



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 303 756**

⑫ Número de solicitud: 200600236

⑬ Int. Cl.:  
**G01N 21/75** (2006.01)  
**C09B 47/04** (2006.01)

⑭

PATENTE DE INVENCION

B1

⑮ Fecha de presentación: **26.01.2006**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **16.08.2008**

Fecha de la concesión: **04.05.2009**

⑰ Fecha de anuncio de la concesión: **12.06.2009**

⑱ Fecha de publicación del folleto de la patente:  
**12.06.2009**

⑲ Titular/es: **Universitat de València, Estudi General**  
**Avda Blasco Ibáñez, nº 13**  
**46010 Valencia, ES**  
**Universidad Autónoma de Madrid**

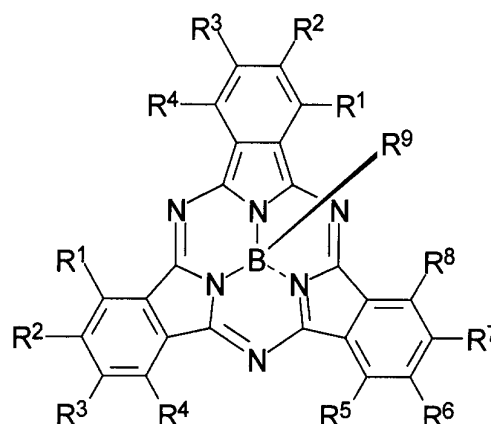
⑳ Inventor/es: **Palomares Gil, Emilio J.;**  
**Coronado Miralles, Eugenio;**  
**Torres Cebada, Tomás y**  
**Martínez Díaz, Victoria**

㉑ Agente: **No consta**

㉒ Título: **Procedimiento colorimétrico para la detección de aniones cianuro basado en colorantes derivados de subftalocianina.**

㉓ Resumen:

Procedimiento colorimétrico para la detección de aniones cianuro basado en colorantes derivados de subftalocianina en disoluciones acuosas, parcialmente acuosas o no acuosas, que comprende añadir una subftalocianina de fórmula general I a una disolución acuosa, parcialmente acuosa o no acuosa, detectándose la presencia de cianuro por la reducción de intensidad de la banda de absorción de 560-575 nm en el espectro de absorción de la disolución. Preferiblemente, la disolución tiene un contenido en agua del 0-30%, y más preferiblemente, del 0-5%. En una realización preferida de la invención, la subftalocianina puede ser previamente anclada, adsorbida o soportada sobre un sustrato inorgánico o polimérico, preferiblemente un óxido metálico tal como el  $\text{TiO}_2$ .



I

ES 2 303 756 B1

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento colorimétrico para la detección de aniones cianuro basado en colorantes derivados de subftalocianina.

### Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento colorimétrico o fluorimétrico para la detección de aniones cianuro en disolución acuosa, parcialmente acuosa o no acuosa, utilizando como sensor químico un derivado de subftalocianina.

### Antecedentes de la técnica

La detección de especies contaminantes, nocivas para la salud pública, es de especial interés en los procesos químicos, aplicaciones médicas y en las aplicaciones medioambientales. La detección selectiva de aniones cianuro es particularmente importante. El cianuro es un anión de elevada toxicidad biológica dado que la intoxicación por cianuro produce daños irreversibles en el sistema nervioso central y puede llegar a provocar la muerte. Las sales de cianuro son vertidas al medioambiente a través de diversos procesos.

Dentro de los sistemas químicos existentes para la detección de cianuro se encuentran los basados en materiales poliméricos, biosensores y dispositivos electrónicos basados en películas finas de oro. Todos ellos presentan diferentes problemas para el análisis de cianuro en disoluciones acuosas. Los dispositivos electrónicos comúnmente requieren de elevadas temperaturas (150-300°C) y requieren circuitos eléctricos complicados para tener elevada sensibilidad. Los materiales poliméricos generalmente funcionan en disolventes orgánicos y los biosensores necesitan de largos periodos de estabilización antes de cada medida y requieren disoluciones tamponadas que interfieren o alteran el resultado final.

Por estos y otros motivos se necesita un método fácil que mejore los procedimientos actuales para detectar aniones cianuro.

