(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **3 082 496**

(21) Número de solicitud: 202530292

(51) Int. CI.:

B01J 31/16 (2006.01)
B01J 23/72 (2006.01)
B01J 35/39 (2014.01)
C07C 29/15 (2006.01)
C08G 79/00 (2006.01)
C07C 31/02 (2006.01)

(12) SOLICITUD DE PATENTE A1

(22) Fecha de presentación:

08.04.2025

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

22.10.2026

(71) Solicitantes:

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID (50,00%)
C/ Einstein 3, Ciudad Universitaria de Cantoblanco
28049 Madrid (Madrid) ES y
UNIVERSIDAD DEL PAÍS VASCO / EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATEA (50,00%)

(72) Inventor/es:

AMO OCHOA, Pilar;
CASTILLO GARCÍA, Óscar;
ÁVILA DURÁN, Julián y
NAPAL, Jon

(74) Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

(54) Título: **COMPOSICIONES FOTOCATALÍTICAS, MÉTODO DE PREPARACIÓN Y USO EN REDUCCIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO A ALCOHOLES**

(57) Resumen:

Composiciones fotocatalíticas, método de preparación de uso en reducción de dióxido de carbono a alcoholes.

La presente invención hace referencia a una composición que comprenden un sólido semiconductor y un polímero de coordinación de cobre(I) y a métodos de preparación de dicha composición. La invención también hace referencia al uso de dicha composición en la fotoreducción catalítica del dióxido de carbono a alcoholes, tales como metanol o etanol. La invención también hace referencia a un polímero de coordinación de cobre(I).

ES 3 082 496 A1

DESCRIPCIÓN

COMPOSICIONES FOTOCATALÍTICAS, MÉTODO DE PREPARACIÓN Y USO EN REDUCCIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO A ALCOHOLES

CAMPO DE LA INVENCIÓN

La presente invención hace referencia a una composición que comprenden un sólido semiconductor y un polímero de coordinación de cobre(I) y a métodos de preparación de dicha composición. La invención también hace referencia al uso de dicha composición en la fotoreducción catalítica del dióxido de carbono a alcoholes, tales como metanol o etanol. La invención también hace referencia a un polímero de coordinación de cobre(I).

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

El dióxido de carbono está ampliamente designado como uno de los principales responsables del calentamiento global experimentado por nuestro planeta. Se estima que las concentraciones atmosféricas de CO_2 superaron las 421 partes por millón en 2023, en comparación con las 317 ppm registradas en 1960. Este incremento en las emisiones y concentraciones de CO_2 ha contribuido al calentamiento global. En 2024, la temperatura media anual fue 1,55 °C superior a la media de 1850-1900. El calentamiento global puede tener impactos variados sobre las condiciones meteorológicas, la biodiversidad, la elevación del nivel del mar, entre otros. En este contexto, es urgente establecer medidas para, por un lado, reducir las emisiones de gases a efecto invernadero (ej. CO_2) mediante el desarrollo de procesos de producción y medios de movilidad más sostenibles, y, por otro lado, acelerar la introducción del exceso de dióxido de carbono en el ciclo de carbono.

En efecto, una alternativa atractiva consiste en emplear dicho dióxido de carbono para producir productos de valor añadido, como por ejemplo el metanol o el etanol. En este sentido, la Economía del Metanol, propuesta por George A. Olah, plantea el uso del metanol como portador de energía y materia prima clave para la industria química, reduciendo la dependencia de los combustibles fósiles. Este modelo emplea como concepto fundamental la producción de metanol a partir de CO_2 capturado de fuentes industriales o del aire. El metanol así obtenido tiene multitudes de usos industriales: es útil en la industria química para la producción de plásticos, disolventes y otros compuestos. Además, el metanol puede usarse como combustible limpio en motores de combustión

interna, celdas de combustible y como precursor de dimetiléter (DME) para sustituir al diésel. Sin embargo, la conversión de CO_2 a metanol representa un desafío técnico mayor para una implementación viable de este modelo, pues requiere romper el enlace químico C=O que tiene una energía de disociación de 750 kJ por mol.

Se han descrito diversos métodos de preparación de metanol a partir de CO_2. Saravanan A, et al. resumen en Chemical Engineering Science, Volume 236, 2021, 116515 varios métodos de conversión de CO_2, incluyendo métodos quimio-enzimáticos, termoquímicos, electroquímicos, bioquímicos y fotoquímicos. Por ejemplo, el uso de catalizadores basados en óxidos de cobre, zinc y aluminio es extenso en industria para hidrogenar dióxido de carbono y gas de síntesis.

Los primeros ejemplos de reducción fotocatalítica de CO_2 a metanol emergieron en los trabajos de Halmann (Nature 275, 115–116 (1978)), que describe el uso de un fotoelectrodo basado en fosfuro de galio de tipo p para producir acido fórmico a partir de CO_2, e Inoue (Nature 277, 637–638 (1979)), que describe el uso de semiconductores para la preparación de metanol y formaldehido a partir de CO_2. Desde este momento se ha usado extensivamente el dióxido de titanio como fotocatalizador en varios procesos, incluyendo la fotoreducción de CO_2, dado que este material presenta propiedades adecuadas en términos de estabilidad térmica, bajo coste, propiedades optoelectrónicas, y fotoactividad. De entre las fases cristalinas descritas de dióxido de titanio, la fase de anatasa es la más usada para aplicaciones en fotocatálisis. Sin embargo, el dióxido de titanio presenta un rendimiento fotónico relativamente bajo, pues cerca de 90% de los pares electrón-hueco generados durante el proceso fotocatalítico se recombinan, lo que limita su uso en la fotoreducción catalítica de CO_2.

Se han propuesto varias estrategias para mejorar la eficiencia de TiO_2 y mitigar la recombinación de cargas, incluyendo dopaje o la formación de heterouniones con otros co-catalizadores, como queda resumido por Jingxiang L. et al. , en Applied Surface Science, Volume 392, 2017, p. 658-686. Estas modificaciones favorecen la transferencia de los electrones fotogenerados a otro catalizador, reduciéndose la frecuencia de la recombinación de cargas. En este sentido, se han descrito sistemas basados en una gran variedad de co-catalizadores, incluyendo ZnO (Kang X., Applied Surface Science, Volume 538, 2021, 148044), Bi_2O_3 (Chaogang B., Separation and Purification Technology, Volume 326, 2023, 124745), MoS_2 (Nanoscale, 2017,9, 9065-9070), g-C_3N_4 (Huiqin W.Solid State Sciences, Volume 100, 2020, 106099), CeO_2 (Hamidah A.,Journal of Rare Earths, Volume 33, Issue 11, 2015, p. 1155-1161), AgI (Dandan Y. Applied Surface Science, Volume 349, 2015, p. 241-250), PbO (Jingpeng J. Applied Catalysis B: Environmental, Volume 263, 2020, 118353), CuO (Slamet, H. Catalysis Communications,Volume 6, Issue 5, 2005, p.

313-319), Cu_2O (Aguirre M.E. Applied Catalysis B: Environmental, Volume 217, 2017, p. 485-493). Los catalizadores basados en compuestos de cobre han mostrado ser particularmente activos para la producción de alcoholes a partir de CO_2 (Wang, W. Journal of CO_2 Utilization, Volume 61, 2022, 102056; Kreft, S., EnergyChem, Volume 2, Issue 6, 2020, 100044; Muhammad T. Applied Surface Science, Volume 377, 2016, p. 244-252).

El mecanismo de reducción fotocatalítica del CO_2 en alcohol en la superficie de un fotocatalizador semiconductor puede dividirse en cinco pasos esenciales: (1) adsorción de CO_2, (2) absorción de luz, (3) separación y transferencia de carga, (4) reacción redox y (5) desorción del producto. El CO_2 puede adsorberse de tres maneras: mediante coordinación con el átomo de carbono, con los átomos de oxígeno o mediante enlace mixto que involucra tanto al carbono como a uno de los oxígenos. El modo de adsorción desempeña un papel determinante en la eficiencia y selectividad del proceso de reacción.

Por otro lado, el uso de polímeros de coordinación de cobre como catalizadores de reacciones empleando dióxido de carbono como sustrato de reacción se ha descrito en la literatura. Por ejemplo, Liang, Y., et al. describen en Nat. Commun 14, 474 (2023) un sistema basado en polímeros de cobre(I) con benzotriazole para la reducción de CO_2 a etileno. Zou B. et al. describen en Journal of Catalysis, Volume 329, 2015, p. 119-129 un polímero de coordinación de cobre para la preparación de carbonatos cíclicos por reacción de CO_2 con epóxidos.

Se han descrito además varios polímeros de coordinación de yoduro de cobre(I) con 4-metilpiridina o con 3-metilpiridina en Chem. Mater. 2000, 12, 11, 3385–3391 o con piridina en E.Eitel, D.Oelkrug, W.Hiller, J.Strahle, Z.Naturforsch., B:Chem.Sci., 1980, 35, 1247, o con 2-metilpirazina en B.Rossenbeck, W.S.Sheldrick, Z.Naturforsch.,B:Chem.Sci. (2000), 55, 467. Los autores no mencionan el uso de dichos compuestos como fotocatalizadores de reducción de CO_2.

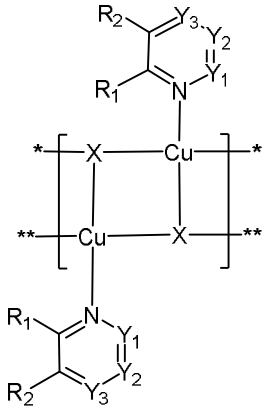
A la vista de lo anterior, existe la necesidad de proporcionar catalizadores alternativos y/o mejorados con utilidad en particular en la fotoreducción catalítica de dióxido de carbono a alcoholes, con alta selectividad hacia la producción de metanol y/o etanol, y/o que permitan preparar alcoholes con altos rendimientos.

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

Los inventores han descubierto tras intensivos trabajos de investigación un fotocatalizador particularmente útil en la reducción fotocatalítica de dióxido de carbono caracterizado porque comprende un sólido semiconductor y un polímero de coordinación de cobre. Dicha composición catalítica es particularmente activa para producir metanol a partir de CO_2 con

una selectividad de hasta el 100%, y con rendimientos superiores a los catalizadores descritos en el estado de la técnica (por ejemplo una combinación de CuO y TiO_2). Es particularmente eficaz cuando el peso de polímero de coordinación en dicha composición foto catalítica representa menos del 50% del peso de la composición fotocatalítica. Sin pretender estar limitado por algún concepto teórico, se considera que la actividad de la composición se puede atribuir al hecho de que las brechas de banda respectivas del sólido semiconductor y el polímero de coordinación se solapan de manera que favorecen la transición de un electrón de una banda de conducción del material semiconductor hacia la banda de conducción del polímero de coordinación y previenen la recombinación de los pares electrón-hueco generados. Por otro lado, cuando el peso de polímero de coordinación en dicha composición foto catalítica representa menos del 50% del peso de la composición fotocatalítica, el número de electrones fotogenerados es mayor, lo que favorece la formación de metanol y, por otro lado, al haber una menor cantidad de sitios activos de cobre, estos son más difíciles de estabilizar, por lo que reaccionan de forma más rápida. En este sentido, se considera que la formación de etanol requiere etapas adicionales que se ven favorecidas cuando el sistema contiene una mayor densidad de sitios catalíticamente activos con respecto a la cantidad de electrones fotogenerados que en la formación de metanol.

Así mismo, un primer aspecto de la invención hace referencia a un polímero de coordinación caracterizado por una unidad de repetición de formula (I)



(I)

en la que:

- Y_1 es N o un grupo de fórmula CR'_1;
- Y_2 es N o un grupo de fórmula CR'_2;
- Y_3 es N o un grupo de fórmula CR_3;
- cada átomo de X conectado a un enlace marcado con * está enlazado a un átomo de Cu conectado a un enlace marcado con * comprendida en la unidad de repetición adyacente;

- cada átomo de X conectado a un enlace marcado con ** está enlazado a un átomo de Cu conectado a un enlace marcado con ** comprendida en la unidad de repetición adyacente;
- cada X es un halógeno;
- cada uno de R_1, R_1', R_2, R_2' y R_3 es un grupo seleccionado independientemente de hidrógeno, (C_1-C_6)alquilo, (C_6-C_{20})arilo, (C_5-C_{20})heteroarilo, (C_1-C_6)alquiloxi, (C_1-C_6)alquilamino, (C_1-C_6)alquiloxicarbonilo, (C_1-C_6)alquilaminocarbonilo, (C_1-C_6)haloalquilo, amino, hidroxilo, tiohidroxilo, halo, ciano y nitro; o, alternativamente, al menos uno de los pares R_1 y R_2, R_2 y R_3, y R_1' y R_2', forman, junto con los átomos a los que están conectados un sistema de anillos que comprende entre 1 y 2 anillos aislados o fusionados, en el que cada uno de dichos anillos es saturado, insaturado o aromático, cada uno de dichos anillos comprende entre 3 y 8 miembros seleccionados del grupo que consiste en C, CH, CH_2, O, S y N; y en el que cada uno de dichos anillos es opcionalmente sustituido en uno o más posiciones disponibles con un grupo seleccionado de (C_1-C_6)alquilo, (C_1-C_6)alquiloxi, (C_1-C_6)alquilamino, (C_1-C_6)alquiloxicarbonilo, (C_1-C_6)alquilaminocarbonilo, (C_1-C_6)haloalquilo, amino, hidroxilo, tiohidroxilo, halo, ciano y nitro; y

con la condición de que el polímero de coordinación no sea uno en el que:

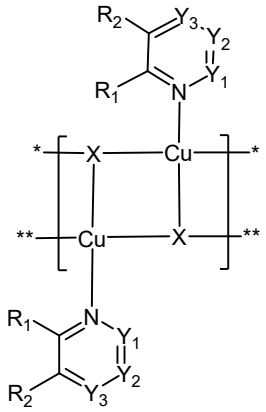
(i) X es I, cada uno de Y_1, Y_2 e Y_3 es CH, y cada uno de R_1 y R_2 es hidrógeno;

(ii) X es I, cada uno de Y_1 e Y_2 es CH, cada uno de R_1 y R_2 es hidrógeno; e Y_3 es C-CH_3;

(iii) X es I, cada uno de Y_1 e Y_3 es CH, cada uno de R_1 y R_2 y R_3 es hidrógeno; e Y_2 es C-CH_3; y

(iv) X es I, Y_3 es N, Y_2 es CH e Y_1 es C-CH_3.

