

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 684 052**

21 Número de solicitud: 201730445

51 Int. Cl.:

C08G 61/12 (2006.01)
C07F 5/04 (2006.01)
C09B 69/10 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01)
C09K 11/00 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

28.03.2017

43 Fecha de publicación de la solicitud:

01.10.2018

71 Solicitantes:

FUNDACIÓN IMDEA ENERGÍA (100.0%)
Avda. Ramón de la Sagra,3 Parque Tecnológico
de Mostoles
28935 Mostoles (Madrid) ES

72 Inventor/es:

GARCÍA SÁNCHEZ, Alba;
GARCÍA LÓPEZ, Carmen;
REÑONES BRASA, Patricia;
FRESNO, Fernando;
LIRAS TORRENTE, Marta y
DE LA PEÑA O'SHEA, Victor A.

74 Agente/Representante:

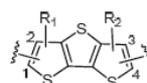
PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **POLÍMEROS CONJUGADOS POROSOS, MATERIALES QUE LOS COMPRENDEN, MÉTODO DE PREPARACIÓN Y USO DE LOS MISMOS**

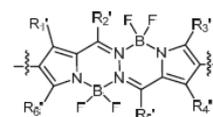
57 Resumen:

Polímeros conjugados porosos, materiales que los comprenden, método de preparación y uso de los mismos.

Polímeros conjugados porosos (PCP) formados por unidades repetidas que comprenden un núcleo que comprende al menos un grupo arilo, estando el núcleo unido a al menos tres ramificaciones, donde cada ramificación comprende una estructura de fórmula I o bien una estructura de fórmula II, donde los sustituyentes se definen como en la descripción. La presente invención también se refiere a materiales híbridos que comprenden un PCP como se define en la presente invención y un semiconductor inorgánico, así como a los métodos de preparación de los mismos. La invención también hace referencia al uso de los PCPs y los materiales híbridos como fotocatalizadores.



(I)



(II)

**POLÍMEROS CONJUGADOS POROSOS, MATERIALES QUE LOS
COMPRENDEN, MÉTODO DE PREPARACIÓN Y USO DE LOS MISMOS**

DESCRIPCIÓN

5 La presente invención se refiere a polímeros conjugados porosos, así como a materiales híbridos que comprenden dichos polímeros. También es objeto de la presente invención el procedimiento de preparación tanto de los polímeros como de los materiales híbridos y el uso de éstos como fotocatalizadores.

ESTADO DE LA TÉCNICA

10

La fotocatálisis está basada en la promoción de electrones de su nivel de energía fundamental a otro superior cuando una sustancia (el fotocatalizador, generalmente, pero no necesariamente, un semiconductor de banda ancha) es irradiado con luz de la longitud de onda adecuada. Estos electrones excitados, junto con las cargas positivas (huecos) que dejan en el nivel fundamental, pueden reaccionar con especiesceptoras y dadoras de electrones, respectivamente, catalizando así reacciones de oxidación-reducción. Las implicaciones científicas y tecnológicas de este principio están ampliamente reconocidas hoy en día, puesto que dan lugar a aplicaciones en diferentes campos como la eliminación de contaminantes, la inactivación de bacterias, la producción de combustibles y la síntesis de productos de valor añadido sin necesidad de temperaturas y presiones elevadas, y utilizando la luz como fuente de energía.

15

20

La fotosíntesis artificial es un campo de investigación dentro de la fotocatálisis que intenta imitar la fotosíntesis natural de las plantas con el fin de convertir dióxido de carbono y agua en combustibles y productos químicos, utilizando para ello una fuente de luz, como puede ser el Sol. (*Chem. Commun.* 52 (2015) 35–59). Los procesos de fotorreducción de CO₂ y de producción de hidrógeno a partir de agua se encuentran englobados en este campo de investigación. El desarrollo de nuevos materiales fotocatalizadores que mejoren ambos procesos es una de las áreas más prometedoras dentro de este campo. Una gran variedad de materiales han sido empleados como fotocatalizadores en ambos procesos y su impacto en patentes de invención ha sido analizado en 2014 por Protti y col. (*Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 19790–19827), siendo los semiconductores inorgánicos y, en especial, el TiO₂, los más importantes tanto por el número de contribuciones como por los

25

30

resultados obtenidos (*ACS Catal.* 6 (2016) 7485–7527). Existen diversos ejemplos del uso de catalizadores de naturaleza orgánica, generalmente moléculas pequeñas empleadas como sensibilizadores, y está descrito un polímero lineal basado en bipiridina complejada a Ru(II) (JPS5730727 (A)). Por otra parte, también ha sido publicado el uso de un polímero semiconductor de polianilina para preparar un material compuesto con TiO₂ y su uso posterior en fotosíntesis artificial, en particular, en fotoreducción de CO₂ (*Chem. Commun.* 51 (2015) 13654–13657).

Uno de los inconvenientes que plantean los materiales descritos hasta la fecha es que presentan velocidades muy altas de recombinación de los electrones fotogenerados, lo que provoca bajos rendimientos en los procesos fotocatalíticos.

Los materiales híbridos basados en la mezcla de dos semiconductores inorgánicos mejoran estos procesos fotocatalíticos debido a que la sinergia entre ambos materiales da lugar a una mejora en la separación de cargas producida por la acción de la luz, asociada a un incremento en la producción y un mayor control de la selectividad.

Los polímeros conjugados microporosos, “*conjugated microporous polymers*”, cuyo acrónimo en inglés es CMP, son una subclase de materiales porosos que están relacionados con estructuras tales como zeolitas, redes metal-orgánicas y redes covalentes orgánicas. Aunque en un primer estadio el diseño de estos materiales estaba centrado en la síntesis de sistemas microporosos, la gran

versatilidad textural de los monómeros seleccionados y de los polímeros obtenidos permite la síntesis de materiales multimodales con un control de la porosidad intrínseca que comprende del rango de los micro a los meso poros. Esta característica permite no solo un control en la difusión de los reactivos sino también en la selectividad a determinados productos. Los CMPs poseen muchas de las

propiedades a los semiconductores inorgánicos tales como conductividad, rigidez mecánica e insolubilidad. Los CMPs se sintetizan a través del enlace covalente de fragmentos de moléculas conjugadas, adquiriendo una estructura tridimensional gracias a la formación de enlaces π-π que favorecen su apilamiento (*Chem. Soc. Rev.* (2013) 42, 8012). Los CMPs tienen aplicaciones en almacenamiento y

separación de corrientes de gases, catálisis, dispositivos de absorción y emisión de luz, sensores y almacenamiento de energía eléctrica (*Polymer Int.* 63 (2013) 381). Sus propiedades fotofísicas pueden ser moduladas en función de la naturaleza de los monómeros de partida. En el documento WO2009022187 ya se hace referencia

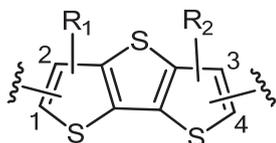
a este tipo de polímeros, donde se describe por primera vez CMPs formados exclusivamente de unidades arilo sin heteroátomos.

Recientemente, se ha descrito el uso tanto de polímeros conjugados no porosos (*Angew. Chem. - Int. Ed.* 55 (2016) 1792–1796) como de polímeros conjugados microporosos (*J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 7681–7686., *Chem. Commun.* 52 (2016) 10008–10011 y *Angew. Chem. - Int. Ed.* 55 (2016) 9202–9206) como fotocatalizadores para la producción de hidrógeno. Como alternativa mejorada a los fotocatalizadores conocidos en el estado de la técnica, la presente invención proporciona nuevos materiales fotocatalizadores basados en polímeros conjugados porosos (con micro y mesoporos), que presentan una gran eficacia en la producción de combustibles solares y de productos de valor añadido por fotosíntesis artificial, esto es, en procesos de producción de hidrógeno a partir de agua así como de reducción de CO₂. En particular, la presente invención describe nuevos polímeros conjugados porosos que contienen la unidad estructural conocida como BOPHY, divulgada en el documento WO2015077427A1, o bien la unidad estructural tipo ditiotiofeno fusionado, cuyo acrónimo es DTT (*Bull. Korean Chem. Soc.* 29 (2008) 891–893 y *RSC Adv.* 5 (2015) 65192–65202), así como nuevos materiales híbridos que comprenden dichos polímeros conjugados porosos.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a polímeros conjugados porosos (PCPs) que comprenden unidades repetidas que comprenden:

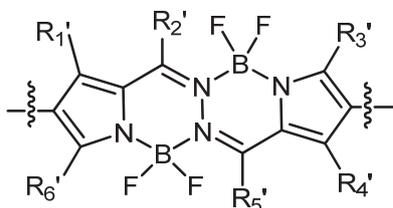
- un núcleo que comprende al menos un grupo arilo y
- ramificaciones, donde cada ramificación comprende una estructura de fórmula I o bien una estructura de fórmula II:



(I)

donde R₁ y R₂ cada uno representa independientemente H, alquilo C₁-C₄, -Ph, -PhOCH₃, -SO₃, -COOR₇, -PO₃, -NO₂, -NH₂, -C≡CH, -SH, -SCOCH₃; R₇ es seleccionado entre H y alquilo C₁-C₄,

y donde R_1 y R_2 se sitúan en las posiciones 2 y 4 ó 1 y 4 ó 2 y 3 respectivamente en la estructura (I)



5

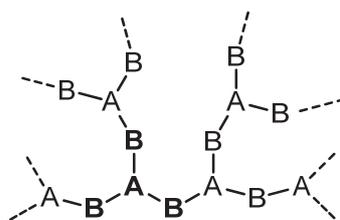
(II)

donde R_1' , R_2' , R_3' , R_4' , R_5' y R_6' cada uno representa independientemente H, alquilo C_1 - C_4 , -Ph, -PhOCH₃, -SO₃, -COOR₇', -PO₃, -NO₂, NH₂, -C≡CH, -SH, -SCOCH₃; R_7' es seleccionado entre H y alquilo C_1 - C_4

y donde el núcleo está unido al menos a tres ramificaciones a través de enlaces simples -C-C- o de enlaces triples -C≡C- entre el grupo arilo o arilos del núcleo y la estructura de fórmula I o la estructura de fórmula II, y donde cada ramificación está unida a dos núcleos.

De esta forma, dos unidades contiguas comparten una de sus ramificaciones. Es decir, una unidad se une a otra unidad a través de una ramificación que ambas unidades comparten.

De forma esquemática, para el caso de que cada núcleo esté unido a tres ramificaciones, se podría representar de la siguiente manera:



20 donde A representaría a un núcleo y B a una ramificación. Cada unidad AB₃ se une a otras unidades AB₃ compartiendo las ramificaciones B.

De la misma manera, para el caso de que cada núcleo esté unido a más ramificaciones, cada unidad AB_n se uniría a otras unidades AB_n compartiendo las ramificaciones B, siendo n el número de ramificaciones B unidas a cada núcleo A.

25 Otro aspecto de la presente invención se refiere a un material híbrido orgánico-inorgánico que comprende un PCP, como el definido anteriormente, y un semiconductor inorgánico.

Un tercer aspecto de la presente invención se refiere al método de preparación de un PCP definido en el primer aspecto de la presente invención.

5 Un cuarto aspecto de la presente invención se refiere al método de preparación del material híbrido orgánico-inorgánico que comprende un PCP y un semiconductor inorgánico.

10 Un objeto último de la presente invención se refiere a la utilización de los PCPs, definidos en la presente invención o de los materiales híbridos mencionados anteriormente como fotocatalizadores, preferentemente en fotosíntesis artificial, esto es, en procesos de producción de hidrógeno a partir de agua así como de reducción de CO₂ en presencia de agua.

15 En la presente invención el término "arilo" se refiere a una cadena carbocíclica aromática, que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, pudiendo ser de anillo único o múltiple, en este último caso con anillos separados y/o condensados. Los grupos arilo son, por ejemplo pero sin limitarse, fenilo, naftilo, difenilo, etc. Preferiblemente el grupo arilo es un fenilo.

20 El grupo arilo presente en los núcleos puede estar sustituido o no sustituido. El arilo puede llevar opcionalmente uno o más sustituyentes. Opcionalmente, al menos uno de dichos sustituyentes puede ser, por ejemplo, amino, alquilo C₁-C₄, haloalquilo (por ejemplo trifluorometilo), azida, flúor, alquenoC₁-C₄, hidroxilo, tiol, éster, amida, uretano, carbonato, acetato, éter, tioéter.

25 El término "alquilo" se refiere, en la presente invención, a cadenas alifáticas, lineales o ramificadas, que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, *n*-butilo, *terc*-butilo, *sec*-butilo. Los grupos alquilo pueden estar opcionalmente sustituidos por uno o más sustituyentes tales como hidroxilo, azida, ácido carboxílico o un grupo sustituido o no sustituido seleccionado de entre amino, amido, éster carboxílico, éter, tiol, acilamino o carboxamido.

