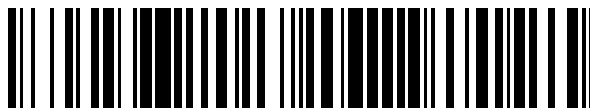


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 575 127**

21 Número de solicitud: 201401061

51 Int. Cl.:

C07D 487/22 (2006.01)

C09B 47/067 (2006.01)

H01L 31/00 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

23.12.2014

43 Fecha de publicación de la solicitud:

24.06.2016

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD MIGUEL HERNÁNDEZ DE ELCHE
(100.0%)**

**Avda. de la Universidad s/n, Edificio Rectorado y
Consejo Social
03202 Elche (Alicante) ES**

72 Inventor/es:

**SASTRE SANTOS, Angela;
BLAS FERRANDO, Vicente Manuel;
ORTIZ CARRICONDO, Juan Javier y
FERNANDEZ LÁZARO, Fernando**

54 Título: **Mercaptoftalocianinas, procedimiento de preparación de las mismas y su anclaje a nanopartículas metálicas**

57 Resumen:

Mercaptoftalocianinas, procedimiento de preparación de las mismas y su anclaje a nanopartículas metálicas. La presente invención se refiere a derivados de ftalocianina de fórmula I, donde el significado para R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ y M es el indicado en la descripción, un procedimiento de preparación de dichos derivados y su anclaje a nanopartículas metálicas. Estos compuestos son útiles para la preparación de dispositivos optoelectrónicos y dispositivos fotovoltaicos.



DESCRIPCIÓN

Mercaptoftalocianinas, procedimiento de preparación de las mismas y su anclaje a nanopartículas metálicas.

Sector de la Técnica

La presente invención trata de un procedimiento para la preparación de mercaptoftalocianinas capaces de anclarse, por el átomo de azufre, a nanopartículas metálicas como pueden ser las nanopartículas de oro y los puntos cuánticos para su posterior aplicación en dispositivos optoelectrónicos o en dispositivos fotovoltaicos.

Estado de la técnica

Las ftalocianinas (Pcs) son compuestos muy estables, tanto térmica, como químicamente y frente a radiaciones, por ello, y gracias también a su intensa absorción en la región entre 600 y 700 nanómetros, están siendo muy investigadas como materiales para la construcción de células solares orgánicas e híbridas orgánica-inorgánica [*J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2, 15672-15682]. Las Pcs incorporadas en células solares de colorante han logrado eficiencias cuánticas externas del 6,4 % [*Chem. Commun.* **2014**, 50, 1941-1943]. Una estrategia muy elegante de mejorar la habilidad de recolectar luz de las Pcs consiste en unir las, de manera covalente o supramolecular, a un cromóforo complementario, como puede ser una nanopartícula de oro o un punto cuántico, capaz de llevar a cabo transferencia electrónica al sistema que inyecta la carga.

Una técnica para depositar moléculas orgánicas sobre soportes metálicos es la preparación de monocapas autoensambladas (SAMs, Self-Assembled Monolayers) [*Synthesis*, **1995**, 1283-1287]. Consiste en la unión de las moléculas a un sustrato mediante un enlace químico, consiguiéndose monocapas ultrafinas de una sola molécula de espesor. Las más utilizadas actualmente consisten en la unión de compuestos funcionalizados con grupos tiol (RSH) o disulfuro (RSSR) a sustratos de oro o plata. La organización de compuestos electroactivos sobre sustratos de oro permite la obtención de empaquetamientos muy compactos y densos, con estructuras altamente organizadas en electrodos de oro bidimensionales. Este tipo de monocapas está siendo utilizado para el estudio y desarrollo de materiales fotovoltaicos. Sin embargo, estos dispositivos presentan una eficiencia muy pequeña, ya que la recolección de luz en un sistema bidimensional plano con el espesor de una molécula está muy limitada. Este problema se puede corregir mediante la utilización de nanopartículas metálicas. Las propiedades físicas de éstas son diferentes de las del material macroscópico, ya que dependen de su tamaño, forma y densidad de empaquetamiento [*Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, 46, 5480-5486].

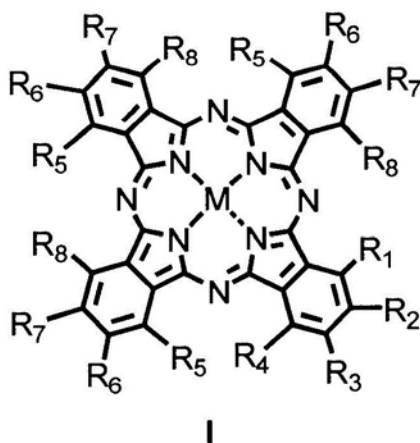
Sin embargo, las combinaciones de Pcs y nanopartículas metálicas han sido poco exploradas debido a las dificultades de sintetizar Pcs con los grupos de anclaje adecuados. Hasta ahora son muy pocos los artículos científicos publicados donde las ftalocianinas están unidas covalentemente a nanopartículas metálicas. Se han unido ftalocianinas de silicio a puntos cuánticos de CdSe a través del ligando axial [*J. Photochem. Photobiol. A*, **2007**, 84, 243-249]; también tetraamino ftalocianinas de zinc [*Inorg. Chem. Commun.* **2009**, 12, 828-831] y tris-*terc*-butil-imidoftalocianinas de zinc [*J. Photochem. Photobiol. A*, **2010**, 212, 27-35] se han unido a CdSe. Muy recientemente, se ha publicado un estudio donde una bisftalocianina de zinc que presenta una cadena

alifática y un grupo disulfuro se ha unido covalentemente a puntos cuánticos de CdSe y de CdS mejorando, por un mecanismo de pasivación, la eficiencia de la célula solar de punto cuántico respecto a la eficiencia del dispositivo con punto cuántico pero sin ftalocianina [*Chem. Commun.*, **2014**, DOI: 10.1039/C4CC08104H]. En dicho trabajo, a pesar de las mejoras en la eficiencia que provienen de la co-sensibilización, no se observa contribución de la ftalocianina en la eficiencia cuántica externa debido, principalmente, a la existencia de un puente no-conjugado entre el grupo de anclaje azufre y la ftalocianina. Por ello, sería deseable disponer de un método que permitiese obtener ftalocianinas con un grupo -SH unido directamente al anillo, para permitir la máxima interacción entre la ftalocianina y la nanopartícula de oro o el punto cuántico. Sin embargo, los grupos -SH unidos directamente a anillos aromáticos tienen una tendencia muy grande a oxidarse espontáneamente, por lo que también sería deseable encontrar un método para mantener protegido el átomo de azufre durante la síntesis de la ftalocianina, de forma que el grupo -SH se liberase sólo en el momento en que se vaya a producir el anclaje a la nanopartícula.

Descripción detallada de la invención

Los autores de la presente invención han encontrado una forma sencilla y eficaz de preparar ftalocianinas con grupos -SH unidos directamente al anillo aromático que pueden ser anclados fácilmente a nanopartículas de oro o a puntos cuánticos, lo que es deseable para poder preparar estructuras de tipo ftalocianina-nanopartícula de oro o ftalocianina-punto cuántico, donde ambas subestructuras puedan interactuar entre sí, útiles en la preparación de dispositivos optoelectrónicos o dispositivos fotovoltaicos.

