

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 877 208**

51 Int. Cl.:

C08G 79/02 (2006.01)
C07F 9/50 (2006.01)
C01B 21/097 (2006.01)
H01B 1/12 (2006.01)
H01M 4/60 (2006.01)
H01M 4/90 (2006.01)
H01M 8/103 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.06.2017** **PCT/US2017/038714**
87 Fecha y número de publicación internacional: **28.12.2017** **WO17223293**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.06.2017** **E 17816198 (0)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.04.2021** **EP 3475340**

54 Título: **Reacciones de $P(CN)_3$ con dicinamida de litio que producen sólidos extendidos de fosfonitruro de carbono litiado**

30 Prioridad:

22.06.2016 US 201662353408 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.11.2021

73 Titular/es:

**THE GOVERNMENT OF THE UNITED STATES OF AMERICA, AS REPRESENTED BY THE SECRETARY OF THE NAVY (100.0%)
Naval Research Laboratory, 875 North Randolph Street, Suite 1425
Arlington, VA 22203, US**

72 Inventor/es:

**EPSHTEYN, ALBERT;
PURDY, ANDREW P. y
CHALOUX, BRIAN L.**

74 Agente/Representante:

BOTELLA REYNA, Juan

ES 2 877 208 T3

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

DESCRIPCIÓN

Reacciones de $P(CN)_3$ con dicinamida de litio que producen sólidos extendidos de fosfonitruro de carbono litiado

5 ANTECEDENTES

El cianuro de fósforo (III), $P(CN)_3$, se conoce desde hace más de un siglo, pero solo recientemente se ha descubierto que se puede transformar en un material de fosfonitruro de carbono sólido mediante presión y tratamiento térmico, como se describe en la patente de Estados Unidos 9.409.936 y en "P(CN)₃Precursor for Carbon Phosphonitride Extended Solids", de Brian L. Chaloux et al, Chemistry of Materials 2015 27 (13), 4507-4510.

Existe una necesidad de técnicas y materiales relacionados.

BREVE RESUMEN

La invención proporciona un procedimiento de preparación de un material de fosfonitruro de carbono litiado, comprendiendo el procedimiento: hacer reaccionar $P(CN)_3$ con $LiN(CN)_2$ en solución, a continuación secar la solución para obtener un material que comprende fosfonitruro de carbono litiado.

Las características opcionales del procedimiento se establecen en las reivindicaciones 6 a 8.

Se espera que las técnicas descritas en el presente documento se puedan ampliar usando otros materiales de partida, de modo que un aspecto adicional de la invención es un material que comprende un polímero de un fosfonitruro de carbono iónico con cationes monovalentes.

Las características opcionales del material se establecen en las reivindicaciones 2 a 5.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La figura 1A muestra los resultados de la espectroscopia de impedancia realizada en una película de LiPCN moldeada a partir de acetonitrilo.
La figura 1B muestra un espectro de impedancia completo a 260 °C con el ajuste de modelo correspondiente, para ilustrar la bondad de ajuste. La figura 2 muestra los resultados de la espectroscopia de impedancia en función de la temperatura para una película de LiPCN moldeada con piridina.
Las figuras 3A, 3B y 3C muestran espectros de RMN de una reacción de $P(CN)_3$ con 3 $LiN(CN)_2$ en piridina.
La figura 4 muestra los resultados del análisis termogravimétrico (TGA) que se llevó a cabo en el material n.º 3 después de calentarlo a 250 °C en una caja seca.
La figura 5 muestra los resultados de TGA del material n.º 3 después de haber estado expuesto al aire durante un día y sometido a argón.
La figura 6 muestra los resultados de TGA del material n.º 3 expuesto al aire brevemente, pero que se insertó en un portador a 150 °C.
Las figuras 7A, 7B y 7C son espectros de RMN en estado sólido del material n.º 3 que se ejecutó en condiciones de MAS (giro al ángulo mágico).

45 DESCRIPCIÓN DETALLADA

Definiciones

Antes de describir la presente invención en detalle, debe entenderse que la terminología usada en la memoria descriptiva tiene el propósito de describir realizaciones particulares, y no se pretende necesariamente que sea limitante. Aunque muchos procedimientos, estructuras y materiales similares, modificados o equivalentes a los descritos en el presente documento pueden usarse en la práctica de la presente invención sin una experimentación indebida, los procedimientos, estructuras y materiales preferidos se describen en el presente documento. Al describir y reivindicar la presente invención, se usará la siguiente terminología de acuerdo con las definiciones que se exponen a continuación.

Como se usan en esta memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "una" y "el/la" no excluyen los referentes plurales, a menos que el contenido indique claramente lo contrario.

Como se usa en el presente documento, el término "y/o" incluye todas y cada una de las combinaciones de uno o más

de los elementos enumerados asociados.

Como se usa en el presente documento, el término "aproximadamente" cuando se usa junto con un valor o intervalo numérico establecido denota algo más o algo menos que el valor o intervalo establecido, dentro de un intervalo de $\pm 10\%$ del establecido.

Descripción general

Como se describe en el presente documento, el cianuro de fósforo (III) ($\text{P}(\text{CN})_3$) reacciona con las dicianamidas en general, y la dicianamida de litio ($\text{LiN}(\text{CN})_2$) en particular en solución para producir un sol rojo oscuro o un material polimérico, con una reacción que típicamente se desarrolla a lo largo de días. El disolvente puede ser cualquier disolvente mutuo para ambos reactivos, por ejemplo, dimetoxietano (DME) o piridina. El producto inicial se puede secar hasta obtener una película suave mediante la evaporación del disolvente y a continuación convertirse en una película inorgánica insoluble al calentar por encima de $100\text{ }^\circ\text{C}$ (es decir, exhibe termoestabilidad), que se cree que es un resultado de la reticulación. La capacidad de incorporar Li y otros iones en la estructura abre la posibilidad de preparar conductores iónicos basados en fosfonitruro de carbono completamente inorgánicos y otros materiales electroactivos.

El producto termoestable tiene una temperatura de degradación más alta que otros termoestables inorgánicos ionoméricos conocidos. Además, no se cree que otros materiales poliméricos o reticulados en estado sólido adecuados para membranas de celdas de combustible exhiban conductividad iónica en este intervalo de temperatura moderada de $100\text{ }^\circ\text{C}$ a $300\text{ }^\circ\text{C}$, lo que lo hace atractivo para aplicaciones de celdas de combustible de "temperatura intermedia".

Las tecnologías alternativas para las membranas de celdas de combustible adolecen de diversos problemas. Por ejemplo, las membranas de polímero electrolítico (PEM) están sujetas a envenenamiento y la inundación implica costosos catalizadores de Pt, mientras que pierden conductividad de la proteína a temperaturas superiores a $80\text{ }^\circ\text{C}$. Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) no pueden funcionar bien por debajo de $\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$, porque la conductividad iónica de óxido sólido también cae drásticamente por debajo de estas temperaturas.

Además de su uso en celdas de combustible (por ejemplo, celdas de combustible de hidrógeno), este nuevo material puede ser útil como material electroactivo y/o para catálisis.

