



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 761**

51 Int. Cl.:
B01J 37/08 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01)
C07F 15/00 (2006.01)
C07C 51/41 (2006.01)
C07C 6/04 (2006.01)
C07C 53/10 (2006.01)
C07C 57/13 (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07705673 .7**
96 Fecha de presentación : **28.02.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1988999**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.11.2008**

54 Título: **Compuesto que contiene múltiples complejos metálicos y complejo metálico, y métodos para la fabricación de los mismos, y método de fabricación de un catalizador de purificación del gas de escape que los utiliza.**

30 Prioridad: **01.03.2006 JP 2006-55607**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.10.2011

73 Titular/es: **TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA
1, Toyota-cho
Toyota-shi, Aichi-ken 471-8571, JP**

72 Inventor/es: **Mashima, Kazushi;
Ohashi, Masato;
Yagyu, Akihiro y
Hirata, Hirohito**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

DESCRIPCIÓN

Compuesto que contiene múltiples complejos metálicos y complejo metálico, y métodos para la fabricación de los mismos, y método de fabricación de un catalizador de purificación del gas de escape que los utiliza

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a un compuesto que se obtiene formalmente a partir de varios complejos polinucleares de platino. En particular, la invención se refiere a un método para elaborar una partícula metálica que tiene un tamaño de agregado controlado mediante el uso del compuesto.

Descripción de la técnica relacionada

10 Un agregado metálico de tamaño controlado es diferente de un metal masivo en sus características químicas, tales como su actividad catalítica y similares, y sus características físicas, tales como el magnetismo y similares.

Con el fin de utilizar eficazmente las características peculiares del agregado metálico es necesario un método para sintetizar fácilmente un clúster de tamaño controlado en grandes cantidades. Un método conocido para obtener dicho agregado es un método en el que (i) se producen agregados de varios tamaños haciendo que el metal diana se evapore a vacío y (ii) los agregados así obtenidos se separan según los tamaños del agregado usando el principio de la espectrometría de masas. Sin embargo, este método no es válido para sintetizar fácilmente un agregado en grandes cantidades.

15 Las características peculiares del agregado se describen, por ejemplo, en "Adsorption and Reaction of Methanol Molecule on Nickel Cluster Ions, Ni_n^+ ($n = 3-11$)", M. Ichihashi, T. Hanmura, R. T. Yadav y T. Kondow, *J. Phys. Chem. A*, 104, 11885 (2000) (documento distinto de patente). Este documento describe que la reactividad entre las moléculas de metano y el catalizador de platino en fase gaseosa se ve afectada de forma importante por el tamaño del agregado de platino y que hay un tamaño particular del agregado de platino que es óptimo para la reacción, por ejemplo, como se muestra en la Figura 1.

25 Ejemplos de utilización de las características catalíticas de un metal noble incluyen la purificación de los gases de escape liberados por un motor de combustión interna, tal como el motor de un automóvil o similar. En el momento de la purificación de los gases de escape, los componentes del gas de escape, tales como monóxido de carbono (CO), hidrocarburos (HC), óxido de nitrógeno (NO_x), etc. se convierten en dióxido de carbono, nitrógeno y oxígeno por los componentes del catalizador, cuyo principal componente es un metal noble, tal como platino (Pt), rodio (Rh), paladio (Pd), iridio (Ir), etc. Generalmente, el componente del catalizador que es un metal noble está sobre un soporte hecho de un óxido, tal como alúmina o similar, con el fin de aumentar el área de contacto entre el gas de escape y el componente catalizador.

30 Con el fin de fijar el metal noble sobre el soporte de óxido, el soporte de óxido se impregna con una disolución de una sal de ácido nítrico del metal noble o un complejo del metal noble que tiene un átomo de metal noble de forma que el compuesto del metal noble se dispersa sobre las superficies del soporte de óxido y, a continuación, el soporte impregnado con la disolución se seca y se calienta. En este método, sin embargo, no es fácil controlar el tamaño y el número de átomos del agregado del metal noble.

35 Con respecto a dicho catalizador para la purificación de gases de escape, también se ha propuesto la fijación sobre soporte de un metal noble en forma de agregado con el fin de mejorar adicionalmente la capacidad de purificación del gas de escape. Por ejemplo, la publicación de solicitud de patente japonesa N° JP-A-11-285644 describe una tecnología en la que un metal catalítico se fija sobre soporte en forma de partículas ultrafinas directamente sobre un soporte mediante el uso de un complejo de agregados metálicos que tiene un grupo carbonilo como ligando.

40 Además, la publicación de solicitud de patente japonesa N° JP-A-2003-181288 describe una tecnología en la que se elabora un catalizador de metal noble que tiene un tamaño de agregado controlado introduciendo un metal noble en los poros de un material de carbono hueco, tal como un nanotubo de carbono o similares, y fijando el material de carbono con el metal noble introducido en él sobre un soporte de óxido y calentándolo a continuación.

Adicionalmente todavía, la publicación de solicitud de patente japonesa N° JP-A-9-253490 describe una tecnología en la que un agregado metálico elaborado a partir de una aleación de rodio y platino disuelta en estado sólido se obtiene añadiendo un reductor a una disolución que contienen iones de rodio e iones de platino.

45 Con respecto al complejo metálico, se conoce la obtención de un polímero que tiene un número infinito de átomos metálicos mediante el uso de un ligando polidentado. Por ejemplo, la publicación de solicitud de patente japonesa N° JP-A-2000-109485 describe una tecnología para obtener un polímero de complejo metálico y ácido dicarboxílico que tiene una estructura tridimensional gigante mediante el uso de un ácido dicarboxílico.

5 El documento *J. Phys. Chem. B* 1997, 101 (28), 5549-556 describe estructuras de especies de Pt obtenidas a partir del $\text{Pt}_4(\mu\text{-CH}_3\text{-COO})_8$ sobre Al_2O_3 y estudios de catálisis con ellas. El documento *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1995, 91 (22) 4161-4170 describe catalizadores de agregados de Pt_4/SiO_2 , preparados a partir de un agregado de $[\text{Pt}_4(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_8]$. El documento WO 2005/092493 A describe la preparación de agregados metálicos sobre soporte
10 como catalizadores para la purificación de gases de escape de automóviles mediante complejos metálicos (preferiblemente de Pd o Pt) unidos mediante "materia orgánica": preferiblemente ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, polietilenimina, polialilamina, alcohol polivinílico, poli(N-acetil)etilenimina, poli-(N,N-diacetil)arilamina, sus copolímeros, ácido poliamínico y polisacáridos; subsiguientemente, estos se fijan sobre un soporte de óxido metálico poroso, preferiblemente Al_2O_3 , y se calcinan típicamente a 450°C. Se presenta una enseñanza detallada con respecto al control del tamaño del agregado y el cálculo del PM de polímero necesario, por ejemplo preferiblemente 50.000 para la polietilenimina. En general, se indica que se prefiere un intervalo de PM de 1.000-250.000.

