



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 340 129**

② Número de solicitud: 200803169

⑤ Int. Cl.:
C07D 413/06 (2006.01)
C22B 59/00 (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

② Fecha de presentación: **03.11.2008**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **28.05.2010**

Fecha de la concesión: **12.01.2011**

④ Fecha de anuncio de la concesión: **24.01.2011**

④ Fecha de publicación del folleto de la patente:
24.01.2011

⑦ Titular/es: **Universidade da Coruña
O.T.R.I.-Campus de Elviña, s/n
15071 A Coruña, ES**

⑦ Inventor/es: **Esteban Gómez, David;
Roca Sabio, Adrián;
Platas Iglesias, Carlos;
Mato Iglesias, Marta;
Blas Varela, Andres M. de y
Rodríguez Blas, María Teresa**

⑦ Agente: **No consta**

⑤ Título: **Compuesto para la extracción selectiva de los iones lantánidos.**

⑤ Resumen:

Compuesto para la extracción selectiva de los iones lantánidos.

El receptor macrocíclico N,N'-Bis[(6-carboxi-2-metilenpiridil)-1,10-diaza-18-corona-6 (H₂bp18c6) es adecuado para la complejación selectiva y reversible de los iones lantánidos [Ln(III)], permite su separación y la recuperación a partir de sus menas, o bien a partir de material procedente de centrales nucleares, así como separaciones analíticas.

La variación monótona de las constantes de estabilidad es mayor que la de los agentes extractantes usados habitualmente lo cual llevará a un mayor rendimiento en los procesos de separación simple. Además, su valor muestra una estabilidad creciente de los complejos al disminuir el número atómico de los iones lantánidos.

Esta secuencia de estabilidad, opuesta a la de los agentes extractantes habituales, permite usarlo en un sistema en dos fases con un agente quelatante en la fase orgánica y bp18c6 como agente enmascarante en la fase acuosa, mejorando así el rendimiento del proceso de extracción.

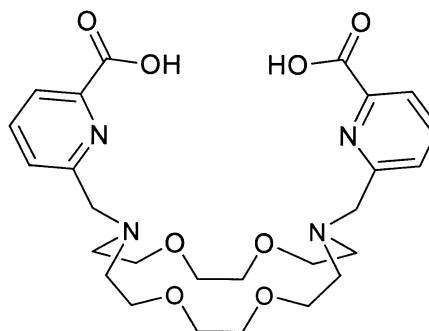


FIG.- 1

ES 2 340 129 B1

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

DESCRIPCIÓN

Compuesto para la extracción selectiva de los iones lantánidos.

5 Objeto de la invención

La presente invención se refiere a una nueva molécula macrocíclica capaz de complejar selectivamente los iones lantánidos de forma eficiente y reversible que puede ser usada, por lo tanto para la extracción y separación selectiva de los iones lantánidos.

10 La secuencia gradual de las constantes de estabilidad de los complejos formados, que disminuyen su valor a medida que aumenta el número atómico del lantánido, y de las constantes de protonación de los complejos a lo largo de la serie de los lantánidos permite que este receptor sea utilizado para reconocer los iones lantánidos, especialmente los más pesados. Esta es la condición necesaria para alcanzar la extracción y/o separación selectiva de los mismos ya que el coeficiente de extracción está relacionado íntimamente con la constante de estabilidad del complejo formado.

Antecedentes de la invención

20 Los lantánidos constituyen una familia de elementos que en los últimos años han despertado gran interés por sus posibles aplicaciones tecnológicas. Desde un punto de vista químico son elementos muy parecidos en su comportamiento y propiedades, lo cual dificulta enormemente los procesos de separación y purificación de los mismos cuando se tratan las menas en las que aparecen; esta es la razón principal por la que estos elementos y sus compuestos son caros. Por otra parte, la separación eficiente de los iones lantánidos es de gran importancia para su recuperación de los residuos procedentes de las centrales nucleares, de donde se recuperan algunos isótopos de estos elementos de interés en medicina. En cualquier caso aparecen conjuntamente prácticamente todos los miembros de la serie de los lantánidos.

