



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 157 851**

⑫ Número de solicitud: 009902862

⑬ Int. Cl.⁷: C07F 1/12

C07F 9/6578

⑭

PATENTE DE INVENCION

B1

⑮ Fecha de presentación: **28.12.1999**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **16.08.2001**

Fecha de concesión: **29.01.2002**

⑰ Fecha de anuncio de la concesión: **16.03.2002**

⑱ Fecha de publicación del folleto de patente:
16.03.2002

⑲ Titular/es:
**Consejo Superior Investigaciones Científicas
Serrano, 117
28006 Madrid, ES
Universidad Pública de Navarra**

⑳ Inventor/es: **Laguna, Mariano;
Barián, Cándido;
Garrido, Julián;
Matías, Ignacio R. y
Romeo, Inocencio**

㉑ Agente: **No consta**

㉒ Título: **Sensor de fibra óptica para vapores orgánicos volátiles.**

㉓ Resumen:
Sensor de fibra óptica para vapores orgánicos volátiles.
La presente invención está relacionada con la preparación y descripción de nuevos compuestos que se comportan como materiales sensibles frente a diversos analitos. Se han probado con éxito dos rutas sintéticas que conducen a la obtención de los compuestos con propiedades sensoras, si bien la primera sólo es válida para ligandos L aniónicos. En la segunda ruta, 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. 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. Esta propiedad se ha utilizado en el diseño de un sensor basado en tecnología de fibra óptica.

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

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

DESCRIPCION

Sensor de fibra óptica para vapores orgánicos volátiles.

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. Esta propiedad se ha utilizado en el diseño de un sensor basado en tecnología de fibra óptica.

Estado de la técnica

La fabricación y el desarrollo de sensores de fibra óptica ha sido objeto de especial atención en los últimos veinte años [“*Optical Fiber Sensor Technology*”, K.T.V. Grattan and B.T. Meggitt, Chapman & Hall Ed. 1-9, 1995; “*Optical Fiber Sensor Technology. Vol 2: Devices and Technology*”, K.T.V. Grattan and B.T. Meggitt, Chapman & Hall Ed. 1-35, 1998; “*Optical Fiber Sensor Technology. Vol. 3: Applications and Systems*”, K.T.V. Grattan and B.T. Meggitt, Kluwer Academic Publishers Ed. 257-305, 1999; “*Optical Fiber Sensor Technology. Vol. 4: Chemical and Environmental Sensing*”, K.T.V. Grattan and B.T. Meggitt]. La técnica detecta cambios físicos o químicos en el medio usando tres componentes básicos: fibras ópticas, una fuente de luz y un sistema detector.

En el caso de sensores químicos de fibra óptica, la luz se guía a través de la fibra hasta una región donde interacciona con un sistema químico. Esto provoca un cambio en la señal óptica que es recogida por otra fibra (o la misma) y se conduce a un detector donde la información química se decodifica. La señal óptica medida puede ser la absorbancia, reflectancia, fluorescencia, luminiscencia, dispersión de la luz, dispersión Raman e índice de refracción y el sistema químico usualmente es un reactivo inmovilizado específico a un determinado analito.

Una descripción de los principios básicos, el uso, diseño y fabricación de sensores químicos de fibra óptica así como un buen número de ejemplos puede obtenerse en: “*Optical Chemical Sensors: Transduction and signal Processing*”, R. Narazanaswamz. Analyst, 118, 317-322, 1993. “*Fiber optic Sensors*”, F.T. Chau et. al. J. Chem. Ed., 336-339, 1993.

Existen sólo dos tipos de compuestos descritos en la literatura científica que presentan comportamiento vapocrómico, esto es compuestos que muestran un desplazamiento pronunciado en el espectro visible de absorción o emisión tras la exposición a vapores de compuestos orgánicos volátiles.

