

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 574 444**

51 Int. Cl.:

C01B 31/02	(2006.01)	C07C 15/20	(2006.01)
C08G 61/12	(2006.01)	C08G 61/02	(2006.01)
H01L 51/50	(2006.01)	H01B 1/04	(2006.01)
H01L 31/042	(2006.01)	H01L 21/02	(2006.01)
B82B 3/00	(2006.01)	H01L 51/00	(2006.01)
B82Y 40/00	(2011.01)	H01L 31/18	(2006.01)
B82Y 10/00	(2011.01)	H01L 29/16	(2006.01)
C01B 31/04	(2006.01)	C08G 61/10	(2006.01)
B82Y 30/00	(2011.01)		
C07C 2/84	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.04.2012 E 12777426 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2016 EP 2702005**

54 Título: **Nanolazos de grafeno, procedimientos para su fabricación y usos de los mismos**

30 Prioridad:

28.04.2011 US 201161479998 P

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

17.06.2016

73 Titular/es:

**CORNELL UNIVERSITY (100.0%)
Cornell Center for Technology Enterprise And
Commercialization (CCTEC) 395 Pine Tree Road
Suite 310
Ithaca, NY 14850, US**

72 Inventor/es:

**DICHTEL, WILLIAM R.;
ARSLAN, HASAN y
URIBE-ROMO, FERNANDO J.**

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 574 444 T3

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

DESCRIPCIÓN

Nanolazos de grafeno, procedimientos para su fabricación y usos de los mismos

5 REFERENCIAS CRUZADAS CON SOLICITUDES RELACIONADAS

[0001] Esta solicitud reivindica la prioridad de la solicitud de patente provisional de EE. UU. n. ° 61/479 998, presentada el 28 de abril de 2011, cuya descripción se incorpora en su totalidad en este documento por referencia.

10 DECLARACIÓN CON RESPECTO A LA INVESTIGACIÓN PATROCINADA POR LA FEDERACIÓN.

[0002] Esta invención se ha realizado con ayuda gubernamental de la National Science Foundation con el contrato n. ° CHE-1124574. El gobierno tiene ciertos derechos sobre la misma.

15 CAMPO DE LA INVENCION

[0003] La presente invención se refiere en general a nanolazos de grafeno (NLG) y a procedimientos de fabricación de NLG. Más en particular, la presente invención se refiere a procedimientos de fabricación de NLG usando una reacción de cicloadición catalizada por metal para arilanillar los enlaces triples carbono-carbono de un polímero de poli(fenilenoetileno).

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

[0004] Los nanolazos de grafeno, que son tiras estrechas de monocapas de grafeno, son una de las alternativas más prometedoras al silicio en transistores MOSFET. No obstante, el grafeno bidimensional (2D) es un semimetal sin banda prohibida inherente. La apertura de una banda prohibida en el grafeno de una forma práctica es uno de los hitos más importantes para el futuro de la nanoelectrónica. Una estrategia para hacer esto supone estrechar el grafeno de área superficial grande para crear nanolazos (NLG) con una anchura <10 nm, lo que proporcione bandas prohibidas en el intervalo de 1 eV.

[0005] El potencial de los NLG sigue sin desarrollarse debido a las limitaciones de síntesis. Se ha demostrado que las técnicas de modelado sustractivo descendente producen NLG a partir de grafeno, grafito o nanotubos de carbono de área superficial grande. Diversas técnicas de modelado, incluidas litografía sustractiva, litografía por haz de electrones, uso de máscaras de grabado, grabado químico de grafeno, deposición química de vapor, sonicación de grafito o grafeno, reducción resuelta espacialmente de óxido de grafeno y descompresión de nanotubos de carbono producen NLG, pero no permiten controlar simultáneamente la anchura, la estructura del margen o la funcionalidad colgante de los lazos. Ninguno de estos procedimientos permite controlar la estructura atómica de los márgenes de los NLG, especialmente en lazos <10 nm de anchura. Previamente se han descrito procedimientos para formar NLG mediante la «descompresión» oxidativa de nanotubos de carbono de pared sencilla o de multipared. No obstante, las estrategias de descompresión oxidativa en solución producen lazos de óxido de grafeno aislantes que muestran conductividad inferior cuando se reducen de nuevo a NLG.

[0006] Las síntesis ascendentes han producido lazos cortos poco prácticos hasta el momento. Hasta la fecha se han probado dos técnicas. Se han descrito previamente monómeros de bis(antraceno) polimerizados que se sublimaron sobre superficies metálicas cristalinas en estructuras de NLG perfectas. Este procedimiento requiere la formación de los NLG sobre las superficies metálicas. Estos NLG se producen en cantidades mínimas como submonocapas insolubles y es poco probable que tengan importancia para los dispositivos nanoelectrónicos. También se ha descrito la síntesis a granel de NLG a partir de precursores de polímeros lineales. Se prepara un polímero lineal, que se oxida para formar los enlaces carbono-carbono restantes del lazo. La principal desventaja de esta técnica es que los polímeros están estéricamente bastante impedidos y no se obtienen muestras de alto peso molecular. Así, los lazos tienen una anchura de 2,7 nm (incluidos los grupos alquilo) pero solo una longitud media de 9,2 nm. La incapacidad para obtener polímeros de mayor peso molecular junto con la dificultad para elaborar la estructura del polímero limita gravemente la utilidad de esta técnica.

55 BREVE RESUMEN DE LA INVENCION

[0007] La presente invención proporciona NLG en una variedad de tamaños. Los NLG tienen una estructura de márgenes bien definidos. Los NLG pueden tener diversos grupos funcionales como grupos terminales. Los NLG pueden tener propiedades físicas y eléctricas deseables.

[0008] La presente invención también proporciona los procedimientos para fabricar NLG. Los procedimientos pueden proporcionar NLG que tienen longitudes, anchuras y márgenes controlados. Por ejemplo, usando precursores seleccionados y condiciones de reacción apropiadas, pueden formarse NLG con la longitud, anchura y margen deseados.

[0009] Los procedimientos de la presente invención pueden proporcionar un control predecible sobre los parámetros de los NLG (p. ej., longitud, anchura y composición del margen) al inicio de la síntesis, permitiendo en última instancia un diseño racional de la estructura del NLG. Los procedimientos de la presente invención también pueden proporcionar cantidades macroscópicas de materiales estructuralmente precisos. Los procedimientos emplean una reacción de cicloadición a enlaces triples carbono-carbono de un poli(fenileneitileno) (PPE) apropiadamente sustituidos. Los procedimientos proporcionan un medio para sintetizar materiales de NLG de alto valor añadido a partir de productos petroquímicos sencillos.

[0010] En una realización, el procedimiento para fabricar los NLG comprende las etapas de poner en contacto un polímero de poli(fenileneitileno), un compuesto de anillado y un sistema catalizador, de modo que el polímero de PPE o un copolímero aleatorio se arilanilla, y oxidar el polímero de PPE arilanillado, de modo que se formen nanolazos de grafeno. La reacción de anillado puede proporcionar un polímero de PPE arilanillado donde todos los enlaces triples carbono-carbono se han anillado.

[0011] Los NLG son objetivos de interés para la industria de semiconductores y tienen aplicaciones en dispositivos nanoelectrónicos y en sensores químicos y biológicos. Por ejemplo, los NLG pueden usarse en dispositivos utilizados en estas aplicaciones.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

[0012]

Figura 1. Ejemplo de síntesis ascendente de NLG estructuralmente precisos a partir de un precursor poli(fenileneitileno).

Figura 2. Espectros UV/visible representativos del PPE 3 y el polímero 4 anillado. La congestión estérica de 4 reduce la longitud efectiva de conjugación, alterando la absorbancia del polímero a una energía mayor.

Figura 3. Espectros de RMN ^{13}C de una muestra enriquecida en ^{13}C de 3 que se anilló para proporcionar 4 enriquecido en ^{13}C . Las resonancias de los carbonos enriquecidos (*) cambiaron a la región aromática del espectro y no se observan resonancias correspondientes a alquinos residuales. Las resonancias de baja intensidad próximas a 130 ppm en cada espectro se corresponden con los carbonos aromáticos de 3 y 4 que contienen ^{13}C en abundancia natural.

Figura 4. A: Espectros Raman representativos de la aplicación de una gota de NLG 5 a partir de 2 sobre un portaobjeto de vidrio (drop-casting). B: Espectro de absorbancia UV/Vis/NIR representativo de NLG 5.

Figura 5. Espectro de fotoemisión representativo del nanolazo de grafeno 4 (en CS_2).

Figura 6. Ejemplo de análisis termogravimétrico del polímero 1.

Figura 7. Ejemplo de análisis termogravimétrico del polímero 3.

Figura 8. Ejemplo de análisis termogravimétrico del nanolazo de grafeno 4.

Figura 9. Cromatogramas de exclusión molecular representativos del polímero 1 y el polímero 3, como se detecta por su intensidad de dispersión de la luz.

Figura 10. Cromatogramas de exclusión molecular representativos del polímero 1 y el polímero 3, según se detecta por cambios en el índice de refracción de la fase móvil THF.

Figura 11. Ejemplo de síntesis en dos etapas de un NLG estructuralmente preciso a partir de un precursor de polímero conjugado. Cada alquino de un poli(fenileneitileno) 1 apropiadamente sustituido se transforma en un resto

de naftaleno 2,3-disustituido mediante benzaldehído 2 en condiciones de benzanillado catalizado con $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ para obtener la estructura de polifenileno 3. La deshidrogenación oxidativa de 3 proporciona el nanolazo de grafeno 4.

5 Figura 12. Espectroscopía del NLG 4. a. Espectros Raman representativos del polímero 3 benzanillado y NLG 4 obtenido en las mismas condiciones. Se marcan las bandas Raman observadas en el NLG. b. Espectros de absorción de un compuesto de modelo oxidado (en 1,2-diclorobenceno) y NLG 4 (en CS_2). El NLG muestra un cambio al rojo drástico relacionado con su precursor 3 benzanillado indicativo de su conjugación prolongada.

10 Figura 13. Ejemplo de un nanolazo de grafeno preparado a partir de un precursor de poli(fenilenetilenilo) con cadenas laterales de oligo(etilenglicol) o etilhexiloxi. Fotografía: dispersión de un NLG de oligo(etilenglicol) en DMF (izquierda) y un NLG de etilhexilo en NMP (derecha). Inserción, inferior izquierda: espectros Raman representativos de un PPE de oligo(etilenglicol) (inferior), PPE benzanillado (centro) y NLG (superior).

15 Figura 14. Ejemplo de una estrategia de síntesis para nanolazos de grafeno de dos anchuras diferentes y estructuras marginales *armchair* (en español, reposabrazos) exactas.

Figura 15. Representación de una estrategia de copolimerización que permitirá que se distribuyan a lo largo de un esqueleto molecular de PPE dos o más cadenas laterales diferentes, lo que permite que ambos se incorporen a lo largo del margen de un nanolazo de grafeno.

20

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

25 **[0013]** La presente invención proporciona nanolazos de grafeno y procedimientos para la fabricación de nanolazos de grafeno. También, se proporcionan usos de los nanolazos de grafeno (p. ej., usos en dispositivos).

30 **[0014]** Los procedimientos de la presente invención pueden proporcionar un control sobre los parámetros de los NLG (p. ej., longitud, anchura y composición del margen) al inicio de la síntesis, permitiendo en última instancia el diseño racional de la estructura de los NLG. En lugar de emplear técnicas sustractivas de descendentes para el modelado de NLG a partir de especies más grandes como grafito, láminas grandes de grafeno y nanotubos, se sintetizan de forma directa y precisa por los procedimientos descritos en este documento NLG estructuralmente precisos con propiedades preespecificadas. Los procedimientos de la presente invención pueden proporcionar cantidades macroscópicas de los materiales estructuralmente precisos.

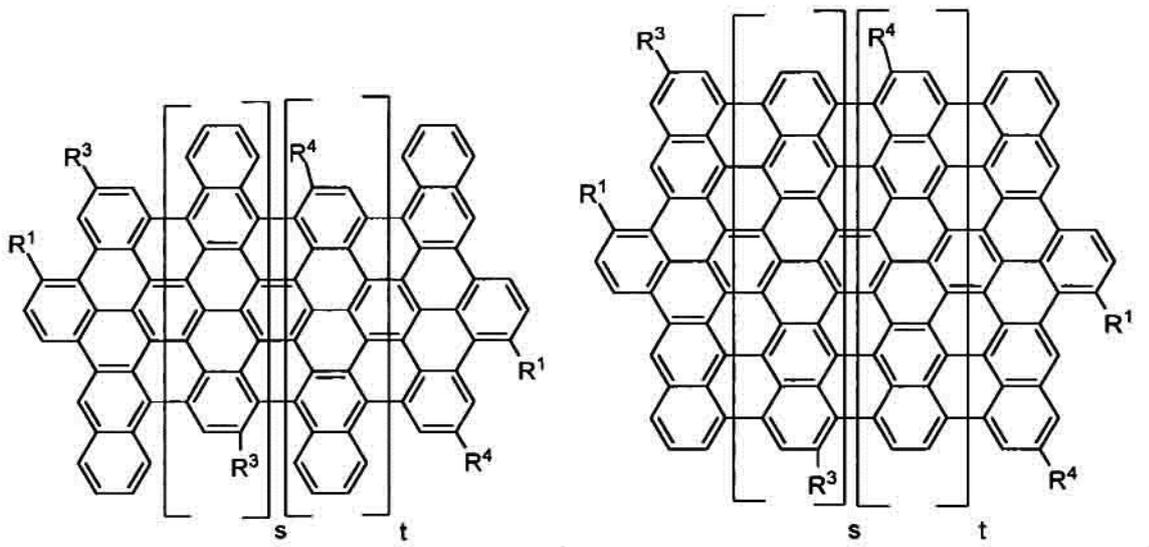
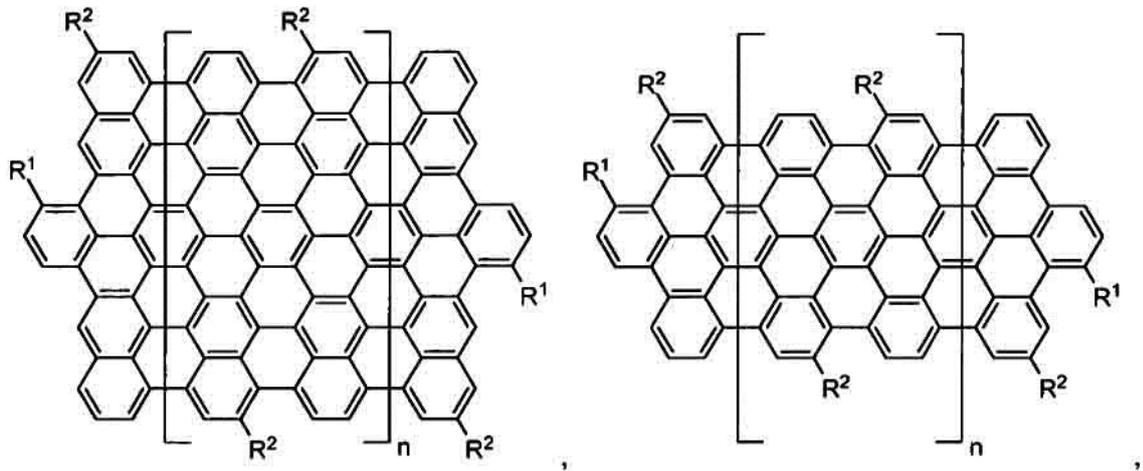
35 **[0015]** Los procedimientos descritos en este documento son técnicas escalables y versátiles (p. ej., en términos de control del tamaño y la funcionalidad del margen) para preparar NLG a partir de polímeros conjugados sintetizados fácilmente. Estos procedimientos emplean una reacción de cicloadición en enlaces triples carbono-carbono de un poli(fenilenetilenilo) (PPE) apropiadamente sustituido. El polifenileno resultante se aplana posteriormente en los correspondientes NLG mediante química oxidativa que forma enlaces carbono-carbono. Los procedimientos proporcionan un medio para sintetizar materiales de NLG de alto valor añadido a partir de productos petroquímicos sencillos.