30 Tanto si queremos realizar un análisis, como si queremos realizar una separación preparativa, el proceso implica varios pasos. El primero siempre consiste en separar los lantánidos de la matriz pre-concentrando los lantánidos y separándolos de los áridos y de otros elementos metálicos que puedan estar presentes. Esto se puede hacer mediante precipitación de especies insolubles (fluoruro o bien oxalato), mediante el uso de cromatografía de cambio catiónico, o incluso mediante procesos de extracción (Nash, Kenneth L. and Jensen, Mark P. (2001) "Analytical-scale separations of the lanthanides: a review of techniques and fundamentals", Separation Science and Technology, 36:5,1257-1282). Posteriormente se realiza la separación de los diferentes iones lantánidos.

40 Para el uso de los compuestos de los lantánidos en aplicaciones tecnológicas, especialmente en aplicaciones médicas, o para su determinación analítica, es imprescindible separar los diferentes elementos de la serie y obtener purezas elevadas. Con este fin se han desarrollado varias técnicas todas ellas muy poco eficientes, como la recristalización fraccionada, extracción con disolventes, cromatografía de extracción, cromatografía de par iónico, cromatografía de cambio catiónico y más recientemente el uso de resinas de cambio iónico modificadas con grupos funcionales que permiten un reconocimiento de los lantánidos y una mejor separación. Esta última técnica es muy adecuada para aplicaciones analíticas, pero en cambio cuando se necesita tratar grandes volúmenes de disolución procedentes de las menas para obtener grandes cantidades de los diferentes metales de la serie lo más habitual es recurrir a métodos de extracción líquido-líquido introduciendo en una de las fases extractantes selectivos, muchos de los cuales aprovechan la disminución monótona del radio iónico que se produce a medida que aumenta el número atómico de los lantánidos.

50 En general, la mayor dificultad estriba en separar elementos de radio iónico muy próximo, es decir aquellos que difieren en una unidad de número atómico, por ello es preciso usar sistemas multietapa que mejoren la eficiencia de la separación.

55 Tanto para las aplicaciones analíticas como para la separación industrial de grandes cantidades de estos elementos la investigación se ha centrado en la obtención de agentes complejantes selectivos que pueden ser usados en extracciones simples, o en técnicas cromatográficas para facilitar la elución en función de la estabilidad, la carga u otras propiedades de los complejos formados por los diferentes lantánidos usando gradientes de concentración o bien gradientes de pH.

60 El mejor agente extractante en la actualidad es el denominado hiba (ácido 2-hidroxiisobutírico) introducido en el año 1956. Pero desde entonces han aparecido pocas novedades y el hiba sigue mostrando una efectividad única en la separación de los lantánidos.

65

ES 2 340 129 B1

Este compuesto presenta una variación gradual de las constantes de estabilidad desde el La hasta el Lu que permite realizar separaciones analíticas en un único paso:

	M	Log K ₁	Log K ₂	Log K ₃
5	Y ³⁺	2.85	5.16	6.87
10	La ³⁺	2.31	4.06	5.06
	Ce ³⁺	2.44	4.23	5.38
	Pr ³⁺	2.57	4.46	5.80
15	Nd ³⁺	2.63	4.54	6.02
	Sm ³⁺	2.74	4.82	6.38
20	Eu ³⁺	2.76	4.85	6.42
	Gd ³⁺	2.77	4.91	6.57
	Tb ³⁺	2.85	5.08	6.82
25	Dy ³⁺	2.90	5.19	6.98
	Ho ³⁺	2.93	5.31	7.07
	Er ³⁺	2.99	5.41	7.30
30	Tm ³⁺	3.03	5.49	7.44
	Yb ³⁺	3.10	5.47	7.47
35	Lu ³⁺	3.13	5.68	7.76

Otro agente extractante ampliamente usado en la extracción líquido-líquido es el ácido bis(2-etilhexil) fosfórico (HDEHP). Este agente extractante se usa también en procesos de preconcentración y en cromatografía de extracción, y se ha usado para modificar resmas de cambio iónico. Usando HDEHP para la extracción con disolventes el promedio de factor de separación que se alcanza es de solo 2,5 para iones lantánidos de número atómico consecutivo, de manera que es preciso utilizar procesos de extracción multietapa (para alcanzar una separación del 99.9% en una sola etapa sería preciso un factor de enriquecimiento de 1000). Cuando en el sistema se introduce, además del agente complejante, un extractante selectivo capaz formar complejos de diferente estabilidad en función del tamaño del ión como los éteres corona, el AEDT (ácido etilendiaminotetraacético) o el tricloro acetato se alcanzan factores de separación próximos a diez, de modo que aún es preciso usar múltiples etapas para conseguir una buena separación.

