



Benemérita Universidad Autónoma De Puebla

Facultad De Ciencias Químicas

Licenciatura en Químico Farmacobiólogo

Estudio espectro - electroquímico de compuestos de Fe en la reducción electroquímica de CO₂

Tesis presentada para obtener el título de Químico Farmacobiólogo

Presenta:

Sandra Lizbeth Villegas Nava

Directora interna de tesis:

M. E. S. Teresa Pacheco Álvarez

Director externo de tesis:

Dr. Ángel Gabriel Mendoza Martínez

Asesor externo de tesis:

Dr. Gilberto Rocha Ortiz

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

Dedicatoria y agradecimientos

A Dios, por guiarme, cuidarme y darme fortaleza.

A mis padres, Amanda y Pedro, por siempre creer en mí, motivándome para crecer profesional y personalmente, son los pilares de mi existencia y ejemplos a seguir, no me alcanzarían las palabras para expresar todo mi sentir y gratitud hacia ustedes.

A mi abuelita Reyna, han pasado años de tu partida, pero, siempre estas presente en mi corazón

A mis hermanos; Pedro, José Armando, Leticia, Ubaldo, Jesús, Luis Adrián, Monserrat y Walter; como hermana menor siempre observo sus pasos y me dan fuerza para no rendirme en el camino.

A la persona que en principio era mi compañera de habitación y después se volvió una amiga incondicional, Mily, gracias por todo, esta etapa de universitaria foránea sin ti no sería igual.

A la maestra Teresa y al Dr. Ángel por confiar en mí y por todo el apoyo brindado.

Al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S. C. (CIDETEQ), específicamente al departamento de electroquímica dirigido por el D. C. Luis Antonio Ortiz Frade, gracias por recibirme en su laboratorio y su respaldo; a sus miembros el Dr. Gilberto Rocha Ortiz que sin su apoyo durante la estadía este trabajo no hubiera sido posible, gracias por todas las enseñanzas, paciencia y dedicación; a la maestra Yesica y la Dra. Gaby por su ayuda en los experimentos. Los miembros que es su momento fueron parte Nathan, Alonso y Víctor, que hicieron que la estadía fuera amena, divertida, llena de risas y sobre todo de aprendizaje.

Contenido

1. Antecedentes	6
1.1. Problemática del CO ₂	6
1.2 Transformación del CO ₂	7
1.3 Reducción electroquímica de CO ₂	8
1.4 Electrocatalisis de la reducción del CO ₂	9
1.5 Catálisis molecular de la reducción de CO ₂ con compuestos de coordinación	10
1.6 Mecanismo de la reducción de CO ₂ en la catálisis molecular	11
1.7 Catálisis molecular para la reducción de CO ₂ con complejos metálicos.....	12
1.8 Estudios espectro-electroquímicos en la reducción electroquímica del CO ₂	15
Planteamiento del problema.....	18
Objetivos	18
Hipótesis	19
Justificación.....	20
2. Desarrollo experimental	21
2.1 Materiales y reactivos	21
2.2 Síntesis de los complejos de coordinación	21
2.3 Técnicas de caracterización de los compuestos de coordinación.....	22
2.3.1 Espectroscopía UV-vis.....	22
2.3.2. Espectroscopia infrarroja (IR)	22
2.4 Estudios electroquímicos.....	22
2.4.1 Estudios de voltamperometría cíclica en presencia de N ₂	23
2.4.2 Estudios de voltamperometría cíclica en presencia de CO ₂	23
2.5 Estudio espectro-electroquímico UV-vis de los compuestos en presencia de N ₂	23
2.6 Estudio espectro-electroquímico UV-vis de los compuestos en presencia de CO ₂ ..	24
2.7 Diseño de la celda de espectro-electroquímica FT-IR	24
2.7.1 Mediciones IR en solución de los compuestos de coordinación en presencia de N ₂	26
2.7.2 Mediciones IR en solución de los compuestos de coordinación en presencia de CO ₂	26
2.8 Cálculos de DFT de los compuestos de coordinación y del CO ₂	26

3. Resultados.....	27
3.1 Caracterización de los compuestos de coordinación.....	27
3.1.1 Espectroscopía UV-vis.....	27
3.1.2. Espectroscopia infrarroja (IR)	29
3.2 Estudios electroquímicos.....	30
3.2.1 Estudios de voltamperometría cíclica en presencia de N ₂	30
3.2.2 Estudios de voltamperometría cíclica en presencia de CO ₂	32
3.3 Estudio espectro-electroquímico UV-vis de los compuestos en presencia de N ₂	35
3.4 Estudio espectro-electroquímico UV-vis de los compuestos en presencia de CO ₂ ..	38
3.5 Diseño de la celda de espectro-electroquímica FT-IR	47
3.5.1 Mediciones IR en solución de los compuestos de coordinación en presencia de N ₂	48
3.5.2 Mediciones IR en solución de los compuestos de coordinación en presencia de CO ₂	48
3.6 Cálculos de DFT de los compuestos de coordinación y del CO ₂	49
4.0 Conclusiones	54
5.0 Bibliografía.....	54
6.0 Anexos	59

