

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 574 657**

21 Número de solicitud: 201431698

51 Int. Cl.:

**G01N 27/04** (2006.01)

**C07D 493/22** (2006.01)

**C07D 491/22** (2006.01)

**B82Y 30/00** (2011.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**18.11.2014**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**21.06.2016**

56 Se remite a la solicitud internacional:

**PCT/ES2015/070818**

71 Solicitantes:

**UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI (75.0%)**

**C. Escorxador, s/n**

**43003 TARRAGONA ES;**

**FUNDACIÓ INSTITUT CATALÀ D'INVESTIGACIÓ**

**QUÍMICA (18.8%) y**

**INSTITUCIÓ CATALANA DE RECERCA I ESTUDIS**

**AVANÇATS (6.2%)**

72 Inventor/es:

**CLÉMENT, Pierrick;**

**LLOBET VALERO, Eduard;**

**PARRA ARNÓ, Enrique José;**

**BALLESTER, Pau y**

**KOROM, Sasa**

74 Agente/Representante:

**PONTI SALES, Adelaida**

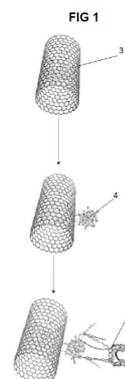
54 Título: **SENSOR RESISTIVO PARA LA DETECCIÓN DE GAS BENCENO Y PROCEDIMIENTO PARA SU OBTENCIÓN**

57 Resumen:

Sensor resistivo para la detección de gas benceno y procedimiento para su obtención.

El sensor resistivo A incluye un soporte con electrodos recubiertos de nanotubos de carbono funcionalizados y decorados con nanopartículas metálicas, cuyas nanopartículas metálicas soportan una monocapa de un compuesto orgánico del grupo resorcin[4]areno. Se protege además un dispositivo que comprende dicho sensor resistivo A y un sensor resistivo B, igual que el sensor A a excepción que no incluye compuesto orgánico, para detectar de manera selectiva y con elevada sensibilidad gas benceno en aire. El dispositivo es reversible.

El procedimiento para obtener el sensor resistivo A comprende seleccionar un soporte, dibujar electrodos, tratar los nanotubos con oxígeno, decorarlos con nanopartículas metálicas, depositar los nanotubos sobre los electrodos; preparar una disolución del compuesto orgánico y sumergir el soporte en dicha disolución para formar una monocapa del compuesto orgánico.



ES 2 574 657 A1

## DESCRIPCIÓN

### SENSOR RESISTIVO PARA LA DETECCIÓN DE GAS BENCENO Y PROCEDIMIENTO PARA SU OBTENCIÓN

5

La presente invención se enmarca en la detección de gas benceno.

La invención refiere a un sensor resistivo para la detección de gas benceno basado en nanotubos de carbono. La invención también se refiere a un dispositivo que comprende dicho sensor resistivo que presenta elevada sensibilidad y selectividad al gas benceno. La invención también se refiere a un procedimiento para la obtención de dicho sensor resistivo.

#### Antecedentes de la invención

15 El benceno es un compuesto químico aromático no-polar de fórmula molecular  $C_6H_6$  y longitud 5,2 Å. El benceno pertenece al grupo de compuestos BTEX que se caracterizan por el hecho de que poseen estructuras similares. Dicho grupo de compuestos BTEX incluye benceno, tolueno, etil-benceno y xileno. El benceno es, entre los compuestos orgánicos volátiles (VOC), una de las sustancias más perjudiciales. Es un vapor inflamable y tóxico reconocido como carcinógeno humano por la Agencia de la Protección Medioambiental americana o la Comisión Europea. Es sabido que una prolongada exposición al benceno a concentraciones relativamente bajas durante meses o incluso años genera problemas hemotóxicos severos tales como la anemia aplásica y la pancitopenia y produce leucemia no linfocítica.

25

En la última década, el límite de exposición permitido se situó en el intervalo comprendido entre 10 ppm y 100 ppb. Sin embargo, la Directiva 2008/50/EC del Consejo y Parlamento Europeo ha establecido un valor medio límite de exposición anual al benceno de  $5\mu g/m^3$  (1,6 ppb).

30

Hoy en día existen distintos métodos para la detección de trazas de benceno. Sin embargo, estos métodos requieren bombear la muestra y, a continuación, analizarla utilizando métodos micro-cromatográficos con una etapa de preconcentración antes de la inyección. En estos métodos es necesaria la utilización de detectores de fotoionización (PID), cuya utilización es, sin embargo, no deseada y de elevado coste para cada lectura, entre otros inconvenientes.

35

En las últimas décadas ha aumentado el interés por los sensores basados en nanotubos de carbono (CNT). Así, por ejemplo, la solicitud de patente americana US 2007/0237705 divulga un método capaz de proporcionar cadenas de nanotubos de carbono orientadas perpendicularmente a un sustrato, donde dichas cadenas de nanotubos de carbono presentan capacidad para adsorber y desorber distintos tipos de sustancias causantes de enfermedades, sustancias tóxicas o sustancias biológicas. En particular, la solicitud de patente divulga un método para proporcionar una cadena de nanotubos de carbono que consiste en una fila de nanotubos de carbono de 1 micra o menos de longitud, donde dicha cadena de nanotubos de carbono es útil como detector de un objetivo diana. La cadena de nanotubos de carbono puede comprender un cuerpo de captura de analito, cuyo cuerpo comprende una porción de unión capaz de unirse al nanotubo de carbono y una porción diana capaz de capturar el analito, donde dicho sensor opera basado en los cambios de masa o viscosidad cuando el analito es capturado y dicho cambio se traduce en un cambio de la frecuencia resonante del conjunto. El sensado de gases implica transferir las cadenas de nanotubos a un transductor resonante tipo QCM o SAW. Los dispositivos resonantes son caros y requieren una electrónica de control y medida de elevada complejidad, elevado consumo y muy difícil miniaturización como para hacer esta aproximación apta para el desarrollo en dispositivos portátiles. Además necesita un entorno estable (sin vibración) para hacer medidas correctas.

Aunque se han mejorado los dispositivos de detección de gas benceno todavía éstos tienen limitaciones en el tiempo de respuesta, el consumo energético para desorber el analito, el coste en su fabricación y análisis de la muestra, entre otras.

La industria petroquímica reclama desde hace años un dispositivo sensor portátil capaz de trabajar en continuo, capaz de detectar de manera selectiva y a tiempo real gas benceno presente a concentraciones reducidas. Es especialmente deseable un dispositivo sensor portátil capaz de cuantificar a tiempo real la concentración de gas benceno presente en la atmósfera de trabajo de los operarios. Sin embargo, todavía no existe dicho dispositivo sensor.

Por lo tanto, existe la necesidad de encontrar nuevos dispositivos para la detección de gas benceno que permitan la detección de la presencia de gas benceno a concentraciones reducidas aún en presencia de otros compuestos BTEX u otros contaminantes, que proporcione una respuesta a tiempo real, que presente elevada sensibilidad y selectividad al

gas benceno y permita cuantificar su concentración. Es además deseable proporcionar un dispositivo sensor que sea reversible, con bajo consumo energético para la desorción y que pueda fabricarse con consumibles de bajo coste.

## 5 Descripción de la invención

Con el sensor resistivo para la detección de gas benceno de la invención se consiguen resolver los inconvenientes citados, presentando además otras ventajas que se describirán a continuación.

10

En la presente invención, por el término "sensor resistivo" se entiende un sensor cuya resistencia eléctrica presenta variaciones medibles ante variaciones de la concentración de gases de su entorno.

15

En un primer aspecto, la invención proporciona un sensor resistivo A para la detección de gas benceno que comprende un soporte dieléctrico con electrodos recubiertos de nanotubos de carbono, que se caracteriza por el hecho de que dichos nanotubos de carbono están funcionalizados con grupos carbonilo y carboxilo y están decorados con nanopartículas metálicas, cuyas nanopartículas metálicas soportan una monocapa de un compuesto orgánico del grupo resorcin[4]areno.

20

Ventajosamente, con el sensor resistivo A según el primer aspecto de la presente invención es posible detectar la presencia de trazas de gas benceno y cuantificar su concentración a tiempo real. Además, presenta total reversibilidad de las etapas de absorción y desorción, a temperatura ambiente, con un consumo energético reducido.

25

Los nanotubos de carbono pueden ser nanotubos de carbono simple o multi-pared, funcionalizados con grupos carbonilo y carboxilo. Los nanotubos de carbono actúan como transductores de señal.

30

Las nanopartículas metálicas pueden ser de cualquier metal noble. Preferiblemente, las nanopartículas metálicas son de un metal seleccionado entre Au y Ag.

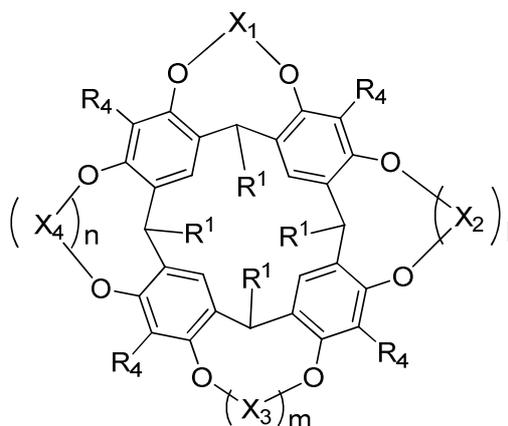
35

El tamaño de partícula de las nanopartículas metálicas no está limitado en la presente invención, aunque para que éstas puedan anclarse fácilmente en los nanotubos de carbono es preferible un tamaño de partícula comprendido entre 1 y 50 nm.

Lo mismo ocurre con la forma de la nanopartícula que puede ser cualquiera como, por ejemplo, cilíndrica, triangular, piramidal, cúbica, esférica, forma de estrella, forma de varilla o una combinación de las mismas, aunque es preferible una forma esférica.

