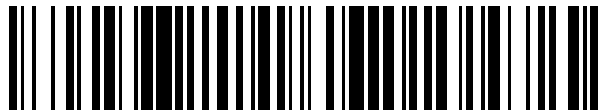


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 928 649**

51 Int. Cl.:

B22F 1/00 (2012.01)

B22F 9/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.01.2019 PCT/EP2019/051728**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.08.2019 WO19145409**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.01.2019 E 19700963 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2022 EP 3765220**

54 Título: **Proceso para producir clústeres cuánticos atómicos**

30 Prioridad:

24.01.2018 EP 18382038

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

21.11.2022

73 Titular/es:

**NANOGAP SUB NM POWDER, S.A. (50.0%)
Rúa da Xesta 78-A2 Poligono Industrial Novo
Milladoiro
15895 Ames La Coruña, ES y
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE
COMPOSTELA (50.0%)**

72 Inventor/es:

**LÓPEZ QUINTELA, MANUEL ARTURO y
BUCETA FERNÁNDEZ, DAVID**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 928 649 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso para producir clústeres cuánticos atómicos

5 **Campo de la técnica**

La presente invención se refiere a un proceso para producir clústeres cuánticos atómicos (AQC).

10 **Estado de la técnica**

10 La alta actividad catalítica de los clústeres metálicos (AQC) de pocos átomos en comparación con átomos o nanopartículas aislados es bien conocida en el estado de la técnica [A. Corma *et al.*, Nature Chemistry, vol. 5, págs. 775-781, 2013]. Particularmente, debido a las aplicaciones potenciales de los clústeres cuánticos atómicos (AQC) en el campo de los biosensores [Peysner, L. A.; Vinson, A. E.; Bartko, A. P.; Dickson, R. M., Science, 2001, 291,103], electrocatálisis [Boyen H-G. *et al.* Science 2002, 297, 1533], magnetismo, fotoluminiscencia o catálisis [Nano eng. Hydrogels for cell eng., 2012, Springer Netherlands, Ed. Bhushan, Bharat, págs. 2639-2648], el desarrollo de métodos de síntesis fáciles para producir AQC en cantidades que pueden aumentarse a gran escala ha producido un gran interés.

20 Existen varios métodos para sintetizar AQC estables que se han desarrollado en los últimos años. En particular, existen dos enfoques principales para la síntesis de clústeres metálicos mediante métodos de química blanda: i) enfoques de arriba hacia abajo mediante el grabado químico de pequeñas nanopartículas con un exceso de ligandos de unión fuertes; ii) enfoques de abajo hacia arriba que usan ligandos de unión fuertes para inhibir el crecimiento que normalmente emplea agentes de reducción fuertes [Nano eng. Hydrogels for cell eng., 2012, Springer Netherlands, Ed. Bhushan, Bharat, págs. 2639-2648]. Sin embargo, el uso de ligandos requeridos normalmente en ambos enfoques puede dificultar algunas de las propiedades importantes de los AQC, tales como catálisis.

30 El documento EP1914196 A1 (2008) de la Universidad de Santiago informa sobre un método de cinética controlada para producir AQC estables que no necesita el uso de ligandos de unión fuertes o agentes estabilizadores (del inglés, *capping agents*), en donde una sal metálica o ion metálico se reduce mediante un reductor, manteniendo simultáneamente una pequeña velocidad constante y una baja concentración de reactivos. Sin embargo, este método produce cantidades muy bajas de clústeres desnudos (clústeres sin ligandos) en el orden de concentraciones micromolares. Además, la formación masiva de nanopartículas cuando aumenta la velocidad de reacción, debido a la falta de ligandos, impide la producción masiva de AQC desnudos mediante este método.

35 Por lo tanto, a pesar de los métodos informados, todavía existe la necesidad en la técnica de un nuevo método simple y escalable para producir AQC en altas concentraciones y con un alto rendimiento.

40 **Breve descripción de la invención**

40 El objeto de la presente invención es proporcionar un proceso escalable para producir AQC en ausencia de ligandos (AQC desnudos) con un rendimiento mejorado. Los inventores de la presente invención han desarrollado un nuevo proceso teniendo en cuenta la diferente estabilidad de AQC y las nanopartículas en condiciones oxidantes. Por lo tanto, en un primer aspecto, la invención se refiere a un proceso para producir clústeres cuánticos atómicos (AQC) que comprende las siguientes etapas:

a) proporcionar una mezcla que comprende:

50 - un clúster cuántico atómico de partida en una concentración de picomolar a micromolar,

- una sal metálica,

- un disolvente polar,

55 - un eliminador de huecos que tiene un potencial de electrodo estándar más bajo que el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) del clúster cuántico atómico de partida,

60 en el que dicha sal metálica y dicho eliminador de huecos son solubles en dicho disolvente polar y no reaccionan entre sí;

en el que el número de equivalentes de dicho eliminador de huecos es más alto que el número de equivalentes de la sal metálica en la mezcla;

65 b) aplicar un promotor a la mezcla de la etapa (a), en el que el promotor es una radiación lumínica que tiene energía igual o mayor que la separación (del inglés, *gap*) de HOMO-LUMO del clúster cuántico atómico de partida de la mezcla de la etapa (a); y

c) añadir un oxidante que tiene un potencial de electrodo estándar por encima del potencial de electrodo estándar del metal de la sal metálica;

5 en el que el oxidante puede añadirse o bien en la mezcla de la etapa (a), y/o bien añadirse a dicha mezcla durante y/o después de la aplicación de dicho promotor en la etapa (b).

Además, en un segundo aspecto, la invención se refiere a una mezcla que comprende:

10 - clúster cuántico atómico,

- una sal metálica,

15 - un oxidante que tiene un potencial de electrodo estándar por encima del potencial de electrodo estándar del metal de la sal metálica,

- un eliminador de huecos que tiene un potencial de electrodo estándar más bajo que el orbital HOMO del clúster cuántico atómico, y

20 - un disolvente polar,

en la que la sal metálica y el eliminador de huecos son ambos solubles en la mezcla y no reaccionan entre sí, y

25 en la que el número de equivalentes de eliminador de huecos en la mezcla es más alto que el número de equivalentes de sal metálica en la mezcla.

Figuras

30 Los dibujos adjuntos, que se incorporan en y constituyen una parte de esta memoria descriptiva, ilustran realizaciones a modo de ejemplo de la invención y, junto con la descripción escrita, sirven para explicar los principios de la invención. En los dibujos:

Figura 1: Espectros de masas por ESI de los AQC resultantes del proceso de la invención (ejemplo 1).

35 Figura 2: Espectros de UV-VIS de la mezcla de reacción del ejemplo 1 en diferentes tiempos.

Figura 3: Espectros de UV-VIS de la mezcla de reacción del ejemplo 2 en diferentes tiempos.

Descripción detallada de la invención

40 La presente invención proporciona un proceso nuevo y fácil para producir clústeres cuánticos atómicos con un alto rendimiento. Particularmente, el proceso de la presente invención permite obtener AQC desnudos en disolución, en ausencia de ligandos y con rendimientos del orden del 40 %.

45 El proceso de la invención es un proceso para producir clústeres cuánticos atómicos (AQC) que comprende las siguientes etapas:

a) proporcionar una mezcla que comprende;

50 - un clúster cuántico atómico de partida en una concentración de picomolar a micromolar,

- una sal metálica,

- un disolvente polar,

55 - un eliminador de huecos que tiene un potencial de electrodo estándar más bajo que el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) del clúster cuántico atómico de partida,

60 en el que dicha sal metálica y dicho eliminador de huecos son solubles en dicho disolvente polar y no reaccionan entre sí;

en el que el número de equivalentes de dicho eliminador de huecos es más alto que el número de equivalentes de la sal metálica en la mezcla,

65 b) aplicar un promotor a la mezcla de la etapa a), en el que el promotor es una radiación lumínica que tiene energía igual o mayor que la separación de HOMO-LUMO del clúster cuántico atómico de partida de la mezcla de la etapa a);

y

c) añadir un oxidante que tiene un potencial de electrodo estándar por encima del potencial de electrodo estándar del metal de la sal metálica;

5 en el que el oxidante puede añadirse o bien en la mezcla de la etapa a), y/o bien añadirse a dicha mezcla durante y/o después de la aplicación de dicho promotor en la etapa b).

10 En una realización particular, el oxidante que tiene un potencial de electrodo estándar por encima del potencial de electrodo estándar del metal de la sal metálica está en la mezcla de la etapa (a).

15 El término “clústeres” se refiere a especies nanométricas/subnanométricas que consisten en estructuras bien definidas de átomos metálicos con tamaños inferiores a aproximadamente 1-2 nm. Debido a efectos cuánticos, los clústeres presentan niveles de energía discretos y una banda prohibida creciente a medida que disminuye el tamaño de los AQC.

