



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 214 979**

② Número de solicitud: 200350005

⑤ Int. Cl.:
C01B 15/00 (2006.01)
B01J 29/03 (2006.01)
B01J 31/16 (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **27.12.1995**

⑩ Prioridad: **21.08.1995 US 08/517095**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **16.09.2004**

Fecha de la concesión: **09.04.2007**

④ Fecha de anuncio de la concesión: **01.05.2007**

④ Fecha de publicación del folleto de la patente:
01.05.2007

⑦ Titular/es: **The Trustees of Princeton University
5 New South Building, Princeton University
Princeton, New Jersey 08544-0036, US**

⑦ Inventor/es: **Thompson, Mark, E.;**
Snover, Jonathan, Lee;
Joshi, Vijay;
Vermeulen, Lori, Ann y
Tang, Xiaozhang

⑦ Agente: **Isern Jara, Jorge**

④ Título: **Composiciones aceptoras de electrones sobre patrones poliméricos y producción catalítica de peróxido de hidrógeno.**

⑦ Resumen:

Composiciones aceptoras de electrones sobre patrones poliméricos y producción catalítica de peróxido de hidrógeno. Las composiciones de capas múltiples tienen una pluralidad de complejos metálicos sobre un sustrato de soporte, siendo los pilares agrupamientos divalentes aceptores de electrones, con un fosfonato o arsenato en cada extremo. Cada capa de pilares paralelos está separada por una capa de un metal del grupo (IVA), (IVB), (IIIA) o (IIIB), o un lantánido. Las composiciones pueden comprender adicionalmente partículas de al menos un metal del grupo VIII con valencia de cero atrapado dentro de cada capa del complejo. El sustrato del soporte puede estar comprendido en un patrón polimérico orgánico.

Los complejos son útiles para la conversión y almacenamiento de energía solar, y como catalizadores para reacciones de reducción, por ejemplo, producción de peróxido de hidrógeno a partir de oxígeno, la producción de H₂ gaseoso a partir de agua, y para la reducción de cetonas a alcoholes.

ES 2 214 979 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

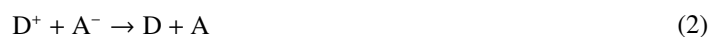
Composicionesceptoras de electrones sobre patrones poliméricos y producción catalítica de peróxido de hidrógeno.

Campo técnico

La presente invención se relaciona con composiciones establesceptoras de electrones que tienen estados de separación de carga fotoinducida eficientes y sostenidos.

Antecedentes de la invención

La energía solar puede ser usada y almacenada mediante la producción eficiente de separación de carga fotoinducida de larga vida, un estado logrado en sistemas fotosintéticos por la formación de un par de radicales de larga vida. Se ha reportado que un número de sistemas artificiales experimentan eficientemente transferencia de carga fotoquímica, desgraciadamente, la transferencia térmica inversa de electrones a menudo procede a una velocidad apreciable, limitando la utilidad de estos sistemas. Lo que se necesita es un sistema que tenga transferencia de carga fotoinducida muy eficiente, y forme un estado de separación de carga de larga duración en el aire. La separación de carga en estos sistemas típicamente involucra una reacción de redox entre un donador fotoexcitado y un aceptante apropiado, resultando en la producción de pares de iones radicales ilustrados por la fórmula:



El catión y el anión generados de esta manera son mejores oxidantes y reductores, respectivamente, que cualesquiera de las moléculas neutras en estado básico. Para recuperar la luz puesta en este sistema, el poder oxidante y reductor de las especies fotogeneradas debe usarse antes de que los electrones se transfieran inversamente (ecuación 2) generando los materiales iniciales. Es deseable controlar esta rápida reacción de transferencia inversa térmica de electrones fotoquímicamente improductiva. Uno de los métodos ha sido incorporar los donadores y aceptadores dentro de matrices sólidas.

Los componentes individuales en el estado de separación de carga tienen el potencial adecuado para llevar a cabo la reducción y oxidación del agua. Desgraciadamente, estas reacciones directas están limitadas cinéticamente, de tal forma que se requieren de catalizadores para terminar con las barreras cinéticas. Las partículas coloidales de platino son catalizadores ideales para la reducción de agua para dar H_2 . En los sistemas usados para la foto-reducción de agua, es ventajoso el contacto estrecho de radicales de alto potencial formados en los compuestos y partículas Pt, ya que el electrón se transfiere desde viologeno reducido a partículas Pt deben competir efectivamente con la transferencia inversa de electrones. Estas partículas de platino pueden presentarse en la solución de reacción, estar incorporadas dentro de la estructura de las composiciones, o ambos.

Los compuestos que pueden llevar a cabo reacciones de reducción, usando hidrógeno gaseoso como sus equivalentes reductores, son útiles como catalizadores para la conversión de mezclas de hidrógeno y oxígeno a peróxido de hidrógeno. El peróxido de hidrógeno tiene un volumen químico muy grande. La producción anual de los Estados Unidos es mayor a 227 millones de Kg. (500 millones de libras). Se han patentado varios procesos para la producción de peróxido de hidrógeno, los cuales dependen de las siguientes dos reacciones. La meta es promover la reacción (3) y retardar la reacción (4):



Se ha reportado un número de catalizadores para esta conversión que incluyen tanto catalizadores homogéneos como heterogéneos.

Las composiciones de la presente invención son capaces de producir un estado de separación de carga fotoinducido sostenido el cual produce composiciones útiles en la conversión y almacenamiento de la energía solar. En adición, las composiciones permiten la reducción de varios iones metálicos para producir la valencia metálica de cero en forma coloidal atrapada en las matrices de las composiciones. Estas últimas matrices contienen metal con valencia de cero tienen una variedad de usos tales como en la descomposición de agua para dar hidrógeno gaseoso y para la detección de oxígeno. En adición, las matrices metálicas con valencia de cero pueden usarse en catalizadores, como por ejemplo en la producción de peróxido de hidrógeno y la oligomerización de metano para formar hidrocarburos más ligeros.

Resumen de la invención

La presente invención provee composiciones multi-capa que tienen una pluralidad de “pilares” paralelos comprendiendo agrupamientos divalentes aceptantes de electrones con un fosfonato o arsenato en cada extremo. Cada capa de pilares paralelos está separada por un capa de un metal del grupo (IVA), (IVB), (IIIA) ó (IIIB) o por un lantánido.

El complejo puede comprender partículas de al menos un metal del grupo VIII con valencia de cero atrapado dentro de cada capa del complejo. Los complejos también pueden incorporar “estalactitas” y “estalagmitas” o ligandos de arsonato o de fosfonato interpuestos con los pilares proveyendo una serie de intersticios alrededor de cada grupo aceptador de electrones.

Los complejos son útiles para la conversión y almacenamiento de energía solar y como catalizadores en las reacciones de reducción, por ejemplo, la producción de peróxido de hidrógeno a partir de oxígeno e hidrógeno gaseoso, la producción de H₂ gaseoso a partir de agua, y la reducción de cetonas para formar alcoholes.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista esquemática de la estructura altamente ordenada de un sustrato y película de acuerdo con la presente invención.

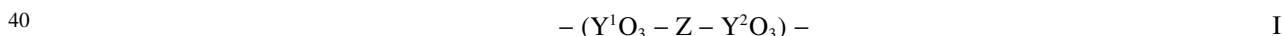
La figura 2 es una vista esquemática de una composición sólida que incorpora ligandos de “estalactita” y “estalagmita” de acuerdo con la presente invención.

La figura 3 es una vista esquemática de un sólido de la presente invención que incorpora partículas metálicas y ligando de “estalactita” y “estalagmita” de acuerdo con la presente invención.

Descripción de la modalidad preferida

En general la invención trata con composiciones en capas que comprenden dos o más capas metálicas adyacentes, independientemente de la otra, comprendidas de átomos de un metal divalente, trivalente o tetravalente del grupo III, IVA y IVB que tienen un número atómico de al menos 21 o átomos de un lantánido, los cuales forman una capa cohesiva. Las capas metálicas están adyacentemente espaciadas y en relación sustancialmente paralela entre sí y con el sustrato. Dispuestas entre y en relación sustancialmente perpendicular con las capas metálicas, hay pilares orgánicos que independientemente uno del otro están unidos en forma covalente a dos de las capas metálicas adyacentes, formando así intersticios entre los pilares y las dos capas metálicas adyacentes. Esta composición en capas puede tomar la forma de, por ejemplo, una película delgada o un sólido microcristalino.

Los pilares orgánicos están ilustrados por la fórmula:



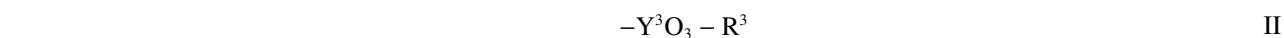
cada uno de Y¹ y Y², independientemente del otro, es fósforo o arsénico;

Z es un grupo divalente aceptante de electrones conteniendo dos centros catiónicos conjugados que juntos tienen un valor E^o_{red} negativo, en donde Z es capaz de alternar entre una forma reducida estable y una forma oxidada estable;

Un número suficiente de aniones están unidos a los iones metálicos, los cuales desarrollan las capas metálicas, de tal manera que los iones metálicos tienen una valencia efectiva de +1 a +6, preferentemente +3 ó +4.

Un grupo separado de aniones está presente dentro del enrejado o malla formada por los pilares y los átomos de metal para contrabalancear cualquier carga residual en la composición.

Adicionalmente, las composición puede comprender partículas de al menos un metal del grupo VIII con valencia de cero atrapado en los intersticios entre los pilares y las capas adyacentes de metal. Estas partículas pueden mejorar la función de la composición, por ejemplo, al actuar como catalizador para reacciones de reducción. Las composiciones también pueden comprender ligandos orgánicos dispuestos entre las capas de metal y entre los pilares, los cuales están independientemente, uno del otro, unidos covalentemente a una de las capas de metal. Los ligandos están ilustrados por la fórmula:

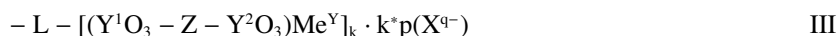


Y³ es fósforo o arsénico;

R³ es un grupo obturador o taponeador no reducible.

ES 2 214 979 B1

En una primera modalidad, la invención se relaciona con una composición de compuesto en la que se dispone una película sobre un sustrato de soporte. De esa manera, la capa más cercana al sustrato se une o enlaza al sustrato mediante un medio ligador. El sustrato puede ser, por ejemplo, metales, vidrio, sílices, polímeros, semiconductores (por ejemplo, silicio, arsenuro de galio), sus combinaciones tales como una capa de oro sobre una base de aluminio, y lo similar. El sustrato puede estar en cualquier forma, por ejemplo, láminas, chapas, plataformas, películas, electrodos, partículas coloidales en suspensión, plantillas de polímero, soportes de elevada área de superficie, y lo similar. La película está compuesta de una pluralidad de complejos metálicos en pilares, cada uno de la fórmula:



en el cual:

L es un medio ligador

cada uno de Y^1 y Y^2 , independientemente uno del otro es fósforo o arsénico;

Z es un grupo divalente que forma reversiblemente una forma reducida estable y contiene dos centros catiónicos conjugados los cuales juntos tienen un valor E_{red}° negativo;

X es un anión;

Me^Y es $Me^1_n W_m$, donde

Me^1 es un metal divalente, trivalente, o tetravalente del grupo III, IVA, ó IVB que tiene un número atómico de al menos 21 ó un lantánido;

W es un anión, tal como, pero no limitado a, haluros o pseudohaluros, ó -OH;

n es 1,2, ó 3;

m es 0,1,2,3 ó 4;

k tiene un valor de aproximadamente 1 a aproximadamente 100;

p tiene un valor de 0, 1, 2 ó 3; y

q es la carga en el anión,

en donde por cada valor adicional de k, se agrega otra capa a la película.

Me^1 puede ser, por ejemplo, un metal del grupo IV que tiene un número atómico de al menos 21, tal como germanio, estaño, o plomo, un metal del grupo IVB tal como titanio, zirconio, o hafnio, un metal del grupo IIIA que tiene un número atómico de al menos 21, tal como galio, indio, o talio, un metal del grupo IIIB tal como escandio, itrio, o un lantánido como por ejemplo, lantano, cerio, praseodimio, etc. De estos, el titanio, zirconio, hafnio, germanio, estaño, y plomo son preferidos, siendo el zirconio particularmente útil.

Cada uno de Y^1 y Y^2 , es fósforo o arsénico, preferentemente fósforo, cada uno de Y^1O_3 y Y^2O_3 es así un grupo fosfonato o arseniato.

El grupo Z es divalente, estando unido al átomo de fósforo o arsénico del grupo fosfonato o arseniato definido por Y^1O_3 y Y^2O_3 . En la práctica, la precisa estructura del grupo Z es de menor importancia que sus propiedades electrónicas. En primer lugar, debe contener dos centros catiónicos conjugados que juntos tengan un valor E_{red}° negativo; por ejemplo, un potencial de reducción inferior al hidrógeno. En segundo lugar, Z debe ser capaz de existir tanto en una forma reducida estable y reversible en una forma oxidada.

Los dos centros catiónicos conjugados pueden ser, por ejemplo átomos de nitrógeno tetravalente los cuales son miembros de anillos conjugados en un sistema de anillo aromático. En una modalidad, cada átomo de nitrógeno tetravalente es un miembro de anillo en un sistema separado de anillo aromático y dos de dichos sistemas de anillo que pueden o no tener la misma estructura, están unidos entre sí directamente a través de un enlace covalente. Cada uno de tales sistemas de anillo aromático puede ser un monociclo tal como piridina, pirazina o pirimidina. Alternativamente, cada sistema de anillo aromático puede ser un policiclo fusionado, en el cual un anillo de piridina, pirazina, o pirimidina está fusionado con uno o más sistemas de anillo benzo o nafto, tal como por ejemplo, quinolino, isoquinolino, fenantridina, acridina, benz[h]isoquinolina.

Los dos sistemas de anillo aromático, que pueden ser de la misma o diferente estructura, alternativamente pueden enlazarse a través de un sistema divalente conjugado como por ejemplo diazo (-N=N-), imino (-CH=N-), vinileno, buta-1,dieno-1,4-diil, fenileno, bifenileno.

ES 2 214 979 B1

En una modalidad adicional, los dos centros catiónicos conjugados pueden estar en un solo sistema aromático tal como fenantrolina, 1,10-diazaantreno, y fenazina.

5 Estructuras típicas dicatiónicas típicas apropiadas tal como Z incluyen así 2,2-bipiridino, 3,3-bipiridino, 4,4-bipiridino, 2,2-bipirazino, 4,4-biquinolino, 4,4-biisoquinolino, 4-[2-(4-piridino)vinil]piridino, y 4-[4-(4-piridino)vinil]piridino.

Los sistemas aromáticos en los cuales los dos centros catiónicos conjugados se localizan pueden ser substituídos o insubstituídos, como por ejemplo con alquilo de 1 a 6 átomos de carbono o alcoxi de 1 a 6 átomos de carbono. Tal sustitución puede ser inerte o puede tener un efecto en los potenciales de reducción de los centros catiónicos estéricamente o a través de inducción.