15 La solicitud paralela WO 2007/99449, con igual prioridad y fecha de presentación, reivindica un método para la elaboración de un catalizador para la purificación de los gases de escape de automóviles mediante complejos metálicos con un grupo funcional adicional, no utilizado para la coordinación, para anclarlos a un soporte del catalizador.

RESUMEN DE LA INVENCION

La invención proporciona un compuesto nuevo que permite una fácil síntesis de una gran cantidad de agregados de tamaño controlado. La invención también proporciona métodos para usar el compuesto.

20 La invención se refiere a un compuesto que tiene hasta 1.000 átomos de platino y que formalmente se obtiene a partir de varios complejos polinucleares de platino en cada uno de los cuales un ligando de ácido carboxílico está coordinado con uno o varios átomos de platino, en el que los varios complejos polinucleares de platino están enlazados entre ellos mediante un ligando de ácido dicarboxílico de forma que los ligandos de ácido carboxílico de los varios complejos polinucleares metálicos están parcialmente sustituidos y en el que el ligando de ácido dicarboxílico tiene la fórmula $\text{OOC-R}^7\text{-COO}$, donde R^7 es un alqueniilo de fórmula $\text{-(CH}_2)_n\text{C=C(CH}_2)_n\text{-}$ donde n es un número entero de 1 a 5.
25

Según lo anterior, si los ligandos se eliminan del compuesto mediante calentamiento o similar, se puede obtener un agregado de metal o de óxido metálico que tiene el mismo número de átomos de metal que el contenido en el compuesto.

30 La invención se refiere además a un método para elaborar un agregado metálico o de óxido metálico que comprende: proporcionar una disolución que contiene el compuesto de la invención; impregnar un soporte poroso con la disolución y secar y calentar la disolución.

También se refiere al método de elaboración de un compuesto que contiene un complejo polimetálico que incluye: proporcionar un complejo metálico que tiene un ligando que tiene un doble enlace carbono-carbono no coordinado; y disolver el complejo metálico en un disolvente y sustituir un grupo alquilideno de un doble enlace carbono-carbono no coordinado mediante una reacción de metátesis cruzada del doble enlace carbono-carbono.
35

Según lo anterior, se puede elaborar un compuesto de la invención a partir de un complejo metálico que tiene un doble enlace carbono-carbono no coordinado, mediante una reacción de metátesis cruzada del doble enlace carbono-carbono (olefina).

40 BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

Los objetivos, características y ventajas de la invención precedentes y/o siguientes serán más evidentes a partir de la siguiente descripción del modo de realización preferido con referencia a los dibujos adjuntos, en los que se usan numerales similares para representar elementos similares y en los que:

45 La figura 1 es un gráfico que muestra la relación entre el tamaño del agregado de Pt y la reactividad, obtenida a partir del documento distinto de una patente mencionado anteriormente.

La figura 2 muestra una fotografía por TEM en la que se observa la apariencia del Pt sobre MgO preparado por un método del ejemplo comparativo.

La figura 3 muestra un esquema para la síntesis de un compuesto según el ejemplo de referencia 1.

50 La figura 4 muestra una fotografía por TEM en la que se observa la apariencia del Pt sobre MgO preparado por un método del ejemplo 1.

La figura 5 muestra un esquema para la síntesis de un compuesto según el ejemplo 2.

La figura 6 muestra un esquema para la síntesis de un compuesto según el ejemplo 2.

La figura 7 muestra una fotografía por TEM en la que se observa la apariencia del Pt sobre MgO preparado por un método del ejemplo 2.

La figura 8 muestra un esquema para la síntesis de un compuesto según el ejemplo de referencia 3.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LOS MODOS DE REALIZACIÓN PREFERIDOS

5 En la siguiente descripción, se describirá la presente invención con más detalle en términos de modos de realización ejemplares.

10 Un compuesto según la invención tiene varios complejos polinucleares de platino en cada uno de los cuales un ligando está coordinado con uno o varios átomos de platino. En este compuesto, varios complejos polinucleares de platino están enlazados entre ellos mediante un ligando polidentado que sustituye parcialmente los ligandos y que tiene hasta 1.000 átomos de metal. El número de átomos de metal puede ser de hasta 100, por ejemplo hasta 50 o hasta 20 o hasta 10.

El ligando es un grupo hidrógeno o un grupo orgánico enlazado con un $-\text{COO}^-$ (grupo carboxi).

15 El grupo orgánico enlazado con un grupo funcional puede ser un grupo hidrocarburo sustituido o no sustituido, particularmente un grupo hidrocarburo sustituido o no sustituido de C_1 a C_{30} (es decir, cuyo número de átomos de carbono es 1 a 30; esto se aplicará igualmente en la siguiente descripción), que puede tener un heteroátomo, un enlace éter o un enlace éster. En particular, este grupo orgánico puede ser un grupo alquilo, un grupo alqueno, un grupo alquino, un grupo arilo, un grupo aralquilo o un grupo alicíclico monovalente de C_1 a C_{30} , particularmente de C_1 a C_{10} . Más particularmente, este grupo orgánico puede ser un grupo alquilo, un grupo alqueno o un grupo alquino de C_1 a C_5 , particularmente C_1 a C_3 .

20 Por lo tanto, el ligando del complejo metálico puede ser un ligando de ácido carboxílico ($\text{R}-\text{COO}^-$), (R es hidrógeno o un grupo orgánico).

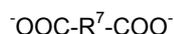
Ejemplos concretos del ligando de ácido carboxílico incluyen un ligando de ácido fórmico (formato), un ligando de ácido acético (acetato), un ligando de ácido propiónico (propionato) y un ligando de ácido etilendiaminatetraacético.

25 Como en el caso del compuesto 1 de la invención, el complejo metálico es un complejo polinuclear, por ejemplo un complejo que tiene de 2 a 10 átomos metálicos, particularmente 2 a 5 átomos metálicos.