20 Los términos “clúster cuántico atómico”, “clúster cuántico atómico desnudo” o “AQC” significan, según la presente invención, un grupo de dos o más átomos de metal de transición de valencia cero en ausencia de cualquier ligando. Por lo tanto, el proceso de la invención es un proceso para producir clústeres cuánticos atómicos (AQC) sin ligandos, es decir, AQC desnudos.

Los clústeres cuánticos atómicos (AQC) se informan en los documentos ES2277531B2 y WO2007/017550.

25 Los clústeres cuánticos atómicos también se conocen como “clústeres cuánticos metálicos” en el estado de la técnica. Los AQC consisten en metales de transición idénticos (clústeres mononucleares) o diferentes (clústeres heteronucleares). El término “metal” en el contexto de la presente invención se refiere a los elementos de la tabla periódica conocidos como “metales”, particularmente “metales de transición”, pero no se refiere al comportamiento eléctrico de dichos elementos. El confinamiento de electrodos en los AQC origina la separación cuántica de los niveles de energía que produce cambios importantes en las propiedades de estos materiales, como se informa en el documento EP1914196A1. Por lo tanto, los átomos metálicos en los AQC tienen un comportamiento de tipo semiconductor o incluso de tipo aislante.

30 Los AQC se representan como M_n , en donde M representa cualquier metal de transición de valencia cero, y n representa el número de átomos. El número de átomos en los AQC es inferior a 100 átomos, siendo el tamaño de los AQC de menos de 1 a 2 nm.

35 El término “clústeres cuánticos atómicos de partida” se refiere a los clústeres cuánticos atómicos que inician el proceso de la invención. Además, los clústeres cuánticos atómicos de partida actúan como catalizadores en el proceso de la invención. Los AQC de partida están formados por metales de transición seleccionados de: platino (Pt), oro (Au), rodio (Rh), iridio (Ir), paladio (Pd), rutenio (Ru), osmio (Os), plata (Ag), cobre (Cu), hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), titanio (Ti), vanadio (V), cromo (Cr) o sus combinaciones bi- y multimetálicas. Preferiblemente, los metales de los AQC se seleccionan de Au, Ag, Cu, Pd y Pt o sus combinaciones bimetálicas. Más preferiblemente, los metales de los AQC de partida se seleccionan de Au y Ag o sus combinaciones bimetálicas; incluso más preferiblemente, los metales de los AQC de partida son Ag.

40 Clústeres cuánticos atómicos de partida adecuados incluyen cualquier AQC disponible en el mercado u obtenido en el laboratorio por métodos conocidos en la técnica. Además, algunas sales metálicas disponibles en el mercado ya pueden contener pequeñas cantidades de AQC, que pueden actuar como AQC de partida (Peyser, L. A.; Vinson, A. E.; Bartko, A. P.; Dickson, R. M. Science 2001, 291, 103-106). Sin embargo, se recomienda un control estricto de la cantidad de clústeres presentes en la sal metálica para obtener resultados reproducibles.

45 Según la invención, la mezcla proporcionada en la etapa a) contiene un clúster cuántico atómico de partida en una concentración de picomolar (1×10^{-12} M) a micromolar (1×10^{-6} M). En una realización preferida, la mezcla de la etapa a) del proceso de la invención contiene clústeres cuánticos atómicos de partida en una concentración comprendida entre de 1×10^{-10} M a 1×10^{-7} M, preferiblemente, entre 1×10^{-9} M y 1×10^{-8} M, más preferiblemente en una concentración nanomolar.

50 En el contexto de la presente invención, el término “sal metálica” se refiere a un compuesto que está compuesto por un catión metálico (iones cargados positivamente) y un anión (ion negativo) de modo que la carga neta resultante en la sal metálica es cero. En una realización particular, la sal metálica es el reactivo limitante en el proceso de la presente invención como se entiende en la técnica.

55 En una realización particular, el metal de la sal metálica se selecciona de plata, platino, paladio, oro, cobre, iridio, rodio, rutenio, níquel, hierro, cobalto, o sus combinaciones bi- y multimetálicas. Preferiblemente, el metal de la sal metálica se selecciona de Au, Ag, Cu, Pd y Pt o sus combinaciones bimetálicas; más preferiblemente es Ag, Cu, Pd y Pt; incluso más preferiblemente es Ag.

En una realización particular, el metal de la sal metálica y el metal de los AQC de partida es el mismo metal o es un metal diferente; preferiblemente es un metal diferente. En otra realización particular, el metal de la sal metálica y el metal de los AQC de partida es un metal diferente y, por lo tanto, el metal de los AQC producidos es el mismo que el metal de la sal metálica.

En una realización particular, el metal de la sal metálica y el metal de los AQC de partida es el mismo metal; preferiblemente plata.

En una realización particular, la sal metálica es una sal de plata, preferiblemente una sal de plata seleccionada de bromato, bromito, clorato, perclorato, clorito, fluoruro, nitrato, nitrito, acetato, permanganato de plata y mezclas de los mismos; preferiblemente nitrato.

La sal metálica y el eliminador de huecos de la mezcla de reacción del proceso de la invención son solubles en el disolvente polar y no reaccionan entre sí.

La mezcla de la etapa a) del proceso de la invención comprende además un disolvente polar en el que la sal metálica y el eliminador de huecos son solubles. En una realización preferida, el disolvente polar se selecciona de agua, acetonitrilo, cloroformo, diclorometano, ácido acético, tolueno y mezclas de los mismos.

El término “eliminador de huecos” se refiere en el contexto de la invención a un agente de sacrificio que se oxida por los huecos generados a partir de la excitación de los AQC de partida. El eliminador de huecos en el proceso de la invención tiene un potencial de electrodo estándar más bajo que el orbital HOMO (orbital molecular ocupado más alto) de los AQC de partida, de modo que el eliminador de huecos proporciona un electrón con un potencial de electrodo estándar suficiente para llenar el hueco generado en los AQC de partida al aplicar el promotor a la mezcla de reacción.

El término “potencial de electrodo estándar” es bien conocido en el estado de la técnica y representa la medida del potencial individual de un electrodo reversible en estado estándar, es decir, con solutos a una concentración efectiva de 1 mol dm⁻³, gases a una presión de 1 atm. y a 25 °C. El potencial de electrodo estándar generalmente está representado por E°. El potencial de electrodo estándar también se denomina potencial de reducción, ya que cuanto más alto es el valor de los potenciales de electrodo estándar, más fácil es que el elemento se reduzca (acepte electrones); y, por lo tanto, son mejores agentes oxidantes.

Una estimación aproximada de la energía de orbital HOMO de los AQC, E_{HOMO}, puede hacerse como se informó anteriormente (J. Calvo, J. Rivas y M. A. López-Quintela, en Synthesis of Subnanometric Nanoparticles, Encyclopedia of Nanotechnology, ed. B. Bharat., Springer Verlag, Dordrecht, 2012, 2639-2648; N. Vilar-Vidal, J. Rivas y M. A. López-Quintela, ACS Catalysis, 2012, 2, 1693-1697) de la energía de la separación de HOMO-LUMO (E_g) de los AQC, que puede calcularse mediante el modelo Jellium o experimentalmente mediante espectroscopía de absorción de UV-VIS, y el nivel de Fermi de los AQC correspondientes (E_F), que a su vez puede aproximarse por el nivel de Fermi del metal correspondiente: E_{HOMO} = - E_F - 1/2 E_g. Puede realizarse una estimación más precisa del E_{HOMO} de AQC mediante espectroscopía de fotoelectrones ultravioleta. El eliminador de huecos no reacciona con la sal metálica en el proceso de la invención. Además, el eliminador de huecos, así como la sal metálica, es soluble en la mezcla de reacción del proceso de la invención.

En una realización particular, el eliminador de huecos se selecciona de un alcohol lineal o ramificado que tiene entre 2 y 6 átomos de carbono. Preferiblemente, el eliminador de huecos es etanol, propan-1-ol, isopropanol, butan-1-ol, butan-2-ol, isobutanol, 1,1-dimetiletanol, pentan-1-ol, pentan-2-ol, pentan-3-ol, 2-metilbutan-1-ol, 3-metilbutan-1-ol, 3-metilbutan-2-ol, 2,2-dimetilpropan-1-ol, hexan-1-ol, hexan-2-ol, hexan-3-ol, 2-metilpentan-1-ol, 3-metilpentan-1-ol, 4-metilpentan-1-ol, 2-metilpentan-2-ol, 3-metilpentan-2-ol, 4-metilpentan-2-ol, 2-metilpentan-3-ol, 3-metilpentan-3-ol, 2,2-dimetilbutan-1-ol, 3,3-dimetilbutan-1-ol, 2,3-dimetilbutan-2-ol, 3,3-dimetilbutan-2-ol, 2-etilbutan-1-ol y mezclas de los mismos. En otra realización particular, el eliminador de huecos se selecciona de hidroquinona, sal de yoduro, ácido oxálico, ácido acético, ácido fórmico, formiato de sodio, sulfito y mezclas de los mismos.

