(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 173 795**

(21) Número de solicitud: 200001391

(51) Int. Cl.[7]: C07F 1/10

C07F 1/12

(12) PATENTE DE INVENCION B1

(22) Fecha de presentación: **31.05.2000**

(43) Fecha de publicación de la solicitud: **16.10.2002**

Fecha de concesión: **18.11.2003**

(45) Fecha de anuncio de la concesión: **16.12.2003**

(45) Fecha de publicación del folleto de patente: **16.12.2003**

(73) Titular/es: **Universidad de la Rioja**
Edificio Rectorado. Avda. de la Paz, 93
26004 Logroño, La Rioja, ES
Universidad de Zaragoza

(72) Inventor/es: **Fernández Garbavo, Eduardo J.; Laguna Castrillo, Antonio; López de Luzuriaga, José María y Monge Oroz, Miguel**

(74) Agente: **No consta**

(54) Título: **[AuAg $(C_6F_5)_2$]·1/2 $O(CH_2CH_3)_2$ como sensor de moléculas básicas volátiles.**

(57) Resumen:
[AuAg $(C_6F_5)_2$]·1/2 $O(CH_2CH_3)_2$ como sensor de moléculas básicas volátiles.
Se describe la preparación y caracterización del compuesto del título como especie pura.
Se estudia su característica de mostrar cambios de color perceptibles bajo luz visible y más acusados bajo radiación ultravioleta (356 nm), cuando es expuesto a vapores de moléculas básicas diversas.
Se hace hincapié en que tales cambios de color son reversibles ilimitadas veces regenerándose el producto de partida bajo un calentamiento moderado (secador de cabellos).
Su utilización industrial se puede llevar a cabo mediante un soporte poroso (por ejemplo papel de filtro) sobre el que se deposita una gota de disolución del compuesto en acetona.

ES 2 173 795 B1

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

$[AuAg(C_6F_5)_2] \cdot 1/2\ O(CH_2CH_3)_2$ como sensor de moléculas básicas volátiles.

Sector de la técnica

Desde el uso de canarios en minas de carbón, el desarrollo de sistemas de detección precoz de la presencia de volátiles perjudiciales ha constituido una constante preocupación. En la actualidad constituyen un grupo de sistemas denominados genéricamente BMD's (Basic Molecules Devices). En esta línea se entronca el compuesto $[AuAg(C_6\ F_5)_2]\cdot 1/2OEt_2$ que aquí se describe, cuyas propiedades permiten detectar visualmente la presencia de vapores de sustancias dadoras de diversa índole.

Estado de la técnica

La detección de compuestos orgánicos volátiles (VOC's Volatile Organic Compounds) ha recibido considerable interés[1–4] en control de seguridad pública o medioambiental debido a los potenciales peligros para la salud que puede entrañar la exposición a tales sustancias. Sin embargo, el uso de complejos metálicos como sensores ópticos de VOC's no ha sido considerado hasta fechas muy recientes. Así, por ejemplo, Mann[5] ha descrito complejos poliméricos de Pd y Pt que presentan modificaciones de sus propiedades ópticas en presencia de vapores orgánicos. Eisenberg, por su parte, describe el comportamiento óptico de un compuesto dinuclear de oro que muestra propiedades luminiscentes en presencia de disoluciones orgánicas por formación de cadenas poliméricas.[16]

En lo que respecta al complejo del título, la reactividad de sus disoluciones ya fue estudiada en los años 1981 y 1984 por nosotros. Sin embargo, entonces no pudo desarrollarse un procedimiento sintético que condujera al compuesto en estado puro.[7,8]

Explicación

En 1981[7] y 1984[8] describimos las reacciones entre $NBu_4[Au(C_6F_5)_2]$, $AgClO_4$ y diferentes moléculas (L) en disolución de CH_2Cl_2, que condujeron a la preparación de una familia de compuestos de estequiometría $[AuAg(C_6F_5)_2(L)]$, algunos de los cuales (L = tht, C_6H_6) fueron caracterizados estructuralmente. La misma reacción en ausencia de ligando parecía dar el compuesto $[AuAg(C_6F_5)_2]$ que, sin embargo, no pudo aislarse puro y siempre se obtuvo mezclado con producto de partida, NBu_4ClO_4 o ambos a la vez.

Aquí describimos la preparación del compuesto puro, por reacción entre los mismos productos de partida $NBu_4[Au(C_6F_5)_2]$ y $AgClO_4$, llevada a cabo en éter, lo que produce un precipitado de $[AuAg(C_6F_5)_2]$ y NBu_4ClO_4. Esta mezcla puede ser separada por lavado con diclorometano, en el que el compuesto de oro y plata es prácticamente insoluble (ver apartado correspondiente a modo de realización).

De acuerdo con sus datos analíticos y su espectro de resonancia magnética nuclear de ^1H, se trata de un compuesto de fórmula $[AuAg(C_6F_5)_2]\cdot\ 1/2OEt_2$. Sin embargo, sus espectros de masas (electrospray positivo y negativo) indican picos de mayor peso molecular, lo que confirma su naturaleza polimérica. Probablemente se trata de un polímero lineal de estructura semejante a la descrita para los complejos $[AuAg(C_6F_5)_2(L)]$ (L = tht, C_6H_6) previamente mencionados.

