

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 541 980**

21 Número de solicitud: 201400073

51 Int. Cl.:

C07D 311/56 (2006.01)

G01N 21/64 (2006.01)

G01N 33/22 (2006.01)

C07F 5/00 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

28.01.2014

43 Fecha de publicación de la solicitud:

28.07.2015

71 Solicitantes:

UNIVERSIDAD DE BURGOS (100.0%)
C/ Hospital del Rey s/n
09001 Burgos ES

72 Inventor/es:

PABLOS LAGARTOS, Jesús Luis;
TRIGO LÓPEZ, Miriam;
VALLEJOS CALZADA, Saúl ;
MUÑOZ SANTAMARÍA, María Asunción ;
MENDÍA JALÓN, Aranzazu;
GARCÍA GARCÍA, Félix Clemente ;
SERNA ARENAS, Felipe ;
GARCÍA PÉREZ, José Miguel ;
SARABIA PEINADOR, Luis Antonio y
ORTIZ FERNÁNDEZ, María De La Cruz

54 Título: **Materiales poliméricos sólidos para la detección fluorogénica de explosivos nitroderivados y utilización de los mismos**

57 Resumen:

Nuevos materiales poliméricos sólidos para la detección fluorogénica de explosivos nitroderivados basados en nuevos monómeros vinílicos derivados de la familia de las hidroxycumarinas y sus complejos con terbio (III) y samario (III), que actúan como sensores fluorogénicos de explosivos nitroderivados tales como TNT (2,4,6-trinitrotolueno), ciclotrimetilentrinitramina (RDX) y tetranitrato de pentaeritritol (PETN), a través de la detección de vapores de estos compuestos.

ES 2 541 980 A1

**MATERIALES POLIMÉRICOS SÓLIDOS PARA LA DETECCIÓN
FLUOROGÉNICA DE EXPLOSIVOS NITRODERIVADOS Y UTILIZACIÓN
DE LOS MISMOS**

5

DESCRIPCIÓN

OBJETO DE LA INVENCION

10 La presente invención se refiere a nuevos
materiales poliméricos sólidos para la detección
fluorogénica de explosivos nitroderivados basados en
nuevos monómeros vinílicos derivados de la familia de
las hidroxicumarinas y sus complejos con terbio(III) y
samario(III), que actúan como sensores fluorogénicos de
15 explosivos nitroderivados tales como TNT (2,4,6-
trinitrotolueno), ciclotrimetilentrinitramina (RDX) y
tetranitrato de pentaeritritol (PETN), a través de la
detección de vapores de estos compuestos.

20 Mediante la polimerización de estos monómeros se
obtienen películas o membranas densas, por
copolimerización de estos monómeros con otros, entre los
que se incluyen monómeros polifuncionales, para
proporcionar materiales con buenas propiedades
25 mecánicas, tanto en seco como en hinchado, que se
comportan como sensores fluorogénicos sólidos de vapores
de compuestos nitroderivados, TNT, RDX y PETN. Además,
la utilización conjunta de estos sensores en forma de
matriz de sensores y el tratamiento estadístico de los
30 datos obtenidos a partir de su utilización permite la
detección selectiva de estos compuestos y su
diferenciación de otros interferentes similares, tales
como 1-cloro-4-nitrobenzeno (ClNB), 2-nitro-m-xileno
(NX), 1,3-dinitrobenzeno (1,3-DNB), 2-nitrotolueno (2-

NT), 4-nitrotolueno (4-NT) y 2,4-dinitrotolueno (2,4-DNT). Además, la utilización conjunta de estos sensores, en forma de matriz de sensores, y de un análisis de datos multivariante permite la detección selectiva de estos compuestos y su diferenciación de otros interferentes similares, así como la evaluación de las probabilidades de cometer falsos positivos y falsos negativos. En concreto se aplicarán técnicas de regresión y clasificación basadas en variables latentes y/o técnicas basadas en redes neuronales a los espectros de fluorescencia completos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

El desarrollo de nuevos sensores, cromogénicos y fluorogénicos, simples, rápidos y baratos para la detección de artefactos y trazas de explosivos como TNT, RDX y PETN, por parte de personal no especializado y mediante técnicas convencionales (K.L. Diehl, E.V. Anslyn, Chem. Soc. Rev. 2013, 42, 8596-8611; D.S. Moore, Rev. Sci. Instrum. 2004, 75, 2499-2512; J. Cho, R. Anandakathir, A. Kumar, J. Kumar, P.U. Kurup, Sens. Actuators. B, 2011, 160, 1237-1243) se ha convertido en un importante reto, debido a la cada vez mayor globalización de ataques terroristas, tanto en la detección de artefactos peligrosos como por la elevada toxicidad de los explosivos nitroderivados, fácilmente absorbidos por la piel y el tracto intestinal (W.D. McNally, Toxicity, Industrial medicine, Chicago, IL, 1937).

Dentro de las técnicas comúnmente usadas en la detección de TNT se encuentran la espectrometría de movilidad de iones (IMS) (D.S. Moore, Sense Imaging, 2007, 8, 9-38), la cromatografía de gases (GC) y la

cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) acoplada a diversos equipos como UV-vis y espectrometría de masas (T.F. Jenkins, D.C. Leggett, C.L. Grant, C.F. Bauer, Anal. Chem. 1986, 58, 170-175; R. Bongiovanni, 5 G.E. Podolak, L.D. Clark, D.T. Scarborough, Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 1984, 45, 222-226; D.H. Fine, W.C. Yu, E.U. Goff, J. Forensic Sci. 1984, 29, 732-746; H.R. Beller, K. Tiemeier, Environ. Sci. Technol. 2002, 36, 2060-2066), técnicas precisas pero que requieren de un 10 equipamiento muy caro y de técnicos especialistas en este tipo de análisis, junto con el hecho de no poder realizar un análisis *in situ* en el lugar de interés.

Dentro del marco de la detección fluorogénica de 15 explosivos nitroderivados, la detección de vapores de explosivos representa un importante reto debido a las bajas presiones de vapor de esta familia de compuestos (R.G. Ewing, M.J. Waltman, D.A. Atkinson, J.W. Grate, P.J. Hotchkiss, TrAC-Trend. Anal. Chem. 2013, 42, 35- 20 48), lo que aumenta la dificultad en el desarrollo de nuevos materiales capaces de detectar trazas de compuestos potencialmente peligrosos a través de la presencia de vapores mediante variaciones en la fluorescencia de estos (A. Alvarez, A. Salinas-Castillo, 25 J. M. Costa-Fernández, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, Trac-Trend. Anal. Chem., 2011, 9, 1513-1525; S. W. Thomas, G. D. Joly, T. M. Swager, Chem. Rev. 2007, 107, 1339-1386; J. M. García, F. C. García, F. Serna, J. L. de la Peña, Polym. Rev. 2011, 51, 341-390; K. J. Albert and D. R. 30 Walt, 2000, 72, 1947-1955).

Así, por ejemplo en el documento EP0401861 B1 se describe un sistema de barrido de detección de 35 explosivos usado para la detección de explosivos y otras sustancias controladas como drogas o narcóticos. El

sistema de barrido detecta las emisiones de vapor y/o partículas de tales e informa de su presencia en un individuo u objeto y de su concentración. El sistema de barrido consta de una cámara de muestra para la recogida de las emisiones de vapor y/o partículas, un sistema de concentración y análisis para la purificación de las emisiones de vapor y/o partículas recogidas y el análisis químico detallado subsiguiente de dichas emisiones, y un sistema de control y de procesamiento de datos para el control de todo el sistema.

Así, con el fin de facilitar la detección de analitos de interés, el desarrollo de moléculas y materiales que actúan como sensores cromogénicos o fluorogénicos es un tema de gran actualidad científica y tecnológica.

Por ello, y con el objetivo de obtener materiales sensores simples, rápidos, baratos y fáciles de usar, sería ventajoso disponer de membranas densas como materiales sensores en el desarrollo de este campo (J. M. García, F. C. García, F. Serna, J. L. de la Peña, Polym. Rev. 2011, 51, 341-390, S. Vallejos, P. Estévez, F. C. García, F. Serna, J. L. de la Peña, Chem. Commun. 2010, 46, 7951-7953, N. San-José, J. Soto, Org. Lett. 2007, 9, 2429-2432). Igualmente sería deseable disponer de películas sólidas que se pueden manejar con facilidad, tanto en seco como en húmedo, en relación con esta tecnología.

La presente invención proporciona materiales poliméricos sólidos novedosos que permiten la detección de compuestos nitroderivados y explosivos (TNT, RDX y PETN) mediante cambios en los espectros de fluorescencia debidos a la presencia de vapores de estos compuestos.

La principal ventaja reside en la preparación de un material que presenta buenas propiedades físicas y que permite la detección de vapores de explosivos.