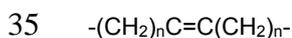
Este complejo metálico puede ser un complejo metálico arbitrario. Ejemplos concretos del complejo metálico incluyen $[\text{Pt}_4(\text{CH}_3\text{COO})_8]$ y $[\text{Pt}(\text{acac})_2]$ (siendo "acac" un ligando acetil acetato).

30 El compuesto está en una forma en la que los complejos metálicos son complejos metálicos que tienen ligandos de ácido carboxílico, particularmente ligandos de ácido acético, por ejemplo, octaacetatotetraplatino ($[\text{Pt}_4(\text{CH}_3\text{COO})_8]$) y en el que el ligando polidentado que sustituye parcialmente los ligandos de los complejos metálicos es un ligando de ácido dicarboxílico.

El ligando de ácido dicarboxílico puede estar representado por la fórmula siguiente:

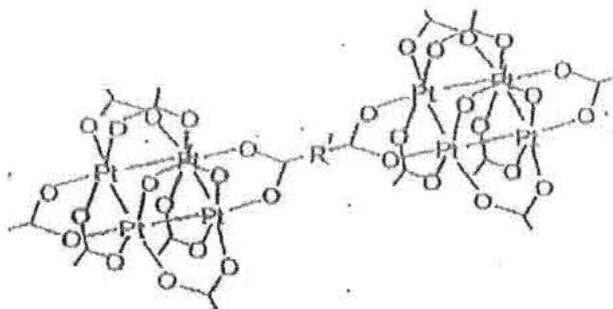
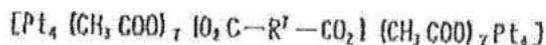


en la que R^7 es un grupo alqueno de fórmula:



donde n es un número entero de 1 a 5.

El compuesto de la invención puede representarse por la siguiente fórmula:



en la que R⁷ es un grupo alquileno de fórmula:



n es un número entero de 1 a 5.

- 5 En el método de elaboración de un agregado metálico o de óxido metálico que tiene hasta 1.000 átomos de metal, (a) se proporciona una disolución que contiene el compuesto de la invención y (b) la disolución se seca y calienta. Este método incluye impregnar un soporte poroso con la disolución antes de secar y calentar la disolución en la etapa (b).

- 10 El secado y calentado de la disolución que contiene el compuesto se puede realizar en una condición de una temperatura y un tiempo que sean suficientes para obtener un agregado metálico o de óxido metálico. Por ejemplo, el secado se puede realizar a una temperatura de 120 a 250°C durante 1 a 2 horas, y a continuación el calentado se puede realizar a una temperatura de 400 a 600°C durante 1 a 3 horas. El disolvente de la disolución para ser usado en este método puede ser un disolvente arbitrario que sea capaz de mantener de forma estable el compuesto de la invención, por ejemplo un disolvente acuoso o un disolvente orgánico tal como dicloroetano o similares.

- 15 En el caso en el que se deba elaborar un catalizador, particularmente un catalizador para la purificación de gases de escape, usando este método, el soporte poroso para ser usado puede ser un soporte de óxido metálico poroso, por ejemplo un soporte de óxido metálico poroso elegido entre el grupo que consiste en alúmina, ceria, zirconia, sílice, titania y sus combinaciones.

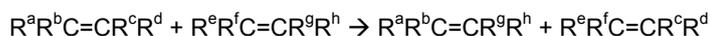
- 20 En un método de elaboración para un catalizador para la purificación de gas de escape, (a) se proporciona una disolución que contiene un compuesto de la invención, particularmente un compuesto que tiene, como núcleo, un átomo metálico que es preferible para usarlo como catalizador, (b) el soporte del catalizador se impregna con la disolución, y (c) la disolución se seca y se calienta.

El soporte del catalizador puede ser un soporte de óxido metálico poroso, por ejemplo, un soporte de óxido metálico poroso elegido entre el grupo que consiste en alúmina, ceria, zirconia, sílice, titania y sus combinaciones.

- 25 El secado y calentamiento de la disolución que contiene el compuesto puede ser realizado en una condición de temperatura y un tiempo que sean suficientes para obtener un agregado metálico o de óxido metálico. Por ejemplo, el secado puede realizarse a una temperatura de 120 a 250°C durante 1 a 2 horas, y a continuación el calentamiento puede realizarse a una temperatura de 400 a 600°C durante 1 a 3 horas. El disolvente de la disolución para ser utilizado en este método puede ser un disolvente arbitrario que sea capaz de mantener de forma estable el compuesto de la invención, por ejemplo, una disolución acuosa o una disolución orgánica, tal como dicloroetano o similares.

- 30 En un método de elaboración para un compuesto de la invención, (a) se proporciona un complejo metálico que tiene un ligando de ácido carboxílico que tiene un doble enlace carbono-carbono, y (b) se disuelve el complejo metálico en un disolvente y se sustituye un grupo alquileno de un doble enlace carbono-carbono no coordinado mediante una reacción de metátesis cruzada del doble enlace carbono-carbono.

35 La reacción de metátesis cruzada del doble enlace carbono-carbono (olefina) es como sigue:



(R^a a R^h son, cada uno independientemente, un grupo orgánico tal como un grupo alquilo o similares).

La reacción de metátesis cruzada y el catalizador para ser usado en esta reacción se describen, por ejemplo, en la publicación de solicitud de patente japonesa N° JP-A-2004-123925, la publicación de solicitud de patente japonesa N° JP-A-2004-043396 y la traducción japonesa publicada de la solicitud PCT JP-T-2004-510699. El catalizador para la reacción de metátesis cruzada puede ser un catalizador de Grubbs de cuarta generación. Por lo tanto, se puede hacer que la reacción progrese en condiciones suaves.

EJEMPLO COMPARATIVO

Síntesis del $[\text{Pt}_4(\text{CH}_3\text{COO})_8]$

La síntesis del compuesto se realizó usando un procedimiento descrito en "Jikken Kagaku Kouza (Experimental Chemistry Course)", 4ª edición, Vol. 17, pág. 452, Maruzen, 1991. Es decir, la síntesis se realizó como se indica a continuación. Se disolvieron 5 g de K_2PtCl_4 en 20 ml de agua caliente y se añadieron 150 ml de ácido acético glacial a la disolución. En este momento comenzó a precipitar K_2PtCl_4 . Sin tener en cuenta esto, se añadieron 8 g de acetato de plata. Este material tipo lechada se mantuvo a reflujo durante 3 a 4 horas mientras se agitaba con un agitador. Después, el material se dejó enfriar y se filtró el precipitado negro. Mediante el uso de un evaporador rotatorio, se eliminó el ácido acético concentrando un precipitado marrón tanto como fue posible. Este concentrado se combinó con 50 ml de acetonitrilo y la mezcla se dejó reposar. El precipitado producido se filtró y el filtrado se concentró de nuevo. Se realizó esencialmente la misma operación tres veces con el concentrado. El concentrado final se combinó con 20 ml de diclorometano y se sometió a adsorción sobre una columna de gel de sílice. Se realizó la elución con diclorometano-acetonitrilo (5:1) y el extracto rojo se recogió y se concentró para obtener un cristal.