Uno de ellos es un complejo de oro(I) ditiocarbamato $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2)]$ que muestra un desplazamiento vapocrómico tanto en el espectro de absorción como en el de emisión. [“*Linear Chain Au(I) Dimer Compounds as Environmental Sensors: a Luminiscent Switch for the Detection of Volatile Organic Compound*” R. Eisenberg et. Al. J. Am. Chem. Soc., 129, 1329-1330, 1998].

El otro tipo de compuesto descrito se corresponde con la estequiometría $[\text{M}(\text{L})_4][\text{M}(\text{X})_4]$ donde L=isonitrilo aromático y X=CN con M=Pd o Pt. En estos compuestos se observa un cambio de color a simple vista cuando son expuestos a vapores de VOC's (Volatile Organic Compounds). [“*Preparation of Vapochromic Double Complex Salts*” C.C. Nagel. Eur. Pat. Appl. EP 277003, 1988; “*Inclusion of Organic Vapors By Crystalline Solvatochromic $[\text{Pt}(\text{arylisonitrile})_4][\text{Pd}(\text{CN})_4]$ 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 $[\text{Pt}(\text{arylisocyanide})_4][\text{Pt}(\text{CN})_4]$ upon exposure to Volatile Organic Compounds Vapor*”. K.R. Mann et al. Chem. 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

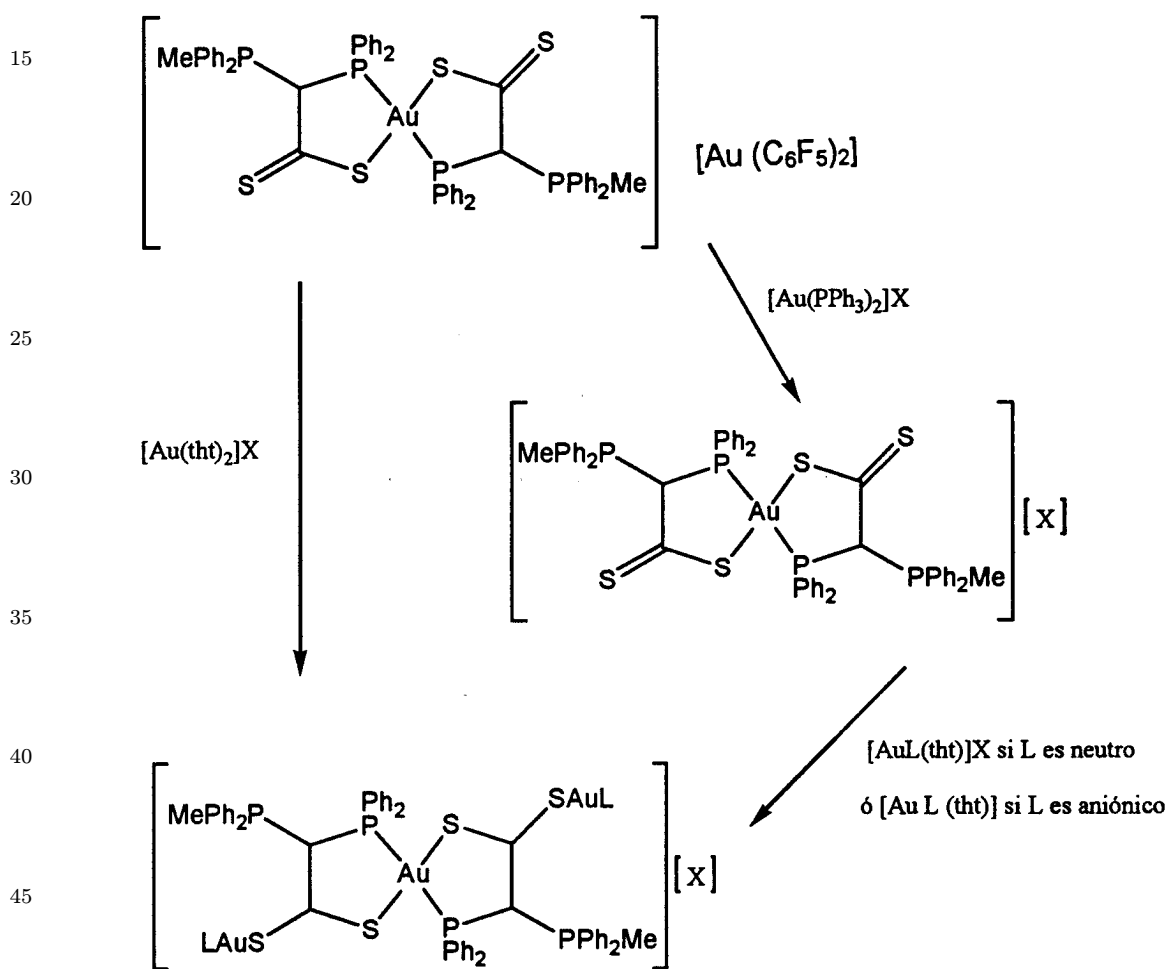
El método de preparación de los materiales sensores aquí presentados utiliza los métodos tradicionales de síntesis de compuestos de coordinación. El material utilizado se encuentra en cualquier laboratorio de química y no precisa mayor descripción.