El compuesto del título es un sólido de color naranja oscuro, soluble en disolventes orgánicos como acetona, tetrahidrofurano o benceno, por ejemplo, e insoluble en agua, éter etílico, hexano o disolventes clorados, entre otros. Es estable a temperatura ambiente frente al aire y la humedad por tiempo indefinido y se descompone a 150°C.

El complejo no mantiene su estructura en disolución y así, sus disoluciones diluidas en acetona son prácticamente incoloras, lo que indica cierta interacción con el disolvente.

Su propiedad más interesante es que tales interacciones pueden establecerse cuando el compuesto sólido es expuesto a vapores de acetona observándose un súbito cambio de color de naranja oscuro a amarillo verdoso. Este cambio todavía es más acusado cuando se produce bajo la luz ultravioleta producida por una lámpara estándar de 365 nm. En efecto, tanto el compuesto de partida como su derivado con acetona son ostensiblemente luminiscentes bajo dicha radiación y de naranja brillante cambia a amarillo brillante con acetona.

La característica más apreciable, desde el punto de vista de su utilidad, es que dicho cambio de colo-

ración es fácilmente reversible.

En efecto, la acción de una fuente de calor moderada (por ejemplo un secador de cabello) es capaz de romper las interacciones complejo-acetona evaporando el disolvente y regenerando el producto de partida y sus propiedades. Estas modificaciones pueden ser reiteradas de forma repetida innumerables veces.

Este comportamiento se presenta no sólo con acetona sino con otras moléculas volátiles de naturaleza variada siempre que posean alguna característica dadora. Así, por ejemplo, el complejo de oro y plata presenta parecidos cambios de color con acetonitrilo, benzonitrilo, piridina, amoníaco, tetrahidrotiofeno, y, previsiblemente, con toda clase de moléculas semejantes como aminas, tioéteres, nitrilos, etc..

Los cambios de color que se producen aparecen recogidos en la tabla 1. Al igual que con acetona, dichos cambios se aprecian sin dificultad con luz visible y son más llamativos con luz ultravioleta. Por último, todos estos procesos son reversibles y el producto de partida se regenera fácilmente con un secador.

TABLA 1

	Color con luz visible	Color con luz ultravioleta
$[AuAg(C_6F_5)_2]\cdot 1/2OEt_2$	Naranja oscuro	Naranja brillante
+ acetona	Amarillo verdoso	Amarillo brillante
+ acetonitrilo	Amarillo	Amarillo brillante
+ benzonitrilo	Amarillo	Amarillo brillante
+ piridina	Blanco	No luminiscente
+ amoníaco	Blanco	No luminiscente
+ tetrahidrotiofeno	Amarillo	Amarillo brillante

Modo de realización

Las cantidades usadas en esta preparación son susceptibles de aumento o disminución sin perjuicio aparente en su rendimiento.

Sobre una suspensión de $NBu_4[Au(C_6F_5)_2]$[9] (0,773 g, 1 mmol) en 20 ml de éter dietílico, se añade la cantidad estequiométrica de $AgClO_4$[10] anhidro (0,207 g, 1 mmol). Inmediatamente el sólido en suspensión cambia de color de blanco a naranja intenso. La mezcla se mantiene en agitación durante tres horas, tras las cuales se filtra sobre placa porosa el sólido resultante, lavándose el precipitado con tres porciones de 3 ml de diclorometano. El sólido resultante es el producto buscado, que se obtiene con un rendimiento del 95 %.

Análisis elementales: Encontrados: %C 25,5; %H 0,9. Calculados para $[AuAg(C_6F_5)_2]\cdot 1/2OEt_2$: %C 24,9; %H 0,75 (Microanalizador CHNS-O de CE Instruments EA110).

En su espectro de R.M.N. de ^1H únicamente se aprecian las señales correspondientes a dietiléter a 1,18 ppm (triplete) y 3,44 ppm (cuartete) (^3J(H-H) = 7 Hz), que corresponden a éter dietílico puro, lo que descarta cualquier tipo de coordinación confirmando su asignación como disolvente de cristalización (espectrómetro BRUKJER ARX 300. En $CDCl_3$ con TMS como referencia externa).

Los espectros de masas obtenidos mediante la técnica de electrospray (espectrómetro HEWLETT PACKARD 59987A/5989B) tanto positivo como negativo muestran fragmentos del compuesto mencionado como $[AuAg_2(C_6F_5)_2]^+$ ($\underline{m/z}$ = 747), $[Au_2(C_6F_5)_3]^-$ ($\underline{m/z}$ = 895) y $[Au_2Ag(C_6F_5)_4]^-$ ($\underline{m/z}$ = 1169), en los que la distribución isotópica experimental coincide con la calculada.