Descripción de la invención

En la figura 1 se presenta la fórmula estructural del receptor macrocíclico *N,N'*-Bis[(6-carboxi-2-metilenpiridil)]-1,10-diaza-18-corona-6 (H₂bp18c6) activo para la complejación selectiva y reversible de los iones lantánidos [Ln(III)] y que permite su separación y la recuperación a partir de sus menas, o bien a partir de material procedente de centrales nucleares. Este compuesto puede usarse en disolución para realizar una extracción simple, puede añadirse al eluyente para recuperar los lantánidos de la columna de cambio catiónico en la que se han preconcentrado o mejor aún puede usarse combinadamente con alguno de los agentes complejantes que se usan actualmente en procesos de extracción líquido-líquido.

ES 2 340 129 B1

La variación monótona de las constantes de estabilidad y protonación obtenidas mediante valoración potenciométrica para los complejos de los lantánidos con bp18c6 ($K_{ML} = [ML]/[M][L]$; $K_{MHL} = [MHL]/[ML][LH]$), incluidas a continuación:

	Log K_{ML}	Log K_{MHL}
5	La 14.99 (0.02)	2.28 (0.03)
	Ce 15.11 (0.009)	2.07 (0.02)
10	Pr 14.70 (0.02)	2.96 (0.04)
	Nd 14.357 (0.007)	2.08 (0.02)
	Sm 13.804 (0.007)	2.703 (0.007)
	Eu 13.01 (0.01)	1.97 (0.07)
15	Gd 13.02 (0.008)	2.48 (0.03)
	Tb 11.789 (0.008)	2.91 (0.01)
	Dy 11.72 (0.01)	2.42 (0.06)
	Ho 10.59 (0.02)	-
20	Er 10.10 (0.01)	-
	Tm 9.59 (0.01)	-
	Yb 8.89 (0.02)	-
25	Lu 8.25 (0.02)	-

permiten por sí mismas alcanzar una buena separación, tal y como podemos ver en la figura 3 donde hemos calculado la concentración de ión lantánido libre ($pM = -\log[Ln^{III}]_{libre}$) a 298 K en una disolución acuosa 0,1 M de KCl y con concentraciones totales de agente extractante y de ión lantánido de: $[bp18c6]_0 = 10^{-3}$ M y $[Ln^{III}]_0 = 10^{-3}$ M.

Además, se puede aprovechar el diferente comportamiento de los agentes extractantes habituales y del agente extractante objeto de esta patente de manera que será posible alcanzar una selectividad mucho mayor sumando los efectos de ambos, usando un agente quelatante en la fase orgánica y bp18c6 como agente enmascarante en la fase acuosa. De hecho ya se ha usado el 18-corona-6 como agente enmascarante selectivo en la fase acuosa para mejorar la selectividad del proceso de separación (Tsurubou, S.; Mizutani, M.; Kadota, Y.; Yamamoto, T.; Umetani, S.; Sasaki, T.; Le, Q. T. H.; Matsui, M. *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 1465-1469) pero la selectividad de este receptor hacia los iones lantánidos más ligeros ($\Delta \log K_{ML} = \log K_{LaL} - \log K_{YbL} = 1,25$, medida en carbonato de propileno; Almasio, M.-C.; Arnaud-Neu, F.; Schwing-Weill, M. J. *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 1296-1306.), es mucho menor que la observada para el bp18c6 ($\Delta \log K_{ML} = \log K_{LaL} - \log K_{YbL} = 6,10$) de manera que se mejora la selectividad en 5 órdenes de magnitud.

