



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 331 281**

② Número de solicitud: 200801896

⑤ Int. Cl.:
C01B 31/02 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **25.06.2008**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **28.12.2009**

⑭ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
28.12.2009

⑰ Solicitante/s: **Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)** (Titular al 77,8%)
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES
Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ)
(Titular al 11,1%) **y**
Instituto Nacional de Tecnología Aeroespacial (INTA) (Titular al 11,1%)

⑱ Inventor/es: **Martín Gago, José Ángel;**
Gómez-Lor Pérez, Berta;
Méndez Pérez-Camarero, Javier;
López Fagúndez, María Francisca;
Caillard, Renaud;
Otero, Gonzalo;
Sánchez-Sánchez, Carlos;
Echavarren, Antonio M. y
Rogero Blanco, Celia

⑳ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

⑳ Título: **Procedimiento de obtención de fullerenos y fullerenos así obtenidos.**

㉑ Resumen:

Procedimiento de obtención de fullerenos y fullerenos así obtenidos.

La presente invención describe un procedimiento para la fabricación de fullerenos y heterofullerenos basado en la deshidrogenación de precursores orgánicos por la acción catalítica de un material monocristalino altamente reactivo, por ejemplo Pt(111). La producción de los fullerenos se produce sobre superficies curvas (nanopartículas) o sobre láminas de dicho material catalítico, pudiéndose liberar posteriormente los fullerenos para usos futuros. Por otro lado, las láminas con los fullerenos adheridos pueden utilizarse como dispositivos de electrónica molecular, por ejemplo, como donador de electrones, en diodos, transistores moleculares, células fotovoltaicas o limitadores ópticos en los que el C₆₀ forma la capa activa.

ES 2 331 281 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de obtención de fullerenos y fullerenos así obtenidos.

5 Sector de la técnica

La invención se relaciona con el campo de los nanomateriales, y más concretamente con la producción de fullerenos útiles en aplicaciones de electrónica molecular, química y biomedicina.

10 Estado de la técnica

Los fullerenos o fullerenos son la tercera forma más estable del carbono, tras el diamante y el grafito, siendo el más conocido el buckminsterfullereno o C_{60} . En general un fullereno es una molécula cerrada formada por átomos de carbono cuya estructura consiste en una sucesión de pentágonos y hexágonos. Muchas son las formas que pueden presentar los fullerenos, desde formas alargadas o elípticas (tipo balón de rugby) a formas esféricas (tipo balón de fútbol). En el caso del C_{60} , los 60 átomos de carbono alternan 12 pentágonos y 20 hexágonos con un átomo de carbono en cada una de las esquinas de los hexágonos y un enlace a lo largo de cada arista formando una estructura igual al balón de fútbol pero 10 millones de veces más pequeño.

En algunos casos es posible modificar los fullerenos reemplazando algún átomo de carbono por otro elemento; a estas moléculas se las conoce como heterofullerenos. Uno de los casos más importantes de heterofullerenos son los azafullerenos, obtenidos al reemplazar algún átomo de C por N.

Si dentro de la cavidad o estructura cerrada del fullereno se introduce algún átomo (como por ejemplo Sc dentro de C_{84}) o molécula (como por ejemplo H_2 dentro de C_{60}) obtendremos endofullerenos.

Actualmente los métodos de producción de estas moléculas son muy variados, pero todos son bastante indirectos y poco eficientes para obtener una molécula en particular. El principal método es la pirólisis láser, técnica que consiste en volatilizar mediante un láser de alta potencia láminas de grafito. Esta técnica da como resultado una gran variedad de fullerenos y estructuras no cerradas de carbono de las que posteriormente deben separarse, mediante complejos procesos, los fullerenos específicos que se desean.

Por otra parte, la síntesis controlada de fullerenos y heterofullerenos sobre superficies es un paso intermedio para el desarrollo de la electrónica molecular basada en fullerenos. Hoy en día son necesarios nuevos métodos para la síntesis controlada de nuevos fullerenos, heterofullerenos y endofullerenos que no se pueden obtener por los métodos actuales de vaporización de grafito. Recientemente, se ha demostrado que C_{60} puede ser obtenido por pirólisis rápida a vacío a partir de $C_{60}H_{57}Cl_3$. Sin embargo, este precursor fue preparado en 11 pasos a partir de materiales comerciales y la deshidrogenación/descloración fue obtenida con sólo un 0.1-1% de eficacia (Scott, L., *et al.* A rational chemical synthesis of C_{60} . *Science* 295, 1500-1503 (2002)).

Las aplicaciones del fullereno C_{60} y sus derivados son variadas. Por ejemplo, en electrónica molecular se han descrito muchos dispositivos en los que el fullereno actúa como dador de electrones, habiéndose descrito, por ejemplo, la construcción de diodos, transistores moleculares, células fotovoltaicas o limitadores ópticos en los que el C_{60} forma la capa activa (Uchida, M., *et al.*, Electroluminescence from visible to near-infrared spectral range in buckminsterfullerene diode, *Jpn. J. Appl. Phys. Part. 2 Letters* 30 12B, L2104-L2106 (1991); Horiuchi, K., *et al.* Passivation effects of alumina insulating layer on C-60 thin-film field-effect transistors, *Appl. Phys. Lett* 81, 1911-1912, (2002), Licht, S. *et al.*, Fullerene photoelectrochemical solar cells, *Solar energy materials and solar cells* 51, 9-19, (1998)).

Por su gran tamaño y dureza, en comparación con grupos de átomos, se los utiliza como proyectiles (sondas) en técnicas experimentales de superficies como SIMS (Secondary ion mass spectroscopy) (Wong, S. C. C. *et al.*, Development of a C_{60}^+ ion gun for static SIMS and chemical imaging, *Appl. Surf. Sci.* 203-204, 219-222, (2003)). Los fullerenos funcionalizados también han encontrado utilidad en campos muy diversos. Por citar un ejemplo en el campo de la biomedicina se han descrito fullerenos funcionalizados con complejos organometálicos que presentan una actividad significativa contra el virus que producen el SIDA (Friedman, S. H., *et al.*, Optimizing the binding of fullerene inhibitors of the HIV-1 protease through predicted increase in Hydrophobic desolvation, *J. Med. Chem.* 41, 2424-2429 (1998)).

Las posibles aplicaciones de heterofullerenos y endofullerenos están mucho menos desarrolladas. Los heterofullerenos han despertado gran interés puesto que la sustitución de algunos átomos de C por otro elemento en estas cajas moleculares se traducirá en drásticas diferencias en sus propiedades electrónicas y estructurales dando lugar a nuevas aplicaciones (Xie, R. H., *et al.*, Structural, electronic and magnetic properties of heterofullerene $C_{48}B_{12}$, *Chem. Phys. Lett.* 375, 445-451, (2003)). Por otra parte, se han propuesto muchas aplicaciones para los endofullerenos en el campo de la nanotecnología, entre ellas podemos citar varias en el campo de la medicina asociadas a transportadores de fármacos o moléculas dentro de un organismo vivo, o también como transportadores de material para contraste en RMN (Kang, J. W. *et al.*, A nanoelectronic device based on endofullerene peapod: Model Schematics and molecular dynamics study, *Nanotech* 2, 293-296, (2005); Grushko, Y. S., *et al.*, Radioactive metallofullerene, Hot atom chemistry aspects. *Fullerene nanotubes and carbon nanostructures* 14, 249-259, (2006)).

Sin embargo, a pesar del gran interés que despiertan estas estructuras el estudio experimental de las aplicaciones de estos sistemas se encuentra con la dificultad de obtener cantidades suficientes debido a la complejidad de la síntesis y purificación de estos derivados.

- 5 El mecanismo que se describe en este trabajo abre las puertas para la producción controlada y eficiente de fullerenos y heterofullerenos, y podría permitir encapsular diferentes átomos o moléculas para formar endofullerenos. Por último, posibilita también la formación de diferentes nanoestructuras basadas en el carbono, como por ejemplo grafeno dopado, que hoy en día no puede ser obtenido sobre superficies por otros métodos.

