

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 913 479**

51 Int. Cl.:

C08K 5/00	(2006.01) H01L 33/44	(2010.01)
C09K 11/02	(2006.01) H01L 33/50	(2010.01)
C08K 3/11	(2008.01)	
C08J 9/28	(2006.01)	
C08J 9/00	(2006.01)	
C08L 83/12	(2006.01)	
C08L 71/02	(2006.01)	
C08L 87/00	(2006.01)	
A01G 7/04	(2006.01)	
A61N 5/06	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.10.2018 PCT/EP2018/079748**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **09.05.2019 WO19086477**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.10.2018 E 18796017 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.03.2022 EP 3704183**

54 Título: **Material nanocompuesto realizado en una matriz polimérica que comprende polímeros que contienen PEO y sales de agrupamientos metálicos polianiónicos luminiscentes**

30 Prioridad:

30.10.2017 EP 17306490

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.06.2022

73 Titular/es:

**UNIVERSITÉ DE RENNES I (33.3%)
2 Rue du Thabor
35000 Rennes Cedex, FR;
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE - CNRS (33.3%) y
UNIVERSIDADE DE FRANCA - UNIFRAN (33.3%)**

72 Inventor/es:

**MOLARD, YANN;
AMELA-CORTES, MARIA DE LOS ANGELES;
ROBIN, MALO;
CORDIER, STÉPHANE y
FERREIRA MOLINA, EDUARDO**

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 913 479 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

Material nanocompuesto realizado en una matriz polimérica que comprende polímeros que contienen PEO y sales de agrupamientos metálicos polianiónicos luminiscentes

5 La presente invención se refiere a un material nanocompuesto de matriz polimérica incrustado con sales de metales alcalinos, hidronio o amonio de componentes polianiónicos, tales como agrupamientos metálicos polianiónicos, y sus aplicaciones como materiales emisivos.

10 En el contexto actual de superpoblación mundial, escasez de recursos naturales, y cambio climático, el desarrollo de métodos más eficientes y respetuosos con el medioambiente para cultivar productos vegetales es de suma importancia.

15 En consecuencia, el desarrollo de nuevas fuentes de luz que exhiban comportamientos mejorados con respecto al crecimiento de las plantas es de particular relevancia.

Esto ha conducido a un interés cada vez mayor por el uso de diodos emisores de luz (LED) en el crecimiento de cultivos.

20 Dos procedimientos distintos mediados por la luz están involucrados en el desarrollo de las plantas, a saber, la fotosíntesis y la fotomorfogénesis.

25 La fotosíntesis, que depende de la luz como fuente de energía, necesita altos niveles de energía con grandes bandas espectrales para ser absorbida en particular por los pigmentos carotenoides y clorofílicos. El espectro de radiación fotosintéticamente activa (PAR), que corresponde a la banda de onda de la radiación solar usada por los pigmentos fotosintéticos, oscila de 400 a 700 nm.

30 Por el contrario, la fotomorfogénesis, que designa la respuesta de los patrones de crecimiento de las plantas a la luz, necesita niveles bajos de energía con bandas espectrales estrechas. Diversos receptores están involucrados en el efecto fotomorfogénico de la luz, siendo cada uno de ellos sensible a diferentes porciones del espectro electromagnético. Por ejemplo, los fitocromos son receptores de luz roja - infrarrojo cercano (NIR) que regulan la germinación de las semillas, el crecimiento de las plántulas, la síntesis de clorofila, y el momento de la floración.

35 Sin embargo, es necesaria una combinación de numerosos LED para conseguir el espectro PAR de las plantas, debido al hecho de que emiten actualmente en bandas demasiado estrechas. Por lo tanto, esto requiere un equipo electrónico más complicado para suministrar a cada LED el voltaje adecuado. De este modo, es muy deseable el desarrollo de un solo LED capaz de lograr el fin pretendido con respecto a las propiedades emisivas.

40 La integración de componentes inorgánicos emisivos en matrices poliméricas es particularmente atractiva para diseñar dispositivos optoelectrónicos fáciles de moldear. De hecho, se pueden usar tecnologías tal como el revestimiento por inmersión, el revestimiento por centrifugación, el moldeo por goteo, o incluso la impresión, para depositar de forma controlada tales materiales híbridos funcionales sobre el sustrato deseado. Por lo tanto, reduce en gran medida los costes de producción de dispositivos en comparación con las técnicas habituales usadas para depositar componentes inorgánicos, tal como la deposición química de vapor o la deposición química de vapor inducida por plasma.

50 No obstante, se debe prestar especial atención al diseño de dichos materiales para proporcionar la mejor homogeneidad posible con el fin de evitar la segregación de fases responsable de la dispersión de la luz y el envejecimiento prematuro, al tiempo que permiten un alto contenido de dopaje inorgánico. Para hacerlo, se deben considerar cuidadosamente las interacciones entre las fases orgánica e inorgánica. Hasta ahora se han desarrollado varias estrategias, además de la técnica de mezclamiento físico simple que conduce a la segregación de fases con envejecimiento, dado que las interacciones entre los componentes orgánicos e inorgánicos no son lo suficientemente fuertes para mantener el ensamblaje de manera homogénea. El enfoque más obvio es el injerto covalente de restos de monómeros orgánicos en el emisor inorgánico, seguido de un procedimiento de copolimerización [a] Schubert, Chem. Mater. 2001, 13, 3487-3494; b) Gross et al., Polym. Adv. Tech. 2002, 13, 254-259; c) Moraru et al., Chem. Mater. 2002, 14, 2732-2740.]. La segunda estrategia se basa en las interacciones electrostáticas entre las entidades polimerizables y los restos inorgánicos, y fue usada por, por ejemplo, L. Wu et al. para integrar polianiones de polioxometalato en matrices de acrilato Qi, Wu, Polym. Int. 2009, 58, 1217-1225.].

60 Con respecto a los componentes inorgánicos emisivos, los agrupamientos octaédricos basados en un andamio de Mo, W o Re, que pueden considerarse como intermedios entre los complejos de metales de transición y las nanopartículas [Cotton, Inorg. Chem. 1964, 3, 1217-1220], son de enorme interés. Se obtienen como polvos similares a materiales cerámicos de sales cerámicas ternarias de fórmula general $A_nM_6X'_8L^a_6$ (con A = Cs o K; M = Mo, W o Re, y representando X' y L^a, respectivamente, ligandos interno y apical) por síntesis a alta temperatura, y emiten de manera muy eficiente en el área del rojo e del infrarrojo cercano (rojo-NIR) cuando se excitan en la región UV-azul (se ha dado a conocer una eficiencia cuántica interna de hasta 100%). Diversos grupos desarrollaron en los últimos

años estrategias para integrar estos emisores fosforescentes en materiales híbridos [a] Cordier et al., J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2015, 25, 189-204; b) Cordier et al., J. Cluster Sci. 2015, 26, 53-81]. En todos los casos, fue necesaria una modificación de la sal ternaria para maximizar las interacciones entre los componentes, ya sea mediante un injerto covalente de unidades orgánicas polimerizables en las posiciones apicales de los agrupamientos, o mediante una reacción de metátesis que implica el intercambio de los cationes alcalinos con un catión orgánico polimerizable [respectivamente a) Golden et al., Science 1995, 268, 1463-1466; b) Molard et al., Chem. Eur. J. 2010, 16, 5613-5619; c) Molard et al., Adv. Funct. Mater. 2013, 23, 4821-4825; y d) Amela-Cortes et al., J. Mater. Chem. C 2014, 2, 1545-1552; e) Amela-Cortes et al., Dalton Trans. 2016, 45, 237-245].

Existe de este modo la necesidad de una nueva forma de introducir sales ternarias emisivas en una matriz hospedante, en la que la sal ternaria emisiva se integre sin modificaciones químicas, manteniendo así intactas sus propiedades intrínsecas.

De este modo, los inventores de la presente invención han desarrollado una nueva estrategia para preparar tales materiales híbridos funcionales basándose en interacciones débiles entre cadenas de poli(óxido de etileno) (PEO) y los iones de metal alcalino, hidronio o amonio que contrarrestan la carga polianiónica de un componente polianiónico, tal como un agrupamiento metálico polianiónico.

Los materiales nanocompuestos resultantes combinan la facilidad de procesamiento de las tintas de polímeros orgánicos con la fuerte fosforescencia en el rojo-NIR del emisor inorgánico (agrupamiento metálico), allanando así el camino para diversas aplicaciones optoelectrónicas, incluso en el campo del crecimiento vegetal.

Además, dichos materiales nanocompuestos han demostrado ser permeables a los gases, lo que abre perspectivas prometedoras para estos materiales como sensores de gases, especialmente como sensores de oxígeno.

Además, los inventores de la presente invención han demostrado que, de manera bastante sorprendente, un dispositivo simple que consiste en un LED azul comercial revestido con una película a base de un material nanocompuesto según la invención puede actuar como un generador de oxígeno singlete local, y por lo tanto podría encontrar aplicaciones en terapia fotodinámica o en el desarrollo de recubrimiento bactericida.

De este modo, la presente invención se refiere a un material nanocompuesto sólido que consiste en una matriz polimérica en la que se dispersan sales de metal alcalino, hidronio o amonio de componentes polianiónicos,

en el que la matriz polimérica comprende por lo menos un polímero o copolímero lineal o ramificado que contiene una o varias cadenas de poli(óxido de etileno) (PEO), estando dicho polímero o copolímero opcionalmente reticulado, y teniendo cada cadena de PEO por lo menos 4 unidades monoméricas de óxido de etileno.

En particular, la presente invención se refiere a un material nanocompuesto sólido que consiste en una matriz polimérica en la que se dispersan sales de metal alcalino, hidronio o amonio, en particular sales de metal alcalino de agrupamientos metálicos polianiónicos,

en el que la matriz polimérica comprende por lo menos un polímero o copolímero lineal o ramificado que contiene una o varias cadenas de poli(óxido de etileno) (PEO), estando dicho polímero o copolímero opcionalmente reticulado, y presentando cada cadena de PEO por lo menos 4 unidades monoméricas de óxido de etileno, y

en el que las sales de agrupamientos metálicos polianiónicos interactúan con la matriz polimérica únicamente por medio de interacciones débiles entre los cationes de metal alcalino, hidronio o amonio y las cadenas de PEO del polímero o copolímero.

En el contexto de la presente invención, la expresión "únicamente por medio de interacciones débiles" significa que las sales de los agrupamientos metálicos polianiónicos no están unidas covalentemente a la matriz polimérica.

Material nanocompuesto

Dentro del significado de esta invención, "un material nanocompuesto" pretende designar un material que resulta de la combinación de una matriz voluminosa y fase o fases nanodimensionales incrustadas en dicha matriz voluminosa. Por "fase nanodimensional" se entiende una fase que presenta una, dos o tres dimensiones de menos de 100 nanómetros (nm).

En la presente invención, es un material nanocompuesto de matriz polimérica, es decir, una matriz polimérica en la que se dispersan nanopartículas. Por "nanopartícula" se entiende una partícula entre 1 y 100 nm de tamaño. En la presente invención, las nanopartículas son los agrupamientos metálicos.

El material nanocompuesto según la presente invención es de este modo un material sólido.

Las cadenas de PEO que comprenden cada una por lo menos 4 unidades monoméricas de óxido de etileno interactúan mediante una interacción débil con el catión de metal alcalino, el ion hidronio o el ion amonio, tal como se ilustra en particular en la figura 6b, para incorporar homogéneamente las sales de metal alcalino, hidronio o amonio de componentes polianiónicos en la matriz polimérica, sin segregación de fases.

Ventajosamente, las sales de metal alcalino, hidronio o amonio de los componentes polianiónicos representan 0.01% en peso a 80% en peso, en particular 0.01% en peso a 50% en peso, en particular 0.01% en peso a 10% en peso del peso total del material nanocompuesto.

Ventajosamente, la matriz polimérica representa 20% en peso a 99.99% en peso, en particular 50% en peso a 99.99% en peso, en particular 90% en peso a 99.99% en peso del peso total del material nanocompuesto.

Sales de componentes polianiónicos

En la presente invención, los componentes polianiónicos pueden estar presentes en el nanocompuesto en forma de sales de metal alcalino, hidronio o amonio, en particular sales de metal alcalino.

"Metal alcalino", como se usa en la presente invención, se refiere a litio (Li), sodio (Na), potasio (K), rubidio (Rb), cesio (Cs), o francio (Fr), preferentemente Cs, Na o K, más preferentemente Cs o K.

"Amonio", como se usa en la presente invención, se refiere a un catión $NR_1R_2R_3R_4^+$, en el que R_1 - R_4 representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C_1 - C_6 , en particular un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C_1 - C_3 , preferentemente un átomo de hidrógeno.

"Hidronio", como se usa en la presente invención, se refiere al ion H_3O^+ .

Un grupo "alquilo de C_1 - C_6 ", respectivamente "alquilo de C_1 - C_3 ", significa una cadena hidrocarbonada saturada lineal o ramificada que comprende 1 a 6, respectivamente 1 a 3, átomos de carbono. Puede ser, por ejemplo, un grupo metilo o etilo.

El componente polianiónico presenta ventajosamente 2 a 5 cargas negativas, en particular 2.

El componente polianiónico puede ser un agrupamiento metálico polianiónico, que presenta en particular propiedades luminiscentes.

La luminiscencia es la emisión de luz por una sustancia que no proviene del calor; esto distingue la luminiscencia de la incandescencia, que es la luz emitida por una sustancia como resultado del calentamiento. Es, de este modo, una forma de radiación de cuerpo frío. La energía de los electrones cambia con la excitación antes de volver a su nivel base. Cuando los electrones regresan a su nivel básico de energía, se emite luz. La fluorescencia es luminiscencia en la que la emisión de luz se produce inmediatamente después de la excitación, normalmente 10^{-9} a 10^{-6} s después de la excitación. La fosforescencia es luminiscencia en la que la emisión de luz ocurre después de un lapso de tiempo más largo desde la excitación, generalmente 10^{-6} a 10 s.

La definición de un agrupamiento metálico viene dada por F.A. Cotton en Inorg. Chem. 1964, 3, 1217, como: "un grupo finito de átomos metálicos que se mantienen unidos principalmente, o por lo menos en un grado significativo, por enlaces directamente entre los átomos metálicos, aunque algunos átomos no metálicos asimismo pueden estar íntimamente asociados con el agrupamiento".

En la siguiente descripción, se entiende por "agrupamiento metálico" por lo menos dos átomos de metal que están unidos covalentemente y forman enlaces metal-metal. Los enlaces metal-metal permiten la deslocalización de todos los electrones de valencia en todos los átomos metálicos. Los átomos metálicos del agrupamiento metálico forman un poliedro. Se considera que cada átomo metálico ocupa un vértice (punto de esquina) del poliedro.

El "agrupamiento metálico" puede comprender por lo menos ligandos que rematan las caras y/o ligandos que unen los bordes, denominados en conjunto ligandos internos.

Un "ligando" es un ion o molécula que se une al agrupamiento metálico para formar un complejo de coordinación. El enlazamiento entre el agrupamiento metálico y el ligando implica generalmente la donación formal de uno o más de los pares de electrones del ligando.

Los "ligandos que rematan las caras" son ligandos que se ubican normalmente en el centro de una cara del poliedro, es decir, la línea virtual que pasa por el ligando y el centro de la cara del poliedro es ortogonal a esa misma cara.

Los "ligandos que unen los bordes" son ligandos que se ubican normalmente en el centro de un enlace metal-metal, es decir, la línea virtual que pasa por el ligando y el centro del enlace metal-metal es perpendicular a ese mismo enlace metal-metal.