Otros eliminadores de huecos adecuados en el contexto de la invención incluyen glicerol, vinilalcohol, polivinilalcohol, alcohol aminas tales como trietanolamina, y mezclas de los mismos.

El número de equivalentes del eliminador de huecos en la mezcla de la etapa a) del proceso de la invención es más alto que el número de equivalentes de la sal metálica. El término “número de equivalentes” se refiere al número de moles de un ion en una disolución multiplicado por la valencia de ese ion.

En una realización particular, la mezcla de la etapa a) comprende:

- entre 1 x 10⁻¹² M y 1 x 10⁻⁶ M de clústeres cuánticos atómicos, preferiblemente entre de 1 x 10⁻¹⁰ M a 1 x 10⁻⁷ M, más preferiblemente entre 1 x 10⁻⁹ M y 1 x 10⁻⁸ M,

- entre 0,1 mM y 1 M de sal metálica, preferiblemente entre 0,5 mM y 0,5 M, preferiblemente entre 1 mM y 0,05 M, más preferiblemente 10 mM,

- entre 1 mM y 10 M del oxidante, preferiblemente entre 10 mM y 1 M, más preferiblemente 50 mM,

- entre un 1 % v/v y un 90 % v/v de eliminador de huecos, preferiblemente entre un 10 % v/v y un 60 %, más preferiblemente un 40 % v/v, y

- entre un 10 % v/v y un 99 % v/v de disolvente polar, preferiblemente entre un 40 % v/v y un 90 %, más preferiblemente un 60 % v/v.

Además, la mezcla de la etapa a) puede comprender un oxidante que tiene un potencial de electrodo estándar por encima del potencial de electrodo estándar del metal de la sal metálica; preferiblemente por encima del potencial de electrodo estándar del ion metálico de la sal metálica.

En una realización particular, el oxidante en el proceso de la invención se selecciona de ácido nítrico, peróxido de hidrógeno, permanganato, perclorato, ozono, persulfato, hipoclorito, clorito, hipobromito, bromito, perchromato y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el oxidante en el proceso de la invención se selecciona de ácido nítrico o peróxido de hidrógeno.

En una realización más particular, la mezcla de la etapa (a) consiste en: un clúster cuántico atómico de partida en una concentración de picomolar a micromolar, una sal metálica, un disolvente polar, un eliminador de huecos que tiene un potencial de electrodo estándar más bajo que el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) del clúster cuántico atómico de partida, y un oxidante que tiene un potencial de electrodo estándar por encima del potencial de electrodo estándar del metal de la sal metálica; en la que dicha sal metálica y dicho eliminador de huecos son solubles en dicho disolvente polar y no reaccionan entre sí; y en la que el número de equivalentes de dicho eliminador de huecos es más alto que el número de equivalentes de la sal metálica en la mezcla.

Según la etapa b), se aplica un promotor a la mezcla de la etapa a), en donde el promotor es una radiación lumínica que tiene energía igual o mayor que la separación de HOMO-LUMO del clúster cuántico atómico de partida de la mezcla de la etapa a).

El término "promotor" en el proceso de la invención se refiere a una radiación lumínica que tiene una longitud de onda más corta o igual que la longitud de onda de excitación del clúster cuántico atómico de partida; es decir, energía igual o mayor que la energía de la separación de HOMO-LUMO (separación entre orbital molecular ocupado más alto y orbital molecular no ocupado más bajo) de los AQC de partida.

Como se describe en la solicitud de patente europea EP11382196 y en EP113823751, una estimación aproximada de las longitudes de onda de excitación de los AQC puede determinarse experimentalmente mediante espectroscopía de absorción de UV-VIS o teóricamente mediante el modelo Jellium (véase, por ejemplo, J. Calvo *et al.*, *Encyclopedia of Nanotechnology*, Ed. por B. Bhushan, Springer Verlag, 2011).

En una realización preferida, el promotor es una radiación lumínica que tiene una longitud de onda en el intervalo de UV, visible y/o IR cercano. Preferiblemente, el promotor es una radiación lumínica que tiene una longitud de onda comprendida entre 200 nm y 800 nm, preferiblemente entre 350 y 750 nm, más preferiblemente entre 400 y 700 nm, incluso más preferiblemente entre 500 y 600 nm, y una intensidad comprendida entre 0,01 milivatios/cm² y 10 vatios/cm², preferiblemente entre 0,2 y 0,8 milivatios/cm², incluso más preferiblemente entre 0,4 y 0,6 milivatios/cm². En una realización más preferida, el promotor es una radiación lumínica de una lámpara de aproximadamente 1 milivatios/cm² y una longitud de onda de 250 nm.

La actividad fotocatalítica de los AQC de partida depende de su capacidad para absorber luz del promotor y crear pares electrón-hueco (excitones), es decir, inducir la separación de cargas creando portadores de carga (electrones y huecos), que posteriormente puede permitir procesos fotocatalíticos, por ejemplo, reacciones de reducción-oxidación (redox), transfiriendo los portadores de carga a los aceptores de carga, es decir, aceptor de electrones o aceptor de huecos.

Sin limitarse a ninguna teoría, los inventores creen que el promotor produce la excitación de los AQC de partida en la mezcla de reacción generando un excitón (par de electrón - hueco) en los AQC de partida. Este hueco oxida el eliminador de huecos en la mezcla de reacción, mientras que el electrón reduce el catión metálico de la sal metálica para producir AQC nuevos. La reacción generalmente se produce rápidamente, principalmente debido a la presencia de los AQC de partida que actúan como catalizadores en la reducción del ion metálico. Después de la formación de los primeros AQC nuevos, la reacción procede adicionalmente a la formación de nanopartículas. Pero, el oxidante en la mezcla de reacción que tiene un potencial de electrodo estándar por encima del potencial de electrodo estándar del ion metálico (potencial estándar de reducción), oxida las nanopartículas metálicas a iones metálicos produciendo la disolución de las nanopartículas metálicas y la formación posterior de sal metálica, iniciando de ese modo nuevamente el proceso para producir más AQC nuevos y más nanopartículas. Debido a la alta estabilidad de los clústeres en

presencia del oxidante, su concentración aumenta con el tiempo en el proceso de la invención, mientras que las especies menos estables en la mezcla de reacción que incluyen iones metálicos y nanopartículas se reducen u oxidan continuamente.

- 5 En una realización particular, el tiempo de reacción del proceso de la invención está comprendido entre 0,1 y 60 horas, preferiblemente entre 1,5 y 10 horas, incluso más preferiblemente 3 horas.

10 El término “nanopartícula metálica” se refiere en el contexto de la invención a cualquier partícula de metal masivo que tenga dimensiones a escala nanométrica. Las nanopartículas metálicas típicas tienen dimensiones de dos a varias decenas de nanómetros. Las nanopartículas normalmente presentan una estructura núcleo-cubierta con un núcleo de metal masivo rodeado por una cubierta de átomos desordenados.

15 El proceso de la presente invención comprende una etapa (c) de añadir un oxidante que tiene un potencial de electrodo estándar por encima del potencial de electrodo estándar del metal de la sal metálica; en el que el oxidante puede añadirse o bien en la mezcla de la etapa (a), y/o bien añadirse durante y/o después de la aplicación de dicho promotor en la etapa (b). Según el proceso de la invención, el oxidante puede estar presente o bien en la mezcla de la etapa a), y/o bien añadirse a dicha mezcla durante y/o después de la aplicación de dicho promotor en la etapa b). Por lo tanto, en una realización particular, el oxidante está presente en la mezcla de la etapa a) del proceso de la invención y se añade adicionalmente a la mezcla durante la aplicación del promotor. En otra realización particular, el oxidante está presente en la mezcla de la etapa a) del proceso de la invención y se añade adicionalmente a la mezcla durante y después de la aplicación del promotor. En otra realización particular, el oxidante está presente en la mezcla de la etapa a) del proceso de la invención y se añade adicionalmente a la mezcla después de aplicar el promotor; preferiblemente inmediatamente después de aplicar el promotor. En otra realización particular, el oxidante se añade a la mezcla de la etapa a) durante la aplicación del promotor. En otra realización particular, el oxidante se añade a la mezcla de la etapa a) durante y después de la aplicación del promotor. En otra realización particular, el oxidante se añade a la mezcla de la etapa a) después de aplicar el promotor. En otra realización particular, el oxidante se añade a la mezcla de la etapa a).