5 **DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION**

En general, la presente invención se refiere a nuevos materiales poliméricos para la detección fluorogénica de explosivos nitroderivados basados en monómeros vinílicos derivados de la familia de las hidroxycumarinas y sus complejos con terbio(III) y samario(III), que actúan como sensores fluorogénicos de explosivos nitroderivados, TNT (2,4,6-trinitrotolueno), ciclotrimetilentrinitramina (RDX) y tetranitrato de pentaeritritol (PETN), en forma sólida, a través de la detección de vapores de estos compuestos.

En un primer aspecto, la invención se refiere a nuevos materiales poliméricos basados en monómeros vinílicos derivados de la familia de las hidroxycumarinas y sus complejos con terbio(III) y samario(III), en particular al monómero vinílico derivado de una bis-cumarina, concretamente *N*-(4-(bis(4-hidroxi-2-oxocumarin-3-il)metil)fenil)metacrilamida y los complejos con terbio(III) y samario(III) obtenidos a partir de este monómero vinílico, así como a las membranas poliméricas densas obtenidas por copolimerización de éste con distintos monómeros, tanto hidrofílicos como hidrofóbicos, con uno o varios enlaces múltiples polimerizables, para la detección fluorogénica de vapores de explosivos nitroderivados.

En un segundo aspecto, la invención se refiere al uso de los materiales poliméricos citados como

sensores en aplicaciones de detección fluorogénica de vapores de explosivos nitroderivados.

En la presente descripción, los términos "polímero" y "polimerización" se deben entender en el sentido más amplio abarcando por tanto "homopolímeros y copolímeros" y "homopolimerización y copolimerización" respectivamente.

10 DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Se complementa la presente memoria descriptiva, con un juego de figuras, ilustrativas y no limitativas de la invención.

15

Figura 1: Caracterización de la 3,3'-((4-nitrofenil)metilen)bis(4-hidroxycumarin-2-ona): (a) estructura química; (b) espectro de infrarrojo; (c) resonancia magnética de protón (RMN ^1H); (d) resonancia magnética de carbono (RMN ^{13}C).

20

Figura 2: Caracterización de la 3,3'-((4-aminofenil)metilen)bis(4-hidroxycumarin-2-ona): (a) estructura química; (b) espectro de infrarrojo; (c) resonancia magnética de protón (RMN ^1H); (d) resonancia magnética de carbono (RMN ^{13}C).

25

Figura 3: Caracterización de la N-(4-(bis(4-hidroxi-2-oxo-cumarin-3-il)metil)fenil)metacrilamida: (a) estructura química; (b) espectro de infrarrojo; (c) resonancia magnética de protón (RMN ^1H); (d) resonancia magnética de carbono (RMN ^{13}C).

30

Figura 4: Caracterización del complejo derivado de la N-(4-(bis(4-hidroxi-2-oxo-cumarin-3-il)metil)-

35

fenil)metacrilamida con terbio(III) y monómero
vinílico (I): a) Espectro de resonancia
magnética de protón (RMN 1H), b) Espectro de
resonancia magnética de carbono (RMN 13C) y c)
espectro de infrarrojo.

5

Figura 5: Caracterización del complejo derivado de la N-
(4-(bis(4-hidroxi-2-oxo-cumarin-3-il)metil)-
fenil)metacrilamida con samario(III) y
monómero vinílico (Ia) Espectro de resonancia
magnética de protón (RMN 1H), b) Espectro de
resonancia magnética de carbono (RMN 13C) y c)
espectro de infrarrojo.

10

Figura 6: Caracterización de las membranas densas MemI
(copolimerización de la N-(4-(bis(4-hidroxi-2-
oxo-cumarin-3-il)metil)fenil)metacrilamida),
MemII (copolimerización del complejo de la N-
(4-(bis(4-hidroxi-2-oxo-cumarin-3-il)metil)-
fenil)metacrilamida) con terbio(III)) y MemIII
(copolimerización del complejo de la N-(4-
(bis(4-hidroxi-2-oxo-cumarin-3-il)metil)-
fenil)metacrilamida) con samario (III). (a)
estructura química (b) Tabla de datos
obtenidos mediante análisis termogravimétrico
(c) Espectros de FTIR.

15

20

Figura 7: Detección de vapores de compuestos
nitroderivados y explosivos de la membrana
densa MemI mediante a) análisis de la
variación de su espectro de fluorescencia con
el tiempo de exposición; b) Representación de
I/I₀ con el tiempo.

30

Figura 8: Detección de vapores de compuestos
nitroderivados y explosivos de la membrana
densa MemII mediante a) análisis de la
variación de su espectro de fluorescencia con
el tiempo de exposición. b) Representación de

35

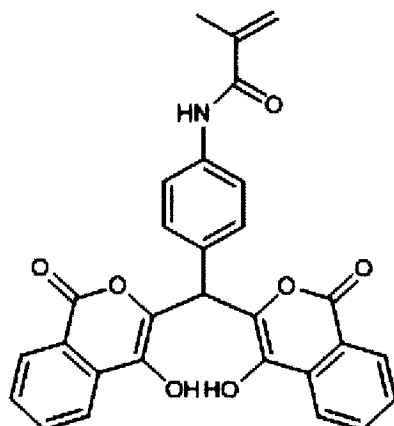
I/I₀ con el tiempo.

Figura 9: Detección de vapores de compuestos nitroderivados y explosivos de la membrana densa MemIII mediante a) análisis de la variación de su espectro de fluorescencia con el tiempo de exposición. b) Representación de I/I₀ con el tiempo.

EXPOSICIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

10 Según el primer aspecto, la invención se refiere a nuevos materiales poliméricos basados en monómeros vinílicos derivados de la familia de las hidroxycumarinas y sus complejos con terbio(III) y samario(III), en particular al monómero vinílico
15 derivado de una bis-cumarina, concretamente N-(4-(bis(4-hidroxi-2-oxocumarin-3-il)metil)fenil)metacrilamida y los complejos con terbio(III) y samario(III) obtenidos a partir de este monómero vinílico, para la detección fluorogénica de vapores de explosivos nitroderivados.

20 Por tanto, la invención proporciona monómeros de estructura I y complejos obtenidos con I por interacción con sales de Tb(III) y Sm(III).



(I)

La invención proporciona igualmente polímeros
5 derivados de los monómeros (met)acrílicos que se
obtienen por polimerización/reticulación del monómero de
estructuras I, II y III con comonómeros que poseen dos o
más grupos polimerizables para obtener materiales
poliméricos como redes insolubles en forma de membranas
10 densas o películas.

Como ejemplos no limitativos de comonómeros que
poseen dos o más grupos polimerizables se citan acrilato
de 2-hidroxietilo (AEH) o dimetacrilato de etilenglicol
15 (EGDMA).

En concreto, los materiales poliméricos sólidos
obtenidos, en forma de membranas densas o películas, se
caracterizan por una combinación ideal de propiedades
20 mecánicas, tanto en seco como en hinchado, es decir, con
agua y disolventes orgánicos (por ejemplo acetona)
dentro de la red polimérica. Esto los convierte en

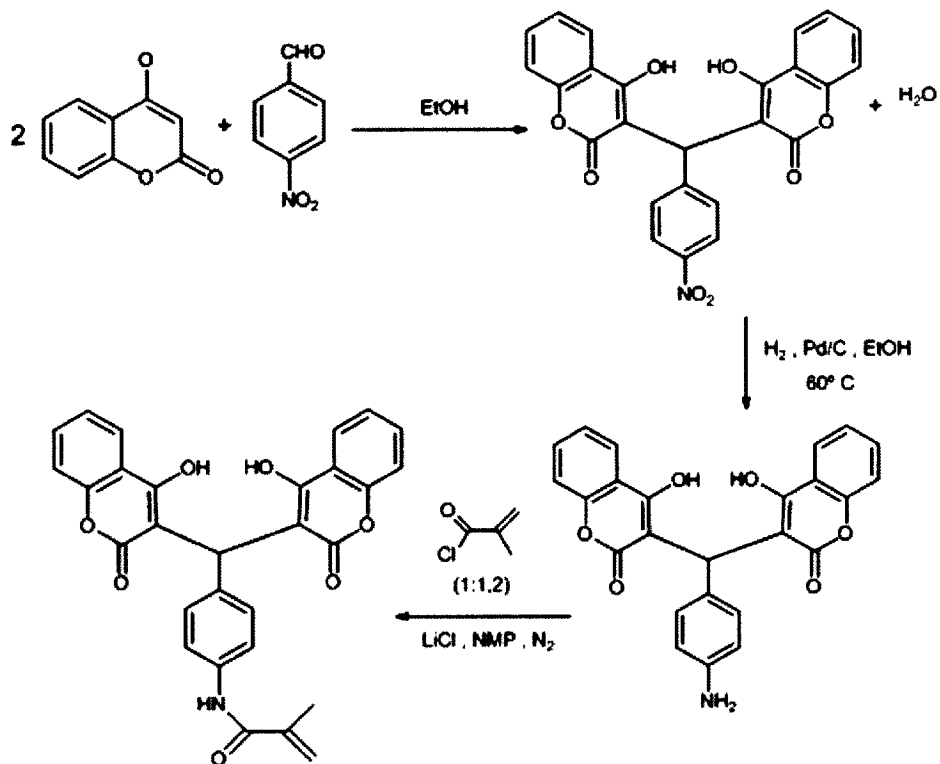
materiales especialmente ventajosos para su utilización en la detección de vapores de compuestos nitroderivados y explosivos como TNT, RDX y PETN.