Mientras los dos centros catiónicos deben estar enlazados a través de conjugación, el sistema completo comprendido por Z no necesita estar conjugado. Así Z puede estar unido a cada uno de Y^1O_3 y Y^2O_3 a través de un puente conjugado o no conjugado. De aquí que una estructura altamente deseable para Z se caracteriza por la estructura:

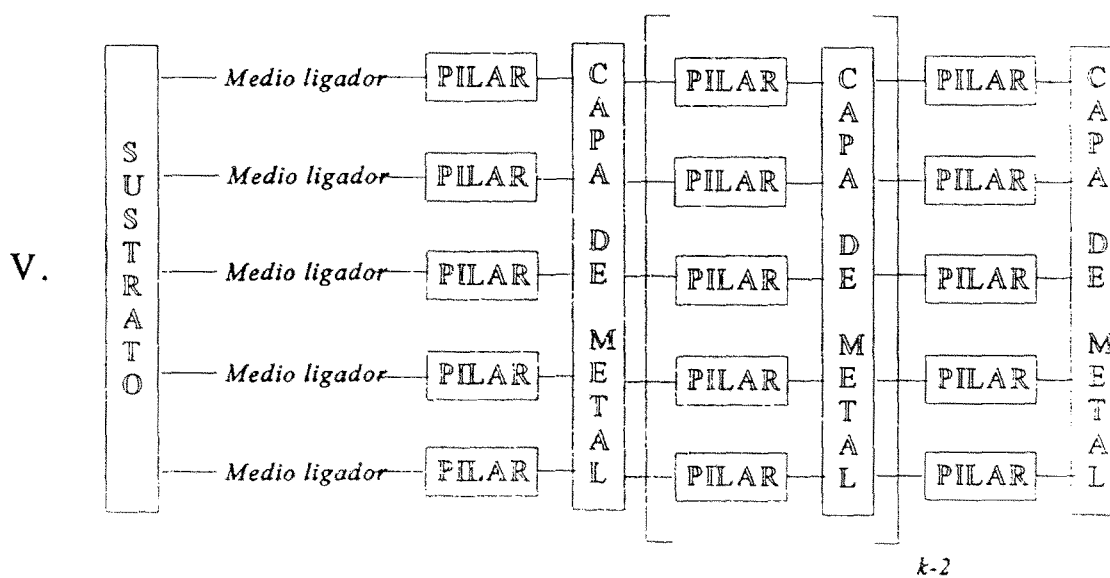


20 en el cual Z' es un grupo aromático divalente que contiene al menos dos átomos de nitrógeno tetravalentes conjugados; cada uno de n y m , independientemente del otro, tiene un valor de 0 ó 1; y cada uno de R^1 y R^2 , independientemente del otro, es un grupo hidrocarburo alifático o aromático divalente. Típicamente, cada uno de n y m será 1 y cada uno de R^1 y R^2 , independientemente del otro, será una cadena de alqueno divalente recta o ramificada de seis o menos átomos de carbono, tal como por ejemplo metileno, etano, trimetileno, propano-1,2-diil, 2-metilpropano-1,2-diil, butano-1,2-diil, butano-1,3-diil, tetrametileno, y lo similar.

El grupo X es un grupo aniónico uno o más de los cuales (dependiendo del valor de k y de la carga de X) balanceará las cargas catiónicas de Z, y resulta en una valencia neta positiva de Me^Y que es igual a $(4-p*q)$. La naturaleza precisa de X es relativamente sin importancia y X puede ser por ejemplo un anión de halógeno tal como cloruro, bromuro, yoduro, un pseudohaluro, sulfato, sulfonato, nitrato, carbonato, carboxilato, etc.

El grupo W es un grupo aniónico uno o más del cual (dependiendo del ión metálico, Me^1 , usado) resultará en una valencia neta positiva de Me^Y que es igual a $(4-(p*q))$. La naturaleza precisa de W es relativamente sin importancia y W puede ser por ejemplo un haluro, un pseudohaluro, hidroxí, etc.

35 Cada complejo representado por la fórmula III está unido al sustrato a través de un medio ligador; la pluralidad de unidades $-L-Y^1O_3-Z-Y^2O_3Me^Y$ en el sustrato, produce con ello una estructura con pilares. Cada complejo puede contener una unidad conteniendo Z ("pilar"), en cual caso k tiene un valor de 1, pero preferentemente k tiene un valor en exceso de 1 para que la unidad $-(Y^1O_3-Z-Y^2O_3)Me^Y-$ se convierta en el monómero del complejo polimérico con pilares en el cual k está en el intervalo de 2 a aproximadamente 100, típicamente de aproximadamente 5 a aproximadamente 50. Esta estructura multicapa puede ser ilustrada por la fórmula:

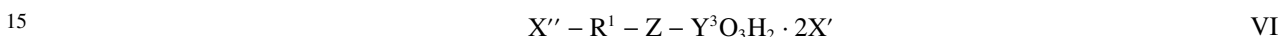


ES 2 214 979 B1

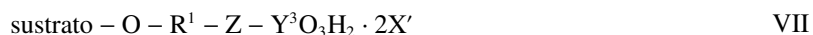
Tales películas pueden ser preparadas a través de reacciones secuenciales de adsorción análogamente a aquellas descritas por Rong y colaboradores, *Coordination Chemistry Reviews*, 97, 237 (1990). El método sintético y la estequiometría usada pueden efectuar y determinar la configuración resultante y la morfología de las composiciones.

5 Un método de preparación comienza con un sustrato, el cual típicamente está terminado en hidroxilo, como por ejemplo metales (las superficies del cual invariablemente incluyen al óxido de metal), vidrio, sílices, arsenuro de galio, y lo similar, el cual es un primer derivado con un reactivo hidroxilo-reactivo que introduce al medio ligador L o a los componentes de ese medio ligador. Típicamente la porción distal de L terminará en, y así eventualmente quedará
10 unida a Y^1O_3 a través de un átomo de metal Me^3 el cual es similar a Me^1 , por ejemplo, un metal divalente, trivalente o tetravalente del grupo III, IVA, o IVB que tiene un número atómico de al menos 21, o un lantánido.

Así por ejemplo, el sustrato puede ser tratado con un compuesto de la fórmula:



en el cual R^1 y Z son como se definió; Y^3 es fósforo o arsénico; X' es un anión análogo a X (X' puede ser pero no necesariamente es el mismo anión que aparecerá en el complejo final) y X'' es un halógeno reactivo tal como cloro o
20 bromo. Con lo cual se produce el intermediario:



25 Las reacciones anteriores pueden ser conducidas en dos etapas, primero al tratar el sustrato con un compuesto de la fórmula $X''-R^1-Z \cdot 2X'$ y después tratar el producto con un haluro de fosforilo tal como cloruro de fosforilo o bromuro de fosforilo o un haluro de arsonilo correspondiente.

En cualquier aspecto de esta modalidad, el medio ligador producido es similar a la unidad repetitiva ya que contiene
30 $-Z-Y^3O_3$.

Alternativamente, el medio ligador puede ser disimilar a la unidad repetitiva. Así el sustrato puede ser tratado con un silano tal como un aminoalquiltrialcoxisilano como por ejemplo, 3-aminopropiltrióxido de silano y este sustrato derivado se trata luego con un haluro de fosforilo tal como cloruro de fosforilo o bromuro de fosforilo o un haluro de
35 arsonilo correspondiente para producir:



40 Otro ejemplos de medios ligadores incluyen:



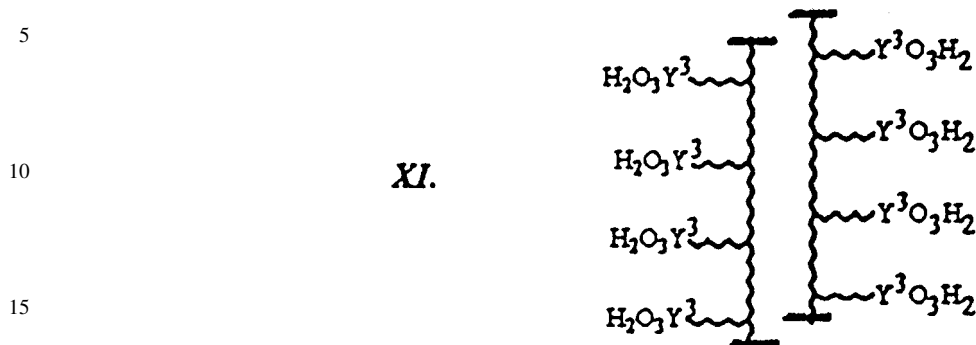
Otra modalidad usa una plantilla de un polímero orgánico como el medio ligador para enlazar las composiciones/películas a las superficies de sustratos hidrofóbicos (por ejemplo, cuarzo, silicio, y metales). Estas plantillas de
50 polímero se derivan con grupos fosfonato o arseniato, por ejemplo, al tratar los grupos epóxidos colgantes del polímero principal con ácido fosfórico para dar fosfonatos colgantes.

La plantilla de polímero hidrofóbico es absorbida en la superficie del sustrato hidrofóbico dejando a los grupos hidrofílicos de fosfonato/arseniato libres para enlace covalente. Estos grupos colgantes de fosfonato/arsonato se enlazan covalentemente con iones de metal divalente, trivalente o tetravalente del Grupo III, IVA, IVB que tienen un
55 número atómico de al menos 21 o de un lantánido que forma una primera capa de metal. Estas plantillas de polímero muestran adhesión a la superficie de sustrato, y producen una estructura porosa (especialmente sobre sustratos metálicos).

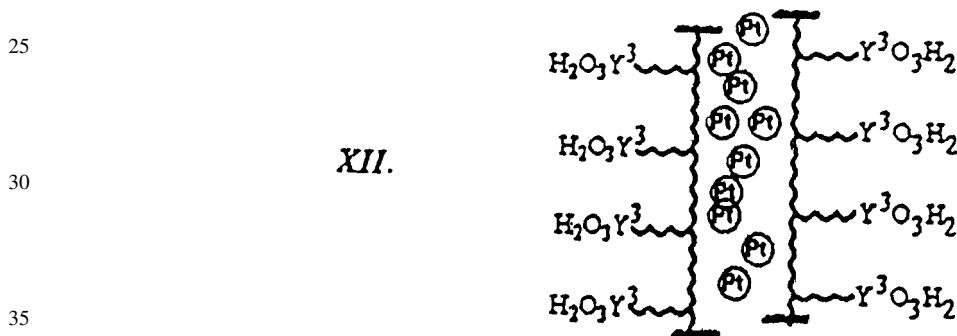
60 El polímero puede ser cualquier polímero que tienen cadenas laterales las cuales sean capaces de ser derivadas con grupos fosfonatos o arseniato. Un polímero preferido es polivinilpiridina en el cual una fracción, preferentemente menor que la mitad, de los grupos piridilo han sido alquilados con $(CH_2)_nPO_3H_2$ donde X es un anión y donde n puede ser de 1 a 16, preferentemente de 2 a 4 (abreviado PVP- C_nP). Se prefiere un polímero principal o vertebral el cual tiene grupos tilo colgantes, para mejorar la unión a sustratos de Au, Ag y Pt.

65 En otra modalidad, el sustrato puede ser la plantilla de polímero misma. Las películas se desarrollan o depositan sobre la plantilla de polímero son desarrolladas en solución. Las propiedades hidrofóbicas del polímero principal causan que el polímero en solución se agregue en forma de lámina, con los grupos hidrofílicos colgantes de fosfonato

o arseniato extendiéndose hacia fuera en la solución, pareciendo bicapas de lípido. Esta estructura puede ser ilustrada por la fórmula:



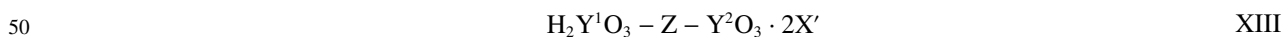
20 Las partículas coloidales de un metal del Grupo VIII, preferentemente platino, pueden estar presentes en la solución. Las propiedades hidrofóbicas del agregado del polímero principal atraen a las partículas. Las partículas son después atrapadas dentro del ambiente hidrofóbico entre los polímeros principales. Esta estructura puede ser ilustrada por la fórmula:



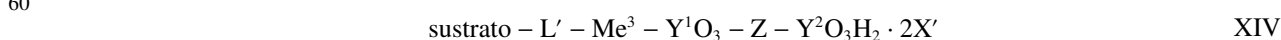
40 En cualquier caso, el sustrato que tiene una superficie rica en grupos fosfonato o arseniato es tratado después con un reactivo que proporciona iones Me^3 , por ejemplo, cloruro de zirconio. Los iones de metal se unen y se enlazan covalentemente de forma efectiva a los grupos fosfonato o arseniato, produciendo a su vez un intermediario que tiene una superficie rica en metal y caracterizada como "sustrato- $L'Me^3$ " en el cual $L'Me^3$ corresponde al medio ligador, L, de la fórmula III, provee un medio el cual (i) por una parte se une al sustrato y (ii) por la otra presenta un Me^3 metálico para ulterior complejidad.

45 *Formación de capas*

El sustrato-L es después separado del reactivo que proporciona iones Me^3 , lavado con agua, y tratado con una solución de un ácido bifosfónico o ácido biarsénico de la fórmula:



55 en el cual Y^1 , Y^2 , Z y X' son como se definieron anteriormente. Esta reacción se completa dentro de unas cuantas horas, como por ejemplo aproximadamente de 4 a 5 horas, y puede ser acelerada a través del uso de calor moderado, como por ejemplo, de aproximadamente 80 a 100°C. El depósito de esta capa puede ser fácilmente monitorizado espectrométricamente a longitudes de onda de aproximadamente 260 a 285 nm. Por consistencia, generalmente se emplea el intervalo de 280-285 nm. Uno de los grupos $Y^1O_3H_2$ se une a la superficie rica en metal, mientras que la otra permanece sin coordinar, produciendo ahora un intermediario que tiene una superficie rica en grupos fosfonato o arseniato. El intermediario puede representarse como:



65 El sustrato- $L'-Me^3-Y^1O_3-Z-Y^2O_3H_2 \cdot 2X'$ es removido de la solución de ácido bisfosfónico o ácido biarsénico, enjuagado totalmente, y después tratado con un reactivo que provee iones Me^1 para producir un complejo de la Fórmula III en el cual k es 1.

ES 2 214 979 B1

La secuencia anterior de las dos últimas etapas sintéticas, que es el tratamiento con un ácido bisfosfónico o ácido biarsénico seguido por tratamiento con un agente que provee iones Me^1 , es repetido para producir complejos que tienen valores K mayores. La absorbancia, como por ejemplo a 280-285 nm, parece incrementarse linealmente con el número de capas y provee un método conveniente de monitorizar la formación de composiciones multilaminares.

El anterior procedimiento es fácil y preferentemente modificado para atrapar átomos de al menos un metal del Grupo VIII, como por ejemplo platino, paladio, hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, osmio o iridio, con valencia de cero dentro de los complejos. Así, el siguiente tratamiento con un ácido bisfosfónico o ácido biarsénico pero antes del tratamiento con un reactivo que proporciona iones Me^1 , la muestra es sumergida en una solución acuosa de una sal aniónica soluble en agua del metal del Grupo VIII. Después de un breve tiempo, el anión metálico se intercambia con algunos de los aniones de cloruro en la muestra. La estequiometría de este intercambio dependerá de las valencias respectivas de los dos aniones. Los aniones de tetracloruro de platino y hexacloruro de platino, por ejemplo, tienen una valencia de -2 y si los aniones de cloruro fueran el anión inicial, un anión de cualquiera de estos aniones metálicos podría intercambiarse por dos aniones de cloruro.