El segundo aspecto de la invención hace referencia a una composición que comprende un sólido semiconductor y un polímero de coordinación caracterizado porque tiene una unidad de repetición de fórmula (I)



(I)

en la que:

- Y_1 es N o un grupo de fórmula CR'_1;
- Y_2 es N o un grupo de fórmula CR'_2;
- Y_3 es N o un grupo de fórmula CR_3;
- cada átomo de X conectado a un enlace marcado con * está enlazado a un átomo de Cu conectado a un enlace marcado con * comprendida en la unidad de repetición adyacente;
- cada átomo de X conectado a un enlace marcado con ** está enlazado a un átomo de Cu conectado a un enlace marcado con ** comprendida en la unidad de repetición adyacente;
- cada X es un halógeno;
- cada uno de R_1, R_1', R_2, R_2' y R_3 es un grupo seleccionado independientemente de hidrogeno, (C_1-C_6)alquilo, (C_6-C_{20})arilo, (C_5-C_{20})heteroarilo, (C_1-C_6)alquiloxi, (C_1-C_6)alquilamino, (C_1-C_6)alquiloxicarbonilo, (C_1-C_6)alquilaminocarbonilo, (C_1-C_6)haloalquilo, amino, hidroxilo, tiohidroxilo, halo, ciano y nitro; o, alternativamente, al menos uno de los pares R_1 y R_2, R_2 y R_3, y R_1' y R_2', forman, junto con los átomos a los que están conectados un sistema de anillos que comprende entre 1 y 2 anillos aislados o fusionados, en el que cada uno de dichos anillos es saturado, insaturado o aromático, cada uno de dichos anillos comprende entre 3 y 8 miembros seleccionados del grupo que consiste en C, CH, CH_2, O, S y N; y en el que cada uno de dichos anillos es opcionalmente sustituido en uno o más posiciones disponibles con un grupo seleccionado de (C_1-C_6)alquilo, (C_1-C_6)alquiloxi, (C_1-C_6)alquilamino, (C_1-C_6)alquiloxicarbonilo, (C_1-C_6)alquilaminocarbonilo, (C_1-C_6)haloalquilo, amino, hidroxilo, tiohidroxilo, halo, ciano y nitro.

Un procedimiento de preparación de una composición según el segundo aspecto de la invención que también forma parte de la invención. Así mismo, el tercer aspecto de la invención hace referencia a un procedimiento de preparación de una composición según el segundo aspecto de la invención que comprende la etapa de mezclar en fase sólida un sólido semiconductor y un polímero de coordinación como definido en el segundo aspecto de la invención.

Como indicado anteriormente, la composición del segundo aspecto de la invención es particularmente útil como catalizador, por ejemplo, en el procedimiento de fotoreducción de CO_2 a metanol. Así mismo, el cuarto aspecto de la invención hace referencia al uso de una composición como definida en el segundo aspecto de la invención como catalizador.

El quinto aspecto de la invención hace referencia a un proceso de preparación de alcoholes que comprende hacer reaccionar dióxido de carbono en agua en presencia de una cantidad catalíticamente efectiva de una composición como definida en el segundo aspecto de la

invención en presencia de una fuente de luz adaptada para irradiar dicha composición a una longitud de onda apta para promover la transición de al menos un electrón de la banda de valencia del sólido semiconductor a la banda de conducción de dicho sólido.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1: Producción media de metanol y etanol por reducción fotocatalítica de CO_2 según el Ejemplo 3 empleando como fotocatalizadores (a) TiO_2, (b) TiO_2+Cu_2O (1:1 en peso), (c) TiO_2+CuO (97:3 en peso), (d) TiO_2 + CuI (1:1 en peso), (e) TiO_2 + (Ic) (1:1 en peso), (f) TiO_2 + (Id) (1:1 en peso), (g) TiO_2 + (Ie) (1:1 en peso), (h) TiO_2 + (Ia) (1:1 en peso), (i) TiO_2 + (Ib) (1:1 en peso).

Figura 2: Producción acumulada de metanol y etanol por reducción fotocatalítica de CO_2 llevada a cabo por 5 periodos sucesivos de dos horas según el Ejemplo 3 empleando como fotocatalizadores (a) TiO_2 + (Ic) (1:1 en peso), (b) TiO_2 + (Id) (1:1 en peso), (c) TiO_2 + (Ie) (1:1 en peso), (d) TiO_2 + (Ia) (1:1), (e) TiO_2 + (Ib) (1:1 en peso)

Figura 3: Velocidad de producción de metanol y etanol por reducción fotocatalítica de CO_2 llevada a cabo empleando como fotocatalizador TiO_2 + (Ic) con las siguientes relaciones de peso (a) 95:5; (b) 75:25; (c) 50:50, (d) 25:75.

Figura 4: Fotografías SEM de (a) TiO_2 + (Ic) (1:1 en peso), (b) TiO_2 + (Id) (1:1 en peso), (c) TiO_2 + (Ie) (1:1 en peso), (d) TiO_2 + (Ia) (1:1 en peso), tras un procesado de molienda de 5 minutos, en el que la escala de barra represente 300 nm.

Figura 5: Patrones de difracción de rayos X de polvo de (a) TiO_2 + (Ic) (1:1 en peso), (b) TiO_2 + (Id) (1:1 en peso), (c) TiO_2 + (Ie) (1:1 en peso), (d) TiO_2 + (Ia) (1:1 en peso), patrón superior: tras un procesado de molienda de 5 minutos; patrón inferior; tras su uso en fotoreducción catalítica de CO_2 por un periodo de 10 horas – los triángulos representan picos de difracción asignados a TiO_2.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

Todos los términos empleados en la presente descripción y en las reivindicaciones deben interpretarse según su significado ordinario en el arte, tal y como lo entendería el experto en la materia, a no ser que algún termino esté definido de forma más amplia en la presente descripción.

En el contexto de la invención, el término “halógeno”, “haluro” o “halo” representa independientemente un átomo o grupo seleccionado de fluoruro, cloruro, bromuro o yoduro.

Preferiblemente, el término “halógeno”, “haluro” o “halo” hace referencia a cloruro, bromuro o yoduro.

En el contexto de la invención, el término “(C_1-C_6)alquilo” hace referencia a un grupo hidrocarburo saturado lineal o ramificado que contiene de uno a seis átomos de carbono. Ejemplos específicos de tales grupos incluyen metilo (C1), etilo (C2), n-propilo (C3), isopropilo (C3), n-butilo (C4), isobutilo (C4), sec-butilo (C4), tert-butilo (C4), n-pentilo (C5), isopentilo (C5), neopentilo (C5), n-hexilo (C6), isohexilo (C6) y otros isómeros estructurales de estos tamaños.

En el contexto de la invención, el término “(C_6-C_{20})arilo” hace referencia a un grupo aromático hidrocarburo que contiene de 6 a 20 átomos de carbono y que está constituido por uno o más anillos aromáticos. Ejemplos incluyen fenilo (C6), naftilo (C10), antracilo (C14), fenantrilo (C14), pirantreno (C18) y coroneno (C20), entre otros.

En el contexto de la invención, el término “(C_5-C_{20})heteroarilo” hace referencia a un grupo heteroaromático que contiene de 5 a 20 átomos en su estructura, siendo al menos uno de éstos un heteroatomo (ej. N, NH, S, O, P) y que está constituido por uno o más anillos aromáticos. Ejemplos incluyen pirrolo, piridilo, furilo, tienilo, pirimidilo, benzotienilo, quinolinilo, carbazolilo y dibenzotienilo, entre otros.

En el contexto de la invención, el término “(C_1-C_6)alquiloxi” hace referencia a un grupo (C_1-C_6)alquilo como definido más arriba que está conectado al resto de la molécula mediante un diradical oxi –O-.

En el contexto de la invención, el término “(C_1-C_6)alquilamino” hace referencia a un grupo (C_1-C_6)alquilo como definido más arriba que está conectado al resto de la molécula mediante un diradical amino –NH-.

En el contexto de la invención, el término “(C_1-C_6)alquiloxicarbonilo” hace referencia a un grupo (C_1-C_6)alquilo como definido más arriba que está conectado al resto de la molécula mediante un diradical oxicarbonilo –C(O)O-.

En el contexto de la invención, el término “(C_1-C_6)alquilaminocarbonilo” hace referencia a un grupo (C_1-C_6)alquilo como definido más arriba que está conectado al resto de la molécula mediante un diradical aminocarbonilo –C(O)NH-.

En el contexto de la invención, el término "(C_1-C_6)haloalquilo" hace referencia a un grupo hidrocarburo saturado lineal o ramificado que contiene de uno a seis átomos de carbono en el que al menos uno de los átomos de hidrogeno está reemplazado por un halógeno, en particular fluoruro. Ejemplos específicos de grupos "(C_1-C_6)haloalquilo" incluyen grupos perfluoroalquilo.

En el contexto de la invención, cuando se hace referencia a dos anillos "aislados" en un sistema de varios anillos, se hace referencia a dos anillos que están unidos mediante un enlace covalente existente entre dos miembros de cada uno de los dos anillos.

En el contexto de la invención, cuando se hace referencia a dos anillos "fusionados" en un sistema de varios anillos, se hace referencia a dos anillos que comparten dos miembros adyacentes, de manera que ambos anillos comparten un enlace covalente en su estructura anular.

En el contexto de la invención, el término "sólido semiconductor" hace referencia a un material que comprende en su fórmula un metal o metaloide (ej. Si) y que posee una brecha de banda o banda prohibida que le confiere propiedades semiconductoras. Dicho sólido puede ser un óxido metálico, un sulfuro metálico, un seleniuro metálico, un telururo metálico, un nitruro, un carburo o un material semiconductor (ej. Silicio, germanio). Se contempla en el contexto de la invención que el sólido semiconductor pueda ser dopado con otros metales y derivados de los mismos (ej. Óxidos, sulfuros, seleniuros, telururos, etc). Ejemplos de sólidos semiconductores incluyen dióxido de titanio (TiO_2), óxido de zinc (ZnO), óxido de estaño (SnO_2), sulfuro de cadmio (CdS), sulfuro de zinc (ZnS), seleniuro de cadmio (CdSe), telururo de plomo (PbTe), nitruro de galio (GaN), nitruro de indio (InN), carburo de silicio, silicio (Si), germanio (Ge).

En el contexto de la invención, el término "brecha de banda" de un material semiconductor (también denominada banda prohibida o gap de energía) se refiere a la diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción de un material semiconductor. En particular, es la mínima cantidad de energía, expresada en electrón-voltios (eV), que un electrón debe absorber para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción, permitiendo la conducción eléctrica. Los métodos para medir la brecha de banda de un material semiconductor pueden clasificarse en ópticos, eléctricos y fotoelectroquímicos. En los métodos ópticos, la espectroscopia de absorción UV-Vis-NIR permite determinar la brecha de banda analizando la absorción de luz y aplicando la ecuación de Tauc. La

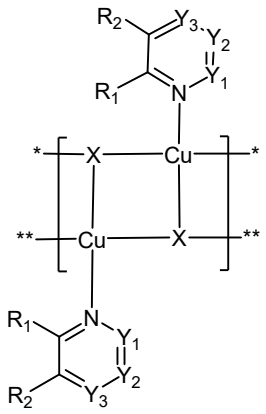
fotoluminiscencia (PL) mide la emisión de luz tras la excitación del material, siendo especialmente útil para semiconductores con brecha de banda directa. La reflectancia difusa (DRS) se emplea en materiales en polvo o películas delgadas mediante la transformación de Kubelka-Munk. En los métodos eléctricos, la medición de la conductividad en función de la temperatura permite estimar la brecha de banda aplicando la ecuación de Arrhenius. El efecto Hall evalúa la movilidad y densidad de portadores de carga, proporcionando información complementaria. En los métodos fotoelectroquímicos, la espectroscopia de fotocorriente (IPCE) mide la eficiencia de conversión de fotones en corriente en dispositivos fotoelectroquímicos. El voltaje en circuito abierto bajo iluminación analiza la respuesta eléctrica de una celda fotoelectroquímica para estimar los bordes de la banda de conducción y valencia.

En el contexto de la invención, el término “fotocatalizador” hace referencia a un material apto para acelerar una reacción química bajo la influencia de la luz, sin sufrir cambios sustanciales en su estructura o composición. En particular, un fotocatalizador actúa como un catalizador al aprovechar la energía de la luz, por ejemplo luz ultravioleta o visible, para generar electrones y huecos en su superficie, los cuales participan en reacciones redox.

El término “sal alcalina” hace referencia a una sal en la que el catión es un metal alcalino; por ejemplo sodio, litio, potasio o cesio.

En el contexto de la invención, el término “cantidad catalíticamente efectiva”, en relación con una sustancia, hace referencia a una cantidad superior o igual a la cantidad mínima a partir de la cual la presencia de esta sustancia acelera un proceso catalítico, por ejemplo la fotoreducción de CO_2.

Como mencionado más arriba, el primer aspecto de la invención hace referencia a un polímero de coordinación caracterizado porque tiene una unidad de repetición de formula (I)



(I)

en la que:

- Y_1 es N o un grupo de fórmula CR'_1;
- Y_2 es N o un grupo de fórmula CR'_2;
- Y_3 es N o un grupo de fórmula CR_3;
- cada átomo de X conectado a un enlace marcado con * está enlazado a un átomo de Cu conectado a un enlace marcado con * comprendida en la unidad de repetición adyacente;
- cada átomo de X conectado a un enlace marcado con ** está enlazado a un átomo de Cu conectado a un enlace marcado con ** comprendida en la unidad de repetición adyacente;
- cada X es un halógeno;
- cada uno de R_1, R_1', R_2, R_2' y R_3 es un grupo seleccionado independientemente de hidrógeno, (C_1-C_6)alquilo, (C_6-C_{20})arilo, (C_5-C_{20})heteroarilo, (C_1-C_6)alquiloxi, (C_1-C_6)alquilamino, (C_1-C_6)alquiloxicarbonilo, (C_1-C_6)alquilaminocarbonilo, (C_1-C_6)haloalquilo, amino, hidroxilo, tiohidroxilo, halo, ciano y nitro; o, alternativamente, al menos uno de los pares R_1 y R_2, R_2 y R_3, y R_1' y R_2', forman, junto con los átomos a los que están conectados un sistema de anillos que comprende entre 1 y 2 anillos aislados o fusionados, en el que cada uno de dichos anillos es saturado, insaturado o aromático, cada uno de dichos anillos comprende entre 3 y 8 miembros seleccionados del grupo que consiste en C, CH, CH_2, O, S y N; y en el que cada uno de dichos anillos es opcionalmente sustituido en uno o más posiciones disponibles con un grupo seleccionado de (C_1-C_6)alquilo, (C_1-C_6)alquiloxi, (C_1-C_6)alquilamino, (C_1-C_6)alquiloxicarbonilo, (C_1-C_6)alquilaminocarbonilo, (C_1-C_6)haloalquilo, amino, hidroxilo, tiohidroxilo, halo, ciano y nitro; y

con la condición de que el polímero de coordinación no sea uno en el que:

(i) X es I, cada uno de Y_1, Y_2 e Y_3 es CH, y cada uno de R_1 y R_2 es hidrógeno;

(ii) X es I, cada uno de Y_1 e Y_2 es CH, cada uno de R_1 y R_2 es hidrógeno; e Y_3 es C-CH_3;

(iii) X es I, cada uno de Y_1 e Y_3 es CH, cada uno de R_1 y R_2 y R_3 es hidrógeno; e Y_2 es C-CH_3; y

(iv) X es I, Y_3 es N, Y_2 es CH e Y_1 es C-CH_3.