La aproximación sintética parte del complejo doble $[\text{Au}(\text{PPh}_2\text{C}(\text{CSS})\text{PPh}_2\text{Me})_2][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ (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. En la primera se hace reaccionar (1) con compuestos de oro, de fórmula general $[\text{Au}(\text{tht})_2][\text{X}]$, donde $\text{X}=\text{ClO}_4^-$, BF_4^- , PF_6^- , ... y tras la eliminación de tht (tetrahidrotiofeno) se obtienen los compuestos reivindicados donde $\text{L}=\text{C}_6\text{F}_5$.

La segunda vía, más general, consiste en la reacción de (1) con $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]\text{X}$, formándose $[\text{Au}(\text{PPh}_2\text{C}(\text{CSS})\text{PPh}_2\text{Me})][\text{X}]$, que posteriormente se hace reaccionar con $[\text{AuL}(\text{tht})]\text{X}$ si L es neutro ó $[\text{AuL}(\text{tht})]$ si L es aniónico. En el esquema siguiente se recogen ambos procedimientos:



siendo $\text{X}=\text{ClO}_4^-$, BF_4^- , PF_6^- , Cl , Br , $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$
y $\text{L}=\text{C}_6\text{F}_5$, $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2$, PPh_3 , PPh_2Me

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 $\text{L}=\text{C}_6\text{F}_5$ y $\text{X}=\text{ClO}_4$. 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, desorción sin observarse que el material se descomponga. Los compuestos son efectivos para la detección de gases y vapores. Esto puede hacerse en principio de dos maneras. Por medidas en la variación de masa producida en la adsorción de los vapores o bien como consecuencia de variaciones en las propiedades ópticas de los complejos.

Para fijar el complejo a la fibra óptica se recurrió a la técnica sol-gel. Una matriz polimérica porosa

de sílica dopada con el complejo mixto de oro(III)-oro(I) (el compuesto sensible) se depósito sobre un estrechamiento producido en la fibra óptica por fusión lenta y estiramiento controlado de la zona fundida.

El sol-gel se preparó mezclando tetraetilortosilicato y agua en relación 1:4 a pH=4. A la mezcla se añadió una disolución del complejo de oro en cloroformo 10^{-4} M. es necesario adicionar una cantidad de etanol hasta la completa homogeneización de la mezcla.

Con el estrechamiento provocado en la fibra óptica se obtiene una región sobre la que recubrir con el material sensible. Esta región posee unas características de guiado diferentes a la de la fibra normal.