Así, en un primer aspecto la presente invención se refiere a un compuesto de fórmula estructural I,



donde:

cada R_1 , R_2 , R_3 y R_4 independientemente representan H, -SH, -SCR₉R₉CHR₉CN, con la condición de que R_1 , R_2 , R_3 y R_4 no son simultáneamente hidrógeno;

cada R_5 , R_6 , R_7 y R_8 independientemente representan H, halógeno, C₁-C₂₀ alquilo, -COR₁₀, -CO₂R₁₀, -CONR₁₀R₁₀, -CN, -OR₁₀, -OCOR₁₀, -SR₁₀, -NR₁₀R₁₀, -NR₁₀COR₁₀, -SOR₁₀, -SO₂R₁₀, -SO₂NR₁₀R₁₀ o Cy₁, donde C₁-C₂₀ alquilo, está opcionalmente sustituido por uno o más R₁₁ y Cy₁ está opcionalmente sustituido por uno o más R₁₂;

cada R_9 independientemente representa H, C_1 - C_6 alquilo, $-\text{COR}_{13}$, $-\text{CO}_2\text{R}_{13}$, $-\text{CONR}_{13}\text{R}_{13}$, $-\text{CN}$, $-\text{OR}_{13}$, $-\text{SR}_{13}$, $-\text{NR}_{13}\text{R}_{13}$, $-\text{NR}_{13}\text{COR}_{13}$, $-\text{SOR}_{13}$, $-\text{SO}_2\text{R}_{13}$, $-\text{SO}_2\text{NR}_{13}\text{R}_{13}$ o Cy_2 , donde Cy_2 está opcionalmente sustituido por uno o más R_{14} ;

5

cada R_{10} independientemente representa H, C_1 - C_{20} alquilo o Cy_3 , donde C_1 - C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_{15} y donde Cy_3 está opcionalmente sustituido por uno o más R_{12} ;

10 cada R_{11} independientemente representa $-\text{OR}_{16}$, $-\text{SR}_{16}$, $-\text{NR}_{16}\text{R}_{16}$ o Cy_2 , donde Cy_2 está opcionalmente sustituido por uno o más R_{14} ;

cada R_{12} y R_{14} independientemente representan $-\text{R}_{16}$, $-\text{OR}_{16}$, $-\text{SR}_{16}$, $-\text{NR}_{16}\text{R}_{15}$;

15 cada R_{13} independientemente representa H, C_1 - C_6 alquilo o Cy_4 , donde Cy_4 está opcionalmente sustituido por uno o más R_{14} ;

cada R_{15} independientemente representa $-\text{OR}_{16}$, $-\text{SR}_{16}$, $-\text{NR}_{16}\text{R}_{16}$ o Cy_4 , donde Cy_4 está opcionalmente sustituido por uno o más R_{14} ;

20

cada R_{16} independientemente representa H, C_1 - C_{10} alquilo o Cy_5 , donde C_1 - C_{10} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más $-\text{OH}$, $-\text{OC}_1$ - C_4 alquilo, donde C_1 - C_4 alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más $-\text{OH}$ y donde Cy_5 está opcionalmente sustituido por uno o más C_1 - C_6 alquilo, $-\text{OC}_1$ - C_6 alquilo;

25

cada Cy_1 independientemente representa un anillo saturado, parcialmente insaturado o aromático, monocíclico de 3 a 7 miembros o bicíclico de 6 a 11 miembros que puede ser carbocíclico o heterocíclico, donde Cy_1 puede estar unido al resto de la molécula a través de cualquier átomo de C o N disponible, donde Cy_1 contiene de 1 a 4 heteroátomos seleccionados de N, O y S, y donde uno o más átomos de C o S de Cy_1 pueden estar opcionalmente oxidados formando grupos CO, SO o SO_2 ;

30

cada Cy_2 y Cy_4 independientemente representan fenilo o un heterociclo aromático de 5 ó 6 miembros que contiene de 1 a 3 heteroátomos seleccionados de N, O y S, y donde cada Cy_2 y Cy_4 pueden estar independientemente unidos al resto de la molécula a través de cualquier átomo de C o N disponible;

35

cada Cy_3 independientemente representa un anillo carbocíclico o heterocíclico saturado, parcialmente insaturado o aromático de 3 a 7 miembros, que contiene opcionalmente de 1 a 4 heteroátomos seleccionados de N, O y S, donde Cy_3 está unido al resto de la molécula a través de cualquier átomo de C o N disponible, y donde uno o más átomos de C o S de Cy_3 pueden estar opcionalmente oxidados formando grupos CO, SO o SO_2 ; y

40

cada Cy_5 independientemente representa fenilo o un heterociclo aromático de 5 ó 6 miembros que contiene de 1 a 2 heteroátomos seleccionados de N, O y S, y donde Cy_5 puede estar independientemente unido al resto de la molécula a través de cualquier átomo de C o N disponible;

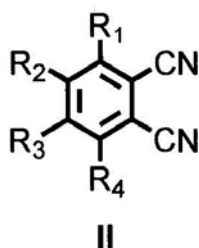
45

cada M representa dos átomos de hidrógeno o un ión Zn (II);

50

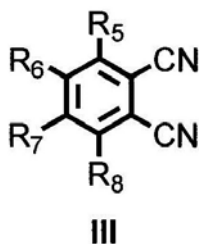
así como sus regioisómeros, y mezclas de dos o más compuestos de fórmula I.

En un segundo aspecto, la presente invención se relaciona con un procedimiento (de aquí en adelante procedimiento 1) para la preparación de un compuesto de fórmula estructural I, sus regioisómeros y mezclas de los mismos, que comprende hacer reaccionar un ftalonitrilo de fórmula II, sus regioisómeros y mezclas de los mismos,



donde R_1 , R_2 , R_3 , y R_4 tienen el mismo significado que para el compuesto de fórmula I, con la condición de que R_1 , R_2 , R_3 y R_4 no son simultáneamente hidrógeno,

con un ftalonitrilo de fórmula III, sus regioisómeros y mezclas de los mismos,



donde R_5 , R_6 , R_7 y R_8 tienen el mismo significado que para el compuesto de fórmula I,

en ausencia de sales metálicas cuando en el compuesto de fórmula I a obtener M se corresponde con dos átomos de hidrógeno, y en presencia de una sal de Zn (II) cuando en el compuesto de fórmula I a obtener M se corresponde con un ión Zn (II).

La presente invención se refiere asimismo a un procedimiento (de aquí en adelante procedimiento 2) que comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula I como se ha definido previamente, en el que M representa dos átomos de hidrógeno, con una sal de Zn (II) para obtener el compuesto correspondiente de fórmula I en el que M representa un ión Zn (II).

La presente invención se refiere asimismo a un procedimiento (de aquí en adelante procedimiento 3) que comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula I en el que R_1 , R_2 , R_3 y/o R_4 son $-SCR_9R_9CHR_9CN$ con una base para obtener el compuesto correspondiente de fórmula I en el que R_1 , R_2 , R_3 y/o R_4 son $-SH$.

La presente invención se refiere asimismo a un procedimiento (de aquí en adelante procedimiento 4) para anclar por el átomo de azufre ftalocianinas sustituidas sobre nanopartículas metálicas que comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula I en el que R_1 , R_2 , R_3 y/o R_4 son $-SH$ con una nanopartícula metálica.

Adicionalmente, la presente invención se relaciona con el uso de una ftalocianina de fórmula estructural I como se ha definido previamente, para su anclaje por el átomo de azufre a una nanopartícula metálica.

- 5 En una forma de realización particular, la nanopartícula metálica es una nanopartícula de oro.

En otra forma de realización particular, la nanopartícula metálica es un punto cuántico.

- 10 Adicionalmente, la presente invención se relaciona con el uso de las nanopartículas metálicas que contienen anclados compuestos de fórmula estructural I, como se ha definido previamente, en dispositivos optoelectrónicos o en dispositivos fotovoltaicos.

- 15 En el contexto de la presente invención, el término "regioisómeros" se refiere a los isómeros de posición que tienen el mismo grupo funcional o sustituyente en diferentes posiciones; es decir, los regioisómeros tienen la misma fórmula molecular pero diferentes propiedades químicas y físicas.

- 20 En el contexto de la presente invención, el término "dispositivo optoelectrónico" se refiere a un dispositivo que presenta un nexo de unión entre los sistemas ópticos y los sistemas electrónicos cuyo funcionamiento está directamente relacionado con la luz y el desplazamiento de electrones.

- 25 En el contexto de la presente invención, el término "dispositivo fotovoltaico" se refiere a un dispositivo capaz de generar electricidad a partir de la luz que incide sobre él.

- A lo largo de la presente invención "C₁-C₂₀ alquilo", "C₁-C₁₀ alquilo", "C₁-C₆ alquilo" y "C₁-C₄ alquilo", como grupo o parte de un grupo, independientemente se refieren a un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que contienen de 1 a 20, de 1 a 10, de 1 a 6 y de 1 a 4 átomos de C respectivamente. "C₁-C₄ alquilo" incluye los grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, *sec*-butilo y *tert*-butilo; "C₁-C₆ alquilo" incluye los grupos de "C₁-C₄ alquilo" y, entre otros, pentilo iso-pentilo, *sec*-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, hexilo, iso-hexilo y *sec*-hexilo; "C₁-C₁₀ alquilo" incluye los grupos "C₁-C₆ alquilo" y, entre otros, *terc*-octilo, nonilo y decilo; "C₁-C₂₀ alquilo" incluye los grupos de "C₁-C₁₀ alquilo" y, entre otros, heptilo, iso-heptilo, octilo, iso-octilo, 2-etilhexilo, decilo, nonilo y dodecilo, 2-propilheptilo, 2-butilnonilo y 3-butilnonilo.

