

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 307**

51 Int. Cl.:

C07F 5/02 (2006.01)

G01N 21/64 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.10.2011 PCT/EP2011/068107**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.04.2012 WO12052399**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.10.2011 E 11770443 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.04.2017 EP 2630151**

54 Título: **Utilización de azaboronatos cíclicos como materiales sensibles en detectores destinados a detectar la presencia de peróxidos en un medio gaseoso**

30 Prioridad:

19.10.2010 FR 1058530

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

20.09.2017

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
25, Rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D"
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**CARON, THOMAS;
BOUHADID, MYRIAM;
PASQUINET, ERIC;
MONTMEAT, PIERRE y
SEREIN-SPIRAU, FRANÇOISE**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 633 307 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Utilización de azaboronatos cíclicos como materiales sensibles en detectores destinados a detectar la presencia de peróxidos en un medio gaseoso

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a la utilización de azaboronatos cíclicos como materiales sensibles en detectores destinados a detectar la presencia de peróxidos y, en particular, de peróxido de hidrógeno, en un medio gaseoso.

Se refiere también a nuevos azaboronatos cíclicos así como a detectores que comprenden estos azaboronatos como materiales sensibles.

10 Al ser el peróxido de hidrógeno un compuesto al partir del cual es posible preparar explosivos de forma doméstica como triperóxido de triacetona (TATP) o triperóxido de hexametileno-diamina (HMDT), así como un producto de descomposición de estos explosivos, la invención es aplicable particularmente en la lucha contra el terrorismo.

15 Además, al ser los peróxidos compuestos muy inestables que se descomponen fácilmente liberando, entre un cierto número de ellos, vapores inflamables, la invención es aplicable también en la vigilancia, con fines de seguridad, de locales en los que se fabrican, almacenan y/o utilizan peróxidos o compuestos peroxidables, es decir, compuesto que, inicialmente, no son peróxidos pero que son susceptibles de transformarse al menos parcialmente en peróxidos a continuación de un fenómeno de auto-oxidación, denominado también peroxidación, así como en el seguimiento de la contaminación atmosférica.

Estado de la técnica anterior

20 Los peróxidos son compuestos químicos que comprenden uno o varios grupos -O-O- y que tienen, debido a esto, un fuerte poder oxidante.

Por tanto, son habitualmente utilizados como blanqueantes, particularmente en la industria textil, para el blanqueo de fibras naturales como fibras de algodón, y en la industria papelera, para el blanqueo de pasta papelera.

Son también habitualmente utilizados como iniciadores, promotores o catalizadores en procedimientos de polimerización por radicales, y como agentes reticulantes o de vulcanización en la industria de materiales plásticos.

25 A esto hay que añadir utilidades propias de cada peróxido.

Por tanto, por ejemplo, el peróxido de hidrógeno, de fórmula H_2O_2 , también conocido con la denominación de agua oxigenada, es empleado como:

- agente de desinfección;
- 30 - agente de esterilización, particularmente en la industria alimentaria o, vaporizado a temperatura elevada, sirve para esterilizar embalajes compuestos justo antes de la incorporación de productos alimentarios, y en la industria médica en la que sirve para esterilizar dispositivos médicos termosensibles y, por tanto, no esterilizables mediante calor;
- agente de tratamiento de aguas residuales domésticas o industriales; y como
- agente de tratamiento de emisiones gaseosas.

35 Se encuentra que el peróxido de hidrógeno es también susceptible de ser utilizado para fabricar de forma artesana explosivos como TATP o HMDT y que estos explosivos proporcionan, cuando se descomponen, peróxido de

hidrógeno.

Se encuentra también que los peróxidos tienen la particularidad de ser compuestos muy inestables y se descomponen liberando, un cierto número de ellos, vapores inflamables.

5 Por tanto, es altamente deseable poder disponer de dispositivos que permitan detectar de manera fiable y no obstante rápida la presencia de peróxidos, particularmente cuando están en estado de vapores, ya sea para frustrar una amenaza terrorista o para prevenir cualquier riesgo de accidente en los lugares en que son fabricados, almacenados y/o utilizados peróxidos o compuestos peroxidables.

10 Desde hacer un cierto número de años, está en pleno auge el desarrollo de detectores capaces de detectar en tiempo real especies químicas. El funcionamiento de estos detectores está basado en la utilización de un material sensible, es decir, un material del que al menos una propiedad física es modificada en contacto con especies químicas buscadas, que está asociado a un sistema adecuado para medir instantáneamente cualquier variación de esta propiedad física y poner de manifiesto de esta forma la presencia de las especies químicas buscadas.

Las ventajas de estos detectores químicos son múltiples: inmediatez de los resultados, posibilidad de miniaturización y, por tanto, portabilidad, manejabilidad y autonomía considerables, bajos costes de fabricación y explotación, etc.

15 No obstante, es evidente que sus rendimientos son extremadamente variables según la naturaleza del material sensible utilizado.

20 El documento WO 83/04255 describe compuestos que responden a dos fórmulas químicas diferentes, denominadas fórmula (1) y fórmula (2), de las que algunas son de azaboronatos, así como la utilización de los compuestos de fórmula (1) para dosificar, de forma indirecta y por fluorescencia o colorimetría, la presencia en solución acuosa de un compuesto que, como la glucosa, es capaz de liberar un peróxido mediante reacción enzimática. No se menciona en absoluto en este documento detectar la presencia de peróxidos en un medio gaseoso.

Por tanto, los inventores han establecido el objetivo de encontrar compuestos que sean capaces de reaccionar en presencia de peróxidos que se encuentran en estado de vapores.

Han establecido también el objetivo de que estos compuestos reacciones muy rápidamente en esta presencia.

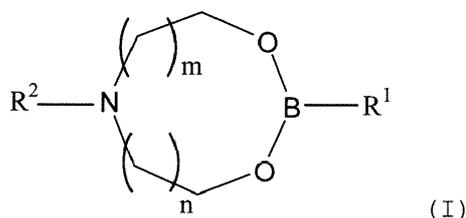
25 Han establecido además el objetivo de que estos compuestos sean utilizables en forma de películas delgadas de forma que se puedan ser utilizados en detectores de bajas dimensiones, fácilmente transportables y utilizables en cualquier tipo de lugares.

Han establecido adicionalmente el objetivo de que estos compuestos sean relativamente sencillos de sintetizar y que su síntesis no implique más que reacciones normalmente utilizadas en química orgánica.

30 Así, en el ámbito de sus trabajos, los inventores han comprobado que los azaboronatos cíclicos satisfacían todas estas exigencias y, por tanto, son susceptibles de constituir materiales sensibles de elección en detectores destinados a detectar la presencia de estos peróxidos en un medio gaseoso.

Descripción de la invención

35 Por tanto, la invención tiene en primer lugar por objeto la utilización de un azaboronato que responde a la fórmula general (I) siguiente:



en la cual:

m y n son, independientemente uno de otro, 1 ó 2;

- 5 R^1 representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo heterocicloalquilo que comprende de 1 a 3 ciclos de 5 a 6 miembros cada uno, un grupo arilo o heteroarilo que comprende de 1 a 3 ciclos de 5 ó 6 miembros cada uno, un grupo arilalquilo o heteroarilalquilo cuyo radical alquilo comprende de 1 a 6 átomos de carbono y cuyo radical arilo o heteroarilo comprende de 1 a 3 ciclos de 5 a 6 miembros cada uno; mientras que R^2 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que comprende de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo heterocicloalquilo que comprende de 1 a 3 ciclos de 5 ó 6 miembros cada uno, un grupo arilo o heteroarilo que comprende de 1 a 3 ciclos de 5 a 6 miembros cada uno, un grupo arilalquilo o heteroarilalquilo cuyo radical alquilo comprende de 1 a 6 átomos de carbono y cuyo radical arilo o heteroarilo comprende de 1 a 3 ciclos de 5 ó 6 miembros cada uno;

como material sensible en un detector destinado a detectar la presencia de un peróxido en un medio gaseoso mediante contacto de este detector con este medio gaseoso.