10 Descripción de la invención

Descripción breve

15 Un aspecto de la invención lo constituye un procedimiento para la fabricación de fullerenos, heterofullerenos y otras moléculas y estructuras relacionadas, en adelante procedimiento de la invención, basado en la deshidrogenación de precursores orgánicos por la acción catalítica de un material monocristalino altamente reactivo y que comprende las siguientes etapas:

- 20 a) Activación de la superficie del material catalizador, que en el caso de un material monocristalino comprende las siguientes etapas:
- i.- una etapa de abrasión iónica de la superficie del material mediante el uso de iones de gases nobles, como por ejemplo, Ar^+ y energías comprendidas entre los 500 V y 2000 V, preferentemente 1000 V, con la superficie catalizadora a temperatura ambiente constituida por, al menos, 3 ciclos de entre 10 y 20 min, preferentemente 15 min,
- 25 ii.- una etapa de calentamiento del material de a) entre 1150 y 1400 K, preferentemente a 1250 K durante 10 a 30 minutos, preferentemente durante 15 minutos, en una atmósfera de O_2 - con presiones parciales de oxígeno entre 10^{-4} y 10^{-6} mbar, preferentemente a 1×10^{-5} mbar-, y
- 30 iii.- un último ciclo de calentamiento sin O_2 , manteniendo la presión total del sistema en el rango de 10^{-10} mbar, preferentemente $P < 7 \times 10^{-10}$ mbar;
- b) Combinación de los precursores planos aromáticos policíclicos con la superficie catalizadora del material altamente reactivo obtenido en a)
- 35 c) calentamiento en vacío de la muestra de b) entre 650 K y 800 K, preferentemente a 750 K, para obtener fullerenos y heterofullerenos y, entre 850 K y 950 K, preferentemente a 900 K, para obtener grafeno, durante 10-30 minutos, preferentemente 20 minutos, y
- 40 d) opcionalmente, recogida del correspondiente fullereno.

45 Un aspecto particular de la invención lo constituye el procedimiento de la invención en el que la superficie catalizadora utilizada en a) es de un material perteneciente, a título ilustrativo y sin que limite el alcance de la invención, al siguiente grupo de materiales catalizadores utilizados en la disociación del hidrógeno: platino, paladio, rutenio y níquel.

Otro aspecto particular de la invención lo constituye el procedimiento de la invención en el que la combinación de precursores con la superficie catalizadora de b) se realiza mediante un procedimiento perteneciente, a título ilustrativo y sin que limite el alcance de la invención, al siguiente grupo:

- 50 i) evaporación térmica dentro de un sistema de vacío sobre una superficie,
- ii) mediante diseminación de moléculas en forma de polvo sobre nano o micro partículas de materiales reactivos, y
- 55 iii) mediante secado de una gota en la que se hayan disuelto las moléculas precursoras y las partículas de materiales reactivos.

60 Otro aspecto particular de la invención lo constituye el procedimiento de la invención en el que el precursor plano aromático policíclico utilizado en b) pertenece, a título ilustrativo y sin que limite el alcance de la invención, al siguiente grupo: $\text{C}_{60}\text{H}_{30}$ y $\text{C}_{57}\text{H}_{33}\text{N}_3$ para el caso de la formación de fullerenos (C_{60}) y grafeno, y triazafullerenos (C_{57}N_3), respectivamente.

65 Otro aspecto particular de la invención lo constituye el procedimiento de la invención en el que la superficie catalizadora utilizada en a) corresponde con una superficie curva, por ejemplo, una nanopartícula o pequeños grupos de átomos (clusters) o con una superficie plana tipo lámina.

ES 2 331 281 A1

Una realización particular de la invención lo constituye el procedimiento de la invención en el que se utiliza $C_{60}H_{30}$ como precursor para la obtención de C_{60} , una lámina de Pt(111) como superficie catalizadora, que se ha activado mediante el protocolo descrito en a), en la que el depósito del precursor plano aromático policíclico sobre la superficie del material de b) se lleva a cabo mediante evaporación térmica, y en el que el calentamiento de c) se lleva a cabo a 750 K durante 20 minutos.

Otra realización particular de la invención lo constituye el procedimiento de la invención en el que se utiliza $C_{60}H_{30}$ como precursor para la obtención de C_{60} , nanopartículas de Pt(111), por ejemplo de 100 nm, como superficie catalizadora, que se activa mediante calentamiento en vacío y en atmósfera de O_2 a 1250 K, en el que el depósito del precursor sobre el catalizador de b) se lleva a cabo mediante adición lenta de una disolución de $C_{60}H_{30}$ en $CHCl_3$, y en el que calentamiento de c) se lleva a cabo a 700 K durante 20 minutos.

Otra realización particular de la invención lo constituye el procedimiento de la invención en el que se utiliza $C_{60}H_{30}$ como precursor para la obtención de grafeno, una lámina de Pt(111) como superficie catalizadora, en el que el depósito del precursor sobre el catalizador de b) se lleva a cabo en condiciones de ultra alto vacío, y en el que el calentamiento de c) se lleva a cabo a 900 K durante 20 minutos.

Otro aspecto de la invención lo constituye el fullereno obtenido por el procedimiento de la invención, ya sea en su forma libre tras la separación del catalizador o comprendido en un dispositivo.

Descripción detallada

La presente invención se basa en que los inventores han observado que es posible la producción controlada de fullerenos, heterofullerenos, grafeno y otras estructuras basadas en el carbono al calentar sistemas formados por la combinación de precursores planos aromáticos policíclicos (como por ejemplo $C_{60}H_{30}$) y una superficie de un material monocristalina altamente reactivo previamente preparada (como por ejemplo Pt(111)).

La alta reactividad del material favorece la fuerte interacción con las moléculas, de forma tal que al calentar se induce una reacción catalítica que deshidrogena la molécula precursora al mismo tiempo que se produce su cerrado de forma espontánea conduciendo al correspondiente fullereno, en un único paso.

La preparación o activación de esta superficie altamente reactiva conlleva una fuerte interacción entre los precursores y la superficie del material. Métodos y protocolos específicos de limpieza (activación) de la superficie se traducen en una mejora sustancial de la eficiencia del proceso, pudiendo llegarse al 100% de eficiencia (todas las moléculas en la superficie se cierran) que cuando se comparan con los resultados obtenidos por otros procedimientos no sólo representan una mejora cuantitativa sino cualitativa, especialmente cuando se trata de obtener dispositivos eléctricos moleculares. Estos protocolos de activación dependen del tipo de superficie catalizadora que se utilice pero pueden adaptarse por un experto en la materia a partir de la información presentada en la presente invención con respecto a la activación del platino.

Los inventores han visualizado el proceso completo, partiendo del precursor plano hasta el fullereno cerrado con microscopia de efecto túnel (STM) y fotoemisión (XPS). La ciclodeshidrogenación ha sido confirmada y seguida en tiempo real con espectroscopia de desorción de masas, detectando HD y D_2 en un precursor previamente modificado con deuterio. Finalmente, se ha detectado con espectrometría de masas C_{60} con su correspondiente relación isotópica.

Así, un aspecto de la invención lo constituye un procedimiento para la fabricación de fullerenos, heterofullerenos y otras moléculas y estructuras relacionadas, en adelante procedimiento de la invención, basado en la deshidrogenación de precursores orgánicos por la acción catalítica de un material monocristalino altamente reactivo y que comprende las siguientes etapas:

- a) Activación de la superficie del material catalizador que comprende las siguientes etapas:
 - i.- una etapa de abrasión iónica de la superficie del material mediante el uso de iones de gases nobles, como por ejemplo, Ar^+ y energías comprendidas entre los 500 V y 2000 V, preferentemente 1000 V, con la superficie catalizadora a temperatura ambiente constituida por, al menos, 3 ciclos de entre 10 y 20 min, preferentemente 15 min,
 - ii.- una etapa de calentamiento del material de a) entre 1150 y 1400 K, preferentemente a 1250 K durante 10 a 30 minutos, preferentemente durante 15 minutos, en una atmósfera de O_2 - con presiones parciales de oxígeno entre 10^{-4} y 10^{-6} mbar, preferentemente a 1×10^{-5} mbar-, y
 - iii.- un último ciclo de calentamiento sin O_2 , manteniendo la presión total del sistema en el rango de 10^{-10} mbar, preferentemente $P < 7 \times 10^{-10}$ mbar;
- b) Combinación o depósito de los precursores planos aromáticos policíclicos con la superficie catalizadora del material altamente reactivo obtenido en a);

ES 2 331 281 A1

- c) calentamiento en vacío de la muestra de b) entre 650 K y 800 K, preferentemente a 750 K, para obtener fullerenos y heterofullerenos y, entre 850 K y 950 K, preferentemente a 900 K, para obtener grafeno, durante 10 a 30 minutos, preferentemente 20 minutos; y
- 5 d) opcionalmente, recogida del correspondiente fullereno.

