



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 273 106**

(51) Int. Cl.:

**C23C 22/02** (2006.01)

**C23C 22/48** (2006.01)

**C25D 11/00** (2006.01)

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **04004352 .3**

(86) Fecha de presentación : **09.02.2001**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1455000**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **08.09.2004**

(54) Título: **Material metálico cuya superficie se modifica, su procedimiento de preparación y utilización del material modificado.**

(30) Prioridad: **11.02.2000 FR 00 01716**

(73) Titular/es: **Universite Paris 7 - Denis Diderot  
2 place Jussieu  
F-75005 Paris, FR**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.05.2007**

(72) Inventor/es: **Pinson, Jean;  
Podvorica, Fetah y  
Fagebaume, Olivier**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.05.2007**

(74) Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

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

Material metálico cuya superficie se modifica, su procedimiento de preparación y utilización del material modificado.

5 La presente invención tiene por objeto un material metálico cuya superficie se modifica, su procedimiento de preparación y utilización del material modificado.

10 Se ha mostrado anteriormente que la reducción electroquímica de sales de diazonio sobre un electrodo de carbono permite unir de manera covalente grupos arilo sobre la superficie del carbono<sup>[1]</sup>. Esta reacción química se puede efectuar no sólo en medio aprótico en acetonitrilo, sino también en medio acuoso ácido.

15 Se han caracterizado las monocapas obtenidas con una gran diversidad de sales de diazonio mediante diferentes métodos: la voltametría cíclica, la espectroscopía de fotoelectrones (XPS), la espectroscopía de vibración (PMIRRAS - Polarization Modulation InfraRed Reflexion Absorption Spectroscopy- y la espectroscopía de Raman<sup>[2]</sup>), la espectroscopía de retrodifusión de Rutherford (RBS). El injerto se realiza en las uniones colgantes del carbono vítreo, pero también en el plano de base del grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) (es decir, sobre carbonos sp<sup>2</sup>). Basándose en la reducción bien conocida de los halogenuros de arilo<sup>[3]</sup>, se ha atribuido esta reacción de injerto al radical arilo muy reactivo producido durante la reducción electroquímica de las sales de diazonio. Se ha medido la influencia, 20 de estas capas orgánicas injertadas, sobre la velocidad de las transferencias electrónicas<sup>[4]</sup>. Estas monocapas orgánicas se han utilizado para unir enzimas redox<sup>[1b]</sup>, para limitar la adsorción de las proteínas<sup>[5]</sup>, para diferenciar la dopamina del ácido ascórbico en las dosificaciones electroquímicas<sup>[6]</sup>, para controlar detectores de flujo en carbono vítreo<sup>[7]</sup>. La simple reacción química de las sales de diazonio (sin electroquímica) permitió unir grupos arilo sobre negro de humo para producir materiales usables en la industria de plásticos, de cauchos y de tejidos<sup>[8]</sup>. También es posible obtener 25 capas compactas de grupos arilo sobre el silicio mediante reducción electroquímica de las sales de diazonio sobre silicio Si (111) hidrogenado<sup>[9]</sup>.

30 Sin embargo, en la actualidad, no se ha efectuado el injerto de grupos aromáticos sobre la superficie de material metálico.

35 La invención tiene particularmente por objeto el injerto de grupos aromáticos en la superficie de material metálico.

La invención tiene particularmente por objeto el injerto estable en el tiempo de grupos aromáticos en la superficie de un material metálico.

40 En una de estas generalidades, la invención tiene por objeto un material metálico cuya superficie se modifica, mediante unión de grupos aromáticos a dicha superficie, eventualmente sustituidos con grupos funcionales.

De manera inesperada, se ha encontrado que se podía formar uniones estables metal-carbono, siendo dicho carbono introducido en un grupo aromático.

45 Se precisa que mediante la expresión “grupo aromático” se entiende un radical que deriva de un compuesto cíclico que comprende uno o varios núcleos bencénicos independientes o condensados, y/o uno o varios núcleos complejos que derivan del benceno. Obviamente, este radical puede comprender también núcleos heterocíclicos y/o diversos sustituyentes, así como cadenas hidrocarbonadas que comprenden eventualmente heteroátomos tales como N, O y S.

50 La expresión “material metálico cuya superficie se modifica mediante uniones de grupos aromáticos a dicha superficie” significa que se injerta, sobre la superficie del material metálico, una capa que puede tener un grosor mínimo de aproximadamente 10 Å, es decir, una monocapa.

55 De manera general, las capas injertadas sobre la superficie del material metálico según la invención tienen un grosor que varía de aproximadamente 10 Å hasta aproximadamente 1 mm.

La expresión “grupos aromáticos eventualmente sustituidos con grupos funcionales” significa que los grupos aromáticos injertados pueden sufrir transformaciones químicas subsiguientes, tal como aparece durante la siguiente descripción.

60 En el material metálico según la invención, la naturaleza de la unión entre la superficie y los grupos aromáticos que la modifican es una unión carbono-metal de tipo covalente, y es especialmente de tal forma que resiste a un lavado con ultrasonidos.

La expresión “carbono-metal de tipo covalente” significa una unión fuerte no iónica obtenida mediante recubrimiento de las orbitales del carbono y del metal.

65 Las condiciones de resistencia de la unión carbono-metal a un lavado con ultrasonidos se describen, a título ilustrativo, en los ejemplos a continuación.

# ES 2 273 106 T3

Según un modo de realización ventajoso, en el material metálico según la invención, el grupo aromático es un resto aromático de C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, eventualmente sustituido con uno o varios sustituyentes funcionales, o un resto heteroaromático de 4 a 14 átomos, eventualmente sustituido con uno o varios sustituyentes funcionales, que comprende uno o varios heteroátomos elegidos entre oxígeno, nitrógeno, azufre o fósforo.

5

Según otro modo de realización, en el material metálico según la invención, el grupo aromático comprende uno o varios sustituyentes elegidos del grupo que consiste en:

- 10 - los radicales alifáticos, lineales o ramificados, de 1 a 20 átomos de carbono, que comprenden eventualmente uno o varios doble(s) o triple(s) enlace(s), eventualmente sustituidos con radicales carboxilo, NO<sub>2</sub>, amino protegido disustituido, amino protegido monosustituido, ciano, diazonio, alcoxi de 1 a 20 átomos de carbono, alcoxcarbonilo de 1 a 20 átomos de carbono, alquilcarboniloxi de 1 a 20 átomos de carbono, vinilo eventualmente fluorado o alilo, átomos de halógeno,

- 15 - los radicales arilo eventualmente sustituidos con radicales carboxilo, NO<sub>2</sub>, amino protegido disustituido, amino protegido monosustituido, ciano, diazonio, alcoxi de 1 a 20 átomos de carbono, alcoxcarbonilo de 1 a 20 átomos de carbono, alquilcarboniloxi de 1 a 20 átomos de carbono, vinilo eventualmente fluorado o alilo, átomos de halógeno,

- 20 - los radicales carboxilo, NO<sub>2</sub>, amino protegido disustituido, amino protegido monosustituido, ciano, diazonio, alcoxi de 1 a 20 átomos de carbono, alcoxcarbonilo de 1 a 20 átomos de carbono, alquilcarboniloxi de 1 a 20 átomos de carbono, vinilo eventualmente fluorado, átomos de halógeno.

Según otro modo de realización, el material metálico según la invención es tal que el grupo aromático comprende uno o varios sustituyentes susceptibles de reaccionar directamente con un sustrato, o uno o varios sustituyentes precursores que, después de la transformación, son susceptibles de reaccionar con un sustrato, siendo dicho sustrato elegido del grupo que consiste en resinas orgánicas, moléculas biológicas, moléculas químicas o agentes complejantes.

Según otro modo de realización, el material metálico según la invención es tal que el grupo aromático comprende uno o varios sustituyentes susceptibles de reaccionar directamente con una resina orgánica, que se selecciona de entre el grupo constituido por grupos alfílicos o vinílicos, -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-COOH, -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NH<sub>2</sub>, siendo n un número entero comprendido entre 0 y 10, o uno o varios sustituyentes precursores susceptibles de reaccionar, después de la transformación, con una resina orgánica, que se selecciona de entre el grupo constituido por NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub><sup>+</sup>, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CN, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CHO, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-COOPr, siendo Pr un grupo protector, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NHP'r, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-N(P'r)<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-N=P'r, siendo P'r y P''r grupos protectores, siendo n un número entero comprendido entre 1 y 10.

35 Según otro modo de realización, en el material metálico según la invención, el grupo aromático comprende uno o varios sustituyentes susceptibles de reaccionar directamente con una molécula biológica, que se selecciona de entre el grupo constituido por (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-COOH, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NH<sub>2</sub>, siendo n un número entero comprendido entre 0 y 10, o uno o varios sustituyentes precursores susceptibles de reaccionar, después de la transformación, con una molécula biológica elegida del grupo que consiste en NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub><sup>+</sup>, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CN, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CHO, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-COOPr, siendo Pr un grupo protector, siendo n un número entero comprendido entre 0 y 10.

45 Según otro modo de realización, en el material metálico según la invención, el grupo aromático comprende uno o varios sustituyentes susceptibles de reaccionar directamente con moléculas orgánicas funcionales, y se eligen del grupo que consiste en NO<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CONH<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CN, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CHO, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-COOH, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>OH, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NH<sub>2</sub>, siendo n un número entero comprendido entre 0 y 10, SO<sub>2</sub>H, SO<sub>3</sub>H, SO<sub>2</sub>R, SO<sub>3</sub>R, siendo R una cadena carbonada alifática o aromática de 1 a 20 átomos de carbono, o uno o varios sustituyentes precursores susceptibles de reaccionar, después de la transformación, con moléculas orgánicas funcionales, que se eligen del grupo que consiste en NO<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CONH<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-COOPr, siendo Pr un grupo protector, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NHP'r, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-N(P'r)<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-N=P'r, siendo P'r y P''r grupos protectores, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CN, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CHO, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-COOH, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>OH, siendo n un número entero comprendido entre 0 y 10, SO<sub>2</sub>Pr, SO<sub>3</sub>Pr, siendo Pr un grupo protector elegido entre los significados de R.

Según otro modo de realización de la invención, el grupo aromático se elige entre:

55

60

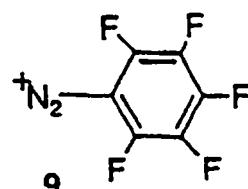
65

ES 2 273 106 T3



1 R=NO<sub>2</sub>

2 R = I

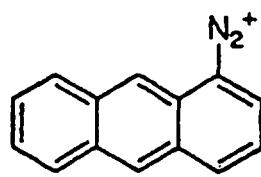


15

3 R = COOH

4 R = CH<sub>3</sub>

5 R = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

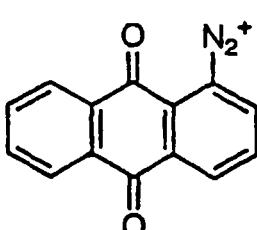


20

6 R = n-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>

7 R = OC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>

8 R = OC<sub>16</sub>H<sub>33</sub>



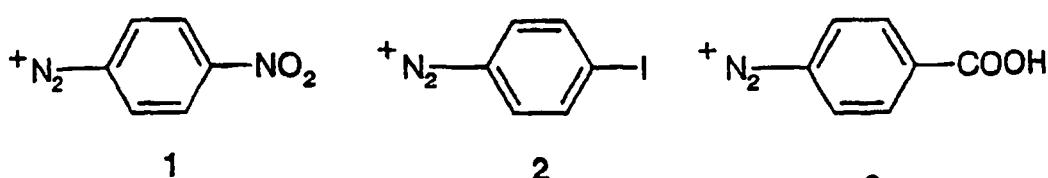
25

30

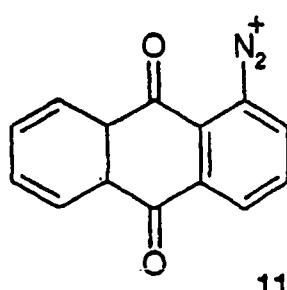
A continuación, las sales de diazonio se identificaron mediante sus números, tal como se ha indicado anteriormente.

Se usan ventajosamente los siguientes compuestos:

35



45



50

55

porque sus sustituyentes se pueden fácilmente caracterizar mediante voltametría cíclica (NO<sub>2</sub>, quinona), mediante XPS o RBS (NO<sub>2</sub>, I, COOH) y PMIRRAS (NO<sub>2</sub>). Los otros diazonios se han elegido por sus posibles propiedades hidrófobas que pueden llevar a una reducción de las velocidades de corrosión.

60

Según un modo de realización ventajoso de la invención, el metal se elige entre los metales puros o las aleaciones, especialmente hierro, níquel, platino, oro, cobre, zinc, cobalto, titanio, cromo, plata, aceros inoxidables, aleaciones de titanio, aleaciones de cromo cobalto, molibdeno, manganeso, vanadio.

65

Para preparar el material metálico según la invención, se puede recurrir a un procedimiento que consiste en fijar sobre la superficie de este material un grupo aromático, mediante reducción electroquímica de una sal de diazonio que comprende este grupo aromático, poniendo en contacto el material metálico con una disolución de la sal de diazonio en un disolvente, y polarizando negativamente el material metálico con relación a un ánodo asimismo en contacto con

## ES 2 273 106 T3

la disolución de la sal de diazonio, pudiendo estar eventualmente el ánodo y el cátodo separados entre sí, por ejemplo, mediante un diafragma o mediante una membrana.

- Cuando se injertan grupos arilo sobre un carbono, se obtienen enlaces carbono-carbono que son enlaces habituales de la química orgánica. En el carbono vítreo, el enlace se realiza probablemente a partir de los enlaces colgantes, y, sobre grafito pirolítico altamente orientado, mediante transformación de un carbono  $sp^2$  en carbono  $sp^3$ . En cuanto a los enlaces hierro-carbono, o más generalmente metal-carbono, éstos son claramente menos usuales, y además nada dejaba pensar que la reducción de la sal de diazonio sobre el metal del electrodo pudiera conducir a la fijación fuerte de grupos aromáticos sobre la superficie. Además, es inhabitual reducir sustratos orgánicos sobre metales poco nobles tales como el hierro o el zinc, incluso el cobre y el titanio; en cuanto a los metales nobles, éstos se usan corrientemente como electrodos en electroquímica molecular, justamente porque no reaccionan con los sustratos, los intermedios de reacción o los productos finales. Por lo tanto, el procedimiento de la invención no era factible, debido a los conocimientos actuales.

- En este procedimiento, si se supone que la sal de diazonio responde a la fórmula  $ArN^{+}_2X^{-}$  en la que Ar representa el grupo aromático de la sal de diazonio, y  $X^{-}$  representa un anión, la reducción electroquímica del catión de diazonio  $ArN^{+}_2$  corresponde al esquema de reacción siguiente:



Así, la reducción del catión de diazonio libera el grupo aromático de la sal de diazonio en forma de radical libre que puede atacar la superficie del material metálico para fijarse sobre éste.

- La elección de las sales de diazonio descansa en el hecho de que son más fácilmente reducibles que el radical que originan. Según la invención, es por lo tanto necesario que el potencial de reducción de la sal de diazonio usado sea menos negativo que el potencial de reducción del radical libre  $Ar^{\circ}$  que corresponde al grupo aromático de esta sal de diazonio.

- En efecto, si el potencial de reducción de la sal de diazonio era más negativo que el potencial de reducción del radical  $Ar^{\circ}$ , el radical  $Ar^{\circ}$  sería reducido a  $Ar^{-}$  durante la reducción electroquímica de la sal de diazonio, y  $Ar^{-}$  estaría protonado mediante agua residual, o bien mediante el disolvente en sí para formar  $ArH$ , sin fijarse sobre el material metálico.

- Apuntando a esta última condición al potencial de reducción de la sal de diazonio, ésta está completada para prácticamente todas las sales de diazonio.

Según un modo de realización de la invención, el ánodo y el cátodo no están separados.

- En este caso, el ánodo y el cátodo se sumergen en la disolución que contiene la sal de diazonio. Dos electrodos bastan para trabajar en modo intencioestático. Se debe de añadir un electrodo de referencia sumergiéndolo en la misma disolución si se trabaja en modo potencioestático.

- Según todavía otro modo de realización, el ánodo y el cátodo se separan, por ejemplo, mediante un diafragma o una membrana.

En este caso, sólo se necesitan dos electrodos en el caso en el que se trabaje en modo intencioestático. Si se trabaja en modo potencioestático, se necesita añadir un electrodo de referencia en el compartimiento catódico.

- La invención se refiere asimismo a un procedimiento en el que la reducción electroquímica se realiza en presencia de un electrolito, estando el compartimiento anódico y el compartimiento catódico eventualmente separados, compartiendo el compartimiento anódico el disolvente y el electrolito, contenido el compartimiento catódico el disolvente, el electrolito y la sal de diazonio.

- La reducción electroquímica se puede realizar en presencia de un electrolito.

Según esta configuración, el ánodo y el cátodo pueden no estar separados.

- Los dos se sumergen en la disolución. Dos electrodos bastan en modo intencioestático. En modo potencioestático se debe de añadir un electrodo de referencia.

Según otro modo de realización, el ánodo y el cátodo pueden estar separados, mediante una membrana o un diafragma. En modo intencioestático, dos electrodos bastan. Por el contrario, en modo potencioestático, es necesario añadir un electrodo de referencia en el compartimiento catódico.

- Según un modo de realización ventajoso, en el procedimiento según la invención, la sal de diazonio corresponde a la fórmula  $ArN^{+}_2X^{-}$ , en la que Ar representa el grupo aromático, y X representa un anión, y porque esta sal de diazonio tiene un potencial de reducción menos negativo que el potencial de reducción del radical libre  $Ar^{\circ}$  que corresponde al

# ES 2 273 106 T3

grupo aromático de la sal de diazonio, eligiéndose ventajosamente el anión  $X^-$  de la sal de diazonio entre halógenos, sulfatos, fosfatos, percloratos, tetrafluoroboratos, carboxilatos, hexafluorofosfatos.

Según otro modo de realización, en el procedimiento según la invención, la reducción se efectúa mediante voltametría cíclica repetitiva en un intervalo de potencial en el que las sales de diazonio se reducen mediante electrólisis con un potencial más negativo que el potencial de reducción de la sal de diazonio, o bien mediante corriente constante (modo intencioestático).

Cuando la reducción de la sal de diazonio se efectúa mediante voltametría cíclica repetitiva en un intervalo de potencial en el que las sales de diazonio se reducen, se efectúan barridos sucesivos entre un potencial menos negativo que la onda de reducción de la sal de diazonio, y un potencial más negativo que la onda de reducción.

Cuando la reducción de la sal de diazonio se efectúa con un potencial más negativo que el potencial de reducción de la sal de diazonio, entonces se dispone un cátodo a nivel de la onda de reducción de la sal de diazonio o con un potencial más negativo que el potencial de la onda de reducción de la sal de diazonio. Cuando la reducción se efectúa en modo intencioestático, se fija la corriente de electrólisis a un valor tal que sólo la sal de diazonio sea reducida.

Según otro modo de realización, en el procedimiento según la invención la concentración en sales de diazonio está comprendida entre  $10^{-3}$  y  $10^{-1}$  moles/l.

Según otro modo de realización, en el procedimiento según la invención por vía electroquímica de un material metálico cuya superficie se modifica mediante grupos aromáticos aminados, la sal de diazonio aromática se sustituye con un radical nítrito, y la reducción electroquímica se mantiene hasta la reducción del radical nítrito a radical amino en medio acuoso ácido.

Según otro modo de realización, en el procedimiento según la invención, la reducción electroquímica de la sal de diazonio se realiza en un disolvente aprótico, elegido especialmente del grupo que consiste en acetonitrilo, dimetilformamida, dimetilsulfóxido y benzonitrilo.

Según otro modo de realización, en el procedimiento según la invención, la disolución de la sal de diazonio comprende un electrolito de soporte constituido de una sal de amonio cuaternario o de una sal de litio, especialmente un tetrafluoroborato de tetralquilamonio.

En el procedimiento según la invención, la reducción electroquímica de la sal de diazonio orgánica se puede realizar en un disolvente prótico en medio ácido.

Según otro modo de realización de la invención, el disolvente prótico se selecciona de entre el grupo constituido por agua, metanol, etanol o sus mezclas, o porque el disolvente prótico está mezclado con un disolvente aprótico, entendiéndose que la mezcla resultante presenta las características de un disolvente prótico.

Según otro modo de realización, en el procedimiento según la invención, el ácido se elige entre los ácidos sulfúrico, clorhídrico, nítrico, nitroso, fosfórico o tetrafluorobórico.

