



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Farmacia

**Estudio espectro- electroquímico de compuestos de Ni en la
reducción electroquímica de CO₂**

Tesis para obtener el grado de:
Licenciatura en Químico Farmacobiólogo

Presenta:
Víctor Sánchez Meneses

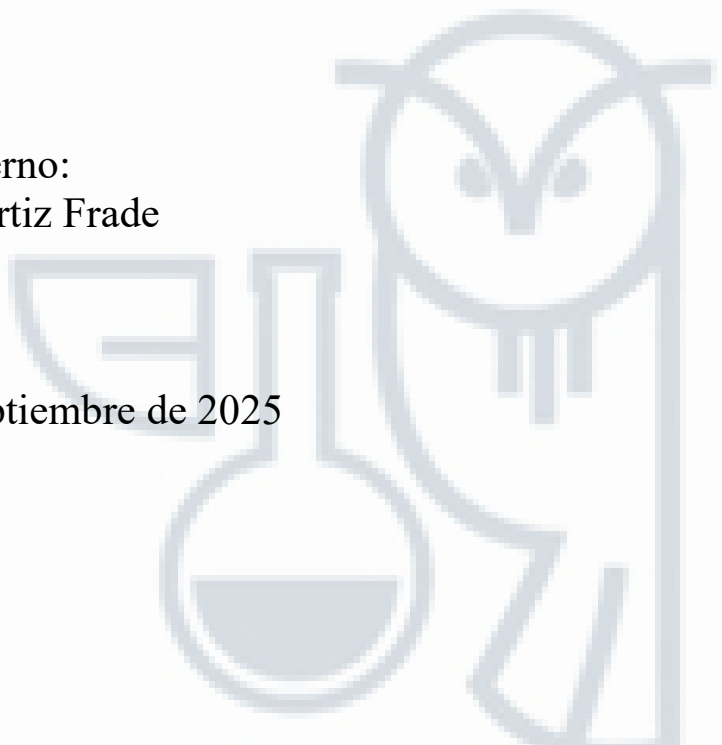
Matrícula:
201943672

Directora interna:
M. E. S Teresa Pacheco Álvarez

Director externo:
Dr. Gilberto Rocha Ortiz

Asesor de externo:
Dr. Luis Antonio Ortiz Frade

H. Puebla de Zaragoza, septiembre de 2025





Esta tesis se realizó en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ) en el marco y con financiamiento del proyecto **“Efecto del mediador redox de compuestos de coordinación en la cinética de formación de productos de la catálisis molecular del CO₂, usando técnicas in-situ de espectroelectroquímica FT-IR y métodos de química computacional.**

Convocatoria de Ciencia Básica y de Frontera 2023-2024, CBF2023-2024-3108

Agradecimientos

A Dios, primeramente, porque sin él, nada hubiera sido posible. Agradezco su guía en los momentos de duda, su fortaleza en los instantes de cansancio y su amor que me sostuvo en este recorrido. Gracias por abrir caminos, por darme salud, esperanza y fe, y por recordarme siempre que cada esfuerzo tiene su recompensa.

A mis padres, **Víctor Sánchez Rodríguez y Maribel Meneses Meneses**, les debo todo lo que soy y lo que he logrado. Gracias, papá y mamá, por su amor inmenso, por los sacrificios que hicieron para que yo pudiera llegar hasta aquí, por enseñarme que el trabajo honesto y la perseverancia son la base de cualquier triunfo. Cada consejo, cada ejemplo y cada gesto de cariño han sido faros que me guiaron en medio de las dificultades. Este logro no es solo mío, también es suyo, porque en cada página escrita y en cada paso dado estuvieron ustedes conmigo.

A mis hermanas, **Miriam, Guadalupe, Mariana y Montserrat**, quienes han sido parte esencial de mi vida. Gracias por sus palabras de aliento, por su compañía en los momentos en que más lo necesité y por recordarme que la familia siempre es un refugio. Ustedes me han dado fuerza con su cariño y me han motivado a no rendirme. Este triunfo también les pertenece, porque cada sonrisa y cada gesto suyo me acompañaron en este camino.

A mis amigas, **Yesenia, Naomi y Rosa**, les agradezco profundamente por su amistad leal, por las risas que iluminaron los días de mayor cansancio, por el apoyo en los momentos de estrés y por demostrarme que la vida universitaria no solo se trata de estudio, sino también de compartir experiencias que se convierten en recuerdos imborrables. Gracias por estar siempre a mi lado, por escucharme, animarme y hacerme sentir acompañado en este viaje.

A **Sandra**, compañera de este proceso y amiga especial, con quien compartí momentos únicos durante nuestras investigaciones. Las dificultades, los desvelos y también las alegrías fueron más llevaderos gracias a tu compañía. Tu apoyo y tu presencia hicieron de esta etapa algo inolvidable, dejando recuerdos que siempre guardaré con afecto.

A mis directores de tesis, quienes con su guía marcaron una huella en mi formación académica y personal:

A la mi Profesora **Teresa Pacheco Álvarez**, por transmitirme su conocimiento y pasión por el aprendizaje. Sus clases siempre fueron fuente de inspiración, y gracias a ellas descubrí el valor de estudiar con disciplina y entusiasmo. También le agradezco por la paciencia y la confianza que depositó en mí, por motivarme a seguir adelante y por enseñarme que el conocimiento se comparte con generosidad.

Al Doctor **Gilberto Rocha Ortiz**, quien me brindó no solo sus conocimientos en mi tema de tesis, sino también su amistad sincera. Gracias por cada momento de enseñanza, por las pláticas llenas de aprendizajes y por mostrarme que el trabajo en equipo también puede convertirse en un lazo de compañerismo.

Al Doctor **Luis Antonio Ortiz Frade**, por confiar en mí y en mi trabajo, por su apoyo constante y por brindarme también respaldo en momentos cruciales durante mi estancia de investigación. Su confianza y generosidad me dieron la seguridad de que podía alcanzar esta meta, y por ello siempre le estaré profundamente agradecido.

Cada persona que me acompañó en este proceso, con sus palabras, su apoyo o simplemente con su presencia, dejó una huella imborrable en mi vida. A todos ustedes, les dedico este logro, porque sin su ayuda, compañía y cariño, este camino habría sido mucho más difícil.

Con todo mi corazón, gracias. Los llevo conmigo en cada paso de mi vida, y este logro se los ofrezco como muestra del profundo agradecimiento que siento hacia cada uno de ustedes.

- Víctor Sánchez Meneses

Índice

1. Antecedentes	6
1.1. Problemática del CO₂	6
1.2 Transformación del CO₂	6
1.3 Reducción electroquímica de CO₂	7
1.4 Electrocatálisis de la reducción del CO₂	8
1.5 Catálisis molecular de la reducción de CO₂ con compuestos de coordinación	9
1.6 Catálisis molecular para la reducción de CO₂ con complejos metálicos	10
1.7 Estudios espectro-electroquímicos en la reducción electroquímica del CO₂	13
Planeamiento del problema	14
Objetivos	15
Hipótesis	16
Justificación	16
2. Desarrollo experimental	17
2.1 Materiales y reactivos	17
2.2 Síntesis de los complejos de coordinación de [Ni(2,2'-bipi)₃](BF₄)₂	18
2.3 Técnicas de caracterización de los compuestos de coordinación	18
2.3.1 Espectroscopía UV-vis	18
2.3.2. Espectroscopia infrarroja (IR)	19
2.4 Estudios electroquímicos	19
2.4.1 Estudios de voltamperometría cíclica en presencia de N₂	19
2.4.2 Estudios de voltamperometría cíclica en presencia de CO₂	20
2.5 Estudio espectro-electroquímico UV-vis de los compuestos en presencia de N₂	20
2.6 Estudio espectro-electroquímico UV-vis de los compuestos en presencia de CO₂	20
2.7 Diseño de la celda de espectro-electroquímica FT-IR	21
2.7.1 Mediciones IR en solución de los compuestos de coordinación en presencia de N₂	22
2.7.2 Mediciones IR en solución de los compuestos de coordinación en presencia de CO₂	22
2.8 Cálculos de DFT de los compuestos de coordinación y del CO₂	22
3. Resultados	22
3.1. Respuesta electroquímica de ferroceno	22
3.2. Respuesta electroquímica del complejo de [Ni(2,2'-bipi)₃](BF₄)₂ en presencia de N₂	23
3.2.2 Estudios de voltamperometría cíclica de [Ni(2,2'-bipi)₃](BF₄)₂ en presencia de CO₂	26
3.3 Estudio espectro-electroquímico UV-vis de los compuestos en presencia de N₂	30

3.6.2 Mediciones IR en solución de los compuestos de coordinación en presencia de N₂.....	42
3.6.3 Mediciones IR en solución de los compuestos de coordinación en presencia de CO₂.....	43
3.7 Cálculos de DFT de los compuestos de coordinación y del CO₂.....	44
4.0 Conclusiones	48
5.0 Bibliografía	49
6.0 Anexos	53

1. Antecedentes

1.1. Problemática del CO₂

Las emisiones de CO₂ han traído consigo grandes cambios ambientales que han empeorado año tras año. Con el inicio de la revolución industrial, el ser humano ha aumentado la demanda de energía fósil. Si bien este periodo ayudó a tener avances significativos en nuestra calidad de vida, trajo consigo uno de los mayores problemas a los que nos enfrentamos hoy en día: el cambio climático, ocasionado principalmente por el aumento de las concentraciones de CO₂ en la atmósfera. Las emisiones excesivas de este gas causan lo que hoy en día se conoce como efecto invernadero, lo que ocasiona el aumento de la temperatura media en nuestro planeta, la acidificación de los océanos y el derretimiento de los glaciares y, por ende, la pérdida de biodiversidad y la degradación de los ecosistemas, entre otros problemas ambientales que causarán daños en la tierra lugar del que dependemos para sobrevivir [1]. Según la Red de Vigilancia de la Atmósfera Global de la OMM, en 2004 la concentración de CO₂ en la atmósfera era de 377 ppm, mientras que en 2023 alcanzó las 420 ppm, esto quiere decir que hubo un aumento del 11,4% en tan solo 20 años. Los niveles de CO₂ en la atmósfera no se han visto en la historia de la humanidad, afirma la responsable científica de la OMM, Oksana Tarasova, pues la última vez que se vieron 400 ppm de CO₂ fue hace entre tres y cinco millones de años [2]. El mismo informe de la OMM dice que entre 1990 y 2023 el efecto del aumento de temperatura en el clima aumentó un 51,5% y, según los datos del Índice Anual de Gases de Efecto Invernadero de la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica el CO₂ representó más del 80% de este aumento. Con lo anterior, se puede decir que los planes climáticos que se tienen en la actualidad para reducir la producción de CO₂ no son lo suficientemente eficientes para impedir que el calentamiento global afecte, además de lo anteriormente mencionado, a las economías de cada país y los medios de subsistencia disponibles en la actualidad.

1.2 Transformación del CO₂

La transformación de CO₂ en productos de valor agregado ha generado en la comunidad científica un interés particular en la búsqueda de fuentes de combustible alternativas debido a la abundancia que hay de este en la atmósfera. De hecho, el CO₂ se puede transformar

mediante diferentes procesos como los químicos, biológicos, fotoquímicos reformación, inorgánicos y electroquímicos en una amplia variedad de productos. [3]

En el área electroquímica, es posible transformar el CO₂ mediante la presencia de donadores de protones en distintos productos de reacción, como los son el monóxido de carbono, el ácido fórmico, el metanol y el metano, entre algunos otros más como se menciona en la siguiente tabla. [4]

Tabla 1. Procesos de reacción de CO₂ con distintos donadores protónicos y potenciales de reducción

Reacción	E° (V) vs. ENH
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCO}_2\text{H}$	-0,61
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,52
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,48
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0,38
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,24

1.3 Reducción electroquímica de CO₂

La reducción del CO₂ se lleva a cabo bajo potenciales muy negativos y con una transferencia de electrones lenta. Esto es de esperarse, pues la molécula del CO₂ es relativamente pequeña, además de que requiere de elevadas energías de solvatación y de reorganización, lo que implicarían diferentes rutas de reducción como a continuación se ilustra ^[5]:

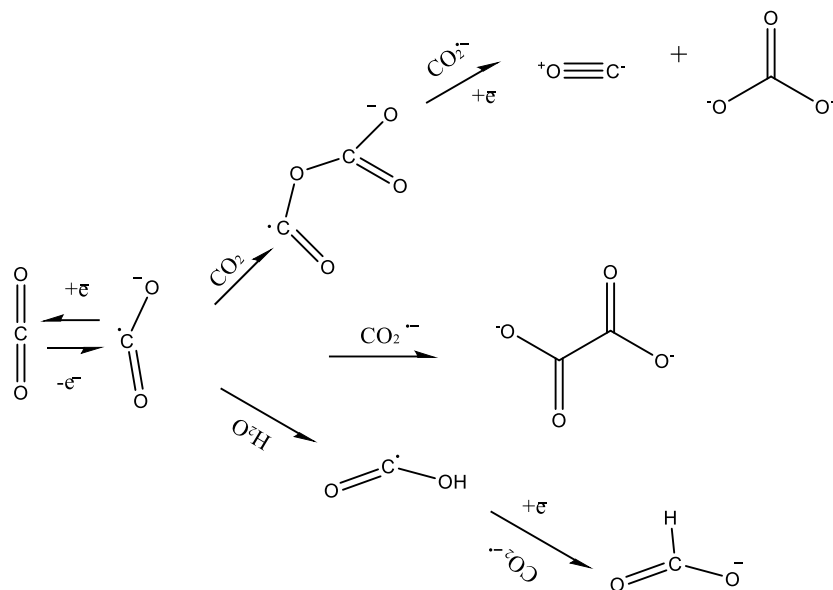


Figura 1. Distintas rutas en el mecanismo de reducción electroquímica de CO_2 .

La ruta superior muestra que el mismo sustrato reacciona con el radical anión, esto genera un mecanismo de tipo ECE-DESP (Electroquímico-Químico-Electroquímico o Desproporción), dado que el radical que se generó es más sencillo de reducir que el mismo CO_2 , pues se requiere de una menor energía, lo que da lugar a la formación de carbonato y monóxido de carbono. La segunda ruta muestra la dimerización entre dos radicales aniones, dando lugar a que se forme el anión divalente oxalato. En la ruta inferior, al agregar agua al medio de reacción, se muestra que el radical anión obtiene una protonación, formando un radical más fácil de reducir a comparación del CO_2 inicial, lo que también causa un mecanismo ECE-DESP con una estequiometría de dos electrones.

1.4 Electrocatálisis de la reducción del CO_2

Se requiere de una elevada energía de activación para transformar de manera electroquímica el CO_2 a $\text{CO}_2^{\bullet-}$, por lo que esta energía se puede disminuir utilizando distintos electrodos modificados con nanoestructuras de semiconductores y de metales de transición, esto debido a que hay un incremento de sitios catalíticos, por lo que habrá un incremento de la cinética electródica. [6,7] Si bien la composición química de un material de electrodo ejerce una influencia innegable en su desempeño catalítico, no se debe subestimar la contribución crucial de otros factores intrínsecos al material. Entre estos, destacan las características cristalográficas y geométricas, así como la naturaleza y la densidad de defectos presentes en

su estructura. La diferencia entre las propiedades del seno del metal y las propiedades que manifiesta su superficie reviste una importancia crucial, especialmente en el ámbito de la electrocatálisis, por lo tanto, se plantea desafíos significativos en el control preciso de las propiedades electrocatalíticas de un material. [6]

1.5 Catálisis molecular de la reducción de CO₂ con compuestos de coordinación

De manera alterna, existe otro enfoque para catalizar reacciones redox mediante el uso de moléculas como catalizadores, ya sea en solución o inmovilizados sobre la superficie del electrodo [6]. Como definición, un catalizador molecular es un agente que transfiere electrones y que tiene un potencial termodinámico E^0 cercano a la reacción que se va a catalizar, con una constante de transferencia heterogénea (k^0) alta, es decir, una cinética electrónica rápida. Asimismo, se necesita presente una alta velocidad de transferencia electrónica homogénea para la oxidación o la reducción química de los sustratos a productos (k_{cat}) [7-8]. El mecanismo propuesto para la reducción de dióxido de carbono catalizada por compuestos de coordinación conlleva 3 rutas:

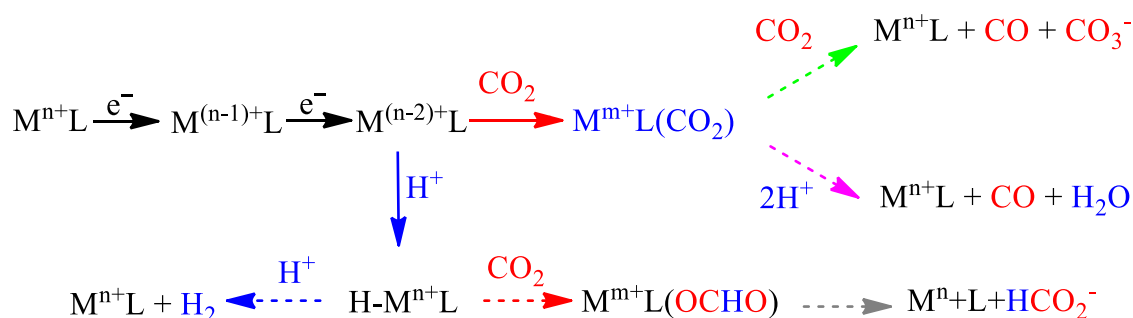


Figura 2. Reducción del dióxido de carbono catalizada por un centro metálico (M^{n+}) de un compuesto de coordinación.

El proceso inicial involucra la ganancia secuencial de dos electrones por el centro metálico del catalizador, lo que resulta en la formación de la especie $[M^{(n-2)+}L]^+$. A esta especie se une una molécula de CO₂, generando el intermediario $M^{m+}L(CO_2)$ (esquema adjunto, flecha roja). Desde este punto, se presentan dos vías de reacción. Una de ellas implica la ruptura de un enlace C-O, seguida por la liberación de monóxido de carbono (CO) y la formación de carbonato (esquema adjunto, flecha verde discontinua). La otra vía se activa en presencia de protones, donde la protonación facilita la ruptura del enlace C-O, llevando a la formación de CO y agua (H₂O) (esquema adjunto, flecha rosa discontinua).

Por otro lado, la adición de un protón a la forma reducida del catalizador (esquema adjunto, flecha azul) conduce a la formación de un hidruro metálico intermedio, $H-M^{n+}L$. Este hidruro puede seguir dos caminos competitivos: reaccionar con CO_2 para producir formiato ($HCOO^-$) (esquema adjunto, flecha roja discontinua) o reaccionar con un protón para generar hidrógeno molecular (H_2) (esquema adjunto, flecha azul discontinua). La acidez del medio de reacción puede influir en la proporción de los productos monóxido de carbono, formiato e hidrógeno gas [14]. Investigaciones recientes han demostrado que la adición de donadores de protones, independientemente de su fuerza ácida, favorece principalmente la formación de CO como producto de la reacción.