5 El agrupamiento metálico puede comprender ligandos apicales.

Los "ligandos apicales" son ligandos ubicados frente a los vértices del poliedro. El agrupamiento metálico y los ligandos internos se denominan juntos en la descripción como "núcleo del agrupamiento". El núcleo del agrupamiento y los ligandos apicales se denominan juntos como una "unidad del agrupamiento".

10 La expresión "agrupamiento metálico", como se usa en la presente invención, se refiere a un agrupamiento metálico como se define anteriormente que presenta un tamaño nanométrico, preferentemente entre aproximadamente 0.5 nm y aproximadamente 20 nm, más preferentemente entre aproximadamente 0.5 nm y aproximadamente 2 nm, y que porta por lo menos dos cargas negativas, tal como 2 a 5, en particular 2.

15 Los agrupamientos metálicos polianiónicos son ventajosamente octaédricos.

En una forma de realización particular de la presente invención, las sales de metal alcalino, hidronio o amonio de los agrupamientos metálicos polianiónicos son sales o una mezcla de sales de la fórmula general $A_n M_6 X'_8 L^a_{66}$, en la que:

- A representa cesio (Cs), potasio (K), sodio (Na), hidronio, amonio, o una mezcla de los mismos;
- n corresponde al número de cargas negativas del agrupamiento metálico polianiónico ($[M_6 X'_8 L^a_{66}]^{n-}$), y oscila de 2 a 5;
- M representa molibdeno (Mo), renio (Re), volframio (W), o una mezcla de los mismos;
- X' es un ligando interno, y representa un halógeno, un átomo de calcógeno, o una mezcla de los mismos; y
- L^a es un ligando apical, y representa un átomo de halógeno, un ligando orgánico, o una mezcla de los mismos.

El término "halógeno", como se usa en la presente invención, se refiere a un átomo de flúor (F), cloro (Cl), bromo (Br), yodo (I), astato (At), o tennessina (Ts), preferentemente F, Cl, Br o I.

El término "calcógeno", como se usa en la presente invención, se refiere a un átomo de oxígeno (O), azufre (S), selenio (Se), telurio (Te), polonio (Po), o livermorio (Lv), preferentemente O, S, Se o Te.

La expresión "ligando orgánico", como se usa en la presente invención, se refiere a un ion o una molécula que se une a un átomo metálico a través de un átomo de carbono, oxígeno, nitrógeno, azufre, o fósforo. Puede ser en particular CN, un carboxilato, SCN, NO₃, NO₂, C₅H₅N, NH₃, NH₂-(CH₂)₂-NH₂, NC₅H₄-C₅H₄N, P(C₆H₅)₃, O=P(C₆H₅)₃ o CO, particularmente SCN, CN o un carboxilato, más particularmente SCN o un carboxilato.

"Carboxilato" significa, en la presente invención, un grupo R₅-COO en el que R₅ representa un grupo alquilo de C₁-C₁₇, en particular un grupo alquilo de C₁-C₆, en particular un grupo alquilo de C₁-C₃, en el que uno o varios átomos de hidrógeno pueden estar sustituidos cada uno por un átomo de flúor. Puede ser en particular un grupo alquilo de C₁-C₁₇ perfluorado, en particular un grupo alquilo de C₁-C₆ perfluorado, en particular un grupo alquilo de C₁-C₃ perfluorado, es decir, un grupo alquilo de C₁-C₃ en el que todos los átomos de hidrógeno se han reemplazado por un átomo de flúor, tal como un grupo C₂F₅COO o un grupo C₃F₇COO.

Un grupo "alquilo de C₁-C₁₇" significa una cadena hidrocarbonada saturada lineal o ramificada que comprende 1 a 17 átomos de carbono.

En esta forma de realización particular, cada agrupamiento metálico polianiónico es así de la fórmula general $[M_6 X'_8 L^a_{66}]^{n-}$, en la que n, M, X' y L^a son como se definen anteriormente.

Tal agrupamiento metálico polianiónico comprende un agrupamiento metálico con seis átomos metálicos M, 8 ligandos que rematan las caras X' , y seis ligandos apicales L^a , y corresponde a la estructura representada en la figura 15.

M representa Mo, Re, W, o una mezcla de los mismos, preferentemente Mo o W.

X' representa un halógeno, un átomo de calcógeno, o una mezcla de los mismos.

Entre los halógenos, se prefieren F, Cl, Br, I, y una mezcla de los mismos. Los halógenos más preferidos son Cl, Br, I, y una mezcla de los mismos.

Entre los calcógenos, se prefieren O, S, Se, Te, o una mezcla de los mismos. El calcógeno más preferido es Se.

Ventajosamente, X^i es Cl, Br o I.

L^a representa un átomo de halógeno, un ligando orgánico, o una mezcla de los mismos.

Entre los halógenos, se prefieren F, Cl, Br, I, y una mezcla de los mismos. Los halógenos más preferidos son Cl, Br, I, y una mezcla de los mismos.

Entre los ligandos orgánicos, se prefieren SCN, CN, carboxilatos, y una mezcla de los mismos. Los ligandos orgánicos más preferidos son SCN y carboxilatos, tal como un grupo C_2F_5COO o un grupo C_3F_7COO .

Ventajosamente, L^a es Cl, Br, I, CN, SCN o un carboxilato, en particular Cl, Br, I, SCN o un carboxilato, en particular Cl, I, Br, SCN, un grupo C_2F_5COO o un grupo C_3F_7COO .

En particular, cada agrupamiento metálico polianiónico es de la fórmula general $[M_6X^i_8L^a_6]^{n-}$, en la que:

- n es igual a 2;
- M representa Mo o W;
- X^i representa Cl, Br, I, o una mezcla de los mismos; y
- L^a representa Cl, Br, I, CN, SCN, un carboxilato, o una mezcla de los mismos.

Ventajosamente, cada agrupamiento metálico polianiónico es de fórmula general $[M_6X^i_8L^a_6]^{n-}$, en la que:

- n es igual a 2;
- M representa Mo o W;
- X^i representa Cl, Br o I; y
- L^a representa Cl, I, Br, SCN, un grupo C_2F_5COO o un grupo C_3F_7COO .

La sal de metal alcalino es preferentemente una sal de potasio o cesio, más preferentemente una sal de cesio.

La sal de amonio es preferentemente una sal de NH_4^+ .

En una forma de realización particular, la sal de metal alcalino, hidronio o amonio del anión del agrupamiento metálico es de la fórmula general $A_nM_6X^i_8L^a_6$, en la que A representa un hidronio o un amonio, Na, K o Cs, preferentemente Cs, K, H_3O , o NH_4 , más preferentemente Cs, y n, M, X^i y L^a son como se definen anteriormente.

En una forma de realización preferida, las sales de metal alcalino, hidronio o amonio de los agrupamientos metálicos polianiónicos son sales o una mezcla de sales de la fórmula general $A_nM_6X^i_8L^a_6$, en la que:

- A representa H_3O , NH_4 , Cs, Na o K, preferentemente H_3O , NH_4 , Cs o K;
- n es igual a 2;
- M representa Mo o W;
- X^i representa Cl, Br, I, o una mezcla de los mismos; y
- L^a representa Cl, Br, I, SCN, CN, un carboxilato tal como un grupo C_3F_7COO o un grupo C_2F_5COO , o una mezcla de los mismos.

En una forma de realización más preferida, las sales de metal alcalino de los agrupamientos metálicos polianiónicos son sales o una mezcla de sales de la fórmula general $A_nM_6X^i_8L^a_6$, en la que:

- A representa Cs;
- n es igual a 2;
- M representa Mo o W;
- X^i representa Cl, Br o I; y
- L^a representa Cl, Br, I, SCN, un grupo C_3F_7COO o un grupo C_2F_5COO .

En particular, las sales de metal alcalino, hidronio o amonio de los agrupamientos metálicos polianiónicos se seleccionan de entre el grupo que consiste en $Cs_2Mo_6Br_{14}$, $Cs_2Mo_6Cl_{14}$, $Cs_2Mo_6I_{14}$, $Cs_2Mo_6Br_8Cl_6$, $Cs_2Mo_6Br_8I_6$, $Cs_2Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6$, $Cs_2Mo_6I_8(OCOC_3F_7)_6$, $Cs_2W_6I_{14}$, $K_2Mo_6Cl_{14}$, $(H_3O)_2Mo_6Cl_{14}$, $(H_3O)_2W_6Cl_{14}$, $(NH_4)_2Mo_6Br_8SCN_6$, y mezclas de los mismos, preferentemente dichas sales de metal alcalino, hidronio o amonio de los agrupamientos metálicos polianiónicos luminiscentes son $Cs_2Mo_6Br_{14}$, $Cs_2W_6I_{14}$, $(NH_4)_2Mo_6Br_8SCN_6$, $(H_3O)_2Mo_6Cl_{14}$ y/o $Cs_2Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6$.

Matriz polimérica

5 La matriz polimérica según la invención comprende por lo menos un polímero o copolímero lineal o ramificado que contiene una o varias cadenas de poli(óxido de etileno) (PEO), estando dicho polímero o copolímero opcionalmente reticulado, y teniendo cada cadena de PEO por lo menos 4 unidades monoméricas de óxido de etileno.

10 Así, el polímero o copolímero según la presente invención es un polímero de PEO lineal o un copolímero lineal o ramificado que contiene una o varias cadenas de poli(óxido de etileno) (PEO). Cuando el copolímero está ramificado, dichas cadenas de PEO pueden estar presentes en el esqueleto (es decir, cadena principal/cadena más larga) del copolímero ramificado, y/o como cadenas laterales injertadas en la cadena de esqueleto del copolímero ramificado.

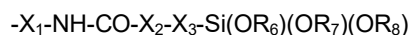
15 El polímero o copolímero contiene por lo menos 4, en particular entre 4 y 200 unidades monoméricas de óxido de etileno (EO).

20 Además de la una o varias cadenas de poli(óxido de etileno) (PEO), el copolímero puede incluir una o varias cadenas poliméricas seleccionadas de entre el grupo que consiste en poliamida, policarbonato, polietileno (PE), polinaftalato de etileno (PEN), politereftalato de etileno (PET), poliimida, polimetacrilato de metilo (PMMA), poliestireno (PS), poliuretano, policarbamato, poliéster, polidimetilsiloxano (PDMS), poliácido acrílico (PA), poliuretano (PU), polivinilpirrolidona (PVP), poliacrilamida (PAM), alquido, policaprolactona, y una mezcla de los mismos.

25 El polímero o copolímero asimismo puede comprender unidades monoméricas reticulables para ser reticuladas. Dichas unidades monoméricas reticulables pueden ser un grupo ureasilo o uretansilo.

30 El polímero o copolímero puede comprender asimismo uno o varios restos emisores de luz injertados en dicho polímero o copolímero. Dichos restos emisores de luz pueden ser, por ejemplo, un grupo ureasilo o uretansilo reticulado.

35 Un grupo ureasilo o uretansilo, según la invención, es un grupo que comprende un resto de urea o uretano y un resto de siloxano. Puede tener la siguiente fórmula:



35 en la que:

- X_1 es un enlace o un grupo hidrocarbonado saturado lineal o ramificado divalente que presenta ventajosamente 1 a 6, en particular 1 a 3 átomos de carbono, tal como $-CH_2-CH(Me)-$,
- X_2 es NH (para el grupo ureasilo) u O (para el grupo uretansilo),
- X_3 es un grupo hidrocarbonado saturado lineal o ramificado divalente que presenta ventajosamente 1 a 6, en particular 1 a 3 átomos de carbono, preferentemente $-(CH_2)_p$, con p comprendido entre 1 y 6, en particular comprendido entre 1 y 3,
- R_6 , R_7 y R_8 son, independientemente entre sí, alquilo (C_1-C_6), preferentemente alquilo (C_1-C_3), tal como metilo o etilo.

50 El grupo ureasilo o uretansilo reticulado se obtiene tras la hidrólisis del grupo siloxano ($-Si(OR_6)(OR_7)(OR_8)$ que conduce a $-Si(OR_6)(OR_7)(OH)$) y la condensación de los grupos silanol obtenidos.

55 Según una forma de realización particular, la matriz polimérica comprende, en particular consiste en, un polímero de PEO lineal, opcionalmente con uno o dos restos emisores de luz, tales como los definidos anteriormente, injertados en sus extremos, estando tal polímero de PEO ventajosamente reticulado con dichos restos emisores de luz. Ventajosamente, el polímero de PEO contiene por lo menos 4, en particular entre 9 y 100 monómeros de óxido de etileno (EO).

60 Según otra forma de realización particular, la matriz polimérica comprende, en particular consiste en, un copolímero ramificado que contiene cadenas de PEO injertadas como cadenas laterales sobre la cadena de esqueleto del copolímero. Cada cadena lateral contiene por lo menos 4, en particular entre 6 y 120 monómeros de óxido de etileno (EO). Ventajosamente, la cantidad total de monómeros de óxido de etileno (EO) en el copolímero es por lo menos 0.1% en peso, en particular entre 0.5% en peso y 10% en peso del peso total del copolímero.

65 Según todavía otra forma de realización particular, la matriz polimérica comprende, en particular consiste en, un copolímero lineal o ramificado que contiene una o varias cadenas de poli(óxido de etileno) (PEO) que forman parte

de la cadena de esqueleto del copolímero. Ventajosamente, el copolímero contiene por lo menos 4, en particular entre 6 y 200 monómeros de óxido de etileno (EO).

Según una forma de realización particular, el polímero o copolímero se selecciona de entre el grupo que consiste en PEO, PEO-ureasilo reticulado, PEO-uretansilo reticulado, polimetacrilato de metilo-metacrilato de polióxido de etileno (PMMA-PEOMA), PDMS-PEO, PVP-PEO, PU-PEO, PS-PEO, polietileno-PEO, poliéster-PEO, poliamida-PEO, policaprolactona-PEO, y mezclas de los mismos.

Método de fabricación

El material nanocompuesto según la presente invención se puede preparar según diversos métodos.

La presente invención se refiere así a un primer procedimiento para preparar un material nanocompuesto según la presente invención, que comprende una etapa de sumergir la matriz polimérica en una disolución que contiene las sales disueltas de metal alcalino, hidronio o amonio de los componentes polianiónicos.

Tal etapa de inmersión permite que las sales de metal alcalino, hidronio o amonio de los componentes polianiónicos se adsorban en la matriz polimérica.

La concentración de las sales de metal alcalino, hidronio o amonio de los componentes polianiónicos dependerá de la cantidad de sales a adsorber en la matriz polimérica. Por ejemplo, esta concentración puede estar comprendida entre 0.05 mg/ml y 100 mg/ml, en particular entre 1 mg/ml y 10 mg/ml.

La duración de la etapa de inmersión dependerá en particular de la concentración de las sales de metal alcalino, hidronio o amonio de los componentes polianiónicos. Por ejemplo, esta duración puede estar comprendida entre 10 minutos y 48 h, en particular entre 10 h y 30 h.

El disolvente de la disolución puede ser cualquier disolvente o mezcla de disolventes capaz de solubilizar las sales de metal alcalino, hidronio o amonio de los componentes polianiónicos, pero no la matriz polimérica que está en un estado sólido. Este disolvente puede ser agua, un alcohol tal como etanol, acetona, acetonitrilo (CH₃CN), THF (tetrahidrofurano), DMF (dimetilformamida), DMSO (dimetilsulfóxido), acetato de etilo, cloroformo, diclorometano, o una mezcla de los mismos.

La presente invención se refiere asimismo a un segundo procedimiento para preparar un material nanocompuesto según la invención, que comprende una etapa de:

- polimerizar las unidades monoméricas del polímero o copolímero según la invención, o
- reticular un precursor de polímero o copolímero para obtener un polímero o copolímero reticulado según la invención,

en un medio de reacción que contiene las sales de metal alcalino, hidronio o amonio de los agrupamientos metálicos polianiónicos.