30 En la presente invención, se entiende por semiconductor aquel material cuya conductividad se encuentra comprendida entre la de los materiales conductores y la de los aislantes y en el cual la densidad de carga de corriente eléctrica puede ser cambiada por factores externos.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de

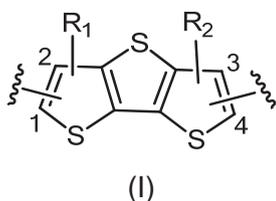
la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

5 En un primer aspecto, la presente invención se refiere, tal y como se ha comentado en el apartado anterior, a polímeros conjugados porosos (PCPs) que comprenden unidades repetidas que, a su vez, comprenden:

- un núcleo que comprende al menos un grupo arilo y
- ramificaciones, donde cada ramificación comprende una estructura de

10 fórmula I o bien una estructura de fórmula II:

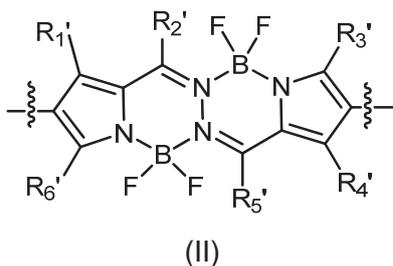


15 donde R_1 y R_2 cada uno representa independientemente H, alquilo C_1-C_4 , -Ph, -PhOCH₃, -SO₃, -COOR₇, -PO₃, -NO₂, -NH₂, -C≡CH, -SH, -SCOCH₃;

R_7 es seleccionado entre H y alquilo C_1-C_4 ,

y donde R_1 y R_2 se sitúan en las posiciones 2 y 4 ó 1 y 4 ó 2 y 3 respectivamente en la estructura (I),

20



donde R_1' , R_2' , R_3' , R_4' , R_5' y R_6' cada uno representa independientemente H, alquilo C_1-C_4 , -Ph, -PhOCH₃, -SO₃, -COOR₇, -PO₃, -NO₂, -NH₂, -C≡CH, -SH, -SCOCH₃;

25 R_7' es seleccionado entre H y alquilo C_1-C_4 ;

y donde el núcleo está unido al menos a tres ramificaciones a través de enlaces simples -C-C- o de enlaces triples -C≡C- entre el grupo arilo o arilos del núcleo y la

estructura de fórmula I o la estructura de fórmula II y donde cada ramificación está unida a dos núcleos.

Luego, cada núcleo está unido a al menos tres ramificaciones y cada ramificación, que comprende una estructura de fórmula I o bien de fórmula II, está unida a dos

5

Preferiblemente, R_1 y R_2 en la fórmula (I) se encuentran en posiciones 2 y 3 respectivamente.

El grupo arilo presente en los núcleos puede estar sustituido o no sustituido. El arilo puede llevar opcionalmente uno o más sustituyentes. Opcionalmente, al menos uno

10

de dichos sustituyentes puede ser, por ejemplo, amino, alquilo C_1-C_4 , haloalquilo (por ejemplo trifluorometilo), azida, flúor, alqueno C_1-C_4 , hidroxilo, tiol, éster, amida, uretano, carbonato, acetato, éter, tioéter.

Además, los núcleos pueden tener varios grupos arilo y pueden tener varias configuraciones, por ejemplo, pueden incluir tres grupos arilo, preferiblemente

15

fenilo, unidos a un átomo central de nitrógeno o a otro grupo central fenilo o puede incluir cuatro grupos fenilo unidos a un átomo de carbono central.

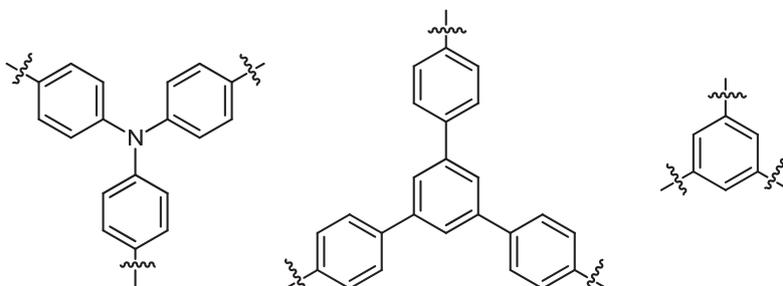
Preferiblemente, los polímeros conjugados de la presente invención tienen un área superficial específica superior a $10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y más preferiblemente superior a $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

20

Los PCPs descritos en la presente invención presentan tamaños de poro 1-50 nm, preferiblemente inferiores a 2 nm. Ambos parámetros (área superficial específica y tamaño de poro) son determinados a partir de sus isotermas de adsorción de N_2 .

En una realización preferida, los PCPs de la presente invención presentan núcleos unidos a tres ramificaciones. Preferiblemente, los núcleos unidos a tres ramificaciones son seleccionados entre los siguientes:

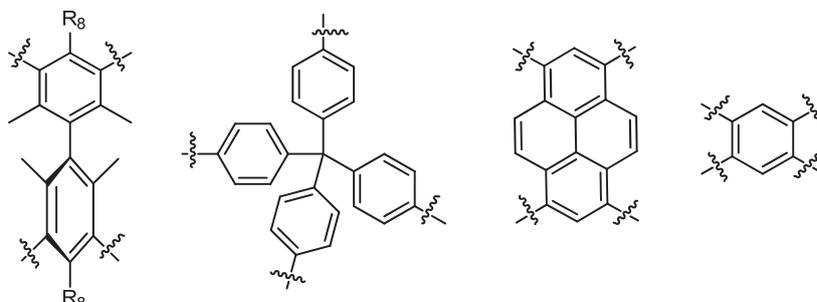
25



En otra realización preferida, los PCPs de la presente invención presentan núcleos unidos a cuatro ramificaciones.

Preferiblemente, los núcleos unidos a cuatro ramificaciones son seleccionados entre los siguientes:

5



Donde R_8 puede ser H, metilo o halógeno seleccionado entre flúor, cloro, bromo o yodo.

10 Otro aspecto de la presente invención se refiere a un material híbrido orgánico-inorgánico que comprende un polímero conjugado poroso, como se ha definido en la presente invención, y al menos un semiconductor inorgánico.

En el material híbrido orgánico-inorgánico, el polímero o macropartículas poliméricas se encuentran rodeadas de nanopartículas del semiconductor inorgánico. Sin embargo, el polímero en los materiales híbridos no afecta a la estructura cristalina del semiconductor inorgánico.

15 El polímero puede estar en cualquier proporción en el material híbrido. Preferiblemente entre el 0,1-99,9% en peso respecto al material híbrido.

Más preferiblemente, el PCP se encuentra en el material híbrido en una proporción del 1, 5, 10 o 15% en peso respecto a dicho material.

20 Preferiblemente, los semiconductores inorgánicos son compuestos formados por la combinación de al menos un elemento no metálico y/o al menos un elemento metálico. Entre los posibles semiconductores inorgánicos utilizados se encuentran los siguientes compuestos: TiO_2 , $TiSi$, ZnO , $NaTaO_3$, $NaNbO_3$, SnO_2 , In_2O_3 , Fe_2O_3 , WO_3 , InP , C_3N_4 , GaN , BN , ZnS , CdS , $ZnSe$, $CdSe$, $CdTe$, $BiWO_6$, $BiVO_4$.

Preferiblemente el semiconductor inorgánico es TiO_2 .

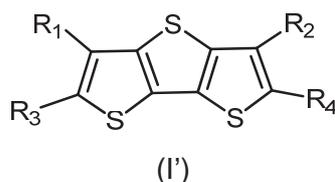
Los compuestos inorgánicos pueden estar dopados o aditivados con distintos elementos metálicos y/o no metálicos, o bien por dos elementos no metálicos, además de compuestos organometálicos que contengan elementos metálicos. Por ejemplo, pueden estar dopados con Fe, Sn, Nb, Cr, N, C, P... o incluir aditivos

30

como nanopartículas metálicas (por ejemplo, de Au, Ag, Pt, Pd, Ru, Re, Cu, Fe, Ni, Co,...), o compuestos y aleaciones de las mismas.

Otro aspecto de la presente invención se refiere al método de preparación de los PCPs de la presente invención.

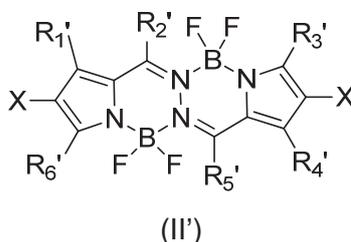
- 5 Los PCPs son obtenidos por el acoplamiento en presencia de Pd(0) o Pd (II) de un monómero halogenado derivado del ditiotiofeno (DDT) de fórmula I':



- 10 donde R₁ y R₄ ó R₁ y R₂ ó R₃ y R₄ son halógenos seleccionados entre flúor, cloro bromo o yodo y el resto de los sustituyentes R₃ y R₂, R₃ y R₄ ó R₁ y R₂ son independientemente H, alquilo C₁-C₄, -Ph, -PhOCH₃, -SO₃, -COOR₇, -PO₃, -NO₂, -NH₂, -C≡CH, -SH, -SCOCH₃;

R₇ es seleccionado entre H y alquilo C₁-C₄,

- 15 o bien de un monómero halogenado de fórmula II':



donde R₁' , R₂' , R₃' , R₄' , R₅' y R₆' cada uno representa independientemente H, alquilo

- 20 C₁-C₄, -Ph, -PhOCH₃, -SO₃, -COOR₇' , -PO₃, -NO₂, -NH₂, -C≡CH, -SH, -SCOCH₃;

R₇' es seleccionado entre H y alquilo C₁-C₄;

donde X es un halógeno seleccionado entre flúor, cloro bromo o yodo,

con un segundo monómero que comprende al menos un grupo arilo y comprende además:

- 25 -al menos tres sustituyentes alquino terminal, o bien
 -al menos tres sustituyentes derivados de ácido borónico (-B(OH)₂) o éster borónico (-B(OR_aR_b)), donde R_a y R_b cada uno representa independientemente un alquilo C₁-C₄ o R_a y R_b pueden formar un carbociclo C₃-C₇ opcionalmente sustituido con grupos alquilo C₁-C₄.

El monómero que comprende al menos un grupo arilo va a dar lugar a los núcleos del PCP y los monómeros de fórmula I' o II' van a dar lugar a las ramificaciones que se unen a dichos núcleos.

- 5 En el caso de que el monómero de arilo comprenda al menos tres sustituyentes alquino terminal en su estructura, durante el acoplamiento el enlace con el halógeno en el monómero de fórmula I' o II' se sustituye por un enlace al alquino terminal del monómero de arilo.

- 10 En el caso de que el monómero de arilo comprenda al menos tres sustituyentes derivados de ácido borónico o de éster borónico, durante el acoplamiento se forman enlaces C-C entre los carbonos unidos a halógeno en el monómero de fórmula I' o II' y los carbonos unidos al átomo de boro en el monómero de arilo.

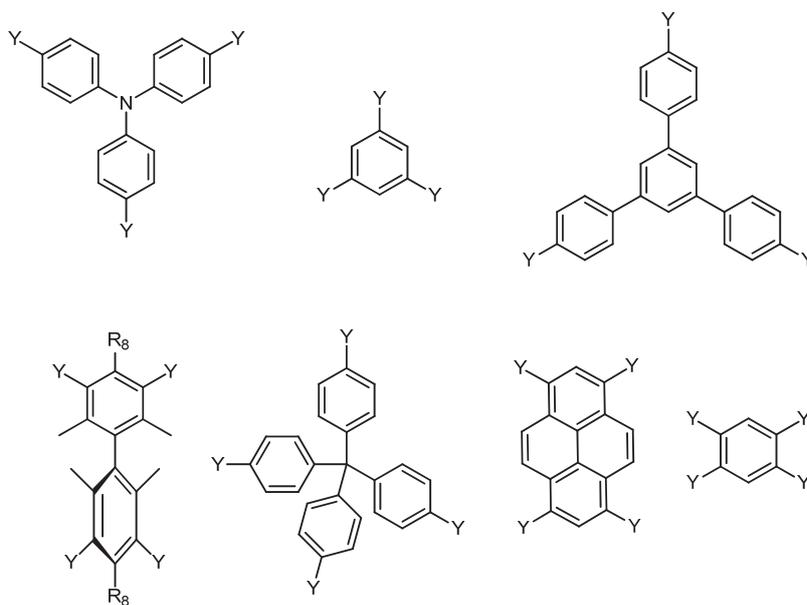
- 15 Debido a que el monómero que comprende al menos un grupo arilo tiene una pluralidad de grupos alquino terminal (al menos tres) o bien una pluralidad de grupos derivados de ácido o éster borónico (al menos tres), dicho monómero es capaz de reaccionar con al menos tres monómeros de fórmula I' o II'. Del mismo modo, debido a que el monómero de fórmula I' o II' comprende dos átomos de halógeno, dicho monómero es capaz de reaccionar con dos monómeros de arilo. De esta manera, se forma una red tridimensional de polímero.

- 20 El grupo arilo presente en el monómero de arilo puede contener opcionalmente más de un grupo arilo no sustituido o sustituido.

- 25 El arilo puede llevar opcionalmente uno o más sustituyentes. Opcionalmente, al menos uno de dichos sustituyentes puede ser, por ejemplo, amino, alquilo C₁-C₄, haloalquilo (por ejemplo trifluorometilo), azida, halógeno, alqueno C₁-C₄, hidroxilo, tiol, éster, amida, uretano, carbonato, acetato, éter, tioéter.

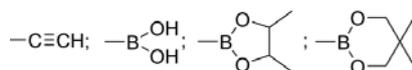
- 30 Además, los monómeros que van a dar lugar a los núcleos del PCP pueden comprender varios grupos arilo y pueden tener varias configuraciones, por ejemplo, pueden incluir tres grupos arilo, preferiblemente fenilo, unidos a un átomo central de nitrógeno o a otro grupo central fenilo o puede incluir cuatro grupos fenilo unidos a un átomo de carbono central.

Preferiblemente, el monómero que comprende al menos un grupo arilo es uno de los siguientes:



donde R_8 puede ser H, metilo o halógeno seleccionado entre flúor, cloro, bromo o yodo y donde Y es preferiblemente:

5



En un mismo monómero, los sustituyentes "Y" son todos iguales, es decir, un monómero tiene tres o cuatro alquinos terminales, o bien tres o cuatro sustituyentes derivados de ácido borónico o bien tres o cuatro sustituyentes derivados de éster borónico.