Es importante señalar que, basándose en el mecanismo descrito para la catálisis mediada por compuestos de coordinación, los factores que determinan la eficiencia en la reducción del CO_2 son la facilidad con la que el centro metálico acepta electrones y la capacidad de la especie reducida para coordinar la molécula de CO_2 . Estas etapas se reflejan en los parámetros esenciales de la catálisis molecular, tales como el sobrepotencial, la constante catalítica y la selectividad hacia un producto específico

1.6 Catálisis molecular para la reducción de CO_2 con complejos metálicos

La reducción electroquímica de CO_2 presenta un desafío significativo debido a la alta energía de activación requerida para la formación del radical anión $CO_2^{\cdot-}$. Para superar esta barrera, la catálisis molecular emerge como una estrategia prometedora. Esta técnica implica el uso de moléculas, típicamente complejos de metales de transición, que facilitan la transferencia de electrones al CO_2 , reduciendo así el sobrepotencial y mejorando la cinética de la reacción. [6,9]

Los complejos de metales de transición han demostrado ser catalizadores eficaces en la reducción de CO_2 (ver tabla 2) [6], especialmente aquellos que poseen sitios de coordinación vacantes para la activación de la molécula de CO_2 . Estos complejos se pueden clasificar según sus ligandos, incluyendo complejos porfirínicos, ftalocianinas, macrocíclicos, fosfínicos y polipiridínicos. [10]

Tabla 2. Complejos con ligantes polipiridínicos empleados para la reducción de CO₂

Complejo	Productos	E ⁰	Medio
Catálisis homogénea			
<i>fac</i> -Re(bpy)(CO) ₃ Cl	CO	-1.3,- 1.5,- 1.25	MeCN, DMF, 9-1 DMF-H ₂ O
<i>fac</i> -Re(dmbpy)(CO) ₃ Cl	CO		MeCN
<i>fac</i> -Re(pty)(CO) ₃ Cl	CO		DMSO
Re(bpy)(CO) ₃ L L: Cl, CF ₃ SO ₃ ⁻ , MeCN, P(OEt)	CO, HCO ₂ ⁻		MeCN, THF
Re(bpy)(CO) ₃ py	CO		MeCN efecto sinérgico de ácidos débiles de Bronsted
Ru(bpy) ₂ CO ₂ Ru(bpy) ₂ (CO)Cl	CO, HCO ₂ ⁻ , H ₂	-1.25	1-1 DMF
Ru(bpy) ₂ (CO)H	CO, HCO ₂ ⁻	-1.35	MeCN+H ₂ O
Ru(dmbbbpy)(bpy) ₂	(CO) ₂ ²⁻	-1.26	MeCN
[Ru(dmbbbpy)(bpy) ₂] ₂	HCO ₂ ⁻	-1.36	MeCN+H ₂ O
Ru(bpy) ₂ (dpq)] ₂ IrCl ₂ Ru(bpy) ₂ (dpb)] ₂ IrCl ₂	HCO ₂ ⁻	-1.51 -1.41	MeCN
Ru(bpy) ₂ CO ₂ Ru(bpy)(tpy)(CO)	CO, HCO ₂ ⁻ , HCHO, CH ₃ OH, H(O)CCO ₂ HOCH ₂ CO ₂	-1.46	8-2 EtOH-H ₂ O a - 20°C
Ru(bpy) ₂ (tpy)(qu)(CO) Ru(bpy)(napy) ₂ (CO) ₂	CH ₃ COCH ₃	-1.31	DMSO+(CH ₃) ₄ N ⁺

Cis-Rh(bby)(O₃SCF₃)₂	HCO ₂ ⁻	-1.05	MECN+H ₂ O
Os(bpy)₂(CO)H	CO, HCO ₂ ⁻	-1.15 -1.45	MECN+H ₂ O
Rh(η-Me₅C₅(bpy)Cl	HCO ₂ ⁻	-1.3	MECN+H ₂ O
Rh(L)₂Br₂, Ir(L)₂Cl₂ L: bmp, dpr, dpq, dpb	HCO ₂ ⁻	-0.9	MeCN
Ru(dmbbbpy)(bpy)₂	(CO) ₂ ²⁻	-1.26	MeCN+H ₂ O
[Ru(dmbbbpy)(bpy)₂]₂	HCO ₂ ⁻	-1.36	
Ni(bpy)₃	CO	-1.0	MeCN
CO, Fe, Ni, Cu (fen)₃	CO, HCO ₂ ⁻	-	DMSO
Co(qpy)(OH)₂ Ni(qpy)(MeCN)	CO	-1.45	MeCN
CO, Fe, Ni, L₂ L: dapa, tppz, tptz, tpen, tpy, vtpy, Br-dapa, vdapa, dapb, dapep			MeCN, DMF
PdCl₂L₂, L: pyra, 3mpyra, 4mpy	HCO ₂ ⁻	-0.77	MeCN
Pd, CO(PPh₃)L, L: 2m8OHqu2OHqx1OHiq3OHiqudmbpy, 4mphen	CO CO, HCO ₂ ⁻	-1.01	MeCN MeCN+H ₂ O

Dentro de esta amplia gama, los complejos polipiridínicos han recibido una atención considerable debido a su versatilidad y capacidad para estabilizar múltiples estados de oxidación del metal. Se han reportado numerosos estudios sobre complejos de níquel, cobalto, renio, rutenio, rodio, iridio, osmio y manganeso con ligandos polipiridínicos, que muestran una actividad catalítica significativa en la reducción de CO₂. [13-16]

En particular, los complejos de níquel con ligandos bipyridínicos, como el [Ni(2,2'-bipyridina)₃]BF₄, son de interés debido a su potencial para la reducción de CO₂ a monóxido de carbono (CO). Aunque se han realizado investigaciones sobre complejos de níquel con

ftalocianinas y ligandos macrocíclicos, la comprensión detallada de los mecanismos de reacción y la optimización de la eficiencia catalítica aún requieren una mayor exploración.

Es crucial destacar que la actividad catalítica de estos complejos está influenciada por varios factores, incluyendo la presencia de sitios de coordinación vacantes, la naturaleza del ligando, el estado de oxidación del metal y las condiciones de reacción.

A pesar de los avances significativos en este campo, la comprensión de los mecanismos de reacción, especialmente para complejos inertes a la sustitución, sigue siendo limitada. Por lo tanto, se necesitan más estudios para dilucidar los modos de coordinación del CO₂ y para establecer una correlación clara entre la estructura del catalizador y su actividad.

En este trabajo, se evidencia que los complejos de níquel polipiridínicos, como el [Ni(2,2'-bipiridina)₃]BF₄, representan una clase prometedora de catalizadores para la reducción electroquímica de CO₂. La investigación continua en esta área, con un enfoque en la elucidación de los mecanismos de reacción y la optimización de la eficiencia catalítica, es esencial para el desarrollo de tecnologías sostenibles para la conversión de CO₂.

1.7 Estudios espectro-electroquímicos en la reducción electroquímica del CO₂

La reducción electroquímica del CO₂ ha despertado gran interés en años recientes, ya que permite transformar un gas de efecto invernadero en productos de valor agregado como monóxido de carbono, ácido fórmico, metanol o metano. Sin embargo, su alta estabilidad química y los complejos procesos de transferencia de electrones y protones involucrados dificultan su conversión. Ante este reto, los estudios espectro-electroquímicos han surgido como una herramienta clave para comprender la naturaleza de los procesos redox y las interacciones entre catalizadores y CO₂.

La espectro-electroquímica combina técnicas espectroscópicas (UV-vis, IR) con métodos electroquímicos (voltamperometría, cronoamperometría) permitiendo monitorear en tiempo real los cambios estructurales y electrónicos de una especie bajo potencial controlado. Esta técnica resulta especialmente útil en el estudio de catalizadores moleculares como los complejos metálicos, ya que facilita la detección de intermedios, la evaluación de la reversibilidad del sistema y la comprensión de los mecanismos de reacción.

Diversos estudios han demostrado la utilidad de esta técnica. Savéant y colaboradores, por ejemplo, estudiaron la reducción de CO₂ mediada por complejos de renio y rutenio, identificando especies intermedias metal-CO₂ y correlacionándolas con su eficiencia catalítica [28, 29]. De igual forma, Bourrez empleó espectro-electroquímica para analizar el complejo [Mn(bipy)(CO)₃Br], revelando la formación de una especie catalíticamente activa durante la reducción [30]. Por su parte, Isaacs y coautores realizaron estudios en complejos de Ni(II) con ligandos macrocíclicos, observando que el CO₂ puede coordinarse al metal tras una reducción previa [31].

En este contexto, técnicas como la espectroscopía UV-vis permiten identificar transiciones electrónicas relacionadas con la reducción del complejo, mientras que la espectroscopía FTIR resulta particularmente útil para observar la formación de productos en condiciones catalíticas [32].

Los estudios espectro-electroquímicos permiten, así, obtener evidencia directa sobre la participación del catalizador en la activación del CO₂, además de proporcionar información sobre la estabilidad y regeneración del sistema catalítico. Por ello, en el presente trabajo se implementan estas herramientas para estudiar el comportamiento del complejo [Ni(2,2'-bipiridina)₃]BF₄ en condiciones controladas, con el fin de profundizar en su potencial como mediador redox en la reducción del CO₂.

Planeamiento del problema

Los compuestos de coordinación de ligandos polipiridínicos con metales abundantes en la corteza terrestre, como el níquel, han demostrado ser candidatos prometedores para la reducción de CO₂ y la producción de combustibles líquidos. Sin embargo, la relación entre la estructura química de estos compuestos y los parámetros fundamentales de la catálisis molecular del dióxido de carbono aún no se comprende completamente.

En el presente trabajo, se propone un estudio detallado del complejo [Ni(2,2'-bipiridina)₃]BF₄ con el objetivo de elucidar su capacidad para la reducción electroquímica de CO₂. Se investigará específicamente cómo la estructura de este complejo de níquel, con tres ligandos de 2,2'-bipiridina, influye en su actividad catalítica.

Se llevará a cabo una caracterización exhaustiva del complejo mediante técnicas espectroscópicas y electroquímicas para determinar sus propiedades redox y estructurales. Se estudiará la respuesta electroquímica del $[\text{Ni}(2,2'\text{-bipiridina})_3]\text{BF}_4$ en presencia y ausencia de CO_2 , utilizando acetonitrilo como disolvente, para evaluar su capacidad para reducir el dióxido de carbono.

Además, se realizarán cálculos computacionales para complementar los resultados experimentales y proporcionar una comprensión más profunda del mecanismo de reacción. Estos cálculos permitirán analizar la estructura electrónica del complejo, la interacción con el CO_2 y la energía de las posibles vías de reacción.

Objetivos

Objetivo general

Estudiar mediante las técnicas electroquímicas, espectro-electroquímica UV-vis in situ y la química computacional el efecto del centro metálico, de la saturación en la esfera de coordinación, la presencia de sitios disponible para la sustitución de CO_2 y la presencia de ligantes polipiridínicos flexibles en mediadores redox, en la cinética de formación de productos de catálisis molecular del CO_2 .

Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar mediadores redox con metales abundantes en la tierra y ligantes polipiridínicos del tipo $[\text{Ni}(2,2'\text{-bipiridina})_3]\text{BF}_4$
- Estudiar mediante las técnicas de voltamperometría cíclica, cronoamperometría y espectro- electroquímica Uv-vis, los compuestos de coordinación del tipo $[\text{Ni}(2,2'\text{-bipiridina})_3]\text{BF}_4$ en presencia y en ausencia de CO_2 .
- Presentar el diseño de una celda de espectroelectroquímica FT-IR.
- Obtener mediante cálculos de DFT los perfiles energéticos de los posibles mecanismos de reacción, de mediadores $[\text{Ni}(2,2'\text{-bipiridina})_3]\text{BF}_4$ con CO_2 para correlacionarlos con la cinética de formación de los productos generados en la reducción electroquímica de CO_2 .

Hipótesis

- El uso de la técnica de espectro-electroquímica UV-vis, y métodos de química computacional permitirán elucidar el efecto del mediador redox en la cinética de formación de productos de la catálisis molecular del CO₂.
- Los mediadores redox que presenten saturación en la esfera de coordinación, reducciones multi- electrónicas, ligantes polipiridínicos flexibles y potenciales redox más negativos de la serie [Ni (2-2' bipyridina)₃] BF₄ ([Ni(2,2'-bipi)₃](BF₄)₂) en presencia controlada de un donador de protones, presentarán una cinética de formación viable para la formación de productos desarrollados en la catálisis molecular del CO₂.
- Los mediadores redox que presenten sitios disponibles para la sustitución de CO₂ y potenciales redox menos negativos de la serie [Ni (2-2' bipyridina)₃]BF₄ en presencia controlada de un donador de protones, presentarán una cinética de formación viable para la formación de productos desarrollados en la catálisis molecular del CO₂.

Justificación

El incremento alarmante en la concentración de CO₂ atmosférico, junto con sus consecuencias ambientales, ha impulsado a la comunidad científica a buscar métodos innovadores para su transformación en productos de valor agregado. La reducción de CO₂, en particular, se presenta como una estrategia prometedora para mitigar el cambio climático y promover una economía circular. Esta técnica permite convertir el CO₂, un gas de efecto invernadero perjudicial, en sustancias útiles como gas de síntesis, metanol, metano, ácido fórmico y ácido oxálico, mediante catálisis molecular.

Sin embargo, la estabilidad fisicoquímica del CO₂ dificulta su activación, requiriendo grandes cantidades de energía para su transformación. Los compuestos de coordinación con metales de transición han demostrado ser catalizadores eficaces en la reducción electrocatalítica de CO₂, ofreciendo una vía para superar esta barrera energética. A pesar de la amplia variedad de complejos metálicos estudiados, aún no se comprende completamente la relación entre su estructura y su actividad catalítica.

Por lo tanto, esta tesis se centra en el estudio espectro-electroquímico de compuestos de níquel, conocidos por su eficiencia catalítica, alta selectividad y abundancia en la corteza terrestre. El objetivo principal es elucidar los mecanismos fundamentales que rigen la reducción de CO₂ en presencia de estos compuestos, estableciendo correlaciones entre la estructura química del catalizador (centro metálico, denticidad y estructura electrónica de los ligandos) y los parámetros clave de la catálisis molecular (sobrepotencial, constante catalítica y selectividad de productos).

La comprensión de estas correlaciones permitirá optimizar el diseño de catalizadores para la conversión eficiente de CO₂ en productos de valor agregado, contribuyendo a la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero y al desarrollo de tecnologías sostenibles. Además, la abundancia y accesibilidad del níquel facilitan su aplicación a gran escala, lo que es crucial para la implementación industrial de tecnologías de conversión de CO₂.

2. Desarrollo experimental

A continuación, se describe la metodología empleada para la elaboración de la presente tesis.

2.1 Materiales y reactivos

Los reactivos utilizados son de grado analítico. A continuación, se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Reactivos utilizados para los estudios experimentales

Fórmula	Reactivo	PM	Proveedor
C ₁₆ H ₃₆ F ₆ NP	Tetrabutilamonio hexafluorofosfato	387.43 g/mol	Aldrich
CH ₃ CN	Acetonitrilo	41.05 g/mol	J.T Baker
B ₂ F ₈ H ₁₂ NiO ₆	Tetrafluoroborato de níquel (II) hexahidratado	340.39 g/mol	Strem Chemicals
C ₁₀ H ₈ N ₂	2,2'-bipiridina	156.1839 g/mol	Aldrich

2.2 Síntesis de los complejos de coordinación de $[\text{Ni}(2,2'\text{-bipi})_3](\text{BF}_4)_2$,

La síntesis del compuesto $[\text{Ni}(2,2'\text{-bipi})_3](\text{BF}_4)_2$, se llevó a cabo disolviendo 29.07 mg de la sal $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 10 ml de metanol anhidro, posteriormente, se agregó lentamente y por goteo 46.86 mg del ligante que fueron previamente disueltos en 10 ml de metanol anhidro. Se observó un cambio de coloración en la solución de incolora a rosa palo. La mezcla de reacción se dejó en agitación constante con la ayuda de una barra magnética durante tres horas y bajo calentamiento a 50°C . El precipitado obtenido se lavó con acetona y se filtró al vacío, posteriormente, se rescató el filtrado obtenido y se colocó en un vaso de precipitado para dejarlo en evaporación a temperatura ambiente. El nuevo precipitado se recolectó y con la ayuda de un mortero, se molió hasta haber obtenido un polvo fino (figura 3).



Figura 3. Procedimiento de síntesis de $[\text{Ni}(2,2'\text{-bipi})_3](\text{BF}_4)_2$

2.3 Técnicas de caracterización de los compuestos de coordinación

2.3.1 Espectroscopía UV-vis

Se realizó la caracterización del compuesto $[\text{Ni}(\text{bipi})_3](\text{BF}_4)_2$ en MeCN con TBAPF_6 , para el cual, se realizó una espectroscopía UV-Vis utilizando un espectrofotómetro marca Thermo Scientific Evolution Array en un rango de 200 a 800 nm y una celda cuarzo con paso óptico de 1 mm

2.3.2. Espectroscopia infrarroja (IR)

La caracterización de los compuestos con espectroscopía IR se llevó a cabo con un espectrofotómetro IRAffinity-1S Shimadzu con un intervalo de 400 a 4500 cm^{-1} en modo de absorbancia, empleando la medición en reflectancia total atenuada (ATR).

2.4 Estudios electroquímicos

Se realizaron voltamperometrías cíclicas en un potenciostato/ galvanostato modelo *Biologic SP-300* con solución 1 mM en acetonitrilo (MeCN) seco, utilizando como electrolito soporte hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF_6) a una concentración 0.1 M. Además, se utilizó una celda convencional con tres electrodos; un electrodo de trabajo (WE) de oro (diámetro $\varnothing = 2$ mm); como contraelectrodo (CE), se usó un alambre de platino; como electrodo de referencia, un alambre de plata sumergido en una solución de nitrato de plata (AgNO_3) 0.01 M en MeCN dentro de un compartimiento separado, conectado a través de una membrana porosa de disco *vycor*. Los experimentos se referenciaron contra Fc/Fc^+ . con el fin de calibrar y optimizar las condiciones experimentales, se llevaron a cabo ensayos utilizando el par redox ferroceno/ferrocenio, como lo recomienda la IUPAC [27].