- 40 Cy₁ y C₃ se refieren de forma independiente a un fenilo o a un heteroarilo de 5 ó 6 miembros que contiene de 1 a 3 heteroátomos seleccionados de N, O y S. Cy₁ y C₃ se unen al resto de la molécula a través de cualquier átomo de C o N del anillo disponible. Además, Cy₁ y C₃ pueden estar opcionalmente sustituidos tal y como se ha indicado en la definición de la fórmula I, los sustituyentes pueden ser iguales o distintos y pueden estar situados en cualquier posición disponible del sistema de anillos. Ejemplos incluyen, entre otros, fenilo, tienilo, furilo, pirrolilo, tiazolilo, isotiazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, imidazolilo, pirazolilo, 1,2,3-triazolilo, 1,2,4-triazolilo, 1,3,4-oxadiazolilo, 1,3,4-tiadiazolilo, 1,2,4-oxadiazolilo, 1,2,4-tiadiazolilo, piridilo, pirazinilo, pirimidinilo y piridazinilo.

- 50 Cy₂ se refiere a un anillo monocíclico de de 3 a 7 miembros o bicíclico de 6 a 11 miembros que puede ser carbocíclico o heterocíclico. Cuando es heterocíclico puede contener de 1 a 4 heteroátomos seleccionados de N, O y S. Los anillos bicíclicos pueden estar formados por dos anillos fusionados a través de dos átomos adyacentes de C o N, o

a través de dos átomos no adyacentes de C o N formando un anillo con puente, o bien pueden estar formados por dos anillos unidos a través de un sólo átomo de C formando un anillo de tipo espirano. El grupo Cy₂ puede ser saturado, parcialmente insaturado o aromático. Cy₂ puede estar unido al resto de la molécula a través de cualquier átomo de C ó N disponible. En Cy₂ uno o más átomos de C o S de Cy₂ pueden estar opcionalmente oxidados formando grupos CO, SO ó SO₂. Además, Cy₂ puede estar opcionalmente sustituido como se ha indicado en la definición de un compuesto de fórmula I, si está sustituido, los sustituyentes pueden ser iguales o distintos y pueden estar situados en cualquier posición disponible del sistema de anillos. Ejemplos incluyen, entre otros, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, azetidino, aziridinilo, oxiranilo, oxetanilo, imidazolidinilo, isotiazolidinilo, isoxazolidinilo, oxazolidinilo, pirazolidinilo, pirrolidinilo, tiazolidinilo, dioxanilo, morfolinilo, tiomorfolinilo, 1,1-dioxotiomorfolinilo, piperazinilo, homopiperazinilo, piperidinilo, piranilo, tetrahidropiranilo, homopiperidinilo, oxazinilo, oxazolinilo, pirrolinilo, tiazolinilo, pirazolinilo, imidazolinilo, isoxazolinilo, isotiazolinilo, 2-oxo-pirrolidinilo, 2-oxo-piperidinilo, 4-oxo-piperidinilo, 2-oxo-piperazinilo, 2-oxo-1,2-dihidropiridilo, 2-oxo-1,2-dihidropirazinilo, 2-oxo-1,2-dihidropirimidinilo, 3-oxo-2,3-dihidropiridazilo, fenilo, naftilo, tienilo, furilo, pirrolilo, tiazolilo, isotiazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, imidazolilo, pirazolilo, 1,2,3-triazolilo, 1,2,4-triazolilo, tetrazolilo, 1,3,4-oxadiazolilo, 1,3,4-tiadiazolilo, 1,2,4-oxadiazolilo, 1,2,4-tiadiazolilo, piridilo, pirazinilo, pirimidinilo, piridazinilo, benzimidazolilo, benzooxazolilo, benzofuranilo, isobenzofuranilo, indolilo, isoindolilo, benzotiofenilo, benzotiazolilo, quinolinilo, isoquinolinilo, ftalazinilo, quinazolinilo, quinoxalinilo, cinolinilo, naftiridinilo, indazolilo, imidazopiridinilo, pirrolopiridinilo, tienopiridinilo, imidazopirimidinilo, imidazopirazinilo, imidazopiridazinilo, pirazolopirazinilo, pirazolopiridinilo, pirazolopirimidinilo, benzo[1,3]dioxolilo, ftalimidilo, 1-oxo-1,3-dihidroisobenzofuranilo, 1,3-dioxo-1,3-dihidroisobenzofuranilo, 2-oxo-2,3-dihidro-1*H*-indolilo, 1-oxo-2,3-dihidro-1*H*-isoindolilo, perhidroquinolinilo, 1-oxo-perhidroisoquinolinilo, 1-oxo-1,2-dihidroisoquinolinilo, 4-oxo-3,4-dihidroquinazolinilo, 2-aza-biciclo[2.2.1]heptanilo, 5-aza-biciclo[2.1.1]hexanilo, 2*H*-espiro[benzofuran-3,4'-piperidinilo], 3*H*-espiro[isobenzofuran-1,4'-piperidinilo], 1-oxo-2,8-diazaespiro[4.5]decanilo y 1-oxo-2,7-diazaespiro[4.5]decanilo.

En la definición anterior de Cy₂, cuando los ejemplos especificados se refieren a un anillo bicíclico en términos generales, se incluyen todas las disposiciones posibles de los átomos.

Cy₄ representa un anillo de 3 a 7 miembros, saturado, parcialmente insaturado o aromático, que puede ser carbocíclico o heterocíclico. En caso de ser heterocíclico contiene de 1 a 4 heteroátomos seleccionados de N, O y S que pueden estar opcionalmente oxidados formando grupos CO, SO ó SO₂. Cy₄ se une al resto de la molécula a través de cualquier átomo de C o N disponible. Además, Cy₄ puede estar opcionalmente sustituido como se ha indicado en la definición de un compuesto de fórmula I, si está sustituido, los sustituyentes pueden ser iguales o distintos y pueden estar situados en cualquier posición disponible del sistema de anillos. Ejemplos incluyen, entre otros, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, azetidino, aziridinilo, oxiranilo, oxetanilo, imidazolidinilo, isotiazolidinilo, isoxazolidinilo, oxazolidinilo, pirazolidinilo, pirrolidinilo, tiazolidinilo, dioxanilo, morfolinilo, tiomorfolinilo, 1,1-dioxotiomorfolinilo, piperazinilo, homopiperazinilo, piperidinilo, piranilo, tetrahidropiranilo, homopiperidinilo, oxazinilo, oxazolinilo, pirrolinilo, tiazolinilo, pirazolinilo, imidazolinilo, isoxazolinilo, isotiazolinilo, 2-oxo-pirrolidinilo, fenilo, tienilo, furilo, pirrolilo, tiazolilo, isotiazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, imidazolilo, pirazolilo, 1,2,3-triazolilo, 1,2,4-triazolilo,

tetrazolilo, 1,3,4-oxadiazolilo, 1,3,4-tiadiazolilo, 1,2,4-oxadiazolilo, 1,2,4-tiadiazolilo, piridilo, pirazinilo, pirimidinilo y piridazinilo.

- 5 El término "sal de Zn (II)" se refiere a un compuesto químico capaz de liberar iones zinc (Zn^{2+}). Ejemplos incluyen, entre otros, acetato de zinc ($\text{Zn}(\text{OAc})_2$), ZnCl_2 , ZnBr_2 , ZnI_2 , ZnF_2 , $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ y $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$.

- 10 Cuando en las definiciones usadas a lo largo de la presente descripción para grupos cíclicos los ejemplos especificados se refieren a un radical de un anillo en términos generales, por ejemplo piridilo, tienilo o indolilo, se incluyen todas las posiciones de unión posibles. Así, por ejemplo, en las definiciones de Cy_1 a Cy_4 , que no incluyen ninguna limitación respecto a la posición de unión, el término piridilo incluye 2-piridilo, 3-piridilo y 4-piridilo; y tienilo incluye 2-tienilo y 3-tienilo.

- 15 La expresión "opcionalmente sustituido por uno o más" significa la posibilidad de un grupo de estar sustituido por uno o más, preferiblemente por 1, 2, 3 ó 4 sustituyentes, más preferiblemente por 1, 2 ó 3 sustituyentes y aún más preferiblemente por 1 ó 2 sustituyentes, siempre que dicho grupo disponga de suficientes posiciones disponibles susceptibles de ser sustituidas. Si están presentes, dichos sustituyentes pueden ser
20 iguales o diferentes y pueden estar situados sobre cualquier posición disponible:

- 25 Cuando en una definición de un sustituyente aparecen dos o más grupos con la misma numeración (por ejemplo $-\text{NR}_{10}\text{R}_{10}$, $-\text{NR}_{16}\text{R}_{16}$, etc.), esto no significa que tengan que ser idénticos. Cada uno de ellos se selecciona independientemente de la lista de posibles significados dada para dicho grupo, y por tanto pueden ser iguales o diferentes.