Las subftalocianinas, compuestos homólogos de las ftalocianinas (compuestos que en general tienen cuatro unidades isoindol unidas a un metal central), están formalmente constituidas por condensación de tres anillos de isoindol, y poseen un sistema aromático de 14 electrones  $\pi$ . Se trata de moléculas de un característico color fucsia con una fuerte absorción (Banda Q) en la zona de 560-575 nm, cuya posición puede ser alterada por introducción de sustituyentes adecuados. Además, estos compuestos, que pueden ser solubles en disolventes orgánicos o acuosos, dependiendo del tipo de sustitución axial y periférica, pueden ser procesados en forma de películas finas por la técnicas de Spin-coating y de Langmuir-Blodgett y algunos de ellos presentan también características cristal-líquido, lo que aumenta sus posibles aplicaciones tecnológicas en el área que nos ocupa.

Estas y otras propiedades y características de las subftalocianinas en particular, y de sus homólogos superiores las ftalocianinas en general, se encuentran recogidos en varias monografías y artículos científicos, tales como (a) C. G. Claessens, D. González-Rodríguez, T. Torres, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 835-854 (b) C. C. Leznoff, A.B.P. Lever, *Phthalocyanines. Properties and Applications*, Vols. 1, 2, 3 y 4, VCH publishers, Inc. **1989**, **1993**, **1996**, (c) K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard, *The Porphyrin Handbook*; Academic Press: San Diego, 2003.

Hasta el momento actual, existe una escasa literatura de patente relativa a la subftalocianinas, y en su mayoría se dirigen hacia la utilización de estos compuestos como pigmentos en tintas (JP2005200601, US6368395, WO 2004067644, MXPA010117142) o como materiales de registro en medios ópticos de almacenamiento de datos tales como DVD-R o -RW (W0200280158, TW569201). Sin embargo, casi no existen ejemplos de utilización de subftalocianinas como sensores químicos. Por ejemplo, en el artículo publicado en *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 2676, se describe el uso de una subftalocianina para la detección de iones fluoruro. Sin embargo, nada se dice de la detección de iones cianuro, dándose la circunstancia de que muchos otros aniones tampoco son detectables por el citado compuesto. Por otra parte, en el artículo publicado en *Chem. Commun.* **2005**, 5260, se describe el uso de una clorosubftalocianina para la detección de iones cianuro, con una elevada selectividad hacia este anión sobre todo cuando se encuentra en disolución acuosa o parcialmente acuosa. Sin embargo, en este documento no se describen subftalocianinas sustituidas con otro tipo de sustituyentes distintos de cloro en posición axial como las que son objeto de la presente invención, ni su anclaje sobre óxidos metálicos, asimismo objeto de esta invención. Además, si bien el límite de detección de iones cianuro del método descrito en este documento es bastante aceptable, sin embargo sería deseable obtener un procedimiento de detección de ión cianuro en disolución con una capacidad de detección aún más elevada, puesto que debido a su alta toxicidad es preciso con mucha frecuencia detectar cantidades mínimas de este anión en disolución.

### Resumen de la invención

Por tanto, el problema a ser resuelto por la presente invención es proporcionar un método de detección de ión cianuro en disolución que solventa los problemas de los métodos descritos en la técnica anterior, y en especial que demuestra una elevada selectividad y mayor capacidad de detección que la que exhiben los métodos actualmente disponibles.

Este problema es resuelto por el método de detección de acuerdo con la reivindicación 1. La solución se basa en la identificación por parte de los autores de un grupo particular de subftalocianinas, en concreto aquellas que están sustituidas en posición axial y ecuatorial con los sustituyentes especificados en la reivindicación 1, como sensores químicos del anión cianuro en disolución que exhiben una elevada sensibilidad hacia este anión así como una capacidad de detección incrementada con respecto a lo conocido en la técnica anterior.

Por tanto, un primer aspecto de la invención se refiere a un método de detección de aniones cianuro en disolución de acuerdo con la reivindicación 1.

La invención también se dirige hacia un sensor de anión cianuro en fase heterogénea que comprende una subftalocianina con sustitución axial anclada a un sustrato adecuado para la detección.

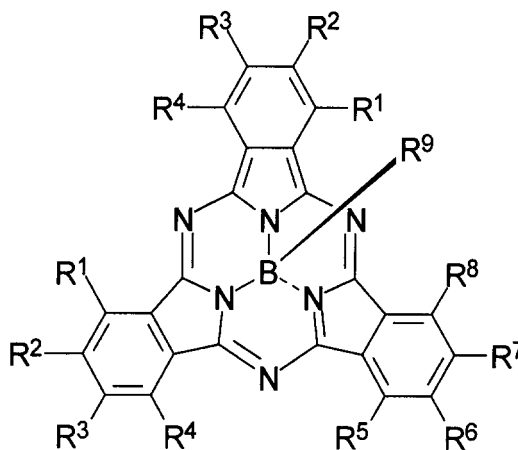
### Breve descripción de las figuras

Figura 1: Espectros de absorción UV-vis de la subftalocianina del Ejemplo 1 después de ir añadiendo cantidades crecientes de ión cianuro en una mezcla de agua y etanol 90:10 v/v. Como se aprecia la banda Q ( $\lambda = 565$  nm) disminuye paulatinamente con el incremento de la cantidad de ión cianuro.