10

Si el compuesto aromático está funcionalizado con alquinos terminales, la reacción de acoplamiento que tiene lugar es una reacción tipo Shonogashira (K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara *Tetrahedron Lett.* 16 (1975) 4467-4470).

15

Dicha reacción tiene lugar en presencia de un catalizador de Pd (0) y un cocatalizador de cobre. Preferiblemente, el catalizador es una fosfina de Pd (0), por ejemplo, tetrakis-(trifenilfosfina)paladio y el cocatalizador de cobre es preferiblemente yoduro de cobre (CuI). La reacción tiene lugar en presencia de un disolvente como dimetilformamida (DMF) o acetonitrilo y en presencia de una base como, por ejemplo, trietilamina. La temperatura de reacción se encuentra preferiblemente entre 80-120° C y puede ser alcanzada por medios térmicos o utilizando radiación microondas.

20

En el caso de que el compuesto aromático esté sustituido por grupos borónicos o éteres borónicos, el acoplamiento que tiene lugar con el haluroaromático está basado en la reacción de Suzuki (N. Miyaura; K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* 20 (1979) 3437–3440) y tiene lugar en presencia de un catalizador de Pd (0),
5 preferiblemente tetrakis-(trifenilfosfina) paladio o un catalizador de Pd (II), preferiblemente diacetato de paladio, en presencia de una base (generalmente K_2CO_3 , NaO^tBu , Cs_2CO_3 , K_3PO_4 , etc). Como disolvente se emplea habitualmente tolueno, tetrahidrofurano, dioxano, dimetilformamida e incluso agua o mezclas de los anteriores con agua, pero no está limitado a estos. La temperatura de reacción
10 está marcada por el sistema de disolventes elegidos y se puede alcanzar vía térmica o utilizando radiación microondas.

La presente invención se refiere, asimismo, a los polímeros conjugados porosos obtenidos mediante cualquiera de los procedimientos indicados anteriormente.

Otro aspecto de la presente invención se refiere al método de preparación del material híbrido que comprende un PCP, como se ha descrito en la presente
15 invención, y al menos un semiconductor inorgánico.

El método de preparación del material híbrido incluye la realización de una mezcla de un PCP y un semiconductor inorgánico, donde el PCP se encuentra preferiblemente en cantidades variables entre 0,1 y 99,9% en peso respecto a la
20 mezcla.

Preferiblemente, la mezcla se lleva a cabo por agitación de los componentes del material híbrido (PCP y semiconductor inorgánico) en un disolvente orgánico (como acetonitrilo, metanol, etc), o mezclas de disolventes orgánicos y agua (como por ejemplo, mezcla acetonitrilo/agua), durante un tiempo que puede oscilar entre 1 y
25 300 min, con posterior eliminación del disolvente. Preferiblemente, una vez eliminado el disolvente se lleva a cabo una trituración del material híbrido obtenido en un mortero.

Entre los posibles semiconductores inorgánicos utilizados se encuentran los siguientes compuestos: TiO_2 , $TiSi$, ZnO , $NaTaO_3$, $NaNbO_3$, SnO_2 , In_2O_3 , Fe_2O_3 ,
30 WO_3 , InP , C_3N_4 , GaN , BN , ZnS , CdS , $ZnSe$, $CdSe$, $CdTe$, $BiWO_6$, $BiVO_4$.

Preferiblemente el semiconductor inorgánico es TiO_2 .

En una realización preferida de la invención y previamente a la preparación del híbrido basado en un PCP y un semiconductor inorgánico, el semiconductor inorgánico es sometido a un tratamiento térmico para la eliminación de posibles

impurezas y estabilización del mismo, que varía entre los 100 °C y los 1000 °C y que se lleva a cabo en tiempos entre los 2 h y los 5 días.

Los materiales híbridos orgánico-inorgánico descritos en la presente invención han resultado útiles como fotocatalizadores, preferentemente en fotosíntesis artificial, esto es, en procesos de fotoproducción de hidrógeno a partir de agua así como de fotorreducción de CO₂.

Los resultados de la evaluación de los materiales híbridos como fotocatalizadores heterogéneos en procesos de producción de hidrógeno a partir de agua en presencia de un agente de sacrificio (como por ejemplo metanol, etanol, etanolamina, trietilamina, mezclas sulfito/sulfuro, etc) y en ausencia de metales, muestran una mejora sustancial con respecto a la actividad del material inorgánico semiconductor, así como una gran fotoestabilidad que permite su reutilización en diversos ciclos y a tiempos largos de reacción.

El agente de sacrificio es una molécula que actúa como donador de electrones en un proceso fotoinducido de transferencia de electrones, que además, no se restablece en un posterior proceso de reducción y, por tanto, es destruido en una reacción química irreversible.

Los resultados de la evaluación de los materiales híbridos como fotocatalizadores heterogéneos en reducción de CO₂ en presencia de agua u otro agente reductor como, por ejemplo, metanol, etanol, etanolamina, trietilamina, mezclas sulfito/sulfuro, etc, muestran una mejora sustancial con respecto a la actividad del material inorgánico semiconductor.

Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

25

BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

Figura 1. A) Espectros de ¹³C-CP/MAS RMN en estado sólido de los polímeros CMPDTT-1 (abajo) y CMPDTT-2 (arriba) registrados a una velocidad de giro de 10kHz.

30 B) Espectros de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) de las redes poliméricas CMPDTTs: CMPDTT-1 (arriba) y CMPDTT-2 (abajo) sintetizadas en el ejemplo 1 de la presente invención.

C) Isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K (adsorción con símbolos llenos y desorción con símbolos vacíos) de los polímeros CMPDTT-1 (círculos) y CMPDTT-

2 (cuadrados). Figura insertada: distribución de poro de ambas muestras utilizando como método de cálculo DFT, CMPDTT-1 (círculos) y CMPDTT-2 (cuadrados).

D) Análisis termogravimétrico (TGA) de los polímeros CMPDTT-1 (círculos) y CMPDTT-2 (cuadrados) bajo corriente de argón (símbolos vacíos) y bajo corriente de aire (símbolos llenos).

5

Figura 2. (a) Imágenes tomadas utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM) de CMPDTT-1. (b) Imagen tomada usando microscopía electrónica de transmisión (TEM) de CMPDTT-1. (c) Magnificación de la anterior. (d) Imagen tomada usando un microscopio electrónico de barrido ambiental (ESEM) de la muestra TiO_2 @CMPDTT-1 (15% en peso de CMPDTT-1). (e) Imagen TEM de la muestra TiO_2 @CMPDTT-1 (10% en peso de CMPDTT-1). (f) Magnificación de la anterior que muestra en la figura insertada un análisis elemental usando dispersión de energías de rayos-X (EDX).

10

Figura 3. A) Isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K de los materiales híbridos TiO_2 @CMPDTT-1 con un contenido de polímero microporoso del 1% (línea 3, triángulos), 5% (línea 4, círculos) y 15% (línea 5, cuadrados) en peso respectivamente (adsorción con símbolos llenos y desorción con símbolos vacíos).

15

B) Caracterización por difracción de rayos X del material híbrido TiO_2 @CMPDTT-1 (con un contenido de polímero microporoso del 1% (línea 3), 5% (línea 4) y 10% (línea 5) en peso).

20

C) Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de TiO_2 (línea 1), del polímero CMPDTT-1 (línea 2) y de los materiales híbridos TiO_2 @CMPDTT-1 con un contenido de polímero microporoso del 1% (línea 3), 5% (línea 4) y 10% (línea 5) en peso.

D) Espectros de fluorescencia de TiO_2 (línea 1), del polímero CMPDTT-1 (línea 2) y de los materiales híbridos TiO_2 @CMPDTT-1 con un contenido de polímero microporoso del 1% (línea 3), 5% (línea 4), 10% (línea 5) y 15% (línea 6) en peso.

25

Figura 4. Diagrama que muestra la producción de hidrógeno a partir de agua cuando la reacción es fotocatalizada por TiO_2 , por el polímero CMPDTT-1, o por el material híbrido TiO_2 @CMPDTT-1 con un contenido de polímero poroso del 1%, 5%, 10% y 15%.

30

Figura 5. Gráfica que muestra la producción acumulada de diferentes productos en un proceso de fotosíntesis artificial por fotorreducción de CO_2 en 15 horas de reacción: hidrógeno (barra negra), CO (barra rayada), y CH_4 (barra punteada);

utilizando los diferentes catalizadores: TiO₂, CMPDTT-1 y los catalizadores híbridos TiO₂@CMPDTT-1 con un contenido de polímero poroso del 1%, 5%, 10% y 15%.

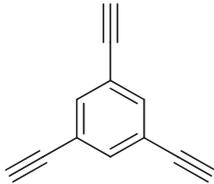
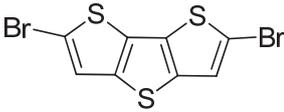
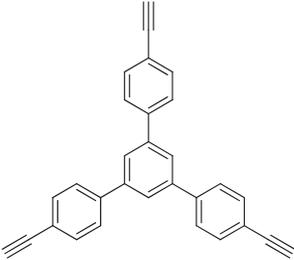
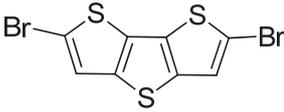
EJEMPLOS

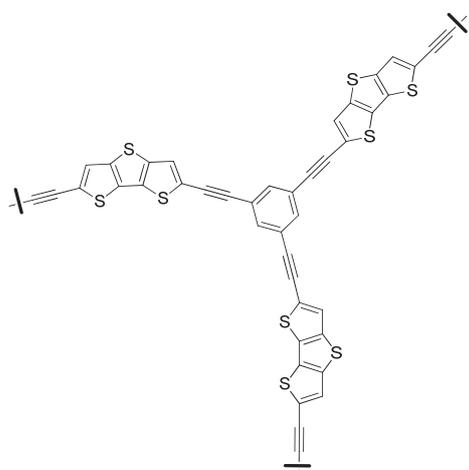
5 A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad de los productos de la invención.

Ejemplo 1

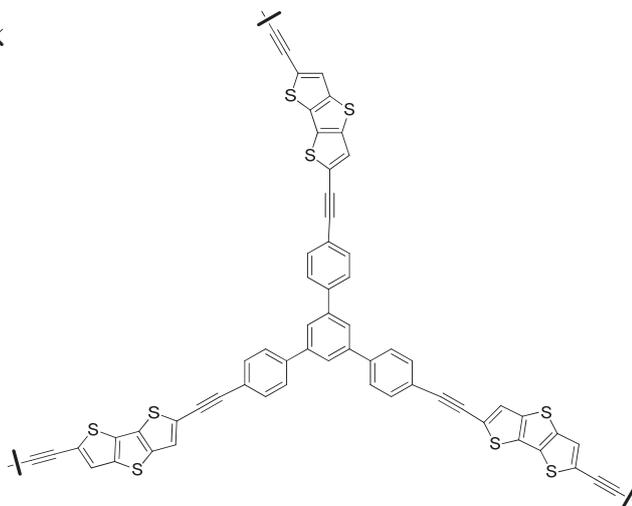
Obtención de los polímeros conjugados porosos CMPDTT-1 y CMPDTT-2

10 Tabla 1: Materiales de partida y polímero resultante:

Monómero que comprende al menos un grupo arilo	Monómero halogenado	Polímero
		<p>CMPDTT-1</p>
		<p>CMPDTT-2</p>



