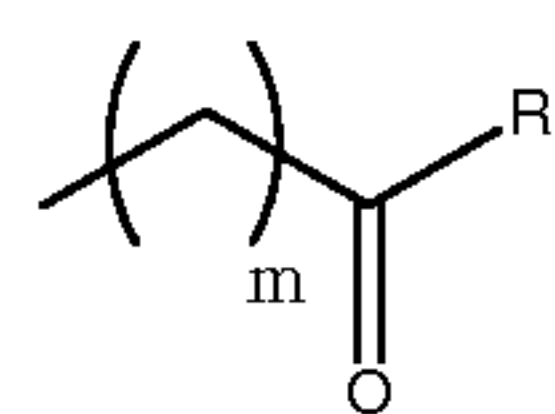


5 R_{13} représentant H, un métal ou un groupe alkyle.

37. Monomère selon la revendication 33, dans lequel R_{14} représente un groupe de formule :



10 et l'un au moins des R'_1 et R'_2 représente

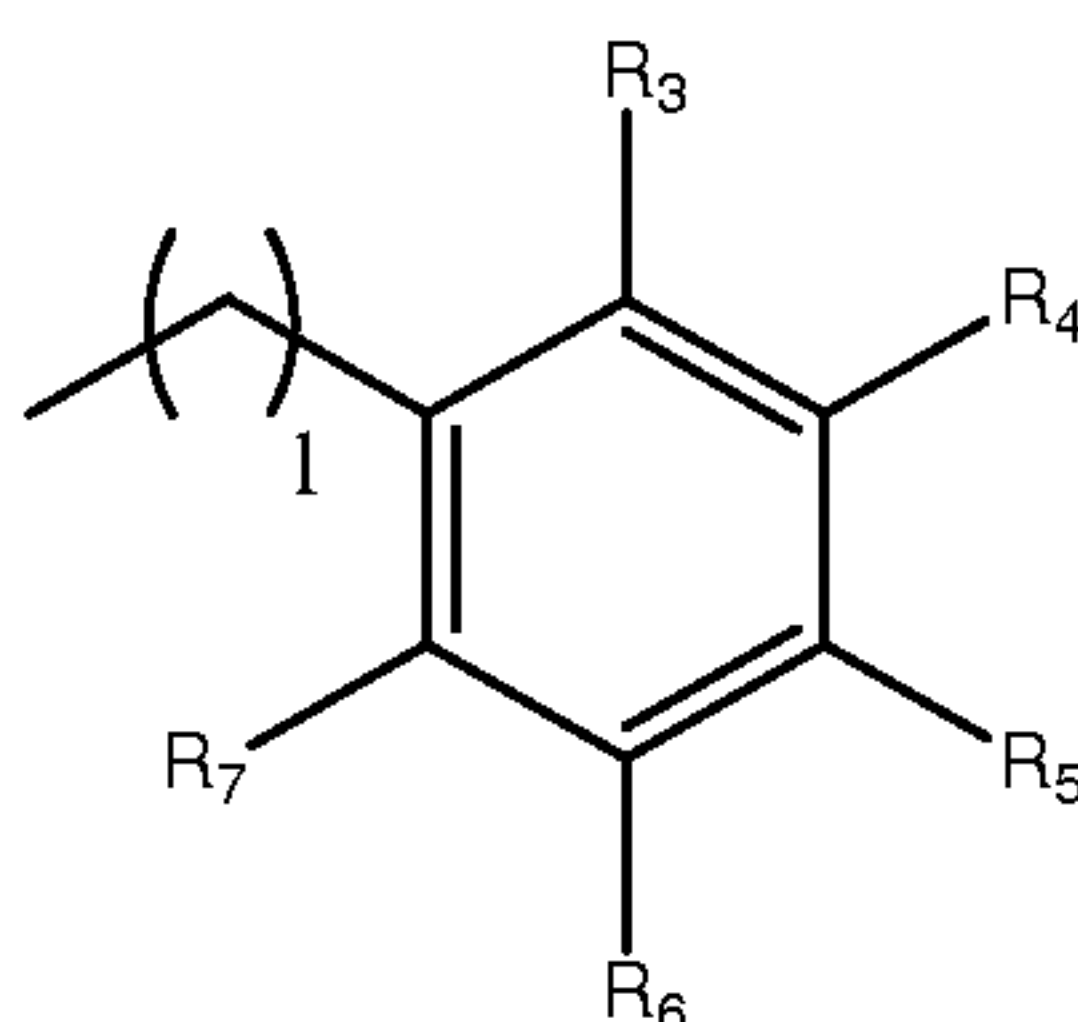


R_{15} , R_{16} , R' , m , u et v répondant aux mêmes définitions que celles données à la revendication 33, p , q , r et x étant au moins égaux à 1.