5 Los materiales poliméricos de la invención experimentan cambios de fluorescencia, ya sea en forma de amortiguamiento de ésta o de aumento de la intensidad de emisión, en presencia de vapores de compuestos nitroderivados explosivos (TNT, RDX y PETN), así como de
10 otros nitroderivados, por ejemplo 1-cloro-4-nitrobenceno (ClNB), 2-nitro-m-xileno (NX), 1,3-dinitrobenceno (1,3-DNB), 2-nitrotolueno (2-NT), 4-nitrotolueno (4-NT) y 2,4-dinitrotolueno (2,4-DNT).

15 La utilización individual de cada material permite detectar la presencia de compuestos nitroderivados explosivos y de compuestos nitrados no explosivos a través del estudio de los espectros de fluorescencia de los materiales poliméricos en las
20 atmósferas de interés, diferenciándolos mediante tratamiento matemático. Así, por ejemplo, el empleo de datos conjuntos de tres materiales, en lo que se denomina habitualmente en este campo "matriz de sensores", permite la detección selectiva, y por tanto
25 la diferenciación, de todos y cada uno de los compuestos mencionados, tanto los considerados explosivos como los nitrados no explosivos. Los datos conjuntos se analizan mediante algoritmos estadísticos.

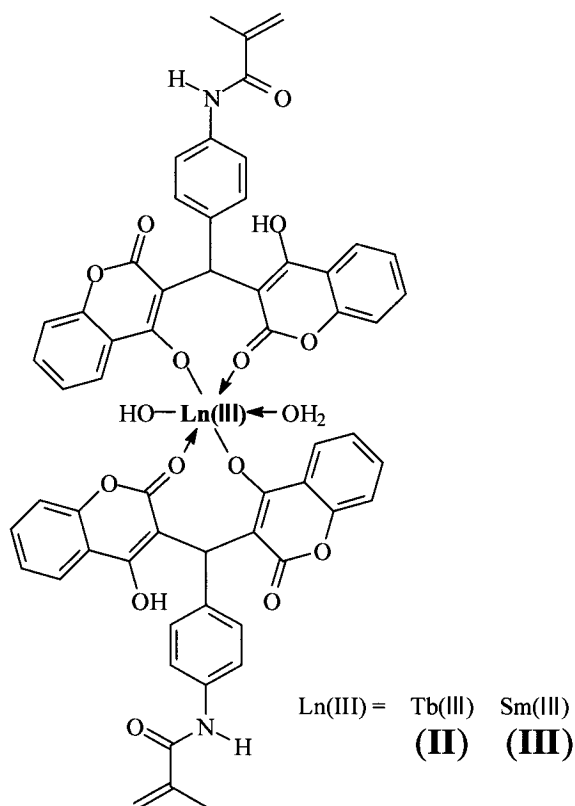
30 En el siguiente Esquema 1 se ilustra un ejemplo ilustrativo y no limitativo de un procedimiento para la obtención de los monómeros vinílicos I.

Esquema 1



Los complejos derivados de Tb(III) y Sm(III) se
 5 obtienen por tratamiento de I con nitrato de terbio y
 samario, respectivamente, y dan lugar a compuestos
 organometálicos con estequiometrías complejas como los
 que se muestran como ejemplo para los compuestos II y
 III.

10



Los polímeros derivados de los monómeros
 (met)acrílicos que se obtienen por polimerización/
 5 reticulación de los monómeros de estructuras I, II y III
 con comonómeros que poseen dos o más grupos
 polimerizables tanto hidrofílicos como hidrofóbicos, con
 uno o varios enlaces múltiples polimerizables, permiten
 obtener los materiales poliméricos de la invención como
 10 redes insolubles en forma de membranas densas o
 películas. La síntesis de los polímeros se puede
 realizar por reacción directa del enlace vinílico
 utilizando un iniciador radicalario térmico o
 fotoquímico. En general la polimerización de los
 15 monómeros o comonómeros vinílicos se puede realizar por
 cualquiera de los procedimientos descritos en la
 literatura para la polimerización de enlaces múltiples.

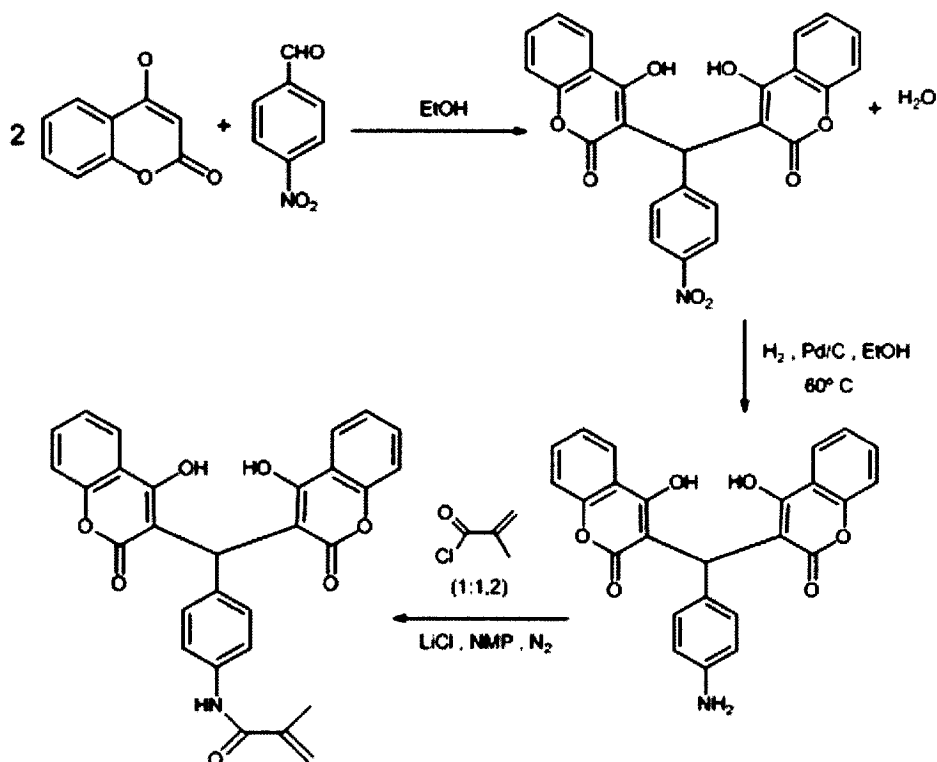
De acuerdo con el segundo aspecto de la invención, los materiales poliméricos de la invención así obtenidos como redes insolubles en forma de membranas densas o película se utilizan para la
5 detección fluorogénica de vapores de explosivos nitroderivados, en forma de membranas sensoras individuales o como matriz de membranas sensoras.

A continuación la invención se describe en base a ejemplos de realización. Los ejemplos son ilustrativos
10 de la invención y en ningún caso limitativos de la misma.

Ejemplos

15 Ejemplo 1. Síntesis de monómeros

Este ejemplo ilustra la preparación y caracterización del monómero N-(4-(bis(4-hidroxi-2-oxocumarin-3-il)metil)fenil)metacrilamida) (**I**) y los
20 complejos derivados de este con terbio (II) y con samario (III), que se llevó a cabo por la siguiente ruta sintética representada en el Esquema 1:



Síntesis de la 3,3'-((4-nitrofenil)metilen)bis(4-hidroxicumarin-2-ona)

5

En un matraz de fondo redondo se disuelven 30,83 mmol (5 g) de 4-hidroxicumarina en 50 ml de etanol absoluto como disolvente. A continuación se añaden 15,42 mmol (2,33 g) de 4-nitrobenzaldehído en una proporción molar 2:1. La mezcla se calienta a reflujo con agitación hasta la aparición de un precipitado insoluble de color amarillo. Tras enfriar a temperatura ambiente, el producto se filtra y se lava varias veces con etanol, secando finalmente a 30°C, obteniendo un rendimiento del 75% (caracterización, ver Fig. 1).