Figura 2: Absorbancia medida a  $\lambda = 565$  nm para el sistema SubPc/TiO<sub>2</sub> en una muestra de 1 cm<sup>2</sup>, y una película de espesor 4  $\mu$ m, frente a la concentración de ión cianuro en agua pura.

### Descripción detallada de la invención

El procedimiento para la detección de aniones cianuro en disoluciones acuosas, parcialmente acuosas o no acuosas de la presente invención comprende añadir un compuesto de tipo subftalocianínico de formula general I,



I

donde R<sup>9</sup> representa un grupo Y-R<sup>10</sup>, donde Y representa un átomo de oxígeno o un átomo de azufre, y R<sup>10</sup> un grupo bencénico sustituido opcionalmente por uno a tres grupos alquilo R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, o alcoxilo OR<sup>11</sup>, OR<sup>12</sup>, OR<sup>13</sup>, iguales o distintos entre sí, en cualquiera de sus posiciones; los grupos alquilo R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> pueden ser, indistintamente, ramificados o de cadena lineal, y pueden comprender, indistintamente, de uno a dieciséis átomos de carbono, tal como terc-butilo, *n*-octilo o *n*-hexadecilo;

o R<sup>10</sup> representa un grupo bencénico sustituido opcionalmente por uno a tres grupos funcionales atractores de electrones, seleccionados entre el grupo que consiste en un átomo de halógeno, tal como flúor, cloro, bromo y yodo, un grupo nitro, un grupo sulfóxido SOR<sup>14</sup> o sulfona SO<sub>2</sub>R<sup>14</sup>, donde R<sup>14</sup> representa un grupo alquilo de uno a dieciséis átomos de carbono, preferiblemente de cadena lineal o bien ramificada, tal como terc-butilo, *n*-octilo, o *n*-hexadecilo;

o R<sup>10</sup> representa un grupo bencénico sustituido opcionalmente por uno a tres grupos funcionales con capacidad de anclaje sobre un sustrato inorgánico o polimérico, como un grupo carboxilo, un grupo amino, un grupo hidroxilo, un grupo tiol, un grupo SO<sub>3</sub>H, o bien un grupo OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, o un grupo PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, o uno de sus mono ésteres alquílicos, a través de una unión covalente, iónica o simple adsorción;

alternativamente, R<sup>9</sup> puede tener los significados mencionados anteriormente para R<sup>10</sup>;

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ , y  $R^8$  representan indistintamente un átomo de hidrógeno o bien un grupo funcional atractor de electrones, tal como un átomo de halógeno, como flúor, cloro, bromo y yodo, o un grupo nitro, o un grupo sulfóxido  $SOR^{14}$  o sulfona  $SO_2R^{14}$ , donde  $R^{14}$  tiene la significación anteriormente indicada, o un grupo ciano o un grupo COH o un grupo COOH o un grupo COOR<sup>14</sup> o un grupo CONHR<sup>15</sup> o un grupo CONR<sup>15</sup>R<sup>16</sup> donde  $R^{15}$  y  $R^{16}$  representan indistintamente un átomo de hidrogeno o un grupo alquilo que tiene la significación anteriormente indicada para  $R^{14}$ ;  $R^{15}$  y  $R^{16}$  pueden ser iguales o distintos;

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ , y  $R^8$  pueden representar también un grupo dador de electrones como un grupo alcóxido, OR<sup>14</sup> o tioéter SR<sup>14</sup>, donde  $R^{14}$  tiene la significación anteriormente indicada;  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$  pueden ser iguales o distintos; alternatively, de uno a tres de los grupos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ , y  $R^8$  pueden ser grupos con capacidad de anclaje sobre un sustrato inorgánico o polimérico, como un grupo carboxilo, un grupo amino, un grupo hidroxilo, un grupo tiol, un grupo  $SO_3H$ , o bien un grupo  $OPO_3H_2$ , o un grupo  $PO_3H_2$ , o uno de sus mono esteres alquílicos, a través de una unión covalente, iónica o simple adsorción,

a una muestra líquida acuosa, parcialmente acuosa o no acuosa, detectándose la presencia de cianuro por la reducción de intensidad de la banda de absorbancia de 560-575 nm en el espectro de absorción del compuesto I.