Ejemplos

Ejemplo A1. Las manipulaciones se realizaron dentro de una caja seca llena de argón. Para empezar, se disolvieron $0,062\text{ g}$ ($0,57\text{ mmoles}$) de $\text{P}(\text{CN})_3$ y $0,125\text{ g}$ ($1,71\text{ mmoles}$) de $\text{LiN}(\text{CN})_2$ en $3,00\text{ g}$ de dimetoxietano seco. La solución comenzó a tornarse amarilla en minutos y se le dejó reposar durante 5 días. Se observó una separación de capas inmiscibles. La capa superior se retiró vertiendo, dejando una capa inferior viscosa de color marrón rojizo oscuro. Aproximadamente 1 eq ($1/3$ del $\text{LiN}(\text{CN})_2$ total) permaneció en la solución de DME que se decantó. Se añadió $1,00\text{ g}$ de MeCN seco (acetonitrilo) y se agitó para disolver la capa inferior. Se recubrieron portaobjetos de vidrio con porciones de esta solución en la caja seca y se secaron por convección a temperatura ambiente, dejando películas lisas de color rojo oscuro. Al día siguiente, estas películas se calentaron lentamente en una placa calefactora a una temperatura superficial de $250\text{ }^\circ\text{C}$, permaneciendo lisas y adquiriendo un color más oscuro. Se cree que el calentamiento provocó que la película se reticulara. La película podría separarse del vidrio.

Se utilizó espectroscopía de impedancia realizada en electrodos de oro interdigitados entre 1 MHz y 1 Hz para caracterizar eléctricamente películas gruesas moldeadas a partir de una solución de acetonitrilo (como se describió anteriormente). La conductividad en función de la temperatura se calculó ajustando los datos de impedancia a un modelo de circuito de Randles modificado y dividiendo la constante geométrica de la celda ($0,12\text{ cm}^{-1}$ para los electrodos en cuestión) por la resistencia de la solución calculada a cada temperatura. Entre $200\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$, se observaron conductividades entre 10^{-8} S cm^{-1} y 10^{-6} S cm^{-1} , mostradas en la figura 1A. El espectro de impedancia completo a $260\text{ }^\circ\text{C}$ con el ajuste del modelo correspondiente, en la figura 1B, ilustra la bondad de ajuste. El comportamiento de bloqueo a bajas frecuencias muestra que la conducción es de naturaleza iónica, no electrónica.

Ejemplo A2. Como se describe en el ejemplo A1, se disolvieron $\text{P}(\text{CN})_3$ ($2,00\text{ g}$, $18,3\text{ mmoles}$) y $\text{LiN}(\text{CN})_2$ ($2,68\text{ g}$, $36,7\text{ mmoles}$), esta vez en 5 ml de piridina seca. Después de 1 día, la solución se había vuelto marrón rojiza oscura y viscosa. Se revistieron portaobjetos de vidrio con porciones de esta solución en una caja seca llena de argón y se secaron primero a temperatura ambiente, a continuación calentando lentamente a $40\text{ }^\circ\text{C}$. Después de 5 días, la solución se había gelificado completamente, por lo que es preferible que se use para formar un revestimiento en uno o dos días.

La espectroscopía de impedancia se realizó en un electrodo interdigitado de oro moldeado de esta manera, como se describió anteriormente. La conductividad en función de la temperatura de 20-100 °C se presenta en la figura 2. En contraste con las muestras moldeadas a partir de MeCN, la muestra moldeada a partir de piridina mostró conductividades elevadas de $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) hasta $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ a 90 °C. Después de un calentamiento extenso por encima de 100 °C, la muestra se degradó, lo que impidió la medición a temperaturas más altas.

Ejemplo B. En una caja seca llena de argón, se disolvieron 0,3051 g (2,80 mmoles) de $\text{P}(\text{CN})_3$ en 13,3 ml de dimetoxietano anhidro (0,210 M en $\text{P}(\text{CN})_3$). Con agitación magnética, se añadieron lentamente 0,1358 g de LiN_3 (2,77 mmoles) a la solución, provocando un burbujeo vigoroso. Se dejó agitar la solución durante 16 horas y se decantó el sobrenadante del producto semisólido de color rojo oscuro. La conductividad se midió como se describe en el ejemplo A.

15 Siguen más ejemplos, ya que la reacción se realizó en varias proporciones diferentes. La porción de LiC_2N_3 consumida aumenta con la cantidad añadida como se puede ver en la siguiente tabla.

Número de reacción	$\text{P}(\text{CN})_3$ (mmoles)	$\text{LiN}(\text{CN})_2$ (mmoles)	$\text{LiN}(\text{CN})_2$ restantes (mmoles)
n.º 3	0,596	1,64	0,512
n.º 4	,541	,808	0,100
n.º 5	,477	,493	0
n.º 6	,917	,015	0
n.º 7	,57	1,71	
n.º 8	,157	1,52	

Las reacciones anteriores fueron todas en 3,00 g de DME durante al menos varios días, a continuación la capa inferior se disolvió después de decantar la capa superior. La cantidad restante es la de la capa superior por RMN. Cuando la capa inferior se volvió a disolver en MeCN, el n.º 3 formó bonitas películas en un portaobjetos de vidrio. Los n.º 4-6 no lo hicieron. El n.º 7 es muy parecido al n.º 3. El n.º 6 inicialmente no se volvió a disolver, pero lo hizo con el tiempo. La solución en MeCN del n.º 4 se evaporó a un disco que conservó la forma del fondo del vial, pero más pequeño. Cuando este objeto se calentó a 250 °C, conservó su forma y formó un disco.

25 Las reacciones adicionales se muestran en la siguiente tabla.

Número de reacción	$\text{P}(\text{CN})_3$ (mmoles)	Sal (mmoles)	Disolvente	Comentarios
n.º 9	1,10	3,37 $\text{NaN}(\text{CN})_2$	$\text{Me}_2\text{NC}(=\text{O})\text{H}$	Reacciona rápidamente, pero el $\text{P}(\text{CN})_3$ reacciona lentamente con el disolvente
n.º 10	1,00	1,12 $\text{NaN}(\text{CN})_2$	$\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$	agitado durante una semana para reaccionar
n.º 11	1,00	1,69 Li_2CO_3	$\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$	reacciona muy lentamente
n.º 12	,514	0,507 $\text{KB}(\text{CN})_4$	$\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$	reacciona muy lentamente
n.º 20	0,10	0,22 $\text{LiN}(\text{CN})_2$	Piridina	reacciona y permanece en solución hasta que gelifica
n.º 21	0,9	2,7 $\text{CuN}(\text{CN})_2$	Piridina	Reaccionó y se convirtió en un sólido oscuro mucho más rápido que con $\text{LiN}(\text{CN})_2$

(continuación)

Número de reacción	P(CN) ₃ (mmoles)	Sal (mmoles)	Disolvente	Comentarios
n.º 22	4,57	4,67 bmim (1-butil-3-metilimidazolio) N(CN) ₂	ninguno	Período de inducción corto y exotermia intensa que deja un sólido espumoso
n.º 23	1,2	2,5 bmim N(CN) ₂	ninguno	Se asienta lentamente hasta convertirse en un sólido marrón rojizo
n.º 24	9,15	3,85 Ph ₃ BzP N(CN) ₂ + 14,5 LiN(CN) ₂	22 g de piridina	Se asienta lentamente hasta convertirse en un sólido marrón rojizo al calentar