40 **[0016]** En un aspecto, la presente invención proporciona NLG. Los NLG pueden tener una variedad de tamaños. Por ejemplo, los NLG pueden tener una longitud de 5 a 600 nm, incluyendo todos los valores hasta el nm e intervalos entre ellos. En diversas realizaciones, los NLG tienen una longitud de al menos 15 nm, al menos 20 nm, al menos 25 nm, al menos 50 nm, o al menos 100 nm. Por ejemplo, los NLG pueden tener una anchura de 1,2 a 2,0 nm (sin incluir ningún grupo funcional marginal), incluyendo todos los valores hasta el nm e intervalos entre ellos. Los NLG tienen una estructura de margen bien definido. Por «estructura de margen bien definido» se entiende que los NLG tienen grupos terminales que están sustituidos de forma predecible en la estructura del grafeno (en función de las materias primas). Los NLG pueden tener diversos grupos funcionales como grupos terminales. Los grupos terminales son sustituyentes en los anillos de arilo periféricos (p. ej., terminal) de los NLG. Por ejemplo, los grupos terminales pueden ser hidrógeno, alquilo, arilo, éter (p. ej., grupos poli(etilenglicol)), tioéter, éster, ácido carboxílico, amida, haluro, azida u otros grupos funcionales. Por ejemplo, los grupos funcionales marginales pueden controlarse mediante la elección apropiada de un ácido bencenoborónico 4-sustituido para la preparación del compuesto 2',5'-dietilnil-1,1':4',1"-terfenilo 4,4'-disustituido (p. ej., S4) que se usa para fabricar un PPE. Los NLG puede terminarse mediante los mismos grupos funcionales que los descritos anteriormente para los grupos funcionales marginales.

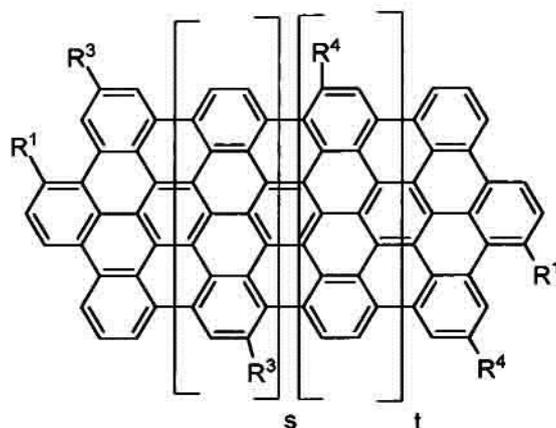
55 **[0017]** Los NLG pueden tener propiedades físicas deseables. Por ejemplo, los NLG puede ser dispersables en una amplia variedad de solventes. Por ejemplo, los NLG puede mostrar solubilidad en solventes como agua, dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMAc), N-metilpirrolidona (NMP), solventes clorados (p. ej.,

diclorobenceno, cloroformo y diclorometano), acetona, tetrahidrofurano (THF) y disulfuro de carbono (CS₂).

[0018] En las siguientes estructuras se proporcionan ejemplos de estructuras de NLG:



5
y



donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , n , s y t son como se define en este documento.

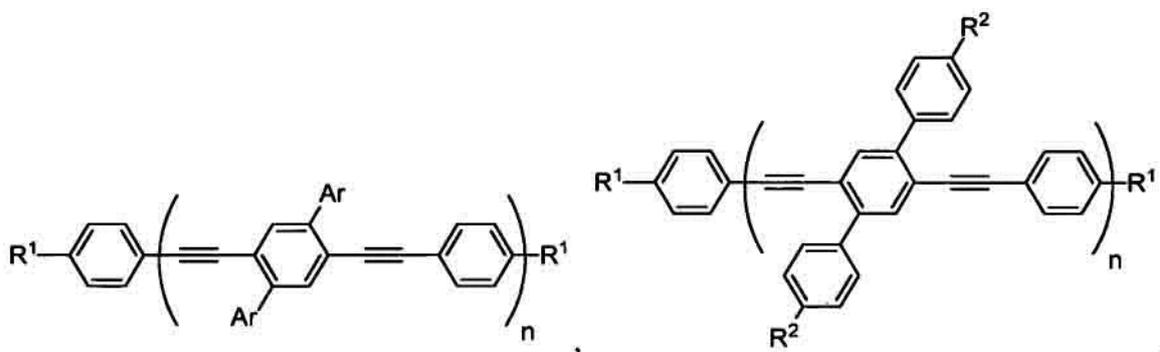
5 **[0019]** En un aspecto, la presente invención proporciona procedimientos para la fabricación NLG. Los procedimientos se basan en el sorprendente resultado de que un polímero de poli(fenileneitileno) puede arilanillarse (p. ej., benzanillarse) en los que los defectos en el polímero de polifenileno resultante (p. ej., defectos de naftilcetona, grupos alquino no reactivos o fenantracenos) se minimizan o son indetectables. En una realización, la presente invención proporciona un NLG fabricado por un procedimiento descrito en este documento.

10 **[0020]** Los procedimientos pueden proporcionar NLG que tienen longitudes, anchuras y márgenes controlados. Por ejemplo, usando precursores seleccionados y condiciones de reacción apropiadas (p. ej., tiempo de reacción, concentración de reactivos y elección del catalizador metálico) pueden formarse NLG con la longitud, anchura y margen deseados.

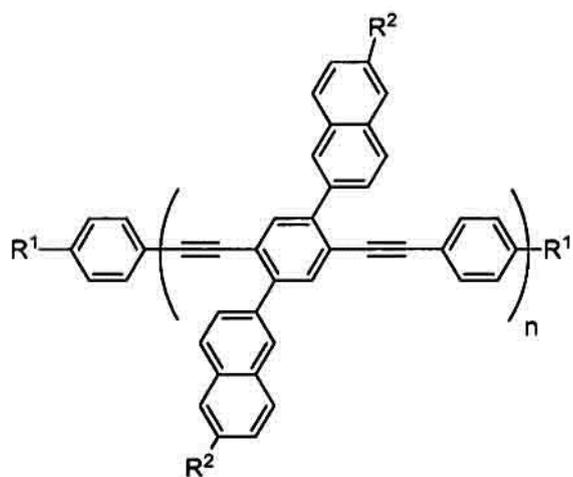
15 **[0021]** En una realización, el procedimiento para fabricar un NLG comprende las etapas de poner en contacto un polímero de poli(fenileneitileno) (PPE), un compuesto de anillado y un catalizador, de modo que el polímero de PPE se arilanilla (p. ej., benzanilla) y la oxidación del polímero de PPE arilanillado, de modo que se forma un nanolazo de grafeno.

20 **[0022]** El término «poner en contacto» según se usa en este documento significa combinar los compuestos implicados en la reacción de modo que tiene lugar la reacción deseada. Los compuestos puede combinarse un recipiente de reacción (p. ej., un matraz volumétrico o recipiente de reacción de tamaño industrial). Opcionalmente, los compuestos pueden combinarse en un solvente. El solvente puede ser una mezcla de solventes. El solvente puede incorporarse a la reacción de diversas formas. Por ejemplo, el solvente puede añadirse al recipiente de reacción independientemente y/o uno o más de los reactivos individuales pueden disolverse en un solvente previo para la combinación de los reactivos.

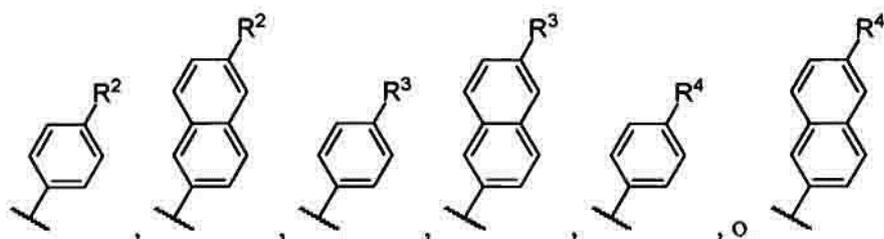
25 **[0023]** Los PPE son los precursores deseables de NLG debido a su versatilidad estructural, tolerancia del grupo funcional y eficiencia de sus polimerizaciones. El PPE puede ser un homopolímero o un copolímero (p. ej., un copolímero aleatorio). Los PPE tiene alternativamente grupos arilo (p. ej., terfenilo) y fenilo. Por ejemplo, los PPE tienen al menos 10 grupos arilo y 10 grupos fenilo. El polímero de PPE puede tener una de las siguientes estructuras:



y



5 Ar es un grupo arilo que tiene de 6 carbonos a 24 carbonos, incluyendo todos los números enteros de carbonos e intervalos entre ellos, en los anillos de arilo. Ar puede estar sustituido. Entre los ejemplos de sustituyentes Ar adecuados se incluyen arilo, éter, tioéter, éster, ácido carboxílico, amida, haluro, azida y otros grupos funciones como los descritos en este documento. Por ejemplo, Ar es



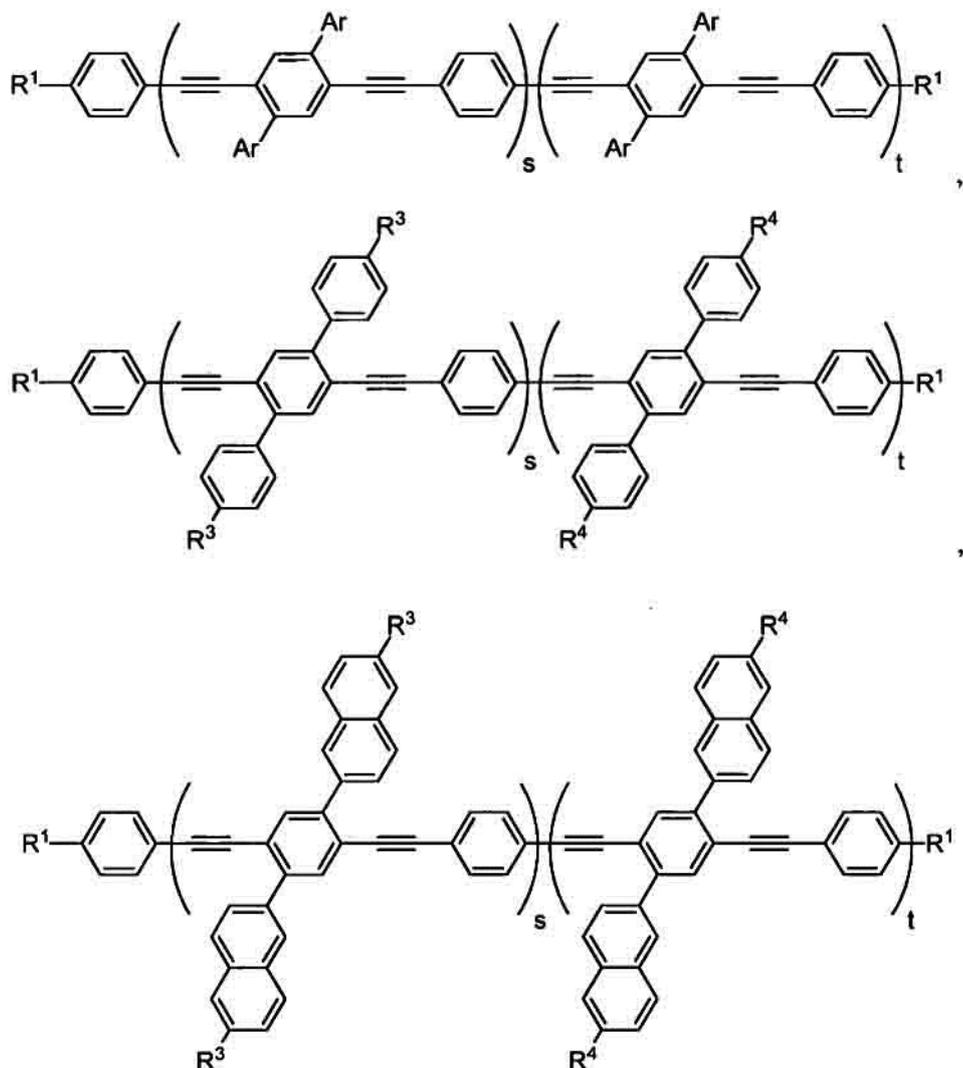
10

Los grupos funcionales R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se seleccionan independientemente a partir del grupo compuesto por H, alquilo, arilo, éter, (p. ej., grupos polietilenglicol $(-CH_2-CH_2-O-)_z$, donde z es de 2 a 20), tioéter, éster, ácido carboxílico, amida, haluro, azida u otros grupos funcionales. El grupo funcional alquilo (o un resto alquilo de uno de los grupos funcionales) pueden tener de 1 a 100 carbonos, incluidos todos los números enteros de carbonos e intervalos entre ellos. El grupo funcional alquilo (o resto alquilo) puede estar sustituido o no sustituido. El grupo funcional alquilo (o resto alquilo) puede ser lineal o ramificado. El grupo funcional arilo puede tener de 6 carbonos a 24 carbonos, incluyendo todos los números enteros de carbonos e intervalos entre ellos, en los anillos de arilo. El grupo funcional alquilo (o resto alquilo) o el grupo funcional arilo puede estar sustituido. Entre los ejemplos de sustituyentes adecuados del grupo funcional alquilo (o resto alquilo) o el grupo funcional arilo se incluyen arilo, éter, tioéter, éster, ácido carboxílico, amida, haluro, azida y otros grupos funcionales. El valor de n (grado de polimerización) es de 10 a 500, incluidos todos los valores enteros de n y los intervalos entre ellos. Los polímeros de

20

PPE tienen un peso molecular de 10 000 a 500 000, incluidos todos los valores enteros de g/mol y los intervalos entre ellos. Los polímeros de PPE pueden sintetizarse por procedimientos conocidos. Los polímeros de PPE pueden también sintetizarse por procedimientos descritos en este documento.