- 30 En un aspecto, la presente invención se refiere a un compuesto de fórmula estructural I, tal como se ha definido previamente, así como sus regioisómeros, y mezclas de dos o más compuestos de fórmula I.

- En una forma de realización particular, en el compuesto de fórmula I, M son dos átomos de hidrógeno.

- 35 En otra forma de realización particular, en el compuesto de fórmula I, M es un ión de $\text{Zn}(\text{II})$.

En otra forma de realización particular, en el compuesto de fórmula I, R_2 y/o R_3 son $-\text{SCR}_9\text{R}_9\text{CHR}_9\text{CN}$.

- 40 En una realización preferente, R_9 es hidrógeno.

En otra forma de realización particular, en el compuesto de fórmula I, R_2 y/o R_3 son $-\text{SH}$.

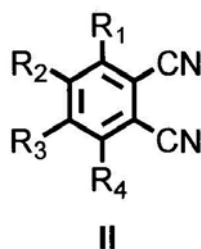
- 45 En otra forma de realización particular, en el compuesto de fórmula I, R_5 , R_6 , R_7 y/o R_8 independientemente representan H, halógeno, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ alquilo, $-\text{COR}_{10}$, $-\text{CO}_2\text{R}_{10}$, $-\text{CONR}_{10}\text{R}_{10}$, $-\text{CN}$, $-\text{OR}_{10}$, $-\text{OCOR}_{10}$, $-\text{SR}_{10}$, $-\text{NR}_{10}\text{R}_{10}$, $-\text{NR}_{10}\text{COR}_{10}$, $-\text{SOR}_{10}$, $-\text{SO}_2\text{R}_{10}$, $-\text{SO}_2\text{NR}_{10}\text{R}_{10}$ o Cy_1 , donde $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ alquilo, está opcionalmente sustituido por uno o más R_{11} y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_{12} , y donde R_{10} , R_{11} , R_{12} y Cy_1 tienen el mismo significado que para el compuesto de fórmula I.

- 50 En una realización preferente, R_6 y/o R_7 son grupos *p-terc*-octilfenoxilo.

En una realización particular de la presente invención, el compuesto de fórmula I se selecciona del grupo que consiste en

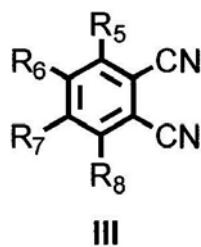
- 5 [2-(2'-cianoetiltio)-9,10,16,17,23,24-hexaquis(*p*-*terc*-octilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r][1,6,11,16]tetraazacicloeicosinato-(2-)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³²] de hidrógeno
- 10 [2-(2'-cianoetiltio)-9,10, 6,17,23,24-hexaquis(*p*-*terc*-octilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r][1,6,11,16]tetraazacicloeicosinato-(2-)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³²] de zinc (II)
- 15 [2-mercapto-9,10,16,17,23,24-hexaquis(*p*-*terc*-octilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r][1,6,11,16]tetraazacicloeicosinato-(2-)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³²] de zinc (II)
- 20 La presente invención también contempla una mezcla que comprende dos o más regioisómeros de fórmula I.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento 1 de obtención de una ftalocianina de fórmula estructural I, tal como se ha definido previamente, sus regioisómeros y mezclas de los mismos, que comprende hacer reaccionar un ftalonitrilo de fórmula II, sus regioisómeros y mezclas de los mismos,



- 30 donde R₁, R₂, R₃, y R₄ tienen el mismo significado que para el compuesto de fórmula I, con la condición de que R₁, R₂, R₃ y R₄ no son simultáneamente hidrógeno,

con un ftalonitrilo de fórmula III, sus regioisómeros y mezclas de los mismos,



donde R₅, R₆, R₇ y R₈ tienen el mismo significado que para el compuesto de fórmula I,

en ausencia de sales metálicas cuando en el compuesto de fórmula I a obtener M se corresponde con dos átomos de hidrógeno, y en presencia de una sal de Zn (II) cuando en el compuesto de fórmula I a obtener M se corresponde con un ión Zn (II).

- 5 En una forma de realización particular, en los compuestos de fórmula I y II del procedimiento 1 R_2 y/o R_3 son $-\text{SCR}_9\text{R}_9\text{CHR}_9\text{CN}$.

En una realización preferente, en los compuestos de fórmula I y II del procedimiento 1, R_9 es hidrógeno.

- 10 En otra forma de realización particular, en los compuestos de fórmula I y II del procedimiento 1 R_2 y/o R_3 son $-\text{SH}$.

- 15 En otra realización particular, la presente invención se refiere a un procedimiento 2 de obtención de una ftalocianina sustituida que comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula I en el que M representa dos átomos de hidrógeno con una sal de Zn (II) para obtener el compuesto correspondiente de fórmula I en el que M representa unión Zn (II).

- 20 En una forma de realización particular, en los compuestos de fórmula I del procedimiento 2 R_2 y/o R_3 son $-\text{SCR}_9\text{R}_9\text{CHR}_9\text{CN}$.

En una realización preferente, en los compuestos de fórmula I del procedimiento 2, R_9 es hidrógeno.

- 25 En otra realización la invención se refiere a los procedimientos 1 y 2 descritos anteriormente, donde la sal de Zn (II) se selecciona de acetato de zinc ($\text{Zn}(\text{OAc})_2$), ZnCl_2 , ZnBr_2 , ZnI_2 , ZnF_2 , $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ y $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$.

- 30 En una realización preferente, en los procedimientos 1 y 2 la sal de Zn (II) es acetato de zinc ($\text{Zn}(\text{OAc})_2$).

- 35 En otra realización particular, la presente invención se refiere a un procedimiento 3 de obtención de una ftalocianina sustituida que comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula I en el que R_1 , R_2 , R_3 y/o R_4 son $-\text{SCR}_9\text{R}_9\text{CHR}_9\text{CN}$ con una base para obtener el compuesto correspondiente de fórmula I en el que R_1 , R_2 , R_3 y/o R_4 son $-\text{SH}$.

- 40 En otra realización, la invención se refiere al procedimientos 3 descrito anteriormente, donde la base se selecciona de LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Rb_2CO_3 , Cs_2CO_3 , CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 , $(\text{R}_{17}\text{R}_{17}\text{R}_{17}\text{R}_{17}\text{N})\text{OH}$, donde R_{17} es hidrógeno o $\text{C}_1\text{-C}_6$ alquilo.

En una realización preferente, en el procedimiento 3 la base es CsOH .

- 45 En otra realización particular, la presente invención se refiere a un procedimiento 4 para anclar por el átomo de azufre ftalocianinas sustituidas sobre nanopartículas metálicas que comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula I en el que R_1 , R_2 , R_3 y/o R_4 son $-\text{SH}$ con una nanopartícula metálica.

- 50 Un aspecto adicional de la presente invención se relaciona con el uso de una ftalocianina de fórmula estructural I como se ha definido previamente, para su anclaje por el átomo de azufre a una nanopartícula metálica. La ftalocianina de fórmula I puede emplearse como

compuesto puro o como mezclas de dos o más regioisómeros de la misma. Asimismo, puede usarse una mezcla de compuestos de fórmula I en cualquier proporción entre ellos.

- 5 En una forma de realización particular, la nanopartícula metálica es una nanopartícula de oro.

En otra forma de realización particular, la nanopartícula metálica es un punto cuántico.

- 10 Un aspecto adicional de la presente invención lo constituye el uso de las nanopartículas metálicas que contienen anclados por el átomo de azufre compuestos de fórmula estructural I, como se ha definido previamente, en dispositivos optoelectrónicos o en dispositivos fotovoltaicos.

- 15 En una forma de realización particular, la nanopartícula metálica que contiene anclados los compuestos de fórmula I y que se emplea en los dispositivos optoelectrónicos o en los dispositivos fotovoltaicos es una nanopartícula de oro.

- 20 En otra forma de realización particular, la nanopartícula metálica que contiene anclados los compuestos de fórmula I y que se emplea en los dispositivos optoelectrónicos o en los dispositivos fotovoltaicos es un punto cuántico.