- 15 En la fórmula general (I), el dipolo libre del nitrógeno puede, en función de la configuración del azaboronato, rellenar el espacio electrónico del átomo de boro, en el caso de que estos átomos de nitrógeno y de boro estén unidos uno a otro mediante un enlace donante.

Los grupos representados por R^1 y R^2 pueden estar sustituidos una o varias veces.

Por tanto, los grupos representados por R^1 y R^2 pueden ser en particular:

- 20
- los grupos alquilo, lineales o ramificados, siguientes: metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, s-butilo, t-butilo, n-pentilo, i-pentilo, n-hexilo, etc.; o
 - los grupos heterocicloalquilo siguientes: dioxolano, dioxano, ditiolano, tioxolano, tioxano, piperazinilo, piperidinilo, pirrolidinilo, imidazolidinilo, pirazolidinilo, tetrahidrofurilo, tetrahidrotienilo, indolinilo, tioazolidinilo, etc.; o
- 25
- los grupos arilo siguientes: fenilo, naftilo, acenaftilo, fluorenilo, antraceno, etc.; o
 - los grupos heteroarilo siguientes: furilo, tienilo, pirrolilo, oxazolilo, pirazolilo, tiazolilo, fenotiazolilo, benzotiazolilo, benzofurilo, imidazolilo, bencimidazolilo, triazolilo, piridilo, piranilo, quinolinilo, isoquinolinilo, pirazinilo, pirimidinilo, carbazolilo, fenotiazolilo, acridinilo, tioxantenilo, piridiloxazolilo, benzoxazolilo, benzoxadiazolilo, etc.; o
- 30
- los grupos arilalquilo (también conocidos bajo el nombre de grupos aralquilo), es decir, que comprenden un grupo alquilo sustituido con un grupo arilo, siguientes: bencilo, fenetilo, antracenoilmetilo, antracenoiletilo, naftilmetilo, naftil-etilo, etc.; o
 - los grupos heterarilalquilo (también conocidos bajo la denominación de grupos heteroaralquilo), es decir, que comprenden un grupo alquilo sustituido con un grupo heteroarilo, siguientes: carbazolilmetilo, carbazoliletilo,

piridilmetilo, piridiletilo, tienilmetilo, tieniletilo, tiazolilmetilo, tiazoliletilo, etc.

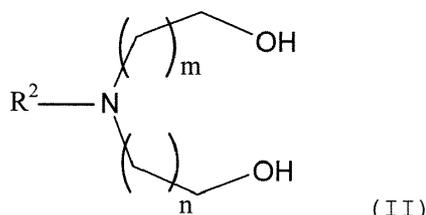
Según la invención, uno de R¹ y R² puede ser un grupo fluorescente, es decir, capaz de emitir una señal luminosa a una excitación luminosa apropiada.

5 Según la invención, se prefiere que R¹ represente un grupo fenilo, un grupo fenilo sustituido con uno o varios átomos de halógeno, preferentemente bromo, un grupo benzofurilo, un grupo fenetilo, un grupo fenetilo sustituido con un grupo fenoxi, un grupo piridilo, un grupo carbazoliletilo, un grupo tetrahidrotienilo o un grupo tetrahidrotienilo cuyo átomo de azufre está unido a dos átomos de oxígeno (en cuyo caso este átomo de azufre forma un grupo sulfóxido con estos dos átomos de oxígeno), mientras que se prefiere que R² represente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo naftilmetilo o un grupo antracenilmetilo.
10

Por tanto, los azaboronatos particularmente preferidos son los que responden a la fórmula general (I) en la que m y n son 1 y en la cual:

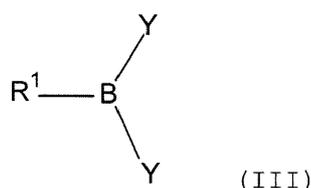
- R¹ representa un grupo fenilo mientras que R² representa un grupo etilo, o
- 15 - R¹ representa un grupo fenilo sustituido con un átomo de bromo y, en particular, un grupo 3-bromofenilo o 4-bromofenilo, mientras que R² representa un grupo n-butilo, o
- R¹ representa un grupo fenilo mientras que R² representa un grupo antracenilmetilo, o
- R¹ representa un grupo benzofurilo y, en particular, un grupo 2-benzofurilo, mientras que R² representa un grupo antracenilmetilo, o
- R¹ representa un grupo fenilo mientras que R² representa un grupo n-butilo, o
- 20 - R¹ representa un grupo piridilo, mientras que R² representa un grupo fenilo, o
- R¹ representa un grupo fenilo mientras que R² representa un grupo naftilmetilo, o
- R¹ representa un grupo fenetilo mientras que R² representa un grupo etilo, o
- R¹ representa un grupo fenilo sustituido con un átomo de bromo y, en particular, un grupo 3-bromoefenilo o 4-bromofenilo, mientras que R² representa un grupo metilo, o
- 25 - R¹ representa fenetilo mientras que R² representa un átomo de hidrógeno, o
- R¹ representa un grupo carbazoliletilo mientras que R² representa un átomo de hidrógeno, o
- R¹ representa un grupo 1,1-dioxatetra-hidrotien-3-ilo mientras que R² representa un átomo de hidrógeno, o incluso
- 30 - R¹ representa un grupo fenetilo sustituido con un grupo fenoxi y, en particular, un grupo 4-fenoxifenetilo, mientras que R² representa un átomo de hidrógeno.

Cuando no están disponibles en el comercio, los azaboronatos de fórmula general (I) pueden ser sintetizado mediante reacción entre una bis(hidroxi)alquil)amina que responde a la fórmula general (II) siguiente:



en la que R^2 , m y n tienen el mismo significado que anteriormente;

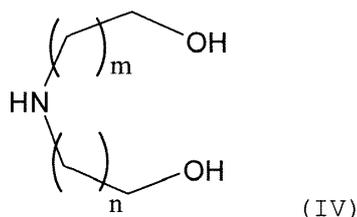
y un compuesto borado que responde a la fórmula (III) siguiente:



- 5 en la que R^2 tiene el mismo significado que anteriormente, mientras que Y representa un átomo o un grupo adecuado para reaccionar con un grupo hidroxilo para formar un grupo éter. Este átomo o grupo es, por ejemplo, un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo o un grupo alcoxi.

10 En el caso de que el compuesto borado de fórmula general (III) sea un ácido borónico ($\text{Y} = \text{OH}$), entonces la reacción entre este compuesto y la bis(hidroxiálquil)-amina de fórmula general (II) se realiza ventajosamente en presencia de un agente de deshidratación como un tamiz molecular, sulfato de sodio anhidro o sulfato de magnesio anhidro, o en un aparato específico de tipo aparato de Dean-Stark.

Si las bis(hidroxiálquil)amina de fórmula general (II) no está disponible por sí misma en el comercio, puede ser obtenida mediante reacción entre una bis(hidroxiálquil)amina que responde a la fórmula general (IV) siguiente:



- 15 en la que m y n tienen el mismo significado que anteriormente;

con un compuesto de fórmula general $\text{R}^2\text{-X}$ en la que X representa un átomo lábil como un átomo de halógeno, o un grupo lábil como un grupo mesilato o tosionato.

20 Según la invención, el azaboronato de fórmula general (I) está presente preferentemente en el detector en forma de una película delgada que reviste una o las dos caras de un sustrato convenientemente escogido en función de la propiedad física cuyas variaciones están destinadas a ser medidas por este detector.

En una variante, el azaboronato de fórmula general (I) puede estar presente también en el detector en la forma de un objeto masivo como, por ejemplo, un cilindro que presenta una cierta porosidad de forma que haga accesible el conjunto de las moléculas de este azaboronato a los peróxidos.

