

**“Efecto de la estructura química en compuestos de
coordinación con ligantes polipiridínicos en la
catálisis molecular de dióxido de carbono”**

TESIS PRESENTADA POR:

**M. en EQ. JUAN PABLO FRANCISCO
REBOLLEDO CHÁVEZ**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTORADO EN ELECTROQUÍMICA

AGOSTO, 2021

**Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en
Electroquímica**

REALIZADO POR
M. en EQ. Juan Pablo Francisco Rebolledo-Chávez

DIRIGIDA POR
Dr. Luis Antonio Ortiz-Frade

SINODALES

Presidente

Dr. Gabriel Trejo Córdoba

Firma

Secretario

Dr. Fabricio Espejel Ayala

Firma

Vocal

Dr. Fernando Felipe Rivera Iturbide

Firma

Vocal

Dr. Jesús Adrián Díaz del Real

Firma

Vocal

Dr. Ángel Gabriel Mendoza Martínez

Firma

Suplente

Dr. Goldie Harikrishna Oza

Firma

RESUMEN

En el presente trabajo se sintetizaron y caracterizaron compuestos de coordinación con ligantes polipiridínicos de Co^{II} [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{L})_3$](BF_4)₂ y [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}')_2$](BF_4)₂ (L = 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina, 3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina, 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina, 4,7-difenil-1,10-fenantrolina; L'= terpiridina, 4-Cloro-terpiridina) y de Ni^{II} con un ligante tetradentado flexible polipiridínico (***tpa*** = tris(2-piridilmetil)amina), [$\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpa})(\text{H}_2\text{O})(\text{MeCN})$](BF_4)₂, [$\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpa})(\text{NO}_3)_2$] y [$\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpa})\text{Cl}_2$] con la finalidad de explorar el efecto del potencial redox, la estructura molecular y electrónica de compuestos de coordinación, en la capacidad de la reducción electroquímica del CO_2 . Se estudió la respuesta electroquímica en presencia y ausencia de dióxido de carbono, usando acetonitrilo como disolvente. Además, se da soporte a los resultados con cálculos computacionales.

En los compuestos tris [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{L})_3$]²⁺ y bis [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}')_2$]²⁺ quelato, se encontró que mientras el potencial redox sea más negativo y no exista una reacción acoplada, el valor de la constante de reducción de CO_2 (*k*) se incrementa. En este sentido, el compuesto [$\text{Co}(3,4,7,8\text{-tm-}1,10\text{-fen})_3$]²⁺ presenta el mayor valor de *k* ($2.40 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Los cálculos computacionales dan una descripción fiable de la distribución electrónica en las especies químicas generadas en la reducción de los compuestos de [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{L})_3$]²⁺ y [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}')_2$]²⁺.

La familia de compuestos $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpa})$ presentó un potencial redox modulable de -1,464 a -1,794 V vs Fc-Fc⁺ para la reducción del par $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{I}}$. Para la forma reducida del compuesto [$\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpa})(\text{H}_2\text{O})(\text{MeCN})$](BF_4)₂, se demostró mediante electroquímica, teoría del campo cristalino y cálculos computacionales, un cambio de geometría octaédrica a una geometría pirámide base cuadrada. Los compuestos que exhiben el menor potencial redox son aquellos que presentan mayores valores de corriente catalítica, asociada a la reducción del CO_2 , asimismo, la forma reducida del compuesto [$\text{Ni}^{\text{II}}(\text{bipi})_3$](BF_4)₂, activa la molécula del CO_2 a un potencial menor.

ABSTRACT

In the present work, coordination compounds with polypyridine ligands of Co^{II} [Co^{II}(L)₃](BF₄)₂ and [Co^{II}(L')₂](BF₄)₂ (L = 2,2'- bipyridine, 1,10- phenanthroline, 3,4,7,8-tetramethyl-1,10-phenanthroline, 5,6-dimethyl-1,10-phenanthroline, 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline; L'= terpyridine, 4-Chloro-terpyridine) and Ni^{II} with a flexible polypyridine tetradentate ligand (*tpa* = tris (2-pyridyl methylamine), [Ni^{II}(*tpa*)(H₂O)(MeCN)](BF₄)₂, [Ni^{II}(*tpa*)(NO₃)₂] and [Ni^{II}(*tpa*)Cl₂] were synthesized and characterized, in order to explore the effect of redox potential, molecular and electronic structure of coordination compounds on the ability of the electrochemical reduction of CO₂ was studied. The electrochemical response in the presence and absence of carbon dioxide, employing acetonitrile as a dissolvent. In addition, the results are supported by computational calculations.

In the tris [Co^{II}(L)₃](BF₄)₂ and bis [Co^{II}(L')₂](BF₄)₂ chelate Co^{II} complexes, it was found that as the redox potential is more negative and there is no coupled chemical reaction, the value of the CO₂ reduction constant (*k*) increases. In this way, [Co(3,4,7,8-tm-1,10-phen)₃]²⁺ presented the highest *k* value (2.40x10³ M⁻¹ s⁻¹). Theoretical calculations give a reliable description for the electronic distribution of the chemical species generated in the reduction of [Co^{II}(L)₃]²⁺ and [Co^{II}(L')₂]²⁺ complexes.

Ni^{II}(*tpa*) family of complexes presented tunable redox potential from -1.464 to -1.794 V vs Fc-Fc⁺ for the Ni^{II}/Ni^I reduction. The reduced form of [Ni^{II}(*tpa*)(H₂O)(MeCN)](BF₄)₂ complex, a change from octahedral geometry to a square planar pyramidal geometry was proven by spectroelectrochemistry, crystal field theory, and computational calculations. The Ni^{II} complexes that exhibit the more negative redox potential are those that have higher catalytic activity for CO₂ reduction. Likewise, the reduced form of [Ni^{II}(bipy)₃](BF₄)₂, activates the CO₂ molecule at a lower potential.



Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección

Dr. Luis Antonio Ortiz-Frade

FINANCIADO POR:

CONACYT-SEP Ciencia básica 288069

CONACYT-Apoyo a la infraestructura 2016 269102

Agradecimientos

A mi madre, por apoyarme en todo momento y nunca dejar de creer en mí.

A Gabriel, los sueños están ahí para alcanzarlos, nunca dejes que nada, ni nadie te detenga.

A Lillian, me faltarían hojas y un par de tesis más, para contar como has influido en mi vida y en este trabajo, te amo.

Al Dr. Luis Antonio Ortiz-Frade, millones de gracias por todo, no tengo palabras para describir lo agradecido y orgulloso que me siento de ser su alumno.

A la Dra. Lena Ruiz-Azuara y a todo su equipo de trabajo, en especial a la M. en C. Erika Cedillo, por todo el apoyo y enseñanza en síntesis de compuestos de coordinación.

Al Dr. Fernando Cortez Guzmán y a todo su equipo de trabajo, en especial al Dr. David Ramírez, por todo el apoyo y enseñanza en química computacional.

A Mary, amiga, compañera y colega de tantas aventuras, gracias totales para ti.

A Lucho, por apoyarme siempre y en todo momento, gracias hermano.

A mi grupo de laboratorio, en especial a Martha, Jann, Ale y Lalo, gracias por tantas risas y alegrías.

A mi familia, por ser mis raíces.

A todos los que directa e indirectamente participaron en el desarrollo de este proyecto, comités tutoriales, jurado, amigos, profesores, doctores, proveedores, en fin, gracias a todos.

Al Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México (LNS) y al proyecto 2018030022c.

A CIDETEQ y CONACyT, por el apoyo recibido para llevar a cabo este proyecto.

Papá, esta tesis es para ti.

Índice

1. Antecedentes	1
1.1. Conversión de dióxido de carbono a productos de alto valor agregado	1
1.2. Electrocatálisis y Catálisis Molecular	3
1.3. Catálisis molecular en la reducción electroquímica de CO ₂	4
1.4. Compuestos de coordinación en la catálisis molecular de CO ₂	5
1.5. Parámetros de la catálisis molecular.....	8
1.6. Mecanismo de la catálisis molecular de CO ₂	10
Planteamiento del problema.....	12
Justificación.....	13
Hipótesis.....	14
Objetivo general	14
Objetivos Específicos	14
2. Metodología.....	15
2.1. Reactivos.....	15
2.2. Caracterización de los compuestos de coordinación.....	15
2.3. Síntesis de los compuestos [Co ^{II} (L) ₃](BF ₄) ₂ y [Co ^{II} (L') ₂](BF ₄) ₂	16
2.4. Síntesis de los compuestos [Ni ^{II} (<i>tpa</i>)(H ₂ O)(MeCN)](BF ₄) ₂ , [Ni ^{II} (<i>tpa</i>)(NO ₃) ₂], [Ni ^{II} (<i>tpa</i>)Cl ₂] y [Ni ^{II} (bipi) ₃](BF ₄) ₂	16
2.5. Estudios electroquímicos	18
2.6. Caracterización Electroelectroquímica.....	19
2.7. Caracterización de los productos.....	19
2.8. Cálculos Computacionales	20
3. Resultados.....	22
3.1. Sistemas [Co ^{II} (L) ₃](BF ₄) ₂ y [Co ^{II} (L') ₂](BF ₄) ₂	22
3.1.1. Respuesta electroquímica de compuestos de Cobalto II.....	22
3.1.2. Catálisis molecular de CO ₂ con compuestos de cobalto(II).....	27
3.1.3. Comparativa con compuestos de coordinación de rutenio(II) con ligantes diimínicos.....	33
3.1.4. Respuesta electroquímica de los derivados de [Ru ^{II} (bipi) ₃] ²⁺	34
3.1.5. Catálisis molecular de CO ₂ en compuestos derivados de [Ru ^{II} (bipi) ₃] ²⁺	36
3.1.6. Descripción de orbitales moleculares.....	39