- Los compuestos de la presente invención contienen uno o más nitrógenos básicos y podrían por tanto formar sales con ácidos, tanto orgánicos como inorgánicos. Ejemplos de dichas sales incluyen: sales con ácidos inorgánicos como ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido yodhídrico, ácido nítrico, ácido perclórico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico; y sales con ácidos orgánicos, como ácido metanosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido etanosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido *p*-toluenosulfónico, ácido fumárico, ácido oxálico, ácido acético, ácido maleico, ácido ascórbico, ácido cítrico, ácido láctico, ácido tartárico, ácido malónico, ácido glicólico, ácido succínico y ácido propiónico, entre otros. Algunos compuestos de la presente invención podrían contener uno o más protones ácidos y por tanto podrían formar también sales con bases. Ejemplos de dichas sales incluyen: sales con cationes inorgánicos como sodio, potasio, calcio, magnesio, litio, aluminio, zinc, etc.; y sales formadas con aminas farmacéuticamente aceptables como amoníaco, alquilaminas, hidroxialquilaminas, lisina, arginina, *N*-metilglucamina, procaína y similares.

- 40 No hay limitación en el tipo de sal que se puede utilizar, con la condición de que cuando se usen con fines terapéuticos sean farmacéuticamente aceptables. Se entiende por sales farmacéuticamente aceptables aquellas sales que, a criterio médico, son adecuadas para el uso en contacto con los tejidos de seres humanos u otros mamíferos sin provocar una toxicidad indebida, irritación, respuesta alérgica o similar. Las sales farmacéuticamente aceptables son ampliamente conocidas por cualquier experto en la materia.

- 45 Las sales de un compuesto de fórmula I pueden obtenerse durante el aislamiento final y purificación de los compuestos de la invención o bien pueden prepararse por tratamiento de un compuesto de fórmula I con una cantidad suficiente del ácido o la base deseados para dar la sal de una forma convencional. Las sales de los compuestos de fórmula I se pueden transformar a su vez en otras sales de compuestos de fórmula I por intercambio de iones mediante una resina de intercambio iónico.

Los compuestos de fórmula I y sus sales pueden diferir en ciertas propiedades físicas, pero son equivalentes a efectos de la invención. Todas las sales de los compuestos de fórmula I quedan incluidas dentro del ámbito de la invención.

5 Los compuestos de la presente invención pueden formar complejos con disolventes en los que se hacen reaccionar o desde los que se hacen precipitar o cristalizar. Estos complejos se conocen como solvatos. Tal como se utiliza aquí, el término solvato se refiere a un complejo de estequiometría variable formado por un soluto (un compuesto de fórmula I o una sal del mismo) y un disolvente. Ejemplos de disolventes incluyen los
10 disolventes farmacéuticamente aceptables como agua, etanol y similares. Un complejo con agua se conoce como hidrato. Los solvatos de los compuestos de la invención (o sus sales), incluyendo hidratos, quedan incluidos dentro del ámbito de la invención.

15 Los compuestos de fórmula I pueden existir en diferentes formas físicas, es decir en forma amorfa y formas cristalinas. Asimismo, los compuestos de la presente invención pueden tener la capacidad de cristalizar de más de una forma, una característica que se conoce como polimorfismo. Los polimorfos se pueden diferenciar por varias propiedades físicas bien conocidas por los entendidos en la materia como por ejemplo sus difractogramas de rayos X, puntos de fusión o solubilidad. Todas las formas físicas de los
20 compuestos de fórmula I, incluyendo todas sus formas polimórficas ("polimorfos"), quedan incluidas dentro del ámbito de la presente invención.

Algunos compuestos de la presente invención podrían existir en forma de varios diastereoisómeros y/o varios isómeros ópticos. Los diastereoisómeros pueden separarse
25 mediante técnicas convencionales como la cromatografía o la cristalización fraccionada. Los isómeros ópticos pueden ser resueltos mediante el uso de técnicas convencionales de resolución óptica, para dar los isómeros ópticamente puros. Esta resolución puede realizarse sobre los intermedios de síntesis que sean quirales o bien sobre los productos de fórmula I. Los isómeros ópticamente puros también pueden ser obtenidos
30 individualmente empleando síntesis enantioespecíficas. La presente invención cubre tanto los isómeros individuales como sus mezclas (por ejemplo mezclas racémicas o mezclas de diastereoisómeros), tanto si se obtienen por síntesis como mezclándolos físicamente.

35 **Modo de realización de la invención**

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, los cuales no pretenden ser limitativos de su alcance.

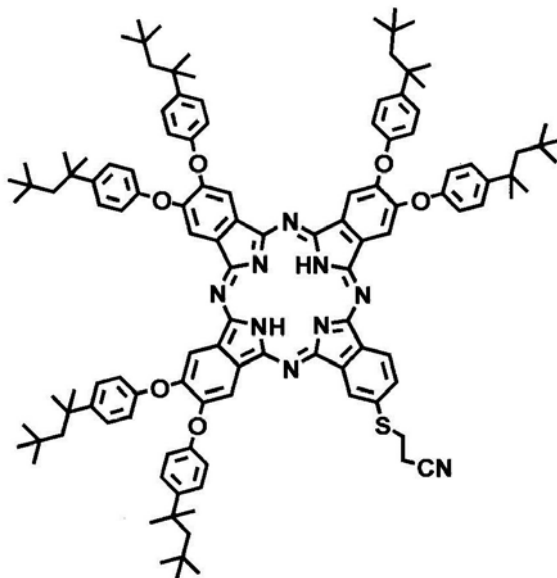
40

45

50

Ejemplo 1. Síntesis de 2-(2'-cianoetiltio)-9,10,16,17,23,24-hexaquis(*p*-*terc*-octilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[*c,h,m,r*][1,6,11,16]tetraazacicloeicosinato-(2-)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³²] de hidrógeno

5



a) 4-(2' -cianoetiltio)ftalonitrilo:

1.91 g (21.1 mmol) de 3-mercaptopropionitrilo y 1.11 g (7.02 mmol) de 4-nitroftalonitrilo se disolvieron en 22 mL de dimetilformamida (DMF) seca bajo atmósfera de argón y se agitaron durante 72 h a temperatura ambiente. El crudo de reacción se diluyó en diclorometano y fue lavado con HCl (2M), NaHCO₃ y H₂O. El compuesto fue purificado mediante cromatografía en columna (CHCl₃:Hexano/7:3), obteniendo 705 mg (47%) de un sólido incoloro.

15

p. f.: 155.6°C

¹H-RMN (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm): 2.92 (t, *J* = 6.8, 2H, CH₂CN), 3.47 (t, *J* = 6.8, 2H, CH₂S), 7.83 (dd, *J*_o = 8.3, *J*_m = 2, 1H, ArH), 7.98 (d, *J*_o = 8.3, 1 H, ArH), 8.12 (d, *J*_m = 2, 1H, ArH).

20

¹³C-RMN (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm): 17.1, 26.3, 110.4, 115.2, 115.3, 115.7, 118.6, 130.7, 131.1, 133.6, 144.3.

25

IR (KBr): ν (cm⁻¹): 3098, 3026, 2237 (CN), 1585, 1545, 1487, 1391, 1336, 1198, 1074, 848, 528, 504 cm⁻¹.

30

b) 2-(2'-cianoetiltio)-9,10,16,17,23,24-hexaquis(*p*-*terc*-octilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[*c,h,m,r*][1,6,11,16]tetraazacicloeicosinato-(2-)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³²] de hidrógeno

100 mg (0.47 mmol) de 4-(2'-cianoetiltio)ftalonitrilo y 755 mg (1.41 mmol) de 4,5-bis(*p*-*terc*-octilfenoxi)ftalonitrilo se hicieron reaccionar en 1.2 ml de dimetilaminoetanol (DMAE)

bajo atmósfera de argón a 140°C durante 14 h. La mezcla de reacción fue enfriada a temperatura ambiente y lavada tres veces con metanol. El compuesto fue purificado mediante cromatografía en columna (CHCl₃:Hexano/75:25), obteniendo 24 mg (3%).