En el procedimiento según la invención, según otro modo de realización ventajoso, el pH de la disolución es menor que 2.

La invención se refiere asimismo a un material metálico tal como se obtiene mediante realización del procedimiento descrito aquí arriba.

El material metálico según la invención se puede caracterizar porque la unión entre su superficie y los grupos aromáticos que la modifican es tal que, cuando se efectúa un barrido anódico a partir del potencial de corrosión del metal que forma la superficie del material metálico, existe por lo menos un potencial responsable de la disolución de una cantidad detectable de dicho metal, pero que no destruye dicho enlace.

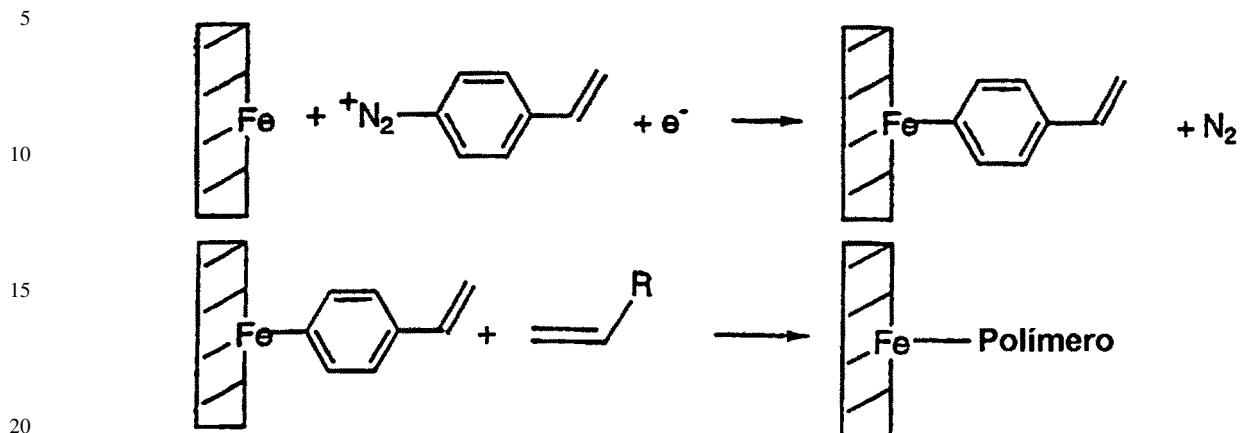
El material metálico según la invención está asimismo caracterizado porque la naturaleza de la unión entre su superficie y los grupos aromáticos que la modifican es tal que, cuando se aplica un barrido anódico que oscila del potencial de corrosión hasta un potencial más anódico de aproximadamente 75 mV, al material metálico cuya superficie se modifica, no hay ruptura de dicha unión, pero una disolución de una cantidad detectable del metal que forma la superficie del material metálico.

La sal de diazonio se prepara independiente y previamente a su adición en un reactor, con el objetivo de modificar la superficie del material metálico, o bien se prepara *in situ*, juntando, en un reactor, los componentes necesarios para su formación, según los métodos clásicos de la técnica anterior.

La invención se refiere asimismo a cualquier utilización de los materiales metálicos definidos anteriormente, y especialmente las siguientes utilizaciones:

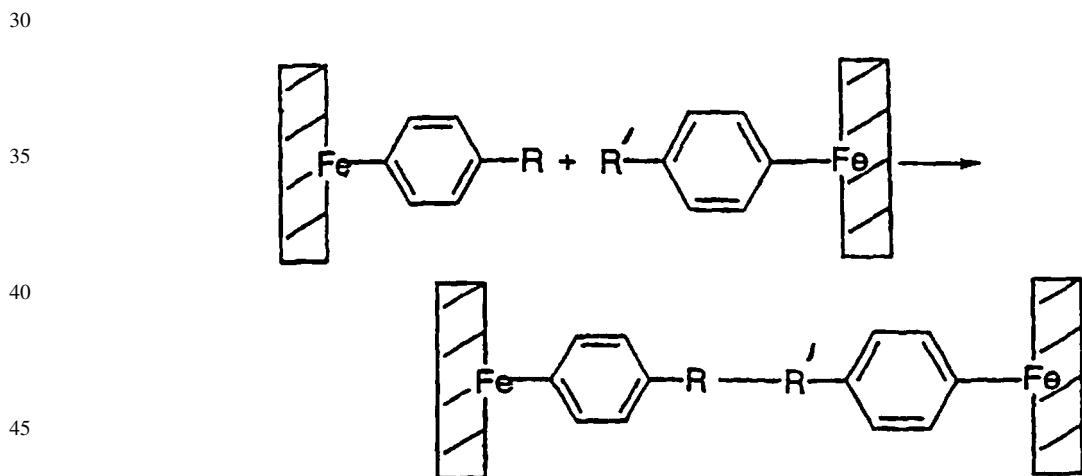
ES 2 273 106 T3

1- La protección de los metales contra la corrosión mediante capas obtenidas directamente, o bien mediante capas de polímeros obtenidas a partir de sustituyentes que pueden polimerizar, por ejemplo:



2- La lubricación poniendo en la superficie metálica moléculas que mejoran las propiedades de fricción (por ejemplo: moléculas perfluoradas) o mediante moléculas que tienen una gran afinidad por el lubricante (por ejemplo, largas cadenas que tienen una afinidad por los aceites y las grasas minerales),

3- La adhesión de dos superficies metálicas, siendo cada una modificada mediante el procedimiento anterior, pudiendo reaccionar los grupos R y R' entre sí de manera química.



50 4- La mejora de los biomateriales que recubren la superficie metálica (titánio, aleaciones de titanio, acero inoxidable, aleaciones de cromo cobalto), por ejemplo mediante:

- 55 - cadenas de tipo polietilenglicol que sustituyen el núcleo aromático, que impedirían la adhesión de las proteínas,  
- proteínas tales como la proteína morfogénica ósea susceptible de estimular el crecimiento óseo.  
- antibióticos que sustituyen el grupo aromático para formar superficies bactericidas.

## Leyenda de las figuras

60 A continuación, los abreviaturas tienen los siguientes significados:

#### EGS electrode de solvolyse extrait

d: diámetro del electrodio

en su localidad de homenaje.

# ES 2 273 106 T3

ACN: acetonitrilo

c: concentración

5  $Z_{\text{Im}}$ : parte imaginaria de la impedancia

$Z_{\text{Re}}$ : parte real de la impedancia.

Figuras 1a, 1b, 1c. Voltamograma cíclico en ACN + 0,1 M de NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>, a) del nitrobenceno (concentración = 2 mM) sobre un electrodo de carbono vítreo, b) sobre un electrodo de hierro y, c) de un electrodo de hierro modificado mediante grupos 4-nitrofenilo v = 0,02 V/s. Referencia ECS.

Figuras 2a, 2b. Voltamograma cíclico de a) un electrodo de hierro modificado mediante grupos antraquinona y transferido en una disolución de ACN + 0,1 M de NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>, y b) un electrodo de hierro en una disolución de ACN + 0,1 M de NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> + 3 mM de antraquinona v = 0,2 V/s. Referencia ECS.

Figuras 3a, 3b. Voltamogramas cílicos en una disolución de ACN + 0,1 M de NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> sobre un electrodo de hierro de d = 3 mm, a) que se ha modificado mediante grupos antraquinona en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1N y, b) en una disolución de 2 mM de antraquinona (el electrodo ha sido previamente sumergido durante cinco minutos en 0,1N de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, y 20 después se ha aclarado).

Figuras 4a, 4b, 4c. Espectros de PMIRRAS de placas de acero dulce, a) pulidas, b) modificadas en el ACN mediante grupos 4-nitrofenilo y c) modificadas con 0,1N de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mediante grupos 4-nitrofenilo.

25 Figura 5. Espectro de RBS de una placa de acero dulce modificada (en ACN + 0,1 M de NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>) mediante grupos 4-yodofenilo.

Figuras 6a, 6b, 6c, 6d. Espectros de XPS de: a) una placa de acero dulce limpia, b) una placa de acero dulce 30 injertada mediante grupos 4-nitrofenilo, c) mediante grupos 4-carboxifenilo y d) mediante grupos 4-idofenilo.

Figura 7. Diagramo de impedancia en 0,1 N de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de a) un electrodo de hierro y b) un electrodo de hierro 35 modificado mediante grupos de 4-hexadeciloxifenilo.

Figuras 8a, 8b, 8c. Voltamogramas en ACN + 0,1 M de NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> de a) un electrodo de carbono en una disolución 40 de antraceno (concentración = 2 mM), b) un electrodo de zinc en una disolución de antraceno (concentración = 2 mM) y, c) un electrodo de zinc injertado (en ACN + 0,1 M de NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> + 2 mM 10) mediante grupos de antracenilo. v = 0,2 V/s.

Figuras 9a, 9b. Voltamograma en ACN + 0,1 M de NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> + 2 mM 1) mediante grupos de 4-nitrofenilo.

45 Figuras 10a, 10b. Voltametría cíclica sobre un electrodo de cobre en una disolución de ACN + 0,1 M de NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>, a) en presencia de antraquinona (concentración = 2 mM) y, b) después del injerto del electrodo (en ACN + 0,1 M de NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> + 2 mM 11) mediante grupos de antraquinona. Referencia ECS, v = 0,2 V/s.

Figuras 11a, 11b. Voltametría cíclica sobre un electrodo de cobre en una disolución de ACN + 0,1 M de NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>, 45 a) en presencia de nitrobenceno (concentración = 2 mM) y, b) después del injerto del electrodo (en ACN + 0,1 M de NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> + 2 mM 1) mediante grupos de 4-nitrofenilo. Referencia ECS, v = 0,2 V/s.

Figuras 12a, 12b, 12c. Voltametría cíclica sobre un electrodo de níquel en una disolución de ACN + 0,1 M de 50 NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>, a) en presencia de la sal de diazonio 1 (concentración = 2 mM), b) en presencia de nitrobenceno (concentración = 2 mM) y, c) después del injerto del electrodo (en ACN + 0,1 M de NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> + 2 mM 1) mediante grupos de 4-nitrofenilo. Referencia ECS, v = 0,2 V/s.

Figuras 13a, 13b. Voltametría cíclica de un electrodo de cobalto, a) en una disolución de ACN + 0,1 M de NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>, 55 b) después del injerto del electrodo (en ACN + 0,1 M de NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> + 2 mM 1) mediante grupos de 4-nitrofenilo. Referencia ECS, v = 0,2 V/s.

Figuras 14a, 14b, 14c. Voltametría cíclica sobre un electrodo de oro en una disolución de ACN + 0,1 M de NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>, a) en presencia de tetrafluoroborato de 4-nitrobencendiazonio 1, b) en presencia de nitrobenceno (concentración = 2 mM) y, c) después del injerto del electrodo (en ACN + 0,1 M de NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> + 2 mM 1) mediante grupos de 4-nitrofenilo. Referencia ECS, v = 0,2 V/s.

Figuras 15a, 15b, 15c. Voltametría cíclica sobre un electrodo de platino en una disolución de ACN + 0,1 M de NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>, a) en presencia del tetrafluoroborato de 4-nitrobencendiazonio 1, b) en presencia de nitrobenceno (concentración = 2 mM) y, c) después del injerto del electrodo (en ACN + 0,1 M de NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> + 2 mM 1) mediante grupos de 4-nitrofenilo. Referencia ECS, v = 0,2 V/s.

# ES 2 273 106 T3

Figuras 16a, 16b. Voltametría cíclica sobre un electrodo de titanio en una disolución de ACN + 0,1 M de NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>, a) en presencia del tetrafluoroborato de 4-nitrobencendiazonio 1 (concentración = 2 mM) y, b) después del injerto del electrodo (en ACN + 0,1 M de NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> + 2 mM 1) mediante grupos de 4-nitrofenilo. Referencia ECS, v = 0,2 V/s.

5 Figuras 17a, 17b, 17c. Voltametría cíclica sobre un electrodo de acero inoxidable en una disolución de ACN + 0,1 M de NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>, a) en presencia del tetrafluoroborato de 4-nitrobencendiazonio 1, b) después del injerto del electrodo (en ACN + 0,1 M de NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> + 2 mM 1) mediante grupos de 4-nitrofenilo y, c) en presencia de nitrobenceno (concentración = 2 mM). Referencia ECS, v = 0,2 V/s.

10 Figura 18. Voltametría en una disolución de ACN + 0,1 M de NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>, de a) un electrodo de hierro en presencia de antraceno (c = 2,5 mM) y, b) un electrodo de hierro injertado mediante grupos de antracenilo. Referencia ECS, v = 0,2 V/s.

15 Figura 19. Voltamograma cíclico sobre un electrodo de hierro (diámetro de 1 mm) en una disolución de ACN + 0,1 M de NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> en presencia de nitrobenceno (concentración = 1 mM). Referencia ECS, v = 0,1 V/s. Escala del eje de las abscisas: 100 mV/cm. Escala del eje de las ordenadas: 5  $\mu$ A/cm (Ejemplo comparativo nº 1).

20 Figura 20. Voltamograma cíclico sobre el electrodo de hierro anterior; este experimento se efectúa después de la obtención del voltamograma de la Figura 19, y con el mismo electrodo que aquél usado para la Figura 19 (después del aclarado cuidadoso en un tanque con ultrasonidos) en una disolución de ACN + 0,1 M de NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>. Referencia ECS. v = 0,1 V/s. Escala del eje de las abscisas: 100 mV/cm. Escala del eje de las ordenadas: 0,8  $\mu$ A/cm (Ejemplo comparativo nº 1).

25 Figura 21A, 21B. Voltamograma cíclico sobre un electrodo de hierro (diámetro de 1 mm) en una disolución de ACN + 0,1 M de NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> en presencia de p-nitrofenol (concentración = 1 mM). Referencia ECS. v = 0,3 V/s. La curva (A) corresponde a la diana del electrodo, y la curva (B) al voltamograma en presencia de p-nitrofenol. Escala del eje de las abscisas: 100 mV/cm. Escala del eje de las ordenadas: 0,8  $\mu$ A/cm (Ejemplo comparativo nº 2).

30 Figura 22. Voltamograma cíclico sobre el electrodo anterior (véanse Figuras 20A y 20B) en una disolución de ACN + 0,1 M de NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>; este experimento se efectúa después de la obtención del voltamograma de la Figura 21B, y aclarado cuidadoso de este electrodo en un tanque con ultrasonidos. Referencia ECS (a) v = 0,1 V/s y (b) v = 0,3 V/s. Escala del eje de las abscisas: 100 mV/cm. Escala del eje de las ordenadas: 0,8  $\mu$ A/cm (Ejemplo comparativo nº 2).

## Ejemplos

### 35 Sección experimental

*Productos químicos, electrodos.* El ACN procede de Merck (Uvasol), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de Prolabo (Tritrinom), y NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> de Fluka (puriss.). Las sales de diazonio 1 y 11 son de origen comercial (Aldrich), se ha descrito la síntesis de 3<sup>[1c]</sup>; 40 2, 3-6, 9, 10 se han obtenido a partir de aminas comerciales mediante métodos estándares<sup>[27]</sup>. Las sales de diazonio se conservan en el frigorífico.

45 Tetrafluoroborato de 4-yodobenceno diazonio 2<sup>[28]</sup>: P.f. 126°C (lit. 123-124°C); RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, DMSO):  $\delta$  = 8,4 (q, 4H, aromáticos).

Tetrafluoroborato de 4-metilenbenceno diazonio 2<sup>[29]</sup>: P.f. 110°C, dec (lit. 110°C, dec.); RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, DMSO):  $\delta$  = 2,5 (q, 3H, CH<sub>3</sub>), 7,8-8,5 (dos d, 4H, aromáticos).

50 Tetrafluoroborato de 4-n-butilbencenodiazonio 5<sup>[28]</sup>. En una matraz de Erlenmeyer dispuesta en un baño de hielo, la 4-n-butilanilina (149 mg, 1 mmol) se disuelve en HBF<sub>4</sub> (34%, d = 1,23, 3 mmoles, 30 ml), y se agita durante 15 minutos, después, se adicionan NaNO<sub>2</sub> (1,5 mmoles, 103 mg). La mezcla se agita durante 20 minutos. Despues se adiciona CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 ml), y se separan las capas orgánicas y acuosas. La fase orgánica se seca sobre MgSO<sub>4</sub>, y se evapora para dar un sólido amarillo pálido. Tal como se indica en la bibliografía, no se puede medir un punto de fusión<sup>[28]</sup>; RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, DMSO):  $\delta$  = 0,9 (t, 3 J = 6Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 0,8-2,8 (m, 5H, CH<sub>2</sub>), 2,8 (t, 3 J = 8Hz, 2H, CH<sub>2</sub> bencílico), 7,6-8,5 (q, 3 J = 8Hz, 4H, aromáticos).

55 Tetrafluoroborato de 4-n-dodecilbencendiazonio 6<sup>[30]</sup>. P.f. 70°C, dec; RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, DMSO):  $\delta$  = 0,85 (t, 3 J = 6Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,1-2,8 (m, 20 H, CH<sub>2</sub>), 2,5 (t, 3 J = 8Hz, 2H, CH<sub>2</sub> bencílico), 7,8-8,5 (q, 3 J = 8Hz, 4H, aromáticos).

60 Se preparó la sal de diazonio 7 a partir de 4-dodeciloxyanilina<sup>[31]</sup>: sólido blanco, RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, DMSO):  $\delta$  = 0,8-1,8 (m, 25H, protones alifáticos), 4,3 (t, 2H, O-CH<sub>2</sub>), 7,5-8,5 (q, 3 J = 8Hz, 4H, aromáticos).

65 Se preparó la sal de diazonio 8 de la misma manera, pero la sal de diazonio contenía todavía un poco de amino en forma de sólido blanco: RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, DMSO):  $\delta$  = 0,8-1,8 (m, 33H, protones alifáticos), 4,2 (t, 2H, O-CH<sub>2</sub>), 7,2-8,5 (q, 3 J = 8Hz, 4H, aromáticos).

Se prepararon los electrodos a partir de alambres metálicos, alambre de diámetro de 1 mm (Jonson-Matthey 99,99%) encerrado en la resina epoxi o a partir de botones de hierro dulce de 3 mm de diámetro, mantenidos en

# ES 2 273 106 T3

una plantilla de Teflón. Se dieron las placas de acero dulce (que contienen Fe: 95,68%; C: 0,31%; Mn: 2,03%; P: 0,05%; S: 0,13%; N: 0,56%; Si: 0,10%; Cu: 0,07%; Ni: 0,18%; Cr: 0,30%; Sn: 0,01%; Al: 0,58%) por la compañía Sollac.

- 5      Equipamiento electroquímico: Se han obtenido las curvas electroquímicas gracias a un potenciómetro construido en un laboratorio, o con un sistema de Versastat II de EGG. Se han obtenido las medidas de impedancia con un potenciómetro EGG 263a y un amplificador lock-in 5210 EGG. Las frecuencias exploradas varían de 0,001 Hz a 20 kHz, y se obtuvieron las corrientes de corrosión a partir de las rectas de Tafel con un programa de corrosión de EGG.
- 10     Caracterización de las superficies: Se han descrito previamente los equipamientos de XPS, PMIRRAS y RBS, y las condiciones de utilización<sup>[1c]</sup>.

## Ejemplo I

### 15     *Injerto del hierro*

Pruebas electroquímicas del injerto. Se ha estudiado la reacción de injerto al mismo tiempo en medio aprótico [Acetonitrilo (ACN) + 0,1 M de  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$ ], y en medio acuoso ácido (las sales de diazonio no son estables en medio acuoso por encima de pH 2). En ACN + 0,1 M de  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$ , un electrodo de hierro presenta un campo de electroactividad comprendido entre -0,1 y -2,3 V/ECS; en el ácido sulfúrico diluido (0,1 N), este campo se reduce a nada. El potencial en circuito abierto (potencial de corrosión)<sup>[10]</sup> se sitúa a -0,58 V/ECS, éste corresponde a un potencial mixto puesto que las reacciones de reducción y de oxidación son diferentes. La corriente parcial anódica o catódica que circula con este potencial se denomina corriente de corrosión ( $I_{corr}$ ). Directamente cuando el potencial se desplaza hacia los potenciales positivos, la corriente de oxidación de hierro predomina, mientras que es la reducción de los protones o del oxígeno que predomina cuando se desplaza el potencial hacia los valores negativos<sup>[11]</sup>. Hay de recordar que incluso al potencial de corrosión, en el que la corriente es nula, los fenómenos de oxidación del hierro y de reducción de los protones y/o del oxígeno se realizan simultáneamente. En el potencial de corrosión, las dos corrientes son iguales. El campo de electroactividad es, por lo tanto, muy diferente de aquel de un electrodo de carbono, y no es siempre posible, tal como se ha descrito anteriormente<sup>[11]</sup>, observar la onda de reducción de las sales de diazonio situada hacia 0 V/ECS.