3.1.7. Identificación de productos en la catálisis molecular de CO ₂ con compuestos de cobalto(II).....	44
3.2. Sistemas [Ni ^{II} (<i>tpa</i>)(H ₂ O)(MeCN)](BF ₄) ₂ , [Ni ^{II} (<i>tpa</i>)(NO ₃) ₂], [Ni ^{II} (<i>tpa</i>)Cl ₂] y [Ni ^{II} (bipi) ₃](BF ₄) ₂	45
3.2.1 Caracterización de los compuestos de níquel(II).....	45
3.2.2. Respuesta electroquímica de los compuestos de coordinación de níquel(II).....	51
3.2.3. Catálisis molecular de CO ₂ con compuestos de Níquel II.....	60
3.2.4. Predicción teórica del potencial redox en compuestos de níquel(II).....	65
3.2.5. Predicción de la interacción del CO ₂ con los compuestos de níquel(II).....	67
Conclusiones.....	71
Perspectivas.....	73
Referencias.....	74
Anexos.....	82
Artículos publicados y participaciones en congresos.....	99

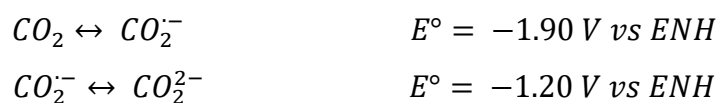
1. Antecedentes

1.1. Conversión de dióxido de carbono a productos de alto valor agregado

La transformación de dióxido de carbono (CO₂) en productos de valor agregado ha fascinado a los químicos desde la llegada de la era de la catálisis. La reacción de Sabatier convierte una mezcla de CO₂ y H₂ en metano, y su descubrimiento ha sido esencial para el desarrollo de los principios de la catálisis en su comprensión moderna. El verdadero reto está en “activar” una molécula pequeña y relativamente inerte, lo cual ha estimulado la creatividad y curiosidad de muchas generaciones de científicos [1].

El CO₂ es uno de los productos finales de todos los procesos de combustión que involucran sustancias orgánicas. Esta molécula representa una materia prima de carbono alternativa que presenta como ventajas ser renovable, barata, segura y de baja toxicidad. El dióxido de carbono se puede transformar mediante métodos biológicos, químicos, fotoquímicos, de reformación, inorgánicos y electroquímicos, con una amplia variedad de productos [2].

Desde el punto de vista electroquímico, es posible llevar a cabo la reducción del CO₂. En ausencia de donadores de protones, se ha establecido una primera reducción, donde hay un cambio en la geometría del CO₂ lineal a una tipo *bent* CO₂^{•-} [3], según la teoría de repulsión electrónica en la capa de valencia, con una baja velocidad [4] y con un sobrepotencial significativamente alto para su reducción [5].



Experimentalmente la reducción de CO₂ sobre un electrodo de platino (Pt) requiere potenciales mucho más negativos para la formación del radical anión CO₂^{•-}: -1.97 V vs ENH en DMF y -1.90 V vs ENH en agua [6, 7].

Por otro lado, en presencia de donadores de protones, la reducción electroquímica del dióxido de carbono puede dar distintos productos de reacción, incluyendo monóxido de carbono, ácido fórmico, metanol y metano, entre otros, como se muestra en la Tabla 1.1 [6]:

Tabla 1.1. Productos de reacción de CO₂ con distintos donadores protónicos y potenciales de reducción [6].

Reacción	E° (V) vs. ENH
$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HCO_2H$	-0.61
$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CO + H_2O$	-0.52
$CO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow HCHO + H_2O$	-0.48
$CO_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow CH_3OH + H_2O$	-0.38
$CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	-0.24

Tal como ya se mencionó, la reducción al radical anión CO₂^{•-}, se lleva a un potencial muy negativo con una transferencia electrónica lenta, la cual se espera de una molécula pequeña como lo es el CO₂, así mismo, implica elevadas energías de solvatación y de reorganización; dando pie a distintas rutas en el mecanismo de reducción, como se observa en la figura 1.1.

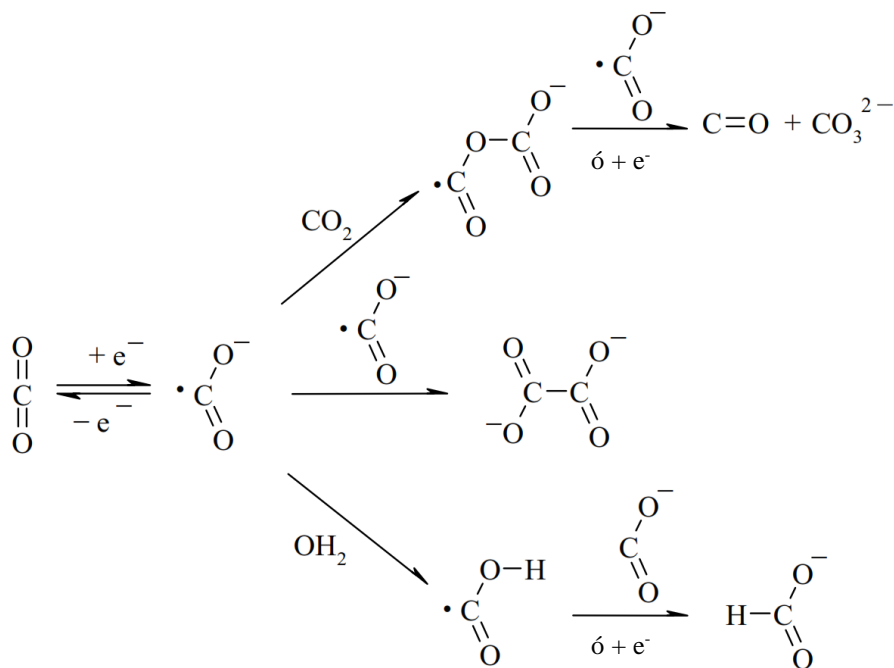


Figura 1.1. Distintas rutas en el mecanismo de reducción electroquímica de CO₂. [8]

La ruta superior de esta figura implica que el mismo sustrato reacciona con el radical anión, para la formación de monóxido de carbono y carbonato. Dado que el radical generado requiere una menor energía que la reducción del mismo CO₂, se presenta un mecanismo tipo ECE-DESP (Electroquímico-Químico-Electroquímico o Desproporción). Otra posible reacción es la dimerización entre dos radicales aniones, ruta central (figura 1.1), lo que conduce a la formación del anión divalente oxalato. La ruta inferior ocurre cuando se añade

agua al medio de reacción. El radical anión se protona, dando lugar a un radical que es más fácil de reducir que la molécula inicial, desencadenando así, un mecanismo ECE-DESP con una estequiometría de dos electrones.

1.2. Electrocatálisis y Catálisis Molecular

Tal como en el caso del CO₂, existen muchas reacciones electroquímicas que requieren un sobrepotencial elevado para que se lleven a cabo, debido a que no simplemente implican una transferencia electrónica de esfera externa con el electrodo, sino que conllevan la ruptura y formación de enlaces. De manera típica se busca catalizar una reacción electroquímica para aumentar su velocidad de reacción y que ocurra a un valor de potencial lo más próximo posible al potencial termodinámico, en función del tipo de electrodo utilizado, ver figura 1.2 [8-9]. Las reacciones electrocatalíticas tienen características especiales, tales como:

- i. La velocidad de una reacción electroquímica no solo depende de los parámetros del sistema estudiado, tales como: la composición del catalizador y del electrolito, la temperatura y la superficie del electrodo, sino también de la naturaleza del electrodo empleado.
- ii. En las reacciones electroquímicas, la superficie del catalizador no sólo está en contacto con las especies que reaccionan, sino también con otras especies (moléculas del disolvente y iones del electrolito), que a su vez influyen en las propiedades de la superficie y dan lugar a características especiales de la reacción.
- iii. En los sistemas electroquímicos, no sólo las especies reaccionantes, sino también los electrones deben ser suministrados y/o retirados de las partículas del catalizador, ya que los electrones están directamente implicados en todas las reacciones electroquímicas [10].

Aunque las propiedades químicas del material de electrodo desempeñan un papel importante en el control de la eficiencia catalítica, las características cristalinas y geométricas, la naturaleza y el número de defectos, también pueden ser de suma importancia. Las diferencias entre las propiedades del seno del metal y sus propiedades superficiales son particularmente importantes; por lo tanto, es complicado controlar las propiedades electrocatalíticas de un material [9].

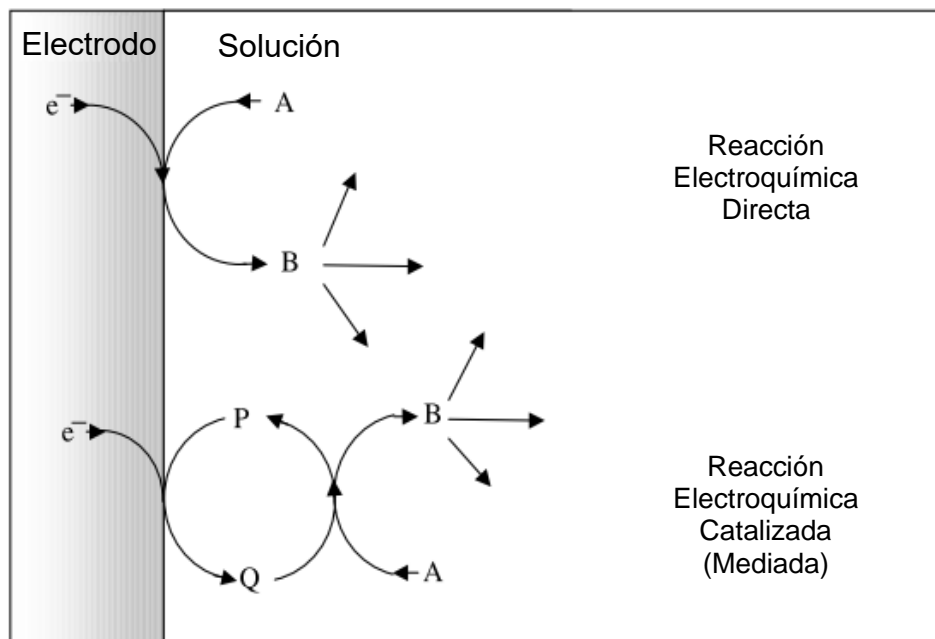


Figura 1.2. Catálisis homogénea de reacciones electroquímicas [8].