Fijación sobre soporte

Se dispersaron 10 g de óxido de magnesio (MgO) en 200 g de acetona. Mientras que se agitaba esta disolución con MgO en dispersión, se añadió una disolución obtenida disolviendo 16,1 mg de $[\text{Pt}_4(\text{CH}_3\text{COO})_8]$ en 100 g de acetona. La mezcla se agitó durante 10 minutos. Cuando se detuvo la agitación, el MgO precipitó y se obtuvo un sobrenadante rojo pálido (es decir, el $[\text{Pt}_4(\text{CH}_3\text{COO})_8]$ no adsorbió el MgO). Esta disolución mezcla se concentró y se secó usando un evaporador rotatorio. El polvo seco se calentó a 400°C en aire durante 1,5 horas. La concentración del Pt sobre el soporte fue de 0,1% en peso.

Observación por TEM de los agregados

La apariencia del Pt sobre MgO preparado por el método anterior se observó por TEM. Usando un microscopio electrónico del tipo HD-2000 de Hitachi, se observaron imágenes de STEM con un voltaje de aceleración de 200 kV. En la figura 2 se muestra una imagen de STEM del ejemplo de referencia 1. En esta imagen se pueden observar partículas de Pt que tienen un diámetro de 0,6 nm estimado a partir de la estructura de los agregados de 4 átomos de platino, lo que demuestra que mediante la técnica anterior los agregados de 4 átomos de platino se pueden fijar sobre un soporte de óxido.

EJEMPLO DE REFERENCIA 1

Síntesis del $[\text{Pt}_4(\text{CH}_3\text{COO})_4\{\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})(\text{COOH})\}_4]$

La síntesis de este compuesto se realizó según el esquema mostrado en la figura 3.

En concreto, este compuesto se sintetizó como se indica a continuación. Después de colocar $[\text{Pt}_4(\text{CH}_3\text{COO})_8]$ (460 mg, 369 μmoles), sintetizado según el método del ejemplo comparativo, y $\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$ (1,50 g, 9,00 mmoles) en un dispositivo de Schlenk de 50 ml relleno con argón, y se añadieron 10 ml de CH_2Cl_2 y 10 ml de MeOH en este orden. Inmediatamente, la disolución viró a una disolución de color rojo-anaranjado. Después de agitar la disolución a temperatura ambiente durante 2 horas, el disolvente se eliminó por evaporación a presión reducida, de forma que se obtuvo un sólido. Este sólido se disolvió en CH_2Cl_2 y se filtró. El filtrado se secó a presión reducida para obtener un sólido amarillo.

Los datos espectrales del compuesto y los resultados de su análisis elemental se muestran a continuación.

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 308K) δ : 1,96 (s, 12H, CH_3), 7,55-7,67 (m, 12H, H aromático), 8,40-8,43 (m, 4H, H aromático), 12,3 (br s', $w_{1/2} = 32,4$ Hz, 4H, $-\text{CO}_2\text{H}$).

RMN de ^{13}C (^1H) (75 MHz, CDCl_3 , 308K) δ : 21,3 (O_2CCH_3), 126,3, 129,1, 129,8, 131,1, 132,1, 135,8 (C aromático), 176,9 (CO_2H), 180,1 (O_2CCH_3).

IR (disco de KBr, v/cm^{-1}): 1715 (C=O), 1557, 1386 (CO_2).

Análisis calculado para el $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{O}_{24}\text{Pt}_4$: C, 28,65; H, 1,92. Encontrado: C, 28,63; H, 2,15.

Confirmación estructural del compuesto

La estructura del compuesto se determinó mediante el análisis estructural de rayos X del monocristal del compuesto obtenido en una disolución de CH₂Cl₂.

Fijación sobre soporte

- 5 Se dispersaron 10 g de MgO en 200 g de acetona. Mientras que se agitaba esta disolución con MgO en dispersión, se añadió una disolución obtenida disolviendo 21,5 mg de [Pt₄(CH₃COO)₄{o-C₆H₄(COO)(COOH)}₄] en 100 g de acetona. Esta mezcla se agitó durante 10 minutos. Cuando se detuvo la agitación, el MgO precipitó y el sobrenadante se hizo transparente (es decir, el [Pt₄(CH₃COO)₄{o-C₆H₄(COO)(COOH)}₄] adsorbió MgO). Esta disolución mezcla se concentró y se secó usando un evaporador rotatorio. El polvo seco se calentó a 400°C en aire durante 1,5 horas. La concentración de Pt sobre el soporte fue de 0,1% en peso.

Observación por TEM de los agregados

- 15 La apariencia del Pt sobre MgO preparado por el método anterior se observó por TEM. Usando un microscopio electrónico del tipo HD-2000 de Hitachi, se observaron imágenes de STEM con un voltaje de aceleración de 200 kV. En la figura 4 se muestra una imagen de STEM del ejemplo 1. En esta imagen se pueden observar partículas de Pt que tienen un diámetro de 0,6 nm estimado a partir de la estructura de los agregados de 4 átomos de platino, lo que demuestra que mediante la técnica anterior, los agregados de 4 átomos de platino se pueden fijar sobre un soporte de óxido.

EJEMPLO 2Síntesis del [Pt₄(CH₃COO)₇[O₂C(CH₂)₃CH=CH(CH₂)₃CO₂](CH₃COO)₇Pt₄]

- 20 La síntesis de este compuesto se realizó según el esquema mostrado en la figura 5 y la figura 6.