Además, la variación de las constantes de estabilidad de los complejos de bp18c6 a lo largo de la serie de los lantánidos sigue una secuencia inversa a la de la mayoría de los agentes complejantes usados, de modo que ambos tendrán un efecto sinérgico, sumándose y consiguiendo una mejor separación que ambos agentes extractantes independientemente. Otra propiedad importante de los complejos de los lantánidos con bp18c6 es su rápida cinética de formación, un requisito imprescindible para su utilización en procesos de separación y purificación de los iones lantánidos.

También es posible unir el bp18c6 a cualquiera de los tipos de polímeros usados habitualmente en la preparación de resinas de cambio iónico (especialmente copolímeros de estireno con divinilbenceno o con etilenglicol) o bien se pueden unir a sílica gel sustituyéndolos con trietoxisilano (ver por ejemplo Solvent Extraction and Ion Exchange (1989) 7(5) 855-864 para ver el proceso de funcionalización de un éter corona de esta manera). De esta manera se obtendrá una resina de cambio iónico selectiva puesto que la funcionalidad del receptor no cambia si se introducen sustituyentes respetando el esqueleto presentado en la figura 1.

El receptor se puede preparar siguiendo un proceso en cinco etapas siguiendo el esquema de la figura 2 con un rendimiento global del 28% calculado a partir del reactivo comercial ácido dipicolínico. La síntesis de bp18c6 implica la esterificación del ácido dipicolínico y la reducción parcial del correspondiente éster metílico con $NaBH_4$. A continuación se transforma el alcohol resultante en el derivado clorometilado utilizando cloruro de tionilo. El éster metílico del ácido 6-clorometilpiridin-2-carboxílico se hace reaccionar con el éter corona comercial 4,13-diaza-18-corona-6 en acetonitrilo empleando carbonato sódico como base, y finalmente se realiza la hidrólisis de los ésteres empleando ácido clorhídrico 6 M.

Actualmente los agentes extractantes utilizados para la recuperación de los iones lantánidos muestran una mayor extractabilidad hacia los lantánidos de mayor peso atómico puesto que forman con ellos los complejos más estables mientras que la estabilidad de los complejos disminuye al disminuir el número atómico del ión lantánido. En cambio, el agente extractante objeto de la patente presenta una variación opuesta de las constantes de estabilidad tal y como se indicó anteriormente, es decir los complejos más estables corresponden a los iones lantánidos de menor número atómico y la estabilidad de los complejos disminuye a medida que aumenta el número atómico del metal.

ES 2 340 129 B1

La variación en las constantes de estabilidad es mayor que la que presenta el agente comercial usado actualmente (HIBA) de manera que permitirá una separación más efectiva y un mayor grado de pureza de los lantánidos obtenidos. A pH elevado todos los iones lantánidos deben de formar complejos estables con el receptor, a medida que disminuimos el pH se irán liberando los lantánidos más pesados secuencialmente desde el Lu al La de modo que al alcanzar pH 2 se habrán recuperado y separado todos los iones.

Descripción de las figuras

Para completar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características del invento, se acompaña a la presente memoria descriptiva, como parte integral de la misma, un juego de figuras en el que, con carácter ilustrativo y no limitativo, se representa lo siguiente:

• Figura 1: Fórmula estructural del receptor macrocíclico *N,N'*-Bis[(6-carboxi-2-metilenpiridil)]-1,10-diaza-18-corona-6 (H₂bp18c6).

• Figura 2: Esquema que representa el proceso de síntesis del receptor H₂bp18c6, donde las condiciones indicadas en el mismo son: i) MeOH, H₂SO₄; ii) NaBH₄, MeOH; iii) SOCl₂; iv) 4,13-diaza-18-corona-6, Na₂CO₃, CH₃CN; v) HCl (6 M).

• Figura 3: Gráfica donde se representa la concentración de ión lantánido libre ($pM = -\log[LnIII]_{libre}$) en función del pH, a 298 K en una disolución acuosa 0,1 M de KCl y con concentraciones totales de agente extractante y de ión lantánido de: $[bp18c6]_0 = 10^{-3}$ M y $[LnIII]_0 = 10^{-3}$ M.