30 El oxidante en el proceso de la invención que tiene un potencial de electrodo estándar por encima del potencial de electrodo estándar del metal de la sal metálica, es capaz de oxidar las nanopartículas metálicas producidas por la reducción de los iones metálicos de la sal metálica. Por lo tanto, por ejemplo, si el metal de la sal metálica es plata, el oxidante del proceso de la invención tiene un potencial de electrodo estándar por encima del potencial de electrodo estándar de plata, concretamente por encima de 0,80 V. Además, si la cantidad de oxidante es más alta que la cantidad de sal metálica en la mezcla de reacción, el rendimiento del proceso aumenta. Por lo tanto, en una realización particular, la cantidad de oxidante en la mezcla del proceso de la invención es más alta que la cantidad de sal metálica.

35 Además, mientras que los AQC de la mezcla de reacción son estables en presencia de un oxidante fuerte, es decir: conservan el número de átomos y sus propiedades, las nanopartículas metálicas se oxidan por la presencia del oxidante. La estabilidad de los diversos AQC ya se ha informado en el estado de la técnica (Ag₃, Ag₅, Ag₉, Cu₅ (S. Huseyinova, J. Blanco, F. G. Requejo, J. Ramallo-López, M. C. Blanco, D. Buceta y M. A. López-Quintela. *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120, 15902-15908; J. M. Blanco, *Electrochemical synthesis of Ag Atomic Quantum Clusters*, Universidad de Santiago de Compostela, 2017), y está asociada con su gran separación de HOMO-LUMO (S. Huseyinova *et al.* *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120, 15902-15908).

45 A diferencia de los AQC de partida, el término “AQC nuevos” se refiere a los AQC producidos por el proceso de la invención. Ventajosamente, el proceso de la invención permite obtener AQC con un alto rendimiento; preferiblemente “AQC nuevos con un alto rendimiento”. En una realización particular, la invención se refiere al proceso en el que se producen clústeres cuánticos atómicos con un rendimiento por encima del 10 %, preferiblemente por encima del 20 %, más preferiblemente alrededor del 40 %. En una realización preferida, los clústeres cuánticos atómicos se producen con un rendimiento del 60 %, preferiblemente, por encima del 80 %, incluso más preferiblemente del 100 %. En una realización particular, todo el metal en la mezcla de reacción finalmente se convierte en AQC, por lo tanto, los clústeres cuánticos atómicos se producen con un rendimiento del 100 %. En una realización particular, la invención se refiere a un proceso en el que se producen clústeres cuánticos atómicos en al menos una escala de miligramos. Las condiciones del proceso de la invención pueden optimizarse mediante trabajo de rutina en el laboratorio.

55 En una realización preferida, el proceso de la presente invención conduce a una mezcla que comprende clústeres cuánticos atómicos; en el que dichos clústeres cuánticos atómicos están en una cantidad más alta que en la etapa (a).

60 En una realización preferida, el proceso de la presente invención conduce a una mezcla que comprende clústeres cuánticos atómicos nuevos; preferiblemente en el que dichos clústeres cuánticos atómicos nuevos son diferentes de los clústeres cuánticos atómicos de partida de la etapa (a); más preferiblemente en el que dichos clústeres cuánticos atómicos nuevos se producen con un rendimiento por encima del 10 %; preferiblemente por encima del 20 %; más preferiblemente de alrededor del 40 %.

65 En una realización preferida, el proceso de la presente invención conduce a una mezcla que comprende clústeres cuánticos atómicos nuevos; en el que la cantidad de clústeres cuánticos atómicos nuevos se aumenta con el tiempo

de reacción.

5 En una realización preferida, el proceso de la presente invención comprende una mezcla de reacción; en el que dicha mezcla de reacción se genera después de añadir el oxidante de la etapa (c) y aplicar el promotor de la etapa (b); preferiblemente dicha mezcla de reacción comprende clústeres cuánticos atómicos nuevos; más preferiblemente en dicha mezcla de reacción se generan clústeres cuánticos atómicos nuevos a lo largo del tiempo de reacción.

10 En una realización particular, la invención se refiere a un proceso en el que los clústeres cuánticos atómicos se producen en una concentración más alta que la concentración del clúster cuántico atómico de partida de la etapa (a); preferiblemente en una concentración más alta que una concentración micromolar.

15 En una realización preferida, el proceso de la presente invención conduce a una mezcla que comprende clústeres cuánticos atómicos; en el que dichos clústeres cuánticos atómicos están en una concentración más alta que la concentración de los clústeres cuánticos atómicos de la etapa (a); preferiblemente en una concentración más alta que una concentración micromolar.

20 En una realización preferida, el proceso de la presente invención conduce a una mezcla que comprende clústeres cuánticos atómicos nuevos; en el que dichos clústeres cuánticos atómicos nuevos están en una cantidad más alta que los clústeres cuánticos atómicos de partida en la etapa (a); preferiblemente en una concentración más alta que una concentración micromolar. En una realización particular, los clústeres cuánticos atómicos en la etapa (a) son catalizadores.

25 En una realización preferida, el proceso de la invención es un proceso para producir clústeres cuánticos atómicos (AQC) que comprende las siguientes etapas:

a) proporcionar una mezcla que comprende:

- un clúster cuántico atómico de partida en una concentración de picomolar a micromolar,
- 30 - una sal metálica,
- un disolvente polar,
- 35 - un eliminador de huecos que tiene un potencial de electrodo estándar más bajo que el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) del clúster cuántico atómico de partida, y

en el que dicha sal metálica y dicho eliminador de huecos son solubles en dicho disolvente polar y no reaccionan entre sí;

40 en el que el número de equivalentes de dicho eliminador de huecos es más alto que el número de equivalentes de la sal metálica en la mezcla,

45 b) aplicar un promotor a la mezcla de la etapa a), en el que el promotor es una radiación lumínica que tiene energía igual o mayor que la separación de HOMO-LUMO del clúster cuántico atómico de partida de la mezcla de la etapa a); y

c) añadir un oxidante que tiene un potencial de electrodo estándar por encima del potencial de electrodo estándar del metal de la sal metálica de la etapa (a);

50 en el que dicho oxidante o bien se añade a la mezcla de la etapa a), y/o bien se añade a la mezcla durante y/o después de la aplicación de dicho promotor en la etapa b); y

55 en el que se producen clústeres cuánticos atómicos; preferiblemente se producen clústeres cuánticos atómicos nuevos; más preferiblemente se producen clústeres cuánticos atómicos nuevos con un rendimiento por encima del 10 %; preferiblemente superior al 20 %; más preferiblemente de alrededor del 40 %.

En una realización más preferida, la cantidad de AQC aumenta mediante el proceso de la presente invención; más preferiblemente, la cantidad de los AQC nuevos se aumenta mediante el proceso de la presente invención.

60 En una realización particular, el metal de los AQC frescos es igual o diferente del metal de los AQC de partida en la etapa (a); preferiblemente el mismo; más preferiblemente es plata.

65 En una realización más particular, el metal de los AQC nuevos es diferente del metal de los AQC de partida en la etapa (a).

En una realización más preferida, el rendimiento de los AQC aumenta mediante el proceso de la presente invención;

preferiblemente se aumenta el rendimiento de los AQC nuevos.

En el contexto de la presente invención, el término “rendimiento” se entiende como el rendimiento porcentual calculado a partir de la cantidad del producto deseado obtenido y del rendimiento teórico que se calcula mediante un cálculo estequiométrico basado en el número de moles del reactivo limitante como se conoce en la técnica. Además, el cálculo del rendimiento teórico supone que solo se produce una reacción y que el reactivo limitante reacciona por completo. Preferiblemente, la sal metálica de la presente invención es el reactivo limitante para calcular el rendimiento de la presente invención. Más preferiblemente, en la presente invención cuando todo el metal en la mezcla de reacción finalmente se convierte en AQC, los clústeres cuánticos atómicos se producen con un rendimiento del 100 %; en particular, cuando todo el metal de la sal metálica de la presente invención se convierte en AQC nuevos, los clústeres cuánticos atómicos se producen con un rendimiento del 100 %. Además, en una realización particular, cuando el metal de los AQC metálicos de partida es el mismo que el metal de la sal metálica y de los AQC metálicos producidos de la presente invención, dichos clústeres cuánticos atómicos de partida no se tienen en cuenta al calcular el rendimiento del proceso de la presente invención o están en una cantidad tan pequeña que no afectan significativamente a dicho cálculo; preferiblemente no se tienen en cuenta al calcular el rendimiento.

