(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual
Oficina internacional

(43) Fecha de publicación internacional
20 de octubre de 2011 (20.10.2011)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2011/128477 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
*G01N 21/78* (2006.01) *C07F 17/00* (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2011/070217

(22) Fecha de presentación internacional:
29 de marzo de 2011 (29.03.2011)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P201000519 16 de abril de 2010 (16.04.2010) ES

(71) Solicitante *(para todos los Estados designados salvo US)*: **UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA** [ES/ES]; CTT - Edificio 6G, Camino de Vera, s/n, E-46022 Valencia (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes *(para US solamente)*: **MARTÍNEZ MAÑEZ, Ramón** [ES/ES]; Universidad Politécnica de Valencia, CTT - Edificio 6G, Camino de Vera, s/n, E-46022 Valencia (ES). **SOTO CAMINO, Juan** [ES/ES]; Universidad Politécnica de Valencia, CTT - Edificio 6G, Camino de Vera, s/n, E-46022 Valencia (ES). **MARCOS MARTÍNEZ, María Dolores** [ES/ES]; Universidad Politécnica de Valencia, CTT - Edificio 6G, Camino de Vera, s/n, E-46022 Valencia (ES). **SANCENÓN GALARZA, Félix** [ES/ES]; Universidad Politécnica de Valencia, CTT - Edificio 6G, Camino de Vera, s/n, E-46022 Valencia (ES). **ROS LIS, José Vicente** [ES/ES]; Universidad Politécnica de Valencia, CTT - Edificio 6G, Camino de Vera, s/n, E-46022 Valencia (ES). **ESTEBAN MORENO, Julio** [ES/ES]; Universidad Politécnica de Valencia, CTT - Edificio 6G, Camino de Vera, s/n, E-46022 Valencia (ES).

(74) Mandatario: **UNGRIA LÓPEZ, Javier**; Avenida Ramón y Cajal, 78, E-28043 Madrid (ES).

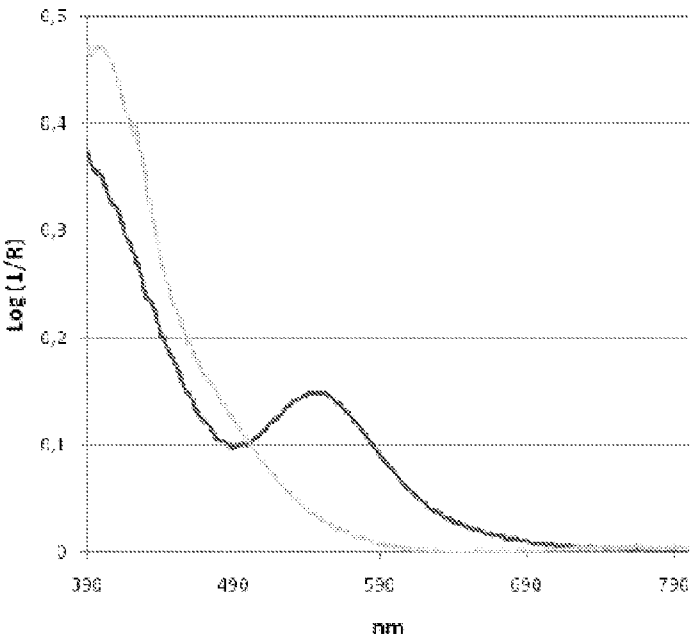
(81) Estados designados *(a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU,

*[Continúa en la página siguiente]*

(54) Title: METHOD FOR THE DETECTION OF CARBON MONOXIDE

(54) Título : MÉTODO PARA LA DETECCIÓN DE MONÓXIDO DE CARBONO

FIGURA 1




(57) Abstract: The invention relates to the field of carbon monoxide analysis, in particular to the use of reagents derived from rhodium (II) compounds coordinated with phosphorus for the detection of carbon monoxide in air or dissolved, to the preparation of the sensors and to the method of detection/quantification of carbon monoxide by means of the said reagents. The detection method is based on the reaction of CO with the metal centre of the reagents of the invention having in common disposing of a rhodium atom with great affinity for CO.

(57) Resumen: La invención se refiere al campo del análisis de monóxido de carbono, concretamente al uso de reactivos derivados de compuestos de Rodio (II) coordinados con fosforo para la detección de monóxido de carbono en aire o disuelto, a la preparación de los sensores y al método de detección/cuantificación de monóxido de carbono mediante los citados reactivos. El método de detección se basa en la reacción del CO con el centro metálico de los reactivos de la invención que tienen en común el disponer de un átomo Rodio, con gran afinidad por el CO.

WO 2011/128477 A1

LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

**(84) Estados designados** *(a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publicada**:

— *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*

— *antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones (Regla 48.2(h))*

# METODO PARA LA DETECCIÓN DE MONÓXIDO DE CARBONO

## CAMPO DE LA INVENCIÓN

La invención se refiere al campo del análisis de monóxido de carbono, concretamente al uso de reactivos derivados de compuestos de Rodio (II) con ligandos tipo fosfina para la detección de monóxido de carbono en aire o disuelto, a la preparación de los sensores y al método de detección/cuantificación de monóxido de carbono mediante los citados reactivos. El método de detección se basa en la reacción del CO con el centro metálico de los reactivos de la invención que tienen en común el disponer de un átomo Rodio, con gran afinidad por el CO.

## ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

El monóxido de carbono es un gas incoloro, prácticamente inodoro, sin sabor y sin capacidad irritante. Se forma a partir del quemado incompleto de combustibles en condiciones de mala ventilación: las gasolinas, carbón vegetal, humos procedentes de madera o estufas de carbón o de piñón en el interior de las habitaciones. El gas de escape de los automóviles contiene diferentes cantidades de monóxido de carbono.

El gas penetra en el torrente sanguíneo a través de los pulmones para dar lugar a la formación de la carboxihemoglobina, compuesto que inhibe el transporte de oxigeno a las células del organismo y los tejidos incapacitando el organismo para la realización de ejercicios físicos, reduciendo la percepción visual o la destreza manual, las funciones cognoscitivas o la habilidad para formular razonamientos complejos. Las personas con enfermedades cardiacas son especialmente sensibles al envenenamiento por este gas, al igual que niños, ancianos y personas individuales con dificultades respiratorias de cualquier tipo

En la actualidad, a pesar de la existencia de numerosos ejemplos de sensores de CO basados en métodos electroquímicos, hay escasos ejemplos de sistemas basados en cambios de color capaces de indicar la presencia de este gas imperceptible a simple vista.

Durante los últimos años, se ha puesto de manifiesto un creciente interés en el estudio y desarrollo de nuevos sensores químicos, con capacidad para emitir una señal macrocópica de tipo óptico. En presencia de las especies químicas a detectar, estos sensores espectroscópicos responden mediante una variación de la fluorescencia (fluoroionóforos) o mediante un cambio en la absorbancia (cromoionóforos). Entre todos los sensores desarrollados, son de especial interés los casados e cambios de la absorbancia de radiación visible puesto que, de esta forma, la presencia de las especies químicas a detectar puede ser fácilmente reconocible a través de un simple cambio de color.

El diseño de nuevos sensores químicos se ha abordado desde diferentes enfoques. En la mayoría de los casos, el proceso implica la unión de una molécula capaz de enlazar con el/los analitos a detectar, con otra molécula que genera la correspondiente señal macroscópica, bien sea por fluorescencia o por cambio de absorción. Sin embargo, aunque hay varios ejemplos de moléculas para la determinación selectiva de CO en fase gas, no ofrecen cambios significativos en el espectro de absorción que permitan su control a simple vista (Chem. Commun. 2008, 2900-2902) o necesitan concentraciónes de CO claramente letales y no muestran una reversibiliad eficiente para su uso como sensores (Angew. Chem. Int. Ed., 2008, 47, 9142-9145). Así pues, resulta tan importante para obtener un buen sensor optimizar tanto la naturaleza del centro metálico utilizado, como de los ligandos que lo coordinan.

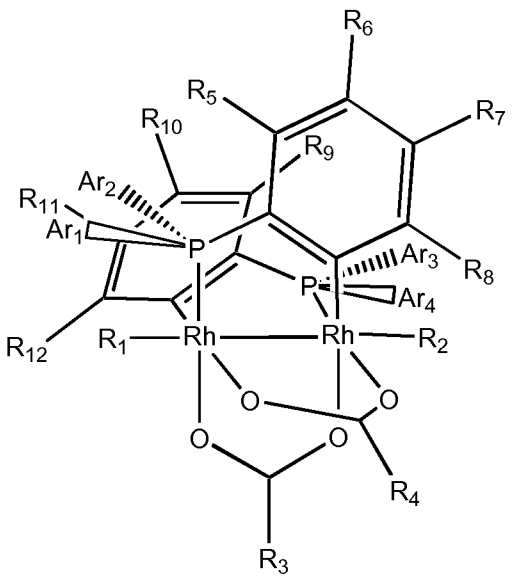
Otros ejemplos los encontramos en los sistemas basados en Platino-Molibdeno (US 4.043.934, WO 92/00516, US 5.405.583, US 5.302.350). Las cuales describen cambios de color amarillo claro a azul, pero adolecen por lo general de escasa reversibilidad y ausencia de sensibilidad para su aplicación efectiva.

Así pues, la invención se enfrenta en general, con el problema de proporcionar un método alternativo para la detección de CO, en fase gaseosa o disuelto, que sea fácilmente aplicable sin que sea necesaria la implementación de un instrumental sofisticado, que ofrezca cambios en el espectro de absorción y que además presente límites de detección menores a 500 ppm para poder utilizarlo para análisis de aire de uso humano.

