

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 529 377**

21 Número de solicitud: 201300541

51 Int. Cl.:

B82B 3/00 (2006.01)

B82B 1/00 (2006.01)

B22F 1/02 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

07.06.2013

43 Fecha de publicación de la solicitud:

19.02.2015

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
(100.0%)**

**Avda. de Séneca, 2
28040 (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

**LAURENTI, Marco;
LÓPEZ CABARCOS, Enrique José;
RUBIO RETAMA, Benito Jorge;
SERRANO RUIZ, David y
ALONSO CRISTÓBAL, Paulino**

74 Agente/Representante:

PLUMET ORTEGA, Joaquín

54 Título: **Método para la producción de clústeres atómicos metálicos utilizando porfirinas y su inmovilización en la superficie de nanopartículas de óxidos metálicos y en sistemas núcleo@corteza.**

57 Resumen:

Método para la producción de clústeres atómicos metálicos utilizando porfirinas y su inmovilización en la superficie de nanopartículas de óxidos metálicos y en sistemas núcleo@corteza.

Los AQC's de metales como Ag, Au o Pd se obtienen por la reducción de la sal o ión metálica en presencia de porfirina que permite obtener clústeres atómicos metálicos estables en agua que se pueden modificar y funcionalizar. Además, la inmovilización aumenta la resistencia mecánica y térmica a la cual pueden ser sometidos los AQC's.

Los clústeres obtenidos presentan actividad catalítica en la reducción del 4-nitrofenol mediante el uso de NaBH₄ en disolución acuosa.

ES 2 529 377 A1

DESCRIPCIÓN

Método para la producción de clústeres atómicos metálicos utilizando porfirinas y su inmovilización en la superficie de nanopartículas de óxidos metálicos y en sistemas núcleo@corteza.

Sector de la Técnica

La invención se encuadra en el sector técnico de la síntesis química de clústeres atómicos metálicos tanto en disolución acuosa como en mezclas de agua con disolventes orgánicos. La invención incluye además la inmovilización de los clústeres atómicos metálicos en la superficie de nanopartículas de óxido metálicos y también la inmovilización en un sistema núcleo@corteza@clústeres. De forma más concreta, se describe la inmovilización de AQC's en la superficie de nanopartículas de óxido de silicio y en un sistema compuesto por $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{AQC's}$

Estado de la técnica

Tanto el oro (Au) masivo como las nanopartículas (diámetro >2 nm) tienen una estructura del tipo cúbico centrada en las caras (fcc). Sin embargo, cuando el tamaño de dichas nanopartículas es inferior a 2 nm los átomos de Au adoptan una geometría diferente dando lugar a nuevas propiedades físico-químicas que están estrictamente relacionadas con el tamaño. Cuando el tamaño se encuentra a nivel nano/subnano-métrico las propiedades físico-químicas no siguen las de los materiales macroscópicos y siguiendo los pasos macroscópico-microscópico-nanoscópico-atómico aparecen otras nuevas propiedades. Por ejemplo, a diferencia de las nanopartículas de Au con un diámetro >2 nm, cuyas propiedades ópticas están dominadas por la resonancia de plasmón de superficie debida a la excitación de los electrones en el continuo de la banda de conducción, los clústeres atómicos metálicos exhiben una estructura electrónica discreta y propiedades parecidas a las

moleculares, como una transición de un electrón desde el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) hasta el orbital molecular no ocupado más bajo (LUMO). A modo de ejemplo, para estimar en que tamaño las nanopartículas de oro exhibirán efecto cuántico se puede usar la teoría de los electrones libre para calcular el espaciado medio (δ) de los niveles energéticos electrónicos que sigue la relación: $\delta \approx E_f/N$, donde E_f es la energía de Fermi y N es el número de átomos de Au. Ya que N varía como d^3 (donde d es el diámetro de la partícula) el espaciado medio δ es inversamente proporcional al valor cúbico del tamaño de la partícula. Con la disminución del tamaño, el espaciado δ aumenta, y los efectos resultantes se manifiestan en las propiedades físico-químicas de las partículas pequeñas. Utilizando la energía térmica ($K_B T$) a temperatura ambiente (298 K) como criterio, la cuantización de los niveles energéticos electrónicos será diferente cuando δ es mayor de $K_B T$. Sustituyendo la energía de Fermi del Au ($E_f = 5.5$ eV) en la ecuación, el número crítico de átomos de Au será alrededor de 200-300 o equivalente a un diámetro entre 1.8 y 2 nm. El número de átomos de Au y el volumen de la partícula está relacionado por la siguiente ecuación $N = (59 \text{ átomos} \cdot \text{nm}^{-3}) \cdot V(\text{nm}^3)$. Estos resultados indican que los efectos cuánticos aparecen por debajo de 2 nm de diámetro, y efectivamente por debajo de este tamaño no se observa la resonancia de plasmón de superficie la cual indica la cuantización de los niveles energéticos electrónicos y la presencia de clústeres.

Por esta razón los materiales inorgánicos con tamaño subnanométrico han atraído gran atención ya que tienen nuevas propiedades y nuevas aplicaciones potenciales en el campo de la electrónica (Adams, D. M.; Brus, L.; Chidsey, C. E. D.; Creager, S.; Creutz, C.; Kagan, C. R.; Kamat, P. V.; Lieberman, M.; Lindsay, S.; Marcus, R. A.; Metzger, R. M.; Michel-Beyerle, M. E.; Miller, J. R.; Newton, D. M.; Rolison, D. R.; Sankey, O.; Schanze, K. S.; Yardley, J.; Zhu, X. J. *Phys. Chem. B* 2003, 107, 6668), catálisis (Zhang, Y.; Cui, X.; Shi, F.; Deng, F. *Chem. Rev.* 2012, 112, 2467), sensores (Shang, L.;

Dong, S. J. Mater. Chem. 2008, 18, 4636), y aplicaciones biológicas (Shang, L.; Dong, S.; Nienhaus U. Nano Today, 2011, 6, 401).

5 Para la preparación de los clústeres cuánticos atómicos metálicos se pueden emplear distintos métodos químicos o físicos para la reducción de la sal de metal seleccionado. Los métodos de preparación de clústeres se basan en la teoría de la nucleación-crecimiento y tratan de obtener el máximo número de núcleos en el menor tiempo posible, para lo cual se procura acelerar al máximo la velocidad de la reacción (Sugimoto, T. Monodisperse Particles, 10 Elsevier, New York, 2001). La mayoría de estos métodos en disolución acuosa requieren la utilización de agentes reductores muy fuertes como sales de NaBH_4 o LiBH_4 , sales muy tóxicas para el medio ambiente, y dichos clústeres solo son estables en presencia de agentes estabilizadores como compuestos alcanotioles o fosfinas orgánicas (Schmid, G. Adv. Eng. Mat. 15 2001, 3, 737).

Aunque existen procedimientos específicos para obtener clústeres de un determinado tamaño y para varios metales, como por ejemplo, el referenciado en la patente WO2007/017550 para obtener clústeres de Au, Ag, Co, Cu, Pt, 20 Fe, Cr, Pd, Ni, Rh, Pb o sus combinaciones bi y multimetálicas, sin embargo, los métodos de síntesis relatados de dichos clústeres (número de átomos de oro entre $2 < \text{Au} < 500$) presenta una elevada complejidad debido al elevado control cinético requerido en la generación del ion metálico "in situ" en concentraciones muy bajas, mediante la disolución anódica de un electrodo 25 del metal correspondiente. La segunda opción mencionada en la patente WO2007/017550 es utilizar un sistema bifásico (agua/compuesto orgánico) en el que la sal metálica se disuelve en el agua y se elige un reductor que solamente se disuelva en el compuesto orgánico, de tal modo que la reacción ocurre en la interfase y, por lo tanto, con una concentración local efectiva de 30 reactivo muy pequeña. Estos dos métodos de producción de AQC's limitan la posible producción industrial y sus aplicaciones. Otros inconvenientes que limitan la explotación generalizada de estos materiales son: la dificultad en la

manipulación de las soluciones de clústeres coloidales con su inherente inestabilidad, la reactividad química, la tendencia a la aglomeración, y la imposibilidad de recuperar los clústeres atómicos después de su uso. Por lo tanto, sería deseable la obtención de clústeres cuánticos atómicos metálicos más estables en agua y que este material se pudiese modificar y funcionalizar.

El recubrimiento con óxidos inertes, como óxido de silicio se ha desarrollado en el pasado reciente como un medio para mejorar las interacciones de superficie, biocompatibilidad y estabilidad en caso de nanopartículas. Para alcanzar una arquitectura de tipo núcleo@corteza (por ejemplo Au@SiO₂) se emplean varios métodos clásicos como: el método de Stober, el uso de agentes de acoplamiento de silano y, recientemente, los métodos de microemulsión. Los métodos químicos en disolución se basan en el uso de polímeros y tensioactivos como agentes de inducción de forma, así como agentes para transferir las nanopartículas desde el disolvente donde se encuentran dispersadas al disolvente donde tiene lugar el recubrimiento con sílice mediante la hidrólisis controlada del TEOS (Guerrero-Martinez, A.; Perez-Juste, J.; Liz-Marzan, L. M. Adv. Mater. 2010, 22, 1182). Sin embargo, estos procesos no describen la inmovilización de clústeres cuánticos atómicos metálicos en la superficie de estos óxidos. Es conveniente indicar que existe un método para la encapsulación de clústeres atómicos de Au en el interior de nanopartículas de óxido de silicio, como el descrito en la patente WO2012/140675. Sin embargo, en ese método los clústeres atómicos de Au se encuentran encapsulados dentro de una cubierta de óxido de silicio, limitando las posibles aplicaciones de este material.

