



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 151 424**

② Número de solicitud: 009802085

⑤ Int. Cl.⁷: C07F 1/12

C07F 9/6578

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

② Fecha de presentación: **07.10.1998**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **16.12.2000**

Fecha de concesión: **24.05.2001**

⑤ Fecha de anuncio de la concesión: **01.07.2001**

⑤ Fecha de publicación del folleto de patente:
01.07.2001

⑦ Titular/es: **Consejo Superior de
Investigaciones Científicas
Serrano, 117
28006 Madrid, ES
Universidad Pública de Navarra**

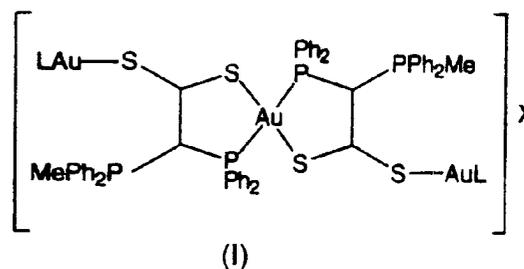
⑦ Inventor/es: **Laguna Castrillo, Mariano;
Garrido Segovia, Julián y
Romeo Pina, Inocencio**

⑦ Agente: **No consta**

⑤ Título: **Compuestos vapocrómicos y su uso en sensores medio ambientales de vapores de compuestos orgánicos.**

⑤ Resumen:

Compuestos vapocrómicos y su uso en sensores medio ambientales de vapores de compuestos orgánicos. Compuestos vapocrómicos de fórmula general (I) donde L=fosfina, fosfito, arilo, halogenuro; X= ClO_4^- , CF_3SO_3^- , Cl^- , Br^- , I^- ; tht=tetrahidrotiofeno y su uso en el sistema receptor de un dispositivo sensor químico de tipo SAW, QMB, u otros dispositivos que hagan uso de las propiedades de adsorción de estos materiales, en dispositivos sensores químicos ópticos basándose en sus propiedades ópticas y en su inclusión en matrices (sol-gel, poliméricas, etc.).



ES 2 151 424 B1

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

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. C/Panamá, 1 - 28036 Madrid

DESCRIPCION

Compuestos vapocrómicos y su uso en sensores medio ambientales de vapores de compuestos orgánicos.

Sector de la técnica

La presente invención está relacionada con la preparación y descripción de nuevos compuestos que se comportan como materiales sensibles frente a diversos analitos. Su utilización se puede incluir en el sector de la producción de sensores químicos, como componentes del sistema receptor, para la detección en fase gaseosa de pequeñas moléculas orgánicas, tales como vapores de disolventes halogenados o aromáticos.

Estado de la técnica

Los materiales sensores más comúnmente usados en la detección de vapores están basados en el recubrimiento sobre cuarzo de monocapas de organosilanos que pueden adaptarse fácilmente a dispositivos QMB (Quart MicroBalance) y/o SAW (Surface Acoustic Wave).

En contraposición a estos dispositivos sensibles a la masa de analito adsorbido, se han desarrollado otros tipos de materiales que aprovechando las propiedades de electrodonación del analito se fundamentan en un criterio de reconocimiento dirigido al grupo funcional.

Iones trifenil carbonio substituidos se han utilizado como sensores ópticos frente a moléculas con propiedades dadoras como THF o amoniaco. También se han probado betainas substituidas. Estos materiales poseen la desventaja de ser muy sensibles a la humedad que puede interferir en el proceso de reconocimiento.

Compuestos que poseen huecos o cavidades moleculares que exhiben interacciones del tipo "host-guest" como ciclofanos, ciclodextrinas o clatratos se han incorporado a dispositivos basados en principios SAW o QMB con límites de detección en tomo a las 100 ppm.

Para una revisión de la tecnología sobre sensores que contiene los tres tipos de receptores arriba presentados puede consultarse: [*Chemical Sensors and Biosensors-Principles and Applications*] por K Cammann. Angew. Chem. Int. Ed. Engl.30, 516-539, 1991 y [*Sensor Materials for Solvent Vapor Detection-Donor-Acceptor and Host-Guest interactions*] por F.L. Dickert. Adv. Mater.5, 887-895, 1993].

Los materiales compuestos por complejos de metales de transición son menos comunes y tan sólo dos clases de compuestos se describen en la literatura científica. Zellers y Zhang describen un sensor SAW recubierto de los complejos de formula general $[PtCl_2(\text{etileno})(\text{piridina})]$ que son sensible a la medida selectiva de vapores de acetato de vinilo y estireno. [*Steric Factors Affecting the Discrimination of Isomeric and Structurally Related Olefin Gases and Vapors With a Reagent-Coated Surface Acoustic Wave Sensor*] E.T. Zellers y Guo-Zheng Zhang. Anal. Chem. 64, 1277-1284, 1992].