30     En el ACN, la única manera general de injertar grupos arilo en la superficie del hierro es fijar el potencial a un valor más negativo que -0,5 V/ECS, en una disolución que contiene la sal de diazonio, y a un valor próximo al potencial de corrosión en 0,1M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Más adelante, se observará que es posible determinar un potencial óptimo de -0,75 V/ECS en este disolvente). Dicho eso, se supone que las sales de diazonio están reducidas a potenciales próximos sobre carbono y sobre hierro. El potencial de reducción de las sales de diazonio y el potencial de oxidación de hierro en medio acuoso hace termodinámicamente posible la reducción de las sales de diazonio mediante el hierro. Se observará, más adelante, que las medidas de XPS muestran que esta reacción espontánea es despreciable para el injerto sobre el hierro, pero se observó un injerto espontáneo sobre el acero inoxidable.

40     Se ha estudiado la reducción del tetrafluoroborato de 4-nitrobencenodiazonio 1 que, sobre carbono, conlleva al injerto de grupos 4-nitrofenilo. Estos grupos se caracterizan fácilmente mediante su onda de reducción reversible en medio aprótico que se sitúa en el mismo potencial que aquel del nitrobenceno. En primer lugar, se ha monitorizado el voltamograma cíclico del nitrobenceno en ACN + 0,1 M de  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$  sobre un electrodo de hierro; se observan dos ondas a -1,22 y -1,75 V/ECS (no mostradas), siendo la altura de la segunda más o menos el doble de la primera. La primera onda es reversible, debido a que se observa una onda anódica a -1,00 V/ECS durante el barrido de retorno. Por lo tanto, se puede medir el potencial estándar del nitrobenceno:  $E^\circ = -1,11$  V/ECS. Este voltamograma es similar a aquel observado sobre electrodos de carbono (Figuras 1a, 1b).

50     Después, el potencial de un electrodo se mantiene durante 5 minutos a -0,8 V/ECS en una disolución de ACN + 0,1 M de  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$  que contiene sal de diazonio 1 ( $c = 2$  mM). Después, el electrodo se aclara cuidadosamente, en un tanque con ultrasonidos durante cinco minutos, y después se transfiere en una nueva disolución que contiene sólo el disolvente y el electrolito de soporte. En estas condiciones, se observa una onda reversible y amplia ( $E_{pc} = -1,25$  V/ECS y  $E_{pa} = -1,12$  V/ECS) con un potencial muy próximo a aquel del nitrobenceno en sí (Figura 1c). Este experimento muestra claramente que los grupos 4-nitrofenilo se transfieren con el electrodo, y que se fijan solidamente debido a que resisten a un lavado en un tanque con ultrasonidos. Las Figuras 2a, 2b presentan los resultados obtenidos con la sal de diazonio 11 que es una sal de diazonio comercial de la antraquinona. El electrodo de hierro que se ha modificado y aclarado cuidadosamente tal como aquí arriba, presenta un sistema reversible con un pico catódico a  $E_{pc} = -0,93$  V/ECS, y un pico anódico a  $E_{pa} = -0,88$  V/ECS, lo que corresponde a un potencial estándar  $E^\circ = -0,90$  V/ECS. En comparación, la antraquinona presenta sobre un electrodo de hierro un sistema electroquímico lento ( $E_{pc} = -1,08$  V/ECS y  $E_{pa} = -0,75$  V/ECS) a  $E^\circ = -0,91$  V/ECS, es decir, el mismo potencial que el electrodo modificado. Este experimento confirma las observaciones realizadas con la sal de diazonio 1. Además, la forma simétrica del voltamograma indica un sistema redox sin difusión de y hacia el electrodo, tal como se podía esperar para grupos injertados en la superficie del electrodo. Se debe también de observar la gran estabilidad del sistema durante los sucesivos barridos. Se han obtenido resultados similares con grupos antracenilo unidos en la superficie mediante reducción de la sal de diazonio 10 (Figura 18).

60     Previamente, se realizó la modificación electroquímica de un electrodo de carbono vítreo mediante grupos 4-nitrofenilo, mediante reducción de la sal de diazonio 1 en  $\text{K}_2\text{SO}_4$  diluido, y se observó la señal de los grupos 4-

nitrofenilo en una disolución de ACN + 0,1 M de  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$ . No se puede observar tal resultado con un electrodo de hierro que se ha modificado mediante reducción de la sal de diazonio 1. Esto se debe al hecho de que durante la electrólisis de la sal de diazonio 1 en medio ácido en el potencial de injerto,  $E = -0,75 \text{ V/ECS}$ , el grupo nitro se reduce en amina (el voltamograma del nitrobenceno sobre un electrodo de carbono vítreo en las mismas condiciones que aquí

- 5 arriba corresponde a la transferencia de  $6e^- + 6\text{H}^+$ ), una función que no se puede reducir electroquímicamente, y que, por lo tanto, no es observable mediante voltametría cíclica. Sin embargo, un electrodo de hierro modificado mediante sal de diazonio 11 a  $E = -0,5 \text{ V/ECS}$  en 0,1 N de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , aclarado cuidadosamente y transferido en una disolución de ACN + 0,1 M de  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$ , presenta un voltamograma muy poco reversible ( $E_{pc} \approx -0,9 \text{ V/ECS}$  y  $P_{pa} \approx -0,6 \text{ V/ECS}$ ) a  $E^\circ \approx -0,7 \text{ V/ECS}$ . Este voltamograma (Figura 3) es parecido a aquel de la antraquinona en ACN + 0,1 M de  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$
- 10 sobre un electrodo de hierro previamente mantenido en un disolución de 0,1 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durante cinco minutos. Estos experimentos en medio ácido muestran que es posible injertar grupos arilo sobre la superficie del hierro, pero los voltamogramas obtenidos son diferentes de los obtenidos mediante injerto en ACN. Esto aparece a través de una pérdida de reversibilidad y mediante una transferencia electrónica más lenta. La pérdida de reversibilidad se puede deber a especies ácidas transferidas con el electrodo a pesar de un aclarado vigoroso.
- 15

La modificación de la superficie del hierro mediante reducción de sales de diazonio es por lo tanto posible en ACN, y en las disoluciones acuosas ácidas, pero se observa más fácilmente en ACN. Después, estos resultados se han confirmado mediante otros métodos.

- 20 *Espectros de vibración de la capa orgánica:* Tal como en el caso de las monocapas orgánicas sobre carbono, es difícil obtener espectros infrarrojos de monocapa mediante reflexión. Sin embargo, esto se puede realizar mediante PMIRRAS (Polarization Modulation Infrared Reflection Absorption Spectroscopy en inglés<sup>[12]</sup>). Los espectros se han monitorizado sobre placas de acero dulce (material industrial que es interesante proteger contra la corrosión). Antes del injerto, las placas han sido cuidadosamente pulidas y aclaradas en ausencia de oxígeno en un tanque con ultrasodios. Una placa no injertada presenta absorciones de  $1050\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$  que son características de los óxidos así como absorciones de 1400 y  $1600\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$  que corresponden a los carbonatos y a los hidrogenocarbonatos (que proceden probablemente de la reacción con el dióxido de carbono atmosférico después del injerto) (Figura 4a). Después del injerto mediante la sal de diazonio 1 en una disolución de ACN + 0,1 M de  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$ , las vibraciones simétricas y antisimétricas del grupo  $\text{NO}_2$ <sup>[13]</sup> se ven claramente con 1350 y  $1522 \text{ cm}^{-1}$ , al igual que las absorciones del grupo aromático con 1263 y  $1600 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 4b). Los picos de los óxidos son visibles, pero aquellos de los carbonatos han desaparecido. Sí el injerto se efectúa en el ácido sulfúrico de 0,1 N, se observa una fuerte banda con  $1180 \text{ cm}^{-1}$ , que se puede deber a una capa de óxido más gruesa o a la presencia de sulfatos, sin embargo, la señal del grupo  $\text{NO}_2$  sigue observable (Figura 4c).
- 25

- 30 *Espectro de retrodifusión de Rutherford (RBS):* Este método que mide el número de iones  $\text{He}^+$  retrodifundidos con una energía dada, permite caracterizar la presencia sobre la superficie de un tipo dado de átomos, así como sus cantidades. Sin embargo, es necesario que el número atómico del átomo a identificar sea mayor que aquel del hierro. Para completar esta condición, se han injertado placas de acero dulce cuidadosamente pulidas, mediante reducción del tetrafluoroborato de 4-yodobencenodiazonio en el ACN. La Figura 5 representa el espectro de esta placa. La tabla 1 muestra el resultado de diferentes experimentos en función del disolvente y del potencial. El único pico observado, a parte de aquel del hierro, corresponde a los átomos de yodo, lo que confirma el injerto de la molécula yodada. Además, el análisis muestra que el injerto es homogéneo sobre toda la superficie de la muestra, y sigue siendo estable bajo el haz de iones. En el ácido sulfúrico diluido, el valor óptimo del potencial es de  $-0,75 \text{ V/ECS}$ , que corresponde a una concentración de superficie máxima; con potenciales más positivos, el injerto entra en competición con la oxidación de la superficie y con la reducción de los protones con potenciales más negativos. Las concentraciones de superficie se tratan más adelante.
- 35

- 40 *Espectroscopia de fotoelectrones X (XPS):* Se puede observar que las espectroscopias de RBS y XPS son métodos de análisis de superficie complementarias, debido a que la profundidad del muestreo de la primera es de aproximadamente dos niveles de tamaño más bajo que aquella de la segunda. Las Figuras 6a, 6b, 6c y 6d muestran el espectro completo de una placa de acero dulce (Figura 6a), y de placas injertadas mediante grupos 4-nitrofenilo (Figura 6b), 4-carboxifenilo (Figura 6c) y 4-yodofenilo (Figura 6d). Todos estos espectros generales muestran los picos  $\text{C}_{[1s]}$ ,  $\text{O}_{[1s]}$ ,  $\text{F}_{[2p]}$  con energías de 285, 530 y  $710 \text{ eV}$ . La Figura 6b muestra claramente el injerto de la sal de diazonio 1 después del tratamiento electroquímico. Este injerto se traduce mediante un claro crecimiento de la intensidad relativa del pico  $\text{C}_{[1s]}$ , y mediante un pequeño pico a aproximadamente  $400 \text{ eV}$ . La ampliación de esta región muestra dos picos centrados a 400 y  $406 \text{ eV}$ , correspondiendo este último al grupo nitro mientras que el primero se puede deber a una contaminación o bien a productos de reducción del grupo nitro. Se debe de observar que el pico  $\text{O}_{[1s]}$  se ha ajustado con un componente a  $533 \text{ eV}$ , una energía característica del oxígeno de un grupo nitro<sup>[14]</sup>, en el mismo tiempo que con un componente de más baja energía de unión debido a los óxidos de hierro. Después de la reducción del tetrafluoroborato de 4-carboxibencenodiazonio 3, el espectro de la placa de acero dulce presenta un pico  $\text{C}_{[1s]}$  a  $289 \text{ eV}$  al mismo tiempo que señales  $\text{O}_{[1s]}$  a  $531$  y  $532 \text{ eV}$  respectivamente, atribuidas al carbono y al oxígeno del  $\text{C=O}$  y del OH del grupo carboxílico, así como un pico  $\text{F}_{[1s]}$  hacía  $690 \text{ eV}$ , debido a una contaminación de superficie mediante iones  $\text{BF}_4^-$  del electrolito (Figura 6c). Cuando la placa de acero dulce se modifica mediante grupos 4-yodofenilo, se puede observar la señal del átomo de yodo a  $621 \text{ eV}$  (4,2%) (Figura 6d). La relación C/I de 6,25 está próxima de lo que se puede esperar para un grupo yodofenilo. De manera a verificar que la presencia de los grupos orgánicos en la superficie no se debe a una simple adsorción o a una simple reacción química, se puso en remojo la misma placa de acero dulce, pulida y limpiada como anteriormente, en una disolución de la sal de diazonio 2 en ACN + 0,1 M de  $\text{Nbu}_4\text{BF}_4$ . En estas condiciones, se observa una baja señal que corresponde al yodo (0,45%). Esta baja señal se puede
- 45

# ES 2 273 106 T3

deber a una reacción espontánea de la sal de diazonio 2 por el hierro, tal como se explicó aquí arriba. Se debe de observar la atenuación de la intensidad del pico del Fe<sub>[2p]</sub> mediante la capa orgánica injertada mediante reducción de la sal de diazonio 1, 2 ó 3. Se observa también un crecimiento notable del ruido de fondo, particularmente en el caso del injerto de la sal de diazonio 2. Esta molécula parece tener un alto poder protector puesto que ya no se observa el doblete del Fe<sub>[2p]</sub> sobre el espectro general. En su lugar se observa, en la región 700-1000 eV, un ruido de fondo elevado que corresponde a una pérdida incrementada de energía inelástica.

Los espectros XPS también se han usado para verificar que el injerto se había realizado bien, sobre la superficie del hierro y no sobre el óxido que todavía puede seguir presente en la superficie. Se han hecho pasivas dos placas en 1N de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> barriendo el potencial hasta +1 V/ECS (potencial situado en la zona de pasivación del hierro); la pasivación mediante capa de óxido se puede entonces observar mediante un aumento del pico del oxígeno de aproximadamente 20% hasta aproximadamente 40%). Una de las dos se remoja en una disolución de la sal de diazonio 2 en ACN + 0,1 M de NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>, mientras que la otra se injertó como anteriormente en la misma disolución. En los dos casos, se observa sólo una baja señal del yodo que corresponde respectivamente a 0,3 y 0,4%. Estas señales son mucho más pequeñas que las observadas (4,2%) sobre una placa pulida, previamente limpiada y después injertada como aquí arriba. Esto indica claramente que el injerto de los grupos arilo está bien realizado sobre el hierro y no sobre la capa de óxido.

*Capacidad del electrodo:* La adhesión de una capa orgánica en la superficie del electrodo debería disminuir la capacidad de este electrodo, añadiendo una capa aislante suplementaria en sucesión con la doble capa. La capacidad se puede medir mediante un método de impedancia; se monitorizó el diagrama de Nyquist ( $Z_{\text{Im}}$  contra  $Z_{\text{Re}}$ ) (Figura 7). Entonces, es posible, a partir de la frecuencia del máximo, obtener  $C_d$ <sup>[15]</sup>. La capacidad de un electrodo de hierro puro de 3 mm de diámetro en 0,1 N de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> es de 207  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ . Despues de la modificación del electrodo mediante grupos 4-hexadeciloxifenilo (mediante reducción de la sal de diazonio 8 en 0,1 N de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), la capacidad disminuye hasta 122  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ .

*Concentración de superficie de los grupos injertados:* Se puede usar dos métodos para medir la concentración de superficie de grupos arilo. La primera necesidad es medir (después de un aclarado completo del electrodo y transferencia de éste en una disolución de ACN + 0,1M de NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>) la carga usada para reducir el grupo nitro injertado en la superficie (según una transferencia monoelectrónica). Esto corresponde a la integración del voltamograma trazado con la ayuda de un electrodo modificado mediante grupos 4-nitrofenilo<sup>[11]</sup>. Una de las dificultades de este método es que necesita la estimación de una línea de base y del potencial final de la integración. El segundo método se basa en la integración de los espectros de RBS, en este caso, se debe de estar seguro que sólo la zona injertada del electrodo este incluida en el haz, y que la superficie es estable bajo el haz de iones. Los dos métodos suministran valores que son relativos a la superficie geométrica (es decir 1  $\text{cm}^2$  para una placa de 1 cm x 1 cm) del electrodo previamente pulido con pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$ .

Los valores de la Tabla 1 conducen a resultados coherentes para condiciones comparables. Por ejemplo, el injerto de los grupos 4-nitrofenilo y 4-yodofenilo, de tamaño comparable, conducen a concentraciones de superficie similares, por lo contrario, si se incrementa el tamaño del grupo adherido pasando del 4-yodofenilo al antraceno o a la antracenil-9,10-diona, la concentración de superficie disminuye. Cuando el injerto se efectúa en ACN, las concentraciones de superficie son mayores que los valores obtenidos en 0,1N de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, esto se puede deber a átomos de hidrógeno formados en la superficie o que hayan penetrado en el metal<sup>[16]</sup>, y que cambiando las propiedades de la superficie harían más difícil la reacción electroquímica. Las concentraciones de superficie de la Tabla 1 se pueden comparar a las previamente medidas sobre el carbono, y en particular sobre HOPG (la superficie geométrica de la cual está muy próxima la superficie real).

TABLA 1  
*Concentración de superficie de grupos arilo* <sup>[a]</sup>

	Muestra	Disolvente <sup>[c]</sup>	Potencial de electrólisis V/ECS	Método de medición	Concentración de superficie moles/cm <sup>2</sup> <sup>[a]</sup>
	Hierro + 1	ACN	-0,85	VC	45 10 <sup>-10</sup>
	Hierro + 11	ACN	-0,85	VC	12 10 <sup>-10</sup>
	Hierro + 12	ACN	-0,85	VC	8 10 <sup>-10</sup>
	Acero +2	ACN	-0,85	RBS	48 10 <sup>-10</sup>
	Acero +2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1N	-0,50	RBS	25 10 <sup>-10</sup>
	Acero +2	"	-0,65	RBS	22 10 <sup>-10</sup>
	Acero +2	"	-0,75	RBS	32 10 <sup>-10</sup>
	Acero +2	"	-0,85	RBS	15 10 <sup>-10</sup>
	Acero	-	-	RBS	0

[a] Concentración de superficie (llevada a la superficie geométrica). [b] Material del electrodo + sal de diazonio usado para el injerto. [c] Usado para el injerto

## ES 2 273 106 T3

La concentración de superficie de los grupos 4-nitrofenilo es de 12 a 18  $10^{-10}$  moles/cm<sup>2</sup><sup>[1,2]</sup> en HOPG, sin embargo, sobre carbono vítreo, pulido en las mismas condiciones que las placas de hierro, se obtuvo un valor de 40  $10^{-10}$  moles/cm<sup>2</sup> mediante reducción de la sal de diazonio 1. Por lo tanto, existe una buena concordancia entre los valores obtenidos sobre acero y sobre carbono. Este resultado se comparó con la consumición de carga necesaria al injerto

- 5 monitorizando las curvas cronopotentiométricas ( $E = f(t)$  de corriente constante). En el caso del injerto de la sal de diazonio 5, el primer tiempo de transición corresponde a la reducción de la función de diazonio. Se midieron tiempos de transición prácticamente idénticos sobre carbono y sobre hierro. Esto indica que la misma cantidad de carga es necesaria para obtener una cobertura completa del electrodo hasta el momento en el que el diazonio no esté más reducido sobre el electrodo. En HOPG, se ha mostrado anteriormente que las concentraciones de superficie obtenidas  
10 corresponden a una monocapa compacta de grupos arilo perpendiculares a la superficie<sup>[1]</sup>, una situación estereoquímica en la que el grupo 4-nitrofenilo y el grupo 4-yodofenilo ocupan la misma superficie, y los grupos antracenilo ocupan una superficie más importante.

### *Influencia de la capa injertada sobre la corrosión del hierro y del acero dulce.*

- 15 El efecto de la capa orgánica se estimó midiendo dos parámetros: la resistencia de polarización  $R_p$  y la corriente de corrosión  $i_{corr}$ . Antes de cualquier medida, los electrodos de hierro o de acero dulce se pulieron cuidadosamente y se decaparon mediante corriente catódica constante en  $HClO_4$ <sup>[17]</sup>, y después se dejaron estabilizarse en el medio de medición durante aproximadamente tres horas en el potencial de circuito abierto cuyo valor puede cambiar con  
20 el tiempo<sup>[17]</sup>. Las resistencias de polarización se obtuvieron a partir de la pendiente de la curva obtenida barriendo anódicamente y catódicamente los potenciales a 0,1 mV/s usando el método de Stern y Geary<sup>[18,19]</sup>, o bien a partir de los diagramas de impedancia. Las impedancias reales e imaginarias se obtuvieron a partir de los diagramas de Nyquist ( $Z_{lm}$  en función de  $Z_{Re}$  para valores variables de la frecuencia de la señal). Estos diagramas permiten obtener la resistencia de polarización a baja frecuencia, y la capacidad al máximo de  $Z_{Lm}$ <sup>[20,21]</sup>(Figura 7).