15

Síntesis de la 3,3'-((4-aminofenil)metilen)bis(4-hidroxicumarin-2-ona)

En un reactor de hidrogenación se añaden 4,37 mmol (2 g) de la 3,3'-((4-nitrofenil)metilen)bis(4-hidroxycumarin-2-ona) junto con 20 ml de etanol y 0,2 g de Pd/C (10% en peso de Pd). El sistema se purga y se presuriza con hidrógeno hasta 70 psi. La mezcla se agita a 60°C durante 6 horas, reemplazando el hidrógeno consumido cada 15 minutos hasta estabilizar la presión. Se filtra el crudo resultante y se lava con DMA. La solución obtenida se añade gota a gota sobre agua destilada (500 ml) con agitación, obteniendo un sólido de color marrón, que se seca finalmente a 40°C, obteniendo un rendimiento del 80% (caracterización: ver Fig. 2).

15

Síntesis de la N-(4-(bis(4-hidroxi-2-oxocumarin-3-il)metil)fenil)metacrilamida) (I)

En un matraz de fondo redondo, se disuelven 11,70 mmol (5 g) de la 3,3'-((4-aminofenil)metilen)-bis(4-hidroxycumarin-2-ona) en 20 ml de NMP utilizando atmósfera de nitrógeno. Posteriormente se añaden 14,04 mmol (1,37 ml) de cloruro de metacrililoilo, gota a gota, y un 5% en peso de LiCl. La mezcla se mantiene bajo agitación a temperatura ambiente durante 4 horas. Finalmente la solución se añade sobre agua destilada bajo agitación, obteniéndose un sólido de color marrón claro. Este sólido se lava con agua (3x15 ml) y con éter (3x15 ml). El sólido se seca a vacío a 60°C durante una noche, obteniendo un rendimiento del 80% (caracterización: Ver Fig. 3).

Síntesis de los complejos II y III derivados de la N-(4-(bis(4-hidroxi-2-oxo-cumarin-3-il)metil)fenil)-metacrilamida) con terbio(III) y con Samario (III)

5 A una disolución de la N-(4-(bis(4-hidroxi-2-oxocumarin-3-il)metil)fenil)metacrilamida) (0,41 mmol, 200,0 mg) en acetonitrilo (20 ml) se añade una disolución de la sal de terbio(III) ($Tb(NO_3)_3$) (0,41 mmol, 178,3 mg) en agua milliQ (mínima cantidad). La mezcla se
10 mantiene con agitación durante 30 minutos. Posteriormente, la disolución se basifica hasta pH 4,5-5 mediante la adición gota a gota de una disolución de NaOH 0,1M, apareciendo un precipitado de color marrón. Este sólido se filtra y se lava varias veces con agua y
15 con acetonitrilo, secándose finalmente a 40°C, dando un rendimiento del 75% (caracterización: Ver Fig. 4).

El monómero sensor utilizando la sal de samario(III) $Sm(NO_3)_3$ se obtuvo de manera similar en
20 forma de un sólido de color rosa pálido con un rendimiento del 75% (caracterización: Ver Fig. 5).

Ejemplo 2: Preparación de membranas sensoras

Mediante polimerización en bloque se prepararon
25 tres membranas con la composición que indicada a continuación.

Monómeros:	Acrilato de 2-hidroxietilo (A2HE) , y I, II y III, en una relación A2HE: I, II, III de 99:1
------------	---

Reticulante:	dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA), en un porcentaje en peso sobre el resto de los monómeros del 2%
Fotoiniciador	2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona en un porcentaje en peso del 1,56%, con respecto al peso total de los monómeros

La disolución resultante se inyectó en un molde entre cristales silanizados, de 100 μm de espesor, en ausencia de oxígeno, y se colocó bajo irradiación de una
5 lámpara UV de mercurio (250W, Philips HPL-N, bandas de emisión en la región UV a 304, 314, 335 y 366 nm, con máximo de emisión a 366 nm) (caracterización: ver Fig. 6). La polimerización de los comonómeros I, II y III dio lugar a las membranas MI, MII y MIII, respectivamente.

10

Ejemplo 3: Detección fluorogénica de vapores de compuestos nitroderivados y explosivos, TNT, RDX y PETN mediante las membranas sensoras MI, MII y MIII

15

Este ejemplo ilustra el comportamiento como sensores fluorogénicos de las membranas densas obtenidas mediante copolimerización de monómeros comerciales junto con los monómeros vinílicos obtenidos en el Ejemplo 1, hacia la presencia de vapores de compuestos
20 nitroderivados y explosivos (TNT, RDX y PETN).

25

Las medidas de fluorescencia para la detección de vapores de compuestos nitroderivados se llevaron a cabo de acuerdo con métodos descritos en la bibliografía (Q. Fang, J. Geng., B. Liu, D. Gao, F. Li, Z. Wang, G.

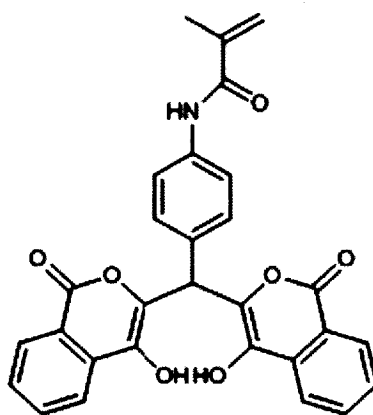
Guan, Z. Zhang. Chem. Eur. J. 2009, 15, 11507 - 11514).

Para ello, se prepararon disoluciones de cada uno de los compuestos nitroderivados en acetonitrilo 0,1M. Después se añadió un mililitro de la disolución sobre un trozo de gasa de entre 40-60 mg, dejando secar a temperatura ambiente durante toda la noche. El trozo de gasa se calentó en un vial abierto a 100°C durante 10 minutos para eliminar trazas de humedad y posteriormente durante 1 hora a 100°C en un vial sellado. Pasado este tiempo, se mantuvo a temperatura ambiente 5 minutos y se introdujo rápidamente la gasa junto con la membrana densa en una cubeta de medida sellada. Se obtuvieron los espectros de fluorescencia cada 30 segundos o 1 minuto a 25°C. La longitud de onda de excitación fue de 360 nm y la apertura de las ventadas de excitación/emisión fue de 5/5, 2,5/5, and 10/10 nm, para las membranas densas MI, MII y MIII respectivamente. Los espectros de fluorescencia obtenidos se muestran en las Fig. 7, 8 y 9.

El análisis conjunto de estos espectros de fluorescencia utilizando técnicas de análisis de datos multivariantes permite la detección selectiva y la diferenciación de los compuestos nitroderivados explosivos y no explosivos. Además, aplicando técnicas de regresión y clasificación basadas en variables latentes y/o técnicas basadas en redes neuronales a los espectros de fluorescencia completos se pueden calcular las probabilidades de cometer falsos positivos y falsos negativos.

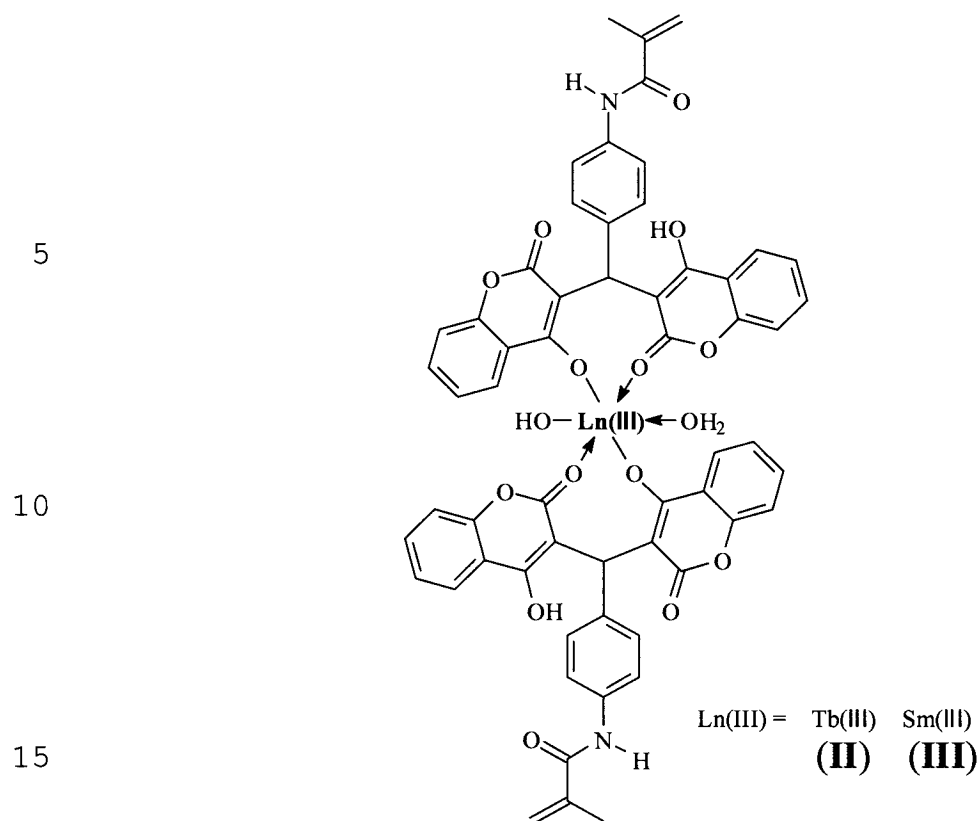
REIVINDICACIONES

1.- Monómeros de estructura I y complejos obtenidos con I por interacción con sales de Tb(III) y Sm(III) con estequiometrias complejas como sensores fluorogénicos de vapores de explosivos nitroderivados.