En una realización particular, el rendimiento de la presente invención se calcula como un rendimiento porcentual calculado a partir de la cantidad de los moles obtenidos de los AQC y el rendimiento teórico calculado a partir del número de moles del reactivo limitante; preferiblemente en el que el cálculo del rendimiento teórico supone que el reactivo limitante reacciona completamente y solo reacciona en una reacción.

En una realización más particular, el rendimiento de la presente invención se calcula como un rendimiento porcentual dividiendo la cantidad de los moles obtenidos de metal de los AQC metálicos por el rendimiento teórico que se calcula mediante un cálculo estequiométrico basado en el número de moles del metal de la sal metálica de la presente invención; en el que el cálculo del rendimiento teórico supone que solo se produce una reacción y que la sal metálica de la presente invención reacciona completamente.

En una realización incluso más particular, el rendimiento de la presente invención se calcula como un rendimiento porcentual dividiendo la cantidad de los moles obtenidos del metal de los AQC metálicos por el rendimiento teórico que se calcula mediante un cálculo estequiométrico basado en el número de moles del metal de la sal metálica de la presente invención; en el que el cálculo del rendimiento teórico supone que solo se produce una reacción y que la sal metálica de la presente invención reacciona completamente.

En una realización incluso más particular, el rendimiento de la presente invención se calcula como un rendimiento porcentual dividiendo la cantidad de los moles obtenidos del metal de los AQC metálicos por el rendimiento teórico que se calcula mediante un cálculo estequiométrico basado en el número de moles del metal de la sal metálica de la presente invención;

en el que el cálculo del rendimiento teórico supone que solo se produce una reacción y que la sal metálica de la presente invención reacciona completamente;

preferiblemente cuando el metal de los AQC de partida es el mismo que el metal del metal de la sal metálica, los moles iniciales de los AQC de partida no se tienen en cuenta en el cálculo del rendimiento; preferiblemente los moles iniciales de los AQC de partida no se tienen en cuenta en el cálculo de los moles obtenidos del metal de los AQC metálicos nuevos; más preferiblemente los moles iniciales de los AQC de partida se restan del total de moles obtenidos del metal de los AQC metálicos para calcular los moles metálicos de los AQC nuevos;

más preferiblemente cuando el metal de los AQC de partida es el mismo que el metal de la sal metálica, los moles iniciales de los AQC de partida no se tienen en cuenta en el cálculo del rendimiento; preferiblemente los moles iniciales de los AQC de partida no se tienen en cuenta en el cálculo de los moles obtenidos del metal de los AQC;

incluso más preferiblemente los moles iniciales de los AQC de partida se restan del total de moles obtenidos del metal de los AQC metálicos.

Los AQC resultantes del proceso de la invención pueden identificarse mediante espectrometría de masas por ionización por electropulverización (ESI). La figura 1 muestra la espectrometría de masas por ESI de los AQC de Ag resultante del proceso de la invención. Los picos detectados se identifican como los siguientes AQC de Ag: Ag₂ (230), Ag₃ (401), Ag₅ (570 y 786), Ag₇ (912 y 1081), Ag₉ (1248).

En una realización preferida, los átomos metálicos de los AQC resultantes del proceso de la invención se seleccionan de platino (Pt), oro (Au), rodio (Rh), iridio (Ir), paladio (Pd), rutenio (Ru), osmio (Os), plata (Ag), cobre (Cu), hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), titanio (Ti), vanadio (V), cromo (Cr) o sus combinaciones bi- y multimetálicas. Preferiblemente, los metales de los AQC se seleccionan de Au, Ag, Cu, Pd y Pt o sus combinaciones bimetálicas.

Además, el proceso de la invención permite producir AQC de diferente número de átomos metálicos optimizando las condiciones del proceso, tales como la concentración y el tipo de sal metálica, la concentración de AQC fotocatalíticos,

la concentración y el tipo de eliminador de huecos, y la longitud de onda del promotor. En una realización particular, los AQC resultantes del proceso de la invención tienen un número de átomos metálicos comprendido entre 2 y 50. En una realización preferida, los AQC producidos por el proceso de la invención están compuestos por menos de 30 átomos metálicos (M_n , $n < 30$), preferiblemente 15 átomos metálicos (M_n , $n < 15$), incluso más preferiblemente los AQC presentes están formados por entre 2 y 10 átomos metálicos (M_n , $2 < n < 10$).

En una realización particular, el tamaño medio de los AQC producidos por el método de la invención está entre 0,3 y 1,5 nm, preferiblemente el tamaño medio es inferior a 1 nm, más preferiblemente entre aproximadamente 0,3 y 0,9 nm.

Además, las concentraciones de AQC en la disolución pueden medirse mediante espectroscopía UV-VIS. Por lo tanto, por ejemplo, la figura 2 muestra los espectros de UV-VIS de la reacción del proceso de la invención en diferentes tiempos. Después de 5 horas y antes de la adición de oxidante, la figura muestra una banda de plasmón a aproximadamente 420 nm asociada a la presencia de nanopartículas; y una banda a aproximadamente 280 nm asociada a la presencia de clústeres. Por el contrario, después de 5 horas y después de la adición de oxidante, solo queda la banda de clústeres.

En otro aspecto, la invención también se refiere a una mezcla o composición que comprende:

- clúster cuántico atómico,
- una sal metálica,
- un oxidante que tiene un potencial de electrodo estándar por encima del potencial de electrodo estándar del metal de la sal metálica,
- un eliminador de huecos que tiene un potencial de electrodo estándar más bajo que el orbital HOMO del clúster cuántico atómico, y
- un disolvente polar,

en la que la sal metálica y el eliminador de huecos son ambos solubles en la mezcla y no reaccionan entre sí, y en la que el número de equivalentes de eliminador de huecos en la mezcla es más alto que el número de equivalentes de sal metálica en la mezcla.

En una realización particular, el clúster cuántico atómico de la mezcla de la presente invención es un clúster cuántico atómico de partida; preferiblemente en una concentración de picomolar a micromolar.

En una realización particular, la invención se refiere a la mezcla o composición de la etapa a) que comprende:

- al menos un clúster cuántico atómico,
- una sal metálica,
- opcionalmente un oxidante que tiene un potencial de electrodo estándar por encima del potencial de electrodo estándar de dicho ion metálico,
- un eliminador de huecos que tiene un potencial de electrodo estándar más bajo que el orbital HOMO del al menos clúster cuántico atómico, y
- un disolvente polar,

en la que la sal metálica y el eliminador de huecos son ambos solubles en la mezcla y no reaccionan entre sí, y en la que el número de equivalentes de eliminador de huecos en la mezcla es más alto que el número de equivalentes de sal metálica en la mezcla.

En una realización preferida, la mezcla o composición de la etapa a) comprende:

- entre 1×10^{-12} M y 1×10^{-6} M de clústeres cuánticos atómicos, preferiblemente entre 1×10^{-10} M y 1×10^{-7} M, más preferiblemente entre 1×10^{-9} M y 1×10^{-8} M,
- entre 0,1 mM y 1 M de sal metálica, preferiblemente entre 0,5 mM y 0,5 M, preferiblemente entre 1 mM y 0,05 M, más preferiblemente alrededor de 10 mM,
- entre 1 mM y 10 M del oxidante, preferiblemente entre 10 mM y 1 M, más preferiblemente alrededor de 50 mM,
- entre un 1 % v/v y un 90 % v/v del eliminador de huecos, preferiblemente entre un 10 % v/v y un 60 %, más

preferiblemente alrededor de un 40 % v/v, y

- entre un 10 % v/v y un 99 % v/v de disolvente polar, preferiblemente entre un 40 % v/v y un 90 %, más preferiblemente alrededor de un 60 % v/v.

5 Los porcentajes de volumen anteriores se han calculado suponiendo que los AQC, la sal metálica, y el oxidante no añaden volumen a la mezcla. Además, en el caso remoto de que lo hicieran, la suma del volumen del disolvente polar y del eliminador de huecos se ajustaría al 100 % manteniendo su relación y teniendo en cuenta el volumen eventual añadido por los otros componentes.

10 En la mezcla o composición de la etapa a) del proceso de la invención, los AQC presentes en la mezcla corresponden a los AQC de partida que inician el proceso de la invención.