Tal como se utiliza en la presente patente el término “monocristalino” se refiere a un material cuya superficie esta formada por una red periódica y ordenada en dos dimensiones. En el caso del Platino la estructura cristalina consiste en una agrupación ordenada (repetición periódica) de los átomos del Pt en las tres dimensiones (Pt(111)). En un material
10 cortado por determinados planos se observa que los átomos que quedan en la superficie forman una red de átomos ordenados en dos dimensiones. Las superficies de los monocristales orientados según la dirección (111) se pueden formar por hexágonos donde hay un átomo de Pt en cada uno de los vértices y otro en su centro. Este hexágono se repite periódicamente para completar toda la superficie.

15 El objetivo de la etapa a) de preparación de la superficie del material catalizador es eliminar impurezas y contaminantes de la superficie catalizadora, de tal forma que ésta alcance los máximos valores como catalizado.

Un aspecto particular de la invención lo constituye el procedimiento de la invención en el que la superficie catalizadora utilizada en a) es de un material monocristalino perteneciente, a título ilustrativo y sin que limite el alcance de la invención, al siguiente grupo de materiales catalizadores utilizados en la disociación del hidrógeno: platino, paladio, rutenio y níquel.

Otro aspecto particular de la invención lo constituye el procedimiento de la invención en el que la combinación de precursores con la superficie catalizadora de b) se realiza mediante un procedimiento perteneciente, a título ilustrativo
25 y sin que limite el alcance de la invención, al siguiente grupo:

evaporación térmica dentro de un sistema de vacío sobre una superficie,

30 mediante diseminación de moléculas en forma de polvo sobre nano o micro partículas de materiales reactivos, y

mediante secado de una gota en la que se hayan disuelto las moléculas precursoras y las partículas de materiales reactivos.

35 Estos métodos y otros posibles, están recogidos en la referencia Schreiber, F., Structure and growth of self assembling monolayers. *Prog. Surf. Sci.* 65, 151-256 (2000).

Otro aspecto particular de la invención lo constituye el procedimiento de la invención en el que el precursor plano aromático policíclico utilizado en b) pertenece, a título ilustrativo y sin que limite el alcance de la invención, al siguiente grupo: $C_{60}H_{30}$ y $C_{57}H_{33}N_3$ para el caso de la formación de fullerenos (C_{60}) y grafeno, y triazafullerenos ($C_{57}N_3$), respectivamente. Otros precursores de distintos tamaño y con diferentes especies atómicas son igualmente utilizables siempre que presenten una topología tal que pueda cerrarse sobre si misma. (vease por ejemplo, Gómez-Lor, B., de Frutos, O. & Echavarren, A. M. Synthesis of “crushed fullerene” $C_{60}H_{30}$. *Chem. Commun.* 2431-2432 (1999). O bien Gómez-Lor, B. & Echavarren, A. M. Synthesis of a triaza analogue of crushed-fullerene by intramolecular palladium catalyzed arylation. *Org. Lett.* 6, 2993-2996 (2004)).
45

La recogida del correspondiente fullereno (d) puede realizarse de varias maneras dependiendo del método de deposición sobre la superficie catalizadora y del uso del fullereno posterior. Si se utiliza la forma de depositar b.i. se obtiene el fullereno o sus derivados (según el precursor) directamente sobre la superficie. Esta forma es la más adecuada para
50 su uso como electrónica molecular. Si se utilizan los procedimientos de depósito b.ii. y b.iii. los fullerenos deben ser extraídos de entre el polvo residual. Esta extracción se puede realizar mediante protocolos habituales como por ejemplo, la adición de un disolvente y separación del sobrenadante por centrifugado, o mediante uso de un extractor soxhlet.

Otro aspecto particular de la invención lo constituye el procedimiento de la invención en el que la superficie catalizadora utilizada en a) corresponde con una superficie curva, por ejemplo, una nanopartícula o pequeños grupos de átomos (clusters) o con una superficie plana tipo lámina.

Una realización particular de la invención lo constituye el procedimiento de la invención en el que se utiliza $C_{60}H_{30}$ como precursor para la obtención de C_{60} , una lámina de Pt(111) como superficie catalizadora, que se ha activado mediante el protocolo descrito en a), en la que el depósito del precursor plano aromático policíclico sobre la superficie del material de b) se lleva a cabo mediante evaporación térmica, y en el que el calentamiento de c) se lleva a cabo a 750 K durante 20 minutos.

Otra realización particular de la invención lo constituye el procedimiento de la invención en el que se utiliza
65 $C_{60}H_{30}$ como precursor para la obtención de C_{60} , nanopartículas de Pt(111), por ejemplo de 100 nm, como superficie catalizadora, que se activa mediante calentamiento en vacío y en atmósfera de O_2 a 1250 K, en el que el depósito del precursor sobre el catalizador de b) se lleva a cabo mediante adición lenta de una disolución de $C_{60}H_{30}$ en $CHCl_3$, y en el que calentamiento de c) se lleva a cabo a 700 K durante 20 minutos.

ES 2 331 281 A1

Otra realización particular de la invención lo constituye el procedimiento de la invención en el que se utiliza $C_{60}H_{30}$ como precursor para la obtención de grafeno, una lámina de Pt(111) como superficie catalizadora, en el que el depósito del precursor sobre el catalizador de b) se lleva a cabo en condiciones de ultra alto vacío, y en el que el calentamiento de c) se lleva a cabo a 900 K durante 20 minutos.

5 Otro aspecto de la invención lo constituye el fullereno obtenido por el procedimiento de la invención, ya sea en su forma libre tras la separación del catalizador o comprendido en un dispositivo. Tal como se utiliza en la presente invención el término dispositivo se refiere a un dispositivo que se obtiene tras el procedimiento aplicando únicamente las etapas a), b) y c) de tal forma que los fullerenos obtenidos se mantienen adheridos a los materiales utilizados inicialmente como catalizadores. Estos dispositivos, ya sea en forma de láminas o clusters, pueden ser utilizados directamente o como parte de dispositivos de electrónica molecular, por ejemplo, como donador de electrones, en diodos, transistores moleculares, células fotovoltaicas o limitadores ópticos en los que el C_{60} forma la capa activa.

15 Finalmente, el fullereno extraído en su forma libre puede ser utilizado en distintas aplicaciones tal como se ha descrito en el estado de la técnica.

Descripción de las figuras

Figura 1

20 *LDI-TOF MS en modo negativo de $C_{60}H_{30}$ en nanopolvo de Pt calentado a 700 K durante 20 min*

Inset: comparación entre a) relación isotópica obtenida experimentalmente del pico correspondiente al C_{60} ($m/z = 720$) y b) distribución teórica.

25 Figura 2

Representación esquemática del proceso de ciclación

30 $C_{60}H_{30}$ y $C_{57}H_{33}N_3$ depositadas sobre Pt(111) pierden el H al calentar, induciendo la formación de fullerenos y heterofullerenos. Los modelos representados han sido optimizados con cálculos DFT para las moléculas libres.

Figura 3

35 *Imagen de STM del proceso de ciclación.*

a) imagen de STM de $C_{57}H_{33}N_3$ depositada en Pt(111) con el esquema de la estructura atómica superimpuesta según los cálculos. b) imagen de STM de $10 \times 10 \text{ nm}^2$ del Pt(111) después de evaporar 0.2 ML de $C_{60}H_{30}$. c) imagen de STM de una molécula aislada obtenida después de calentar a 750 K. El proceso de ciclación es evidente por la diferente apariencia de los orbitales moleculares y cambios en el tamaño. d) imagen de $10 \times 10 \text{ nm}^2$ obtenida después de calentar a 750 K la superficie mostrada en b). El proceso de ciclación presenta una eficiencia cercana al 100%. e) *inset:* espectro de XPS de 0.8 ML de $C_{57}H_{33}N_3$ después de calentar a 750 K. Se muestra también el mejor ajuste junto con las diferentes componentes.

45 Figura 4

Experimento de TPD del proceso de ciclodeshidrogenación

50 Evolución con la temperatura de las masas de HD (m/z 3) y D_2 (m/z 4) después de depositar $C_{57}H_{27}D_6N_3$ sobre la superficie de Pt(111). La desorción comienza cerca de los 500 K. El espectro de $m/z = 4$ ha sido multiplicado por un factor 8.