(I)

2.- Monómeros de estructura I y complejos II y III obtenidos con I por interacción con sales de Tb(III) y Sm(III) con estequiometrias complejas como sensores fluorogénicos de vapores de explosivos nitroderivados.



3.- Monómeros de estructura I y complejos II y III obtenidos con I por interacción con sales de Tb(III) y Sm(III) según la reivindicación 1 o 2, caracterizados porque como sales de Tb(III) y Sm(III) se utilizan nitrato de terbio (III) y nitrato de samario (III) respectivamente.

4.- Materiales poliméricos sólidos derivados de monómeros (met)acrílicos que se obtienen por polimerización de los monómeros de estructuras I, II y III según la reivindicación 1, 2 o 3, con comonómeros que poseen dos o más grupos polimerizables y reticulantes, como sensores fluorogénicos de vapores de explosivos nitroderivados.

5.- Materiales poliméricos sólidos según la reivindicación 4, caracterizados porque como comonómeros que poseen dos o más grupos polimerizables se utilizan acrilato de 2-hidroxietilo o dimetacrilato de

etilenglicol.

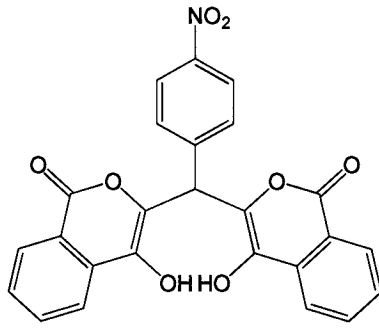
6.- Materiales poliméricos sólidos según la reivindicación 4, caracterizados porque están en forma de membranas densas.

5 7.- Utilización de los materiales poliméricos sólidos según la reivindicación 6 en forma de membranas sensoras para la detección de vapores de explosivos nitroderivados mediante el estudio de los espectros de fluorescencia de los materiales poliméricos en las
10 atmósferas de interés.

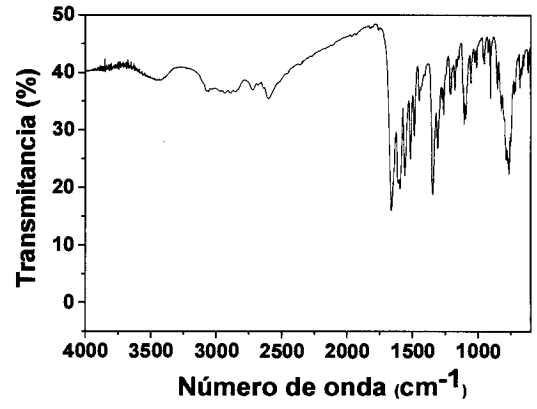
8.- Utilización de los materiales poliméricos sólidos según la reivindicación 7 en forma de matriz de membranas sensoras para la detección selectiva y la diferenciación compuestos nitroderivados explosivos y no
15 explosivos mediante el estudio de los espectros de fluorescencia de los materiales poliméricos en las atmósferas de interés.

9.- Utilización de técnicas de análisis de datos multivariantes, según las reivindicaciones 7 y 8, para
20 la detección selectiva y la diferenciación compuestos nitroderivados explosivos y no explosivos con evaluación de las probabilidades de cometer falsos positivos y falsos negativos aplicando técnicas de regresión y clasificación basadas en variables latentes y/o técnicas
25 basadas en redes neuronales a los espectros de fluorescencia completos.

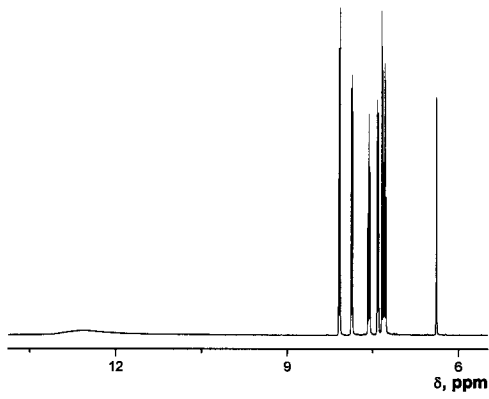
a)



b)



c)



d)

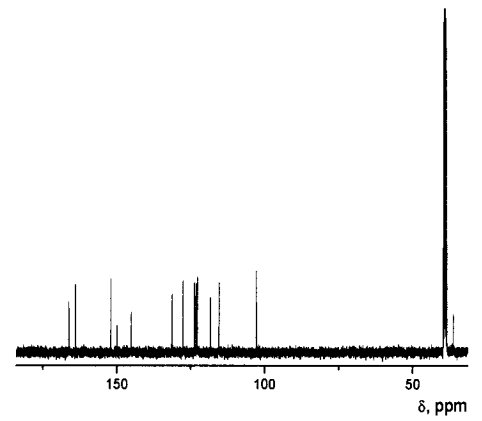
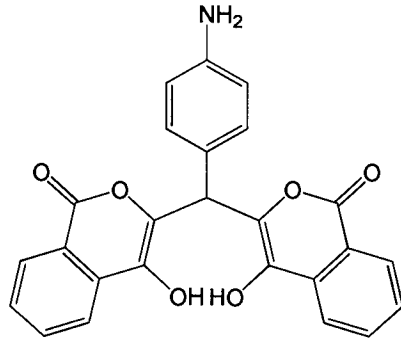
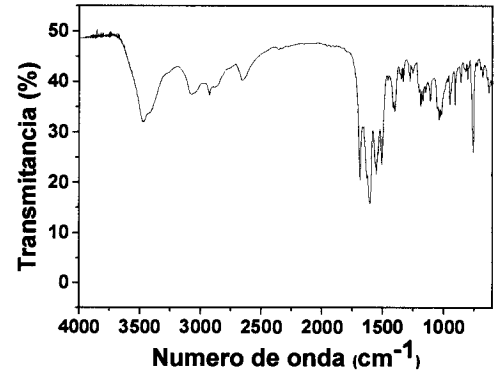


FIGURA 1

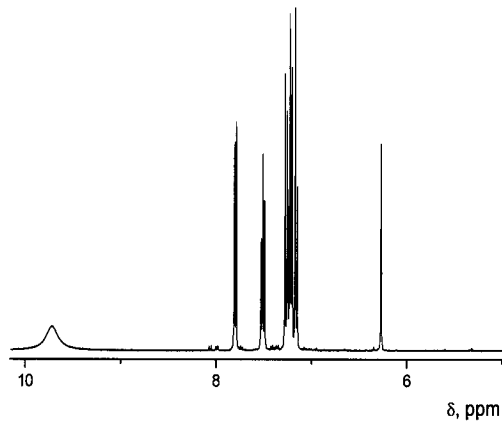
a)



b)



c)



d)

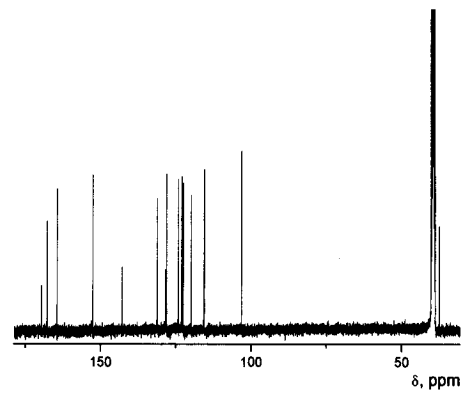
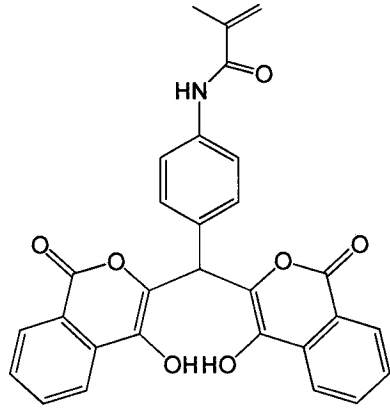
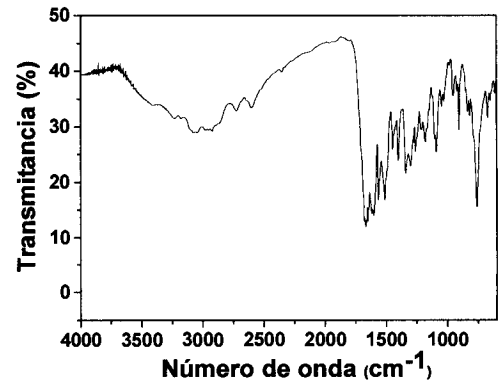