Debido a los problemas mencionados existe la necesidad de mejorar estos sistemas de clústeres cuánticos atómicos metálicos para sus aplicaciones. La presente invención mejora la facilidad de síntesis de dichos clústeres cuánticos atómicos metálicos con un diámetro comprendido entre 0.5 y 2 nm, y su estabilidad en agua o en mezclas con disolventes orgánicos miscibles

con agua. Además, la inmovilización de los clústeres cuánticos atómicos metálicos sobre la superficie de nanopartículas de óxidos metálicos aumenta la resistencia mecánica y térmica a las cuales pueden ser sometidos los AQC's y, muy importante, se pueden recuperar más fácilmente los clústeres cuánticos atómicos metálicos inmovilizados en la superficie de las nanopartículas de óxidos metálicos o sistemas núcleo@corteza.

Descripción detallada de la invención

10 En la siguiente descripción detallada, se hace referencia a los dibujos adjuntos que forman parte de la misma. Las realizaciones ilustrativas descritas en la descripción detallada, los dibujos y las reivindicaciones no se pretende que sean limitantes. Otras formas de realización pueden utilizarse y otros cambios se pueden hacer sin apartarse del espíritu o alcance de la materia que aquí se presenta. La presente tecnología se ilustra también por 15 los ejemplos posteriormente descritos, que no deben interpretarse como limitantes en modo alguno.

Las partículas nano/subnano-métricas formadas por elementos metálicos, 20 Mn, donde M puede representar cualquier metal, con n menor (<) de 300 átomos, es decir, con un tamaño menor de 2 nm, se denominan clústeres cuánticos atómicos utilizando la sigla AQC's, acrónimo que procede de su correspondiente inglés "atomic quantum clusters".

25 Se entiende por AQC's estables, aquellas agrupaciones de átomos que conservan con el tiempo el número de átomos y por lo tanto sus propiedades, de forma que pueden ser aislados y manipulados para su uso o modificación. Los AQC's sintetizados utilizando el método reportado en la presente invención se conservan en el tiempo durante meses.

30

En una realización preferida, los metales de los que están formados los AQC's se seleccionan de entre Au, Ag, Pt, Pd, o sus combinaciones bi y

multimetálicas. Preferiblemente los metales de los AQC's se seleccionan entre Au y Ag o sus combinaciones bimetálicas, debido a las propiedades que presentan algunos clústeres específicos de estos materiales. En la presente invención, sin ser limitante, los AQC's se producen a través la reducción de la sal o ión metálico correspondiente, sin ser limitante, como HAuCl_4 , AuCl_3 , u
5 otras sales de oro trivalentes, AgNO_3 y acetato de plata.

La molécula reductora y protectora es una porfirina. La utilización de las porfirinas en la producción de los AQC's de la presente invención se debe a
10 que estas moléculas presentan una estructura química rica en electrones π - π conjugados, que permiten una reducción cinéticamente controlada de las sales o de los iones metálicos, y al mismo tiempo pueden unirse a la superficie de los AQC's estabilizando la estructura y protegiéndolos del crecimiento. En algunas realizaciones, la molécula de porfirina puede incluir
15 5,10,15,20-Tetrakis(4-trimetil-amoniofenil)porfirina tetra(p-tolueno-sulfonato) (TAPP), 4,4',4'',4'''-(Porfirina-5,10,15,20-tetrail) tetrakis(ácido benceno-sulfónico) sal tetra-sodica hidratada, 4,4',4'',4'''-(porfirina-5,10,15,20-tetrail) tetrakis(ácido benzoico) y 5,10,15,20-Tetrakis(1-metil-4-piridinio)porfirina tetra(p-toluenosulfonato)

20

En algunas realizaciones, la proporción de sal de Au u/o Ag respecto a la porfirina varía entre 1:1 hasta 1:10.

El procedimiento para la síntesis de estables, no agregados, AQC's es como se describe a continuación:
25

- 1) Se disuelve la porfirina en un disolvente o en una mezcla de disolventes de elección entre solventes polares o parcialmente polares (agua, mezclas de agua con metanol, etanol, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, acetona, dimetil formamida, dimetil sulfóxido) y
30
- 2) a la disolución se añade a continuación la sal del metal para la formación de los AQC's.

Otro aspecto que proporciona la presente invención es un procedimiento para la producción directa de los AQCs en la superficie de nanopartículas de óxido de silicio ($\text{SiO}_2\text{@AQC}$ s), y sobre nanopartículas de óxido de hierro (Fe_3O_4) recubiertas con óxido de silicio ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{@AQC}$ s) para la recuperación
5 de dicho material y mejorar su estabilidad térmica y mecánica.

En una realización, la producción directa de AQC sobre la superficie de nanopartículas de SiO_2 se realiza siguiendo los siguientes pasos, aunque se realizan todos seguidos:

10

- 1) Se realizan las nanopartículas de SiO_2 mediante la hidrólisis del tetraetil ortosilicato (TEOS) en una mezcla de etanol-agua que contiene la porfirina disuelta con objeto de encapsular la porfirina en nanopartículas de SiO_2 monodispersas;
- 15 2) A la misma disolución se añade una determinada cantidad de la sal de Au o Ag.

En una realización, la producción directa de AQC sobre la superficie de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2$ para obtener el sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{@AQC}$ s se realiza siguiendo los siguientes pasos, aunque se realizan todos seguidos:

20

- 1) Se genera una microemulsión mezclando un disolvente orgánico apolar (ciclohexano, hexano, heptano, tolueno), un detergente, y NH_3 29%
25 contenido la porfirina disuelta;
- 2) A la microemulsión se añaden nanopartículas de Fe_3O_4 y porfirina, y se mezcla la disolución utilizando un agitador vórtex. Se realizan las nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2$ mediante la hidrólisis del tetraetil ortosilicato (TEOS) en la microemulsión realizada para encapsular la
30 porfirina y las nanopartículas de Fe_3O_4 en las nanopartículas de SiO_2 monodispersas;

3) A la misma disolución se añade una determinada cantidad de la sal de Au o Ag.

5 El procedimiento de la invención permite sintetizar e inmovilizar en la superficie de las nanopartículas de óxido de silicio, los AQCs manteniendo inalteradas sus propiedades y su tamaño.

De acuerdo con lo descrito en algunas realizaciones, los AQCs, $\text{SiO}_2@$ AQCs, y $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ $\text{SiO}_2@$ AQCs se obtienen mediante una reacción redox entre la sal del metal y la porfirina. Las moléculas de porfirina presentan una estructura electrónica rica en electrones π - π conjugados que pueden ser donados a las sales de Au o Ag reduciéndolas a la forma metálica produciendo los AQC.

15 **Modo de realización de la invención**

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, los cuales no pretenden ser limitativos de su alcance.

20 Ejemplo 1: Síntesis de los AQC de Au

30 mg de 5,10,15,20-Tetrakis(4-trimetil-ammoniofenil)porfirin tetra(p-toluenosulfonato) (0.02 mmol) se disuelven en 200 ml de H_2O , la disolución resultante de color granate intenso se homogeneiza con un agitador vórtex a una temperatura de 25 °C y a esta disolución se añaden 8.5 mg de HAuCl_4 (0.02 mmol). La disolución se deja reaccionar a 25 °C y el color granate cambia rápidamente pasando primero por verde-marrón y después de una hora el color es naranja brillante. Para remover el exceso de porfirina, la disolución se dializa con agua durante dos días, cambiando la solución de diálisis cada 24 horas, utilizando una membrana de acetato de celulosa (Sigma-Aldrich, diámetro del poro 12 kDa). Los AQC así obtenidos permanecieron estables en disolución durante más de 8 meses.

En figura 1 se muestra una imagen de microscopia de transmisión electrónica (TEM) de los AQC's así obtenidos (puntos negros sobre el fondo gris). Esta imagen ha sido utilizada para el cálculo de la distribución de los tamaños de los AQC's obtenidos. Para esta operación se ha empleado el programa informático ImageJ versión 1.45s.

En figura 2 se muestra que el diámetro de los clústeres obtenidos varían entre 0.6 y 1.6 nm con una distribución de tamaño medio de 0.9 nm.

En figura 3 se muestra el análisis de los AQC's usando la espectroscopia de rayos X por energía dispersiva. Se puede ver como esa técnica confirma que los puntos visibles usando el TEM están constituidos por oro.

Los AQC's se han analizado utilizando el ultravioleta visible y se muestra el espectro en figura 4. La línea discontinua representa el espectro de absorción de la porfirina en agua antes de la reacción y se puede notar una banda de absorción (banda B o de Soret) muy intensa a 413 nm que es la característica de los anillos porfirínicos debida a las transiciones π - π . En el recuadro se muestra una ampliación de la zona desde 450 hasta 800 nm, donde se puede apreciar la presencia de unas bandas de absorción (línea discontinua, bandas Q) características de los anillos de porfirina. La línea continua es el espectro de absorción de la disolución cuando se añade la sal de oro. La banda B se desplaza a 403 nm debido a la oxidación del anillo de porfirina y desaparecen tres de las cuatro bandas Q, manteniéndose solo la banda Q a 520 nm, mientras que el resto del espectro no muestra ningún rasgo distintivo (Sakamoto, M.; Tanaka, D.; Tsunoyama, H.; Tsukuda, T.; Minagawa, Y.; Majima, Y.; Teranishi, T. J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 816). Además, en la figura se puede apreciar como los AQC's no presentan el plasmón de resonancia de superficie indicando la ausencia de nanopartículas de Au con un tamaño mayor de 2 nm.