Las reacciones también procedieron con NaN(CN)₂ en lugar de la sal de Li en DME, pero es más lento porque la sal de Na no es muy soluble en DME. Después de agitar durante una semana, el líquido viscoso marrón rojizo resultante era solo parcialmente soluble en MeCN. La DMF (Me₂NC(=O)H) hizo que las cosas fueran muy solubles, pero el P(CN)₃ por sí solo se volvió de color en la DMF a medida que reacciona para producir muchos productos secundarios aún no caracterizados. Tanto la solución de MeCN del n.º 9 como la solución en DMF del n.º 10 se evaporaron para preparar películas deficientes. Después de retirar la solución de MeCN del n.º 10 para preparar una película, se añadió 1,00 g de DMF para ver si los sólidos se disolvían. Estos eran parcialmente solubles cuando se mezclaron. KB(CN)₄ reacciona muy lentamente y produce un precipitado de color claro. LiN(CN)₂ reacciona rápidamente en piridina y, a diferencia del caso con DME o MeCN, el polímero permanece en solución (n.º 20). Otras dicianamidas también reaccionan rápidamente en piridina a un sólido oscuro, pero sus propiedades de solubilidad difieren del caso del Li, incluso cuando los materiales de partida son completamente solubles. Por ejemplo, CuN(CN)₂ reacciona para formar un sólido oscuro que precipita a partir de piridina en un día. Cuando se evaporó el n.º 20 en una caja seca y se calentó a 100 °C 2 h y 200 °C durante 16 h, se consolidó en una pieza sólida de color rojo oscuro y se encogió de manera bastante uniforme a medida que los disolventes se eliminaron a la temperatura más alta. También se realizó una reacción en tubo de RMN de P(CN)₃ con 3 LiN(CN)₂ en piridina, y los espectros de P-31 (figuras 3A-3C) muestran una transformación similar a la observada en glima. La principal diferencia es que los polímeros permanecen en solución durante todo el tiempo. El pico alrededor de -194 ppm es P(CN)₂⁻, se supone que los picos anchos son de polímero y el pico a 270 ppm no está identificado. Una dicianamida líquida iónica (bmim N(CN)₂) reaccionó con P(CN)₃ sin disolvente. Cuando se hizo en una escala de 4,5 mmoles, la rápida exotermia vaporizó algunos de los reactivos y dejó un sólido oscuro espumoso, pero cuando se hizo en una escala más pequeña, la reacción fue más controlada. La reacción también se realizó con mezclas de dicianamidas. En particular una combinación de LiN(CN)₂ y dicianamida de trifetilbencilfosfonio con el fin de tener grandes cationes dentro del material que se pueden extraer con ácido para dejar un material con alta área superficial y reemplazar los cationes con protones. Después del curado, este material tenía un área superficial BET baja de 0,24 m²/g, pero después de la extracción con H₂SO₄ y el secado al vacío aumentó a 26 m²/g. Por el contrario, el material del ejemplo A2, después de curar a 250 °C, no aumentó en área superficial BET tras la extracción con HCl acuoso. El material curado del ejemplo A1 ya era poroso con un área superficial BET de 16 m²/g que aumentó a 23 m²/g tras la extracción con HCl y el recalentamiento.

El análisis termogravimétrico (TGA) se llevó a cabo en el material n.º 3 después de calentarlo a 250 °C en una caja seca, con los resultados mostrados en la figura 4. Bajo O₂ dejó un residuo incoloro.

Cuando el material de la reacción n.º 3 se expuso al aire durante un día y se hizo pasar bajo argón, perdió masa a temperaturas más bajas, como se muestra en la figura 5.

Cuando se expuso al aire brevemente, pero se insertó en un portador a 150 °C, no perdió masa hasta aproximadamente 500 °C, como se muestra en la figura 6.

Las figuras 7A - 7C muestran resultados de RMN en estado sólido del material de reacción n.º 3 que se procesó en condiciones MAS (giro al ángulo mágico). El espectro de Li-7 muestra que el Li es iónico, el fósforo tiene un pico cercano a 0 ppm, muy similar a la joroba en los espectros de solución anteriores, y el C-13 es el más informativo, ya que muestra un pico grande a aproximadamente 120 ppm que indica grupos C≡N libres y picos más pequeños a aproximadamente 160-180 ppm, característicos de grupos ciano trimerizados o polimerizados.

Ventajas

El proceso descrito en el presente documento, que implica la reacción de dicianamida de litio ($\text{LiN}(\text{CN})_2$) y tricnitrato de fósforo ($\text{P}(\text{CN})_3$), tiene la ventaja de producir un material prepolímero soluble que se puede incluir en una solución similar a una pintura o lechada. Esto se puede usar a continuación como una "tinta" o "pintura" para depositar este material a través de una variedad de procesos, produciendo películas, imprimiendo patrones o incluso imprimiendo

5 estructuras en 3D. Esto abre la posibilidad de variación en la composición y propiedades para diversas realizaciones a partir de este procedimiento bastante general de preparación de un prepolímero de fosfonitrato de carbono litiado. Se esperaría que las dicianamidas de otros metales alcalinos tales como Na, K, Rb y Cs se comportaran de manera similar en presencia de un disolvente mutuo adecuado y condiciones de reacción que deben determinarse mediante ensayo y error.

10

Alternativas

Se espera que se puedan usar otros disolventes apróticos polares, por ejemplo dimetoxietano, piridina, quinolona y acetonitrilo, así como posiblemente difenil éter, diclorometano, acetato de etilo, dimetilformamida, dimetilacetamida,

15 N-metilpirrolidona, carbonato de propileno, carbonato de etileno, dimetilcarbonato, dietilcarbonato, 1,2,3-trimetoxipropano, morfolina, nitrobenzono, nitrometano, anhídrido acético, pirano y derivados, sulfolano, pirrolidina, tetrametilurea, dimetilsulfóxido, acetona, éteres cíclicos y/o triamida hexametilfosfórica. Se podrían usar combinaciones de disolventes. El tetrahidrofurano (THF) es un excelente disolvente para los reactivos y no reacciona con $\text{P}(\text{CN})_3$, pero se observó que se polimeriza catalíticamente por los productos de descomposición rojos de $\text{P}(\text{CN})_3$

20 [ref 2], y no está claro si este proceso ocurre o no durante la reacción con dicianamida. Las dicianamidas líquidas iónicas reaccionan con $\text{P}(\text{CN})_3$ en ausencia de cualquier otro disolvente para formar un material polimerizado de color rojo oscuro, y pueden usarse como disolventes reactivos con otras dicianamidas que son solubles en estos líquidos iónicos.

25 $\text{P}(\text{CN})_3$ reacciona con las dicianamidas en general, siempre que haya algo de solubilidad en el medio de reacción. Otros reactivos que también se ha observado que polimerizan $\text{P}(\text{CN})_3$ incluyen sales de azida (por ejemplo, azida de litio), sales de carbonato y una variedad de otras sales. Preferentemente, la sal empleada es soluble en el medio de reacción. Pueden usarse combinaciones de dos o más sales. Los reactivos pueden usarse para incorporar restos generadores de gas en el material y/o para introducir una variedad de cationes de diferentes tamaños en el material.

30 La reacción avanza de forma relativamente lenta en MeCN, pero funciona relativamente bien en dimetoxietano (también denominado DME o glima). Los productos precipitan a partir de glima, formando dos capas (lo que puede ser ventajoso, ya que podría limitar el peso molecular del producto). Cuando se lleva a cabo en piridina, toda la reacción permanece soluble durante varios días.