FIGURA 2

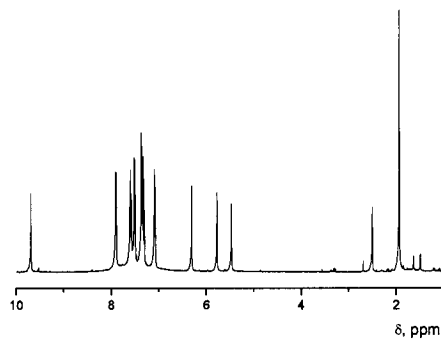
a)



b)



c)



d)

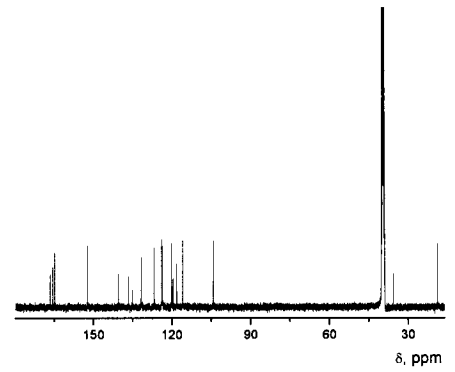
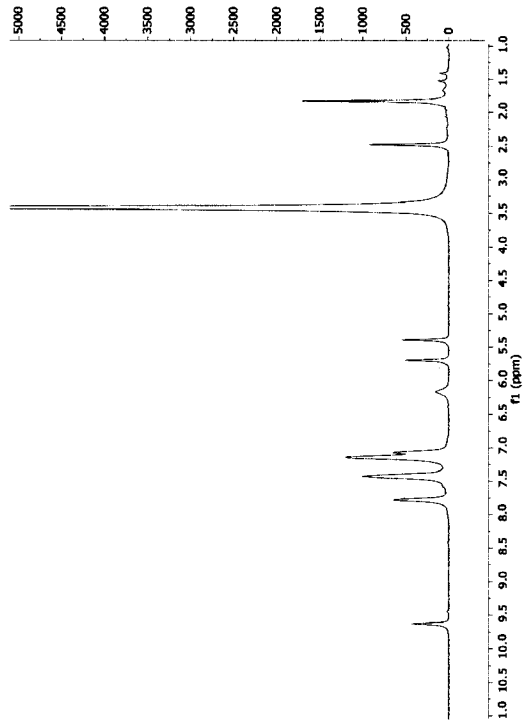
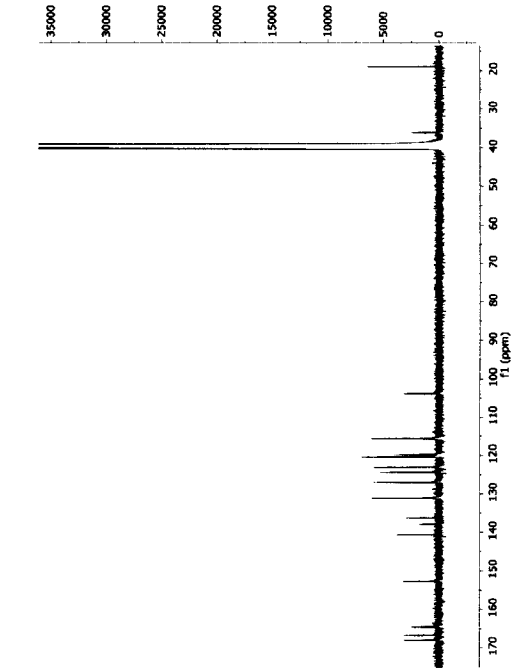


FIGURA 3

a)



b)



c)

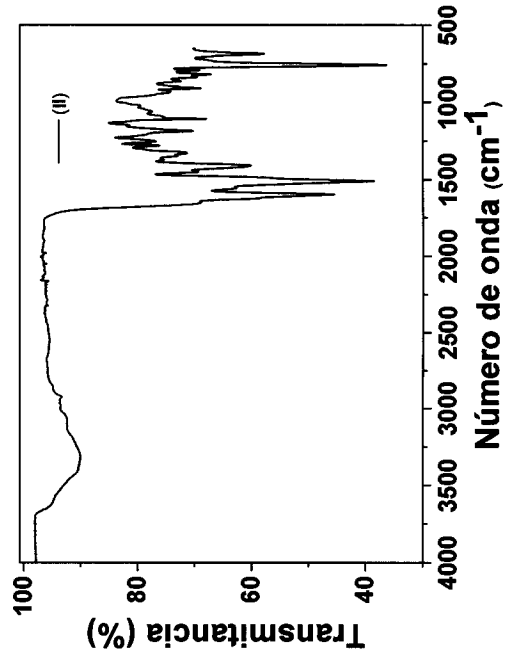
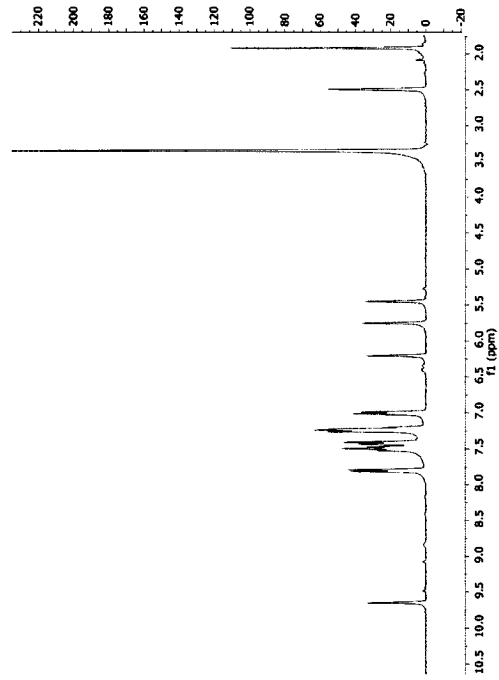
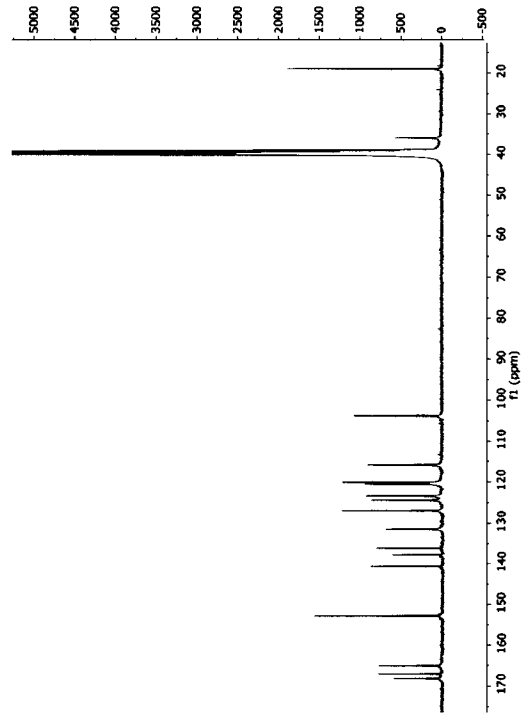


FIGURA 4

a)



b)



c)

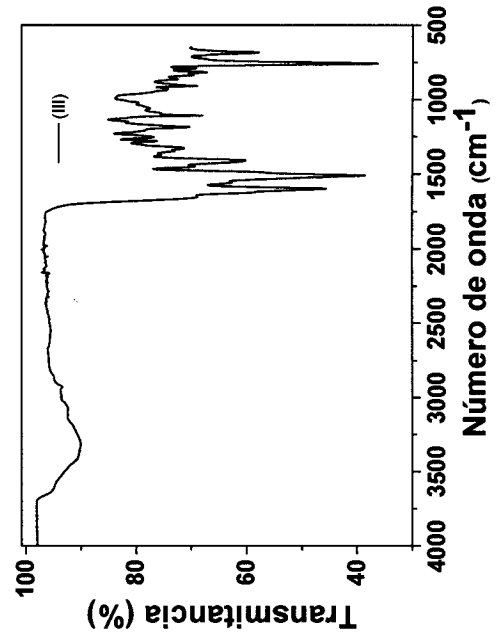
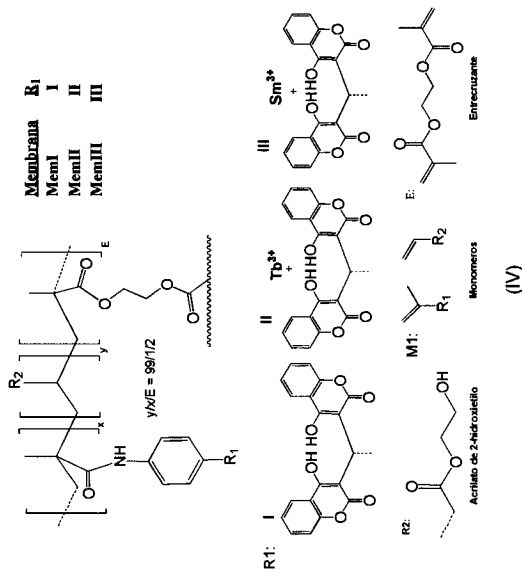