La presente invención por tanto proporciona un método que permite de una manera sencilla determinar colorimétricamente y/o espectroscópicamente la presencia de cianuro en disoluciones acuosas a temperatura ambiente con una respuesta rápida, altamente selectiva y con una sensibilidad del orden micromolar. Además, los aniones cianuro pueden ser detectados incluso en presencia de otros aniones como por ejemplo:  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,  $I^-$ ,  $NO_3^{2-}$ ,  $HPO_4^-$ ,  $HSO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{2-}$ ,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$  y  $Ac^-$  entre otros.

Si se desea, las subftalocianinas de tipo I (de aquí en adelante denominadas frecuentemente “el colorante”) pueden utilizarse para la realización de la presente invención como mezclas de regioisómeros, que son frecuentes en la preparación de este tipo de macrociclos. La subftalocianina puede encontrarse en el medio en forma libre o bien anclada sobre un soporte adecuado de tipo inorgánico o polimérico, constituyendo un sensor molecular heterogéneo. El ensayo de detección puede hacerse colorimétricamente o fluorimétricamente.

La subftalocianina puede encontrarse en el medio en forma libre o bien anclada sobre un soporte adecuado de tipo inorgánico o polimérico, constituyendo un sensor molecular heterogéneo. El ensayo de detección puede hacerse colorimétricamente o fluorimétricamente.

La presente invención puede ser utilizada en agua o en otro disolvente o mezcla de ellos que contenga un porcentaje de agua. En este último caso la mezcla puede estar formada por líquidos miscibles o no miscibles. Preferentemente se utilizará una disolución que comprende 0-30% de agua, y más preferentemente entre 0 y 5%. Alternativamente, la presente invención puede ser utilizada también en disolventes no acuosos que no interfieran con la medida.

El colorante puede ser incorporado al disolvente de forma homogénea o no homogénea antes de aplicar el método de detección descrito en este documento. El colorante puede ser incorporado a materiales solubilizantes seleccionados de entre uno más de los siguientes: azúcares hidrofílicos, proteínas y polímeros. De forma preferente la solubilización del colorante puede llevarse a cabo en albúmina, dextrano, cefarosa, poliribosa, zeolitas, alcoholes polivinílicos, etilenglicol o propilenglicol.

Como particularidad de esta invención el colorante podrá estar anclado, adsorbido o soportado sobre un sustrato inorgánico o polimérico. De forma preferente el sustrato comprenderá un óxido metálico, materiales de elevada superficie ópticamente transparentes como zeolitas, materiales mesoporosos y polímeros. Se prefiere el uso de un sustrato en forma de película formada por un óxido metálico de elevada área superficial. Las películas de óxidos metálicos de la presente invención estarán formados preferentemente por nanopartículas de óxidos metálicos que forman una película mesoporosa. En particular, los óxidos metálicos serán seleccionados de entre  $ZnO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $CeO_2$ ;  $Nb_2O_5$ ,  $WO_3$ ,  $SrTiO_3$  o mezclas de los mencionados. De forma preferente  $TiO_2$ . La película o film estará formada preferentemente por partículas nanométricas cristalinas con un diámetro típico de entre 5-50 nm, formando un film mesoporoso de elevada área superficial.

Los filmes o películas mesoporosas de óxidos metálicos como el  $TiO_2$  poseen una elevada superficie y una transparencia óptica excelente en la región visible del espectro solar ( $\lambda = 400$  nm). Estos óxidos metálicos son por lo tanto particularmente útiles en el uso de la medición por cambios ópticos. En particular el sustrato que actúa de soporte para el colorante tiene una fórmula empírica  $XO_Y$  donde X es un metal ( $X = Ti, Zr, Sn, Nb, Zn, Ce, Si, Al$ ) e Y varía de 1 a 5.

La presencia de aniones en disoluciones acuosas es detectada por el cambio de las propiedades ópticas del colorante bien disuelto o bien anclado al sustrato. Los cambios en las propiedades ópticas pueden ser detectadas sin necesidad de emplear un aparato de medida (“a simple vista”), o mediante el uso de aparatos como un espectrofotómetro de UV-Visible, un fluorímetro, o bien un espectrofotómetro de Raman e IR.

Sin pretender quedar vinculados por la teoría, se propone que el mecanismo de cambio de color de la subftalocianina está basado en la apertura del anillo del macrociclo. El proceso de detección de iones cianuro es por tanto de tipo irreversible.

La amplia gama de variaciones en los grupos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  y  $R^9$ , en la subftalocianinas de forma general I que ofrece el procedimiento, posibilita la modificación de las propiedades físicas y físico-químicas de las subftalocianinas tal como solubilidad, etc., lo que ofrece grandes ventajas en la aplicación práctica de los productos de tipo I utilizados en la invención.