Realización preferente de la invención

El receptor mencionado en la reivindicación 1, presenta un incremento en el valor de las constantes de estabilidad de sus complejos con los lantánidos, al pasar de un lantánido al siguiente, que es mayor que la que presentan los agentes extractantes actualmente en uso, además la variación es inversa a la que presentan la mayoría de estos agentes. Esto permitirá una separación más efectiva y obtener mayor grado de pureza con menos etapas de extracción.

El receptor presentado, o cualquier otro compuesto que contenga a este receptor como grupo funcional dentro de su estructura, puede ser usado para separar y recuperar de manera selectiva los iones lantánidos, aprovechando la variación monótona de las constantes de estabilidad a medida que aumenta el número atómico. Para separar los iones lantánidos se puede hacer una extracción simple líquido-líquido o bien hacer pasar a una disolución del bp18c6 por una columna de cambio catiónico en que estén retenidos los lantánidos, introduciendo un gradiente de pH o incluso se puede hacer pasar una disolución que los contenga, procedente por ejemplo de la lixiviación de una mena por una columna rellena de la resina polimérica, o de la sílica gel a la que se ha fijado el receptor.

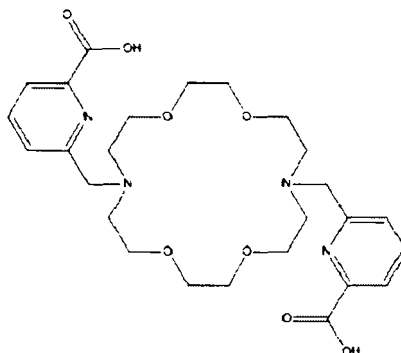
Modificando el pH será posible retener diferentes lantánidos de modo que a mayor pH todos los lantánidos estarán retenidos, y a medida que se va disminuyendo el pH del eluyente se irán liberando los iones lantánidos de manera secuencial, primero los de mayor peso atómico y posteriormente los de menor peso atómico.

Además, se puede aprovechar el diferente comportamiento de los agentes extractantes habituales y del agente extractante objeto de esta patente de manera que será posible alcanzar una selectividad mucho mayor sumando los efectos de ambos, usando un agente quelatante en la fase orgánica y bp18c6 como agente enmascarante en la fase acuosa. De hecho ya se ha usado el 18-corona-6 como agente enmascarante selectivo en la fase acuosa para mejorar la selectividad del proceso de separación (Tsurubou, S.; Mizutani, M.; Kadota, Y.; Yamamoto, T.; Umetani, S.; Sasaki, T.; Le, Q. T. H.; Matsui, M. *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 1465-1469) pero la selectividad de este receptor hacia los iones lantánidos más ligeros ($\Delta \log K_{ML} = \log K_{LaL} - \log K_{YbL} = 1,25$, medida en carbonato de propileno; Almasio, M.-C.; Arnaud-Neu, F.; Schwing-Weill, M. J. *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 1296-1306.), es mucho menor que la observada para el bp18c6 ($\Delta \log K_{ML} = \log K_{LaL} - \log K_{YbL} = 6,10$) de manera que se mejora la selectividad en 5 órdenes de magnitud. Además, la variación de las constantes de estabilidad de los complejos de bp18c6 a lo largo de la serie de los lantánidos sigue una secuencia inversa a la de la mayoría de los agentes complejantes usados, de modo que ambos tendrán un efecto sinérgico, sumándose y consiguiendo una mejor separación que ambos agentes extractantes independientemente.

De esta manera podremos obtener una buena separación de todos los lantánidos. Los métodos cromatográficos serán especialmente útiles en separaciones analíticas donde se trabaja con pequeños volúmenes, mientras que cuando se requiere la separación de grandes cantidades es preferible recurrir a métodos de extracción, en ese caso el uso combinado de el bp18c6 con los agentes usados actualmente lleva a separaciones mucho más efectivas puesto que el efecto de ambos agentes en la fase acuosa y en la fase orgánica se suman.