- 25 En concreto, este compuesto se sintetizó como se indica a continuación. Se añadió CH₂=CH(CH₂)₃CO₂H (19,4 μL, 18,6 mg) a una disolución de CH₂Cl₂ (10 ml) del octaacetatotetraplatino [Pt₄(CH₃COO)₈] (0,204 g, 0,163 mmoles) obtenido por el procedimiento mostrado anteriormente junto con el ejemplo comparativo 1. Esto cambió el color de la disolución del naranja al rojo-anaranjado. Después de agitar la disolución a temperatura ambiente durante 2 horas, el disolvente se eliminó por evaporación a presión reducida, y la sustancia restante se lavó con dietil éter (8 ml) dos veces. Como resultado se obtuvo un sólido naranja de [Pt₄(CH₃COO)₇[O₂C(CH₂)₃CH=CH₂]].

- 30 El [Pt₄(CH₃COO)₇[O₂C(CH₂)₃CH=CH₂]] (362 mg, 0,277 mmoles) se sintetizó como se ha descrito anteriormente y una primera generación de catalizador de Grubbs (6,7 mg, 8,1 mmoles, 2,9% en moles) se colocaron en un dispositivo de Schlenk relleno con argón y se disolvieron en CH₂Cl₂ (30 ml). Se unió una tubería de enfriamiento al dispositivo de Schlenk y se realizó un reflujo con calentamiento en un baño de aceite. Después de mantener a reflujo la disolución durante 60 horas, se eliminó el disolvente por evaporación a presión reducida y la sustancia restante se disolvió en CH₂Cl₂. Después de esto, se realizó la filtración a través de un filtro de vidrio. El filtrado se concentró a presión reducida para obtener un sólido. El sólido se lavó con dietil éter (10 ml) tres veces para obtener un sólido naranja de [Pt₄(CH₃COO)₇[O₂C(CH₂)₃CH=CH(CH₂)₃CO₂](CH₃COO)₇Pt₄] como una mezcla de tipo E/Z.

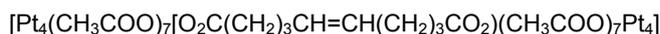
Datos espectrales

- 40 RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃, 308K) δ: 1,89 (tt, ³J_{HH} = 7,5, 7,5 Hz, 2H, O₂CCH₂CH₂-), 1,99 (s, 3H, ^{ar}O₂CCH₃), 2,00 (s, 3H, ^{ar}O₂CCH₃), 2,01 (s, 6H, ^{ar}O₂CCH₃), 2,10 (tipo q, 2H, -CH₂CH=CH₂), 2,44 (s, 6H, ^{eq}O₂CCH₃), 2,45 (s, 3H, ^{eq}O₂CCH₃), 2,70 (t, ³J_{HH} = 7,5 Hz, 2H, O₂CCH₂CH₂-), 4,96 (ddt, ³J_{HH} = 10,4 Hz), ²J_{HH} = 1,8 Hz, ⁴J_{HH} = 2 Hz, 1H, -CH=C(H)^{cis}H), 5,01 (ddt, ³J_{HH} = 17,3 Hz, ²J_{HH} = 1,8 Hz, ⁴J_{HH} = ? Hz, 1H, -CH=C(H)^{trans}H), 5,81 (ddt, ³J_{HH} = 17,3, 10,4, 6,6 Hz, 1H, -CH=CH₂).

RMN de ¹³C (¹H) (75 MHz, CDCl₃, 308K) δ: 21,2, 21,2 (^{ar}O₂CCH₃), 22,0, 22,0 (^{eq}O₂CCH₃), 25,8 (O₂CCH₂CH₂-), 33,3 (-CH₂CH=CH₂), 35,5 (O₂CCH₂CH₂-), 115,0 (-CH=CH₂), 137,9 (-CH=CH₂), 187,5, 193,0, 193,1 (O₂CCH₃), 189,9 (O₂CCH₂CH₂-).

- 45 MS (ESI⁺, disolución de CH₃CN), m/z: 1347 ([M+sol]⁺).

IR (disco de KBr, ν/cm⁻¹): 2931, 2855 (ν_{CH}), 1563 (ν_{COO}-), 1039, 917 (ν_{C=C}-).

Datos espectrales

Principal (tipo E)

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 308K) δ : 1,83 (similar, $J = 7,7$ Hz, 4H, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2^-$), 2,00 (s, 6H, $^{\text{ar}}\text{O}_2\text{CCH}_3$), 2,01 (s, 18H, $^{\text{ar}}\text{O}_2\text{CCH}_3$), 2,02-2,10 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-$), 2,44 (s, 18H, $^{\text{eq}}\text{O}_2\text{CCH}_3$), 2,67 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7,2$ Hz, 4H, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2^-$), 5,37-5,45 (m, 2H, $-\text{CH}=\text{}$).

- 5 RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 , 308K) δ : 21,17 (q, $^1J_{\text{C-H}} = 130,9$ Hz, $^{\text{ar}}\text{O}_2\text{CCH}_3$), 21,22 (q, $^1J_{\text{C-H}} = 131,1$ Hz, $^{\text{ar}}\text{O}_2\text{CCH}_3$), 21,9 (q, $^1J_{\text{C-H}} = 129,4$ Hz, $^{\text{eq}}\text{O}_2\text{CCH}_3$), 22,0 (q, $^1J_{\text{C-H}} = 129,4$ Hz, $^{\text{eq}}\text{O}_2\text{CCH}_3$), 26,4 (t, $^1J_{\text{C-H}} = 127,3$ Hz, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2^-$), 32,0 (t, $^1J_{\text{C-H}} = 127,3$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-$), 35,5 (t, $^1J_{\text{C-H}} = 130,2$ Hz, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2^-$), 130,1 (d, $^1J_{\text{C-H}} = 148,6$ Hz, $-\text{CH}=\text{}$), 187,3, 187,4, 193,0 (O_2CCH_3), 189,9 ($\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2^-$).

Menor (tipo Z)

- 10 RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 308K) δ : 1,83 (similar, $J = 7,7$ Hz, 4H, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2^-$), 2,00 (s, 6H, $^{\text{ar}}\text{O}_2\text{CCH}_3$), 2,01 (s, 18H, $^{\text{ar}}\text{O}_2\text{CCH}_3$), 2,02-2,10 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-$), 2,44 (s, 18H, $^{\text{eq}}\text{O}_2\text{CCH}_3$), 2,69 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7,2$ Hz, 4H, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2^-$), 5,37-5,45 (m, 2H, $-\text{CH}=\text{}$).