Cuando el azaboronato de fórmula general (I) se presenta en forma de una película delgada, entonces esta película tiene, preferentemente, un grosor de 10 Angstroms a 100 micrómetros.

5 Esta película puede ser obtenida particularmente mediante depósito por pulverización, depósito en placa giratoria ("spin coating" en inglés), depósito a la gota, depósito por chorro de tinta o incluso mediante depósito por sublimación, siendo bien conocidas todas estas técnicas por el experto en la técnica.

El sustrato, así como el sistema de medición del detector, se escogen en función de la propiedad física del azaboronato de fórmula general (I) cuyas variaciones inducidas por la presencia de los peróxidos son susceptibles de estar destinadas a ser medidas por el detector.

10 En el espacio, las variaciones de peso de los azaboronatos de fórmula general (I) y las variaciones de fluorescencia de estos azaboronatos, cuando presentan propiedades de fluorescencia, se han mostrado particularmente interesantes de medir.

También, el detector es, preferentemente, un detector gravimétrico o un detector de fluorescencia.

15 Como ejemplos de detectores gravimétricos, se pueden citar los detectores de tipo microbalanza de cuarzo, los detectores de ondas superficiales, más conocidos bajo la terminología en inglés "SAW" para "Surface Acoustic Wave", como los detectores de ondas de Love y los detectores de ondas de Lamb, así como las micropalanca.

20 Entre los detectores gravimétricos, se prefieren más particularmente los detectores de microbalanza de cuarzo. Este tipo de detectores, cuyo principio y funcionamiento han sido descritos por J.A.O. Sanchez-Perono et al. en la publicación Anal. Chem. Acta, vol. 182, 1986, 285, comprende, esquemáticamente, un sustrato piezoeléctrico (o resonador), generalmente un cristal de cuarzo revestido en sus dos caras con una capa metálica, por ejemplo, de oro o platino, que sirve de electrodo. En el material sensible que reviste una o las dos caras del sustrato, cualquier variación de peso de este material se plasma en una variación de la frecuencia de vibración del detector.

Cuando el detector es un detector de fluorescencia, el azaboronato de fórmula general (I) comprende obligatoriamente al menos un grupo fluorescente y este grupo fluorescente está unido al átomo de nitrógeno de este azaboronato, es decir, está representado por R².

25 Según la invención, es posible también utilizar un azaboronato de fórmula general (I) como material sensible e detectores conocidos para medir las variaciones de una propiedad física distinta del peso y la fluorescencia como, por ejemplo, detectores ópticos basados en la medición de variaciones de la absorbancia en el campo UV-visible o incluso la longitud de onda en el campo infrarrojo.

30 Además, es posible también reunir en un mismo dispositivo o "multi-detector", varios detectores elementales que comprenden materiales sensibles diferentes unos de otros, o provisto de sustratos y sistemas de medición diferentes unos de otros como, por ejemplo, uno o varios detectores gravimétricos y/o uno o varios detectores de la fluorescencia, siendo esencial que uno al menos de estos detectores comprenda un azaboronato de fórmula general (I).

35 Según la invención, los peróxidos destinados a ser detectados por el detector son, preferentemente, peróxidos de los que al menos uno de los dos átomos de oxígeno del grupo o uno de los grupo -O-O- que comprenden está unido a un átomo de hidrógeno, mediante lo cual este átomo de oxígeno forma un grupo hidroxilo con este átomo de hidrógeno.

40 Los peróxidos que cumplen este criterio son particularmente el peróxido de hidrógeno, hidroperóxidos como, por ejemplo, hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de α -cumilo o hidroperóxido de 1-fenilo y los peróxidos de cetonas como, por ejemplo, peróxido de metilacetona, peróxido de acetilacetona o peróxido de ciclohexanona, siendo particularmente preferido el peróxido de hidrógeno.

Entre los azaboronatos que responden a la fórmula general (I), algunos son conocidos y están incluso disponibles en el comercio, mientras que otros parece que nunca han sido descritos en la bibliografía.

Por tanto, la invención tiene además por objeto un azaboronato que responde a la fórmula general (I) anterior, en la que m y n son 1, y:

- R¹ representa un grupo fenilo mientras que R² representa un grupo antracenilmetilo, o
- 5 - R¹ representa un grupo benzofurilo y, en particular, un grupo 2-benzofurilo, mientras que R² representa un grupo antracenilmetilo, o
- R¹ representa un grupo fenilo mientras que R² representa un grupo naftilmetilo, o incluso
- R¹ representa un grupo fenetilo mientras que R² representa un grupo etilo.

La invención tiene igualmente por objeto un detector que comprende al menos un azaboronato como acaba de ser definido, como material sensible.

- 10 De forma adicional, las particularidades de este detector son las mismas que las anteriormente mencionadas en relación con la utilización de un azaboronato de fórmula general (I) como material sensible en un detector destinado a detectar la presencia de un peróxido en un medio gaseoso.

- 15 Otras características y ventajas de la invención se apreciarán mejor mediante la lectura del complemento de la descripción que sigue, que se refiere a ejemplos de síntesis de azaboronatos útiles según la invención, la utilización de estos azaboronatos como materiales sensibles en detectores y la demostración de las propiedades de los detectores así obtenidos.

Debe entenderse que estos ejemplos se proporcionan sólo como ilustraciones del objeto de la invención y no constituyen en caso alguno una limitación de este objeto.

Breve descripción de los dibujos

- 20 La figura 1 representa las variaciones de la frecuencia de vibración de los cuarzos de catorce detectores de microbalanza de cuarzo que comprenden cada uno una película delgada de un azaboronato útil según la invención, como los obtenidos después de 1 minuto de exposición a vapores de peróxido de hidrógeno.

- 25 Las figuras 2, 3 y 4 representan la evolución de la frecuencia de vibración del cuarzo de tres detectores de microbalanza de cuarzo que comprenden cada uno una película delgada de un azaboronato útil según la invención, como los obtenidos cuando estos detectores son expuestos sucesivamente a aire ambiental durante 30 minutos, a vapores de peróxido de hidrógeno durante 10 minutos y a aire ambiental durante 20 minutos.

- 30 Las figuras 5 y 6 representan la evolución de la intensidad de la señal fluorescente emitida por dos detectores de fluorescencia que comprenden cada uno una película delgada de un azaboronato útil según la invención, como el obtenido cuando estos detectores son expuestos sucesivamente a aire ambiental durante 30 minutos, a vapores de peróxido de hidrógeno durante 10 minutos y a aire ambiental durante 20 minutos.

La figura 7 representa los espectros de emisión de fluorescencia de una película delgada de un azaboronato útil según la invención, como los obtenidos antes de exponer esta película delgada a vapores de peróxido de hidrógeno (t₀) y después de haber expuesto esta película delgada a vapores de peróxido de hidrógeno durante 10 minutos.

- 35 La figura 8 representa la evolución de la intensidad de la señal fluorescente (curva A) emitida por un detector de fluorescencia que comprende una película delgada de un azaboronato útil según la invención, como el obtenido cuando este detector es expuesto sucesivamente a aire húmedo durante 30 minutos, a vapores de triperóxido de triacetona (TATP) durante 10 minutos, a aire húmedo durante 20 minutos, a vapores de TATP durante 10 minutos y a aire húmedo durante 30 minutos; en esta figura se representa igualmente la derivada de la intensidad de fluorescencia de esta señal en función del tiempo (curva B).

Descripción detallada de modos de realización particulares

Ejemplo 1: Síntesis de azaboronatos útiles según la invención:

El presente ejemplo se refiere a la síntesis de diferentes azaboronatos que responden a la fórmula general (I).