REIVINDICACIONES

5 1. Compuesto para la extracción selectiva de los iones lantánidos de fórmula $C_{26}H_{36}N_4O_8$ · cuya fórmula estructural se representa en la figura:



10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

2. Compuesto para la extracción selectiva de los iones lantánidos descrito en la reivindicación 1 **caracterizado** porque las constantes de estabilidad de sus complejos con los iones lantánidos disminuyen a medida que aumenta el número atómico de los mismos.

3. Compuesto para la extracción selectiva de los iones lantánidos descrito en la reivindicación 1 y 2 **caracterizado** porque sus complejos con los iones lantánidos presentan una variación de las constantes de estabilidad entre lantánidos de número atómico consecutivo mayor que la que presentan los agentes extractantes usados hasta el momento.

4. Procedimiento para la preparación de un compuesto para la extracción selectiva de los iones lantánidos descrito en la reivindicación 1, 2, 3 y 4 a partir de los compuestos comerciales ácido dipicolínico y 4,13-diaza-18-corona-6 siguiendo un proceso en cinco etapas: 1^o) esterificación del ácido dipicolínico en metanol en presencia de ácido sulfúrico, 2^a) reducción parcial del correspondiente éster metílico con $NaBH_4$. 3^a) Transformación del alcohol resultante en el derivado clorometilado utilizando cloruro de tionilo. 4^a) se hace reaccionar el éster metílico del ácido 6-clorometilpiridin-2-carboxílico, generado en la etapa anterior, con el éter corona comercial 4,13-diaza-18-corona-6 en acetonitrilo empleando carbonato sódico como base, y 5^a) se realiza la hidrólisis de los ésteres empleando ácido clorhídrico 6 M para obtener el compuesto descrito en la reivindicación 1.

5. Uso del compuesto para la extracción selectiva de los iones lantánidos descrito en la reivindicación 1, en su forma desprotonada, para complejar de forma selectiva a los iones lantánidos.

6. Uso del compuesto para la extracción selectiva de los iones lantánidos, descrito en la reivindicación 1, para controlar, modificando el pH, qué iones lantánidos se encuentran complejados y cuáles se encuentran libres.

7. Uso del compuesto para la extracción selectiva de los iones lantánidos, descrito en la reivindicación 1, en sistemas en dos fases para mejorar el rendimiento del proceso de extracción aprovechando la estabilidad creciente de los complejos que forma con los iones lantánidos al disminuir el número atómico.