FIGURA 5

a)



b)

	T_s	T_{10}	T_{max}	$R, \%$
MemI	320	350	445	6
MemII	305	350	440	9
MemIII	320	360	440	8

c)

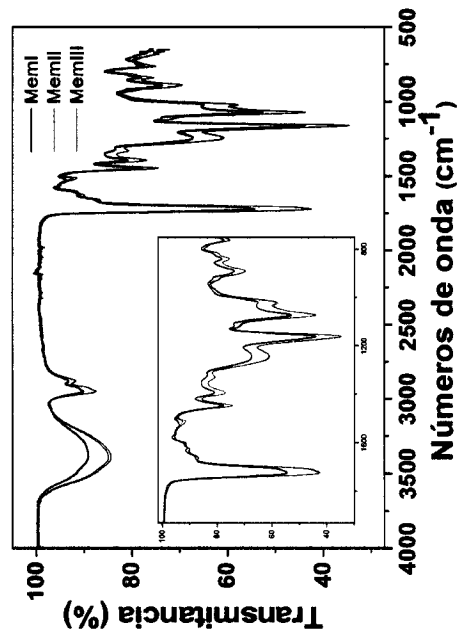


FIGURA 6

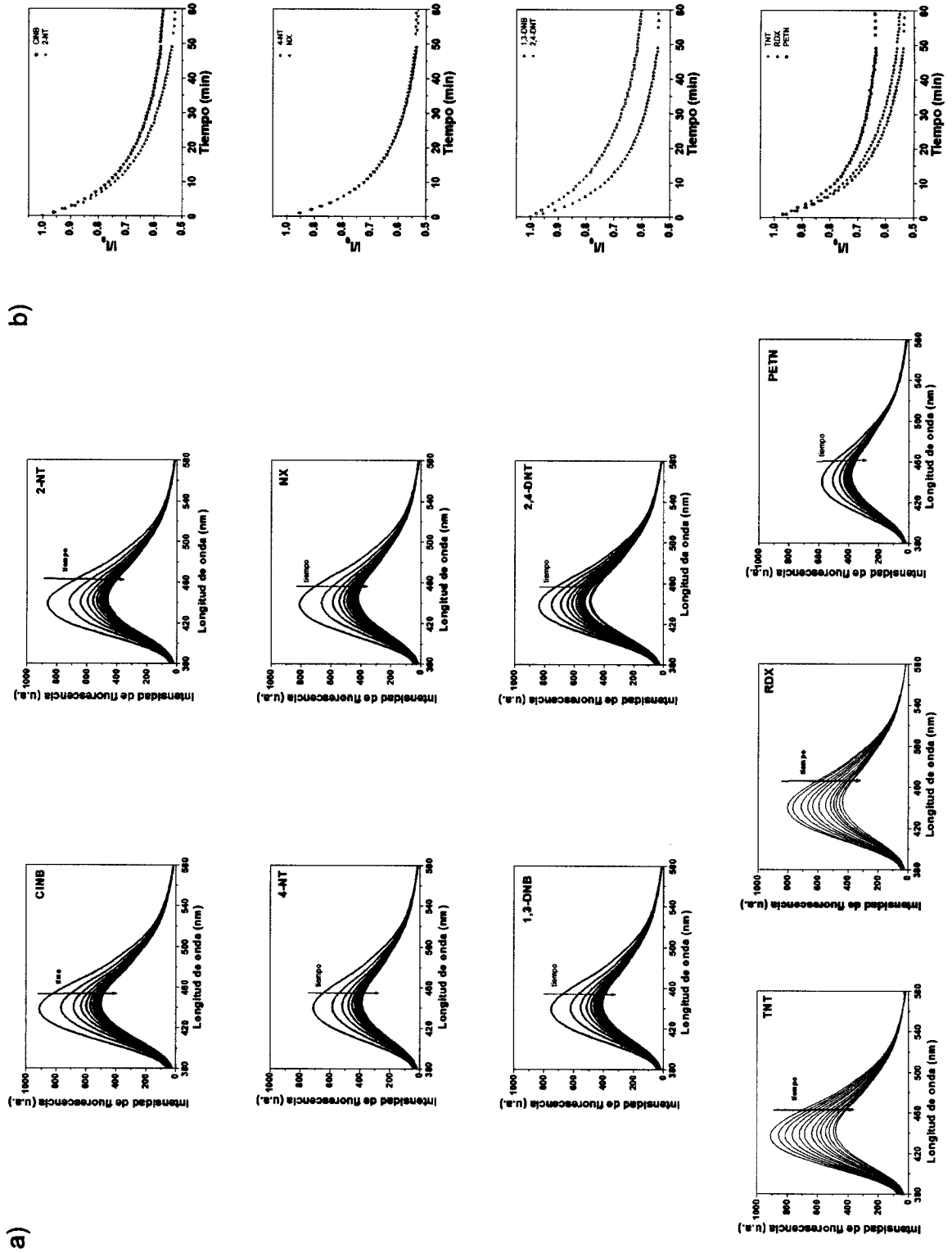


FIGURA 7

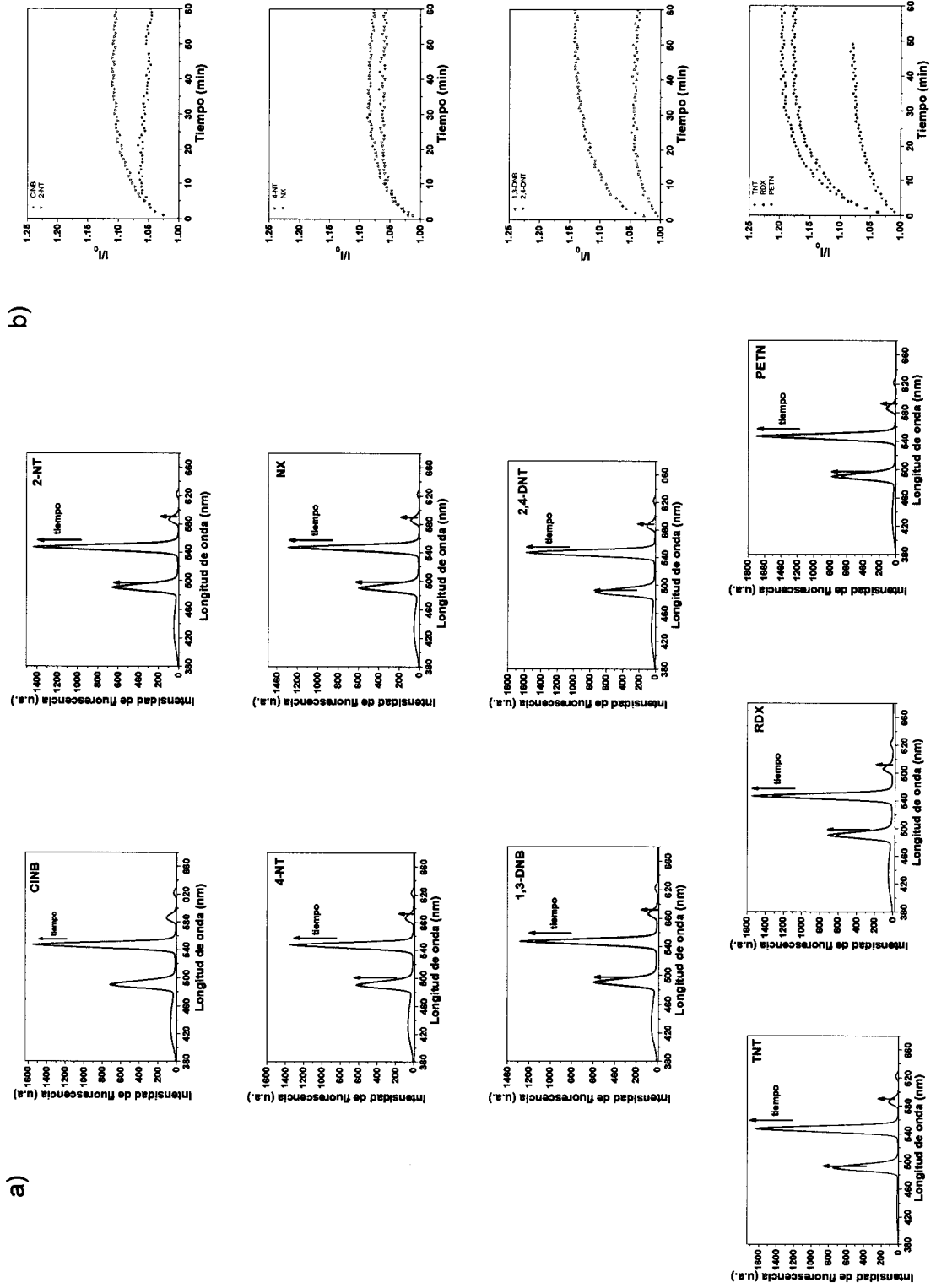


FIGURA 8

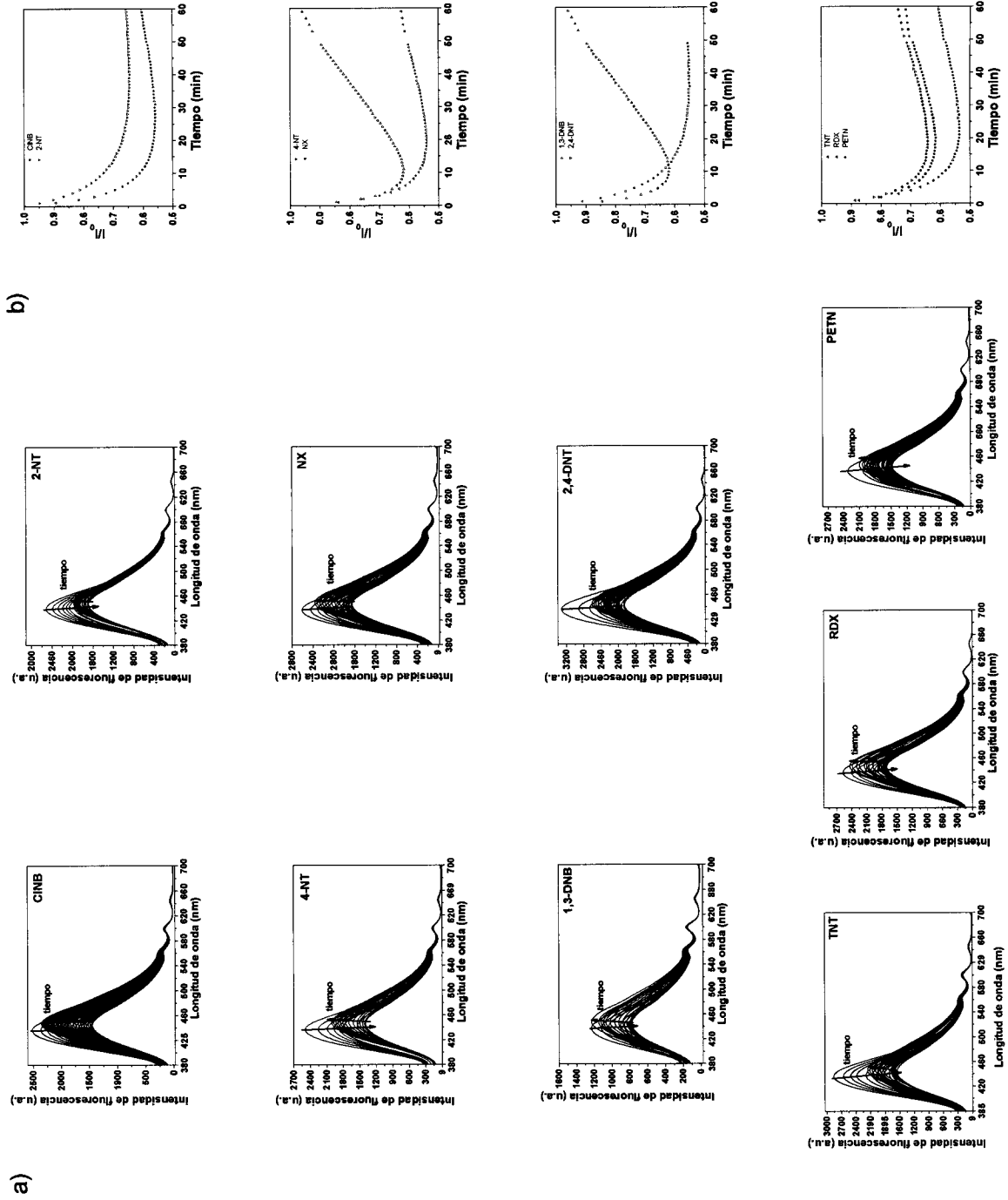


FIGURA 9



- ②① N.º solicitud: 201400073
②② Fecha de presentación de la solicitud: 28.01.2014
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	D. K. ELENKOVA et al., "Synthesis of terbium (III) complex with biscoumarin derivative and its immobilization in PMMA-based composite thin films with fluorescent properties", Central European Journal of Chemistry, 2013, vol. 11, nº 7, páginas 1032-1041, ver Fig. 1.	1-9
A	US 20120178172 A1 (P. BUVAT et al.) 12.07.2012, párrafos [0043]-[0049],[0081]-[0088].	1-9
A	US 20100203652 A1 (S. D. HARVEY) 12.08.2010, reivindicaciones.	1-9
A	J. L. PABLOS et al., "Water-soluble polymers, solid polymer membranes and coated fibers as smart sensory materials for the naked eye detection and quantification of TNT in aqueous media", Chemical Communications, 2014 [accesible en línea 13.01.2014], vol. 50, páginas 2484-2487.	1-9

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
22.09.2014

Examinador
E. Dávila Muro

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C07D311/56 (2006.01)

G01N21/64 (2006.01)

G01N33/22 (2006.01)

C07F5/00 (2006.01)

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

C07D, G01N, C07F

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, NLP, REGISTRY, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 22.09.2014

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-9	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-9	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	D. K. ELENKOVA et al., Central European Journal of Chemistry, 2013, vol. 11, nº 7, páginas 1032-1041.	2013
D02	US 20120178172 A1 (P. BUVAT et al.)	12.07.2012
D03	US 20100203652 A1 (S. D. HARVEY)	12.08.2010
D04	J. L. PABLOS et al., Chemical Communications, 2014, vol. 50, páginas 2484-2487.	2014

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 invención se refiere a los compuestos monómeros de fórmula estructural I y los complejos de fórmulas estructurales II y III que forman dichos compuestos I con sales de Tb(III) y Sm(III). La invención también se refiere a los materiales poliméricos sólidos que se obtienen por polimerización de estos complejos con monómeros que tienen grupos polimerizables y reticulantes, y al uso de estos materiales en forma de membranas densas como sensores para la detección selectiva y diferenciación de vapores de compuestos nitroderivados explosivos y no explosivos.