5

El compuesto orgánico del grupo resorcin[4]areno, también denominado en la presente invención cavitante (I), tiene la fórmula general (I):



(I)

10 en donde:

$R^1$  se selecciona entre un radical de fórmula  $-R^2-S-R^3$ ,  $-R^2-SS-R^3$ , o  $-R^2-R^5$ , donde

$R^2$  significa alquilo  $C_1-C_{20}$ , alquenilo  $C_2-C_{20}$  o alquinilo  $C_2-C_{20}$ ;

$R^3$  significa H, alquilo  $C_1-C_{20}$ , alquenilo  $C_2-C_{20}$ , alquinilo  $C_2-C_{20}$ , o  $-COR^2$ , donde  $R^2$  tiene el mismo significado anterior;

15  $R^5$  es un radical lipoato;

$R^4$  se selecciona entre H, alquilo  $C_1-C_{20}$ , alquilo  $C_1-C_6$  halosustituido, halógeno (I, Cl, F, Br), ciano ( $-CN$ ) y nitro ( $-NO_2$ );

20 l, m y n significan independientemente un número entero seleccionado entre 0 y 1, donde al menos uno de entre l, m ó n es 1, y cuando l es 0, entonces los átomos de O adyacentes a  $X_2$  llevan átomos de hidrógeno; y cuando m es 0, entonces los átomos de O adyacentes a  $X_3$  llevan átomos de hidrógeno; y cuando n es 0, entonces los átomos de O adyacentes a  $X_4$  llevan átomos de hidrógeno;

25

$X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  y  $X_4$  son iguales o diferentes y son cada uno un radical divalente seleccionado

entre el grupo que consiste en:

- alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

- hidrocarburo mono o policíclico C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> de 1 a 3 ciclos aislados, parcial o totalmente condensados, donde cada uno de los ciclos puede ser independientemente aromático o alicíclico insaturado, estando el ciclo no sustituido o sustituido por un radical seleccionado entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alquiloxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> halosustituido, halógeno, ciano y nitro; o

- hidrocarburo mono o policíclico C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> de 1 a 3 ciclos aislados, parcial o totalmente condensados, donde cada uno de los ciclos puede ser independientemente aromático o alicíclico insaturado, con al menos un ciclo con uno o más heteroátomos como miembro(s) del ciclo independientemente seleccionados entre O, S y N, estando el ciclo no sustituido o sustituido por un radical seleccionado de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alquiloxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> halosustituido, halógeno, ciano y nitro.

El compuesto orgánico del grupo resorcin[4]areno o cavitante de fórmula general (I) actúa como receptor (“host”) de la molécula de benceno, y está unido a la nanopartícula metálica por el o los átomos de S de R1.

El sensor resistivo A de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención es susceptible de operar a presión y temperatura ambiente.

El sensor resistivo A de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención es susceptible de detectar la presencia de gas benceno a tiempo real, es decir, no requiere de procesos o etapas de concentración o tratamiento de la muestra para proporcionar una lectura de la presencia de gas benceno.

Así pues, el sensor resistivo A de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención presenta elevada sensibilidad al benceno, detectando la presencia de gas benceno a concentraciones inferiores a 50 ppb, concentraciones inferiores a 30 ppb, concentraciones inferiores a 10 ppb, hasta un umbral con un límite inferior de detección de 600 ppt.

Los autores de la presente invención teorizan que el mecanismo de funcionamiento del sensor resistivo A de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención podría basarse en el hecho de que la molécula de benceno atrapada en la cavidad del cavitante (I) aumenta la densidad aparente de la aromaticidad del cavitante (I) lo que afecta a los nanotubos de carbono por proximidad. Las estructuras aromáticas referidas tanto a las paredes del

cavitante (I) como a la molécula de benceno atrapada por el cavitante (I) son ricas en electrones y el cambio producido por la absorción de la molécula del benceno afecta la densidad de estados (DOS) y desplaza la posición de la banda de valencia de los nanotubos de carbono, alejándola del nivel de Fermi. Esto causa una disminución del número de huecos (portadores de carga libre), lo que se traduce en una disminución de la conductancia.

En un segundo aspecto, la invención proporciona un dispositivo que comprende el sensor resistivo A de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

10

El dispositivo de acuerdo con el segundo aspecto comprende además al menos un sensor resistivo B que incluye un soporte dieléctrico con electrodos recubiertos de nanotubos de carbono funcionalizados con grupos carbonilo y carboxilo y decorados con nanopartículas metálicas, y no incluye compuesto orgánico, donde el sensor resistivo B no reacciona en presencia de gas benceno.

15

En la presente invención, la expresión “no reacciona en presencia de gas benceno” significa que el sensor no modifica su resistividad cuando está expuesto en una atmósfera que incluye gas benceno, y la expresión “reacciona en presencia de gas benceno” significa que el sensor modifica su resistividad cuando está expuesto en una atmósfera que incluye gas benceno. Lo mismo se interpreta cuando la expresión se refiere a que reacciona o no reacciona en presencia de dióxido de nitrógeno y/o ozono, pero en este caso el sensor está expuesto en una atmósfera que incluye gas dióxido de nitrógeno y/o ozono.

20

Ventajosamente, el dispositivo de acuerdo con el segundo aspecto de la invención es susceptible de operar al aire y en atmósferas oxidantes y al mismo tiempo ser extremadamente selectivo al gas benceno aún en presencia de otros compuestos BTEX. El sensor resistivo B es distinto del sensor resistivo A únicamente porque no contiene la monocapa del compuesto orgánico del grupo resorcin[4]areno o cavitante (I). Ventajosamente, el sensor resistivo B no reacciona en presencia de gas benceno y, sin embargo, presenta elevada sensibilidad o reacciona en presencia de dióxido de nitrógeno y/o ozono.

30

Sorprendentemente, la presencia de nanopartículas metálicas en la configuración del sensor resistivo B, que no lleva cavitante (I), aumenta inesperadamente la sensibilidad del sensor resistivo B al dióxido de nitrógeno y/o ozono, lo que permite compensar cualquier reacción

35

del sensor resistivo A con el dióxido de nitrógeno y/o ozono, y a su vez permite aumentar todavía más la selectividad del sensor resistivo A al gas benceno.

5 La presencia de nanopartículas metálicas en la configuración del sensor resistivo A también aumenta adicionalmente la sensibilidad del sensor resistivo A al gas benceno, permitiendo una configuración que contenga al menos un sensor resistivo A y al menos un sensor resistivo B un aumento importante de la sensibilidad y de la selectividad de detección de gas benceno en aire o una atmósfera oxidante aún conteniendo compuestos del grupo BTEX.

10 Ventajosamente, el dispositivo de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención es reversible. Al exponer el dispositivo en un ambiente con presencia de gas benceno, los cavitantes anclados en las nanopartículas metálicas formando una monocapa capturan las moléculas de benceno del ambiente. Esta captura o absorción se realiza mediante una interacción débil (fisisorción) entre el cavitante y la molécula de benceno. Parece ser que  
15 se establece un equilibrio entre el benceno libre de la atmósfera y el benceno capturado. Este equilibrio es dinámico, de manera que mediante la adición de un flujo de aire exento de gas benceno la conductancia o resistencia de la capa de nanotubos de carbono recupera su valor inicial proporcionando así un sensor con propiedades de reversibilidad.

20 El dispositivo de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención comprende además para cada sensor resistivo (A, B) un circuito microelectrónico para recibir y/o procesar la señal eléctrica de los electrodos de cada sensor resistivo (A, B), y un transmisor para enviar los datos obtenidos por cada sensor resistivo (A, B) a un receptor remoto.

25 La invención también se refiere a la utilización del dispositivo para la detección de gas benceno.

En un tercer aspecto, la invención proporciona un procedimiento para la obtención del sensor resistivo A para la detección de gas benceno según el primer aspecto de la invención, que se caracteriza por el hecho de que comprende las siguientes etapas:

- 30
- seleccionar un soporte dieléctrico;
  - dibujar sobre dicho soporte un par de electrodos con el diseño deseado;
  - tratar los nanotubos de carbono con oxígeno para dar nanotubos de carbono funcionalizados con grupos carbonilo y/o carboxilo;
  - decorar los nanotubos de carbono con nanopartículas metálicas;
  - 35 - depositar los nanotubos de carbono sobre los electrodos a modo de recubrimiento, donde los nanotubos de carbono indistintamente se decoran con las nanopartículas

antes o después de depositarlos sobre los electrodos;

- preparar una disolución de un compuesto orgánico del grupo resorcin[4]areno;
- sumergir el soporte dieléctrico con electrodos recubiertos de los nanotubos de carbono funcionalizados con grupos carbonilo y carboxilo y decorados con nanopartículas metálicas en la disolución preparada para unir el compuesto orgánico del grupo resorcin[4]areno en disolución a las nanopartículas metálicas y formar una monocapa a modo de recubrimiento.

5

Ventajosamente, se proporciona un procedimiento que utiliza materiales y tecnología de bajo coste comparados con los utilizados para fabricar los sensores del estado de la técnica.

10

La obtención del sensor resistivo B comprende las mismas etapas definidas para la obtención del sensor resistivo A a excepción de la etapa relativa al compuesto orgánico del grupo resorcin[4]areno.

15

El soporte dieléctrico es de un material no limitado en la presente invención, aunque es preferible un material seleccionado entre el grupo que comprende un polímero flexible, un material cerámico como, por ejemplo, alúmina, silicio oxidado o zafiro.

20

Los electrodos pueden dibujarse por cualquier técnica convencional utilizada con dicho fin. Se prefiere serigrafía, evaporación, pulverización catódica o impresión por inyección. Los electrodos pueden ser de cualquier material destinado a dicho fin que se encuentren al alcance de un conocedor en la materia. Se prefieren electrodos de platino (Pt).

25

Los nanotubos de carbono se tratan con oxígeno mediante plasma frío de radiofrecuencia o mediante un proceso de química húmeda. Como resultado de la reacción del oxígeno con los átomos de carbono de las cadenas que configuran los nanotubos de carbono, éstos quedan funcionalizados con grupos carbonilo y carboxilo.