Figura 5

55 *Procedimiento de obtención de grafeno*

a) Depositando $C_{60}H_{30}$ sobre Pt(111) y calentando a 900 K se obtuvo una lamina de grafeno cubriendo completamente la superficie. b) Calentando a 850 K se obtuvo tres estructuras distintas que coexisten sobre la superficie (estructuras que llamamos del tipo A, B y C).

60 Ejemplos de la invención

Ejemplo 1

Producción de C_{60} utilizando nanopartículas de Pt

65 El proceso global y de forma general está caracterizado por tres etapas: primero, se depositan moléculas de $C_{60}H_{30}$ en una gran cantidad de nanopartículas de Pt. Segundo, se calienta la muestra así obtenida a 700 K para producir la ciclodeshidrogenación. Por último, se caracteriza la masa de las moléculas obtenidas después del calentamiento.

La síntesis del precursor ($C_{50}H_{30}$) utilizado en este trabajo fue eficientemente obtenida siguiendo los pasos previamente reportados (Gómez-Lor, B., *et al.* Synthesis of “crushed fullerene” $C_{60}H_{30}$. *Chem. Commun.* 2431-2432 (1999); Gómez-Lor, B., *et al.* Zipping up “the crushed fullerene” $C_{50}H_{30}$: C_{60} by fifteen-fold, consecutive intramolecular H_2 losses. *Chem. Commun.* 370-371 (2002)).

5

El Pt utilizado en el experimento como catalizador se encuentra en la forma de polvo activado con tamaño aproximado de partícula de 100 nm (nanosize activated powder) y fue adquirido comercialmente en Sigma-Aldrich.

El calentamiento se realizó en un horno tubular Carbolite CTF/12/65/550 dotado con un dispositivo de control de temperatura.

10

1.1.- Deposición de $C_{60}H_{30}$ en nanopartículas de Pt

El $C_{60}H_{30}$ fue depositado sobre el catalizador mediante adición lenta de una disolución de $C_{60}H_{30}$ (0.5 mg) en $CHCl_3$ sobre 20 mg de polvo activado de platino con tamaño aproximado de partícula de 100 nm. El disolvente fue eliminado bajo una corriente de nitrógeno.

15

1.2.- Calentamiento

El sistema así formado por la combinación de moléculas $C_{60}H_{30}$ y nanopartículas catalizadoras fue introducido en un horno tubular a vacío (10^{-4} mbar) y calentado a 700 K (el horno tarda en alcanzar la temperatura de 700 K 15 minutos) y se mantuvo a esa temperatura durante 20 minutos.

20

1.3.- Caracterización (LDI-TOF)

25

Posteriormente al calentamiento, la muestra fue retirada del vacío. La muestra así depositada y calentada se suspendió en CS_2 y se depositó directamente sobre una placa de un equipo de MALDI. Esta muestra se sometió a espectroscopia de masas en el modo negativo (LDI-TOF), detectándose zonas que indican claramente la presencia de C_{60} (Fig. 1). La relación isotópica observada en estos espectros de masas coincide con la esperada para el C_{60} , comprobando que al partir de moléculas planas ($C_{60}H_{30}$) se produce la ciclodeshidrogenación que conduce a los fullerenos totalmente cerrados (C_{60}).

30

Los experimentos de masas se realizaron en un espectrómetro de masas Bruker Daltonics Autoflex equipado con un láser de nitrógeno (337 nm). El instrumento fue operado en modo ion negativo.

35

Ejemplo 2

Producción de C_{60} y $C_{57}N_3$ sobre una superficie plana tipo lámina de Pt(111)

El proceso global es esquematizado en la Fig. 2. De forma general, primero, se depositó sobre Pt(111), previamente preparado, las moléculas precursoras por evaporación térmica. Se usaron $C_{60}H_{30}$ y $C_{57}H_{33}N_3$ como precursores planos aromáticos policíclicos para la formación de fullerenos y triazafullerenos, respectivamente. Segundo, se calentó la muestra a 750 K produciendo una reacción superficial que deshidrogenó los precursores produciendo sus plegados para formar los correspondientes fullerenos cerrados. Se verificó que las conclusiones principales obtenidas para ambas moléculas son similares. Los resultados que se muestran aquí pueden ser presumiblemente aplicados a cualquier otro precursor plano aromático policíclico con la topología apropiada, de manera que una vez que la molécula se ha desprendido de los hidrógenos se pueda transformar, plegándose espontáneamente sobre sí misma, en una molécula cerrada.

45

La síntesis de los precursores planos ($C_{60}H_{30}$ y $C_{57}H_{33}N_3$) usados en esta invención fueron eficientemente obtenidas siguiendo los pasos previamente publicados (Gómez-Lor, B., *et al.* Synthesis of “crushed fullerene” $C_{60}H_{30}$. *Chem. Commun.* 2431-2432 (1999); Gómez-Lor, B., *et al.* Zipping up “the crushed fullerene” $C_{60}H_{30}$: C_{60} by fifteen-fold, consecutive intramolecular H_2 losses. *Chem. Commun.* 370-371 (2002); Gómez-Lor, B. *et al.* A. M. Synthesis of a triaza analogue of crushed-fullerene by intramolecular palladium catalyzed arylation. *Org. Lett.* 6, 2993-2996 (2004)).

55

2.1.- Procedimiento de obtención de los fullerenos

Los experimentos de ultra alto vacío (UHV) fueron realizados en un equipo con presión base de 1×10^{-10} mbar, equipado con espectroscopia de electrones Auger (AES), óptica de LEED, STM a temperatura ambiente y TPD. En primer lugar, la superficie de Pt(111) se activó con 3 ciclos de bombardeo de Ar^+ y calentamiento a 1250 K durante 15 minutos en una atmósfera de O_2 (1×10^{-5} mbar). El último ciclo de calentamiento fue realizado sin O_2 , manteniendo la presión en el rango de 10^{-10} mbar. El hecho de calentar en atmósfera de oxígeno hace que las impurezas carbonáceas que pudiesen existir en la superficie, se volatilicen, obteniendo una superficie catalizadora más eficaz. Este tratamiento en oxígeno puede obviarse, calentando entonces el Pt a 1400 K.

65

La ausencia de contaminantes en la superficies activada fue comprobada con técnicas de espectroscopia Auger, difracción de electrones lentos (LEED) y microscopia de efecto túnel (STM). Los valores típicos de las imágenes fueron +500 mV (en la muestra) y 0.2 nA. Los espectros de XPS fueron adquiridos en otro sistema equipado con un

anizador de electrones SPECS Phoibos150, usando radiación monocromática Al K α (1486.74 eV), con una presión en la cámara de análisis inferior a 5×10^{-10} mbar. Los espectros de alta resolución, como el mostrado en la Fig. 3, fueron obtenidos con una energía de *paso* de 10 eV, con lo que se obtiene una resolución de 0.39 eV medida al nivel de Fermi de una muestra de referencia de plata.

Para depositar los precursores mediante evaporación térmica se usó un recipiente de Ta, calibrado con un termopar para fijar la temperatura durante las evaporaciones a 675 K. El evaporador fue previamente desgaseado, sin moléculas, a 1000 K en vacío alto (1×10^{-7} mbar). Las moléculas C₆₀H₃₀, C₅₇H₃₃N₃, C₅₇H₂₇D₆N₃ y C₆₀ comercial (sigma, 98% de pureza) fueron desgaseadas a 660 K en UHV (3×10^{-10} mbar) durante 2 días para eliminar los restos orgánicos de la síntesis.

Tras el depósito de los precursores sobre las superficies se siguió el proceso de ciclodeshidrogenación *in-situ* con STM, XPS y TPD en un equipo de ultra alto vacío (UHV). Se depositó C₆₀H₃₀ y C₅₇H₃₃N₃ sobre Pt(111). La Fig. 3a muestra una imagen de C₅₇H₃₃N₃ depositada sobre Pt con una representación esquemática de su estructura superimpuesta. El tamaño y la topología de la imagen, con tres ramas caracterizando la estructura molecular, confirma que las moléculas no se rompieron y mantuvieron su estructura plana después de la adsorción sobre la superficie. Además, se observaron tres lóbulos más intensos, no centrados, ubicados en la posición de los brazos cortos de las moléculas como se indica en la Fig. 3a. La interacción de la molécula con el Pt(111) fue suficientemente fuerte como para deformar la estructura de la misma acercando los hidrógenos a la superficie.