5

#### Preparación de las subftalocianinas utilizadas en la presente invención

Los compuestos de fórmula general I utilizados en esta invención pueden obtenerse mediante técnicas idénticas o similares a las descritas en la bibliografía para la preparación de subftalocianinas (Por ejemplo, C. G. Claessens, D. González-Rodríguez, T. Torres, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 835-854 y C. G. Claessens, D. González-Rodríguez, B. del Rey, T. Torres, G. Mark, H.-P. Schuchmann, C. von Sonntag, J. G. MacDonald, R. S. Nohr, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 2547-2551, y conocidas por los expertos en la materia. Así por ejemplo, uno de los compuestos de formula general I preferidos en la presente invención, se prepara de la siguiente manera:

15

4-Carboxifenolato de 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18-dodecafluoro-7,12:14,19-diimino-21,5-nitrito-5H-tribenzo [c,h,m][1,6,11]triazaciclopentadecinato(2-)- $N^{22}$ ,  $N^{23}$ ,  $N^{24}$ ) de boro (I,  $R^1$ - $R^8$  = F,  $R^9$  = *p*-OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH):

20

25

30

Se adicionan 4-hidroxibenzoato de terc-butilo (165 mg, mmol) y 4-dimetilaminopiridina (DMAP) (25 mg, mmol) a una disolución de de cloruro de 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18-dodecafluoro-7,12:14,19-diimino-21,5-nitrito-5H-tribenzo[c,h,m][1,6,11]triazaciclopentadecinato(2-)- $N^{22}$ ,  $N^{23}$ ,  $N^{24}$ ) de boro (100 mg, mmol) en clorobenceno (0,5 ml). La mezcla se calienta a 125°C durante 6 h y a continuación se enfría a temperatura ambiente. El disolvente se evapora y el sólido resultante se purifica mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice empleando una mezcla hexano:AcOEt (4:1) como eluyente. El sólido púrpura se disuelve en CHCl<sub>3</sub> (10 ml) y se adicionan 3 ml de ácido trifluoroacético (TFA). La disolución se agita magnéticamente durante 3 horas. A continuación, se elimina el disolvente y el sólido resultante se purifica mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice empleando una mezcla de hexano:AcOEt (2:1) com eluyente. Se eliminan los disolventes, y se obtienen un sólido con apariencia semejante al de partida. Rendimiento: 56%. P.f. > 250°C. <sup>1</sup>H-RMN (200 MHz, d<sub>6</sub>-acetona):  $\delta$  (ppm): 7.50, 7.60 ppm (sistema AA'XX', 4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (log e) = 572 (4.6), 554 (h), 530 (sh), 308 (4.1), 275 nm (3.8); MALDI-TOF MS:  $m/z$  = 748.1 [M<sup>+</sup>].

Por el mismo procedimiento se han preparado, entre otros, los siguientes compuestos:

35

3-Carboxifenolato de 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18-dodecafluoro-7,12:14,19-diimino-21,5-nitrito-5H-tribenzo [c,h,m][1,6,11]triazaciclopentadecinato(2-)- $N^{22}$ ,  $N^{23}$ ,  $N^{24}$ ) de boro (I,  $R^1$ - $R^8$  = F,  $R^9$  = *m*-OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH).

40

2-Carboxifenolato de 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18-dodecafluoro-7,12:14,19-diimino-21,5-nitrito-5H-tribenzo [c,h,m][1,6,11]triazaciclopentadecinato(2-)- $N^{22}$ ,  $N^{23}$ ,  $N^{24}$ ) de boro (I,  $R^1$ - $R^8$  = F,  $R^9$  = *o*-OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH).

45

3,5-diterc-butilfenolato de 16-carboxi-1,2,3,4,8,9,10,11-octafluoro-7,12:14,19-diimino-21,5-nitrito-5H-tribenzo [c,h,m][1,6,11]triazaciclopentadecinato(2-)- $N^{22}$ ,  $N^{23}$ ,  $N^{24}$ ) de boro (I,  $R^1$ - $R^4$  = F,  $R^6$  = COOH,  $R^5$  =  $R^7$  =  $R^8$  = H,  $R^9$  = 3,5-(terc-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

50

3,5-diterc-butilfenolato de 16-carboxi-1,2,3,4,8,9,10,11-octafluoro-7,12:14,19-diimino-21,5-nitrilo-5H-tribenzo [c,h,m][1,6,11]triazaciclopentadecinato(2-)- $N^{22}$ ,  $N^{23}$ ,  $N^{24}$ ) de boro (I,  $R^1$ - $R^4$  = Cl,  $R^6$  = COOH,  $R^5$  =  $R^7$  =  $R^8$  = H,  $R^9$  = 3,5-(terc-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