La concentración de las sales de metal alcalino, hidronio o amonio de los componentes polianiónicos en el medio de reacción dependerá de la cantidad de sales a adsorber en la matriz polimérica. Por ejemplo, esta concentración puede estar comprendida entre 0.05% en peso y 20% en peso.

Las etapas de polimerización y reticulación se pueden realizar en condiciones habituales bien conocidas por los expertos en la materia.

Dispositivo fotónico

La presente invención asimismo se refiere a un dispositivo fotónico que comprende un material nanocompuesto según la presente invención.

Un dispositivo fotónico, como se usa en la presente invención, es un dispositivo para crear, manipular o detectar luz, preferentemente para crear luz. Puede ser en particular un dispositivo optoelectrónico, es decir, un dispositivo electrónico que funciona tanto con luz como con corriente eléctrica. Esta puede ser, en particular, una fuente de luz accionada eléctricamente, tal como un diodo emisor de luz (LED).

En particular, el dispositivo fotónico según la presente invención puede ser un diodo emisor de luz (LED) revestido con una película de un material nanocompuesto según la presente invención.

La película de material nanocompuesto se puede depositar sobre el LED mediante cualquier método conocido por el experto en la materia para aplicar una capa de polímero sobre un sustrato. Por ejemplo, la película se puede

aplicar mediante impresión por inyección de tinta o mediante pulverización de una disolución del material nanocompuesto. Se puede usar cualquier disolvente capaz de solubilizar el material nanocompuesto.

Aplicaciones

Como se ha indicado anteriormente, el material nanocompuesto según la invención presenta diversas propiedades, y por tanto aplicaciones.

La presente invención se refiere así al uso de un material nanocompuesto o un dispositivo fotónico según la invención como emisor de fosforescencia, preferentemente en la región del rojo - infrarrojo cercano (rojo - NIR) del espectro electromagnético, que oscila de 600 nm a 950 nm.

Esta fosforescencia se debe a la presencia del componente polianiónico, preferentemente un agrupamiento metálico polianiónico, tal como un agrupamiento metálico de fórmula general $[M_6X^1_8L^a_6]^{n-}$ descrita anteriormente. La fosforescencia se obtendrá en particular tras la absorción de luz que presenta una longitud de onda en el intervalo comprendido entre 340 nm y 480 nm.

Tal propiedad se puede usar para la iluminación del crecimiento de cultivos como se explicó anteriormente. Un LED revestido con un material nanocompuesto según la invención será particularmente útil como fuente de luz para el crecimiento de cultivos.

La presente invención asimismo se refiere a la utilización de un material nanocompuesto o un dispositivo fotónico según la invención para generar oxígeno singlete como se ilustra en el ejemplo 2.

El oxígeno singlete se puede usar en terapia fotodinámica para tratar un melanoma o para un tratamiento bactericida.

Figuras

La figura 1 representa una imagen del nanocompuesto E1 obtenido por espectrometría de fluorescencia de rayos X μ para el elemento Mo.

La figura 2 representa los espectros de emisión de PEO1900 (línea negra continua), E2 (línea negra de puntos y rayas) y E4 (línea negra punteada) bajo una excitación de 380-400 nm. El espectro activo de la fotosíntesis (espectro de absorción) asimismo se representa en una línea gris rayada.

La figura 3 representa el diagrama de cromaticidad de la Commission Internationale d'Eclairage (CIE) de 1931 para PEO1900 (referencia, cuadrado) y materiales nanocompuestos E1 (círculo), E2 (triángulo), E3 (triángulo invertido) y E4 (rombo) según la invención en función de la longitud de onda de excitación (desde 365 nm hasta 450 nm, cada 5 nm).

La figura 4 muestra los espectros de emisión de muestras de PEO1900 dopadas al 10% en peso con $Cs_2W_6I_{14}$ (línea continua), $Cs_2Mo_6I_{14}$ (línea rayada), $Cs_2Mo_6I_8(OCOC_3F_7)_6$ (línea punteada), $Cs_2Mo_6Cl_{14}$ (línea rayada-punteada), $Cs_2Mo_6Br_{14}$ (línea rayada-punteada-punteada), $Cs_2Mo_6Br_8I_6$ (línea de rayas cortas) o $Cs_2Mo_6Br_8Cl_6$ (línea de puntitos).

La figura 5 representa estudios cinéticos de adsorción de $Cs_2Mo_6Cl_{14}$ (concentración inicial 10 mg.ml⁻¹) por la matriz PEO1900.

La figura 6a corresponde a una representación esquemática de una sal de agrupamiento ternaria de fórmula general $A_2[M_6X^1_8X^a_6]$.

La figura 6b corresponde a una representación esquemática de la integración de la sal ternaria del agrupamiento $Cs_2[M_6X^1_8X^a_6]$ en la matriz polimérica.

La figura 7 representa espectros de RMN MAS ¹³³Cs de a) $Cs_2Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6$ cristalino, b) P₁C, c) P₂C, d) P₅C y e) mezcla de $Cs_2Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6$ con PMMA puro.

La figura 8 representa espectros de absorción de disoluciones de CH₃CN que contienen $Cs_2Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6$ (línea negra continua), P₁C dopado (línea negra rayada), P₂C dopado (línea negra punteada), P₅C dopado (línea negra de rayas y puntos), P₁ puro (línea gris punteada), P₂ puro (línea gris rayada), y P₅ puro (línea gris continua).

La figura 9 representa espectros de emisión normalizados a $\lambda_{exc} = 370$ nm de $Cs_2Mo_6I_8(C_2F_5OCO)_6$ (línea continua), P₁C dopado (línea rayada), P₂C dopado (línea punteada), y P₅C (línea de puntos y rayas).

Las figuras 10a y 10b representa patrones de P₁C impresos mediante chorro de tinta bajo excitación con luz UV, y perfiles colorimétricos correspondientes para a) películas delgadas y b) gotas.

5 La figura 11a representa espectros de emisión registrados para LED azul comercial de 395 nm (d), y LED azul cubierto con P₁C, registrados a 0° (c), 30° (b) y 60° (a).

La figura 11b representa el espectro de emisión NIR obtenido con e LED azul cubierto con P₁C, con espectro corregido en el recuadro.

10 La figura 12 representa trozos de copolímero de P2 (PEOMA-PMMA) dopado con sales de agrupamientos metálicos a) Cs₂Mo₆Cl₁₄, b) Cs₂Mo₆Br₈Cl₆, c) Cs₂Mo₆Br₁₄, d) Cs₂Mo₆Br₈l₆, e) Cs₂Mo₆l₁₄, f) Cs₂Mo₆l₈(OCOC₃F₇)₆, g) Cs₂W₆l₁₄, bajo luz blanca (arriba) y luz ultravioleta (abajo).

15 La figura 13 muestra los espectros de emisión de muestras de P2 dopadas al 5% en peso con Cs₂Mo₆l₁₄ (línea continua), Cs₂Mo₆Cl₁₄ (línea rayada), Cs₂Mo₆Br₈l₆ (línea punteada), Cs₂Mo₆Br₈Cl₆ (línea rayada-punteada), Cs₂Mo₆l₈(OCOC₃F₇)₆ (línea rayada-punteada-punteada), o Cs₂W₆l₁₄ (línea de rayas cortas).

20 La figura 14 representa imágenes de SEM de muestras de P2 dopadas con 5% en peso de Cs₂Mo₆Br₁₄, Cs₂W₆l₁₄, Cs₂Mo₆Cl₁₄ y Cs₂Mo₆l₈(OCOC₃F₇)₆.

La figura 15 representa un nanoagrupamiento metálico polianiónico de fórmula general $[M_6X_8L^a_6]^{n-}$.

25 La figura 16 representa termogramas de DSC de PMMA1 al calentarlo (línea continua), y al enfriarlo (línea de puntos) y de PMMA2 al calentarlo (línea de rayas), y al enfriarlo (línea de rayas y puntos) a 10 K.min⁻¹.

La figura 17 representa termogramas de DSC de PS en ciclos de calentamiento (línea continua) y de enfriamiento (línea de rayas) a 10 K.min⁻¹.

30 La figura 18 representa termogramas de DSC de PU1 al calentarlo (línea continua) y enfriarlo (línea de rayas) y de PU2 al calentarlo (línea de puntos) y al enfriarlo (línea de rayas y puntos) a 10 K.min⁻¹.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin limitar en modo alguno su alcance.

Ejemplos

Abreviaturas:

	AIBN	: azobisisobutironitrilo
	AQY	: rendimiento cuántico absoluto
40	BD	: butanodiol
	CIE	: Commission Internationale d'Eclairage
	DBTDL	: dilaurato de dibutylestano
	DSC	: calorimetría diferencial de barrido
	exc	: excitación
45	FRET	: transferencia de energía de resonancia tipo Forster
	FWHM	: anchura completa a la mitad del máximo
	HDI	: diisocianato de hexametileno
	LED	: diodo emisor de luz
	MAS	: giro de ángulo mágico
50	MMA	: metacrilato de metilo
	NIR	: infrarrojo cercano
	RMN	: resonancia magnética nuclear
	PEO	: poli(óxido de etileno)
	PEOMA	: metacrilato de polióxido de etileno
55	PMMA	: polimetacrilato de metilo
	PS	: poliestireno
	PU	: poliuretano
	SEC	: cromatografía de exclusión por tamaño
	STYPEO	: estireno-poli(óxido de etileno)
60	TEA	: trietanolamina
	THF	: tetrahydrofurano
	UV	: ultravioleta
	P	: peso

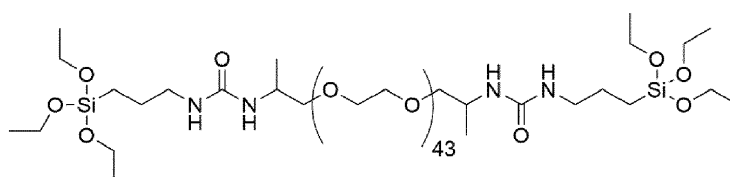
I - Ejemplo 1

Este primer ejemplo se refiere a materiales nanocompuestos que consisten en una matriz polimérica que contiene polietilenglicol injertado con restos de ureasilo que después se reticulan, en el que se dispersa la sal ternaria de agrupamiento $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$.

1-1. Síntesis de los materiales nanocompuestos

O,O'-bis(2-aminopropil)-poli(óxido de etileno) con un peso molecular de 1900 g.mol⁻¹ (Jeffamine® ED-2000), 3-isocianatopropiltrietoxisilano (ICPTES), etanol (ETOH) y tetrahidrofurano (THF), se adquirieron de Sigma-Aldrich. Todos estos productos químicos se usaron tal como se recibieron.

Una matriz polimérica de ureasil-PEO (PEO1900) se sintetizó según J. Sol-Gel Sci. Technol., 2014, 70:317, reticulando el siguiente polímero para formar nodos de ureasilo reticulantes:



Precursor de PEO1900

En primer lugar, el agente de reticulación de ureasilo se unió covalentemente a ambos extremos del poliéter macrómero haciendo reaccionar los grupos aminopropilo terminales del PEO funcionalizado en los extremos. O,O'-bis(2-aminopropil)-poli(óxido de etileno) (peso molecular promedio (Mw) 1900 g.mol⁻¹) con 3-(isocianatopropil)-trietoxisilano, en una relación molar 1:2 se agitaron juntos en THF a reflujo durante 24 h a 70°C. El disolvente THF se eliminó por evaporación a 60°C, dando como resultado una disolución precursora híbrida. Esta disolución precursora obtenida se almacenó a temperatura ambiente en un desecador para evitar cualquier reacción de hidrólisis posterior. En segundo lugar, se generaron restos de silanol, y se siguieron las reacciones de condensación para proporcionar nodos de ureasilo reticulantes. La hidrólisis de $-(\text{SiOCH}_2\text{CH}_3)_3$ se inició añadiendo 0.035 ml de una disolución acuosa de HCl/ETOH (2 mol l⁻¹) a 1.5 g de precursor, seguido de condensación.

Finalmente, se obtuvieron xerogeles monolíticos cilíndricos de aproximadamente 20 mm de diámetro y 3 mm de altura después de secarlos al vacío a 70°C durante 24 h.

La sal ternaria $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ se preparó según Z. Anorg. Allg. Chem., 2005, 631, 411.

Los materiales nanocompuestos se prepararon según uno de los siguientes procedimientos.

Procedimiento 1:

La sal ternaria $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ se añadió a diferentes concentraciones, es decir, 0.1, 0.5, 1.0 y 3.0% en peso, al medio de reacción usado para llevar a cabo la etapa de hidrólisis durante la preparación de PEO1900. Los materiales nanocompuestos obtenidos se denominan E1, E2, E3 y E4 respectivamente.

Procedimiento 2:

La sal ternaria $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ se solubilizó en una disolución de H₂O/EtOH (1:1 v/v) a 200 mg.l⁻¹. El xerogel PEO1900 (0.25 g) obtenido como se describe anteriormente se dejó reposar en la disolución durante 24 horas. La adsorción del agrupamiento se siguió mediante espectrometría UV-visible (realizada en un Agilent Technologies Cary 60) monitorizando la disminución de las bandas de adsorción del agrupamiento en el licor madre. El material nanocompuesto obtenido se denomina PEO1900CA.

I-2. Espectrometría de fluorescencia de rayos X μ

La homogeneidad de la distribución del agrupamiento en la matriz polimérica se evaluó mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X μ para los elementos Si, Cs, Mo y Br.

La figura 1 da a conocer los resultados obtenidos para E1, que evalúan la excelente distribución de los agrupamientos en la matriz polimérica. De hecho, la homogeneidad de los colores es una excelente indicación de la buena distribución de los agrupamientos.

I-3. Propiedades de emisión

▪ Material y métodos:

Los espectros de luminiscencia se registraron con un fotodetector Ocean Optic QE65000 montado a través de una fibra óptica en un microscopio óptico Nikon 80i equipado con una fuente de irradiación Nikon Intensilight. Para tener en cuenta la sensibilidad no lineal de la configuración, se calibró con una fuente de luz halógena de wolframio calibrada Ocean Optics HL-2000-CAL. Se usaron filtros ópticos para seleccionar la longitud de onda de excitación con una anchura de banda de 350-380 nm. Las medidas de rendimiento cuántico absoluto se calcularon con una configuración Hamamatsu H9920-03G.

▪ Resultados:

Los espectros de emisión obtenidos se presentan en la figura 2.

La excitación de las muestras a 350-380 nm induce una emisión de dos bandas. La banda energética más alta con un máximo ubicado de aproximadamente 450 nm corresponde a la emisión de la matriz de ureasilo, mientras que la señal ancha con un máximo de aproximadamente 680 nm está relacionada con la emisión del agrupamiento en el rojo-NIR.

La disminución proporcional de la luminiscencia de PEO1900 con el aumento de la concentración de $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ muestra que hay algún tipo de transferencia entre ambos luminóforos.

Los materiales nanocompuestos muestran cierta permeabilidad a los gases a medida que el rendimiento cuántico absoluto (AQY) de la emisión de los agrupamientos aumenta bajo una atmósfera de N_2 , como se demuestra mediante los valores mostrados en la tabla 1 a continuación para E4 y PEO1900CA, obtenidos con $\lambda_{\text{exc}} = 380$ nm.