Referencias

1. Schmidpeter, A.; Zwaschka, F. Z. Chem. 1984, 24(10), 376.
2. Siesler, H. W; Tittle, B. Polymer, 1975, 16, 548.

REIVINDICACIONES

1. Un material que comprende un polímero de un fosfonitruro de carbono iónico con cationes monovalentes.
- 5 2. El material de la reivindicación 1, en el que dichos cationes son cationes de metales alcalinos.
3. El material de la reivindicación 1, en el que el polímero de un fosfonitruro de carbono iónico con cationes monovalentes comprende fosfonitruro de carbono litiado.
- 10 4. El material de la reivindicación 1, que tiene una conductividad de 10^{-3} S cm⁻¹ a 90°C.
5. Un procedimiento de preparación de un material de fosfonitruro de carbono litiado, comprendiendo el procedimiento:
15 hacer reaccionar P(CN)₃ con LiN(CN)₂ en solución, a continuación
secar la solución para obtener un material que comprende fosfonitruro de carbono litiado.
6. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que dicha solución comprende un disolvente de
20 dimetoxietano (DME) o piridina.
7. El procedimiento de la reivindicación 5, que comprende además calentar el material por encima de 100°C.
- 25 8. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que la solución comprende piridina.

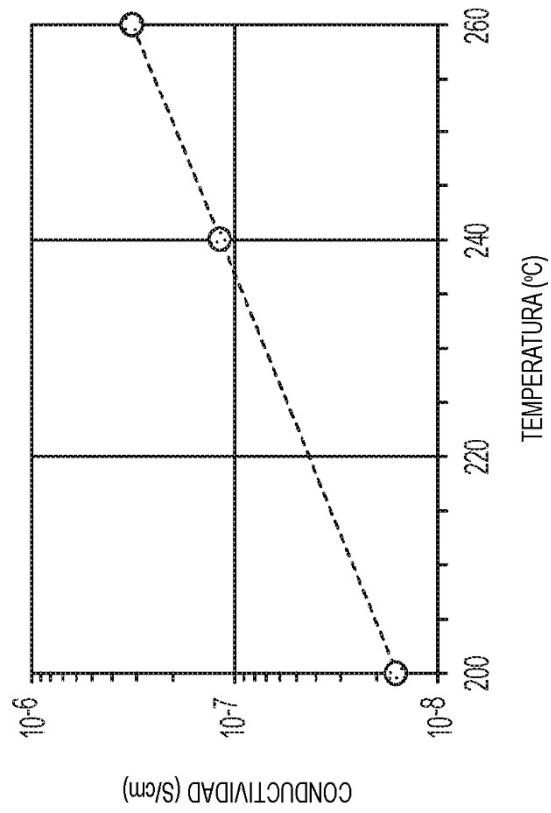


FIG. 1A

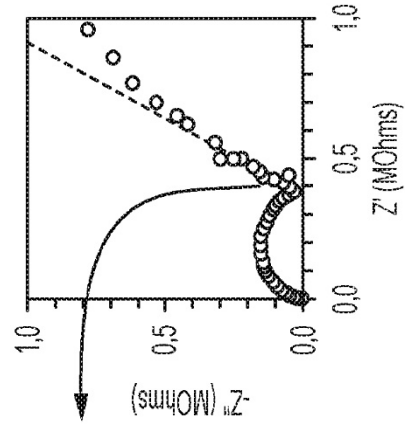


FIG. 1B

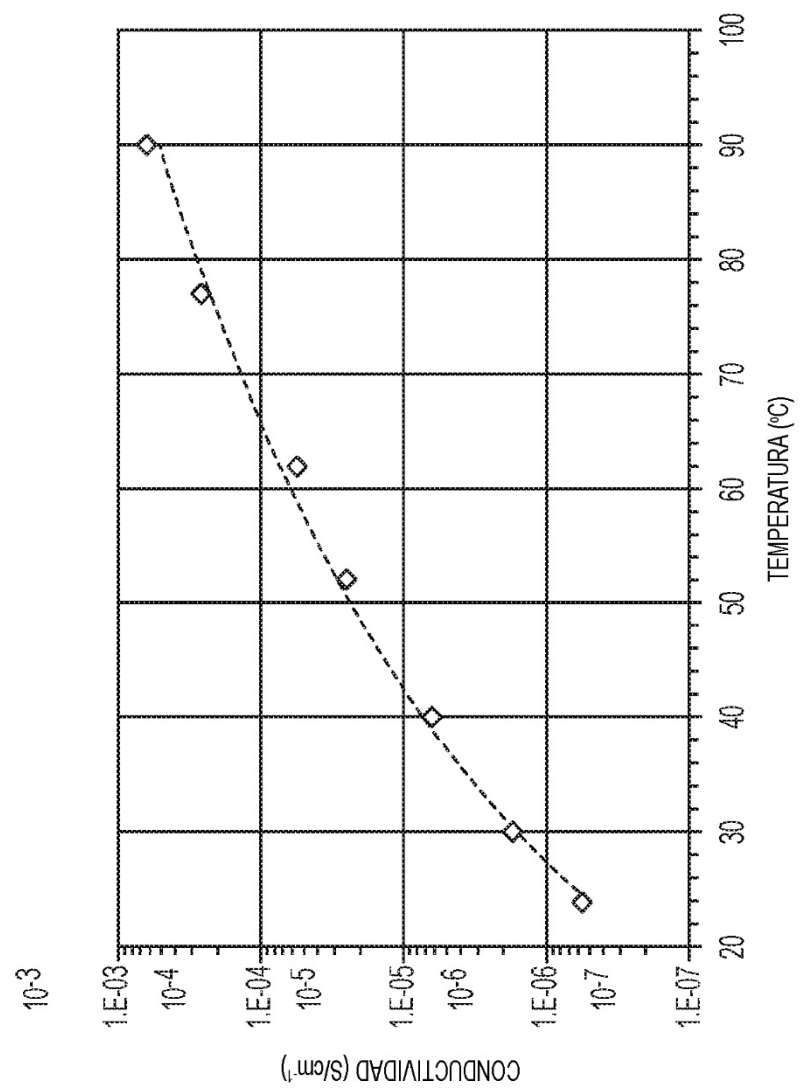


FIG. 2

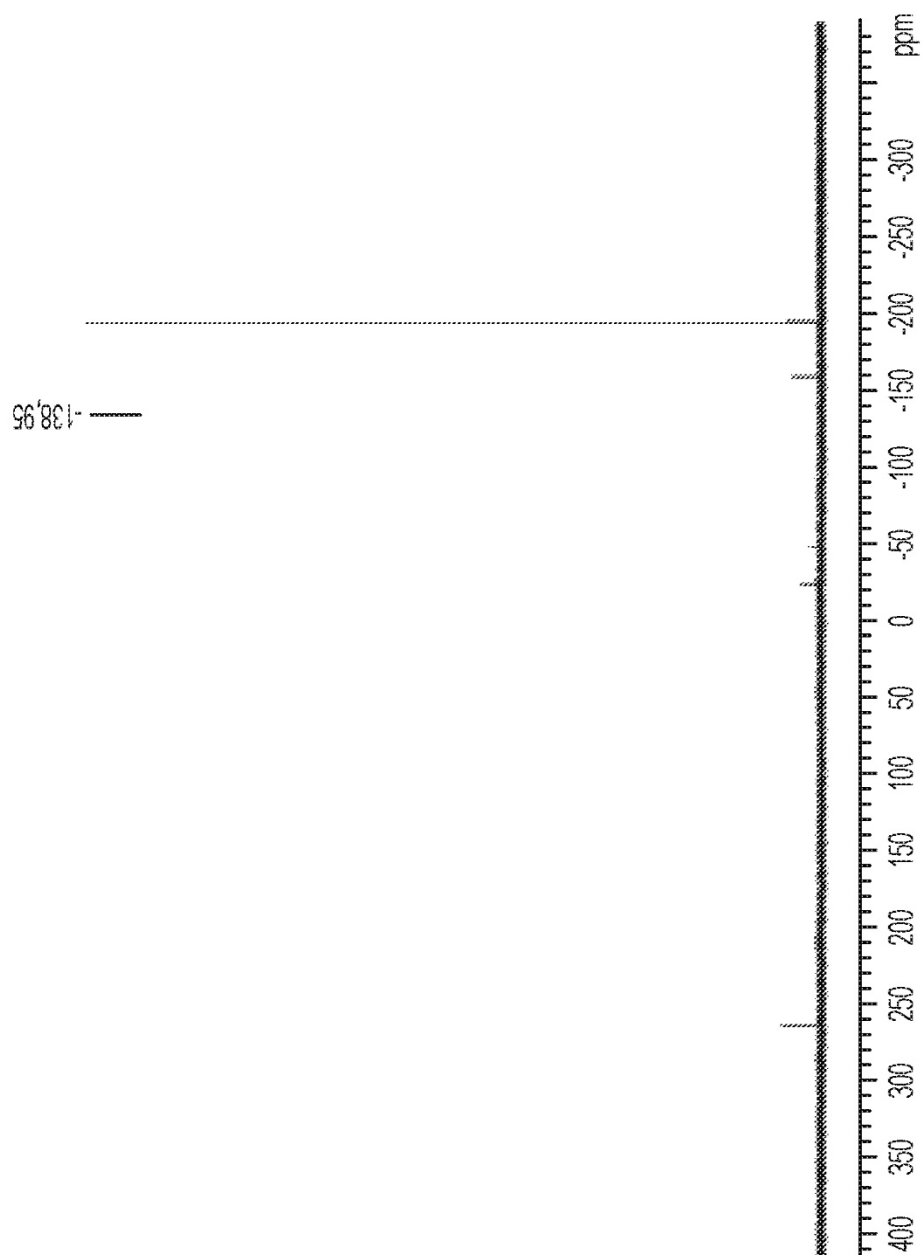


FIG. 3A

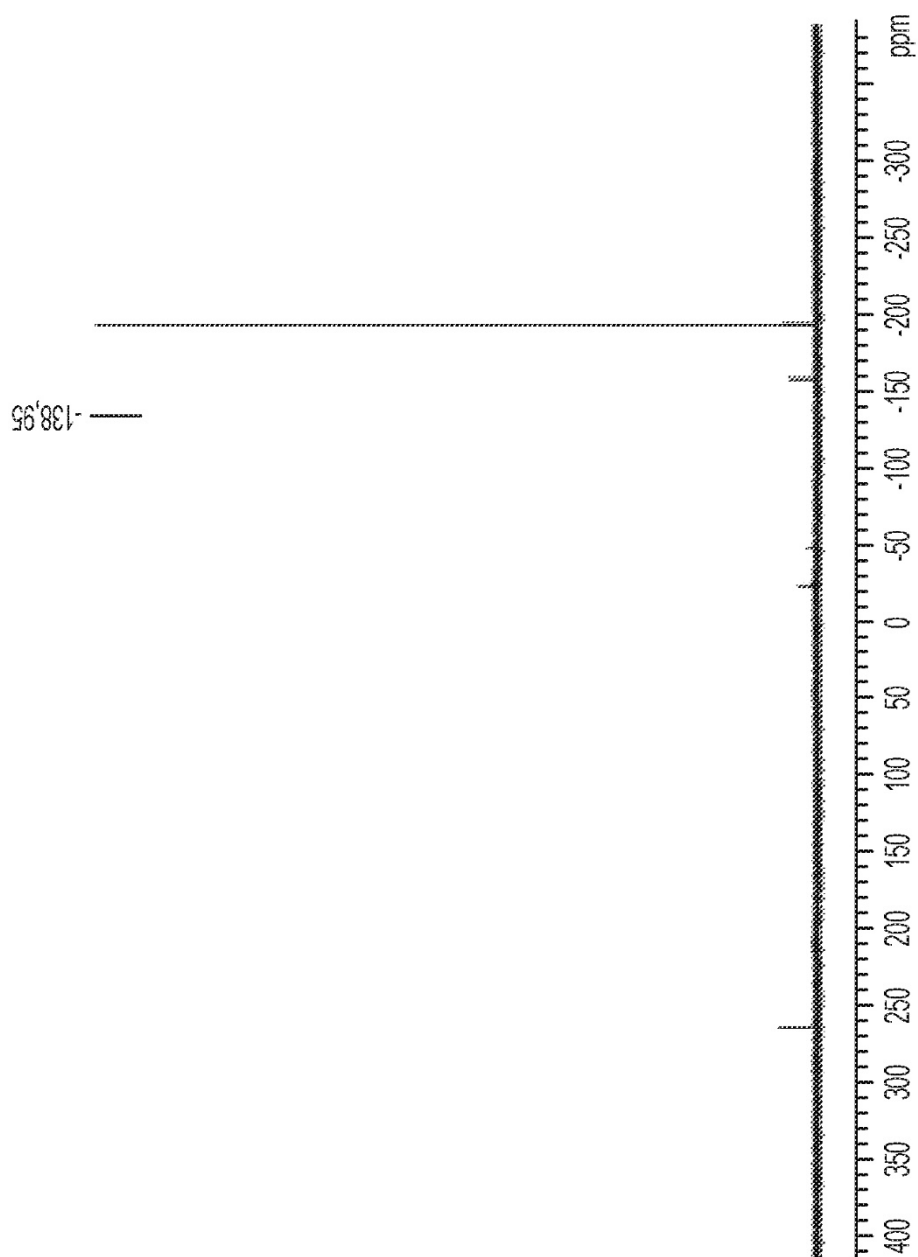


FIG. 3B

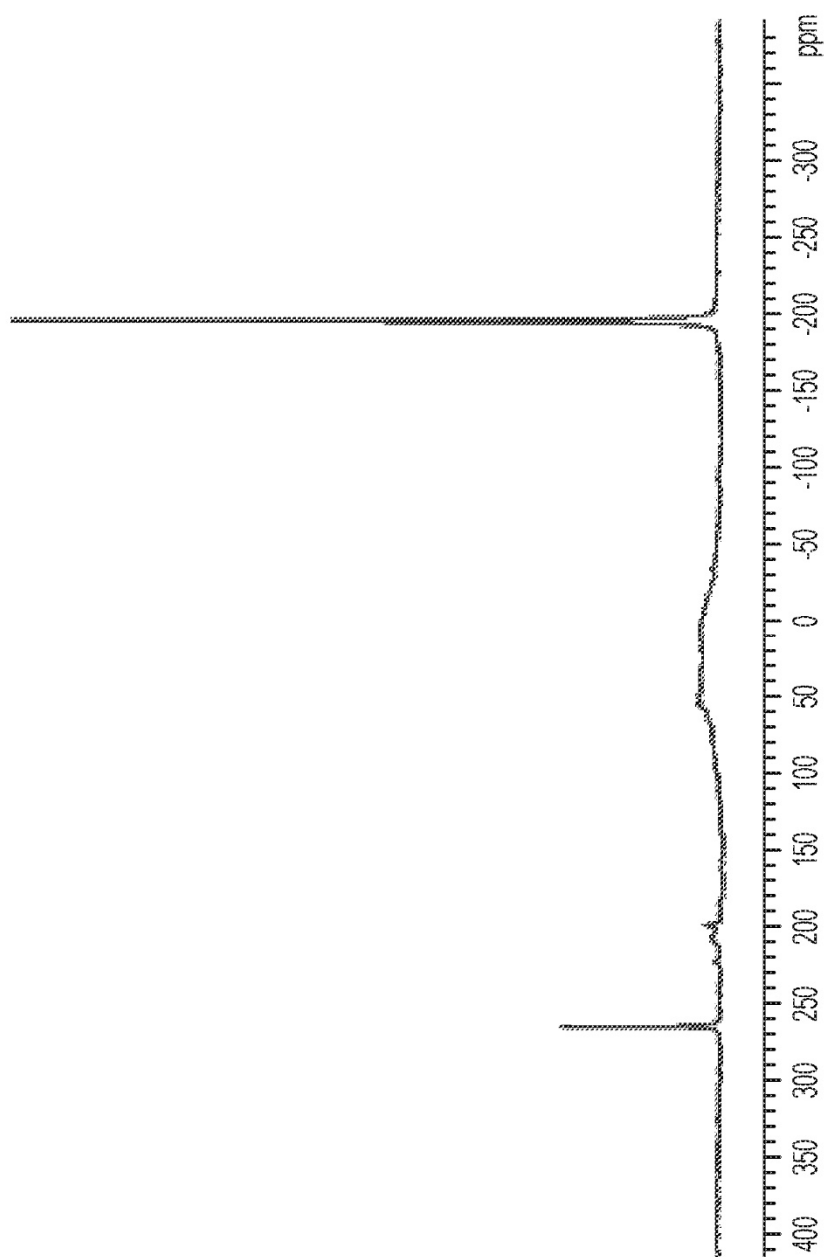


FIG. 3C

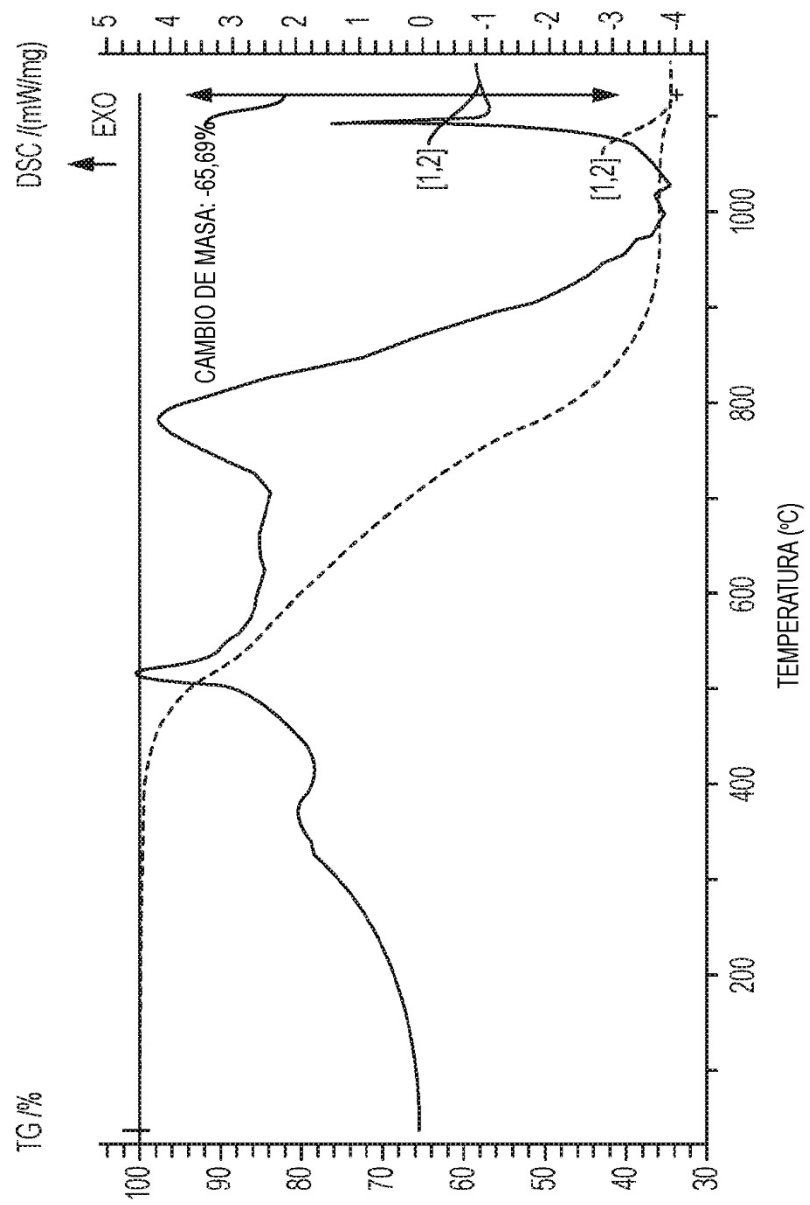