Ejemplo 2: Síntesis de los AQC's de Ag

30 mg de 5,10,15,20-Tetrakis(4-trimetil-ammoniofenil)porfirin tetra(p-toluenosulfonato) (0.02 mmol) se disuelven en 100 ml de H₂O, la disolución resultante de color granate intenso se homogeneiza con un agitador vórtex a una temperatura de 25 °C y a esta disolución se añaden 10 mg de AgNO₃ (0.06 mmol). Después de 4 horas la disolución de color granate intenso cambia a rojo. Para remover el exceso de porfirina, la disolución se dializa con agua durante dos días cambiando la solución de diálisis cada 24 horas, utilizando una membrana de acetato de celulosa (Sigma-Aldrich, diámetro del poro 12 kDa). Los AQC's así obtenidos permanecieron estables en disolución durante más de 8 meses.

Los AQC's de Ag se caracterizaron utilizando la microscopia electrónica de transmisión (figura 6) y utilizando la espectroscopia de rayos X por energía dispersiva que confirma la presencia de Ag (figura 7).

15

Ejemplo 3: Síntesis de los AQC's de Pt

27.3 mg de 5,10,15,20-Tetrakis(1-metil-4-piridinio)porfirina tetra(p-toluenosulfonato) (0.02 mmol) se disuelven en 200 ml de H₂O, la disolución resultante de color granate intenso se homogeneiza con un agitador vórtex a una temperatura de 25 °C y a esta disolución se añaden 10.36 mg de H₂PtCl₆ (0.02 mmol). La disolución se deja reaccionar a 25 °C y el color granate cambia pasando primero por verde-marrón y después de una hora el color es verde oscuro. Para remover el exceso de porfirina, la disolución se dializa con agua durante dos días, cambiando la solución de diálisis cada 24 horas, utilizando una membrana de acetato de celulosa (Sigma-Aldrich, diámetro del poro 12 kDa). Los AQC's así obtenidos permanecieron estables en disolución durante más de 8 meses.

30 En la figura 8 se muestra una imagen de microscopia de transmisión electrónica (TEM) de los AQC's así obtenidos (puntos negros sobre el fondo gris).

Ejemplo 4: Síntesis de los AQCs de Au a alta temperatura.

20.5 mg de 4,4',4'',4'''-(Porfirina-5,10,15,20-tetraail) tetrakis(ácido benzeno-
5 sulfónico) sal tetra-sódica hidratada (0.02 mmol) se disuelven en 100 ml de
H₂O, la disolución resultante de color granate intenso se homogeneiza con un
agitador vórtex y se calienta a una temperatura de 90 °C y a esta disolución
se añaden 8.5 mg de HAuCl₄ (0.02 mmol). La disolución se deja reaccionar a
90 °C y el color granate cambia muy rápidamente pasando primero por verde-
10 marrón y después de 5 minutos el color es naranja brillante indicando la
formación de los AQCs de Au. Para remover el exceso de porfirina, la
disolución se dializa con agua durante dos días, cambiando la solución de
diálisis cada 24 horas, utilizando una membrana de acetato de celulosa
(Sigma-Aldrich, diámetro del poro 12 kDa). Los AQCs así obtenidos
15 permanecieron estables en disolución durante más de 8 meses.

Ejemplo 5: Síntesis de las nanopartículas SiO₂@AQCs de Au

En una disolución de 100 ml etanol-agua 4:1 se disuelven 18.7 mg de
20 4,4',4'',4'''-(porfirina-5,10,15,20-tetraail) tetrakis(ácido benzoico) (0.02 mmol) y
se agita la mezcla 10 minutos a 25 °C. A continuación se añade NH₃ 29%
(Panreac) seguida por la adición de tetraetil ortosilicato (98% Sigma-Aldrich).
La disolución se agita un día a 25 °C. Transcurrido este tiempo se añade 8
mg de HAuCl₄ (0.02 mmol) y se agita la disolución una hora a 25 °C. Las
25 nanopartículas de SiO₂@AQCs de Au se separan del medio de reacción
centrifugando a 8000 rpm, el precipitado de color amarillo-naranja se
redispersa en etanol y se repite la operación dos veces. Las nanopartículas
de SiO₂@AQCs de Au se caracterizan utilizando la técnica de dispersión
dinámica de la luz (DLS) que indica la distribución de tamaños (Figura 9). El
30 diámetro hidrodinámico medido utilizando el DLS es de 68 nm.

La técnica de microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) confirma los tamaños obtenidos mediante DLS. En la micrografía se puede ver como los AQC's de Au se encuentra inmovilizados directamente sobre la superficie del óxido de silicio (Figura 10). El tamaño medio de los AQC's así obtenidos se encuentra entre 0.6 nm y 1.9 nm, mientras que el tamaño de las nanopartículas de SiO₂ se encuentra comprendido entre 35 y 80 nm.

La espectroscopia de rayos X por energía dispersiva (EDX) demuestra que en la composición de las nanopartículas de SiO₂@AQC's de Au (Figura 11).

La línea continua en el espectro ultravioleta visible muestra el espectro de las nanopartículas de SiO₂@AQC's de Au muestra la aparición de la banda a 284 nm debida a la formación de los AQC's de Au (Figura 12).

15 Ejemplo 6: Síntesis de las nanopartículas Fe₃O₄@SiO₂@AQC's de Au

En 450 ml de n-hexano se disuelven 24 gr de IGEPAL CO-520 (0.024 mol) y 4 ml de NH₃ (0.05 mol) contiene 60 mg de 5,10,15,20-Tetrakis(4-trimetilammoniofenil)porfirin tetra(p-toluenosulfonato) (0.039 mmol) y se mezcla la disolución utilizando un agitador vórtex hasta formar una microemulsión homogénea de color rojo oscuro. A continuación se añaden 10 mg de nanopartículas hidrofóbicas de óxido de hierro (Fe₃O₄ 9-11 nm de diámetro), Después se añaden a la disolución 3 ml de tetraetil ortosilicato (0.013 mol) y se deja la solución reaccionar 24 horas a 25 °C.

Transcurrido este tiempo la solución de color rojo oscuro se enturbia debido a la presencia de las nanopartículas de óxido de silicio y se añaden rápidamente a la disolución 14 mg de HAuCl₄ (0.035 mmol) para la formación de los AQC's. El color de la solución no varía después de añadir HAuCl₄. La microemulsión se rompe añadiendo etanol y las nanopartículas de Fe₃O₄@SiO₂@AQC's de Au se separan del líquido centrifugando la disolución a 8000 rpm. El sobrenadante se descarta y las Fe₃O₄@SiO₂@AQC's de Au se

redispersan en metanol y se procede a la limpieza usando la decantación magnética, repitiendo el procedimiento 3 veces.

5 Las nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{AQC}$ s de Au se caracterizan utilizando la microscopía electrónica de transmisión que muestra la morfología del sistema obtenido. El tamaño de las nanopartículas se encuentra comprendido entre 35-80 nm (Figura 13).

Ejemplo 7: Síntesis de las nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{AQC}$ s de Ag

10

En 450 ml de n-hexano se disuelven 24 gr de IGEPAL CO-520 (0.024 mol) y 4 ml de NH_3 (0.05 mol) contiene 60 mg de 5,10,15,20-Tetrakis(4-trimetilammoniofenil)porfirin tetra(p-toluenosulfonato) (0.039 mmol) y se mezcla la disolución utilizando un agitador vórtex hasta formar una microemulsión homogénea de color rojo oscuro. A continuación se añaden 10 mg de nanopartículas hidrofóbicas de óxido de hierro (Fe_3O_4 9-11 nm de diámetro), Después se añaden a la disolución 3 ml de tetraetil ortosilicato (0.013 mol) y se deja la solución reaccionar 24 horas a 25 °C.

20 Transcurrido este tiempo la solución de color rojo oscuro se enturbia debido a la presencia de las nanopartículas de óxido de silicio y se añaden rápidamente a la disolución 16.6 mg de AgNO_3 (0.098 mmol) para la formación de los AQC. El color de la solución no varía después de añadir AgNO_3 . La microemulsión se rompe añadiendo etanol y las nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{AQC}$ s de Ag se separan del líquido centrifugando la disolución a 8000 rpm. El sobrenadante se descarta y las $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{AQC}$ s de Ag se redispersan en metanol y se procede a la limpieza usando la decantación magnética, repitiendo el procedimiento 3 veces.

30 Ejemplo 8: Catálisis de la reducción del 4-nitrofenol

Los AQCs de Au obtenidos mediante el método descrito en el ejemplo 1 se han empleado en la catálisis de la reducción del 4-nitrofenol (4-NP) mediante el uso de NaBH₄ (Fang-hsin, L.; Ruey-an D. J. Phys. Chem. C, 2011, 115, 6591. Herves, P.; Perez-Lorenzo, M.; Liz-Marzan, L. M.; Dzubiella, J.; Lu, Y.; Ballauff, M. Chem. Soc. Rev. 2012, 41, 5577. Zhang, Y.; Cui, X.; Shi, F.; Deng, Y. Chem. Rev. 2011, 112, 2467. Shivhare, A.; Ambrose, S. J.; Zhang, H.; Purves, R. W.; Scott, R. W. J. Chem. Comm. 2013, 49, 276) en disolución acuosa. Ese tipo de reacción es probablemente la más usada para probar la actividad catalítica de nanopartículas metálicas o de clústeres atómicos metálicos en disolución acuosa. La reacción puede ser fácilmente seguida usando la espectroscopia ultra-violeta a través de la disminución de la absorbancia del 4-NP a 400 nm y así determinar la constante aparente de la reacción desde la pendiente de la relación lineal de ln(A/A₀).