Tabla 1

Muestra	Aire	N2
E4	0.063	0.172
PEO1900CA	0.076	0.171

La figura 3 traza los diagramas de cromaticidad xy de CIE 1931 para todas las muestras en función de la longitud de onda de excitación. El diagrama de cromaticidad de CIE es un espacio de color diseñado para representar todos los colores percibidos por el ojo humano [Evans, Douglas, Anal. Chem., 2006, 78, 5645; Hunt, Measuring Colour, Ellis Horwood, Chichester 1991]. Las funciones de coincidencia de colores, relacionadas con la respuesta de los conos en un ojo humano, se usan para representar el perfil de un espectro de emisión determinado como un conjunto de coordenadas de color (x, y) en el diagrama de cromaticidad de CIE. Parece sencillo que para la muestra E2 la luminiscencia blanca se logra para una longitud de onda de excitación que varía de 365 hasta 385 nm.

Además, muestra que variando la concentración de dopaje y la longitud de onda de excitación, la emisión se puede ajustar en todo el espectro visible.

I-4. Síntesis de otros materiales nanocompuestos

Usando el procedimiento 2 del ejemplo 1, varias sales de agrupamiento metálicas, a saber, $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$, $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Cl}_6$, $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{I}_6$, $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_{14}$, $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_3\text{F}_7)_6$, $\text{Cs}_2\text{W}_6\text{I}_{14}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{SCN}_6$, $\text{K}_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$, $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$ y $(\text{H}_3\text{O})_2\text{W}_6\text{Cl}_{14}$ se introdujeron en el xerogel de PEO.

Las sales ternarias $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$, $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Cl}_6$, $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{I}_6$, $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_{14}$ se prepararon según Prévôt et al. J. Mater. Chem. C 2015, 3, 5152.

La sal ternaria $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_3\text{F}_7)_6$ se preparó según Prévôt et al. Adv. Funct. Mater. 2015, 25, 4966-4975.

La sal ternaria $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6$ se preparó según el procedimiento descrito en (Dalton Trans., 2016, 45, 237).

La sal ternaria $\text{Cs}_2\text{W}_6\text{I}_{14}$ se preparó según Hummel et al. Eur. J. Inorg. Chem. 2016, 5063-5067.

La sal ternaria $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{SCN}_6$ se preparó solubilizando $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ en una disolución de agua/etanol (1/1) que contiene un exceso de NH_4SCN . Después de agitar a 25°C durante 17 h, el compuesto se extrajo con cloroformo y se obtuvo después de la evaporación del disolvente.

La sal ternaria $\text{K}_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$ se preparó según Lindler et al., Z. Anorg. Allg. Chem., 1923, 130, 209-228

La sal ternaria $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$ se preparó según Sheldon et al., J. Chem. Soc., 1960, 1007-1014

La sal ternaria $(\text{H}_3\text{O})_2\text{W}_6\text{Cl}_{14}$ se preparó según Schafer et al., Monatsh. Chem. 1971, 102, 1293-1304

5 La figura 4 muestra los espectros de emisión de varios híbridos correspondientes.

La tabla 2 a continuación recopila los valores de emisión de rendimiento cuántico absoluto obtenidos para el xerogel de PEO dopado bajo aire o atmósfera de N_2 .

10

Tabla 2

	Xerogel	
	AQY _{aire}	AQY N_2
$\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$	15.2	17.5
$\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$	10.6	17.1
$\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_{14}$	10.8	9.7
$\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{I}_6$	4.3	6.9
$\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Cl}_6$	12.8	20.6
$\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6$	3.3	22.1
$\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_3\text{F}_7)_6$	2.9	17.8
$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{SCN}_6$	6.0	31.6
$\text{K}_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$	5.6	17.2
$(\text{H}_3\text{O})_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$	2.9	5.9
$(\text{H}_3\text{O})_2\text{W}_6\text{Cl}_{14}$	0.7	1.2
$\text{Cs}_2\text{W}_6\text{I}_{14}$	26.1	23.8

II - Ejemplo 2

15 La muestra de PEO1900 se deja reposar en una disolución de acetona que contiene $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$ a una concentración $10 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$. La disolución se deja en agitación, y se toma una pequeña cantidad de la disolución de vez en cuando para controlar la concentración de agrupamientos mediante espectroscopia UV-Vis. Como se muestra en la figura 5, hasta el 80% en peso de $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$ se puede adsorber dentro de la matriz PEO1900.

20 III - Ejemplo 3

Este segundo ejemplo se refiere a materiales nanocompuestos que consisten en una matriz polimérica que contiene un copolímero de PMMA-PEOMA, en la que se dispersa la sal ternaria de agrupamiento $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6$ (figura 6b).

25

III-1. Síntesis de los nanocompuestos

PEOMA (Metacrilato de poli(etilenglicol) metil éter, $M = 950 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 20 unidades de OC_2H_4) y los monómeros de MMA se adquirieron de Alfa Aesar. El MMA se destiló antes del uso. El agente iniciador de PEOMA se eliminó antes del uso. El AIBN se purificó por recristalización en éter dietílico antes del uso. Se usó el disolvente tolueno (98%) según se recibió.

30

Varios copolímeros PMMA-PEOMA que contenían 0, 1, 2 o 5% en moles de PEOMA (respectivamente denominados P0 (referencia), P1, P2 y P5) se prepararon según el siguiente procedimiento:

35

PEOMA (0, 178, 357, 905 mg (0, 1, 2 y 5 % en moles)), y MMA recién destilado (1.88 g, 2 ml) se disolvieron en 20 ml de tolueno. A continuación, la disolución se desgasificó con argón durante 15 min. Después de la adición de 0.2% en peso de AIBN en comparación con MMA, la disolución se calentó a 80°C en atmósfera de argón durante 24 horas. La purificación del producto se logró realizando por lo menos dos precipitaciones en disolventes de tolueno/metanol. El precipitado obtenido se filtró, se lavó con metanol, y se secó en un rotavapor. Las muestras se obtuvieron como un polvo blanco después de secarlas a vacío durante 17 h.

40

Los materiales nanocompuestos, denominados respectivamente P_1C , P_2C y P_5C , se prepararon según el siguiente procedimiento:

45

una disolución de Pi en acetona se mezcló con una disolución de acetona que contenía 10% en peso (en comparación con el polímero) de $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6$. Las muestras P_iC se obtuvieron después de la evaporación de la disolución resultante.

Los espectros de RMN de ^1H obtenidos para P_0 y las muestras P_iC se detallan a continuación: RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , δ):

P_0 : 3.62 (s, 3H, COO-CH_3), 2.38 (s, tolueno), 2.04 - 1.73 (m, 2H, CH_2), 1.56 (s, HDO), 0.96 (d, $J = 68.7$ Hz, 3H, C-CH_3)

P_1C : 3.67 (s, 1H, $\text{C}_2\text{H}_4\text{-O-CH}_3$), 3.62 (s, 3H, COO-CH_3), 2.38 (s, tolueno), 2.04 - 1.73 (m, 2H, CH_2), 1.57 (s, HDO), 0.96 (d, $J = 68.7$ Hz, 3H, C-CH_3)

P_2C : 3.67 (s, 2H, $\text{C}_2\text{H}_4\text{-O-CH}_3$), 3.62 (s, 3H, COO-CH_3), 2.04 - 1.73 (m, 2H, CH_2), 0.96 (d, $J = 68.7$ Hz, 3H, C-CH_3)

P_5C : 3.67 (s, 3H, $\text{C}_2\text{H}_4\text{-O-CH}_3$), 3.62 (s, 3H, COO-CH_3), 2.04 - 1.73 (m, 2H, CH_2), 1.59 (s, HDO), 0.96 (d, $J = 68.7$ Hz, 3H, C-CH_3)

III-2. Interacciones orgánico - inorgánico

Se llevó a cabo MAS en estado sólido de ^{133}Cs para observar las interacciones de los restos orgánicos-inorgánicos (véanse respectivamente las figuras 7).

Los espectros de RMN MAS ^{133}Cs de $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6$ cristalino contiene 2 señales ubicadas en -4.97 ppm y -106.52 ppm correspondientes a las dos posiciones cristalográficas de Cs^+ dentro de la estructura cristalina de $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6$. Cuando el $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6$ se mezcla con PMMA puro, estas dos señales permanecen exactamente en la misma posición, lo que muestra que la sal del agrupamiento metálico cristaliza dentro del polímero y no interactúa con la matriz polimérica.

Para P_1C , P_2C y P_5C , solo aparece una señal a -30.69 ppm, -36.56 ppm, -37.92 ppm, respectivamente.

El desplazamiento significativo de la señal de Cs^+ en experimentos de RMN MAS ^{133}Cs observado cuando la sal ternaria se integra en la matriz del copolímero confirma las fuertes interacciones existentes entre los contracciones del agrupamiento alcalino con las cadenas laterales de PEO.

III-3. Propiedades de absorción y emisión.

Las medidas de absorción se realizaron en disolución de acetonitrilo para todas las muestras, y muestran que los copolímeros puros presentan una absorción muy baja después de 320 nm (figura 8). Así, los espectros de absorción de los copolímeros dopados contienen principalmente las bandas de absorción de los agrupamientos entre 350 y 450 nm, la zona UV-azul más adecuada para irradiar la sal ternaria y observar su fuerte emisión rojo-NIR.

Los copolímeros dopados se depositaron sobre sustratos de cuarzo y se irradiaron a 370 nm para observar la amplia banda de emisión de fosforescencia de los agrupamientos centrada de aproximadamente 680 nm (figura 9).

Las medidas del rendimiento cuántico absoluto (AQY) se realizaron alternativamente en aire o atmósfera de N_2 , y muestran una mejora perfectamente reversible del AQY desde 8% hasta aproximadamente 50% (tabla 3). Tal cambio en la eficiencia de emisión se debe a la extinción del estado excitado del agrupamiento por el oxígeno triplete [a) Jackson et al., J. Phys. Chem., 1990, 94, 4500-4507; b) Jackson et al., Chem. Mater., 1996, 8, 558-564; c) Ghosh et al., Appl. Phys. Lett., 1999, 75, 2885-2887]. Este fenómeno, al ser un fenómeno físico, es perfectamente reversible ya que no implica ninguna degradación del material.

El tiempo de vida de las especies emisivas se determinó usando un láser YAG de nanosegundos que excitaba las muestras a 355 nm. Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente tabla. En todos los casos, el perfil de decaimiento de la emisión podría ajustarse con un componente largo y un componente corto como se observó anteriormente cuando se integró el mismo anión inorgánico vía ensamblaje iónico en una matriz de poliuretano [Amela-Cortes et al., Chem. Commun., 2015, 51, 8177-8180]. Las medidas bajo un caudal de N_2 inducen un aumento del componente más largo desde 80 μs hasta aproximadamente 200 μs , que se correlaciona bien con el comportamiento de los tintes fosforescentes extinguidos dinámicamente por oxígeno molecular. [Lu, Chen, Chemical Society Reviews, 2012, 41, 3594-3623]. De hecho, un tiempo de vida de fosforescencia de 200 μs se ajusta bien al tiempo de vida de emisión habitual de la sal ternaria observado en una disolución completamente desgasificada [Maverick et al., J. Am. Chem. Soc., 1983, 105, 1878-1882]. Por tanto, estos experimentos muestran que el método de integración desarrollado no afecta las capacidades de los agrupamientos para emitir fuertemente.

Tabla 3

Muestra	PEOMA [% en moles]		Φ		τ [μ s]
		N ₂	aire	Aire	N ₂
P ₀	-				
P ₁ C	1.2	50	8	30 (0.53) 80 (0.47)	30 (0.20) 200 (0.80)
P ₂ C	2	51.7	12	30 (0.59) 90 (0.41)	30 (0.24) 190 (0.76)
P ₅ C	5	50	8	20 (0.05) 70 (0.95)	50 (0.10) 210 (0.90)

PD: Φ : valores del rendimiento cuántico absoluto calculados bajo aire y atmósfera de N₂ (precisión 10%); τ : decaimiento del tiempo de vida de la fosforescencia calculado (contribución entre paréntesis) para copolímeros dopados con agrupamientos.

Siguiendo el procedimiento descrito en Robin et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015, 7, 21975-21984, para la impresión por chorro de tinta de una mezcla de precursor de agrupamiento de Cs₂Mo₆I₈(OCOC₂F₅)₆ (5% en peso) y una tinta a base de epoxi (SU8 2000.5), El copolímero P₁C se imprimió mediante chorro de tinta sobre sustratos de vidrio. Las figuras 10a y 10b muestran una película delgada impresa mediante chorro de tinta y gotas bajo excitación de luz UV (λ_{exc} = 370 nm).

A diferencia de la película delgada SU8 previamente impresa que contenía la mitad de la cantidad de agrupamientos, La película impresa P₁C no muestra segregación de fases, lo que conduce a una buena homogeneidad local.

Esta observación destaca la importante contribución de las cadenas de PEO en el diseño y estabilidad del híbrido.

De este modo, un alto AQY combinado con un alto nivel de dopaje sin segregación de fases hace de este copolímero un excelente candidato para aplicaciones ópticas.

III-4. LED revestido

Los copolímeros dopados emisores de rojo se han combinado con un LED comercial UV-azul para demostrar sus potencialidades en aplicaciones de visualización o iluminación.

Para ello, una película delgada de P₁C se depositó mediante moldeo por goteo sobre un LED UV-azul de 395 nm comercialmente disponible.

Los espectros de emisión se registraron para el LED con y sin recubrimiento de copolímero y con diferentes ángulos de visión (figura 11a). El espectro de emisión del LED UV-azul nativo posee dos componentes, el más intenso centrado en 395 nm y su correspondiente segundo armónico a 790 nm.

Una vez revestido con P₁C, los espectros de emisión dependen significativamente de la orientación de la fibra óptica usada para registrar la señal en comparación con la normal del plano del LED. A 0°, la transferencia de energía radiativa del azul al rojo es solo parcial debido a que la capa de copolímero no es lo suficientemente gruesa para absorber toda la luz UV. Como resultado, el componente azul de la emisión es más fuerte que el rojo. Cuando el ángulo aumenta, la emisión roja deviene más fuerte en comparación con la emisión del LED azul. Este fenómeno se debe principalmente i) al hecho de que aumentar el ángulo de detección implica que la luz UV pasa a través de un mayor grosor de polímero, y de este modo se excitan más agrupamientos, y ii) a la capacidad de los polímeros para guiar la luz emitida.

Este ejemplo muestra el alto potencial de este copolímero fosforescente rojo como capa de conversión externa para aplicaciones ópticas.

Además, como se demostró anteriormente con las medidas de AQY en aire o en atmósfera inerte, el estado excitado de triplete del agrupamiento reacciona de manera eficiente con el oxígeno triplete para generar el oxígeno singlete emisor, y en comparación con el PMMA dopado puro [Amela-Cortes et al. Dalton Trans., 2016, 45, 237-245], la introducción de cadenas de PEO afecta fuertemente la permeabilidad al gas de los híbridos.

Por lo tanto, investigamos si fue posible detectar directamente la emisión de oxígeno singlete cuando el polímero híbrido se depositaba como una película delgada sobre un sustrato de cuarzo o se irradiaba con el LED azul. Como se muestra en la figura 11b, la irradiación del nanocompuesto a 375 nm conduce a la aparición de una banda de emisión débil centrada de aproximadamente 1270 nm relacionada con la emisión de oxígeno singlete.

Por lo tanto, un dispositivo simple hecho de un LED UV cubierto con nuestro copolímero podría actuar como un generador local de ^1O , de particular interés para la terapia fotodinámica como en dermatología, por ejemplo para tratamientos de melanoma [Hong-Tao, Yoshio, Science and Technology of Advanced Materials, 2014, 15, 014205], o aplicaciones fotodinámicas bactericidas [Beltran et al., J. Mater. Chem. B, 2016, 4, 5975-5979].