La fibra así recubierta se conecta a una fuente de luz láser por un extremo y a un detector de potencia óptica por el otro. Conforme los vapores se adsorben por el sol-gel dopado, el índice de refracción del medio que atraviesa la luz guiada por la fibra óptica provoca un cambio en la potencia óptica que es registrado en el detector. Este cambio es lineal y dependiente de la concentración de analito (vapor). Se obtienen tiempos diferentes de respuesta para cada vapor estudiado, que son sensiblemente mayores a los observados visualmente para el cambio de color. Los rangos de detección oscilan entre las 100-500 ppm.

Descripción de las figuras

Figura 1: muestra la configuración básica de un sensor de fibra óptica.

A=Fuente de luz; B=Sistema químico; C=Detector; D=Fibra óptica

Figura 2: se representa la variación de la potencia óptica recibida en el detector en función del tiempo para distintas concentraciones de vapor (diclorometano) utilizando un láser a una $\lambda = 1550$ nm. Hasta el minuto 30, la fibra óptica estrechada y recubierta con el sol-gel dopado está expuesta a los vapores de diclorometano y la potencia óptica disminuye. A partir del minuto 30, se dejan de aplicar los vapores de diclorometano y la potencia óptica aumenta.

Figura 3: Espectro de reflectancia de estado sólido del complejo $[\text{Au}(\text{PPh}_2\text{C}(\text{CSSAu}(\text{C}_6\text{F}_5))\text{PPh}_2\text{Me})_2]\text{ClO}_4$ antes (a) y después (b) de saturarse con vapores de diclorometano.

Figura 4: se representa el dispositivo diseñado, destacando cada uno de sus componentes individuales.

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 $[\text{Au}(\text{tth})_2]\text{ClO}_4$ 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 torna 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 soportó 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 disolventes incluidos en la Tabla 1.

TABLA 1

Disolventes cuya respuesta se ha estudiado en el compuesto activo

Disolvente	Color	Escala de tiempo
Eter	Naranja	Instantáneo
THF	Naranja	Segundos
Acetona	Naranja	Segundos

TABLA 1 (Cont.)

	Diclorometano	Naranja	Instantáneo
	Tolueno	Naranja	Horas
	Etanol	Naranja	Segundos
	Hexano y otros alcanos	Negro	No cambia

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 reflectancia. La cámara se satura de vapor de disolvente y se vuelve a medir la reflectancia. Se observan desplazamientos vapocrómicos que están entre los 100-125 nm.

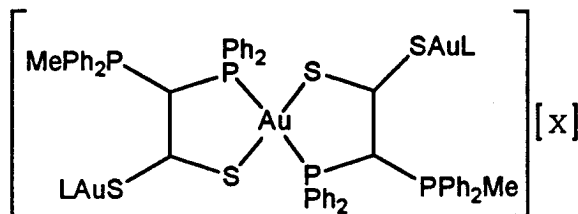
La construcción del dispositivo sensor de fibra óptica se lleva a cabo en tres etapas.

Primero se realiza el estrechamiento o adelgazamiento de la fibra. Para ello, se utiliza una unidad de fusión Ericsson FSU 900 programada de manera que las corrientes de fusión sean lentas y los tiempos de fusión largos. Así se consigue que la fibra se torne maleable y que no se degrade por el calor, En este estadio se procede al estiramiento mecánico de la fibra para provocar el adelgazamiento.

En segundo lugar la región estrechada se recubre con el material sol-gel por simple deposición sobre el estrechamiento y secado del gel a temperatura ambiente durante dos semanas.

Por último, un extremo de la fibra recubierta se conecta a una fuente láser compuesta por 3 módulos: Rifocs 663R ($\lambda=635\text{nm}$), Rifocs 665R ($\lambda=635\text{nm}$) y Rifocs 666R ($\lambda=635\text{nm}$); el otro extremo a un detector de potencia óptica Rifocs 675RE. La zona recubierta se coloca en el medio o atmósfera donde se quieran medir los niveles de vapores existentes.