C₆₀H₃₀ y de igual forma C₅₇N₃H₃₃ depositados en Pt(111) (Fig. 3a) presentaron una altura aparente en las imágenes de STM de 0.14 nm, sin dependencia con el voltaje de bias en la toma de datos. La base triangular que caracteriza a estas moléculas midió 2.2 nm. Al calentar a 750 K tuvo lugar una reacción superficial y las estructuras triangulares que caracterizan a la molécula plana se transformaron en estructuras redondeadas, de 0.38 nm de altura aparente y 1.5 nm de diámetro (Fig. 3c). Por otro lado, se evaporó C₆₀ comercial sobre Pt(111) en las mismas condiciones experimentales encontrando estructuras, topológicamente y con dimensiones similares en las imágenes de STM. Las imágenes que se muestran para los fullerenos cerrados son consistentes con la descripción estándar de moléculas de C₆₀ sobre distintas superficies metálicas. Por ejemplo, 0.4 nm de altura aparente y 1.35 nm de diámetro fueron reportados para el caso de C₆₀ sobre Pt(110) (Orzali, T. *et al.* STM study of the initial stages of C-60 adsorption on the Pt(110)-(1 x 2) surface. *App. Surf. Sci.* 252, 5534-5537 (2006)) y 0.31 nm de altura aparente para el C₆₀ sobre Pd(110) (Weckesser, J., *et al.* Mobility and bonding transition of C₆₀ on Pd(110). *Phys. Rev. B* 64, 161403 1-4 (2001)). En ambos casos reportados, la baja altura aparente aparece después del calentamiento. Este bajo valor sugiere una fuerte unión entre la molécula y el sustrato. Por otra parte, los orbitales moleculares observados en las imágenes de STM fueron similares a los reportados para el C₆₀ sobre superficies de Pt, Si y Au. (Orzali, T., *et al.* Temperature-Dependent Self-assemblies of C60 on (1 x 2)-Pt(110): A STM/DFT investigation. *J. Phys. Chem. C* 112, 378-390 (2008); Pascual, J. I., *et al.* Seeing molecular orbitals. *Chem. Phys. Lett.* 321 (1-2), 78-82 (2000); Schull, G., *et al.* Orientationally ordered (7 x 7) superstructure of C₆₀ on Au(111). *Phys. Rev. Lett.* 99, 226105 1-4 (2007)). Estos orbitales moleculares pueden ser interpretados como huellas digitales de los fullerenos.

2.2.- Eficiencia del proceso de ciclación

La eficiencia del proceso de ciclación de los fullerenos obtenida fue cercana al 100%. Una visión general de la superficie cubierta con 0.2 monocapas (ML) de C₆₀H₃₀ antes y después de calentar a la temperatura de ciclación se muestra en la Fig. 3b-d. El recubrimiento molecular no cambió después del calentamiento y todas las moléculas planas se transformaron en fullerenos.

Para confirmar la ciclación de C₅₇H₃₃N₃, se siguió el proceso con XPS de la superficie recubierta con 0.8 ML (*inset* Fig. 3d), correspondiente a un recubrimiento de N de 0.04 ML respecto de la superficie de Pt. Incluso a estos bajos recubrimientos se pudo detectar la señal proveniente del pico N1s, confirmando la presencia de N en la superficie después del calentamiento a la temperatura de ciclación. Un análisis detallado del espectro de XPS mostró la presencia de dos picos dando información sobre el estado químico de los átomos de N. La energía de ligadura del pico principal apareció a 400.6 eV y corresponde con la sustitución de algún átomo por N en grafito como ha sido reportado (Hellgren, N., *et al.* Electronic structure of carbon nitride thin films studied by X-ray spectroscopy techniques. *Thin Solid Films* 471, 19-34 (2005)) para átomos de N unidos a átomos de C en la configuración sp². Esta es, justamente, la coordinación en el triazafullereno. La energía de ligadura del pico más pequeño (398.2 eV) está relacionada con los compuestos del tipo PtN_x en los que el N está quimisorbido (Soto, G. Synthesis of PtN_x films by reactive laser ablation. *Mat. Lett.* 58, 2178-2180 (2004)). De esta forma el pico pequeño puede ser adjudicado a átomos de N en los fullerenos que interactúan con el Pt. Este análisis indicó que un tercio de los átomos de N en el triazafullereno (C₅₇N₃) interacciona con la superficie de Pt mientras que el resto se mantienen alejados de la superficie como consecuencia de la curvatura del heterofullereno. La técnica XPS también confirmó que la eficiencia del proceso de ciclación es próxima al 100% debido a que la intensidad del pico N1s no cambia significativamente antes y después de calentar, indicando que todas las moléculas depositadas se ciclan.

2.3.- Rol catalítico de la superficie

La fuerte interacción covalente entre los precursores y la superficie de Pt fue la clave para la gran eficiencia del proceso. Las superficies de oro (Au) son bastante inertes y por lo tanto no deberían promover la ciclación. Para verificar esta idea, se evaporaron ambos precursores sobre Au(111). La interacción molécula-sustrato fue muy pequeña

en esta superficie y como consecuencia la difusión molecular a temperatura ambiente fue muy alta, dificultando la deshidrogenación. En este caso la eficiencia del proceso de ciclación se redujo al 1% mientras que la mayoría de las moléculas se descomponen en una capa de carbono. Cuando se llevó a cabo éste proceso con $C_{60}H_{30}$, alguna molécula de C_{60} aislada pudo ser detectada sobre el Au presentando orbitales moleculares similares a los previamente reportados (Pascual, J. I., *et al.* Seeing molecular orbitals. *Chem. Phys. Lett.* 321 (1-2), 78-82 (2000)).

2.4.- Mecanismo de deshidrogenación

El proceso que concluye con la ciclación de la molécula formando fullerenos consiste en una serie de deshidrogenaciones. Recientemente, se ha propuesto que la deshidrogenación tiene lugar en moléculas aromáticas activando el proceso con corriente eléctrica (Lesnard, H., *et al.* Dehydrogenation of Aromatic Molecules under a Scanning Tunneling Microscope: Pathways and Inelastic Spectroscopy Simulations. *J. Am. Chem. Soc.* 129, 4298-4305 (2007)). Para confirmar el efecto de la temperatura en el procedimiento de la invención se ha seguido la señal del hidrogeno en función de la temperatura en un detector de masas. Para evitar el hidrogeno proveniente del equipo experimental durante el calentamiento se sintetizó el compuesto 2,3,7,8,12,13-hexadeutero-10,15-dihidro-5*H*diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazole (1- d_6), un análogo deuterado de $C_{57}H_{33}N_3$ que incorpora 6 átomos de deuterio en posiciones estratégicas. La Fig. 4 muestra la evolución de las masas (m/z) 3 (HD) y 4 (D_2) en función de la temperatura. El fondo corresponde a las masas (m/z) 3 y 4 obtenidas al calentar el Pt limpio, antes de depositar las moléculas. Una importante desorción ocurrió a 700 K, relacionada con la transformación molecular mostrada en la Fig. 3. Para temperaturas de calentamiento de 500 K se encontraron moléculas en un estado intermedio, no completamente cerradas. Estas estructuras pueden estar relacionadas con fullerenos parcialmente cerrados (Rubin, Y. Ring opening reactions of fullerenes: Designed approaches to endohedral metal complexes. *Top. Curr. Chem.* 199, 67-91 (1999); Murata, Y., Murata, M. & Komatsu, K. Synthesis, structure, and properties of novel open-cage fullerenes having heteroatom(s) on the rim of the orifice. *Chem. Eur. J.* 9, 1600-1609 (2003)). Como se ve en la Figura 4, por debajo de los 400 K no se produce deshidrogenación mientras que cerca de los 500 K la deshidrogenación es parcial.