El otro tipo de compuesto descrito se corresponde con la estequiometría $[M(L)_4][M(X)_4]$ donde L=isonitrilo aromático y X=CN con M=Pd o Pt. En estos compuestos se observa un cambio de color cuando son expuestos a vapores de VOC's (Volatile Organic Compounds) que se describe como un cambio vapocrómico. Recientemente se ha diseñado un sensor incorporando este tipo de material en un diodo emisor de luz LED (Light Emitting Diode). [*Preparation of Vapochromic Double Complex Salts*] C.C. Nagel. Eur. Pat. Appl. EP 277003, 1988; [*Inclusión of Organic Vapors By Crystalline Solvatochromic $[Pt(\text{arylisonitrile})_4][Pd(CN)_4]$ Compounds. Vapochromic Enviromental Sensors*]. K.R. Mann et al. Chem. Mat. 7, 15-17, 1995; [*Vapochromic Compounds as Enviromental Sensors. 2. Synthesis and Near Infrared an Infrared Spectroscopy Studies of $[Pt(\text{arylisocianide})_4][Pt(CN)_4]$ upon exposure to Volatile Organic Compounds Vapor*]. K.R. Mann et al. Chen. Mat. 9, 363-368, 1997; [*A Vapochromic LED*]. K.R. Mann et al. J. Am. Chem. Soc. 120, 589-590,1998].

Descripción de la invención

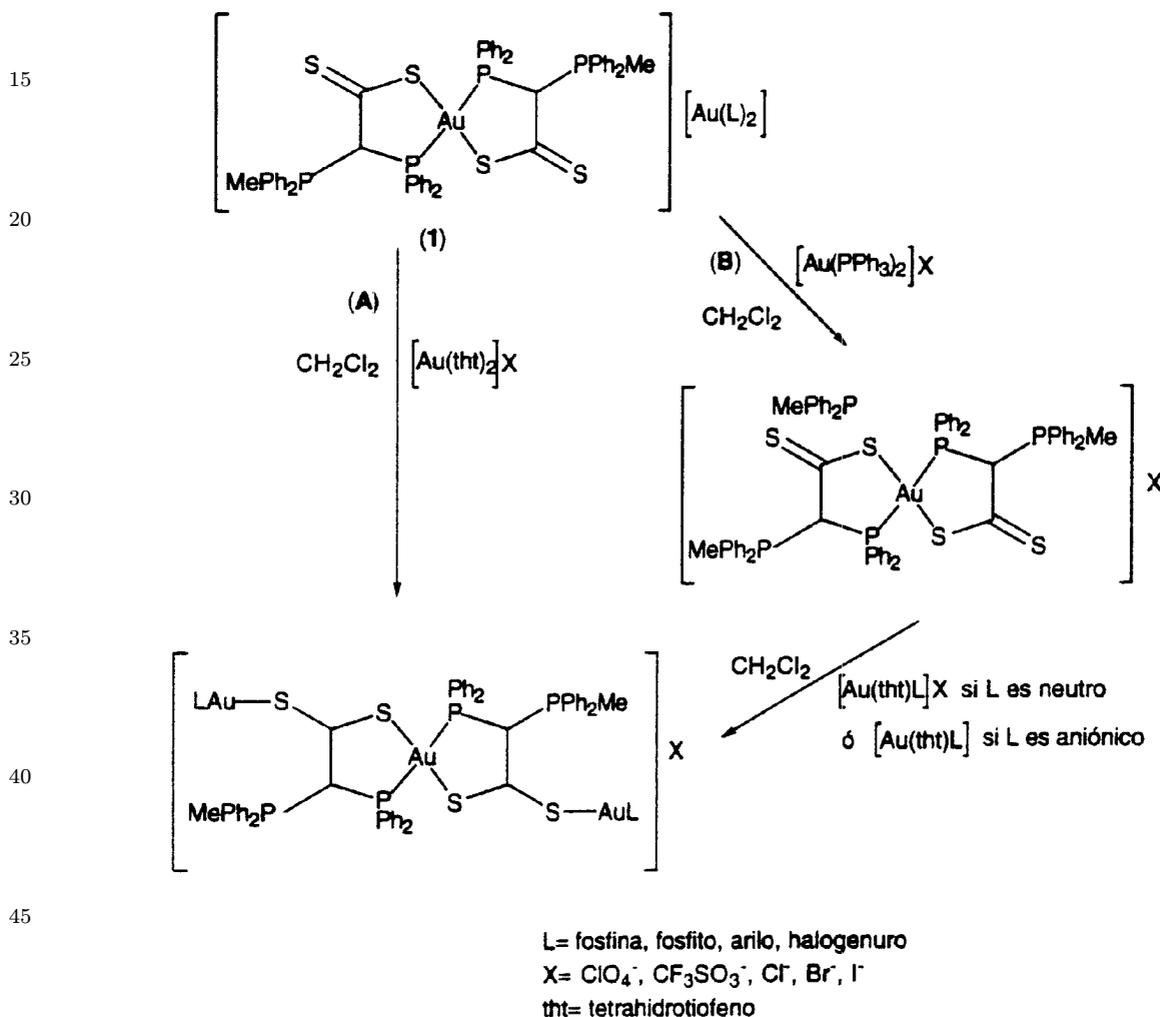
El método de preparación de los materiales sensores aquí presentados utiliza los métodos tradicionales de síntesis de compuestos de coordinación. El material utilizado se encuentra en cualquier laboratorio de química y no precisa mayor descripción.