Siguiendo este intercambio, el tratamiento con un reactivo que provee iones Me^1 después es realizado como se describió anteriormente. Como la anterior, estas reacciones son repetidas hasta que el valor deseado de k es alcanzado. El compuesto es después expuesto en forma simple a hidrógeno gaseoso el cual reduce el anión metálico para producir al metal al estado de valencia de cero y a la forma coloidal dentro de la matriz del compuesto. Como se denotó previamente, tales materiales son altamente efectivos como catalizadores en la producción de peróxido de hidrógeno, la oligomerización de metano para formar hidrocarburos superiores, la descomposición del agua para producir hidrógeno gaseoso y la detección de oxígeno. Las composiciones también pueden ser utilizadas para reducir varios sustratos orgánicos.

Cuando se construyen los compuestos de capas sobre una plantilla de polímero como el sustrato, generalmente se siguen los procesos anteriores, sin embargo, las etapas secuenciales del tratamiento son separadas mediante etapas de diálisis para retirar los reactivos no usados, sin enjuagar.

Es posible utilizar más de un metal del grupo VIII en alguna muestra, ya sea usando sales solubles de diferentes metales del grupo VIII en uno o más intercambios o al conducir uno o más intercambios con un primer metal del Grupo VIII y los intercambios subsecuentes con un metal diferente del grupo VIII que tiene diferentes propiedades químicas, y electrónicas quedan atrapados en una sola matriz.

Una modalidad preferida de estos compuestos metálicos en capas donde Z es un viologeno, resultó ser muy eficiente en la captación de radiación solar y la conversión de ésta en energía química almacenada. Las longitudes de onda activas para este proceso están en la parte ultravioleta del espectro. La reacción de almacenar energía es evidenciada por un color azul profundo desarrollado en el sólido, el cual persiste durante prolongados periodos de tiempo en el aire. Este color azul se debe a un compuesto de viologeno reducido. El viologeno reducido reacciona rápidamente con oxígeno cuando se prepara en la solución, pero no es reactivo en el sólido porque queda atrapado dentro del sólido denso. El oxígeno y otros agentes externos son incapaces de acceder a las capas interiores del sólido.

Para hacer posible utilizar la energía química almacenada en estos compuestos, una segunda modalidad comprende una estructura más abierta. La ventaja de las estructuras abiertas es que éstas permitirán que reactivos externos tengan acceso rápido a la energía química foto-generada. Estos sólidos están compuestos de una mezcla de los pilares de la primera modalidad comprendiendo además otros ligandos menores entre los pilares. Estos componentes menores dejan espacio abierto este nuevo sólido. Puede usarse un amplio intervalo de diferentes componentes menores que tienen propiedades y tamaños diferentes para preparar estos sólidos, dejando una familia de sólidos muy diversa. La fórmula general para esta segunda modalidad es:



en donde cada uno de Y^1 , Y^2 , Z , X , Me^Y , p , y q son como se definieron anteriormente;

Y^3 es fósforo o arsénico

n tiene un valor de 0.1 a 0.8; y

R^3 es un grupo taponeador u obturador no reducible.

En contraste a los materiales de la primera modalidad los cuales preferentemente se producen como películas sobre un sustrato, los materiales de la segunda modalidad se producen preferentemente como sólidos cristalinos o amorfos. Análogamente a las películas de la primera modalidad, sin embargo, pueden incorporarse metales del Grupo VIII con valencia cero en estas matrices.

Como es evidente de la fórmula XV, dos distintos ligandos hacen complejos a los metales Me^1 y Me^2 . El primero de éstos es análogo al utilizado en la Fórmula III, es decir $\text{Y}^1\text{O}_3\text{-Z-Y}^1\text{O}_3$, y cada uno de tales ligandos es capaz de formar complejos con los dos átomos de metal. El segundo ligando, $\text{Y}^3\text{O}_3\text{R}^3$, es capaz de formar complejo con solo un

ES 2 214 979 B1

átomo de metal. Así, la estructura completa puede verse como una serie de capas paralelas de los metales Me^1 y Me^2 con los grupos $Y^1O_3-Z-Y^2O_3$ sirviendo como pilares. Extendiéndose desde las capas de metal entre los pilares están los grupos $Y^3O_3R^3$, formando como si fueran una serie de “estalactitas” y “estalagmitas” entre los pilares. La estructura resultante tiene así una serie de intersticios alrededor de cada grupo $-Z-$. Las dimensiones de estos intersticios y la hidrofobicidad de sus superficies de definición puede ser controlada por medio de la selección de R^3 . De esta manera, uno puede seleccionar grupos R^3 relativamente pequeños tales como metilo, grupos R^3 creadores de intersticios mayores o relativamente mayores tales como fenilo o benzilo, produciendo con ello intersticios relativamente menores. De forma similar, uno puede impartir propiedades hidrofóbicas a las superficies de definición de los intersticios al emplear un grupo hidrocarburo tal como propilo para R^3 o alternativamente disminuir la hidrofobicidad mediante el empleo de un grupo R^3 el cual está sustituido con un grupo hidrofílico tal como carboxi. Ejemplos de grupos R^3 apropiados incluyen, pero no están limitados a: H, CH_3 , CH_2Cl , CH_2CH_3 , $CH_2CH_2CH_3$, OH, O^- y OCH_3 .

Debido a estos intersticios, es posible introducir metales del Grupo VIII después de que la formación de los complejos, en vez de que después de cada etapa, y luego reducir éstos a valencia de cero, como se describió anteriormente. De aquí que un complejo de la fórmula XV es tratado con una solución acuosa de una sal aniónica soluble de un metal del grupo VIII y la composición resultante es tratada con hidrógeno para producir al metal del grupo VIII en forma coloidal. Estas composiciones pueden ser usadas como catalizadores como se describió anteriormente.

Además, estos intersticios permiten el paso de varias moléculas dentro de los complejos. Por ejemplo, el oxígeno puede introducirse dentro de las matrices y después oxidar a los grupos $-Z-$. Debido a que la forma reducida del grupo $-Z-$ está coloreada mientras que la forma oxidada es blanca o amarilla, este fenómeno puede ser usado para detectar oxígeno a niveles extremadamente bajos.

En adición, la habilidad para controlar las dimensiones de los intersticios permite el uso de estos materiales en la realización de reacciones selectivas. Por ejemplo, es posible reducir selectivamente acetona en una mezcla de acetofenona y 3,5-di-*ter*-butilacetofenona si se seleccionan las dimensiones de los intersticios para permitir el paso de la molécula anterior pero no el de la última, más voluminosa molécula.

Los complejos se preparan fácilmente al tratar una mezcla de $R^3Y^3O_3H_2$ y $H_2Y^1O_3-Z-Y^2O_3H_2$ en la razón molar deseada con una fuente de iones metálicos. La reacción puede conducirse ya sea por reflujo o hidrotérmicamente y los productos son fácilmente aislados y purificados.

Estos sólidos porosos no muestran actividad fotoquímica en el aire debido a la fácil difusión del oxígeno en el interior del sólido. Si los sólidos porosos son radiados con luz ultravioleta bajo condiciones anaeróbicas éstos activan especies, por ejemplo, se forma el aceptante de electrones reducido, observado para los sólidos densos. De forma interesante, la eficiencia fotoquímica de estos sólidos abiertos es mucho mayor que la de los materiales densos. Si los sólidos porosos que fueron irradiados bajo condiciones anaeróbicas son tratados con aire, se blanquean rápidamente. El oxígeno puede difundirse libremente dentro de los sólidos y reaccionar con el aceptante de electrones reducido. El producto de la reacción entre el aceptante de electrones reducido y el oxígeno es el peróxido de hidrógeno. Uno puede usar así estos materiales como catalizadores para la producción fotoquímica de peróxido de hidrógeno.

Sería deseable extraer la energía química almacenada al generar especies de alta energía química móvil que pudieran difundirse fuera del sólido. La meta es incorporar partículas metálicas coloidales dentro del viologeno preferido que contenga los sólidos. Estos metales son bien conocidos a actuar como catalizadores por la acción de viologeno reducido con agua para producir hidrógeno gaseoso. Los experimentos mostraron exitosamente que los materiales de la segunda modalidad podrían ser usados para convertir la energía solar en energía química en la forma de hidrógeno gaseoso. El proceso involucró: 1) foto-generación de viologeno reducido, 2) transferencia de electrones del viologeno reducido a la partícula metálica coloidal, 3) protonación de la partícula metálica y 4) eliminación de hidrógeno gaseoso. Siendo un verdadero catalizador esos materiales acelerarán tanto las reacciones directas como inversas de forma igual, así si el material “metalizado” es tratado con hidrógeno se genera alguna cantidad reducida de viologeno. Sobre esta base estos materiales pueden ser usados como agentes reductores. La energía fotoquímica no es necesaria para producir viologeno reducido: puede usarse hidrógeno para lograr el mismo resultado. El proceso para esta generación química de viologeno reducido es así: 1) adición de hidrógeno a la partícula metálica, 2) transferencia de electrones desde la partícula metálica a la molécula de viologeno formando viologeno reducido y 3) desprotonación del coloide metálico. Los experimentos han mostrado que las moléculas de viologeno de estos materiales pueden ser reducidas cuantitativamente con hidrógeno gaseoso a la presión atmosférica.

Los dibujos esquemáticos de estos sólidos porosos están mostrados en las figuras 2 y 3.

Los siguientes ejemplos servirán para tipificar aún más la naturaleza de la invención, pero no están construidos como una limitación del alcance de ésta, el cual, está definido únicamente por las reivindicaciones anexas.

Ejemplo 1

Dietil 2-bromoetilfosfonato (25 gr.) y 4,4' biperidín (7.35 gr.) en 125 mLs de agua son refluídos durante 3 días. Un volumen igual de ácido clorhídrico concentrado es agregado y el reflujo se continua durante varias horas. La solución es concentrada a 120 mLs por destilación atmosférica y se agregan 550 mL de isopropanol gota a gota con agitación mientras se congela la mezcla en un baño helado. El sólido que se forma es colectado por filtración de vacío y lavado

ES 2 214 979 B1

con isopropanol frío para dar dicloruro de 1,1'-bisfosfonoetil-4,4' bipiridino. (^1H NMR (D_2O) 9.1(d), 8.5(d), 4.2 (m), 2.0(m) ppm; ^{13}C NMR (D_2O) 151, 147, 128, 58, 30 ppm; ^{31}P NMR(D_2O) 17.8(s) ppm; IR (KBr) 3112, 3014, 1640, 1555, 1506, 1443, 1358, 1281, 1175, 1112, 1020, 936, 816, 485 cm^{-1}).

5 En una modalidad similar, utilizando 2,2-bipiridino, 3,3-bipiridino, 2,2-bipirazino, 4,4-biquinolino, 4,4-biisoquinolino, se obtuvo respectivamente dicloruro de 1,1'-bisfosfonoetil-2,2-bipiridino, dicloruro de 1,1'-bisfosfonoetil-3,3-bipiridino, dicloruro de 1,1'-bisfosfonoetil-2,2-bipirazino, dicloruro de 1,1'-bisfosfonoetil-4,4-biquinolino, dicloruro de 1,1'-bisfosfonoetil-4,4-biisoquinolino, dicloruro de 1-fosfonoetil-4-[2-(1-fosfonoetil-4-piridino)vinil]piridino, y dicloruro de 1-fosfonoetil-4-[4-(1-fosfonoetil-4-piridino)fenil]piridino.

10 Otras especies catiónicas, tales como los dibromuros y disulfatos correspondientes son obtenidos al sustituir los ácidos correspondientes, tales como ácido hidrobromico concentrado o ácido sulfúrico, por ácido clorhídrico en el procedimiento de este ejemplo.

15 Ejemplo 2

Sustratos planos de silicio fundido (9 X 25 mm) son limpiados en una solución 1:3 de peróxido de hidrógeno al 30% y ácido sulfúrico concentrado, secados a 200°C durante una hora, y después tratados con una solución refluente de 3-aminopropiltrietoxisilano al 2% (v/v) en 50 mL de octano durante 20 minutos.

20 Los sustratos son enjuagados con octano y acetonitrilo y tratados durante 12 horas a la temperatura ambiente con una solución de 10 mM cada uno de cloruro de fosforilo y 2,6-lutidino en acetonitrilo. Después de enjuagar en agua, los sustratos son tratados con una solución al 65 mM de cloruro de zirconilo durante 3 horas a la temperatura ambiente.

25 El anterior procedimiento puede ser usado para preparar películas multicapa en otros sustratos tales como obleas de silicio y películas de oro depositadas al vapor.

El siguiente sustrato se somete secuencialmente a las siguientes dos etapas.

30 A). Después del retiro de la solución del cloruro de zirconilo, las muestras son enjuagadas completamente con agua desionizada y tratadas con 6 mM de dicloruro de 1,1'-bisfosfonoetil-4,4-bipiridino a 80°C durante 4 horas y después enjuagados perfectamente con agua desionizada. (La absorción se mide a 284 nm después del tratamiento, el coeficiente de extinción medido para el bisfosfonato de 4,4'-bipiridino es de 24,000 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ a 265 nm.)

35 B). Las siguientes muestras son tratadas con una solución de cloruro de zirconilo al 65 mM a la temperatura ambiente durante 1 hora y se enjuagan otra vez perfectamente con agua desionizada.

40 Al término de un ciclo de las etapas A y B, se obtiene una pluralidad de un complejo metálico de la fórmula III, en el cual k es 1, sobre el sustrato plano de soporte de silicio. Cada repetición de las etapas A y B incrementa el valor de k en 1. El número de capas, y así el número de ciclos, se correlaciona con la absorhancia a 284 nm, como puede verse de lo siguiente:

No. de Capas	Absorbancia
0	0.057
1	0.083
2	0.091
3	0.109
4	0.130
5	0.152
6	0.177
7	0.201
8	0.217
9	0.242

ES 2 214 979 B1

(Continuación)

No. de Capas	Absorbancia	
5	10	0.263
	11	0.281
10	12	0.299
	13	0.327
	14	0.341
15	15	0.357
	16	0.367
20	17	0.373
	18	0.383
	19	0.407
25	20	0.423
	21	0.452
30	22	0.458

Ejemplo 3

35 Al sustituir dibromuro de 1,1'-bisfosfonoetil-4,4-bipiridino en el procedimiento del ejemplo 2, se obtiene una serie de composiciones multilaminares que tiene las siguientes absorbancias:

No. de Capas	Absorbancia	
40	1	0.083
	2	0.098
45	3	0.113
	4	0.157
	5	0.182
50	6	0.239
	7	0.286
55	8	0.350
	9	0.353
	10	0.391
60	11	0.465
	12	0.557

65

ES 2 214 979 B1

Ejemplo 4

También se obtienen películas de alta calidad al emplear otros metales en lugar del zirconio en la etapa B, por ejemplo, hafnio, titanio, estaño, galio, etc., como se muestra en el siguiente procedimiento.

Sustratos planos de sílice fundido (9 X 25 mm) son limpiados como se describió en el ejemplo 2 y se depositan sobre estos una capa de 3-aminopropiltrietoxisilano de la fase gaseosa usando el método de Haller, J. Am Chem. Soc., **100**, 8050 (1978). Los sustratos son fosforilados como se describió en el ejemplo 2, enjuagados, y tratados con 10 mL de una solución acuosa al 65 mM de cloruro de hafnilo durante 3 horas a la temperatura ambiente.