15 En otra realización, la invención se refiere a la mezcla o composición resultante del proceso de la invención, que comprende preferiblemente:

- entre 1×10^{-5} M y 1 M de clústeres cuánticos atómicos, preferiblemente entre 1×10^{-3} M y 0,1 M, preferiblemente alrededor de 5 mM,

20 - entre 0 y 0,9 M de sal metálica, preferiblemente alrededor de 5 mM,

- entre 0 M y 5 M del oxidante,

25 - entre un 0 % v/v y un 80 % v/v del eliminador de huecos, preferiblemente entre un 30 % v/v y un 50 % v/v, y

- entre un 20 % v/v y un 100 % v/v de disolvente polar, preferiblemente entre un 50 % v/v y un 70 % v/v.

30 En otra realización particular, la invención se refiere a la mezcla o composición resultante del proceso de la invención, que comprende preferiblemente:

- entre 1×10^{-5} M y 1 M de clústeres cuánticos atómicos, preferiblemente entre 1×10^{-3} M y 0,1 M, preferiblemente alrededor de 5 mM,

35 - entre 0,01 y 0,9 M de sal metálica, preferiblemente alrededor de 5 mM,

- entre 0,01 M y 5 M del oxidante,

- entre un 0,01 % v/v y un 80 % v/v del eliminador de huecos, preferiblemente entre un 30 % v/v y un 50 % v/v, y

40 - entre un 20 % v/v y un 100 % v/v de disolvente polar, preferiblemente entre un 50 % v/v y un 70 % v/v.

45 Los porcentajes de volumen anteriores se han calculado suponiendo que los AQC, la sal metálica, y el oxidante no añaden volumen a la mezcla. Además, en el caso remoto de que lo hicieran, la suma del volumen del disolvente polar y del eliminador de huecos se ajustaría al 100 % manteniendo su relación y teniendo en cuenta el volumen eventual añadido por los otros componentes.

50 En una realización preferida, dicha mezcla comprende el 100 % v/v de disolvente polar y entre 1×10^{-5} M y 1 M de AQC, suponiendo que los AQC no añaden volumen a la mezcla, y que en el caso remoto de que lo hicieran, el volumen del disolvente polar se ajustaría al 100 % manteniendo su relación.

55 Las clústeres cuánticos atómicos en la mezcla de la invención incluyen cualquier AQC disponible en el mercado u obtenido en el laboratorio. En una realización preferida, los AQC de la mezcla están formados por metales de transición seleccionados de: platino (Pt), oro (Au), rodio (Rh), iridio (Ir), paladio (Pd), rutenio (Ru), osmio (Os), plata (Ag), cobre (Cu), hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), titanio (Ti), vanadio (V), cromo (Cr) y sus combinaciones bi- y multimetálicas. Más preferiblemente, los metales de los AQC se seleccionan de Au, Ag, Cu, Pd y Pt o sus combinaciones bimetálicas, incluso más preferiblemente, los metales de los AQC se seleccionan de Au y Ag o sus combinaciones bimetálicas.

60 En una realización preferida, el metal de la sal metálica en la mezcla o composición se selecciona de plata, platino, paladio, oro, cobre, iridio, rodio, rutenio, níquel, hierro, cobalto, o sus combinaciones bi- y multimetálicas. Preferiblemente, el metal de la sal metálica se selecciona de Au, Ag, Cu, Pd y Pt o sus combinaciones bimetálicas. En una realización preferida, el metal de la sal metálica y el metal o los AQC de partida en la mezcla de la invención es el mismo metal o es un metal diferente. En una realización más preferida, la sal metálica es una sal de plata, preferiblemente una sal de plata seleccionada de bromato, bromito, clorato, perclorato, clorito, fluoruro, nitrato, nitrito, acetato, permanganato de plata y mezclas de los mismos.

65 El eliminador de huecos, así como la sal metálica, es soluble en la mezcla de la invención. Además, el eliminador de

huecos no reacciona con la sal metálica en la mezcla de la invención.

En una realización preferida, el eliminador de huecos se selecciona de un alcohol lineal o ramificado que tiene entre 2 y 6 átomos de carbono. Más preferiblemente, el eliminador de huecos se selecciona de etanol, propan-1-ol, isopropanol, butan-1-ol, butan-2-ol, isobutanol, 1,1-dimetil-etanol, pentan-1-ol, pentan-2-ol, pentan-3-ol, 2-metilbutan-1-ol, 3-metilbutan-1-ol, 3-metilbutan-2-ol, 2,2-dimetilpropan-1-ol, hexan-1-ol, hexan-2-ol, hexan-3-ol, 2-metilpentan-1-ol, 3-metilpentan-1-ol, 4-metilpentan-1-ol, 2-metilpentan-2-ol, 3-metilpentan-2-ol, 4-metilpentan-2-ol, 2-metilpentan-3-ol, 3-metilpentan-3-ol, 2,2-dimetilbutan-1-ol, 3,3-dimetilbutan-1-ol, 2,3-dimetilbutan-2-ol, 3,3-dimetilbutan-2-ol, 2-etilbutan-1-ol y mezclas de los mismos. En otra realización preferida, el eliminador de huecos se selecciona de hidroquinona, sal de yoduro, ácido oxálico, ácido acético, ácido fórmico, formiato de sodio, sulfito y mezclas de los mismos. Otros eliminadores de huecos adecuados incluyen glicerol, alcohol vinílico, polivinilalcohol, alcohol aminas tales como trietanolamina, y mezclas de los mismos.

En una realización preferida, el oxidante en la mezcla de la invención se selecciona de ácido nítrico, peróxido de hidrógeno, permanganato, perclorato, ozono, persulfato, hipoclorito, clorito, hipobromito, bromito, perchromato y mezclas de los mismos, incluso más preferiblemente, ácido nítrico o peróxido de hidrógeno.

En una realización preferida, el disolvente polar se selecciona de agua, acetonitrilo, cloroformo, diclorometano, ácido acético, tolueno y mezclas de los mismos.

La invención también se refiere a una mezcla o composición que puede obtenerse por el proceso de la invención, que comprende preferiblemente:

- entre 1×10^{-5} M y 1 M de clústeres cuánticos atómicos, preferiblemente entre 1×10^{-3} M y 0,1 M, preferiblemente alrededor de 5 mM,

- entre 0 y 0,9 M de sal metálica, preferiblemente alrededor de 5 mM,

- entre 0 M y 5 M del oxidante,

- entre un 0 % v/v y un 80 % v/v del eliminador de huecos, preferiblemente entre un 30 % v/v y un 50 %, y

- entre un 20 % v/v y un 100 % v/v de disolvente polar, preferiblemente entre un 50 % v/v y un 70 % v/v,

en la que la sal metálica y el eliminador de huecos son ambos solubles en la mezcla y no reaccionan entre sí, y en la que el número de equivalentes de eliminador de huecos en la mezcla es más alto que el número de equivalentes de sal metálica en la mezcla.

Los porcentajes de volumen anteriores se han calculado suponiendo que los AQC, la sal metálica, y el oxidante no añaden volumen a la mezcla. Además, en el caso remoto de que lo hicieran, la suma del volumen del disolvente polar y del eliminador de huecos se ajustaría al 100 % manteniendo su relación y teniendo en cuenta el volumen eventual añadido por los otros componentes.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se añadieron 750 ml de H₂O Milli-Q, 750 ml de 2-propanol (eliminador de huecos), 1,2 g de AgNO₃, que ya contenían aproximadamente 0,3 microgramos de AQC de Ag, (0,5 g/l de Ag) en un vaso de precipitado de 2 l. Luego, la muestra se irradió con una lámpara de ≈ 1 milivatio/cm² y con una longitud de onda de 250 nm, bajo agitación continua, durante 5 h. Durante este tiempo, se añadió 1 ml de HNO₃ (65 % v/v), en un gran exceso con respecto a la sal de plata, después de 30 minutos del inicio de la irradiación y 0,5 ml después de 5 h de irradiación. La concentración final de Ag⁺ que queda en la disolución (medida por un electrodo selectivo de iones) es 0,3 g/l. El resto (0,2 g/l) corresponde a AQC desnudos, que son las únicas especies estables en las condiciones oxidativas fuertes usadas.

Se han identificado clústeres mediante espectrometría de masas por ESI (véase la figura 1). Los picos observados en los espectros de masas por ESI corresponden a los siguientes AQC de Ag: Ag₂ (230), Ag₃ (401), Ag₅ (570 y 786), Ag₉ (1248).

La concentración de clústeres se verificó mediante espectroscopía de UV-VIS (figura 2) teniendo en cuenta que el coeficiente de extinción de los AQC de Ag es del orden de $\epsilon = 1000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (J. Neissa, C. Perez-Arnaiz, V. Porto, N. Busto, E. Borrajo, J. M. Leal, M. A. Lopez-Quintela, B. Garcia y F. Dominguez, Chem. Sci., 2015, 6, 6717-6724; D. Buceta, N. Busto, G. Barone, J. M. Leal, F. Domínguez, L. J. Giovanetti, F. G. Requejo, B. García y M. A. López-Quintela. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2015, 54(26):7612-6). La figura 2 muestra los espectros de UV-VIS de la reacción en diferentes tiempos: A) inicial (0'), línea continua, B) después de 5 horas (300') de reacción (antes de la adición de oxidante), línea de puntos, y C) después de 5 horas (300') de reacción y después de la adición de oxidante,

línea discontinua.