IV - Ejemplo 4

El copolímero P2 (PEOMA-PMMA) anterior (200 mg) se disolvió en acetona. Se disolvieron en acetona 10 mg de sal de agrupamiento metálico (5% en peso en comparación con la cantidad de P2). Las sales de agrupamientos metálicos usadas fueron: $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$, $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Cl}_6$, $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$, $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{I}_6$, $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_{14}$, $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_3\text{F}_7)_6$, $\text{Cs}_2\text{W}_6\text{I}_{14}$, $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{SCN}_6$ y $\text{K}_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$. Ambas disoluciones se mezclaron y agitaron durante 10 minutos. Las películas homogéneas de polímeros dopados se obtuvieron por evaporación lenta. La figura 12 representa trozos de polímeros bajo luz blanca y luz UV que contienen diferentes sales de agrupamientos metálicos a) $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$, b) $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Cl}_6$, c) $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$, d) $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{I}_6$, e) $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_{14}$, f) $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_3\text{F}_7)_6$, g) $\text{Cs}_2\text{W}_6\text{I}_{14}$. Los espectros de emisión de copolímeros dopados se presentan en la figura 13. La homogeneidad de las películas se confirmó adicionalmente mediante el análisis SEM-EDAX como se muestra en la figura 14 para diferentes muestras, que destacan que no se observa segregación de fases (no se observan manchas correspondientes a una alta concentración de metal).

La tabla 4 a continuación recoge los valores de emisión del rendimiento cuántico absoluto obtenidos para copolímeros dopados bajo aire o atmósfera de N_2 .

Tabla 4

	P2	
	AQY _{aire}	AQY _{N₂}
$\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$	12.1	13.7
$\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$	11.3	13.5
$\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_{14}$	8.9	11.4
$\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{I}_6$	4.2	4.5
$\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Cl}_6$	14.1	16.4
$\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6$	8	51.7
$\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_3\text{F}_7)_6$	14	26.6
$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{SCN}_6$	13.5	26.9
$\text{K}_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$	8.9	15.9
$\text{Cs}_2\text{W}_6\text{I}_{14}$	22.2	26.5

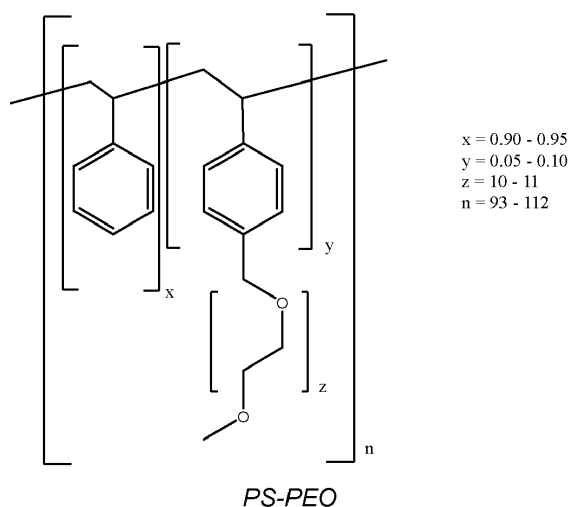
V - Ejemplo 5

Este ejemplo se refiere a materiales nanocompuestos que consisten en una matriz polimérica que contiene un copolímero de PMMA-PEO, PS-PEO, o PU-PEO, en la que se dispersa la sal ternaria del agrupamiento $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6$. En los copolímeros de PMMA-PEO y PU-PEO, las cadenas de PEO están ubicadas en la cadena principal del copolímero, mientras que en el copolímero de PS-PEO, las cadenas de PEO están injertadas en la cadena de esqueleto PS como cadenas laterales.

V-1. Síntesis de los materiales nanocompuestos

• Reactivos:

El monómero de MMA se adquirió de Alfa Aesar. El MMA se destiló antes del uso. El AIBN se purificó por recristalización en éter dietílico antes del uso. PEO-bisamina (CAS 24991-53-5), PEO-diacrilato (CAS 26570-48-9), y PS-PEO (ver la fórmula a continuación) se adquirieron de Specific Polymers y se usaron sin purificación adicional. El butanodiol, el diisocianato de hexametileno, el dilaurato de dibutilestano, y la trietanolamina se adquirieron de Sigma Aldrich, y se usaron sin purificación adicional.



▪ Síntesis de los materiales nanocompuestos que comprenden una matriz de PMMA-PEO:

5 Procedimiento 1:

El compuesto del agrupamiento $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6$ se disolvió en 4 ml de THF seco, y se mezcló con PEO-diacrilato (al 1% en peso). La mezcla se calentó a 50°C con agitación para homogeneizarla, y el disolvente se evaporó. La mezcla PEO-diacrilato/ $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6$ se añadió a MMA destilado (al 20% en peso). La mezcla se homogeneizó en un baño de ultrasonidos durante 5 min. Se añadió el iniciador de radicales AIBN (0.2% en peso), y la mezcla se sometió a ultrasonidos durante 5 min. La disolución se mantuvo durante 72 h en una estufa a 70°C. Se obtuvo un material nanocompuesto sólido de color amarillo claro transparente, que se denomina PMMA1.

15 Procedimiento 2:

El compuesto del agrupamiento $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6$ se mezcló con PEO-diacrilato (al 10% en peso), y se le añadió MMA destilado (20% en peso de PEO-diacrilato/Mo a MMA). La mezcla se homogeneizó en un baño de ultrasonidos durante 5 min. Se añadió el iniciador de radicales AIBN (0.2% en peso), y la mezcla se homogeneizó en un baño de ultrasonidos durante 5 min. A continuación, la mezcla se mantuvo a 70°C en una estufa durante 72 h. Se obtuvo un material nanocompuesto sólido de color naranja oscuro, que se denomina PMMA2.

La tabla 5 a continuación muestra las temperaturas de transición vítrea (T_g) medidas por calorimetría diferencial de barrido 10K/min de dos muestras (2º ciclo de enfriamiento) (ver asimismo la figura 16).

Tabla 5

Muestra	Agrupamiento en PEO (% en peso)	Total del agrupamiento (% en peso)	AMM (mg)	POE (mg)	Grupo (mg)	T_g (°C)
PMMA1	1	0.2	800	200	2	81.3
PMMA2	10	2	800	200	20	61.3

30 ▪ Síntesis del material nanocompuesto que comprende una matriz de PS-PEO:

El PS-PEO se disolvió en 4 ml de THF seco, y se le añadió compuesto del agrupamiento $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6$ (1% en peso de la masa total). La mezcla se homogeneizó mediante agitación a 50°C, y el disolvente se evaporó. Se obtuvo un material nanocompuesto sólido de color naranja transparente, que se denomina PS.

35 La tabla 6 a continuación muestra la temperatura de transición vítrea (T_g) medida por calorimetría diferencial de barrido 10K/min de las muestras (2º ciclo de enfriamiento) (ver asimismo la figura 17).

Tabla 6

Muestra	Total del agrupamiento (% en peso)	PS-PEO (mg)	STPEO (% en peso)	Agrupamiento (mg)	T_g (°C)
PD	1	990	5-10	10	11.5

▪ Síntesis de los materiales nanocompuestos que comprenden una matriz de PU-PEO:

Procedimiento 1:

- 5 El compuesto del agrupamiento $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6$ se disolvió en 4 ml de THF seco, y se mezcló con una matriz de PEO-bisamina (al 1% en peso). La mezcla se calentó a 50°C con agitación para homogeneizarla, y el disolvente se evaporó. La mezcla de PEO-bisamina/ $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6$ (23% en peso de masa total) y butanodiol (BD, 11.5% en peso) se calentó hasta 80°C para fundir y proporcionar una mezcla homogénea. A eso, se le añadieron diisocianato de hexametileno (HDI, 60% en peso), el catalizador dilaurato de dibutilestano (DBTDL, 1 ml), y el reticulador trietanolamina (TEA, 2.9% en peso). La mezcla se mantuvo durante 72 h a 70°C para proporcionar un elastómero segmentado de color naranja claro. El material nanocompuesto obtenido se denomina PU1.

Procedimiento 2:

- 15 El compuesto del agrupamiento $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6$ se mezcló con la matriz de PEO-bisamina (al 10% en peso) calentando hasta 80°C durante 5 min (23% en peso de PEO-bisamina a la masa total). Una vez que la mezcla fue homogénea, se añadió butanodiol (BD, 11.5% en peso). A eso, se le añadieron diisocianato de hexametileno (HDI, 60% en peso), el catalizador laurato de dibutilestano (DBTL, 1 ml), y el reticulador trietanolamina (TEA, 2.9% en peso). La mezcla se mantuvo durante 72 h a 70°C para proporcionar un elastómero segmentado de color naranja oscuro. El material nanocompuesto obtenido se denomina PU2.

La tabla 7 a continuación muestra la composición de dos materiales, así como la T_g y las temperaturas de fusión (T_m), determinadas por DSC a razón de 10K/min de dos muestras (2º ciclo de enfriamiento) (ver asimismo la figura 1).

Tabla 7

Muestra	Agrupamiento en PEO (% en peso)	Total del agrupamiento (% en peso)	BD (mg)	IDH (mg)	POE (mg)	TEA (mg)	T_g (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)
PU1	1	0.23	100	525	200	25	-61.9	-36.9	-8.5
PU2	10	2.3	360	672	200	25	-62	-38	21

V-2. Propiedades ópticas

La siguiente tabla 8 recoge los datos ópticos de los materiales nanocompuestos anteriores.

Tabla 8

Muestra	λ_{max}	FWHM (cm^{-1})	AQY excitación 365 nm bajo aire	AQY después de 3 min bajo caudal de N ₂
PMMA1	700	2313	2.0	3.1
PD	700	2452	1.1	2.5
PU1	700	2449	2.8	3.4
PU2	690	2366	10.7	19.0
PMMA2	678	2492	3.0	5.0

REIVINDICACIONES

1. Material nanocompuesto sólido que consiste en una matriz polimérica en la que se dispersan sales de metal alcalino, hidronio o amonio, particularmente sales de metal alcalino de agrupamientos metálicos polianiónicos, siendo el amonio un catión $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4^+$, en el que R_1 a R_4 representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_6$, en el que la matriz polimérica comprende por lo menos un polímero o copolímero lineal o ramificado que contiene una o varias cadenas de poli(óxido de etileno) (PEO), estando dicho polímero o copolímero opcionalmente reticulado y presentando cada cadena de PEO por lo menos 4 unidades monoméricas de óxido de etileno, y

en el que las sales de agrupamientos metálicos polianiónicos interactúan con la matriz polimérica únicamente por medio de interacciones débiles entre el catión de metal alcalino, hidronio o amonio y las cadenas de PEO del polímero o copolímero.

2. Material nanocompuesto según la reivindicación 1, en el que las sales de los agrupamientos metálicos polianiónicos son sales o una mezcla de sales de la fórmula general $\text{A}_n\text{M}_6\text{X}'_8\text{L}^a_6$, en el que:

- A representa Cs, Na, K, un hidronio, o $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4$, en el que $\text{R}_1\text{-R}_4$ son como se definen en la reivindicación 1, preferentemente Cs, K, H_3O o NH_4 , más preferentemente Cs;
- n está comprendido entre 2 y 5, preferentemente n es igual a 2;
- M representa Mo, W, Re, o una mezcla de los mismos, preferentemente Mo o W;
- X' es un ligando interno y representa un átomo de halógeno o de calcógeno, preferentemente un átomo de halógeno, o una mezcla de los mismos; y
- L^a es un ligando apical y representa un átomo de halógeno, un ligando orgánico, o una mezcla de los mismos.

3. Material nanocompuesto según la reivindicación 2, en el que:

- X' representa Cl, Br, I, o una mezcla de los mismos, preferentemente Cl, Br o I; y
- L^a representa Cl, Br, I, CN, SCN, un carboxilato, o una mezcla de los mismos, preferentemente Cl, Br, I, SCN, un grupo $\text{C}_3\text{F}_7\text{COO}$ o un grupo $\text{C}_2\text{F}_5\text{COO}$.

4. Material nanocompuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que las sales de metal alcalino, hidronio o amonio de los agrupamientos metálicos polianiónicos se seleccionan de entre el grupo que consiste en $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$, $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$, $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_{14}$, $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Cl}_6$, $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{I}_6$, $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6$, $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_3\text{F}_7)_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{SCN}_6$, $\text{K}_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$, $\text{Cs}_2\text{W}_6\text{I}_{14}$, $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$, $(\text{H}_3\text{O})_2\text{W}_6\text{Cl}_{14}$, y mezclas de los mismos, preferentemente dichas sales de metal alcalino, hidronio o amonio de los agrupamientos metálicos polianiónicos luminiscentes son $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$, $\text{Cs}_2\text{W}_6\text{I}_{14}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{SCN}_6$, $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$ y/o $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6$.

5. Material nanocompuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el polímero o copolímero es:

- por lo menos un polímero de PEO lineal
- por lo menos un copolímero ramificado que contiene cadenas de PEO injertadas como cadenas laterales en la cadena de esqueleto del copolímero, o
- por lo menos un copolímero lineal o ramificado que contiene una o varias cadenas de PEO que son parte de la cadena de esqueleto del copolímero.

6. Material nanocompuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el polímero o copolímero comprende una o varias unidades monoméricas reticulables para ser reticuladas, siendo dichas unidades monoméricas reticulables particularmente restos emisores de luz, tales como grupos ureasilo y uretansilo.

7. Material nanocompuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la matriz polimérica comprende por lo menos un polímero de PEO lineal, opcionalmente con uno o dos restos emisores de luz idénticos o diferentes, tales como grupos ureasilo y uretansilo, injertados en sus extremos, estando tal polímero de PEO particularmente reticulado con dichos restos emisores de luz.

- 5 8. Material nanocompuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que dicho polímero o copolímero se selecciona de entre el grupo que consiste en PEO, PEO-ureasilo reticulado, PEO-uretansilo reticulado, polimetacrilato de metilo-metacrilato de poli(óxido de etileno) (PMMA-PEOMA), polidimetilsiloxano-PEO (PDMS-PEO), polivinilpirrolidona-PEO (PVP-PEO), poliuretano-PEO (PU-PEO), poliestireno-PEO (PS-PEO), polietileno-PEO (PE-PEO), poliéster-PEO (PES-PEO), poliamida-PEO, policaprolactona-PEO, y mezclas de los mismos.
- 10 9. Procedimiento para preparar un material nanocompuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende una etapa de sumergir la matriz polimérica en una disolución que contiene las sales de metal alcalino, hidronio o amonio disueltas de los agrupamientos metálicos polianiónicos.
10. Procedimiento para preparar un material nanocompuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende una etapa de:
- 15 - polimerizar las unidades monoméricas del polímero o copolímero como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 5 a 8, o
- reticular un precursor polimérico o copolimérico para obtener un polímero o copolímero reticulado como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 6 a 8,
- 20 en un medio de reacción que contiene las sales de metal alcalino, hidronio o amonio de los agrupamientos metálicos polianiónicos.
- 25 11. Dispositivo fotónico, por ejemplo optoelectrónico, que comprende un material nanocompuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
12. Dispositivo fotónico según la reivindicación 11, en el que es un diodo emisor de luz (LED) revestido con una película del material nanocompuesto.
- 30 13. Utilización de un material nanocompuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 o un dispositivo optoelectrónico o fotónico según la reivindicación 11 o 12 como un emisor de fosforescencia, preferentemente en la región del rojo y del infrarrojo cercano (rojo - NIR) del espectro electromagnético.
- 35 14. Utilización de un material nanocompuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 o un dispositivo optoelectrónico o fotónico según la reivindicación 11 o 12 para la iluminación del crecimiento de cultivos.
15. Utilización de un material nanocompuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 o un dispositivo optoelectrónico o fotónico según la reivindicación 11 o 12 para generar oxígeno singlete.