1.1. Síntesis de azaboronato de fórmula general (I) en la que $m = n = 1$, $R^1 = \text{fenilo}$ y $R^2 = \text{etilo}$:

- 5 En un dispositivo de Dean-Stark se introducen 135 mg (1 mmol) de ácido fenilborónico (empresa Aldrich, referencia P20001), 112 mg (1 mmol) de N-etildietanolamina (empresa Aldrich, referencia 112062) y 30 ml de tolueno.

Después de 48 horas de reflujo, se deja enfriar el medio de reacción hasta que esté a temperatura ambiente y se evapora el disolvente.

- 10 Se obtienen así 175 mg de un sólido amarillo (es decir, un rendimiento de 80%) cuya caracterización por RMN protónica se proporciona a continuación.

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ ppm : 1,06 (t, 3H), 2,38 (d, 2H), 2,95 (m, 4H), 4,14 (m, 4H), 7,25 (m, 3H), 7,56 (m, 2H)

1.2 Síntesis de azaboronato de fórmula general (I) en la que $m = n = 1$, $R^1 = \text{fenilo}$ y $R^2 = \text{antracenilmetilo}$:

* Síntesis de N-antracenilmetildietanolamina:

- 15 En un matraz de tres bocas de 250 ml provisto de un refrigerante, se introducen bajo argón 5 g (22 mmol) de cloro-metilantraceno (empresa Aldrich, referencia 196517), 4,7 g (44 mmol) de dietanolamina (empresa Aldrich, referencia D8885), 3,7 g (26 mmol) de carbonato de potasio, 100 mg (0,6 mmol) de yoduro de potasio y 150 ml de acetonitrilo.

Después de 5 horas de reflujo, se deja enfriar el medio de reacción hasta que esté a temperatura ambiente y seguidamente se vierte sobre 500 ml de agua. Se filtra el sólido así obtenido y se lava con agua.

- 20 Se obtienen así 5,8 g de un sólido amarillo (es decir, un rendimiento de 89%) cuya caracterización por RMN protónica se proporciona a continuación.

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ ppm : 2,43 (s, 2H), 2,65 (t, 4H), 3,5 (t, 4H), 4,68 (2H), 7,3-7,6 (m, 4H), 8 (d, 2H), 8,45 (d, 3H)

* Síntesis del azaboronato:

- 25 En un dispositivo de Dean-Stark se introducen 118 mg (1 mmol) de ácido fenilborónico (empresa Aldrich, referencia P20009), 304 mg (1 mmol) de N-antracenilmetildietanolamina y 30 ml de tolueno.

Después de 24 horas de reflujo, se deja enfriar el medio de reacción hasta que esté a temperatura ambiente y se filtra el sólido obtenido.

Se obtienen así 298 mg de un polvo amarillo (es decir, un rendimiento de 78%) cuya caracterización por RMN protónica se proporciona a continuación.

- 30 RMN ^1H (200 MHz, MeOD) δ ppm : 2,81 (t, 4H), 3,56 (t, 4H), 4,74 (s, 2H), 7,3-7,6 (m, 9H), 8 (d, 2H), 8,5 (s, 1H), 8,6 (d, 2H)

1.3. Síntesis de azaboronato de fórmula general (I) en la que $m = n = 1$, $R^1 = 2\text{-benzofurilo}$ y $R^2 = \text{antracenilmetilo}$:

En dispositivo de Dean-Stark, se introducen 97 mg (6,5 mmol) de ácido 1-benzofurilborónico (empresa Aldrich, referencia 499943), 201 mg (6,5 mmol) de N-antracenilmetildietanolamina como la obtenida en el apartado 1.2 anterior y 25 ml de tolueno.

5 Después de 24 horas de reflujo, se deja enfriar el medio de reacción hasta que esté a temperatura ambiente y se filtra el sólido obtenido.

Se obtienen así 62 mg de un polvo amarillo (es decir, un rendimiento de 25%) cuya caracterización por RMN protónica se proporciona a continuación.

RMN ¹H (200 MHz, MeOD) δ ppm : 2,95 (s, 4H), 3,62 (t, 4H), 4,9 (d, 2H), 7,16 (m, 2H), 7,5 (m, 6H), 8,02 (d, 2H), 8,54 (s, 1H), 8,59 (s, 2H)

10 1.4. Síntesis de azaboronato de fórmula general (I) en la que m = n = 1, R¹ = fenilo y R² = naftilmetilo:

* Síntesis de N-naftilmetildietanolamina:

15 En un matraz de tres bocas de 100 ml provisto de un refrigerante, se introducen bajo argón 1,76 g (10 mmol) de clorometilnaftaleno (empresa Aldrich, referencia 25170), 2,11 g (20 mmol) de dietanolamina (empresa Aldrich, referencia D8885), 1,65 g (12 mmol) de carbonato de potasio, 17 mg (0,3 mmol) de yoduro de potasio y 35 ml de acetonitrilo.

Después de 5 horas a reflujo, se deja enfriar el medio de reacción hasta que esté a temperatura ambiente y seguidamente se vierte sobre 500 ml de agua. Se filtra el sólido así obtenido y se lava con agua.

Se obtienen así 2 g de un sólido color crema (es decir, un rendimiento de 82%) cuya caracterización por RMN protónica se proporciona a continuación.

20 RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ ppm : 2,71 (t, 4H), 3,29 (s, 2H), 3,51 (t, 4H), 4,1 (s, 2H), 7,5 (m, 4H), 7,8 (m, 2H), 8,26 (d, 1H)

* Síntesis de azaboronato:

En un dispositivo de Dean-Stark, se introducen 246 mg (2 mmol) de ácido fenilborónico (empresa Aldrich, referencia P20009), 500 mg (2 mmol) de N-naftilmetildietanolamina y 30 ml de tolueno.

25 Después de 24 horas de reflujo, se deja enfriar el medio de reacción hasta que esté a temperatura ambiente y se filtra el sólido obtenido.

Se obtienen así 280 mg de un polvo blanco (es decir, un rendimiento de 42%) cuya caracterización por RMN protónica se proporciona a continuación.

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ ppm : 3,1 (s, 4H), 3,95 (s, 2H), 4,25 (t, 4H), 7,5 (m, 8H), 7,84 (m, 6H)

30 1.5. Síntesis de azaboronato de fórmula general (I) en la que m = n = 1, R¹ = fenetilo y R² = metilo:

En un dispositivo de Dean-Stark, se introducen 135 mg (2 mmol) de ácido fenetilborónico (empresa Aldrich, referencia 588423), 122 mg (2 mmol) de N-etiletanolamina (empresa Aldrich, referencia 112062) y 30 ml de tolueno.

Después de 24 horas de reflujo, se deja enfriar el medio de reacción hasta temperatura ambiente y se evapora el disolvente.

35 Se obtienen así 392 mg de un sólido amarillo (es decir, un rendimiento de 79%) cuya caracterización por RMN

protónica se proporciona a continuación.

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ ppm : 0,72 (m, 2H), 1,23 (t, 3H), 2,69 (m, 2H), 2,88 (m, 6H), 3,94 (m, 4H), 7,14 (m, 5H)

Ejemplo 2: Ensayos de detección por gravimetría:

5 Se comprueba la capacidad de los azaboronatos de fórmula general (I) para actuar como materiales sensibles en detectores gravimétricos destinados a detectar la presencia de peróxidos en un medio gaseoso mediante una serie de ensayos en los que se utilizan:

- detectores de microbalanza de cuarzo, que comprende un cuarzo de corte AT, de frecuencia de vibración de 9 MHz, provistos de dos electrodos de medición circulares de oro (empresa AMETEK PRECISION INSTRUMENTS, modelo QA9RA-50), como detectores gravimétricos; y
- 10 - azaboronatos de 1 a 14 repertorios en la tabla 1 siguiente, como materiales sensibles; y
- peróxido de hidrógeno como peróxido.