5 Después de 5 horas de reacción (figura 2), puede verse la banda de plasmón de Ag, a aproximadamente 420 nm, lo que indica la presencia de nanopartículas de Ag. Además, la banda a 275 nm, debida a clústeres, puede verse claramente. Sin embargo, después de 5 horas de reacción, y después de la adición de oxidante solo queda la banda de clústeres, lo que indica que los clústeres son estables en presencia del oxidante, pero las nanopartículas se oxidan (figura 2).

10 Además, la figura 2 muestra que la absorbancia final a 275 nm (usando una cubeta de 1 cm), asociada con los AQC (véanse las referencias anteriores), es $\approx 0,45$, a partir de lo cual puede obtenerse una concentración de AQC de Ag (considerando un tamaño de clúster promedio de 5 átomos) de: $0,45/1000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} \times 1 \text{ cm} = 0,45 \text{ mM} \approx 0,24 \text{ g/l}$. Este valor concuerda muy bien con el calculado anteriormente, aunque contiene algunas incertidumbres en el valor de ϵ y en el tamaño de clúster promedio.

15 **Ejemplo 2**

20 Se añadieron 1350 ml de H₂O Milli-Q, 150 ml de 2-propanol (eliminador de huecos), 1,2 g de AgNO₃, que ya contenían aproximadamente 0,3 microgramos de AQC de Ag, (0,5 g/l de Ag), 1 ml de HNO₃ (65 % v/v), en un gran exceso con respecto a la sal de plata, en un vaso de precipitado de 2 l. Luego, la muestra se irradió con una lámpara de $\approx 1 \text{ milivatio/cm}^2$ y con una longitud de onda de 250 nm, bajo agitación continua, durante 5 h. La figura 3 muestra que la absorbancia final a 275 nm (usando una cubeta de 1 cm), asociada con los AQC (véase el ejemplo anterior), es 0,15, a partir de lo cual puede obtenerse una concentración de AQC de Ag de: $0,15/1000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} \times 1 \text{ cm} = 0,15 \text{ mM} \approx 80 \text{ mg/l}$. La concentración de AQC de Ag en este ejemplo es menor que en el ejemplo anterior porque la concentración de eliminador de huecos también es menor.

25

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir clústeres cuánticos atómicos (AQC) que comprende las siguientes etapas:
- 5 a) proporcionar una mezcla que comprende:
- un clúster cuántico atómico de partida en una concentración de picomolar a micromolar,
 - una sal metálica,
 - 10 - un disolvente polar,
 - un eliminador de huecos que tiene un potencial de electrodo estándar más bajo que el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) del clúster cuántico atómico de partida,
 - 15 en el que dicho clúster cuántico atómico de partida está formado por metales de transición seleccionados de: platino (Pt), oro (Au), rodio (Rh), iridio (Ir), paladio (Pd), rutenio (Ru), osmio (Os), plata (Ag), cobre (Cu), hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), titanio (Ti), vanadio (V), cromo (Cr) o sus combinaciones bi- y multimetálicas;
 - 20 en el que dicha sal metálica y dicho eliminador de huecos son solubles en dicho disolvente polar y no reaccionan entre sí;
 - en el que el número de equivalentes de dicho eliminador de huecos es más alto que el número de equivalentes de la sal metálica en la mezcla;
 - 25 b) aplicar un promotor a la mezcla de la etapa a), en el que el promotor es una radiación lumínica que tiene energía igual o mayor que la separación de HOMO-LUMO del clúster cuántico atómico de partida de la mezcla de la etapa a); y
 - 30 c) añadir un oxidante que tiene un potencial de electrodo estándar por encima del potencial de electrodo estándar del metal de la sal metálica;
 - en el que el oxidante puede añadirse o bien en la mezcla de la etapa (a), y/o bien añadirse a dicha mezcla durante y/o después de la aplicación de dicho promotor en la etapa (b).
 - 35 2. El proceso según la reivindicación 1, en el que la cantidad de oxidante en la mezcla es más alta que la cantidad de sal metálica.
 - 3. El proceso según las reivindicaciones 1 o 2, en el que el disolvente polar de la etapa a) se selecciona de agua, acetonitrilo, cloroformo, diclorometano, ácido acético, tolueno y mezclas de los mismos.
 - 40 4. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el eliminador de huecos se selecciona de un alcohol lineal o ramificado que tiene entre 2 y 6 átomos de carbono.
 - 45 5. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el eliminador de huecos se selecciona de hidroquinona, sal de yoduro, ácido oxálico, ácido acético, ácido fórmico, formiato de sodio, sulfito y mezclas de los mismos.
 - 6. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el metal de la sal metálica en la etapa a) se selecciona de plata, platino, paladio, oro, cobre, iridio, rodio, rutenio, níquel, hierro, cobalto, o sus combinaciones bi- y multimetálicas.
 - 50 7. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la sal metálica en la etapa a) es una sal de plata seleccionada de bromato, bromito, clorato, perclorato, clorito, fluoruro, nitrato, nitrito, acetato, permanganato de plata y mezclas de los mismos.
 - 55 8. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el oxidante se selecciona de ácido nítrico, peróxido de hidrógeno, permanganato, perclorato, ozono, persulfato, hipoclorito, clorito, hipobromito, bromito, perchromato y mezclas de los mismos.
 - 60 9. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la mezcla de la etapa a) comprende:
 - entre 1×10^{-12} M y 1×10^{-6} M de clúster cuántico atómico,
 - 65 - entre 0,1 mM y 1 M de sal metálica,

- entre 1 mM y 10 M del oxidante,
- entre un 1 % v/v y un 90 % v/v de eliminador de huecos, y
- 5 - entre un 10 % v/v y un 99 % v/v de disolvente polar.
- 10. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la mezcla de la etapa a) comprende clústeres cuánticos atómicos en una concentración nanomolar.
- 10 11. El proceso según la reivindicación 10, en el que los clústeres cuánticos atómicos se producen con un rendimiento por encima del 10 %, preferiblemente alrededor del 40 %.
- 12. El proceso según la reivindicación 10, en el que clústeres cuánticos atómicos se producen en al menos una escala de miligramos.
- 15 13. Una mezcla que comprende:
 - clúster cuántico atómico,
 - 20 - una sal metálica,
 - un oxidante que tiene un potencial de electrodo estándar por encima del potencial de electrodo estándar del metal de la sal metálica,
 - 25 - un eliminador de huecos que tiene un potencial de electrodo estándar más bajo que el orbital HOMO del clúster cuántico atómico, y
 - un disolvente polar,
 - 30 en la que dicho clúster cuántico atómico está formado por metales de transición seleccionados de: platino (Pt), oro (Au), rodio (Rh), iridio (Ir), paladio (Pd), rutenio (Ru), osmio (Os), plata (Ag), cobre (Cu), hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), titanio (Ti), vanadio (V), cromo (Cr) o sus combinaciones bi- y multimetálicas;
 - 35 en la que la sal metálica y el eliminador de huecos son ambos solubles en el disolvente polar y no reaccionan entre sí, y
 - en la que el número de equivalentes de eliminador de huecos en la mezcla es más alto que el número de equivalentes de sal metálica en la mezcla.
- 40 14. La mezcla según la reivindicación 13 que comprende:
 - entre 1×10^{-12} M y 1×10^{-6} M de clústeres cuánticos atómicos,
 - 45 - entre 0,1 mM y 1 M de sal metálica,
 - entre 1 mM y 10 M del oxidante,
 - entre un 1 % v/v y un 90 % v/v del eliminador de huecos, y
 - 50 - entre un 10 % v/v y un 99 % v/v de disolvente polar.
- 15. La mezcla según la reivindicación 13 que comprende:
 - 55 - entre 1×10^{-5} M y 1 M de clústeres cuánticos atómicos,
 - entre 0 y 0,9 M de sal metálica,
 - entre 0 M y 5 M del oxidante,
 - 60 - entre un 0 % v/v y un 80 % v/v del eliminador de huecos, y
 - entre un 20 % v/v y un 100 % v/v de disolvente polar.