En un experimento típico se han mezclado 200 µl de una solución de 4-nitrofenol (4-NP) 0.002 M con 1.4 ml de NaBH₄, 1.4 ml de H₂O y diferentes cantidades de AQCs de Au comprendidas entre 3.3 µM y 0.66 µM. La disminución de la absorbancia a 400 nm del 4-NP en función del tiempo se muestra en figura 14.

Se puede ver como la reacción presenta un tiempo de inducción debido a la adsorción del 4-nitrofenol sobre la superficie de los clústeres atómicos de Au (Herves, P.; Perez-Lorenzo, M.; Liz-Marzan, L. M.; Dzubiella, J.; Lu, Y.; Ballauff, M. Chem. Soc. Rev. 2012, 41, 5577). A mayor concentración de AQCs disminuye el tiempo de inducción. Las constantes cinéticas aparentes se calculan a partir de la pendiente de la sección lineal obtenida en figura 14.

Las constantes cinéticas aparentes encontradas para las distintas concentraciones de AQCs de Au usadas varían desde 0.69 min⁻¹ hasta 2.7 min⁻¹, constantes que son 6 veces mayores de las reportadas por Shivhare y colaboradores. Los ratios molares [Au]:[4-NP] utilizados varían entre 1:3000

hasta 1:600, muy por debajo de los utilizados por Shivhare, indicando así a paridad de ratio [Au]:[4-NP] una mayor eficiencia catalítica.

Descripción de las figuras

5

La figura 1 recoge una micrografía TEM representativa de los AQC's de Au estabilizados por la TAPP, sintetizados de acuerdo con los ejemplos.

10 La figura 2 representa la distribución de tamaños de los AQC's de Au estabilizados con TAPP, sintetizados de acuerdo con los ejemplos.

En la figura 3 se muestra la espectroscopia de rayos X por energía dispersiva (EDX) de los AQC's de la figura 1.

15 En la figura 4 se muestra la espectroscopia UV-Vis de la porfirina TAPP (línea discontinua) y de los AQC's de Au estabilizados con la TAPP (línea continua), sintetizados de acuerdo con los ejemplos. El recuadro muestra de manera aumentada la región del espectro entre 450 y 800 nm.

20 La figura 5 recoge la micrografía STEM de un clúster de 1.2 nm sintetizados de acuerdo con los ejemplos.

La figura 6 recoge la micrografía TEM representativa de los AQC's de Ag estabilizados por la TAPP, sintetizados de acuerdo con los ejemplos.

25

La figura 7 representa la espectroscopia de rayos X por energía dispersiva (EDX) de los AQC's de la figura 6.

30 La figura 8 recoge la micrografía TEM representativa de los AQC's de Pt estabilizados por la molécula 5,10,15,20-Tetrakis(1-metil-4-piridinio)porfirina tetra(p-toluenosulfonato), sintetizados de acuerdo con los ejemplos.

La figura 9 muestra la dispersión dinámica de luz (DLS) de las nanopartículas SiO_2 @AQC de Au, sintetizadas de acuerdo con los ejemplos.

5 La figura 10 recoge la micrografía TEM representativa de los AQC de Au en la superficie de nanopartículas de óxido de silicio (SiO_2 @AQC de Au), sintetizados de acuerdo con los ejemplos.

La figura 11 muestra la espectroscopia de rayos X por energía dispersiva (EDX) de los SiO_2 @AQC de Au de la figura 9.

10

La figura 12 muestra la espectroscopia UV-Vis de la porfirina TAPP (línea discontinua) y de los SiO_2 @AQC de Au (línea continua), sintetizados de acuerdo con los ejemplos.

15 La figura 13 recoge la micrografía TEM representativa de los AQC de Au en la superficie de nanopartículas de óxido de silicio recubriendo nanopartículas de óxido de hierro (Fe_3O_4 @ SiO_2 @AQC de Au), sintetizados de acuerdo con los ejemplos.

20 En la figura 14 se muestra la cinética de la reducción del 4-nitrofenol (4-NP) usando diferentes cantidades de AQC de Au. En todas las pruebas se ha utilizado una concentración 0.002 M de 4-NP y 0.03 M de borohidruro sódico (NaBH_4) utilizando diferentes concentraciones de AQC de Au: ■ 3.3 μM ; ● 1.6 μM ; ▲ 0.8 μM ; □ 0.66 μM . Las líneas continuas representan los ajustes
25 lineares de la cinética.

REIVINDICACIONES

1. Método de obtención de clústeres cuánticos atómicos (AQC)s metálicos por reducción de una sal o ion metálico caracterizado porque el agente reductor es una porfirina.
5
2. Método de obtención de clústeres cuánticos atómicos (AQC)s metálicos, según reivindicación 1, donde el metal es Au, Ag, Pd, Pt o sus combinaciones bi y multimetálicas
10
3. Método de obtención de clústeres cuánticos atómicos (AQC)s metálicos, según reivindicación 1, donde la porfirina es una porfirina soluble en agua o mezclas de aguas y disolventes orgánicos.
- 15 4. Método de obtención de clústeres cuánticos atómicos (AQC)s metálicos, según reivindicación 3, donde la molécula de porfirina puede incluir 5,10,15,20-Tetrakis(4-trimetil-amoniofenil)porfirina tetra(p-tolueno-sulfonato) (TAPP), 4,4',4'',4'''-(Porfirina-5,10,15,20-tetrail) tetrakis(ácido benceno-sulfónico) sal tetra-sodica hidratada, 4,4',4'',4'''-(porfirina-20 5,10,15,20-tetrail) tetrakis(ácido benzoico) y 5,10,15,20-Tetrakis(1-metil-4-piridinio)porfirina tetra(p-tolueno sulfonato).
5. Método de obtención de clústeres cuánticos atómicos (AQC)s metálicos, según reivindicación 1, donde la relación metal/porfirina varía de 1:1 a
25 10:1.
6. Método de obtención de clústeres cuánticos atómicos (AQC)s metálicos, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se realiza en presencia de agua o mezcla de agua y un disolvente polar o
30 parcialmente polar.

7. Método de obtención de clústeres cuánticos atómicos (AQC)s metálicos, según reivindicación 6, donde el disolvente es metanol, etanol, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, acetona, dimetil formamida o dimetil sulfóxido.
- 5
8. Método de inmovilización de clústeres cuánticos atómicos (AQC)s metálicos sobre la superficie de nanopartículas de óxidos metálicos que comprende:
- 10
- a) Obtener de nanopartículas del óxido metálico en presencia de porfirinas
 - b) Añadir una sal metálica.
9. Método de inmovilización clústeres cuánticos atómicos (AQC)s metálicos sobre la superficie de nanopartículas de óxidos metálicos, según reivindicación 8, donde el óxido metálico es SiO₂.
- 15
10. Método de inmovilización de clústeres cuánticos atómicos (AQC)s metálicos sobre la superficie de nanopartículas de óxidos metálicos, según reivindicación 9, donde el metal es Au, Ag, Pd, Pt o sus combinaciones bi y multimetálicas.
- 20
11. Método de inmovilización de clústeres cuánticos atómicos (AQC)s metálicos sobre la superficie de nanopartícula de óxidos metálicos, según reivindicación 9, donde la porfirina es una porfirina soluble en agua o mezclas de aguas y disolventes orgánicos.
- 25
12. Método de inmovilización de clústeres cuánticos atómicos (AQC)s metálicos sobre la superficie de nanopartícula de óxidos metálicos, según reivindicación 8, donde las partículas de SiO₂ se obtienen mediante la hidrólisis del tetraetilortosilicato (TEOS) en una mezcla de etanol-agua que contiene porfirina disuelta.
- 30

13. Método de inmovilización de clústeres cuánticos atómicos (AQC)s metálicos sobre la superficie de nanopartículas de sistemas núcleo@corteza que comprende:
- a) Generar una microemulsión que contiene porfirina disuelta
 - b) Obtener de nanopartículas de núcleo@corteza sobre la microemulsión.
 - c) Añadir una sal metálica.
14. Método de inmovilización de clústeres cuánticos atómicos (AQC)s metálicos sobre la superficie de nanopartículas de sistemas núcleo@corteza, según reivindicación 13, donde el sistema núcleo@corteza es $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{AQC}s$)
15. Método de inmovilización de clústeres cuánticos atómicos (AQC)s metálicos sobre la superficie de nanopartículas de sistemas núcleo@corteza, según reivindicación 14, donde el metal es Au, Ag, Pd, Pt o sus combinaciones bi y multimetálicas.
16. Método de inmovilización de clústeres cuánticos atómicos (AQC)s metálicos sobre la superficie de nanopartículas de sistemas núcleo@corteza, según reivindicación 14, donde la porfirina es una porfirina soluble en agua o mezclas de aguas y disolventes orgánicos.
17. Método de inmovilización de clústeres cuánticos atómicos (AQC)s metálicos sobre la superficie de nanopartículas de sistemas núcleo@corteza, según reivindicación 14, donde las partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ se obtienen mediante la hidrólisis del tetraetilortosilicato (TEOS) en la microemulsión en presencia de nanopartículas de Fe_3O_4 y porfirina.
18. AQC)s estables de tamaños comprendidos entre 0,5 y 2 nm de diámetro obtenidos según el método descrito en reivindicaciones 1 a 7.