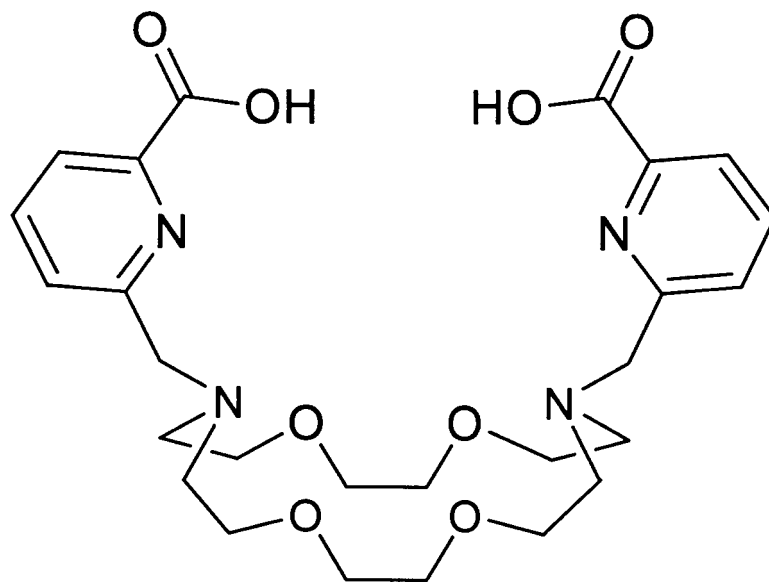


FIG.- 1

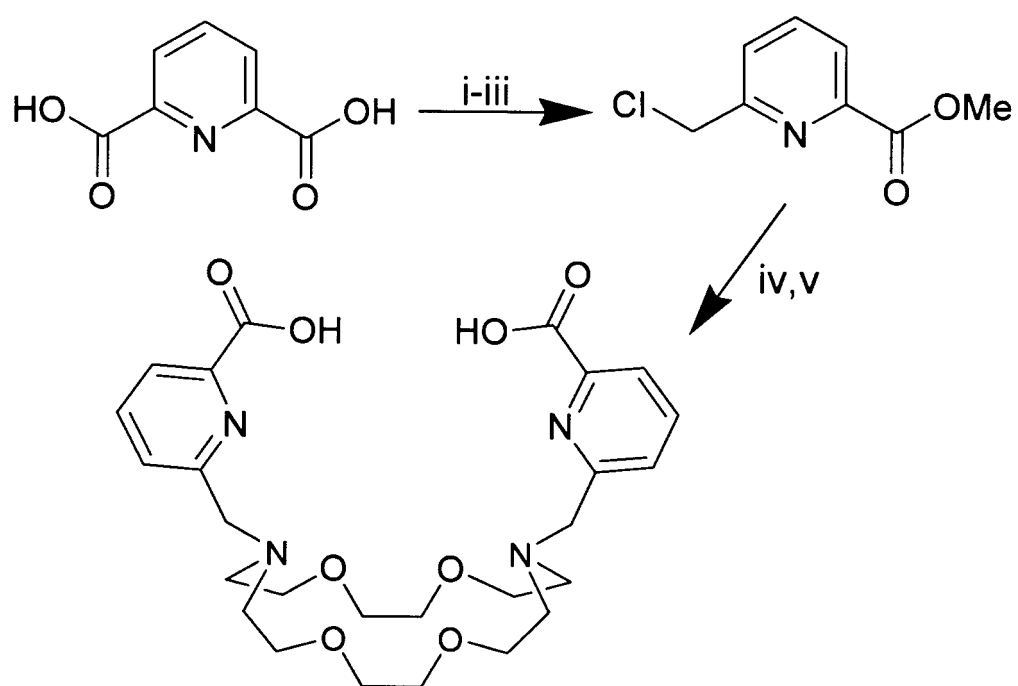


FIG.- 2

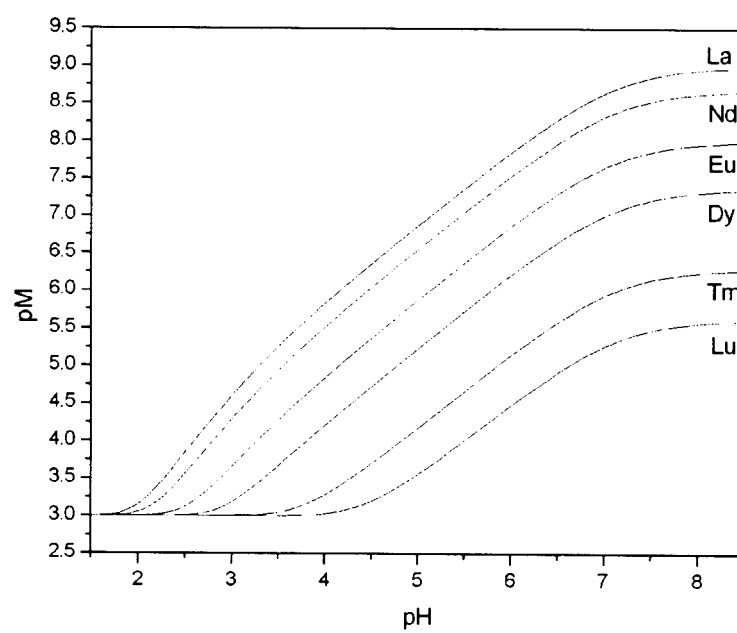


FIG.- 3



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 340 129

② Nº de solicitud: 200803169

③ Fecha de presentación de la solicitud: 03.11.2008

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: **C07D 413/06** (2006.01)
C22B 59/00 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	TSUKUBE, H. "Double armed crown ethers and armed macrocycles as a new series of metal-selective reagents: a review". Talanta, 1993, Vol. 40, No. 9, páginas 1313-1324. Ver página 1316, figura 4, columna 2, párrafo 2.	1-7
A	GONZÁLEZ-LORENZO, M. et al. "Conformational study of lanthanide (III) complexes of N-(2-salicylaldiminatobenzyl)-1-aza-18-crown-6 by using X-ray and ab initio methods". Polyhedron, 2008, Vol. 27, páginas 1415-1422. Ver páginas 1415 y 1416, Introducción, Esquema 1.	1-7
A	PIETRASZKIEWICZ, M. et al. "Luminescent lanthanide complexes with macrocyclic N-oxides". Spectrochimica Acta Part A, 1998, Vol. 54, páginas 2229-2236. Ver página 2229, resumen; página 2231, figura 1, compuesto 2.	1-7
A	PLATAS-IGLESIAS, C. et al. "Lanthanide Chelates Containing Pyridine Units with Potential Application as Contrast Agents in Magnetic Resonance Imaging". Chemistry European Journal, 2004, Vol. 10, páginas 3579-3590. Ver página 3579, resumen, columna 1; página 3580, Esquema 1, compuesto H4L.	1-7

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

11.05.2010

Examinador

N. Martín Laso

Página

1/4

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

C07D, C22B

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, XPESP, NPL, CAS.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 11.05.2010

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	1-7	SÍ
	Reivindicaciones		NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	1-7	SÍ
	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 ha sido publicada.

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	Talanta, 1993, Vol. 40, No. 9, páginas 1313-1324.	1993
D02	Polyhedron, 2008, Vol. 27, páginas 1415-1422	21/02/2008
D03	Spectrochimica Acta Part A, 1998, Vol. 54, páginas 2229-2236.	1997