Tabla 1

Azaboronato de fórmula general (I)	m	n	R ¹	R ²
1	1	1	fenilo	etilo
2	1	1	3-bromofenilo	n-butilo
3	1	1	4-bromofenilo	n-butilo
4	1	1	fenilo	antracencilmetilo
5	1	1	2-benzofurilo	antracencilmetilo
6	1	1	fenilo	n-butilo
7	1	1	piridilo	fenilo
8	1	1	fenilo	naftilmetilo
9	1	1	fenetilo	etilo
10	1	1	3-bromofenilo	metilo
11	1	1	fenetilo	H
12	1	1	carbazoliletilo	H
13	1	1	1,1-dioxotétrahidrotién-3-ilo	H
14	1	1	4-fenoxifenetilo	H

15 Los azaboronatos 1, 4, 5, 8 y 9 corresponden a 5 azaboronatos cuya síntesis se describe en el ejemplo 1 anterior, mientras que los azaboronatos 2, 3, 6, 7 y 10 a 14 son compuestos disponibles, para los 4 primeros, en la empresa

Aldrich con las referencias 680486, 680494, 680478 y 647284 y, para los 5 últimos, en la empresa Alfa Aesar con las referencias L17796, L19706, L19575, H31355 et H31401.

5 Para las necesidades de los ensayos, se deposita, sobre una de las caras de cada uno de los cuarzos, una película delgada de uno de los azaboronatos 1 a 14. Estos depósitos se realizan ya sea mediante la técnica de depósito de placa giratoria o bien mediante pulverización a partir de soluciones que contienen de 4 a 7 mg/ml de azaboronato en cloroformo.

La formación de las películas se plasma en una pérdida de frecuencia de la vibración del cuarzo de los detectores de 3 a 7 kHz.

10 Los detectores se exponen seguidamente a aire ambiental durante 30 minutos, seguidamente a peróxido de hidrógeno, a una concentración cercana a la presión de vapor de este peróxido, es decir, aproximadamente 1500 ppm en aire ambiental, durante 10 minutos, y nuevamente a aire ambiental durante 20 minutos.

La sensibilidad de los detectores de peróxido de hidrógeno se aprecia determinando, para cada uno de ellos, la variación (ΔF) de la frecuencia de vibración del cuarzo obtenido después de 1 minutos de exposición al peróxido de hidrógeno, siendo determinada esta variación como sigue:

15

$$\Delta F = \text{media de las frecuencias medidas antes de}$$

$$\text{la exposición a } H_2O_2 - \text{frecuencia de vibración}$$

$$\text{para el tiempo } t_{1min} \text{ de la exposición a } H_2O_2.$$

20 Los resultados se ilustran en la figura 1 en forma de un gráfico que indica los valores de ΔF , expresados en hercios (Hz), como los obtenidos para cada uno de los detectores. En esta figura, los detectores están enumerados de 1 a 14 y llevan el mismo número que el del azaboronato cuyo cuarzo está revestido.

25 Esta figura muestra que todos los detectores ensayados reaccionaron a la presencia de peróxido de hidrógeno desde el primer minuto de exposición a este peróxido, ya que se observa una caída de la frecuencia de vibración del cuarzo, más o menos pronunciada pero siempre significativa para cada uno de ellos. A este respecto, conviene efectivamente precisar que en el campo de los detectores de microbalanza de cuarzo, una variación de la frecuencia de vibración del cuarzo de un detector se considera como significativa y, por tanto, susceptible de aprovechamiento, desde que es superior a tres veces el ruido de fondo de este detector, es decir, aproximadamente 10 Hz en el presente caso. No obstante, como se puede apreciar en la figura 1, la caída de la frecuencia de vibración del cuarzo de los 14 detectores ensayados en ampliamente superior a este valor umbral.

30

Además, las figuras 2, 3 y 4 ilustran la evolución de la frecuencia de vibración del cuarzo de los detectores que comprenden respectivamente los azaboronatos 2, 3 y 4 como material sensible, como se observa durante todo el período de las exposiciones de estos detectores al aire ambientan y al peróxido de hidrógeno, en forma de una curva que representa los valores de la frecuencia de vibración del cuarzo, expresados en Hz, en función del tiempo, expresado en minutos.

35

Estas figuras confirman que la caída de la frecuencia de vibración del cuarzo de los detectores está inducida por la presencia del peróxido de hidrógeno y comienza a producirse desde la puesta en contacto de los detectores con este peróxido.

Esta caída continúa seguidamente hasta alcanzar el valor de 2100 Hz en el caso de los detectores que tienen los

azaboronatos 2 y 3 como material sensible, y de 2100 Hz para el detector que tiene el azaboronato 4 como material sensible.

5 Esta caída es reversible ya que una nueva puesta en contacto de los detectores con el aire ambiental, se plasma en una subida de la frecuencia de vibración del cuarzo, rápida en el caso de los detectores que tienen los azaboronatos 2 y 3 como material sensible, más lenta en el caso del detector que tiene el azaboronato 4 como material sensible.

Ejemplo 3: Ensayos de detección por fluorescencia

10 Para comprobar la capacidad de los azaboronatos de fórmula general (I), en la que R^2 representa un grupo fluorescente, para actuar como materiales sensibles en detectores de fluorescencia destinados a detectar la presencia de peróxidos y, en particular, peróxido de hidrógeno, en un medio gaseoso, se realizó un primer ensayo utilizando azaboronatos respectivamente numerados 4 y 5 en la tabla 1 anterior.

Para las necesidades de estos ensayos se deposita, sobre una de las caras de dos sustratos de vidrio de tipo portaobjetos de microscopio (75 mm x 25 mm x 1 mm, Heathrow Scientific), una película delgada de uno de estos azaboronatos mediante la técnica de depósito de placa giratoria a partir de una solución que contenía 5 mg/ml del azaboronato 4 en cloroformo.

15 Estos detectores se exponen seguidamente al aire ambiental durante 30 minutos, seguidamente a peróxido de hidrógeno, a una concentración cercana a la presión de vapor de este peróxido, es decir, aproximadamente 1500 ppm, en aire ambiental, durante 10 minutos, y seguidamente nuevamente en aire ambiental durante 20 minutos.

20 Las figuras 5 y 6 ilustran la evolución de la señal fluorescente emitida por estos detectores en el transcurso de estas exposiciones, en forma de curvas que representan la intensidad de esta señal, expresada en voltios, en función del tiempo, expresado en minutos ($\lambda_{excitación}$: 300-380 nm; $\lambda_{emisión}$: > 420 nm).

La figura 5 corresponde al detector que tiene el azaboronato 4 como material sensible mientras que la figura 6 corresponde al detector que tiene el azaboronato 5 como material sensible.

25 Estas figuras muestran que los dos detectores reaccionaron en presencia de peróxido de hidrógeno y que, desde su puesta en contacto con este peróxido, aunque reaccionaron de forma diferente ya que se observa una caída de la intensidad de la señal fluorescente emitida por el detector que tiene el azaboronato 4 como material sensible, mientras que se observa por el contrario un aumento de la intensidad de la señal fluorescente emitida por el detector que tiene el azaboronato 5 como material sensible.

En los dos casos, la modificación de la intensidad de la señal fluorescente es suficientemente pronunciada para ser capaz de aprovechamiento.

30 Se realizó un segundo ensayo:

- depositando sobre una de las caras de un sustrato de cuarzo una película delgada de azaboronato numerado 8 en la tabla 1 anterior, mediante la técnica de depósito de placa giratoria a partir de una solución que contenía 5 mg/ml de este azaboronato en cloroformo;
- midiendo el espectro de emisión de fluorescencia ($\lambda_{excitación}$: 287 nm) del detector así obtenido (t_0);
- 35 - exponiendo este detector a peróxido de hidrógeno, a una concentración cercana a la presión de vapor de este peróxido, es decir, aproximadamente 1500 ppm, en aire ambiental, durante 10 minutos; y
- midiendo el espectro de emisión de fluorescencia del detector al final de esta exposición (t_{10}).