Otro enfoque para catalizar reacciones electroquímicas es el uso de moléculas como catalizadores, que puede ser vista como una catálisis molecular asistida o mediada. (figura 1.2). La Catálisis Molecular se puede definir como el uso de moléculas como catalizadores, ya sean homogéneamente dispersados en la solución o inmovilizadas en una o varias capas de recubrimiento depositado sobre la superficie del electrodo [9]. En el siguiente apartado se aborda este último enfoque, específicamente para la molécula de CO_2 .

1.3. Catálisis molecular en la reducción electroquímica de CO_2

La energía de activación para la formación del radical anión $\text{CO}_2^{\bullet-}$ es elevada tal como ha sido ya mencionado. Una estrategia novedosa para disminuir el sobrepotencial y aumentar la cinética electroquímica, consiste en usar moléculas que catalizan la transferencia electrónica, proceso llamado catálisis molecular. Dichas moléculas ya sea en solución o inmovilizadas sobre el electrodo, son susceptibles a ser reducidas para transferir electrones al CO_2 de manera concentrada o secuencial [10, 13].

1.4. Compuestos de coordinación en la catálisis molecular de CO₂

Los compuestos de coordinación con ligantes polipiridínicos representan una de las clases más estudiadas en cuanto a reducción de CO₂, debido a que pueden estabilizar diversos estados de oxidación en los metales y presentan la capacidad de almacenar varios electrones en los orbitales π^* en función de sus sustituyentes. Estos ligantes presentan una gran variedad en el tipo de denticidad, en los cuales se incluyen bipyridinas, terpiridinas, tetrapiridinas (donde se conjugan 2, 3 o 4 piridinas, respectivamente) o fenantrolinas y sus derivados, las cuales ofrecen una estructura más rígida [11].

Entre los compuestos pioneros empleados en la catálisis molecular de CO₂ se encuentra el [Re(bipi)(CO)₃Cl], empleado como catalizador en la reducción electroquímica de dióxido de carbono [12], donde experimentos de electrólisis en una mezcla DMF-Agua (10%) a -1.25 V vs ENH, dan como único producto el monóxido de carbono, con una eficiencia faradaica del 98%.

Siguiendo la ruta de los compuestos de rutenio con ligantes polipiridínicos los compuestos [Ru(bipi)₂(CO)₂]²⁺ y [Ru(bipi)₂(CO)Cl]⁺, han sido estudiados en mezclas DMF-Agua [13], aplicando una potencial de -2.14 V vs. Fc-Fc⁺, generando distintos productos en función del pH de la solución. En soluciones ligeramente ácidas (pH = 6) una mezcla de CO e H₂ fue producida, y, en condiciones básicas (pH = 9.5) se obtuvo formiato como el producto mayoritario. Estos sistemas han sido muy valiosos para el estudio fundamental del mecanismo de reducción de CO₂, ya que presentan una alta estabilidad y activan esta molécula [11]. En el caso particular del compuesto Ru(bipi)₂(CO)₂, la eficiencia en la obtención de formiato es una función del incremento del pK_a del donador de protones [8, 14].

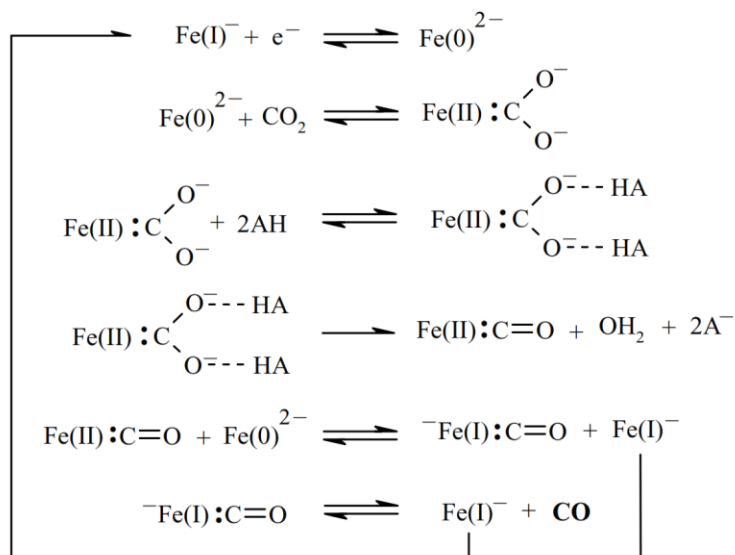
Por otro lado, han sido empleados compuestos de manganeso con ligantes polipiridínicos, entre los que destacan el [Mn(bipi)(CO)₃Br], empleado como electrocatalizador en la reducción selectiva de CO₂ a CO [15], detectando monóxido de carbono como único producto de esta reacción en una mezcla MeCN-Agua (95/5) con una eficiencia faradaica del 99%.

Así mismo, el compuesto de coordinación [Mn(bipi-tBu)(CO)₃Br] es un catalizador resistente, selectivo y eficiente en la reducción de CO₂ a CO [16], ya que con la adición de un

ácido de Brönsted (Agua, Metanol y trifluoroetano) produjo CO. Un aspecto interesante para señalar es que conforme la fuerza del ácido aumenta la corriente catalítica detectada también aumentó.

Los compuestos de coordinación de manganeso con un carbeno N-heterocíclico, MnBr (N-metil-N'-2-piridilbenzimidazol-2-ylideno)(CO)₃ y MnBr(N-metil-N'-2-piridilimidazol-2-ylideno)(CO)₃, han sido empleados como conversores de CO₂ a CO [17], siguiendo una reducción de 2 electrones, en un mismo potencial y no en dos pasos como en los ejemplos anteriormente mencionados. A pesar de la alta selectividad del Mn en la conversión a CO, este compuesto presentó una baja eficiencia faradaica (35%). Sin embargo, los compuestos de manganeso anteriormente mencionados, presentan una escasa estabilidad en condiciones de funcionamiento, ya que se descomponen tras unas horas de reacción, lo que supone un grave impedimento para su aplicación a gran escala, por lo cual es necesaria más investigación en esta área [18].

Los electrocatalizadores moleculares de hierro para la conversión de CO₂ en CO se centran casi exclusivamente en ligantes porfirínicos con distintos sustituyentes en su estructura, los cuales presentan una catálisis química muy eficiente, pero se requiere el efecto sinérgico de un ácido de Brönsted [8].



Esquema 1.1. Mecanismo propuesto para la catálisis molecular de CO₂ mediada por compuestos de hierro con ligantes porfirínicos [8].

El mecanismo de este tipo de compuestos (esquema 1.1) presenta dos reducciones consecutivas de un electrón, lo que genera electroquímicamente especies de hierro (0) que interactúan con CO₂, formando un aducto de carbeno-hierro(II). La adición de un ácido de Brønsted a este aducto produce monóxido de carbono con la liberación de una molécula de agua [8]. La desventaja que presenta dicho mecanismo es que solo es válido para compuestos de hierro con dos vacancias axiales, dejando así abierto el estudio del caso de complejos con distinta saturación en la esfera de coordinación del metal que presentan catálisis molecular para la reducción de CO₂.

En cuanto al estudio de compuestos de coordinación de Fe^{II} con ligantes polipiridínicos, se ha demostrado que no son necesarios sitios de coordinación disponibles, ya que estos compuestos permiten llevar a cabo la catálisis molecular de CO₂, siguiendo un mecanismo de transferencia electrónica homogénea de esfera externa entre el dióxido de carbono y una de las formas reducidas de los complejos. Además, para esta familia de compuestos, los que cuentan con ligantes de menor denticidad exhiben un valor de potencial redox más negativo, y así mismo, presentan una constante catalítica mayor en la reducción de dióxido de carbono. Sin embargo, esta aseveración, no indica una disminución significativa en potencial aplicado para la reducción del CO₂, debido a una baja interacción con el complejo metálico [19, 20].

En cuanto al uso de cobalto para la reducción electroquímica de CO₂ se encuentran compuestos de coordinación con ligantes piridil-diimínicos [21] reportan la producción de monóxido de carbono en un potencial muy cercano al potencial redox del par Co^{I/0} (E_{1/2} = -1.88 V vs. Fc/Fc⁺) y simultáneamente la evolución de H₂. Por otro lado, compuestos de cobalto con fenantrolinas también han sido estudiados [22], como es el caso de [Co(fen)₃]²⁺, el cual presenta un aumento en la corriente catalítica al estar en presencia de CO₂, que está asociado a la reducción de este último a formiato, ya que no se detectó CO. Los compuestos de cobalto con ligantes polipiridínicos no han sido estudiados exhaustivamente debido a su gran afinidad a la activación del CO₂, los cuales primariamente generan monóxido de carbono e hidrogeno como productos de reacción [11]. Sin embargo, no existen estudios sistemáticos que indiquen el papel del potencial redox o el efecto de la estructura molecular para este tipo de compuestos en la catálisis molecular del dióxido de carbono.

Por otro lado, varios compuestos de coordinación de níquel también han sido empleados para la reducción del dióxido de carbono; por ejemplo, el compuesto $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ (donde $\text{cyclam} = 1,4,8,11\text{-tetraazociclotetradecano}$) se ha utilizado para reducir electroquímicamente el dióxido de carbono [23], cuando los experimentos se realizaron en un electrodo de mercurio, se propuso que la especie adsorbida $[\text{Ni}(\text{cyclam})]_{\text{ad}}$ es responsable de la reducción del CO_2 [24]. La sustitución con metilos sobre las aminas en derivados del cyclam muestran una disminución en la estabilidad de las especies electrocatalíticas, acompañadas de una baja actividad para la reducción del CO_2 , como en el $\text{Ni}(\text{TMC})^{2+}$ ($\text{TMC} = 1,4,8,11\text{-tetrametil-1,4,8,11-tetraazo-ciclotetradecano}$) [25]. Fujita y colaboradores encontraron que para los derivados de $\text{Ni}(\text{cyclam})^{2+}$ la fuerza de enlace del CO_2 aumenta el rendimiento catalítico para la reducción del dióxido de carbono y presentan una alta selectividad en cuanto a la activación del CO_2 , en condiciones de reducción electrocatalítica [26].