En una realización particular del primer aspecto de la invención, el polímero de coordinación es caracterizado porque, en la unidad de repetición de formula (I), Cu se encuentra en estado de oxidación (I).

En una realización particular del primer aspecto de la invención, el polímero de coordinación es caracterizado porque, en la unidad de repetición de formula (I), X es I.

En una realización particular del primer aspecto de la invención, el polímero de coordinación es caracterizado porque, en la unidad de repetición de formula (I), Cu se encuentra en estado de oxidación (I) y X es I.

En una realización particular del primer aspecto de la invención, el polímero de coordinación es caracterizado porque, en la unidad de repetición de formula (I), Y_1 es un radical de fórmula CR'_1.

En una realización particular del primer aspecto de la invención, el polímero de coordinación es caracterizado porque, en la unidad de repetición de formula (I), Y_2 es un radical de fórmula CR'_2.

En una realización particular del primer aspecto de la invención, el polímero de coordinación es caracterizado porque, en la unidad de repetición de formula (I), Y_3 es un radical de fórmula CR_3.

En una realización particular del primer aspecto de la invención, el polímero de coordinación es caracterizado porque, en la unidad de repetición de formula (I),

- Y_1 es un grupo de fórmula CR'_1;
- Y_2 es un grupo de fórmula CR'_2; y
- Y_3 es N o un grupo de fórmula CR_3.

En una realización particular del primer aspecto de la invención, el polímero de coordinación es caracterizado porque, en la unidad de repetición de formula (I),

- Y_1 es un grupo de fórmula CR'_1;
- Y_2 es un grupo de fórmula CR'_2; y
- Y_3 es un grupo de fórmula CR_3.

En una realización particular del primer aspecto de la invención, el polímero de coordinación es caracterizado porque, en la unidad de repetición de formula (I), Y_1 es un grupo de fórmula CR'_1; Y_2 es un grupo de fórmula CR'_2; Y_3 es un grupo de fórmula CR_3; cada uno de R_1, R_1', R_2, R_2' y R_3 es un grupo seleccionado independientemente de hidrógeno, (C_1-C_6)alquilo, (C_1-C_6)alquiloxi, (C_1-C_6)alquilamino, (C_1-C_6)alquiloxicarbonilo, (C_1-C_6)alquilaminocarbonilo, (C_1-C_6)haloalquilo, amino, hidroxilo, halo, ciano y nitro.

En una realización particular del primer aspecto de la invención, el polímero de coordinación es caracterizado porque, en la unidad de repetición de formula (I), Y_1 es un grupo de fórmula CR'_1; Y_2 es un grupo de fórmula CR'_2 y cada uno de R_1' y R_2' es hidrógeno.

En una realización particular del primer aspecto de la invención, el polímero de coordinación es caracterizado porque, en la unidad de repetición de formula (I), Y_1 es un grupo de fórmula CR'_1; Y_2 es un grupo de fórmula CR'_2; Y_3 es un grupo de fórmula CR_3; cada uno de R_1' y R_2' es hidrógeno y cada uno de R_1, R_2, y R_3 es un grupo seleccionado independientemente de hidrógeno, (C_1-C_6)alquilo, (C_1-C_6)alquiloxi, (C_1-C_6)alquilamino, (C_1-C_6)alquiloxicarbonilo, (C_1-C_6)alquilaminocarbonilo, (C_1-C_6)haloalquilo, amino, hidroxilo, halo, ciano y nitro.

En una realización particular del primer aspecto de la invención, el polímero de coordinación es caracterizado porque, en la unidad de repetición de formula (I), R_2 es seleccionado de hidrógeno, (C_1-C_6)alquilo, (C_1-C_6)alquiloxi, (C_1-C_6)alquilamino, halo, ciano y nitro; preferiblemente R_2 es hidrogeno o un (C_1-C_6)alquilo; más preferiblemente, R_2 es hidrógeno o metilo. En otras realizaciones, R_2 es hidrógeno.

En una realización particular del primer aspecto de la invención, el polímero de coordinación es caracterizado porque, en la unidad de repetición de formula (I), Y_1 es un grupo de fórmula CR'_1; Y_2 es un grupo de fórmula CR'_2; Y_3 es un grupo de fórmula CR_3; cada uno de R_1' y R_2' es hidrogeno, R_2 es hidrógeno o metilo y cada uno de R_1 y R_3 es un grupo seleccionado independientemente de hidrógeno, (C_1-C_6)alquilo, (C_1-C_6)alquiloxi, (C_1-C_6)alquilamino, (C_1-C_6)alquiloxicarbonilo, (C_1-C_6)alquilaminocarbonilo, (C_1-C_6)haloalquilo, amino, hidroxilo, halo, ciano y nitro.

En una realización particular del primer aspecto de la invención, el polímero de coordinación es caracterizado porque, en la unidad de repetición de formula (I), Y_1 es un grupo de fórmula CR'_1; Y_2 es un grupo de fórmula CR'_2; Y_3 es un grupo de fórmula CR_3;

cada uno de R_2, R_1' y R_2' es hidrogeno y cada uno de R_1 y R_3 es un grupo seleccionado independientemente de hidrógeno, (C_1-C_6)alquilo, (C_1-C_6)alquiloxi, (C_1-C_6)alquilamino, (C_1-C_6)alquiloxicarbonilo, (C_1-C_6)alquilaminocarbonilo, (C_1-C_6)haloalquilo, amino, hidroxilo, halo, ciano y nitro.

En una realización particular del primer aspecto de la invención, el polímero de coordinación es caracterizado porque, en la unidad de repetición de formula (I), Y_3 es un grupo de fórmula CR_3 y R_3 es seleccionado de hidrógeno, (C_1-C_6)alquilo, (C_1-C_6)alquiloxi, (C_1-C_6)alquilamino, halo, ciano y nitro; preferiblemente R_3 es seleccionado de hidrógeno, (C_1-C_6)alquilo, (C_1-C_6)alquiloxi, (C_1-C_6)alquilamino y halo; más preferiblemente, R_3 es seleccionado de hidrógeno o (C_1-C_6)alquilo; aún más preferiblemente, R_3 es hidrógeno o metilo; aún más preferiblemente, R_3 es metilo.

En una realización particular del primer aspecto de la invención, el polímero de coordinación es caracterizado porque, en la unidad de repetición de formula (I):

- Y_1 es un grupo de fórmula CR'_1; Y_2 es un grupo de fórmula CR'_2; Y_3 es un grupo de fórmula CR_3;
- cada uno de R_2, R_1' y R_2' es hidrógeno;
- R_1 es un grupo seleccionado independientemente de hidrógeno, (C_1-C_6)alquilo, (C_1-C_6)alquiloxi, (C_1-C_6)alquilamino, (C_1-C_6)alquiloxicarbonilo, (C_1-C_6)alquilaminocarbonilo, (C_1-C_6)haloalquilo, amino, hidroxilo, halo, ciano y nitro; y
- R_3 es seleccionado de hidrógeno, (C_1-C_6)alquilo, (C_1-C_6)alquiloxi, (C_1-C_6)alquilamino, halo, ciano y nitro; preferiblemente R_3 es seleccionado de hidrógeno, (C_1-C_6)alquilo, (C_1-C_6)alquiloxi, (C_1-C_6)alquilamino y halo; más preferiblemente, R_3 es seleccionado de hidrógeno o (C_1-C_6)alquilo; aún más preferiblemente, R_3 es hidrógeno o metilo; aún más preferiblemente, R_3 es metilo.

En una realización particular del primer aspecto de la invención, el polímero de coordinación es caracterizado porque, en la unidad de repetición de formula (I):

- X es I;
- Y_1 es un grupo de fórmula CR'_1; Y_2 es un grupo de fórmula CR'_2; Y_3 es un grupo de fórmula CR_3;
- cada uno de R_2, R_1' y R_2' es hidrógeno;
- R_1 es un grupo seleccionado independientemente de hidrogeno, (C_1-C_6)alquilo, (C_1-C_6)alquiloxi, (C_1-C_6)alquilamino, (C_1-C_6)alquiloxicarbonilo, (C_1-C_6)alquilaminocarbonilo, (C_1-C_6)haloalquilo, amino, hidroxilo, halo, ciano y nitro; y

- R_3 es seleccionado de hidrógeno, (C_1-C_6)alquilo, (C_1-C_6)alquiloxi, (C_1-C_6)alquilamino, halo, ciano y nitro; preferiblemente R_3 es seleccionado de hidrógeno, (C_1-C_6)alquilo, (C_1-C_6)alquiloxi, (C_1-C_6)alquilamino y halo; más preferiblemente, R_3 es seleccionado de hidrógeno o (C_1-C_6)alquilo; aún más preferiblemente, R_3 es hidrógeno o metilo; aún más preferiblemente, R_3 es metilo.

En una realización particular del primer aspecto de la invención, el polímero de coordinación es caracterizado porque, en la unidad de repetición de formula (I), R_1 es un grupo seleccionado independientemente de hidrógeno, (C_1-C_6)alquilo, (C_1-C_6)alquiloxi, (C_1-C_6)alquilamino, amino, hidroxilo, y halo; preferiblemente, R_1 es un grupo seleccionado independientemente de amino y cloro.

En una realización particular del primer aspecto de la invención, el polímero de coordinación es caracterizado porque, en la unidad de repetición de formula (I):

- Y_1 es un grupo de fórmula CR'_1; Y_2 es un grupo de fórmula CR'_2; Y_3 es un grupo de fórmula CR_3;
- cada uno de R_2, R_1' y R_2' es hidrógeno;
- R_1 es un grupo seleccionado independientemente de hidrogeno, (C_1-C_6)alquilo, (C_1-C_6)alquiloxi, (C_1-C_6)alquilamino, amino, hidroxilo, y halo; preferiblemente, R_1 es un grupo seleccionado independientemente de amino y cloro; y
- R_3 es seleccionado de hidrógeno, (C_1-C_6)alquilo, (C_1-C_6)alquiloxi, (C_1-C_6)alquilamino, halo, ciano y nitro; preferiblemente R_3 es seleccionado de hidrógeno, (C_1-C_6)alquilo, (C_1-C_6)alquiloxi, (C_1-C_6)alquilamino y halo; más preferiblemente, R_3 es seleccionado de hidrógeno o (C_1-C_6)alquilo; aún más preferiblemente, R_3 es hidrógeno o metilo; aún más preferiblemente, R_3 es metilo.

En una realización particular del primer aspecto de la invención, el polímero de coordinación es caracterizado porque, en la unidad de repetición de fórmula (I):

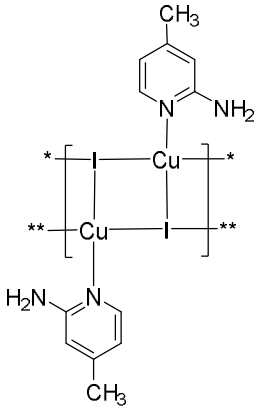
- X es I;
- Y_1 es un grupo de fórmula CR'_1; Y_2 es un grupo de fórmula CR'_2; Y_3 es un grupo de fórmula CR_3;
- cada uno de R_2, R_1' y R_2' es hidrógeno;
- R_1 es un grupo seleccionado independientemente de hidrógeno, (C_1-C_6)alquilo, (C_1-C_6)alquiloxi, (C_1-C_6)alquilamino, amino, hidroxilo, y halo; preferiblemente, R_1 es un grupo seleccionado independientemente de amino y cloro; y

- R_3 es seleccionado de hidrógeno, (C_1-C_6)alquilo, (C_1-C_6)alquiloxi, (C_1-C_6)alquilamino, halo, ciano y nitro; preferiblemente R_3 es seleccionado de hidrógeno, (C_1-C_6)alquilo, (C_1-C_6)alquiloxi, (C_1-C_6)alquilamino y halo; más preferiblemente, R_3 es seleccionado de hidrógeno o (C_1-C_6)alquilo; aún más preferiblemente, R_3 es hidrógeno o metilo; aún más preferiblemente, R_3 es metilo.

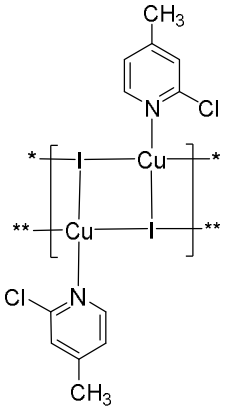
En una realización particular del primer aspecto de la invención, el polímero de coordinación es caracterizado porque tiene una brecha de banda de entre 2,2 eV y 3,8 eV.

En una realización particular del primer aspecto de la invención, el polímero de coordinación es caracterizado porque es un sólido cristalino con tamaño medio de partícula de entre 1 nm y 1 µm; preferiblemente de entre 50 nm y 500 nm; más preferiblemente entre 100 nm y 400 nm.

En una realización particular del primer aspecto de la invención, el polímero de coordinación es caracterizado porque tiene una unidad de repetición seleccionada de la unidad de repetición de fórmula (Ia) y la unidad de repetición de fórmula (Ib);



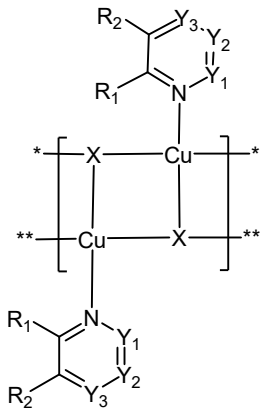
(Ia)



(Ib)

más preferiblemente el polímero de coordinación tiene una unidad de repetición de fórmula (Ia).

Como indicado anteriormente, el segundo aspecto de la invención hace referencia a una composición que comprende un sólido semiconductor y un polímero de coordinación caracterizado porque tiene una unidad de repetición de formula (I)



(I)

en la que:

- Y_1 es N o un grupo de fórmula CR'_1;
- Y_2 es N o un grupo de fórmula CR'_2;
- Y_3 es N o un grupo de fórmula CR_3;
- cada átomo de X conectado a un enlace marcado con * está enlazado a un átomo de Cu conectado a un enlace marcado con * comprendida en la unidad de repetición adyacente;
- cada átomo de X conectado a un enlace marcado con ** está enlazado a un átomo de Cu conectado a un enlace marcado con ** comprendida en la unidad de repetición adyacente;
- cada X es un halógeno;
- cada uno de R_1, R_1', R_2, R_2' y R_3 es un grupo seleccionado independientemente de hidrógeno, (C_1-C_6)alquilo, (C_6-C_{20})arilo, (C_5-C_{20})heteroarilo, (C_1-C_6)alquiloxi, (C_1-C_6)alquilamino, (C_1-C_6)alquiloxicarbonilo, (C_1-C_6)alquilaminocarbonilo, (C_1-C_6)haloalquilo, amino, hidroxilo, tiohidroxilo, halo, ciano y nitro; o, alternativamente, al menos uno de los pares R_1 y R_2, R_2 y R_3, y R_1' y R_2', forman, junto con los átomos a los que están conectados un sistema de anillos que comprende entre 1 y 2 anillos aislados o fusionados, en el que cada uno de dichos anillos es saturado, insaturado o aromático, cada uno de dichos anillos comprende entre 3 y 8 miembros seleccionados del grupo que consiste en C, CH, CH_2, O, S y N; y en el que cada uno de dichos anillos es opcionalmente sustituido en uno o más posiciones disponibles con un grupo seleccionado de (C_1-C_6)alquilo, (C_1-C_6)alquiloxi, (C_1-C_6)alquilamino, (C_1-C_6)alquiloxicarbonilo, (C_1-C_6)alquilaminocarbonilo, (C_1-C_6)haloalquilo, amino, hidroxilo, tiohidroxilo, halo, ciano y nitro.