Alternando tratamientos con (A) una solución acuosa que contiene dibromuro de 1,1'-bisfosfonoetil-4,4-bipiridino al 6 mM y cloruro de sodio al 20 mM a 80°C durante 4 horas y (B) una solución acuosa 65 mM de cloruro de hafnilo a la temperatura ambiente durante 1 hora, con enjuague perfecto con agua desionizada después de cada uno, produce luego una serie de composiciones multilaminares que pueden caracterizarse espectrofotométricamente a 284 nm.

No. de Capas	Absorbancia
1	0.052
2	0.086
4	0.175
6	0.250
8	0.304
10	0.384
12	0.518

Ejemplo 5

El procedimiento del ejemplo 2 es modificado después de una o más ejecuciones de la etapa A, pero antes de la ejecución de la correspondiente etapa B, al sumergir las muestras en una solución acuosa de tetracloruro de platino dipotasio 6 mM durante 0.5 horas intercambiando de esta manera un anión de tetracloruro de platino por 2 aniones de cloruro. La etapa B se realiza después como se describió en el ejemplo 2.

Después de completar el ciclo final de las etapas A y B, el compuesto es suspendido en agua y se burbujea hidrógeno gaseoso a través de la mezcla durante 2 horas. El platino se reduce a un estado coloidal con valencia cero atrapado en toda la matriz.

Ejemplo 6

Partículas de sílice (1 gr.) son calentadas en un horno secador durante 1 hora y después agitadas con 150 mL de una solución acuosa (60 mM) de cloruro de zirconilo con el sílice (1 gr.) a 60°C durante 2 días. El sólido es aislado por filtración o centrifugación, lavados 3 veces con 150 mL de agua desionizada, y tratado con 150 mL de una solución 20 mM de 1,1'-bisfosfonoetil-4,4-bipiridino durante 6 horas a 65°C con agitación. El sólido es separado de la solución acuosa y lavado 3 veces con agua desionizada.

El sólido es después tratado con 150 mL de una solución 20 mM de hexacloruro de platino potasio durante 3 horas a la temperatura ambiente, intercambiando con ello un anión de hexacloruro de platino por dos aniones de cloruro.

150 mL de una solución 60 mM de cloruro de zirconilo son agregados al sólido y la lechada se agita durante 3 horas a la temperatura ambiente y se lava 3 veces con agua desionizada.

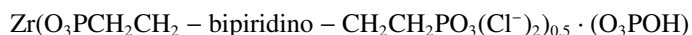
Las etapas anteriores se repiten 4 veces para producir una composición pentalaminar que contiene cationes de platino. El tratamiento de una lechada acuosa de los materiales platinizados con hidrógeno convierte después a los iones de platino en metal coloidal de platino con valencia de 0.

Ejemplo 7

Se disuelve octahidrato de cloruro de zirconilo (1.444 g., 4.8 mmol) en 50 mL de agua y se agrega ácido hidrofúrico al 50% (0.756 g, 19 mmol). A esto se le agrega una solución de 1 gramo de dicloruro de 1,1'-bisfosfonoetil-4,4-bipiridino (2.2 mmol) y 0.516 g. de ácido fosfórico al 85% (4.5 mmol) en 50 mL de agua. La reacción es refluída

ES 2 214 979 B1

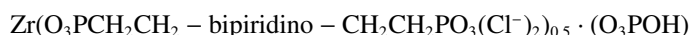
durante 7 días y el producto cristalino blanco es filtrado y lavado con agua, metanol y acetona y secado al aire para dar el complejo mezclado:



El análisis de difracción de rayos X muestra $d = 14\text{\AA}$. El análisis infrarrojo es como sigue: (IR (cm^{-1}), 3126, 3056, 1633, 1562, 1499, 1450, 1217, 1055, 816, 738, 647, 612, 520, 471). ^{31}P NMR (ppm) son: 3.0, -18.6, -24.5.

10 Ejemplo 8

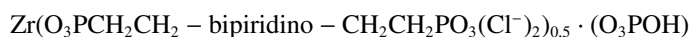
Se disolvió octahidrato de cloruro de zirconilo (0.21 g., 0.7 mmol) en 10 mL de agua y se agrega ácido hidrofúrico al 50% (0.11 g., 2.8 mmol). A esto se le agrega una solución de 0.15 g. de dicloruro de dicloruro de 1,1'-bisfosfonoetil-4,4'-bipiridino (0.35 mmol) y 0.0686 g. de ácido fosfórico al 85% (0.6 mmol) en 10 mL de agua. La solución se coloca en una bombilla de teflón de 45 mL y el volumen total se ajusta a 27 mL. La bombilla es sellada y calentada a 150°C durante 6 días para dar el complejo mezclado:



El análisis de difracción de rayos X muestra $d = 14\text{\AA}$. El análisis infrarrojo y ^{31}P NMR (ppm) son idénticos a aquellos dados en el ejemplo 7.

25 Ejemplo 9

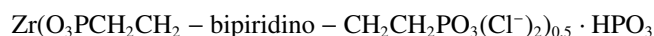
Se disolvió octahidrato de cloruro de zirconilo (0.36 g., 1.12 mmol) en 10 mL de agua y se agregó ácido hidrofúrico al 50% (0.179 g., 4.5 mmol). A esto se le agregó una solución de 0.25 g. de dicloruro de 1,1'-bisfosfonoetil-4,4'-bipiridino (0.56 mmol) y 0.129 g. de ácido fosfórico al 85% (0.11 mmol) en 50 mL de ácido hidrocórico 3N. La reacción es refluida durante 7 días y el producto blanco cristalino es filtrado y lavado con agua, metanol y acetona y secado al aire para dar el complejo mezclado:



El análisis de difracción de rayos X muestra $d = 18.5\text{\AA}$. El análisis infrarrojo y ^{31}P NMR (ppm) son idénticos a aquellos dados en el ejemplo 7.

Ejemplo 10

Se disolvió cloruro de zirconilo (octahidrato) (0.361 g., 1.12 mmol) en 10 mL de agua y se agregó 0.189 g. de ácido hidrofúrico al 50% (4.8 mol). Se disolvió dicloruro de 1,1'-bisfosfonoetil-bipiridino (0.25 g., 0.56 mmol) y ácido fosforoso (0.092 g., 1.12 mmol) en 10 mL de agua, y a esta solución se le agregó la solución acuosa de zirconio. Esta reacción es refluida durante 7 días y el producto blanco cristalino es filtrado, lavado con agua, metanol y acetona y secado al aire para dar el complejo mezclado:



El análisis de difracción de rayos X muestra $d = 18.4\text{\AA}$. El análisis infrarrojo es como sigue: 3126, 3056, 2436, 2358, 2330, 1633, 1555, 1499, 1443, 1386, 1210, 1161, 1048, 830, 731, 548. ^{31}P NMR (ppm) son: 5.5, -9.5.

Ejemplo 11

Siguiendo el procedimiento del ejemplo 10 pero utilizando 0.167 (0.38 mmol) de cloruro de 1,1'-bisfosfonoetil-bipiridino y 0.123 g. (1.5 mmol) de ácido fosforoso, se obtiene el complejo mezclado:



El material es amorfo. El infrarrojo y el ^{31}P NMR (ppm) son idénticos a aquellos dados en el ejemplo 10.

Ejemplo 12

Siguiendo el procedimiento del ejemplo 10, pero utilizando 0.125 (0.28 mmol) de dicloruro de 1,1'-bisfosfonoetil-bipiridino y 0.138 g. (1.68 mmol) de ácido fosforoso, se obtiene el complejo mezclado:



ES 2 214 979 B1

El material es amorfo. El infrarrojo y el ^{31}P NMR (ppm) son idénticos a aquellos dados en el ejemplo 10.

Ejemplo 13

Se disolvió cloruro de zirconilo (octahidrato) (0.151 g., 0.47 mmol) en 10 mL de agua y se agregó ácido hidrofúrico al 50% (0.079 g., 1.9 mmol). Se disolvió dicloruro de 1,1'-bisfosfonoetil-bipiridino (0.105 g., 0.24 mmol) y ácido metilo fosfónico (0.045 g., 0.47 mmol) en 10 mL de agua, y a esta solución se le agregó la solución acuosa de zirconio. La reacción es refluída durante 7 días y el producto blanco cristalino es filtrado, lavado con agua, metanol y acetona y secado al aire para dar el complejo mezclado:



El material es amorfo. El análisis infrarrojo es como sigue: (IR (cm^{-1}), 3450, 3133, 3056, 2922, 1633, 1555, 1499, 1450, 1309, 1168, 1027, 823, 781, 527).

Ejemplo 14

En una modalidad similar a aquella escrita en el ejemplo 8, fueron calentados 0.93 mmol cloruro de zirconilo de, 0.34 mmol de dicloruro de 1,1'-bisfosfonoetil-bipiridino y 0.90 mmol de ácido 3-aminoetilfosfónico en una bombilla a 150°C . Bajo aislamiento como se describió aquí, el complejo amorfo mezclado exhibe el siguiente espectro IR: (IR (cm^{-1}), 3500, 3126, 3055, 1646, 1548, 1499, 1443, 1379, 1154, 1041, 865, 823, 760, 731, 541, 499).

Ejemplo 15

En una modalidad similar a aquella descrita en cualquiera de los ejemplos 7 u 8, se deja reaccionar cloruro de zirconilo, dicloruro de 1,1'-bisfosfonoetil-bipiridino y un coligando que contiene fósforo como se muestra en la siguiente tabla.

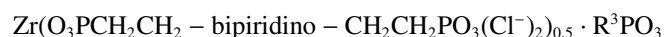
TABLA 1

Co-ligando

Reactivo	mmols	BPBP* (mmols)	ZrOCl ₂ (mmols)	Condiciones
CH ₃ PO(OH) ₂	0.47	0.23	0.47	Ej. 8: 150°C
CH ₃ CH ₂ PO(OH) ₂	1.12	0.56	1.12	Ej. 7
CH ₃ CH ₂ CH ₂ PO(OH) ₂	0.94	0.47	0.94	Ej. 8: 200°C
CH ₃ CH ₂ CH ₂ PO(OH) ₂	0.83	0.41	0.80	Ej. 8: 140°C
HOCOCH ₂ CH ₂ PO(OH) ₂	0.30	0.19	0.15	Ej. 8: 110°C
Fenilo PO(OH) ₂	1.12	0.56	1.12	Ej. 7
ClCH ₂ PO(OCH ₂ CH ₃) ₂	1.12	0.56	1.12	Ej. 7
Benzilo PO(OCH ₂ CH ₃) ₂	0.70	0.33	0.65	Ej. 7

*BPBP= dicloruro de 1,1'-bisfosfonoetilo-bipiridino

Con lo cual se producen complejos mezclados de la fórmula:



ES 2 214 979 B1

Los datos de estos productos son los siguientes:

TABLA 2

5	R ³	Rayos-X	Datos IR
	-CH ₃	*	Ver Ej. 13
	-CH ₂ CH ₃	d = 10.9Å*	Espectro I
10	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	d = 11.8Å*	Espectro II
	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	d = 13.6Å*	Espectro II
	-CH ₂ CH ₂ COOH	d = 15.4Å	Espectro III
	-fenilo	d = 19.7Å*	Espectro IV
15	-CH ₂ Cl	d = 11Å*	Espectro V
	-benzilo	d = 14.5Å	Espectro VI

* = picos presentes que se atribuyen al bisfosfonato metálico puro.

20

Espectro I: (IR(cm⁻¹), 3507, 3126, 3056, 2978, 2943, 2887, 1640, 1563, 1506, 1450, 1393, 1281, 1168, 1048, 872, 830, 738, 541.

Espectro II: (IR(cm⁻¹), 3500, 3126, 3049, 2950, 2866, 1633, 1555, 1499, 1450, 1393, 1246, 1041, 872, 823, 795, 731, 541.

25

Espectro III: (IR(cm⁻¹), 3500, 2915, 1717, 1633, 1415, 1260, 1027, 816, 752, 534.

Espectro IV: (IR(cm⁻¹), 3500, 3126, 3049, 1633, 1555, 1499, 1443, 1386, 1161, 1055, 865, 823, 749, 731, 710, 541.

30

Espectro V: (IR(cm⁻¹), 3500, 3119, 3049, 1633, 1555, 1499, 1443, 1386, 1161, 1055, 865, 823, 759, 731, 710, 541.

Espectro VI: (IR(cm⁻¹), 3500, 3126, 3056, 1633, 1598, 1492, 1450, 1386, 1253, 1161, 1034, 830, 781, 738, 696, 626, 541, 499.

35 Ejemplo 16



40 El complejo como se preparó en el Ejemplo 7 (0.05 g) con 10 ml. de una solución acuosa de tetracloruro de potasio platino a la temperatura ambiente durante dos días. Durante el curso de la reacción, el sólido cambia de blanco a amarillo. El sólido es después aislado por filtración, lavado extensivamente con agua desionizada, y secado al aire. El sólido es suspendido en agua desionizada y se burbujea hidrógeno gaseoso a través de la mezcla durante 10 horas. El sólido cambia de amarillo a púrpura oscuro. El sólido es aislado por filtración, lavado con agua desionizada, y secado al aire para dar un sólido café.

45

Ejemplo 17

50 Un sustrato de oro depositado sobre una película metálica de cromo a su vez depositado sobre vidrio es tratada primero con 3-aminopropiltrietoxisilano y después con cloruro de fosforilo como se describió previamente y luego se somete al procedimiento del Ejemplo 2 tres veces para preparar una composición de la Fórmula III en la cual *k* es 3.

Esta composición muestra una reducción de onda reducida a -0.74 V versus un electrodo calomel saturado. En agua muestra una reducción reversible abajo de -1.4 versus el mismo electrodo estándar.

55 Ejemplo 18

60 Veinticinco miligramos de una composición preparada como se da a conocer en el Ejemplo 6 en 5 ml de ácido etilendiaminatetraacético de disodio como una reducción de sacrificio en celda de 1 cm² es irradiado con una lámpara de 20 Watt/Xe. Se miden los niveles de hidrógeno por cromatografía de gas. La tasa de producción de hidrógeno sobre 18 horas de fotólisis es de 0.07 ml/hr. Pasando la luz a través de un filtro de eliminación de. 330 nm (G<330 nm) disminuye la tasa de producción de hidrógeno por más de un orden de magnitud. Si el filtro es removido, la muestra fotogenera hidrógeno como antes. El quantum dado para la formación de hidrógeno (2 x moles de H₂/moles de fotones que inciden con G<330 nm) en este sistema es de 0.008.

65 Una clase preferida de composiciones de la segunda modalidad consiste de partículas coloidales de Pt y Pd en una matriz de fosfonato de metal viologeno poroso. Estos materiales son muy diferentes de otros catalizadores Pt + Pd; los grupos viologeno hacen una diferencia significativa en la química involucrada. La reducción del oxígeno se lleva a

ES 2 214 979 B1

cabo por el viologeno reducido y no (como es el caso en los materiales de la patente de DuPont) en la superficie coloidal, debido a que la tasa de reducción de oxígeno por viologeno reducido es mucho mayor que las partículas metálicas coloidales. Por la naturaleza de la manera en que los sólidos son preparados, los "promotores" de cloruro o bromuro se incorporan inevitablemente. Se probó un amplio intervalo de materiales diferentes. Un compuesto altamente activo contiene una mezcla de ácido bisfosfónico y fosfato (es decir, $\text{Me}(\text{O}_3\text{P-OH})_1(\text{O}_3\text{P-Z-PO}_3)_{0.5} \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Pt/Pd}$. Los compuestos con el co-ligando de fosfonato donde R^3 es OH fueron encontrados a ser entre 10 y 100 veces más activos que los compuestos donde R^3 era H, CH_3 , CH_2Cl , CH_2CH_3 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$. También se probó un amplio intervalo de diferentes tasas de Pd:Pt. Los catalizadores han sido examinados para determinar su uniformidad y composición. Se disolvieron las muestras en HF y las soluciones resultantes se analizaron por ICP para dar las composiciones metálicas totales (por ciento en peso de Zr, Pt y Pd, véase tabla 3). Se analizaron las partículas individuales por microsonda de electrones y se hallaron que éstas tienen una razón uniforme de Zr:Pt:Pd en todas las partículas.