FIG. 4

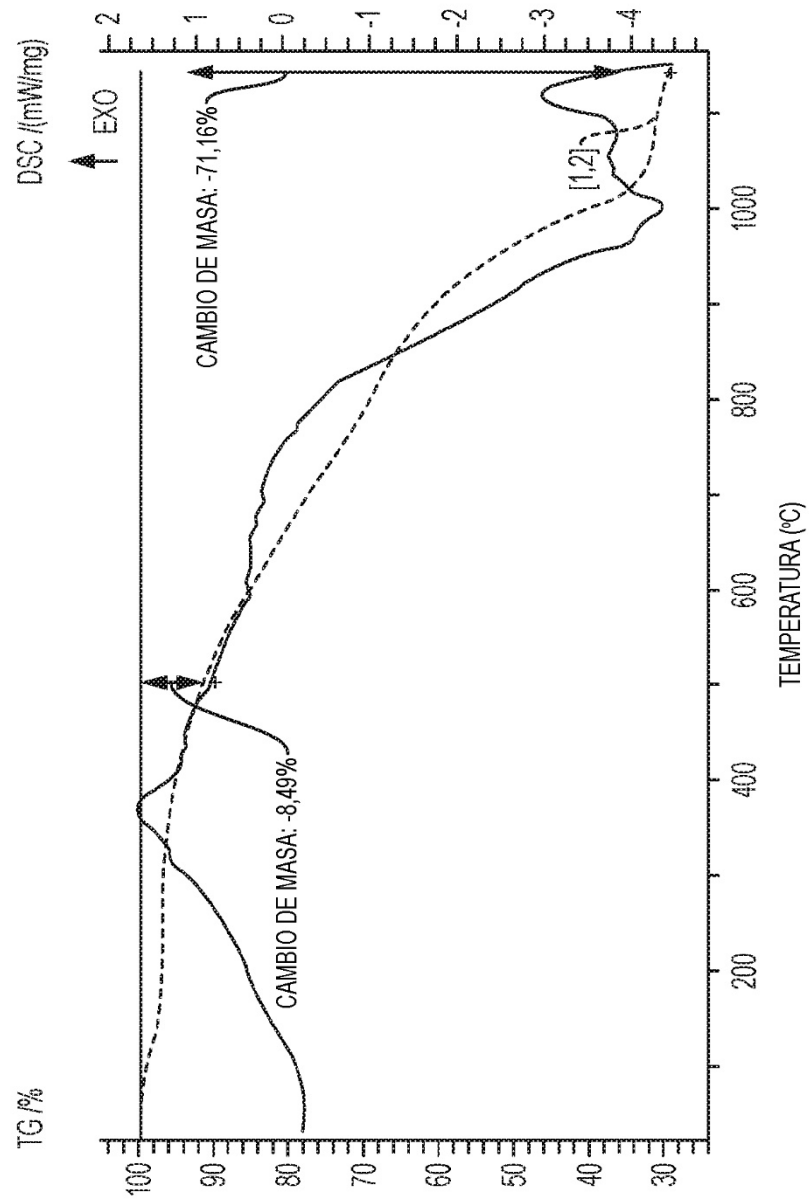


FIG. 5

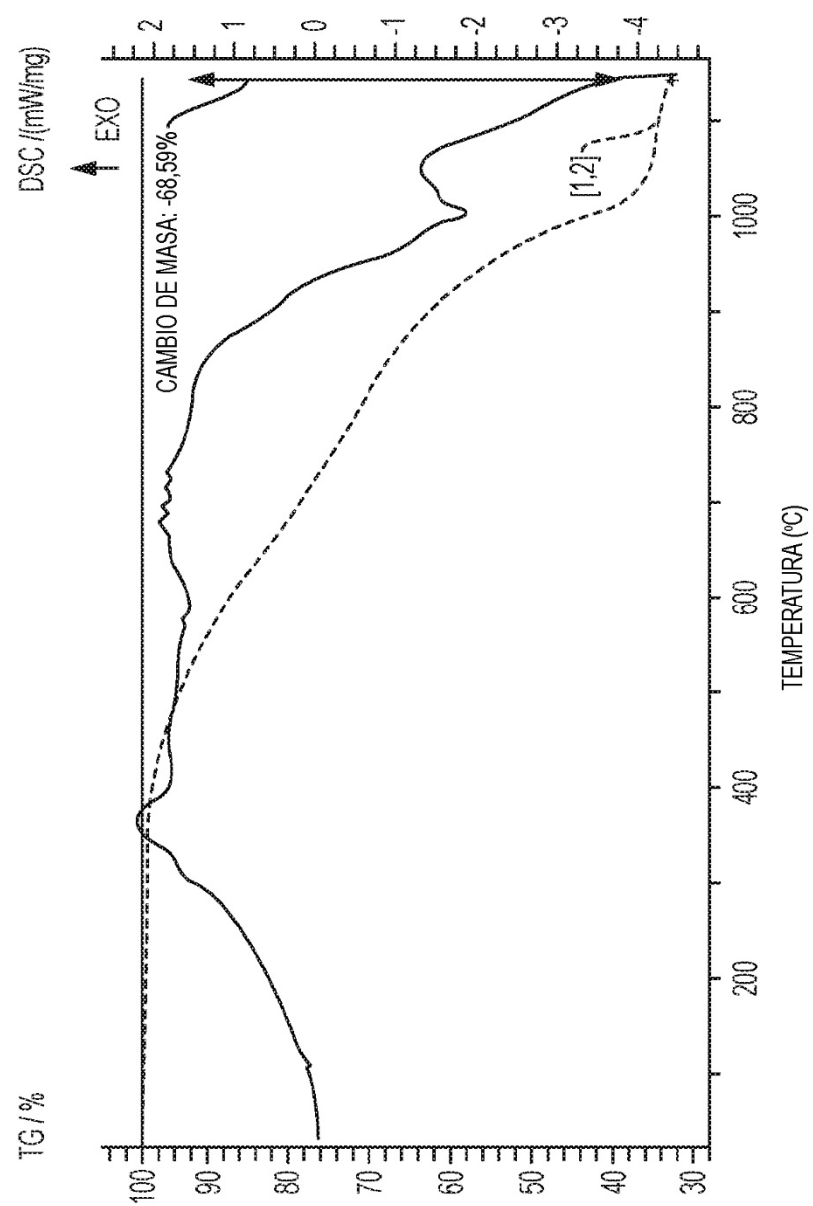


FIG. 6

3.2mm MAS, C-13 P(CN)₃-LIC2N3, 147Y-B, 15.8 mg
ONEPUL, 18.0 kHz

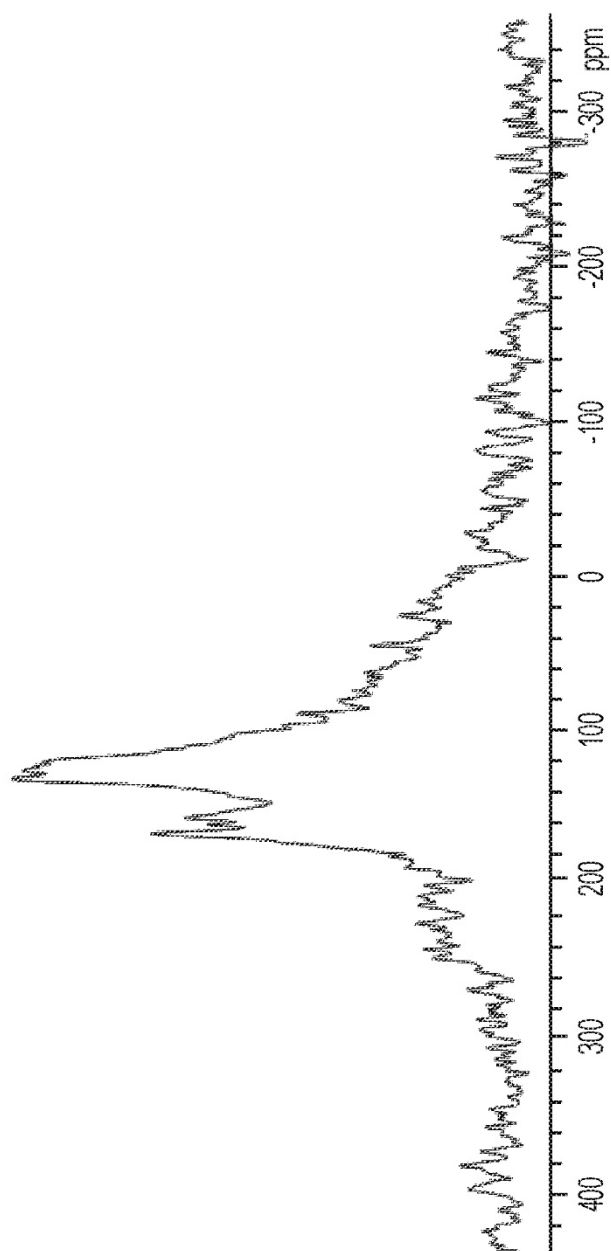


FIG. 7A

3.2mm MAS, Li-7, P(CN)3+LiC2N3, 147Y-B, 15.8 mg
18.0 kHz 28.4 C

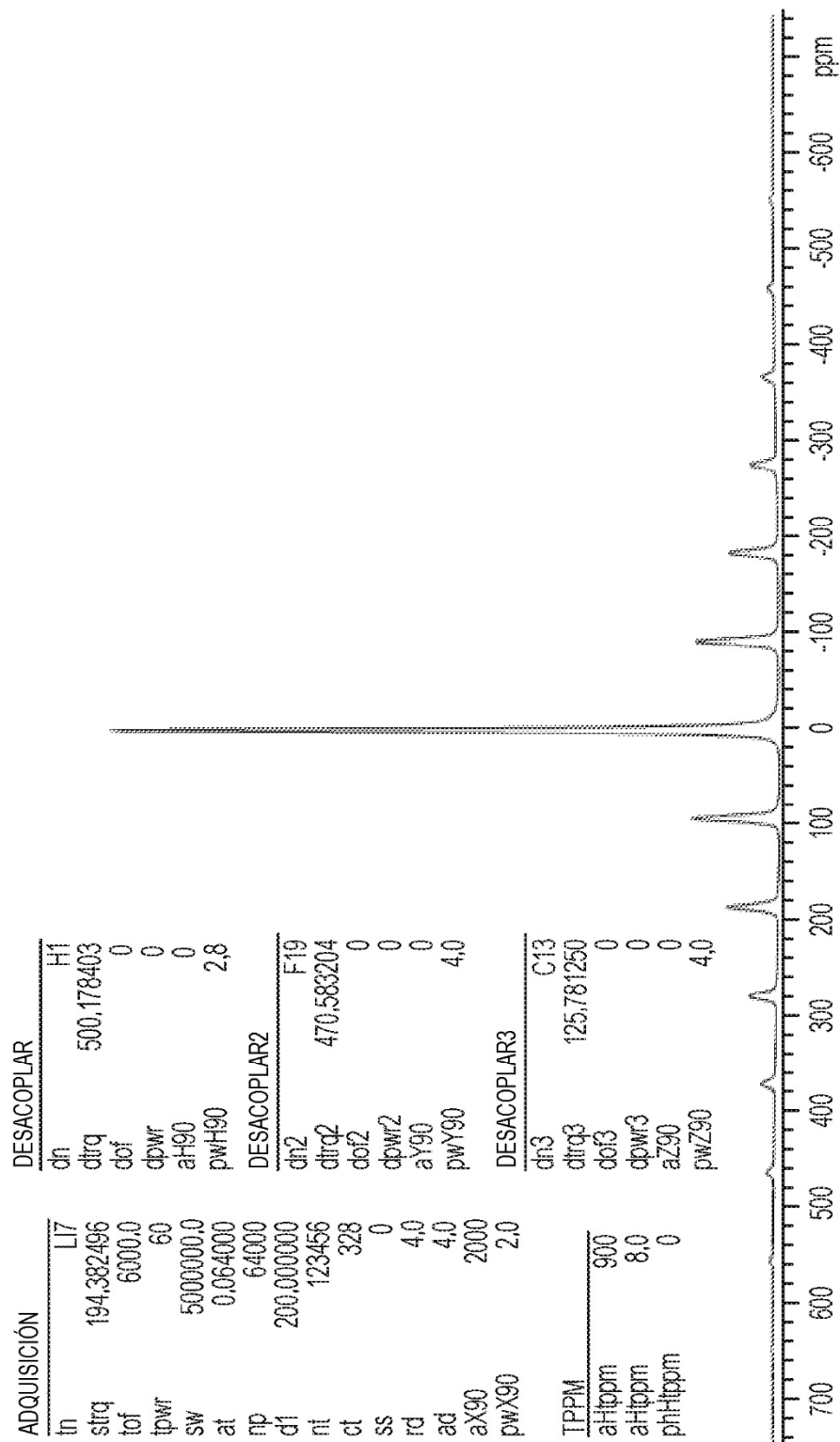


FIG. 7B

3.2 mm MAS, P-31, P(CN)3 + LIC2N3, 147Y-B, 15.8mg
 ONEPUL, 90 grad - 3.5 US (a partir de 180)
 18.0 kHz 28.4 C

MUESTRA		DESACOPLAR		TPPM	
date	28 MAR 2016	dn	H1	ahppm	900