- 25 A fin de disminuir la velocidad de corrosión, se han elegido sales de diazonio (5, 6, 7, 8) que comprenden cadenas largas de alquilo, de tal manera que las cadenas largas suministran una barrera hidrófoba que podría limitar la difusión del oxígeno y de los protones. De la misma manera, el compuesto 9 debería constituir una barrera muy hidrófoba. Los resultados se reúnen en la Tabla 2.

30 TABLA 2

### *Resistencia de polarización y corrientes de corrosión sobre electrodos de hierro o de acero dulce modificados*

Muestra	Sal <sup>[a]</sup> de diazonio	Medio corrosivo	$R_p$ <sup>[b]</sup> Ω	$R_p$ <sup>[c]</sup> Ω	$i_{corr}$ μA/cm <sup>2</sup>	$E_{corr}$ <sup>[d]</sup> mV	$R_I$ <sup>[e]</sup>
Hierro	Ninguna	$H_2SO_4$ 0,1 N	1924	1600	179	-475	-
Hierro	5	$H_2SO_4$ 0,1 N	2206	2307	117	-520	35
Hierro	6	$H_2SO_4$ 0,1 N	2958	2721	101	-523	44
Hierro	8	$H_2SO_4$ 0,1 N	2042	2610	84	-541	53
Hierro	9	$H_2SO_4$ 0,1 N	2688	2500	125	-527	30
Acero	Sin	$H_2SO_4$ 0,1 N	1358	1513	168	-546	-
Acero	5	$H_2SO_4$ 0,1 N	3198	4819	48	-515	62
Acero	8	$H_2SO_4$ 0,1 N	3126	3627	43	-530	66
Hierro	Sin	$NaClO_4$ 5%	4317	4604	37	-690	-
Hierro	5	$NaClO_4$ 5%	8205	9254	13	-637	64
Hierro	8	$NaClO_4$ 5%	7167	7817	13	-636	64
Hierro	Sin	KCl 5%	3353	4319	34	-692	-
Hierro	5	KCl 5%	8999	9403	6	-738	82

55 [a] Usado para el injerto. [b] Obtenido a partir de las curvas  $i = f(E)$ . [c] Obtenidos a partir de las curvas de impedancia. [d] en mV/ECS- [e] Rendimiento de inhibición.

- En los tres medios usados, se observa un incremento de la resistencia de polarización, y una bajada de la corriente  
60 de corrosión mediante injerto de las superficies de hierro o de acero dulce. Existe una buena correlación entre los resultados obtenidos para la polarización de resistencia medida mediante los dos distintos métodos. Se ha incluido en la Tabla 2 el rendimiento de inhibición RI calculado según:  $RI = 100(1 - i_{cor}^{ref} / i_{cor})^{1/cor}$ . La velocidad de corrosión se ralentiza al mismo tiempo en medio ácido en el que los protones son la principal especie oxidante, y en medio neutro en el que el óxido es responsable de la corrosión. En medio ácido, el potencial de corrosión se desplaza hacia  
65 los potenciales catódicos, lo que se puede atribuir a una inhibición catódica predominante<sup>[23]</sup>. En medio neutro, el potencial de corrosión se desplaza anódicamente, lo que indica que la película orgánica hace más difícil la oxidación del hierro.

## ES 2 273 106 T3

Se ha medido la estabilidad de la capa injertada en función del potencial del electrodo. El potencial de un electrodo de hierro modificado mediante grupos 4-yodofenilo (mediante reducción de la sal de diazonio 2 en una disolución de ACN + 0,1 M de  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$ ) se barro anódicamente de 75 y 150 mV a 1 mV/s a partir del potencial de corrosión en 0,1N de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Después, se examinó la superficie mediante XPS y RBS; no se observa ninguna variación significativa

5 de la concentración de superficie del yodo para un barrido de 75 mV, pero éste cae hasta 0 para un barrido de 150 mV. En un electrodo de acero dulce de  $0,07 \text{ cm}^2$ , un barrido anódico de 75 mV corresponde al consumo de 9,8 mC, es decir 5  $10^{-8}$  moles de hierro disueltas (lo que se verificó mediante determinación de la disolución mediante espectroscopía de absorción atómica). Esto muestra que durante un barrido anódico, los grupos orgánicos se sueltan de la superficie en el mismo tiempo que los átomos de hierro.

10 También se pueden comparar los resultados de la invención con la adsorción sobre el hierro de los alcanotiol de cadena larga ( $\text{C}_{12}$ ,  $\text{C}_{18}$ ) sometidos a la acción del octiltrietoxisilano de manera a aumentar la longitud de las cadenas, y en el mismo tiempo asegurar una unión lateral entre las cadenas<sup>[17]</sup>. En el caso de un alcanotiol en C18 en un medio de baja agresividad tal como 0,1 M de NaCl, la resistencia de transferencia aumenta aproximadamente 4 veces, y 15 aproximadamente 4,5 veces después de la reacción con octiltrietoxisilano. Sin embargo, el mayor inconveniente de este procedimiento es que el tiol se desorba lentamente de la superficie. Por lo tanto, esta modificación de la superficie no es estable. La capa orgánica no está solidamente injertada y se puede quitar en un tanque con ultrasonidos, mientras que resista la capa injertada según el procedimiento de la invención.

20 También se han modificado las superficies metálicas (Fe, Ni, Pt) de manera covalente mediante reducción electroquímica de monómeros vinílicos tales como el acrilonitrilo, metacrilonitrilo o butenonitrilo. Se han estudiado cuidadosamente las películas delgadas de polímeros ( $\approx 10$  a 50 nm) unidas de manera covalente en la superficie<sup>[24,25]</sup>, y se han mostrado eficaces en la protección contra la corrosión<sup>[26]</sup>. La diferencia más notable de este procedimiento con el procedimiento de la invención, es que la capa injertada es de tipo alquilo, el primer carbono unido al metal es un carbono 25 saturado alifático mientras que, según la invención, se une al metal un carbono aromático. En este punto de vista, los dos procedimientos son muy distintos; el procedimiento de la invención no permite injertar un carbono alifático debido a que las sales de diazonio alifáticas son inestables, y el procedimiento que usa los monómeros vinílicos no permite injertar un carbono aromático. Se citan a continuación otras diferencias. a) la invención permite injertar monocapas no polimerizadas mientras que la capa orgánica obtenida a partir de monómeros vinílicos es forzosamente un polímero; 30 b) el procedimiento que usa los monómeros vinílicos implica la utilización de un monómero que polimeriza, mientras que la invención permite preformar el polímero (lo que permite todas las variaciones de estructura), de disponerlo en una disolución y de unirlo después mediante reacción química en un capa orgánica previamente injertada en la superficie del metal; c) la invención permite preformar un polímero que posea grupos aminofenilo, transformar estas funciones aminas en sales de diazonio, y después injertar el polímero así funcionarizado, lo que es imposible en el 35 caso de la utilización de monómeros vinílicos.

Las películas orgánicas obtenidas mediante reducción de las sales de diazonio reducen por lo tanto la corrosión, tal como se puede ver en la Tabla 2; éstas son estables y resisten a una excursión anódica de 75 mV.

### 40 Ejemplo II

#### *Injerto del zinc*

En este metal que se usa en las chapas de acero dulce electrozingadas para automóviles, se estudió el injerto de los 45 compuestos 1, 5, 10. El primero y el último son fácilmente caracterizables, mientras que la sal de diazonio 5 puede suministrar una protección hidrófoba del metal contra la corrosión.

Las Figuras 8a, 8b, 8c muestran el voltamograma del antraceno (en ACN + 0,1 M de  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$ ) en un electrodo de carbono (8a), en un electrodo de zinc (8b) y, finalmente, en un electrodo injertado a -1,1 V/ECS en una disolución de 2 mM de 10 en ACN + 0,1 M de  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$ , cuidadosamente aclarado en un tanque con ultrasonidos, y transferido en una disolución que contiene sólo acetonitrilo y la sal de fondo (8c). La reducción del antraceno sobre zinc es reversible, tal como sobre el carbono ( $E_{pc} = -2,09 \text{ V/ECS}$ ,  $E_{pa} = -1,93 \text{ V/ECS}$ ,  $E^\circ = -2,01 \text{ V/ECS}$ ); la onda observada después del injerto se sitúa a -2,2 V/ECS, es decir, a un potencial próximo a aquel del antraceno, por lo contrario, la onda ha perdido casi totalmente su reversibilidad por un razón que todavía no se ha podido dilucidar. La presencia de esta onda 55 sobre el electrodo injertado y cuidadosamente aclarado indica claramente la presencia de un grupo reducible atado en la superficie y la similaridad de los potenciales de picos permite atribuir esta señal a un grupo antracenilo injertado en la superficie. El mismo fenómeno se observa si el injerto se realiza en el ácido sulfúrico diluido.

60 Se puede observar el mismo fenómeno injertando el 4-nitrobenceno de diazonio 1. Las Figuras 9a, 9b, muestran la onda reversible sobre carbono del nitrobenceno ( $E^\circ = -1,23 \text{ V/ECS}$ ), y la figura 9b un electrodo de zinc injertado mediante grupos 4-nitrofenilo, esta onda es amplia, reversible y su potencial estándar es idéntico a aquel del nitrobenceno en disolución sobre un electrodo de carbono. Esto indica claramente que el injerto de grupo 4-nitrofenilo se realizó bien.

65 Cuando un electrodo de zinc injertado mediante grupos 4-butilfenilo (mediante reducción de 5) se dispone en una disolución de 0,1 N de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , y que el potencial se barre anódicamente ( $v = 20 \text{ mV/s}$ ), la corriente anódica observada es de aproximadamente 30% más baja que sobre un electrodo no tratado, lo que indica un cierto grado de protección de la superficie del zinc mediante la capa orgánica.

# ES 2 273 106 T3

## Ejemplo III

### *Injerto del cobre*

5 El cobre se oxida electroquímicamente hacia 0 V/ECS en el ACN, y hacia -0,15 V/ECS en 0,1 N de  $H_2SO_4$ , por lo tanto es posible, en los dos medios, efectuar la reducción de las sales de diazonio hacia -0,5 V/ECS. Las Figuras 10a, 10b y 11a, 11b muestran un electrodo de cobre en una disolución de antraquinona y de nitrobenceno respectivamente, y después el mismo electrodo injertado mediante grupos antraquinona y nitrofenilo. La similitud de los potenciales de los sistemas reversibles muestra el injerto del cobre.

10

## Ejemplo IV

### *Injerto del níquel*

15 El níquel se oxida hacia +0,1 V/ECS en el ACN y en 0,1 N de  $H_2SO_4$ . Por lo tanto, es posible efectuar un injerto de los electrodos de níquel hacia -0,5 V/ECS. Las Figuras 12a, 12b similares a las Figuras 11a, 11b sobre cobre, demuestra el injerto sobre una superficie de níquel (se observa en el electrodo injertado una pre-onda con un potencial menos negativo que la onda del grupo 4-nitrofenilo). La similitud de los potenciales de los sistemas reversibles indica que en el níquel, el injerto se realizó bien.

20

## Ejemplo V

### *Injerto del cobalto*

25 El cobalto se oxida hacia -0,2 V/ECS en el ACN y hacia -0,3 en 0,1 N de  $H_2SO_4$ . Por lo tanto, es posible efectuar un injerto de los electrodos de cobalto hacia -0,5 V/ECS. Las Figuras 13a y 13b similares a las Figuras 11a, 11b (sobre cobre) y 12a, 12b (sobre níquel) muestra el injerto sobre una superficie de cobalto.

## Ejemplo VI

30

### *Injerto del oro*

35 Sobre el oro difícilmente oxidable, se puede observar no solamente la onda del nitrobenceno (Figura 14b), tal como en el caso anterior, sino también la onda de reducción del diazonio hacia +0,2 V/ECS (Figura 14a) y, finalmente, la onda del grupo 4-nitrofenilo injertado (Figura 14c). El injerto se efectúa por lo tanto hacia 0 V/ECS, y la similitud de los potenciales de los sistemas reversibles de las Figuras 14 b y c indica claramente el injerto del grupo 4-nitrofenilo sobre el oro.

40

## Ejemplo VII

45

### *Injerto del platino*

Sobre platino, se pueden observar las mismas curvas. El injerto efectuado hacia 0 V/ECS se puede confirmar mediante XPS, tal como lo muestra la Tabla 3: se observa claramente el nitrógeno del grupo  $NO_2$  a 406 eV que aumenta en incidencia rasante, lo que muestra bien que está en el exterior de la capa, y la desaparición prácticamente total de la señal del platino, mascado por la capa orgánica.

TABLA 3

50 Espectros de XPS de una superficie de platino injertado mediante grupos 4-nitrofenilo

Elementos	C <sub>1s</sub>	O <sub>1s</sub>	N <sub>1s</sub> total	N <sub>1s</sub> ( $NO_2$ )	Pt <sub>4f</sub>
Pt desnudo	26,8	16,3	0	0	56,8
Pt injertado	1)	64,7	20,7	14,35	0,33
	2)	64,3	18,9	16,8	0,00

1) incidencia normal, 2) incidencia rasante.

60

## Ejemplo VIII

### *Injerto del titanio*

65 Las figuras 16a, 16b representan el voltamograma de la sal de diazonio 1 ( $Epc = -0,2$  V/ECS) sobre un electrodo de titanio pulido ( $d = 1$  mm) en una disolución de ACN + 0,1 M de  $NBu_4BF_4$ , esta onda irreversible desaparece durante el segundo barrido (figura 16a) tal como se observó durante el injerto en las superficies de carbono. Por lo tanto, es posible efectuar el injerto hacia -0,5 V/ECS. Después de haber sido cuidadosamente aclarado en acetona en un tanque

## ES 2 273 106 T3

con ultrasonidos, este electrodo se transfiere en una disolución que contiene sólo acetonitrilo y el electrolito de soporte, se observa entonces el voltamograma reversible del grupo nitrofenilo injertado en la superficie a  $E^\circ = -1,11$  V/ECS (figura 16b), muy próximo a aquel del nitrobenceno, él mismo sobre un electrodo de carbono. La onda del grupo 4-nitrofenilo injertado está precedido de una pre-onda, similar a aquella observada sobre carbono y cuyo origen no se ha elucidado todavía.

El espectro de XPS de la superficie confirma el injerto de la superficie mediante los grupos 4-nitrofenilo.

TABLA 4

*Espectros de XPS de una superficie de titanio injertado mediante grupos 4-nitrofenilo*

	Ti %	C%	O%	N%
Placa de titanio pulida	33,5	23,0	42,6 533 eV 2,7	401 eV 1,0 406 eV 0
Placa de titanio injertado	14,9	42,0	38,4 533 eV 15,3	401 eV 1,6 406 eV 3,3

Después del injerto de la placa, se observa una disminución de la señal del titanio debido a la presencia de la capa orgánica, un aumento del carbono (sobre la placa pulida, el carbono procede de contaminaciones), un aumento del oxígeno del grupo nitro a 533 eV y la aparición de la señal de nitrógeno a 406 eV (3,3%), característica del grupo nitro.

### Ejemplo IX

#### *Injerto del acero inoxidable*

El acero inoxidable 316 se usa corrientemente en las prótesis. Las figuras 17a, 17b, 17c representan de la misma manera el voltamograma de 1 sobre un electrodo de acero inoxidable 316 (figura 17a), de los grupos 4-nitrofenilo injertados mediante electrólisis en ACN + 0,1 M de  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$  + 2 mM de 1 a -0,2 V/ECS (figura 17b) y del nitrobenceno en la misma disolución (figura 17c). El espectro de XPS confirma el injerto.

TABLA 5

*Espectros de XPS de una superficie de acero inoxidable 316 L injertado mediante grupos 4-nitrofenilo*

	Fe% 707 y 710 eV	C%	O%	N%
Placa de acero pulida	52,4	17,3	29,1 533 eV 3,6	401 eV 1,22 406 eV 0
Placa de acero injertada	10,4	56,3	26,5 533 eV 12,3	401 eV 1,8 406 eV 5,0

Después del injerto de la placa, se observa un debilitamiento de la señal del hierro debido a la capa orgánica, un aumento de la señal debido al carbono, un fuerte aumento de la señal del oxígeno a 533 eV y de la señal del nitrógeno a 406 eV, ambos características del grupo nitro.

La voltametría cíclica y la espectroscopia de XPS confirman ambas, por lo tanto, la existencia del injerto sobre el acero inoxidable.

### Ejemplos comparativos

#### Ejemplo comparativo nº1

La comparación de las Figuras 19 y 20 permite demostrar la importancia de la presencia de un grupo de diazonio.

La Figura 19 se obtiene barriendo el electrodo de hierro entre -0,6V y -1,8V en presencia de nitrobenceno (concentración de 1 mM) en una disolución de acetonitrilo + sal de fondo (0,1 M de  $\text{N}_4\text{Bu}_4\text{F}_4$ ). Después, se efectúa veinte barridos entre los mismos potenciales. El procedimiento usado es el mismo que aquel que se usa para injertar las sales de diazonio.

# ES 2 273 106 T3

A continuación, después de haber aclarado el electrodo durante 5 minutos en acetona y 5 minutos en cloroformo en un tanque con ultrasonidos, se efectúa un nuevo experimento que consiste en juntar este electrodo con una disolución que contiene sólo acetonitrilo y la sal de fondo, y que no contiene ningún nitrobenceno, y monitorizar el voltamograma correspondiente (Figura 20). No se observa entonces ninguna señal: la función nitrobenceno no se ha injertada sobre el electrodo, sin embargo, se siguió el mismo procedimiento que aquel usado para injertar sales de diazonio. Esto muestra por lo tanto, que la función de diazonio es indispensable para el injerto.

## Ejemplo comparativo nº2

10 Se efectúan experimentos similares al ejemplo comparativo nº1 con el p-nitrofenol (Figuras 21 y 22).

La Figura 21B se obtiene barriendo el electrodo de hierro entre -0,6 V y -1,6 V en presencia de p-nitrofenol (concentración de 1 mM) en una disolución de acetonitrilo + sal de fondo (0,1 M de  $N_4BuF_4$ ). Despues, se efectúa veinte barridos entre los mismos potenciales. El procedimiento usado es el mismo que aquel que se usa para injertar las sales de diazonio. (La Figura 21A corresponde a la diana del electrodo).

A continuación, tal como antes, después de haber aclarado el electrodo durante 5 minutos en acetona y 5 minutos en cloroformo en un tanque con ultrasonidos, se efectúa un nuevo experimento, que consiste en juntar este electrodo con una disolución que contiene sólo acetonitrilo y la sal de fondo, y que no contiene ningún p-nitrofenol, y monitorizar el voltamograma correspondiente (Figura 22). No se observa entonces ninguna señal: la función p-nitrofenol no se injertó sobre el electrodo, sin embargo, se siguió el mismo procedimiento que aquel usado para injertar sales de diazonio. Por lo tanto, esto muestra que la función de diazonio es indispensable para el injerto.

## Conclusión

25 Se ha mostrado que la reducción de las sales de diazonio sobre electrodos metálicos: hierro, acero dulce o inoxidable, zinc, cobre, níquel, cobalto, titanio, oro o platino lleva al injerto del grupo arilo en la superficie. La presencia de estos grupos se demostró mediante voltametría cíclica, XPS, PMIRRAS, RBS, así como mediante medidas de capacidad. Estos métodos se basan en principios físicos diferentes, la convergencia de los resultados obtenidos demuestra por lo tanto la realidad del injerto. En todos los casos, este injerto resiste a un aclarado enérgico en un tanque con ultrasonidos, lo que indica la existencia de uniones fuertes más allá de la simple adsorción. Las medidas de voltametría cíclica y de RBS indican que la película molecular está próxima a la monocapa. Estas capas orgánicas, en particular las que poseen una cadena alquilo como sustituyente, presentan una cierta eficacia contra la corrosión.