CMPDTT-1

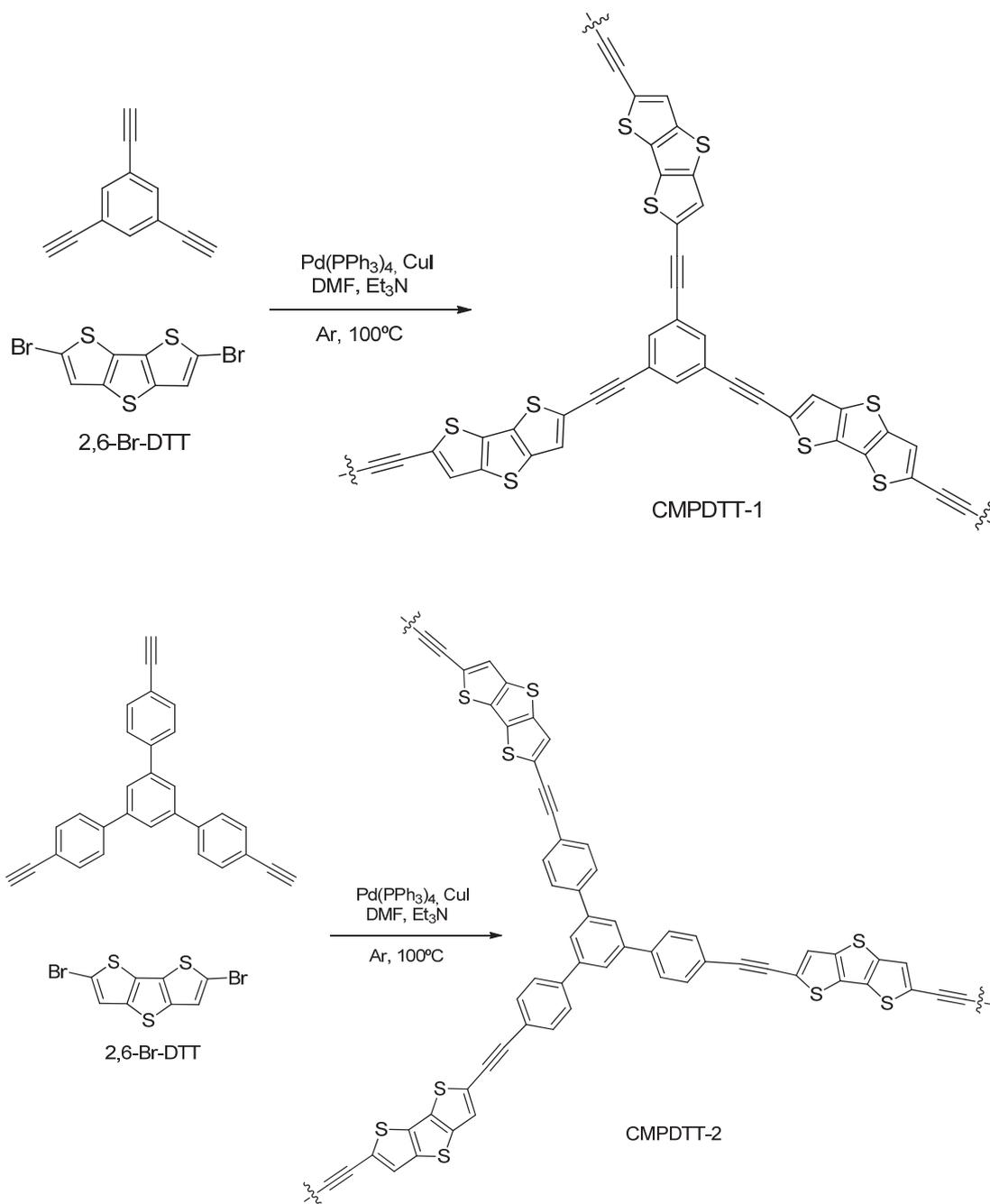


CMPDTT-2

Para la preparación de polímeros conjugados porosos, representados anteriormente y nombrados como CMPDTT-1 y CMPDTT-2, se añaden bajo atmosfera inerte 2,6-dibromoditieno[3,2-b:2',3'-d]tiofeno, (2,6-Br-DTT, 1 mmol, 0,352 g, Sigma Aldrich), y 1,3,5-trietinilbenceno (1 mmol, 0,15 g, Sigma Aldrich) para preparar **CMPDTT-1** o 4, 4''-dietinil-5'-(4-etinilfenil)-1,1':3',1''-terfenil (1 mmol, 0,25g) (sintetizado usando el método descrito en *Angew. Chemie, Int. Ed.*, 54, (2015) 12748-12752) para preparar **CMPDTT-2**, (Pd-[PPh₃]₄) (0,04 mmol, 50 mg, Sigma Aldrich), CuI (0,08 mmol, 15 mg, Sigma Aldrich) a un matraz Schlenk de 50 mL que contiene 2 mL de trietilamina y 2 mL de dimetilformamida (DMF). La suspensión se desgasifica borboteando argón a 100 °C durante 20 min. La mezcla de reacción se agita a 100 °C durante 3 días bajo argón. El sólido formado se filtra utilizando microfiltros de poliamida (0,45µm, Sartorius) y se lava con un gran exceso de DMF limpia, cloroformo, tolueno y acetonitrilo. El sólido formado se suspende en una mezcla acetonitrilo/agua (1:1 v/v) con un exceso de cianuro sódico con el fin de eliminar los restos de Pd(0) de la muestra. Se vuelve a filtrar y se lava varias veces con agua y acetonitrilo. Se seca a vacío y se caracterizan los polímeros.

En el esquema 1 se presenta de manera esquemática las reacciones para la preparación de los polímeros **CMPDTT-1** y **CMPDTT-2**.

20

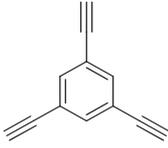
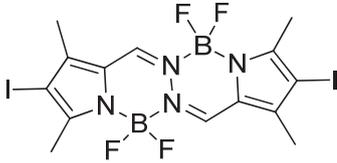
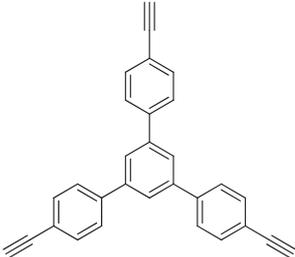
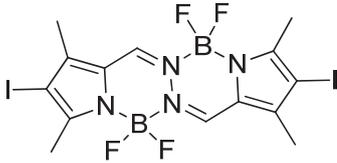


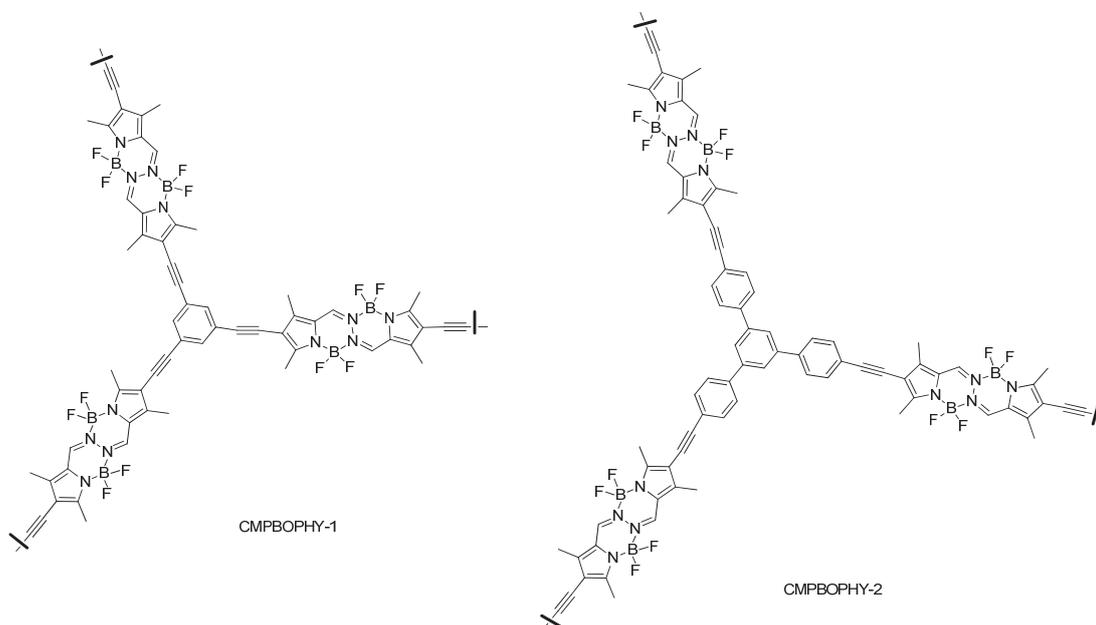
Esquema 1

5

Ejemplo 2**Obtención de los polímeros conjugados porosos CMPBOPHY-1 y CMPBOPHY-2**

Tabla 2: Materiales de partida y polímero resultante:

Monómero que comprende al menos un grupo arilo	Monómero halogenado	Polímero
		CMPBOPHY-1
		CMPBOPHY-2



- 5 En un tubo para reacción en microondas de 10 mL se introducen el compuesto BOPHY (monómero halogenado) (120 mg, 0,203 mmol) (sintetizado previamente siguiendo el método descrito en *J. Am Chem. Soc*, 136, (2014), 5623) y 1,3,5-trietinilbenceno (30 mg, 0,203 mmol, Sigma Aldrich) o 4, 4''-dietinil-5'-(4-etinilfenil)-

1,1':3',1''-terfenil (61 mg, 0,203 mmol) (sintetizado siguiendo procedimiento descrito en *Angew. Chem. Int. Ed.* 54, (2015) 12748-12752) en una disolución de DMF/Et₃N (2:1,5 mL). La mezcla de reacción se desgasifica haciendo borbotear una corriente de argón durante 10 minutos. La reacción se lleva a cabo bajo radiación

5

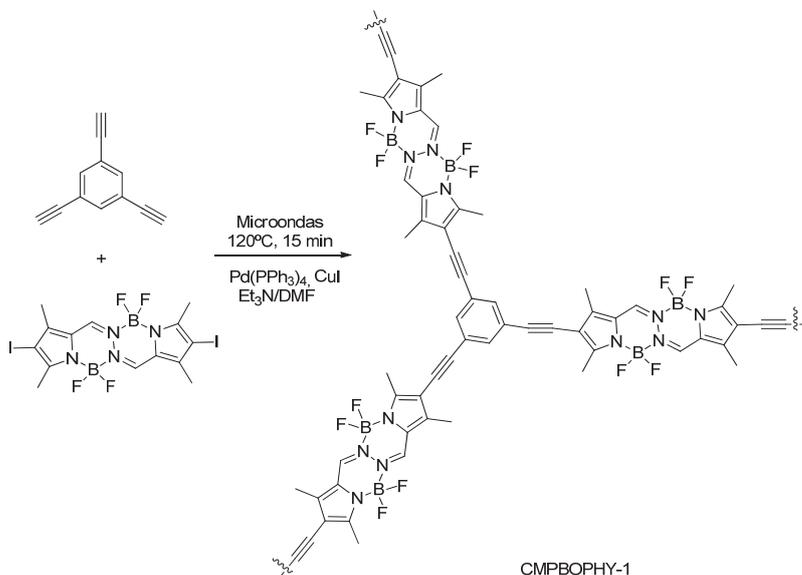
microondas durante 15 min a 800 rpm y 120 °C. El crudo de reacción se filtra y se lava con acetato de etilo (AcOEt), diclorometano (DCM), tetrahidrofurano (THF) y éter. El sólido obtenido se dispersa en 20 mL de una disolución de NaCN (200 mg) en H₂O/THF (1:1 v/v). La dispersión se agita durante toda una noche. Después se filtra el polímero de nuevo y se lava con abundante H₂O y CH₃CN (acetonitrilo). Finalmente se obtienen los compuestos

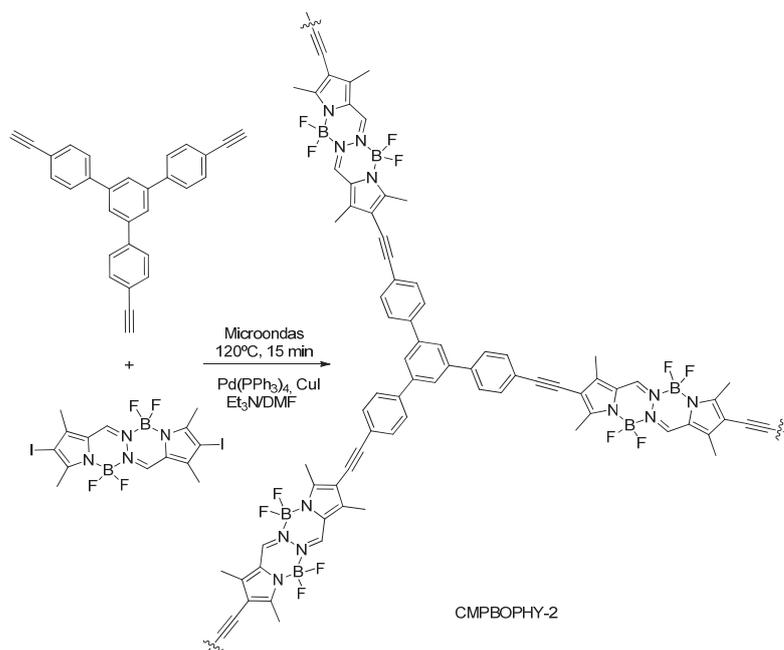
10

CMPBOPHY-1 (88%) o CMPBOPHY-2 (90%) como sólidos rojo oscuro.

En el Esquema 2 se presenta de manera esquemática las reacciones para la preparación de los polímeros CMPBOPHY-1 y CMPBOPHY-2.

15





Esquema 2

Los métodos generales experimentales utilizados en la caracterización y análisis de los polímeros CMPDTT-1 y CMPDTT-2 se describen a continuación:

5

Microanálisis

El análisis elemental se llevó a cabo utilizando un equipo Thermo Fisher modelo Flash 2000.

10

Resonancia magnética nuclear de carbono de sólidos.

Los espectros de carbono 13 de resonancia magnética nuclear de sólidos (^{13}C -RMN) se registraron con un espectrómetro Bruker modelo AV400 (Frecuencias de Larmor de 400, 100 y 161 MHz para ^{13}C y ^1H , respectivamente) usando una sonda MAS (acrónimo en inglés de *magical angle spinning*) de 4 mm a una velocidad de 10 kHz. Las medidas fueron tomadas usando un tiempo de contacto de 2,75 ms y un tiempo de relajación de 4 s. El número de escaneos fue de 1024.

15

Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros FTIR fueron registrados en un espectrómetro Thermo Scientific modelo Nicolet 6700 en número de onda o frecuencia de absorción (cm^{-1}).

20

Isotermas de adsorción-desorción de N_2

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ se llevaron a cabo usando un equipo Quantachrome modelo Quadrasorb. Antes de la medida las muestras fueron previamente desgasificadas durante 12 h a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. El área superficial fue determinada usando la teoría BET (Brunauer-Emmett-Teller) y el tamaño de poro usando el método DFT.

Análisis termogravimétrico (TGA)

Para los experimentos se utilizó un equipo TA Instruments modelo TA-STD-Q600. Los experimentos fueron llevados a cabo en atmósfera inerte de $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una rampa de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ en modo de alta resolución.

El resultado del análisis elemental se indica a continuación:

Análisis elemental de CMPDTT-1: %C ($\%C_{\text{theo}}$)= $66,67\pm 0,06$ (65,45); %H ($\%H_{\text{theo}}$)= $2,61\pm 0,02$ (1,8); %S ($\%S_{\text{theo}}$)= $23,97\pm 0,37$ (32,72);

15 Análisis elemental de CMPDTT-2: %C ($\%C_{\text{theo}}$)= $74,9\pm 0,49$ (75,45); %H ($\%H_{\text{theo}}$)= $3,1\pm 0,06$ (2,9); %S ($\%S_{\text{theo}}$)= $15,58\pm 0,29$ (21,5).