55

3,5-diterc-butilfenolato de 16-carboxi-2,3,9,10-tetrafluoro-7,12:14,19-diimino-21,5-nitrilo-5H-tribenzo[c,h,m][1,6,11]triazaciclopentadecinato(2-)- $N^{22}$ ,  $N^{23}$ ,  $N^{24}$ ) de boro (I,  $R^1$  =  $R^4$  =  $R^5$  =  $R^7$  =  $R^8$  = H,  $R^2$  =  $R^3$  = F,  $R^6$  = COOH,  $R^9$  = 3,5-(terc-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

60

4-Carboxifenolato de 16-carboxi-1,2,3,4,8,9,10,11-octafluoro-7,12:14,19-diimino-21,5-nitrilo-5H-tribenzo[c,h,m][1,6,11]triazaciclopentadecinato(2-)- $N^{22}$ ,  $N^{23}$ ,  $N^{24}$ ) de boro (I,  $R^1$ - $R^4$  = F,  $R^6$  = COOH,  $R^5$  =  $R^7$  =  $R^8$  = H,  $R^9$  = *p*-OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH).

65

4-Carboxifenolato de 16-carboxi-1,2,3,4,8,9,10,11-octafluoro-7,12:14,19-diimino-21,5-nitrilo-5H-tribenzo[c,h,m][1,6,11]triazaciclopentadecinato(2-)- $N^{22}$ ,  $N^{23}$ ,  $N^{24}$ ) de boro (I,  $R^1$ - $R^4$  = Cl,  $R^6$  = COOH,  $R^5$  =  $R^7$  =  $R^8$  = H,  $R^9$  = *p*-OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH).

**Ejemplos**

Los siguientes ejemplos, que no tienen carácter limitante, ilustran la presente invención:

## 5 Ejemplo 1

*Detección de los aniones cianuro en disolución por el cambio en las propiedades ópticas de una subftalocianina disuelta en la misma disolución*

10 Una disolución en etanol de fenolato de 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18-dodecafluoro-7,12:14,19-diimino-21,5-nitrilo-5H-tribenzo[c,h,m][1,6,11]triazaciclopentadecinato(2-)-N<sup>22</sup>, N<sup>23</sup>, N<sup>24</sup>) de boro (Formula general I, R<sup>1</sup>-R<sup>8</sup> = F, R<sup>9</sup> = OPh), que tiene un fuerte color fucsia, va decolorándose en presencia de concentraciones crecientes de aniones cianuro. La Figura 1 muestra el correspondiente cambio en la absorbancia para una disolución en etanol de  
15 triazaciclopentadecinato(2-)-N<sup>22</sup>, N<sup>23</sup>, N<sup>24</sup>) de boro (Formula general I, R<sup>1</sup>-R<sup>8</sup> = F, R<sup>9</sup> = OPh) en presencia de concentraciones variables de aniones cianuro, con las cinéticas del cambio de color medidas con un instrumento de UV-Vis.

## Ejemplo 2

20 *Detección de los aniones cianuro en disolución por el cambio en las propiedades ópticas de una subftalocianina anclada a una película de TiO<sub>2</sub>*

La Figura 2 muestra la sensibilidad de 4-carboxifenolato de 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18-dodecafluoro-7,12:14,19-diimino-21,5-nitrilo-5H-tribenzo[c,h,m][1,6,11]triazaciclopentadecinato(2-)-N<sup>22</sup>, N<sup>23</sup>, N<sup>24</sup>) de boro (Formula general I R<sup>1</sup>-R<sup>8</sup> = F, R<sup>9</sup> = *p*-OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH) anclada a un sustrato formado por una película mesoporosa de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> para la detección de iones cianuro. La adsorción de la muestra se realiza dejando el film inmerso en una disolución concentrada (1 mM) del colorante.