19. AQC's inmovilizados sobre la superficie de nanopartículas de SiO_2 de tamaño comprendido entre 30 y 80 nm obtenidos según el método descrito en las reivindicaciones 8 a 12.
- 5 20. AQC's inmovilizados directamente en la superficie de nanopartículas de SiO_2 , donde en el interior de las nanopartículas de óxido de silicio se encuentran encapsulada una o más nanopartículas de óxido de hierro obtenidos según el método descrito en las reivindicaciones 13 a 17.



Figura 1

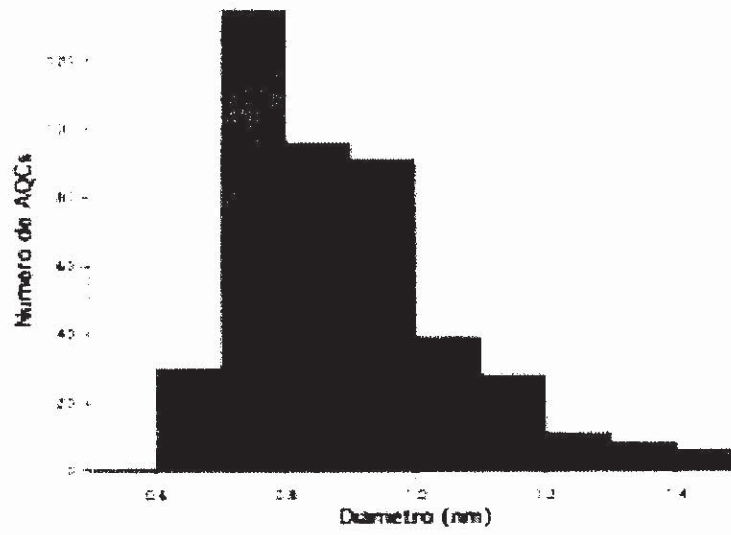


Figura 2

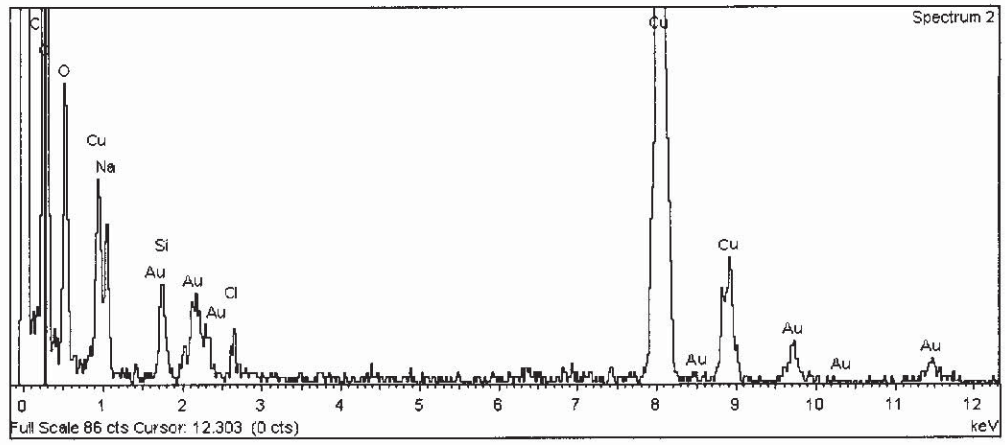


Figura 3

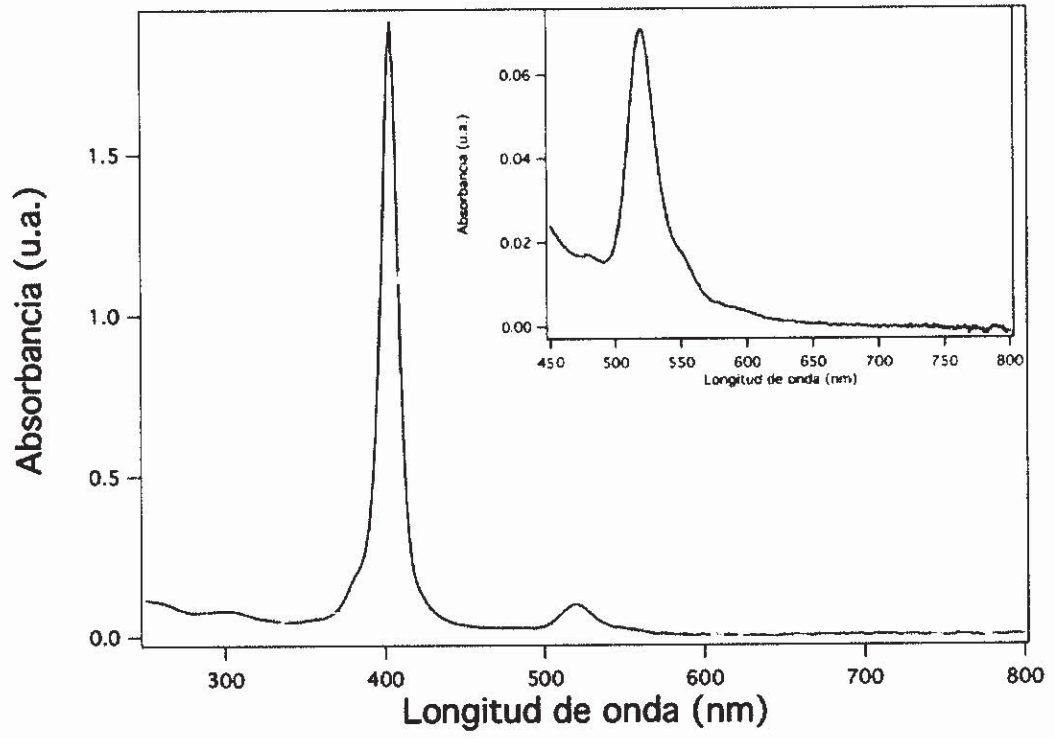


Figura 4

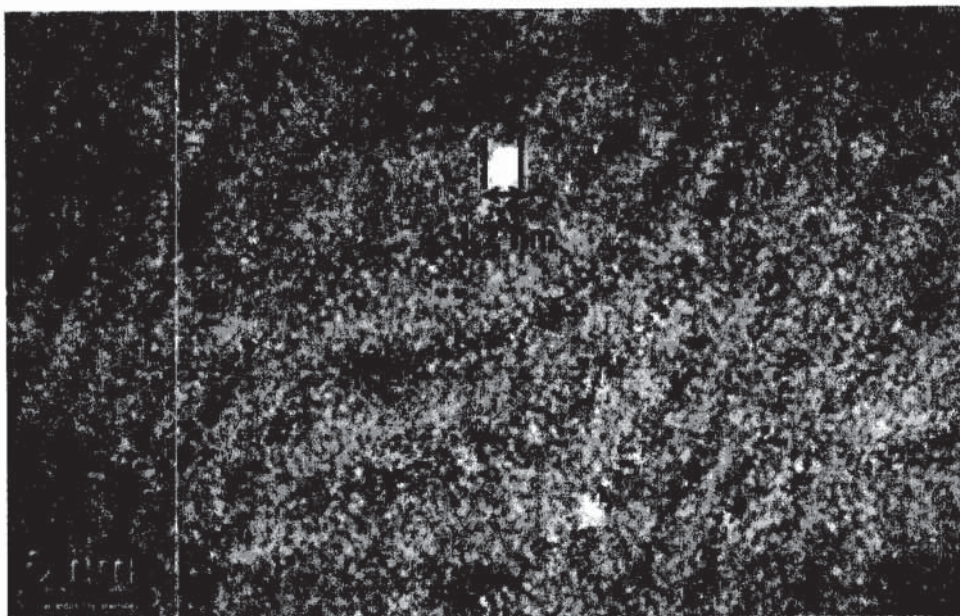


Figura 5

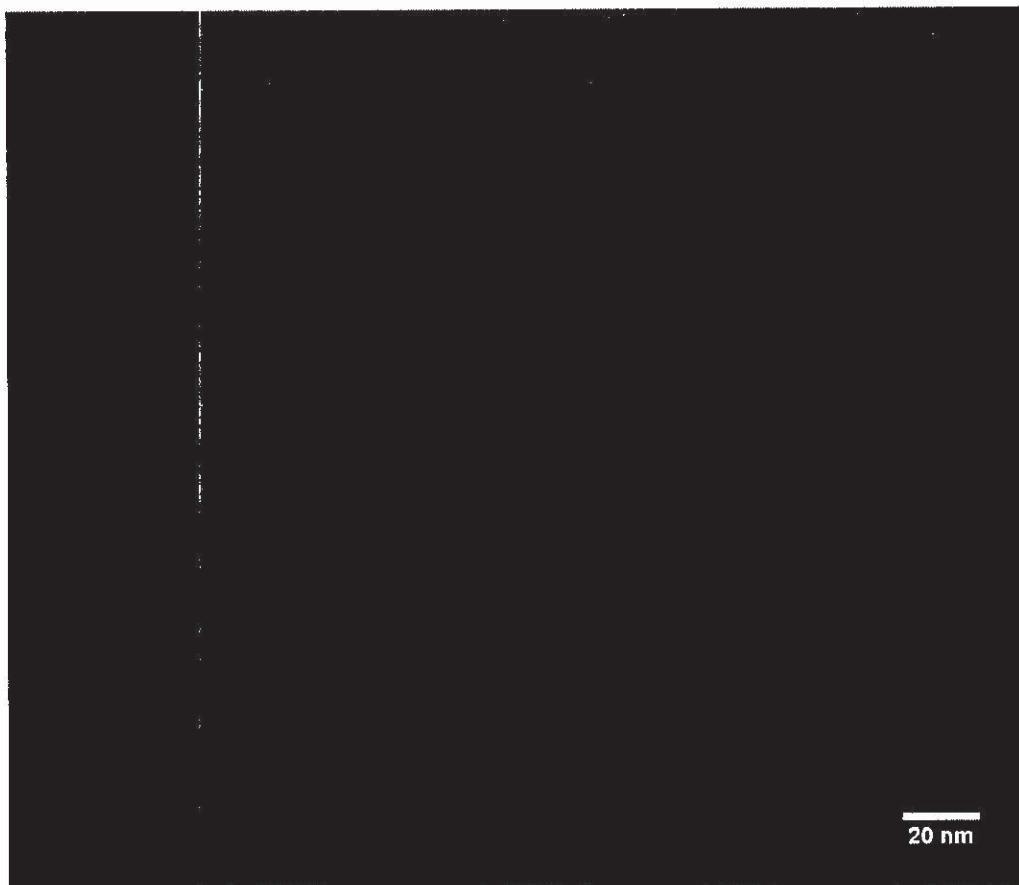


Figura 6

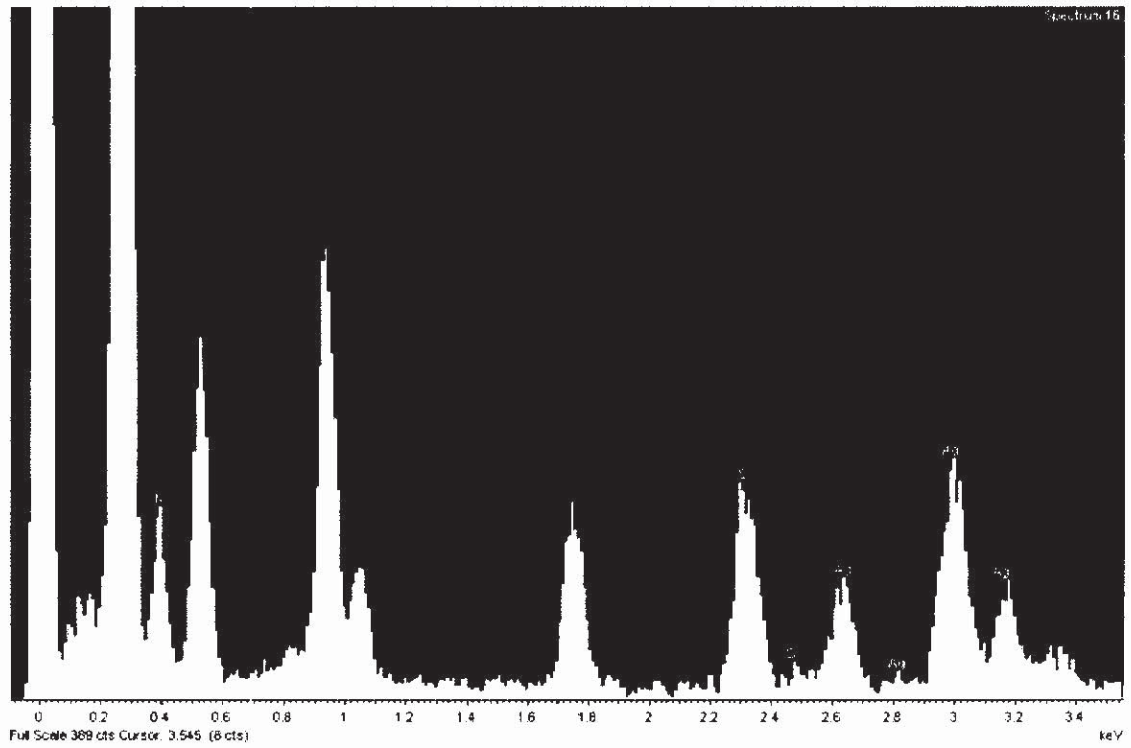


Figura 7

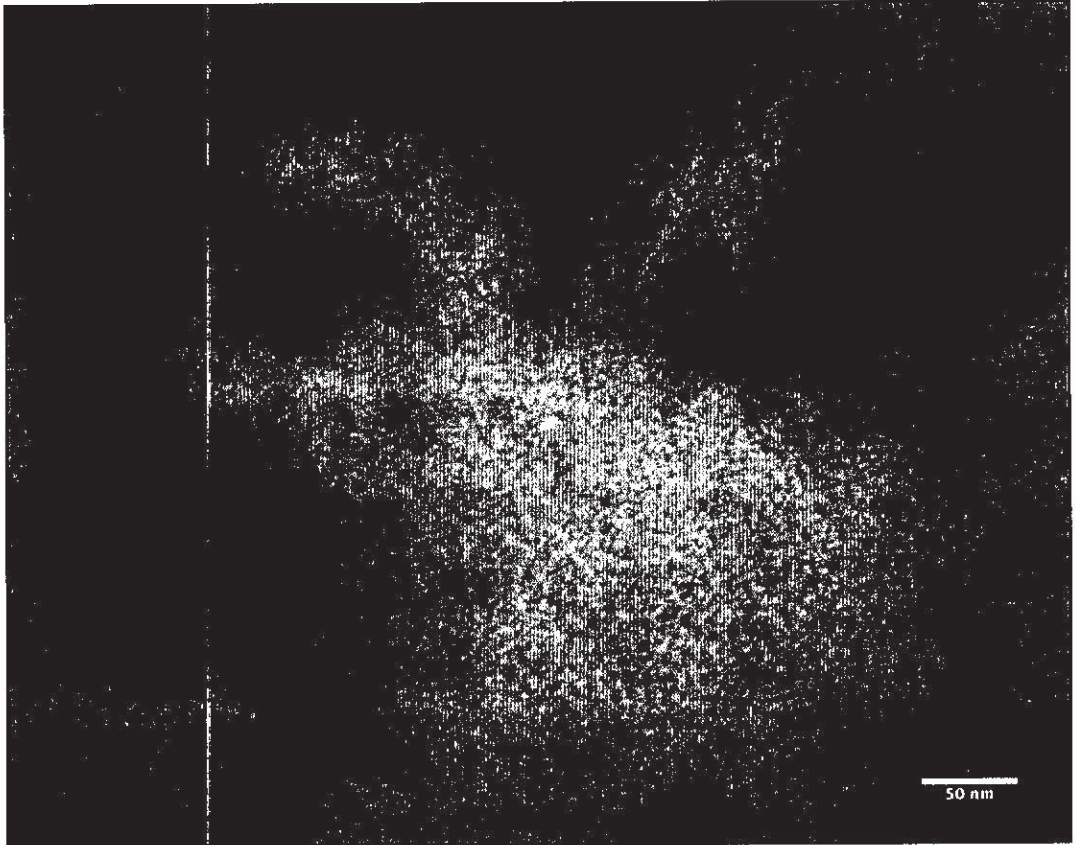


Figura 8

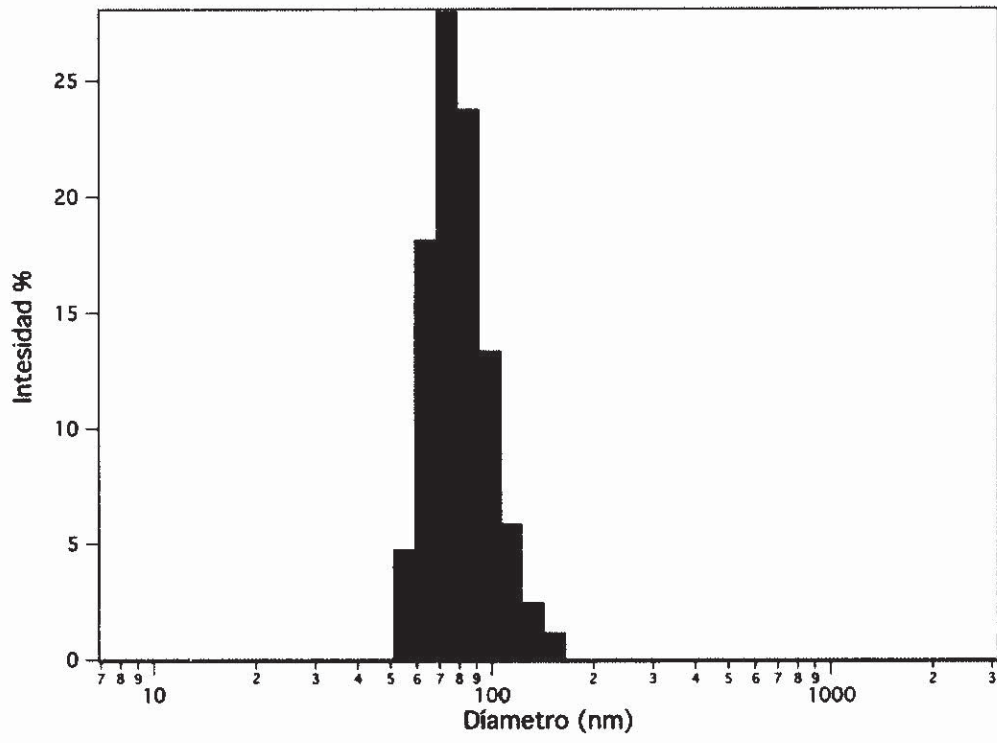


Figura 9

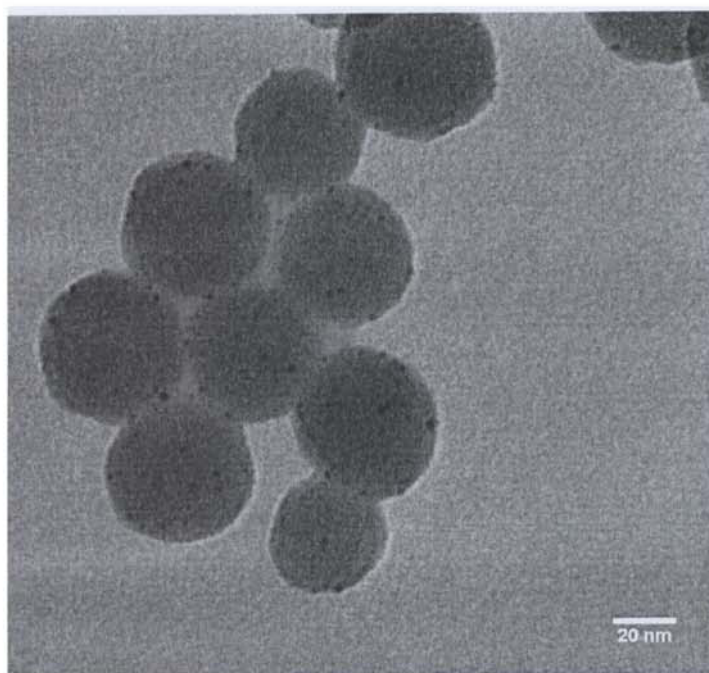


Figura 10

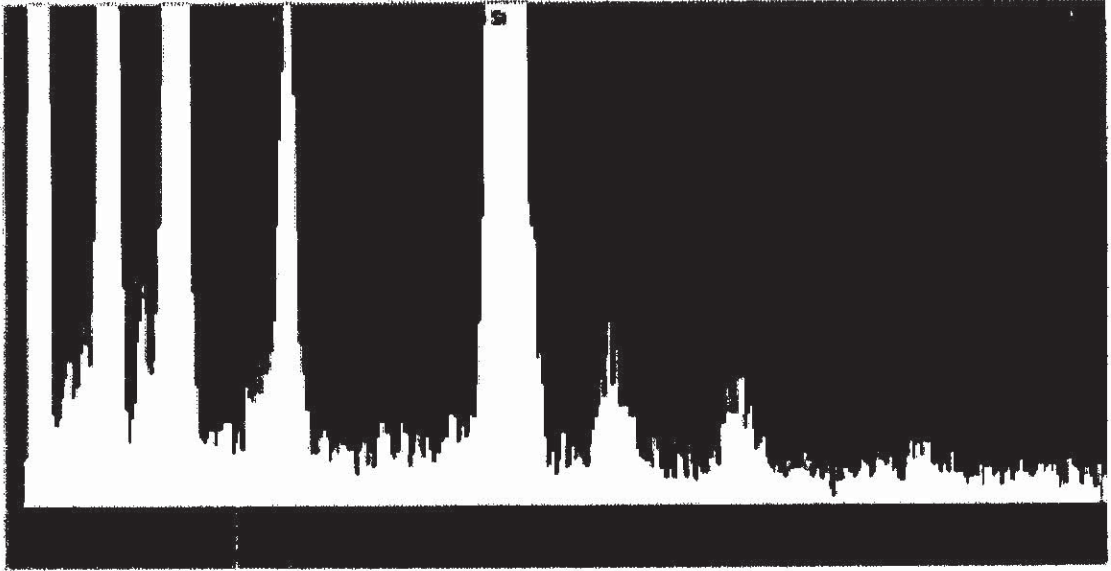


Figura 11

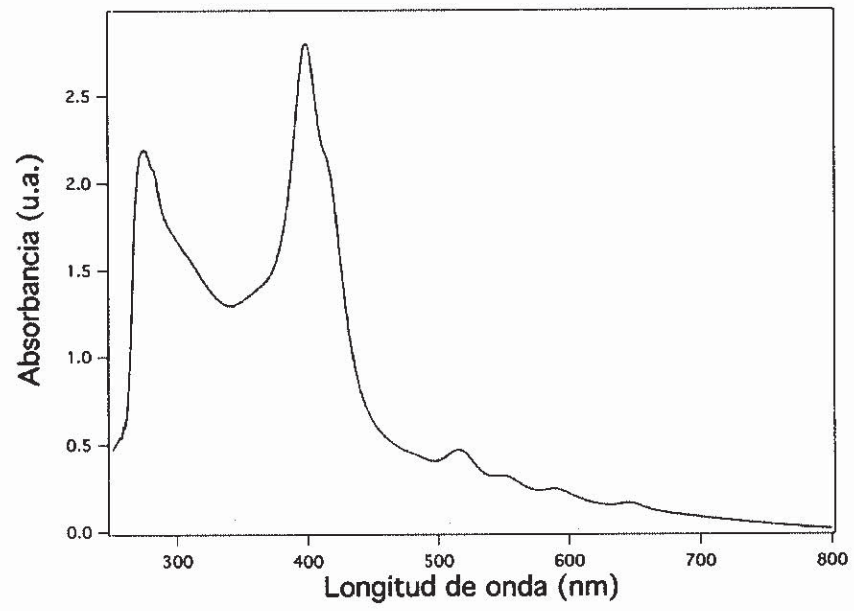


Figura 12

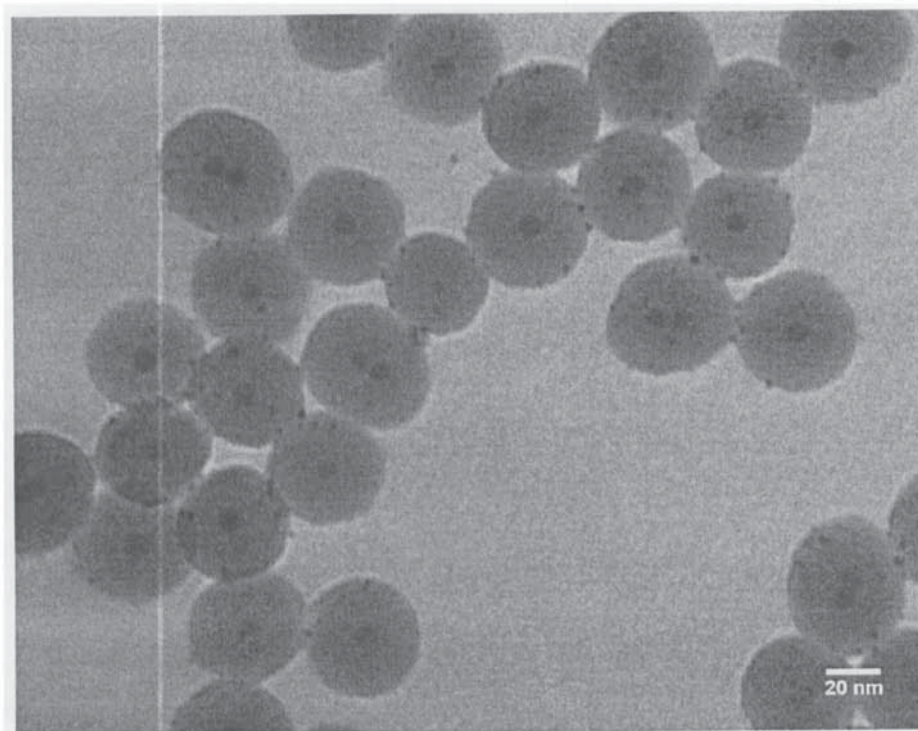


Figura 13

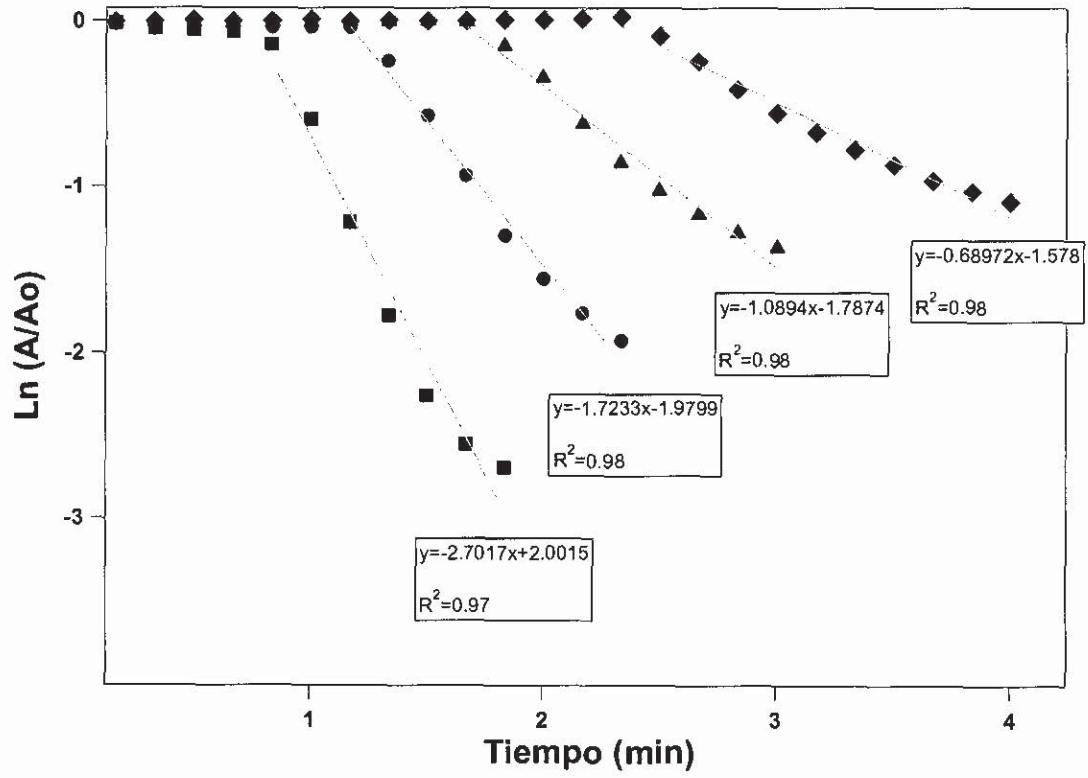


Figura 14



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201300541

②② Fecha de presentación de la solicitud: 07.06.2013

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WO 2007/017550 A1 (UNIVERSIDAD SANTIAGO DE COMPOSTELA) 15-02-3007, páginas 5,8–10, reivindicaciones 1-6	18
X	CN 1483514 A (CHINESE ACAD. INST. CHEMISTRY) 24-03-2004, (resumen), World Patent Index [en línea]. Londres (Reino Unido): Derwent Publications Ltd. [recuperado el 24-07-2013]. Recuperado de: EPODOC, EPO, DW 200438, N° de acceso: 2004-401651	19
X	J. ZHENG et al., "In situ loading of gold nanoparticles on Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ magnetic nanocomposites and their high catalytic activity", Nanoscale, 2013 [accesible en línea 22-03-2013], vol. 5, páginas 4894-4901	20
A	H. I MAHORI et al., "Structure and photophysical properties of porphyrin-modified metal nanoclusters with different chain lengths", Langmuir, 2004, vol. 20, n° 1, páginas 73-81, ver página 75	1-7
A	A. L EDO-SUAREZ et al., "Facile synthesis of stable, sub-nanosized silver atomic clusters in microemulsions", Ang. Chem. Int. Ed., 2007, vol. 119, n° 46, páginas 8979-8983, ver página 8982	1-7

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 n°:

Fecha de realización del informe