2.4.1 Estudios de voltamperometría cíclica en presencia de N_2

Para antes de cada medición, se tuvo que hacer la eliminación de oxígeno que estuviera posiblemente disuelto en la solución, por lo que la solución fue burbujeadada con nitrógeno durante 5 minutos. Se realizó la limpieza del electrodo de trabajo (WE) mediante un pulido manual aplicando una presión suave y moviendo el electrodo hacia adelante y hacia atrás en forma de ocho o de infinito con una suspensión monocristalina de diamante (0.1 μm), se enjuagaba con agua y se repetía el procedimiento con una preparación de alúmina (0.3 μm). Posteriormente, se volvía a enjuagar y se sometía a un baño ultrasónico con acetonitrilo por 90 segundos. Cada voltamperograma se obtuvo a diferentes velocidades de barrido (50 mV/s, 100 mV/s, 250 mV/s, 500 mV/s, 750 mV/s, 1000 mV/s y 1500 mV/s) a partir del potencial de circuito abierto (E_{OCP}) en sentido catódico.

2.4.2 Estudios de voltamperometría cíclica en presencia de CO₂

Los experimentos de voltamperometría cíclica se llevaron a cabo en una celda electroquímica de tres electrodos, utilizando la misma configuración experimental que en los experimentos con nitrógeno. La principal diferencia consistió en la saturación de la solución con dióxido de carbono durante 5 minutos antes de cada medición. Esta etapa permitió estudiar el efecto del CO₂ en los procesos electroquímicos del analito. Al igual que en los experimentos con nitrógeno, se registraron voltamogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido y cronoamperogramas a potenciales específicos.

2.5 Estudio espectro-electroquímico UV-vis de los compuestos en presencia de N₂

Para las mediciones espectroelectroquímicas se preparó una solución 0.2 mM de [Ni(bipi)₃](BF₄)₂ en MeCN con TBAPF₆ 0.1 M. La configuración de la celda implicó dos arreglos: el primero estaba formado de una celda de cuarzo de 1 mm de paso óptico con una malla de oro, el segundo consistía en una celda de cuarzo distinta misma de 1 mm de paso óptico con un electrodo serigrafiado honeycomb (véase apéndice 1). Como contraelectrodo se utilizó un alambre de platino y como referencia un alambre de plata sumergido en una solución de nitrato de plata (AgNO₃) 0.01 M en MeCN dentro de un compartimiento separado, conectado a través de una membrana porosa de disco *vycor*. Se realizaron cronoamperometrías con saturación de nitrógeno en sentido catódico y a partir del E_{OCP} hasta el potencial determinado en la respuesta voltamperométrica donde ocurría la reducción del complejo. Al mismo tiempo, se realizaba una medición del espectro UV-vis cada 3 segundos durante 10 minutos.

2.6 Estudio espectro-electroquímico UV-vis de los compuestos en presencia de CO₂

El estudio se llevó a cabo utilizando la misma configuración experimental que en los experimentos con nitrógeno. La principal diferencia consistió en la purga de la solución con dióxido de carbono antes de cada medición.

2.7 Diseño de la celda de espectro-electroquímica FT-IR

Se utilizó una celda líquida desmontable de marca Omni Cell (SPECAC) la cual está formada por conjuntos de ventanas rectangulares de NaCl, espaciadores y por el cuerpo de la celda/placas de soporte (figura 4). La muestra era introducida a través de los puertos de llenado. Para cargar la muestra, la celda ensamblada se inclina ligeramente, se conecta una jeringa vacía al puerto superior y una jeringa llena al puerto inferior. La muestra se introduce por succión, tirando de la jeringa vacía, para evitar la sobrepresión y posibles fugas. El puerto superior se sella primero, seguido del puerto inferior. La celda se sella con una junta de neopreno y se asegura con una placa frontal y tuercas de liberación rápida. El diseño permite el uso de ventanas adicionales para muestras de espesor inferior a 4 mm.

Para las mediciones, se limpiaron las ventanas de NaCl con isopropanol y se midió el blanco (MECN, electrolito, aire) antes de introducir la muestra. Se empleó 1.5 mL de muestra para el análisis y en algunos casos se burbujó 1mL de la solución con N₂/CO₂ por 3 min. Se observó que las ventanas de NaCl sufrían daño y deterioro por el uso. La celda se desensambló entre mediciones y se volvió a medir el blanco.

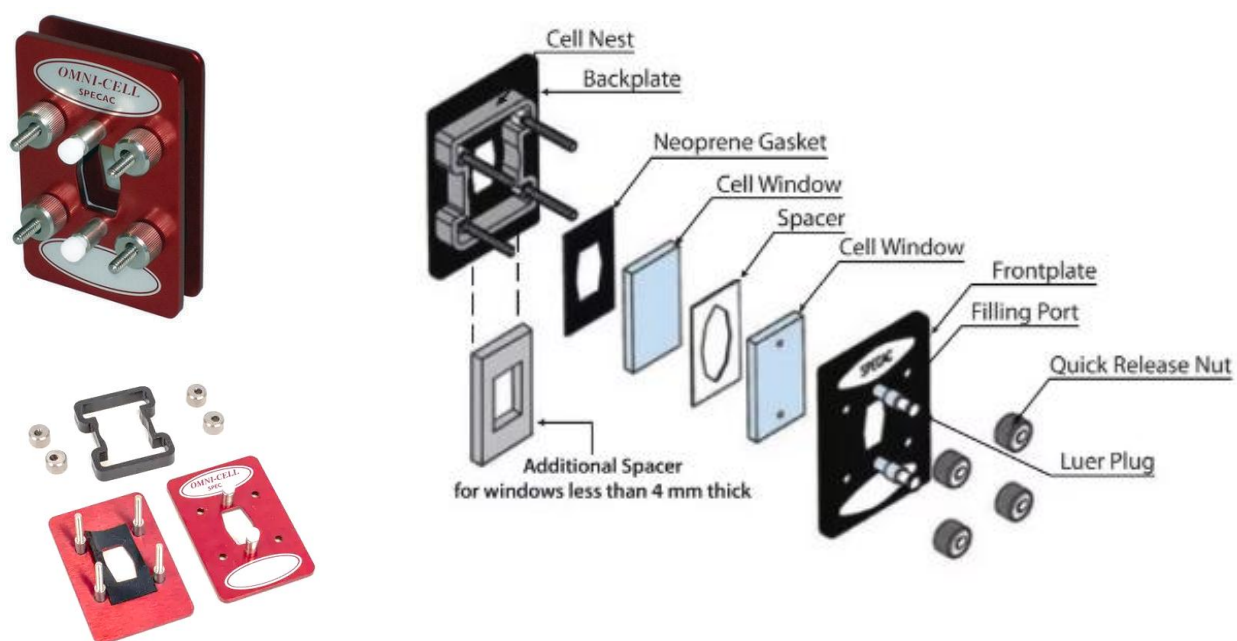


Figura 4. Sistema Omni-Cell™ System y sus partes [26]

2.7.1 Mediciones IR en solución de los compuestos de coordinación en presencia de N₂

Se preparó una solución 0.2 mM del complejo [Ni(bipi)₃](BF₄)₂ en MeCN con TBAPF₆ 0.1 M. Se burbujeó N₂ a través de la solución durante 3 minutos en un tubo de ensayo para eliminar cualquier gas disuelto, incluido el CO₂. Posteriormente, la solución se colocó en la celda diseñada. Se registraron los espectros IR de la solución en un intervalo de 400 a 4500 cm⁻¹.

2.7.2 Mediciones IR en solución de los compuestos de coordinación en presencia de CO₂

Se repitió el procedimiento descrito en la sección 2.7.1, con la excepción de que, en lugar de burbujear nitrógeno, se burbujeó CO₂ a través de la solución durante 3 minutos. Se registraron los espectros IR de la solución en las mismas condiciones que en la sección 2.7.

2.8 Cálculos de DFT de los compuestos de coordinación y del CO₂

Los cálculos teóricos fueron realizados utilizando el programa *Gaussian 09, Revision D.01*. Se empleó la teoría del funcional de la densidad (DFT) con el funcional híbrido meta-GGA M06-2X, el cual ha demostrado una alta precisión en la descripción de interacciones no covalentes, barreras de reacción y energías de enlace en sistemas orgánicos e inorgánicos complejos. Se utilizó las funciones base base 6-31++G(d,p). Esta elección permite capturar adecuadamente los efectos electrónicos de sistemas con cargas formales, radicales y metales de transición como el níquel [35-36]. Las geometrías moleculares fueron optimizadas sin restricciones de simetría. Se realizaron cálculos de frecuencia vibracional para confirmar que las estructuras obtenidas corresponden a mínimos reales en la superficie de energía potencial sin frecuencias imaginarias.

3. Resultados

A continuación, se presentan los resultados y la discusión del complejo [Ni(bipi)₃](BF₄)₂ por estudios electroquímicos, espectroelectroquímicos Uv-vis e IR.

3.1. Respuesta electroquímica de ferroceno.

Para poder caracterizar y referenciar el sistema voltamperométrico, se realizaron experimentos de ferroceno a diversas velocidades de barrido (250, 500, 750, 1000 mV/s). En

la figura 5 se presenta un voltamperograma cíclico típico del par redox ferroceno con un comportamiento reversible controlado por difusión, en su representación normalizada a la corriente. Se observa un proceso de oxidación y un proceso de reducción, donde no se aprecian cambios en los potenciales de pico ni en sus valores corrientes normalizadas. Este hecho indica que se han encontrado las condiciones adecuadas para la caracterización electroquímica de ferroceno. Se puede observar una separación entre los potenciales de pico anódico y catódico (ΔE_p) cercana a 59 mV a 25 °C. Se calcula un $E^\circ = 0.35$ V Ag/Ag⁺ en 0.1 M de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio TBAPF₆ en MeCN.

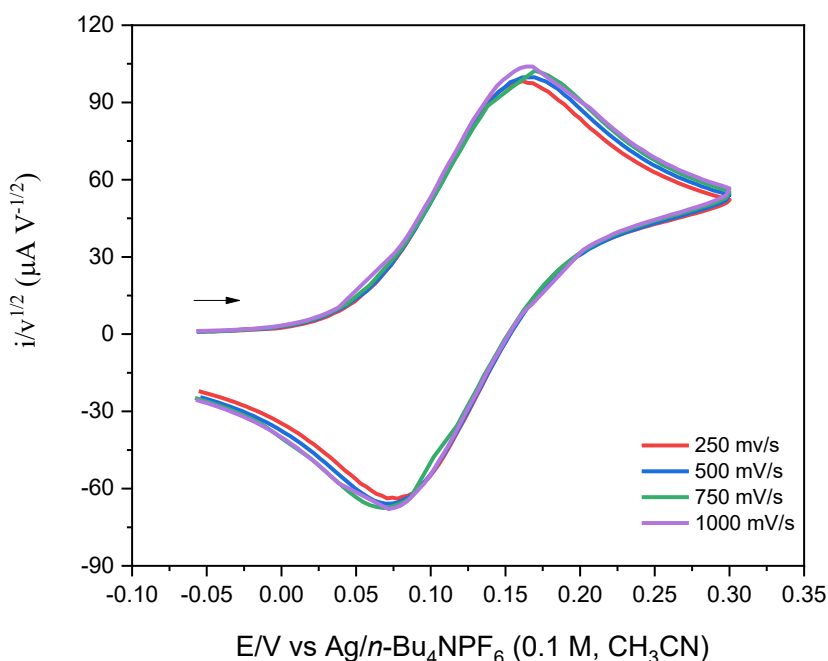


Figura 5. Voltamperogramas cíclicos obtenidos para el par redox ferroceno/ferroceno (Fc/Fc^+) en una solución 1 mM de ferroceno en acetonitrilo (MeCN) seco con 0.1 M de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF₆) como electrolito soporte. Las curvas fueron registradas a distintas velocidades de barrido, desde 250 mV/s hasta 1000 mV/s, utilizando un electrodo de trabajo de oro. Se observa el comportamiento electroquímico reversible del ferroceno.

3.2. Respuesta electroquímica del complejo de $[Ni(2,2'-bipi)_3](BF_4)_2$ en presencia de N_2

En la figura 6 se muestra la voltamperometría cíclica a una velocidad de barrido de 100 mV/s de la solución 1 mM de $[Ni(2,2'-bipi)_3](BF_4)_2$ en MeCN + TBAPF₆ 0.1 M que fue burbujeadada con N_2 a partir de potencial de circuito abierto (E_{OCP}) en sentido catódico. En el barrido se

observa una señal en -1.581 V (Ic). A este potencial, el complejo de níquel gana electrones, por lo que se presenta un proceso de reducción. La señal en -1.482 V (Ia) corresponde al proceso inverso, una oxidación. Aquí, el producto de la reducción formada en la etapa catódica pierde electrones y vuelve al estado inicial. El potencial estándar (E°) es de 1.53 V vs Fc/Fc⁺; el ΔE entre el pico catódico (Ic) y anódico (Ia) es de 0.099 V y la razón i_{pa}/i_{pc} es de 0.4. Este comportamiento asociado a la reducción electrónica de Ni^{II} a Ni^I (reacción 1) indica que la reacción de transferencia de electrones es cuasi reversible. Aunado a ello, se observa un posible proceso de adsorción (*):

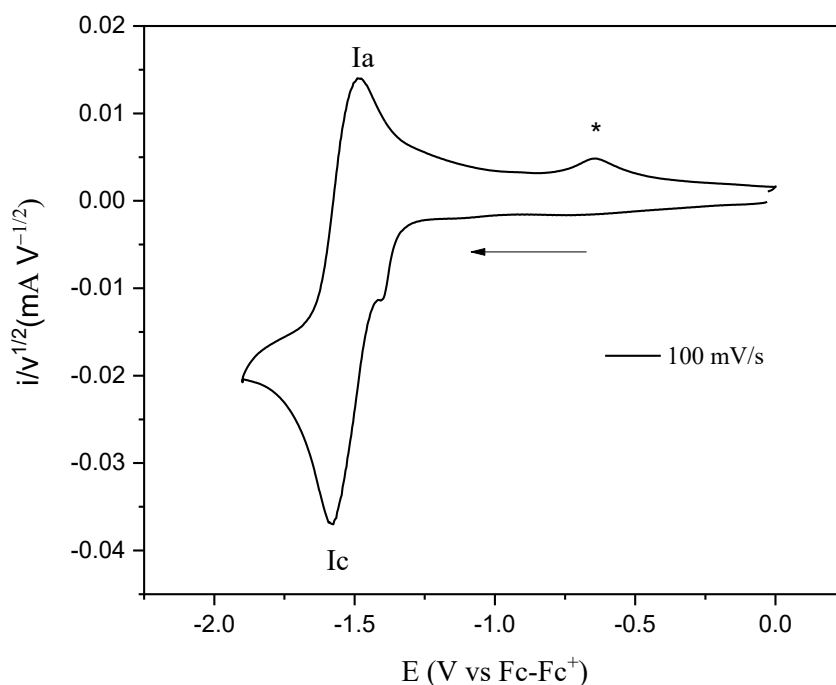
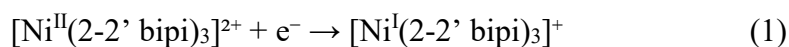


Figura 6. Voltamperometría cíclica de una solución de 1mM de $\text{Ni}(2,2' \text{-bipi})_3(\text{BF}_4)_2$ en MeCN con TBAPF₆ 0.1 M como electrolito soporte, burbujeadado con N₂ a una velocidad de barrido de 100 mV/s a partir del potencial de circuito abierto en sentido catódico con electrodo de trabajo de Au.

La Figura 7, presenta el comportamiento electroquímico del complejo de estudio mediante voltamperometría cíclica a diversas velocidades de barrido, revelando un proceso cuasireversible en todas las velocidades, lo que implica que el proceso es continuo al tiempo experimental. Un aspecto distintivo de este voltamperograma es la notable constancia de los potenciales de pico (E_{pc} y E_{pa}) y, consecuentemente, del potencial estándar ($E_{1/2}$) a través de las velocidades de barrido evaluadas. Los potenciales de pico catódico se mantuvieron consistentemente alrededor de -1.58 V, mientras que los anódicos lo hicieron en -1.47 V. Esto resulta en un potencial estándar calculado de -1.525 V y una separación de picos (ΔE_p) constante de 0.11 V (o 110 mV), independientemente de la velocidad de barrido aplicada.

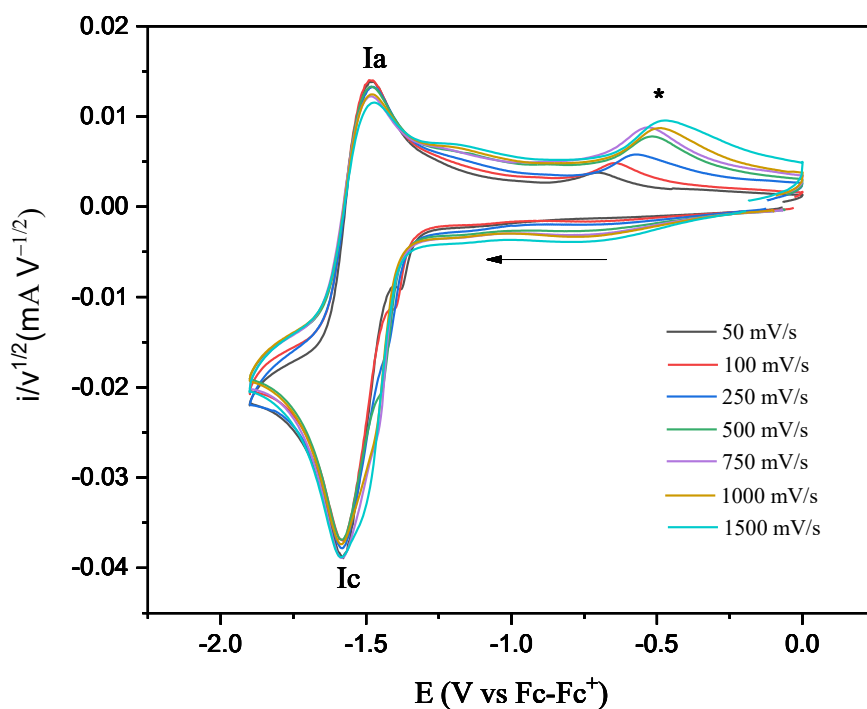


Figura 7. Comportamiento de la voltamperometría cíclica de una solución de 1mM de $\text{Ni}(2,2'\text{-bipi})_3(\text{BF}_4)_2$ en MeCN con TBAPF_6 0.1 M como electrolito soporte, burbujeado con N_2 a diferentes velocidades de barrido a partir del potencial de circuito abierto en sentido catódico con electrodo de trabajo de Au.

Esta ΔE_p de 0.11 V, superior a los 59 mV esperados para un proceso idealmente reversible a 25°C , confirma el carácter cuasireversible del proceso. Dicha constancia, junto con la magnitud de ΔE_p , sugiere que, además de la difusión, la cinética de transferencia de carga

y/o la adsorción de especies en la superficie del electrodo de trabajo podrían estar influyendo significativamente en el proceso electroquímico. Adicionalmente, el voltamperograma revela la presencia de una señal de adsorción que se hace más discernible y prominente a medida que se incrementa la velocidad de barrido, indicando su mayor sensibilidad a los cambios dinámicos del experimento.