En una realización particular, la composición del segundo aspecto de la invención comprende un sólido semiconductor y un polímero de coordinación como definido en cualquiera de las realizaciones particulares del primer aspecto de la invención definiendo dicho polímero de coordinación, el cual es seleccionado además de los polímeros de coordinación de fórmula (I) en los que:

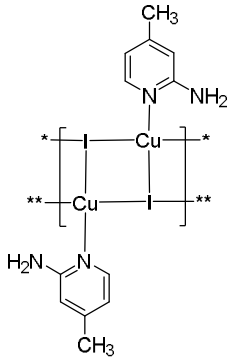
(i) X es I, cada uno de Y_1, Y_2 e Y_3 es CH, y cada uno de R_1 y R_2 es hidrógeno;

(ii) X es I, cada uno de Y_1 e Y_2 es CH, cada uno de R_1 y R_2 es hidrógeno; e Y_3 es C-CH_3;

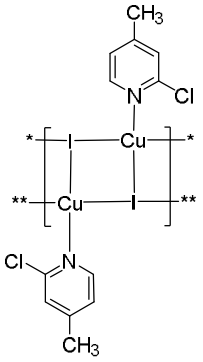
(iii) X es I, cada uno de Y_1 e Y_3 es CH, cada uno de R_1 y R_2 y R_3 es hidrógeno; e Y_2 es C-CH_3; y

(iv) X es I, Y_3 es N, Y_2 es CH e Y_1 es C-CH_3.

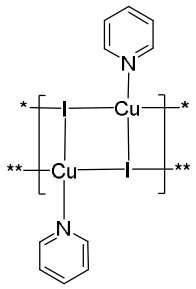
En una realización particular, la composición del segundo aspecto de la invención comprende un sólido semiconductor y un polímero de coordinación caracterizado porque tiene una unidad de repetición seleccionada de las unidades de repetición de fórmula (Ia), (Ib), (Ic), (Id), (Ie) y (If)



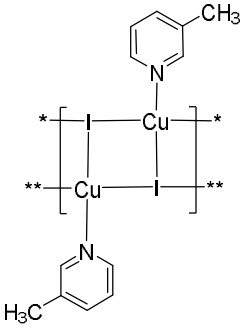
(Ia)



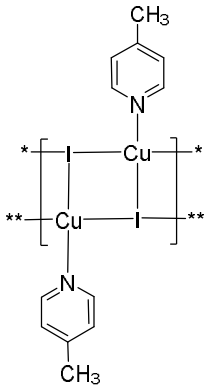
(Ib)



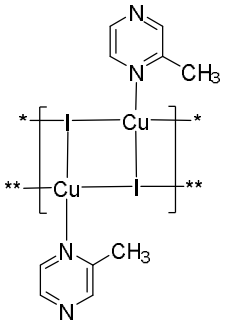
(Ic)



(Id)



(Ie)



(If)

En una realización particular, la composición del segundo aspecto de la invención comprende un sólido semiconductor caracterizado porque se selecciona del grupo que consiste en dióxido de titanio, óxido de zinc, sulfuro de cadmio, óxido de wolframio, vanadato de bismuto, fosfuro de galio, carburo de silicio, fosfuro de indio y niobato de potasio.

En una realización particular, la composición del segundo aspecto de la invención comprende un sólido semiconductor caracterizado porque tiene un tamaño medio de partículas D90 de menor de 100 nm; preferiblemente menor 50 nm; más preferiblemente menor de 25 nm. Se contempla que el tamaño mínimo de partículas de sólido semiconductor sea de 0,1 nm.

En una realización particular, la composición del segundo aspecto de la invención es caracterizada porque los valores de brecha de banda expresadas en eV del sólido semiconductor E_g^1 y del polímero de coordinación E_g^2 satisfacen la ecuación (1)

$$E_g^1 = E_g^2 \pm 1 \qquad (1)$$

En una realización particular, la composición del segundo aspecto de la invención comprende un sólido semiconductor que es dióxido de titanio, preferiblemente anatasa.

En una realización particular, la composición del segundo aspecto de la invención comprende un sólido semiconductor que es dióxido de titanio con tamaño medio de partículas D90 de menor de 100 nm; preferiblemente menor 50 nm; más preferiblemente menor de 25 nm.

En una realización particular, la composición del segundo aspecto de la invención es caracterizada porque el polímero de coordinación tiene una unidad de repetición seleccionada de las unidades de repetición de formula (Ia), (Ib), (Ic), (Id) y (Ie) como definidas anteriormente; preferiblemente, el polímero de coordinación tiene una unidad de repetición seleccionada de las unidades de repetición de formula (Ia) y (Ie); más preferiblemente el polímero de coordinación tiene una unidad de repetición de formula (Ia).

En una realización particular, la composición del segundo aspecto de la invención es caracterizada porque el polímero de coordinación representa entre 0,1% en peso y 70% en peso del peso total de la composición; preferiblemente entre 1% y 60% en peso del peso total de la composición; más preferiblemente entre 5% y 50% en peso del peso total de la composición; por ejemplo, el polímero de coordinación representa 5%, 25% o 50% en peso del peso total de la composición.

En una realización particular, la composición del segundo aspecto de la invención es caracterizada porque el polímero de coordinación representa entre 0,1% en peso y 50% en peso del peso total de la composición; preferiblemente entre 1% y 25% en peso del peso total de la composición; por ejemplo, el polímero de coordinación representa 5% en peso del peso total de la composición. Los inventores han encontrado que estas composiciones son particularmente activas como fotocatalizador en la reacción fotocatalítica de reducción de CO_2 a alcoholes.

En una realización particular, la composición del segundo aspecto de la invención es caracterizada porque consiste esencialmente en; preferiblemente consiste en, un sólido semiconductor como definido más arriba y un polímero de coordinación como definido más arriba.

En una realización particular, la composición del segundo aspecto de la invención es caracterizada porque:

- el sólido semiconductor se selecciona del grupo que consiste en dióxido de titanio, óxido de zinc, sulfuro de cadmio, óxido de wolframio, vanadato de bismuto, fosfuro de galio, carburo de silicio, fosfuro de indio y niobato de potasio; preferiblemente, el sólido semiconductor es dióxido de titanio; y
- el polímero de coordinación tiene una unidad de repetición como definida en cualquiera de las realizaciones particulares del primer aspecto de la invención definiendo dicho polímero de coordinación, el cual es seleccionado además de los polímeros de coordinación de fórmula (I) en los que: (i) X es I, Y_1 es un grupo de fórmula CR'_1; Y_2 es un grupo de fórmula CR'_2; Y_3 es un grupo de fórmula CR_3, cada uno de R_1, R_1', R_2, R_2' y R_3 es hidrógeno; (ii) X es I, Y_1 es un grupo de fórmula CR'_1; Y_2 es un grupo de fórmula CR'_2; Y_3 es un grupo de fórmula CR_3, cada uno de R_1, R_1', R_2 y R_2' es hidrógeno y R_3 es metilo; (iii) X es I, Y_1 es un grupo de fórmula CR'_1; Y_2 es un grupo de fórmula CR'_2; Y_3 es un grupo de fórmula CR_3, cada uno de R_1, R_1', R_2 y R_3 es hidrógeno y R_2' es metilo; y (iv), X es I, Y_3 es N, Y_2 es CH e Y_1 es C-CH_3; preferiblemente, el polímero de coordinación tiene una unidad de repetición seleccionada de las unidades de repetición de fórmula (Ia), (Ib), (Ic), (Id) y (Ie) como definidas anteriormente; preferiblemente, el polímero de coordinación tiene una unidad de repetición seleccionada de las unidades de repetición de fórmula (Ia) y (Ie); más preferiblemente el polímero de coordinación tiene una unidad de repetición de fórmula (Ia).

En una realización particular, la composición del segundo aspecto de la invención es caracterizada porque:

- el sólido semiconductor se selecciona del grupo que consiste en dióxido de titanio, óxido de zinc, sulfuro de cadmio, óxido de wolframio, vanadato de bismuto, fosfuro de galio, carburo de silicio, fosfuro de indio y niobato de potasio; preferiblemente, el sólido semiconductor es dióxido de titanio;

- el polímero de coordinación tiene una unidad de repetición como definida en cualquiera de las realizaciones particulares del primer aspecto de la invención definiendo dicho polímero de coordinación, el cual es seleccionado además de los polímeros de coordinación de fórmula (I) en los que: (i) X es I, Y_1 es un grupo de fórmula CR'_1; Y_2 es un grupo de fórmula CR'_2; Y_3 es un grupo de fórmula CR_3 y cada uno de R_1, R_1', R_2, R_2' y R_3 es hidrógeno; (ii) X es I, cada uno de R_1, R_1', R_2 y R_2' es hidrógeno y R_3 es metilo; (iii) X es I, Y_1 es un grupo de fórmula CR'_1; Y_2 es un grupo de fórmula CR'_2; Y_3 es un grupo de fórmula CR_3, cada uno de R_1, R_1', R_2 y R_3 es hidrógeno y R_2' es metilo; y y (iv), X es I, Y_3 es N, Y_2 es CH e Y_1 es C-CH_3; preferiblemente, el polímero de coordinación tiene una unidad de repetición seleccionada de las unidades de repetición de fórmula (Ia), (Ib), (Ic), (Id) y (Ie) como definidas anteriormente; preferiblemente, el polímero de coordinación tiene una unidad de repetición seleccionada de las unidades de repetición de fórmula (Ia) y (Ie); más preferiblemente el polímero de coordinación tiene una unidad de repetición de fórmula (Ia); y

- el polímero de coordinación representa entre 0,1% en peso y 70% en peso del peso total de la composición; preferiblemente el polímero de coordinación representa entre 0,1% en peso y 50% en peso del peso total de la composición; preferiblemente entre 1% y 25% en peso del peso total de la composición; por ejemplo, el polímero de coordinación representa 5% en peso del peso total de la composición.

En una realización particular, la composición del segundo aspecto de la invención consiste en un sólido semiconductor que es dióxido de titanio y un el polímero de coordinación que tiene una unidad de repetición seleccionada de las unidades de repetición de fórmula (Ia), (Ib), (Ic), (Id) y (Ie) como definidas anteriormente; preferiblemente, el polímero de coordinación representa entre 0,1% en peso y 70% en peso del peso total de la composición; más preferiblemente el polímero de coordinación representa entre 0,1% en peso y 50% en peso del peso total de la composición; aún más preferiblemente entre 1% y 25% en peso del peso total de la composición; por ejemplo, el polímero de coordinación representa 5% en peso del peso total de la composición

Un procedimiento de preparación de una composición según el segundo aspecto de la invención también forma parte de la invención. Así mismo, el tercer aspecto de la invención

hace referencia a un procedimiento de preparación de una composición según el segundo aspecto de la invención que comprende la etapa de mezclar en fase sólida un sólido semiconductor y un polímero de coordinación como definido en el segundo aspecto de la invención. Dicha etapa de mezcla, por ejemplo mediante molienda, tiene por función la buena homogeneización del material y la formación de una heterounión entre el sólido semiconductor y el polímero de coordinación.

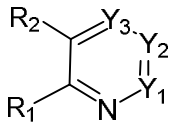
En una realización particular, el procedimiento del tercer aspecto de la invención es caracterizado porque el sólido semiconductor es como definido en cualquiera de las realizaciones del segundo aspecto de la invención definiendo el sólido semiconductor.

En una realización particular, el procedimiento del tercer aspecto de la invención es caracterizado porque el polímero de coordinación es como definido en cualquiera de las realizaciones del segundo aspecto de la invención definiendo el polímero de coordinación.

En una realización particular, el procedimiento del tercer aspecto de la invención es caracterizado porque el polímero de coordinación representa entre 0,1% en peso y 70% en peso del peso total de la mezcla; preferiblemente entre 1% y 60% en peso del peso total de la composición; más preferiblemente entre 5% y 50% en peso del peso total de la mezcla; por ejemplo, el polímero de coordinación representa 5%, 25% o 50% en peso del peso total de la mezcla.

En una realización particular, el procedimiento del tercer aspecto de la invención comprende una etapa de molienda en fase sólida de una mezcla del sólido semiconductor y del polímero de coordinación. Dicha etapa se puede llevar a cabo manualmente o mecánicamente, por ejemplo, mediante el uso de un molino de bolas. En dicha mezcla, el polímero de coordinación representa preferiblemente una porción del peso de dicha mezcla como definida en cualquiera de las realizaciones del segundo aspecto de la invención definiendo este aspecto. La etapa de molienda permita además reducir el tamaño de partículas de los componentes a tamaños medios de entre 1 nm y 1 µm; preferiblemente de entre 50 nm y 500 nm; más preferiblemente entre 100 nm y 400 nm. El tamaño medio de partículas se puede medir por difracción de luz dinámica siguiendo métodos establecidos en el arte o mediante cálculos estadísticos obtenidos de las imágenes de microscopia electrónica de barrido (SEM) sobre unas 50 partículas.

En una realización particular, el procedimiento del tercer aspecto de la invención es caracterizado porque comprende la etapa anterior de preparar un polímero de coordinación como definido en cualquiera realización del segundo aspecto de la invención definiendo el polímero de coordinación que comprende hacer reaccionar en medio acuoso una sal de fórmula CuX con un compuesto de fórmula (II)



(II)

en el que cada uno de R_1, Y_1, R_2, Y_2 e Y_3 es como definido en cualquiera realización del segundo aspecto de la invención definiendo estos grupos.

Condiciones adecuadas para llevar a cabo estas transformaciones son conocidas en el arte y se han descrito por ejemplo en Chem. Mater. 2000, 12, 11, 3385–3391, B.Rossenbeck, W.S.Sheldrick, Z.Naturforsch.,B:Chem.Sci. (2000), 55, 467 o E.Eitel, D.Oelkrug, W.Hiller, J.Strahle, Z.Naturforsch., B:Chem.Sci., 1980, 35, 1247, y cuyo contenido se incorpora por referencia.

En dicha etapa anterior, CuX es preferiblemente CuI.