Además, Ren y colaboradores han demostrado que compuestos derivados de $\text{Ni}(\text{cyclam})^{2+}$ que contienen grupos arilo en el macrociclo con sustituyentes que atraen electrones ($-\text{CH}_3$ y $-\text{CF}_3$), desactivan el centro metálico de Ni durante la reducción de CO_2 , mientras que los sustituyentes fenil y metil muestran una alta actividad para la reducción de CO_2 [27].

Del mismo modo, una serie de compuestos de Ni^{II} con ligantes N-heterocíclicos con carbenos y piridina así como con ligantes polipiridínicos, tienen la habilidad de llevar a cabo la conversión electroquímica del CO_2 a CO [28]. Sin embargo, no se ha informado del uso de compuestos de coordinación de níquel con ligantes flexibles hacia la geometría preferencial del centro metálico en combinación con restos de polipiridina para la reducción de CO_2 .

1.5. Parámetros de la catálisis molecular

Los parámetros fundamentales en la catálisis molecular del CO_2 , tales como el sobrepotencial (η) y la constante catalítica (k), además las relaciones de frecuencia de recambio (*turnover frequency*, TOF por sus siglas en inglés), $\log \text{TOF}-\eta$ y TOF_0 , pueden calcularse a partir del análisis del pie de onda (*foot of the wave*, FOW por sus siglas en inglés) de las respuestas catalíticas en la voltamperometría cíclica, independientemente de los fenómenos laterales que interfieren en altas densidades de corriente, que evitan aparición de la meseta esperada

para un proceso catalizado, sin embargo, las eficiencias de la corriente catalítica pueden ser la combinación de muchos factores además de las propiedades químicas intrínsecas del catalizador.

Se puede definir el número de recambio (*turnover frequency*, TON por sus siglas en inglés) y TOF como un reflejo de estas propiedades químicas intrínsecas, lo cual demuestra que los catalizadores no se caracterizan por su TOF o su sobrepotencial (η) como parámetros separados, sino que los parámetros están unidos entre sí por una relación definida. La relación del logaritmo de TOF- η puede ser linealizada, dando lugar a la ley de Tafel, que permite la caracterización del catalizador por el valor del TOF a un sobrepotencial cero (TOF₀).

El número de recambio (TON) se define como el número de moles de sustrato transformado por un mol de ambas formas del catalizador presente en la superficie:

$$TON = \frac{\text{mol } C}{\text{mol } (P + Q)} = \frac{C_C^b V}{\Gamma_P^0 S} = \frac{k \cdot t}{1 + \exp\left[\frac{F}{RT}(E - E_{PQ}^0)\right]}$$

Y la frecuencia de recambio (TOF, s⁻¹):

$$TOF = \frac{k C_A^0}{1 + \exp\left[\frac{F}{RT}(E - E_{PQ}^0)\right]}$$

Y definiendo el sobrepotencial (η) como:

$$\eta = E_{AC}^0 - E$$

La cual se puede sustituir en la ecuación de TOF, redefiniéndola como:

$$TOF = \frac{k}{1 + \exp\left[\frac{F}{RT}(E_{AC}^0 - E_{PQ}^0 - \eta)\right]}$$

Esto demuestra que existe una relación definida entre la frecuencia de recambio y el sobrepotencial, lo cual caracteriza de una manera más completa las propiedades catalíticas de la molécula analizada.

Para relacionar el análisis del pie de onda y la voltamperometría cíclica, se sabe que para un proceso catalítico sin perturbación alguna se define por [8]:

$$\frac{i}{FS} = \frac{C_P^0 \sqrt{D_p} \sqrt{2kC_A^0}}{1 + \exp\left[\frac{F}{RT}(E_{AC}^0 - E_{PQ}^0 - \eta)\right]}$$

La corriente del pico del catalizador en ausencia de sustrato es [8]:

$$\frac{i_P^0}{FS} = 0.446 \cdot C_P^0 \sqrt{D_p} \sqrt{\frac{Fv}{RT}}$$

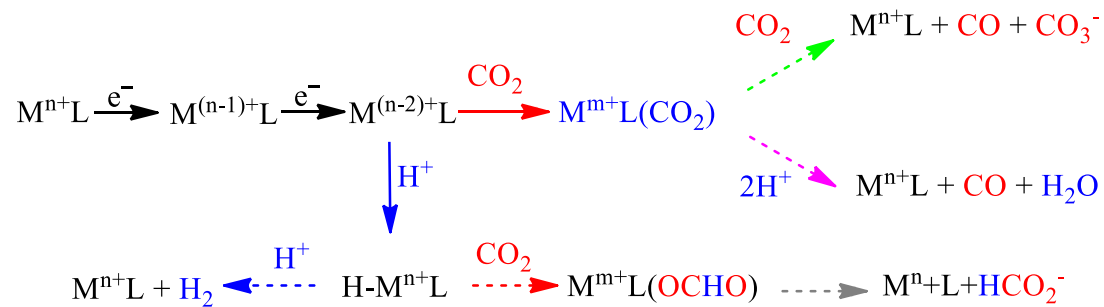
Y al realizar el cociente de las ecuaciones anteriores se tiene [29]:

$$\frac{i}{i_P^0} = \frac{2.24 \sqrt{\frac{RT}{Fv}} 2kC_A^0}{1 + \exp\left[\frac{F}{RT}(E - E_{PQ}^0)\right]}$$

Al graficar i/i_P^0 contra $1 + \exp\left[\frac{F}{RT}(E - E_{PQ}^0)\right]$, da como resultado la pendiente $2.24 \sqrt{\frac{RT}{Fv}} 2kC_A^0$, lo cual permite el cálculo de la constante catalítica del sistema, y de manera posterior a la relación TOF, TOF- η y TOF₀ [29].

1.6. Mecanismo de la catálisis molecular de CO₂

En una perspectiva general, el mecanismo propuesto para la reducción de dióxido de carbono catalizada por compuestos de coordinación se presenta en el esquema 1.2 [8, 14].



Esquema 1.2. Reducción de dos electrones para la molécula de CO₂ catalizada por un centro metálico (Mⁿ⁺). n+, estado de oxidación inicial del complejo; m+, estado de oxidación intermedio durante la catálisis.

El paso inicial es la reducción secuencial de 2 electrones del centro metálico, generando la especie [M⁽ⁿ⁻²⁾L]⁺, a la cual se coordina el CO₂ formando el intermediario M^{m+}L(CO₂),

(esquema 1.2, flecha roja). A partir de este punto existen 2 rutas, la ruptura de un enlace C-O y la posterior liberación de CO, formación de carbonato (Esquema 1.2 flecha verde discontinua) o al estar en presencia de un protón, se promueve el rompimiento del enlace C-O, consecuentemente la formación de CO y H₂O (Esquema 1.2 flecha verde discontinua). Por otro lado, la adición de H⁺ en la forma reducida del catalizador (Esquema 1.2 flecha azul) da como resultado la formación de un hidruro metálico intermediario H-MnⁿL. Este hidruro puede experimentar la competencia de dos procesos; puede reaccionar con CO₂ para dar formiato (HCO₂⁻) (Esquema 1.2 flecha gris discontinua) o puede reaccionar con H⁺ para producir hidrógeno molecular (Esquema 1.2 flecha azul discontinua). La acidez del medio de reacción puede influir en la distribución del producto entre CO, formiato y H₂ [14]. En estudios más recientes se ha demostrado que la adición de especies donadoras de protones, sin importar su naturaleza (ácidos fuertes o débiles), primordialmente generan CO como producto de reacción [30].

Cabe recalcar que a partir del mecanismo antes expuesto para la catálisis mediada por compuestos de coordinación, los factores que controlan la eficiencia en la reducción del CO₂ son la facilidad de reducción del centro metálico, así como la coordinación del CO₂ a la especie reducida [8][14]. Estos pasos se verán reflejados en los parámetros fundamentales de la catálisis molecular, es decir, el sobrepotencial y la constante catalítica, además, la selectividad en el tipo de producto.

Planteamiento del problema

Los compuestos de coordinación de ligantes polipiridínicos con metales abundantes en la corteza terrestre, tales como el hierro, cobalto y níquel han sido empleados en la reducción del CO₂ para la obtención de combustibles líquidos [11]. Sin embargo, no se ha entendido cómo la estructura química de los compuestos de coordinación afecta en los parámetros fundamentales de la catálisis molecular del dióxido de carbono.

Por lo cual, en el presente trabajo se sintetizarán y caracterizarán compuestos de coordinación de Co^{II} con ligantes polipiridínicos [Co^{II}(L)₃](BF₄)₂ y [Co^{II}(L')₂](BF₄)₂ (L = 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina, 3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina, 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina, 4,7-difenil-1,10-fenantrolina; y L' = terpiridina, 4-Cloro-terpiridina) y de Ni^{II} con un ligante tetradentado flexible polipiridínico (*tpa* = tris(2-piridilmetil)amina), [Ni^{II}(*tpa*)(H₂O)(MeCN)](BF₄)₂, [Ni^{II}(*tpa*)(NO₃)₂] y [Ni^{II}(*tpa*)Cl₂], con la finalidad de explorar el efecto del potencial redox, denticidad y estructura electrónica de ligantes en la capacidad de reducir electroquímicamente al CO₂. Se estudiará la respuesta electroquímica en presencia y en ausencia de dióxido de carbono, utilizando acetonitrilo como disolvente. Además, se pretende dar soporte a estos resultados con cálculos computacionales.