- 5 **[0024]** Por ejemplo, el polímero de PPE puede ser un copolímero aleatorio de PPE. Estos copolímeros puede usarse para incorporar múltiple grupos funcionales marginales en los NLG. Un copolímero aleatorio de PPE puede tener una de las siguientes estructuras:

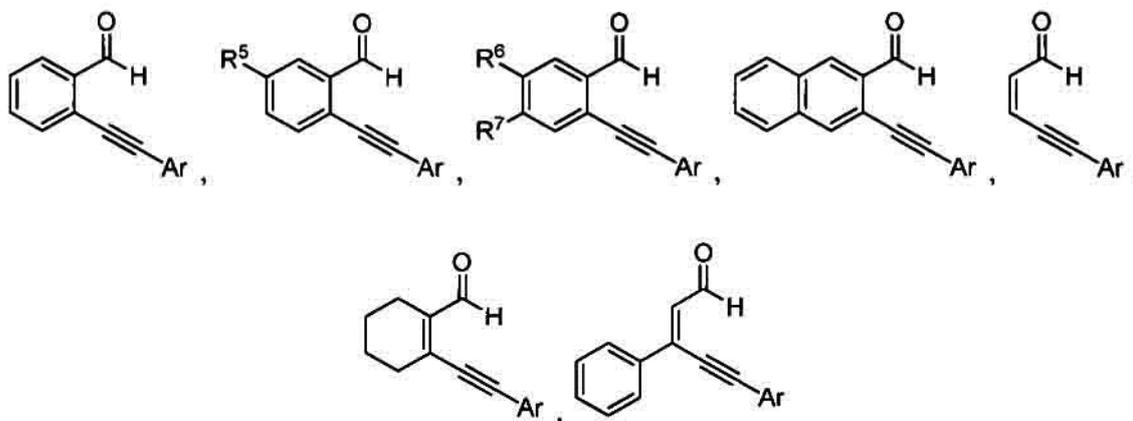


10 Los grupos funcionales R^3 y R^4 son individualmente, en cada aparición en el copolímero aleatorio de PPE, como se describe en este documento. Ar es individualmente, en cada aparición en el copolímero aleatorio de PPE, como se describe anteriormente para Ar. La suma de los valores de s y t son de 10 a 500, incluyendo todos los intervalos entre ambos. Los copolímeros aleatorios de PPE tienen un peso molecular de 10 000 a 500 000, incluidos todos los valores enteros de g/mol y los intervalos entre ellos. Los copolímeros aleatorios de PPE pueden sintetizarse por procedimientos conocidos.

- 20 **[0025]** El compuesto de anillado tiene al menos un grupo etileno de arilo y un grupo en-al (es decir, un grupo aldehído α , β -insaturado) y un grupo aldehído de arilo. El grupo etileno de arilo y el grupo en-al están conectados en el extremo etileno del etileno de arilo y en la posición β del en-al. El etileno de arilo y el aldehído de arilo están conectados en el extremo etileno del etileno de arilo y en la posición adyacente al aldehído del

aldehído de arilo.

[0026] El compuesto de anillado puede tener una de las siguientes estructuras:



5

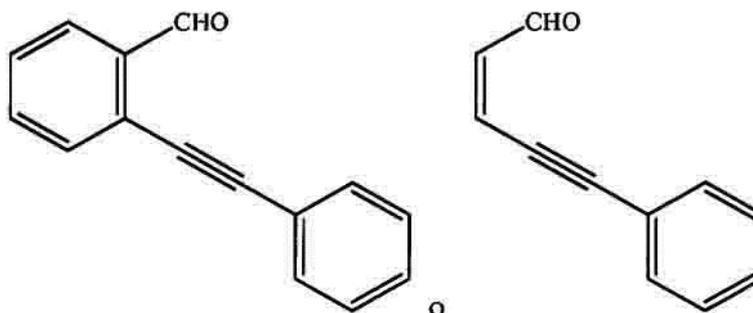
Los grupos funcionales R^5 , R^6 y R^7 pueden ser H, alquilo, arilo, éter, éster, ácido carboxílico, amida, haluro, azida u otros grupos funcionales. Ar es como se describe en este documento. El grupo funcional alquilo (o un resto alquilo de uno de los grupos funcionales) puede estar sustituido o no sustituido. El grupo funcional alquilo (o resto alquilo) puede ser lineal o ramificado. El grupo funcional arilo puede tener de 6 carbonos a 24 carbonos, incluyendo todos los números enteros de carbonos e intervalos entre ellos, en los anillos de arilo. El grupo funcional alquilo (o resto alquilo) puede estar sustituido. Entre los ejemplos de sustituyentes adecuados del grupo funcional alquilo (o resto alquilo) o el grupo funcional arilo se incluyen arilo, éter, tioéter, éster, ácido carboxílico, amida, haluro, azida y otros grupos funcionales.

10

15

[0027] Por ejemplo, el compuesto de anillado puede ser un compuesto 2-en-4-in-al. Los carbonos eno puede estar sustituidos para formar un compuesto 2,3-disustituidos-2-en-4-in-al, de modo que se forma un grupo arilo. En conjunto, los carbonos de las posiciones 2 y 3 forman parte de un anillo arilo. Por ejemplo, el grupo arilo puede ser un grupo fenilo, un grupo naftilo o un grupo antraceno. Los grupos arilos pueden estar sustituidos como se describe en este documento. Por ejemplo, el compuesto de anillado puede tener la siguiente estructura:

20



25

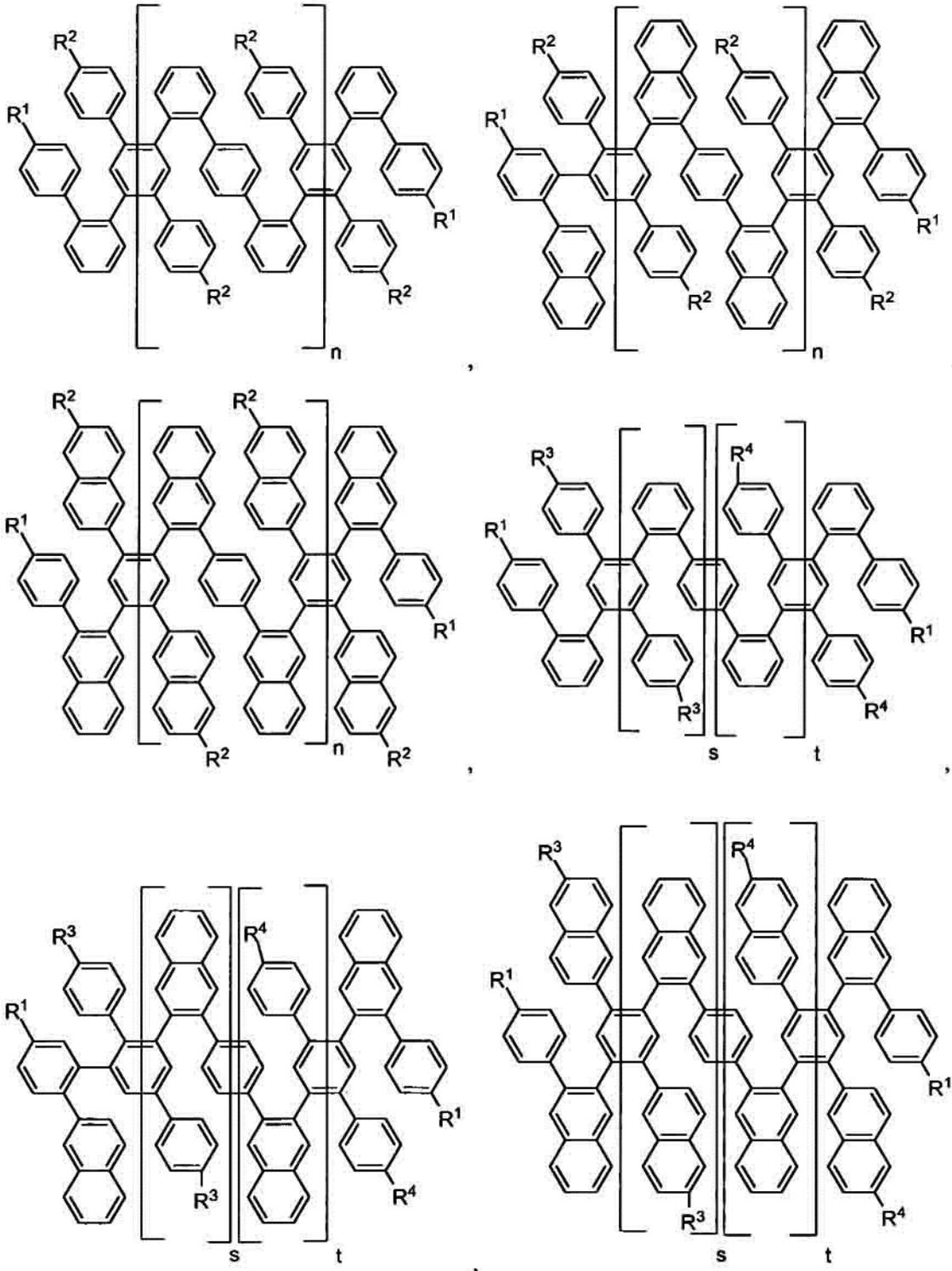
[0028] Eligiendo un PPE y compuestos de anillado apropiados, pueden formarse NLG de anchuras deseadas. Por ejemplo, la anchura de los NLG puede aumentarse en incrementos de 4 carbonos (hasta un total de 12 carbonos) aumentando el tamaño (p. ej., añadiendo anillos fenilo) del grupo arilo del compuesto de anillado.

30

[0029] La reacción de arilanillado tiene como resultados una reacción de cicloadición intramolecular en enlaces triples carbono-carbono en el esqueleto molecular del polímero que proporciona un polímero de polifenileno. En varios ejemplos, al menos el 90 %, al menos el 95 %, al menos el 99 % de los enlaces triple carbono-carbono sufren la reacción de cicloadición intramolecular. Es deseable que el producto arilanillado no tenga enlaces triples de carbono-carbono no detectables. Los enlaces triples carbono-carbono pueden cuantificarse mediante procedimientos conocidos en la técnica. Por ejemplo, los enlaces triples carbono-carbono pueden cuantificarse mediante espectroscopía de RMN (p. ej., RMN ^{13}C) o espectroscopía de infrarrojos o UV/visible. En una realización,

el producto arilanillado tienen enlaces triples carbono-carbono no detectables.

[0030] Por ejemplo, el producto de arilanillado puede tener la siguiente estructura:



5

R¹, R², R³, R⁴, n, s y t son como se describe para el polímero de PPE. Los copolímeros de PPE arilanillados tienen un peso molecular de 10 000 a 500 000, incluidos todos los valores enteros de g/mol y los intervalos entre ellos. Los copolímeros aleatorios de PPE pueden sintetizarse por procedimientos conocidos.

5
[0031] El sistema de catalizador incluye una sal metálica y un ácido de Bronsted (es decir, un ácido prótico). El sistema de catalizador afecta al arilanillado del polímero de PPE. La sal metálica puede ser una sal de cobre(II) o una sal de cinc(II). Entre los ejemplos de sales de cobre (II) se incluyen Cu(OTf)₂ (OTf significa triflato), Cu(acetato)₂, Cu(TFA)₂ (TFA significa trifluoroacetato), Cu(haluro)₂ (los haluros son F, Cl, Br, I), Cu(sulfato)₂ y óxido de Cu(II).
 10 Entre los ejemplos de sales de cinc (II) se incluyen Zn(OTf)₂ (OTf significa triflato), Zn(acetato)₂, Zn(TFA)₂ (TFA significa trifluoroacetato), Zn(haluro)₂ (los haluros son F, Cl, Br, I), Zn(sulfato)₂ y óxido de Zn.

15
[0032] Se deben utilizar diversos ácidos próticos. El ácido prótico debería tener una acidez equivalente o mayor que el ácido acético. El ácido debería ser soluble en el solvente utilizado en la reacción de anillado. Entre los ejemplos de ácidos próticos adecuados se incluyen ácido acético, ácido trifluoroacético, ácido difluoroacético, ácido monofluoroacético, ácido tricloroacético, ácido dicloroacético, ácido monocloroacético, ácido *p*-toluensulfónico y cloruro de hidrógeno.

20
[0033] El polímero de PPE, el compuesto de anillado y el catalizador puede estar en contacto en un solvente. Entre los solventes adecuados se incluyen solventes clorados (p. ej., hidrocarburos clorados, como cloroformo y cloruro de metileno), THF, acetonitrilo y DMF.

25
[0034] La determinación de las condiciones (p. ej., concentraciones de polímero de PPE, compuesto de anillado y catalizador, y temperatura de la reacción) que afectan a un nivel deseado de arilanillado están dentro del alcance de un experto en la materia. El polímero debe ser soluble en el solvente utilizado en la reacción de anillado. Por ejemplo, la reacción de arilanillado puede desarrollarse a temperaturas de 60 a 150 °C, incluyendo todos los valores de °C e intervalos entre ambos. La reacción puede desarrollarse a temperaturas superiores al punto de ebullición de un solvente usando un recipiente de reacción sellado. Es deseable desarrollar una reacción en una atmósfera inerte (p. ej., en una atmósfera de N₂ o Argón).
 30

35
[0035] El PPE arilanillado puede aislarse y, opcionalmente, purificarse y a continuación, oxidarse (p. ej., en un recipiente de reacción independiente). El PPE arilanillado puede aislarse o purificarse mediante procedimientos conocidos en la técnica. Por ejemplo, el PPE arilanillado puede aislarse o purificarse como se describe en este documento.

40
[0036] La oxidación del polímero o copolímero de polifenileno resultante forma los enlaces carbono-carbono necesarios para aplanar el polímero de PPE anillado en un lazo gráfico (es decir, un NLG). El PPE arilanillado puede oxidarse mediante procedimientos conocidos en la materia. Por ejemplo, el PPE arilanillado puede oxidarse mediante el contacto del PPE arilanillado con un compuesto oxidante (p. ej., en condiciones de oxidación de Sholl). En la técnica se conocen diversos oxidantes adecuados. Entre los ejemplos de oxidantes adecuados se incluyen FeCl₃, (2,3-dicloro-5,6-dicloro-1,4-benzoquinona) DDQ (que se utiliza con una fuente prótica), y óxido de manganeso). El PPE arilanillado y el oxidante puede estar en contacto en una solución. Puede usarse una mezcla de solventes. Entre los solventes adecuados se incluyen solventes clorados (p. ej., cloruro de metileno, cloroformo, dicloroetano, tetracloroetileno, diclorobenceno) y nitrometano.
 45

50
[0037] El producto oxidado (NLG) puede estar aislado y/o purificado. Los NLG pueden aislarse o purificarse mediante procedimientos conocidos en la técnica. Por ejemplo, los NLG pueden aislarse o purificarse como se describe en este documento.

55
[0038] La determinación de las condiciones (p. ej., concentraciones de polímero de PPE arilanillado y oxidante, y temperatura de reacción) que afectan a un nivel deseado de oxidación están dentro del alcance de un experto en la materia. Es deseable que la concentración de polímero arilanillado sea de 50 mM o menos. La reacción puede desarrollarse a diversas temperaturas. Por ejemplo, la reacción puede desarrollarse a temperatura ambiente (p. ej., 20 a 25 °C dependiendo del entorno local) o a temperaturas por debajo de temperatura ambiente. Por ejemplo, la oxidación del PPE arilanillado puede llevarse a cabo poniendo en contacto el PPE arilanillado con FeCl₃ en una mezcla de CH₂Cl₂ y nitrometano a temperatura ambiente. Es deseable desarrollar una reacción en una atmósfera inerte (p. ej., en una atmósfera de N₂ o argón).