## 35 Referencias

- [1] a) M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson, J.M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 5883-5884; b) C. Bourdillon, M. Delamar, C. Demaille, R. Hitmi, J. Moiroux, J. Pinson, *J. Electroanal. Chem.* 1992, 336, 113-123; c) P. Allongue, M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson, J.M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 201-207; d) M. Delamar, G. Desarmot, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson, J.M. Savéant, *Carbon* 1997, 36, 801-807.
- [2] a) Y.C. Liu, R.L. McCreery, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 11254-11259; b) P. Chen, R.L. McCreery, *Anal. Chem.* 1996, 68, 3958-3965; K. Ray III, R.L. McCreery, *Anal. Chem.* 1997, 69, 4680-4687.
- [3] (a) M. D. Hawley en *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, Organic Section, Vol XIV* (Eds.: A.J. Bard, H. Lund), Marcel Dekker, Nueva York, 1980, p. 179-280; b) J. Pinson, J.M. Savéant en *Electroorganic Synthesis, Festschrift for Manuel Baizer* (Eds.: R.D. Little, N.L. Weinberg), Marcel Dekker, Nueva York, 1991, p. 29-44.
- [4] (a) C. Saby, B. Ortiz, G.Y. Champagne, D. Bélanger, *Langmuir*, 1997, 13, 6805-6813; b) B. Ortiz, C. Saby, G.Y. Champagne, D. Bélanger, *Langmuir*, 1997, 13, 6805-6813.
- [5] A.J. Downard, A.D. Roddick, *Electroanalysis*, 1995, 7, 376-378.
- [6] A.J. Downard, A.D. Roddick, A.M. Bond, *Anal. Chim. Act.*, 1995, 317, 303-310.
- [7] A.J. Downard, A.D. Roddick, *Electroanalysis*, 1997, 9, 693-698.
- [8] J.A. Belmont, R.M. Amici, C.P. Galloway (Cabot Corp.) PCT WO 96 18.688 [*Chem. Abstr.* 1996, 125, 144212t].
- [9] a) C. Henry de Villeneuve, J. Pinson, M.C. Bernard, P. Allongue, *J. Phys. Chem.B*, 1997, 101, 2415-2420; b) P. Allongue, C. Henry de Villeneuve, J. Pinson, F. Ozanam, J.N. Chazalviel, X. Wallart, *Electrochim. Act.* 1998, 43, 2791-2798.
- [10] C. Brett, A. Brett, *Electrochemistry*, Oxford University Press, 1993.
- [11] J. O'M. Bockris, B. Yang, *J. Electrochem. Soc.* 1991, 138, 2237-2252.

# ES 2 273 106 T3

[12] (a) T. **Buffeteau**, B. **Desbat**, J.M. **Turlet**, *Appl. Spectrosc.* 1991, **45**, 380-389. (b) D. **Blaudez**, T. **Buffeteau**, J.C. **Cornut**, B. **Desbat**, N. **Escafre**, M. **Pezolat**, M. **Turlet** *Appl. Spectrosc.* 1993, **47**, 869-874.

5 [13] G. **Varsanyi**, S. **Holly**, L. **Imre**, *Spectrochim. Act.* 1967, **23A**, 1205.

[14] a) M.M. **Chehimi**, M. **Delamar**, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1988, **46**, C1-C4; b) B.J. **Linndberg**, K. **Hamrin**, G. **Johanson**, U. **Gelius**, A. **Fahlman**, C. **Nordling**, K. **Siegbahn**, *Phys. Scri.* 1970, **1**, 286-298.

10 [15] A.J. **Bard**, L.J. **Faulkner**, *Electrochemical Methods*, J. **Wiley**, Nueva York, 1993, p. 345.

[16] J.O'M. **Bockris**, *Surface Electrochemistry*, Plenum, Nueva York, 1993, p. 745-852.

[17] K. **Nozawa**, N. **Nishihara**, K. **Aramaki**, *Corrosion Sci.*, 1997, **39**, 1625-1639.

15 [18] M. **Stern**, A.L. **Gear**, *J. Electrochem. Soc.*, 1957, **104**, 56-63.

[19] D. D. **Macdonald**, *J. Electrochem. Soc.*, 1978, **125**, 1443-1449.

20 [20] I. **Epelboin**, M. **Keddam**, H. **Takenouti**, *J. Appl. Electrochem.*, 1972, **2**, 71-79.

[21] C. **Gabrielli**, M. **Keddam**, *Electrochim. Act.*, 1974, **19**, 355-362.

[22] F. **Mansfeld**, *J. Electrochem. Soc.*, 1973, **120**, 515-518.

25 [23] G. **Wranglen**, *Introduction to Corrosion and Protection of Metals*, Institut für Metallskydd, Stockholm, 1972.

[24] G. **Lecayon**, Y. **Bouizem**, C. **Le Gressus**, C. **Reynaud**, C. **Boiziau**, C. **Juret**, *Chem Phys.* 1982, **91**, 506-510.

[25] J. **Charlier**, C. **Bureau**, G. **Lecayon**, *J. Electroanal. Chem.* 1999, **465**, 200-208, y referencias citadas allí.

30 [26] G. **Deniau**, G. **Lecayon**, C. **Bureau**, J. **Tanguy en Protective Coatings and Thin Films** (Eds: Y. Pauleau, P.B. Barna), Kluwer Academic, Amsterdam, 1997, p. 265-278.

[27] B.S. **Furniss**, A.J. **Hannaford**, P.W.G. **Smith**, A.R. **Tatchell**, *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5<sup>a</sup> ed., Longman, Londres, 1989, p. 920.

[28] S.H. **Korzeniowski**, A. **Leopold**, J.R. **Beadle**, M.F. **Ahern**, W.A. **Sheppard**, R.K. **Khanna**, G.W. **Gokel**, *J. Org. Chem.*, 1981, **46**, 2153-2159.

40 [29] G. **Balz**, G. **Schiemann**, *Berichte*, 1927, **60**, 1188-1190.

[30] J. **Bartulin**, G. **Cardenas**, H. **Maturana**, A. **Ramirez**, H. **Zunza**, *Bol. Soc. Quim. Chil. Quim.* 1981, **26**, 1-5.

45 [31] A. **Zinsou**, M. **Veber**, H. **Strzelecka**, C. **Jallabert**, P. **Fourré** *New J. Chem.* 1993, **17**, 309-313.

[32] D. **Landolt**, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1997, p. 90.

50

55

60

65

**REIVINDICACIONES**

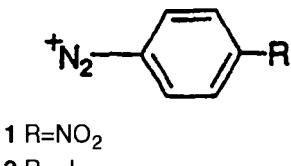
- 5        1. Material metálico cuya superficie se modifica, mediante unión de grupos aromáticos en dicha superficie, eventualmente sustituidos mediante grupos funcionales, siendo la naturaleza entre la superficie y los grupos aromáticos que la modifican una unión carbono-metal de tipo covalente, y siendo especialmente de tal forma que resista a un lavado con ultrasonidos.
- 10      2. Material metálico según la reivindicación 1, en el que la naturaleza de la unión entre su superficie y los grupos aromáticos que la modifican es tal que cuando se efectúa un barrido anódico a partir del potencial de corrosión del metal que forma la superficie del material metálico, existe por lo menos un potencial responsable de la disolución de una cantidad detectable de dicho metal que no destruye dicha unión.
- 15      3. Material metálico según la reivindicación 2, en el que la naturaleza de la unión entre su superficie y los grupos aromáticos que la modifican es tal que cuando se aplica un barrido anódico que oscila desde el potencial de corrosión hasta un potencial más anódico de aproximadamente 75 mV al material metálico cuya superficie está modificada, no existe ruptura de dicha unión, pero existe una disolución de una cantidad detectable del metal que forma la superficie del material metálico.
- 20      4. Material metálico según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el grupo aromático es un resto aromático de C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, eventualmente sustituido mediante uno o varios sustituyentes funcionales o mediante un resto heteroaromático de 4 a 14 átomos, eventualmente sustituido mediante uno o varios sustituyentes funcionales, que comprende uno o varios heteroátomos seleccionados de entre oxígeno, nitrógeno, azufre o fósforo.
- 25      5. Material metálico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el grupo aromático comprende uno o varios sustituyentes seleccionados de entre el grupo constituido por:
- 30      - los radicales alifáticos, lineales o ramificados de 1 a 20 átomos de carbono, que comprenden eventualmente una o varios doble(s) o triple(s) unión(es), eventualmente sustituidos con radicales carboxilos, NO<sub>2</sub>, amino disustituido protegido, amino monosustituido protegido, ciano, diazonio, alcoxi de 1 a 20 átomos de carbono, alcoxcarbonilo de 1 a 20 átomos de carbono, alquilcarboniloxi de 1 a 20 átomos de carbono, vinilo eventualmente fluorado o alilo, átomos de halógeno,
- 35      - los radicales arilos eventualmente sustituidos con radicales carboxilos, NO<sub>2</sub>, amino disustituido protegido, amino monosustituido protegido, ciano, diazonio, alcoxi de 1 a 20 átomos de carbono, alcoxcarbonilo de 1 a 20 átomos de carbono, alquilcarboniloxi de 1 a 20 átomos de carbono, vinilo eventualmente fluorado o alilo, átomos de halógeno,
- 40      - los radicales carboxilos, NO<sub>2</sub>, amino disustituido protegido, amino monosustituido protegido, ciano, diazonio, alcoxi de 1 a 20 átomos de carbono, alcoxcarbonilo de 1 a 20 átomos de carbono, alquilcarboniloxi de 1 a 20 átomos de carbono, vinilo eventualmente fluorado, átomos de halógeno.
- 45      6. Material metálico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el grupo aromático comprende uno o varios sustituyentes susceptibles de reaccionar directamente con un sustrato, o uno o varios sustituyentes precursores que, después de la transformación, son susceptibles de reaccionar con un sustrato, siendo dicho sustrato seleccionado de entre el grupo constituido por resinas orgánicas, moléculas biológicas, moléculas químicas o agentes complejantes.
- 50      7. Material metálico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el grupo aromático comprende uno o varios sustituyentes susceptibles de reaccionar directamente con una resina orgánica, y que se selecciona de entre el grupo constituido por grupos alfílicos o vinílicos, -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-COOH, -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NH<sub>2</sub>, siendo n un número entero comprendido entre 0 y 10, o uno o varios sustituyentes precursores susceptibles de reaccionar, después de la transformación, con una resina orgánica, y que se eligen del grupo que consiste en NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub><sup>+</sup>, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CN, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CHO, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-COOPr, siendo Pr un grupo protector, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NHP'r, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-N(P'r)<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-N=P'r, siendo P'r y P''r grupos protectores, siendo n un número entero comprendido entre 1 y 10.
- 55      8. Material metálico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el grupo aromático comprende uno o varios sustituyentes susceptibles de reaccionar directamente con una molécula biológica, y que se selecciona de entre el grupo constituido por (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-COOH, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NH<sub>2</sub>, siendo n un número entero comprendido entre 0 y 10, o uno o varios sustituyentes precursores susceptibles de reaccionar, después de la transformación, con una molécula biológica, y que se eligen del grupo que consiste en NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub><sup>+</sup>, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CN, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CHO, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-COOPr, siendo Pr un grupo protector, siendo n un número entero comprendido entre 0 y 10.
- 60      9. Material metálico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el grupo aromático comprende uno o varios sustituyentes susceptibles de reaccionar directamente con moléculas orgánicas funcionales, y que se selecciona de entre el grupo constituido por NO<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CONH<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CN, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CHO, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-COOH, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>OH, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NH<sub>2</sub>, siendo n un número entero comprendido entre 0 y 10, SO<sub>2</sub>H, SO<sub>3</sub>H, SO<sub>2</sub>R, SO<sub>3</sub>R, siendo R una cadena carbonada alifática o aromática de 1 a 20 átomos de carbono, o uno o varios sustituyentes precursores susceptibles de reaccionar, después de la transformación, con moléculas orgánicas funcionales, y que se selecciona de entre el grupo constituido por NO<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CONH<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-COOPr, siendo Pr un grupo protector, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NHP'r, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-N(P'r)<sub>2</sub>,

# ES 2 273 106 T3

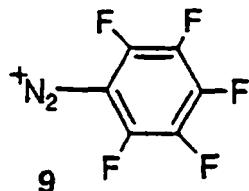
$(CH_2)_n-N=P''r$ , siendo  $P'r$  y  $P''r$  grupos protectores,  $(CH_2)_n-CN$ ,  $(CH_2)_n-CHO$ ,  $(CH_2)_n-COOH$ ,  $(CH_2)_n-CH_2OH$ , siendo un número entero comprendido entre 0 y 10,  $SO_2Pr$ ,  $SO_3Pr$ , siendo  $Pr$  un grupo protector elegido entre los significados de  $R$ .

- 5 10. Material metálico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el grupo aromático se elige entre:

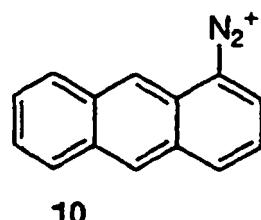
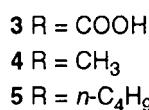
10



15

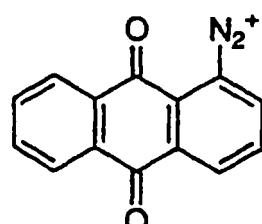
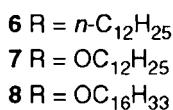


20



25

30



35

40

11. Material metálico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el metal se elige entre los metales puros o las aleaciones, y especialmente hierro, níquel, platino, oro, cobre, zinc, cobalto, titanio, cromo, plata, aceros inoxidables, aleaciones de titanio, aleaciones de cromo de cobalto, molibdeno, manganeso, vanadio.

45

12. Material metálico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, cuya superficie se modifica mediante una capa orgánica cuyo grosor mínimo es de aproximadamente 10 Å.

50

13. Procedimiento de modificación de la superficie de un material metálico, para obtener un material metálico cuya superficie se modifica según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado** porque consiste en fijar en la superficie de este material un grupo aromático, mediante reducción electroquímica de una sal de diazonio que comprende este grupo aromático, juntando el material metálico con una disolución de la sal de diazonio en un disolvente, y polarizando negativamente el material metálico con relación a un ánodo asimismo en contacto con la disolución de la sal de diazonio, pudiendo ser el ánodo y el cátodo, eventualmente, separados entre sí, por ejemplo mediante un diafragma o mediante un membrana.

55

14. Procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado** porque la reducción electroquímica se realiza en presencia de un electrolito, siendo el compartimiento anódico y catódico eventualmente separado, comportando el compartimiento anódico el disolvente y el electrodo, comportando el compartimiento catódico el disolvente, el electrolito y la sal de diazonio.

60

15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 13 a 14, **caracterizado** porque la sal de diazonio responde a la fórmula  $ArN_2^+ X^-$ , en la que Ar representa el grupo aromático, y X representa un anión, y porque esta sal de diazonio tiene un potencial de reducción menos negativo que el potencial de reducción del radical libre  $Ar^\circ$  que corresponde al grupo aromático de la sal de diazonio, siendo el anión  $X^-$  de la sal de diazonio elegido ventajosamente entre halógenos, sulfatos, fosfatos, percloratos, tetrafluoroboratos, carboxilatos, hexafluorofosfatos.

65

16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 13 a 15, **caracterizado** porque la reducción se efectúa mediante voltametría cíclica repetitiva, en un intervalo de potencial en el que las sales de diazonio se reducen, o mediante

# ES 2 273 106 T3

electrólisis a un potencial más negativo que el potencial de reducción de la sal de diazonio o mediante corriente constante.

5        17. Procedimiento según una de las reivindicaciones 13 a 16, **caracterizado** porque la concentración de sales de diazonio está comprendida entre  $10^{-3}$  y  $10^{-1}$  moles/l.

10      18. Procedimiento según una de las reivindicaciones 13 a 17, de realización por vía electroquímica de un material metálico cuya superficie se modifica mediante grupos aromáticos aminados, **caracterizado** porque la sal de diazonio aromática se sustituye por un radical nitro, y porque la reducción electroquímica se mantiene hasta la reducción del radical nitro en radical amino.

15      19. Procedimiento según una de las reivindicaciones 13 a 18, en el que la reducción electroquímica de la sal de diazonio se realiza en un disolvente aprótico, elegido especialmente del grupo que consiste en acetonitrilo, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, benzonitrilo.

20      20. Procedimiento según la reivindicación 19, **caracterizado** porque la disolución de la sal de diazonio comprende un electrolito de soporte constituido de una sal de amonio cuaternaria o de una sal de litio, especialmente un tetrafluoroborato de tetralquilamonio.

25      21. Procedimiento según una de las reivindicaciones 13 a 18, en el que la reducción electroquímica de la sal de diazonio orgánica se realiza en un disolvente prótico en medio ácido.

25      22. Procedimiento según la reivindicación 21, **caracterizado** porque el disolvente prótico se eligen del grupo que consiste en agua, metanol, etanol o sus mezclas, o porque el disolvente prótico se mezcla con un disolvente aprótico, entendiéndose que la mezcla resultante presenta las características de un disolvente prótico.

30      23. Procedimiento según una de las reivindicaciones 21 ó 22, **caracterizado** porque el ácido se elige entre los ácidos sulfúricos, clorhídricos, nítricos, nitrosos, fosfóricos o tetrafluorobóricos.

35      24. Procedimiento según una de las reivindicaciones 21 a 23, **caracterizado** porque el pH de la disolución es menor que 2.

35      25. Material metálico tal como el obtenido mediante realización del procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 24.