Justificación

El alarmante aumento de la concentración de CO₂ en la atmósfera, aunado a toda la problemática que conlleva, ha atraído el interés de la comunidad en general a buscar e innovar métodos para transformar éste en productos útiles, en especial las que conducen a la formación de productos de valor agregado. Sin embargo, las propiedades fisicoquímicas que presenta el CO₂, la convierten en una molécula extremadamente estable, razón por la cual, la activación de ésta requiere grandes cantidades de energía para una posible reacción. Los compuestos de coordinación con metales de transición han demostrado ser eficaces en la reducción electrocatalítica de CO₂. En la literatura se han reportado una gran variedad de complejos, con distintos centros metálicos, estados de oxidación, ligantes y geometrías; no obstante, no hay una correlación entre su estructura y la reducción del CO₂. Por lo cual, el establecimiento y entendimiento de dichas correlaciones permitirá comprender los efectos de la estructura química del compuesto de coordinación (centro metálico, denticidad y estructura electrónica de ligantes) sobre los parámetros fundamentales que rigen la catálisis molecular del CO₂ (sobrepotencial, constante catalítica), así como, la selectividad en el tipo de producto.

Hipótesis

En compuestos de coordinación con ligantes polidentados, la disminución en la denticidad de los ligantes y un valor más negativo de potencial redox aumenta la reducción electroquímica de CO₂, medida a través de su constante catalítica.

Objetivo general

Evaluar el efecto de la denticidad de los ligantes y del potencial redox de compuestos de coordinación en la constante catalítica para la reducción electroquímica mediada de dióxido de carbono.

Objetivos Específicos

1. Sintetizar compuestos de coordinación de $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L})_3](\text{BF}_4)_2$ y $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}')_2](\text{BF}_4)_2$, (L= 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina, 3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina, 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina, 4,7-difenil-1,10-fenantrolina; L'= terpiridina, 4-cloro-terpiridina).
2. Sintetizar y caracterizar compuestos de coordinación de Ni^{II} con un ligante tetradentado flexible polipiridínico (**tpa** = tris(2-piridilmetil)amina), $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpa})(\text{H}_2\text{O})(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$, $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpa})(\text{NO}_3)_2]$ y $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpa})\text{Cl}_2]$.
3. Estudiar la respuesta electroquímica de los compuestos de coordinación $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L})_3](\text{BF}_4)_2$ y $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}')_2](\text{BF}_4)_2$.
4. Estudiar la respuesta electroquímica y espectroelectroquímica de los compuestos de coordinación $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpa})(\text{H}_2\text{O})(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$, $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpa})(\text{NO}_3)_2]$ y $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpa})\text{Cl}_2]$.
5. Evaluar y determinar la catálisis molecular del CO₂ para los compuestos de coordinación $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L})_3](\text{BF}_4)_2$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}')_2](\text{BF}_4)_2$, $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpa})(\text{H}_2\text{O})(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$, $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpa})(\text{NO}_3)_2]$ y $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpa})\text{Cl}_2]$.
6. Caracterizar los productos de los compuestos de coordinación $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L})_3](\text{BF}_4)_2$ y $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}')_2](\text{BF}_4)_2$.
7. Determinar la distribución de densidad electrónica, mediante cálculos computacionales, de los compuestos de coordinación $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L})_3](\text{BF}_4)_2$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}')_2](\text{BF}_4)_2$, $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpa})(\text{H}_2\text{O})(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$, $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpa})(\text{NO}_3)_2]$ y $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpa})\text{Cl}_2]$.

2. Metodología

A continuación, se describe la metodología empleada en el presente trabajo.

2.1. Reactivos

Todos los disolventes y productos químicos se utilizaron tal como se recibieron de Aldrich Chemical Co., Acros Organics, J.T. Baker y Tokyo Chemical Industry Co.

2.2. Caracterización de los compuestos de coordinación.

La caracterización de los compuestos de coordinación se llevó a cabo mediante espectroscopías UV-vis-NIR, Raman, infrarrojo, resonancia magnética nuclear, conductimetría y determinación de estructuras de rayos X. Los espectros electrónicos se realizaron en un espectrofotómetro Thermo Evolution Array en un rango de 200 a 1100 nm usando acetonitrilo como disolvente. También se obtuvieron espectros electrónicos en espectroscopía de reflectancia difusa en un espectrofotómetro UV-vis Shimadzu UV-2600 en el mismo rango. La espectroscopia infrarroja se realizó en un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier Shimadzu IRAffinity-1S con un módulo de ATR, en un rango de 4500 a 650 nm. La conductividad molar fue medida en un conductímetro Metrohm Touch Control-Conductivity Module 856 en una solución 0.1 mM de cada muestra. Para los compuestos níquel se montó un monocristal sobre fibra de vidrio. Los análisis de difracción se llevaron a cabo en un difractómetro Oxford Diffraction Gemini "A", equipado con un detector de área CCD, una fuente de rayos X de tubo sellado ($\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0,71073 \text{ \AA}$) y un monocromador de grafito. Para la corrección de datos y la integración estos, se utilizaron los paquetes de software CrysAlis PRO y CrysAlis RED [31]. Los datos recopilados se corrigieron por absorbancia, utilizando una corrección numérica analítica [32], con un modelo de cristal multifacético. La solución de la estructura y el refinamiento se llevaron a cabo con el software ShelX [33]. Para preparar el material gráfico se utilizó el software Mercury 4.0 [34] y Olex2 [35]. El refinamiento de mínimos cuadrados de matriz completa se llevó a cabo minimizando $(F_o^2 - F_c^2)^2$. Todos los átomos distintos al hidrógeno se refinaron anisotrópicamente. Los átomos de hidrógeno de las moléculas de agua (H - O) se localizaron mediante un mapa de diferencias y se refinaron isotrópicamente con $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,5$ para H - O. Los átomos de H

unidos a los átomos de C se colocaron en posiciones geoméricamente idealizadas y se refinaron como montados en sus átomos principales, con C — H = 0.95 y 0.98 Å con Uiso (H) de 1.2Ueq (C) y 1.5Ueq (C) para aromáticos y grupos metilo, respectivamente. Los datos de cristal y los detalles experimentales de las determinaciones de la estructura se enumeran en la tabla A1 en la sección de anexos.

2.3. Síntesis de los compuestos $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L})_3](\text{BF}_4)_2$ y $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}')_2](\text{BF}_4)_2$

Se sintetizaron y caracterizaron los compuestos de cobalto según la experiencia del grupo de trabajo y publicado en trabajos previos [36]. De manera general, para los compuestos $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L})_3]^{2+}$ (donde L = 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina, 3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina, 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina, 4,7-difenil-1,10-fenantrolina), la reacción de síntesis se llevó a cabo entre un equivalente de Co^{II} y tres equivalentes del correspondiente ligante diimínico, con grupos donadores N-N, en metanol, los cuales presentaron una tonalidad amarilla oscura; y para los compuestos $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}')_2]^{2+}$ (donde L' = terpiridina, 4-cloro-terpiridina) se empleó un equivalente de Co^{II} y dos equivalentes ligante; los cuales presentaron una tonalidad rojiza. La caracterización de estos compuestos ya se ha reportado en otros trabajos del grupo [37].

2.4. Síntesis de los compuestos $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpa})(\text{H}_2\text{O})(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$, $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpa})(\text{NO}_3)_2]$, $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpa})\text{Cl}_2]$ y $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{bipi})_3](\text{BF}_4)_2$

La síntesis del $[\text{Ni}(\text{tpa})(\text{H}_2\text{O})(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$ (tpa = tris(2-piridilmetil)amina) se llevó a cabo disolviendo 1 equivalente de la sal $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1×10^{-4} mol) en 15 mL de MeCN, posteriormente se agregó, lentamente y por goteo, 1 equivalente del ligante tpa (1×10^{-4} mol) previamente disuelto en un volumen mínimo de MeCN. La mezcla de reacción se dejó en agitación constante durante dos horas a temperatura ambiente. A continuación, se evaporó el disolvente y se precipitó con éter etílico para ser filtrado; posteriormente, el polvo obtenido se sometió a un proceso de cristalización por difusión líquido-vapor, disolviéndolo en la menor cantidad de acetonitrilo y se colocó en una cámara de éter a bajas temperaturas (4 °C) durante 7 días, obteniendo cristales de tonalidad morada, los cuales son adecuados para la difracción de rayos X de monocristal. Los cristales obtenidos se lavaron y filtraron

con éter y, finalmente, se desecaron con acetona en un mortero de ágata con pistilo. Bandas principales en IR (ATR, cm^{-1}), $\nu(\text{C}=\text{N})$ y $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1607, 1575, 1481, 1446, $\nu(\text{C}-\text{H})$ 3100, 3072, 3023, $\delta(\text{C}-\text{H})$ 780, 772, 762, $\nu_{\text{as}}(-\text{CH}_2)$ 2932, $\nu_{\text{s}}(-\text{CH}_2)$ 2875, ($\delta_{\text{s}} \text{CH}_2$) 1429, $\nu(\text{O}-\text{H})$ 3425, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 2944, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 2878, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2320, 2295, $\nu(\text{B}-\text{F})$ 1054. Espectro electrónico UV-Vis (MeCN) [λ_{max} , nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)] 835 (19), 533 (15). Reflectancia difusa λ_{max} : 878, 550 nm. $\Lambda(\text{MeCN}) = 295.8 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

El compuesto **[Ni^{II}(tpa)(NO₃)₂]** se sintetizó empleando la metodología antes descrita, pero utilizando la sal de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.02907 g) obteniendo cristales de tonalidad morada, los cuales son adecuados para la difracción de rayos X de monocristal. Bandas principales en IR (ATR, cm^{-1}), $\nu(\text{C}=\text{N})$ y $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1607, 1573, 1482, 1452, $\nu(\text{C}-\text{H})$ 3090, 3080, 3035, $\delta(\text{C}-\text{H})$ 783, 774, 765, $\nu_{\text{as}}(-\text{CH}_2)$ 2925, ($\delta_{\text{s}} \text{CH}_2$) 1429, $\nu_{\text{a}}(\text{NO}_3)$ 1387, $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_3)$ 1307. Espectro electrónico UV-Vis (MeCN) [λ_{max} , nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)] 888 (20), 546 (16). Reflectancia difusa λ_{max} : 892, 564 nm. $\Lambda(\text{MeCN}) = 156.4 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