[0039] Los NLG se dispersan en solvente orgánicos como se describe en este documento. Los NLG también

muestran características vibratorias (p. ej., bandas de espectro Raman) que coinciden con la estructura del grafeno. Por ejemplo, los NLG muestran bandas de espectro Raman a frecuencias que se corresponden con los modos de vibración de banda D, banda G, banda 2*D, banda 2*G y banda D+banda G.

5 **[0040]** En un aspecto, la presente invención proporciona un dispositivo que comprende un nanolazo de grafeno (o nanolazos de grafeno) de la presente invención. Los nanolazos de grafeno son objetivos de interés para la industria de semiconductores y tienen aplicaciones en dispositivos nanoelectrónicos y sensores químicos y biológicos. Por ejemplo, los NLG pueden usarse como conductores en, por ejemplo, transistores, células solares y diodos emisores de luz (LED). Estos dispositivos pueden fabricarse mediante procedimientos bien conocidos en la
10 técnica. Por ejemplo, el dispositivo puede ser transistores, células solares, LED o sensores químicos y biológicos.

[0041] Los ejemplos siguientes se presentan como ilustrativos de la presente invención. No pretenden ser limitantes de ninguna manera.

15 EJEMPLO 1

[0042] Ejemplo de preparación de NLG mediante un procedimiento de la presente invención.

20 **[0043]** Materiales. Todos los reactivos se obtuvieron de fuentes comerciales y se utilizaron sin purificación adicional. CH_2Cl_2 , PhMe y MeOH se obtuvieron de fuentes comerciales y se purificaron usando un sistema de purificación del solvente basado en una columna de alúmina fabricada a medida. Los demás solventes se obtuvieron de fuentes comerciales y se utilizaron sin purificación adicional.

25 **[0044]** Instrumentación. Los espectros de infrarrojos se registraron en un espectrofotómetro Nicolet iS10 de Thermo con un cristal de diamante ATR y están sin corregir. Los espectros de absorbancia ultravioleta/visible/infrarrojo cercano (NIR) se registraron en un espectrofotómetro Cary 5000 con una lámpara de Hg. Para realizar la corrección del fondo, se utilizó una cubeta de cuarzo especificada para transparencia en la región del infrarrojo cercano que contenía el disolvente puro de interés para la medición.

30 **[0045]** Los espectros de fotoemisión y excitación se registraron en un espectrofotómetro de fluorescencia Fluorolog-3 de Horiba Jobin Yvon equipado con una lámpara de Xe de 450 W, monocromadores de doble excitación y de doble emisión, un fotomultiplicador de recuento de fotones digital y un detector InGaAs secundario para el intervalo NIR. La corrección de las variaciones en la intensidad de la lámpara durante el tiempo y la longitud de onda se consiguió con un fotodiodo de silicio en estado sólido como referencia. En los espectros se corrigieron
35 adicionalmente las variaciones en la respuesta del fotomultiplicador sobre la longitud de onda y la diferencia de paso entre la muestra y la referencia mediante multiplicación con curvas de corrección de la emisión generadas por el aparato.

40 **[0046]** Los espectros Raman se registraron en un microscopio raman confocal Renishaw InVia con una longitud de onda de excitación a 488 nm. Las muestras se aplicaron mediante drop-casting sobre obleas de Si.

[0047] Los análisis termogravimétricos de 20 a 600 °C se realizaron en un analizador termogravimétrico Q500 de TA Instruments en una atmósfera de N_2 usando una disminución de 10 °C/min sin retraso del equilibrado.

45 **[0048]** Los espectros de masa se obtuvieron en un espectrofotómetro de masas MALDI micro MX MALDI-TOF de Waters usando ionización positiva y un detector de reflexión. Las muestras MALDI se prepararon depositando el analito disuelto en una solución de antralina saturada sobre una placa de muestra de acero inoxidable. La placa se secó al aire antes de cargarla en el aparato.

50 **[0049]** El espectro de RMN se registró en un espectrofotómetro Varian de 400 MHz o Bruker ARX de 300 MHz usando una sonda $^1\text{H}/\text{X}$ Z-PFG a temperatura ambiente con una velocidad de giro de la muestra de 20 Hz.

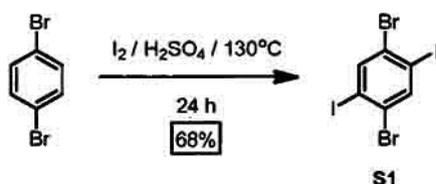
55 **[0050]** La cromatografía de exclusión molecular (CEM) se realizó en dos columnas de 7,5 μm (PolyPore, Varian, Inc.) conectadas en serie. Se utilizó tetrahidrofurano como la fase móvil a un flujo de 1,0 ml/min a partir de una bomba isocrática LC-20AD de Shimadzu. El sistema detector consistía en un sistema de dispersión de luz de tres ángulos miniDawn, seguido de un refractómetro diferencial Optilab Rex de Wyatt Technologies.

[0051] La microscopía electrónica de transmisión se realizó en un FEI Technai T12 Spirit que funciona a 120 kV. Las muestras se aplicaron a partir de soluciones diluidas de 1,2- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ usando un nebulizador sobre gradillas

de Cu de 400 mesh precubiertas con una película de carbono agujereado de ~3 nm.

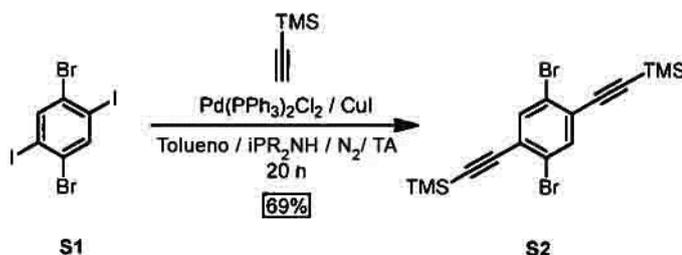
[0052] Se realizó una microscopía de fuerzas atómicas en un Veeco Dimension 3100 en modo de repiqueteo usando una sonda AFM de silicio (Tap190DLC; Budget Sensors). Las muestras se aplicaron sobre superficies de grafito pirolítico altamente ordenados (HOPG) recién escindidas.

5



[0053] 1,4-dibromo-2,5-diiodobenceno S1: S1 se sintetizó usando procedimientos conocidos. Sus espectros de RMN ^1H y ^{13}C eran coherentes con los datos documentados previamente.

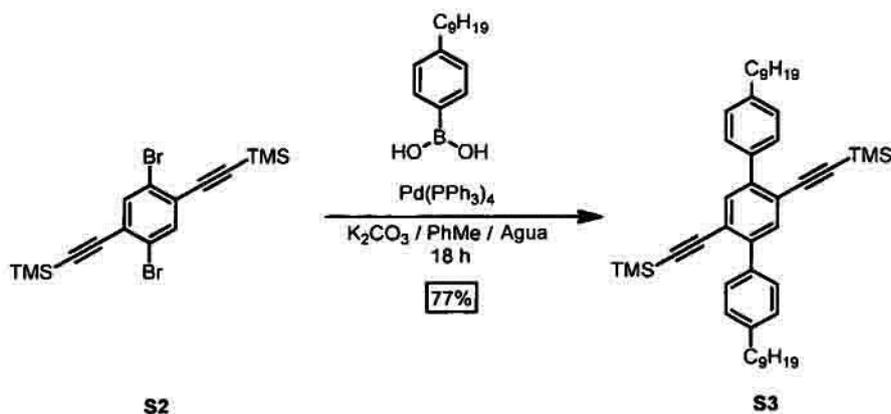
10



[0054] Síntesis de 1,4-dibromo-2,5-bis(trimetilsililetinil)benceno S2: se añadieron PhMe anhidro (30 ml) y diisopropilamina recién destilada (15 ml) en un matraz de 100 ml y se roció con N_2 durante 20 min. Se añadieron 1,4-dibromo-2,5-diiodobenceno (3,000 g; 6,15 mmoles), TMS-acetileno (1,510 g; 15,38 mmoles), $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (21,6 mg; 0,308 mmoles) y CuI (1,17 mg; 0,615 mmoles) a la solución, por orden. La mezcla se agitó a TA durante 20 h. La mezcla de reacción sin procesar se filtró a través de celite y se lavó con CH_2Cl_2 adicional (400 ml). La evaporación del solvente proporcionó el producto sin procesar como un sólido, que se purificó mediante cromatografía (SiO_2 , hexanos) seguido de recristalización a partir de DMSO para obtener S2 (1,801 g, rendimiento del 69 %) como agujas de color blanco. La espectroscopía de RMN ^1H y ^{13}C eran coherentes con los informes previos.

15

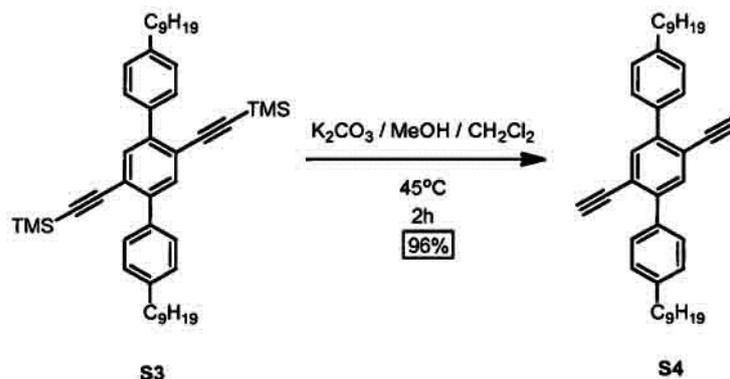
20



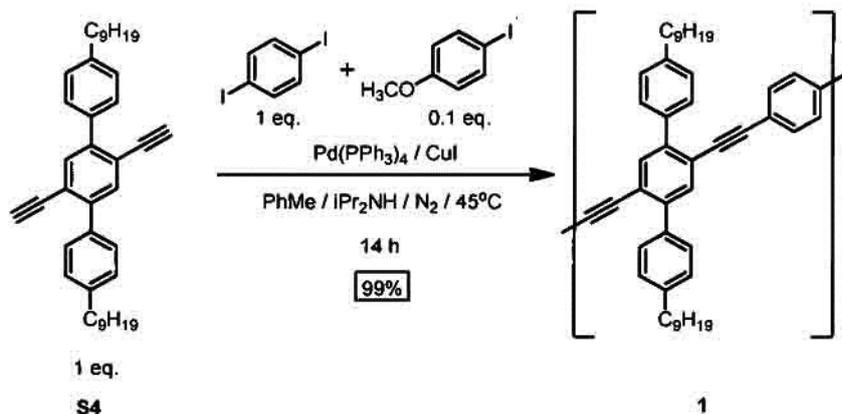
[0055] Síntesis de S3: se disolvieron S2 (0,650 g; 1,518 mmoles), ácido 4-*n*-nonilbencenborónico (0,829 g; 3,339 mmoles), K_2CO_3 (0,629 g; 4,553 mmoles), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0,175 g; 0,152 mmoles) en una mezcla de PhMe (15 ml) y agua (3 ml), se sometieron a tres ciclos de congelación-bombeo-descongelación y se rellenaron con atmósfera de N_2 . La mezcla se calentó a 100°C durante 18 h. La solución se enfrió a TA, se filtró a través de celite y se lavó con CH_2Cl_2 adicional (250 ml). El solvente se evaporó y el aceite resultante se purificó mediante cromatografía (SiO_2 , hexanos al 1% v/v EtOAc/hexanos) para obtener S3 (0,786 g; rendimiento del 77 %) como un aceite de color

30

amarillo que solidificó lentamente. S3: RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 7,59 (s, 2H), 7,55 (d, $J = 7,8$ Hz, 4H), 7,24 (d, $J = 7,8$ Hz, 4H), 2,68 (t, $J = 7,8$ Hz, 4H), 1,68 (m, 4H), 1,39-1,25 (m, 24H), 0,95-0,91 (m, 6H), 0,18 (s, 18H). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ 142,81, 142,73, 136,75, 134,49, 129,49, 128,27, 121,95, 104,98, 99,54, 36,12, 32,31, 31,94, 30,12, 30,00, 29,77, 29,67, 23,09, 14,53, 0,42. IR (sólido, ATR) 2956, 2923, 2853, 2155, 1521, 1479, 1376, 1248, 11.87, 1.017, 906, 863, 839, 758, 722, 699 cm^{-1} . HRMS (EI) calcd. para $[\text{C}_{46}\text{H}_{66}\text{Si}_2]^+$ 674,4703, encontrada 674.4706.



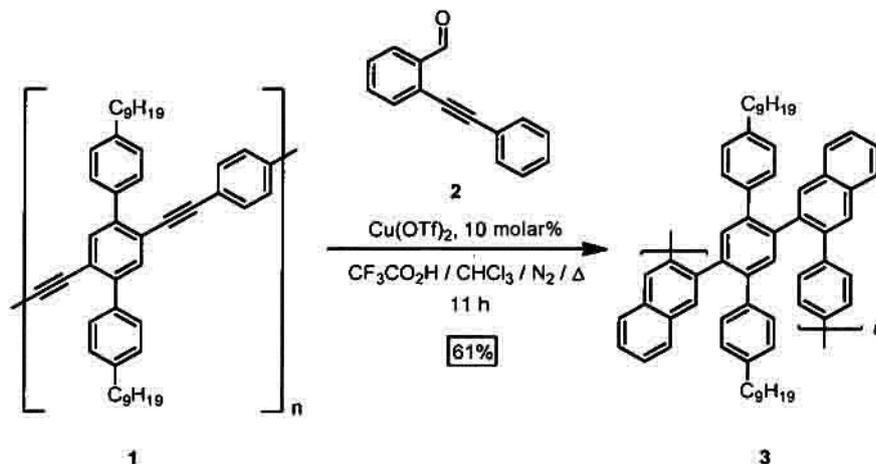
[0056] Síntesis de S4: K_2CO_3 (2,87 g; 20,7 mmoles) se resuspendió en MeOH (41 ml) y se añadió una solución de S3 (1,400 g; 2,073 mmoles) disuelto en CH_2Cl_2 (10 ml). La mezcla se agitó a 45 °C durante 2 h, tras lo cual se enfrió a TA y se vertió en HCl acuoso (2M, 10 ml). La solución se lavó con Et_2O (3 x 50 ml) y las capas orgánicas combinadas se lavaron con salmuera (20 ml), se secaron (MgSO_4) y se filtraron. El solvente se evaporó hasta obtener S4 (1,060 g; rendimiento del 96 %) como un sólido de color blanco que se usó sin purificación adicional. S4: RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ 7,63 (s, 2H), 7,55 (d, $J = 8,0$ Hz, 4H), 7,25 (d, $J = 8,0$ Hz, 4H), 3,14 (s, 2H), 2,66 (t, $J = 7,6$ Hz, 4H), 1,67 (m, 4H), 1,40-1,25 (m, 24H), 0,91-0,87 (m, 6H). RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ 142,89, 1,42,71, 136,33, 135,11, 129,11, 128,30, 121,07, 82,91, 81,74, 35,92, 32,06, 31,54, 29,72, 29,69, 29,59, 29,50, 22,84, 14,28. IR (sólido, ATR) 3287, 2953, 2918, 2851, 1,522, 1480, 1468, 1414, 1376, 1265, 11.39, 1018, 902, 841, 823, 721, 666 cm^{-1} . HRMS (EI) calcd para $[\text{C}_{40}\text{H}_{50}]^+$ 530,3913, encontrado 530,3896.