Un amplio rango de diferentes grupos aceptores de electrones puede ser asociado dentro de esta estructura que podría ser sensible a la reducción por hidrógeno (vía las partículas metálicas coloidales) y uso subsecuente como catalizador para la formación de peróxido de hidrógeno y otras especies reducidas.

Lo siguiente son los resultados de comparaciones lado a lado de los catalizadores novedosos de esta invención con otros catalizadores Pt + Pd los cuales fueron conducidos bajo condiciones idénticas (véase tabla 3). Se analizó la cantidad de metal noble (Pt + Pd) en ambos materiales de esta invención y los otros materiales, y luego se usaron esos análisis para valorar la cantidad de catalizador en los experimentos para tener la misma cantidad de metal noble en cada caso. Las comparaciones fueron realizadas con mezclas de hidrógeno y oxígeno a la presión atmosférica. A presiones aumentadas se incrementará la concentración de peróxido de hidrógeno en el estado estacionario (las tasas de las ecuaciones 1 y 2 anteriores son idénticas para que la concentración de H_2O_2 sea constante con el tiempo).

TABLA 3

	Compuesto de Ej. 24 (anterior)**	Otros catalizadores***
% en peso Pt [es decir, $\text{Pt}/(\text{Pt}+\text{Pd})$]	0.1	0.05-0.16
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ en el estado estacionario (a la presión atm.)	0.14*	0.07
# de vuelta inicial (h^{-1})	30	

* Realmente 0.22 M; En este procedimiento la solución es regresada a 10 ml. antes de se tome una alícuota, para compensar la evaporación. La concentración del estado estacionario del peróxido (razón de reacción 1 = razón de reacción 2) debe ser constante, no importando el volumen de la muestra. De esta manera, cuando la muestra se diluye la cantidad de peróxido contenida es menor. Si las condiciones de reacción son las mismas dando peróxido 0.14 M, pero la mezcla de reacción no se lleva a 10 ml antes de retirar la alícuota, la concentración medida es de 0.22 M. Así, la concentración del estado estacionario del peróxido fue subestimada por aproximadamente 50%.

** $\text{Zr}(\text{O}_3\text{POH})(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{bipiridinoCH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3) \text{Cl} \cdot \text{Pt} \cdot \text{Pd} \cdot 093$

*** El mejor catalizador divulgado en la patente de DuPont (patente norteamericana No. 4,832,938).

Un número de materiales diferentes de acuerdo con la presente invención, tanto sólidos a voluminosos y porosos y películas delgadas depositadas sobre soportes de elevadas áreas de superficie, fueron preparados y estudiados.

Los sólidos voluminosos son preparados al preparar primero al sólido poroso y en capas de la fórmula XV; después los iones de haluro son intercambiados por aniones de polihalometal (tal como PtCl_4^{2-}); y, después los iones de polihalometal son reducidos con hidrógeno para dar un sólido poroso con partículas metálicas impregnadas.

Al llevar a cabo la reacción de intercambio de iones se encontró que se necesitan temperaturas elevadas. A la temperatura ambiente PtCl_4^{2-} es tomado preferencialmente sobre PdCl_4^{2-} , conduciendo a un sólido que es más rico en Pt que la solución a partir de donde fue preparada. Si el intercambio de iones se lleva a cabo a temperaturas elevadas el intercambio es uniforme y la composición en el sólido coincide exactamente con la de la solución.

$\text{Zr}(\text{O}_3\text{POH})(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{bipiridinoCH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3)\text{Cl}$ para los siguientes ejemplos se preparó como en los ejemplos 7, 8 y 9 anteriores. Se incorporaron después varias razones de platino y paladio como sigue:

ES 2 214 979 B1

Ejemplo 19

Zr(O₃POH)(O₃PCH₂CH₂bipiridinoCH₂CH₂PO₃)Cl·Pt·Pd-58

- 5 170 mg de Zr(O₃POH)(O₃PCH₂CH₂bipiridinoCH₂CH₂PO₃)Cl fueron mezclados con 4.6 ml de PdCl₂ (7.3X10⁻³M) y 2.8 ml de K₂PtCl₄ (6.1X10⁻³M). Esta mezcla fue calentada a 60°C con agitación constante durante 1 hora. El polvo amarillo fue filtrado y lavado de tres veces a cuatro veces con agua. El sólido amarillo se suspendió en agua y se burbujeo hidrógeno gaseoso durante media hora a 60°C. El sólido gris/negro fue filtrado y lavado primero con agua y después con etanol. Este sólido se secó después al aire. 0.0072 g. del sólido anterior fueron disueltos en HCl
- 10 concentrado, unas cuantas gotas de HNO₃ concentrado y unas cuantas gotas de HF al 59%. La solución fue diluida a 100 mL y analizada para encontrar Zr, Pt, y Pd por ICP. El análisis (ppm) de la solución es Zr=14.05; Pt=1.01; Pd=0.73.

Ejemplo 20

- 15 *Zr(O₃POH)(O₃PCH₂CH₂bipiridinoCH₂CH₂PO₃)Cl·Pt·Pd-32*

- 260 mg de Zr(O₃POH)(O₃PCH₂CH₂bipiridinoCH₂CH₂PO₃)Cl y 3 ml. de solución de K₂PdCl₄ al 0.11 M y K₂PtCl₄ al 6.4X10⁻³M fueron calentados a 60°C durante 30 minutos con agitación constante. El sólido amarillo así obtenido fue filtrado y lavado varias veces con agua. Este sólido fue resuspendido en agua y tratado con H₂ gaseoso como se mencionó en la primera síntesis. Se disolvieron 0.0136 g. del sólido seco y se analizaron como antes, los valores en ppm:

Zr=24.72;Pt=0.69;Pd=1.5

- 25 *Ejemplo 21*

Zr(O₃POH)(O₃PCH₂CH₂bipiridinoCH₂CH₂PO₃)Cl·Pt·Pd-00

- 30 200 mg de Zr(O₃POH)(O₃PCH₂CH₂bipiridinoCH₂CH₂PO₃)Cl fue tratado con 1 ml de K₂PdCl₄ 0.11 M y 0.18 ml de K₂PtCl₄ 1.6X210⁻³M e hidrogenado como fue mencionado en el ejemplo anterior). 0.0117 g de el sólido negro final fueron disueltos en HCl concentrado, unas cuantas gotas de HNO₃ concentrado y unas cuantas gotas de HF al 50%. Esa solución fue diluida a 25 ml. El análisis de la solución es como sigue: Zr(ppm)=48.92; Pt=no detectado; Pd (ppm)=6.75

- 35 *Ejemplo 22*

Zr(O₃POH)(O₃PCH₂CH₂bipiridinoCH₂CH₂PO₃)Cl·Pt·Pd-30

- 40 200 mg de Zr(O₃POH)(O₃PCH₂CH₂bipiridinoCH₂CH₂PO₃)Cl, 1 ml de K₂PdCl₄ al 4.8X10⁻²M y 0.275 ml de K₂PtCl₄ al 4.7X10⁻²M fueron agitados a 60°C durante 20 minutos. El sólido amarillo así obtenido fue filtrado, lavado con agua e hidrogenado como antes. Se disolvieron 0.125 g del sólido como se indicó anteriormente y se diluyó a 25 ml para el análisis para dar Zr=49.91 ppm, Pt=2.15 ppm, Pd=4.92 ppm.

- 45 *Ejemplo 23*

Zr(O₃POH)(O₃PCH₂CH₂bipiridinoCH₂CH₂PO₃)Cl·Pt·Pd-11

- 50 500 mg de Zr(O₃POH)(O₃PCH₂CH₂bipiridinoCH₂CH₂PO₃)Cl, fueron refluídos durante 6 horas con 15 ml de PdCl₂ al 7.4X10⁻³M y 0.99 ml de K₂PtCl₄ al 5.1X10⁻³M. El sólido fue filtrado, lavado y como lo que se indicó antes. La hidrogenación del sólido fue llevada a cabo como se indicó antes, excepto que durante 1 hora se disolvieron 0.0172 g de este sólido como se indicó anteriormente y se diluyó a 25 ml para el análisis, para dar Zr=70.29 ppm, Pt=1.18 ppm, Pd=9.10 ppm.

- 55 *Ejemplo 24*

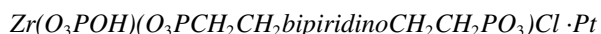
Zr(O₃POH)(O₃PCH₂CH₂bipiridinoCH₂CH₂PO₃)Cl·Pt·Pd-093

- 60 500 mg de Zr(O₃POH)(O₃PCH₂CH₂bipiridinoCH₂CH₂PO₃)Cl, 15ml de PdCl₂, al 7.4X10⁻³M y 0.99 ml de K₂PtCl₄ al 5.1X10⁻³M fueron refluídos durante 65 horas. Se filtró, lavó e hidrogenó como se mencionó en el ejemplo previo. Se disolvió 0.018 g. del sólido como se indicó anteriormente, y se diluyó a 25 ml para el análisis, para dar Zr=127.98 ppm; Pt=0.78 ppm; Pd=7.72 ppm.

65

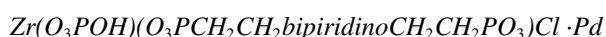
ES 2 214 979 B1

Ejemplo 25



200 mg de $\text{Zr}(\text{O}_3\text{POH})(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{bipiridinoCH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3)\text{Cl}$ fueron tratados con 2 ml de solución al $5.1 \times 10^{-3}\text{M}$ de K_2PtCl_4 a 60°C durante 1 hora. El sólido fue filtrado, lavado e hidrogenado como se mencionó en el ejemplo previo. Se usaron 0.0162 g. del sólido para preparar una solución de 25 ml para el análisis, para dar $\text{Zr}=117.9$ ppm; $\text{Pt}=20.01$ ppm.

10 Ejemplo 26



100 mg de $\text{Zr}(\text{O}_3\text{POH})(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{bipiridinoCH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3)\text{Cl}$ y 1 ml de PdCl_2 al $6.3 \times 10^{-2}\text{M}$ fueron tratados a 60°C durante 4 horas. El sólido anaranjado fue filtrado, lavado e hidrogenado como se indicó anteriormente. Se disolvieron 0.0131 g. del sólido en 25 ml como se mencionó anteriormente para el análisis, para dar $\text{Zr}=92.96$ ppm; $\text{Pd}=8.54$ ppm.

Los materiales se depositaron sobre soportes de áreas de superficie elevada en un proceso multietapa, como se describió anteriormente. El intercambio de iones puede llevarse a cabo ya sea cuando la película se está depositando después de que se prepara.

Ejemplo 27

25 *Síntesis de $\text{SiO}_2\cdot\text{Zr}(\text{O}_3\text{POH})(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{bipiridinoCH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3)\text{Cl}$*

1 g. de gel de sílice (Selecto, Inc. Cat#162544, lot#216073) fue calentado a 200°C durante 1 hora. Este fue tratado con 150 ml de ZrOCl_2 al 65 mM a 60°C durante 2 días. Esto fue seguido por un tratamiento con 150ml de solución, el cual consiste de $(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{bipiridinoCH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3)\text{Cl}$ al 20 mM, ácido fosfórico al 20 mM, y NaCl al 60 mM a 60°C durante 18 horas. Estos tratamientos fueron repetidos 4 veces. Al final el sólido amarillo pálido fue lavado con agua y secado.

Ejemplo 28

35 *$\text{SiO}_2\cdot\text{Zr}(\text{O}_3\text{POH})(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{bipiridinoCH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3)\text{Cl}\cdot\text{Pt}\cdot\text{Pd}\cdot 21$*

270 mg de $\text{SiO}_2\cdot\text{Zr}(\text{O}_3\text{POH})(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{bipiridinoCH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3)\text{Cl}$ fueron tratados con 3 ml de solución, la cual era K_2PdCl_4 al 0.12 M y K_2PtCl_4 al $6.4 \times 10^{-3}\text{M}$ a 60°C durante 1 hora, se filtró y lavó. El sólido fue hidrogenado como se mencionó anteriormente. Se disolvió 0.494 g. de este sólido en HCl , HNO_3 , y 50 HF y se diluyó a 25 ml. Análisis: $\text{Zr}=166.8$ ppm; $\text{Pt}=2.97$ ppm; $\text{Pd}=10.89$ ppm.

Ejemplo 29

Se prepararon muestras como se describió anteriormente en la síntesis de cada compuesto en los ejemplos 19-28. El contenido metálico de estas soluciones fue determinado por ICP. El porcentaje en peso de viologeno fue estimado del valor de Zr, asumiendo que hay 2 átomos de Zr por molécula de viologeno en el sólido. La unidad de viologeno fue tomada como $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$. Los datos resultantes están presentados en la tabla 4.

TABLA 4

Análisis elemental de todos los compuestos listados en esta divulgación (ICP sobre muestras disueltas). (% es el porcentaje en peso)

Compuesto	R(obs)	R(teo)	%Pt	%Pd	%Zr
DU-D, muestra 1	0.02	0.08	0.01	0.38	0
DU-D, muestra 2	0.08	0.093	0.02	0.23	0
DU-F	0.2	0.3	0.05	0.2	0
DU-H	0.65	0.7	0.15	0.08	0

ES 2 214 979 B1

TABLA 4 (continuación)

	Compuesto	R(obs)	R(teo)	%Pt	%Pd	%Zr
5	Zr*PV(POH)*Pd	0	0	0	1.63	17.74
	Zr*PV(POH)*Pt*Pd-005	0	0.005	no det	1.44	17.24
10	Zr*PV(POH)*Pt*Pd-093	0.092	0.093	0.11	1.07	17.78
	Zr*PV(POH)*Pt*Pd-11	0.16	0.093	0.32	1.65	16.37
	Zr*PV(POH)*Pt*Pd-14	0.14	0.09	2.42	1.48	18.29
15	Zr*PV(POH)*Pt*Pd-30	0.29	0.14	0.43	1.17	18.71
	Zr*PV(POH)*Pt*Pd-32	0.32	0.093	0.51	1.1	18.18
20	Zr*PV(POH)*Pt*Pd-58	0.58	0.49	1.4	1.01	19.51
	Zr*PV(POH)*Pt	1	1	3.09	0	18.19
	Zr*PV(POH)*Pd+PtCl ₄	0.85	descon	3.86	0.66	46.56
25	Zr*PV*Pt	1	1	4.3	0	12.35
	Zr*PV(PH)*Pt	1	1	7.96	0	14.87
30	Zr*PV(POH)*Pt+PdCl ₄	0.6	descon	2.35	1.57	16.55
	SiO ₂ *Zr*PV(POH)*Pt*Pd-11	.11	0.093	0.1	0.78	8.06
	SiO ₂ *Zr*PV(POH)*Pt*Pd-21	.21	0.093	0.15	0.55	8.7
35	SiO ₂ *Zr*PV(POH)*Pt*Pd-27	.27	0.093	0.35	0.9	2.67

Definiciones de la Tabla 1

DU-D: Patente norteamericana 4,832,938 de DuPont Tabla 1 A prep D;

DU-F: Patente norteamericana 4,832,938 de DuPont Tabla 1 A prep F;

DU-H: Patente norteamericana 4,832,938 de DuPont Tabla 1 A prep H.