1. Sensor de fibra óptica para vapores orgánicos volátiles **caracterizado** por estar compuesto con materiales de fórmula:



y L=C₆F₅, C₆F₃H₂, PPh₃, PPh₂Me

2. Procedimiento de obtención de materiales de fórmula según reivindicación 1 **caracterizado** por que compuestos $[\text{Au}(\text{PPh}_2 \text{ C}(\text{CSS})\text{PPh}_2\text{Me})_2][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ se hacen reaccionar con compuestos de oro, de fórmula general $[\text{Au}(\text{tth})_2][\text{X}]$, donde $\text{X} = \text{ClO}_4^-, \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-$, etc y posteriormente se elimina el tth (tetrahidrotiofeno).

3. Procedimiento de obtención de materiales de fórmula según reivindicación 1 **caracterizado** porque compuestos $[\text{Au}(\text{PPh}_2\text{C}(\text{CSS})\text{PPh}_2\text{Me})_2][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ se hacen reaccionar con $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]\text{X}$, formándose $[\text{Au}(\text{PPh}_2\text{C}(\text{CSS})\text{PPh}_2\text{Me})][\text{X}]$, que posteriormente se hace reaccionar con $[\text{Au L}(\text{tht})]\text{X}$ si L es neutro ó $[\text{Au L}(\text{tht})]$ si L es aniónico.

4. Uso de los materiales de fórmula según reivindicación 1 en el sistema receptor de un dispositivo sensor químico que haga uso de las propiedades de absorción de estos materiales.