En una realización particular del tercer aspecto de la invención, en la etapa de preparar un polímero de coordinación como definido en cualquiera realización del segundo aspecto de la invención definiendo el polímero de coordinación, la relación molar de la sal de fórmula CuX al compuesto de fórmula (II) es esencialmente 1:1. En este contexto, el término “esencialmente” se interpreta preferiblemente como admitiendo variaciones de ±10% del valor indicado.

Dado que el polímero de coordinación precipita en medio acuoso, dicha etapa anterior comprende aislar el polímero de coordinación mediante técnicas de separación sólido-líquido, por ejemplo mediante filtración.

Como indicado anteriormente, la composición del segundo aspecto de la invención es particularmente útil como catalizador, por ejemplo en el procedimiento de fotoreducción de CO_2 a metanol. Así mismo, el cuarto aspecto de la invención hace referencia al uso de una composición como definida en el segundo aspecto de la invención como catalizador.

En una realización particular, el cuarto aspecto de la invención hace referencia al uso de una composición como definida en el segundo aspecto de la invención como fotocatalizador. Se contempla que dicho uso comprende la irradiación de la composición del segundo aspecto de la invención a una longitud de onda apta para suscitar una transición de banda en el sólido semiconductor.

En una realización particular, el cuarto aspecto de la invención hace referencia al uso de una composición como definida en el segundo aspecto de la invención como catalizador de reducción de dióxido de carbono a alcoholes, por ejemplo metanol o metanol y etanol.

En una realización particular, el cuarto aspecto de la invención hace referencia al uso de una composición como definida en el segundo aspecto de la invención como fotocatalizador de reducción de dióxido de carbono a alcoholes, por ejemplo metanol o metanol y etanol.

Así mismo, el quinto aspecto de la invención hace referencia a un proceso de preparación de alcoholes que comprende hacer reaccionar dióxido de carbono en agua en presencia de una cantidad catalíticamente efectiva de una composición como definida en el segundo aspecto de la invención en presencia de una fuente de luz adaptada para irradiar dicha composición a una longitud de onda apta para promover la transición de al menos un electrón de la banda de valencia del sólido semiconductor a la banda de conducción de dicho sólido.

En una realización particular del quinto aspecto de la invención, la fuente de luz es una fuente de luz ultravioleta.

En una realización particular del quinto aspecto de la invención, la composición catalítica, sus componentes, características y cantidades relativas, son como definidos en cualquiera realización del segundo aspecto de la invención definiendo estos aspectos de dicha composición.

En una realización particular del quinto aspecto de la invención, el sólido semiconductor de dicha composición es dióxido de titanio y la fuente de luz es una fuente de luz ultravioleta. La fuente de luz ultravioleta irradia preferentemente a una longitud de onda de entre 300 y 400 nm; más preferiblemente de entre 350 nm y 400 nm y aún más preferiblemente de aproximadamente 365 nm.

En una realización particular, el procedimiento del quinto aspecto de la invención se caracteriza porque se lleva a cabo en presencia de una disolución acuosa de una sal alcalina de bicarbonato. Dicha sal de bicarbonato representa una forma disuelta de dióxido de carbono. Esta realización favorece la transferencia de masa entre la fase gaseosa de dióxido de carbono y la fase sólida del fotocatalizador. La concentración de dicha sal alcalina no está particularmente limitada y puede hallarse, por ejemplo entre 0,1 M y 1,5 M; preferiblemente entre 0,3 M y 1,0 M; más preferiblemente es de aproximadamente 0,5 M.

La temperatura a la que se llevan a cabo los procedimientos del tercer y del quinto aspecto de la invención no está particularmente limitada y es, por ejemplo, temperatura ambiente.

La composición del segundo aspecto de la invención puede hallarse en forma de suspensión en el medio acuoso del procedimiento del quinto aspecto de la invención.

En una realización particular, el procedimiento del quinto aspecto de la invención se caracteriza porque dicha composición se encuentra en una cantidad de entre 1 y 10 mg por cada mL de dicha disolución acuosa de una sal alcalina de bicarbonato.

En una realización particular, el procedimiento del quinto aspecto de la invención se caracteriza porque dichos alcoholes producidos por reducción de CO_2 comprenden sustancialmente metanol y/o etanol. Se contempla por otro lado que dichos alcoholes comprendan también etilenglicol.

En una realización particular, el procedimiento del quinto aspecto de la invención se caracteriza porque dichos alcoholes producidos por reducción de CO_2 comprenden metanol como componente mayoritario; preferiblemente el metanol representa al menos 60% molar de dichos alcoholes; más preferiblemente, el metanol representa al menos 70% molar de dichos alcoholes; aún más preferiblemente, el metanol representa al menos 80% molar de dichos alcoholes; aún más preferiblemente, el metanol representa al menos 90% molar de dichos alcoholes. Más preferiblemente, el procedimiento del quinto aspecto de la invención tiene una selectividad hacia metanol mayor de 90%, por ejemplo de sustancialmente 100%.

En una realización particular, el procedimiento del quinto aspecto de la invención se caracteriza porque el polímero de coordinación representa entre 0,1% en peso y 50% en peso del peso total de la composición fotocatalítica.

En otra realización particular, el procedimiento del quinto aspecto de la invención se caracteriza porque el polímero de coordinación representa entre 1% y 10% en peso del peso total de dicha composición; por ejemplo, el polímero de coordinación representa 5% en peso del peso total de la composición. Estos contenidos en polímero de coordinación son particularmente ventajosos dado que, además de permitir ahorrar en materiales, permiten preparar metanol con alta selectividad por fotoreducción de CO_2 y con alto rendimiento.

Con el fin de facilitar la comprensión de las ideas precedentes, se describen a continuación algunos ejemplos de los procedimientos experimentales y ejemplos de realización de la presente invención. Dichos ejemplos son de caracteres meramente ilustrativos y no limitantes.

EJEMPLOS

Materiales

Todos los reactivos se utilizaron tal como obtenidos de los proveedores. El etanol (≥99,9 %) se compró a Scharlau. La piridina (≥99,8 %) fue suministrada por Prolabo. El proveedor de 3-metilpiridina (≥99 %), 2-amino-4-metilpiridina (≥99 %), 2-cloro-4-metilpiridina (≥98 %), yoduro de cobre (I) (≥99 %), óxido de titanio (IV), anatasa (<25 nm, ≥99,7 %) y bicarbonato de potasio (≥99,5 %) es Sigma Aldrich. El yoduro de potasio (≥99,5 %) se compró a Fluka. El yoduro de potasio (≥99,5%) se compró a Fluka. La 4-metilpiridina (≥99%) fue suministrada por Thermo Scientific.

Infrarrojo (FTIR-ATR). Los espectros infrarrojos se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro PerkinElmer con el MIRacle Universal Attenuated Total Reflectance (ATR).

El análisis elemental (EA) se realiza utilizando un analizador elemental LECO CHNS-93217.

Los datos de difracción de rayos X de polvo (PXRD) se recopilaron utilizando un difractómetro PANalytical X'Pert PRO equipado con un monocromador primario θ/2θ y un detector rápido X'Celerator y monocromador con 1° para Kα1. Las muestras se analizaron con un barrido θ/2θ de 5° a 35° con un aumento angular de 0,0167 y un tiempo de 1 s por incremento.

La Reflectancia difusa (DRS), utilizando un espectrofotómetro CARY 500 modelo VARIAN equipado con un accesorio de esfera integradora, la función de Kubelka-Munk (ref.:

Kubelka, P., & Munk, F. 1931. Z. Tech. Phys, 12 (593-601), 259-274.) puede representarse en función de la longitud de onda, denominada expresión de Tauc. (ref.: Tauc, J., Grigorovici, R., & Vancu, A. 1966, physica status solidi (b), 15(2), 627-637.) Esta función depende de la reflectancia difusa y se relaciona con la transformación del espectro de reflectancia difusa a su equivalente en unidades de absorbancia.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) se tomaron utilizando el microscopio electrónico Hitachi S-3000N SEM-EDX, aplicando un haz de electrones de 5,0 kV de potencial, a una presión de 10^{-9} Pa. Las muestras se metalizaron con una capa de Cr, a una presión de 10^{-3} Pa.

Ejemplo 1: Preparación de polímeros de coordinación de cobre (I) de unidad de repetición (Ia) – (Ie)

Procedimiento general 1: Las soluciones de CuI (190,5 mg, 1 mmol) en KI acuoso concentrado (1mg/mL) (4 ml) se prepararon con agitación magnética (800 rpm) a temperatura ambiente. Tras esta preparación, se añadió el ligando de piridina correspondiente: para la unidad de repetición de formula (Ic) piridina (79,1 mg, 1 mmol), o para la unidad de repetición de formula (Id) 3-metilpiridina (93,1 mg, 1 mmol), o para la unidad de repetición de fórmula (Ie) 4-metilpiridina (93,1 mg, 1 mmol), o para la unidad de repetición de fórmula (Ia) 2-amino-4-metilpiridina (108 mg, 1 mmol), o para la unidad de repetición de fórmula (Ie) 2-cloro-4-metilpiridina (128 mg, 1 mmol). Se observó la formación de un precipitado blanco, y las reacciones se mantuvieron agitando a 25 °C durante 15 minutos. Los precipitados obtenidos se filtraron al vacío y se lavaron dos veces con KI acuoso concentrado (1mg/mL) (10 mL) y tres veces con agua H_2O (15 mL) respectivamente. Finalmente, los precipitados se secaron al vacío durante 24 h. Rendimientos: (Ic) 175 mg, rendimiento: 65 %, (Id) 196 mg, rendimiento: 69 %; (Ie) 213 mg, rendimiento: 75 % (Ia) 203 mg, rendimiento: 68 %, y (Ia) 127 mg, rendimiento: 40 %, basado en el monómero de cada polímero de coordinación.

(Ic) Análisis elemental (%) calculado para [CuI(C5H5N)]n: C, 22,28; H, 1,87; N, 5,20. Experimental: C, 22,12; H, 2,08; N, 5,23. IR (cm-1): 1597 (w), 1481 (w), 1442 (m), 1212 (w), 1146 (w), 1068 (w), 1038 (w), 1007 (w), 748 (m), 694 (s) y 632 (w).

(Id) Análisis elemental (%) calculado para [CuI(C6H7N)]n: C, 25,41; H, 2,49; N, 4,94. Experimental: C, 25,30; H, 2,60; N, 4,95. IR (cm-1): 1601 (w), 1478 (w), 1451 (w), 1416 (w), 1369 (w), 1188 (w), 1123 (w), 1100 (w), 1045 (w), 1034 (w), 791 (m), 698 (s) y 648 (w).

(Ie) Análisis elemental (%) calculado para [CuI(C6H7N)]n: C, 25,41; H, 2,49; N, 4,94. Experimental: C, 25,46; H, 2,57; N, 4,94. IR (cm-1): 1611 (m), 1495 (m), 1420 (m), 1382 (w), 1329 (w), 1221 (m), 1208 (m), 1067 (w), 1013 (m), 805 (s), 718 (m) y 672 (w).

(Ia) Análisis elemental (%) calculado para [CuI(C6H8N2)]n: C, 24,14; H, 2,70; N, 9,38. Experimental: C, 24,05; H, 2,79; N, 9,27. IR (cm-1): 3406 (w), 3314 (w), 3209 (w), 1630 (s), 1592 (m), 1556 (m), 1488 (w), 1436 (m), 1376 (w), 1311 (m), 1242 (w), 1182 (w), 1000 (w), 952 (m), 799 (s), 770 (w), 746 (w) y 638 (w).

(Ib) Análisis elemental (%) calculado para [CuI(C6H6NCl)]n: C, 22,66; H, 1,90; N, 4,40. Experimental: C, 22,48; H, 1,86; N, 4,20. IR (cm-1): 1596 (w), 1541 (w), 1472 (w), 1380 (w), 1284 (w), 1220 (w), 1132 (m), 1084 (m), 1004 (w), 880 (w), 828 (s) y 720 (w).

Ejemplo 2: Preparación de composiciones fotocatalíticas

Procedimiento general 2: Se pesaron 20 mg de una mezcla al 50:50 en peso de TiO_2 y un polímero de coordinación de unidad de repetición (Ia), (Ib), (Ic), (Id) o (Ie) como cocatalizador. Se trituraron durante 5 minutos en un mortero de ágata hasta obtener una mezcla homogénea. A continuación, se suspendió en 5 ml de una solución de bicarbonato potásico 0,5 M y se sometió a ultrasonidos durante 15 minutos para romper los aglomerados. Finalmente, esta suspensión se utilizó para llevar a cabo las pruebas de fotoreducción.

El producto obtenido se caracterizó por SEM (ver Figura 4), PXRD y por FTIR-ATR para confirmar la presencia de ambos materiales.

Midiendo la reflectancia difusa de los polímeros de coordinación antes y después de una etapa de molienda parecida a la que experimentan los polímeros de coordinación en esta preparación, los inventores observaron que la etapa de triturado del polímero de coordinación permite mantener el valor de la brecha de banda del polímero de coordinación. Además, los inventores observaron por PXRD y FTIR-ATR que el estado sólido y la estructura de dichos polímeros de coordinación no se modifica sustancialmente tras esta etapa de molienda.

A partir del gráfico de la función de Kubelka-Munk como función de la longitud de onda se determinó el intervalo de banda de cada material, cuyos valores se dan en la Tabla 1.

Tabla 1. Valores de la banda prohibida (en eV) de los polímeros de coordinación.

Unidad de repetición	(Ic)	(Id)	(Ie)	(Ia)	(Ib)
Forma policristalina	2.96	2.98	2.55	3.59	2.97
Tras la molienda	3.20	3.14	3.17	3.68	3.11

Ejemplo 3: Fotoreducción de CO_2

Procedimiento general 3: Los experimentos de fotoreducción de CO_2 se llevaron a cabo en un reactor PhotoRedOX Box equipado con una lámpara UV monocromática (Hepatochem, λ_exc = 365 nm) de 10 W de potencia. Para la reacción, se colocaron 20 mg de una mezcla catalizadora heterogénea resultante del ejemplo 2 en un tubo de Schlenk que contenía 5 ml de solución de bicarbonato de potasio 0,5 M. El tubo se selló con un septo atravesado por una jeringa conectada a un cilindro de CO_2, con un caudal de aproximadamente 100 $ml.min^{-1}$. Al brazo lateral del tubo de Schlenk se le acopló un conducto de 8 mm de diámetro interno para evacuar el gas portador. Se conectó una aguja hipodérmica de 15 cm al extremo opuesto y se insertó en el septo de un tubo de ensayo que contenía 6 ml de agua destilada. Este tubo de ensayo se sumergió en un baño de hielo/agua, a una temperatura entre 0 y 4 °C, de modo que la aguja larga asegurara el burbujeo del gas hacia el fondo. Se utilizó otra aguja, de 3 cm de largo y situada por encima del nivel del agua, como vía de escape final para el gas portador. Con esta disposición, el alcohol producido circula a través de la aguja de 15 cm hasta el tubo de ensayo, que actúa como trampa para las especies condensables, mientras que el gas portador sale a través de la aguja de 3 cm.