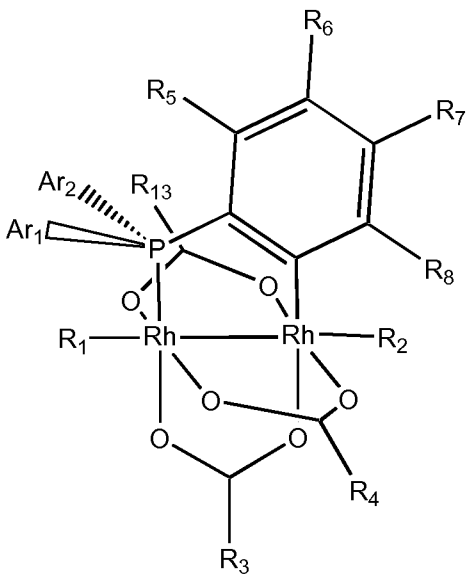
La solución proporcionada por esta invención se basa en la observación por parte de los inventores de que los derviados de compuestos de rodio (II) coordinados con fosfinas (a partir de ahora reactivos de la invención) son capaces de sufrir la variación de color de violeta a amarillo en presencia de CO de forma reversible, gracias a la presencia de la posición axial labil y el sistema de deslocalización electrónica.

## OBJETO DE LA INVENCIÓN

En primer lugar, la presente invención tiene por objeto el uso de los compuestos dinucleares de Rodio (II), de formula general I y II para la detección y/o cuantificación de monóxido de carbono en medio gaseoso y en disolución.




(I)




(II)

Dentro del objeto de la presente solicitud se encuentra también la incorporación de los reactivos sobre soportes, que faciliten su uso para la detección de CO en fase gas.

Otro objeto adicional, de la presente solicitud es proporcionar un método para detectar CO en fase gas o en disolución que comprende poner en contacto la disolución o gas de la especie a detectar con una disolución de alguno de los reactivos de la invención o un sólido conteniéndolos que, al reaccionar, tienen la capacidad de proporcionar una señal o evento macroscópicamente observable y medible en disolución (cambio de color). La aparición de dicho evento es

indicativa de la presencia de CO en dicha disolución ensayada. Opcionalmente, el método de la invención permite, por medio de un sistema óptico, calcular la concentración de la citada especie ensayada por interpolación en una curva de calibrado. Un método como el proporcionado por esta invención permite detectar y si se desea cuantificar, la presencia de CO, de forma rápida, sencilla y reproducible.

## BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1: Espectro de refractancia difusa del reactivo III sobre sílice antes (línea negra) y después (línea gris) de la exposición a CO

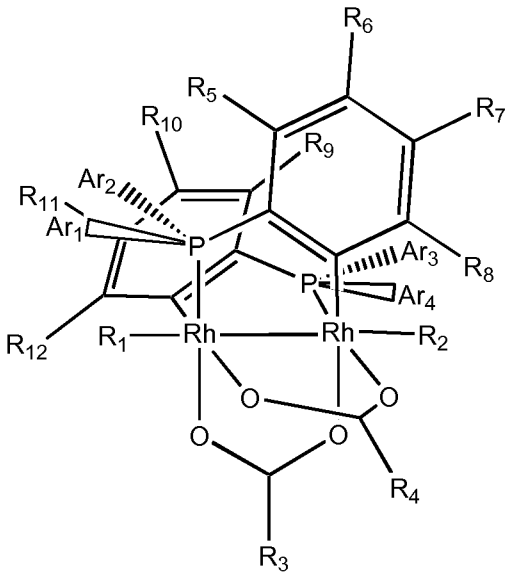
Figura 2: Calibrado de la respuesta del reactivo III sobre sílice frente a CO a 550 nm.

Figura 3: Espectro de absorción del reactivo III disuelto en clofoformo antes (línea negra) y después (línea gris) de la exposición a CO

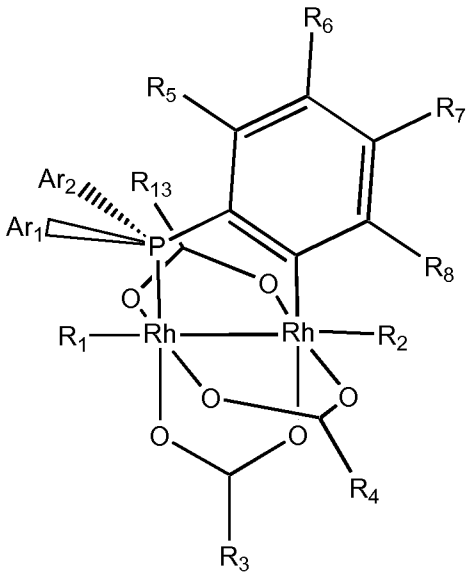
Figura 4: Calibrado de la respuesta del reactivo III disuelto en cloroformo frente a CO a 470 nm.

## DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

En un primer aspecto, la invención se relaciona con un conjunto de compuestos derivados de Rodio (II) con ligandos de tipo fosfina capaces de detectar selectivamente la presencia de CO. Concretamente, estos reactivos para la detección selectiva de CO en fase gas o en disolución responden a la fórmula general I o II



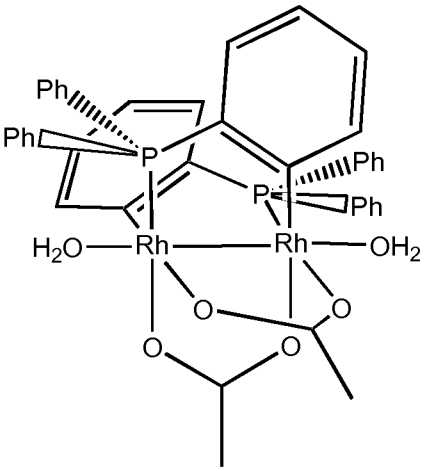

(I)



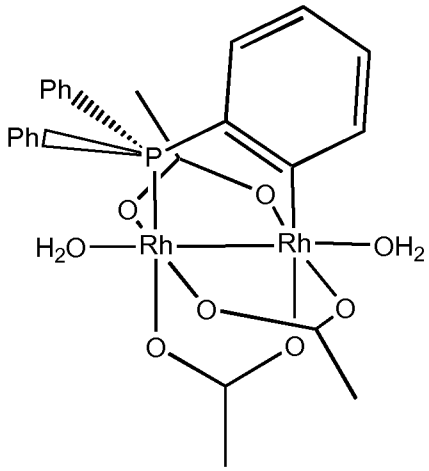

(II)

En donde R1 y R2 representan ligando lábiles que son desplazados por el monóxido de carbono tales como agua, carboxilatos, aminas, piridinas, etc. R3, R4 y R13 representan grupos funcionales de carboxilatos que pueden permitir su anclado a superficies o mejorar su reactividad, tales como metilos, bencilos, haloalcanos, etc. R5-R12 representan funcionalidades adicionales del anillo aromático que pueden permitir mejorar su estabilidad, sensibilidad, selectividad o facilitar su incorporación sobre soportes. Finalmente Ar1-Ar4 son grupos funcionales extra sobre las fosfinas que representan funcionalidades adicionales del anillo aromático que pueden permitir mejorar su estabilidad, sensibilidad, selectividad o facilitar su incorporación sobre soportes.

En una realización particular y preferida, los reactivos de la invención poseen las formulas III o IV.




(III)




(IV)

Un segundo aspecto de la invención hace referencia al uso de los reactivos de la invención para la detección de CO en fase gas o en disolución. Una realización particular de la invención supone el uso de los reactivos de la invención incorporados sobre soportes sólidos que pueden ser materiales poliméricos o soportes inorgánicos y que en contacto con gases o disoluciones que contienen CO, dan una señal macroscópicamente observable y medible.

En un último aspecto la invención se relaciona con un método para la detección de CO en fase gas o en disolución, en adelante método de la invención, que comprende las siguientes etapas:

a) Preparar una disolución de uno de los reactivos de la reivindicación I o incoporarlo a un soporte
b) Mezclar la disolución a ensayar que contiene el CO con la disolución preparada en la etapa a) o
c) Poner en contacto el soporte conteniendo los reactivos de la invención preparados en la etapa a) con un gas o disolución a ensayar que contiene CO
d) Medir la señal macróscopica producida en la etapa b) o c) y, opcionalmente, cuantificar dicha señal por interpolación en una curva de calibrado.

La disolución de la etapa a) se obtiene preferiblemente diluyendo una disolución de los reactivos de la invención en el disolvente en el que queremos realizar la determinación. El soportado de la etapa a) se obtiene preferiblemente mediante evaporación de una disolución conteniendo el reactivo, anclaje covalente, adsorción o interacción electrostática.

En la etapa b) la mezcla resultante de poner en contacto la disolución que contiene el CO con la disolución que contiene el reactivo selectivo a CO se homogeniza, se introduce en una celda de medida de un sistema óptico y se mide.

En la etapa c) el material con el reactivo soportado se pone en contacto con el gas o la disolución que contiene CO y se introduce en una celda de medida de un sistema óptico

Para la elaboración de la curva de calibrado que relaciona la concentración de la especie química a detectar (CO) con el valor de la señal macrocópicamente observable y medible, se pone en contacto el soporte conteniendo el reactivo con gases de diferentes concentraciones de CO, o en el caso de disolución, se distribuye en alícuotas la disolución del reactivo selectivo y sobre ellas se añade alícuotas de la disolución patrón de CO. Las disoluciones patrón de CO se preparan disolviendo cantidades conocidas de CO en volúmenes conocidos del disolvente correspondiente. La medida de la señal macrocópica que se produce en el material o en la disoluciones a las distintas concentraciones proporciona los distintos puntos de calibrado.

En una realización concreta del método de la invención (véase Ejemplo 1), este se basa en la aparición de color amarillo que produce la reacción del CO con el reactivo de la invención soportado sobre sílice (reactivo III). El reactivo de la invención presenta una banda de absorción en la zona visible, en la zona en torno a 550 nm. Cuando el CO está presente, reacciona en la posición axial, con lo que varia la densidad electrónica en el centro metálico dando lugar a la aparición del color amarillo típico. Estos compuestos se caracterizan por presentar bandas de absorción alrededor de 400 nm.