30

Los nanotubos de carbono se decoran con las nanopartículas metálicas mediante evaporación, pulverización catódica, deposición química en fase vapor o una solución coloidal de dichas nanopartículas en un plasma de radiofrecuencia.

35

Los nanotubos de carbono pueden depositarse sobre los electrodos mediante cualquier técnica convencional para dicho fin. Se prefiere la técnica de electrodeposición, impresión por inyección, recubrimiento por goteo, serigrafía o aerografía.

La preparación de la disolución comprende diluir en un disolvente polar aprótico una cantidad del compuesto orgánico del grupo resorcin[4]areno, de manera que la concentración del compuesto orgánico en disolución está comprendida entre 0,5 y 1 mmol/L.

5

El compuesto orgánico del grupo resorcin[4]areno se une a las nanopartículas metálicas mediante la técnica conocida de monocapa autoensamblada (SAM) durante el tiempo y temperatura adecuados, seguido de un secado o evaporación del disolvente. Sorprendentemente, dicho compuesto orgánico del grupo resorcin[4]areno es susceptible de absorber moléculas de gas benceno por la cavidad que define el resorcin[4]areno. El compuesto orgánico del grupo resorcin[4]areno tiene la fórmula general (I) definida más arriba, cuyas realizaciones preferidas se incluyen aquí haciendo referencia al contenido descrito en el primer aspecto de la invención.

10

La obtención de nanotubos de carbono de simple o multipared no forma parte del alcance de la presente invención, al igual que la obtención del compuesto orgánico del grupo resorcin[4]areno de fórmula general (I) o la obtención de las nanopartículas metálicas, que pueden obtenerse a partir de cualquier método convencional dispuesto al alcance de un conocedor en la materia.

20

### **Breve descripción de las figuras**

Para mejor comprensión de cuanto se ha expuesto se acompañan unos dibujos en los que, esquemáticamente y tan sólo a título de ejemplo no limitativo, se representa un caso práctico de realización.

25

La Figura 1 muestra un dibujo esquemático de nanotubos de carbono multipared (3) decorados con nanopartículas de oro (4) a las que se unen el cavitante (I) para formar un continuo de estas uniones una monocapa (5) de cavitante (I) soportada sobre las nanopartículas de oro (4), en un sensor resistivo A. No se representan ni el soporte dieléctrico (1) ni los electrodos (2).

30

La Figura 2(a) muestra una gráfica de los cambios de resistencia de un dispositivo según la invención que comprende un sensor resistivo A y un sensor resistivo B en función de la concentración de gas benceno en aire a 400 ml/min. El sensor resistivo A incluye un cavitante de fórmula (I<sub>4</sub>); nanopartículas metálicas de oro (Au); y nanotubos de carbono

35

5 multipared funcionalizados con grupos carbonilo y carboxilo [cavitante (I<sub>4</sub>)@Au/O-MWCNTs] y el sensor resistivo B no incluye cavitante pero sí nanopartículas metálicas de oro (Au) y nanotubos de carbono multipared funcionalizados con grupos carbonilo y carboxilo [Au/O-MWCNTs]. La Figura 2(b) muestra la respuesta relativa expresada en tanto por ciento [SR (%) ] del dispositivo a diferentes caudales de gas, donde -●- significa un caudal de 100 ml/min, -■- significa un caudal de 200 ml/min y -▲- significa un caudal de 400 ml/min en función de la concentración de benceno expresada en ppb.

10 La Figura 3 muestra una gráfica de los cambios de resistencia de un dispositivo según la invención que comprende un sensor resistivo A [cavitante (I<sub>4</sub>)@Au/O-MWCNTs] y un sensor resistivo B [Au/O-MWCNTs] en función de la concentración de benceno. En dicha figura 3 puede observarse que a pesar de detectar concentraciones ocho veces superiores entre dos ciclos distintos, la reproducibilidad del dispositivo no se ve afectada.

## 15 Descripción detallada de la invención

El sensor resistivo A para la detección de gas benceno incluye una monocapa 5 de un compuesto orgánico del grupo resorcin[4]areno de fórmula general (I) incluida más arriba.

20 A continuación, se incluyen realizaciones preferidas del compuesto orgánico del grupo resorcin[4]areno, donde si no se especifica lo contrario, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, l, m, n, X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub>, tienen el significado incluido más arriba en la fórmula general (I).

En una realización preferida, el compuesto orgánico del grupo resorcin[4]areno tiene la 25 fórmula general (I) donde:

R<sup>1</sup> se selecciona de los grupos de fórmula -R<sup>2</sup>-S-R<sup>3</sup> y -R<sup>2</sup>-SS-R<sup>3</sup>.

En otra realización preferida, el compuesto orgánico del grupo resorcin[4]areno tiene la fórmula general (I) donde:

30 R<sup>1</sup> se selecciona entre un radical de fórmula -R<sup>2</sup>-S-R<sup>3</sup>, ó -R<sup>2</sup>-SS-R<sup>3</sup>, donde R<sup>2</sup> significa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> y R<sup>3</sup> significa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> o H.

En otra realización preferida, el compuesto orgánico del grupo resorcin[4]areno tiene la fórmula general (I) donde:

35 R<sup>1</sup> se selecciona entre un radical de fórmula -R<sup>2</sup>-S-R<sup>3</sup>, ó -R<sup>2</sup>-SS-R<sup>3</sup>, donde R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> significan alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>.

En otra realización preferida, el compuesto orgánico del grupo resorcin[4]areno tiene la fórmula general (I) donde:

5  $R^1$  se selecciona entre un radical de fórmula  $-R^2-S-R^3$ , ó  $-R^2-SS-R^3$ , donde  $R^2$  y  $R^3$  se seleccionan entre octanoilo, nonanoilo, decanoilo y undecanoilo.

En otra realización preferida, el compuesto orgánico del grupo resorcin[4]areno tiene la fórmula general (I) donde:

10  $R^1$  es un radical de fórmula  $-R^2-S-R^3$ , donde  $R^2$  y  $R^3$  significan decanoilo.

En una realización preferida, el compuesto orgánico del grupo resorcin[4]areno tiene la fórmula general (I) donde:

$R^4$  es H.

15 En una realización preferida, el compuesto orgánico del grupo resorcin[4]areno tiene la fórmula general (I) donde  $X_1, X_2, X_3, X_4$  son iguales.

En una realización preferida, el compuesto orgánico del grupo resorcin[4]areno tiene la fórmula general (I) donde l, m y n son 1.

20 En una realización preferida, el compuesto orgánico del grupo resorcin[4]areno tiene la fórmula general (I) donde  $X_1, X_2, X_3$  y  $X_4$  son cada uno un radical divalente seleccionado entre el grupo que consiste en:

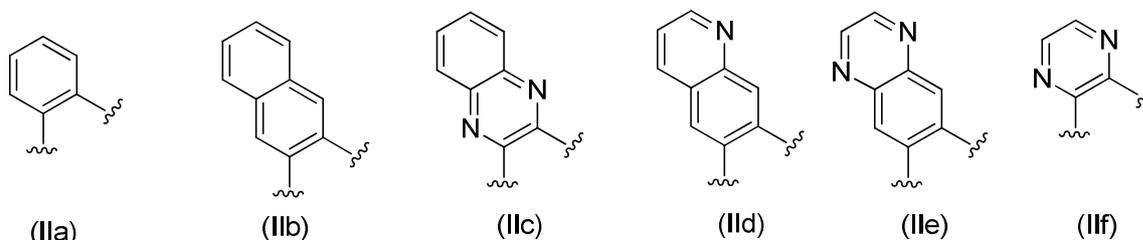
- alquilo  $C_1-C_6$ ;
- 25 - hidrocarburo mono o policíclico  $C_6-C_{20}$  de 1 a 2 ciclos aislados, parcial o totalmente condensados, donde cada uno de los ciclos puede ser independientemente aromático o alicíclico insaturado; más preferiblemente, un hidrocarburo mono o policíclico  $C_6-C_{20}$  de 1 a 2 ciclos aislados, parcial o totalmente condensados, donde cada uno de los ciclos es aromático; o
- 30 - hidrocarburo mono o policíclico  $C_5-C_{20}$  de 1 a 2 ciclos aislados, parcial o totalmente condensados, donde cada uno de los ciclos puede ser independientemente aromático o alicíclico insaturado con al menos un ciclo que contiene de uno o cuatro heteroátomos como miembro(s) del ciclo independientemente seleccionados entre O, S y N; más preferiblemente, un hidrocarburo mono o policíclico  $C_5-C_{20}$  de 1 a 2 ciclos
- 35 aislados, parcial o totalmente condensados, donde cada uno de los ciclos puede ser independientemente aromático o alicíclico insaturado con al menos un ciclo que

5 contiene uno o dos heteroátomos como miembro(s) del ciclo independientemente seleccionados entre O, S y N; todavía más preferiblemente, un hidrocarburo mono o policíclico C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> de 1 a 2 ciclos aislados, parcial o totalmente condensados, donde cada uno de los ciclos es aromático con al menos un ciclo que contiene de uno o dos heteroátomos como miembro(s) del ciclo independientemente seleccionados entre O y N.

En otra realización preferida, el compuesto orgánico del grupo resorcin[4]areno tiene la fórmula general (I) donde X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub> y X<sub>4</sub> son cada uno un radical divalente seleccionado entre el grupo que consiste en:

10 metano, etano, ciclohexano, dihidronaftaleno, benceno, naftaleno, antraceno, fenantreno, furano, tiofeno, indol, benzofurano, benzotiofeno, quinolina, isoquinolina, naftiridina, pirazina, quinoxalina, benzoxazol, quinazolina, cinnolina, fenantrolina; más preferiblemente, etano, ciclohexano, dihidronaftaleno, benceno, naftaleno, antraceno, fenantreno, furano, tiofeno, indol, benzofurano, benzotiofeno, quinolina, isoquinolina, naftiridina, pirazina, quinoxalina,  
15 benzoxazol, quinazolina, cinnolina y fenantrolina.