La síntesis del **[Ni(tpa)(Cl)₂]** también se realizó de forma similar a la descrita para el compuesto **[Ni(tpa)(H₂O)(MeCN)](BF₄)₂** pero empleando $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.02376 g) y (0.02903 g) de *tpa*, ambos disueltos en metanol, obteniendo cristales de tonalidad azul, los cuales son adecuados para la difracción de rayos X de monocristal. Bandas principales en IR (ATR, cm^{-1}), $\nu(\text{C}=\text{N})$ y $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1604, 1574, 1487, 1434, $\nu(\text{C}-\text{H})$ 3101, 3067, 3026, $\delta(\text{C}-\text{H})$ 764, 734, y 722, $\nu_{\text{as}}(-\text{CH}_2)$ y $\nu_{\text{s}}(-\text{CH}_2)$ 2926, y 2829, ($\delta_{\text{s}} \text{CH}_2$) 1429. Espectro electrónico UV-Vis (MeCN) [λ_{max} , nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)] 998 (16), 632 (22). Reflectancia difusa λ_{max} : 974, 652 nm. $\Lambda(\text{MeCN}) = 110.3 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

La síntesis del compuesto tris de Ni^{II}, **[Ni^{II}(bipi)₃](BF₄)₂**, se llevó a cabo disolviendo 1 equivalente de la sal $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $1 \times 10^{-3} \text{ mol}$ (0.3403 g), en 5 mL de metanol anhidro, posteriormente, se agregaron lentamente y por goteo 3 equivalentes del ligante $3 \times 10^{-3} \text{ mol}$ (0.4686 g) previamente disueltos en 5 mL de CH_3OH . La mezcla de reacción se dejó en agitación constante durante dos horas a temperatura ambiente. El precipitado obtenido se lavó con éter etílico y fue filtrado al vacío. Bandas principales en IR (ATR, cm^{-1}), $\nu(\text{C}=\text{N})$ y $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1607, 1598, 1574, 1567, 1494, 1473, 1444, $\nu(\text{C}-\text{H})$ 3102, 3073, 3030, 3055, 3029, δ

(=C-H) 778,765,737, ν (B-F) 10564 cm^{-1} . Espectro electrónico UV-Vis (MeCN) [λ_{max} , nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)] 791 (7), 518 (12). Reflectancia difusa λ_{max} : 786, nm. $\Lambda(\text{MeCN}) = 520 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

2.5. Estudios electroquímicos

Se realizaron estudios electroquímicos como voltamperometrías cíclicas y cronoamperometrías en un potenciostato/galvanostato *Biologic SP-300* empleando soluciones de cada compuesto de coordinación 1 mM en Acetonitrilo (MeCN) ultra seco, con electrolito soporte hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF_6) 0.1M. Antes de preparar las soluciones, todos los compuestos se secaron a 100°C en una estufa de vacío por 24 horas. Se usó una celda convencional con un arreglo de tres electrodos. Como electrodo de trabajo (WE) carbón vítreo (diámetro, $\varnothing = 3 \text{ mm}$). Adicionalmente se realizaron estudios con electrodo de platino ($\varnothing = 1.6 \text{ mm}$) ya que los estudios espectroelectroquímicos se realizan con mallas de platino. Como contra electrodo (CE) un alambre de platino, como electrodo de pseudoreferencia (RE) un alambre de plata. Se usó como electrodo de referencia, un alambre de plata sumergido en solución de nitrato de plata (AgNO_3) 0.1 M en MeCN dentro de un compartimiento separado, conectado a través de una membrana porosa de disco *vykor*. Todos los potenciales se referenciarán al par Fc-Fc^+ , como recomienda la IUPAC [38].

Antes de cada medición las soluciones fueron burbujeadas con nitrógeno (N_2) o con dióxido de carbono (CO_2) por 5 minutos. La limpieza del electrodo de trabajo se realizó mediante un pulido manual con polvo de diamante ($0.1 \mu\text{m}$), para posteriormente, enjuagar con agua y colocarlo en un baño ultrasónico por un minuto. Se enjuagó de nuevo con agua y se secó con acetona. Los voltamperogramas se obtuvieron a diferentes velocidades de barrido a partir del potencial de circuito abierto (E_{OCP}) en sentido catódico. Para los cronoamperogramas se aplicaron distintos pulsos de potencial desde el E_{OCP} hasta el potencial deseado (determinado a partir de la respuesta voltamperométrica), empleando una ventana de tiempo de 1 s. La compensación de la caída óhmica (IR) se realizó mediante el método de retroalimentación positiva. El cálculo de la resistencia de la solución (R_u) se determinó mediante la medición de la impedancia (ZIR). Para la determinación de la constante catalítica de los sistemas se emplearon dos técnicas; análisis FOW [29] o mediante una serie de experimentos de cronoamperometría en presencia de CO_2 .

2.6. Caracterización Electroquímica

Para los experimentos electroquímicos se utilizó una celda de cuarzo de 0.5 mm de paso óptico, en la que se introdujo una malla de platino ópticamente transparente (figura 2.1). Se usó un alambre de platino como contraelectrodo y un alambre de plata como pseudoreferencia. Todos los experimentos se llevaron a partir del E_{OCP} hasta el potencial donde se observa el último proceso de reducción de cada complejo, determinado a partir de la respuesta voltamperométrica, con la medición simultánea de espectros UV-vis cada 5 segundos, durante 5 minutos. Los experimentos se llevaron a cabo en MeCN en presencia de TBAPF₆ 0.1 M saturado con N₂ o CO₂.

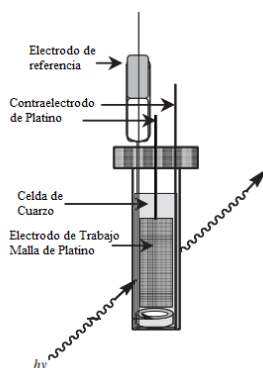


Figura 2.1. Celda para experimentos electroquímicos.

2.7. Caracterización de los productos.

Para los experimentos de macroelectrólisis se empleó una celda de dos compartimentos con electrodos de papel *Toray* con un área de 2 cm² aplicando un potencial a -2.20 V vs Fc-Fc⁺ durante 10 minutos con un potenciostato/galvanostato Biologic SP-300, usando 5 mL de solución saturada de CO₂ que contenía 1 mM de compuesto y 0.1 M de TBAPF₆ disuelto en acetonitrilo.

Los análisis para metanol y etanol se realizaron en un sistema de cromatografía líquida de ultra rendimiento (UPLC, *Ultra-Performance Liquid Chromatography*, por sus siglas en inglés) *Waters* modelo *Acquity H-Class*. El sistema UPLC dispone de un automuestreador de

refrigeración, un gestor de disolventes cuaternarios, un detector de índice de refracción (RI, *Refractive Index*, por sus siglas en inglés) modelo 2414 y un horno para la columna analítica. La determinación cromatográfica se realizó en una columna de intercambio catiónico *Biorad Aminex HPX-87H* (300 mm x 7.8 mm), utilizando una fase móvil de ácido sulfúrico 0.008 N a un flujo de 0.4 mL/min (modo isocrático), temperatura del horno de 30°C, temperatura de la celda RI de 35°C y volumen de inyección de 10 mL. Las alturas de los picos se midieron con el software de cromatografía *Empower3* (*Waters*). Como soluciones de referencia para la curva de calibración (tres repeticiones), se utilizaron soluciones de etanol o metanol: H₂O 0.7:0.7, 1.5:1.5, 3.1:3.1, 6.2:6.2, 12.5:12.5, 25:25 y 50:50 %%. Se buscó etanol o metanol por comparación de los tiempos de retención. Todas las soluciones de referencia y las muestras se filtraron utilizando una membrana de *naylon* de 0.2 mm.

Para la identificación del monóxido de carbono se utilizó un cromatógrafo de gases (CG) modelo *Thermo Scientific Trace 1300*. Se empleó una columna de cromatografía *Traceplot TG-BOND Msieve 5A*, de 0.32 mm x 30 mm x 30 m, para separar el gas objetivo. La detección se realizó mediante un detector de conductividad térmica (DCT) y la señal de salida se monitorizó con el software *Chromeleon* (versión 7.0). Para las mediciones, se inyectó una muestra de gas de 50 mL utilizando una jeringa hermética de gas (*Hamilton*) a través del puerto de inyección. Las temperaturas del inyector y del detector fueron de 120 °C y 100 °C, respectivamente. Para la separación por CG, la muestra se inyectó a través del bucle de muestra en la columna de separación, que se calentó a 50 °C, con una relación de separación de 30. Como gas acarreador, se utilizó He ultrapuro a un flujo de 5.0 mL/min. Los datos se estimaron mediante la integración automatizada del área bajo el perfil cromatográfico resuelto utilizando el software *Chromeleon* (versión 7.0). Las mediciones FT-IR se realizaron en un espectrofotómetro *Shimadzu IRAffinity-1S* con un módulo ATR en un rango espectral de 4500 a 650 cm⁻¹.

2.8. Cálculos Computacionales

Se realizaron cálculos computacionales según la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés) [39–41] con el software *Gaussian 09* [42] y la teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM por sus siglas en inglés) [43] mediante el software *AIMAll* [44]. Para los compuestos de cobalto se realizó una optimización de la geometría completa sin

restricciones de simetría utilizando el conjunto de tres parámetros de funcionalidad B3LYP [45–47] y el conjunto de base Lanl2mb [48, 49]; y para los compuestos de níquel se empleó el conjunto de base 6-311G(d,p) [42–46] y el funcional meta-híbrido-GGA m06-2x [54]. Para estimar la solvatación de los sistemas de níquel estudiados se usó el modelo de solvatación SMD [55].

3. Resultados

En el presente capítulo se describen los resultados obtenidos para los compuestos de coordinación de cobalto y níquel. En primera instancia se detallan los resultados de los sistemas de cobalto, para posteriormente exponer lo sucedido con la familia de compuestos de níquel.

3.1. Sistemas $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L})_3](\text{BF}_4)_2$ y $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}')_2](\text{BF}_4)_2$

En esta sección se describen todos los procedimientos empleados para el estudio de los compuestos de coordinación de Co^{II} como mediadores en la reacción de reducción de CO_2 , desde la síntesis y caracterización hasta la descripción de los orbitales moleculares. Así mismo, se presenta una breve comparativa con compuestos de coordinación de rutenio con ligantes diimínicos y la familia de compuestos de cobalto.