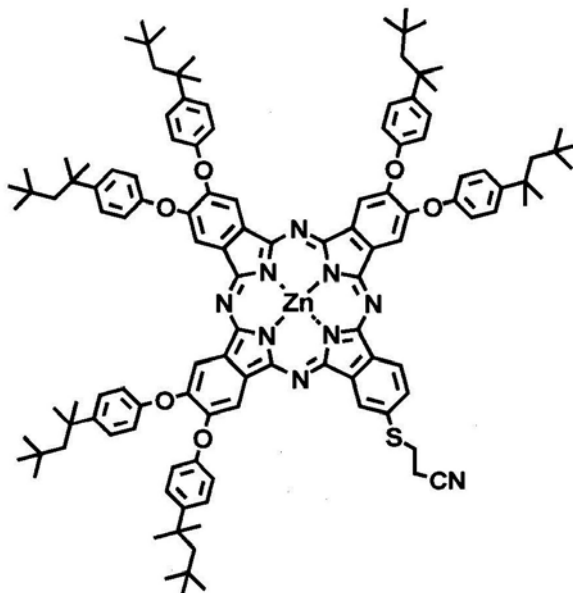
¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): -1.94 (s_a, 2H, H₂Pc), 0.80-0.90 [m, 54H, 6x(CH₃)₃C], 1.41-1.57 [m, 36H, 6x(CH₃)₂C], 1.78-1.87 (m, 12H, 6xCH₂), 2.81 (t, J = 7.2 Hz, 2H, CH₂CN), 3.50 (t, J = 7.2 Hz, 2H, CH₂S), 7.13-7.30 (m, 12H, ArH), 7.40-7.61 (m, 12H, ArH), 7.99 (m, 1H, ArH), 8.51-9.08 (m, 8H, ArH)

IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3098, 3027, 2954, 2918, 2849, 2232 (CN), 1585, 1504, 1464, 1392, 1364, 1273, 1216, 1173, 1074, 1014, 880 cm⁻¹.

UV-Vis (THF), λ_{max}/nm (log ε): 339 (4.82), 608 (4.33), 669 (4.97), 699 (4.98).

EM (MALDI-TOF-MS, dithranol) m/z: Para C₁₁₉H₁₄₁N₉O₆S (M-H)⁺ calc. 1823.064 obtenida 1823.014.

Ejemplo 2. Síntesis de 2-(2'-cianoetiltio)-9,10,16,17,23,24-hexakis(*p*-terc-octilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r][1,6,11,16]tetraazacicloeicosinato-(2-)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³²] Zn (II)



40 mg (0.021 mmol) de 2-(2'-cianoetiltio)-9,10,16,17,23,24-hexakis(*p*-terc-octilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r][1,6,11,16]tetraazacicloeicosinato-(2-)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³²] de hidrógeno y 14.14 mg (0.066 mmol) de Zn(OAc)₂ se hicieron reaccionar en 3 mL de una mezcla dimetilformamida:o-diclorobenceno/2:1 bajo atmósfera de argón a 100°C durante

24 h. La mezcla de reacción fue enfriada a temperatura ambiente y lavada tres veces con MeOH. El compuesto fue purificado mediante cromatografía en columna (Tolueno:MeOH/99.5:0.5), obteniendo 30 mg (75%).

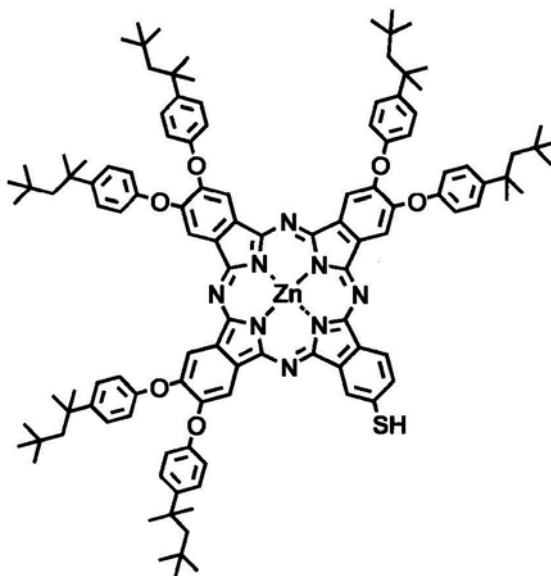
^1H -RMN (300 MHz, THF- d^8) δ (ppm): 0.80-0.90 [m, 54H, 6x(CH $_3$) $_3$ C], 1.29-1.42 [m, 36H, 6x(CH $_3$) $_2$ C], 1.78-1.87 (m, 12H, 6xCH $_2$), 3.03 (s a , 2H, CH $_2$ CN), 3.50 (s a , 2H, CH $_2$ S), 7.13-7.27 (m, 12H, ArH), 7.47-7.69 (m, 12H, ArH), 7.79-7.86 (m, 1H, ArH), 8.21 (d, J = 8Hz, 1H, ArH), 8.78-8.90 (m, 5H, ArH), 9.29 (d, J = 8Hz, 1H, ArH), 9.41 (s, 1H, ArH).

IR (KBr) ν (cm $^{-1}$): 3098, 3027, 2953, 2232 (CN), 1727, 1602, 1585, 1506, 1487, 1450, 1403, 1271, 1218, 1174, 1091, 1029, 893 cm $^{-1}$.

UV-Vis (THF), λ_{max} /nm (log ϵ): 361 (4.81), 610 (4.41), 682 (5.14).

EM (MALDI-TOF-MS, dithranol) m/z: Para C $_{119}$ H $_{139}$ N $_9$ O $_6$ SZn (M) $^+$ calc. 1885.985 obtenida 1886.056.

Ejemplo 3. Síntesis de 2-mercapto-9,10,16,17,23,24-hexakis(*p*-*terc*-octilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r][1,6,11,16]tetraazacicloeicosinato-(2-)-N 29 , N 30 , N 31 , N 32] Zn (II)



6 mg (0.003 mg) de 2-(2'-cianoetiltio)-9,10,16,17,23,24-hexakis(*p*-*terc*-octilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r][1,6,11,16]tetraazacicloeicosinato-(2-)-N 29 , N 30 , N 31 , N 32] Zn (II) y 15 mg (0.1 mmol) de CsOH se disolvieron en 1 mL de THF seco bajo atmosfera de argón a temperatura ambiente durante 12 h. Obteniendo 4 mg (73%).

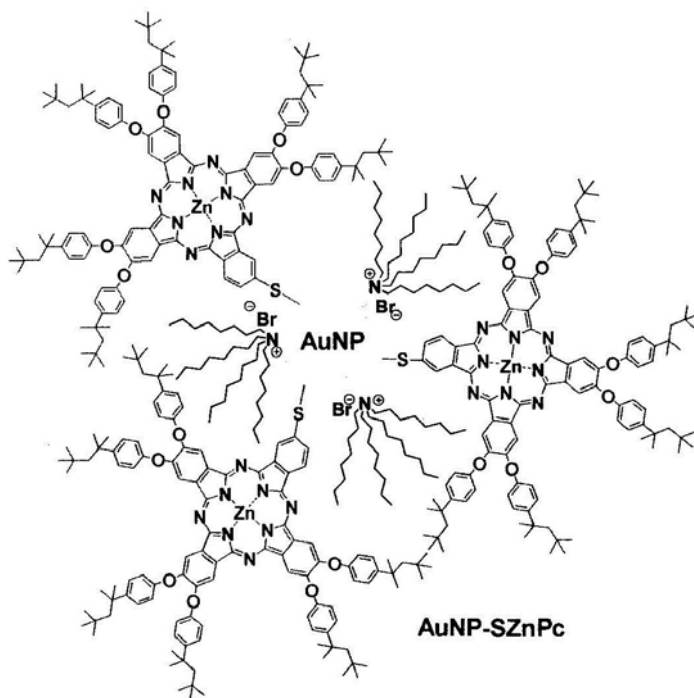
^1H -RMN (300 MHz, Acetona- d_6) δ (ppm): 0.88 [m, 54H, $6 \times (\text{CH}_3)_3\text{C}$], 1.29-1.45 [m, 36H, $6 \times (\text{CH}_3)_2\text{C}$], 1.87 (m, 12H, $6 \times \text{CH}_2$), 6.43 (s_a , 1H, ArH), 6.85 (m, 2H, ArH) 7.18-7.51 (m, 24H, ArH) y 8.81-9.08 (m, 6H, ArH).

IR (ATR) ν (cm^{-1}): 2955, 2357, 1602, 1455, 1400, 1271, 1218, 1179, 1092, 1026, 890, 832 y 767 cm^{-1} .

UV-Vis (THF), λ_{max} /nm (log ϵ): 357 (4.78) y 677 (5.00).

EM (MALDI-TOF-MS, dithranol) m/z: Para $\text{C}_{11}\text{sH}_{13}\text{sNaOsSZn (M)}^+$ calc. 1832.959 obtenida 1832.364.