[0057] Síntesis del polímero 1: se disolvieron S4 (0,200 g; 0,377 mmoles), 1,4-diyodobenceno (0,125 g; 0,377 mmoles) y 4-iodoanisol (0,009 g; 0,04 mmoles) en PhMe anhidro (12 ml) y diisopropilamina recién destilada (4 ml). La solución se sometió a tres ciclos de congelación-bombeo-descongelación y se rellenó con N_2 . Mientras la solución estaba congelada, se añadieron $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (22 mg; 0,019 mmoles) y CuI (7 mg; 0,038 mmoles) a presión de N_2 positiva. Después de otro ciclo de congelación-bombeo-descongelación, el matraz se rellenó con N_2 y se calentó a 45 °C. Después de 14 h a 45 °C, la solución se enfrió a TA y se vertió en una solución acuosa de NH_4Cl saturada (100 ml). La solución acuosa se lavó con CH_2Cl_2 (3 x 50 ml). Las capas orgánicas combinadas, incluyendo algunos polímeros no disueltos se concentraron hasta un volumen total de 3 ml y se precipitaron en MeOH agitado de forma vigorosa (500 ml). El precipitado se recogió mediante filtración y se secó al vacío para obtener el polímero 1 (227 mg; rendimiento del 99%) como un sólido de color amarillo. 1: RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ 7,70 (s, 2H), 7,63 (d, $J =$

7,8 Hz, 4H), 7,28 (d, $J = 7,8$ Hz, 4H), 7,26 (s, 4H), 2,70 (t, $J = 7,5$ Hz, 4H), 1,70 (m, 4H), 1,44-1,22 (m, 24H), 0,91-0,84 (m, 6H). RMN ^{13}C (100 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ 142,93, 142,11, 136,90, 133,98, 131,53, 129,35, 128,29, 121,92, 109,95, 36,18, 32,24, 31,96, 30,05, 30,02, 29,95, 29,80, 23,12, 14,56. IR (sólido, ATR) 3046, 2952, 2922, 2852, 1511, 1467, 1379, 1261, 1185, 1099, 1017, 901, 830, 721, 694 cm^{-1} .

5

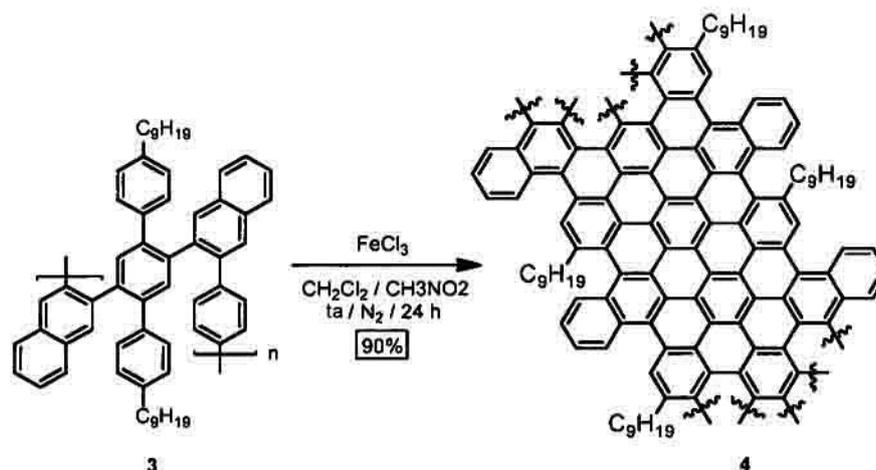


[0058] Síntesis del polímero 3: el polímero 1 (0,180 g) se sonicó en CHCl_3 (10 ml) hasta quedar finamente disperso y se calentó hasta la disolución del polímero. La solución se transfirió a un matraz Schlenk de 25 ml y se roció con N_2 . Se añadieron $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ (11 mg; 0,030 mmoles), 2-feniletinil-benzaldehído 2 (366 mg; 1,779 mmoles) y $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (0,14 ml; 1,779 mmoles) bajo presión de N_2 positiva. El matraz se selló y se calentó a 100 $^\circ\text{C}$ durante 11 h, tras lo cual se enfrió a TA. La mezcla se vertió en una solución de NaHCO_3 saturado (75 ml) y se extrajo con CH_2Cl_2 (3 x 50 ml). Las capas orgánicas combinadas se secaron (MgSO_4), se filtraron y se evaporó el solvente. El producto sin procesar se disolvió en una cantidad mínima CH_2Cl_2 y se precipitó con gran exceso de acetona (200 ml) agitando enérgicamente. El precipitado resultante se recogió mediante centrifugación y se sometió a extracción Soxhlet usando acetona como fase líquida durante 24 h. El polvo insoluble restante 3 (1,47 mg; rendimiento del 61 %) se recuperó a partir de la extracción como un sólido de color marrón. 3: RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 8,20-5,05 (m, 26H), 2,33 (sa, 4H), 1,65-0,50 (m, 34H). RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ 141,75-135,7 (a), 133,58 (sa), 131,56-127,05 (a), 124,41 (sa), 35,69, 32,04, 29,51 (sa), 22,82, 14,26. IR (sólido, ATR) 3053, 3015, 2924, 2853, 1673, 1596, 1488, 1456, 1370, 1229, 11.39, 1017, 950, 891, 833, 746 cm^{-1} .

10

15

20

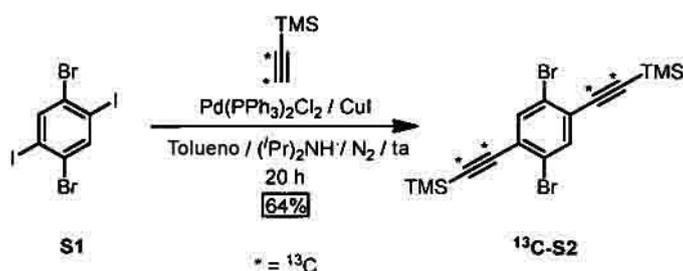


[0059] Síntesis de nanolazos de grafeno (NLG) 4: el polímero 3 (0,050 g) se disolvió en CH_2Cl_2 (40 ml) bajo una atmósfera de N_2 . Se añadió gota a gota una solución de FeCl_3 (0,300 g; 1,849 mmoles) disuelto en CH_3NO_2 (2 ml) bajo atmósfera de N_2 . La solución se agitó durante 24 h, tras lo cual se vertió en MeOH (50 ml) y se formó un

25

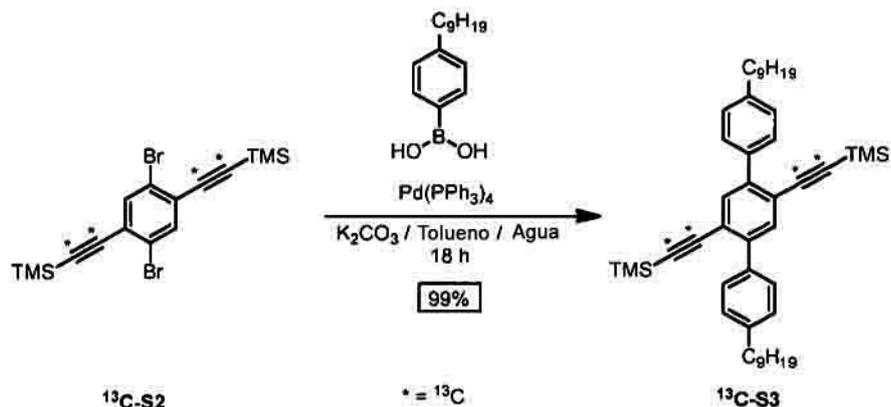
precipitado negro. El precipitado se recuperó mediante centrifugación y se redispersó en MeOH (20 ml) y se centrifugó dos veces más. Tras la etapa de centrifugación final, el precipitado se sometió a extracción Soxhlet usando acetona como la fase líquida durante 24 h, lo que proporcionó una fracción insoluble que se correspondía con los nanolazos de grafeno 4 (0,044 g; rendimiento del 90 %) como un polvo de color negro. 4: IR (sólido, ATR) 2950, 2919, 2850, 1730, 1654, 1463, 1377, 1265, 1118, 1073, 796, 749 cm^{-1} .

5



[0060] Síntesis de ^{13}C -S2: ^{13}C -S2 se sintetizó en las mismas condiciones que S2. Se usaron trimetilsililacetileno- $^{13}\text{C}_2$ (0,113 g; 1,128 mmoles) y S1 (0,230 g; 0,513 mmoles). ^{13}C -S2 (0,129 g; rendimiento del 64 %) ^{13}C -S2: RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ 7,65 (d, $J_{\text{CH}} = 4,6$ Hz, 2H), 0,26 (d, $J_{\text{CH}} = 2,5$ Hz, 18H). RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ 103,4 (d, $J_{\text{CC}} = 139,0$ Hz), 100,9 (d, $J_{\text{CC}} = 139,0$ Hz).

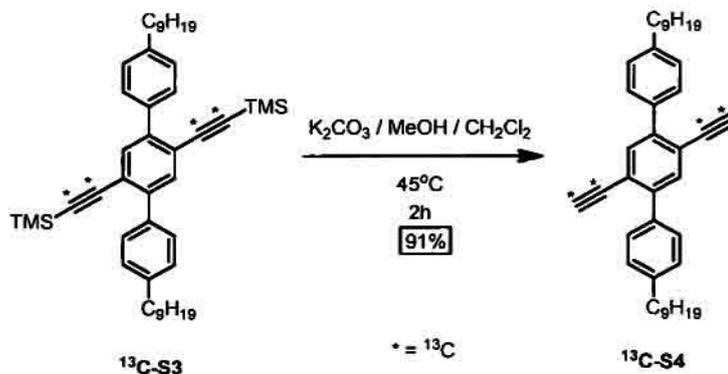
10



15

[0061] Síntesis de ^{13}C -S3: ^{13}C -S3 se sintetizó en las mismas condiciones que S3. En lugar de S2, se usó ^{13}C -S2 (0,129 g; 0,298 mmoles). ^{13}C -S3 (0,203 g; rendimiento del 99 %) ^{13}C -S3: RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ 7,60-7,5 (m, 4H), 7,31-7,13 (m, 6H), 2,70-2,56 (m, 4H), 1,71-1,57 (m, 4H), 1,40-1,16 (m, 24H), 0,94-0,86 (m, 6H), 0,15 (d, $J_{\text{CH}} = 2,6$ MHz, 18H). RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ 105,1 (d, $J_{\text{CC}} = 1,367$ Hz), 99,4 (d, $J_{\text{CC}} = 1,367$ Hz).

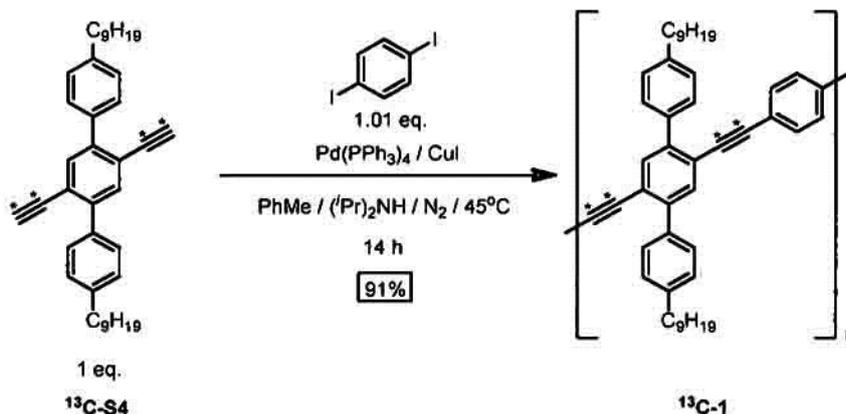
20



[0062] Síntesis de ^{13}C -S4: ^{13}C -S4 se sintetizó en las mismas condiciones que S4. En lugar de S3, se usó ^{13}C -

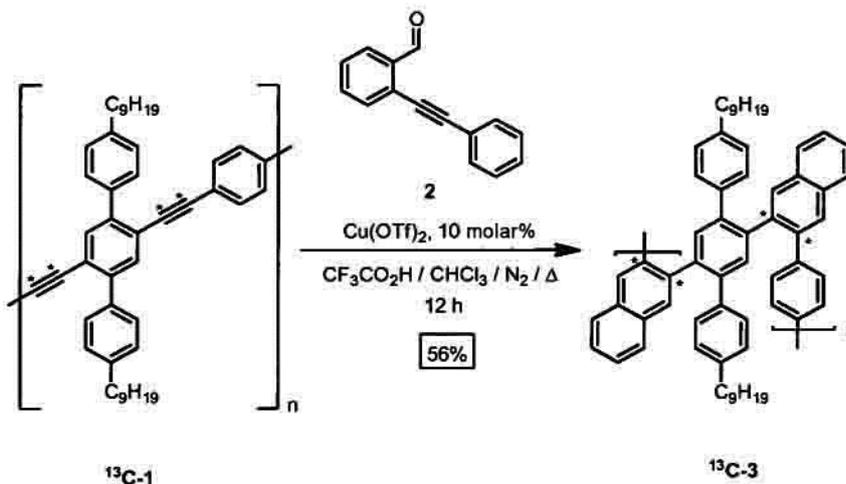
S4. Se obtuvo ¹³C-S4 (0,146 g; rendimiento del 91 %). ¹³C-S4: RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ 7,65 (d, *J*_{CH} = 2,6 Hz, 2H), 7,56 (d, *J* = 8,2 Hz, 4H) 7,29-7,27 (m, 4H), 3,15 (dd, *J*_{CH} = 201,2, 99,3 Hz, 2H) 2,68 (t, *J* = 7,5 Hz, 4H), 1,73-1,63 (m, 4H), 1,45-1,22 (m, 24H), 0,93-0,86 (m, 6H). RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ 82,9 (d, *J*_{CC} = 177,8 Hz), 80,8 (d, *J*_{CC} = 177,8 Hz).

5



[0063] Síntesis de ¹³C-1: ¹³C-1 se sintetizó en condiciones similares a PPE1. En lugar de S4, se usó S4-¹³C₄ (0,143 g; 0,267 mmoles) y 1,4-diyodobenceno (0,089 g, 0,270 mmoles). ¹³C-1 (0,150 g; rendimiento del 91 %) ¹³C-1: RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 7,69 (d, *J*_{CH} = 3,9 Hz, 2H), 7,62 (d, *J*_{HH} = 7,8 Hz, 4H), 7,29 (d, *J*_{HH} = 7,8 Hz, 4H), 7,26 (s, 2H), 2,71 (t, *J*_{HH} = 7,3 Hz, 4H), 1,71 (m, 4H), 1,45-1,21 (m, 24H), 0,94-0,84 (m, 6H). RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ 131,5, 129,3, 128,3, 94,2 (d, *J*_{CC} = 184,2 Hz), 91,4 (d, *J*_{CC} = 184,2 Hz), 36,0, 32,1, 31,6, 29,6, 29,5, 22,8, 14,2.