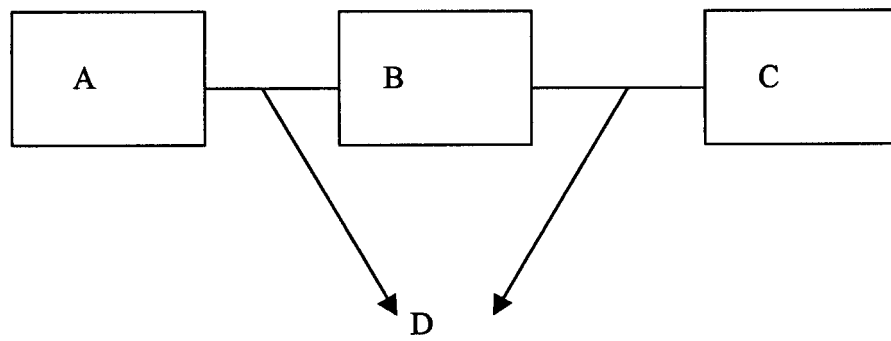


Figura 1

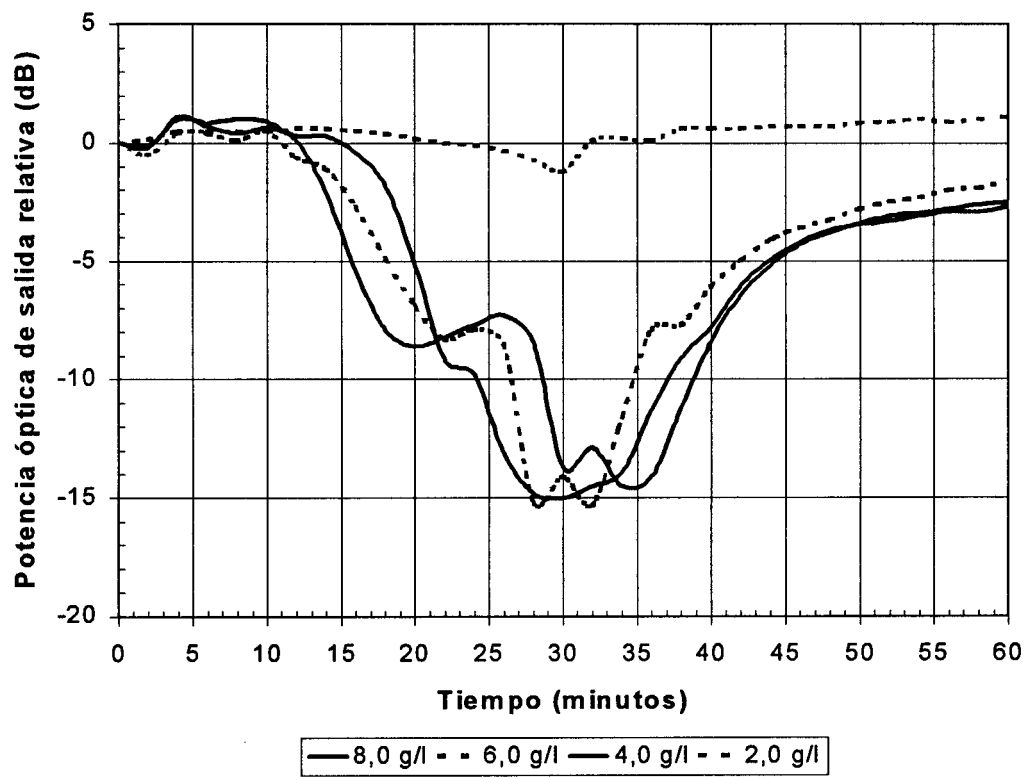


Figura 2

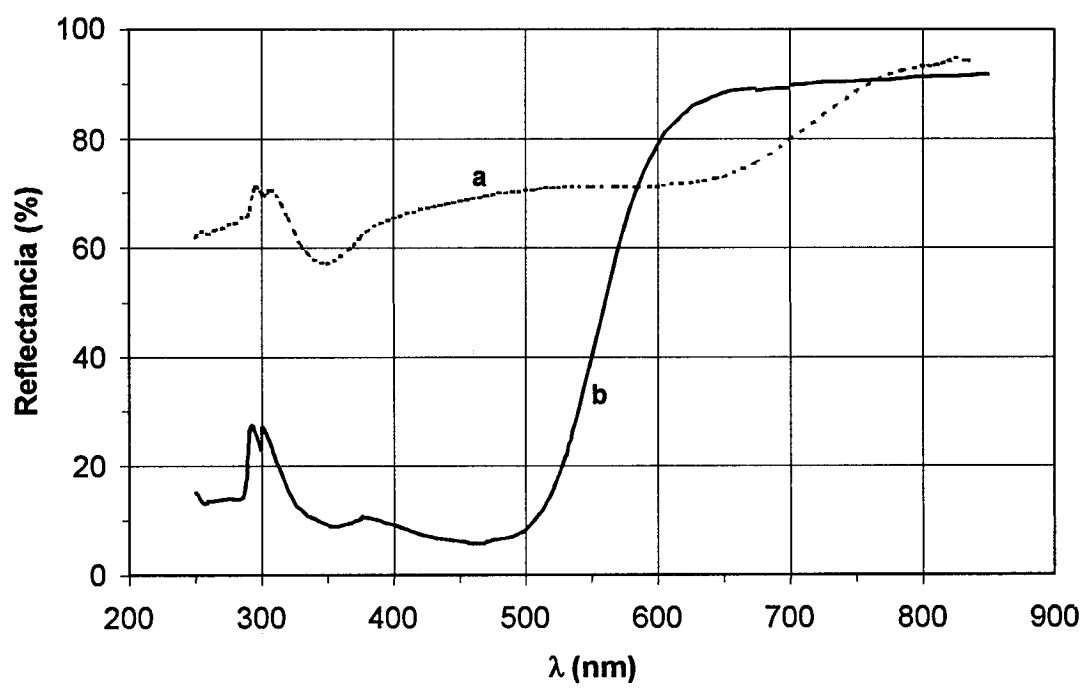


Figura 3

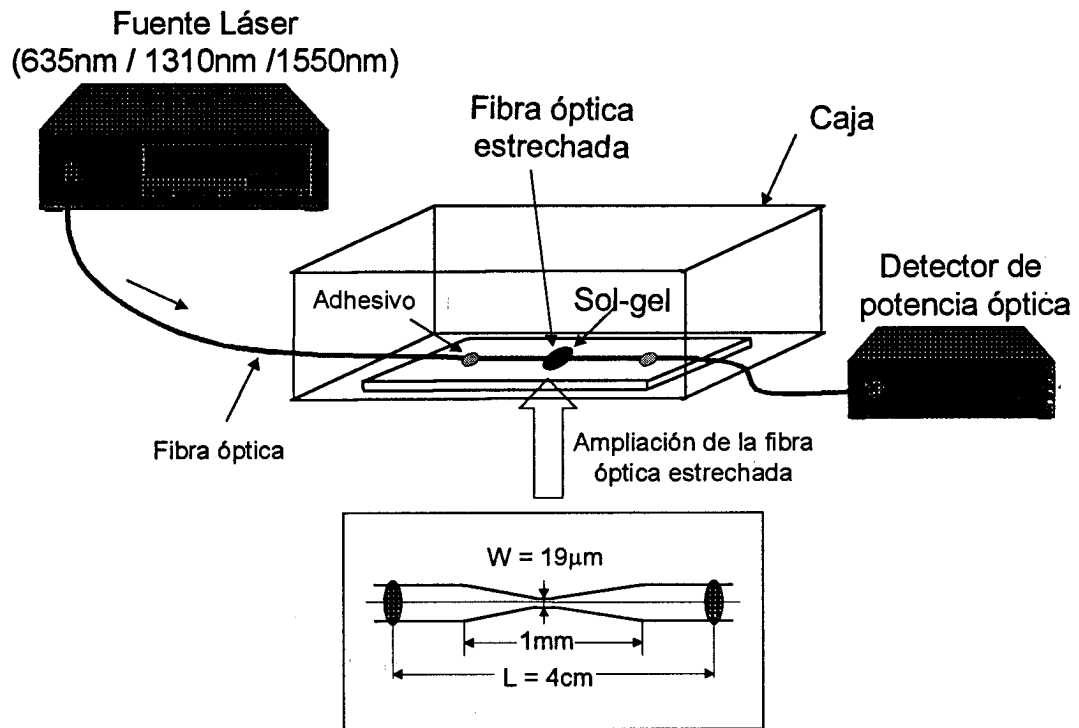


Figura 4



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ⑪ ES 2 157 851
⑫ N.º solicitud: 009902862
⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 28.12.1999
⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.⁷: C07F 1/12, 9/6578

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
E	ES 2151424 A (CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS Y UNIV PÚBLICA DE NAVARRA) 16.12.2000, reivindicación 1; página 5, línea 27 (L=C6F5, X=CIO4); página 6, líneas 1,2.	1,4
A	BARDAJI, M. y col. Carbon-Carbon Coupling via Nucleophilic Addition of a Gold(I) Methanide Complex to Heterocumulenes. Organometallics, 1997, Vol. 16, páginas 1083-1085. Página 1083, esquema 1. RN 186884-54-8	1
A	KIRSTIN, O. y col. Stabilisation of AuIII and AuI in the same complex molecule by a tridentate phosphinodithiolate ligand. Structures of [AuIIILCl] and [AuL2AuIII] (L=PhP(C6H3S-2-SiMe3-3)22-) Inorganic Chemistry Communications, 1998, Vol. 1, N° 12, páginas 469-471. RN 220191-32-2	1
A	DILWORTH, J.R. y col. The preparation and electrochemistry of gold(III), palladium(II) and platinum(II) complexes with 2-(diphenylphosphino)thiobenzene: X-ray crystal structure of [Au2-(Ph2PC6H4S)2][BPh4]* Transition Metal Chemistry, Vol. 19, N° 1, páginas 61-64. RN 154627-06-2	1

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 04.04.2001	Examinador E. Albarrán Gómez	Página 1/1
--	---------------------------------	---------------