Los espectros de Resonancia magnética nuclear de carbono de sólidos de los polímeros CMPDTT-1 y CMPDTT-2 se muestran en la figura 1D.

La presencia de grupos funcionales en los polímeros CMPDTT-1 y CMPDTT-2 se determinó por FTIR siendo evidente la presencia de triples enlaces en el material (banda a 2187 cm^{-1}) (Figura 1B).

La Figura 1C representa las curvas isotermas. El resultado es un área superficial de $350\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y $413\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, para CMPDTT-1 y CMDTT-2, respectivamente. La distribución de poro analizada por métodos de la teoría del funcional de densidad (DFT) (Figura 4C, interna) muestra en ambos casos microporos (ca. 1,5 nm) y en el caso de CMPDTT-1, mesoporos a 2,5 y 3,7 nm.

Los resultados del análisis termogravimétrico de los polímeros CMPDTT1 y CMPDTT-2 se muestran en la figura 1D. Así se observa que bajo atmósfera inerte la descomposición térmica produce un descenso en peso de alrededor de un 20-25% a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ en ambos casos mientras que bajo aire sí que se observa una descomposición térmica casi total a una temperatura de alrededor de $345\text{ }^{\circ}\text{C}$ para CMPDTT-1 y $365\text{ }^{\circ}\text{C}$ para CMPDTT-2.

Ejemplo 3**Obtención de los materiales híbridos** TiO₂@CMPDTT-1 y TiO₂@CMPDTT-2.

Método general: una vez seleccionada la naturaleza de polímero conjugado poroso a utilizar (CMPDTT-1 o CMPDTT-2) y su proporción en el material híbrido, así como la naturaleza del semiconductor inorgánico, se pesan tanto el polímero como el semiconductor inorgánico. El semiconductor inorgánico TiO₂ (PC500, Crystal Active) se calcina a 400 °C durante 4 h a una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹ con el fin de estabilizar de la muestra. Ambos materiales, semiconductor inorgánico y polímero, se dispersan en una mezcla de disolventes. En el caso de tratarse de híbridos basados en TiO₂ la mezcla de disolventes será agua/acetonitrilo (1:1, proporción volumétrica), empapando previamente la mezcla de materiales sólidos en el acetonitrilo y adicionando posteriormente el agua. La dispersión se agita a temperatura ambiente durante media hora o hasta homogeneización, no es recomendable el uso de ultrasonidos. A continuación, se elimina el disolvente a presión reducida utilizando un evaporador rotatorio. El material sólido obtenido se tritura en un mortero de ágata para completar la homogeneización. Si fuera necesario se repite el proceso de disolución, evaporación y trituración hasta conseguir un material homogéneo.

A modo de ejemplo las cantidades empleadas para la obtención 1 g del híbrido TiO₂@CMPDTT-1 15% fueron 150 mg de polímero CMPDTT-1 y 850 mg de TiO₂.

Los materiales híbridos se caracterizaron de manera habitual por todas las técnicas convencionales. Los métodos experimentales y materiales utilizados en la caracterización y análisis de los materiales híbridos TiO₂@CMPDTT-1 y TiO₂@CMPDTT-2 (1, 5, 10 ó 15%) se describen a continuación:

25

Microscopía electrónica de barrido

Las microfotografías de alta resolución de microscopía electrónica de barrido, SEM (acrónimo en inglés de *Scanning Electron Microscope*) fueron obtenidas con un microscopio Nova Nano modelo SEM230 (FEG-SEM). Las imágenes de microscopía ambiental electrónica de barrido (ESEM) fueron tomadas con un equipo Philips modelo XL 30 ESEM. Las muestras se prepararon directamente dispersando el polvo en una superficie pulida de aluminio.

30

Microscopía electrónica de transmisión.

Se utilizó la microscopía electrónica de transmisión, TEM (acrónimo en inglés de *Transmission Electron Microscopy*), para realizar la caracterización microestructura de los materiales. Para ello se utilizó un microscopio Philips modelo FEI TECNAI20 trabajando a un voltaje de aceleración de 200 kV. Las muestras se analizaron en polvo después de depositarlas sobre rejillas de microscopía de Cu de 200 mallas con una lámina de carbono conductora. Para ello, las muestras en polvo fueron previamente molidas en mortero de ágata y dispersadas en agua durante aprox. 5 minutos. Posteriormente se añadieron un par de gotas de la dispersión sobre las rejillas y se dejaron secar a temperatura ambiente. El microscopio TEM va provisto de un módulo XEDS (microanálisis por energía dispersiva de rayos X) con una unidad de detección PV9760/54 (resolución 138/10 eV; área activa 300 mm²), que permite hacer una estimación semicuantitativa de los elementos presentes en la muestra, o detectar las zonas que contienen átomos de S, C, Ti y O.

15 **Difracción de Rayos X en polvo (DRX)**

Se utiliza para ello un difractómetro Panalytical modelo EMPYREAN usando como fuente de irradiación la emisión k_{α} del cobre ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) a una velocidad de escaneo de $0,2 \text{ }^{\circ} \text{ s}^{-1}$.

20 **Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (UV-Vis DRS)**

Se emplearon para llevar a cabo las medidas las muestras en polvo sin tratamiento previo. Se empleó un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Lambda 1050 UV/Vis/NIR.

25 **Espectroscopia de fluorescencia**

Las medidas de fluorescencia de las muestras en estado sólido se llevaron a cabo en modo *front-face* utilizando un fluorímetro Perkin Elmer modelo LS 55 y usando una longitud de onda de excitación de 280 nm con un filtro de corte a 350 nm.

30

Medidas de adsorción-desorción

Las isothermas de adsorción-desorción de los materiales híbridos se obtuvieron siguiendo el mismo procedimiento que el indicado para obtener las isothermas de los PCPs.

La caracterización morfológica de los materiales se lleva a cabo por microscopía electrónica. Utilizando TEM y SEM, se puede ver el grado de compatibilidad entre los componentes orgánico e inorgánico de las muestras híbridas. A modo de ejemplo, en la Figura 2A que representa imágenes del polímero CMPDTT-1 tomadas por SEM, se observa la naturaleza porosa del polímero así como el tamaño micrométrico de las partículas. Ambas observaciones son confirmadas por TEM Figura 2B y Figura 2C. Sin embargo, en las muestras del híbrido TiO_2 @CMPDTT-1 10%, estas macropartículas poliméricas se encuentran rodeadas de nanopartículas de TiO_2 , nanopartículas blanco brillante en la imagen de ESEM mostrada en Figura 2D. Las Figura 2E y su magnificación Figura 2F muestran esto mismo pero visto por TEM. La Figura 2F es una magnificación de un borde de la micropartícula híbrida mostrada en la Figura 2E donde coexisten ambos materiales, polimérico e híbrido. Para demostrar este punto, se llevó a cabo un análisis por dispersión de energías de rayos-X (EDX acrónimo en inglés) que permite hacer un análisis elemental de la muestra. En dicho análisis, mostrado como imagen insertada de la Figura 2F, se aprecia, además de la presencia de carbono, el azufre característico de los polímeros CMPDTTs.

Por otra parte, la caracterización por difracción de rayos X de los materiales muestra que la incorporación del polímero a los materiales híbridos no afecta a la estructura cristalina del semiconductor, en este caso TiO_2 (Figura 3B).

La caracterización de las propiedades de adsorción permite concluir que los híbridos muestran un área superficial proporcional a la porosidad original del semiconductor inorgánico y el polímero (Figura 3A).

En el estudio de la capacidad de absorción de luz de los materiales híbridos se lleva a cabo mediante espectroscopia de absorción UV/vis en el modo de reflectancia difusa, y se observa un desplazamiento de la absorción en el visible a medida que se aumenta la proporción de polímero en el híbrido (Figura 3C). La capacidad de emisión de fluorescencia que presenta el semiconductor inorgánico de partida, en este caso TiO_2 , se ve desactivada a medida que se incorpora polímero conjugado (Figura 3D).

Ejemplo 4

Evaluación como fotocatalizadores heterogéneos de los materiales híbridos orgánico-inorgánicos en producción de hidrógeno

La evaluación de los nuevos materiales híbridos descritos en la presente invención se lleva a cabo en fase heterogénea (fotocatalizador sólido disperso en un medio líquido) empleando un reactor fotoquímico convencional. El reactor consta de un
5 matraz cilíndrico de fondo plano provisto de tres bocas, fabricado en borosilicato y con un volumen efectivo de 1 L. Se añaden 5-500 mg de fotocatalizador a 750 mL de una disolución acuosa que contiene 10 % en volumen de metanol. Después de adicionar el fotocatalizador la disolución bajo agitación es irradiada con una lámpara de ultravioleta, de mercurio de media presión de 150 W, durante al menos 6 horas.
10 Como gas inerte transportador se empleó argón con un caudal de 60 mL min¹. El reactor es firmemente cerrado y mantenido a presión atmosférica y temperatura de 15°C por refrigeración con un circuito de agua corriente. Después de 30 min de purga con argón se comienza la irradiación y la evolución del hidrógeno generado se mide por cualquier método analítico que permita su cuantificación. En el
15 presente ejemplo se empleó cromatografía de gases con una columna de tamiz molecular y undetector de conductividad térmica (TCD, acrónimo en inglés de *Thermal Conductivity Detector*).

Los materiales híbridos aquí descritos presentan valores de producción de hidrógeno superiores a los obtenidos utilizando de manera independiente tanto el
20 semiconductor inorgánico de referencia como el polímero conjugado poroso. A modo de ejemplo en la figura 4 se muestra la cinética de producción de hidrógeno para los híbridos TiO₂@CMPDTT-1 a diferentes cantidades de carga de polímero (1%, 5%, 10% y 15 %) en comparación con el TiO₂ y el polímero CMPDTT-1. En el caso de estos híbridos basados en CMPDTT-1 el mejor resultado es alcanzado con
25 el 10% de carga. Además, se ha comprobado en nuestros laboratorios que dicha producción se prolonga durante largos tiempos de irradiación (hasta 72 h) sin pérdida de actividad.

Ejemplo 5

30 ***Evaluación como fotocatalizadores heterogéneos de los materiales híbridos orgánico-inorgánicos en fotorreducción de CO₂***

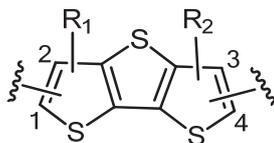
Los experimentos de fotorreducción de CO₂ se llevaron a cabo en un reactor continuo. El fotorreactor en fase gas tiene un volumen efectivo de 190 mL y está

fabricado en acero y provisto con una ventana de vidrio borosilicato para llevar a cabo la irradiación. El catalizador (3-500 mg) se deposita sobre un filtro de microfibra de vidrio, usado como soporte, y se coloca dentro del reactor. Se ilumina utilizando 4 tubos fluorescentes de 6 W cuya emisión se centra en una longitud de onda de 365 nm. CO₂ (99,9999 %) y agua (Milli-Q) se pasan a través de un controlador de evaporación y mezcla (CEM de su acrónimo en inglés *Controlled Evaporation and Mixing*) que mantiene una proporción molar de 7:1 (CO₂:H₂O). Las condiciones de reacción se fijaron en 25-3000 °C de temperatura y 1-50 bares de presión. La mezcla de reacción se analiza a lo largo de 15 horas de iluminación por cromatografía de gases para detectar H₂, CH₄, CO, CH₃OH, C₂H₄ y C₂H₆ entre otros. Los materiales híbridos muestran una producción mayor de H₂, CO y CH₄ que el TiO₂ y el polímero conjugado usados como referencia. A modo de ejemplo la figura 5 muestra como la producción de H₂, CO y CH₄ es mucho más alta en el caso de emplear el híbrido TiO₂ con un 10% de carga de polímero CMPDIT-1. Además, se observa un cambio de selectividad de la reacción observándose una mayor proporción de metano.

REIVINDICACIONES

1.- Un polímero conjugado poroso caracterizado por comprender unidades repetidas que comprenden:

- 5
- un núcleo que comprende al menos un grupo arilo y
 - ramificaciones, donde cada ramificación comprende una estructura de fórmula I o bien una estructura de fórmula II:

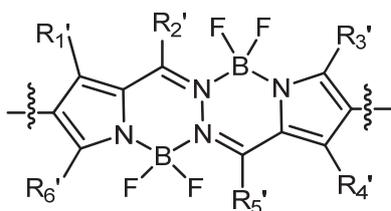


(I)

donde R_1 y R_2 cada uno representa independientemente H, alquilo C_1-C_4 , -Ph, -PhOCH₃, -SO₃, -COOR₇, -PO₃, -NO₂, -NH₂, -C≡CH, -SH, -SCOCH₃;

R_7 es seleccionado entre H y alquilo C_1-C_4 ,

- 15 y donde R_1 y R_2 se sitúan en las posiciones 2 y 4 ó 1 y 4 ó 2 y 3 respectivamente en la estructura (I),



(II)

- 20 donde R_1' , R_2' , R_3' , R_4' , R_5' y R_6' cada uno representa independientemente H, alquilo C_1-C_4 , -Ph, -PhOCH₃, -SO₃, -COOR₇, -PO₃, -NO₂, -NH₂, -C≡CH, -SH, -SCOCH₃;

R_7' es seleccionado entre H y alquilo C_1-C_4 .

y donde el núcleo está unido a al menos tres ramificaciones a través de enlaces simples -C-C- o de enlaces triples -C≡C- entre el grupo arilo o arilos del núcleo y la

- 25 estructura de fórmula I o la estructura de fórmula II y donde cada ramificación está unida a dos núcleos.