En otra realización concreta del método de la invención (véase Ejemplo 2), este se basa en la aparición de color amarillo en disolución que produce la reacción del CO con el reactivo de la invención (reactivo III) disuelto en cloroformo. El reactivo de la invención disuelto presenta una coloración violeta con una banda de absorción en la zona visible, en la zona en torno a 570 nm. Cuando el CO está presente, reacciona en la posición axial, con lo que varia la densidad electrónica en el centro metálico dando lugar a la aparición del color amarillo típico. Estos compuestos se caracterizan por presentar bandas de absorción alrededor de 470 nm.

El método de la invención puede ser implementado en un equipo de medida rápida que comprenda un dispositivo mecánico que permita la reacción entre el reactivo selectivo y la especie a determinar y el cálculo de su concentración por comparación con un patrón de concentraciones. En una realización particular, el método de la invención se puede implementar en forma de tiras o bandas para ensayos analíticos soportando los reactivos en sólidos adecuados como polímeros o matrices silíceas.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

**EJEMPLO 1**

Determinación de CO en fase gas mediante colorimetría utilizando el reactivo selectivo III

15 mg de reactivo III disuelto en cloroformo se ponen en contacto con 1 gramo de sílica gel y se lleva a sequedad obteniéndose un sólido de color violeta (reactivo V).

Por otra parte, se preparan distintas diluciones de CO en aire, con cantidades conocidas de CO entre 0 y 800 ppm a partir de una muestra de CO puro.

Pare realizar el calibrado utilizando las medidas de reafractancia difusa, se pone en contacto 50 mg del reactivo V con las mezclas de gas conteniendo CO y los sólidos se introducen un espectrofotómetro equipado con esfera integradora, se fija la longitud de onda en 540 nm y se mide el %R.

La variación en el espectro de refractancia con la exposición a CO se muestra en la Figura 1. La respuesta obtenida para las diferentes concentraciones de CO se muestra en la Figura 2.

Para la medida de una muestra desconocida se opera de la misma forma que para la preparación de los puntos de la curva de calibrado y se calcula la concentración en CO buscada por interpolación en la curva de calibrado obtenida anteriormente.

**EJEMPLO 2**

Determinación de CO disuelto mediante colorimetría utilizando el reactivo selectivo III

Se prepara una disolución de concentración 1 x 10-3 M del reactivo III en cloroformo (reactivo VI).

Por otra parte, se preparan distintas diluciones de CO en aire, con cantidades conocidas de CO entre 0 y 800 ppm a partir de una muestra de CO puro.

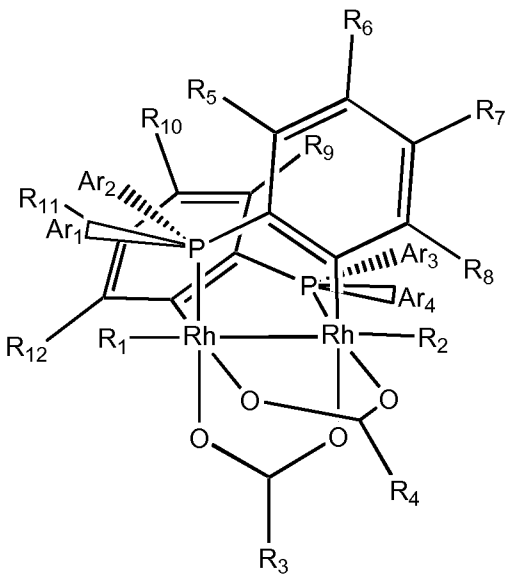
Pare realizar el calibrado utilizando las medidas de absorción UV-vis, se burbujean 120 mL de las mezclas de gas conteniendo CO y las disoluciones resultantes se introducen un espectrofotómetro de absorción UV-vis, se fija la longitud de onda en 470 nm y se mide la Absorción.

La variación en el espectro de absorción con la exposición a CO se muestra en la Figura 3. La respuesta obtenida para las diferentes concentraciones de CO se muestra en la Figura 4.

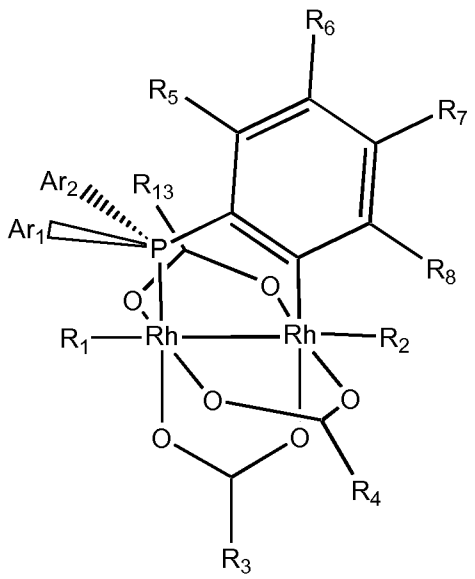
Para la medida de una muestra desconocida se opera de la misma forma que para la preparación de los puntos de la curva de calibrado y se calcula la concentración en CO buscada por interpolación en la curva de calibrado obtenida anteriormente.