En otra realización más preferida, el compuesto orgánico del grupo resorcin[4]areno tiene la fórmula general (I) donde X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub> y X<sub>4</sub> son cada uno un radical divalente seleccionado entre el grupo que consiste en:



En otra realización más preferida, el compuesto orgánico del grupo resorcin[4]areno tiene la fórmula general (I) donde X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub> y X<sub>4</sub> son cada uno metileno o un radical divalente de fórmula (IIc).

25

En una realización preferida, el compuesto orgánico del grupo resorcin[4]areno tiene la fórmula general (I) donde:

R<sup>4</sup> es H; y

l, m, y n son 1.

30

En otra realización preferida, el compuesto orgánico del grupo resorcin[4]areno tiene la fórmula general (I) donde:

R<sup>4</sup> es H;

l, m, y n son 1; y

X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub> y X<sub>4</sub> son iguales y son cada uno un radical divalente derivado del grupo que consiste en:

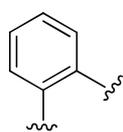
- 5 metano, etano, ciclohexano, dihidronaftaleno, benceno, naftaleno, antraceno, fenantreno, furano, tiofeno, indol, benzofurano, benzotiofeno, quinolina, isoquinolina, naftiridina, pirazina, quinoxalina, benzoxazol, quinazolina, cinnolina, fenantrolina; más preferiblemente, etano, ciclohexano, dihidronaftaleno, benceno, naftaleno, antraceno, fenantreno, furano, tiofeno, indol, benzofurano, benzotiofeno, quinolina, isoquinolina, naftiridina, pirazina, quinoxalina,
- 10 benzoxazol, quinazolina, cinnolina y fenantrolina.

En todavía otra realización preferida, el compuesto orgánico del grupo resorcin[4]areno tiene la fórmula general (I) donde:

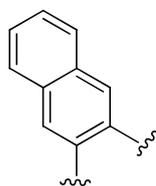
R<sup>4</sup> es H;

- 15 l, m, y n son 1; y

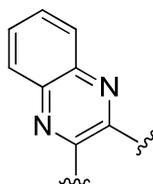
X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub> y X<sub>4</sub> son iguales y son cada uno metileno o un radical divalente de fórmula (IIa), (IIb), (IIc), (IIe), y (IIf):



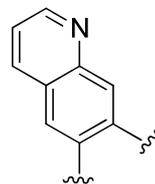
(IIa)



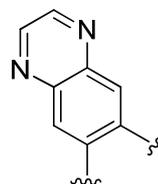
(IIb)



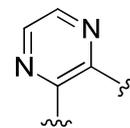
(IIc)



(IIId)



(IIe)



(IIIf)

- 20 En aún otra realización preferida, el compuesto orgánico del grupo resorcin[4]areno tiene la fórmula general (I) donde:

R<sup>4</sup> es H;

l, m, y n son 1; y

X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub> y X<sub>4</sub> son iguales y son cada uno metileno o un radical de fórmula (IIc).

25

En otra realización preferida, el compuesto orgánico del grupo resorcin[4]areno tiene la fórmula general (I) donde:

R<sup>1</sup> se selecciona entre un radical de fórmula -R<sup>2</sup>-S-R<sup>3</sup>, ó -R<sup>2</sup>-SS-R<sup>3</sup>, donde R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> se seleccionan entre octanoilo, nonanoilo, decanoilo y undecanoilo;

- 30 R<sup>4</sup> es H; y

l, m, y n son 1.

En otra realización preferida, el compuesto orgánico del grupo resorcin[4]areno tiene fórmula general (I) donde:

- 5  $R^1$  se selecciona entre un radical de fórmula  $-R^2-S-R^3$ , ó  $-R^2-SS-R^3$ , donde  $R^2$  y  $R^3$  son decanoilo;  
 $R^4$  es H; y  
 l, m, y n son 1.

10 En otra realización preferida, el compuesto orgánico del grupo resorcin[4]areno tiene la fórmula general (I) donde:

- $R^1$  se selecciona entre un radical de fórmula  $-R^2-S-R^3$ , ó  $-R^2-SS-R^3$ , donde  $R^2$  y  $R^3$  se seleccionan entre octanoilo, nonanoilo, decanoilo y undecanoilo;  
 $R^4$  es H;  
 l, m, y n son 1; y

15  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  y  $X_4$  son iguales y son cada uno un radical divalente derivado del grupo que consiste en:

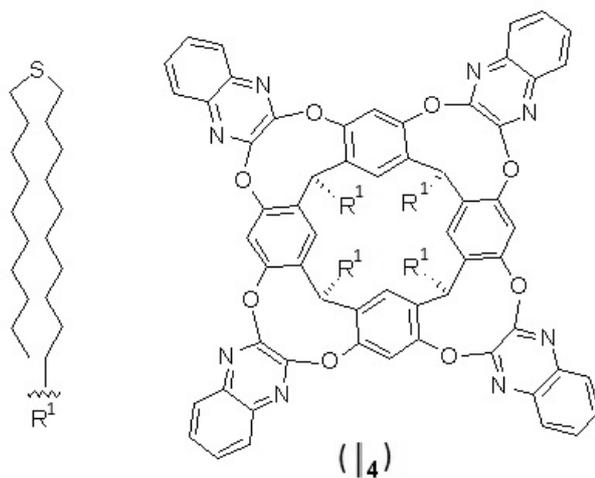
- metano, etano, ciclohexano, dihidronaftaleno, benceno, naftaleno, antraceno, fenantreno, furano, tiofeno, indol, benzofurano, benzotiofeno, quinolina, isoquinolina, naftiridina, pirazina, quinoxalina, benzoxazol, quinazolina, cinnolina, fenantrolina; más preferiblemente, etano,  
 20 ciclohexano, dihidronaftaleno, benceno, naftaleno, antraceno, fenantreno, furano, tiofeno, indol, benzofurano, benzotiofeno, quinolina, isoquinolina, naftiridina, pirazina, quinoxalina, benzoxazol, quinazolina, cinnolina y fenantrolina.

25 En otra realización preferida, el compuesto orgánico del grupo resorcin[4]areno tiene la fórmula general (I) donde:

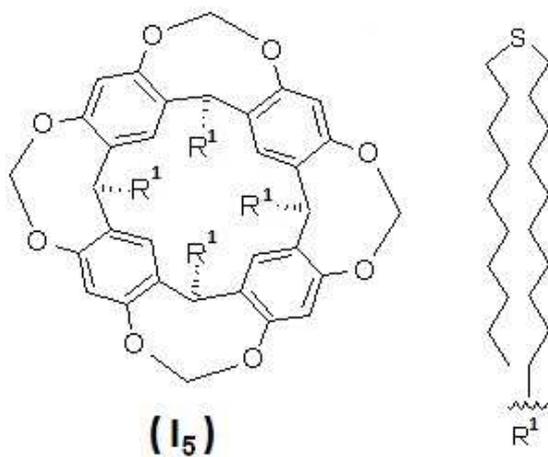
- $R^1$  se selecciona entre un radical de fórmula  $-R^2-S-R^3$ , ó  $-R^2-SS-R^3$ , donde  $R^2$  y  $R^3$  se seleccionan entre octanoilo, nonanoilo, decanoilo y undecanoilo;  
 $R^4$  es H;  
 l, m, y n son 1; y

30  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  y  $X_4$  son iguales y son cada uno metileno o un radical divalente de fórmula (IIa), (IIb), (IIc), (IId), (IIe), y (IIf):