La figura 7 representa los espectros de emisión de fluorescencia del detector como los respectivamente obtenidos a

t0 y t10.

Como muestra esta figura, el detector reacciona muy fuertemente a la presencia del peróxido de hidrógeno, ya que su puesta en contacto con este peróxido se plasma en una extinción de la fluorescencia.

Se realizó un tercer ensayo:

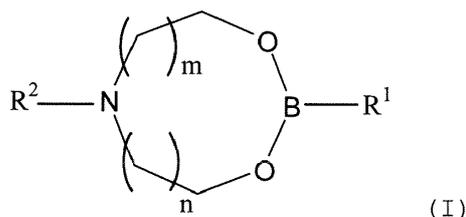
- 5 - depositando sobre una de las caras de un sustrato de cuarzo una película delgada del azaboronato numerado 4 en la tabla 1 anterior, mediante la técnica de depósito de placa giratoria a partir de una solución que contenía 5 mg/ml de este azaboronato en cloroformo;
- 10 - exponiendo el detector así obtenido a aire húmedo durante 30 minutos, seguido de triperóxido de triacetona (TATP), a una concentración de aproximadamente 20 ppm, en aire húmedo durante 10 minutos, seguidamente de nuevo a aire húmedo durante 20 minutos, seguidamente de nuevo a TATP, también a una concentración de aproximadamente 20 ppm, en aire húmedo durante 10 minutos y finalmente en aire húmedo durante 30 minutos;
- y
- siguiendo la evolución de la intensidad de la señal fluorescente emitida por el detector en el transcurso de estas exposiciones.

15 Esta evolución se ilustra en la figura 8, en la forma de una curva (curva A) que representa la intensidad de la señal fluorescente, expresada en voltios, en función del tiempo, expresado en minutos ($\lambda_{\text{excitación}}$: 300-380 nm; $\lambda_{\text{emisión}}$: > 420 nm). En la figura 8, se representa también la derivada de la intensidad de la señal fluorescente en función del tiempo (curva B).

20 Esta figura muestra que el detector reaccionó bien a la presencia de TATP desde su puesta en contacto con este peróxido. Los efectos de la presencia de TATP sobre la señal de fluorescencia emitida por el detector son particularmente bien visibles en la curva B de esta figura.

REIVINDICACIONES

1. Utilización de un azaboronato que responde a la fórmula general (I) siguiente:



en la cual:

m y n son, independientemente uno de otro, 1 ó 2;

10 R^1 representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo heterocicloalquilo que comprende de 1 a 3 ciclos de 5 ó 6 miembros cada uno, un grupo arilo o heteroarilo que comprende de 1 a 3 ciclos de 5 ó 6 miembros cada uno, un grupo arilalquilo o heteroarilalquilo cuyo radical alquilo comprende de 1 a 6 átomos de carbono y cuyo radical arilo o heteroarilo comprende de 1 a 3 ciclos de 5 a 6 miembros cada uno; mientras que R^2 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que comprende de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo heterocicloalquilo que comprende de 1 a 3 ciclos de 5 ó 6 miembros cada uno, un grupo arilo o heteroarilo que comprende de 1 a 3 ciclos de 5 a 6 miembros cada uno, un grupo arilalquilo o heteroarilalquilo cuyo radical alquilo comprende de 1 a 6 átomos de carbono y cuyo radical arilo o heteroarilo comprende de 1 a 3 ciclos de 5 ó 6 miembros cada uno;

como material sensible en un detector destinado a detectar la presencia de un peróxido en un medio gaseoso mediante contacto de este detector con este medio gaseoso.

20 2. Utilización según la reivindicación 1, en la que R^1 representa un grupo fenilo, un grupo fenilo sustituido con uno o varios átomos de halógeno, un grupo benzofurilo, un grupo fenetilo, un grupo fenetilo sustituido con un grupo fenoxi, un grupo piridilo, un grupo carbazoliletilo, un grupo tetrahidrotienilo o un grupo tetrahidrotienilo cuyo átomo de azufre está unido a dos átomos de oxígeno.

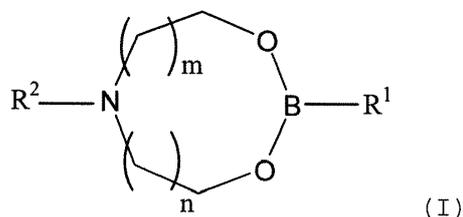
3. Utilización según la reivindicación 1, en la que R^2 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo naftilmetilo o un grupo antracnilmetilo.

25 4. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que m y n son 1.

5. Utilización según la reivindicación 1, en la que el azaboronato responde a la fórmula general (I) en la que m y n son 1 y en la cual:

- R^1 representa un grupo fenilo mientras que R^2 representa un grupo etilo, o
 - R^1 representa un grupo fenilo sustituido con un átomo de bromo, mientras que R^2 representa un grupo n-butilo, o
 - R^1 representa un grupo fenilo mientras que R^2 representa un grupo antracnilmetilo, o
- 30

- R¹ representa un grupo benzofurilo, mientras que R² representa un grupo antracenilmetilo, o
 - R¹ representa un grupo fenilo mientras que R² representa un grupo n-butilo, o
 - R¹ representa un grupo piridilo, mientras que R² representa un grupo fenilo, o
 - R¹ representa un grupo fenilo mientras que R² representa un grupo naftilmetilo, o
 - 5 - R¹ representa un grupo fenetilo mientras que R² representa un grupo etilo, o
 - R¹ representa un grupo fenilo sustituido con un átomo de bromo, mientras que R² representa un grupo metilo, o
 - R¹ representa fenetilo mientras que R² representa un átomo de hidrógeno, o
 - R¹ representa un grupo carbazoliletilo mientras que R² presenta un átomo de hidrógeno, o
 - 10 - R¹ representa un grupo 1,1-dioxatetra-hidrotien-3-ilo mientras que R² representa un átomo de hidrógeno, o incluso
 - R¹ representa un grupo fenetilo sustituido con un grupo fenoxi, mientras que R² representa un átomo de hidrógeno.
6. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el azaboronato está presente en el detector en la forma de una película delgada que reviste una o las dos caras de un sustrato.
7. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el detector es un detector gravimétrico, preferentemente un detector de microbalanza de cuarzo.
8. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el detector es un detector de fluorescencia.
- 20 9. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el peróxido escoge entre peróxido de hidrógeno, hidroperóxidos y peróxidos de cetonas.
10. Utilización según la reivindicación 9, en la que el peróxido es peróxido de hidrógeno.
11. Azaboronato que responde a la fórmula general (I) siguiente:



25 en la que m y n son 1 y:

- R¹ representa un grupo fenilo mientras que R² representa un grupo antracenilmetilo, o

- R¹ representa un grupo benzofurilo y, en particular, un grupo 2-benzofurilo, mientras que R² representa un grupo antracenilmetilo, o
 - R¹ representa un grupo fenilo mientras que R² representa un grupo naftilmetilo, o incluso
 - R¹ representa un grupo fenetilo mientras que R² representa un grupo etilo.
- 5 12. Detector, que comprende un azaboronato según la reivindicación 11 como material sensible.
13. Detector según la reivindicación 12, que es un detector gravimétrico, preferentemente un detector de microbalanza de cuarzo.
14. Detector según la reivindicación 12, que es un detector de fluorescencia.
- 10 15. Detector según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, que está destinado a detectar peróxido de hidrógeno.