3.2.2 Estudios de voltamperometría cíclica de $[\text{Ni}(2,2'\text{-bipi})_3](\text{BF}_4)_2$ en presencia de CO_2

En la figura 8, se muestra la voltamperometría cíclica a una velocidad de barrido de 100 mV/s de la solución 1 mM de $[\text{Ni}(2,2'\text{-bipi})_3](\text{BF}_4)_2$ en MeCN + TBAPF₆ 0.1 M, en presencia de N₂ comparada con la atmósfera de CO₂ a partir de potencial de circuito abierto (E_{OCP}) en sentido catódico. En este último, se muestra una señal de reducción en -1.600 (I_c) asociada a una especie electrogenerada de Ni^I, se muestra un aumento en la corriente catódica y la pérdida de reversibilidad en el proceso reversible, lo cual indica que existe una reacción acoplada, por lo que la especie formada después de la transferencia de electrones no vuelve a su estado original. Dicha reacción acoplada es una reacción EC catalítica, donde el CO₂ podría interactuar con el complejo de níquel, alterando su esfera de coordinación y, por ende, su potencial de reducción. Aunado a ello, en más presencia de CO₂, existe una nueva reacción que implicaría la salida del CO₂ de la esfera de coordinación y la formación de un nuevo compuesto. También es posible ubicar procesos de adsorción o desorción de especies sobre la superficie del electrodo de oro.

El potencial de pico catódico (I_c) se mantuvo consistentemente en -1.600 V vs. Fc/Fc⁺ para la mayoría de las velocidades de barrido (desde 100 mV/s hasta 1500 mV/s), presentando solo una ligera desviación a la velocidad más baja de 50 mV/s (-1.591 V), lo cual se muestra en la figura 9.

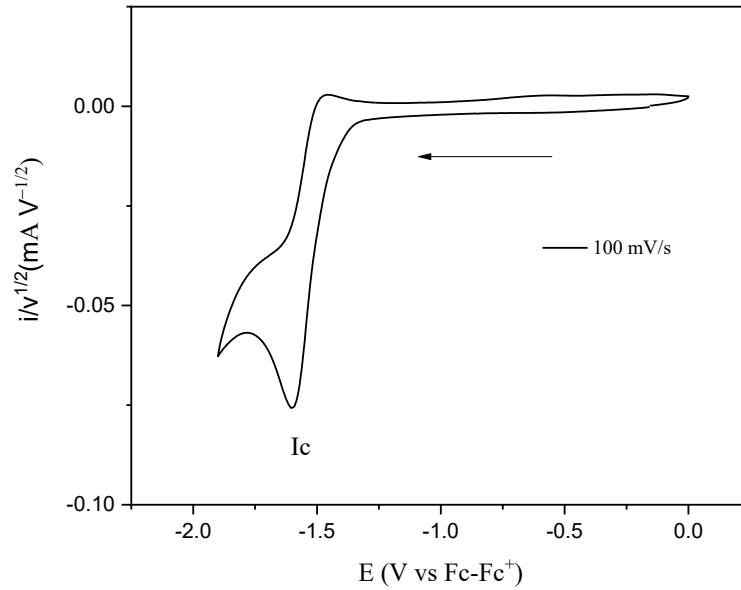


Figura 8. Voltamperometría cíclica de una solución de 1mM de $[\text{Ni}(2\text{-}2' \text{ bipi})_3](\text{BF}_4)_2$ en MeCN con TBAPF_6 0.1 M como electrolito soporte, burbujeado con CO_2 a una velocidad de barrido de 100 mV/s a partir del potencial de circuito abierto en sentido catódico con electrodo de trabajo de Au.

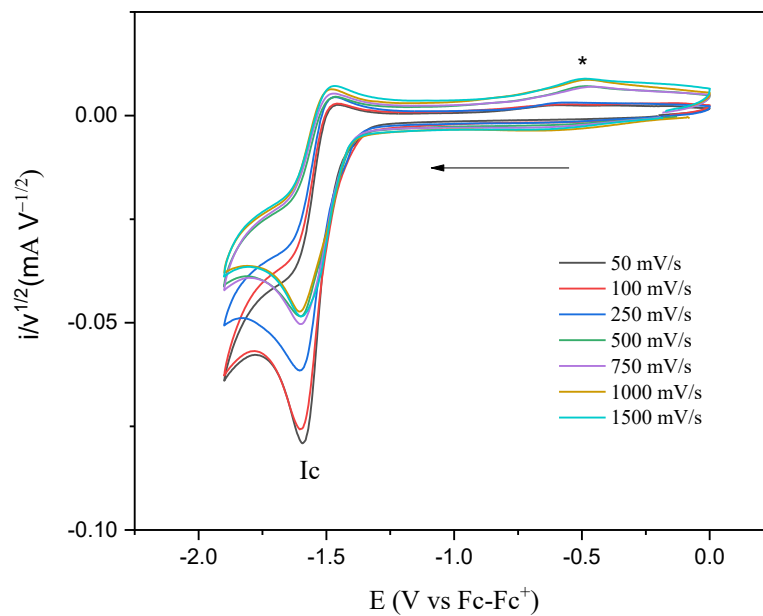


Figura 9. Comportamiento de la voltamperometría cíclica de una solución de 1mM de $[\text{Ni}(2\text{-}2' \text{ bipi})_3](\text{BF}_4)_2$ en MeCN con TBAPF_6 0.1 M como electrolito soporte, burbujeado con CO_2 a diferentes velocidades de barrido a partir del potencial de circuito abierto en sentido catódico con electrodo de trabajo de Au.

Al comparar los voltamogramas obtenidos bajo ambas atmósferas, se nos permite inferir que el CO_2 tiene un efecto significativo sobre el comportamiento electroquímico del complejo de níquel. La interacción entre el CO_2 y la especie reducida del níquel conduce a la formación de un nuevo compuesto, lo que sugiere la posibilidad de utilizar este sistema para la reducción electrocatalítica del CO_2 , así como la formación de nuevos productos electrogenerados de la reducción.

La evidencia clave de la reacción acoplada y del carácter catalítico se manifiesta en la ausencia de un pico anódico de reoxidación asociado a la especie de níquel(I) en el barrido de retorno y en el incremento significativo en la corriente de reducción (I_c) a medida que se aumenta la velocidad de barrido (como es visible en la Figura 10), lo que indica una pérdida marcada de la reversibilidad del proceso. Esta amplificación de la corriente es diagnóstica de la regeneración de la especie electroactiva inicial o de una especie que puede ser nuevamente reducida, impulsada por una reacción química rápida de la especie reducida con el CO_2 . El potencial de pico catódico (I_c) se mantuvo consistentemente en -1.600 V vs. Fc/Fc^+ para la mayoría de las velocidades de barrido (desde 100 mV/s hasta 1500 mV/s), presentando solo una ligera desviación a la velocidad más baja de 50 mV/s (-1.591 V).

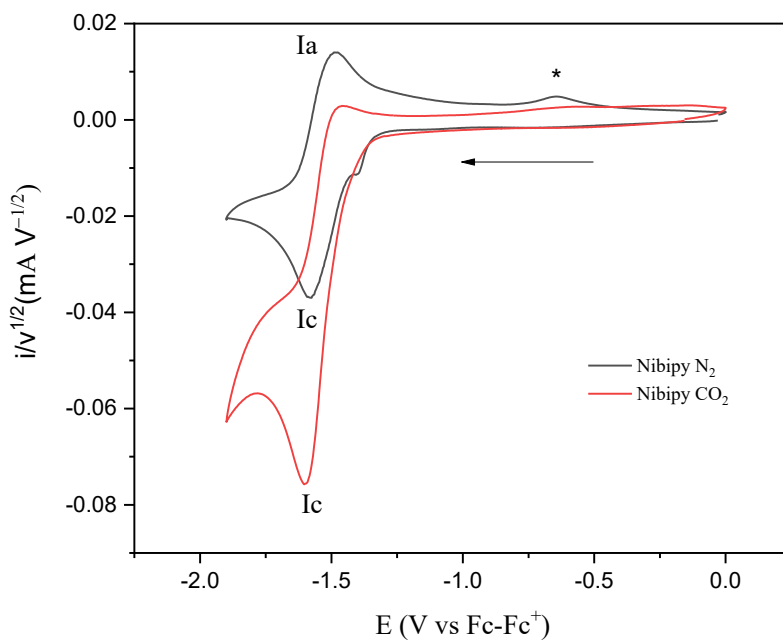


Figura 10. Comparativa del comportamiento de la voltamperometría cíclica de una solución de 1mM de Ni(2,2'-bipi)₃](BF₄)₂ en MeCN con TBAPF₆ 0.1 M como electrolito soporte, burbujeado con N₂ (roja) y con CO₂ (negra) a una velocidad de barrido de 100 mV/s a partir del potencial de circuito abierto en sentido catódico con electrodo de trabajo de Au.

Los experimentos de voltamperometría cíclica realizados con el complejo de [Ni(2-2' bipi)₃](BF₄)₂ bajo atmósferas de N₂ y CO₂ revelaron diferencias significativas en el comportamiento electroquímico del sistema. Estas diferencias se mencionan a continuación en la tabla 4.

Tabla 4. Comparativa del comportamiento electroquímico del sistema en diferentes atmósferas.

Característica	Atmósfera de N₂	Atmósfera de CO₂
Reversibilidad	Cuasi-reversible	Irreversible
Número de picos	Par de picos bien definidos (catódico y anódico)	Un solo pico catódico
Potencial de pico catódico a 100 mV/s	-1.581 V	-1.600V
Separación de picos	0.1 V	No hay pico anódico
Interpretación	Transferencia de electrones rápida, pero no completamente reversible.	Transferencia de electrones lenta y seguida de una reacción química irreversible.

Finalmente, se presentan los voltamogramas del blanco a atmósferas de N₂ y CO₂ (figura 11), los cuales son de suma importancia para identificar las contribuciones del solvente, el electrolito y cualquier impureza que pueda presentar nuestro sistema. Al hacer una comparativa de los voltamogramas de la muestra con los blancos, se asegura que las señales que se observan correspondan realmente a las reacciones electroquímicas del complejo de níquel y no a procesos que sean asociados al solvente o al electrolito. En este caso, se utilizó como blanco MeCN + TBAPF₆. Sin embargo, se observa que el electrodo de Au puede catalizar por sí mismo al CO₂.

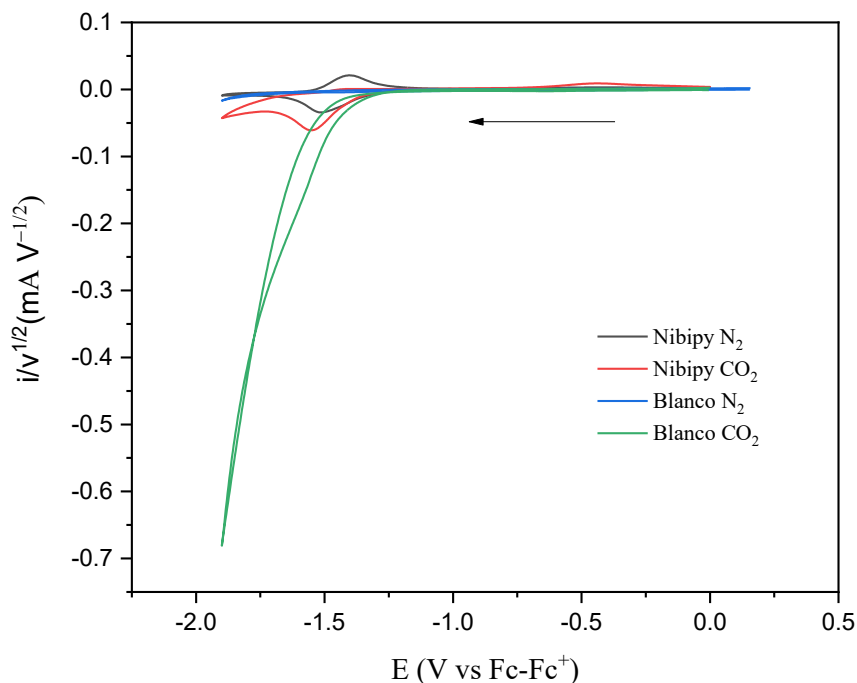


Figura 11. Comparativo de los blancos de la solución (MeCN + TBAPF₆) (azul para N₂ y verde para CO₂) y la voltamperometría cíclica de una solución de 1mM de [Ni(2,2'-bipi)₃](BF₄)₂ en MeCN con TBAPF₆ 0.1 M como electrolito soporte, burbujeadado con N₂ (negra) y con CO₂ (roja) a diferentes velocidades de barrido a partir del potencial de circuito abierto en sentido catódico con electrodo de trabajo de Au.

3.3 Estudio espectro-electroquímico UV-vis de los compuestos en presencia de N₂

Para realizar el estudio espectro-electroquímico, primeramente, se obtuvo el espectro UV-Vis a partir de una solución 0.2 mM de [Ni(2-2' bipi)₃](BF₄)₂ en MeCN con TBAPF₆ 0.1 M (figura 12), en el cual, se registró dos máximos de absorción con longitudes de onda máximas a 303 nm y 246 nm correspondientes a transiciones electrónicas asociadas a las biperidinas [17].

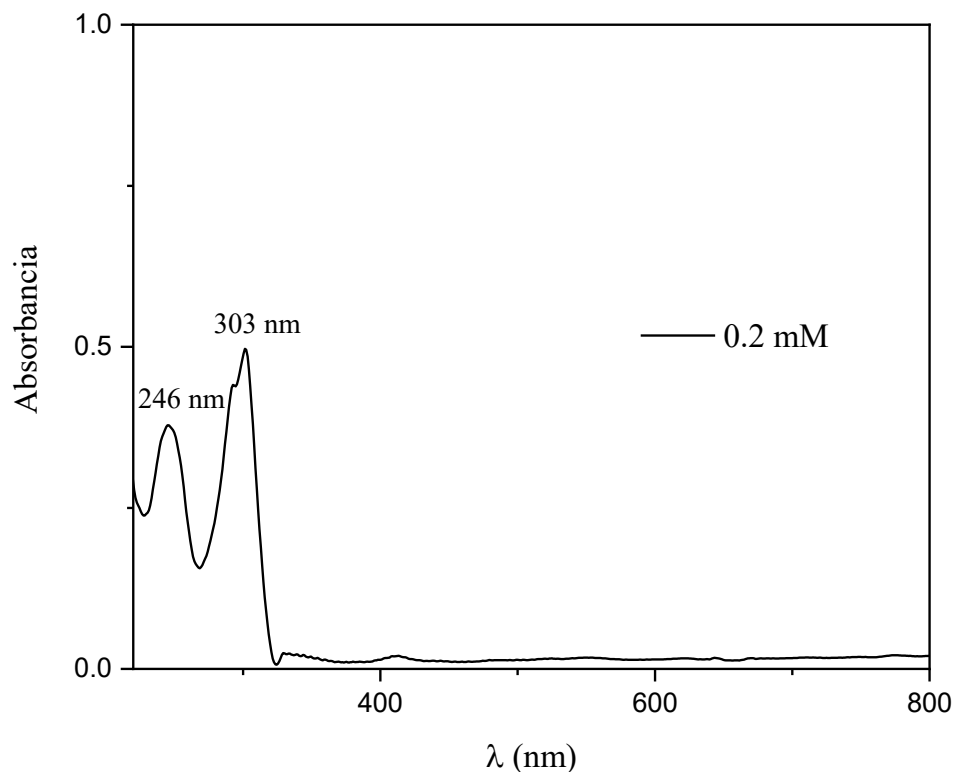


Figura 12. Espectro UV- Vis de la solución 0.2 mM de $[\text{Ni}(2\text{-}2' \text{ bipy})_3](\text{BF}_4)_2$ en MeCN con TBAPF₆ 0.1 M

Una vez obtenido el espectro Uv-vis, se realizaron los experimentos espectro-electroquímicos, donde en la Figura 13 se presenta la respuesta espectro-electroquímica a dos pasos de potencial, el primero da -1.8 V que indica la reducción de la especie y el segundo a -1.0 V que indica la oxidación de esta. Se observa una disminución gradual de la absorbancia en la región de 300 nm a lo largo del tiempo, lo que indica una disminución en la concentración del complejo de níquel en su estado inicial. Esto es consistente con el proceso de reducción electroquímica que está ocurriendo. De la misma manera, se observan un aumento en la intensidad de bandas preexistentes a diferentes longitudes de onda, lo que podría corresponder a especies intermedias o al producto final de la reacción de reducción. Los cambios observados en el espectro UV- Vis sugieren que la reducción del complejo de níquel en presencia de nitrógeno induce cambios estructurales o electrónicos en la especie.

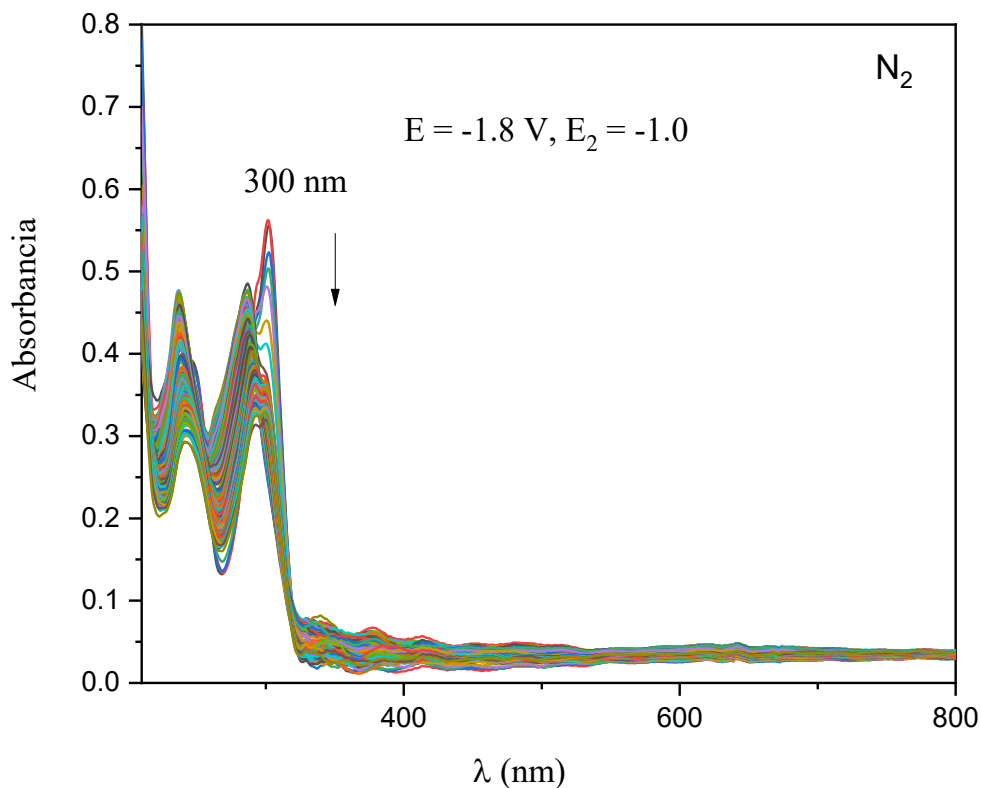


Figura 13. Experimento espectroelectroquímico de la solución 1mM de $[\text{Ni}(2\text{-}2' \text{ bipy})_3](\text{BF}_4)_2$ en MeCN con TBAPF_6 0.1 M burbujeado con N_2

La comparación del espectro UV-Vis en un proceso de reducción entre el primero y el último espectro a un potencial de -1.8 V (figura 14), muestra una serie de cambios en la absorbancia de la solución a lo largo del tiempo, lo que indica que se está produciendo una reacción química. Se observa un incremento y un desplazamiento en la banda de absorción de 247 a 237 nm, mientras que de 303 nm disminuye para formarse 284 nm. Al aplicar un potencial constante de -1.8 V, se induce la reducción del complejo de níquel, lo que provoca alteraciones en su estructura electrónica y, por consiguiente, en su espectro de absorción. Dicho proceso se observa a longitudes de onda baja correspondiente a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$, lo que indica que los cambios estructurales se presentan en los ligandos.