Aplicación industrial

De todo lo anterior se desprende que el compuesto [AuAg $(C_6F_5)_2]\cdot 1/2OEt_2$ puede ser usado como sensor de moléculas básicas (BMD) de una forma sencilla. Así, para su utilización basta con preparar una disolución muy diluida ($\sim 10^{-3}$ M) del compuesto en acetona. A continuación se vierten unas gotas de dicha disolución sobre un soporte poroso de elevada superficie (p. ej. Papel de filtro ordinario) y se deja secar al aire. Esto deja una mancha de color naranja oscuro que es la que experimenta los cambios de color mencionados y que se recogen en la tabla 1. Tras su contacto con vapores dadores, el secado con aire caliente regenera el compuesto inicial, permitiendo su uso de nuevo.

Referencias

[1] M. **Wells**, R.M. **Crooks**, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 3988-3989.

[2] A.G. **MacDiarmid**, *Synth. Met.*, 1997, 84, 27-34.

[3] A. **Hierlemann**, K. **Bodenhoefer**, M. **Fluck**, V. **Schurig**, W. **Goepel**, *Anal. Chim. Acta*, 1997, 346, 327-339.

[4] A. **Menon**, M. **Haimbodi**, R. **Zhou**, F. **Jose**, *Electron. Lett.*, 1997, 33, 287-289.

[5] a) C.L. **Exstrom**, J.R. **Sowa**, C.A. **Daws**, D. **Janzen**, K. **Mann**, *Chem. Mater.*, 1995, 7, 15-17. b) Y. **Kunugi**, K. **Mann**, L.L. **Miller**, C.L **Exstrom**, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 589-590.

[6] M. A. **Mansour**, W. D. **Connick**, R. J. **Lachicotte**, H. J. **Gysling**, R. *Eisenberg*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 1329-1330.

[7] R. **Usón**, A. **Laguna**, M. **Laguna**, P.G. **Jones**, G.M. **Sheldrick**, *J. C. S., Chem. Commun.*, 1981, 1097-1098.

[8] R. **Usón**, A. **Laguna**, M. **Laguna**, P.G. **Jones**, G.M. **Sheldrick**, B.R. **Manzano**, *J. C. S., Dalton Trans.*, 1984, 285-292.

[9] R. **Usón**, A. **Laguna**, J. **Vicente**, *J. Organomet. Chem.*, 1977, 131, 471-475.

[10] Aldrich Química. Usado según se recibe.

REIVINDICACIONES

1. $[AuAg(C_6F_5)_2]\cdot 1/2OEt_2$ que se prepara por reacción entre $NBu_4[Au(C_6F_5)_2]$ y $AgClO_4$ anhidro en éter. El sólido insoluble resultante se lava con diclorometano para eliminar NBu_4ClO_4, con lo que se obtiene el compuesto buscado como un sólido insoluble.

2. $[AuAg(C_6F_5)_2]\cdot 1/2OEt_2$, obtenido según la reivindicación 1ª, que se **caracteriza** porque es capaz de reaccionar en estado sólido, de forma reversible, con acetona, amoníaco, piridina o tetrahidrotiofeno por ejemplo, con cambios de color fácilmente perceptibles con luz ordinaria y aún más ostensibles bajo luz ultravioleta (365 nm).

3. El uso de $[AuAg(C_6F_5)_2]\cdot 1/2OEt_2$, obtenido según la reivindicación 1ª, como sensor de moléculas básicas consiste en la deposición de unas gotas de disolución del compuesto en acetona (10^{-3} M) sobre un soporte y posterior secado al aire. La mancha naranja obtenida experimenta los cambios de color mencionados en la reivindicación 2ª cuando se expone a vapores de especies dadoras. Su secado con aire caliente regenera el compuesto inicial.

OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) ES 2 173 795

(21) N.° solicitud: 200001391

(22) Fecha de presentación de la solicitud: **31.05.2000**

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) **Int. Cl.^{7}:** C07F 1/10, 1/12

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	BASE DE DATOS CAPLUS en STN, AN 1982:162926 (CAS 96:162926) & Journal Chemical Society, Chemical Communications, Vol. 21, páginas 1097-1098, 1981; R. USÓN et al. "Synthesis and reactivity of bimetallic gold-silver complexes". Resumen.	1
A	BASE DE DATOS CAPLUS en STN, AN 1984:156733 (CAS 100:156733) & Journal Chemical Society, Dalton Trans., Vol. 2, páginas 285-292, 1984; R. USÓN et al. "Synthesis and reactivity of bimetallic gold-silver polyfluorophenyl complexes". Resumen.	1
A	BASE DE DATOS CAPLUS en STN, AN 1998:69404 (CAS 128:195907) & Journal American Chemical Society, Vol. 120, páginas 1329-1330; M. MANSOUR et al. "Linear chain Au (I) dimer compounds as environmental sensors: a luminiscent switch for the detection of volatile organic compounds". Resumen.	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°:

Fecha de realización del informe	Examinador	Página
17.07.2002	P. Fernández Fernández	1/1