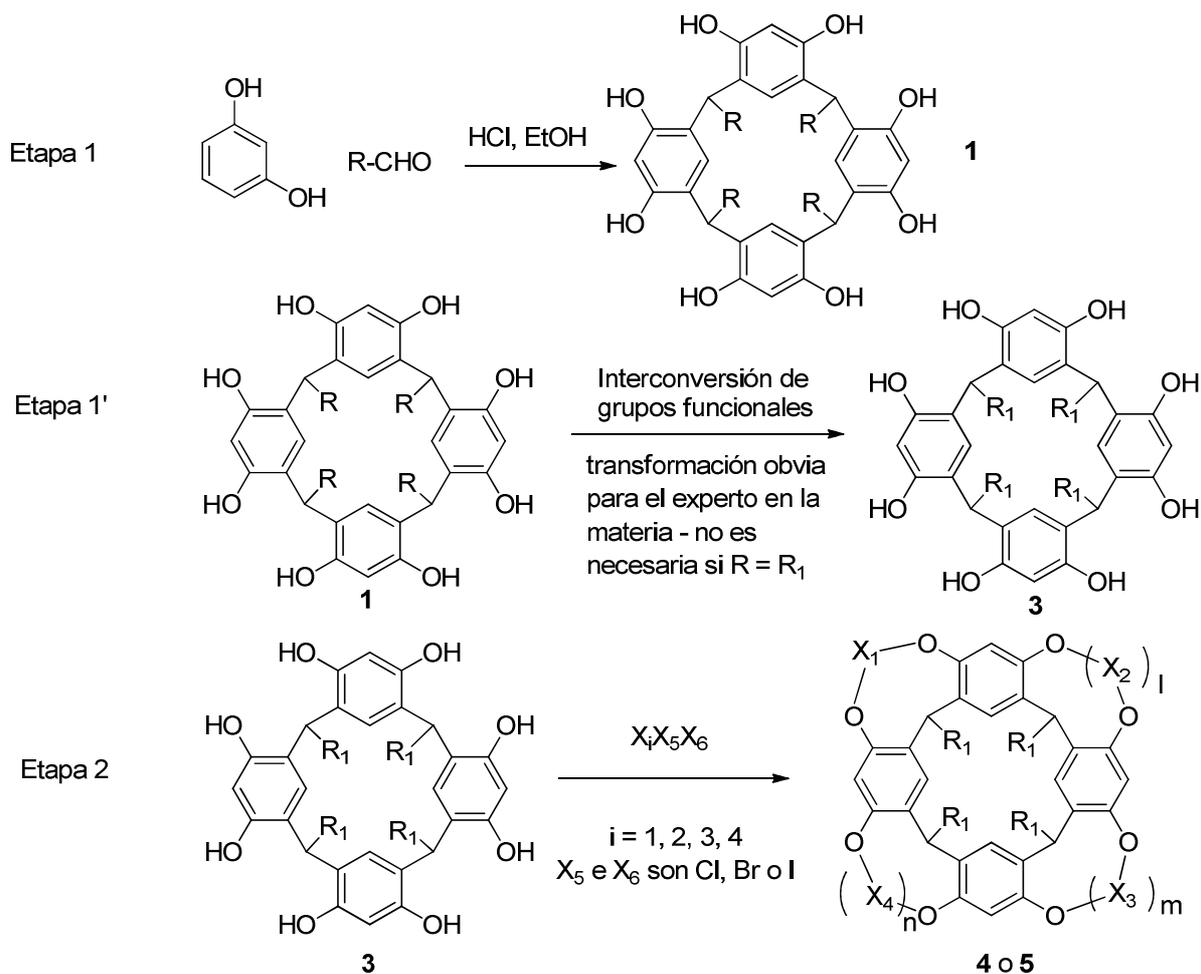




Todavía en otra realización preferida de la presente invención, el compuesto orgánico del grupo resorcin[4]areno tiene la fórmula (I5):



- 5 A título de ejemplo no limitativo de la presente invención, se incluye un esquema de síntesis para la preparación de un compuesto orgánico del grupo resorcin[4]areno de fórmula general (I):



La etapa 2 se lleva a cabo entre una a 4 veces. Si  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  e  $X_4$  son iguales y  $l$ ,  $m$  e  $n$  son 1, la etapa 2 se lleva a cabo con al menos 4 equivalentes del reactivo  $X_iX_5X_6$ .

5 En el apartado de los ejemplos de la invención se ejemplifica la obtención de los compuestos orgánicos del grupo resorcin[4]areno de fórmulas (I<sub>4</sub>) e (I<sub>5</sub>).

Preferiblemente, las nanopartículas metálicas 4 son nanopartículas de oro. Preferiblemente, el tamaño de partícula de las nanopartículas metálicas 4 está comprendido entre 1 y 10 nm.

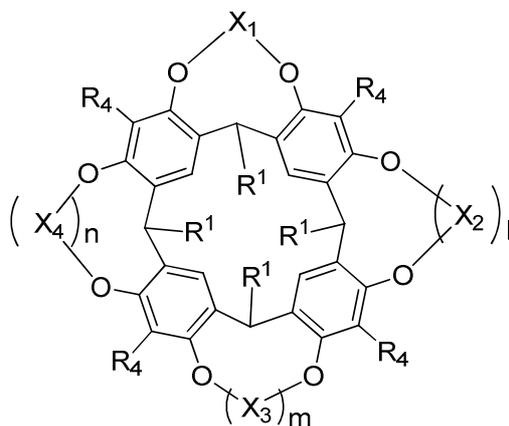
10 También preferiblemente, las nanopartículas metálicas 4 presentan forma esférica o esferoidal.

Preferiblemente, los nanotubos de carbono 3 son nanotubos de carbono multi-pared. Preferiblemente, los nanotubos de carbono 3 multipared presentan una longitud media de

15 hasta 1,5  $\mu\text{m}$  y un diámetro medio de hasta 9,5 nm.

En una realización preferida del primer aspecto de la presente invención, el sensor resistivo

A presenta la siguiente configuración: un soporte dieléctrico 1 con electrodos 2 recubiertos de nanotubos de carbono 3 multipared funcionalizados con grupos carbonilo y carboxilo y decorados con nanopartículas metálicas 4 de oro de tamaño comprendido entre 1 y 10 nm y forma esférica, cuyas nanopartículas metálicas 4 soportan una monocapa 5 de un compuesto orgánico del grupo resorcín[4]areno de fórmula general (I):



(I)

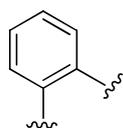
donde

R<sup>1</sup> es un radical de fórmula -R<sup>2</sup>-S-R<sup>3</sup>, donde R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> se seleccionan entre octanoilo, nonanoilo, decanoilo y undecanoilo;

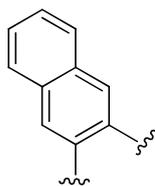
10 R<sup>4</sup> es H;

l, m, y n son 1; y

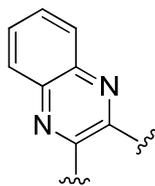
X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub> y X<sub>4</sub> son iguales y son cada uno metileno o un radical divalente seleccionado entre el grupo que consiste en:



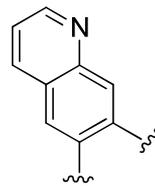
(IIa)



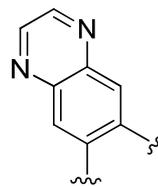
(IIb)



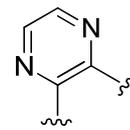
(IIc)



(IIId)



(IIe)



(IIIf)

15 preferiblemente, el radical divalente de fórmula (IIc).

Ventajosamente, dicha configuración del sensor resistivo A es susceptible de detectar gas benceno con un límite inferior de detección de 600ppt.

20 Preferiblemente, el sensor resistivo A comprende un soporte dieléctrico 1 de alúmina y electrodos 2 de platino.

En una realización preferida del segundo aspecto de la presente invención, el dispositivo comprende al menos un sensor resistivo A que incluye un soporte dieléctrico 1 con electrodos 2 recubiertos de nanotubos de carbono multipared 3 funcionalizados con grupos carbonilo y carboxilo y decorados con nanopartículas de oro 4, cuyas nanopartículas metálicas soportan una monocapa 5 de un compuesto orgánico del grupo resorcin[4]areno a modo de recubrimiento, y comprende al menos un sensor resistivo B que incluye un soporte dieléctrico 1 con electrodos 2 recubiertos de nanotubos de carbono multipared 3 funcionalizados con grupos carbonilo y carboxilo y decorados con nanopartículas de oro 4, no incluyendo el sensor resistivo B compuesto orgánico.

10

Para una lectura de la presencia de gas benceno, el dispositivo comprende además para cada sensor resistivo (A, B) un circuito microelectrónico para recibir y/o procesar la señal eléctrica de los electrodos de cada sensor resistivo (A, B), y un transmisor para enviar los datos obtenidos por cada sensor resistivo (A, B) a un receptor remoto.

15

En la configuración preferida del dispositivo de acuerdo con el segundo aspecto de la invención, la presencia de al menos un sensor resistivo B, tal y como se ha definido aquí, que tiene la condición de no ser sensible o no reaccionar con el benceno pero sí reacciona en presencia de gases oxidantes como el dióxido de nitrógeno y/o ozono proporciona, en presencia de un sensor resistivo A, tal y como se ha definido aquí, elevada sensibilidad y selectividad al gas benceno en aire u atmósferas oxidantes, no interfiriendo la presencia de compuestos del grupo BTEX en la sensibilidad, ni selectividad al benceno del dispositivo.

20

Además, ventajosamente, se proporciona un dispositivo con detección al gas benceno a tiempo real y con detección al gas benceno a pesar de estar presente a concentraciones reducidas. Ventajosamente, el dispositivo presenta una sensibilidad elevada que puede alcanzar un límite inferior de detección de 600 ppt. Ventajosamente, el dispositivo es susceptible de detectar concentraciones de benceno en aire de valores superiores o iguales al límite inferior de detección.

30

Sorprendentemente, las nanopartículas metálicas 4, preferiblemente de oro, tanto en el sensor resistivo A como en el sensor resistivo B inesperadamente aumentan todavía más la sensibilidad de detección de los sensores implicados en el dispositivo, aumentando también la selectividad al gas benceno.

35

Ventajosamente, el dispositivo de acuerdo con el segundo aspecto de la invención es

susceptible de fabricarse a escala micrométrica y en modo portátil. El dispositivo de la invención es susceptible de trabajar en continuo y es útil para la detección de gas benceno en una atmósfera de gases oxidantes como, por ejemplo, dióxido de nitrógeno y/o ozono.

- 5 En una realización preferida del tercer aspecto de la presente invención, el procedimiento comprende las siguientes etapas:
- seleccionar un soporte dieléctrico 1 de alúmina;
  - dibujar sobre dicho soporte un par de electrodos 2 de Pt con el diseño deseado;
  - tratar los nanotubos de carbono 3 multipared con oxígeno mediante bombardeo por
  - 10 un plasma frío de radio frecuencia de Ar;
  - depositar los nanotubos de carbono 3 multipared por aerografía sobre los electrodos 2 a modo de recubrimiento y antes de decorar los nanotubos con las nanopartículas metálicas 4 de oro;
  - decorar los nanotubos de carbono 3 multipared con nanopartículas metálicas 4 de
  - 15 oro mediante pulverización catódica;
  - preparar una disolución de un compuesto orgánico del grupo resorcin[4]areno de fórmula general (I), preferiblemente de fórmula (I<sub>4</sub>) ó (I<sub>5</sub>);
  - sumergir en dicha disolución el soporte dieléctrico con electrodos recubiertos de nanotubos de carbono 3 multipared funcionalizados con grupos carbonilo y carboxilo
  - 20 y decorados con nanopartículas metálicas 4 de oro para formar una monocapa 5 a modo de recubrimiento de compuesto orgánico.

Ventajosamente, la inmersión en la disolución se mantiene durante un periodo comprendido entre 12 y 36h, a una temperatura comprendida entre 40 y 80°C.

- 25 En una realización preferida, la preparación de la disolución comprende diluir en un disolvente halogenado, todavía más preferiblemente en cloroformo o diclorometano, y aún más preferiblemente en clorformo, una cantidad del compuesto orgánico del grupo resorcin[4]areno de fórmula general (I), de manera que la concentración del compuesto
- 30 orgánico en disolución está comprendida entre 0,5 y 1 mmol/L.