10



15

[0064] Síntesis de ¹³C-3: ¹³C-3 se sintetizó en condiciones similares al polímero 3. En lugar del polímero 1, se usó ¹³C-1 (0,020 g). ¹³C-3 (0,015 g; rendimiento del 56 %): RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 8,21-5,59 (m, 26H), 2,40 (sa, 4H), 1,70-0,36 (m, 34H). RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ 141,5-135,6 (s), 130,8-125,2 (s), 32,1, 29,7.

20

Tabla 1. Determinación del peso molecular de los polímeros 1 y 3

	M _n (kDa)	M _w (kDa)	PDI	dn/dc (ml/g)	D _p
Polímero 1	7,85	27,7	3,53	0,265	12
Polímero 3	39,6	65,3	1,65	0,130	49
¹³ C-Polímero 1	9,72	14,1	1,45	0,265	15

[0065] Microscopía de fuerzas atómicas. Preparación de la muestra. NLG 4 (4,6 mg) se dispersó en una solución de ácido 1-pirenoocarboxílico en MeOH (0,32 mg/ml; 3,0 ml) mediante sonicación durante 90 min. Se añadió

H₂O (10 ml) y la mezcla se sonicó durante 8 h. La dispersión se centrifugó durante 1 h a 4000 rpm. El sobrenadante se eliminó y el precipitado se dispersó de nuevo en H₂O destilada (20 ml) mediante sonicación durante 90 min. Se añadió 1,0 ml de esta dispersión a H₂SO₄ concentrado (2,0 ml). Se añadió KMnO₄ (5,0 mg; 0,032 mmoles) a la mezcla y la solución se calentó a 60 °C durante 2 h. La turbidez de la solución disminuyó durante este tiempo. La solución se enfrió a TA y se añadió 0,1 ml a una solución de NaOH 0,1 M (1,0 ml). La solución resultante (pH=1) se diluyó adicionalmente con un exceso de 20 veces de H₂O destilada. Esta solución se usó para los experimentos de AFM. Se colocó una gota de la solución anterior sobre una superficie HOPG recién escindida (SPI grado-2). Después de 4 horas, la gota se absorbió sobre papel de filtro y se realizó un análisis AFM sobre la superficie HOPG.

10 **[0066]** Resultados. Síntesis de nanolazos de grafeno a partir de polímeros conjugados. La síntesis de NLG (figura 1) puede controlar racionalmente parámetros estructurales importantes (anchura, longitud y funcionalidad marginal) y ofrece ventajas importantes sobre los procedimientos existentes. Se basa en la modificación covalente de poli(fenileneitilenos) (PPE). Los PPE son una clase de polímeros conductores que han encontrado utilidad en los diodos de emisión de luz comerciales y en los sensores fluorescentes. La síntesis es sencilla, tolera muchos grupos funcionales y produce polímeros de alto peso molecular. Estas características hacen a los PPE precursores ideales para NLG estructuralmente precisos.

20 **[0067]** La transformación clave de la técnica mostrada en la figura 1 es un anillado de cada alquino de un PPE que contiene grupos terfenilo y fenilo alternos (3). El anillado convierte a los alquinos de 3 en sistemas aromáticos unidos en posición *orto*, lo que transforma al PPE en un polifenileno 4 que contiene enlaces alternos en *orto* y *para* a lo largo de su esqueleto molecular. Aunque los poli-*p*-fenilenos se han estudiado de forma exhaustiva como polímeros semiconductores y materiales de emisión de luz azul para OLED, los poli-*o*-fenilenos son muy difíciles de preparar y solo se han publicado tres ejemplos oligoméricos. La oxidación de 4 en las condiciones de Scholl proporcionan el NLG 5 final. Este proceso oxidativo final de formación de enlaces carbono-carbono es ubicuo en la síntesis de hidrocarburos aromáticos policíclicos y se ha utilizado de forma fiable para sistemas muy grandes y NLG pequeños. Esta novedosa química de anillado de PPE nos proporciona un acceso sin precedentes a NLG estructuralmente precisos.

30 **[0068]** Someter a PPE 3 a condiciones de benzanillado catalizado por Cu cambia sus propiedades de forma coherente con su conversión en polifenileno 4. Sus espectros de RMN ¹H y ¹³C e infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) son todos coherentes con la estructura anillada. El espectro UV/Vis de 4 (figura 2) varía drásticamente al azul en relación con 3 debido a la congestión estérica alrededor de los anillos de naftaleno 2,3-sustituídos recién instalados lo que les obliga a girar fuera de la conjugación, un fenómeno que se apreciaba previamente en los fenilenos unidos en O. La desaparición completa de la banda de absorbancia PPE se centraba en los 410 nm lo que sugiere que la reacción de anillado se había completado. El espectro de fluorescencia de 4 también muestra una variación al azul considerable con respecto a 3, una observación que además sugiere un alto grado de anillado de las unidades de alquino.

40 **[0069]** Se solicitó una prueba espectroscópica adicional como evidencia del anillado, debido a la naturaleza sin precedentes de esta transformación y su importancia para la obtención de NLG de alta calidad. Se preparó una muestra de 3 en la que los carbonos de alquino estaban isotópicamente enriquecidos con ¹³C (99 % en comparación con el 1 % de abundancia natural). Las resonancias más intensas de su espectro de RMN ¹³C (figura 3, superior) se corresponde con los carbonos de alquino marcados con ¹³C. Esta muestra de 3 se anilló y se obtuvo el espectro de RMN ¹³C de 4 enriquecido en ¹³C resultante (espectro rojo). Las resonancias principales varían hacia la región aromática del espectro, y no se observaban resonancias de alquinos residuales por encima de la línea basal. Este experimento demuestra con claridad la eficiencia del anillado de los alquinos de 3, obteniéndose los precursores de NLG deseados.

50 **[0070]** El tratamiento de 4 (M_n = 25 kDa) con FeCl₃ en CH₂Cl₂ forma el NLG 5, que precipita a partir de la solución como un sólido de color negro. Tras la purificación, 5 se dispersó en CS₂, formando soluciones oscuras que recuerdan a la tinta de color negro. El espectro Raman de esta solución aplicada mediante drop-catching sobre un portaobjetos de vidrio (figura 4A) muestra las bandas D y G previstas de un NLG agregado de esta anchura. La intensidad más alta de la G relativa a la banda D se apreció como un signo de la calidad de NLG en publicaciones previas. El espectro de absorción de la solución en CS₂ (figura 4B) muestra una absorción amplia sobre el intervalo visible del espectro y una variación hacia el rojo masiva de más de 900 nm en relación con el 3 (comparado con la figura 2). El margen de la banda a ~1400 nm se corresponde con una banda prohibida óptica de 0,88 eV. No se han descrito NLG dispersables de esta anchura y longitud, aunque el espectro mostrado en la figura 4B es bastante prometedor debido a que recuerda al de un nanotubo de carbono dispersado.

EJEMPLO 2

[0071] Ejemplo de preparación de NLG mediante un procedimiento de la presente invención.

5 **[0072]** Resumen de los procedimientos. Benzanillado de PPE 1: PPE 1 (0,180 g) se sonicó en CHCl_3 (10 ml) hasta quedar finamente disperso. La solución se calentó justo por debajo de ebullición para disolver el polímero restante y se roció con N_2 durante 20 min. Se añadieron $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ (11 mg; 0,030 mmoles), 2 (366 mg; 1,78 mmoles), $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (0,14 ml; 1,8 mmoles). El recipiente de reacción se protegió con un blindaje contra explosiones, se selló y calentó a 100 °C durante 11 h y, finalmente, se enfrió a TA. La mezcla de reacción se vertió en NaHCO_3 acuoso (saturado, 75 ml) y se extrajo con CH_2Cl_2 (3 x 50 ml). Las capas orgánicas combinadas se secaron (MgSO_4), se filtraron y se evaporó el solvente. El producto sin procesar se disolvió en una cantidad mínima de CH_2Cl_2 y se precipitó con gran exceso de acetona (200 ml) agitando enérgicamente. El precipitado se recogió mediante centrifugación y se sometió a extracción Soxhlet en acetona durante 24 h para obtener polifenileno 3 (147 mg, rendimiento del 61 %) como un sólido de color marrón.

15 **[0073]** Formación de NLG: el polímero 3 (0,050 g) se disolvió en CH_2Cl_2 (40 ml) bajo una atmósfera de N_2 . Se añadió gota a gota una solución de FeCl_3 (0,300 g, 1,85 mmoles) en CH_3NO_2 (2 ml). La solución se agitó a temperatura ambiente durante 24 h, tras lo cual se vertió en MeOH (50 ml), formándose un precipitado negro que se recuperó mediante centrifugación. El sólido negro se dispersó de nuevo en MeOH y se centrifugó dos veces más. Finalmente, el precipitado se lavó en un extractor Soxhlet durante 24 h usando acetona como la fase líquida para proporcionar el NLG 4 (0,044 g; rendimiento del 90 %) como un polvo de color negro.

20 **[0074]** Resultados y discusión. El PPE 1 p-terfenil-alt-fenilo se obtuvo mediante copolimerización del correspondiente monómero terfenil dialquino y 1,4-diyodobenceno en las condiciones de reacción cruzada de Songashira. Se usó una cantidad subestequiométrica de un yoduro de arilo monofuncional 4-yodoanisol para controlar el peso molecular del polímero y la identidad del grupo terminal. No obstante, 1 es insoluble en la mezcla de reacción a pesos moleculares que se aproximan a 100 kDa y precipita parcialmente durante la polimerización. Como resultado, se obtuvo una distribución del peso molecular bimodal ($M_n = 7,85$ kDa; $M_w = 27,7$ kDa; PDI = 3,53) mediante cromatografía de exclusión molecular, que consiste en un pico principal de peso molecular con un hombro de alto peso molecular (figura 13). Estos pesos moleculares se determinaron mediante dispersión de la luz multiangular, una medida directa de la masa del polímero que no se basa en comparaciones con patrones de polímeros de aplicabilidad cuestionable. A pesar de su amplia distribución del peso molecular, 1 no se separaba en fracciones de alto y bajo peso molecular debido a que se encontró que las cadenas más cortas se eliminaban fácilmente tras la etapa de benzanillado (véase a continuación). Se estimó que D_p de la fracción de alto peso molecular de 1 era aproximadamente 5 veces más grande que las encontradas en las síntesis ascendentes de NLG, lo que hace de este un sistema apropiado en el que evaluar la técnica de síntesis.

25 **[0075]** PPE 1 fue benzanillado [3 equiv. de 2 por alquino, 3 equiv. de $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, 0,05 equiv. de $\text{Cu}(\text{OTf})_2$], tras lo cual el polifenileno 3 se aisló mediante precipitación a partir de CH_2Cl_2 en acetona, seguido de la extracción Soxhlet usando acetona como fase líquida. El análisis de la cromatografía de exclusión molecular del material insoluble en acetona mostró una distribución monomodal de tamaños de cadenas cuyo peso molecular y polidispersión ($M_n = 39,6$ kDa, PDI = 1,65, $D_p = 49$) se corresponden con el benzanillado de la porción de peso molecular más alto de 1. Este material se utilizó más adelante en la síntesis de NLG. El impedimento estérico a lo largo del esqueleto molecular del polímero impide 3 adopte una conformación planar y es de lejos el más soluble en solventes orgánicos que 1. A pesar de su peso molecular más alto, el polifenileno 3 es retenido más tiempo en las columnas de CEM con respecto a su precursor PPE 1, lo que se atribuye a que el polímero adopta una estructura solvatada más compacta como consecuencia de sus demandas estéricas. Como resultados, las cadenas poliméricas de 3 adoptan volúmenes hidrodinámicos menores que las cadenas poliméricas en forma de ovillo aleatorio de peso molecular comparable.

30 **[0076]** La eficiencia del benzanillado de PPE 1 se caracterizó usando un complemento completo de medidas espectroscópicas. La incapacidad de los anillos aromáticos adyacentes en 3 para adoptar conformaciones coplanares induce un cambio hacia el azul significativo en su espectro de absorción UV/Vis en relación con su precursor PPE 1. La $\lambda_{\text{máx}}$ de 3 varía 140 nm por debajo de la de 1. Si el benzanillado no era eficiente, las subunidades que contienen alquinos residuales podría hacer que 3 absorbiera en esta región o a longitudes de onda inferiores, ya que 3 no absorbe en este intervalo del espectro. La fotoemisión de 3 también se produce a longitudes de onda significativamente más cortas ($\lambda_{\text{máx}} = 400$ nm, que 1 ($\lambda_{\text{máx}} = 520$ nm)), lo que también indica la reducción de la longitud de conjugación de 3 y, por tanto, un benzanillado eficiente. La espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) de 3 mostró un aumento de los alargamientos relaciones C-H de sp^2 a 3030 cm^{-1}

desde los anillos de naftaleno recientemente instalados, así como cambios significativos en la región de 500-1500 cm^{-1} que sugiere modificaciones importantes en la estructura de 3 en relación con su precursor PPE 1.

5 **[0077]** Un estudio de marcaje isotópico proporcionó pruebas directas de la alta eficiencia del benzanillado. Se preparó una muestra de PPE 1 con carbonos de alquino enriquecidos en ^{13}C empleando trimetilsililacetileno- $^{13}\text{C}_2$ en la síntesis de sus monómeros de dialquino. Las resonancias más intensas de su espectro de RMN ^{13}C se centraron a 92,8 ppm y se corresponde con los dos carbonos de alquino enriquecidos en ^{13}C . Las tres resonancias pequeñas a 128,3, 129,3 y 131,5 ppm se corresponden con carbonos aromáticos con cantidades abundantes de forma natural de ^{13}C y tienen variaciones químicas idénticas a las tres resonancias aromáticas más intensas en el espectro de 10 sin marcar. Tras el benzanillado, las señales de alquino enriquecido en ^{13}C se cambiaron limpiamente a un pico ancho centrado a 139,5 ppm y no se observaba resonancias de alquino residuales sobre la línea basal (figura 19d). Al igual que en el modelo del compuesto 6, ambos espectros de RMN marcado con ^{13}C y no marcado con ^{13}C y ^1H del polímero benzanillado muestra un pico significativo más amplio como consecuencia de la rotación impedida alrededor de los restos de naftaleno 2,3-disustituídos recién instalados.

15 **[0078]** Este experimento de marcaje isotópico, de acuerdo con la caracterización espectroscópica y de CEM del polímero 3, demuestra con claridad que esta transformación sin precedentes de PPE 1, la etapa clave de la técnica de síntesis, se desarrolla de forma eficiente.

20 **[0079]** El polifenileno 3 se oxidó al NLG 4 usando FeCl_3 en una mezcla de CH_3NO_2 y CH_2Cl_2 . El NLG 4 se precipitó a partir de la solución como un sólido de color negro, que se purificó de nuevo mediante extracción Soxhlet usando acetona como la fase líquida. Los grupos *n*-nonilo son insuficientes para solubilizar 4 en la mayoría de los solventes orgánicos, aunque era posible dispersar los lazos en CS_2 o 1,2-diclorobenceno (DCB), lo que permite su caracterización espectroscópica. El espectro Raman (excitación a 488 nm) de una solución CS_2 de 4 aplicada mediante *drop-casting* en una oblea de Si (figura 20a) es indicativo de un material gráfico y muestra las bandas D y G agregado de un NLG a 1344 cm^{-1} y 1603 cm^{-1} , respectivamente. La intensidad más alta de la G relativa a la banda D se ha destacado como un signo de la calidad del NLG en publicaciones previas. El espectro también incluye la característica 2D a 2690 cm^{-1} , el modo de combinación inducido por desorden (D+G) a 2949 cm^{-1} y la banda 2D' a 3212 cm^{-1} . Las placas con el polímero precursor 3 aplicado mediante *drop-casting* no muestran ninguna de estas características espectrales.