- 15 RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 , 308K) δ : 21,17 (q, $^1J_{\text{C-H}} = 130,9$ Hz, $^{\text{ar}}\text{O}_2\text{CCH}_3$), 21,22 (q, $^1J_{\text{C-H}} = 131,1$ Hz, $^{\text{ar}}\text{O}_2\text{CCH}_3$), 21,9 (q, $^1J_{\text{C-H}} = 129,4$ Hz, $^{\text{eq}}\text{O}_2\text{CCH}_3$), 22,0 (q, $^1J_{\text{C-H}} = 129,4$ Hz, $^{\text{eq}}\text{O}_2\text{CCH}_3$), 26,5 (t, $^1J_{\text{C-H}} = 127,3$ Hz, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2^-$), 26,7 (t, $^1J_{\text{C-H}} = 127,3$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-$), 35,5 (t, $^1J_{\text{C-H}} = 130,2$ Hz, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2^-$), 129,5 (d, $^1J_{\text{C-H}} = 154,3$ Hz, $-\text{CH}=\text{}$), 187,3, 187,4, 193,0 (O_2CCH_3), 189,9 ($\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2^-$).

MS (ESI+, disolución de CH_3CN) m/z : 2584 ($[\text{M}]^+$).

Fijación sobre soporte

- 20 Se dispersaron 10 g de MgO en 200 g de acetona. Mientras que se agitaba esta disolución con MgO en dispersión, se añadió una disolución obtenida disolviendo 16,6 mg de $[\text{Pt}_4(\text{CH}_3\text{COO})_7[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2](\text{CH}_3\text{COO})_7\text{Pt}_4]$ en 100 g de acetona. Esta mezcla se agitó durante 10 minutos. Esta disolución mezcla se concentró y se secó usando un evaporador rotatorio. El polvo seco se calentó a 400°C en aire durante 1,5 horas. La concentración de Pt sobre el soporte fue de 0,1% en peso.

Observación por TEM de los agregados

- 25 La apariencia del Pt sobre MgO preparado por el método anterior se observó por TEM. Usando un microscopio electrónico del tipo HD-2000 de Hitachi, se observaron imágenes de STEM con un voltaje de aceleración de 200 kV. En la figura 7 se muestra una imagen de STEM del ejemplo 2. En esta imagen se pueden observar partículas de Pt que tienen un diámetro de 0,9 nm estimado a partir de la estructura de los agregados de 8 átomos de platino, lo que demuestra que mediante la técnica anterior, los agregados de 8 átomos de platino se pueden fijar sobre un soporte de óxido.
- 30

EJEMPLO DE REFERENCIA 3Síntesis del $[\text{Pt}_4(\text{CH}_3\text{COO})_7[\text{O}_2\text{C}-(p\text{-C}_6\text{H}_4)\text{-CO}_2](\text{CH}_3\text{COO})_7\text{Pt}_4]$

La síntesis de este compuesto se realizó según el esquema mostrado en la figura 8.

- 35 En concreto, este compuesto se sintetizó como se indica a continuación. Una disolución en CH_2Cl_2 (10 ml) de $[\text{Pt}_4(\text{CH}_3\text{COO})_8]$ (0,204 g, 0,163 mmoles), obtenido esencialmente por el mismo procedimiento mostrado en el ejemplo comparativo, se combinó con una cantidad de ácido ter-ftálico ($\text{HO}_2\text{C}-(p\text{-C}_6\text{H}_4)\text{-CO}_2\text{H}$) (0,0135 g, 0,0815 mmoles) que tenía la mitad de la cantidad de $[\text{Pt}_4(\text{CH}_3\text{COO})_8]$. Como resultado se produjo un precipitado negro. Este precipitado se lavó dos veces con CH_2Cl_2 (10 ml) para obtener cristal de $[\text{Pt}_4(\text{CH}_3\text{COO})_7[\text{O}_2\text{C}-(p\text{-C}_6\text{H}_4)\text{-CO}_2](\text{CH}_3\text{COO})_7\text{Pt}_4]$.

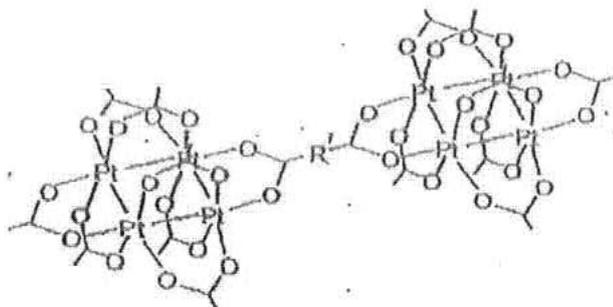
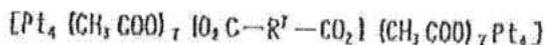
- 40 Identificación

El compuesto se identificó por análisis elemental ya que el cristal del compuesto no se disuelve en disolventes. Los resultados se muestran a continuación.

Análisis calculado para $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{O}_{32}\text{Pt}_8$: C, 16,95; H, 1,82. Encontrado: C, 20,10; H, 1,78.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un compuesto que tiene hasta 1.000 átomos de platino y que formalmente se obtiene a partir de varios complejos polinucleares de platino en cada uno de los cuales un ligando de ácido carboxílico está coordinado con uno o varios átomos de platino, en el que los varios complejos polinucleares de platino están enlazados entre ellos mediante un ligando de ácido dicarboxílico de forma que los ligandos de ácido carboxílico de los varios complejos polinucleares metálicos están parcialmente sustituidos y en el que el ligando de ácido dicarboxílico tiene la fórmula $\text{OOC-R}^7\text{-COO}^-$, donde R^7 es un alqueniлено de fórmula $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{C=C(CH}_2\text{)}_n\text{-}$ donde n es un número entero de 1 a 5.
- 2.- Un compuesto según la reivindicación 1 que tiene hasta 100 átomos de metal.
- 3.- Un compuesto según la reivindicación 1 ó 2, en el que el ligando de ácido carboxílico es formato, acetato o propionato.
- 4.- Un compuesto según la reivindicación 1, en el que los complejos polinucleares de platino son, en cada caso, octaacetatotetraplatino.
- 5.- Un compuesto según la reivindicación 1, que está representado por la fórmula siguiente:



donde R^7 es un alqueniлено de fórmula $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{C=C(CH}_2\text{)}_n\text{-}$ donde n es un número entero de 1 a 5.

- 6.- Un método para elaborar un agregado metálico o de óxido metálico que comprende: proporcionar una disolución que contiene el compuesto como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5; impregnar un soporte poroso con la disolución; y secar y calentar la disolución.
- 7.- Un método según la reivindicación 6 en el que el soporte poroso es un soporte catalítico de óxido metálico.