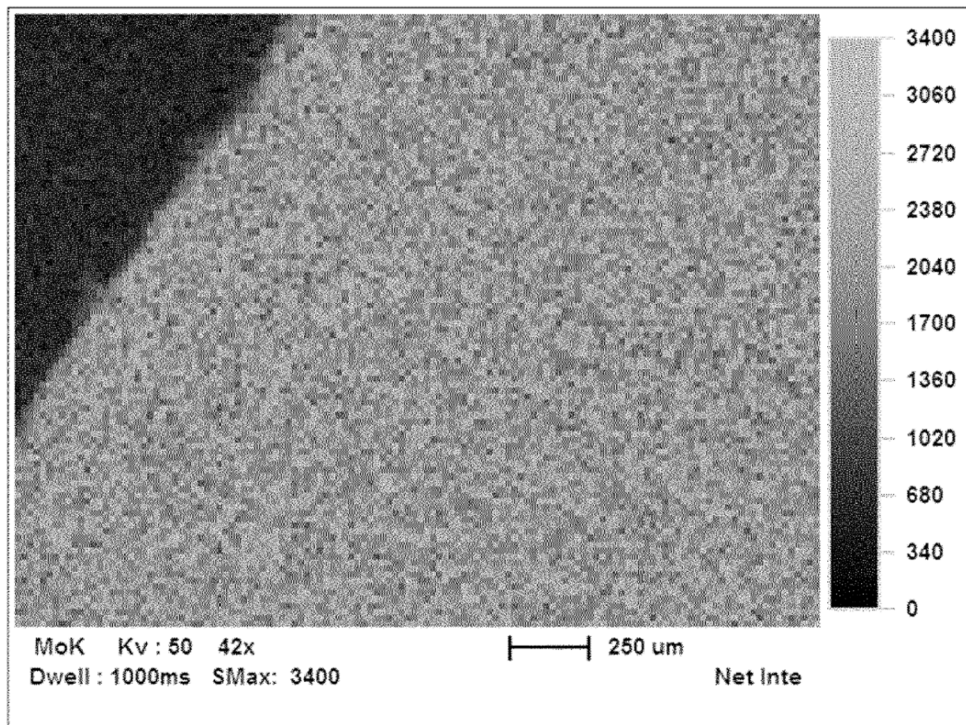


Fig. 1

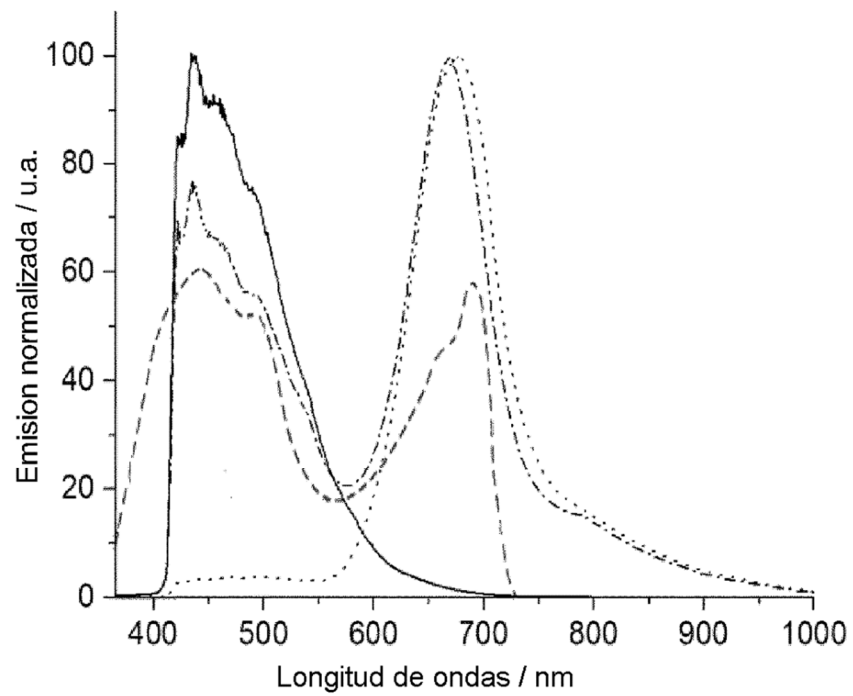


Fig. 2

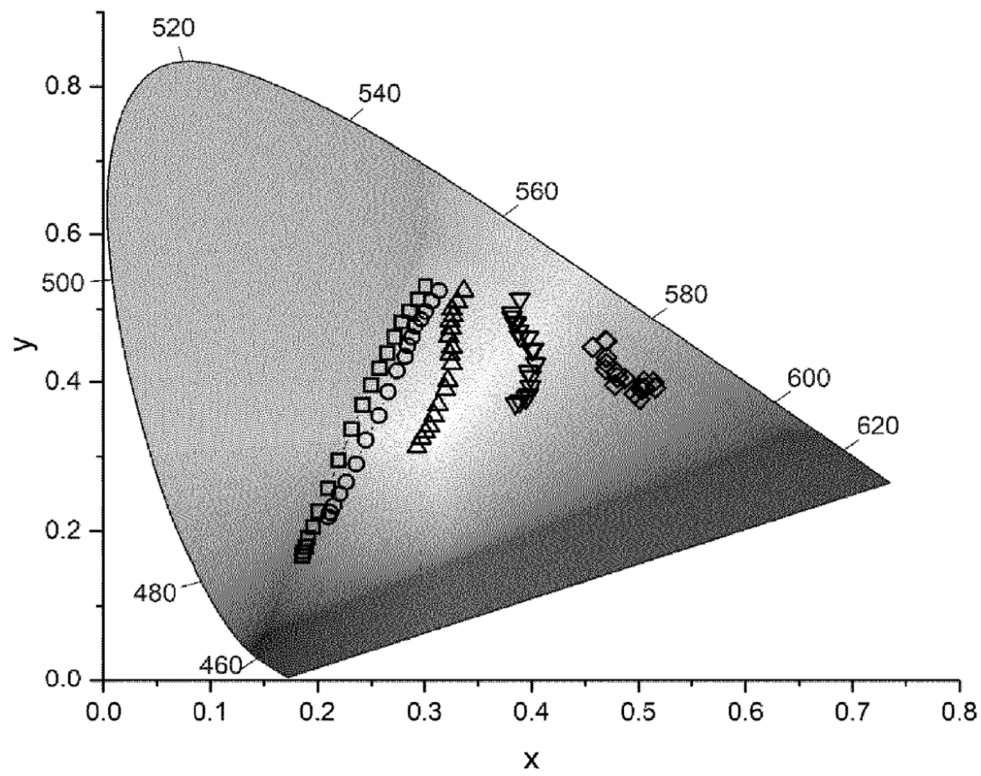


Fig. 3

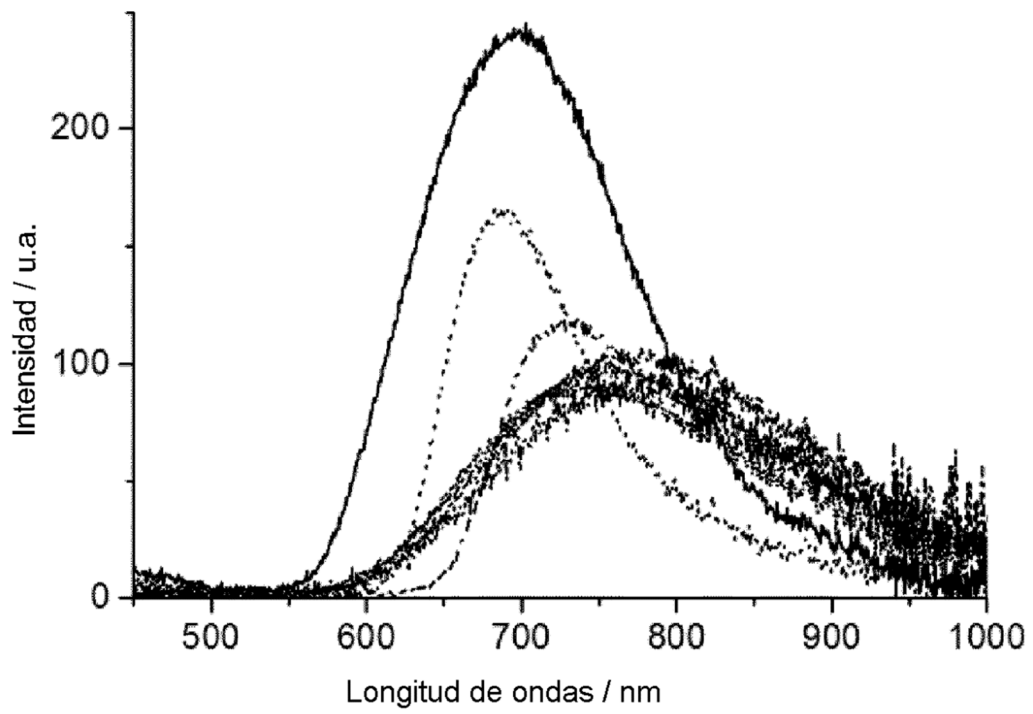


Fig. 4

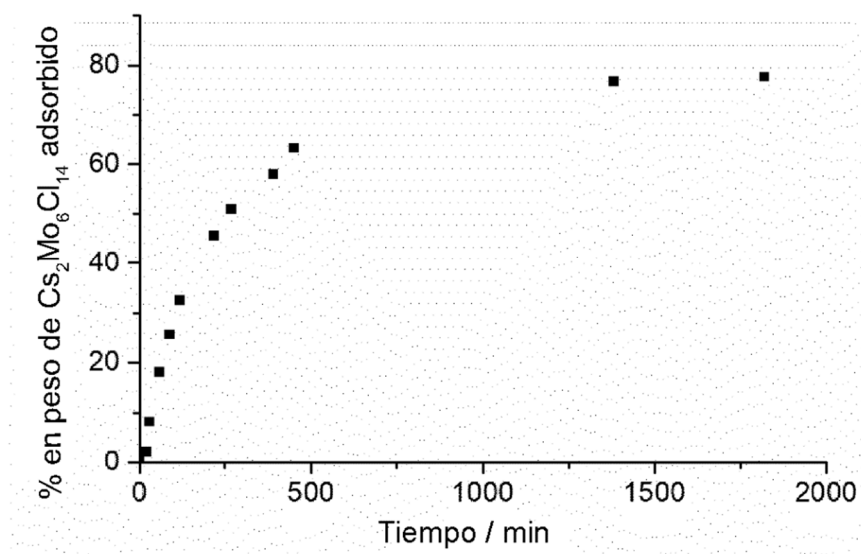


Fig. 5

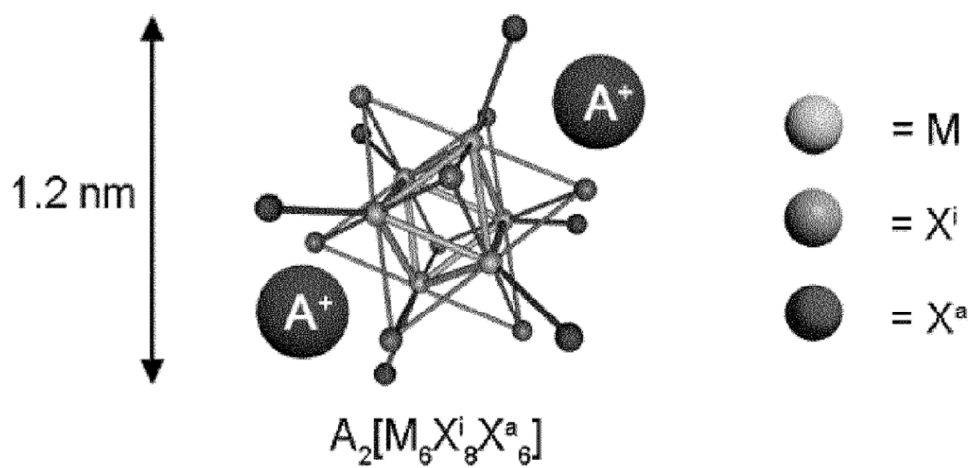


Fig. 6a

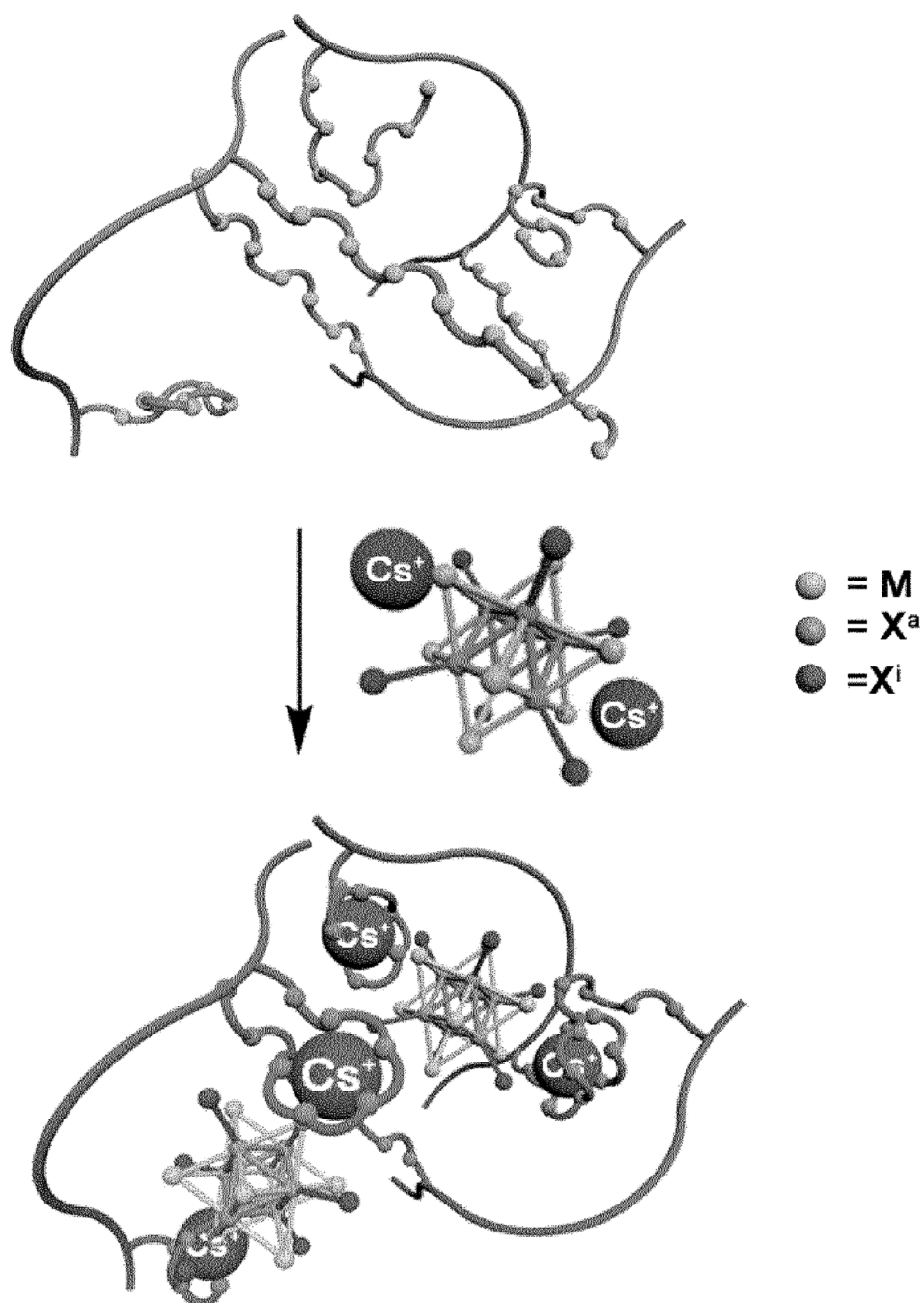


Fig. 6b