## REIVINDICACIONES

1. Uso de reactivos conteniendo al menos un enlace Rodio-Fosforo para la detección de CO en gas o en disolución.
2. Uso de reactivos conteniendo al menos un enlace Rodio-Rodio y Rodio Fosforo para la detección en gas o en disolución
3. Uso de reactivos para la detección de CO en gas o en disolución que responden a la formula general I o II. En donde R1 y R2 representan ligando lábiles que son desplazados por el monóxido de carbono tales como agua, carboxilatos, aminas, piridinas, etc. R3, R4 y R13 representan grupos funcionales de carboxilatos que pueden permitir su anclado a superficies o mejorar su reactividad, tales como metilos, bencilos, haloalcanos, etc. R5-R12 representan funcionalidades adicionales del anillo aromático que pueden permitir mejorar su estabilidad, sensibilidad, selectividad o facilitar su incorporación sobre soportes. Finalmente Ar1-Ar4 son grupos funcionales extra sobre las fosfinas que representan funcionalidades adicionales del anillo aromático que pueden permitir mejorar su estabilidad, sensibilidad, selectividad o facilitar su incorporación sobre soportes.

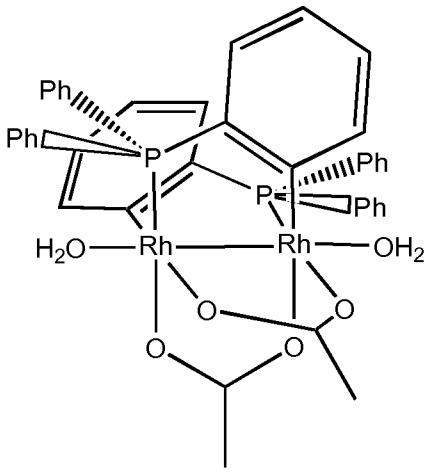



(III)

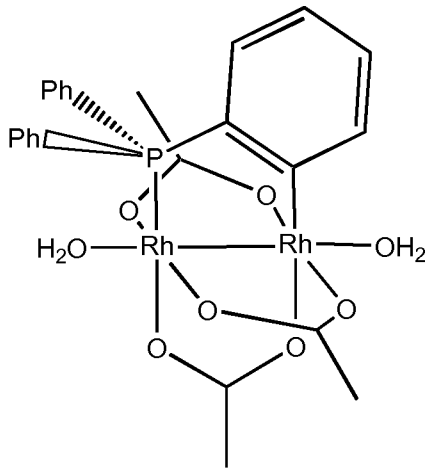



(II)

4. Uso de reactivos para la detección de CO en gas o en disolución que responden a la formula general III o IV:




(III)




(IV)

5. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 1-4 caracterizado porque dichos reactivos se hallan incorporados en soportes sólidos que en contacto con gases o disoluciones que contienen el reactivo a detectar, dan una señal macroscópicamente observable y medible.
6. Uso de acuerdo con la reivindicación 5 caracterizado porque dichos soportes sólidos son materiales poliméricos o materiales inorgánicos.
7. Método para la detección de CO en fase gas o en disolución caracterizado porque comprende:
   a) preparar una disolución de uno de los reactivos de las reivindicaciones 1-4, o su incorporación en un soporte
   b) Mezclar la disolución a ensayar que contiene el CO con la disolución preparada en la etapa a) o
   c) Poner en contacto el soporte conteniendo los reactivos de la invención preparados en la etapa a) con un gas o disolución a ensayar que contiene CO
   d) Medir la señal macróscopica producida en la etapa b) o c) y, opcionalmente, cuantificar dicha señal por interpolación en una curva de calibrado.

8. Método de acuerdo la reivindicación 7 caracterizado porque el disolvente en el que se disuelve el reactivo es preferiblemente cloroformo.
9. Método de acuerdo con la reivindicación 7 caracterizado porque la señal macroscópica producida es un cambio de color.
10. Método de acuerdo con la reivindicación 7 caracterizado porque la solución o gas a ensayar contiene CO.
11. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10 caracterizado porque el reactivo está anclado o adsorbido en una matriz orgánica o inorgánica.
12. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11 caracterizado porque dicha señal macroscópicamente observable y medible, es una señal detectable mediante un sistema óptico.
13. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11 en el que, adicionalmente, la mezcla resultante de poner en contacto la disolución que contiene el CO con la disolución que contiene el reactivo selectivo a CO se homogeneiza, se introduce en una celda de medida de un sistema óptico y se mide la señal macroscópicamente observable producida.
14. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11 en el que, adicionalmente, el material conteniendo el reactivo selectivo a CO, tras el contacto con la disolución o gas que contiene el CO se introduce en una celda de medida de un sistema óptico y se mide la señal macroscópicamente observable producida.
15. Método de acuerdo con la reivindicación 7 caracterizado porque se implementa en un equipo de medida rápida, que comprende un dispositivo mecánico que permite la reacción entre el reactivo selectivo y el CO presente en la muestra a ensayar y el cálculo de su concentración por comparación con un patrón de concentraciones.