Zr*PV (POH) = Zr(O₃POH)(O₃PCH₂CH₂bipiridinoCH₂CH₂PO₃)Cl

Zr*PV(PH) = Zr(O₃PH)(O₃PCH₂CH₂bipiridinoCH₂CH₂PO₃)Cl

Zr*PV = Zr(O₃PCH₂CH₂bipiridinoCH₂CH₂PO₃)Cl

R = Pt/(Pt+Pd) (peso/peso)

R(obs.) = La razón calculada del análisis de Pt y Pd por ICP.

R(teo) = La razón calculada de las concentraciones iniciales de Pt y Pd en la solución de reacción.

Formación de peróxido de hidrogeno

Los materiales de la presente invención pueden ser usados como catalizadores para la producción de peróxido de hidrógeno. El proceso comprende tratar una suspensión acuosa del catalizador con una fuente de oxígeno y una fuente de hidrógeno. Las fuentes de oxígeno incluyen oxígeno puro, aire, ozono, o cualquier óxido de nitrógeno. La suspensión también puede contener ácidos o bases para controlar el pH del sistema.

ES 2 214 979 B1

Ejemplo 30

Una cantidad de cada uno de los catalizadores se colocó en un tubo de plástico de 50 ml. Se agregó 10 ml de solución al 0.15 M de acetanilida en HCl al 0.1 M a cada tubo y fue sellado con un séptum de goma. Una mezcla de oxígeno e hidrógeno fue burbujeada a través de la suspensión. En algunos casos se usó aire en vez de O₂. En intervalos de tiempos secuenciales, comenzando en 1 hora (hasta 28 horas) la pérdida del volumen de la solución debido a la evaporación disimulada mediante la adición de 0.15 mM de solución de acetanilida en HCl 0.1 M y una cantidad de la mezcla de reacción fue retirada y diluída a 5 ml con solución de sulfato de titanio previamente preparada en ácido sulfúrico. La absorbancia de las soluciones se registró a 410 nm. El ensayo calorimétrico ha sido verificado por titulación de las mismas soluciones con KMnO₄ y demostró ser muy exacto. La tabla 4 muestra los análisis elementales de los compuestos sintetizados y/o usados. Los datos muestran las propiedades catalíticas de los compuestos en la producción de peróxido de hidrógeno en varias etapas y bajo varias condiciones, incluyendo diferentes razones de Pt a Pd y un número de pHs.

Los datos listados en la tabla 5 representan la producción de H₂O₂ para dos materiales referidos de acuerdo con la presente invención y algunos otros catalizadores. La tabla 6 muestra datos de pruebas similares para otros compuestos de acuerdo con la presente invención y los otros compuestos. La tabla 7 muestra datos colectados para varios catalizadores que tienen diferentes razones de Pt a Pd. La tabla 8 muestra datos a un número de diferentes pHs.

TABLA 5

Formación de peróxido de hidrógeno, pH=1 atm

La cantidad de catalizadores usados en cada experimento fue ajustada para dar un número constante de moles de Pt+Pd en cada experimento.

Compuesto	Razón de gas H ₂ :O ₂	Cantidad de catalizador (mg)	Tiempo (hrs.)	[H ₂ O ₂] (nM)	# vueltas iniciales
Zr·PV(POH)·Pt·Pd-093	1:10	22	1	12	10.8
			2.5	28	
			5	43	
			7	44	
			8.5	50	
			24	99	
	1:5	23	1.3	33	29.4
			2.3	51	
			4.6	71	
			6.3	79	
			8.3	80	
			24	140	
	1:10	22	1	10	8.8
			2.2	21	
			3.5	29	
			5.0	37	
			7.3	48	
			22	101	

ES 2 214 979 B1

TABLA 5 (continuación)

5	Compuesto	Razón de gas H ₂ :O ₂	Cantidad de catalizador (mg)	Tiempo (hrs.)	[H ₂ O ₂] (nM)	# vueltas iniciales
		1:20	24	1	11	10
				2.4	28	
10				4.2	39	
				5.7	53	
15				8.2	71	
	Zr·PV(POH)·Pt·Pd-093	1:40	23	1	2.4	2.4
				3.5	28	
20				5.5	45	
				7.5	54	
25				23	88	
				26	79	
				28	76	
30	Si·Zr·PV(POH)·Pt·Pd-21	1:5	44	1	10	10
				2.5	22	
35				4	31	
				6.5	33	
40				8.3	33	
				9	33	
45	DU-D, Muestra 2	1:5	118	1	16	16
				2.9	31	
				3.9	38	
50				5.9	49	
				7.9	58	
				23	77	
55	DU-H	1:5	128	1.1	16	16
				2.5	24	
60				4	32	
				7.3	36	
				23	50	
65				26	50	
				28	50	

ES 2 214 979 B1

TABLA 5 (continuación)

Compuesto	Razón de gas H ₂ :O ₂	Cantidad de catalizador (mg)	Tiempo (hrs.)	[H ₂ O ₂] (nM)	# vueltas iniciales
DU-F	1:5	122	1	10	10
			2.3	19	
			4	30	
			6	44	
			9	58	
			24	46	

20 DU-D: Patente norteamericana No. 4,832,938 Tabla 1 prep D.
 DU-F: Patente norteamericana No. 4,832,938 Tabla 1 prep F.
 DU-H: Patente norteamericana No. 4,832,938 Tabla 1 prep H.
 Zr*PV (POH) = Zr(O₃POH)(O₃PCH₂CH₂bipiridinoCH₂CH₂PO₃)Cl
 Zr*PV(PH) = Zr(O₃PH)(O₃PCH₂CH₂bipiridinoCH₂CH₂PO₃)Cl
 25 Zr*PV = Zr(O₃PCH₂CH₂bipiridinoCH₂CH₂PO₃)Cl
 Pd-Pt# se refiere a Pt/(Pt+Pd)(peso/peso)

TABLA 6

30 *Comparación de los catalizadores de DuPont y los catalizadores novedosos de acuerdo con la presente invención usando una razón de H₂:O₂ de 2:1 (O₂ del aire), a pH=1. La cantidad de catalizador usado en cada experimento fue ajustada para dar un número constante de moles de Pd+Pt en cada experimento*

Compuesto	Cantidad (mg)	H ₂ O ₂ (mM) a 18 hrs.	H ₂ O ₂ (mM) a 45 hrs.	% Mol Pd
DU-D	152	4.6	1.0	0.545
DU-F	246	2.2	0.5	0.464
DU-H	262	4.6	4.5	0.200
Zr*PV(POH)*Pt*Pd-58	25	12.5	2.6	0.238
Zr*PV(POH)*Pt*Pd-32	38	22.5	15.1	0.394
Zr*PV(POH)*Pt*Pd-30	42	18.3	9.0	0.386
Zr*PV(POH)*Pt*Pd-00	43	13.7	10.1	0.584
SiO ₂ *Zr*PV(POH)*Pt*Pd-27	49	3.5	2.6	0.416

ES 2 214 979 B1

TABLA 6 (continuación)

	Compuesto	Cantidad (mg)	H ₂ O ₂ (mM) a 18 hrs.	H ₂ O ₂ (mM) a 45 hrs.	% Mol Pd
5	Zr*PV*Pt	25	0.5		
	Zr*PV(PH)*Pt	40	0.6		
10	Zr*PV(POH)*Pt	30	5.5		

DU-D: Patente norteamericana No. 4,832,938 Tabla 1 prep D.

DU-F: Patente norteamericana No. 4,832,938 Tabla 1 prep F.

DU-H: Patente norteamericana No. 4,832,938 Tabla 1 prep H.

15 Zr*PV (POH) = Zr(O₃POH)(O₃PCH₂CH₂bipiridinoCH₂CH₂PO₃)Cl

Zr*PV (PH) = Zr(O₃PH)(O₃PCH₂CH₂bipiridinoCH₂CH₂PO₃)Cl

Zr*PV = Zr(O₃PCH₂CH₂bipiridinoCH₂CH₂PO₃)Cl

Pd-Pt# se refiere a Pt/(Pt+Pd)(peso/peso)

20

TABLA 7

Producción de H₂O₂ a partir de catalizadores con cantidades diferentes de Pt (diferentes valores de R) Mezcla de 2:1 a H₂:O₂ (se usó aire como la fuente del oxígeno) 1 atm, pH=1

25

	Compuesto	Cantidad (mg)	Tiempo (hrs.)	H ₂ O ₂ (mM)
30	Zr·PV(POH)·Pt·Pd-005	28	1	2.2
			23	2.5
			27.5	2.5
			30	2.7
40	Zr·PV(POH)·Pt·Pd-11	29	1	2.8
			23	4.5
			27.5	5.8
			30	8.9
45	Zr·PV(POH)·Pt·Pd-093	56	1	4.2
			7	7.7
50	Zr·PV(POH)·Pt·Pd-32	31	1	2.5
			23	4.9
			27.5	5.1
			30	5.2
60	Zr·PV(POH)·Pt·Pd-58	30	1	2.2
			23	3
			27.5	2.9
			30	2.9

65 Zr*PV(POH) = Zr(O₃POH)(O₃PCH₂CH₂bipiridinoCH₂CH₂PO₃)Cl Pd-Pt# se refiere a Pt/(Pt+Pd)(peso/peso)

ES 2 214 979 B1

TABLA 8

Alternando el pH con HCl, $H_2:O_2=1:5$ atm usando $Zr(O_3POH)(O_3PCH_2CH_2bipiridinoCH_2CH_2PO_3)Cl \cdot Pt \cdot Pd-093$

pH	Cantidad de comp. (mg)	Tiempo (hrs.)	H ₂ O ₂ (nM)	# repeticiones (total)
1	23	1.3	33	29
		2.3	51	
		4.6	71	
		6.3	79	
		8.3	80	
		24	140	125
2	22	1.3	18	17
		3.3	68	
		4.8	78	
		5.8	80	
		6.8	89	85
3	23	1.0	17	16
		2.8	13	
		4.0	23	21
		6.3	19	

Todos los ejemplos anteriores involucraron reacciones a presión atmosférica. Dos parámetros son importantes en este aspecto, estos son la razón inicial de la formación de peróxido de hidrógeno y la concentración de estado estacionario del peróxido de hidrógeno. La concentración de estado estacionario indica la concentración a la cual el sistema está formando agua a partir de peróxido a la misma razón que el peróxido está siendo formado. El mejor valor de estado estacionario observado fue de 140 mM (tabla 5). En el estado estacionario la razón de reducción de oxígeno (ecuación 3) y la reducción de peróxido de hidrógeno (ecuación 4) son iguales, para que la concentración de peróxido de hidrógeno sea constante. La razón inicial de la reacción en estos experimentos es de 30 veces por hora (basado en las moles de viologeno presente en el sistema). Estos experimentos fueron llevados a cabo con un catalizador que tiene una R de 0.093 y una mezcla de 1:5 de H₂:O₂. El mejor catalizador de DuPont (DU-D) tratado de forma idéntica produjo sólo peróxido de hidrógeno al 77 Mm en el estado estacionario. Conforme la mezcla de H₂ y O₂ se hacía más rica en oxígeno (por ejemplo, H₂:O₂=1:10) la cantidad de peróxido de hidrógeno producido disminuye.

Otros catalizadores pierden una buena fracción de su actividad muy rápidamente. Para probar esto tomamos una muestra del catalizador y lo usamos en varios experimentos sucesivos. Los resultados están mostrados en la tabla 9. Para minimizar los peligros, se usó una mezcla de hidrógeno y aire en estos experimentos, para que los valores del estado estacionario para la concentración de peróxido sean relativamente bajos para los números arriba denotados. Los primeros 3 experimentos muestran un nivel muy similar de producción de peróxido. El cuarto experimento muestra un nivel de actividad menor que los primeros tres. Este nivel de actividad es aún mucho mayor que el observado para el catalizador de DuPont bajo condiciones idénticas. El análisis elemental muestra que después del cuarto ciclo, el por ciento en peso de Pt y Pd ha subido ligeramente, mientras que la cantidad de Zr ha bajado. Esta observación sugiere que el decremento en la actividad tiene que ver con la disolución parcial del fosfonato metálico.

ES 2 214 979 B1

TABLA 9

Formación de peróxido de hidrógeno usando Zr·PV(POH)·Pt·Pd-093, PH=1, H₂:O₂=2:1 (se usó aire como fuente de O₂), presión=1 atm

5

Ciclo #	tiempo (hrs.)	[H ₂ O ₂] (nM)	total de vueltas
1er	1	4.2	1.5
	2.5	4.3	
	5	6.1	
	7	7.7	2.8
	25	4.6	
2do.	1	4.5	2.6
	2.8	9.8	5.6
	5.1	7.9	
	6.8	8	
3er	1	7.1	4.0
	5	10.7	6.1
	7	3.6	
4°	1.2	4.2	2.4
	3	4.1	
	6	4.5	2.6

10

15

20

25

30

35

40 Ejemplo 31

Formación de peróxido de hidrógeno a alta presión

Se realizó un número de experimentos con varias combinaciones de presiones de gas (H₂, O₂, N₂) en un recipiente de presión de 70 ml. Se agregaron al recipiente 5 ml de HCl al 0.1M y 25mg de Zr(O₃POH)(O₃PCH₂CH₂bipiridinoCH₂CH₂PO₃) Cl*Pt*Pd-14 al recipiente. Se agregó una mezcla de oxígeno, hidrógeno, y nitrógeno a las presiones prescritas. Las reacciones fueron dejadas proceder durante varios tiempos (Tabla 10). Las concentraciones de H₂O₂ son similares a las obtenidas en los experimentos a la presión atmosférica (véase lo anterior). Los datos muestran que un incremento ya sea en el volumen del recipiente reactor o un incremento en la presión produciría concentraciones de H₂O₂ mayores, es decir, si P_{H₂} (véase por ejemplo el ejemplo 2 en la tabla 10).

50

TABLA 10

Tiempo (hrs)	[H ₂ O ₂] final (moles)	Presión Total (psi)	P _{O₂} (psi)	P _{H₂} (psi)	P _{N₂} (psi)	Moles de H ₂ en el sistema	Rendimiento de H ₂ O ₂ en relación a H ₂ en el sist.
15	0.143	175	100	15	60	0.0029	25%
23	0.214	175	100	15	60	0.0029	37%
48*	0.410	175	100	15	60		

55

60

65

ES 2 214 979 B1

TABLA 10 (continuación)

Tiempo (hrs)	[H ₂ O ₂] final (moles)	Presión Total (psi)	P _{O₂} (psi)	P _{H₂} (psi)	P _{N₂} (psi)	Moles de H ₂ en el sistema	Rendimiento de H ₂ O ₂ en relación a H ₂ en el sist.
18	0.084	150	120	6	24	0.0011	38%
13	0.062	150	120	6	24	0.0011	28%

*Después de 24 horas el sistema fue ventilado y se agregó una carga fresca de la misma mezcla gaseosa, luego se dejó reaccionar durante otras 24 horas.