FIG. 1
TÉCNICA RELACIONADA

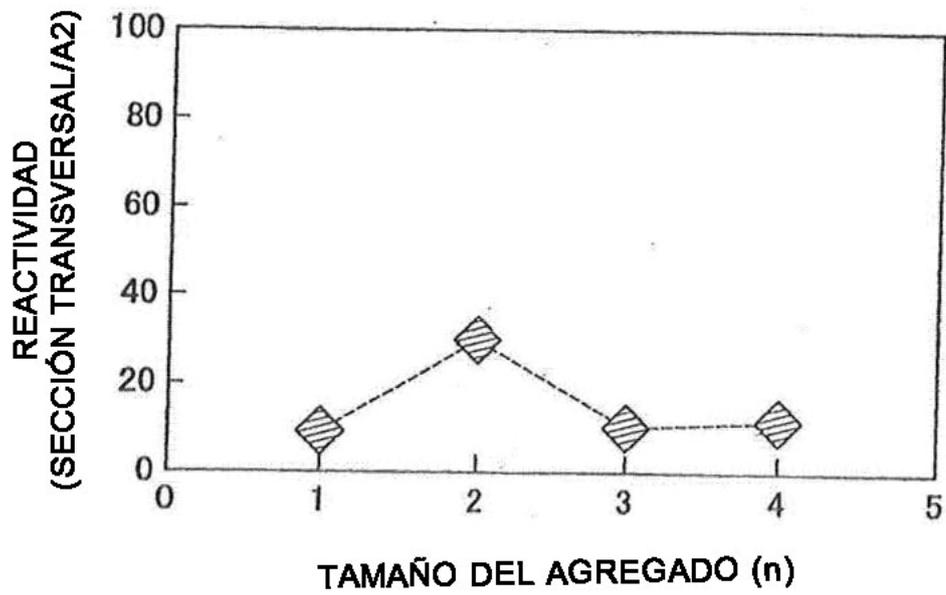


FIG. 2



FIG. 3

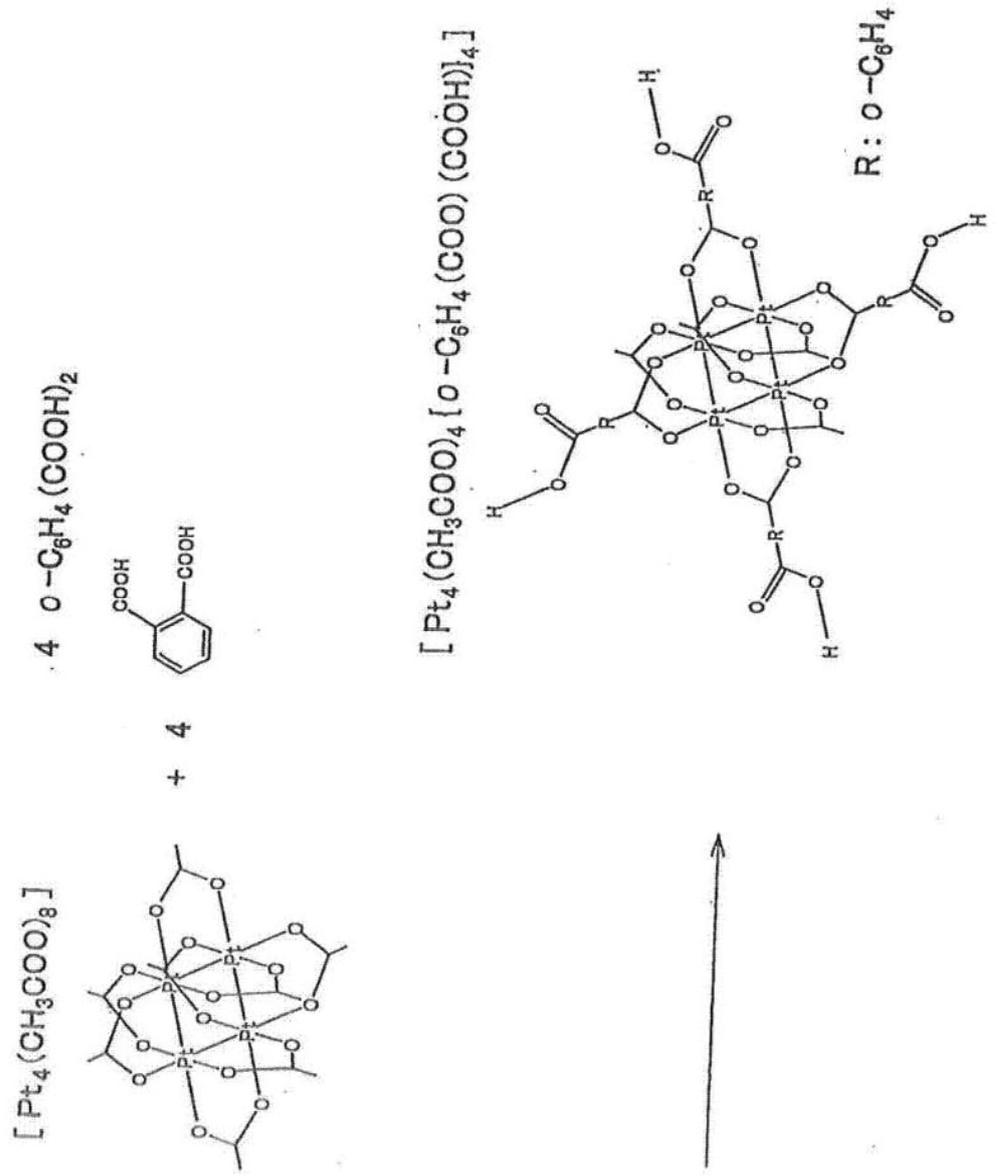


FIG. 4

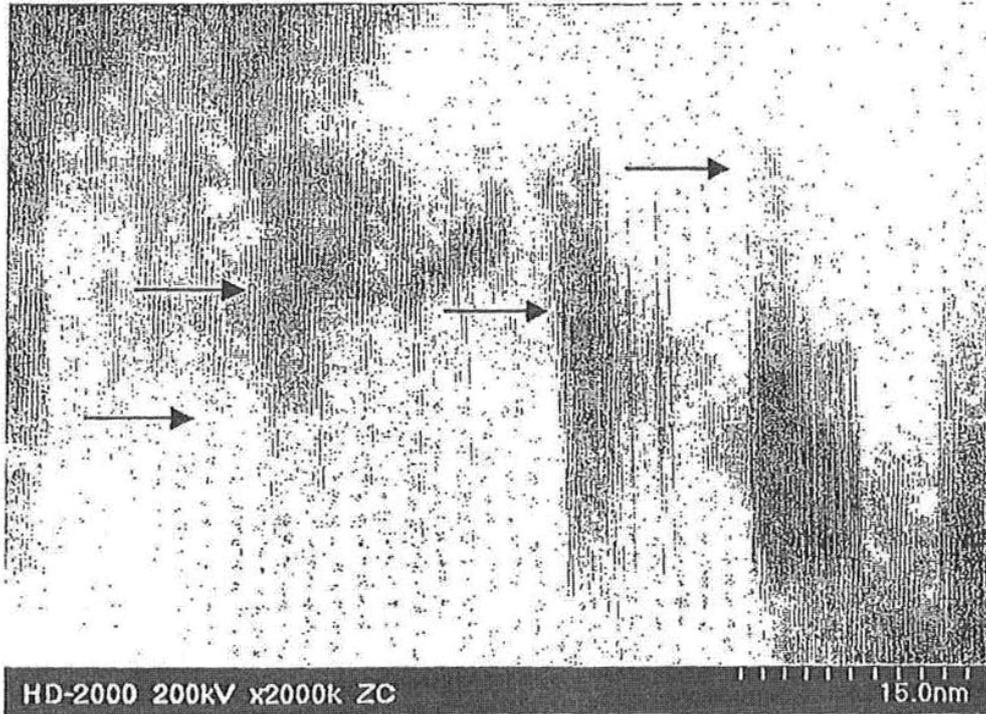


FIG. 5

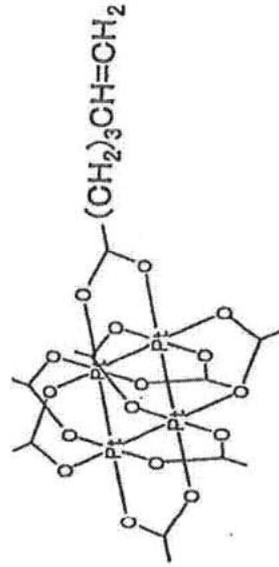
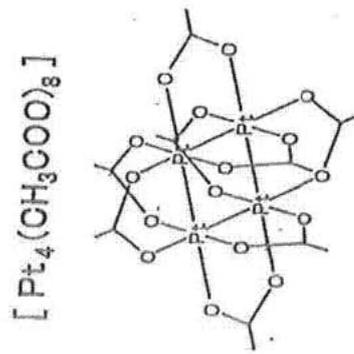