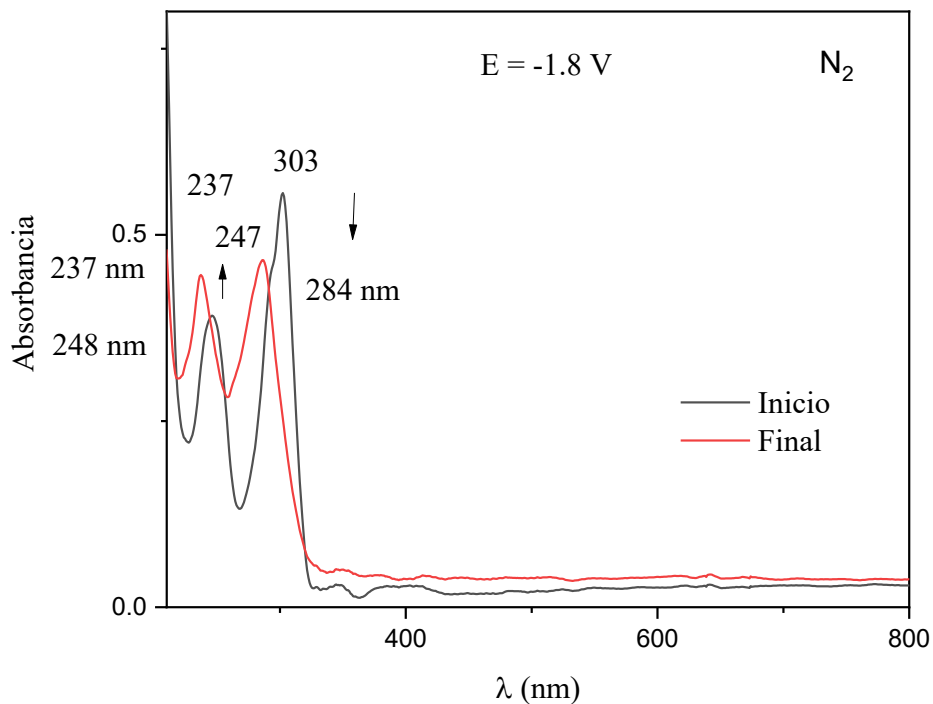


Figura 14. Experimento espectroelectroquímico de la solución 1mM de $[\text{Ni}(2\text{-}2' \text{ bipy})_3](\text{BF}_4)_2$ en MeCN con TBAPF₆ 0.1 M burbujeado con N₂ registrado durante la reducción electroquímica.

Por el contrario, a un proceso de oxidación a -1.0 V (figura 15), se observa una recuperación parcial de la absorbancia a 242 nm y 300 nm, lo que indicaría que parte del complejo original se ha regenerado. Sin embargo, es poco probable que se recupere completamente debido a posibles reacciones secundarias o a la formación de nuevas especies. De igual manera, las señales corresponden a la región de las bipyridinas.

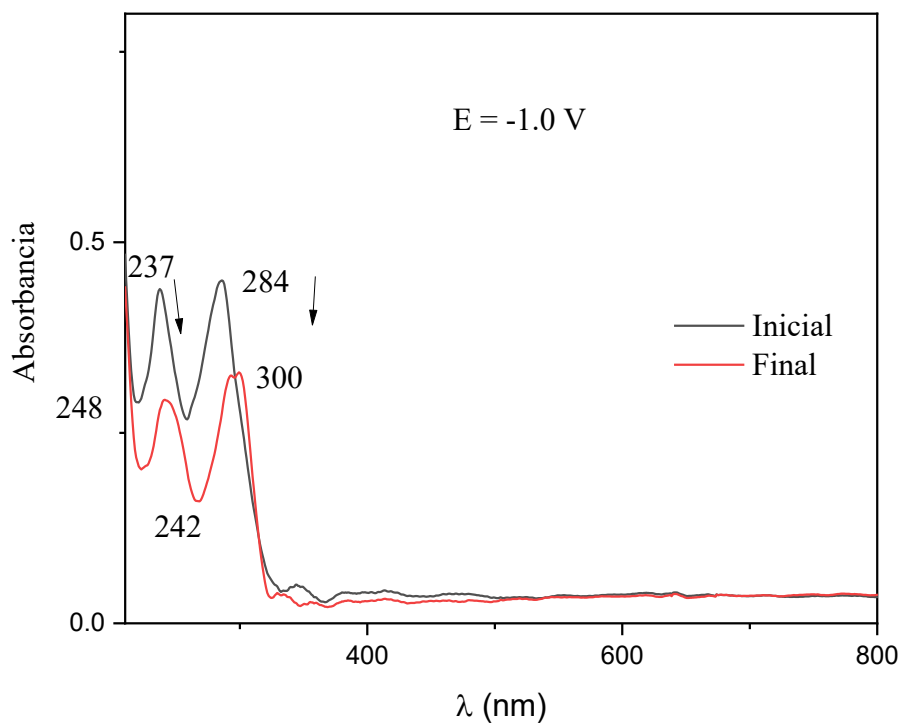


Figura 15. Experimento espectroelectroquímico de la solución 1mM de $[\text{Ni}(2\text{-}2' \text{ bipy})_3](\text{BF}_4)_2$ en MeCN con TBAPF_6 0.1 M burbujeado con N_2 registrado durante la oxidación electroquímica

3.4 Estudio espectro-electroquímico UV-vis de los compuestos en presencia de CO_2

El siguiente espectro UV-Vis (figura 16) fue obtenido bajo las mismas condiciones anteriores, con la única diferencia en que la solución se saturó con CO_2 para estudiar su comportamiento. Un análisis comparativo revela diferencias significativas en la reactividad del complejo de níquel y en la naturaleza de los productos de reacción. A simple vista se observa que la presencia de CO_2 induce una mayor complejidad en el espectro, con un mayor número de bandas y un desplazamiento hacia longitudes de ondas más cortas, lo que indica que se forman múltiples especies. El espectro confirma mayor reactividad del CO_2 en comparación con el N_2 .

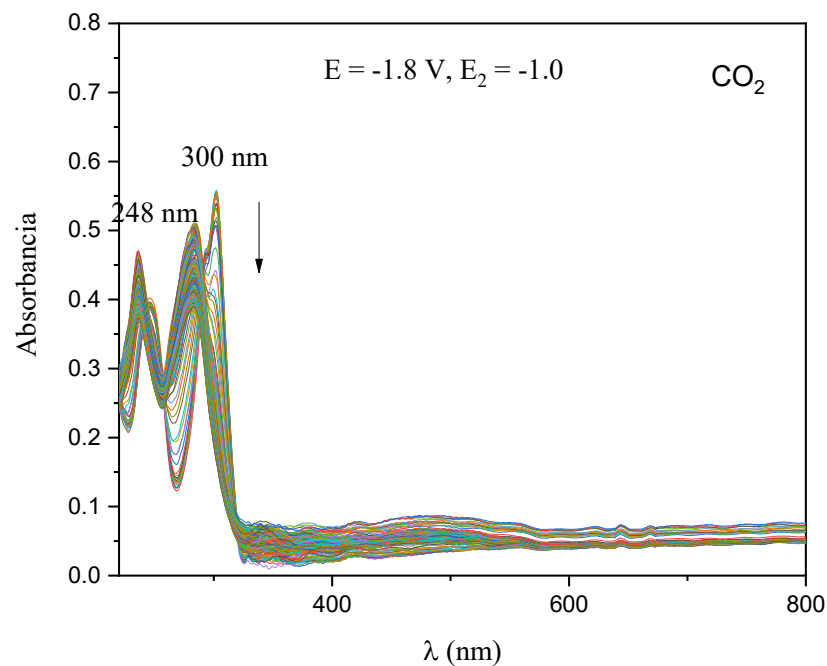


Figura 16. Experimento espectroelectroquímico de la solución 1mM de $[\text{Ni}(2\text{-}2' \text{ bipy})_3](\text{BF}_4)_2$ en MeCN con TBAPF_6 0.1 M burbujeado con CO_2 .

La comparación del espectro inicial y final a un potencial aplicado de -1.8 V bajo condiciones de CO_2 (figura 17), durante la primera parte de la reacción electroquímica revela cambios en el perfil de la absorción. En la región del ligante el comportamiento es similar a lo obtenido en presencia de N_2 , lo que implica las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$, señalando cambios ocasionados por las bipyridinas. No obstante, se puede observar un marcado cambio a 475 nm, correspondiente a la transición de carga ligando metal (LMCT), lo que implica la participación del níquel en la reacción del CO_2 .

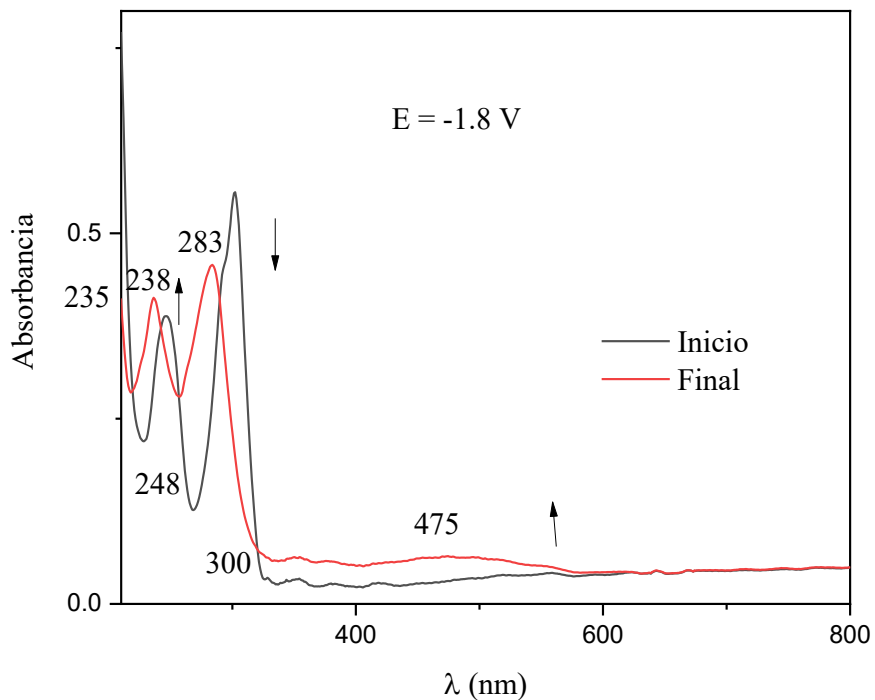


Figura 17. Experimento espectroelectroquímico de la solución 1mM de $[\text{Ni}(2\text{-}2' \text{ bipy})_3](\text{BF}_4)_2$ en MeCN con TBAPF_6 0.1 M burbujeado con CO_2 registrado durante la reducción electroquímica.

El espectro UV-Vis de la segunda etapa del experimento revela una estabilidad en la estructura del complejo formado en la primera etapa (figura 18). La persistencia de la banda principal a 283 nm, con una ligera disminución en su intensidad, sugiere que el producto principal de la reacción no experimenta cambios estructurales significativos durante este periodo. Es decir, que, en la región de las bipyridinas, las especies formadas en la reducción, se mantiene. No obstante, se observa que en 475 nm la absorbancia disminuye, lo que implica la disminución de la interacción LMCT. Los datos espectroscópicos indican que el producto principal formado en la primera etapa es relativamente estable y que la reacción ha llegado a su finalización bajo las condiciones estudiadas.

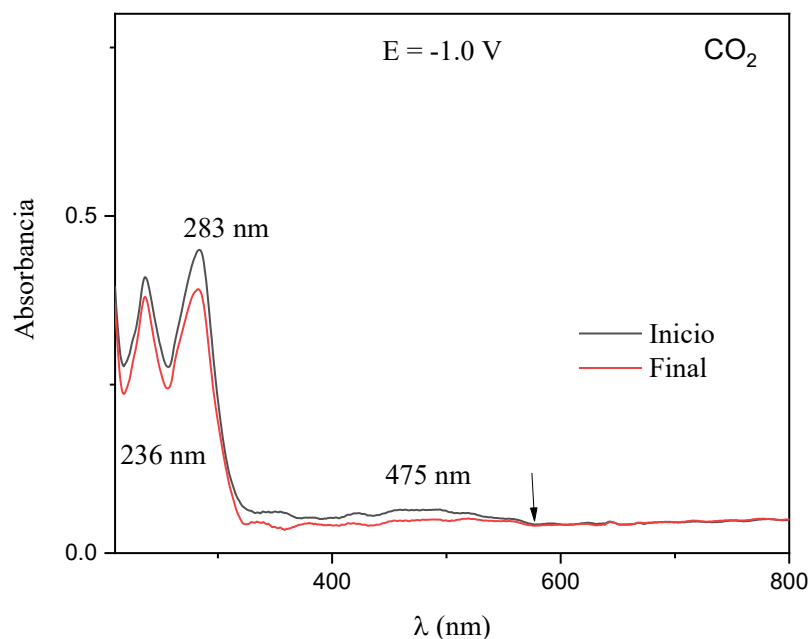


Figura 18. Experimento electroquímico de la solución 1mM de $[\text{Ni}(2\text{-}2' \text{ bipy})_3](\text{BF}_4)_2$ en MeCN con TBAPF_6 0.1 M burbujeado con CO_2 registrado durante la oxidación electroquímica.

A través de los resultados de espectroscopía UV-vis se confirma la participación del complejo en la reacción catalítica del CO_2 , donde a 475 nm se percibe la participación catalítica del metal con el complejo en presencia del CO_2 lo que sugiere la formación de una especie intermedia clave durante el proceso de reducción electroquímica del dióxido de carbono. La variación en la absorbancia a esta longitud de onda proporciona evidencia de que el centro metálico del complejo interactúa directamente con el CO_2 , facilitando su activación y posterior transformación. Estos hallazgos son consistentes con la hipótesis de que el complejo actúa como un mediador redox eficiente en la catálisis molecular del CO_2 .

3.5 Cinética de electrolisis del compuesto $\text{Ni}(2\text{-}2' \text{ bipy})_3(\text{BF}_4)_2$ en ausencia y en presencia de CO_2 a -1.8 V

La degradación del complejo inicial durante la electrólisis sigue una tendencia exponencial consistente con una cinética de primer orden en presencia de nitrógeno y una ligera alteración

en presencia de CO₂. Con base en ello, se presentan en las figuras 19 y 20 el ajuste de Δ absorción vs tiempo, que permite obtener el valor de la constante cinética de primer orden (k) mostrada en la tabla 5 a un valor de -1.8 V, cuyo valor se adapta al ajuste de la ecuación cinética $y = A - Ae^{-kt}$. Sin embargo, en la señal de 475 nm, en presencia de CO₂ se presenta una tendencia exponencial no correspondiente a una cinética de primer orden con un valor de k igual a 0.02, lo cual puede sugerir la existencia de especies intermediarias.

Tabla 5. Valores de constantes cinéticas obtenidas de los experimentos de espectro-electroquímica aplicando un valor de potencial de -1.8 V

Longitud de onda (nm)	N ₂	CO ₂
300	0.011	0.050
475	0.021	0.020

Los valores indican que el compuesto en presencia de N₂ presenta una mayor reactividad que en presencia de CO₂, lo cual es comparable con los voltamperogramas cíclicos.

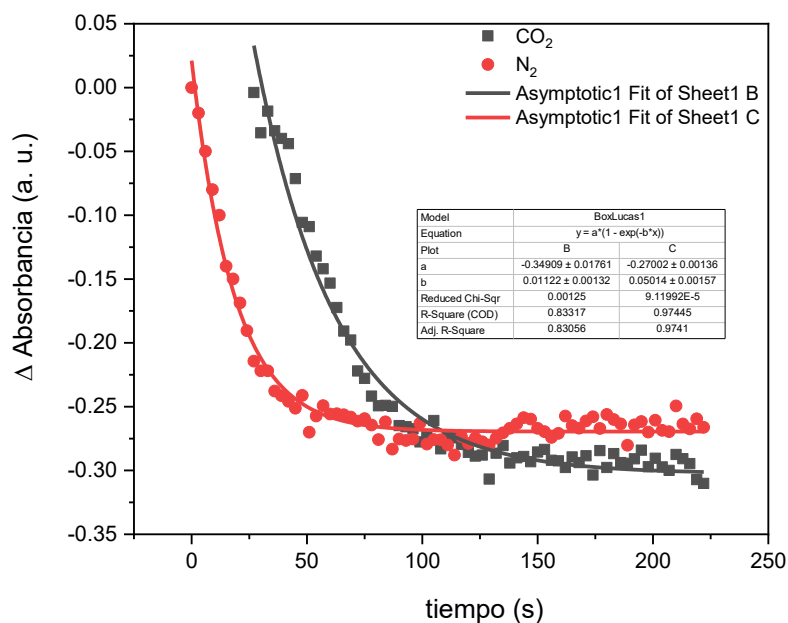


Figura 19. Gráfica comparativa de tiempo vs Δ absorbancia a 300 nm para la respuesta espectroelectroquímica UV-Vis del complejo [Ni(2,2-bipy)₃](BF₄)₂ 0.4 mM en MeCN con TBAPF₆ 0.1 M como electrolito soporte, burbujeadado con N₂. E= -1.95 V vs Fc-Fc⁺, medido cada 3 segundos por 5 minutos.