FIGURA 1

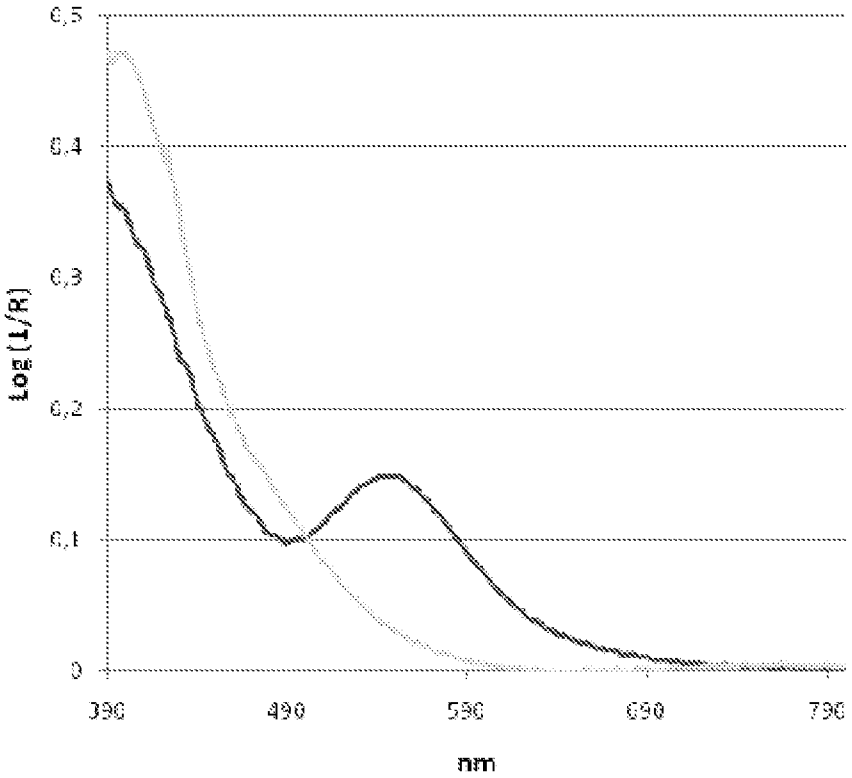


FIGURA 2

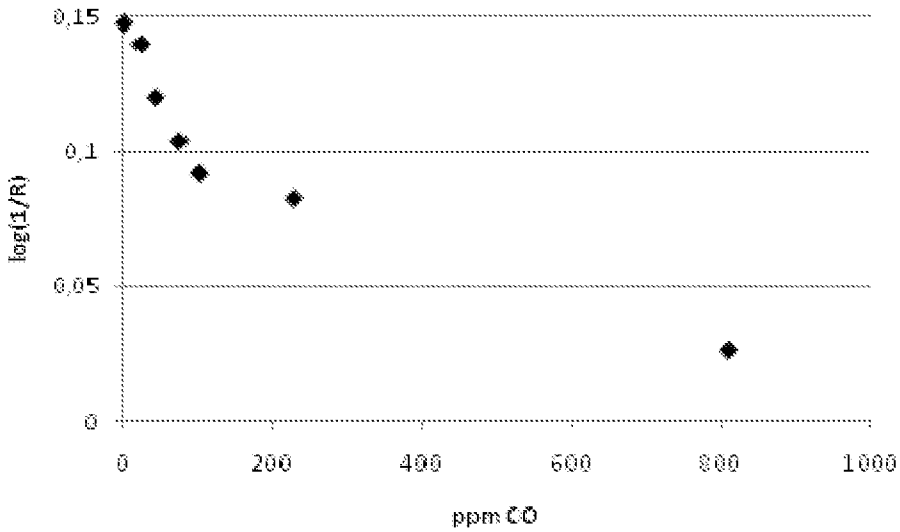


FIGURA 3

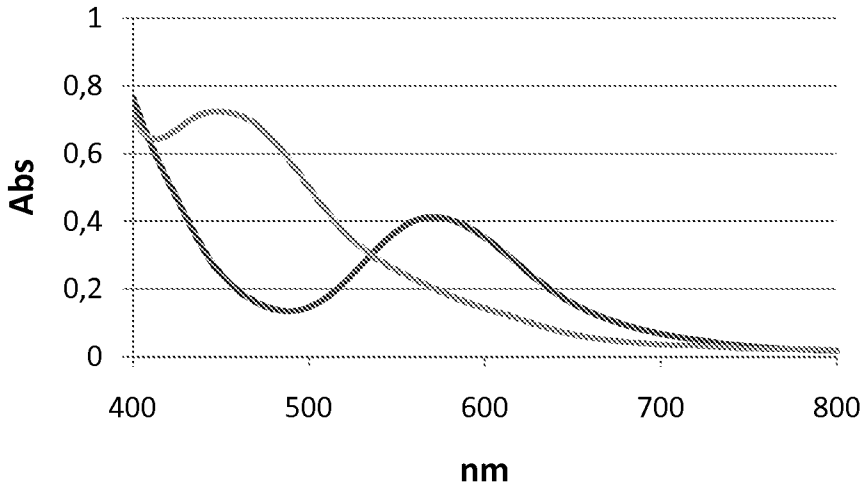
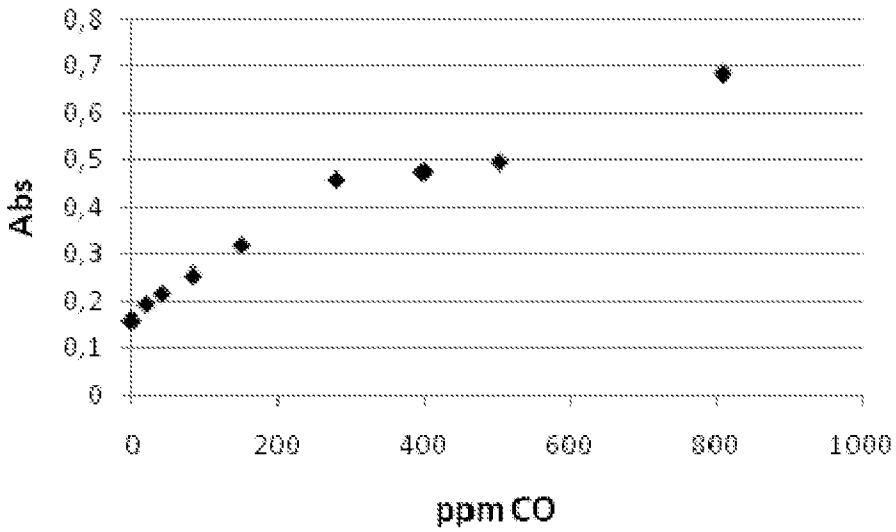


FIGURA 4



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2011/070217

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

***G01N21/78*** (2006.01)
***C07F17/00*** (2006.01)
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G01N, C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, CAS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| P,X | ESTEBAN et al, Sensitive and selective chromogenic sensing of carbon monoxide by using binuclear Rhodium complexes, Angew. Chem. Int. Ed. 49, pages 4934-4937, 02/06/2010 | 1-15 |
| X | DULEBOHN et al, Reversible carbon monoxide addition to sol-gel derived composite films containing a cationic Rhodium (I) complex: toward the developement of a new class of molecule-based CO sensors, Chem. Mater, 4, pages 506-508, 1992 | 1,5,6 |
| A | EP 95844 A2 (HONEYWELL) 07/12/1983, | 1-15 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents , such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 28/06/2011 | **(09/08/2011)** |
| Name and mailing address of the ISA/<br><br>OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS<br>Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)<br>Facsimile No.: 91 349 53 04 | Authorized officer<br>M. Ojanguren Fernández<br><br>Telephone No. 91 3498468 |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.
PCT/ES2011/070217

| Patent document cited in the search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---|---|
| EP95844 | | EP0095844 A | 07.12.1983 |
| | | EP19830302672 | 11.05.1983 |
| | | JP58215544 A | 15.12.1983 |

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2011/070217