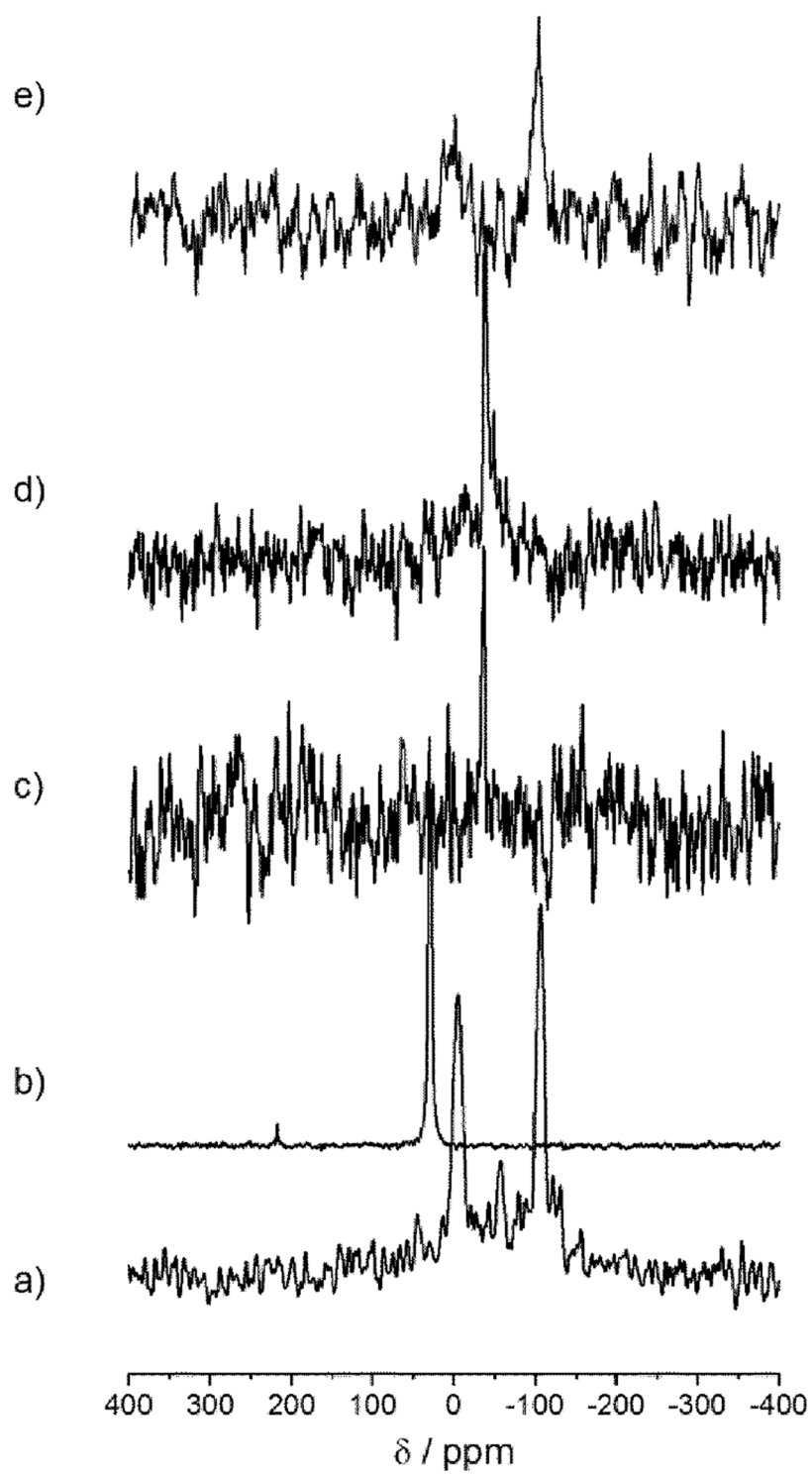


Fig. 7

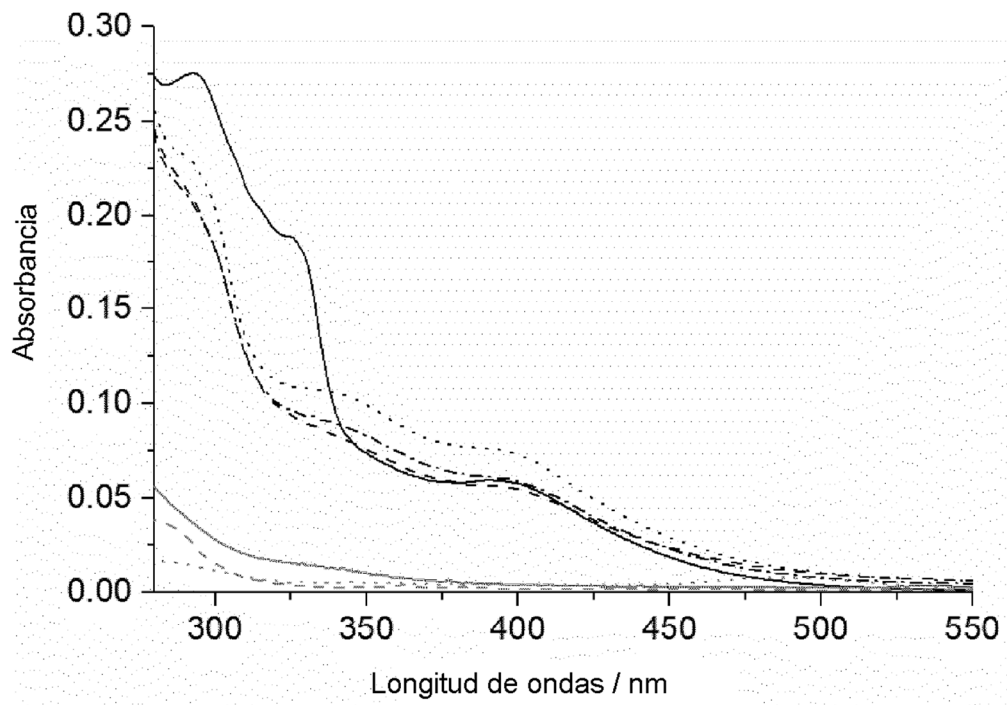


Fig.8

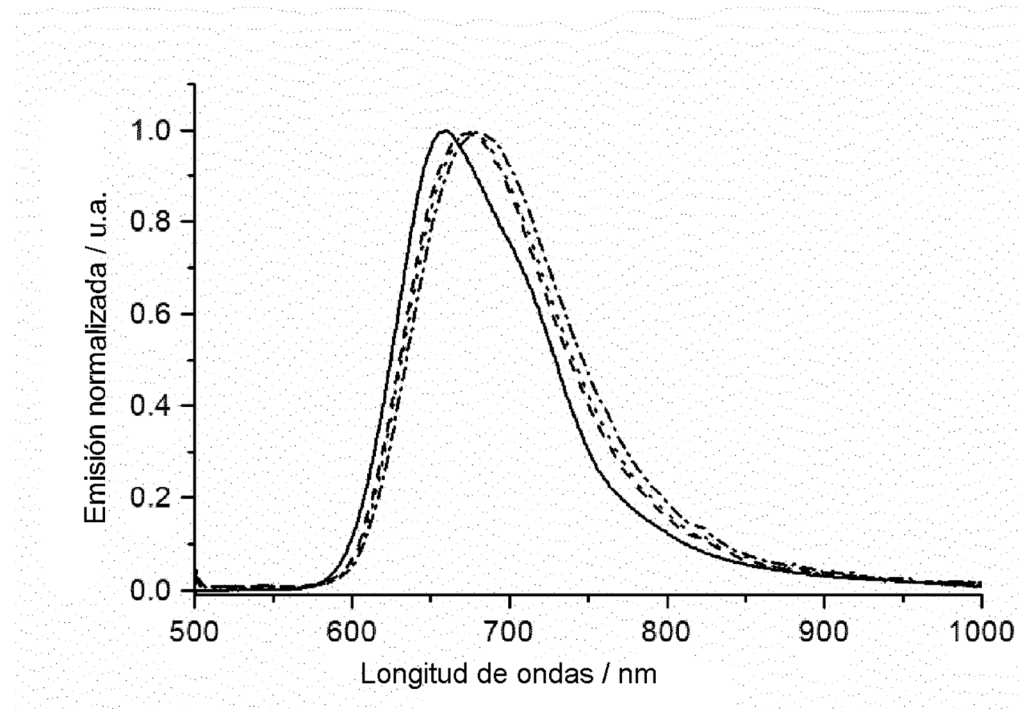


Fig.9

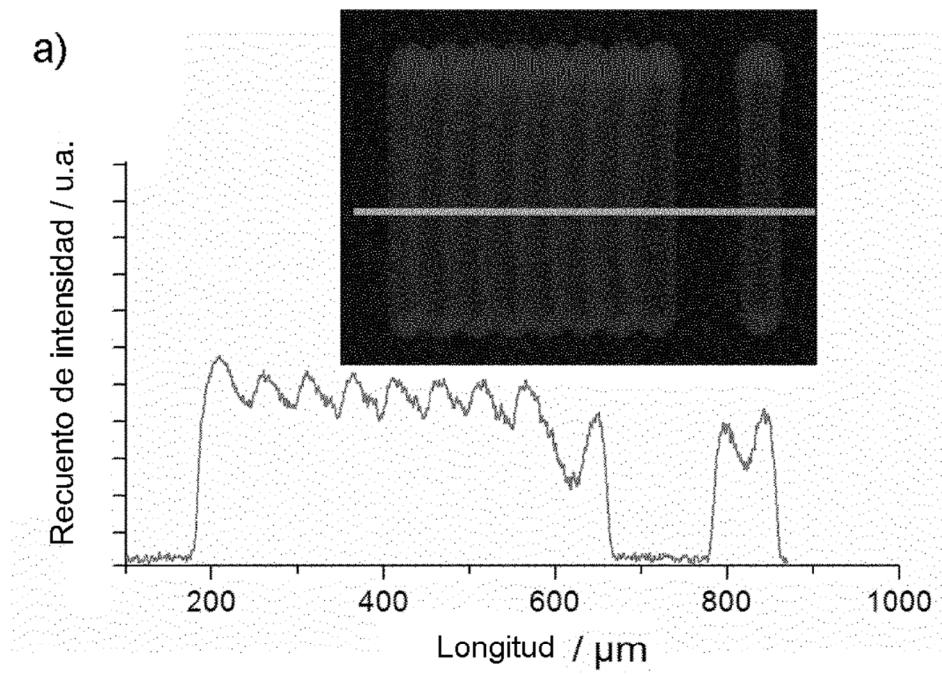


Fig. 10a

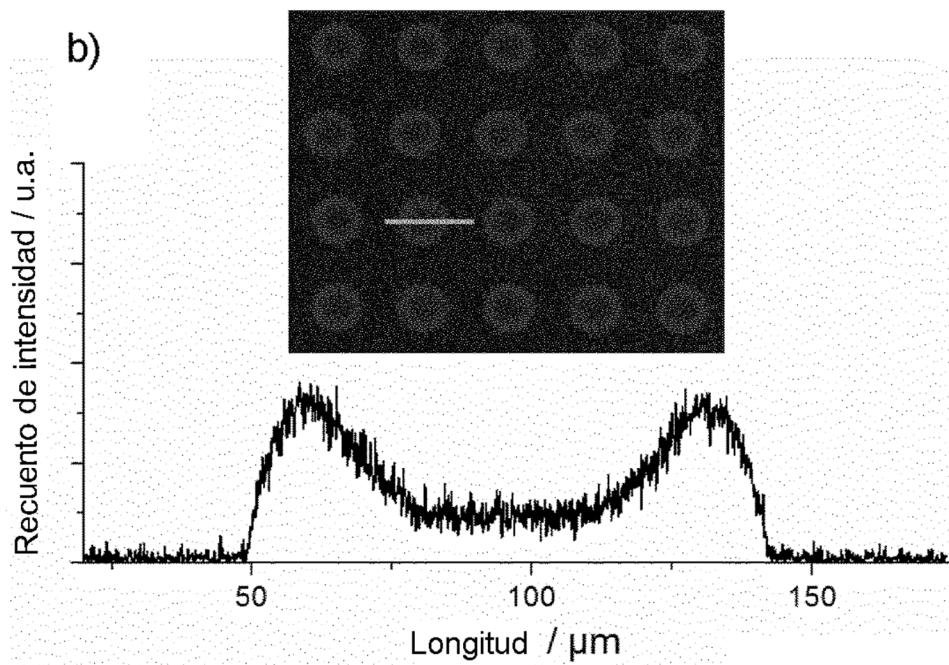


Fig. 10b

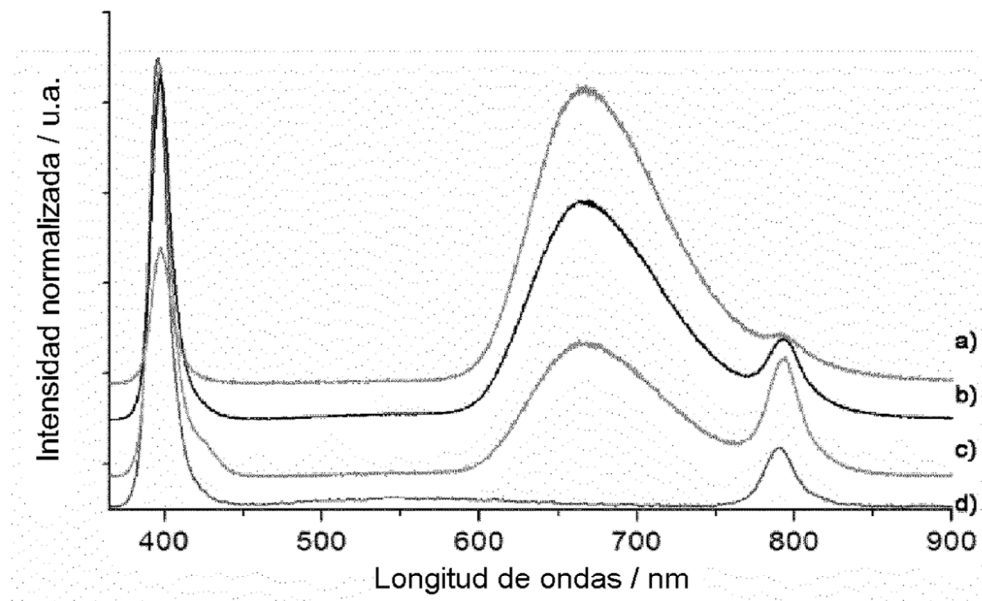


Fig. 11a

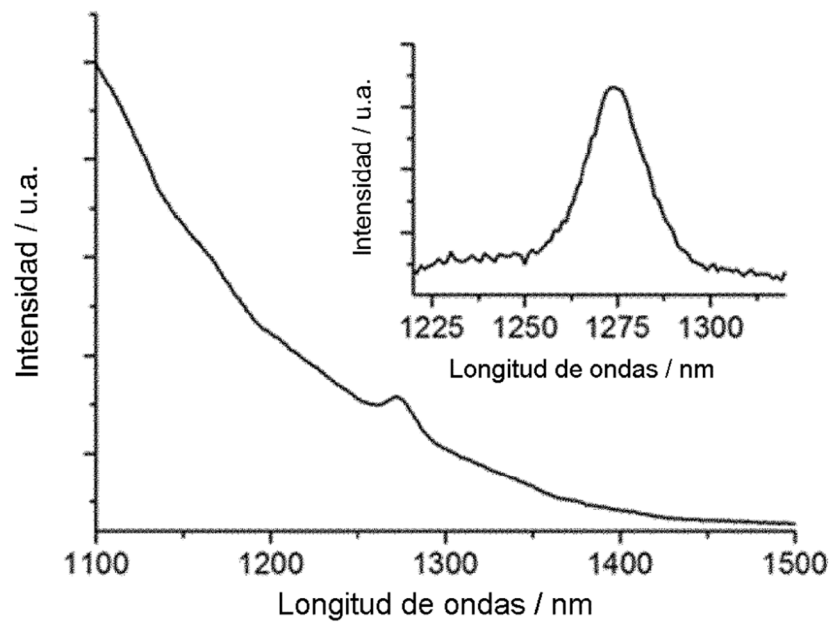


Fig. 11b