La fase líquida retenida en la trampa fría se analizó con un cromatógrafo de gases (Shimadzu Nexis GC-2030) equipado con una columna Shimadzu SH-Wax de 30 m (He como gas portador, caudal de 1,54 $mL.min^{-1}$) y un detector de ionización de descarga de barrera dieléctrica (BID). La temperatura de funcionamiento se fijó en 35 °C y las inyecciones (de 5 µL en modo splitless) se realizaron por triplicado para evaluar la reproducibilidad. Se preparó una curva de calibración para metanol y etanol en el rango de 0 a 100 ppm, y se establecieron los límites de detección y cuantificación a partir de la relación señal-ruido. Se descartó cualquier medición por debajo de estos valores.

Resultados: En una primera serie de experimentos, los siguientes sistemas catalíticos fueron empleados: a) TiO_2, (b) TiO_2+Cu_2O (1:1 en peso), (c) TiO_2+CuO (97:3 en peso), (d) TiO_2 + CuI (1:1 en peso), (e) TiO_2 + (Ic) (1:1 en peso), (f) TiO_2 + (Id) (1:1 en peso), (g) TiO_2 + (Ie) (1:1 en peso), (h) TiO_2 + (Ia) (1:1 en peso), (i) TiO_2 + (Ib) (1:1 en peso). La figura 1 muestra los resultados obtenidos en relación al rendimiento de metanol y/o etanol obtenidos por unidad de tiempo y gramo de catalizador para cada uno de estos sistemas.

Tal y como se puede observar, las composiciones de la invención son útiles como fotocatalizadores para la reducción de CO_2.

En primer lugar, se realizaron experimentos de fotoreducción de CO_2 con TiO_2, sin la presencia de ningún cocatalizador, que produjeron 16 µg.g $cat^{-1}.h^{-1}$ de metanol y 31 µg.g $cat^{-1}.h^{-1}$ de etanol.

En las pruebas realizadas con una mezcla de TiO_2 y Cu_2O al 50 % en peso (proporcionada a efectos comparativos), se obtuvieron rendimientos superiores a los logrados con TiO_2 puro, consiguiendo producir 47 µg.g $cat^{-1}.h^{-1}$ de metanol y 45 µg.g $cat^{-1}.h^{-1}$ de etanol (figura 4). Posteriormente, al utilizar un sistema basado en TiO_2 con un 3 % en peso de CuO (proporcionada a efectos comparativos), se observaron aumentos sustanciales, alcanzando 318 µg.g $cat^{-1}.h^{-1}$ de metanol con una selectividad del 100 % hacia este producto (figura 4). Teniendo en cuenta que los polímeros de coordinación presentan una cadena de CuI en su estructura, se llevó a cabo un estudio de fotoreducción de CO_2 utilizando una mezcla de TiO_2 y CuI al 50 % en peso (proporcionada a efectos comparativos). Para este sistema, se obtuvieron 84 µg.g $cat^{-1}.h^{-1}$ de metanol con una selectividad del 100 % hacia este producto.

En este contexto, se iniciaron pruebas de fotoreducción de CO_2 utilizando los fotocatalizadores del ejemplo 2. En primer lugar, la prueba se llevó a cabo para la mezcla de TiO_2:(Ic) al 50 % en peso. Esta mezcla de fotocatalizadores mostró una alta producción de alcoholes, alcanzando una producción total de alcohol de 270 µg.g $cat^{-1}.h^{-1}$, con una selectividad del 64 % hacia el metanol y del 36 % hacia el etanol. En comparación, el rendimiento total de alcohol disminuyó ligeramente cuando se utilizó TiO_2:(Id) en las mismas condiciones. Sin embargo, se observó un aumento cuando se utilizó TiO_2:(Ie). En particular, la mezcla de TiO_2 con (Ie) al 50 % en peso alcanzó un rendimiento total de 334 µg.g $cat^{-1}.h^{-1}$ de alcoholes y mostrando una selectividad del 59 % hacia el metanol y del 41 % hacia el etanol. Por último, se realizaron experimentos empleando mezclas de TiO_2 con (Ia) y (Ib). La mezcla de TiO_2 con (Ia) al 50 % en peso alcanzó la mayor producción de alcoholes de todos los sistemas analizados, 362 µg.g $cat^{-1}.h^{-1}$ de alcoholes con una marcada selectividad hacia el metanol (73 %), frente al etanol (27 %). Por otro lado, la combinación de TiO_2 con (Ib) en igual proporción logró una producción total de alcoholes de 347 µg.g $cat^{-1}.h^{-1}$, con una selectividad del 50 % hacia el metanol y del 50 % hacia el etanol.

La figura 2 muestra la producción acumulada de metanol y etanol por reducción fotocatalítica de CO_2 llevada a cabo por 5 periodos sucesivos de dos horas con las composiciones 1:1 en peso de TiO_2:(Ia), TiO_2:(Ib), TiO_2:(Ic), TiO_2:(Id) y TiO_2:(Ie). Las tres primeras pruebas se realizaron de forma consecutiva, mientras que las dos últimas se llevaron a cabo tras 12 horas de descanso. Se puede observar que las mezclas de TiO_2 con (Ie), (Ia) y (Ib), todas basadas en 4-metilpiridina, son las que exhiben las tasas más altas en la producción de alcoholes, alcanzando una producción total de alcohol cercana a 3300-3600 µg.g cat^{-1} en 10 horas. Asimismo, entre todos los sistemas estudiados, la mezcla con (Ia) presenta la mayor selectividad hacia el metanol con una producción acumulada en 10 horas de 2628 µg.g cat^{-1}, mientras que la mezcla con (Ib) muestra la mayor selectividad para la formación de etanol con una producción acumulada de 1745 µg.g cat^{-1}.

Los inventores estudiaron también el estado de las composiciones del Ejemplo 2 tras su uso en fotoreducción de CO_2 por FTIR-ATR, PXRD y SEM-EDX. Tal y como se observa en la Figura 5, la estructura cristalina de las composiciones no se ve sustancialmente afectada tras el uso de la composición en fotoreducción de CO_2, salvo para la composición que comprende el polímero de coordinación de unidad de repetición de formula (Ib), cosa que confirmaron también los datos de FTIR-ATR.

Ejemplo 4

Tras estos primeros ensayos, los inventores analizaron el impacto de la cantidad de polímero de coordinación en la composición fotocatalítica. Para ello, empleando el procedimiento general 2 adaptado, prepararon tres materiales adicionales basados en TiO_2 y el polímero de coordinación de unidad de repetición de formula (Ia), variando la cantidad del polímero de coordinación de unidad de repetición de formula (Ia) entre 5% en peso y 75% en peso. En particular, se prepararon materiales cuyo contenido en polímero de coordinación de unidad de repetición de formula (Ia) es de 5% en peso, 25% en peso y 75% en peso. Dichos materiales fueron testeados como fotocatalizadores de reducción de CO_2 siguiendo el procedimiento general 3.

La Figura 3 muestra los resultados obtenidos. Los resultados muestran que la combinación de TiO_2 con un 5 % en peso de (Ia) proporciona el mayor rendimiento de alcohol, alcanzando una relación de producción de 894 µg.g $cat^{-1}.h^{-1}$ con una selectividad del 100 % hacia el metanol. Este rendimiento supera con creces los 318 µg.g $cat^{-1}.h^{-1}$ de metanol obtenidos con la mezcla de referencia de TiO_2 con un 3 % de CuO.

Las tasas de producción de alcohol para los sistemas fotocatalíticos compuestos por TiO_2 y (Ia) en proporciones del 5, 25, 50 y 75 % en peso fueron evaluadas mediante cinco ensayos consecutivos de fotoreducción de CO_2, cada uno de dos horas de duración. Los tres primeros ensayos se llevaron a cabo de forma continua, mientras que los dos restantes se realizaron tras 12 horas de descanso. Los resultados correspondientes se muestran en la Tabla 2:

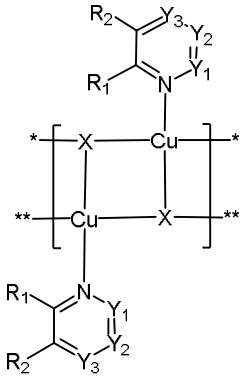
Tabla 2: Velocidad de producción de metanol y etanol en µg.g $cat^{-1}.h^{-1}$ durante 5 ciclos catalíticos sucesivos de dos horas empleando TiO_2:(Ia) con cantidades variables de (Ia)

Tiempo de reacción	% en peso de (Ia) -->	5%	25%	50%	75%
2h	MeOH	923	505	279	0
	EtOH	0	266	129	0
4h	MeOH	881	341	248	0
	EtOH	0	175	54	0
6h	MeOH	991	484	221	0
	EtOH	0	234	111	0
8h	MeOH	779	446	286	0
	EtOH	0	263	101	0
10 h	MeOH	895	460	280	0
	EtOH	0	260	102	0

La mezcla de 75 % en peso de (Ia) no produjo alcohol durante la prueba de 10 horas. Por el contrario, las mezclas de TiO_2 con 5 % y 25 % en peso de (Ia) generaron cantidades notablemente mayores y mostraron mayor estabilidad, en proporción de producción, que la mezcla 50:50 estudiada anteriormente. En concreto, la proporción del 25 % de (Ia) se estabilizó a las 10 horas con una producción de 460 µg.g $cat^{-1}.h^{-1}$ de metanol y 260 µg.g $cat^{-1}.h^{-1}$ de etanol, mientras que la mezcla del 5 % de (Ia) alcanzó los 895 µg.g $cat^{-1}.h^{-1}$ de metanol, con una selectividad del 100 % hacia el metanol.

REIVINDICACIONES

1. Un polímero de coordinación caracterizado porque tiene una unidad de repetición de formula (I)



(I)

en la que:

- Y_1 es N o un grupo de fórmula CR'_1;
- Y_2 es N o un grupo de fórmula CR'_2;
- Y_3 es N o un grupo de fórmula CR_3;
- cada átomo de X conectado a un enlace marcado con * está enlazado a un átomo de Cu conectado a un enlace marcado con * comprendida en la unidad de repetición adyacente;
- cada átomo de X conectado a un enlace marcado con ** está enlazado a un átomo de Cu conectado a un enlace marcado con ** comprendida en la unidad de repetición adyacente;
- cada X es un halógeno;
- cada uno de R_1, R_1', R_2, R_2' y R_3 es un grupo seleccionado independientemente de hidrógeno, (C_1-C_6)alquilo, (C_6-C_{20})arilo, (C_5-C_{20})heteroarilo, (C_1-C_6)alquiloxi, (C_1-C_6)alquilamino, (C_1-C_6)alquiloxicarbonilo, (C_1-C_6)alquilaminocarbonilo, (C_1-C_6)haloalquilo, amino, hidroxilo, tiohidroxilo, halo, ciano y nitro; o, alternativamente, al menos uno de los pares R_1 y R_2, R_2 y R_3, y R_1' y R_2', forman, junto con los átomos a los que están conectados un sistema de anillos que comprende entre 1 y 2 anillos aislados o fusionados, en el que cada uno de dichos anillos es saturado, insaturado o aromático, cada uno de dichos anillos comprende entre 3 y 8 miembros seleccionados del grupo que consiste en C, CH, CH_2, O, S y N; y en el que cada uno de dichos anillos es opcionalmente sustituido en uno o más posiciones disponibles con un grupo seleccionado de (C_1-C_6)alquilo, (C_1-C_6)alquiloxi, (C_1-C_6)alquilamino, (C_1-C_6)alquiloxicarbonilo, (C_1-C_6)alquilaminocarbonilo, (C_1-C_6)haloalquilo, amino, hidroxilo, tiohidroxilo, halo, ciano y nitro; y

con la condición de que el polímero de coordinación no sea uno en el que:

(i) X es I, cada uno de Y_1, Y_2 e Y_3 es CH, y cada uno de R_1 y R_2 es hidrógeno;

(ii) X es I, cada uno de Y_1 e Y_2 es CH, cada uno de R_1 y R_2 es hidrógeno; e Y_3 es C-CH_3;

(iii) X es I, cada uno de Y_1 e Y_3 es CH, cada uno de R_1 y R_2 y R_3 es hidrógeno; e Y_2 es C-CH_3; y
(iv) X es I, Y_3 es N, Y_2 es CH e Y_1 es C-CH_3.

2. Polímero de coordinación según la reivindicación 1 caracterizado porque Cu se encuentra en estado de oxidación (I).

3. Polímero de coordinación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2 caracterizado porque X es I.

4. Polímero de coordinación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado porque Y_1 es un grupo de fórmula CR'_1; Y_2 es un grupo de fórmula CR'_2; Y_3 es un grupo de fórmula CR_3; cada uno de R_1, R_1', R_2, R_2' y R_3 es un grupo seleccionado independientemente de hidrógeno, (C_1-C_6)alquilo, (C_1-C_6)alquiloxi, (C_1-C_6)alquilamino, (C_1-C_6)alquiloxicarbonilo, (C_1-C_6)alquilaminocarbonilo, (C_1-C_6)haloalquilo, amino, hidroxilo, halo, ciano y nitro.

5. Polímero de coordinación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado porque Y_1 es un grupo de fórmula CR'_1; Y_2 es un grupo de fórmula CR'_2 y cada uno de R_1' y R_2' es hidrógeno.

6. Polímero de coordinación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 caracterizado porque R_2 es seleccionado de hidrógeno, (C_1-C_6)alquilo, (C_1-C_6)alquiloxi, (C_1-C_6)alquilamino, halo, ciano y nitro.

7. Polímero de coordinación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 caracterizado porque R_2 es hidrógeno o un (C_1-C_6)alquilo.

8. Polímero de coordinación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 caracterizado porque R_2 es hidrógeno o metilo.

9. Polímero de coordinación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 caracterizado porque Y_3 es un grupo de fórmula CR_3 y R_3 es seleccionado de hidrógeno, (C_1-C_6)alquilo, (C_1-C_6)alquiloxi, (C_1-C_6)alquilamino, halo, ciano y nitro.

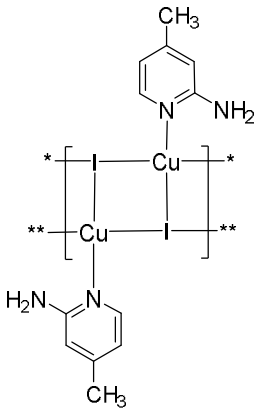
10. Polímero de coordinación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 caracterizado porque Y_3 es un grupo de fórmula CR_3 y R_3 es metilo.

11. Polímero de coordinación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 caracterizado porque R_1 es un grupo seleccionado independientemente de hidrógeno, (C_1-C_6)alquilo, (C_1-C_6)alquiloxi, (C_1-C_6)alquilamino, amino, hidroxilo, y halo.

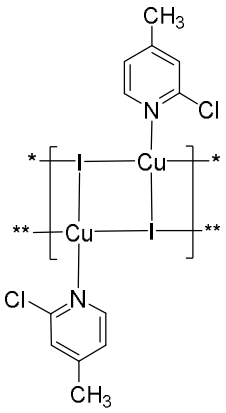
12. Polímero de coordinación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 caracterizado porque R_1 es un grupo seleccionado independientemente de amino y cloro.