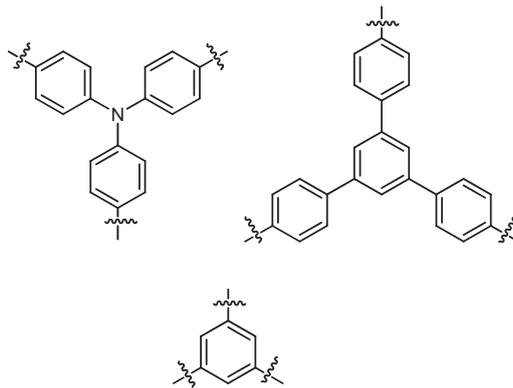
2.- El polímero según la reivindicación 1, donde R_1 y R_2 en la fórmula (I) se encuentran en posiciones 2 y 3 respectivamente.

5 3.- El polímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque tiene un área superficial específica superior a $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

4.- El polímero según reivindicación 3, caracterizado porque tiene un área superficial específica superior a $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

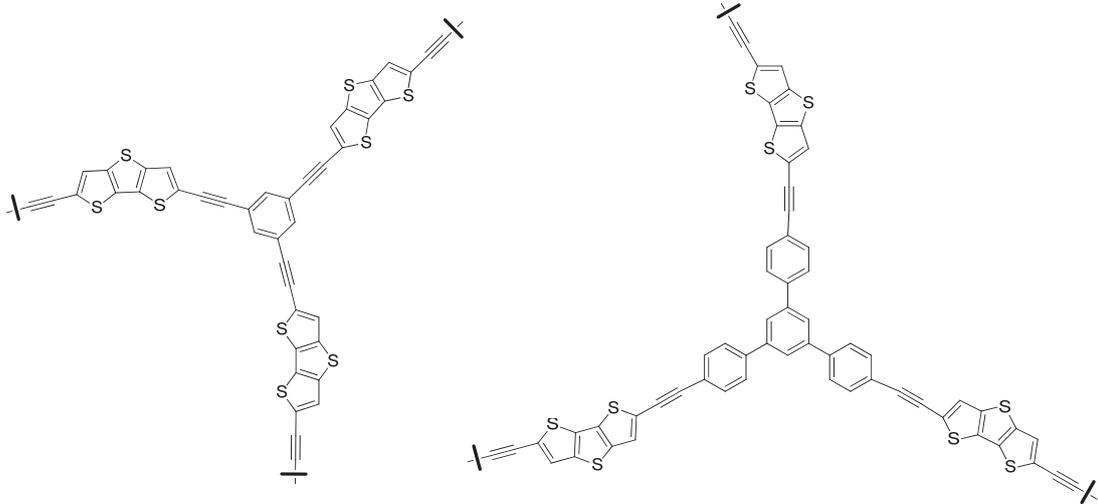
10 5.- El polímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde cada núcleo está unido a tres ramificaciones.

6.- El polímero según la reivindicación 5, donde los núcleos que comprenden al menos un grupo arilo son seleccionados de entre los siguientes:

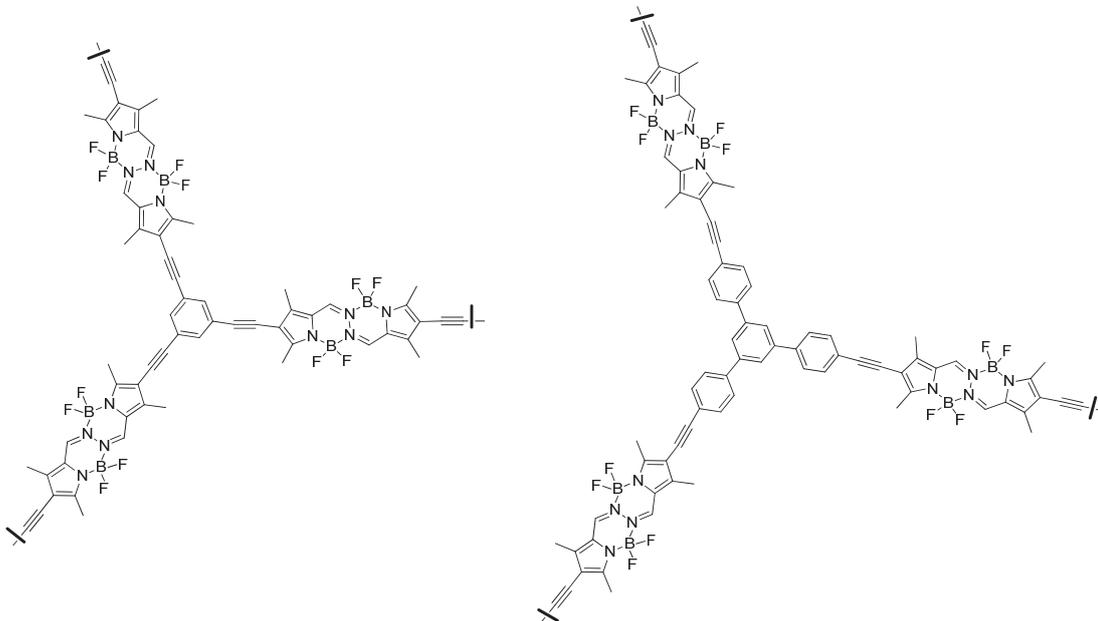


15

7.- El polímero según la reivindicación 6, caracterizado porque presenta una estructura seleccionada de entre las siguientes:

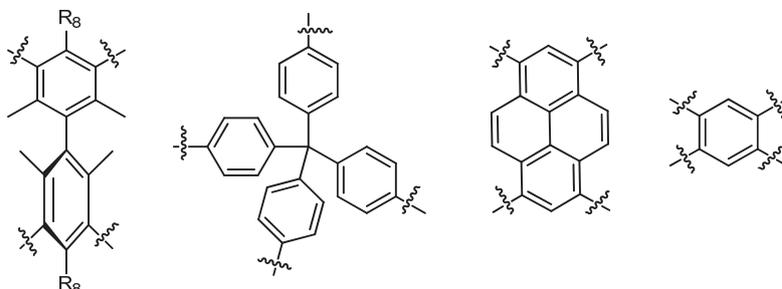


5 8.- El polímero según la reivindicación 6, caracterizado porque presenta una estructura seleccionada de entre las siguientes:



10 9.- El polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde cada núcleo está unido a cuatro ramificaciones.

10.- El polímero según la reivindicación 9, donde los núcleos que comprenden al menos un grupo arilo son seleccionados de entre los siguientes:



5

Donde R_8 puede ser H, metilo o halógeno seleccionado entre flúor, cloro, bromo o yodo.

10 11.- Material híbrido que comprende un polímero conjugado poroso como el definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores y al menos un semiconductor inorgánico.

12.- Material híbrido según reivindicación 11 donde el polímero conjugado poroso está en una proporción entre el 0,1-99,9% en peso respecto al material híbrido.

15

13.- Material híbrido según reivindicación 12 donde el polímero conjugado poroso está en una proporción del 1%, 5%, 10% o 15% en peso respecto al material híbrido.

20

14.- Material híbrido según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13 caracterizado porque el semiconductor es seleccionado entre TiO_2 , $TiSi$, ZnO , $NaTaO_3$, $NaNbO_3$, SnO_2 , In_2O_3 , Fe_2O_3 , WO_3 , InP , C_3N_4 , GaN , BN , ZnS , CdS , $ZnSe$, $CdSe$, $CdTe$, $BiWO_6$, $BiVO_4$.

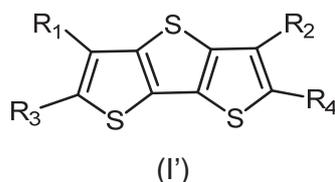
25

15.- Material híbrido según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14 caracterizado porque el semiconductor inorgánico está dopado o aditivado con al menos un elemento metálico y/o no metálico.

16.- Método de preparación de un polímero conjugado poroso como el definido en cualquiera de las reivindicaciones 1-10, caracterizado porque comprende el acoplamiento en presencia de Pd(0) o Pd (II) de:

- un monómero halogenado de fórmula I':

5

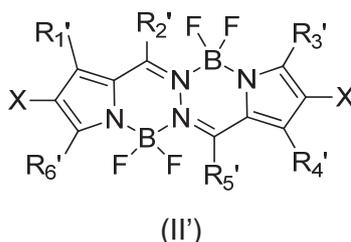


donde R_1 y R_4 ó R_1 y R_2 ó R_3 y R_4 son halógenos seleccionados entre flúor, cloro bromo o yodo y el resto de los sustituyentes R_3 y R_2 , R_3 y R_4 ó R_1 y R_2 son independientemente H, alquilo C_1 - C_4 , -Ph, -PhOCH₃, -SO₃, -COOR₇, -PO₃, -NO₂, -NH₂, -C≡CH, -SH, -SCOCH₃;

10

R_7 es seleccionado entre H y alquilo C_1 - C_4 ,

o bien, de un monómero halogenado de fórmula II':



15

donde R_1' , R_2' , R_3' , R_4' , R_5' y R_6' cada uno representa independientemente H, alquilo C_1 - C_4 , -Ph, -PhOCH₃, -SO₃, -COOR₇, -PO₃, -NO₂, -NH₂, -C≡CH, -SH, -SCOCH₃;

R_7' es seleccionado entre H y alquilo C_1 - C_4 ,

20

X es un halógeno seleccionado entre flúor, cloro bromo o yodo,

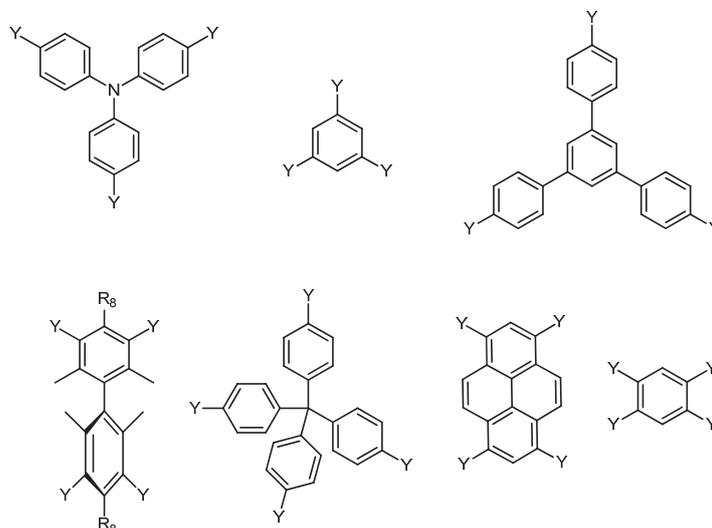
- con un segundo monómero que comprende al menos un grupo arilo y comprende además:

- al menos tres sustituyentes alquino terminal, o bien

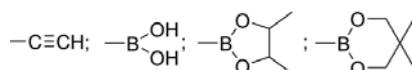
- al menos tres sustituyentes derivados de ácido borónico (-B(OH)₂) o éster borónico (-B(OR_aR_b)), donde R_a y R_b cada uno representa independientemente un alquilo C_1 - C_4 o R_a y R_b pueden formar un carbociclo C_3 - C_7 opcionalmente sustituido con grupos alquilo C_1 - C_4 .

25

17.- Método según reivindicación 16 caracterizado porque el monómero que comprende al menos un grupo arilo es seleccionado entre los siguientes:



5 donde R_8 puede ser H, metilo o halógeno seleccionado entre flúor, cloro , bromo o yodo y donde Y es seleccionado entre:



10 18.- Método según reivindicación 16, donde el segundo monómero comprende al menos tres sustituyentes alquino terminal y la reacción tiene lugar en presencia de un cocatalizador de cobre y de una base.

15 19.- Método según reivindicación 18 caracterizado porque el catalizador de Pd(0) es (trifenilfosfina)paladio y el cocatalizador de cobre es yoduro de cobre (CuI) y la base es trietilamina.

20 20.- Método según reivindicación 16, donde el segundo el monómero comprende al menos tres sustituyentes derivados de ácido borónico o éster borónico y la reacción tiene lugar en presencia de una base.

21.- Método según reivindicación 20, donde el catalizador se selecciona entre tetrakis-(trifenilfosfina) paladio y diacetato de paladio y la base se selecciona entre K_2CO_3 , NaO^tBu , Cs_2CO_3 y K_3PO_4 .

- 22.- Método de preparación del material híbrido como el definido en cualquiera de las reivindicaciones 11-15 caracterizado porque comprende:
- mezcla de un polímero conjugado poroso descrito en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 con al menos un semiconductor inorgánico en un disolvente orgánico, mezclas de disolventes orgánicos o mezcla de agua y un disolvente orgánico,
 - eliminar el disolvente.
- 23.- Método de preparación del material híbrido según reivindicación 22 donde el disolvente es seleccionado entre acetonitrilo, metanol y mezcla acetonitrilo/agua.
- 24.- Método de preparación del material híbrido según reivindicación 22 o 23 caracterizado porque la mezcla del polímero conjugado poroso y al menos un semiconductor inorgánico se realiza mediante agitación durante un tiempo comprendido entre 1 min y 300 min.
- 25.- Método de preparación del material híbrido según cualquiera de las reivindicaciones 22 a 24 caracterizado porque comprende una etapa de trituración de la mezcla en un mortero una vez que se ha eliminado el disolvente.
- 26.- Método de preparación del material híbrido según cualquiera de las reivindicaciones 22 a 25 caracterizado porque el semiconductor inorgánico es sometido a un tratamiento térmico entre 100 °C y 1000 °C en tiempos entre los 2 h y los 5 días previamente a realización de la mezcla del polímero conjugado poroso y el semiconductor inorgánico.
- 27.- Uso del polímero descrito en cualquiera de las reivindicaciones 1-10 o del material híbrido descrito en cualquiera de las reivindicaciones 11-15 como fotocatalizador.
- 28.- Uso según reivindicación 27 como fotocatalizador en un proceso de fotoproducción de hidrógeno a partir de agua.