40

45

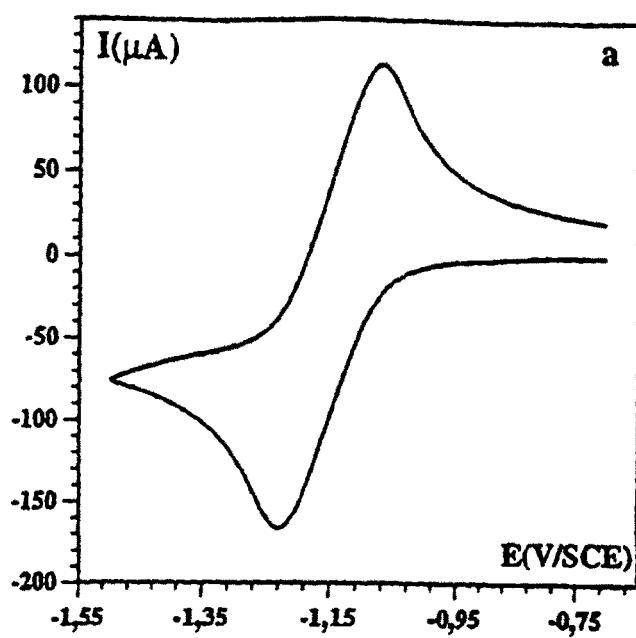
50

55

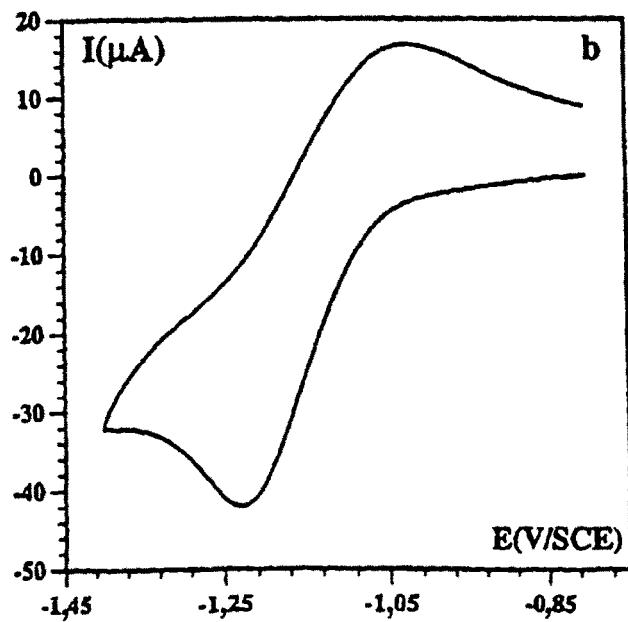
60

65

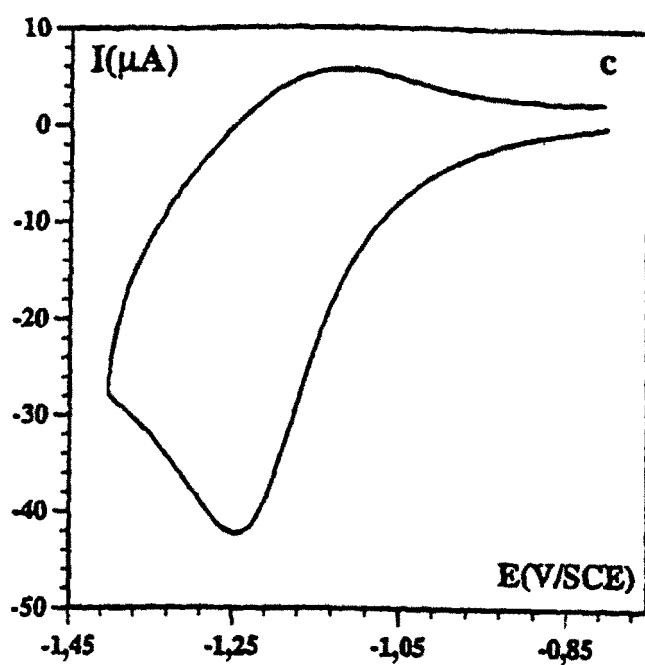
**Figura 1a**



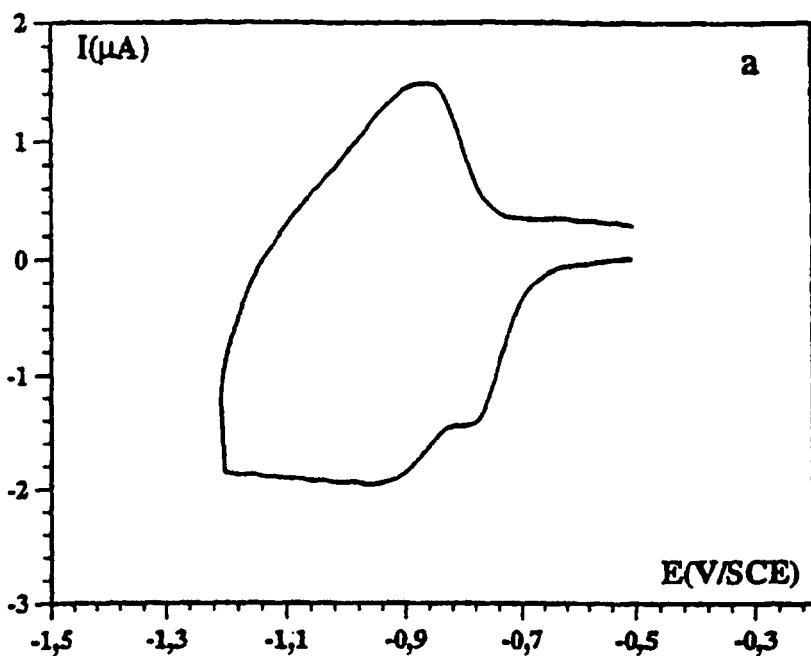
**Figura 1b**



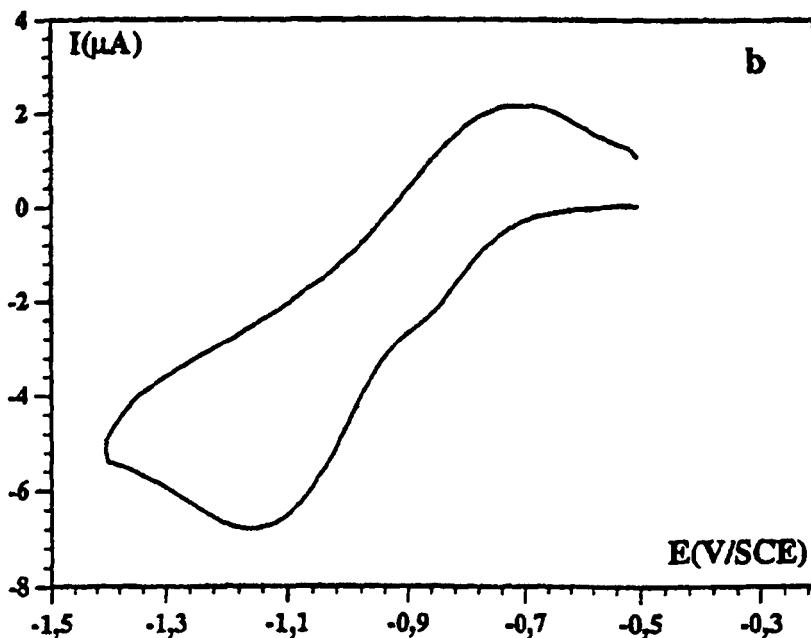
**Figura 1c**



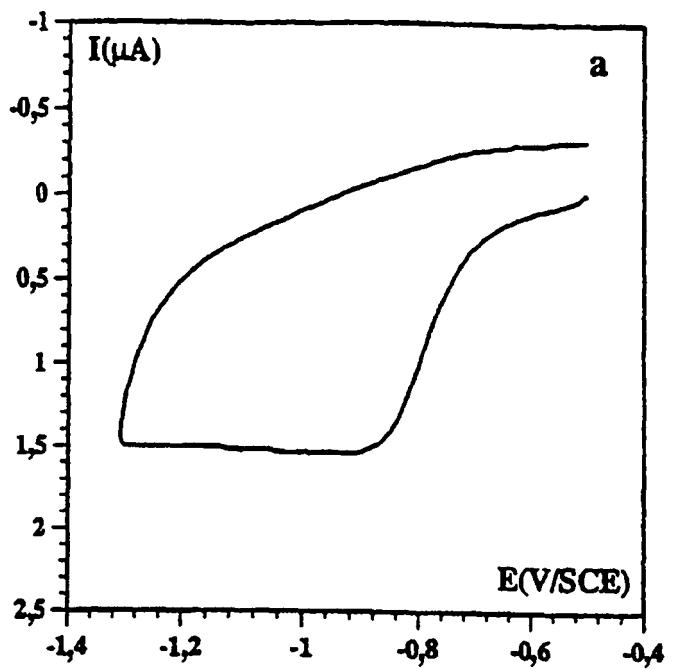
**Figura 2a**



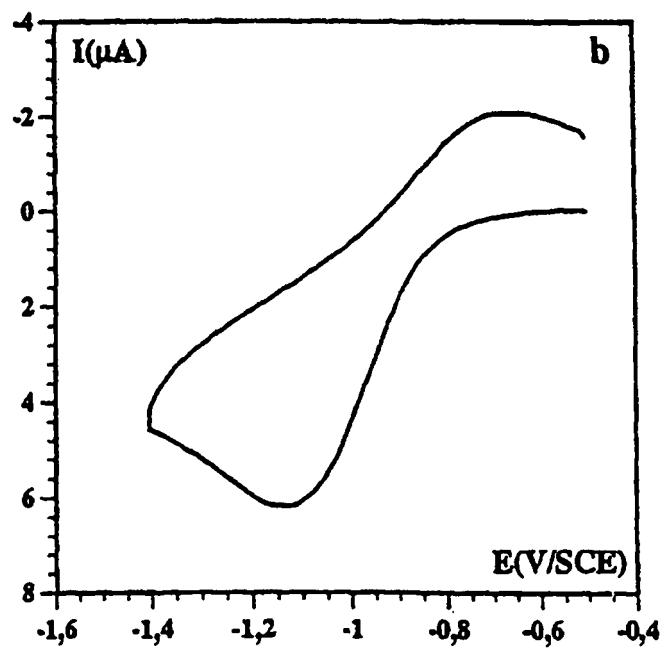
**Figura 2b**



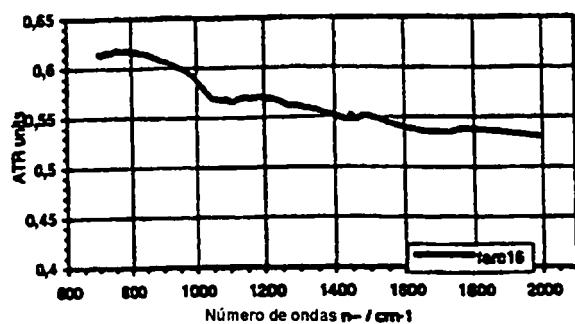
**Figura 3a**



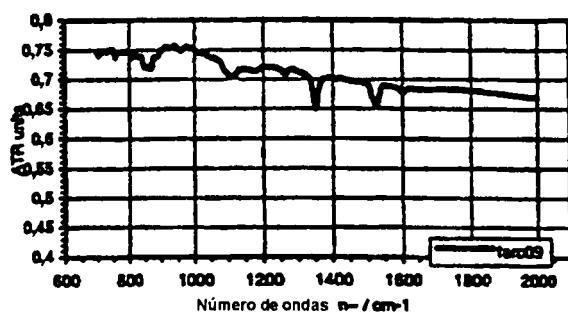
**Figura 3b**



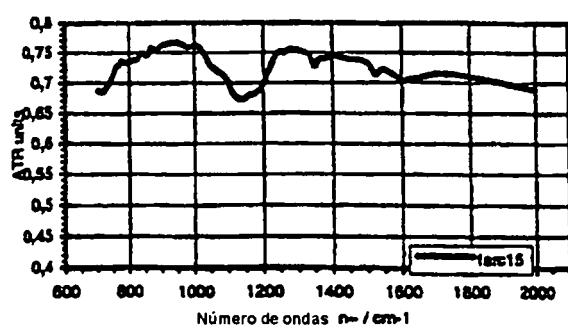
**Figura 4a**



**Figura 4b**

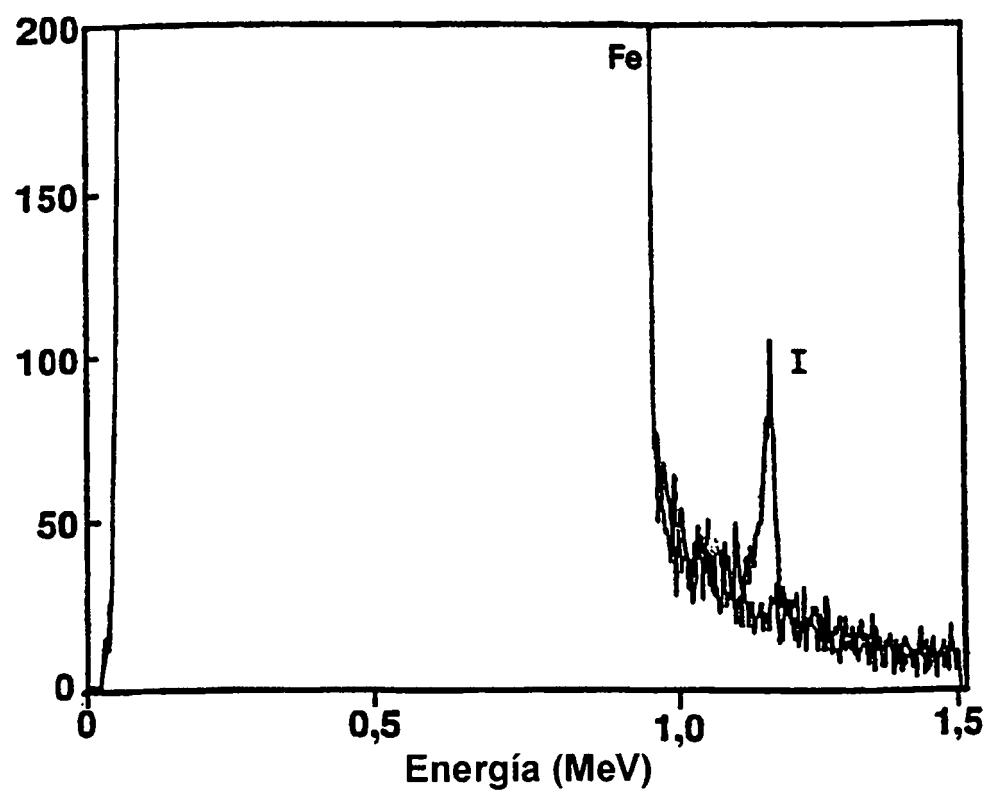


**Figura 4c**



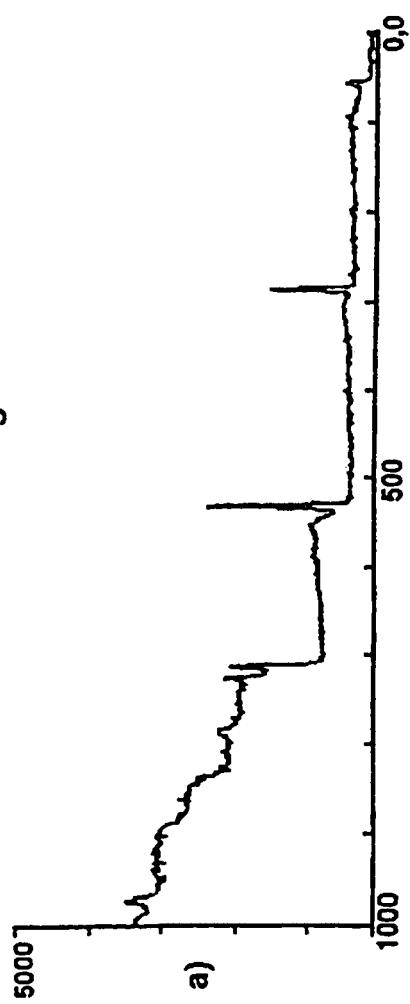
ES 2 273 106 T3

**Figura 5**



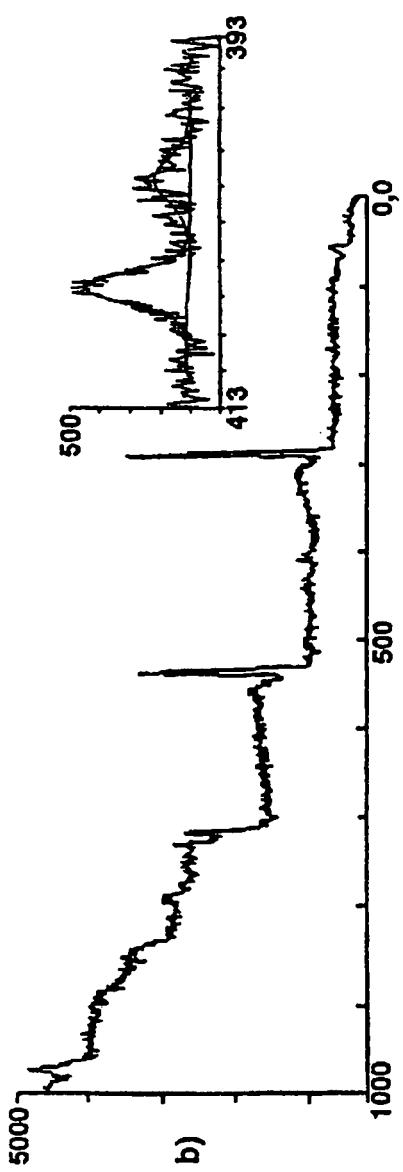
ES 2 273 T3

Figura 6a



a)

Figura 6b



b)

Figura 6c

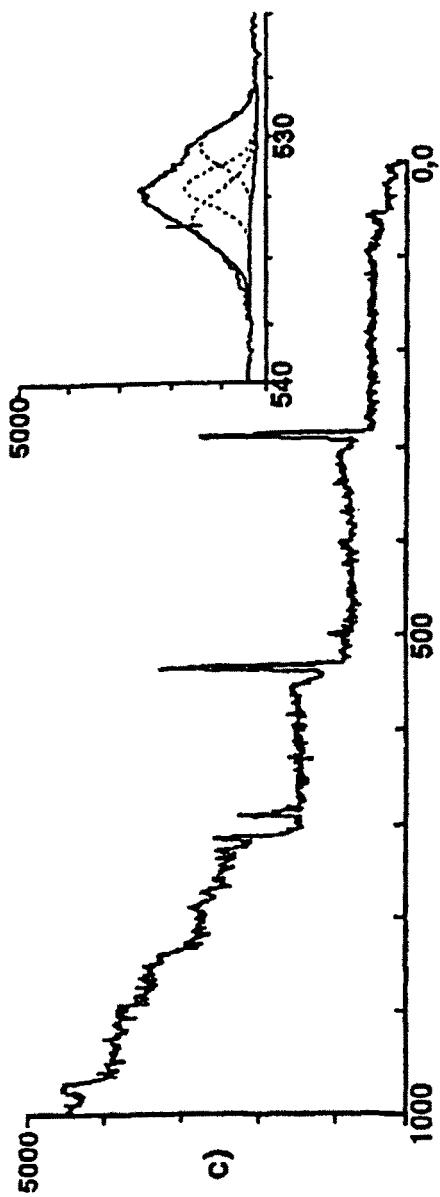


Figura 6d

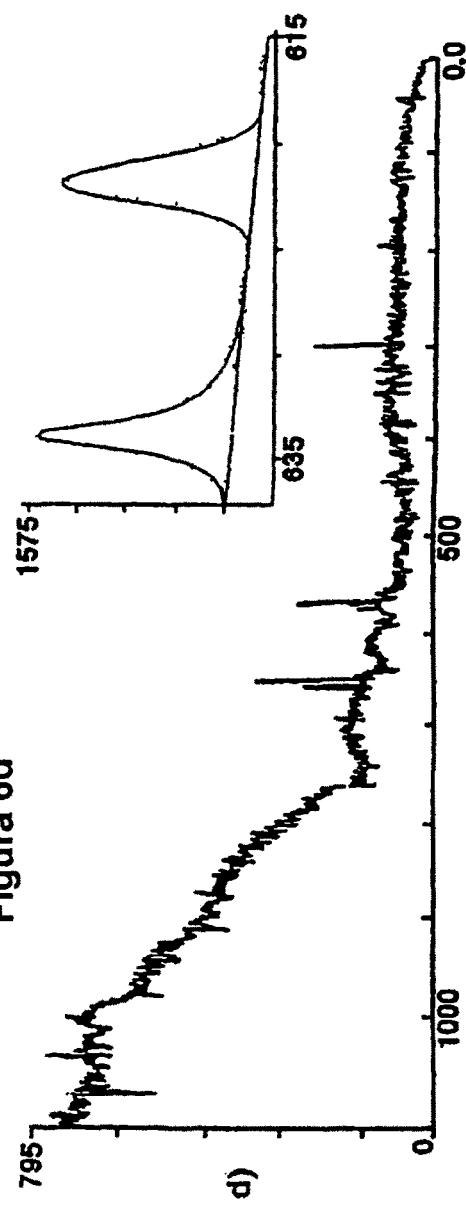
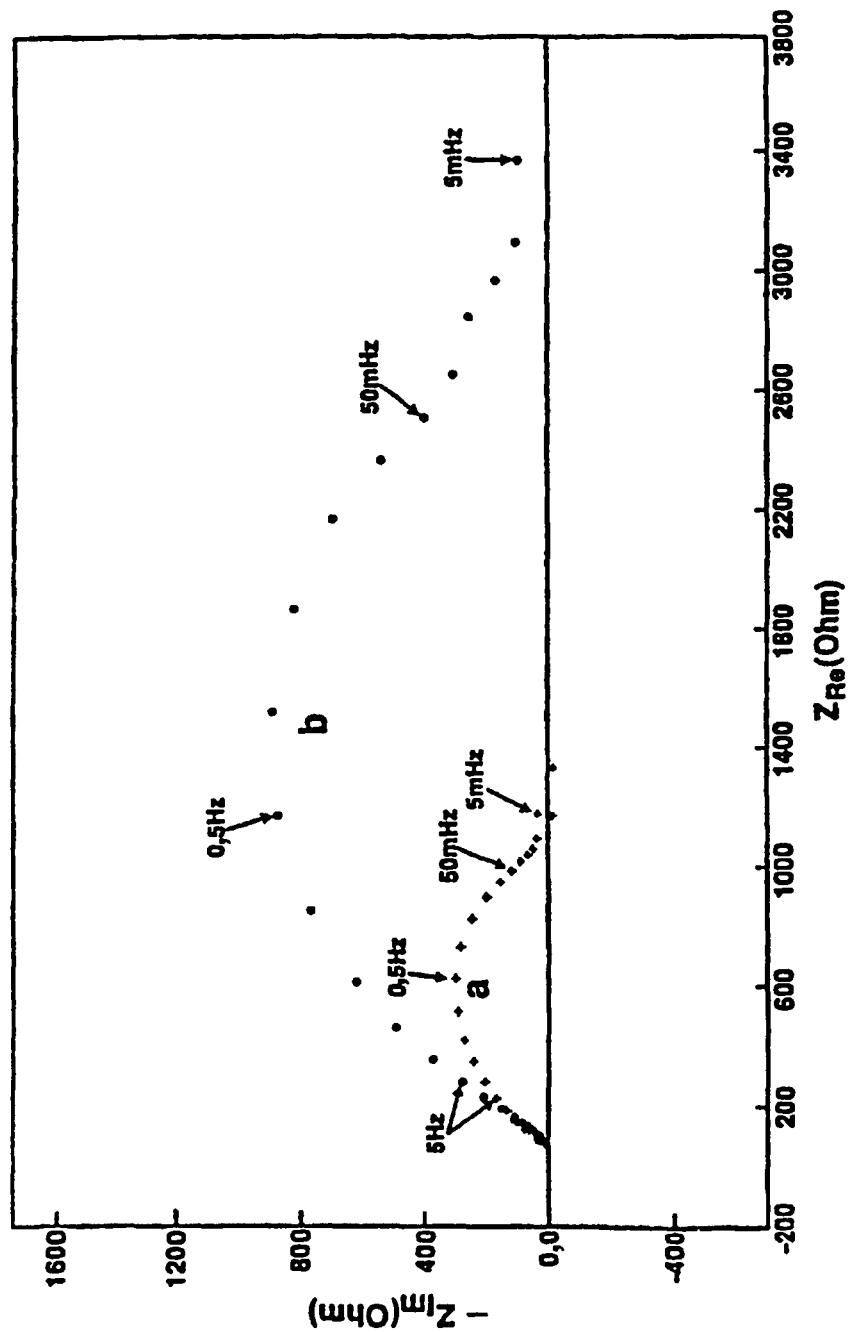
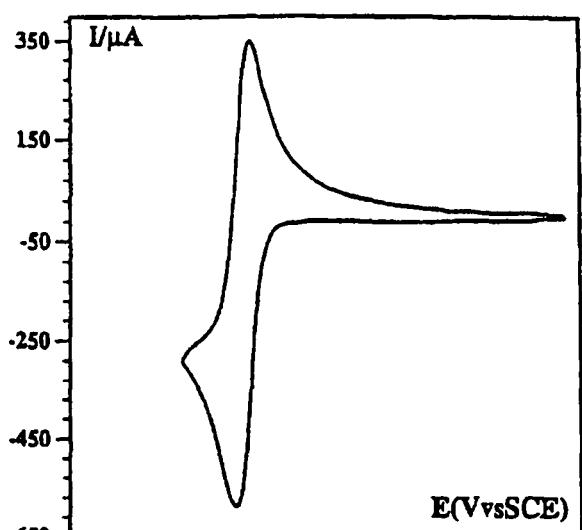