30

35

40

45

50

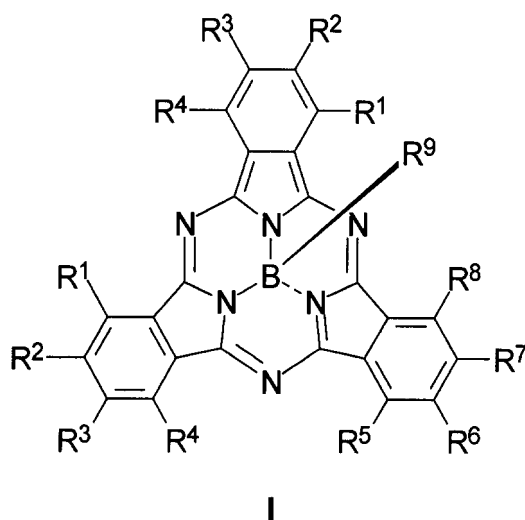
55

60

65

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la detección de aniones cianuro en disoluciones acuosas, parcialmente acuosas o no acuosas que comprende añadir una subftalocianina de formula general I,



donde  $R^9$  representa un grupo  $Y-R^{10}$ , donde Y representa un átomo de oxígeno o un átomo de azufre, y  $R^{10}$  un grupo bencénico sustituido opcionalmente por uno a tres grupos alquilo  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ , o alcoxilo  $OR^{11}$ ,  $OR^{12}$ ,  $OR^{13}$ , iguales o distintos entre sí, en cualquiera de sus posiciones; los grupos alquilo  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  pueden ser, indistintamente, ramificados o de cadena lineal, y pueden comprender, indistintamente, de uno a dieciséis átomos de carbono, tal como terc-butilo, *n*-octilo o *n*-hexadecilo;

o  $R^{10}$  representa un grupo bencénico sustituido opcionalmente por uno a tres grupos funcionales atractores de electrones, seleccionados entre el grupo que consiste en un átomo de halógeno, tal como flúor, cloro, bromo y yodo, un grupo nitro, un grupo sulfóxido  $SOR^{14}$  o sulfona  $SO_2R^{14}$ , donde  $R^{14}$  representa un grupo alquilo de uno a dieciséis átomos de carbono, preferiblemente de cadena lineal o bien ramificada, tal como terc-butilo, *n*-octilo, o *n*-hexadecilo;

o  $R^{10}$  representa un grupo bencénico sustituido opcionalmente por uno a tres grupos funcionales con capacidad de anclaje sobre un sustrato inorgánico o polimérico, como un grupo carboxilo, un grupo amino, un grupo hidroxilo, un grupo tiol, un grupo  $SO_3H$ , o bien un grupo  $OPO_3H_2$ , o un grupo  $PO_3H_2$ , o uno de sus mono ésteres alquílicos, a través de una unión covalente, iónica o simple adsorción;

alternativamente,  $R^9$  puede tener los significados mencionados anteriormente para  $R^{10}$ ;

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ , y  $R^8$  representan indistintamente un átomo de hidrógeno o bien un grupo funcional atractor de electrones, tal como un átomo de halógeno, como flúor, cloro, bromo y yodo, o un grupo nitro, o un grupo sulfóxido  $SOR^{14}$  o sulfona  $SO_2R^{14}$ , donde  $R^{14}$  tiene la significación anteriormente indicada, o un grupo ciano o un grupo COH o un grupo COOH o un grupo  $COOR^{14}$  o un grupo  $CONHR^{15}$  o un grupo  $CONR^{15}R^{16}$  donde  $R^{15}$  y  $R^{16}$  representan indistintamente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene la significación anteriormente indicada para  $R^{14}$ ;  $R^{15}$  y  $R^{16}$  pueden ser iguales o distintos;

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ , y  $R^8$  pueden representar también un grupo dador de electrones como un grupo alcóxido,  $OR^{14}$  o tioéter  $SR^{14}$ , donde  $R^{14}$  tiene la significación anteriormente indicada;  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$  pueden ser iguales o distintos; alternatively, de uno a tres de los grupos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ , y  $R^8$  pueden ser grupos con capacidad de anclaje sobre un sustrato inorgánico o polimérico, como un grupo carboxilo, un grupo amino, un grupo hidroxilo, un grupo tiol, un grupo  $SO_3H$ , o bien un grupo  $OPO_3H_2$ , o un grupo  $PO_3H_2$ , o uno de sus mono ésteres alquílicos, a través de una unión covalente, iónica o simple adsorción,

a una disolución acuosa, parcialmente acuosa o no acuosa, detectándose la presencia de cianuro por la reducción de intensidad de la banda de absorbancia de 560-575 nm en el espectro de absorción de la disolución.

2. El procedimiento de reivindicación 1, **caracterizado** porque la disolución es acuosa.

3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizada** porque la disolución es parcialmente acuosa y tiene un contenido en agua entre 0-30%.

## ES 2 303 756 B1

4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3 **caracterizada** porque la disolución tiene un contenido en agua entre 0-5%.

5 5. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la subftalocianina es previamente solubilizada mediante un material solubilizante seleccionado del grupo que consiste en: azúcares hidrofílicos, proteínas y polímeros.