29- Uso según reivindicación 27 como fotocatalizador en un proceso de fotoreducción de CO₂.

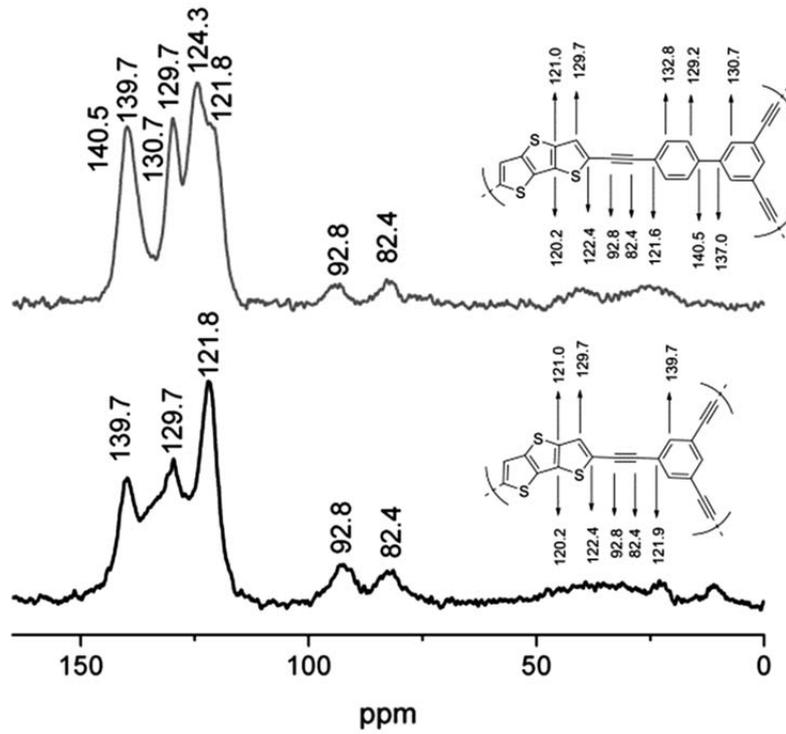


FIGURA 1A

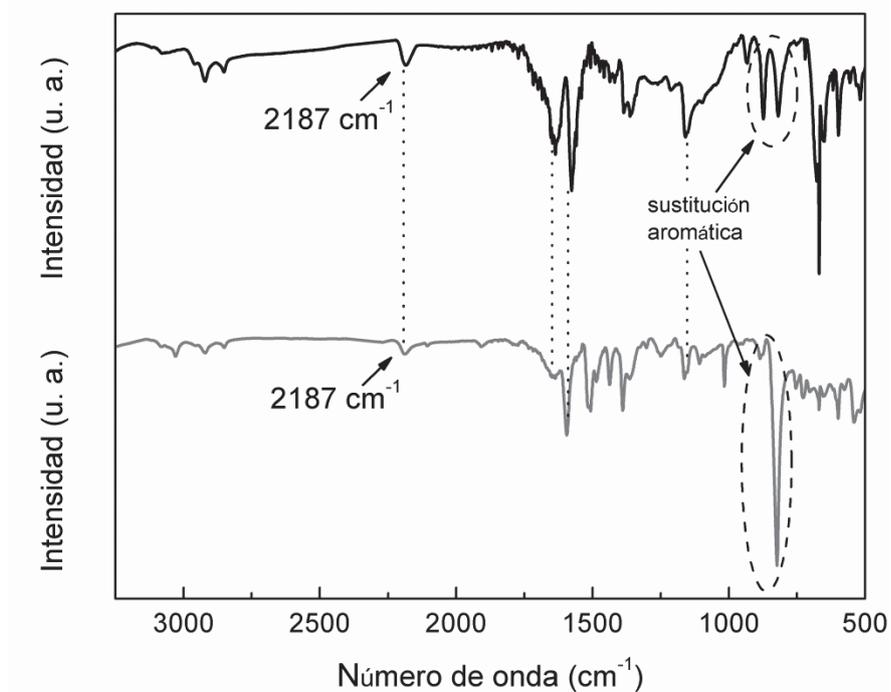


FIGURA 1B

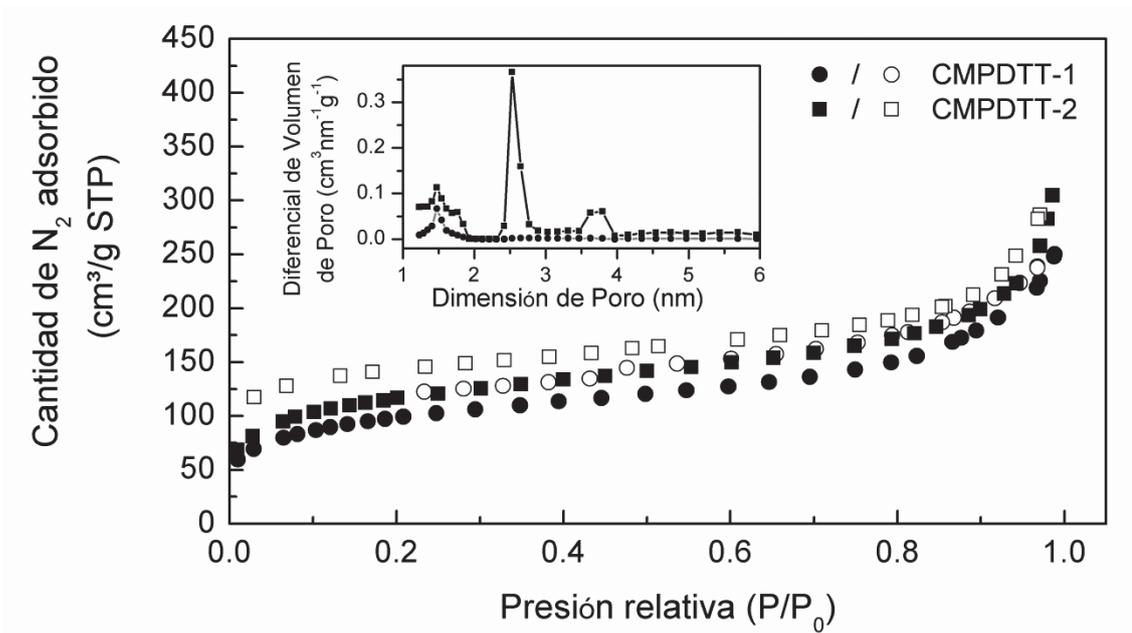


FIGURA 1C

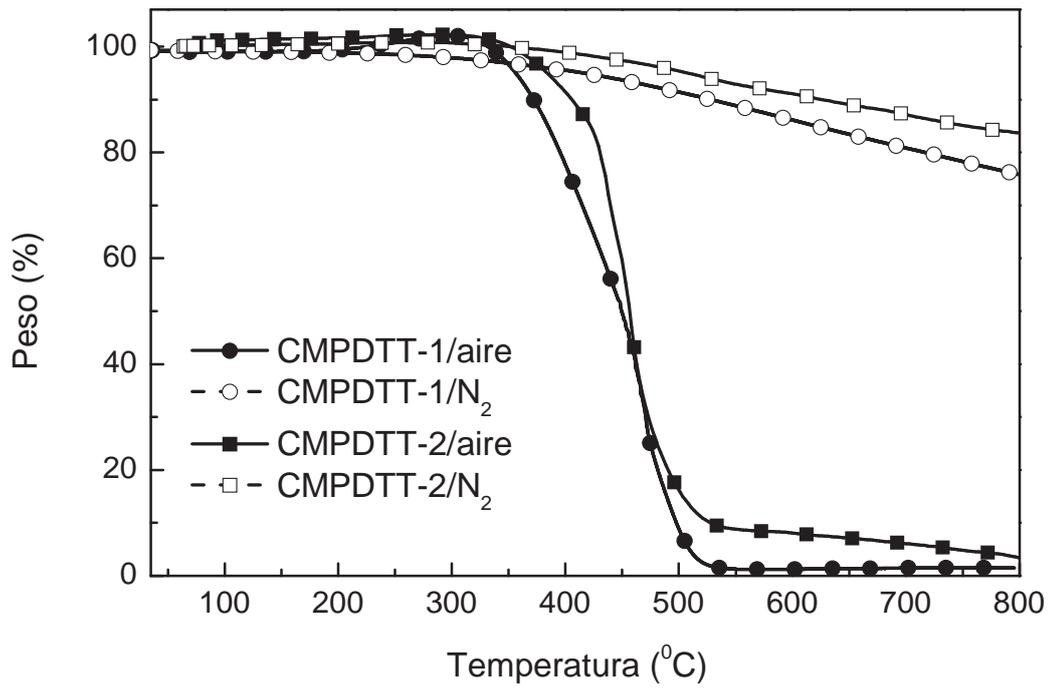


FIGURA 1D

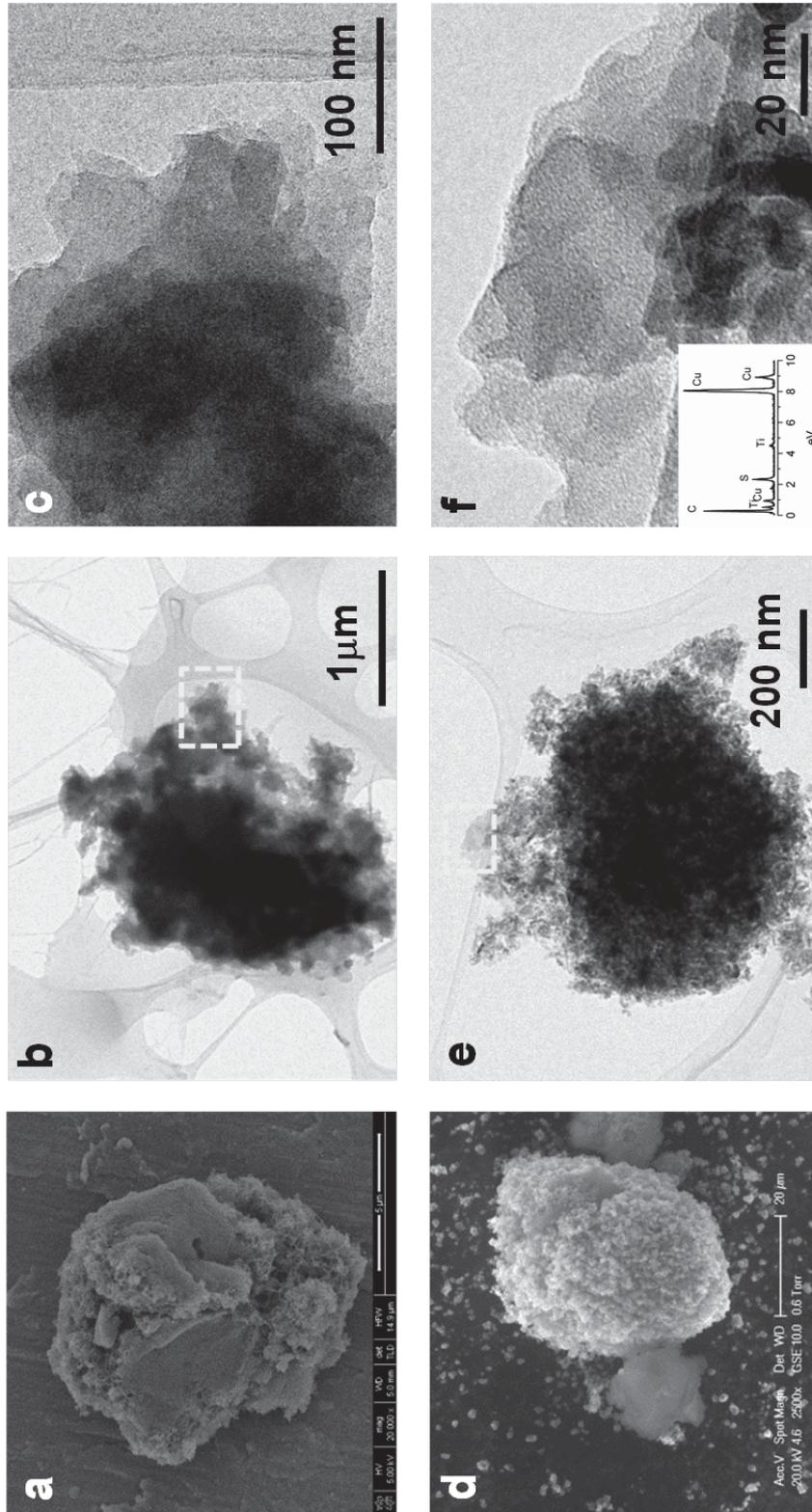


FIGURA 2

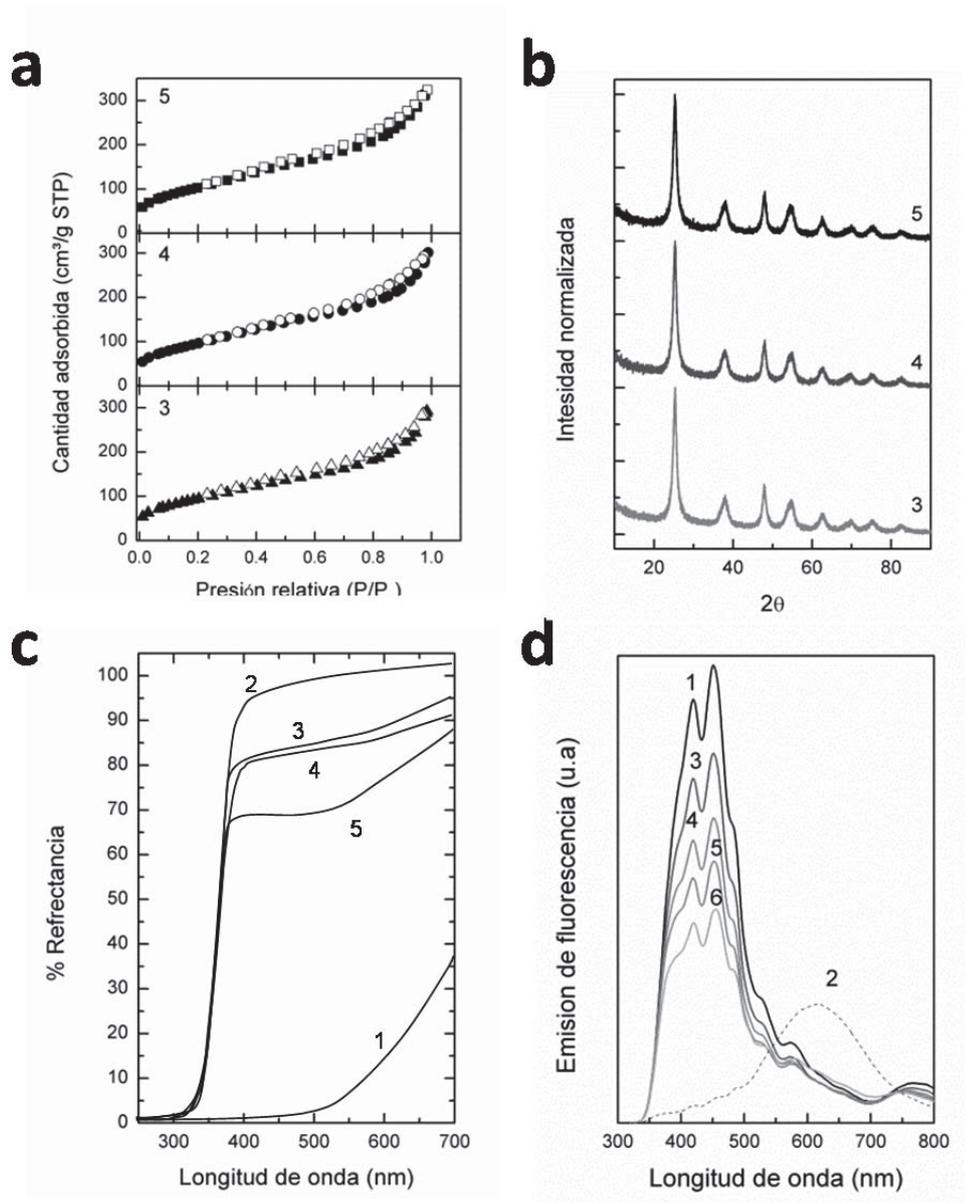


FIGURA 3

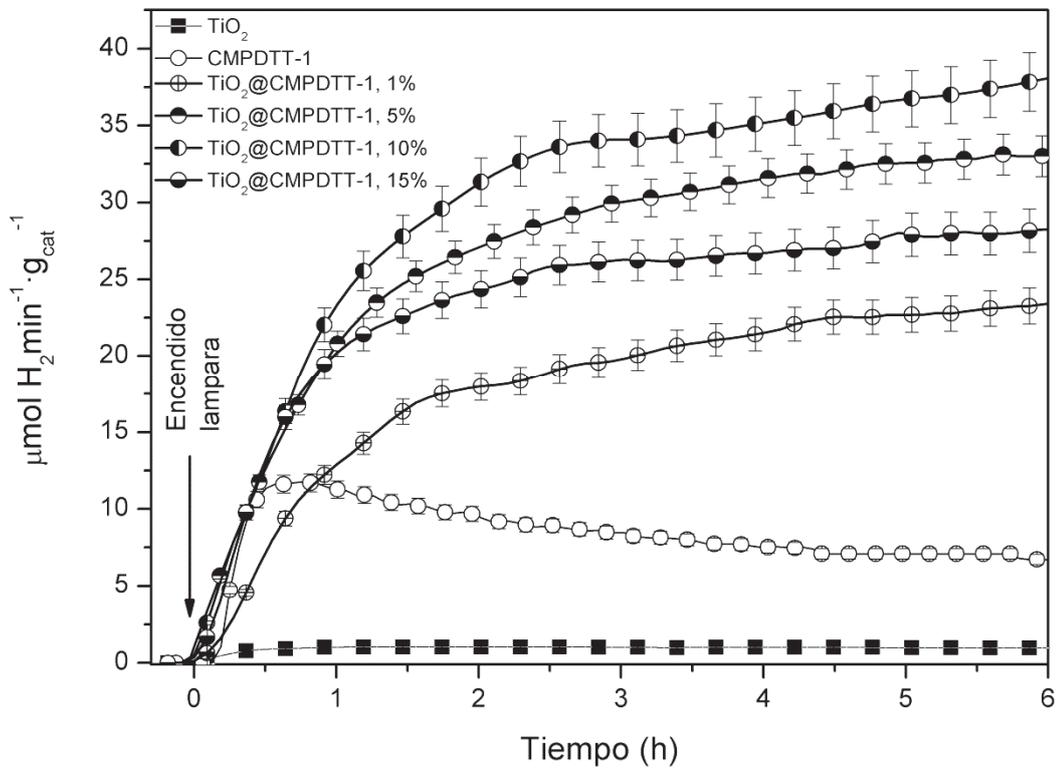


FIGURA 4

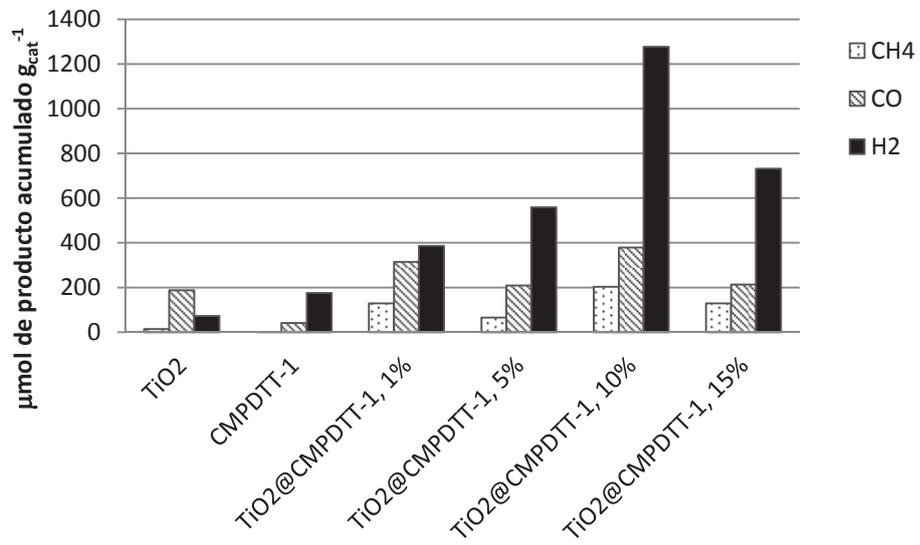


FIGURA 5



- ②① N.º solicitud: 201730445
②② Fecha de presentación de la solicitud: 28.03.2017
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 2013263925 A1 (GAUDIANA RUSSELL et al.) 10/10/2013, reivindicaciones 1, 2, 12 y 13; párrafos 42, 92, 97 y 98.	1-29
A	Bildirir Hakan et al. "Reversible doping of a dithienothiophene-based conjugated microporous polymer". Chemistry, 2015, Vol. 21, Nº 26, Páginas 9306 - 9311, ISSN 1521-3765 (Electronic), <DOI: doi:10.1002/chem.201501401 pubmed:26031405>. Ver resumen; esquema 1; página 9309, columna 2, párrafo 3.	1-29
A	WO 2015077427 A1 (UNIV AKRON et al.) 28/05/2015, reivindicaciones 1, 19, 20 y 28-30.	1-29
A	QIU, F. et al. "Recent advances in boron-containing conjugated porous polymers". Polymers, 2016, Vol. 3, Nº 191, Páginas 1-21, <DOI: 10.3390/polym8050191>. Ver resumen; apartado 3.2.	1-29

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
26.04.2018

Examinador
N. Martín Laso

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C08G61/12 (2006.01)

C07F5/04 (2006.01)

C09B69/10 (2006.01)

H01L51/00 (2006.01)

C09K11/00 (2006.01)

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

C07F, C09K, C09B, C08G, H01L

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

INVENES, EPODOC, WPI, TXT-DB, NPL, XPESP, CAS.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 23.04.2018

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-29	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-29	SI
	Reivindicaciones	NO

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

Base de la Opinión.-

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

1. Documentos considerados.-

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 2013263925 A1 (GAUDIANA RUSSELL et al.)	10.10.2013
D02	Bildirir Hakan et al. "Reversible doping of a dithienothiophene-based conjugated microporous polymer". Chemistry, 2015, Vol. 21, Nº 26, Páginas 9306 - 9311, ISSN 1521-3765 (Electronic), <DOI: doi:10.1002/chem.201501401 pubmed:26031405>.	22.06.2015
D03	WO 2015077427 A1 (UNIV AKRON et al.)	28.05.2015
D04	QIU, F. et al. "Recent advances in boron-containing conjugated porous polymers". Polymers, 2016, Vol. 3, Nº 191, Páginas 1-21, <DOI: 10.3390/polym8050191>. Ver resumen; apartado 3.2.	2016

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

La solicitud se refiere a polímeros conjugados porosos formados por monómeros que comprenden grupos ditiénotiofeno (DTT) o bien grupos bis(difluoroboro)-1,2-bis((1H-pirrol-2-il)metileno)hidrazina (BOPHY); a materiales híbridos que contienen dichos polímeros; al método de preparación de los polímeros y del material híbrido y al uso de dichos polímeros o material híbrido como fotocatalizadores.