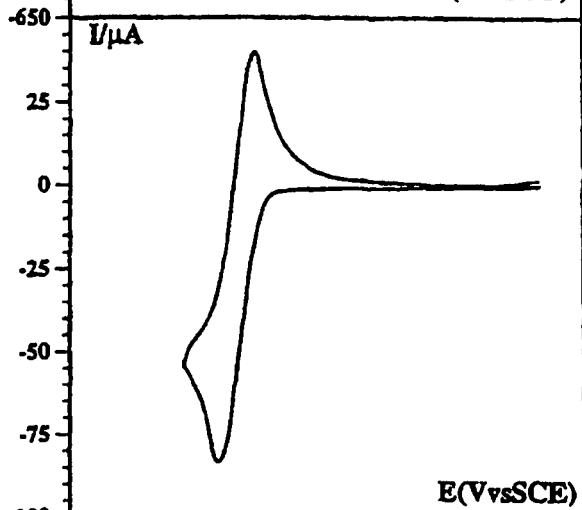
Figura 7



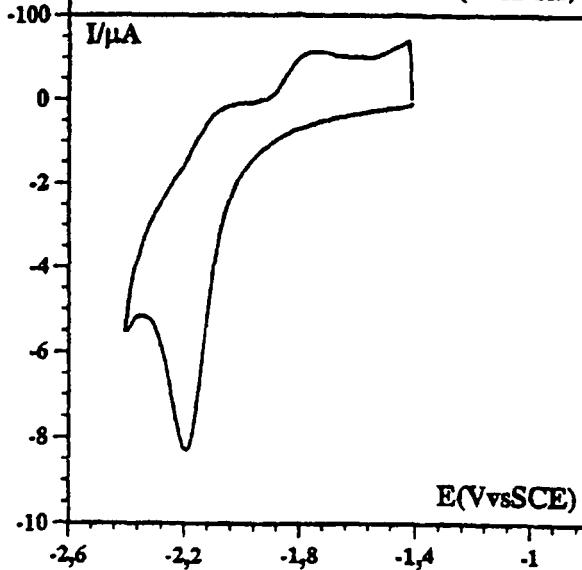
**Figura 8a**



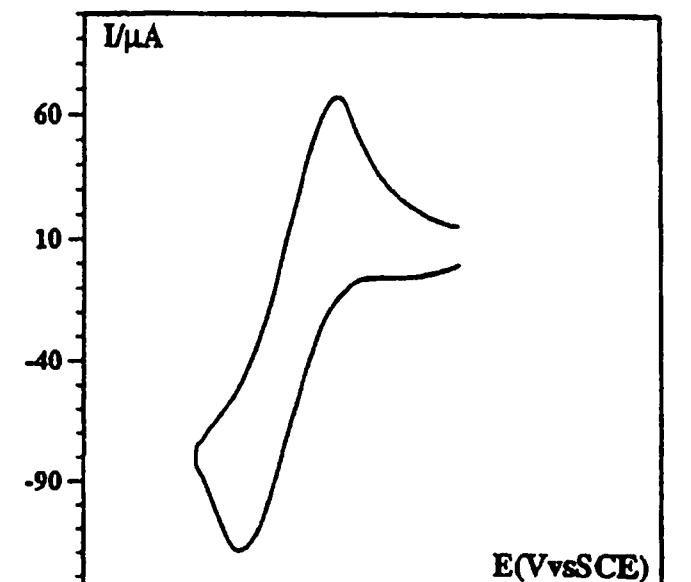
**Figura 8b**



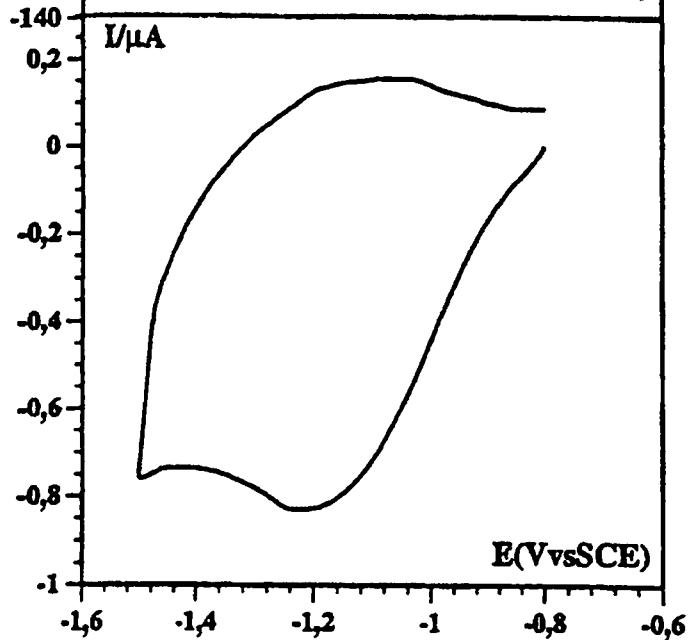
**Figura 8c**



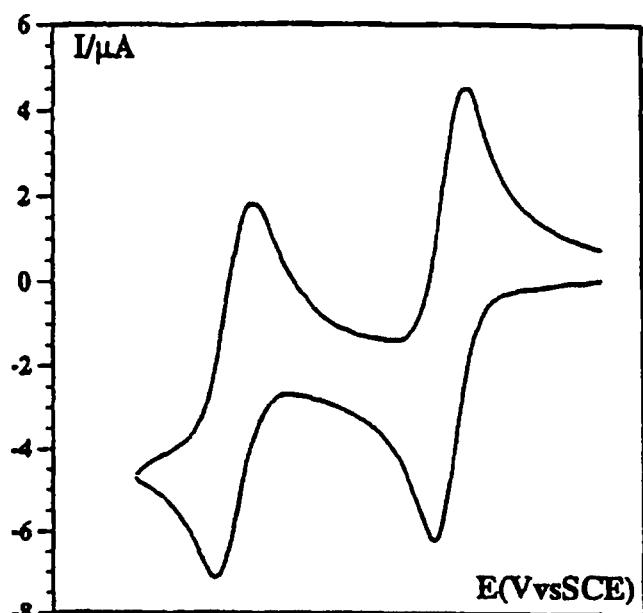
**Figura 9a**



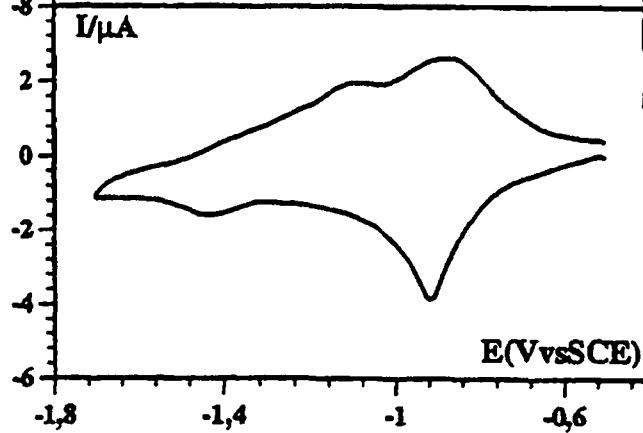
**Figura 9b**



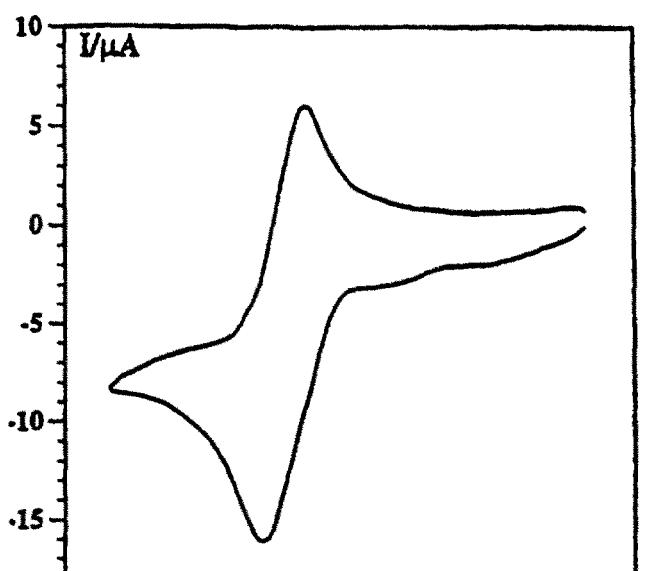
**Figura 10a**



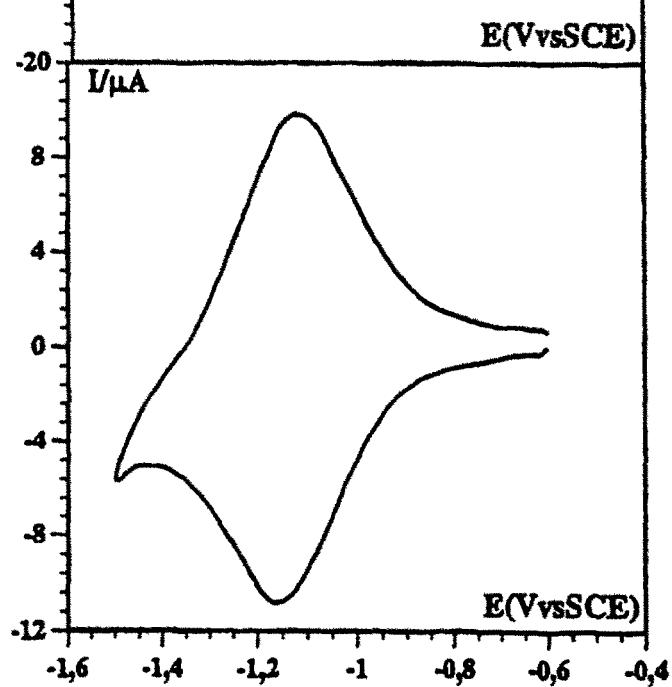
**Figura 10b**



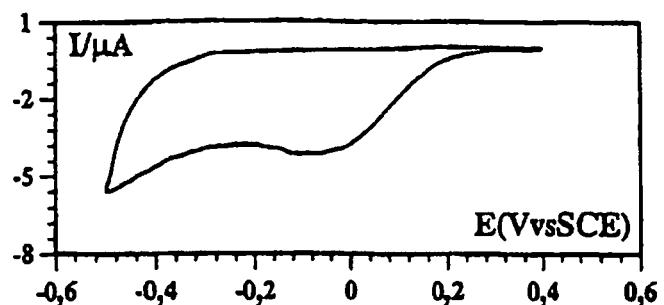
**Figura 11a**



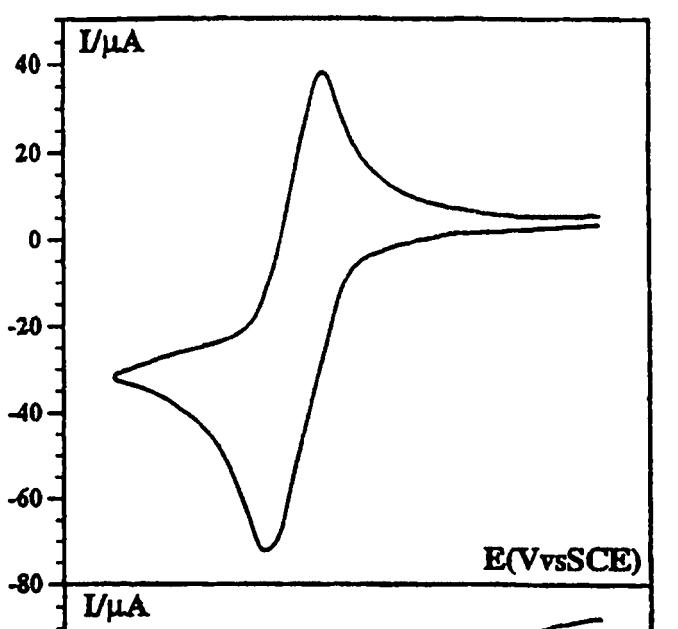
**Figura 11b**



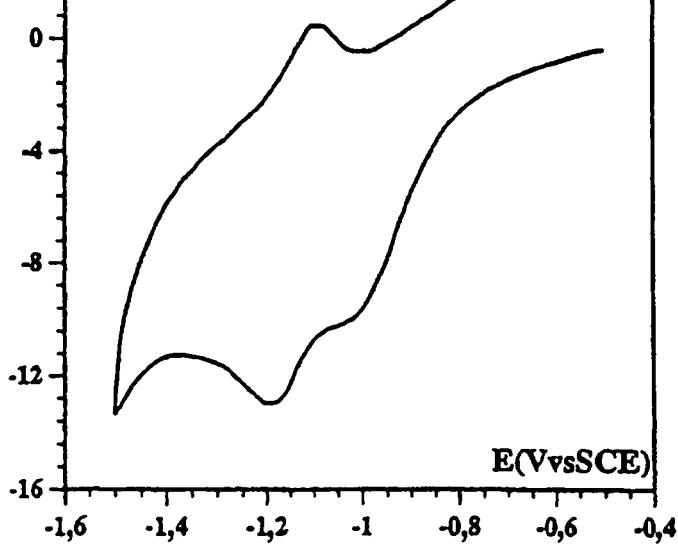
**Figura 12a**



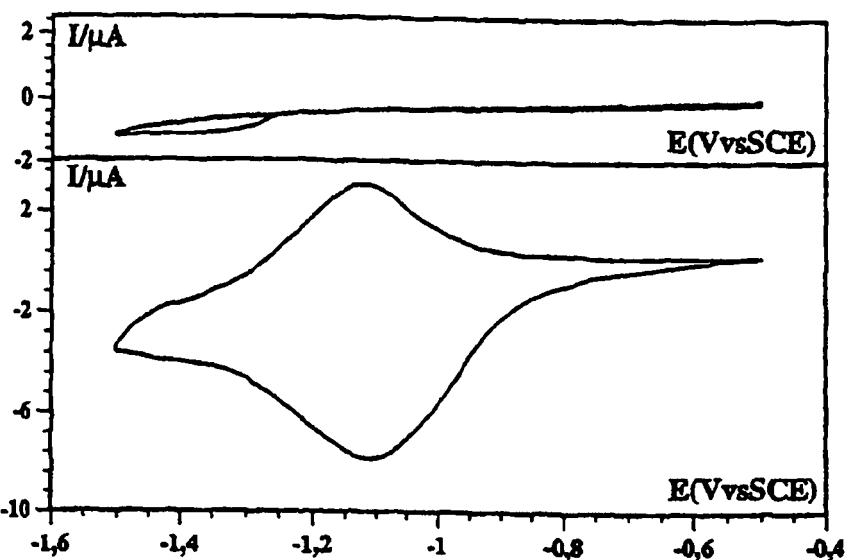
**Figura 12b**



**Figura 12c**



**Figura 13a**



**Figura 13b**

Figura 14a

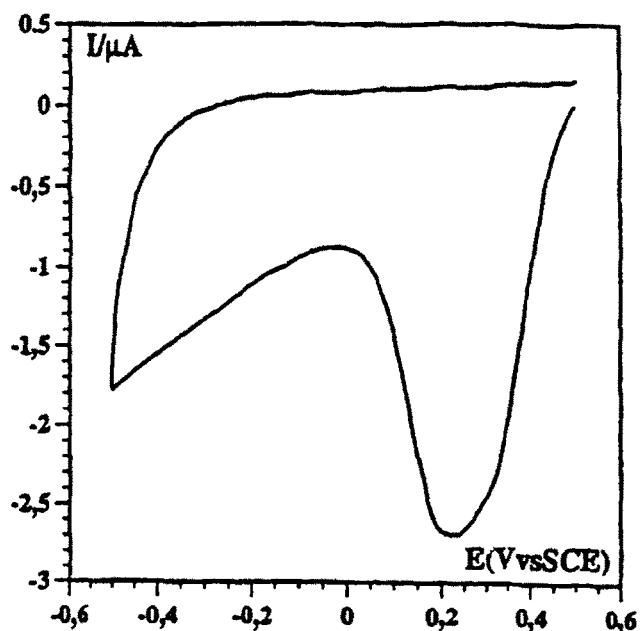


Figura 14b

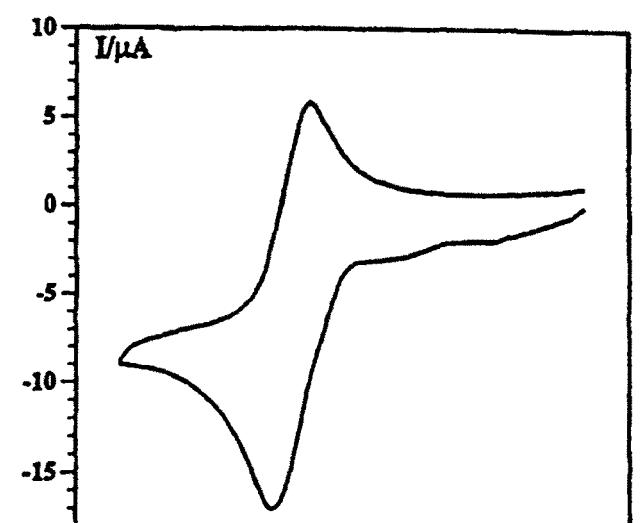
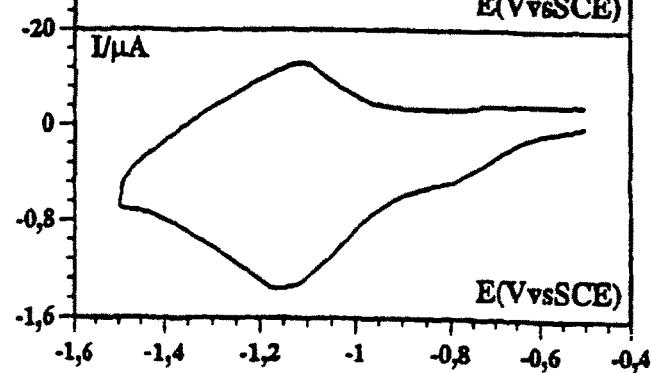
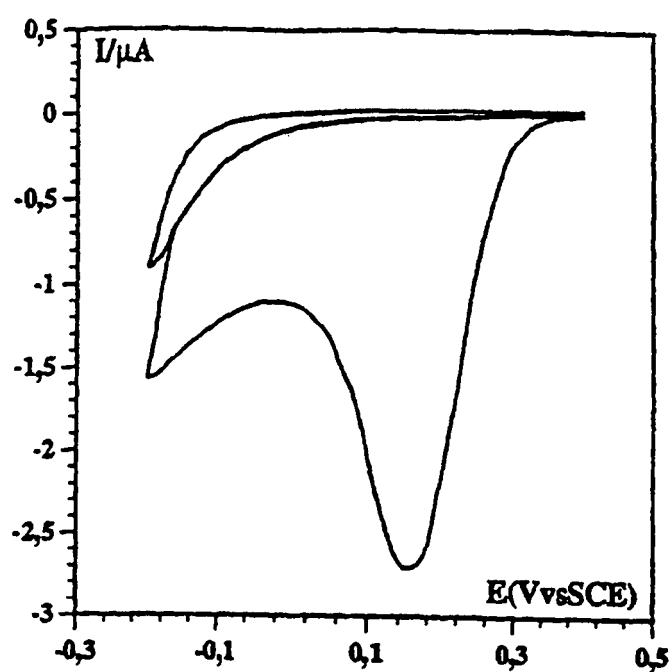