temp	10.0	dtq2	500.178403	pwhtppm	8.0
state	5000.0	dof	0	phhtppm	0
file	/home/JPY/vnmrsys/	dpwr	0		
data/3mmMAS/P31MASmm		aH90	0		
/LIPCN_18kHz_progeat9.fid		pwH90	2.8		
ADQUISICIÓN		DESACOPLAR2			
in	P31	dn2	F19		
strq	202.505617	dtq2	470.583204		
tof	36000.0	dof2	0		
tpwr	60	dpwr2	0		
sw	500000.0	aY90	0		
at	0.064000	pwY90	4.0		
np	64000				
d1	175.000000	DESACOPLAR3			
nt	8	dn3	C13		
ct	8	dtq3	125.781250		
ss	2	dof3	0		
rd	4.0	dpwr3	0		
ad	4.0	aZ90	0		
ax90	2000	pwZ90	4.0		
pw(X90)	3.5				

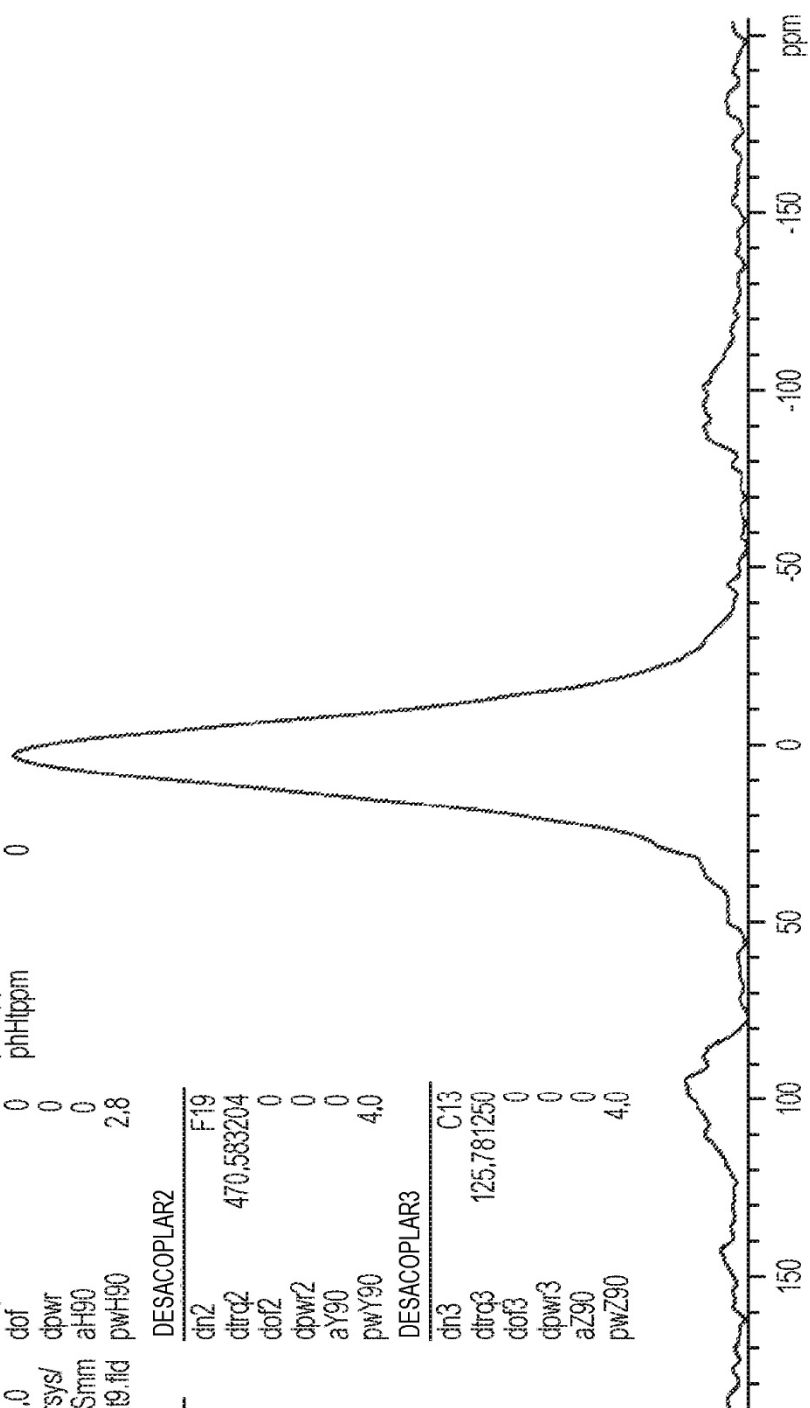


FIG. 7C