10 6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado** porque el solubilizante es seleccionado del grupo que consiste en albúmina, dextrano, cefarosa, poliribosa, zeolitas, alcoholes polivinílicos, etilenglicol o propilenglicol.

7. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 precedentes, **caracterizado** porque la subftalocianina es previamente anclada, adsorbida o soportada sobre un sustrato inorgánico o polimérico.

15 8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado** porque el sustrato se selecciona del grupo que consiste en óxidos metálicos, materiales de elevada superficie como zeolitas, materiales mesoporosos y polímeros ópticamente transparentes en la región visible del espectro solar, alrededor de los 400 nm.

20 9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado** porque el óxido metálico se selecciona del grupo que consiste en ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> o mezclas de los mismos.

10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado** porque el óxido metálico es TiO<sub>2</sub>.

25 11. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, **caracterizado** porque el sustrato está en forma de película formada por partículas nanométricas cristalinas con un diámetro de 5-50 nm, formando una película mesoporosa de elevada área superficial.

30 12. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes **caracterizado** porque la subftalocianina está presente como mezclas de regioisómeros o como regioisómeros aislados.

35 13. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la reducción de intensidad de la banda de absorbancia de 560-575 nm en el espectro de absorción de la disolución se realiza a simple vista, mediante la observación de la disminución de la intensidad del color de la disolución.

40

45

50

55

60

65



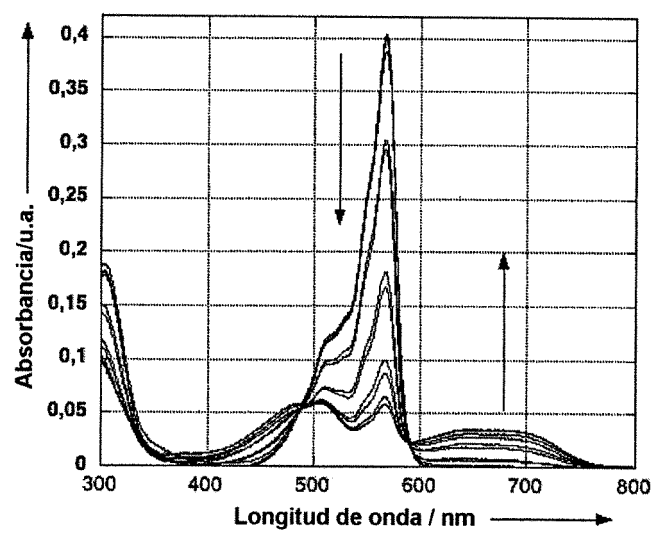


FIGURA 1

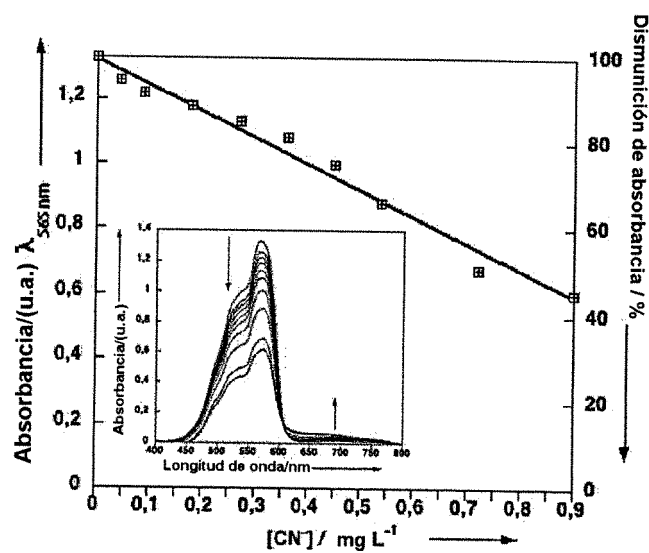


FIGURA 2



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 303 756

⑫ Nº de solicitud: 200600236

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 26.01.2006

⑭ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.: **G01N 21/75** (2006.01)  
**C09B 47/04** (2006.01)

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	ROS-LIS et al., Sub-phthalocyanines as fluoro-chromogenic probes for anions and their application to the highly selective and sensitive detection, Chem. Commun. (2005) páginas 5260-5262.	1
A	SHENG XU et al., A colorimetric and fluorescent chemodosimeter: fluoride ion sensing by an axial-substituted subphthalocyanine, J. Mater. Chem. (2005), 15, páginas 2676-2680.	1-13

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
28.07.2008

Examinador  
M. Ojanguren Fernández

Página  
1/1