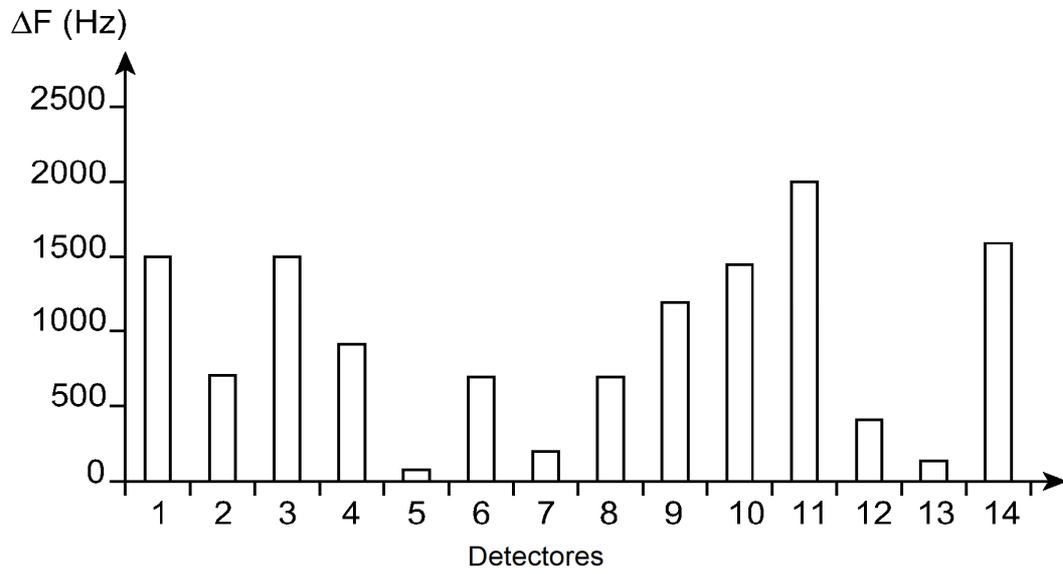


FIG. 1

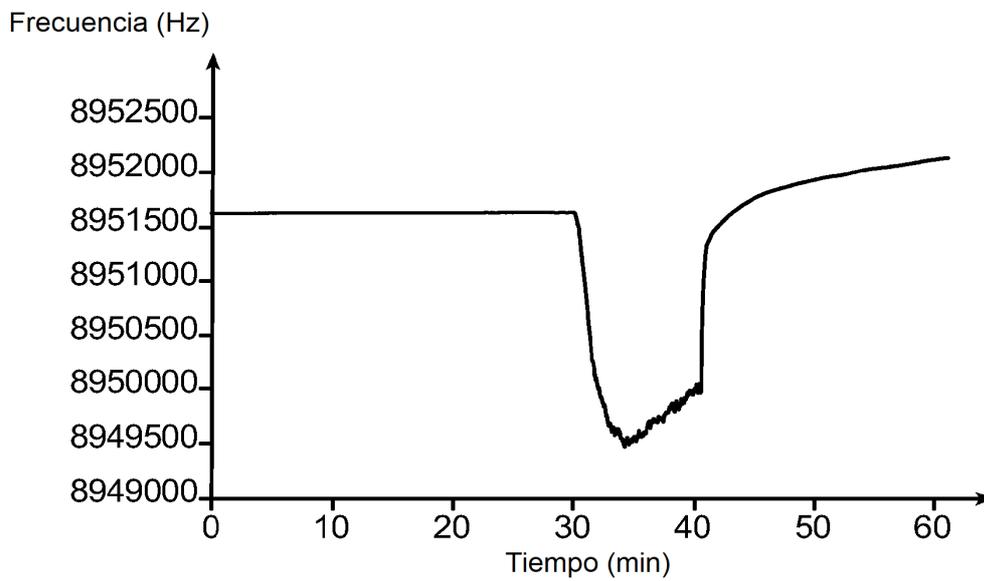


FIG. 2

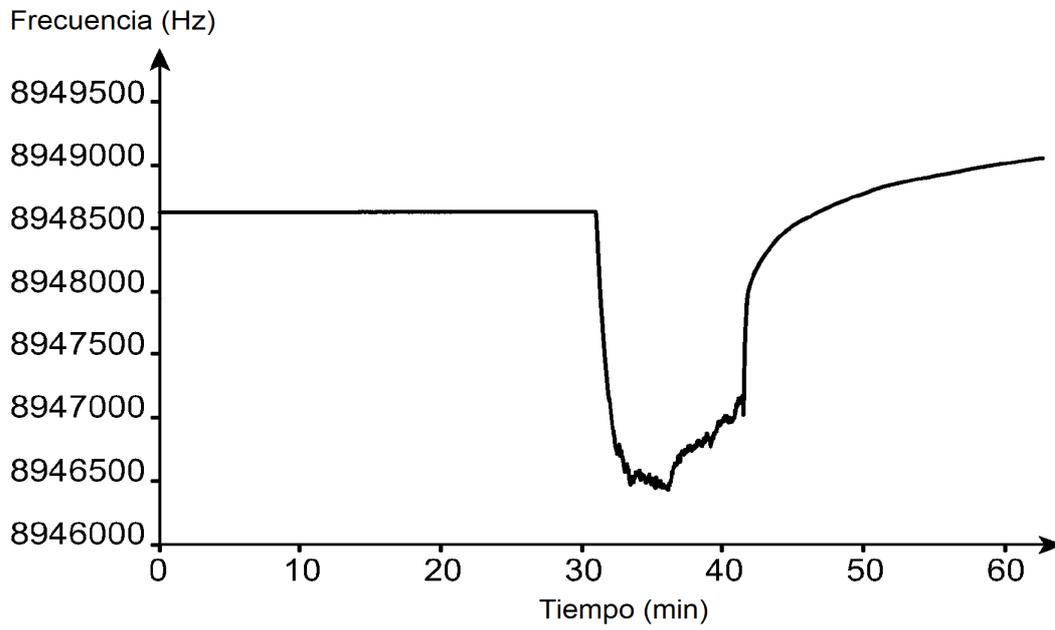


FIG. 3

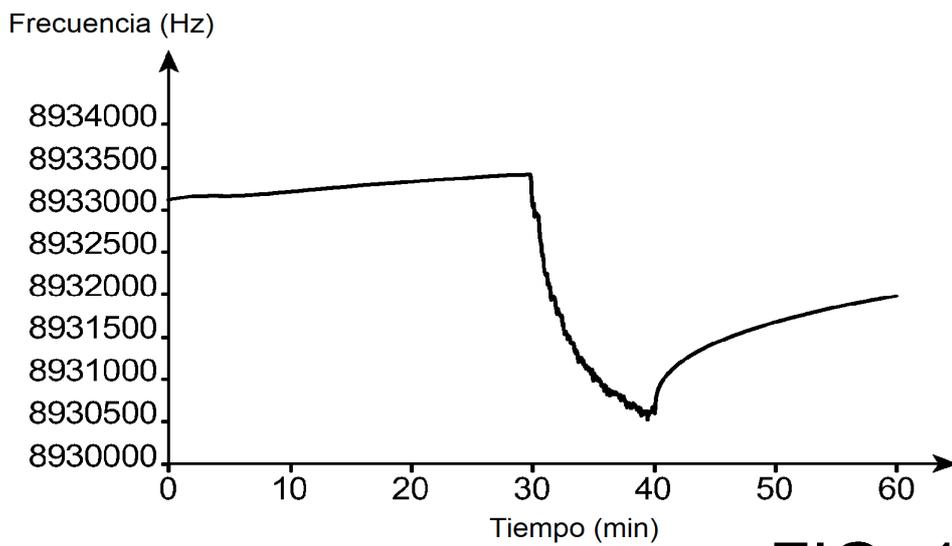