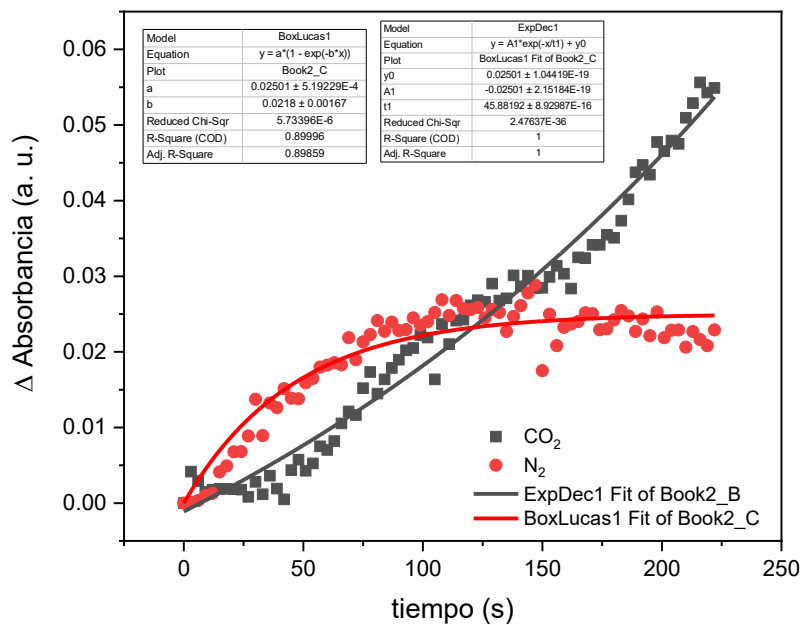


Figura 20. Gráfica comparativa de tiempo vs Δ absorbancia a 475 nm para la respuesta electroquímica UV-Vis del complejo $Ni(2,2' \text{ bipy})_3 (BF_4)_2$ 0.4 mM en MeCN con TBAPF₆ 0.1 M como electrolito soporte, burbujeadado con N₂. E= -1.95 V vs Fc-Fc⁺, medido cada 3 segundos por 5 minutos.

3.6 Diseño de la celda de espectro-electroquímica FT-IR

Se observa en la Figura 21 el diseño del inserto que comprende una ventana rectangular. Adicionalmente, se han dispuesto orificios para tornillos de mariposa, los cuales son instrumentales en la alineación y el ensamblaje de las piezas complementarias. Por su parte, la Figura 22 presenta un diseño de inserto que difiere en la morfología de su ventana, siendo esta de naturaleza hexagonal.

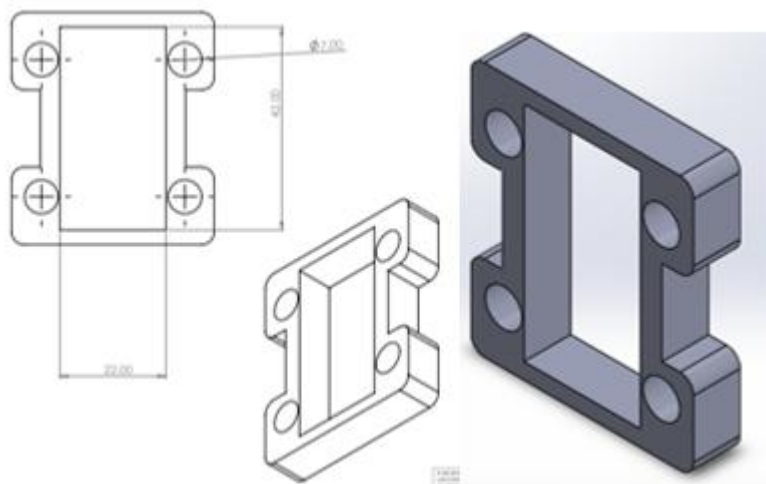


Figura 21. Diseño del inserto

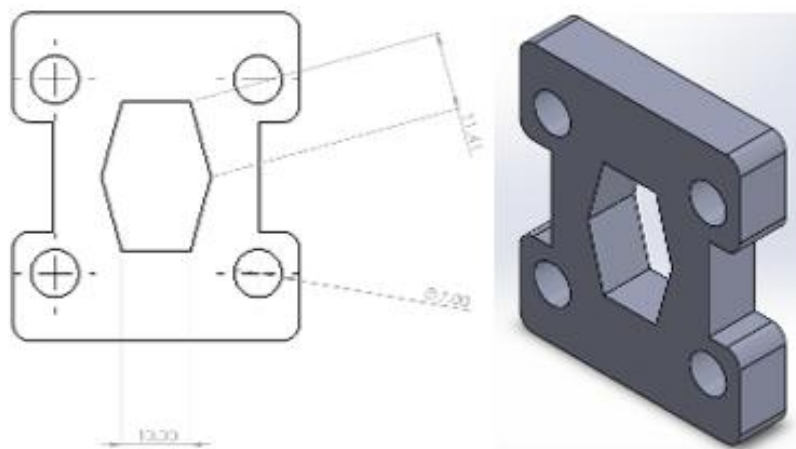


Figura 22. Inserto con ventana

3.6.1 Mediciones IR en polvo de los compuestos de coordinación

Mediante espectroscopía FTIR, se analizó una muestra de 2,2'-bipiridina en polvo (Figura 23). El espectro resultante exhibe las vibraciones esperadas para este ligando: bandas de estiramiento del anillo aromático C=C y C=N entre 1600 y 1400 cm^{-1} [21,32,33]. Además, se detectó una banda intensa cercana a 750 cm^{-1} , que corresponde a las vibraciones de flexión C-H fuera del plano, indicativas de anillos piridínicos disustituídos [19, 20, 21]. Estos datos, junto con la ausencia de bandas de contraiones o impurezas, establecen la identidad y pureza del compuesto.

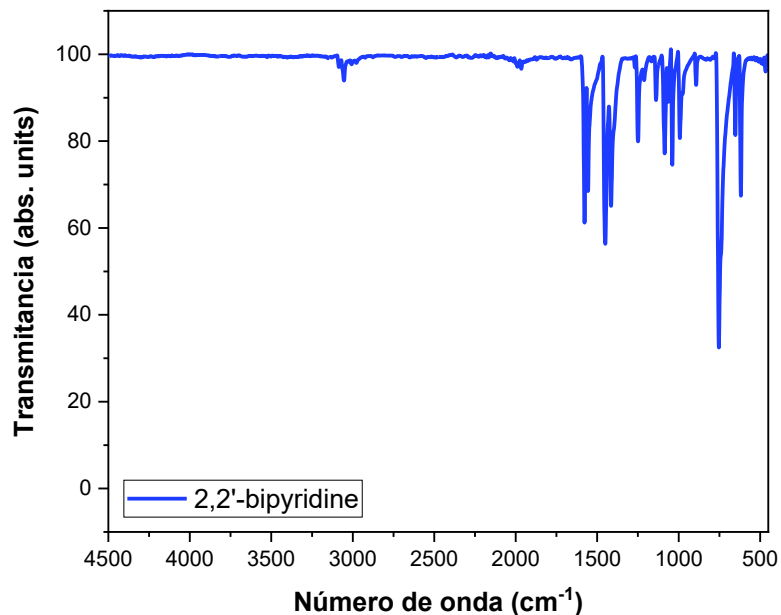


Figura 23. Espectro FTIR de la muestra 2,2' bipyridina en polvo.

De la misma manera, se obtuvo el espectro FTIR de la muestra $[\text{Ni}(\text{bipi})_3](\text{BF}_4)_2$ en polvo (figura 24), en el que se nos muestra la aparición de una banda intensa y ancha en el espectro del complejo alrededor de 1050 cm^{-1} y otra a $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$, ambas asignadas a las vibraciones del contraión BF_4^- [24, 34, 35]. Estos cambios, junto con posibles sutiles desplazamientos en las bandas del ligando, confirman la exitosa formación del complejo de níquel con la bipyridina y la incorporación del tetrafluoroborato.

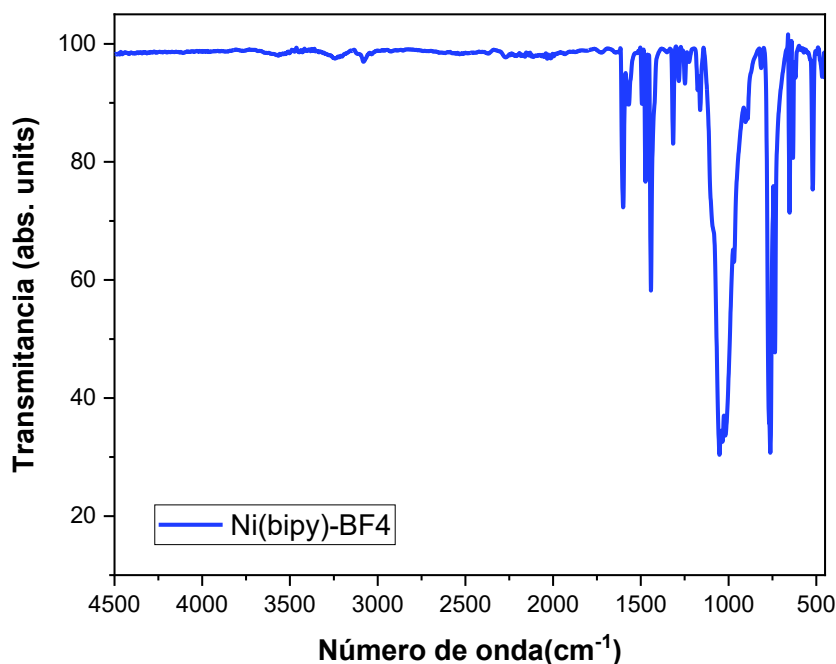


Figura 24. Espectro FTIR de la muestra $[\text{Ni}(\text{bipi})_3](\text{BF}_4)_2$ en polvo.

3.6.2 Mediciones IR en solución de los compuestos de coordinación en presencia de N_2

En la Figura 25, se presenta el espectro IR del complejo $[\text{Ni}(\text{bipi})_3](\text{BF}_4)_2$ en solución con acetonitrilo (MeCN), la solución fue saturada con nitrógeno. Se observan bandas intensas en la región de $3400\text{--}3750\text{ cm}^{-1}$, correspondientes al estiramiento del enlace $\nu(\text{C-H})$ propio de los anillos aromáticos del ligante 2,2'-bipiridina [32,33]. En la zona de 1300 a 1700 cm^{-1} se aprecian sobretonos y combinaciones de vibraciones tipo $\sigma(\text{C-H})$, además de las bandas de elongación $\nu(\text{C=C})$ y $\nu(\text{C=N})$, características del sistema aromático de la bipiridina. Alrededor de 2300 cm^{-1} se presenta una señal débil, probablemente relacionada con el medio o el disolvente. En la región cercana a 1000 cm^{-1} se identifica una banda correspondiente a la vibración del anión tetrafluoroborato (BF_4^-) [34,35]. Por debajo de 800 cm^{-1} se observan otras señales débiles, asociadas a modos de flexión o torsión del sistema bidentado [33].

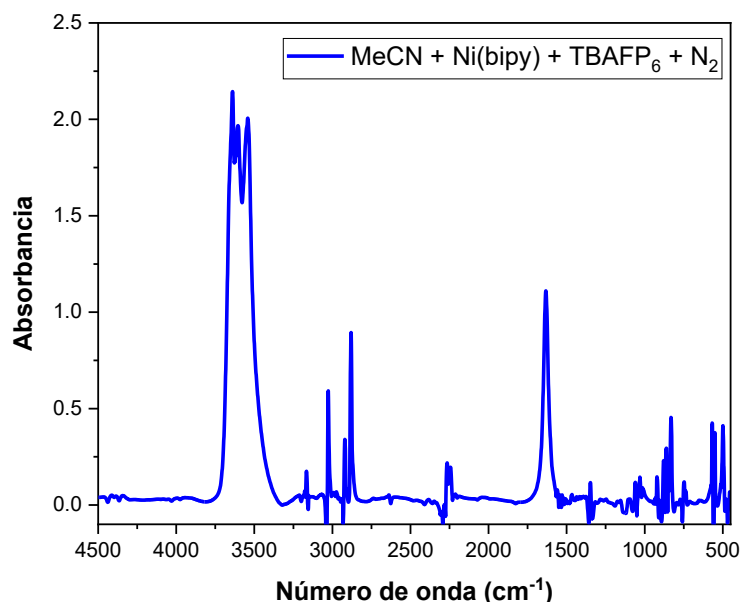


Figura 25. Espectro IR del complejo $[\text{Ni}(\text{bipi})_3](\text{BF}_4)_2$ en solución de MeCN en condiciones de N_2

3.6.3 Mediciones IR en solución de los compuestos de coordinación en presencia de CO_2

En la Figura 26, se presenta el espectro IR del complejo $[\text{Ni}(\text{bipi})_3](\text{BF}_4)_2$ en solución con acetonitrilo (MeCN), la solución fue saturada con CO_2 . Al compararlo con el espectro anterior, donde se usó una atmósfera de nitrógeno (N_2), se observan diferencias notables en la región de $2300\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$. En esta zona aparece una banda intensa y bien definida, característica del modo de vibración asimétrico del CO_2 ($\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$) [22, 23], la cual está ausente en el espectro saturado con N_2 . Las señales en las regiones de $3400\text{--}3750\text{ cm}^{-1}$ (estiramiento de C–H), $1300\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ (sobretonos y vibraciones del ligante) y 1000 cm^{-1} (BF_4^-) se mantienen, aunque con ligeras variaciones en intensidad debido a posibles interacciones del CO_2 con el medio. La presencia de CO_2 puede modificar el entorno iónico y afectar sutilmente las vibraciones del ligante. Este cambio sugiere una posible interacción entre el CO_2 y el complejo.

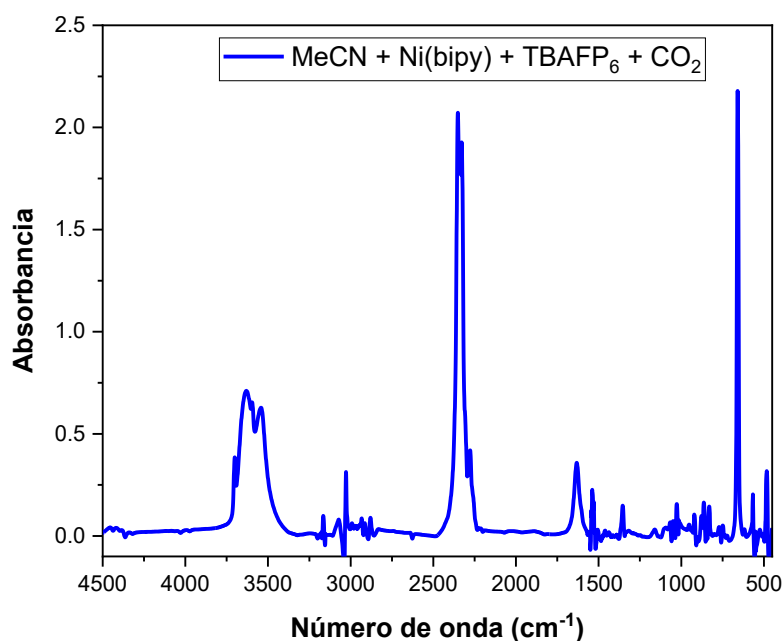


Figura 26. Espectro IR del complejo $[\text{Ni}(\text{bipy})_3](\text{BF}_4)_2$ en solución de MeCN en condiciones de CO_2

La comparación entre atmósferas de N_2 y CO_2 reveló que la presencia de dióxido de carbono genera una banda adicional en la región de $2300\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$, atribuida a la vibración asimétrica del CO_2 . Estos cambios sugieren que el CO_2 no solo se encuentra disuelto, sino que puede interactuar directamente con el complejo, modificando sutilmente el entorno vibracional del mismo. En conjunto, los resultados obtenidos mediante espectroscopía IR apoyan la hipótesis de que el complejo de níquel no permanece inerte ante la presencia de CO_2 , sino que participa activamente en su entorno, hecho clave para su posible aplicación como catalizador en procesos de reducción.

3.7 Cálculos de DFT de los compuestos de coordinación y del CO_2

3.7.1 Análisis estructural

El análisis de las geometrías optimizadas de las especies $[\text{Ni}(\text{2,2}'\text{-bipi})_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{2,2}'\text{-bipi})_3]^+$ y $[\text{Ni}(\text{2,2}'\text{-bipi})_3]$ obtenidas mediante cálculos DFT, indica diferencias estructurales asociadas al estado de oxidación del complejo. Para el caso de las especies $[\text{Ni}(\text{2,2}'\text{-bipi})_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{2,2}'\text{-bipi})_3]^+$ el centro metálico de Níquel presenta una geometría octaédrica con distancias de enlace. En el caso de la especie $[\text{Ni}(\text{2,2}'\text{-bipi})_3]$ la estructura presenta una simetría cuadrada con una distorsión apreciable y distancias de enlace con un ligante 2,2'-bipi que sugiere su descoordinación, ver figura 27.

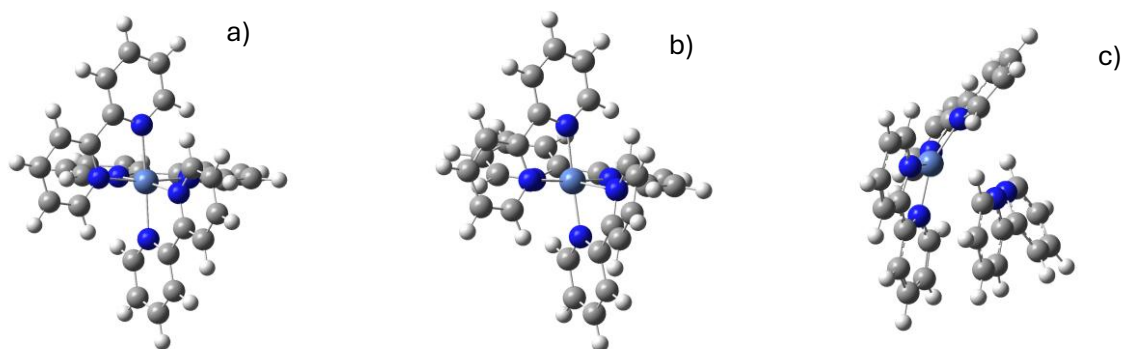


Figura 27. Estructuras optimizadas por DFT de las especies a) $[\text{Ni}(\text{2,2}'\text{-bipi})_3]^{2+}$, b) $[\text{Ni}(\text{2,2}'\text{-bipi})_3]^+$ y c) $[\text{Ni}(\text{2,2}'\text{-bipi})_3]$

3.1.1 Análisis de orbitales moleculares (MOs)

Para la especie $[\text{Ni}(\text{2,2-Bipy})_3]^{2+}$ los orbitales HOMO (α y β) muestran una densidad electrónica distribuida sobre los ligandos aromáticos y el centro metálico Ni, con cierta separación de espín entre los orbitales α y β , característica de un estado triplete. La deslocalización sugiere una participación tanto de los orbitales π del ligando como de los orbitales d del Ni, en cuanto al LUMO este se encuentra fuertemente localizado sobre los anillos aromáticos de uno de los ligandos, indicando que la reducción se puede llevar a través de este orbital, tal como se propuso en las secciones anteriores, ver figura 28.