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD
***G01N21/78*** (2006.01)
***C07F17/00*** (2006.01)
De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
G01N, C07F

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)
EPODOC, INVENES, WPI, CAS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

| Categoría* | Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes | Relevante para las reivindicaciones nº |
|---|---|---|
| P,X | ESTEBAN et al, Sensitive and selective chromogenic sensing of carbon monoxide by using binuclear Rhodium complexes, Angew. Chem. Int. Ed. 49, páginas 4934-4937, 02/06/2010 | 1-15 |
| X | DULEBOHN et al, Reversible carbon monoxide addition to sol-gel derived composite films containing a cationic Rhodium (I) complex: toward the developement of a new class of molecule-based CO sensors, Chem. Mater, 4, páginas 506-508, 1992 | 1,5,6 |
| A | EP 95844 A2 (HONEYWELL) 07/12/1983, | 1-15 |

☐ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.
"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

| Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional. | Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional. |
|---|---|
| 28/06/2011 | **09- AGOSTO-2011 (09/08/2011)** |
| Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional<br>OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS<br>Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)<br>Nº de fax: 91 349 53 04 | Funcionario autorizado<br>M. Ojanguren Fernández<br><br>Nº de teléfono 91 3498468 |

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ES2011/070217

| Documento de patente citado en el informe de búsqueda | Fecha de Publicación | Miembro(s) de la familia de patentes | Fecha de Publicación |
|---|---|---|---|
| EP95844 | | EP0095844 A | 07.12.1983 |
| | | EP19830302672 | 11.05.1983 |
| | | JP58215544 A | 15.12.1983 |