3.1.1. Respuesta electroquímica de compuestos de Cobalto II

La figura 3.1 muestra una serie de voltamperometrías cíclicas típicas de una solución 1 mM de $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{bipi})_3](\text{BF}_4)_2$ en $\text{MeCN} + \text{TBAPF}_6$ 0.1 M, a diferentes velocidades de barrido en su representación de corriente normalizada $i/v^{1/2}$. Se observan 3 señales de reducción Ic , IIc y IIIc con sus correspondientes señales de oxidación Ia , IIa y IIIa . Para el proceso de reducción Ic , los potenciales de pico $E_{\text{pc}}(\text{Ic})$ y $E_{\text{pa}}(\text{Ia})$ convergen en valores muy similares al cambiar la velocidad de barrido. La diferencia de potenciales de pico $\Delta E_{\text{p}} = E_{\text{pa}}(\text{Ia}) - E_{\text{pc}}(\text{Ic}) \approx 0.060\text{V}$ y el ancho a la mitad del pico $E_{\text{p}}(\text{Ic}) - E_{\text{p}1/2}(\text{Ic}) \approx 0.056\text{ V}$ [56], ambos independientes de la velocidad de barrido, son indicativos de una transferencia electrónica reversible monoelectrónica, asociada al par redox $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$. Por otro lado, los potenciales de pico para la señal IIc presenta un desplazamiento de 35 mV hacia valores negativos al aumentar la velocidad de barrido. A partir de velocidades de barrido mayores a 250 mV/s se observa la presencia de la señal IIa . El cociente $i_{\text{pc}}(\text{IIc}) v^{-1/2}/i_{\text{pa}}(\text{IIa}) v^{-1/2}$ presenta un incremento con el aumento de la velocidad de barrido, hasta llegar a un valor cercano a la unidad, característico de un mecanismo EC [56]. Cabe destacar que la corriente normalizada de la señal IIc presenta valores más altos con respecto a la señal Ic , sugiriendo una reducción bielectrónica. Considerando la reducción de dos electrones antes mencionada y la diferencia de potenciales de pico ΔE_{p} cercana a 0.056V, es posible atribuir al proceso II una transferencia electrónica

cuasireversible. De acuerdo con la literatura, se propone la disociación de un ligante bipi y un producto con geometría cuadrada $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{bipi})_2^2-(\text{bipi})_2]^-$ el cual se mantiene por la energía de estabilización del campo del ligante (*ligand-field stabilization energy*, LFSE por sus siglas en inglés) a consecuencia de la configuración electrónica d^8 presente en el Co^{I} del compuesto antes mencionado [57]. Esta disociación ha sido reportada en la literatura para derivados de Co, Fe, Ni y Ru con ligantes polipiridínicos [58–63].

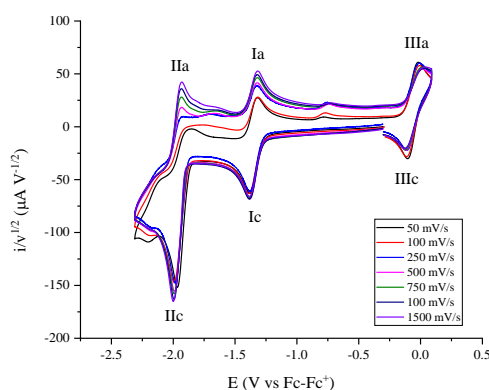
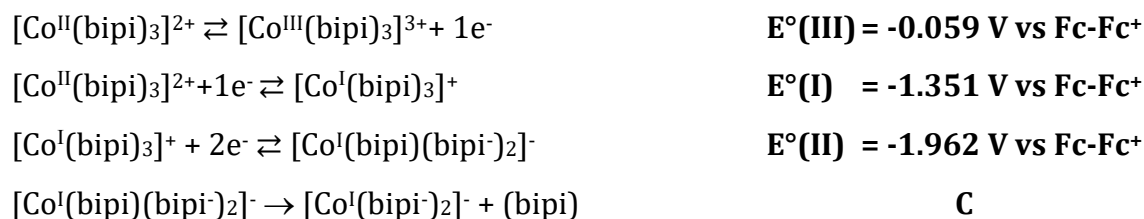


Figura 3.1. Voltamperometría cíclica de corriente normalizada de una solución 1 mM $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{bipi})_3](\text{BF}_4)_2$ en MeCN con TBAPF₆ 0.1 M como electrolito soporte, burbujeado con N₂ a partir de potencial de circuito abierto en sentido catódico. Electrodo de trabajo carbón vítreo.

Con respecto a los procesos IIIc y IIIa las corrientes normalizadas ($i/v^{1/2}$), los potenciales de pico y sus diferencias $\Delta E_p = E_{pa}(\text{IIIa}) - E_{pc}(\text{IIIc})$ varían con la velocidad de barrido, típico de una transferencia electrónica cuasireversible, en este caso asociado al par redox $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$. Para los procesos I, II y III, los potenciales de media onda se calcularon con la ecuación $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$, ver Tabla 3.1. De acuerdo con la evidencia presentada se propone el siguiente mecanismo:



Estas páginas fueron eliminadas debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública 2021, y con el Artículo 116 de la Ley General de Transparencia y Acceso a la Información Pública 2021.




Artículos publicados y participaciones en congresos

- **2021.** *The Role of Redox Potential and Molecular Structure of Co(II)-Polypyridine Complexes on the Molecular Catalysis of CO₂ Reduction.* Rebolledo-Chávez, J. P. F., Toral, G.T., Ramírez-Delgado, V., Reyes-Vidal, Y., Jiménez-González, M. L., Cruz-Ramírez, M., Mendoza, A., Ortiz-Frade, L. *Catalysts* 2021, Vol. 11, Page 948.
- 2021. *The role of molecular interaction between GOD and metal complexes on redox mediation processes.* Hernández-Padilla, G., Cruz-Ramírez, M., Rebolledo-Chávez, J.P.F., Ramírez, L.D., Ortiz-Frade, L. *Journal of Molecular Structure*, 2021, 1245, 131026.
- 2019. *Revisiting the role of π acceptor character of polypyridine ligands in the redox behavior of tris and bis Fe(II) complexes and in the electron transfer with glucose oxidase.* Cruz-Ramírez, M., Ramírez-Delgado, V., Rebolledo-Chávez, J.P.F., Ruiz-Azuara, L., Ortiz-Frade, L. *Inorganica Chimica Acta*, 2019, 495, 119015.
- **2018.** *Ruthenium tris bipyridine derivatives and their photocatalytic activity in [4 + 2] cycloadditions. An experimental and DFT study.* Rozenel, S.S., Azpilcueta, C.R., Flores-Leonar, M.M., Rebolledo-Chávez, J.P.F., Ortiz-Frade, L., Amador-Bedolla, C., Martin, E. *Catalysis Today*, 2018, 310, pp. 2–10.
- 2017. *Insight on the mechanism of molecular catalysis of CO₂ reduction with Fe(II)-polypyridine complexes.* Rebolledo-Chávez, J.P.F., Cruz-Ramírez, M., Patakfalvi, R., Tenorio Rangel, F.J., Ortiz-Frade, L. *Electrochimica Acta*, 2017, 247, pp. 241–251
- 8° Encuentro de Química Inorgánica. Presentación Oral, “*Estudio del mecanismo de catálisis molecular de la reducción de CO₂ con complejos de Fe(II) polipiridínicos*”
- 53° Congreso Mexicano de Química, 37° Congreso Nacional de Educación Química. Presentación Oral, “*Estudio del mecanismo de catálisis molecular de la reducción de CO₂ con complejos de Fe(II) polipiridínicos*”
- 24th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry Electrochemical Assembly at the Meso, Nano and Molecular Scale. Presentación Oral, “*Molecular Catalysis of CO₂ with Ni(II)-Polypyridine complexes*”
- 9° Encuentro de Química Inorgánica. Presentación Oral, “*Catálisis molecular de la reducción de CO₂ con compuestos de Ni(II) con ligantes polipiridínicos*”

- XXXIV Congreso nacional de la Sociedad Mexicana de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y 12th Meeting of the Mexican Selection of Electrochemical Society. Presentación Oral, *“Catálisis molecular de la reducción de CO₂ con compuestos de Ni(II) con ligantes polipiridínicos”*

Article

The Role of Redox Potential and Molecular Structure of Co(II)-Polypyridine Complexes on the Molecular Catalysis of CO₂ Reduction

Juan Pablo F. Rebolledo-Chávez ¹, Gionnany Teodoro Toral ¹, Vanesa Ramírez-Delgado ¹, Yolanda Reyes-Vidal ¹, Martha L. Jiménez-González ¹, Marisela Cruz-Ramírez ², Angel Mendoza ³ and Luis Ortiz-Frade ^{1,*}

¹ Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C. Parque Tecnológico Querétaro, Departamento de Electroquímica, 76703 Santiago de Querétaro, Mexico; jrebolledo@cideteq.mx (J.P.F.R.-C.); teodorogiovanny@gmail.com (G.T.T.); vanessaramdel@gmail.com (V.R.-D.); mreyes@cideteq.mx (Y.R.-V.); mjimenez@cideteq.mx (M.L.J.-G.)