29.07.2013

Examinador
E. Davila Muro

Página
1/6



②① N.º solicitud: 201300541

②② Fecha de presentación de la solicitud: 07.06.2013

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	WO 2012/140675 A1 (COUNCIL OF SCIENTIFIC & INDUSTRIAL RESEARCH) 18-10-2012, páginas 3-4, reivindicaciones	8-12
A	R. L. OLIVEIRA et al., "On the stabilization of gold nanoparticles over silica-based magnetic supports modified with organosilanes", Chemistry-European Journal, 2011, vol. 17, nº 16, páginas 4626-4629	13-17

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
29.07.2013

Examinador
E. Davila Muro

Página
2/6

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B82B3/00 (2006.01)

B82B1/00 (2006.01)

B22F1/02 (2006.01)

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

B82B, B22F

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

INVENES, EPODOC, WPI, NLP, XPESP, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 29.07.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-17	SI
	Reivindicaciones 18-20	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-17	SI
	Reivindicaciones 18-20	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 se publica.

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	WO 2007/017550 A1 (UNIV. SANTIAGO DE COMPOSTELA)	15.02.2007
D02	CN 1483514 A (CHINESE ACAD. INST. CHEMISTRY)	24.03.2004
D03	J. ZHENG et al., Nanoscale, 2013 [accesible en línea 22-03-2013], vol. 5, páginas 4894-4901	
D04	H. IMAHORI et al., Langmuir, 2004, vol. 20, nº 1, páginas 73-81	
D05	A. LEDO-SUAREZ et al., Ang. Chem. Int. Ed., 2007, vol. 119, nº 46, páginas 8979-8983	
D06	WO 2012/140675 A1 (COUNCIL SCI. & IND. RES.)	18.10.2012

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 método de obtención de clústeres cuánticos atómicos AQC's metálicos mediante reducción de una sal o ión metálico con una porfirina como agente reductor (reivindicaciones 1-7) así como a los clústeres AQC's así obtenidos (reivindicación 18). La invención también se refiere a un método de inmovilización de estos AQC's sobre la superficie de nanopartículas de óxidos metálicos y sobre la superficie de nanopartículas de sistemas núcleo@corteza (reivindicaciones 8 -12,13-17), así como a los AQC's inmovilizados sobre la superficie de nanopartículas de SiO₂ (reivindicación 19) y sobre la superficie de sistemas núcleo@corteza de tipo Fe₃O₄@SiO₂ (reivindicación 20) obtenidos por esos procedimientos.