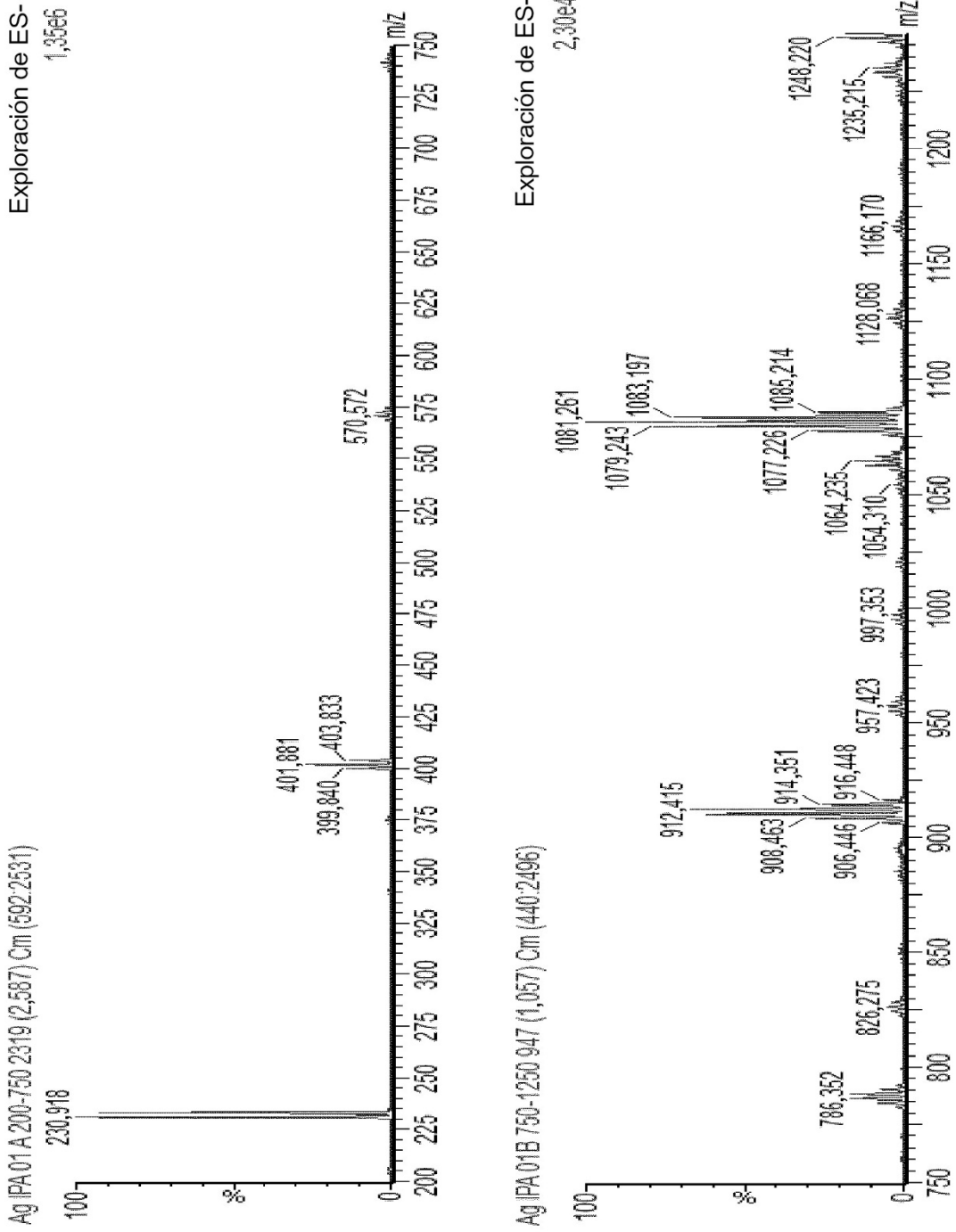


Figura 1

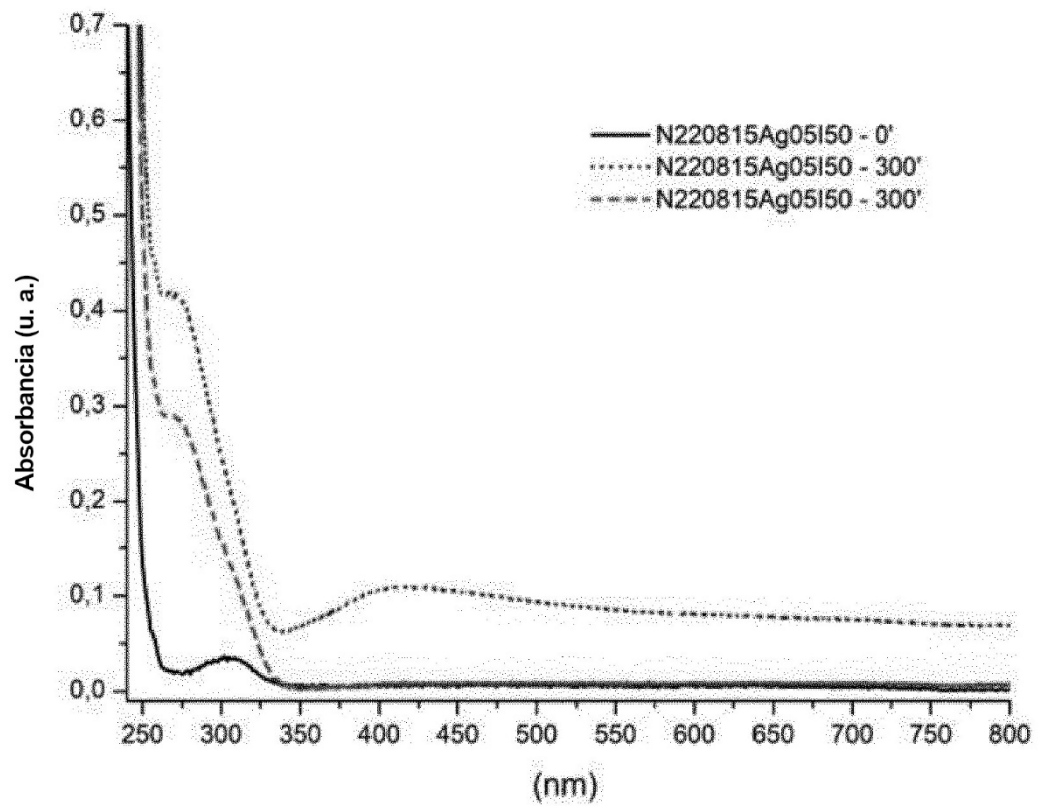


Figura 2

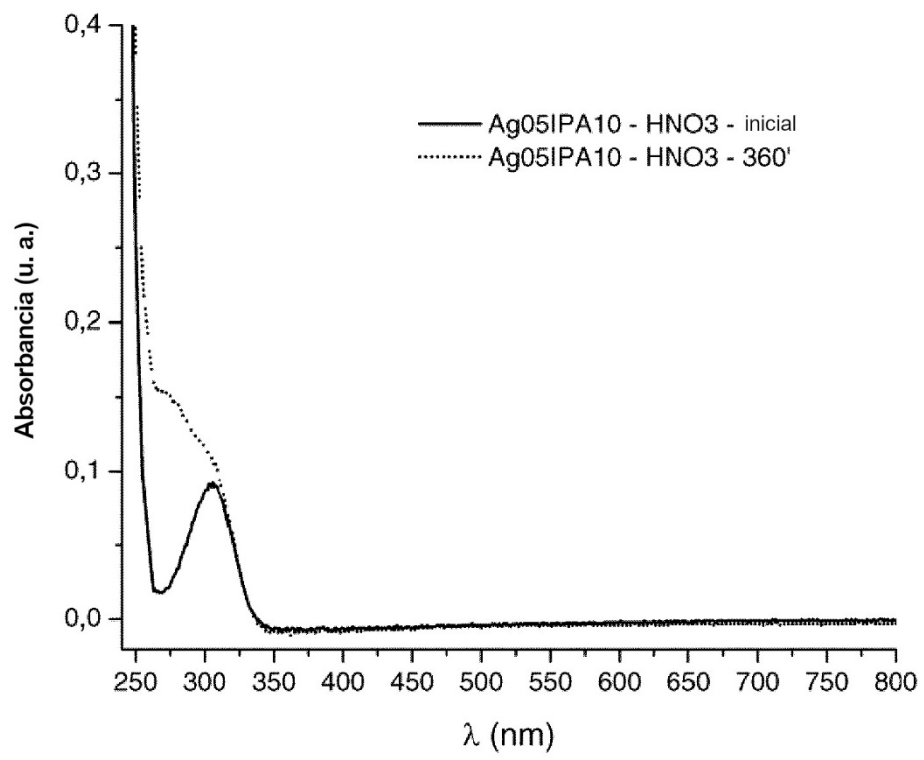


Figura 3