La fabricación del sensor resistivo B comprende las mismas etapas que para la fabricación del sensor resistivo A, con la única excepción que las etapas relativas a la formación de una monocapa 5 del compuesto orgánico del grupo resorcin[4]areno no se incluyen en la

35 fabricación del sensor resistivo B porque este sensor resistivo B no incluye compuesto orgánico.

## Ejemplos

### Preparación de un sensor resistivo A y un sensor resistivo B, sin compuesto orgánico

5

Los nanotubos de carbono multipared (MWCNTs de Nanocyl™, calidad 3101) se hicieron crecer mediante deposición química en fase vapor con una pureza superior al 95% de carbono seguido de una funcionalización con oxígeno de su superficie mediante la técnica de plasma frío de radiofrecuencia (O-MWCNTs). Los nanotubos crecieron 1,5 μm de longitud media y 9,5 nm de diámetro medio. El objetivo al funcionalizar fue limpiar los nanotubos de carbono de carbono amorfo y crear sitios reactivos (es decir, vacantes oxigenadas) en las cuales las nanopartículas metálicas puedan nuclear. Los O-MWCNTs se suspendieron en cloroformo a 0,5% p/p y se sonicaron durante 30 min para dispersarlos uniformemente en la solución. La suspensión preparada se depositó por aerografía sobre un sustrato cerámico (alúmina) con electrodos de platino (espaciado Inter-electrónico de 500 μm) dibujados por serigrafía, durante la deposición, el mencionado sustrato se precalentó a 100°C (para la eliminación rápida del disolvente). Se mantuvo un control de la resistencia de la capa de nanotubos de carbono durante la deposición con el fin de alcanzar un valor predefinido de 5 kΩ para asegurar operatividad en el rango de resistencia definido (bajo ruido, control de la cantidad de nanotubos de carbono depositados).

10

15

20

Los O-MWCNTs tratados se decoraron utilizando la técnica de pulverización catódica por radio frecuencia a 13,56 MHz en plasma de Ar a 0,1 Torr y temperatura ambiente con una energía de 30 W durante 10 segundos.

25

### Etapas de formación de una monocapa 5 del compuesto orgánico del grupo resorcin[4]areno para el sensor resistivo A

A, continuación, para el sensor resistivo A, se llevo a cabo adicionalmente una etapa de formación de una monocapa del compuesto orgánico del grupo resorcin[4]areno. Para la formación de dicha monocapa se siguió la técnica de monocapa autoensamblada SAM.

30

Para la formación de la monocapa, se sumergió el soporte dieléctrico que contenía electrodos interdigitados recubiertos de nanotubos de carbono multipared decorados con nanopartículas de oro preparado más arriba en una solución del resorcin[4]areno (**I<sub>4</sub>**) en cloroformo a 0,5 mM. La interacción con las nanopartículas de oro se consiguió a través de

35

la unión de los cuatro grupos funcionales tioéter centrales del compuesto de fórmula (I<sub>4</sub>). El proceso SAM se llevó a cabo durante 24 h a 60°C. Estas condiciones permitieron una deposición ordenada del compuesto de fórmula (I<sub>4</sub>) sobre las nanopartículas metálicas (Au). Finalmente, se retiró el soporte, se enfrió a temperatura ambiente, se enjuagó con cloroformo puro y se secó a 50°C durante 30 min.

#### Propiedades sensoras del dispositivo que comprende el sensor resistivo A y el sensor resistivo B

Las propiedades sensoras de gas del dispositivo obtenido se midieron utilizando una cámara de Teflón miniaturizada. El caudal másico se controló por ordenador (Bronkhorst hi-tech 7.03.241) y se utilizaron botellas de gas calibradas (NO<sub>2</sub>, CO, Etanol, Benceno, Tolueno, oxígeno todos diluidos en aire seco de Praxair; 99.99%), y aire seco de Air Products. Adicionalmente, la mezcla de gas podría haberse humidificado a niveles de humedad controlados utilizando un controlador de caudal másico del líquido. En todas las medidas se utilizó un caudal continuo (100-200 y 400 mL.min<sup>-1</sup>). El dispositivo, una vez colocado dentro de la cámara de ensayo se conectó a una interfaz multímetro, que permitió una lectura de la resistencia a tiempo real de la respuesta del dispositivo con un SR% =  $(R_{\text{gas}} - R_{\text{aire}}) * 100 / R_{\text{aire}}$ . Durante todo ensayo, que incluye distintos ciclos de respuesta/recuperación, la temperatura del experimento se mantuvo a 25 °C (Véase, Figura 2b).

#### Síntesis y caracterización de los cavitantes (I<sub>1-5</sub>) representados en el esquema de síntesis de más arriba

Todos los reactivos y disolventes se obtuvieron de proveedores comerciales y se utilizaron sin purificación adicional, a menos que se indique de forma específica. El espectro de RMN <sup>1</sup>H se registró en un espectrómetro Bruker Avance 400 o un Bruker Avance 500. Todos los disolventes deuterados (Sigma-Aldrich) se utilizaron sin purificación adicional. Los desplazamientos químicos se dan en ppm y los picos se dan referenciados al pico del disolvente residual (δ<sub>acetona</sub> = 2,04 ppm, δ<sub>CDCl<sub>3</sub></sub> = 7,24 ppm). Todos los valores de RMN J se dan en Hz y no se han corregido. Todos los MS se registraron en un Bruker MALDI-TOF Autoflex.

**Reacción 1:** En un matraz de 25 ml de dos bocas con fondo redondo se disolvieron 2,000 g (17,80 mmol) de resorcinol en 15 ml de etanol absoluto, seguido de la adición de 6 ml (72,50 mmol) de ácido clorhídrico al 37%. La mezcla de reacción se agitó y, a continuación, se

añadieron 4 ml gota a gota (18,97 mmol) de undec-10-enal. La reacción se agitó a 60°C durante 24 h. El aceite rojo caliente se vertió lentamente en agua agitada vigorosamente, se filtró el precipitado, se lavó con agua hirviendo hasta pH 7 y ausencia del característico aldehído (olor). Un sólido amarillo pálido del cavitante **1** se secó al vacío durante 24 h.

5 Rendimiento 3,842 g (3,69 mmol, 83 %). RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, Acetona-d<sub>6</sub>) δ 8,46 (s, 8H), 7,53 (s, 4H), 6,23 (s, 4H), 5,81 (ddt, J = 17,0, 10,2, 6,7 Hz, 4H), 4,98 (ddt, J = 17,1, 2,3, 1,6 Hz, 4H), 4,90 (ddt, J = 10,2, 2,3, 1,2 Hz, 4H), 4,30 (t, J = 7,9 Hz, 4H), 2,28 (q, J = 7,8 Hz, 8H), 1,43 – 1,26 (m, 56H). ESI-MS (+): m/z calculado para C<sub>68</sub>H<sub>96</sub>O<sub>8</sub> + Na<sup>+</sup> 1063,7003, encontrado 1063,6991.

10 **Reacción 2:** Se disolvieron 1,500 g (1,44 mmol) del cavitante **1** en 15 ml de THF seco y se enfrió a -25 °C. A esta solución se añadió 1,65 ml (13,00 mmol) de clorotrimetilsilano y, a continuación, 3,00 ml (21,52 mmol) de trietilamina. La solución se dejó calentar a temperatura ambiente y se agitó durante toda la noche. El disolvente se retiró y se separaron el residuo suspendido en hexanos y el subproducto sólido. El hexano se evacuó y se purificó el producto por cromatografía flash sobre sílice eluyendo con una mezcla de cloruro de metileno y hexanos (8:2) para dar un producto sólido amarillo pálido de bajo punto de fusión. Después de la evacuación en vacío durante toda la noche, se obtuvo **2** con un rendimiento de 1,976 g (1,22 mmol, 85 %). RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, Cloroformo-d) δ 7,11 (s, 2H), 6,23 (s, 2H), 6,13 (s, 2H), 5,95 (s, 2H), 5,77 (ddt, J = 16,9, 10,2, 6,7 Hz, 4H), 4,95 (dq, J = 17,1, 1,6 Hz, 4H), 4,89 (ddt, J = 10,2, 2,2, 1,1 Hz, 4H), 4,37 – 4,31 (m, 4H), 1,99 (q, J = 6,8 Hz, 8H), 1,76 (s, 4H), 1,65 (s, 4H), 1,38 – 1,07 (m, 52H), 0,33 (s, 40H), -0,05 (s, 32H).

15

20

**Reacción 3:** En un matraz de 5 ml bajo nitrógeno, se disolvieron 390,4 mg (241 μmol) del cavitante **2** en 2,70 ml de THF seco y la disolución se enfrió a -60 °C. A continuación, se añadió 1,95 ml (975 μmol) de 9-borabicyclo(3.3.1)nonano 0,5 M, la disolución se agitó permitiendo la formación de una disolución rosácea y se añadió 1,95 ml (8,85 mmol) de decanetiol. La reacción se dejó calentar hasta temperatura ambiente y se agitó durante dos días. El disolvente se evacuó en vacío, el crudo se disolvió en 20 ml de cloruro de metileno y se lavó tres veces con agua. La disolución se secó sobre sulfato sódico anhidro, el disolvente se evacuó en vacío y el producto (**3**) se recristalizó a partir de etanol como un sólido blanco. El rendimiento fue 312 mg (194 μmol, 80%). RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, Cloroformo-d) δ 9,59 (bs, 4H), 9,31 (bs, 4H), 7,17 (bs, 4H), 6,09 (bs, 4H), 4,28 (bt, 4H), 2,47 (td, J = 7,6, 2,6 Hz, 16H), 2,19 (bm, 8H), 1,61 – 1,48 (m, 16H), 1,41 – 1,19 (m, 112H), 0,86 (t, J = 7,0 Hz, 12H).