² División de Química y Energías Renovables, Universidad Tecnológica de San Juan del Río, 76800 San Juan del Río, Mexico; mcruzr@utsjr.edu.mx

³ Centro de Química, Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Ciudad Universitaria, Col. San Manuel, 72570 Puebla, Mexico; angel.mendoza@correo.buap.mx

* Correspondence: lortiz@cideteq.mx or laofrade@gmail.com



Citation: Rebolledo-Chávez, J.P.F.; Toral, G.T.; Ramírez-Delgado, V.; Reyes-Vidal, Y.; Jiménez-González, M.L.; Cruz-Ramírez, M.; Mendoza, A.; Ortiz-Frade, L. The Role of Redox Potential and Molecular Structure of Co(II)-Polypyridine Complexes on the Molecular Catalysis of CO₂ Reduction. *Catalysts* **2021**, *11*, 948. <https://doi.org/10.3390/catal11080948>

Academic Editors: Charles E. Creissen and Souvik Roy

Received: 30 June 2021

Accepted: 4 August 2021

Published: 8 August 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract: In this work, we report the electrochemical response of a family of Co(II) complexes, [Co^{II}(L)₃]²⁺ and [Co^{II}(L')₂]²⁺ (L = 2,2'-bipyridine, 1,10-phenanthroline, 3,4,7,8-tetramethyl-1,10-phenanthroline, 5,6-dimethyl-1,10-phenanthroline, and 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline; L' = terpyridine and 4-chloro-terpyridine), in the presence and absence of CO₂ in order to understand the role of the redox potential and molecular structure on the molecular catalysis of CO₂ reduction. The tris chelate complexes exhibited three electron transfer processes [Co^{II}(L)₃]²⁺ ⇌ [Co^{III}(L)₃]³⁺ + 1e⁻, [Co^{II}(L)₃]²⁺ + 1e⁻ ⇌ [Co^I(L)₃]⁺, and [Co^I(L)₃]⁺ + 2e⁻ ⇌ [Co^I(L)(L⁻)₂]⁻. In the case of complexes with 1,10-phen and 2,2'-bipy, the third redox process showed a coupled chemical reaction [Co^I(L)(L⁻)₂]⁻ → [Co^I(L⁻)₂]⁻ + L. For bis chelate complexes, three electron transfer processes associated with the redox couples [Co^{II}(L)₂]/[Co^{III}(L)₂]³⁺, [Co^{II}(L)₂]²⁺/[Co^I(L)₂]⁺, and [Co^I(L)₂]⁺/[Co^I(L)(L⁻)] were registered, including a coupled chemical reaction only for the complex containing the ligand 4-chloro-terpyridine. Foot to the wave analysis (FOWA) obtained from cyclic voltammetry experiments allowed us to calculate the catalytic rate constant (k) for the molecular catalysis of CO₂ reduction. The complex [Co(3,4,7,8-tm-1,10-phen)₃]²⁺ presented a high k value; moreover, the complex [Co(4-Cl-terpy)₃]²⁺ did not show catalytic activity, indicating that the more negative redox potential and the absence of the coupled chemical reaction increased the molecular catalysis. Density functional theory (DFT) calculations for compounds and CO₂ were obtained to rationalize the effect of electronic structure on the catalytic rate constant (k) of CO₂ reduction.

Keywords: molecular catalysis; CO₂ reduction; Co(II)-polypyridine complexes; DFT calculations

1. Introduction

The transformation of carbon dioxide into value-added products has stimulated the creativity and curiosity of many generations of scientists [1]. This molecule represents an alternative carbon raw material that has the advantages of being renewable, cheap, safe, and nontoxic. Carbon dioxide can be transformed by biological, chemical, photochemical, reforming, inorganic, and electrochemical methods, with a wide variety of products [2].



Ruthenium tris bipyridine derivatives and their photocatalytic activity in [4 + 2] cycloadditions. An experimental and DFT study

Sergio S. Rozenel^a, Carlos R. Azpilcueta^a, Martha M. Flores-Leonar^b,
Juan P.F. Rebolledo-Chávez^c, Luis Ortiz-Frade^c, Carlos Amador-Bedolla^{b,*}, Erika Martin^{a,1}

^a Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química, UNAM, CDMX 04510, Mexico

^b Departamento de Física y Química Teórica, Facultad de Química, UNAM, CDMX 04510, Mexico

^c Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Pedro Escobedo, Querétaro 76703, Mexico



ARTICLE INFO

Keywords:

Photocatalysis

[4 + 2] cycloaddition

Ruthenium bipyridine derivatives

ABSTRACT

We report the study of a series of Ru-bipyridine (Ru-Bpy) complexes to correlate their photophysical and electrochemical properties to their performance in [4 + 2] cycloadditions, as a model reaction for electron transfer catalysis. Redox potentials, absorption and emission spectra, quantum yields and DFT calculations are presented to understand the catalytic transformation. The study shows that complex [Ru(Bpy)₃](PF₆)₂ is the more active photocatalyst, giving complete conversion to the product after 2 h reaction under white light. Any substitution in the *para* position of the Bpy ring decreases the reaction conversion. The [4 + 2] cycloaddition can be performed with different substrates and dienes, using either acetonitrile or nitromethane as solvents. Mechanistic studies suggest that the active catalyst for the transformation is [Ru(Bpy)₃]³⁺ and that the rate determining step is the oxidation of [Ru(Bpy)₃]²⁺ to generate the corresponding Ru³⁺ species.

1. Introduction

The utilization of solar light to fulfill the world's energy requirements is a top goal in sustainable chemistry [1]. Since the discovery of the Honda-Fujishima effect [2], photocatalysts have been demonstrated to be a very powerful tool to help achieving this goal [3]. This approach has allowed the development of technologies to produce hydrogen [4] or reduce CO₂ to methane and formaldehyde by coupling the photocatalyst with living organisms [5,6]. As photosensitizers, Ru and Ir complexes with bipyridine-type ligands are the most widely used, due to their strong absorption in the visible region, long lifetimes of their excited states and stability [7–9]. Although in the ground-state these species are poor oxidizing and reducing agents, once excited, they become strong electron transfer reagents [10]. After irradiation with visible light, the Ru atom transfers an electron to the bipyridine ligand (MLCT). The initially formed singlet-state undergoes rapid intersystem crossing to generate the triplet-state, lower in energy. For the Ru and Ir species, the triplet excited state has a long lifetime due to the spin forbidden decay to the ground state. This excited state is a strong electron donor species. At the same time, the *t*_{2g} hole in the metal allows it to act as a potent oxidizing agent [10].

In recent years, the photoactive properties of Ru and Ir complexes have also been used to perform unusual organic transformations [11]. These reactions include the formation of I–I bonds [12], asymmetric catalysis [13], Aza-Henry reactions [14], aromatic substitutions [15], and cycloadditions [11]. In 2009, it was demonstrated by Yoon and co-workers that photocatalysts allow [2 + 2] intramolecular cycloaddition reactions [16]. Further research by them and others have shown that Diels-Alder type [4 + 2] cycloadditions can also be achieved by using photocatalysts. In contrast with the thermal reaction, that requires both an electron-rich diene and an electron-deficient dienophile, the use of photocatalysts allows the transformation to occur with two electron-rich substrates [17,18]. For these types of transformations the mechanism is dependent upon the metal and ligands present in the photocatalyst. It has been reported that they can proceed by the redox pair Ru^{2+*}/Ru⁺, employing a Ru based photocatalyst with 2,2'-bipyridine ligands [17] or by a mechanism involving the species Ru^{2+*}/Ru³⁺, with bipyridine type ligands [17,18]. For both proposed mechanisms, the Ru complex acts as an initiator rather than a photocatalyst (Scheme 1). Once the Ru species generates the dienophile cation radical species that undergoes [4 + 2] cycloaddition with a diene, the radical cation product formed reacts with another molecule of dienophile to form the

Abbreviations: [MV][PF₆]₂, 1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridinium bis(hexafluorophosphate); Bpy, 2,2'-bipyridine; TBAPF₆, Tetra-*N*-butylammonium hexafluorophosphate

* Corresponding author.

E-mail addresses: carlos.amador@unam.mx, srozenel@gmail.com (C. Amador-Bedolla).

¹ In loving memory.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2017.05.021>

Received 15 February 2017; Received in revised form 27 April 2017; Accepted 5 May 2017

Available online 23 May 2017

0920-5861/ © 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

El Encuentro de Química Inorgánica y la Universidad Veracruzana



Universidad Veracruzana



Otorgan la presente

Constancia a:

Rebolledo-Chavez Juan Pablo Francisco, Mendoza Martinez Ángel Gabriel, Ortiz-Frade Luis Antonio

Por la presentación del trabajo en modalidad Oral, titulado:

O-29. Catálisis molecular de la reducción de CO₂ con compuestos de Ni(II) con ligantes polipiridínicos

Durante el 9° Encuentro de Química Inorgánica, celebrado en la Unidad de Servicios Bibliotecarios y de Información (USBI), Ixtaczoquitlán, Veracruz, del 25 al 28 de Junio del 2019.

Dra. Esmeralda Sánchez Pavón

Dr. Raúl Colorado Peralta

M.C. Luis Alberto Sánchez Bazán





La Sociedad Mexicana de Electroquímica

otorga el presente:

RECONOCIMIENTO

a

Rebolledo Chávez Juan Pablo Francisco, Luis Antonio Ortiz Frade y Mendoza Martínez Ángel Gabriel

Por su destacada participación en el simposio de Electroquímica Analítica en la modalidad de presentación oral, con el trabajo

“Catálisis Molecular de la reducción de CO₂ con Compuestos de Ni(II) con Ligantes Polipiridínicos”

En el marco de celebración del XXXIV Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y el 12th Meeting of the Mexican Selection of Electrochemical Society del 2 al 6 de junio / 2019, en la ciudad de Querétaro, MÉXICO.

Dr. Ricardo Orozco Cruz

Presidente

Sociedad Mexicana de Electroquímica

2017-2019

Dra. Julieta Torres González

Directora General

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C.

Sociedad Química de México, A.C.

“La química nos une”

otorga la presente

Constancia

a

**Juan Pablo Francisco Rebolledo-Chávez, Luis Ortiz-Frade,
José Francisco Tenorio.**

por su participación presentando el
Trabajo Profesional en Modalidad Oral titulado

**Estudio del mecanismo de catálisis molecular de
la reducción de CO₂ con complejos de Fe(II) polipiridínicos.**

53° Congreso Mexicano de Química
37° Congreso Nacional de Educación Química
2 al 5 de octubre
Ciudad de México, México, 2018.


Dra. María del Jesús Rosales Hoz
Presidente Nacional


Dr. Ignacio González Martínez
Presidente de Congresos



53° Congreso Mexicano de Química

37° Congreso Nacional de Educación Química



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”