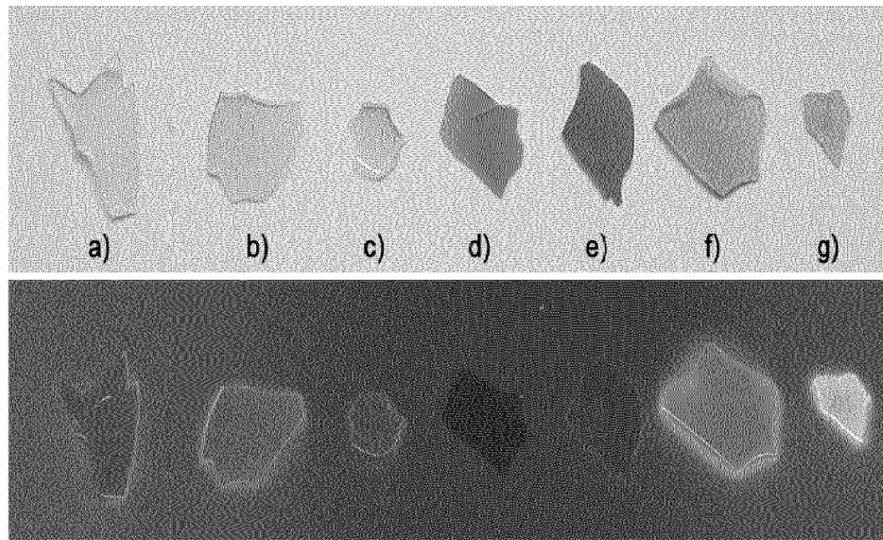


Fig.12

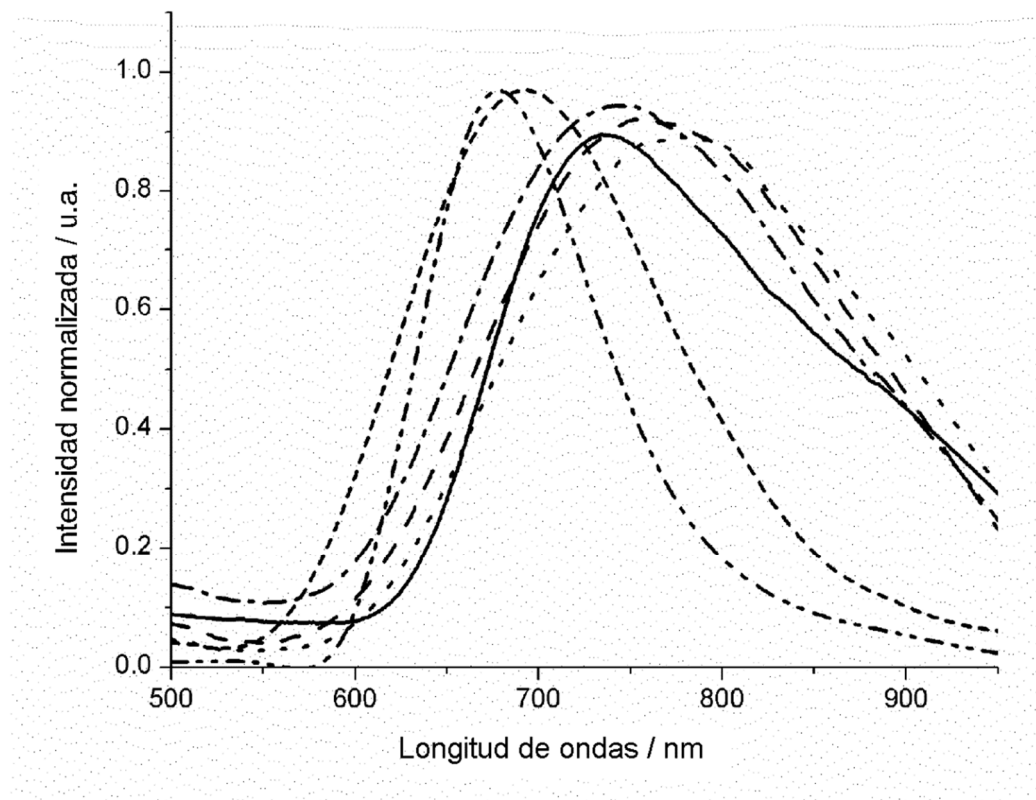


Fig.13

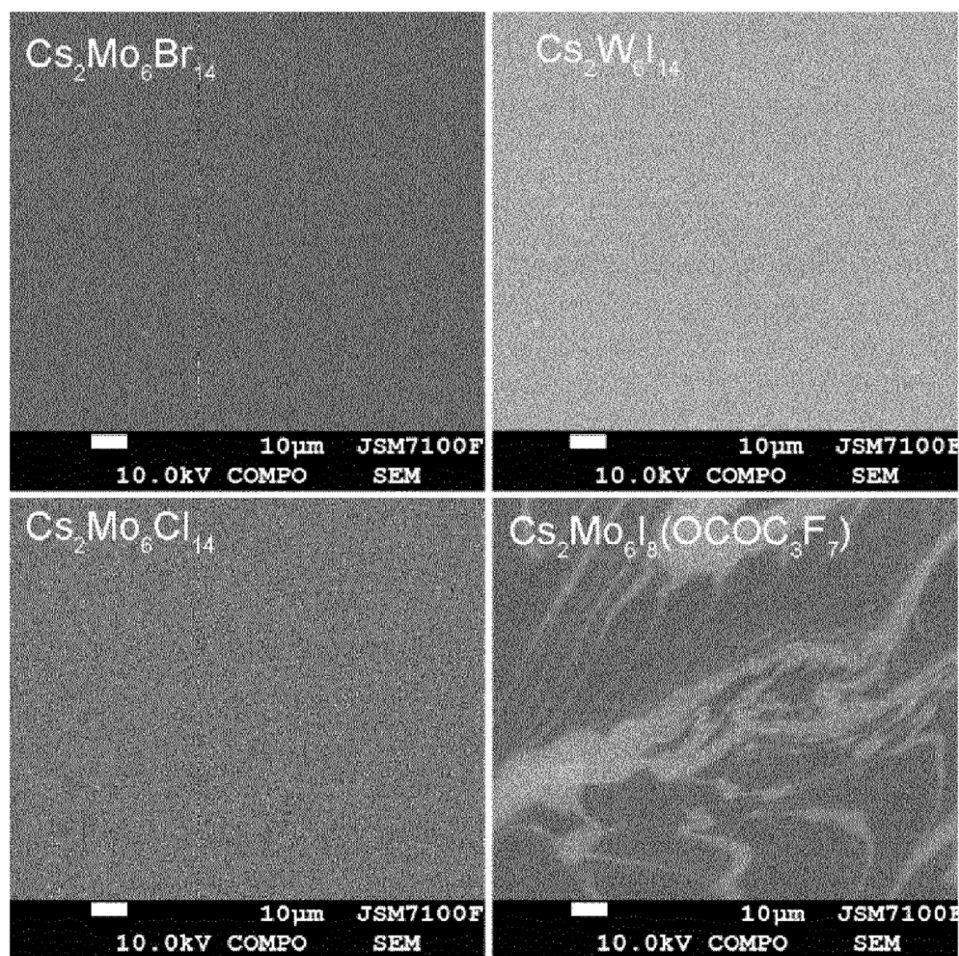


Fig.14

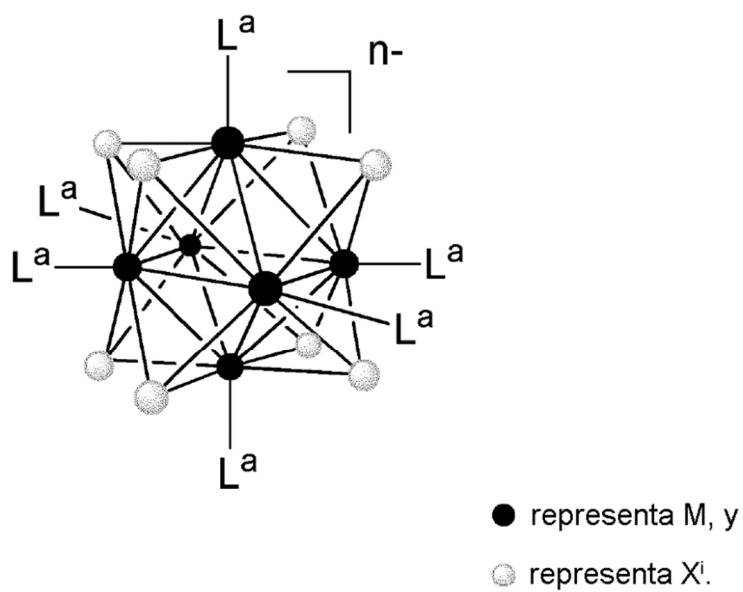


Fig.15

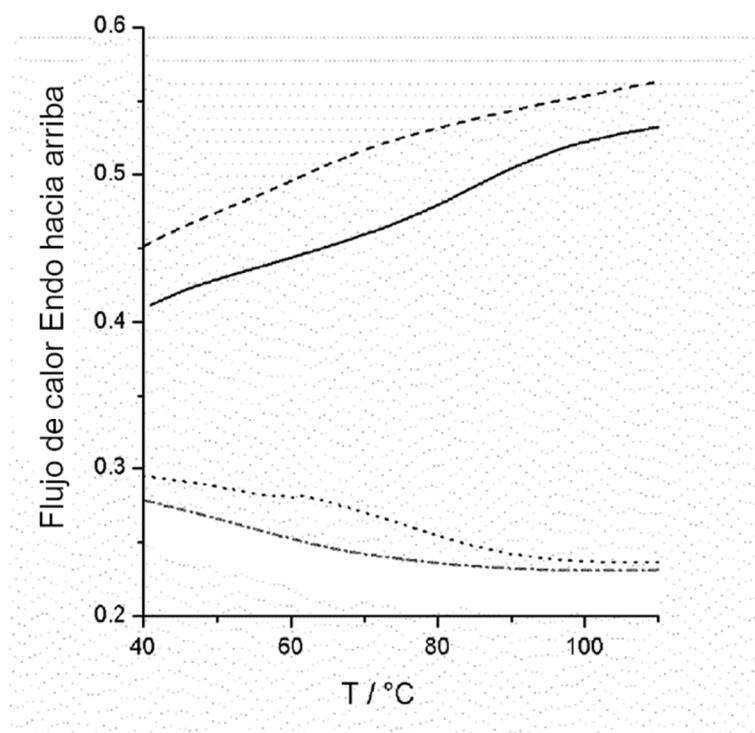


Fig.16

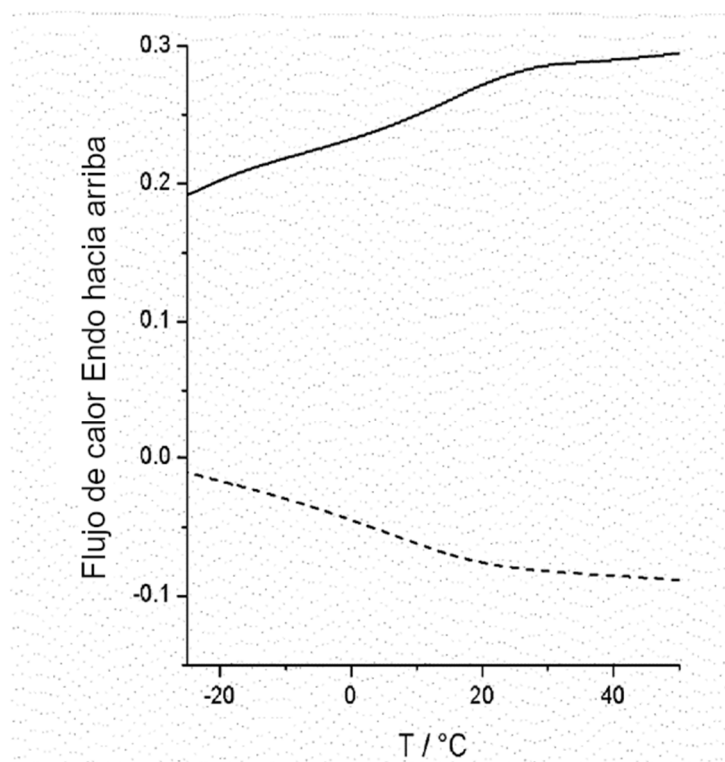
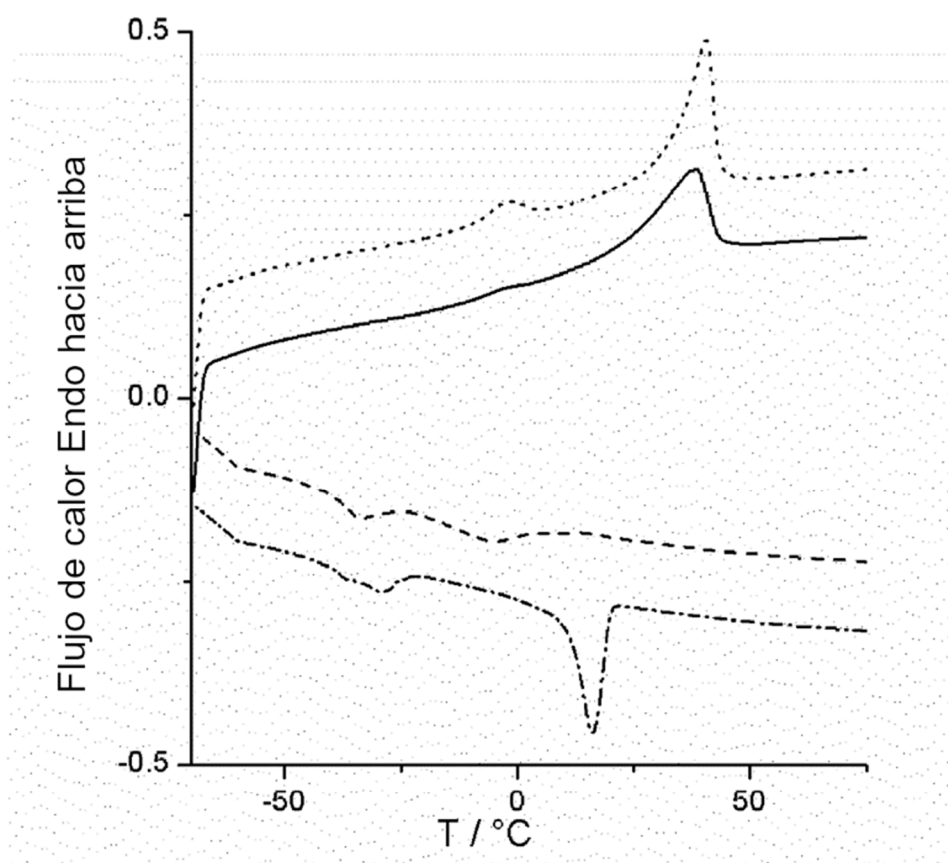


Fig.17

**Fig.18**