Ejemplo 3

Producción de grafeno

Al igual que en el Ejemplo 2, el precursor $C_{60}H_{30}$ fue depositado en condiciones de ultra alto vacío sobre una lámina de Pt(111). Para producir grafeno se incrementó la temperatura de calentamiento a 900 K durante 20 minutos. En la Fig. 5a se observa que la superficie quedó completamente recubierta por una lámina de grafeno. Con objeto de demostrar que el grafeno se puede obtener con diversas estructuras y propiedades electrónicas se llevaron a cabo una serie de modificaciones de las condiciones del procedimiento, calentando a 850 K, obteniendo tres estructuras que coexisten sobre el sustrato como se muestra en la Fig. 5b y que se han denominado del tipo A, B y C. Estos tres tipos de estructura están motivados por la ubicación particular de los átomos de carbono respecto de los átomos del sustrato.

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la fabricación de fullerenos, heterofullerenos y otras moléculas y estructuras relacionadas **caracterizado** porque se basa en la deshidrogenación de precursores orgánicos por la acción catalítica de un material monocristalino altamente reactivo y porque comprende las siguientes etapas:

- 10 a) Activación de la superficie del material catalizador, que en el caso de un material monocristalino comprende las siguientes etapas:
- 15 i.- una etapa de abrasión iónica de la superficie del material mediante el uso de iones de gases nobles, como por ejemplo, Ar⁺ y energías comprendidas entre los 500 V y 2000 V, preferentemente 1000 V, con la superficie catalizadora a temperatura ambiente constituida por, al menos, 3 ciclos de entre 10 y 20 min, preferentemente 15 min,
- 20 ii.- una etapa de calentamiento del material de a) entre 1150 y 1400 K, preferentemente a 1250 K durante 10 a 30 minutos, preferentemente durante 15 minutos, en una atmósfera de O₂ - con presiones parciales de oxígeno entre 10⁻⁴ y 10⁻⁶ mbar, preferentemente a 1x10⁻⁵ mbar-, y
- 25 iii.- un último ciclo de calentamiento sin O₂, manteniendo la presión total del sistema en el rango de 10⁻¹⁰ mbar, preferentemente P < 7x10⁻¹⁰ mbar;
- 30 b) Combinación o depósito de los precursores planos aromáticos policíclicos con la superficie catalizadora del material altamente reactivo obtenido en a);
- 35 c) calentamiento en vacío de la muestra de b) entre 650 K y 800 K, preferentemente a 750 K, para obtener fullerenos y heterofullerenos y, entre 850 K y 950 K, preferentemente a 900 K, para obtener grafeno, durante 10 a 30 minutos, preferentemente 20 minutos; y
- 40 d) opcionalmente, recogida del correspondiente fullereno.

2. Procedimiento según la reivindicación 1 **caracterizado** porque la superficie catalizadora utilizada en a) es de un material perteneciente al siguiente grupo de materiales catalizadores utilizados en la disociación del hidrógeno: platino, paladio, rutenio y níquel.

35 3. Procedimiento según la reivindicación 1 **caracterizado** porque la combinación de precursores con la superficie catalizadora de b) se realiza mediante un procedimiento perteneciente al siguiente grupo:

- 40 i) evaporación térmica dentro de un sistema de vacío sobre una superficie,
- 45 ii) mediante diseminación de moléculas en forma de polvo sobre nano o micro partículas de materiales reactivos, y
- iii) mediante secado de una gota en la que se hayan disuelto las moléculas precursoras y las partículas de materiales reactivos.

45 4. Procedimiento según la reivindicación 1 **caracterizado** porque el precursor plano aromático policíclico utilizado en b) pertenece al siguiente grupo: C₆₀H₃₀ y C₅₇H₃₃N₃ para el caso de la formación de fullerenos (C₆₀) y grafeno, y triazafullerenos (C₅₇N₃), respectivamente.

50 5. Procedimiento según la reivindicación 1 **caracterizado** porque la superficie catalizadora utilizada en a) corresponde con una superficie curva, por ejemplo, una nanopartícula o pequeños grupos de átomos (clusters) o con una superficie plana tipo lámina.

55 6. Procedimiento según la reivindicación 1 **caracterizado** porque se utiliza C₆₀H₃₀ como precursor para la obtención de C₆₀, una lámina de Pt(111) como superficie catalizadora, activada mediante el protocolo descrito en a), en la que el depósito del precursor plano aromático policíclico sobre la superficie del material de b) se lleva a cabo mediante evaporación térmica, y en el que el calentamiento de c) se lleva a cabo a 750 K durante 20 minutos.

60 7. Procedimiento según la reivindicación 1 **caracterizado** porque se utiliza C₆₀H₃₀ como precursor para la obtención de C₆₀, nanopartículas de Pt(111), por ejemplo de 100 nm, como superficie catalizadora, activada mediante calentamiento en vacío y en atmósfera de O₂ a 1250 K, en el que el depósito del precursor sobre el catalizador de b) se lleva a cabo mediante adición lenta de una disolución de C₆₀H₃₀ en CHCl₃, y en el que calentamiento de c) se lleva a cabo a 700 K durante 20 minutos.

65 8. Procedimiento según la reivindicación 1 **caracterizado** porque se utiliza C₆₀H₃₀ como precursor para la obtención de grafeno, una lámina de Pt(111) como superficie catalizadora, en el que el depósito del precursor sobre el catalizador de b) se lleva a cabo en condiciones de ultra alto vacío, y en el que el calentamiento de c) se lleva a cabo a 900 K durante 20 minutos.

ES 2 331 281 A1

9. Fullerenos **caracterizado** porque se obtiene con un procedimiento según las reivindicaciones 1 a la 8.

10. Fullerenos según la reivindicación 9 **caracterizado** porque el fullereno pertenece al siguiente grupo: C_{60} , grafeno y $C_{57}N_3$.

5

11. Dispositivo **caracterizado** porque se obtiene con un procedimiento según las reivindicaciones 1 a la 8 excepto que no se lleva a cabo la etapa d).

10

12. Uso del dispositivo según la reivindicación 11 para la fabricación de forma directa o como parte de dispositivos de electrónica molecular, por ejemplo, como donador de electrones, en diodos, transistores moleculares, células fotovoltaicas o limitadores ópticos en los que el C_{60} forma la capa activa.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