35 **[0080]** Las soluciones CS_2 de 4 (figura 20b) absorben la luz a lo largo de los intervalos UV y visibles completos del espectro, un cambio hacia el rojo de más de 900 nm en relación con su precursor 3 (en comparación con la figura 19b).

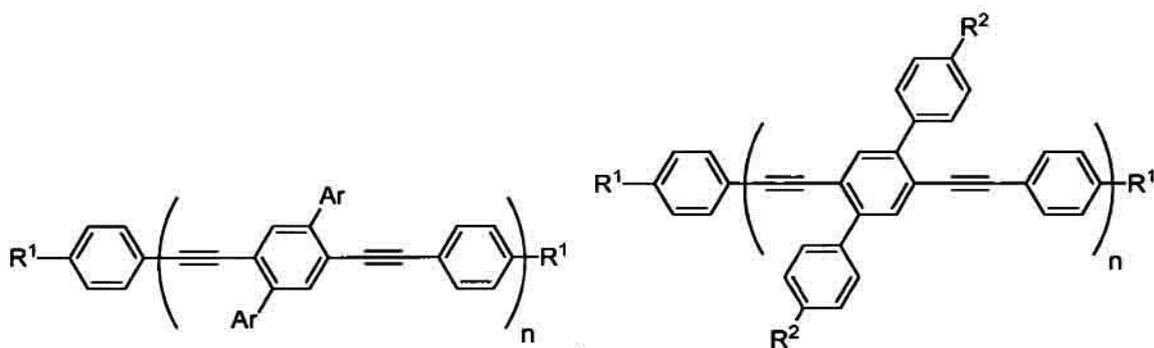
40 **[0081]** Este cambio hacia el rojo es con mucho mayor que los observados en la síntesis de NLG más cortos, lo que indica una deshidrogenación que se extiende a lo largo de la longitud del NLG 4. La espectroscopía FTIR indica que los lazos mantienen sus grupos que solubilizan *n*-nonilo, como pone de manifiesto los alargamientos C-H que hibridan con sp^3 centrados en 291,9 cm^{-1} . El espectro FTIR muestra los alargamientos C-H que hibridan con sp^2 considerablemente atenuados, que se presentan a 3030 cm^{-1} en los espectros tanto de 1 como de 3, lo que también confirma que la oxidación se desarrolló hasta su finalización. Por último, la región de alargamiento C-C del espectro se simplificaba drásticamente debido a la alta simetría del producto de nanolazos. El NLG 4 también mostraba la excelente estabilidad térmica prevista para un material gráfico. El análisis termogravimétrico de 4 indicaba una pérdida del 24,3 % de masa cerca de 378 °C, correspondiente a la pérdida de las cadenas de alquilo, seguido de ausencia de pérdida adicional de masa a al menos 600 °C.

50 **[0082]** Los lazos agregados se observan mediante microscopía electrónica de transmisión de dispersiones diluidas de 4 nebulizado sobre rejillas de carbono agujereadas. Las fotografías de microscopía de fuerzas atómicas de 4 oxidado mediante $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ mostraron agregados más pequeños con relaciones de aspecto grandes. El benzoanillado de los PPE descrito en este documento proporciona una síntesis ascendentes de NLG, lo que permite el control de la anchura, la estructura del margen y la funcionalidad periférica.

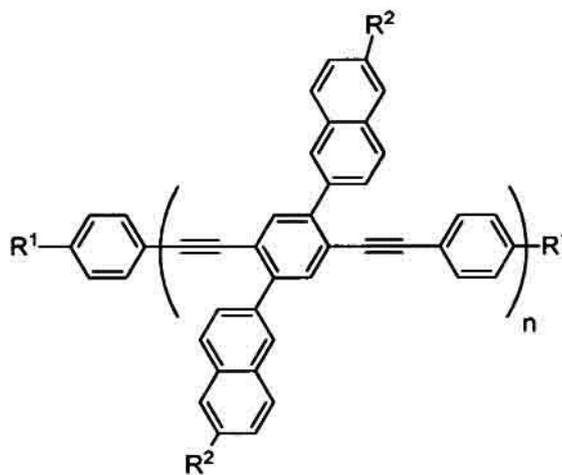
55 **[0083]** Aunque la invención se ha mostrado y descrito especialmente en referencia a realizaciones específicas (algunas de las cuales son realizaciones preferidas), los expertos en la materia entenderán que pueden hacerse en ella diversos cambios en la forma y en los detalles sin apartarse del espíritu y el alcance de la presente invención como se describe en este documento.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la fabricación de un nanolazo de grafeno que comprende las etapas de:
 a) poner en contacto un polímero de poli(fenilene-*ti*nileno) (PPE), un compuesto de anillado y un sistema catalizador que comprende un catalizador metálico y un ácido prótico, de modo que el polímero de PPE se arilanilla;
 b) oxidar el producto de polímero arilanillado de a), de modo que se forma un nanolazo de grafeno.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el polímero de PPE tiene la siguiente estructura:



10
o



15 en el que Ar es un grupo arilo que tiene de 6 carbonos a 24 carbonos, R¹ y R² se seleccionan independientemente a partir del grupo compuesto por H, grupos alquilo, arilo, éter, tioéter, éster, ácido carboxílico, amida, haluro y azida y n es de 10 a 500.

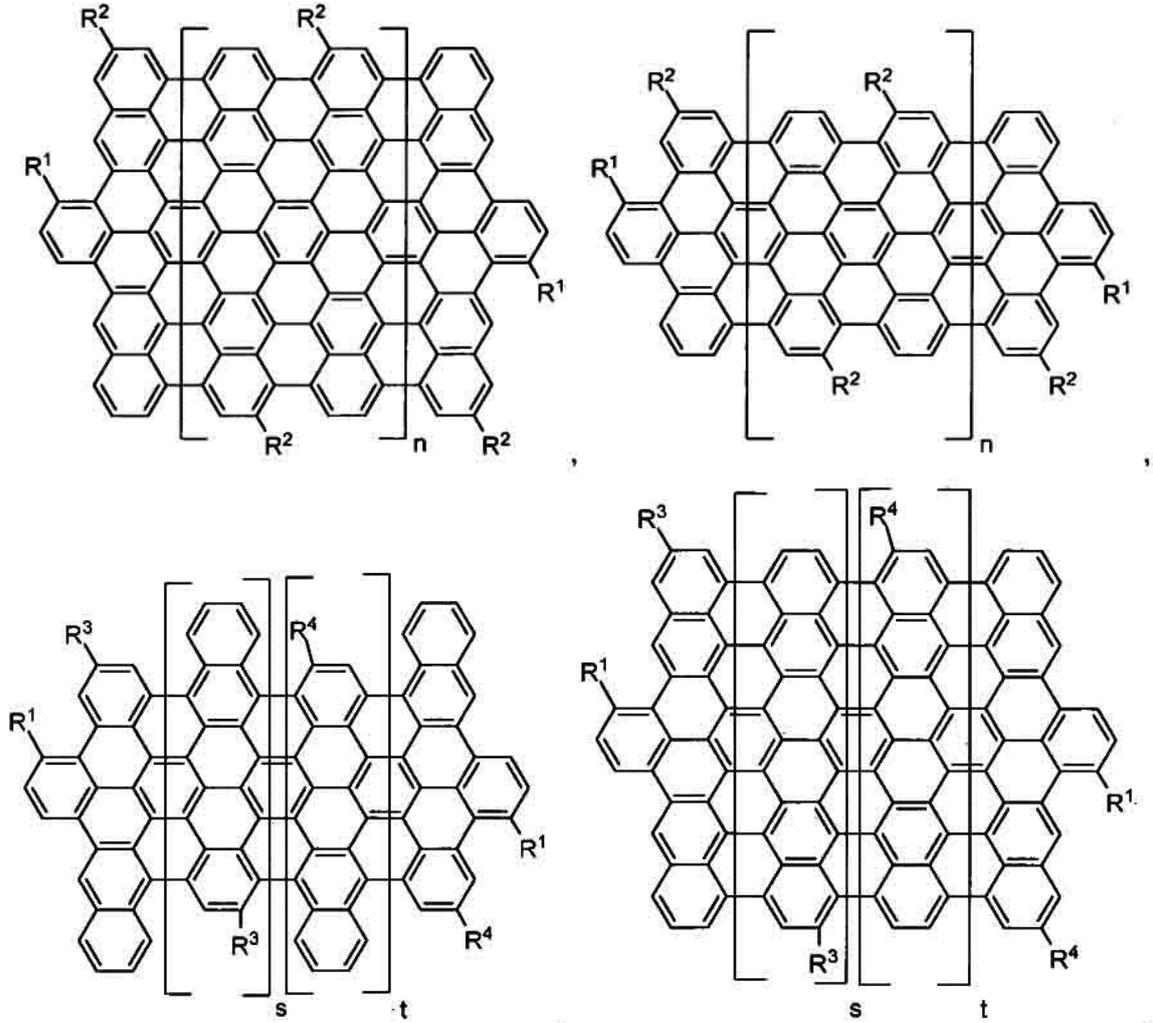
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el compuesto anillado comprende un grupo aril etinileno y un grupo en-al y un grupo aril aldehído.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catalizador metálico es una sal de cobre(II) o una sal de cinc(II).
5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que la sal de cobre(II) se selecciona a partir del grupo compuesto por Cu(OTf)₂, Cu(acetato)₂, Cu(trifluoroacetato)₂, Cu(haluro)₂, Cu(sulfato)₂ y óxido de Cu(II).
6. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que la sal de cinc(II) se selecciona a partir del grupo compuesto por Zn(OTf)₂, Zn(acetato)₂, Zn(trifluoroacetato)₂, Zn(haluro)₂, Zn(sulfato)₂ y óxido de Zn(II).

25

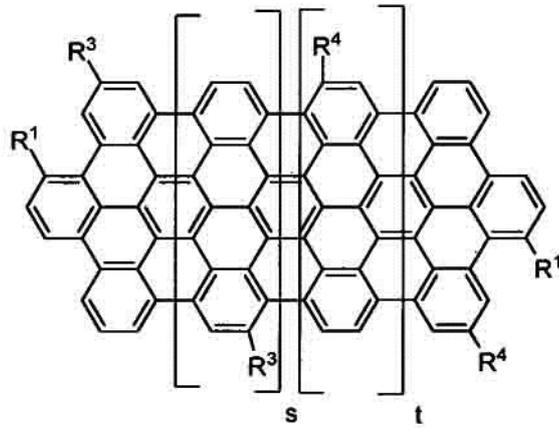
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la etapa de oxidación se lleva a cabo en solución y la concentración de polímero arilanillado está presente a una concentración de 50 nM o menos.

8. Un nanolazo de grafeno (NLG) que tiene la siguiente estructura:

5



0



- 5 R¹, R², R³ y R⁴, en cada aparición en el NLG, se seleccionan independientemente a partir del grupo compuesto por H, grupos alquilo, arilo, éter, tioéter, éster, ácido carboxílico, amida, haluro y azida, n es de 10 a 500, y s + t es de 10 a 500.
9. El NLG de la reivindicación 8, en el que el NLG tiene una longitud de 10 a 500 nm.
10. El NLG de la reivindicación 8, en el que el NLG tiene una anchura de 1,0 a 1,2 nm, en el que la anchura no incluye R¹, R², R³ y R⁴.
11. Un dispositivo que comprende un nanolazo de grafeno de la reivindicación 8.
12. El dispositivo de la reivindicación 11, en el que el dispositivo se selecciona a partir de un transistor, una célula solar y un diodo de emisión de luz.
- 15