El documento D01 se considera el estado de la técnica más próximo a la invención y divulga unos complejos de Tb(III) con ligandos de tipo biscumarina, en particular el compuesto 3,3'-[(4-hidroxifenil)metilen]bis-4-hidroxi-2H-1-benzopiran-2-ona (ver Fig. 1), que se incorpora e inmoviliza en una matriz polimérica de PMMA. Estos complejos presentan propiedades de fluorescencia con distintas aplicaciones ópticas. La diferencia entre lo divulgado en D01 y el objeto de la invención es que el ligando derivado de biscumarina es de tipo 4-hidroxifenilo y no cuenta con un grupo fenil(met)acrilamida que sea polimerizable con otros comonómeros.

El documento D02 divulga unos (co)polímeros derivados de 7-hidroxycumarina con una función reactiva polimerizable de tipo metacrilato en la posición 4 de la cumarina, en particular el derivado 7-hidroxi-4-metil-cumarina etil-2-metacrilato, y que presentan propiedades de fluorescencia lo que permite obtener polímeros fluorescentes que se utilizan para la detección y/o análisis de compuestos nitrados y organofosforados, explosivos y compuestos tóxicos gaseosos (ver reivindicaciones). En este caso la diferencia con el objeto de la invención es que no se trata de complejos de Tb(III) o Sm(III).

El documento D03 divulga también unos sensores poliméricos derivados de monómeros ligandos beta-dicetonato con metales La(III), Eu(III), Tb(III), Cu(II), Ni(II) y Zn(II) que tienen aplicación para la detección selectiva de explosivos y agentes químicos tóxicos en fase gaseosa.

El documento D04 se refiere a polímeros y copolímeros derivados de 2-(dimetilamino)etil metacrilato que se utilizan como materiales para sensores poliméricos para la detección de nitroderivados (TNT) en medio acuoso.

No se han encontrado en el estado de la técnica documentos que hagan referencia a monómeros vinílicos derivados de bis-4-hidroxycumarina que se correspondan con la fórmula estructural I ni tampoco complejos de estos derivados de biscumarina con Tb(III) o Sm(III) que se correspondan con las fórmulas estructurales II-III, o materiales poliméricos sólidos derivados de dichos monómeros vinílicos. Tampoco existen indicios que lleven al experto en la materia a concebir la utilización de estos materiales poliméricos sólidos para la preparación de membranas densas con aplicación como sensores fluorogénicos para la detección y diferenciación de vapores de compuestos nitroderivados explosivos y no explosivos.

En consecuencia, las características de las reivindicaciones 1-9 se consideran nuevas y con actividad inventiva y aplicación industrial según los artículos 6.1 y 8.1 LP 11/1986.