Ejemplo 4. Anclaje de 2-mercapto-9,10,16,17,23,24-hexakis(*p*-terc-octilfenoxi)-5,28:14, 19-diimino-7, 12:21,26-dinitrilotetrabenzo[*c,h,m,r*][1,6,11,16]tetraazacicloeicosinato-(2-)- N^{29} , N^{30} , N^{31} , N^{32}] Zn (II) sobre nanopartículas de oro

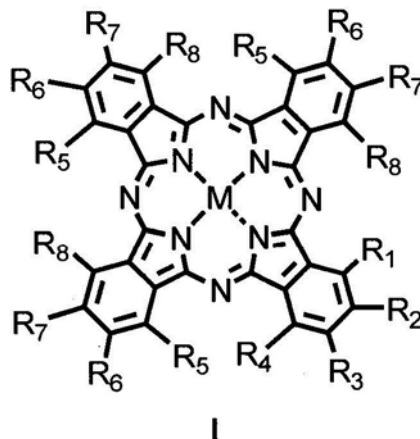


1 mg (1 μmol) de 2-mercapto-9,10,16,17,23,24-hexakis(*p*-terc-octilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[*c,h,m,r*][1,6,11,16]tetraazacicloeicosinato-(2-)- N^{29} , N^{30} , N^{31} , N^{32}] Zn (II) y 500 μL (0.04 μmol) de una disolución de nanopartículas de oro estabilizadas con bromuro de trioctilamonio (TOABr-AuNP) de concentración $5 \times 10^{-5} \text{ M}$, se disolvieron en 2 ml de tolueno a temperatura ambiente con agitación y atmosfera de argón. El crudo de reacción fue precipitado con pentano y centrifugado a 2500 rpm durante 10 minutos. El proceso de centrifugado se repite hasta la eliminación de la ftalocianina que no está unida a la nanopartícula de oro (AuNP). Una vez finalizados los lavados se obtienen 1.05 mg de un sólido marrón.

UV-Vis (Tolueno), λ_{max} : 381, 544 (banda plasmónica ancha), 617 y 674.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula estructural I,



donde:

cada R_1 , R_2 , R_3 y R_4 independientemente representan H, -SH, -SCR₉R₉CHR₉CN, con la condición de que R_1 , R_2 , R_3 y R_4 no son simultáneamente hidrógeno;

cada R_5 , R_6 , R_7 y R_8 independientemente representan H, halógeno, C₁-C₂₀ alquilo, -COR₁₀, -CO₂R₁₀, -CONR₁₀R₁₀, -CN, -OR₁₀, -OCOR₁₀, SR₁₀, -NR₁₀R₁₀, -NR₁₀COR₁₀, -SOR₁₀, -SO₂R₁₀, -SO₂NR₁₀R₁₀ o Cy₁, donde C₁-C₂₀ alquilo, está opcionalmente sustituido por uno o más R₁₁ y Cy₁ está opcionalmente sustituido por uno o más R₁₂;

cada R₉ independientemente representa H, C₁-C₆ alquilo, -COR₁₃, -CO₂R₁₃, -CONR₁₃R₁₃, -CN, -OR₁₃, -SR₁₃, -NR₁₃R₁₃, -NR₁₃COR₁₃, -SOR₁₃, -SO₂R₁₃, -SO₂NR₁₃R₁₃ o Cy₂, donde Cy₂ está opcionalmente sustituido por uno o más R₁₄;

cada R₁₀ independientemente representa H, C₁-C₂₀ alquilo o Cy₃, donde C₁-C₂₀ alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R₁₅ y donde Cy₃ está opcionalmente sustituido por uno o más R₁₂;

cada R₁₁ independientemente representa -OR₁₆, -SR₁₆, -NR₁₆R₁₆ o Cy₂, donde Cy₂ está opcionalmente sustituido por uno o más R₁₄;

cada R₁₂ y R₁₄ independientemente representan -R₁₆, -OR₁₆, -SR₁₆, -NR₁₆R₁₆;

cada R₁₃ independientemente representa H, C₁-C₆ alquilo o Cy₄, donde Cy₄ está opcionalmente sustituido por uno o más R₁₄;

cada R₁₅ independientemente representa -OR₁₆, -SR₁₆, -NR₁₆R₁₆ o Cy₄, donde Cy₄ está opcionalmente sustituido por uno o más R₁₄;

cada R₁₆ independientemente representa H, C₁-C₁₀ alquilo o Cy₅, donde C₁-C₁₀ alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más -OH, -OC₁-C₄ alquilo, donde C₁-C₄ alquilo

está opcionalmente sustituido por uno o más -OH y donde Cy₅ está opcionalmente sustituido por uno o más C₁-C₆ alquilo, -OC₁-C₆ alquilo;

5 cada Cy₁ independientemente representa un anillo saturado, parcialmente insaturado o aromático, monocíclico de 3 a 7 miembros o bicíclico de 6 a 11 miembros que puede ser carbocíclico o heterocíclico, donde Cy₁ puede estar unido al resto de la molécula a través de cualquier átomo de e o N disponible, donde Cy₁ contiene de 1 a 4 heteroátomos seleccionados de N, O y S, y donde uno o más átomos de C o S de Cy₁ pueden estar
10 opcionalmente oxidados formando grupos CO, SO o SO₂;

10 cada Cy₂ y Cy₄ independientemente representan fenilo o un heterociclo aromático de 5 ó 6 miembros que contiene de 1 a 3 heteroátomos seleccionados de N, O y S, y donde cada Cy₂ y Cy₄ pueden estar independientemente unidos al resto de la molécula a través de cualquier átomo de e o N disponible;

15 cada Cy₃ independientemente representa un anillo carbocíclico o heterocíclico saturado, parcialmente insaturado o aromático de 3 a 7 miembros, que contiene opcionalmente de 1 a 4 heteroátomos seleccionados de N, O y S, donde Cy₃ está unido al resto de la molécula a través de cualquier átomo de e o N disponible, y donde uno o más átomos de
20 C o S de Cy₃ pueden estar opcionalmente oxidados formando grupos CO, SO o SO₂; y

25 cada Cy₅ independientemente representa fenilo o un heterociclo aromático de 5 ó 6 miembros que contiene de 1 a 2 heteroátomos seleccionados de N, O y S, y donde Cy₅ puede estar independientemente unido al resto de la molécula a través de cualquier átomo de e o N disponible;

cada M representa dos átomos de hidrógeno o un ión Zn (II);

así como sus regioisómeros, y mezclas de dos o más compuestos de fórmula I.

30 2. Un compuesto de fórmula I según la reivindicación 1, en el cual M son dos átomos de hidrógeno.

35 3. Un compuesto de fórmula I según la reivindicación 1, en el cual M es un ión Zn (II).

4. Un compuesto de fórmula I según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que R₂ y/o R₃ son -SCR₉R₉CHR₉CN.

40 5. Un compuesto de fórmula I según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que R₉ es hidrógeno.

6. Un compuesto de fórmula I según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que R₂ y/o R₃ son -SH.

45 7. Un compuesto de fórmula I según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que R₅, R₆, R₇ y/o R₈ independientemente representan H, halógeno, C₁-C₂₀ alquilo, -COR₁₀, -CO₂R₁₀, -CONR₁₀R₁₀, -CN, -OR₁₀, -OCOR₁₀, -SR₁₀, -NR₁₀R₁₀, -NR₁₀COR₁₀, -SOR₁₀, -SO₂R₁₀, -SO₂NR₁₀R₁₀ o Cy₁, donde C₁-C₂₀ alquilo, está
50 opcionalmente sustituido por uno o más R₁₁ y Cy₁ está opcionalmente sustituido por uno o más R₁₂, y donde R₁₀, R₁₁, R₁₂ y Cy₁ tienen el mismo significado que en la reivindicación 1.

8. Un compuesto de fórmula I según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que R₆ y/o R₇ son grupos *p-terc*-octilfenoxilo.