Ejemplo 32

Síntesis de plantilla de polímero de fosfonato derivado

Dietilo-4-bromobutilfosfonato hecho por de Michealis-Arbusov Rearrangement de Br(CH₂)₄Br con fosfito de trietilo. Se calentó 1,4-dibromobutano (21.5 g, 100 mm) y trietilfosfito (6.65 g, 40 mm) a 150°C durante 6 horas. El 1,4-dibromobutano sin reaccionar fue retirado por destilación al vacío.

Poli(4-vinilpiridino)(PVP-C₄P). Se disolvió PVP (1 g, 9.5 mM) en 60 ml de N,N-dimetilformamida (DMF) con 1.48 g. (5.4 mm) de dietilo-4-bromobutilfosfonato. La mezcla fue agitada a 60°C durante dos horas y el DMF fue removido al vacío. El sólido restante fue lavado con una mezcla de 1:4 (v:v) de metanol y éter de dietilo, y después refluída en éter durante 2 horas. La muestra del sólido fue filtrada y secada. La muestra seca se disolvió después en 30 ml de cloruro de metileno, se agregará 12 g. de bromotrimetilsilano y la mezcla fue agitada durante 6 horas bajo una atmósfera de Ar. Se agregó H₂O (80 ml) y la solución fue agitada una hora más. Se separó la fase de agua, y se retiró bajo vacío para obtener el sólido amarillo-café (PVP-C₄P). El análisis CHN de PVP-C₄P dió C:55.76, H:6.67, N:8.20. Este análisis es consistente con el 25% de los grupos piridilo que están siendo alquilados.

[C₇H₇N]₃[C₁₁H₁₇NO₃PBr]*3H₂O podría dar un análisis CHN de C: 55.57, H:6.41, N:8.10. El NMR espectro de PVP-C₄P consiste de líneas relativamente amplias, debido a la naturaleza polimérica del material aparecen 3 líneas en el espectro 1H NMR en D₆-NMSO-D₂O a 8.2, 6.6, y 1.6 ppm con intensidades integradas de 1.1 y 2.4. Esta razón es consistente con el 25% de derivación si los dos picos de campo descendente son asignados a las resonancias de piridilo/piridino y el pico en 1.6 ppm es atribuido a todos los grupos CH₂ excepto uno que está ligado al nitrógeno (con base en compuestos modelos, se espera que el último pico caiga bajo HDO), debido a que esto debe dar una razón de 1:1:2.3.

Ejemplo 33

Se prepararon coloides de platino vía reducción de solución de hexacloroplatinato mediante citrato de sodio. La reducción fue similar a aquella descrita por Brugger y colaboradores, excepto en que la temperatura fue mantenida a 90°C para obtener tamaño de partícula uniforme (P. Brugger, P. Cuendet, M. Gatzel, J. Am. Chem. soc., (1981), 103, página 2923.) K₂PtCl₆ (40 mg) fue disuelto en 300 ml de agua destilada y la solución fue calentada a 90°C. Una solución acuosa de citrato de sodio (30 ml, citrato de sodio al 1% en peso) fue agregada y la solución agitada durante 3 horas. Después la suspensión de coloide fue enfriada. a la temperatura ambiente, se agregó resina de intercambio Amberlita-MB-1 y la mezcla fue agitada para remover el exceso de citrato hasta que la conductividad de la solución era menor a 5 m S/cm.

Ejemplo 34

Depósito o crecimiento de viologeno/bisfosfonato de zirconio (ZrVP) sobre PVP/C₄P

Se disolvió el polímero PVP/C₄P (50 mg.) en 50 ml de la suspensión coloide de Pt descrita anteriormente. La razón de peso de Pt:polímero es de 1:2.5. Después de que la mezcla fue agitada durante 1 hora para alcanzar el equilibrio, se disolvieron 0.3 mg. de ZrOCl₂·8H₂O en la suspensión de PVP/C₄P/Pt. La mezcla fue agitada a la temperatura ambiente toda la noche para completar la reacción de los iones Zr⁴⁺ con los grupos fosfonato del polímero. La mezcla fue luego dializada contra agua destilada para remover los iones libres. El tipo de peso molecular del tubo de diálisis usado fue de 12,000-15,000.

La diálisis se llevó a cabo hasta que la conductividad del agua era menor que 5 mS/cm. La suspensión fue vuelta a vaciar en una matraz, se agregó 0.04 g. de ácido bisfosfónico de viologeno y la mezcla fue agitada a 60°C toda la noche, un proceso de diálisis similar fue llevado a cabo a una conductividad de menos de 5 mS/cm. Los tratamientos de zirconio y bisfosfonato se realizaron repetidamente hasta 5 veces para depositar capas múltiples de materiales ZrVP.

Ejemplo 35

Generación fotoquímica de hidrógeno

5 La generación fotoquímica de hidrógeno fue llevada a cabo al irradiar muestras de la plantilla de polímero ZrVP sobre coloides Pt (ejemplo 34) en soluciones EDTA. La suspensión se mantuvo en una celda de 1 cm² mantenida a 20°C por todo el experimento fotoquímico. Una mezcla de 4 ml de la suspensión muestra y 1 ml de NaEDTA al 0.1 M (agente reductor de sacrificio) fueron completamente desgasificados al burbujear N₂ a través de la suspensión antes de la fotólisis. La muestra fue irradiada después con una lámpara de Hg/Xe de 200 watts. Se midieron los niveles de hidrógeno por GC (Cromatografía de gas).

15 La fotólisis de una muestra de suspensión con 11 ml. de ZrVd(Cl) en NaEDTA al 0.05 M mediante una lámpara Hg/Xe de 200 watts conduce a una razón de producción de hidrógeno de 0.25ml/hr. durante la primera hora. EDTA se usa como un reductor de sacrificio para hacer ciclar al sistema. La razón de producción de hidrógeno disminuye gradualmente en tiempo de relación más prolongado. Esto es similar a aquello en películas delgadas multicapa desarrolladas sobre superficie de sílice.

20 Pasando la luz a través de un filtro aislador de 260 nm disminuye la razón de producción de hidrógeno en aproximadamente 50%, pero se produce alrededor de 20% más hidrógeno en periodo de tiempo más prolongado. La dependencia de la longitud de onda para la fotoproducción de hidrógeno en este sistema se correlaciona bien con la observada en la formación del estado de carga separada tanto en muestras microcristalinas como de película delgada de ZrPd(Cl).

Ejemplo 36

25

Preparación de muestra y sustrato

30 El polímero PVP-C₄P (peso molecular=100,000) fue sintetizado a partir de poli(4-vinilpiridino) y dietil,4-bromobutil-fosfonato mediante el método descrito en el ejemplo 32. Se preparó H₂O₃PCH₂CH₂(bipiridino)CH₂CH₂PO₃H₂ Cl₂(V2P), fue preparado como se describió en el ejemplo 1. Obleas de silicio pulido de un solo cristal y portaobjetos microscópico de sílice fundido (cuarzo) (~1x3 cm²) y láminas de oro, platino y paladio de 0.05-0.1 mm de espesor (~1x0.5 cm²) fueron usados como sustratos. Estos fueron limpiados antes de usarse con una mezcla de H₂SO₄ concentrado y H₂O₂ al 30% (3:1 v/v), enjuagados perfectamente con agua destilada y calentados a 500°C toda la noche para proveer una superficie dehidroxilada.

35

Procedimiento de inicialización de superficie

40 Una oblea de silicio, portaobjetos de cuarzo o banda de lámina metálica fue sumergida dentro de una solución acuosa al 0.5% (p/p) de PVP-C₄P. Después de 5 minutos el portaobjetos fue removido de la solución y secado al soplar N₂ puro. Una capa de solución 80 mM de ZrOCl₂ fue aplicada a la superficie del portaobjetos para llevar a cabo el enlace covalente de los residuos de ácido fosfónico del polímero, y la película fue secada al aire. Para estar seguro de que el polímero quedó completamente en enlace covalente con los iones Zr⁴⁺, el proceso fue repetido 2 veces. El portaobjetos fue lavado después con agua destilada para remover los iones extras de la superficie.

45 *Depósito de la película*

50 Se produjeron multicapas del compuesto ZrPV(Cl) sobre las superficies ricas en zirconio al sumergir repetidamente el sustrato inicializado en la solución acuosa de V2P 10 mM a 80°C durante 4 horas (etapa 1), luego en la solución acuosa de ZrOCl₂ 60 mM a la temperatura ambiente durante 2 horas (etapa 2). La superficie fue completamente enjuagada con agua destilada entre las inmersiones (etapa 3). Las etapas 1-3 constituyeron un ciclo de tratamiento. Se hicieron varias películas al repetir hasta 15 ciclos. En el último ciclo la etapa 2 usualmente fue omitida.

Ejemplo 37

55 Se obtuvieron imágenes microscópicas de fuerza atómica con el microscopio de sonda exploradora NanoScope III (instrumentos digitales). La superficie fue visualizada en un modo de enrosque hembra con voladizos de sílice (F₀ típica de 320-360 KHz) las imágenes AFM (0.5X0.5 μm²) de las muestras revelan sus características finas y demuestran que la estructura y los espesores de las películas preparadas en la misma forma dependen de la naturaleza del sustrato. Todas las muestras mostraron un incremento significativo en la rugosidad RMS en las películas depositadas.

60

65 La examinación de imágenes AFM muestra que en todos los casos los materiales que se depositan sobre la superficie, consisten de microcristalitos. En contraste con el depósito de películas multicapa de alcanobisfosfonato de Zn y Cu (Yang, H.C., K. Aoki, H.-G. Hong, D.D. Sackett, M. F. Arendt, S.-L. Yau, C. M. Bell, T. E. Mallouk J. Am. Chem. soc. 1993, 115, 11855-11862), lo cual resulta en el alisamiento de la rugosidad de la superficie. Los cristales son menores en el caso de sustratos de cuarzo y silicio y mayores en el caso de metales. No parece haber correlación directa entre la rugosidad total de la película y el tamaño del cristal, así como también entre la rugosidad del sustrato desnudo y el de la película encima de éste. Las películas encima de cuarzo consisten de pequeños cristales distribuidos uniformemente sobre la superficie. Las películas sobre oro y platino están hechas de cristales un poco más grandes

que los de encima de cuarzo, pero están aún distribuidos uniformemente sobre el oro y tienden a agregarse dentro de grupos más grande sobre platino. El depósito de películas sobre Pd conduce a cristales grandes, los cuales parecen agrupados dentro de islas más grandes y uniformes. En contraste, las películas sobre silicio consisten de partículas muy pequeñas, las cuales también se agrupan dentro de islas grandes. No se observó diferencias en las imágenes AFM de sustratos de PVP-C₄P tratados y sin tratar.

Ejemplo 38

Se registraron voltammogramas cíclicos (CV) en electrodos de Au, Pt y Pd (área de superficie de trabajo ~0.3 cm²) cubiertos con películas de ZrPVP(Cl) como se describió en los ejemplos 36-37. Se usó Potenciostato/Galvanostato PAR Modelo 283. Un contra electrodo (alambre de Pt) fue separado de la solución acuosa de trabajo del KCl 0.1 M mediante una frita de vidrio poroso. La referencia fue un electrodo calomel saturado (SCE). Se retiró el oxígeno de la solución de trabajo al burbujear gas argón de alta pureza.

Los voltammogramas cíclicos de las películas de ZrPVC(Cl) en los electrodos de Pt y Pd muestran amplios picos con potenciales de reducción ($E^{\circ}_{\text{superf}} = E_{\text{p.c.}} + E_{\text{p.a.}}/2$, en donde $E_{\text{p.c.}}$ y $E_{\text{p.a.}}$ son los potenciales pico aniónicos y catiónicos, respectivamente) cerca de -0.77 V, con separaciones pico a pico (ΔE) de 120-200 mV. ΔE es ligeramente afectada por el número de tratamientos en oro y platino pero no se muestra cambio para el paladio. Esta ΔE grande que se incrementa conforme se acorta la escala de tiempo experimental (en mayores razones de escrutinio de potencial) indica las limitaciones cinéticas para la transferencia de carga, las cuales son más serias para los procesos aniónicos y para los electrodos de Pt y Pd.

La integración de picos de reducción en voltammogramas cíclicos confirma que la cantidad de ZrPV(Cl) acumulada en la superficie después del mismo número de tratamientos es diferente para sustratos diferentes. Mucho más material se acumula en Pt que en Au. Estos resultados son consistentes con los datos AFM que indican que las películas en Pt y Pd son más rugosas que en Au. Los estimados basados en las integrales obtenidas de los voltammogramas cíclicos indican que cada ciclo de tratamiento no resulta en una sola capa de revestimiento, sino que agrega de 3-6 capas dependiendo del sustrato.

Los valores $E^{\circ}_{\text{superf}}$ son 100 mV más negativos que E° para la reducción de un electrón de V2P en la solución acuosa, los cuales fueron hallados a ser de -0.67 V ($\Delta E = 70$ mV), lo cual está cerca al potencial redox reportado por el par redox de radicales dicatión/catión de metilviologeno (-0.69 V). El desplazamiento de 100 mV de E° a valores más negativos en las películas en comparación con V2P en la solución no es afectado significativamente por el número de veces en que el sustrato es tratado con Zr⁴⁺ y bisfosfonato de viologeno.

Ejemplo 39

Se observó el color azul debido a la separación de carga sobre el ZrPV(Cl) en capas con la plantilla de polijabón, si la muestra es fotolizada con una lámpara de Hg/Xe de 200 watts al vacío o bajo N₂. 5 minutos de fotólisis conducen a la formación de monómero de viologeno reducido y dímero sobre la muestra irradiada. El espectro de electrones muestra la banda de disminución de 270 nm, y la aparición de bandas en 405, 605 nm, y en 380, 540 nm, las cuales corresponden al monómero y al dímero, respectivamente. El espectro electrónico de ZrPV(Cl) con la plantilla de polijabón, así como también la sensibilidad al aire de la muestra fotoreducida sugiere que este compuesto de capas múltiples no está tan estrechamente compactado como las muestras microcristalinas de ZrPV(Cl).

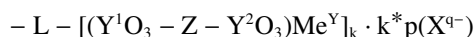
El tratamiento de una muestra de suspensión fotoreducida de ZrPV(Cl) en capas con la plantilla con aire llega a blanquearse completamente en cosa de segundos, mientras que las muestras microcristalinas requieren de horas a días. El oxígeno parece difundirse libremente a través de la rejilla más abierta del compuesto. Esto está relacionado probablemente con la característica flexible como sábana de los materiales con la plantilla.

ES 2 214 979 B1

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende un sustrato de soporte que tiene sobre su superficie una película que comprende:

(i) una pluralidad de un complejo de la fórmula



en donde

L es un medio ligador;

Cada uno de Y¹ y Y² independientemente uno del otro, es fósforo o arsénico;

Z es un grupo divalente que forma reversiblemente una forma reducida estable y contiene 2 centros catiónicos conjugados, los cuales juntos tienen un valor E^o_{red} negativo;

X es un anión;

Me^Y es Me¹_nW_m, donde M¹ es un metal divalente, trivalente, o tetravalente del grupo III, IVA o IVB que tiene un número atómico de al menos 21 o es un lantánido;

W es un anión;

n es 1, 2 ó 3;

m es 0, 1, 2, 3 ó 4

k tiene un valor de 1 a aproximadamente 100;

p tiene un valor de 0, 1, 2 ó 3; y

q es la carga en X,

en donde cada uno de Y¹, Y² y Me¹ pueden ser diferentes para cada capa sucesiva k;

en donde cada uno de dichos complejos está unido al sustrato a través del medio ligador, L, el cual es un polímero orgánico que tiene cadenas laterales derivadas con grupos fosfonato o arseniato.