13. Polímero de coordinación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 caracterizado porque tiene una brecha de banda de entre 2,2 eV y 3,8 eV.

14. Polímero de coordinación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 caracterizado porque tiene una unidad de repetición seleccionada de la unidad de repetición de fórmula (Ia) y la unidad de repetición de fórmula (Ib)



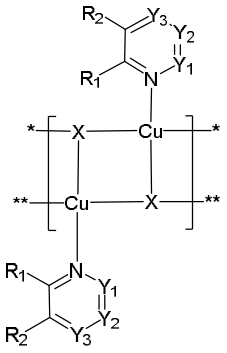
(Ia)



(Ib)

15. Polímero de coordinación según la reivindicación 14 caracterizado porque tiene una unidad de repetición de fórmula (Ia).

16. Composición que comprende un sólido semiconductor y un polímero de coordinación caracterizado porque tiene una unidad de repetición de fórmula (I)



(I)

en la que:

- Y_1 es N o un grupo de fórmula CR'_1;
- Y_2 es N o un grupo de fórmula CR'_2;
- Y_3 es N o un grupo de fórmula CR_3;
- cada átomo de X conectado a un enlace marcado con * está enlazado a un átomo de Cu conectado a un enlace marcado con * comprendida en la unidad de repetición adyacente;
- cada átomo de X conectado a un enlace marcado con ** está enlazado a un átomo de Cu conectado a un enlace marcado con ** comprendida en la unidad de repetición adyacente;
- cada X es un halógeno;
- cada uno de R_1, R_1', R_2, R_2' y R_3 es un grupo seleccionado independientemente de hidrógeno, (C_1-C_6)alquilo, (C_6-C_{20})arilo, (C_5-C_{20})heteroarilo, (C_1-C_6)alquiloxi, (C_1-C_6)alquilamino, (C_1-C_6)alquiloxicarbonilo, (C_1-C_6)alquilaminocarbonilo, (C_1-C_6)haloalquilo, amino, hidroxilo, tiohidroxilo, halo, ciano y nitro; o, alternativamente, al menos uno de los pares R_1 y R_2, R_2 y R_3, y R_1' y R_2', forman, junto con los átomos a los que están conectados un sistema de anillos que comprende entre 1 y 2 anillos aislados o fusionados, en el que cada uno de dichos anillos es saturado, insaturado o aromático, cada uno de dichos anillos comprende entre 3 y 8 miembros seleccionados del grupo que consiste en C, CH, CH_2, O, S y N; y en el que cada uno de dichos anillos es opcionalmente sustituido en uno o más posiciones disponibles con un grupo seleccionado de (C_1-C_6)alquilo, (C_1-C_6)alquiloxi, (C_1-C_6)alquilamino, (C_1-C_6)alquiloxicarbonilo, (C_1-C_6)alquilaminocarbonilo, (C_1-C_6)haloalquilo, amino, hidroxilo, tiohidroxilo, halo, ciano y nitro.

17. Composición según la reivindicación 16 que comprende un sólido semiconductor y un polímero de coordinación como definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 y seleccionado además de los polímeros de coordinación de formula (I) en los que:

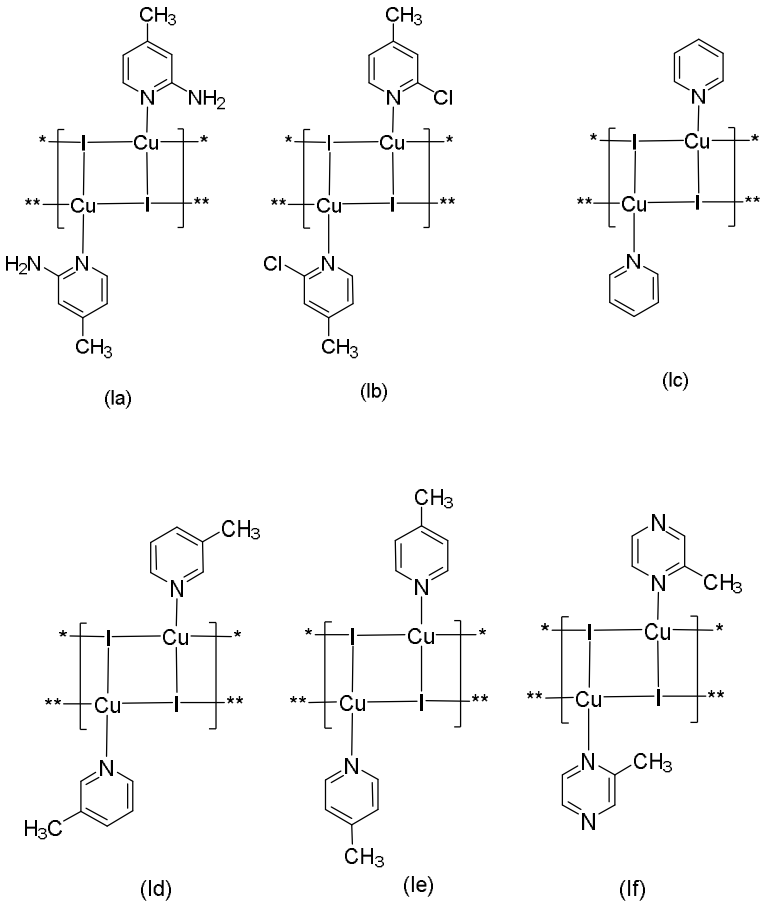
(i) X es I, cada uno de Y_1, Y_2 e Y_3 es CH, y cada uno de R_1 y R_2 es hidrógeno;

(ii) X es I, cada uno de Y_1 e Y_2 es CH, cada uno de R_1 y R_2 es hidrógeno; e Y_3 es C-CH_3;

(iii) X es I, cada uno de Y_1 e Y_3 es CH, cada uno de R_1 y R_2 y R_3 es hidrógeno; e Y_2 es C-CH_3; y

(iv) X es I, Y_3 es N, Y_2 es CH e Y_1 es C-CH_3.

18. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 17 que comprende un sólido semiconductor y un polímero de coordinación caracterizado porque tiene una unidad de repetición seleccionada de las unidades de repetición de fórmula (Ia), (Ib), (Ic), (Id), (Ie) y (If)



19. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18 caracterizada porque el sólido semiconductor se selecciona del grupo que consiste en dióxido de titanio, óxido de zinc, sulfuro de cadmio, óxido de wolframio, vanadato de bismuto, fosfuro de galio, carburo de silicio, fosfuro de indio y niobato de potasio.

20. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 19 caracterizada porque los valores de brecha de banda expresadas en eV del sólido semiconductor E_g^1 y del polímero de coordinación E_g^2 satisfacen la ecuación (1)

$$E_g^1 = E_g^2 \pm 1 \qquad (1)$$

21. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 20 caracterizada porque el sólido semiconductor es dióxido de titanio.

22. Composición según la reivindicación 21 caracterizada por que el polímero de coordinación tiene una unidad de repetición seleccionada de las unidades de repetición de fórmula (Ia), (Ib), (Ic), (Id) y (Ie) es como definidas en la reivindicación 18; preferiblemente, el polímero de coordinación tiene una unidad de repetición seleccionada de las unidades de repetición de fórmula (Ia) y (Ie); más preferiblemente el polímero de coordinación tiene una unidad de repetición de fórmula (Ia).

23. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 22 caracterizada porque el polímero de coordinación representa entre 0,1% en peso y 70% en peso del peso total de la composición; preferiblemente entre 1% y 60% en peso del peso total de la composición; más preferiblemente entre 5% y 50% en peso del peso total de la composición; por ejemplo, el polímero de coordinación representa 5%, 25% o 50% en peso del peso total de la composición.

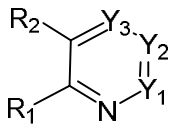
24. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 22 caracterizada porque el polímero de coordinación representa entre 0,1% en peso y 50% en peso del peso total de la composición; preferiblemente entre 1% y 25% en peso del peso total de la composición; por ejemplo, el polímero de coordinación representa 5% en peso del peso total de la composición.

25. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 24 que consiste esencialmente en un sólido semiconductor y un polímero de coordinación.

26. Procedimiento de preparación de una composición según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 25 que comprende la etapa de mezclar en fase sólida un sólido semiconductor y un polímero de coordinación como definido en la reivindicación 16.

27. Procedimiento según la reivindicación 26 caracterizado porque:
(i) el sólido semiconductor es como definido en cualquiera de las reivindicaciones 19 a 21;
(ii) el polímero de coordinación es como definido en cualquiera de las reivindicaciones 17, 18 y 22; y/o
(iii) el polímero de coordinación representa entre 0,1% en peso y 70% en peso del peso total de la mezcla; preferiblemente entre 1% y 60% en peso del peso total de la composición; más preferiblemente entre 5% y 50% en peso del peso total de la mezcla; por ejemplo, el polímero de coordinación representa 5%, 25% o 50% en peso del peso total de la mezcla.

28. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 26 a 27 caracterizado porque comprende la etapa anterior de preparar un polímero de coordinación como definido en la reivindicación 16 que comprende hacer reaccionar en medio acuoso una sal de formula CuX con un compuesto de fórmula (II)



(II)

en el que cada uno de R_1, Y_1, R_2, Y_2 e Y_3 es como definido en la reivindicación 16.

29. Procedimiento según la reivindicación 28 en el que, en la etapa de preparar un polímero de coordinación como definido en la reivindicación 16, la relación molar de la sal de formula CuX al compuesto de fórmula (II) es esencialmente 1:1.

30. Uso de una composición como definida en cualquiera de las reivindicaciones 16 a 25 como catalizador.

31. Uso según la reivindicación 30 caracterizado porque dicha composición se usa como fotocatalizador.

32. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 30 a 31 caracterizado porque dicha composición se usa como catalizador de reducción de dióxido de carbono a alcoholes.

33. Proceso de preparación de alcoholes que comprende hacer reaccionar dióxido de carbono en agua en presencia de una cantidad catalíticamente efectiva de una composición como definida en cualquiera de las reivindicaciones 16 a 25 en presencia de una fuente de luz adaptada para irradiar dicha composición a una longitud de onda apta

para promover la transición de al menos un electrón de la banda de valencia del sólido semiconductor a la banda de conducción de dicho sólido.

34. Proceso según la reivindicación 33 caracterizado porque el sólido semiconductor de dicha composición es dióxido de titanio y la fuente de luz es una fuente de luz ultravioleta.

35. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 33 a 34 caracterizado porque se lleva a cabo en presencia de una disolución acuosa de una sal alcalina de bicarbonato.

36. Proceso según la reivindicación 35 caracterizado porque dicha composición se encuentra en una cantidad de entre 1 y 10 mg por cada mL de dicha disolución acuosa de una sal alcalina de bicarbonato.

37. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 33 a 36 caracterizado porque dichos alcoholes comprenden sustancialmente metanol y/o etanol.

38. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 33 a 37 caracterizado porque el polímero de coordinación representa entre 0,1% en peso y 50% en peso del peso total de dicha composición.

39. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 33 a 38 caracterizado porque el polímero de coordinación representa entre 1% y 10% en peso del peso total de dicha composición; por ejemplo, el polímero de coordinación representa 5% en peso del peso total de la composición.

40. Proceso según la reivindicación 39 caracterizado porque permite preparar metanol con una selectividad mayor al 90%.

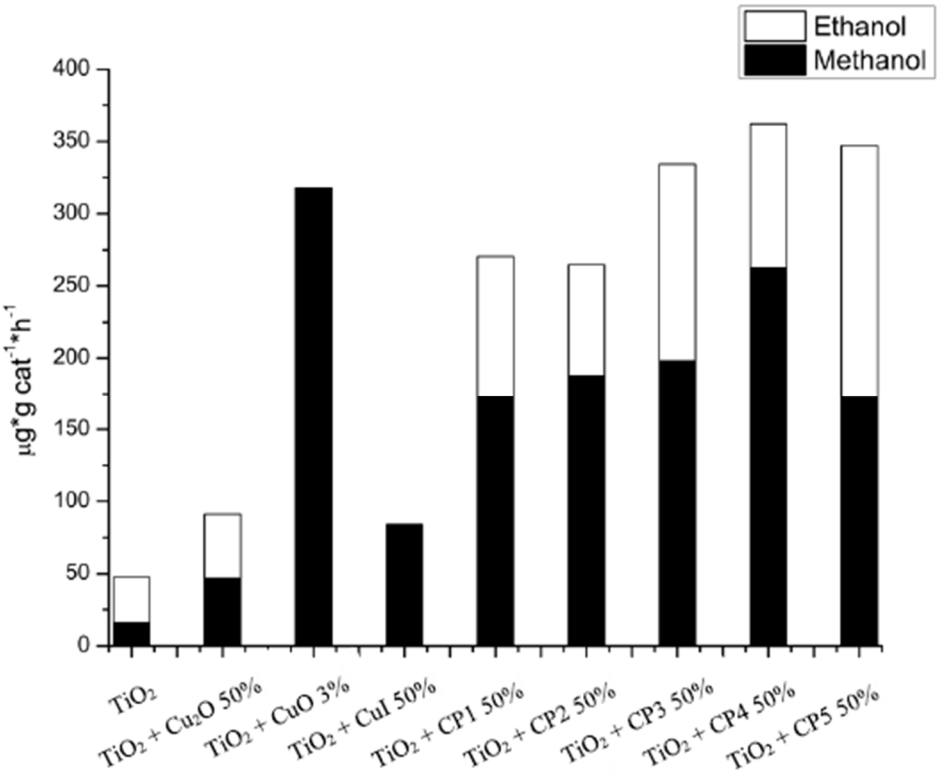

Ethanol
Methanol
µg*g cat-1*h-1
400
350
300
250
200
150
100
50
0
TiO2
TiO2 + Cu2O 50%
TiO2 + CuO 3%
TiO2 + CuI 50%
TiO2 + CP1 50%
TiO2 + CP2 50%
TiO2 + CP3 50%
TiO2 + CP4 50%
TiO2 + CP5 50%