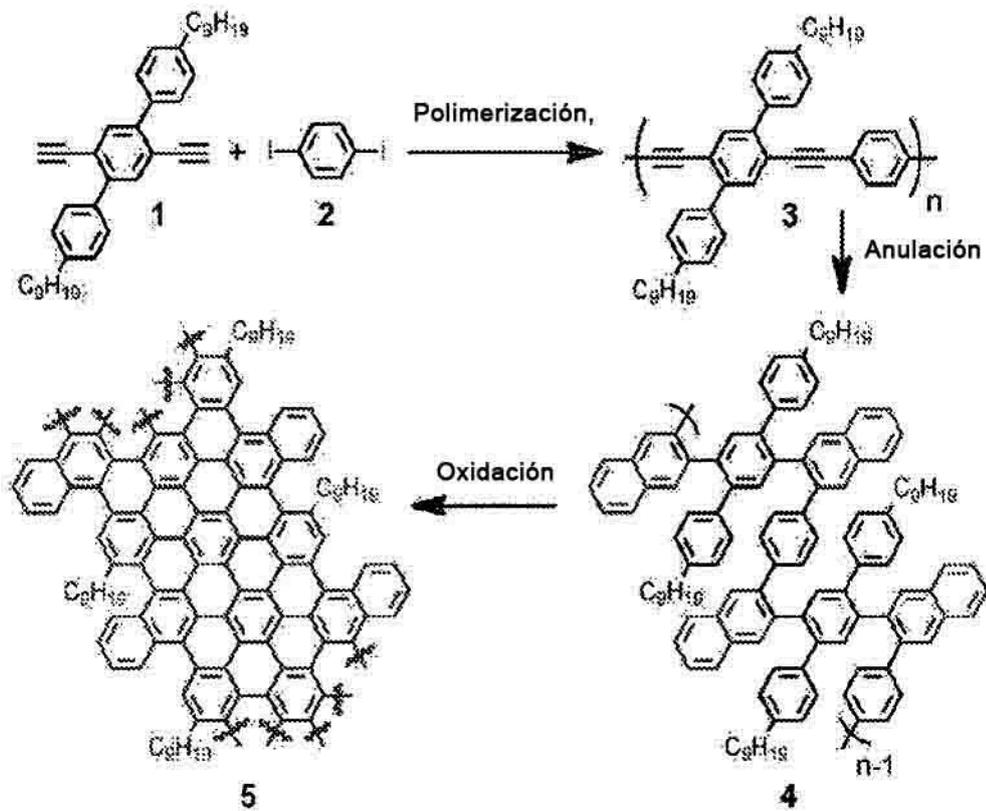


Figura 1

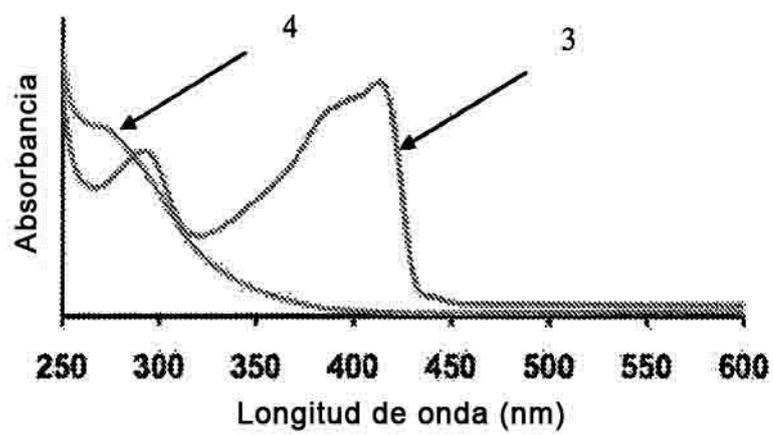


Figura 2

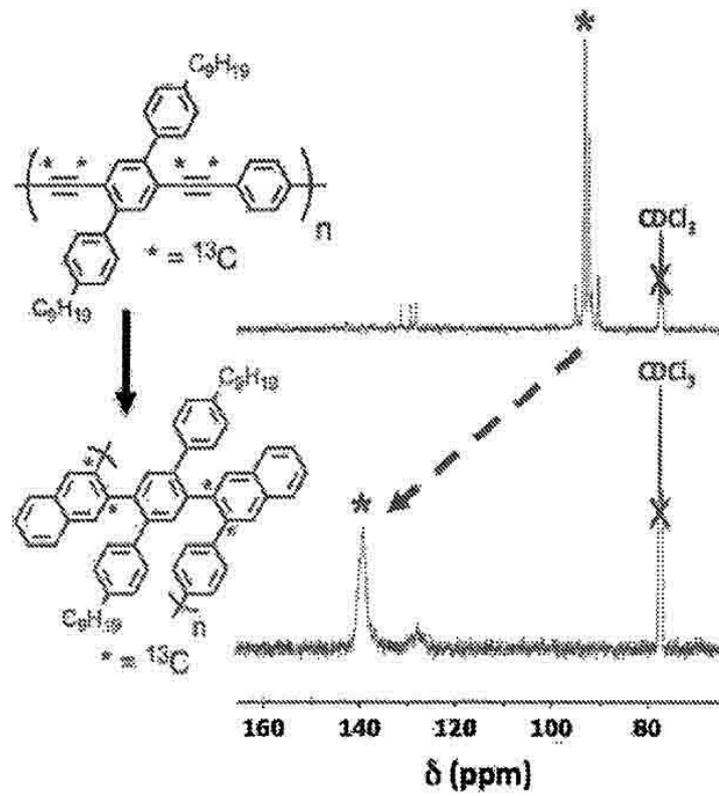


Figura 3

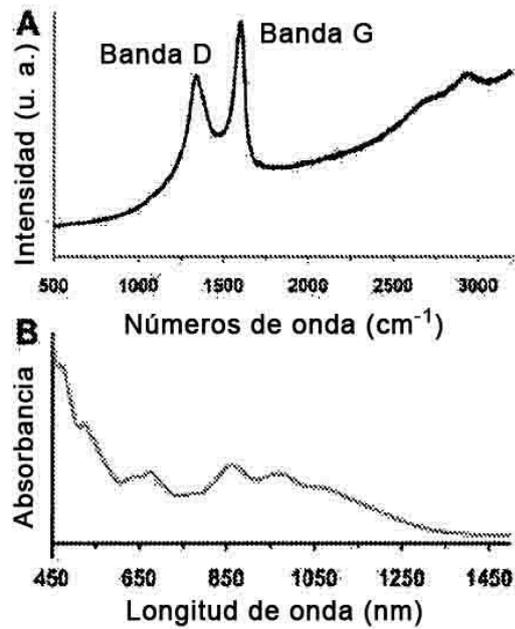


Figura 4

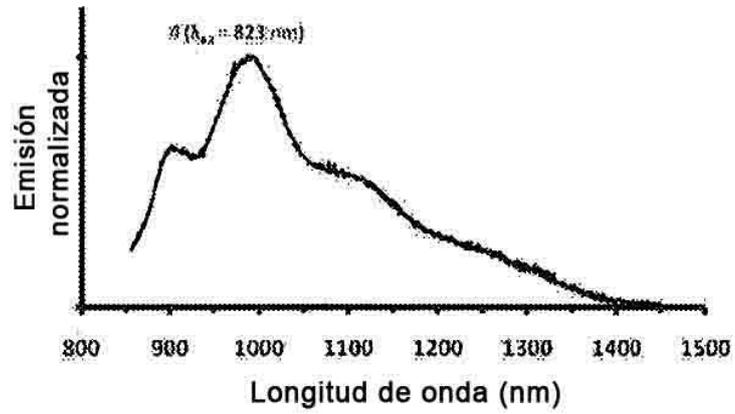


Figura 5

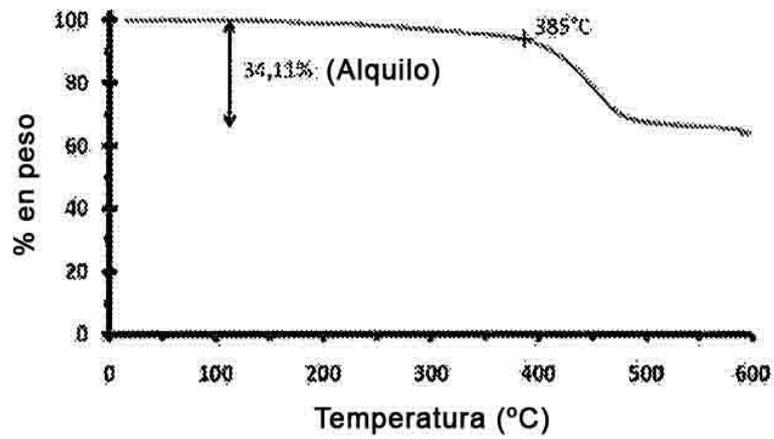


Figura 6

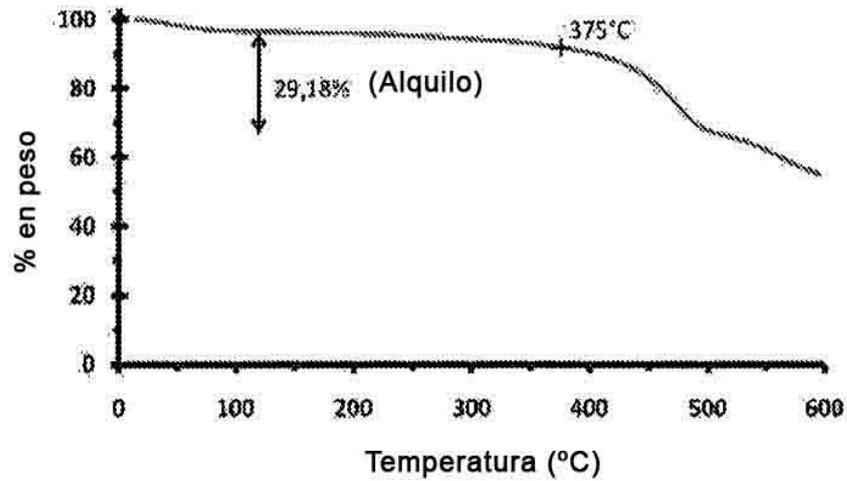


Figura 7

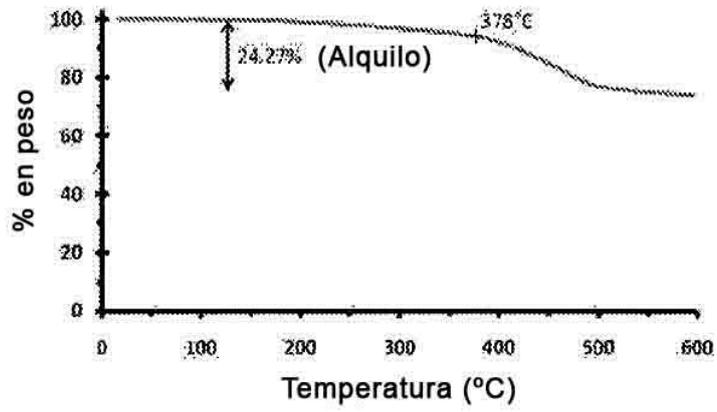


Figura 8

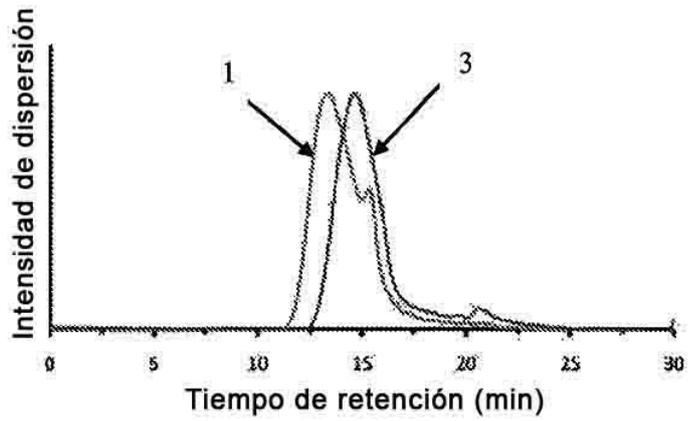


Figura 9

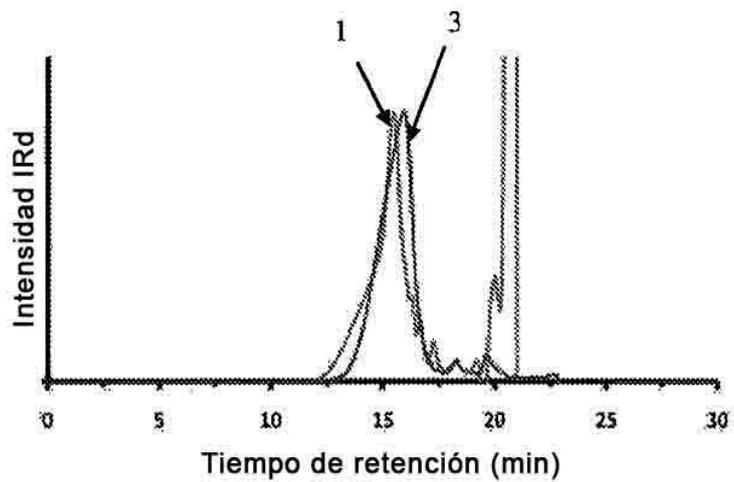


Figura 10

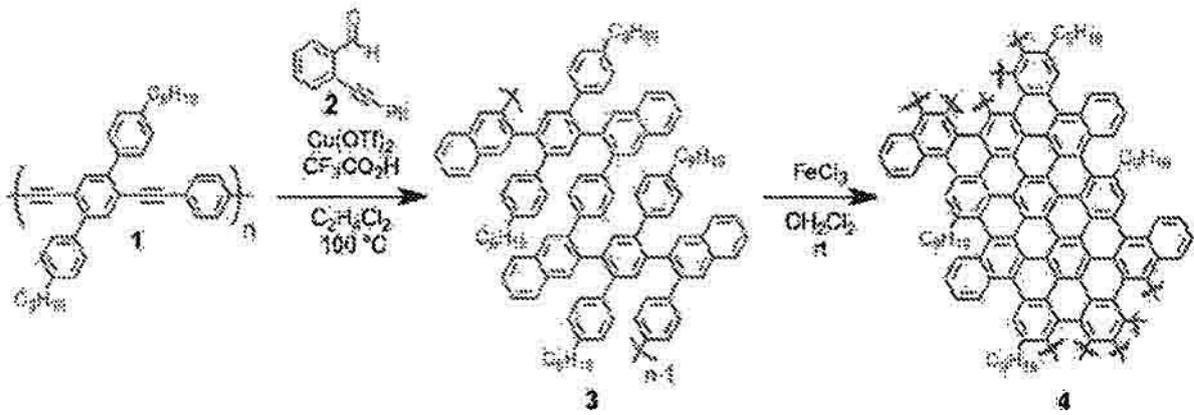


Figura 11

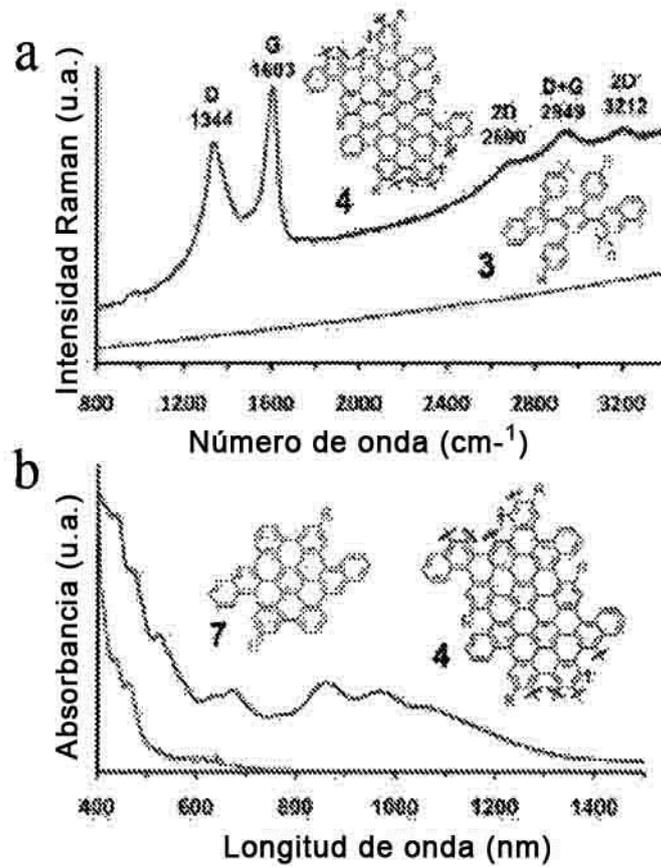


Figura 12

Adulteración del margen /Funcionalización

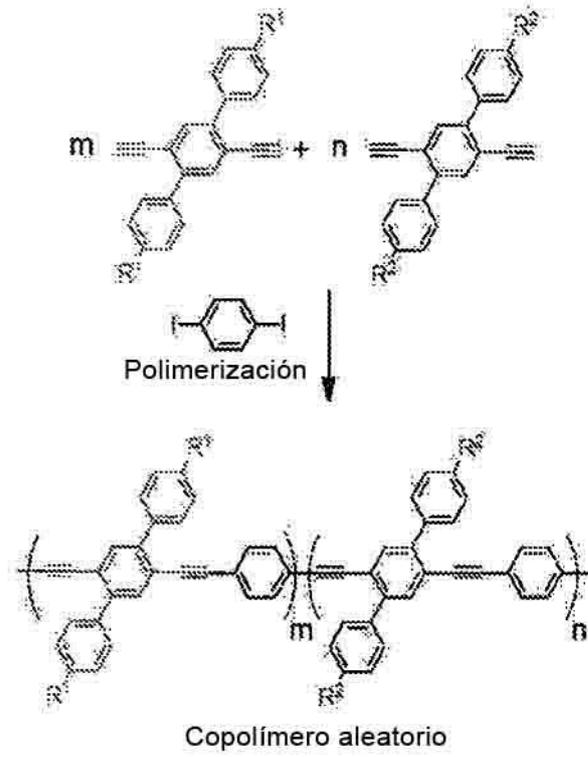


Figura 15