25

30

**Reacción 4:** En un matraz Schlenk de 25 ml, se evacuaron en vacío 500,0 mg (288 μmol) del cavitante **3**, 387,0 mg (1,94 mmol) de 2,3-dicloroquinoxalina y 688,0 mg (2,02 mmol) de

35

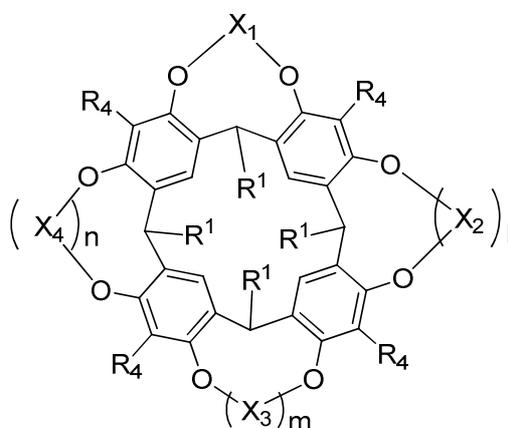
carbonato de cesio a 60 °C durante una hora y, a continuación, se purgó con nitrógeno. Se añadieron 17 ml de DMF anhidra y la reacción se llevó a cabo bajo nitrógeno, a temperatura ambiente durante toda la noche y, a continuación, a 60 °C durante 2 días. La mezcla de reacción se vertió en agua-hielo y el precipitado marrón pálido se recogió por filtración y se enjuagó con agua. El producto sólido se extrajo con cloruro de metileno, se lavó con agua, se secó sobre sulfato sódico anhidro y el disolvente se evacuó en vacío. El crudo se purificó por cromatografía flash en sílice, utilizando un gradiente de acetato de etilo en cloruro de metileno, primero 2 % aumentando el gradiente a 10 % para dar copos incoloros del cavitante **4** en un rendimiento de 412,4 mg (184  $\mu$ mol, 63,9 %). RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz, Cloroformo-d)  $\delta$  8,13 (s, 4H), 7,77 (dd, J = 6,4, 3,4 Hz, 8H), 7,45 (dd, J = 6,3, 3,5 Hz, 8H), 7,18 (s, 4H), 5,55 (t, J = 7,9 Hz, 4H), 2,49 (t, J = 7,2 Hz, 16H), 2,33 – 2,11 (m, 8H), 1,63 – 1,48 (m, 16H), 1,48 – 1,11 (m, 112H), 0,91 – 0,80 (m, 12H).

**Reacción 5:** En un recipiente a presión de 25 ml y bajo una atmósfera de nitrógeno, se disolvieron 200,0 mg (124  $\mu$ mol) del cavitante **3** y 260  $\mu$ L (4,00 mmol) de bromoclorometano en 10 ml de DMF seca. Una vez el sólido disuelto, se añadió 160 mg (1,16 mmol) de carbonato potásico seco, se selló el recipiente y se llevó a cabo la reacción a 70 °C durante 24 h. La solución enfriada se vertió en una solución acuosa de ácido clorhídrico 1 M y el producto se extrajo con cloruro de metileno, se secó y el disolvente se evacuó en vacío. El producto se recristalizó a partir de diisopropil éter para dar un cavitante **5** en forma de sólido blanco. El rendimiento fue 139,0 mg (84  $\mu$ mol, 67,5 %). RMN  $^1\text{H}$  (500 MHz, Cloroformo-d)  $\delta$  7,08 (s, 4H), 6,46 (s, 4H), 5,72 (d, J = 7,2 Hz, 4H), 4,70 (t, J = 8,1 Hz, 4H), 4,41 (d, J = 7,2 Hz, 4H), 2,55 – 2,38 (m, 16H), 2,20 (q, J = 7,9 Hz, 8H), 1,55 (p, J = 7,4 Hz, 16H), 1,30 (dd, J = 45,5, 8,3 Hz, 112H), 0,86 (t, J = 7,0 Hz, 12H).

A pesar de que se ha hecho referencia a una realización concreta de la invención, es evidente para un experto en la materia que el sensor resistivo A, el dispositivo que lo contiene y el procedimiento para la obtención del sensor resistivo A descrito en la invención es susceptible de numerosas variaciones y modificaciones, y que todos los detalles mencionados pueden ser substituidos por otros técnicamente equivalentes, sin apartarse del ámbito de protección definido por las reivindicaciones adjuntas.

## REIVINDICACIONES

1. Sensor resistivo (A) para la detección de gas benceno que incluye un soporte dieléctrico (1) con electrodos (2) recubiertos de nanotubos de carbono (3), **caracterizado** por el hecho de que dichos nanotubos de carbono (3) están funcionalizados con grupos carbonilo y carboxilo y están decorados con nanopartículas metálicas (4), cuyas nanopartículas metálicas soportan una monocapa (5) de un compuesto orgánico del grupo resorcin[4]areno.
2. Sensor según la reivindicación 1, donde el compuesto orgánico del grupo resorcin[4]areno tiene la fórmula general (I)



(I)

en donde:

R<sup>1</sup> se selecciona entre un radical de fórmula -R<sup>2</sup>-S-R<sup>3</sup>, -R<sup>2</sup>-SS-R<sup>3</sup>, o -R<sup>2</sup>-R<sup>5</sup>, donde

R<sup>2</sup> significa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> o alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>;

R<sup>3</sup> significa H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, o -COR<sup>2</sup>, donde R<sup>2</sup> tiene el mismo significado anterior;

R<sup>5</sup> es un radical lipoato;

R<sup>4</sup> se selecciona entre H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> halosustituido, halógeno, ciano y nitro;

l, m y n significan independientemente un número entero seleccionado entre 0 y 1, donde al menos uno de entre l, m ó n es 1, y cuando l es 0, entonces los átomos de O adyacentes a X<sub>2</sub> llevan átomos de hidrógeno; y cuando m es 0, entonces los átomos de O adyacentes a X<sub>3</sub> llevan átomos de hidrógeno; y cuando n es 0, entonces los átomos de O adyacentes a X<sub>4</sub> llevan átomos de hidrógeno;

$X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  y  $X_4$  son iguales o diferentes y son cada uno un radical divalente seleccionado entre el grupo que consiste en:

- alquilo  $C_1-C_6$ ;
- 5 - hidrocarburo mono o policíclico  $C_6-C_{20}$  de 1 a 3 ciclos aislados, parcial o totalmente condensados, donde cada uno de los ciclos puede ser independientemente aromático o alicíclico insaturado, estando el ciclo no sustituido o sustituido por un radical seleccionado de alquilo  $C_1-C_{20}$ , alquiloxi  $C_1-C_6$ , alquilo  $C_1-C_6$  halosustituido, halogeno, ciano y nitro; o
- 10 - hidrocarburo mono o policíclico  $C_5-C_{20}$  de 1 a 3 ciclos aislados, parcial o totalmente condensados, donde cada uno de los ciclos puede ser independientemente aromático o alicíclico insaturado, con al menos un ciclo con uno o más heteroátomos como miembro(s) del ciclo independientemente seleccionados entre O, S y N, estando el ciclo no sustituido o sustituido por un radical seleccionado de alquilo  $C_1-$
- 15  $C_{20}$ , alquiloxi  $C_1-C_6$ , alquilo  $C_1-C_6$  halosustituido, halógeno, ciano y nitro.

3. Sensor resistivo (A) según la reivindicación 2, donde para el compuesto de fórmula general (I):

$R^4$  es H y

20 l, m, y n son 1.

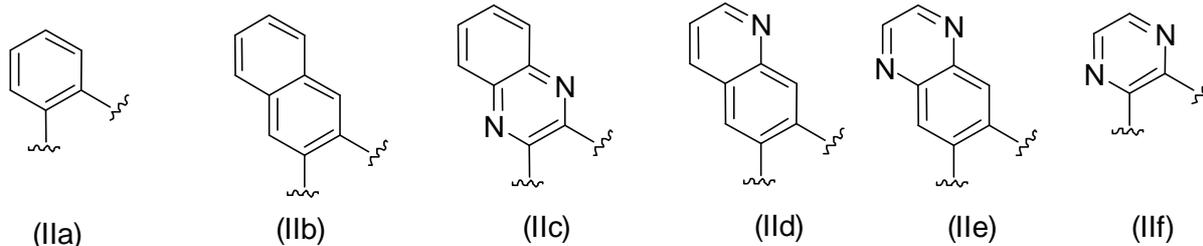
4. Sensor resistivo (A) según la reivindicación 2, donde para el compuesto de fórmula general (I):

25  $R^1$  es un radical de fórmula  $-R^2-S-R^3$ , donde  $R^2$  y  $R^3$  se seleccionan entre octanoilo, nonanoilo, decanoilo y undecanoilo;

$R^4$  es H;

l, m y n son 1; y

$X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  y  $X_4$  son iguales y son cada uno metileno o un radical divalente de fórmula:



30

5. Sensor resistivo (A) según la reivindicación 4, donde el radical divalente tiene la fórmula (IIc).

6. Sensor resistivo (A) según la reivindicación 1, donde dichas nanopartículas metálicas son de un metal seleccionado entre Au y Ag.
7. Sensor resistivo (A) según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 6, donde dichas nanopartículas metálicas presentan un tamaño de partícula comprendido entre 1 y 10 nm.
8. Dispositivo que comprende el sensor resistivo (A) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
9. Dispositivo según la reivindicación 8, caracterizado por el hecho de que comprende además al menos un sensor resistivo (B) que incluye un soporte dieléctrico (1) con electrodos (2) recubiertos de nanotubos de carbono (3) funcionalizados con grupos carbonilo y carboxilo y decorados con nanopartículas metálicas (4), y no incluye compuesto orgánico, donde el sensor (B) no reacciona en presencia de gas benceno.
10. Dispositivo según la reivindicación 9, donde el sensor resistivo (B) además es selectivo al dióxido de nitrógeno y/o ozono.
11. Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado por el hecho de que dicho sensor resistivo (A, B) incluye además un circuito microelectrónico para recibir y/o procesar una señal eléctrica de los electrodos de dicho sensor resistivo (A, B), y un transmisor para enviar los datos obtenidos por dicho sensor resistivo (A, B) a un receptor remoto.
12. Utilización del dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11 para la detección de gas benceno.
13. Procedimiento para la obtención de un sensor resistivo (A) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por el hecho de que comprende las siguientes etapas:
- seleccionar un soporte dieléctrico (1);
  - dibujar sobre dicho soporte (1) un par de electrodos (2) con el diseño deseado;
  - tratar los nanotubos de carbono (3) con oxígeno para dar nanotubos de carbono funcionalizados con grupos carbonilo y/o carboxilo;
  - decorar los nanotubos de carbono (3) con nanopartículas metálicas (4);
  - depositar los nanotubos de carbono (3) sobre los electrodos (2) a modo de recubrimiento, donde los nanotubos de carbono (3) indistintamente se decoran con

las nanopartículas (4) antes o después de depositarlos sobre los electrodos (2);

- preparar una disolución de un compuesto orgánico del grupo resorcin[4]areno;
- sumergir el soporte dieléctrico (1) con electrodos (2) recubiertos de los nanotubos de carbono (3) funcionalizados con grupos carbonilo y carboxilo y decorados con nanopartículas metálicas (4) en la disolución preparada para unir el compuesto orgánico del grupo resorcin[4]areno a las nanopartículas metálicas (4) y formar una monocapa (5) a modo de recubrimiento.

5

14. Procedimiento según la reivindicación 13, donde el soporte dieléctrico (2) es de un material seleccionado entre el grupo que comprende un polímero flexible, un material cerámico, silicio oxidado o zafiro.

10

15. Procedimiento según la reivindicación 13, donde los electrodos (2) se dibujan sobre el soporte (2) mediante serigrafía, evaporación, pulverización catódica o impresión por inyección.

15

16. Procedimiento según la reivindicación 13, donde los nanotubos de carbono (3) se tratan con oxígeno mediante plasma frío de radiofrecuencia o mediante un proceso de química húmeda.

20

17. Procedimiento según la reivindicación 13, donde los nanotubos de carbono (3) se decoran con nanopartículas metálicas (4) mediante evaporación, pulverización catódica, deposición química en fase vapor o una solución coloidal de dichas nanopartículas en un plasma de radiofrecuencia.

25

18. Procedimiento según la reivindicación 13, donde los nanotubos de carbono (3) se depositan sobre los electrodos (2) mediante electrodeposición, impresión por inyección, recubrimiento por goteo, serigrafía o aerografía.

30

19. Procedimiento según la reivindicación 13, donde la formación de la monocapa del compuesto orgánico del grupo resorcin[4]areno se lleva a cabo por la técnica de monocapa autoensamblada (SAM) durante el tiempo y temperatura adecuados, seguido de un secado o evaporación del disolvente.

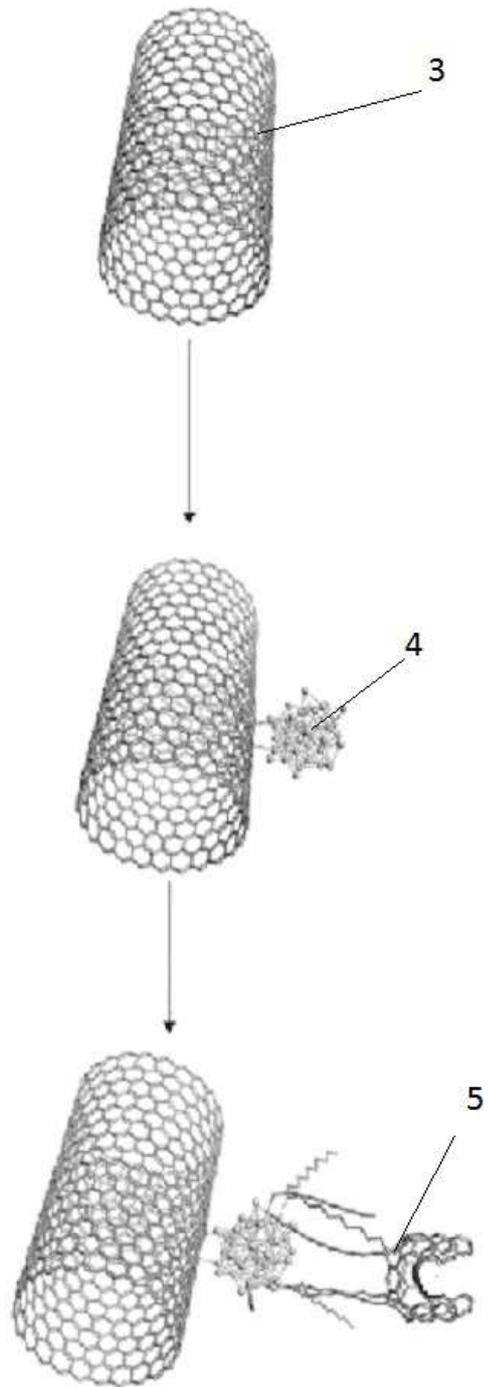
35

20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 19, donde se llevan a cabo las siguientes etapas:

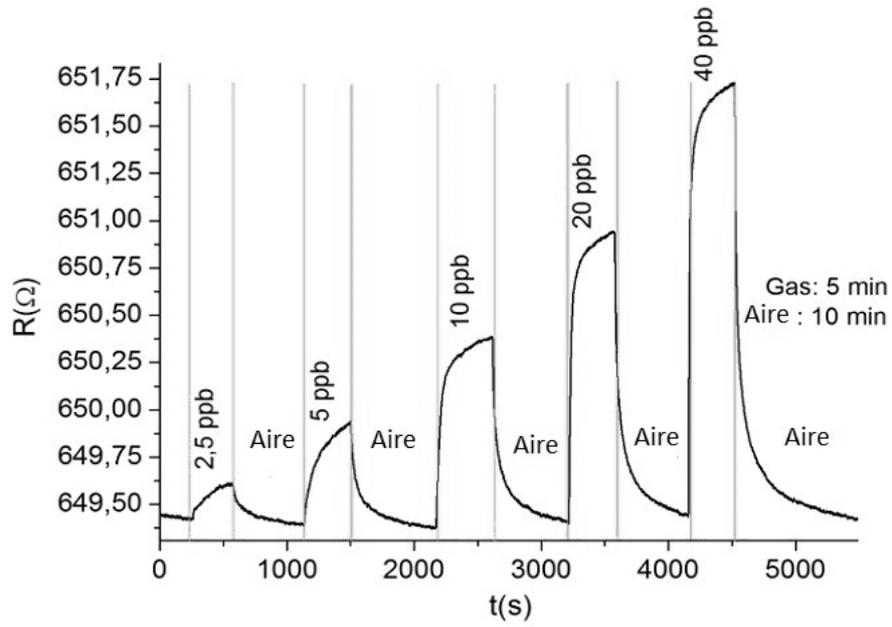
- seleccionar un soporte dieléctrico (1) de alúmina;
- dibujar sobre dicho soporte un par de electrodos (2) de Pt con el diseño deseado;
- tratar nanotubos de carbono (3) multipared con oxígeno mediante bombardeo por un plasma frío de radio frecuencia de Ar;
- 5 - depositar los nanotubos de carbono (3) multipared por aerografía sobre los electrodos (2) a modo de recubrimiento y antes de decorar los nanotubos con las nanopartículas metálicas (4) de oro;
- decorar los nanotubos de carbono (3) multipared con nanopartículas metálicas (4) de oro mediante pulverización catódica;
- 10 - preparar una disolución de un compuesto orgánico del grupo resorcin[4]areno;
- sumergir en dicha disolución el soporte dieléctrico con electrodos recubiertos de nanotubos de carbono (3) multipared funcionalizados con grupos carbonilo y carboxilo y decorados con nanopartículas metálicas (4) de oro para formar una monocapa (5) a modo de recubrimiento de compuesto orgánico.

15

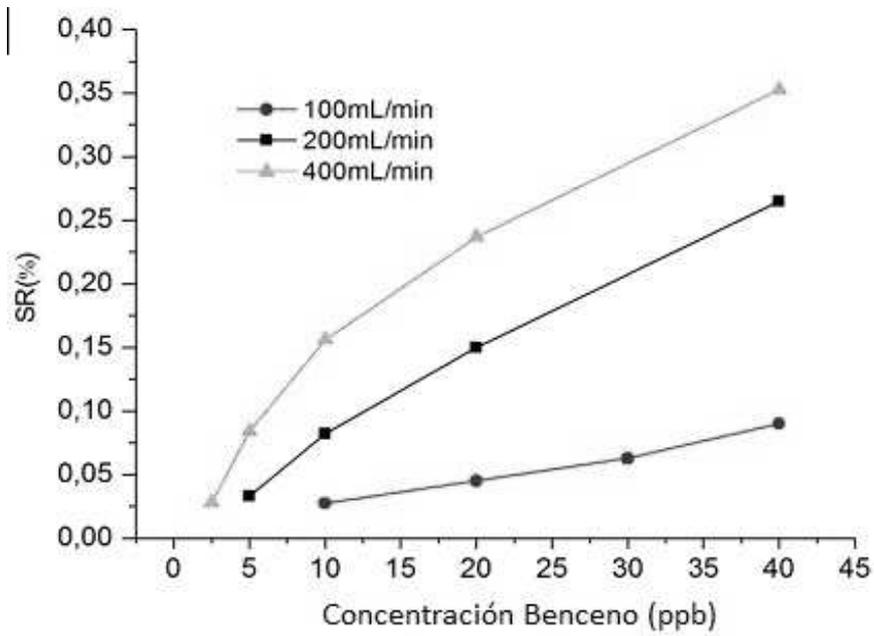
**FIG 1**



**FIG 2**



(a)



(b)

**FIG 3**