El documento D01 divulga polímeros que incorporan unidades con grupos ditiénotiofeno (DTT) los cuales actúan como polímeros transportadores de huecos en células fotovoltaicas. Entre los polímeros que se pueden incorporar se encuentran poliditiénotiofenos; dichos dispositivos pueden incorporar capas de materiales semiconductoras inorgánicas (reivindicaciones 1, 2, 12 y 13; párrafos 42, 92, 97 y 98).

El documento D02 divulga polímeros conjugados microporosos basados en grupos ditiénotiofeno (DTT-CMP) los cuales se preparan mediante polimerización oxidativa y se depositan electroquímicamente sobre electrodos (resumen; esquema 1; página 9309, columna 2, párrafo 3).

Los documentos D03 divulgan polímeros que incorporan el grupo bis(difluoroboro)-1,2-bis((1H-pirrol-2-il)metileno)hidrazina (BOPHY) y su posible uso en dispositivos electrónicos como células solares (reivindicaciones 1, 19, 20 y 28-30).

El documento D04 divulga polímeros conjugados porosos (PPs-BN-1, PPs-BN-2 y PPs-BN-3) formados por unidades monoméricas que contienen compuestos de boro obtenidos a partir de 4,4,5,5-tetraamino-1,10-binaftilo y ácido 4-bromo-fenilborónico. Dichas unidades presentan una estructura con un núcleo aromático y varias ramas que incorporan los derivados de boro. Dichos compuestos se utilizan en la absorción de CO₂ (resumen; apartado 3.2.)

Los documentos más cercanos a la invención son documentos D01-D03 que recogen polímeros conjugados que incorporan en su estructura grupos ditiénotiofeno (DTT) o bien grupos bis(difluoroboro)-1,2-bis((1H-pirrol-2-il)metileno)hidrazina (BOPHY).

La diferencia que existe entre la invención recogida en la reivindicación 1 y dichos documentos D01-D03 radica en que los polímeros está formados por unidades monoméricas que presentan una estructura en la que los grupos heterocíclicos fluoróforos (DTT o BOPHY) se incorporen formando parte de al menos tres ramificaciones sobre un núcleo arilo.

Aunque el documento D04 divulga polímeros conjugados formados por derivados de boroamino-binaftilos que presentan una estructuras consistentes en unidades de tres ramas con los grupos cromóforos sobre un núcleo arilo, se considera que dicho documento no dirige a un experto en la materia sin la necesaria experimentación hacia la preparación de polímeros que presenten una estructura semejante pero en la que los grupos cromóforos heterocíclicos incorporados en las ramificaciones sean ditiénotiofeno (DTT) o bien grupos bis(difluoroboro)-1,2-bis((1H-pirrol-2-il)metileno)hidrazina (BOPHY) como son los definidos en la reivindicación 1, presentando dichos polímeros buenas propiedades como fotocatalizadores.

En consecuencia, las invenciones referentes a los polímeros definidos en las reivindicación independiente 1 así como en las reivindicaciones dependientes 2-9, a los materiales híbridos definidos en las reivindicaciones 11-15, al método de preparación de los polímeros y del material híbrido recogido en las reivindicaciones 16-26 y al uso de los polímeros como fotocatalizadores definido en las reivindicaciones 27-29 son nuevas y poseen actividad inventiva (Art. 6.1 y 8.1 LP 11/1986).