El documento D01 se considera el estado de la técnica más próximo a la invención y divulga clústeres AQC's estables compuestos por menos de 500 átomos de metal (Au,Ag,Co,Cu,Pt,Fe,Cr,Pd,Ni,Rb,Pd) y tamaño menor de 2 nm (ver página 5 y reivindicaciones 1-5). En D01 se describen procedimientos específicos para la obtención de estos AQC's de tamaño determinado, una de las opciones es utilizar un sistema bifásico en el que la sal metálica se disuelve en la fase acuosa y se emplea un reductor que solo se disuelve en la fase orgánica, de modo que la reacción ocurre en la interfase. Los reductores que se divulgan en D01 son hipofosfito sódico, aminas, azúcares, tioles, ácidos orgánicos, polímeros, radiación UV-visible, ultrasonidos o corriente eléctrica (ver página 10 y reivindicaciones 7-9), en ningún caso se menciona la posibilidad de utilizar porfirinas como reductor.

El documento D02 divulga un procedimiento de obtención de AQC's de metales Au,Ag,Cu,Co,Ni,Pt de tamaño menor de 5 nm inmovilizados uniformemente sobre la superficie de un óxido de aluminio o silicio. En este caso se utiliza una disolución con un precursor de las nanopartículas del óxido metálico y una sal metálica en presencia de un agente reductor que es hidrato de hidracina o borohidruro sódico.

El documento D03 divulga un procedimiento para inmovilizar nanopartículas de Au de tamaño 5 nm sobre nanocompuestos de Fe₃O₄@SiO₂ magnéticos previamente preparados mediante un proceso de sol-gel y hidrólisis y condensación de tetraetilortosilicato en presencia de nanopartículas de Fe₃O₄, y utilizando una sal metálica H₂AuCl₄ en presencia de una sal SnCl₂ como reductor.

El documento D04 divulga nanoclústeres metálicos de Au de tamaño 2,1 nm con ligandos porfirina unidos a través de espaciadores de tipo alcanotioles de distinta longitud para estabilizar las partículas metálicas. En este caso se preparan por reducción de una sal de H₂AuCl₄ con NaBH₄ en una mezcla agua/tolueno en presencia de una porfirina funcionalizada con una cadena alcanotiol (ver Figura 1 y página 75). En este caso la porfirina no actúa como reductor.

El documento D05 divulga nanoclústeres estables de Ag de número de átomos menor de 10 que se obtienen utilizando microemulsiones que contienen AgNO₃ y NaH₂PO₂ como reductor suave, sin necesidad de agentes estabilizadores.

El documento D06 divulga clústeres estables y no aglomerados de metales de menos de 10 átomos y de tamaño menor de 5 nm de diámetro encapsulados en SiO₂.