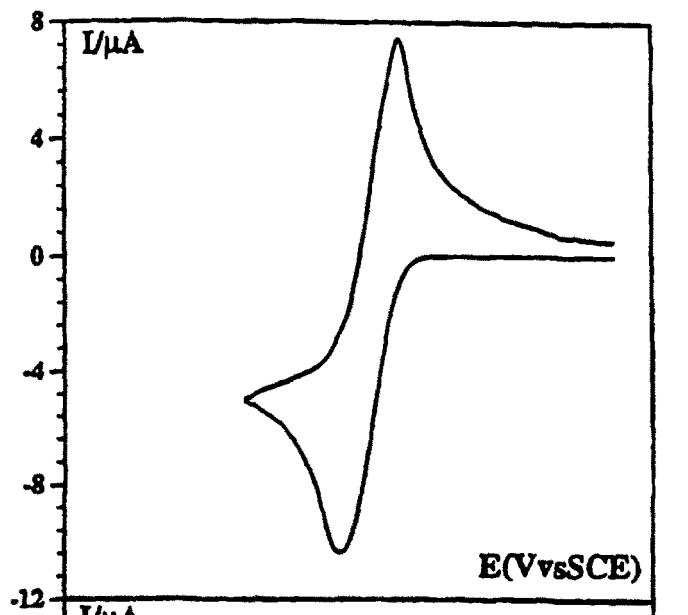
Figura 14c



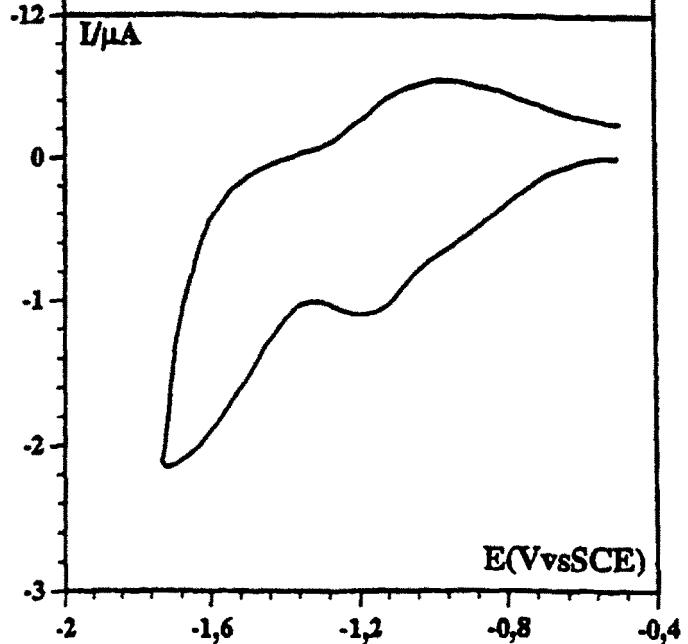
**Figura 15a**



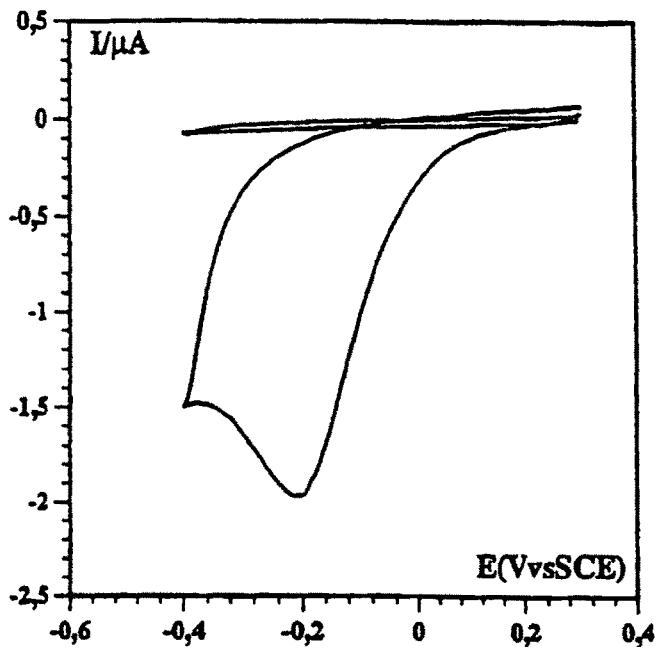
**Figura 15b**



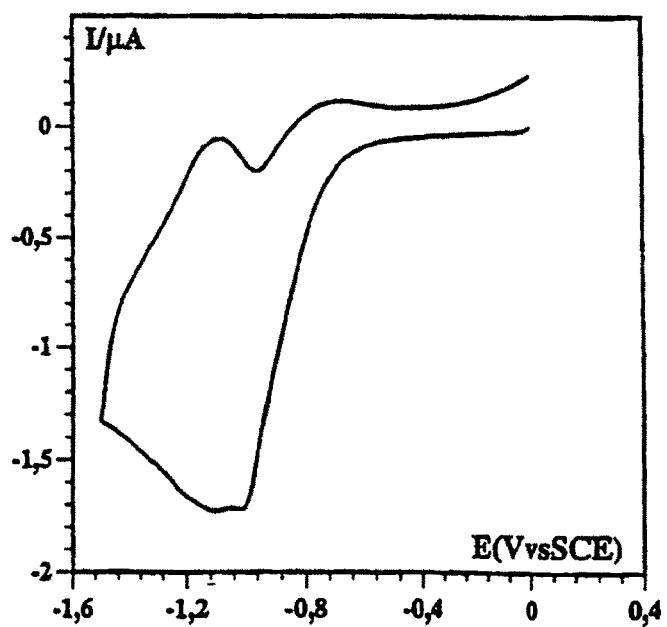
**Figura 15c**



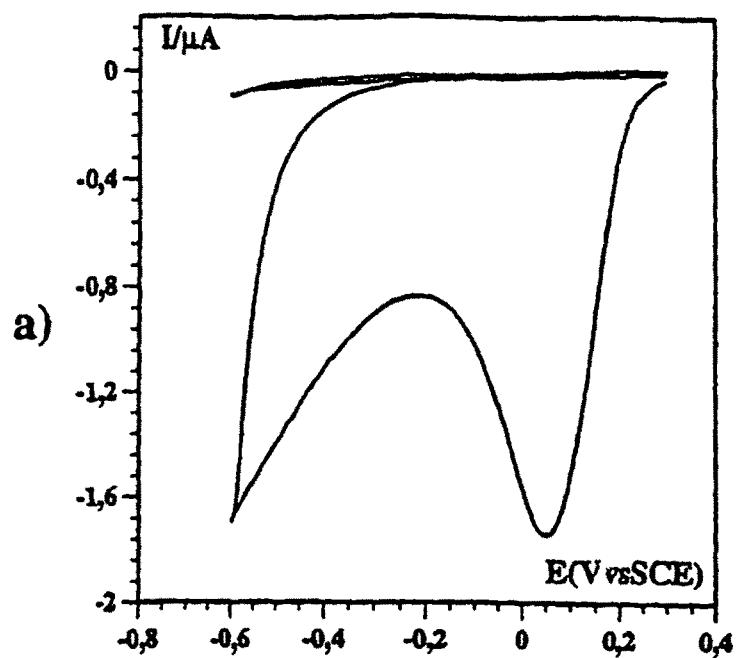
**Figura 16a**



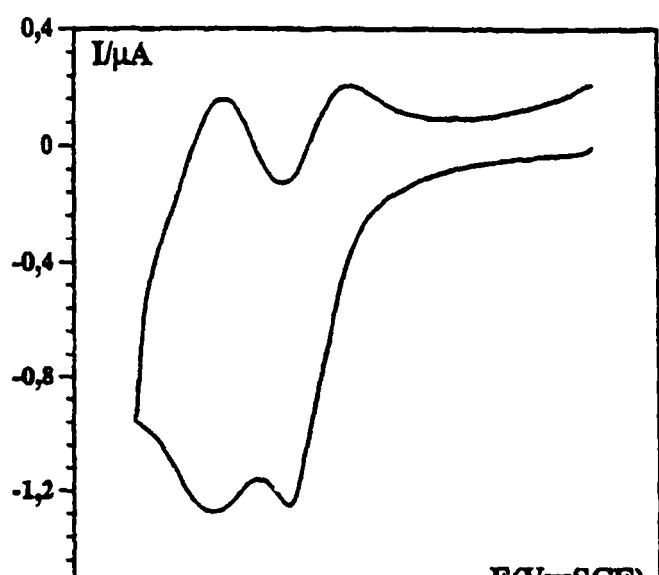
**Figura 16b**



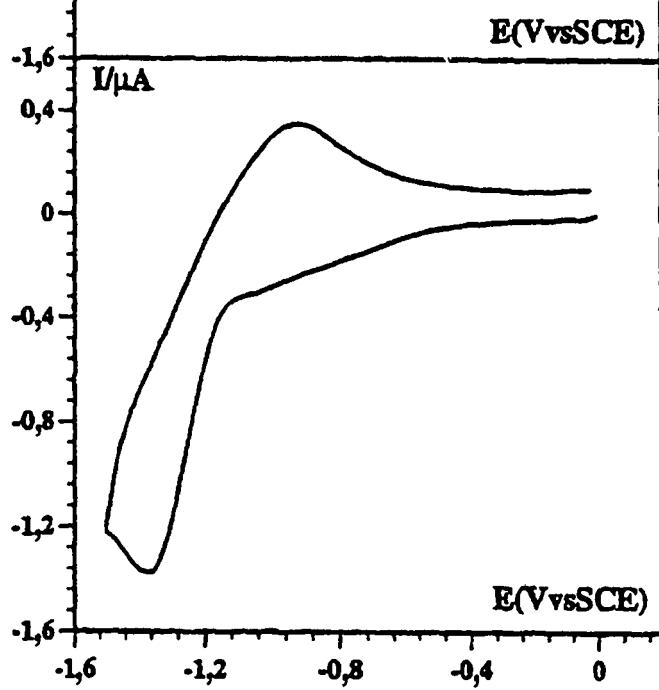
**Figura 17a**



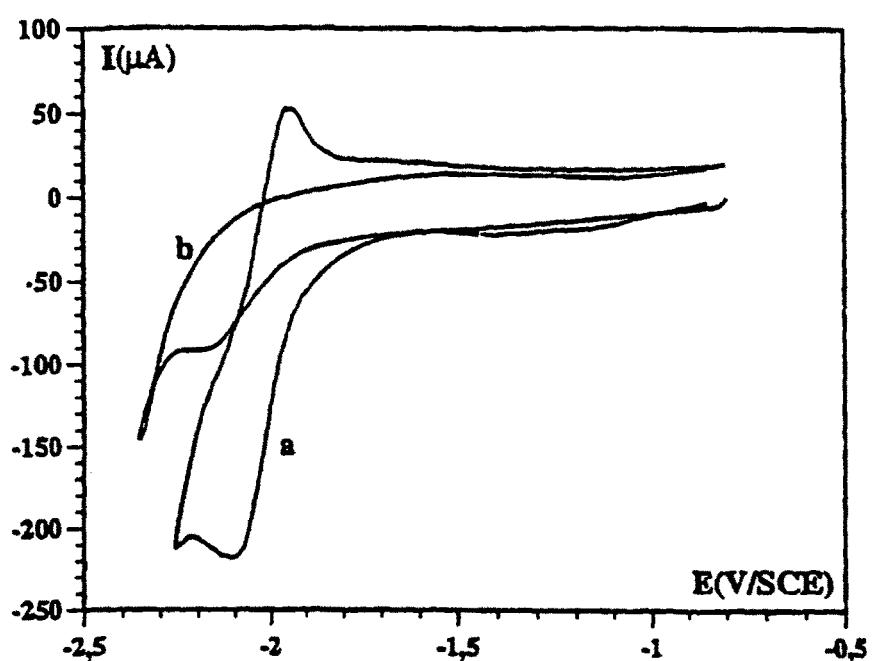
**Figura 17b**

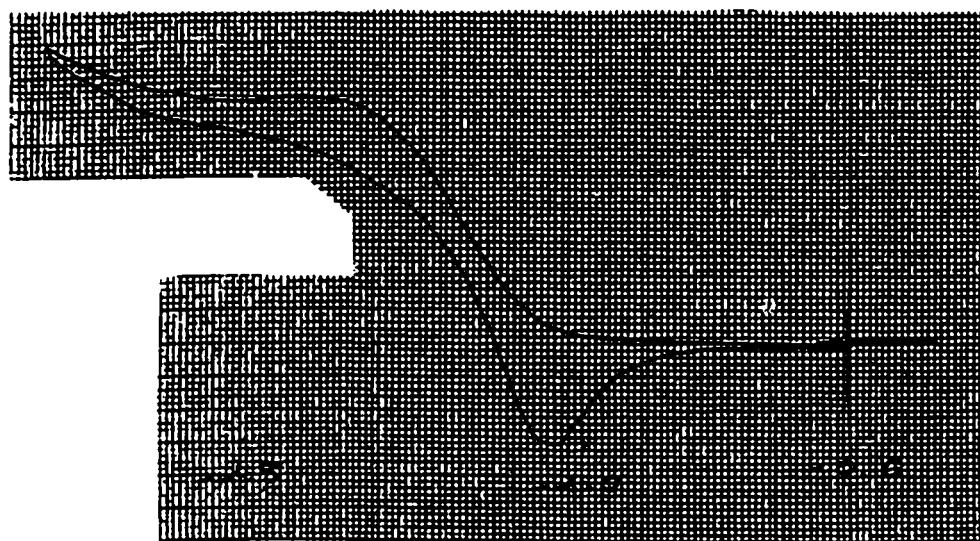


**Figura 17c**



**Figura 18**





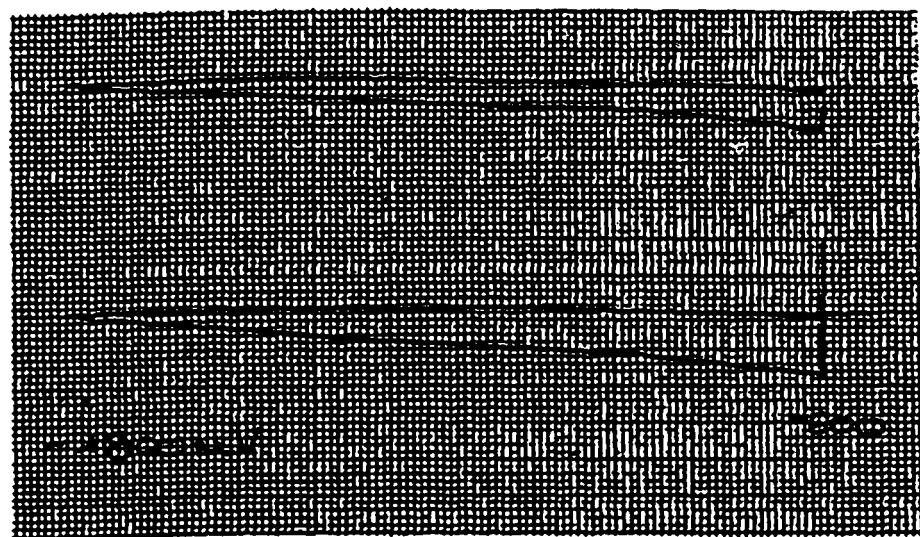
**Electrodo de hierro de diámetro de 1 mm  
Referencia ECS**

X : 100 mV/cm  
Y : 5  $\mu$ A/cm

v = 100 mV/s

**Figura 19**

ES 2 273 106 T3



**Electrodo de hierro de diámetro de 1mm  
Referencia ECS**

X : 100 mV/cm  
Y : 0,8  $\mu$ A/cm

v = 100 mV/s

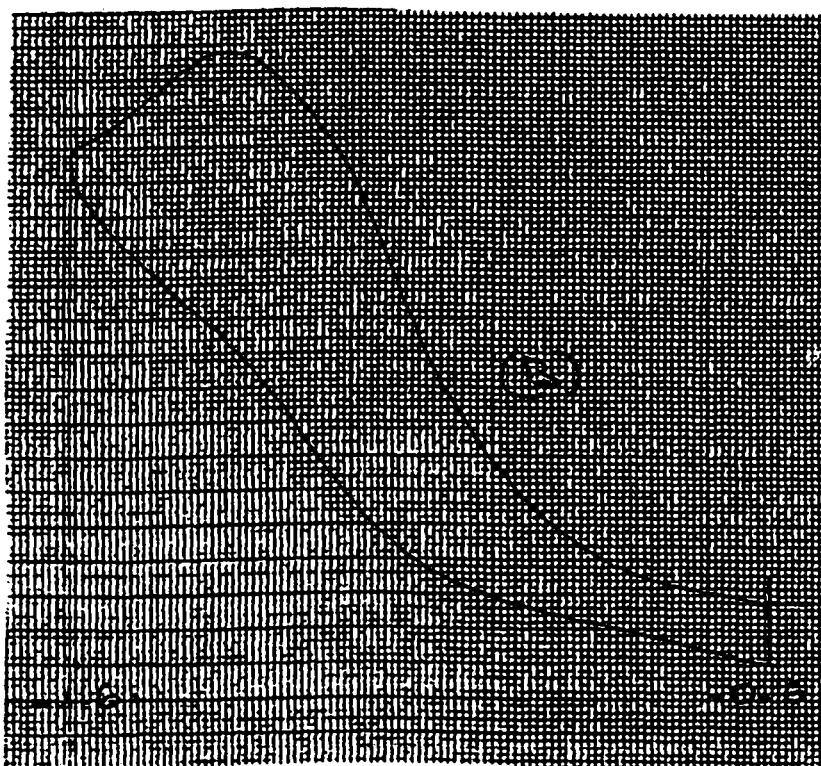
**Figura 20**

**FIGURA 21A**



**Electrodo de hierro de diámetro de 1 mm**      **X : 100 mV/cm**  
**Referencia ECS**      **Y : 0,8  $\mu$ A/cm**  
                                **v = 100 mV/s**

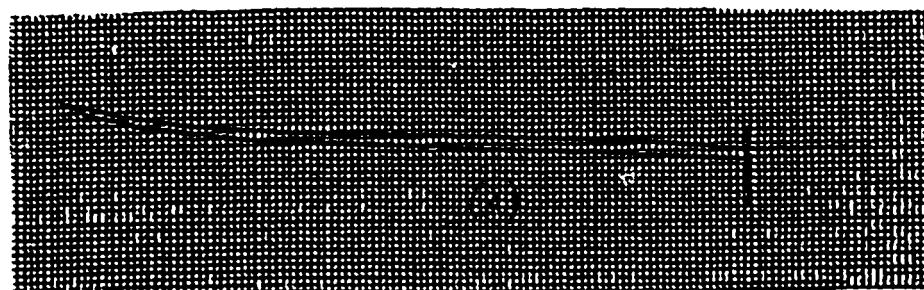
**FIGURA 21B**



**X : 100 mV/cm**  
**Y : 0,8  $\mu$ A/cm**  
**v = 100 mV/s**

**Electrodo de hierro de diámetro de 1 mm**  
**Referencia ECS**

Figura 22a



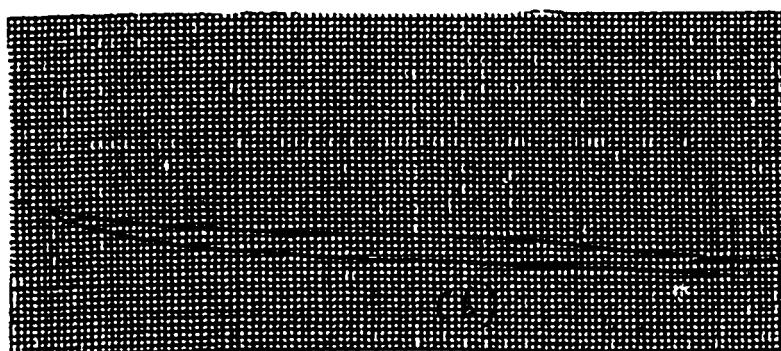
Electrode de fer de diamètre 1 mm  
Référence ECS

X : 100 mV/cm

Y : 0,8 µA/cm

v = 100 mV/s

Figura 22b



Electrodo de hierro de diámetro de 1 mm  
Referencia ECS

v = 300 mV/s

X : 100 mV/cm

Y : 0,8 µA/cm