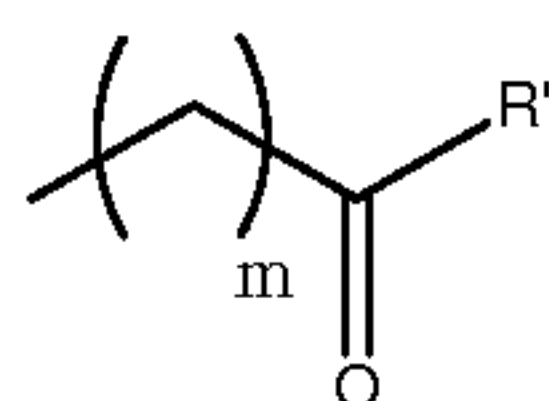
15

38. Monomère selon la revendication 37, dans lequel R_{15} correspond à un groupe de formule :

70



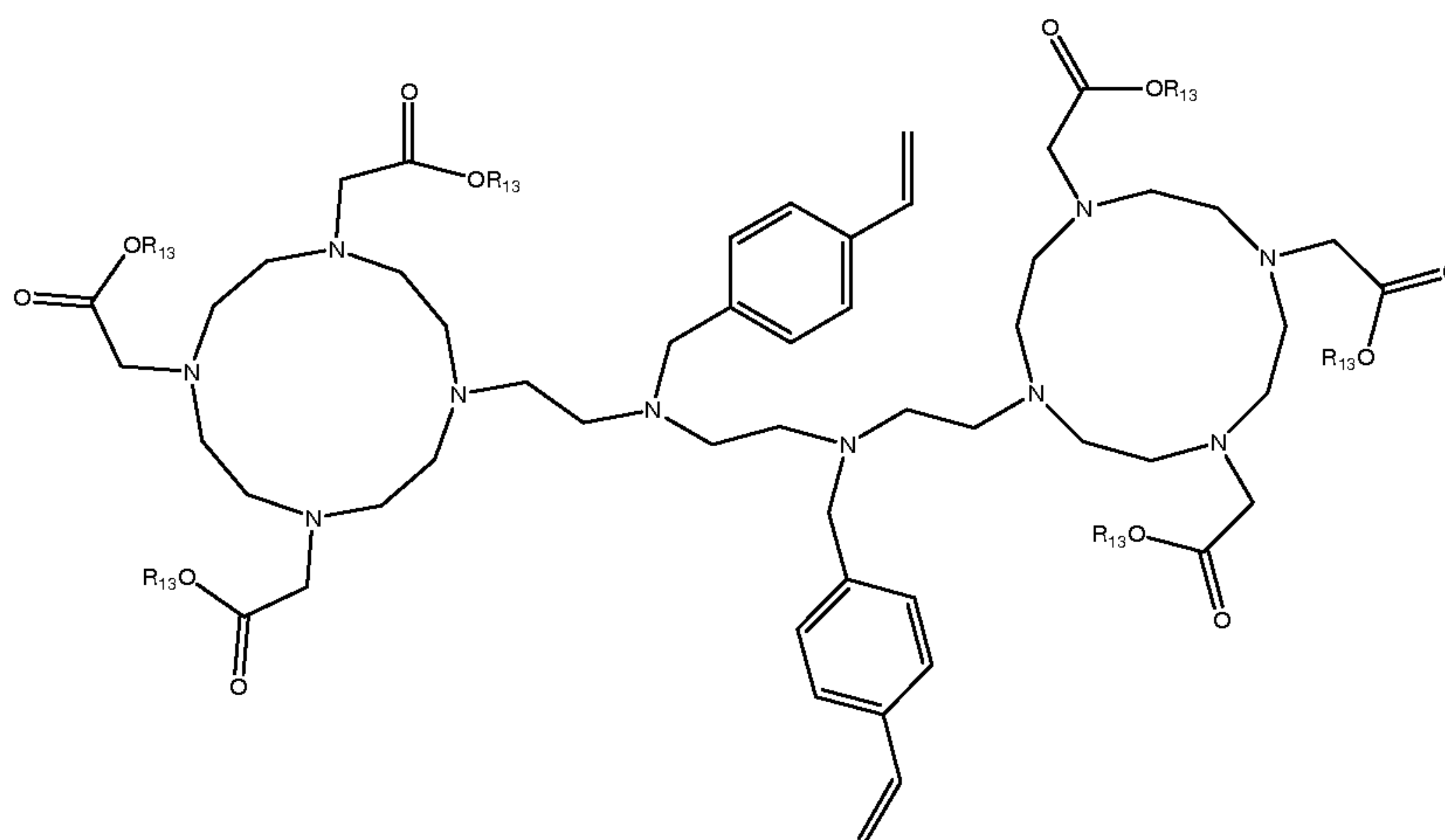
1, R_3 à R_7 répondant à la même définition que celle donnée à la revendication 33, et les groupes R'_1 et R'_2 représentent un groupe de formule :



5

avec m et R' répondant à la même définition que celle donnée à la revendication 33, p , q , r et x étant au moins égaux à 1.

10 39. Monomère la revendication 38, dans lequel le monomère répond à la formule (VI) suivante :



(VI)

R_{13} représentant H, un métal ou un groupe alkyle.

15 40. Complexe de coordination d'un élément métallique avec un ou plusieurs monomères tels que

définis selon l'une quelconque des revendications 27 à 39.