9. El compuesto según reivindicación 1, seleccionado del grupo que consiste en

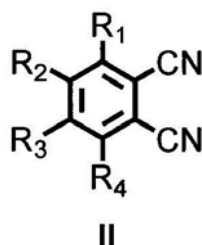
[2-(2'-cianoetiltio)-9,10,16,17,23,24-hexaquis(*p-terc*-octilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r][1,6,11,16]tetraazacicloeicosinato-(2-)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³²] de hidrógeno;

[2-(2'-cianoetiltio)-9,10,16,17,23,24-hexaquis(*p-terc*-octilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r][1,6,11,16]tetraazacicloeicosinato-(2-)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³²] de zinc (II);

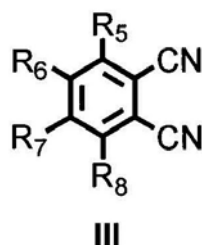
2-mercapto-9,10,16,17,23,24-hexaquis(*p-terc*-octilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r][1,6,11,16]tetraazacicloeicosinato-(2-)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³²] de zinc (II)

10. Una mezcla que comprende dos o más regioisómeros de fórmula I.

11. Un procedimiento para la preparación de un compuesto de fórmula estructural I, sus regioisómeros y mezclas de los mismos, que comprende hacer reaccionar un ftalonitrilo de fórmula II, sus regioisómeros y mezclas de los mismos,



donde R₁, R₂, R₃, y R₄ tienen el mismo significado que en la reivindicación 1, con la condición de que R₁, R₂, R₃ y R₄ no son simultáneamente hidrógeno, con un ftalonitrilo de fórmula III, sus regioisómeros y mezclas de los mismos,



donde R₅, R₆, R₇ y R₈ tienen el mismo significado que en la reivindicación 1,

en ausencia de sales metálicas cuando en el compuesto de fórmula I a obtener M se corresponde con dos átomos de hidrógeno, y en presencia de una sal de Zn (II) cuando en el compuesto de fórmula I a obtener M se corresponde con un ión Zn (II).

- 5 12. Un procedimiento que comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula I en el que M representa dos átomos de hidrógeno con una sal de Zn (II) para obtener el compuesto correspondiente de fórmula I en el que M representa un ión Zn (II).
- 10 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11 y 12, donde R_2 y/o R_3 representan $-\text{SCR}_9\text{R}_9\text{CHR}_9\text{CN}$, donde R_9 tiene el mismo significado que en la reivindicación 1.
14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, donde R_9 es hidrógeno.
- 15 15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11 y 12, donde R_2 y/o R_3 representan SH.
- 20 16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 15, donde la sal de Zn (II) se selecciona de acetato de zinc ($\text{Zn}(\text{OAc})_2$), ZnCl_2 , ZnBr_2 , ZnI_2 , ZnF_2 , $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ y ZnBF_4 .
- 25 17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 16, donde la sal de Zn (II) es acetato de zinc ($\text{Zn}(\text{OAc})_2$).
18. Un procedimiento que comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula I en el que R_1 , R_2 , R_3 y/o R_4 son $-\text{SCR}_9\text{R}_9\text{CHR}_9\text{CN}$ con una base para obtener el compuesto correspondiente de fórmula I en el que R_1 , R_2 , R_3 y/o R_4 son -SH.
- 30 19. Procedimiento según la reivindicación 18, donde la base se selecciona de LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Rb_2CO_3 , Cs_2CO_3 , CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 , $(\text{R}_{17}\text{R}_{17}\text{R}_{17}\text{R}_{17}\text{N})\text{OH}$, donde R_{17} es hidrógeno o $\text{C}_1\text{-C}_6$ alquilo.
- 35 20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 18 y 19, donde la base es CsOH.
21. Un procedimiento para anclar por el átomo de azufre ftalocianinas sustituidas sobre nanopartículas metálicas que comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula I en el que R_1 , R_2 , R_3 y/o R_4 son SH con una nanopartícula metálica.
- 40 22. El uso de una ftalocianina de forma estructural I, como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1-10 o de una mezcla de regioisómeros o de una mezcla que comprende cualquiera de los compuestos de fórmula I en cualquier proporción entre ellos, para anclar ftalocianinas a nanopartículas metálicas a través del átomo de azufre.
- 45 23. Procedimiento según reivindicación 22, donde la nanopartícula metálica es una nanopartícula metálica de oro.
- 50 24. Procedimiento según reivindicación 22, donde la nanopartícula metálica es un punto cuántico.

25. El uso de las nanopartículas metálicas que contienen anclados por el átomo de azufre compuestos de fórmula estructural I, como se define en cualquiera de las reivindicaciones 22 a 24, en dispositivos optoelectrónicos o en dispositivos fotovoltaicos.

5 26. Uso según reivindicación 25, donde la nanopartícula metálica que contiene anclados los compuestos de fórmula I y que se emplea en los dispositivos optoelectrónicos o en los dispositivos fotovoltaicos es una nanopartícula de oro.

10 27. Uso según reivindicación 25, donde la nanopartícula metálica que contiene anclados los compuestos de fórmula I y que se emplea en los dispositivos optoelectrónicos o en los dispositivos fotovoltaicos es un punto cuántico.



- ②① N.º solicitud: 201401061
②② Fecha de presentación de la solicitud: 23.12.2014
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US US7563818 B2 (RUSSELL DAVID ANDREW ET AL.) 17/03/2005, reivindicaciones 1-6; figura 1; columna1, líneas 19-28; columna 5, líneas 45-65.	1-27
A	TOMBE, S. et al. "Physicochemical behavior of zinc tetrakis (benzylmercapto) phthalocyanine when used to functionalize gold nanoparticles and in electronspun fibers". Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2012, Vol. 240, páginas 50-58. Ver Resumen; Esquema 1, Apartado 2.5.	1-27
A	CHAUKE, V.P. et al. "Photocatalytic behaviour of tantalum (V) phthalocyanines in the presence of gold nanoparticles towards the oxidation of cyclohexene". Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2011, Vol. 335, páginas 121-128. Ver Resumen; Apartado 2.	1-27
A	NYOKONG, T. et al. "Influence of nanoparticle materials on the photophysical behavior of phthalocyanines". Coordination Chemistry Reviews, 2013, Vol. 257, páginas 2401-2418. Ver apartado 3.3; Esquema 3; Tabla 1a.	1-27

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
25.05.2015

Examinador
N. Martín Laso

Página
1/5



- ②① N.º solicitud: 201401061
②② Fecha de presentación de la solicitud: 23.12.2014
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	IDOWU, M. et al. "Study of the photophysical behavior of tetrasulfonated metallophthalocyanines in the presence of CdTe quantum dots". Polyhedron, 2009, Vol. 28, páginas 891-896. Ver Resumen, Figura 1.	1-27
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 25.05.2015	Examinador N. Martín Laso	Página 2/5

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C07D487/22 (2006.01)**C09B47/067** (2006.01)**H01L31/00** (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C07C, C07D, C09B, H01L

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, BD-TXT, BIOSIS, NPL, CAS.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 25.05.2015

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-27	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-27	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US US7563818 B2 (RUSSELL DAVID ANDREW et al.)	17.03.2005

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La solicitud se refiere a mercapto-ftalocianinas de fórmula general I, a un procedimiento de preparación de dichos compuestos, a un procedimiento de anclaje de las ftalocianinas sobre nanopartículas metálicas y a su uso en dispositivos optoelectrónicos o fotovoltaicos.

El documento D01 divulga Zn-ftalocianinas funcionalizadas con un grupo alquiltiol, las cuales se anclan mediante dicho grupo alquiltiol a nanopartículas de Au. El grupo enlazante alquiltiol contiene un grupo alquilo con una longitud preferida de 8 a 14 carbonos, donde dicha longitud de cadena carbonada es la considerada óptima dada la dependencia existente entre la fluorescencia de las ftalocianinas y la longitud de la cadena carbonada. El anclaje de las ftalocianinas a las nanopartículas metálicas se realiza utilizando TOAB (bromuro de tetraoctilamonio) como agente de transferencia de fase. Las nanopartículas obtenidas pueden ser utilizadas en dispositivos ópticos o microelectrónicos (reivindicaciones 1-6; figura 1; columna 1, líneas 19-28; columna 5, líneas 45-65).

La diferencia entre el objeto de la invención y lo divulgado en el documento D01, considerado el más cercano en el estado de la técnica, radica en que las ftalocianinas presentan un grupo tiol unido directamente a su estructura aromática, no presentando un grupo alquilo intermedio entre el tiol y la ftalocianina como las recogidas en el documento D01. Dicha funcionalización de las ftalocianinas con un tiol directamente unido permite que al unirse a una nanopartícula metálica se obtenga una interacción máxima y se mejore la eficiencia cuántica de las nanopartículas. Dado que el documento D01 no orienta hacia la funcionalización de las ftalocianinas con el tiol directamente unido a su estructura, no se considera obvio la preparación de dichos compuestos a partir de lo divulgado en el estado de la técnica.

En consecuencia, la invención definida en las reivindicaciones 1-27 de la solicitud cumplen los requisitos de novedad y actividad inventiva (Art. 6.1 y 8.1 LP 11/1986).