FIG. 1

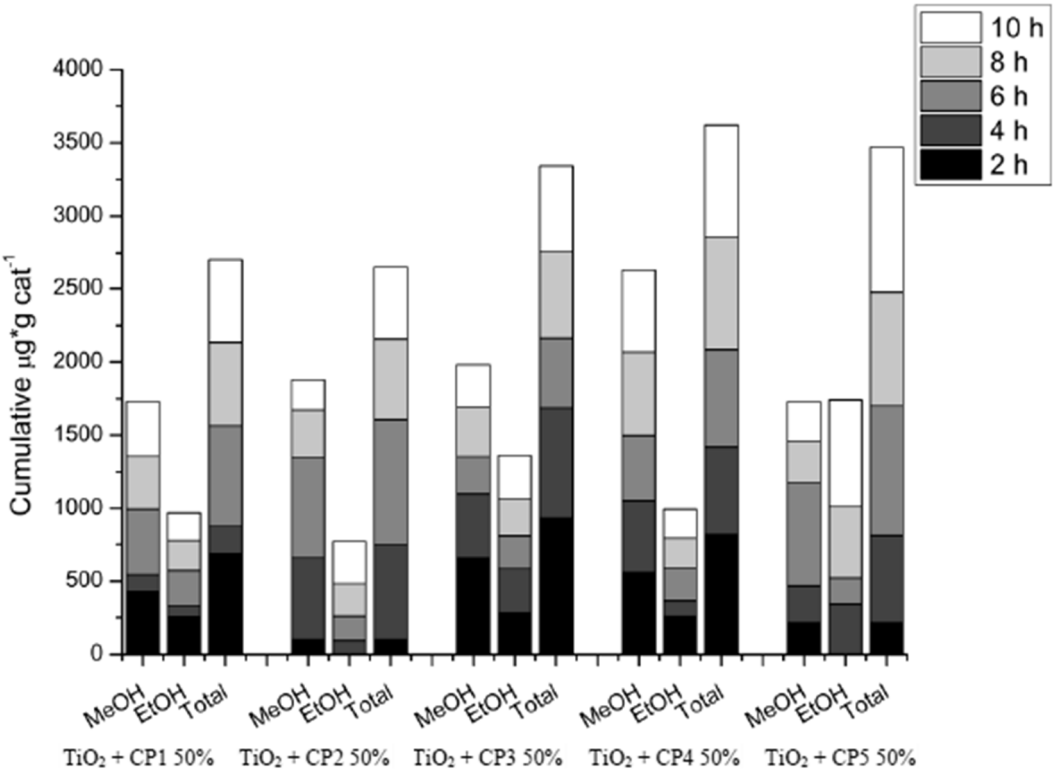

10 h
8 h
6 h
4 h
2 h
Cumulative µg*g cat-1
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
MeOH
EtOH
Total
TiO2 + CP1 50%
TiO2 + CP2 50%
TiO2 + CP3 50%
TiO2 + CP4 50%
TiO2 + CP5 50%

FIG. 2

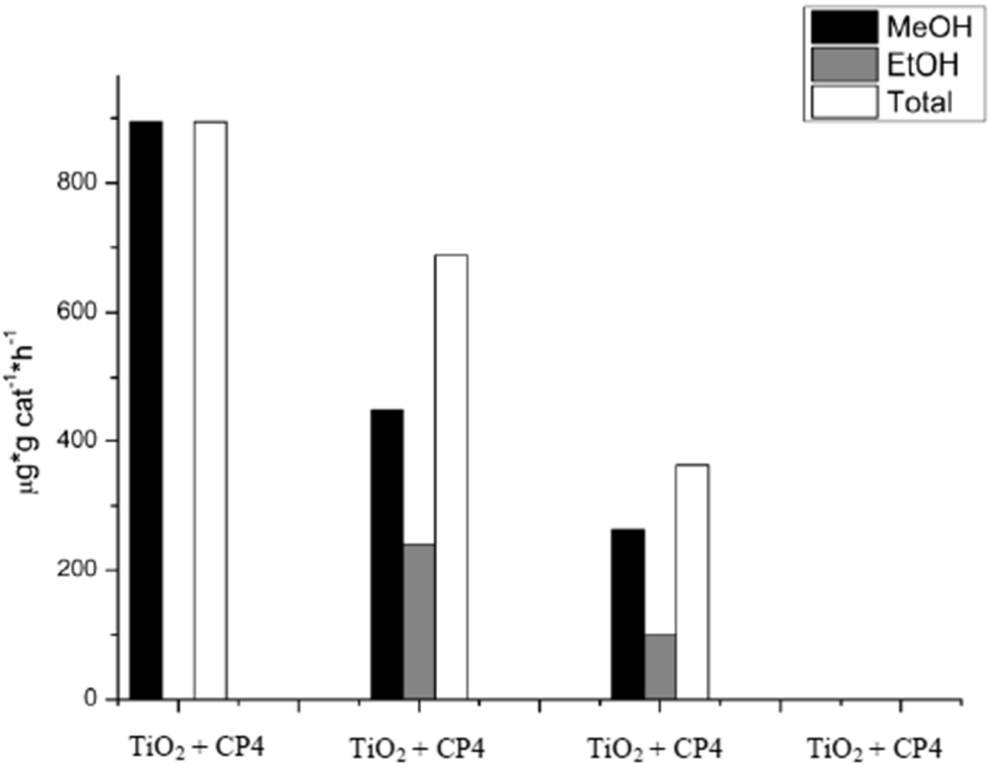

MeOH
EtOH
Total
800
600
400
200
0
µg*g cat-1*h-1
TiO2 + CP4
TiO2 + CP4
TiO2 + CP4
TiO2 + CP4

FIG. 3

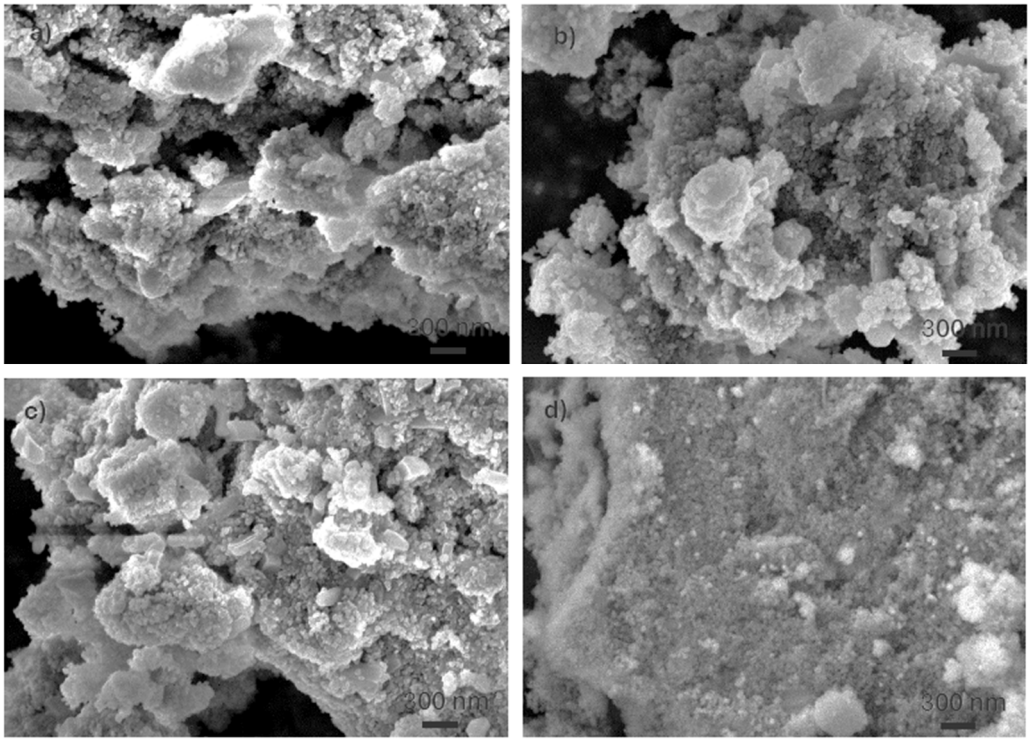

a)
300 nm
b)
300 nm
c)
300 nm
d)
300 nm

FIG. 4

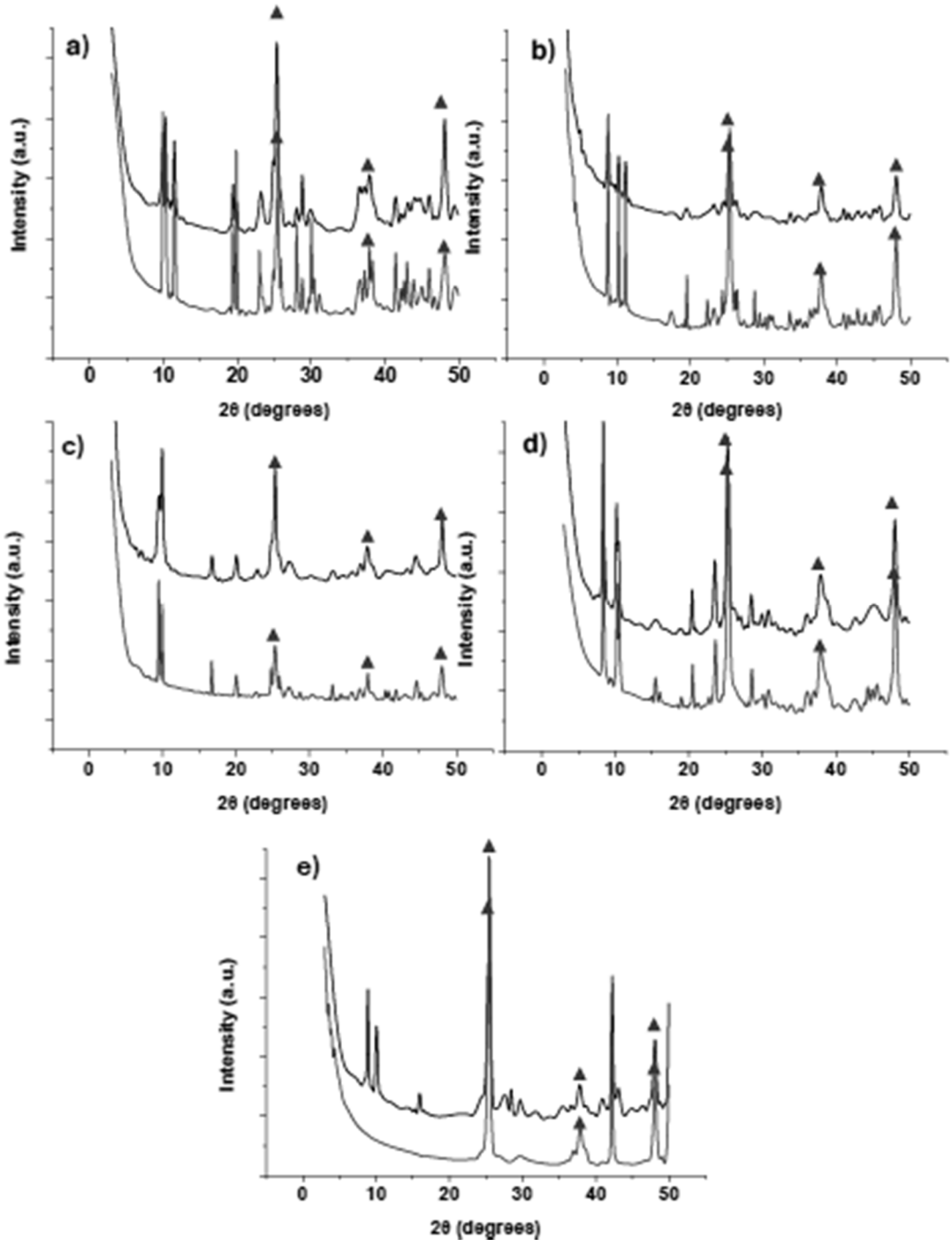


FIG. 5

OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 202530292

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 08.04.2025

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) Int. CI.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	(56) Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	KITADA, N. et al. Polymeric one- and two-dimensional copper(I) iodide complexes showing photoluminescence tunable by azaaromatic ligands. CrystEngComm, 23/06/2014, Vol. 16, Páginas 8035-8040, <DOI: 10.1039/C4CE01231C>. Ver resumen, figuras 3 y 4, sección experimental y conclusiones.	1-21, 23-40
X	AMO-OCHOA, P. et al. Reversible stimulus-responsive Cu(I) iodide pyridine coordination polymer. Chemical Communications, 31/07/2015, Vol. 51, Páginas 14306-14309, <DOI: 10.1039/c5cc04746c>. Ver resumen y figura 1.	1-21, 23-40
X	MURILLO, M. et al. A 1D Cu(I)-I-pyrazine coordination polymer with controlled pressure-induced phase transition and opto-electronic response depending on mechanical stimuli, temperature, and CuI content. Journal of Materials Chemistry C, 02/11/2022, Vol. 10, Páginas 18004-18016, <DOI: 10.1039/d2tc04127h>. Ver resumen, figura 3, métodos sintéticos y conclusiones.	1-21, 23-40
X	LÓPEZ, J. et al. Multi-stimulus semiconductor Cu(I)-I-pyrimidine coordination polymer with thermo- and mechanochromic sensing. CrystEngComm., 14/01/2022, Vol. 24, Páginas 341-349, <DOI: 10.1039/d1ce01315g>. Ver resumen, figura 1a, materiales y métodos y conclusiones.	1-21, 23-40
A	IBRAHIM, S. et al. A new insight for photocatalytic hydrogen production by a Cu/Ni based cyanide bridged polymer as a co-catalyst on titania support in glycerol water mixture. International Journal of Hydrogen Energy, 31/12/2018, Vol. 44, Páginas 2508-2518, <DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.12.045>. Ver resumen, figura 1 y 8, sección experimental, resultados y discusión y conclusiones.	16-32

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	Examinador	Página
11.02.2026	B. de Luis Fernández	1/3

OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 202530292

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 08.04.2025

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) Int. CI.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	(56) Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	ZHANG, Y-Q. et al. Synthesis of a 2D Cu@TiO_2 composite via the design of a 1D Cu-based coordination polymer precursor for efficient and selective photodegradation of dyes. RSC Advances, 24/03/2022, Vol. 12, Páginas 9363-9372, <DOI: 10.1039/d1ra09309f>. Ver esquema 1, figura 1, secciones 2.3, 3.3 y conclusiones.	16-32
A	PERFECTO-IRIGARAY, M. et al. Copper(II)-porphyrin functionalized titanium(IV) metal-organic aerogels for the visible-light driven conversion of CO_2 to alcohols. Materials Today Energy, 09/06/2023, Vol. 36, Nº 101346, <DOI: 10.1016/j.mtener.2023.101346>. Ver resumen, figura 8 y conclusiones.	33-40
A	NAPAL, J. et al. Heterogeneous Photocatalytic Systems Formed by Compound $[Zr_6O_4(OH)_4(C_6H_5COO)_8(H_2O)_8][SiW_{12}O_{40}]$ in Combination with Inorganic Cocatalysts for the CO_2 Reduction to Alcohols in Water. ChemSusChem, 20/03/2025, Vol. 18, Nº e202402694, <DOI: 10.1002/cssc.202402694>. Ver resumen y figura 1.	33-40

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	Examinador	Página
11.02.2026	B. de Luis Fernández	2/3

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B01J31/16 (2006.01)
B01J23/72 (2006.01)
B01J35/39 (2024.01)
C07C29/15 (2006.01)
C08G79/00 (2006.01)
C07C31/02 (2006.01)

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

B01J, C07C, C08G

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

AbS colección patentes, AbS colección literatura no patente, INVENES/LATIPAT, WPI, CAPLUS, XPESP, REGISTRY, CHEMCATS