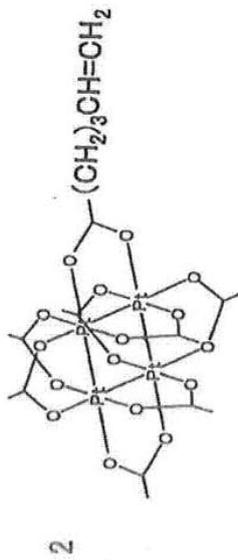
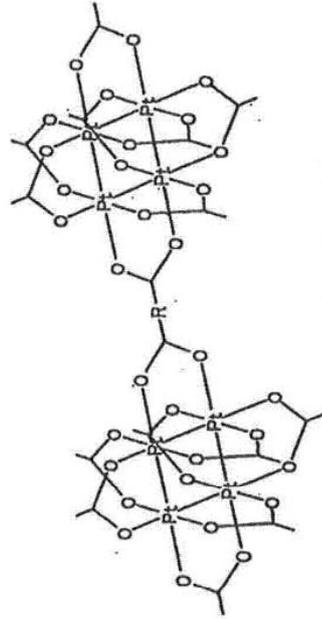


FIG. 6



CATALIZADOR
DE GRUBBS



R : $(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3$

FIG. 7

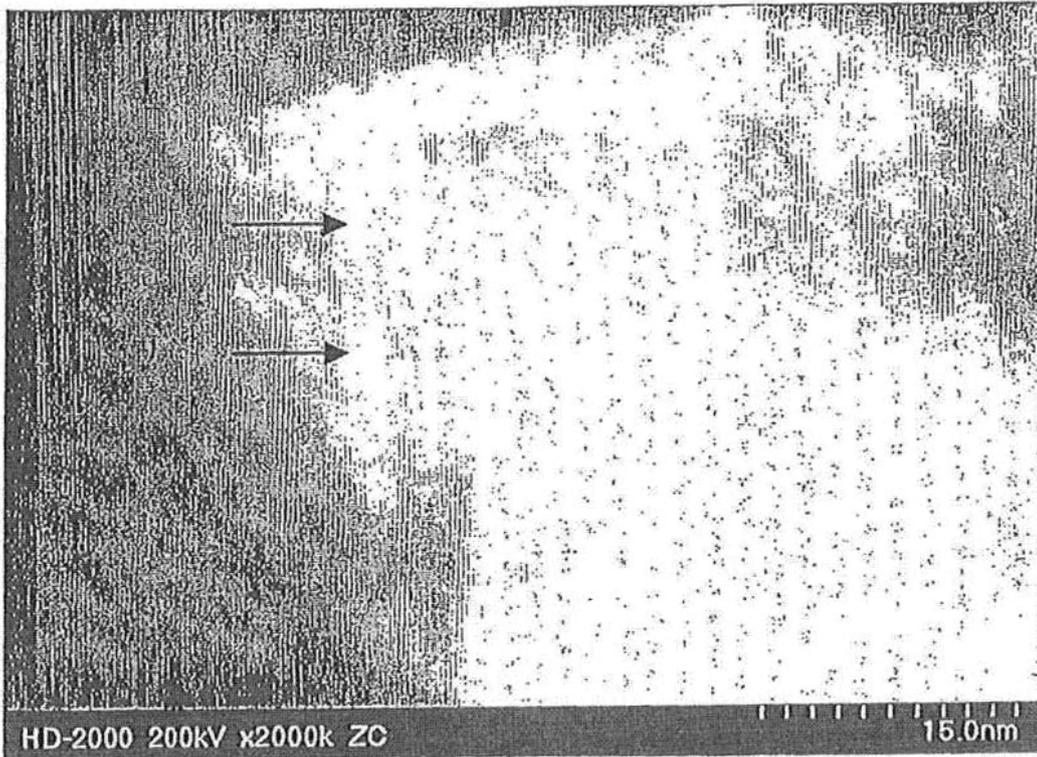


FIG. 8