La aproximación sintética parte del complejo doble $[Au\{(CS_2)dppm-(H)\}_2][Au(C_6F_5)_2]$ (1) cuya preparación puede tomarse de la literatura científica [*Carbon-carbon coupling via nucleophilic addition of a methanide gold(I) complex to heterocumulenes*]. M. Laguna et al. Organometallics, 16, 1083-1085, 1997].

Se han probado con éxito dos rutas sintéticas que conducen a la obtención de los compuestos con propiedades sensoras, si bien la primera (A) sólo es válida para ligandos L aniónicos. En la segunda ruta (B), más general, se elimina uno de los centros metálicos de la sal doble de partida para acometer luego la coordinación a los centros de azufre. En el esquema 1 se recogen ambos procedimientos.

Esquema 1

Rutas de síntesis para la obtención de complejos planos de Oro(III)-Oro(I) extendidos que poseen propiedades de sensor químico.



Los compuestos han sido analizados y caracterizados mediante espectroscopia infrarroja, de resonancia magnética nuclear y de difracción de rayos x para el caso en que $L = \text{C}_6\text{F}_5$ y $X = \text{ClO}_4$. Los compuestos tienen un pronunciado desplazamiento en el espectro de absorción de ultravioleta-visible cuando se exponen a vapores de compuestos orgánicos volátiles. Este comportamiento es reversible y pueden repetirse numerosos ciclos de adsorción, de adsorción sin observarse que el material descomponga. Los compuestos son efectivos para la detección de gases y vapores. La detección puede hacerse visualmente o espectroscópicamente.

Descripción de la figura

Fig. 1. Espectro de absorción de estado sólido del complejo $[\text{Au}\{(\text{CSS}(\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5))\text{dppm}(-\text{H}))_2\}]$ antes (-----) y después (—) de saturarse con vapores de diclorometano.

Ejemplo de realización de la invención

El complejo (1) se disuelve en diclorometano en un matraz de reacción y se añaden cantidades variables (de 0,2 a 3 equivalentes) de $[Au(tht)_2]ClO_4$ en disolución. Se deja la mezcla en agitación durante dos horas y por precipitación con éter etílico se obtiene un sólido de color naranja que se toma negro al secarse. Los rendimientos están sobre el 70-80%.

El compuesto muestra un desplazamiento vapocrómico del negro al naranja cuando se expone a diversos disolventes orgánicos. Para ensayar y observar estos cambios se soporto el sólido en una lámina de celulosa disolviendo el compuesto en diclorometano y empapando con la disolución la lámina. Se coloca la lámina en una atmósfera saturada de vapor del disolvente orgánico y se observa visualmente el cambio. El tiempo de respuesta es diferente según el disolvente y va desde segundos para moléculas de disolvente pequeñas hasta horas para disolventes aromáticos. Se probaron los siguientes disolventes:

Disolvente	Color	Escala de tiempo
éter	naranja	instantáneo
THF	naranja	segundos
CH_2Cl_2	naranja	instantáneo
Acetona	naranja	segundos
Tolueno	naranja	horas
Etanol	naranja	segundos
Hexano y otros alcanos	negro	

El cambio óptico experimentado puede seguirse por espectroscopia UV-Visible de sólidos. Una pastilla del sólido lo más fina y homogénea posible se coloca en una celda de UV y se mide la absorción. La cámara se satura de vapor de disolvente y se vuelve a medir la absorción. Se observan desplazamientos vapocrómicos que están entre los 100-125 nm.