En el caso de la especie $[\text{Ni}(2,2'\text{-bipi})_3]^+$, los orbitales aparecen apareados, indicando un estado singlete. El HOMO está deslocalizado en los ligandos bipi con fuerte participación del centro metálico, reflejando un estado electrónico estabilizado tras la reducción, ver figura 29. En cuanto a la especie neutra $[\text{Ni}(2,2'\text{-bipi})_3]$ esta muestra una separación muy pequeña entre HOMO y LUMO, lo que sugiere una alta reactividad. La densidad de carga se concentra en los ligandos nitrogenados, lo que indica que estos sitios están involucrados en el proceso redox, ver figura 30.

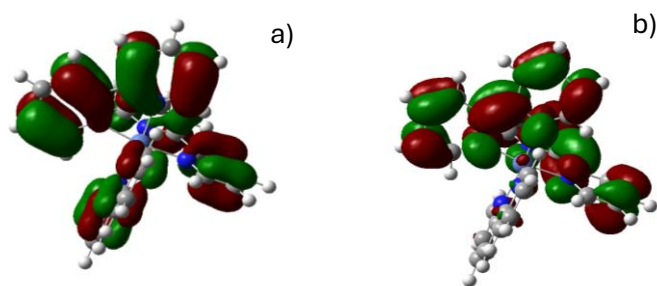


Figura 28. Orbitales a) HOMO y b) LUMO de la especie $[\text{Ni}(\text{bipi})_3]^{2+}$

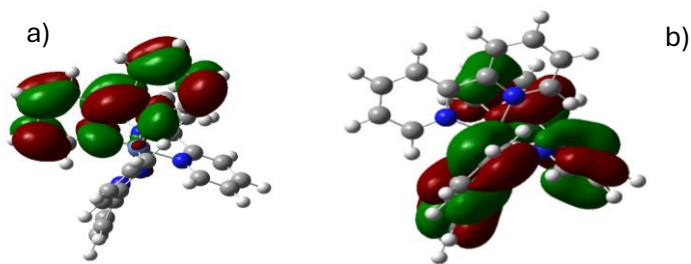


Figura 29. Orbitales a) HOMO y b) LUMO de la especie $[\text{Ni}(\text{bipi})_3]^+$

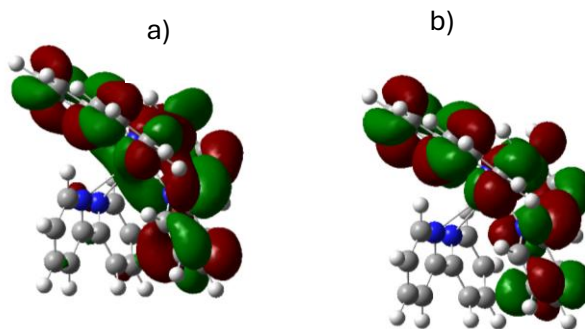


Figura 30. Orbitales a) HOMO y b) LUMO de la especie $[\text{Ni}(\text{bipi})_3]$

Se obtuvieron valores termodinámicos de las tres especies químicas $[\text{Ni}(2,2'\text{-bipi})_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(2,2'\text{-bipi})_3]^+$ y $[\text{Ni}(2,2'\text{-bipi})_3]$ de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$\Delta H = EE + \text{Corrección térmica a la entalpía}$$

$$\Delta G = EE + \text{Corrección térmica a la energía libre de Gibbs}$$

$$T\Delta S = \Delta H - \Delta G$$

Los valores obtenidos se muestran en la tabla 6, donde se puede apreciar que las tres especies muestran valores positivos de ΔH , lo que indica que los procesos de formación considerados son endotérmicos; es decir, requieren absorción de energía para llevarse a cabo. Cabe resaltar que la especie $[\text{Ni}(2,2'\text{-bipi})_3]^{2+}$ presenta el mayor valor de $\Delta H = 20.37$ kcal/mol, seguido por de la especie $[\text{Ni}(2,2'\text{-bipi})_3]$ $\Delta H = 19.86$ kcal/mol, mientras que la especie $[\text{Ni}(2,2'\text{-bipi})_3]^+$ muestra el menor valor de la serie $\Delta H = 16.93$ kcal/mol. Esta tendencia sugiere que la formación de la especie con mayor carga requiere un mayor gasto energético, debido a interacciones electrostáticas desfavorables y una mayor reorganización electrónica. Por otro lado, todas las especies presentan una entropía positiva, asociada a un aumento del desorden. El valor de $T\Delta S$ es ligeramente mayor para la especie $[\text{Ni}(2,2'\text{-bipi})_3]^{2+}$ (+9.91 kcal/mol), seguido la especie $[\text{Ni}(2,2'\text{-bipi})_3]^+$ (+9.12 kcal/mol) y seguida de la especie $[\text{Ni}(2,2'\text{-bipi})_3]$ (+8.93 kcal/mol). Con respecto a la energía libre de Gibbs (ΔG), las tres especies presentan

también valores positivos, indicando así que, en condiciones estándar, su formación no es espontánea.

Tabla 6. Valores termodinámicos ΔG , ΔH y $T\Delta S$ de las tres especies químicas $[\text{Ni}(2,2'\text{-bipi})_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(2,2'\text{-bipi})_3]^+$ y $[\text{Ni}(2,2'\text{-bipi})_3]$

Especie	ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)	$T\Delta S$ (kcal/mol)
$[\text{Ni}(2,2'\text{-bipi})_3]^{2+}$	+20.37	+10.46	+9.91
$[\text{Ni}(2,2'\text{-bipi})_3]^+$	+16.93	+7.81	+9.12
$[\text{Ni}(2,2'\text{-bipi})_3]$	+19.86	+10.93	+8.93

4.0 Conclusiones

A lo largo de este trabajo se logró cumplir con los objetivos planteados, enfocándose en el estudio espectro-electroquímico del complejo $[\text{Ni}(\text{bipi})_3](\text{BF}_4)$ como posible mediador redox en la reducción electroquímica de dióxido de carbono. La caracterización electroquímica en presencia de N_2 evidenció un proceso cuasireversible asociado a la reducción del centro metálico de Ni^{II} a Ni^{I} , con un comportamiento estable a diferentes velocidades de barrido. Al introducir una atmósfera de CO_2 , se observaron cambios significativos en la respuesta electroquímica del sistema, destacando la pérdida de reversibilidad, un aumento en la corriente catódica y la ausencia del pico anódico, lo que sugiere una reacción química catalítica homogénea de CO_2 .

Estos resultados fueron respaldados por los estudios espectroscópicos UV-vis e IR, en los que se identificaron señales asociadas a la interacción entre el complejo y el CO_2 , así como la posible formación de especies intermedias. En conjunto, los datos obtenidos permiten confirmar que el complejo de níquel estudiado presenta actividad catalítica frente al CO_2 y puede participar en su activación y transformación bajo condiciones electroquímicas controladas. Asimismo, se valida la hipótesis de que la estructura electrónica del mediador, su esfera de coordinación y su potencial redox influyen directamente en la cinética de formación de productos durante la catálisis molecular del CO_2 . Estos hallazgos sientan las bases para futuras investigaciones enfocadas en el diseño racional de nuevos sistemas catalíticos sostenibles para el aprovechamiento de este gas.

5.0 Bibliografía

1. Dang, H., Guan, B., Chen, J., Ma, Z., Chen, Y., Zhang, J., Guo, Z., Chen, L., Hu, J., Yi, C., Yao, S., & Huang, Z. (2024). Research on carbon dioxide capture materials used for carbon dioxide capture, utilization, and storage technology: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 31(23), 33259–33302. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-33370-2>
2. Los gases de efecto invernadero alcanzan nuevos máximos en 2023, condenando el planeta a temperaturas más altas. (2024, October 28). Noticias ONU.
3. Sakakura T, Choi J, Yasuda H (2007) Transformation of Carbon Dioxide. *Chem Rev* 107:2365–2387. <https://doi.org/10.1021/cr068357u>
4. Chiericato, G., Arana, C. R., Casado, C., Cuadrado, I., & Abruña, H. D. (2000). Electrocatalytic reduction of carbon dioxide mediated by transition metal complexes with terdentate ligands derived from diacetylpyridine. *Inorganica Chimica Acta*, 300-302, 32–42. [https://doi.org/10.1016/s0020-1693\(99\)00420-x](https://doi.org/10.1016/s0020-1693(99)00420-x)
5. Rebolledo J.P. (2021). *Efecto de la estructura química en compuestos de coordinación con ligantes polipiridínicos en la catálisis molecular de dióxido de carbono*. (Tesis maestría). Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica
6. Saveant, JM (2008) Molecular Catalysis of Electrochemical Reactions. Mechanistic Aspects. *Chem Rev* 108:2348–2378.
7. Costentin, C.; Robert, M.; , Savéant J-M, Tatin, A. (2015). Efficient and selective molecular catalyst for the CO₂-to-CO electrochemical conversion in water. *Proc Natl Acad. Sci* 112:6882–6886.
8. Collin, J.P., Sauvage J.P. (1989) Electrochemical reduction of carbon dioxide mediated by molecular catalysts. *Coord Chem Rev* 93:245–268.
9. Savéant JM (2006) Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry: An Electrochemical Approach to Electron Transfer Chemistry. *Elem Mol Biomol Electrochem An Electrochem Approach to Electron Transf Chem*. doi: 10.1002/0471758078

10. Bourrez M, Molton F, Chardon-noblat S, Deronzier A (2011) [Mn (bipyridyl) (CO)₃ Br]: An Abundant Metal Carbonyl Complex as Efficient Electrocatalyst for CO₂ Reduction **. *Angew Chem Int Ed Engl* 50:9903–9906. doi: 10.1002/anie.201103616
11. Collin JP, Sauvage JP (1989) Electrochemical reduction of carbon dioxide mediated by molecular catalyts. *Coord Chem Rev* 93:245–268. doi: 10.1016/0010-8545(89)80018-9
12. Lee EY, Hong D, Park HW, Suh MP (2003) Synthesis, Properties, and Reactions of Trinuclear Macrocyclic Nickel(II) and Nickel(I) Complexes: Electrocatalytic Reduction of CO₂ by Nickel(II) Complex. *Eur J Inorg Chem* 2003:3242–3249. doi: 10.1002/ejic.200200543
13. Chapovetsky A, Do TH, Haiges R, et al (2016) Proton-assisted reduction of co₂ by cobalt aminopyridine macrocycles. *J Am Chem Soc* 138:5765–5768. doi: 10.1021/jacs.6b01980
14. DuBois DL, Miedaner A (1987) Mediated electrochemical reduction of CO₂. Preparation and comparison of an isoelectronic series of complexes. *J Am Chem Soc* 109:113–117. doi: 10.1021/ja00235a019
15. Isaacs M, Canales JC, Aguirre MJ, et al (2002) Electrocatalytic reduction of CO₂ by aza-macrocyclic complexes of Ni(II), Co(II), and Cu(II). Theoretical contribution to probable mechanisms. *Inorganica Chim Acta* 339:224–232. doi: 10.1016/S0020-1693(02)00942-8
16. Bolinger CM, Story N, Sullivan BP, Meyer TJ (1988) Electrocatalytic reduction of carbon dioxide by 2,2'-bipyridine complexes of rhodium and iridium. *Inorg Chem* 27:4582–4587. doi: 10.1021/ic00298a016
17. National Institute of Standards and Technology. (2023). Appendix #1: Density of Water. NIST Chemistry Webbook, 69. <https://doi.org/10.18434/T4D303>

18. Silverstein, R. M., & Webster, F. X. (1998). *Spectrometric Identification of Organic Compounds*
19. 11.5: *Infrared Spectra of Some Common Functional Groups*. (2016, February 9). Chemistry LibreTexts. https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Map%3A_Organic_Chemistry_%28Wade%29_Complete_and_Semesters_I_and_II/Map%3A_Organic_Chemistry_%28Wade%29/11%3A_Infrared_Spectroscopy_and_Mass_Spectrometry/11.05%3A_Infrared_Spectra_of_Some_Common_Functional_Groups
20. De, F., Exactas, C., Paola, A., Marquina, R., & Cukiernik, F. (n.d.). *UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES Síntesis, caracterización estructural y estudio de propiedades de sistemas obtenidos a partir de bloques de construcción derivados de bases de Schiff*. Retrieved June 9, 2025, from https://bibliotecadigital.exactas.uba.ar/download/tesis/tesis_n7195_RivasMarquina.pdf
21. Informatics, N. O. of D. and. (n.d.). *2,2'-Bipyridine*. Webbook.nist.gov. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C366187&Mask=80#IR-Spec>
22. Falk, M., & Miller, A. G. (1992). Infrared spectrum of carbon dioxide in aqueous solution. *Vibrational Spectroscopy*, 4(1), 105–108. [https://doi.org/10.1016/0924-2031\(92\)87018-b](https://doi.org/10.1016/0924-2031(92)87018-b)
23. Martin, P. E., & Barker, E. F. (1932). The infrared absorption spectrum of carbon dioxide. *The Physical review*, 41(3), 291–303. <https://doi.org/10.1103/physrev.41.291>
24. Zhang, Z., Zhang, Z., Hao, B.N. et al. Fabrication of imidazolium-based poly(ionic liquid) microspheres and their electrorheological responses. *J Mater Sci* 52, 5778–5787 (2017). <https://doi.org/10.1007/s10853-017-0812-4>
25. F.A., W. L. L. M. J. A. D. (1991). *"Métodos instrumentales de análisis"* (Settle. Grupo Editorial Iberoamérica ed.).

26. Ventanas para Omni-Cell. (2020). Teknokroma.es. <https://www.teknokroma.es/es/productos/espectroscopia/infrarrojo-ftir/accesorios-ftir/ventanas-para-omni-cell>
27. Trasatti S (1986) International Union of Pure and Applied Chemistry Commission on Electrochemistry * the Absolute Electrode Potential : an Explanatory Note. *Pure Appl Chem* 58:955–966. doi: 10.1351/pac198658070955
28. Savéant, J. M. (2008). Molecular catalysis of electrochemical reactions: Mechanistic aspects. *Chemical Reviews*, 108(7), 2348–2378.
29. Costentin, C., Robert, M., Savéant, J. M., & Tatin, A. (2015). Efficient and selective molecular catalyst for the CO₂-to-CO electrochemical conversion in water. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(22), 6882–6886. <https://doi.org/10.1073/pnas.1507063112>
30. Bourrez, M., Molton, F., Chardon-Noblat, S., & Deronzier, A. (2011). [Mn(bipyridyl)(CO)₃Br]: An abundant metal carbonyl complex as efficient electrocatalyst for CO₂ reduction. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(42), 9903–9906. <https://doi.org/10.1002/anie.201103616>
31. Isaacs, M., Canales, J. C., Aguirre, M. J., et al. (2002). Electrocatalytic reduction of CO₂ by aza-macrocyclic complexes of Ni(II), Co(II), and Cu(II): Theoretical contribution to probable mechanisms. *Inorganica Chimica Acta*, 339(1), 224–232. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(02\)00942-8](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(02)00942-8)
32. Silverstein, R. M., & Webster, F. X. (1998). *Spectrometric Identification of Organic Compounds* (6th ed.). John Wiley & Sons.
33. Socrates, G. (2004). *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts* (3rd ed.). John Wiley & Sons.
34. Nakamoto, K. (2009). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry* (6th ed.). John Wiley & Sons.
35. Lobana, T. S., & Sharma, R. (2002). Vibrational studies of metal complexes with BF₄⁻ and PF₆⁻ counter ions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 58(5), 1031–1036. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(01\)00626-1](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(01)00626-1)

36. Chemistry LibreTexts. (2016). 11.5: Infrared Spectra of Some Common Functional Groups. <https://chem.libretexts.org/>
37. F.A., W. L. L. M. J. A. D. (1991). Métodos instrumentales de análisis. (Settle. Grupo Editorial Iberoamérica ed.).

6.0 Anexos

Anexo 1. Espectroelectroquímica del complejo $[\text{Ni}(\text{Bipy})_3](\text{BF}_4)_2$ en celda honeycomb

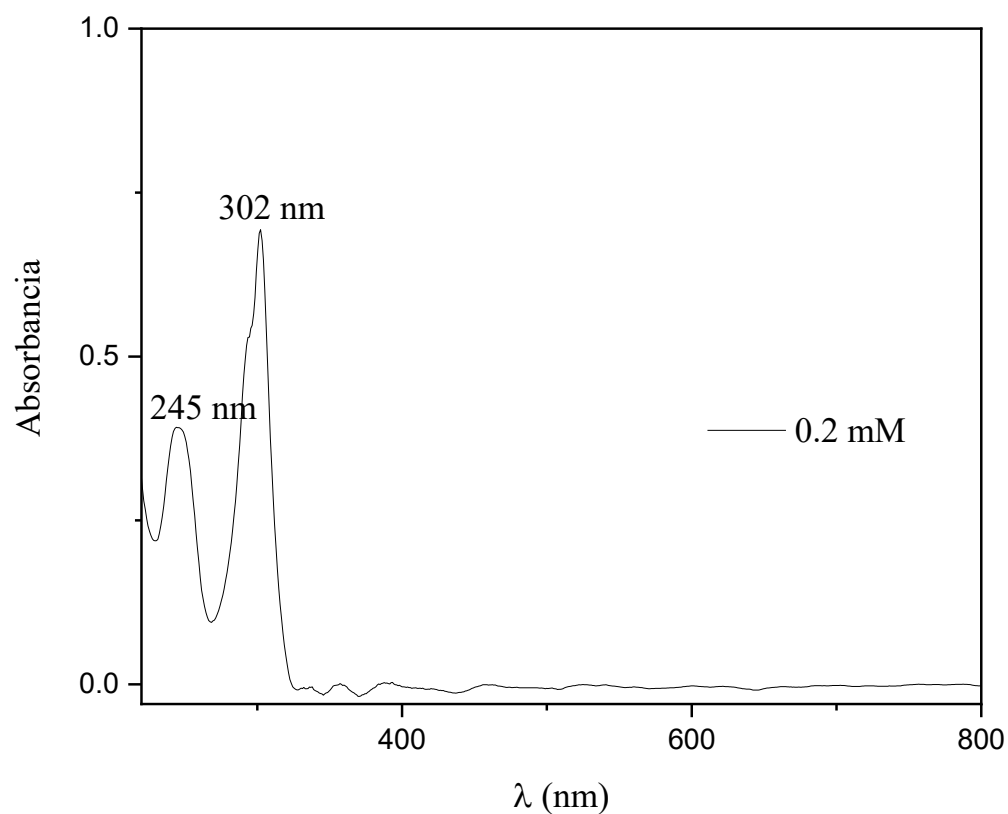


Figura A1. Espectro UV- Vis de la solución 0.2 mM de $[\text{Ni}(2-2' \text{ bipy})_3](\text{BF}_4)_2$ en MeCN con TBAPF₆ 0.1 M