FIG. 4

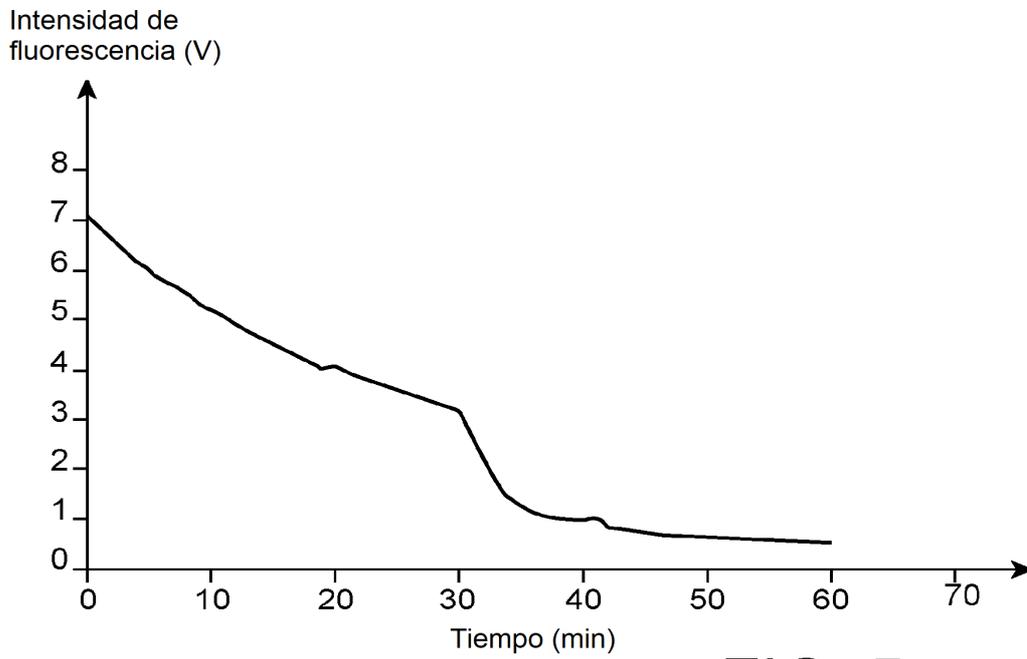


FIG. 5

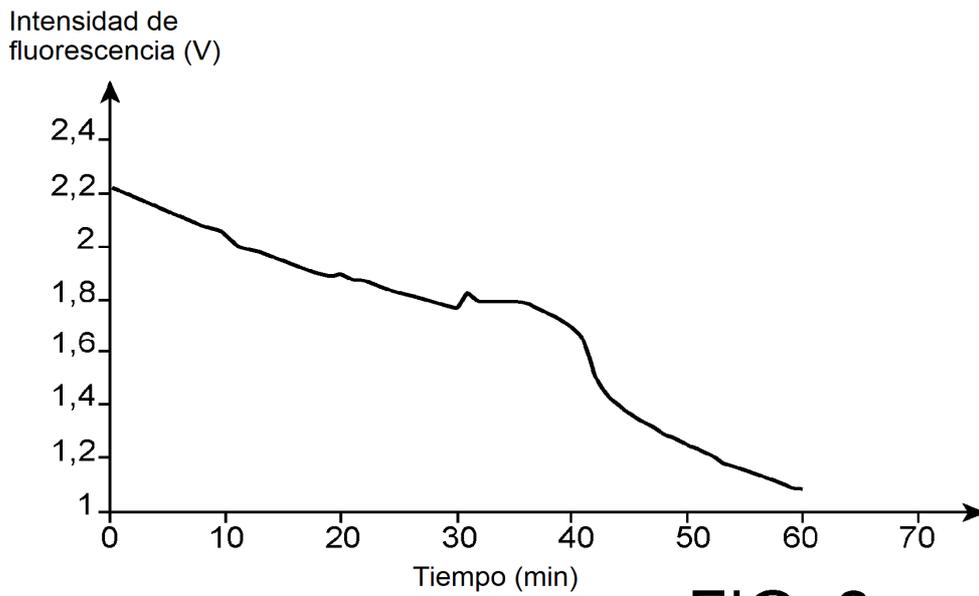


FIG. 6

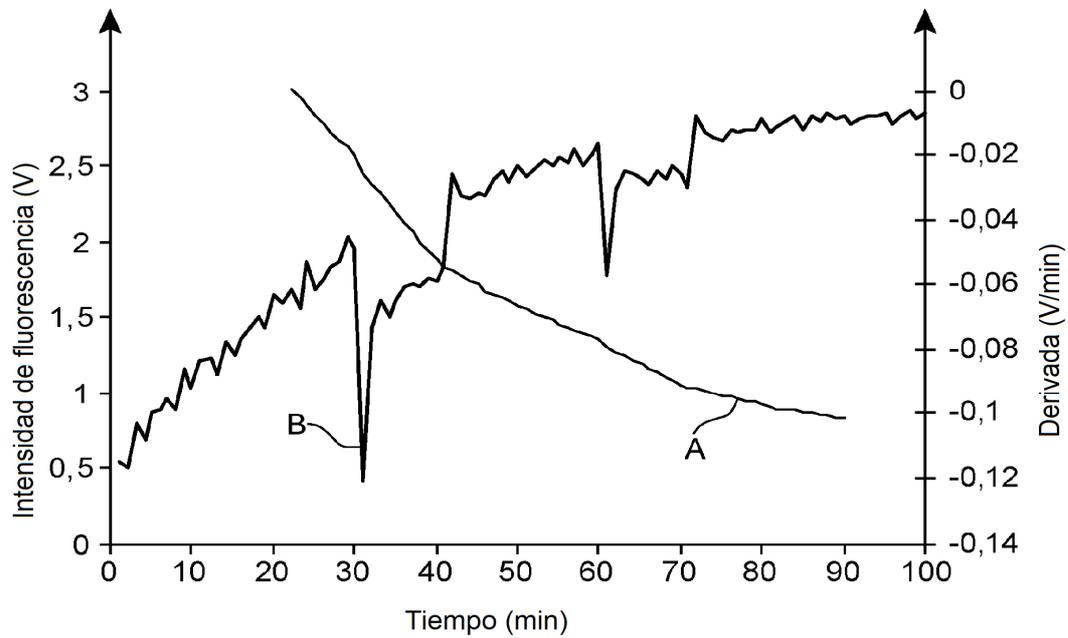
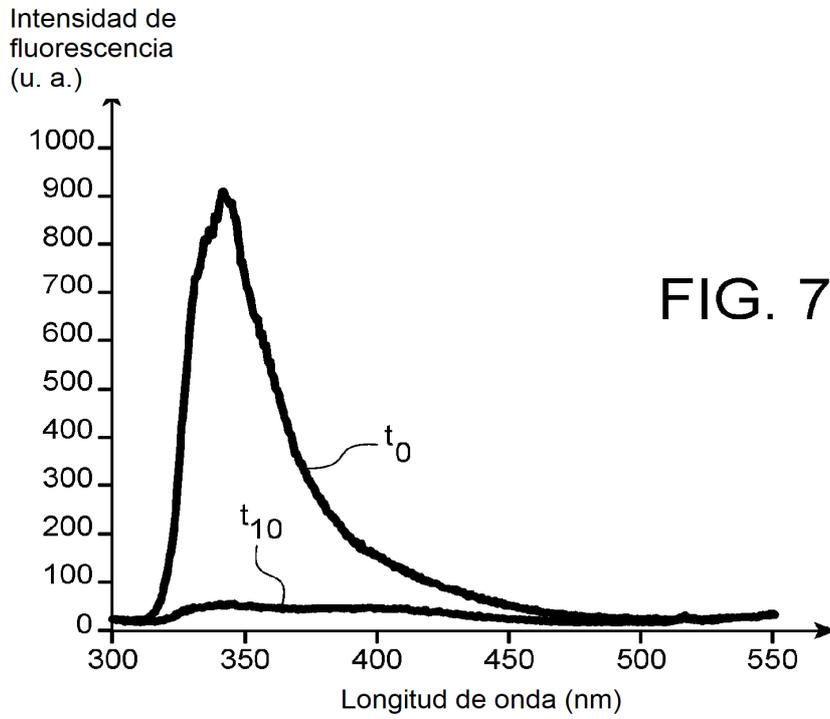


FIG. 8