2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la película comprende además partículas coloidales de al menos un metal del grupo VIII con valencia de cero atrapado dentro de dichos complejos por los átomos Me¹.

3. Una composición que comprende un sustrato de soporte que tienen sobre su superficie una película, dicha película comprende:

(i) dos o más capas metálicas adyacentes;

(ii) pilares orgánicos unidos covalentemente a dos de dichas capas metálicas adyacentes;

(iii) medios ligadores que unen al sustrato con la capa metálica más cercana con el sustrato;

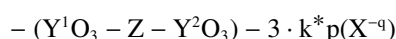
en donde:

cada capa metálica independientemente una de la otra, comprende:

a) átomos de un metal trivalente o tetravalente del grupo III, IVA, IVB que tiene un número atómico de al menos 21 o átomos de un lantánido, formando una capa cohesiva; y

b) aniones unidos a los átomos metálicos de tal manera que los iones metálicos tienen una valencia efectiva de +1 a +6;

dichos pilares orgánicos son ilustrados por la fórmula:



ES 2 214 979 B1

cada uno de Y^1 y Y^2 independientemente uno del otro, es fósforo o arsénico;

Z es un grupo divalente aceptante de electrones que contiene 2 centros catiónicos conjugados, los cuales juntos tienen un valor E_{red}° negativo, en donde Z es capaz de alternar entre una forma reducida estable y una forma oxidada estable;

X es un anión;

p tiene un valor de 0, 1, 2 ó 3; y

q es la carga en X; y

el medio ligador es un polímero orgánico que tiene cadenas laterales derivadas con grupos fosfonato o arseniato.

4. La composición de acuerdo con la reivindicación 3, en donde la película comprende además partículas coloidales de al menos un metal del grupo VIII con valencia de cero atrapado dentro de dichos complejos por los átomos del metal.

5. Una composición que comprende un sustrato de soporte que tiene sobre su superficie una película, dicha película comprende:

(i) dos o más capas metálicas adyacentes;

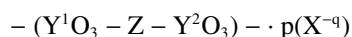
(ii) pilares orgánicos unidos covalentemente a 2 de dichas capas metálicas adyacentes, en donde:

cada capa metálica independientemente una de la otra, comprende:

a) átomos de un metal trivalente o tetravalente del grupo III, IVA, IVB que tiene un número atómico de al menos 21 o átomos de un lantánido, y

b) aniones unidos a los átomos metálicos de tal manera que los iones metálicos tienen una valencia efectiva de +1 a +6; formando una capa cohesiva.

dichos pilares orgánicos son ilustrados por la fórmula:



cada uno de Y^1 y Y^2 independientemente uno del otro, es fósforo o arsénico;

Z es un grupo divalente aceptante de electrones que contiene 2 centros catiónicos conjugados, los cuales juntos tienen un valor $E_{\text{reducido}}^{\circ}$ negativo, en donde Z es capaz de alternar entre una forma reducida estable y una forma oxidada estable;

X es un anión;

p tiene un valor de 0, 1, 2 ó 3; y

q es la carga en X; y

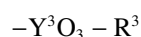
el sustrato es un polímero orgánico que tiene cadenas laterales derivatizadas con grupos fosfonato o arseniato.

6. La composición de acuerdo con la reivindicación 5, comprendiendo además partículas coloidales de un metal del grupo VIII, dichas partículas están atrapadas dentro del ambiente hidrofóbico entre las columnas vertebrales del polímero.

7. La composición de acuerdo con la reivindicación 5, comprendiendo además partículas coloidales de un metal del grupo VIII con valencia de cero atrapado dentro de los intersticios formados entre los pilares y las capas metálicas.

8. La composición de acuerdo con las reivindicaciones 3, 4, 5, 6 ó 7, comprendiendo además ligandos orgánicos, estando dichos ligandos orgánicos dispuestos entre las capas metálicas y entre los pilares, cada uno de los pilares está unido independientemente uno del otro, en forma covalente a una de las capas metálicas adyacentes,

en donde los ligandos se ilustran por la fórmula:



ES 2 214 979 B1

Y^3 es fósforo o arsénico; y

R^3 es un grupo obturador no reducible.

5 9. Una composición que comprende un sustrato de soporte que tiene sobre su superficie una película, dicha película comprende una primera capa y más capas sucesivas, cada capa independientemente una de la otra comprende:

(i) una pluralidad del complejo ilustrado por la fórmula



en donde

15 cada uno de Y^1 y Y^2 independientemente uno del otro, es fósforo o arsénico;

Z es un grupo divalente el cual forma reversiblemente una forma reducida estable, dicho grupo contiene dos centros catiónicos conjugados, los cuales juntos tienen un valor E_{red}° negativo;

20 X es un anión;

Me^Y es $Me^1_n W^m$, donde

25 Me^1 es un metal divalente, trivalente o tetravalente del grupo III, IVA, IVB que tiene un número atómico de al menos 21 o es un lantánido;

W es un anión;

n es 1, 2 ó 3;

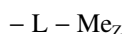
30 m es 0, 1, 2, 3 ó 4;

p tiene un valor de 0, 1, 2 ó 3; y

35 q es la carga en X ,

en donde las partes $-(Y^1O_3-Z-Y^2O_3)$ de dicho complejo son perpendiculares al sustrato y las capas cohesivas Me^Y son paralelas a dicho sustrato; y

40 y en donde la primera capa está unida al sustrato a través de un medio ligador que tiene la fórmula



45 en donde L es un polímero orgánico que tiene cadenas laterales derivatizadas con grupos fosfonato o arseniato; y

Me^Z es $Me^3_s W'_t$, en donde Me^3 es un metal trivalente o tetravalente del Grupo III, IVA o IVB que tiene un número atómico de al menos 21 o un lantánido que enlaza convenientemente a los grupos fosfonatos o arseniatos del polímero que forma la capa cohesiva;

50 W' es un anión;

s es 1, 2 ó 3; y

55 t es 0, 1, 2, 3 ó 4;

donde la pluralidad de $-(Y^1O_3-Z-Y^2O_3)$ de la primera capa está unida covalentemente a la capa cohesiva Me^Z ; y

60 donde la pluralidad de $-(Y^1O_3-Z-Y^2O_3)$ de cada capa sucesiva está unida covalentemente a la capa Me^Y de la capa precedente.

10. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el sustrato y el medio ligador son juntos un polímero orgánico que tienen cadenas laterales derivadas con grupos fosfonato o arseniato.

65

FIG. 1

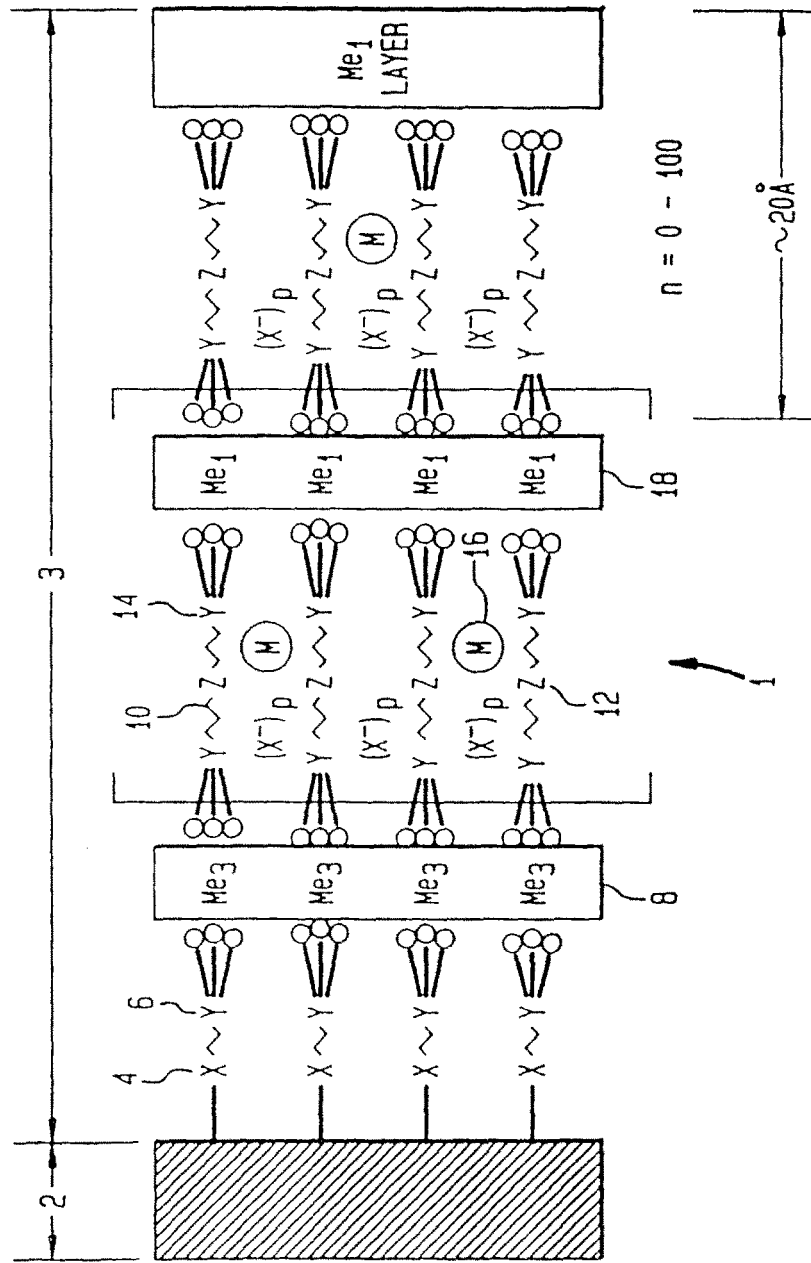


FIG. 2

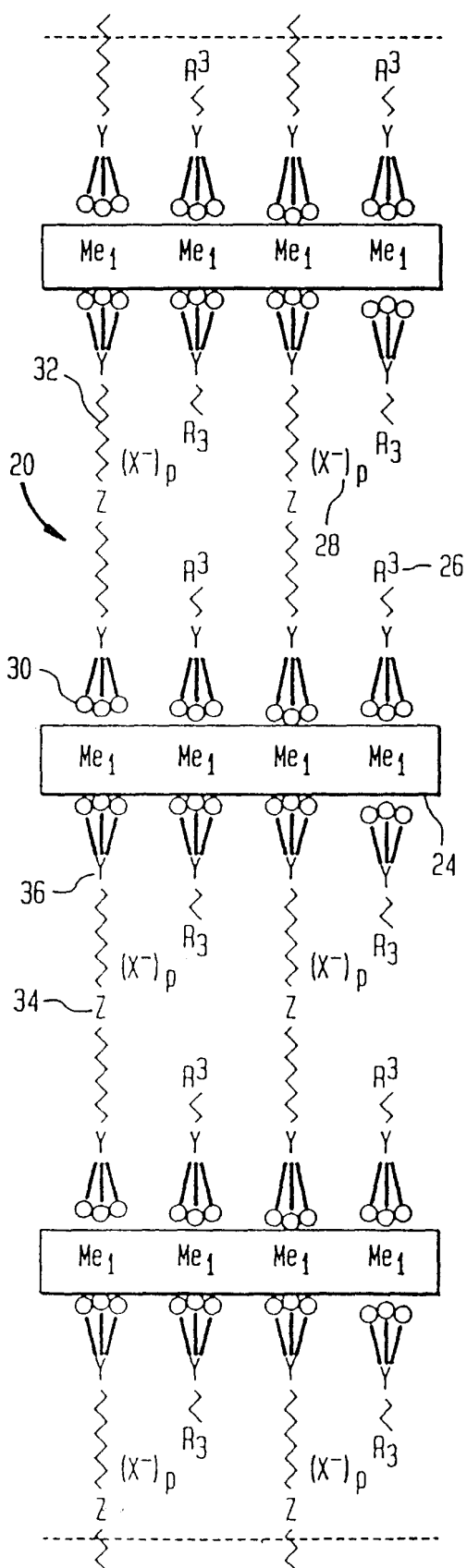
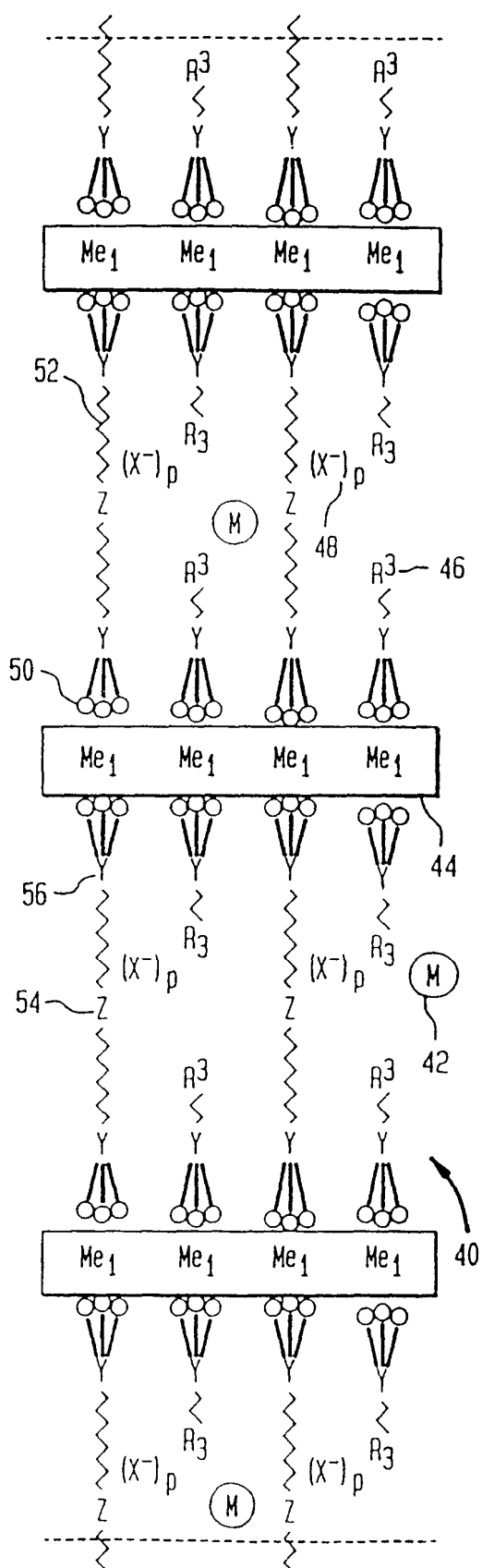


FIG. 3





OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 214 979

② Nº de solicitud: 200350005

③ Fecha de presentación de la solicitud: 27.12.1995

④ Fecha de prioridad: 21.08.1995

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.7: C01B 15/00, B01J 29/03, 31/16

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	EP 469682 A (ENIRICERCHE S.p.A.) 05.02.1992	
A	WO 8706244 A (CATALYTICA ASSOCIATES) 22.10.1987	

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

09.08.2004

Examinador

M.P. Corral Martínez

Página

1/1