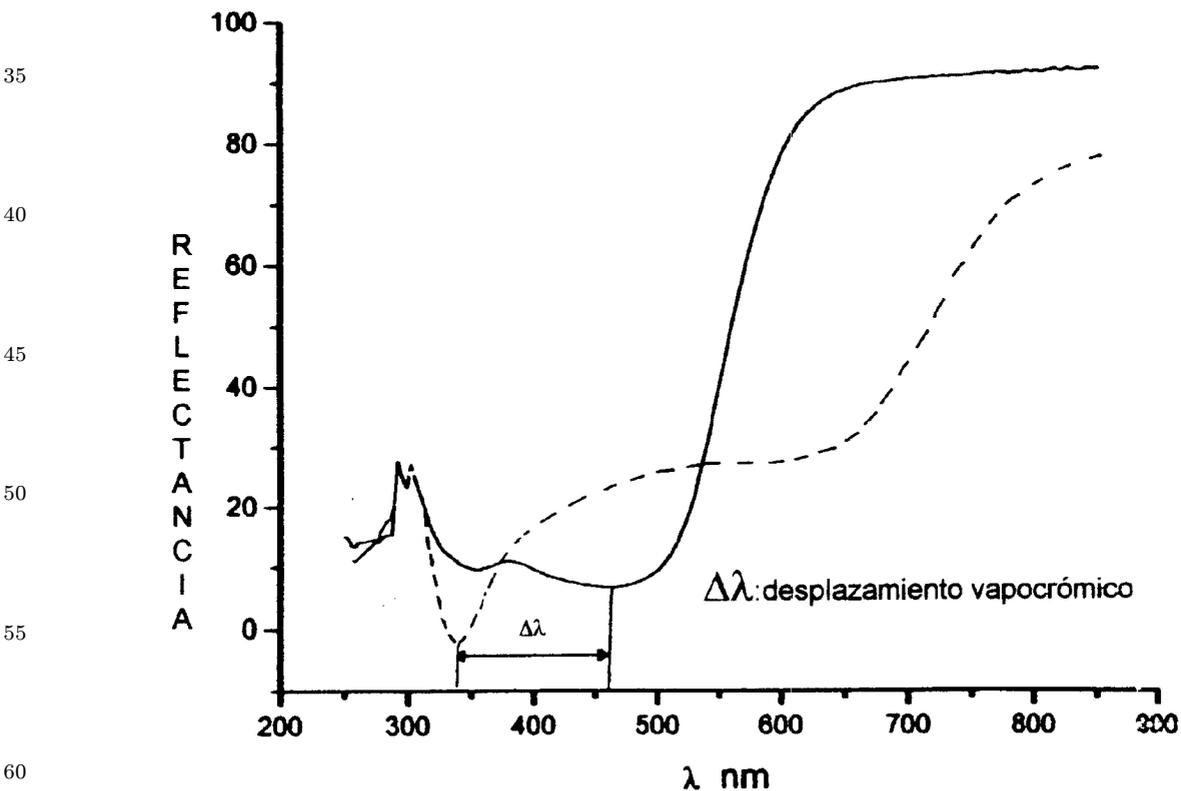


Fig. 1

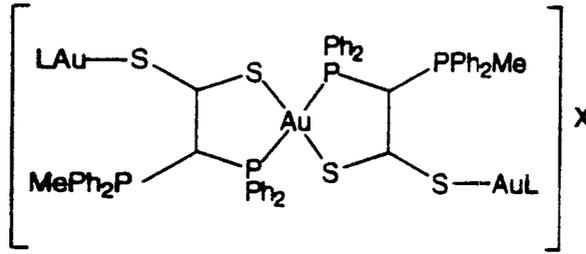
REIVINDICACIONES

1. Compuestos vapocrómicos de fórmula general:

5

10

15



(I)

20

donde L= fosfina, fosfito, arilo, halogenuro
 X=ClO₄⁻, CF₃SO₃⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻
 tht=tetrahidrotiofeno

25

2. Uso de compuestos vapocrómicos según reivindicación 1 en el sistema receptor de un dispositivo sensor químico de tipo SAW, QMB, u otros dispositivos que hagan uso de las propiedades de adsorción de estos materiales.

3. Uso de compuestos vapocrómicos según reivindicación 1 en dispositivos sensores químicos ópticos basándose en sus propiedades ópticas.

30

4. Uso de compuestos vapocrómicos según reivindicación 1 en su inclusión en matrices (sol-gel, poliméricas, etc.)

35

40

45

50

55

60



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

① ES 2 151 424

② N.º solicitud: 009802085

③ Fecha de presentación de la solicitud: 07.10.1998

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.⁷: C07F 1/12, 9/6578

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	BARDAJI, M. y col. Carbon-Carbon Coupling via Nucleophilic Addition of a Gold(I) Methanide Complex to Heterocumulenes. Organometallics, 1997, Vol. 16, páginas 1344-1345. Página 1083, esquema 1.	1-3
A	USON, R. y col. Synthesis of Mono-, Di-, and Tri-nuclear Gold Complexes containing the (Diphenylphosphino)methyldiphenylphosphoniomethanide Ligand. Crystal Structures of [Au(C6F5)(Ph2PCHPPH2Me)] and [(C6F5)AuPh2PCH(PPH2Me)Au(C6F5)]. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1986, páginas 669-675.	1-3

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 n.º:

Fecha de realización del informe

17.10.2000

Examinador

E. Albarrán Gómez

Página

1/1