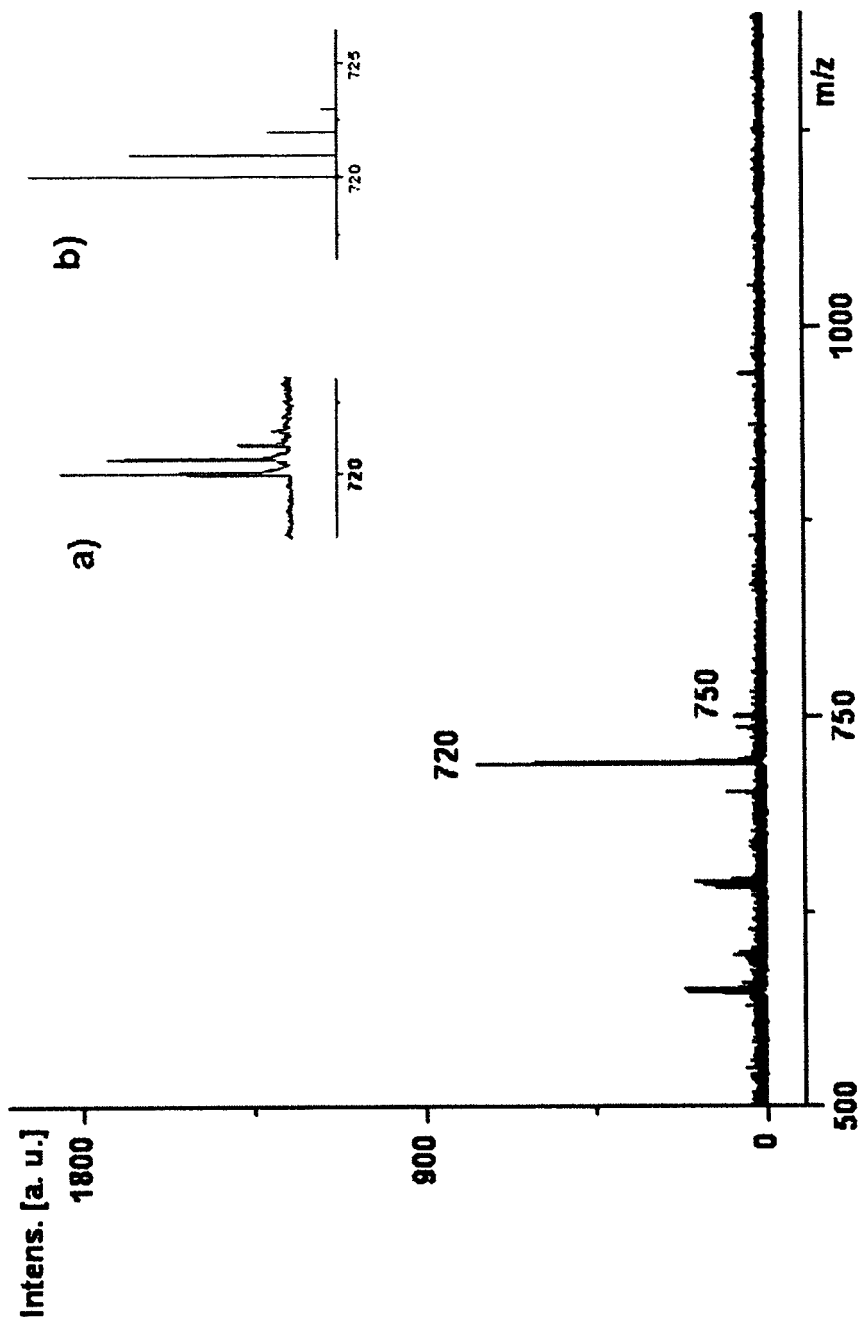


FIG. 1

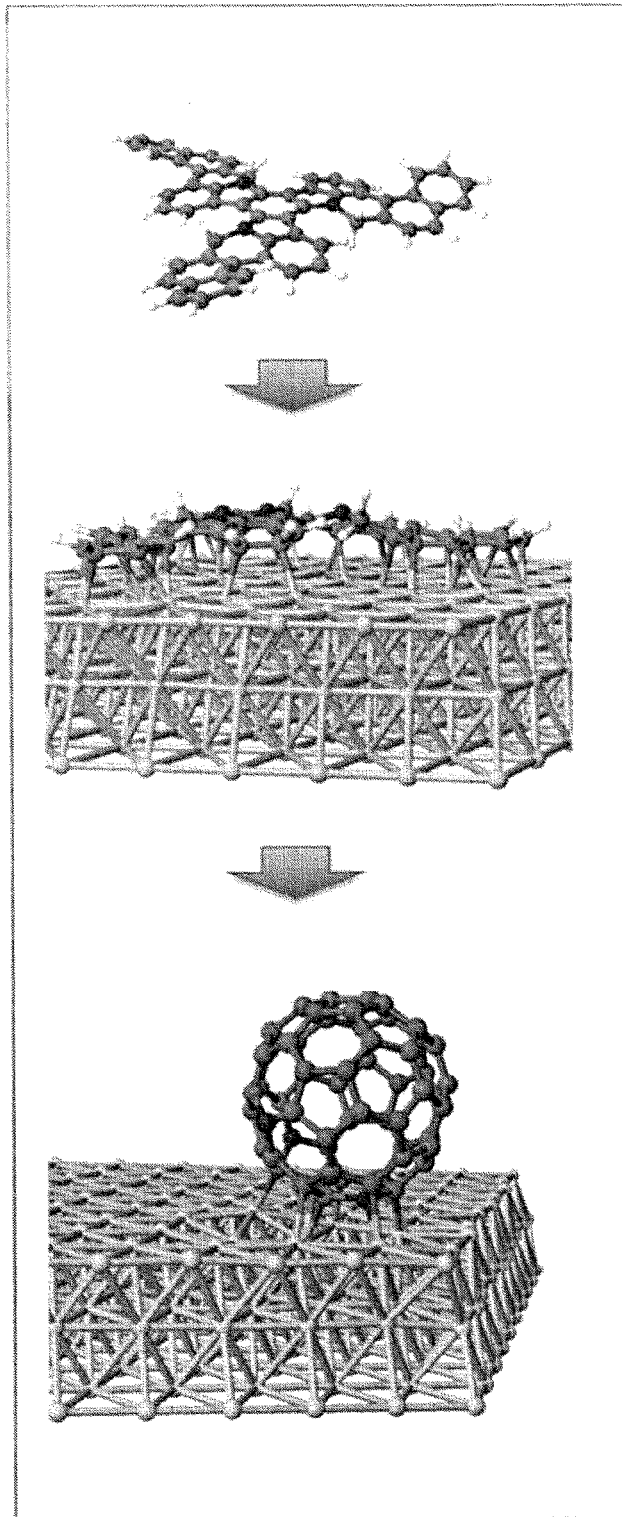


FIG. 2

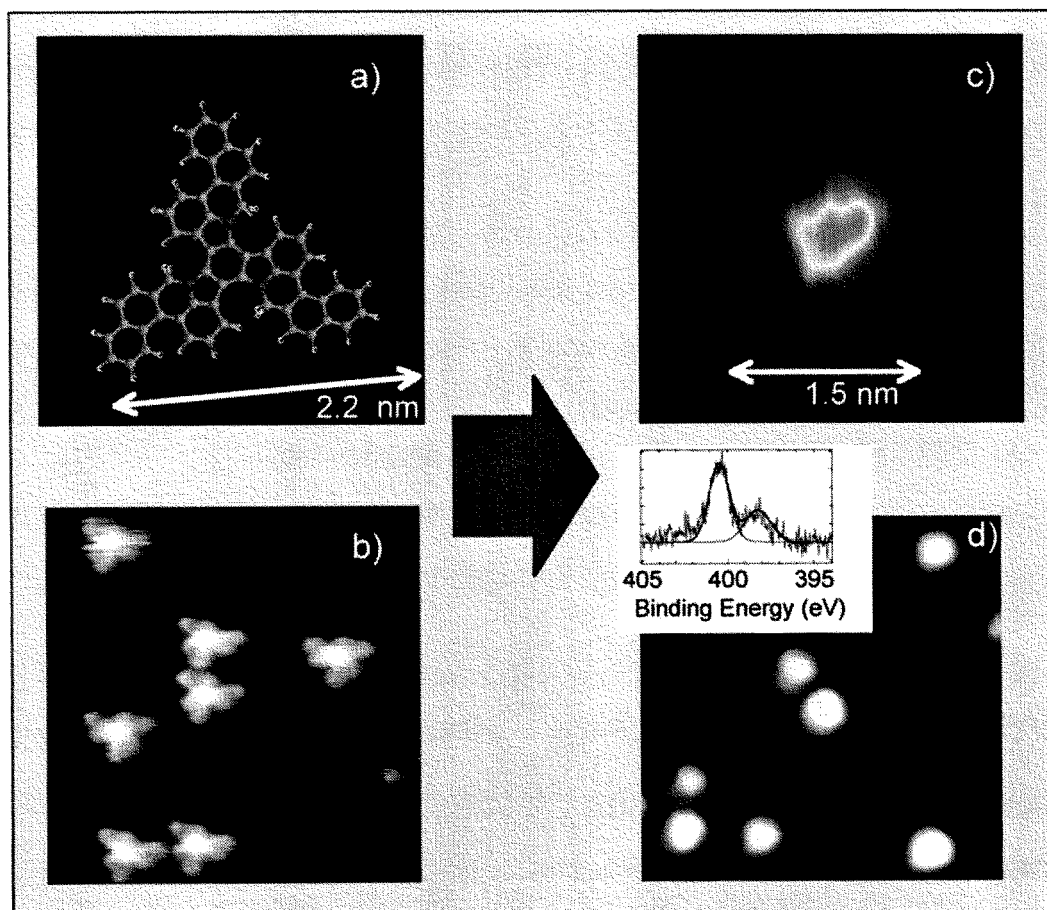


FIG. 3

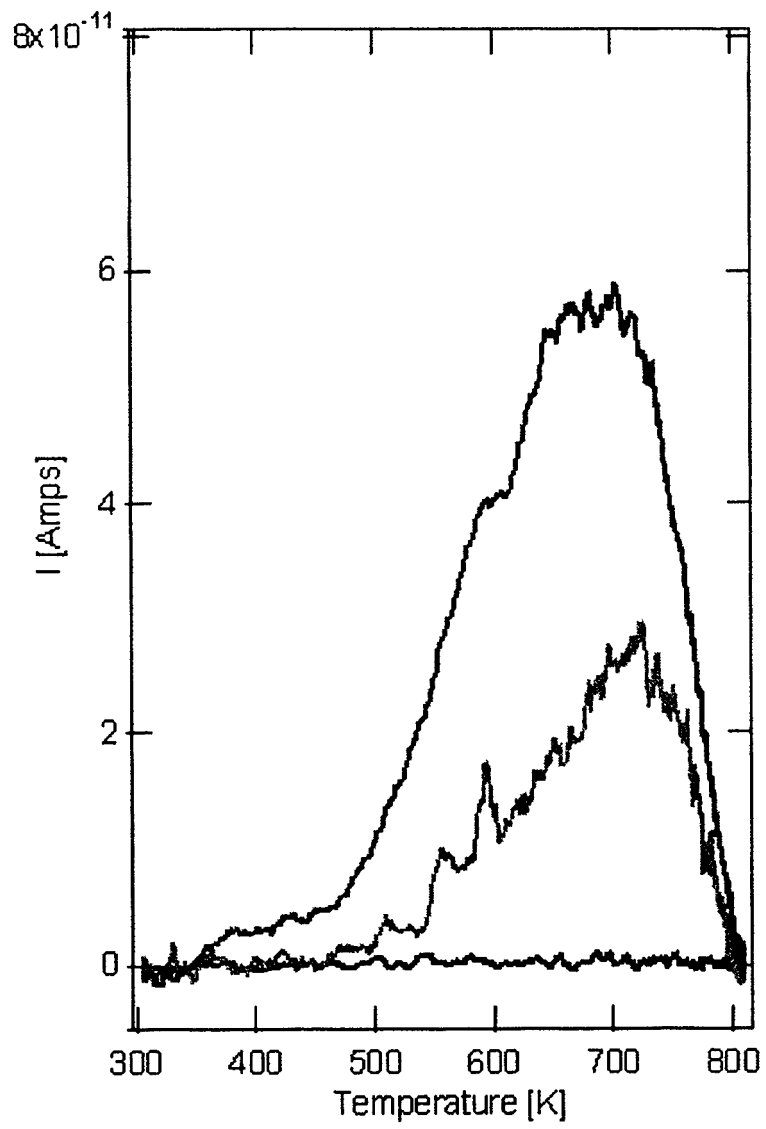


FIG. 4

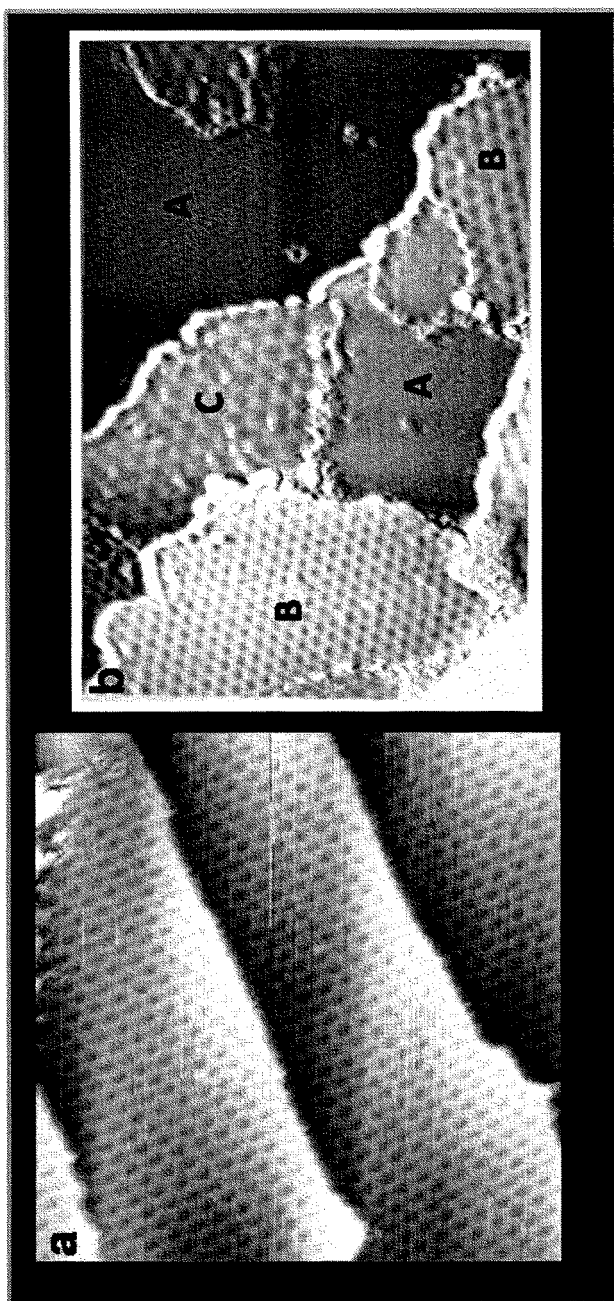


FIG. 5



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 331 281

② Nº de solicitud: 200801896

③ Fecha de presentación de la solicitud: 25.06.2008

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: **C01B 31/02** (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	ORZALI, T., et al., Temperature-dependent self-assemblies of C60 on (1x2)-Pt(110): a STM/DFT investigation, J. Phys. Chem. C, 2008, Vol. 112, págs. 378-390, apartado "2. Experimental and DFT calculations" y figuras 3(A) y 5(A).	9-12
A	RIM, K.T., et al., Forming aromatic hemispheres on transition-metal surfaces, Angew. Chem. Int. Ed., 2007, Vol. 46, págs. 7891-7895.	1-12
A	BOORUM, M.M., et al., Groundwork for a rational synthesis of C60: cyclodehydrogenation of a C60H30 polyarene, Science, 2001, Vol. 294, págs. 828-831.	1-12
A	SCOTT, L.T., et al., A rational chemical synthesis of C60, Science, 2002, Vol. 295, págs. 1500-1503.	1-12

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
24.09.2009

Examinador
M. García Poza

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C01B, H01L

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, NPL, XPESP, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 24.09.2009

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-8	SÍ
	Reivindicaciones 9-12	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-8	SÍ
	Reivindicaciones 9-12	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión:

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

1. Documentos considerados:

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	ORZALI, J. Phys. Chem. C.	2008
D02	RIM, Angew. Chem. Int. Ed.	2007
D03	BOORUM, Science.	2001
D04	SCOTT, Science.	2002

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La invención se refiere a un procedimiento de preparación de fullerenos y análogos, a dichos fullerenos y análogos y a sus usos en la fabricación de dispositivos electrónicos.