D04	Chemistry European Journal, 2004, Vol. 10, páginas 3579-3590.	03/06/2004

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 al compuesto N,N'-Bis [6-carboxi-2-metilenpiridil]-1,10-diaza-18-corona-6, a su método de preparación y a su uso para la complejación selectiva de iones lantánidos.

El documento D01 divulga un éter corona funcionalizado en los N con el grupo metilenpiridil: el N,N'-Bis [2-metilenpiridil]-1,10-diaza-18-corona-6. Dicho compuesto se coordina de forma selectiva con los iones Na⁺, Ca²⁺ y Zn²⁺ y Cu²⁺ (página 1316, figura 4, columna 2, párrafo 2).

Los documentos D02 y D03 divulgan como complejantes de iones lantánidos éteres corona del tipo 1,10-diaza-18-corona-6, funcionalizados en el N con distintos sustituyentes. Entre los sustituyentes se encuentran el grupo salicilaldiminatobencil (ver documento D02, página 1415 y 1416, Introducción, Esquema 1), y el grupo bisoquinolin-dioxido (ver documento D03, página 2229, resumen; página 2231, figura 1, compuesto 2).

El documento D04 divulga el uso para la complejación de iones lantánidos del ácido etilendiamino-diacético funcionalizado en los N con el grupo metilenpiridil-carboxilato (página 3579, resumen, columna 1; página 3580, Esquema 1, compuesto H4L).

Ninguno de los documentos anteriores divulga un compuesto como el definido en la solicitud, en consecuencia las reivindicaciones 1-7 de la solicitud son nuevas (Art. 6.1 LP 11/1986).

Por otro lado, la diferencia existente entre los compuestos divulgados en los documentos D01-D03 para la complejación de iones lantánidos con el definido en la solicitud, reside en la funcionalización del éter corona con el grupo metilenpiridil-carboxilato.

Aunque el documento D04 divulga un compuesto funcionalizado con dicho grupo para la complejación de iones lantánidos, el sustrato es muy diferente a los éteres corona definidos en la solicitud. Por lo tanto, se considera que la provisión de un éter corona funcionalizado con el grupo metilenpiridil-carboxilato como compuesto para llevar a cabo la complejación selectiva de iones lantánidos no resultaría evidente para un experto en la materia.

En consecuencia, la invención definida en las reivindicaciones 1-7 de la solicitud posee actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986).