No se han encontrado en el estado de la técnica documentos en los que se divulga el uso de porfirinas como agentes reductores para la obtención de clústeres cuánticos atómicos AQC's de metales nobles (como Au,Ag,Pd,Pt). Tampoco se han encontrado divulgados en el estado de la técnica anterior procedimientos de inmovilización de clústeres AQC's sobre la superficie de nanopartículas de óxidos metálicos o de sistemas núcleo@corteza en los que se utilice una porfirina como agente reductor para la formación de los nanoclústeres.

En consecuencia, la invención recogida en las reivindicaciones 1-17 se consideran nuevas y con actividad inventiva y aplicación industrial según los artículos 6.1 y 8.1 LP 11/1986.

En cuanto a las reivindicaciones independientes 18-20, la definición de un producto obtenido por el proceso que se sigue para su obtención solo se considera nueva si el producto como tal cumple los requisitos de novedad y actividad inventiva, lo que quiere decir que un producto no se considera nuevo simplemente por el hecho de que sea obtenido por un procedimiento nuevo. Únicamente cuando el procedimiento de obtención confiere características distintivas al producto final se puede considerar la novedad del producto obtenido por el procedimiento.

En el documento D01 se divulgan clústeres AQC's estables de Au,Ag,Pt,Pd, etc. compuestos por menos de 500 átomos de metal y de tamaño menor de 2 nm. En el documento D02 se divulgan clústeres AQC's de metales Au,Ag,Cu,Co,Ni,Pt de tamaño menor de 5 nm inmovilizados uniformemente sobre la superficie de un óxido de aluminio o silicio. En D03 se divulgan nanopartículas de Au de tamaño 5nm inmovilizadas sobre nanocomposites de $Fe_3O_4@SiO_2$. Aunque en los documentos D01-D03 no se menciona el uso de porfirinas como agente reductor para la preparación de estos AQC's como en el caso de la invención, esta diferencia no parece afectar al resultado final en el producto obtenido, que son AQC's estables de menos de 500 átomos de metal y tamaño sub-nanométrico menor de 2nm (como en D01), o AQC's inmovilizados sobre la superficie de nanopartículas de SiO_2 (como en D02) o inmovilizados sobre la superficie de sistemas núcleo@corteza $Fe_3O_4@SiO_2$ (como en D03), por lo que el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 18-20 no se considera nuevo ni con actividad inventiva según los arts. 6.1 y 8.1 LP 11/1986.