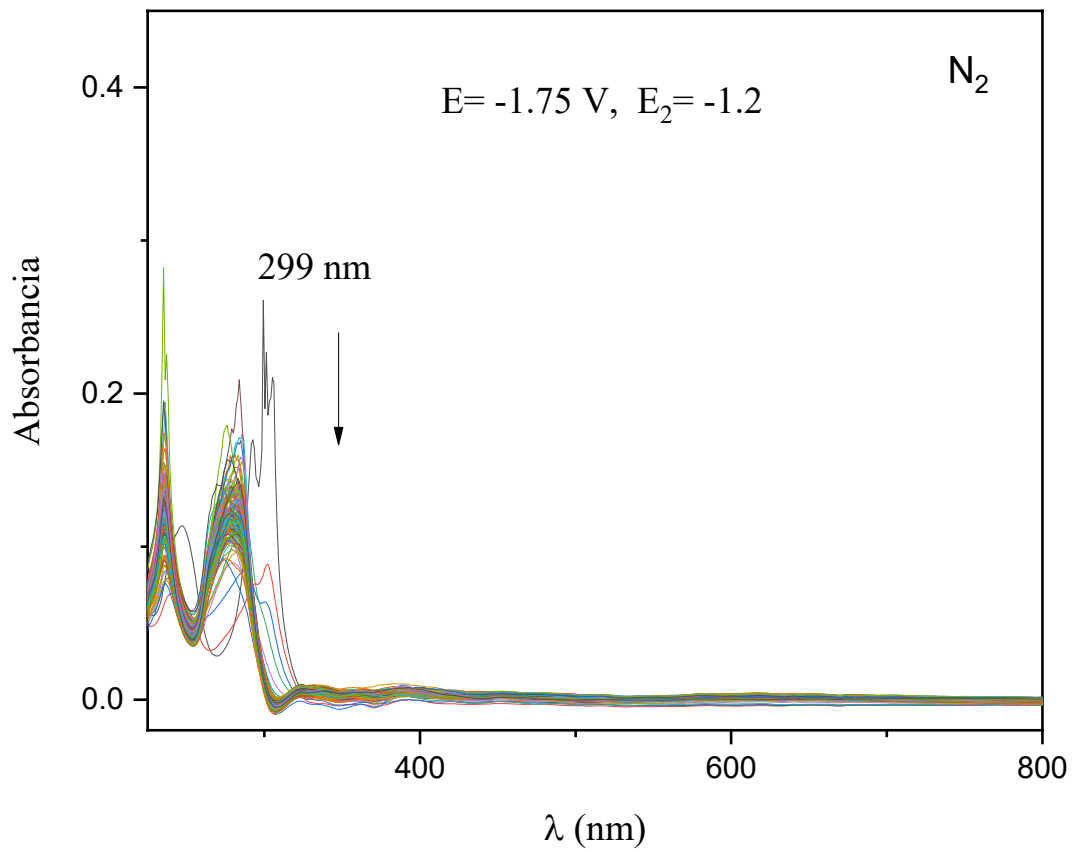


Figura A2. Experimento espectroelectroquímico de la solución 1mM de $[\text{Ni}(2\text{-}2' \text{ bipy})_3](\text{BF}_4)_2$ en MeCN con TBAPF_6 0.1 M burbujeado con N_2

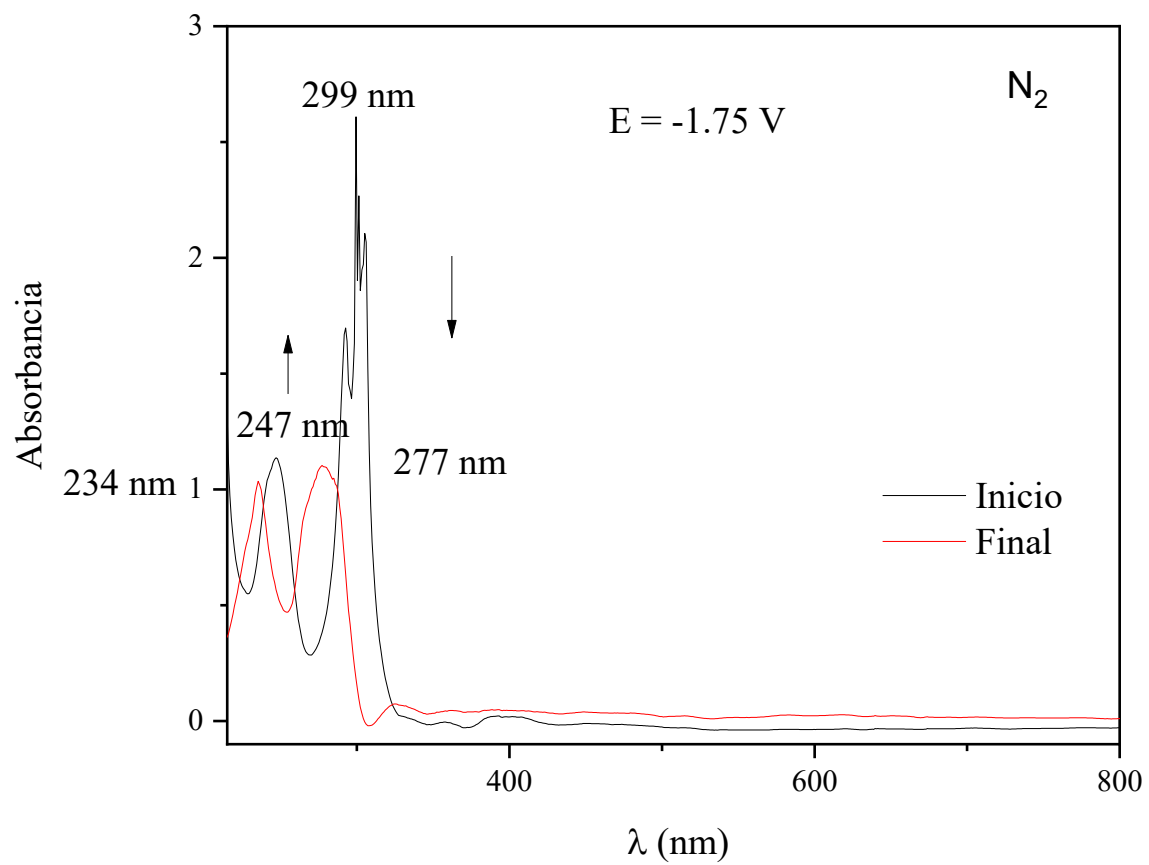


Figura A3. Experimento espectroelectroquímico de la solución 1mM de $[\text{Ni}(2\text{-}2' \text{ bipy})_3](\text{BF}_4)_2$ en MeCN con TBAPF_6 0.1 M burbujado con N_2 registrado durante la reducción electroquímica.

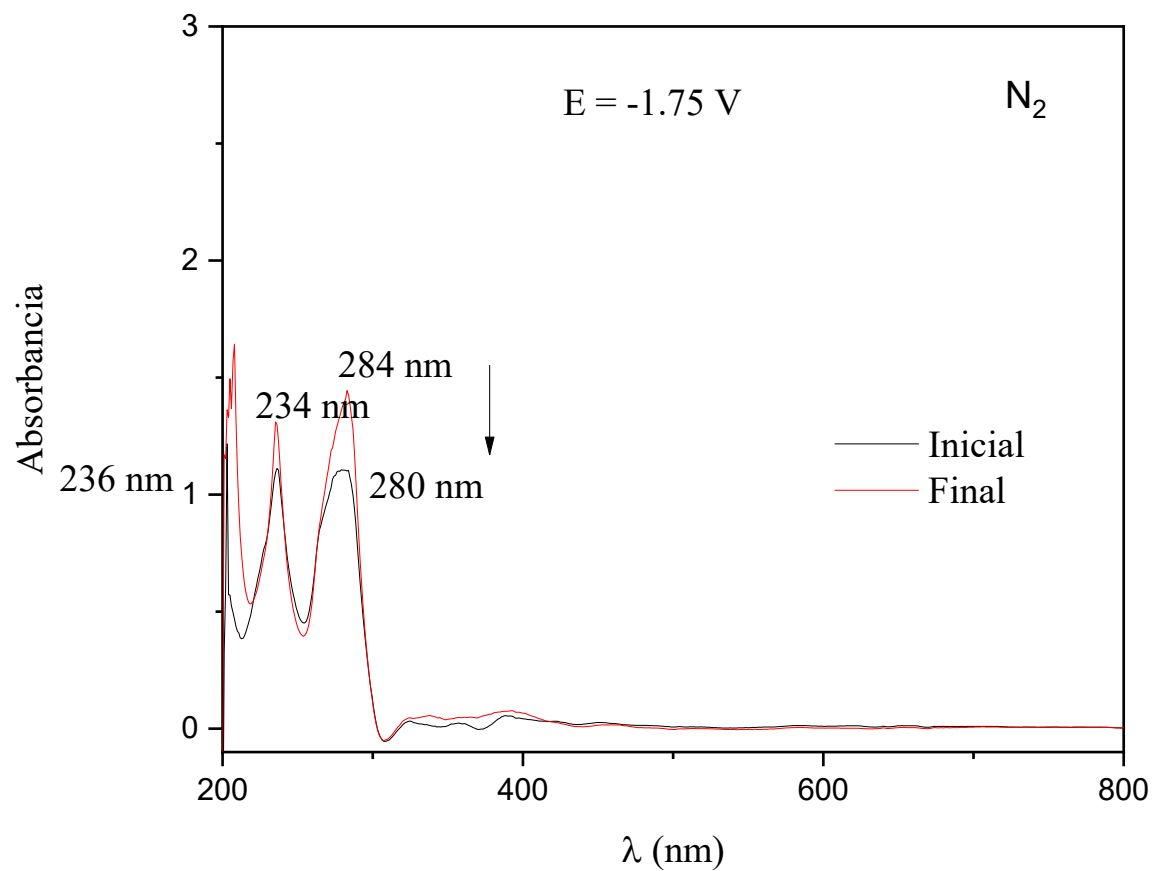


Figura A4. Experimento espectroelectroquímico de la solución 1mM de $[\text{Ni}(2\text{-}2' \text{ bipy})_3](\text{BF}_4)_2$ en MeCN con TBAPF_6 0.1 M burbujeado con N_2 registrado durante la oxidación electroquímica.

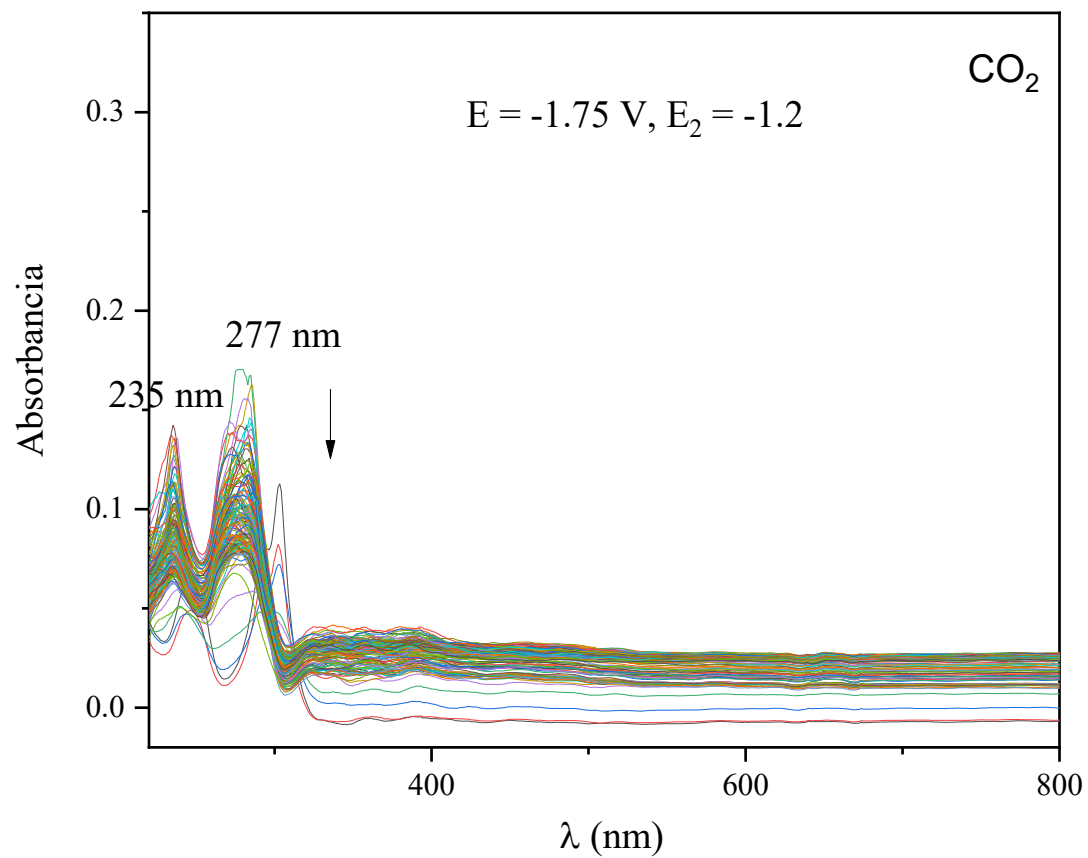


Figura A5. Experimento espectroelectroquímico de la solución 1mM de $[\text{Ni}(2\text{-}2' \text{ bipy})_3](\text{BF}_4)_2$ en MeCN con TBAPF_6 0.1 M burbujado con CO_2 .

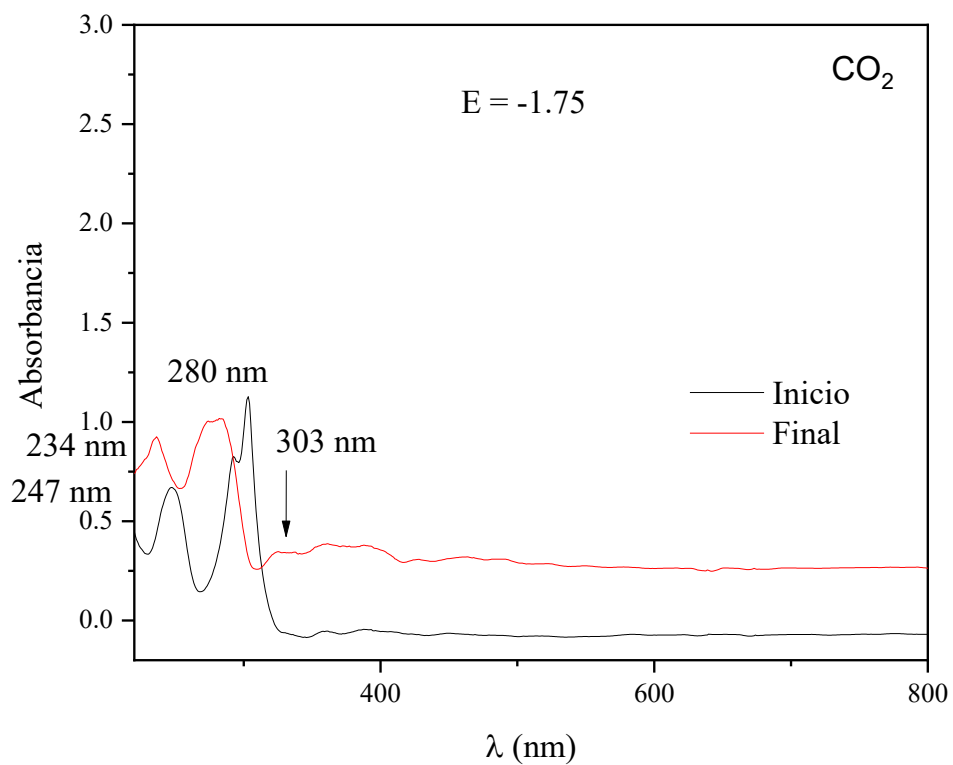


Figura A6. Experimento espectroelectroquímico de la solución 1mM de $[\text{Ni}(\text{2-2' bipy})_3](\text{BF}_4)_2$ en MeCN con TBAPF_6 0.1 M burbujado con CO_2 registrado durante la reducción electroquímica.

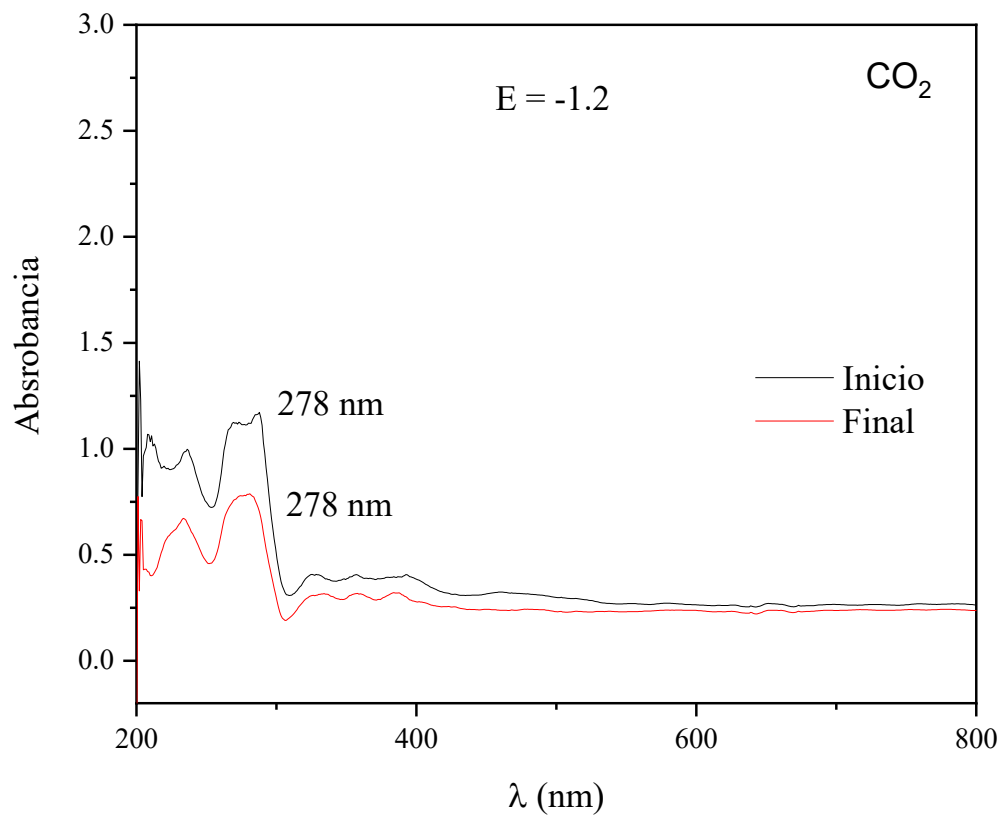


Figura A7. Experimento espectroelectroquímico de la solución 1mM de $[\text{Ni}(2\text{-}2' \text{ bipy})_3](\text{BF}_4)_2$ en MeCN con TBAPF_6 0.1 M burbujeado con CO_2 registrado durante la oxidación electroquímica