El documento D01 divulga moléculas de C60 depositadas sobre la superficie de un monocristal de platino, con aplicación en la fabricación de dispositivos electrónicos moleculares (apartado "2. Experimental and DFT calculations" y figuras 3(A) y 5(A)), que presentan las mismas características técnicas que las recogidas para los fullerenos de la invención recogida en la solicitud. Por lo tanto, a la vista de la información divulgada en el estado de la técnica el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 9 a 12 carece de novedad (Art. 6.1 LP).

El documento D01 divulga un procedimiento para la preparación de fullerenos sobre un monocristal de platino. En este procedimiento primero se prepara la superficie del monocristal, para lo cual se ataca la superficie del monocristal con iones de argón, se calienta el material y posteriormente se refrigera en atmósfera de oxígeno. A continuación, se sublima C60 sobre el monocristal y para finalizar se calienta el C60 sobre el monocristal.

El documento D02 divulga un procedimiento para integrar hidrocarburos aromáticos policíclicos en superficies de metales de transición. En primer lugar, se prepara la superficie de un cristal de rutenio, mediante bombardeo con iones de argón, seguido de calentamiento en atmósfera de oxígeno. Después se deposita C48H12 y se calienta el conjunto, obteniéndose una hemiesfera de C48 sobre rutenio.

Los documentos D03 y D04 divulgan procedimientos de obtención de fullerenos mediante la ciclodeshidrogenación de precursores tales como el C60H30 (documento D03) o el C60H27Cl3 (documento D04). La ciclodeshidrogenación se lleva a cabo mediante pirólisis rápida en vacío.

Ninguno de los documentos citados divulga un procedimiento de ciclodeshidrogenación de C60H30 o análogos mediante la acción catalítica de un material reactivo, obteniéndose fullerenos sobre la superficie de dicho material reactivo. Además, no se considera obvio que el experto en la materia llegue a dicho procedimiento a partir de los documentos citados anteriormente. Por lo tanto, a la vista de la información divulgada, el procedimiento recogido en las reivindicaciones 1 a 8 es nuevo e implica actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).