RESUMEN

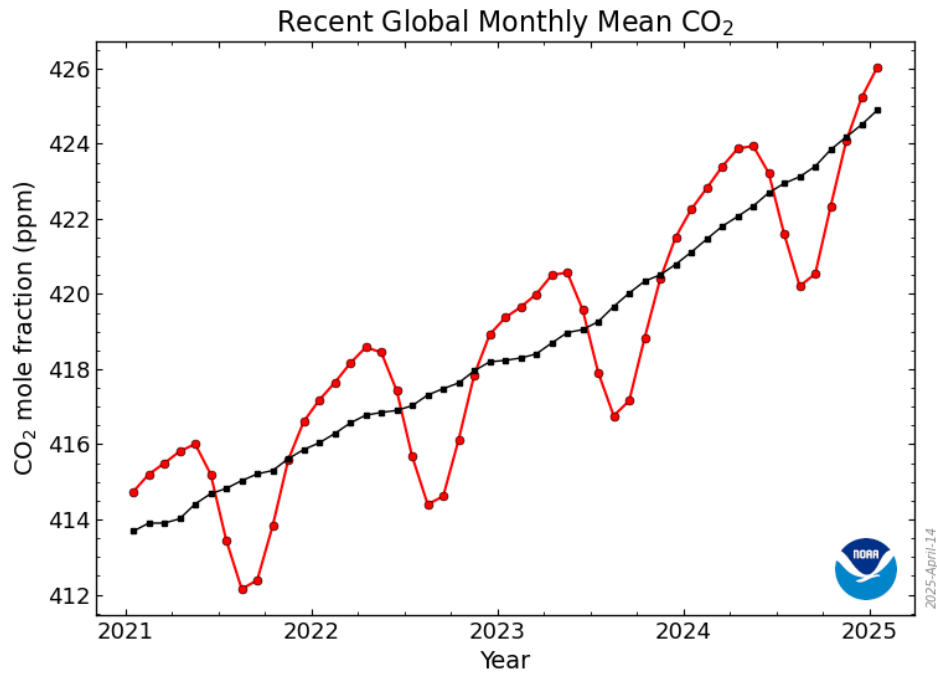
En el presente trabajo se sintetizó y caracterizó un compuesto de coordinación con un metal abundante en la tierra y un ligante polipiridínico $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{BF}_4)_2$ para su posterior estudio mediante técnicas electroquímicas y espectro-electroquímicas, la electro-generación de especies responsables de la catálisis molecular del CO_2 (dióxido de carbono). Se estudió la respuesta electroquímica del complejo $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{BF}_4)_2$ en presencia y ausencia de CO_2 mediante su respuesta electroquímica con la técnica de voltamperometría cíclica usando un electrodo de oro en acetonitrilo (MeCN) + Tetrabutilamonio hexafluorofosfato (TBAPF_6) 0.1 M. Asimismo, se estudio la respuesta espectro-electroquímica UV-vis en presencia y ausencia de CO_2 por medio de voltamperometría cíclica. Complementariamente, se realizaron cálculos de Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) de las especies involucradas en la reducción electroquímica del CO_2 . Los resultados evidencian que el complejo $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{BF}_4)_2$ realiza reducción electroquímica y efectúa catálisis homogénea de dióxido de carbono.

1. Antecedentes

1.1. Problemática del CO₂

El dióxido de carbono (CO₂) es un gas que es originado por procesos biológicos como es el caso de la respiración de los seres vivos, desde una planta, animales y humanos. También existen procesos geológicos que producen este gas tales como: erupciones volcánicas y erosión de las rocas. Sin embargo, desde que inicio la era industrial y hasta ahora, la humanidad ha tenido la necesidad de generar energía, productos de fabricación, transporte entre otros y esto ha sido con ayuda de los combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas), es válido decir que todas las actividades antropogénicas son responsables de cambios en la naturaleza, el clima, la biodiversidad y los ecosistemas ya sea de manera directa o indirecta; el uso de estos combustibles no renovables ha tenido grandes consecuencias que son catastróficas tanto para la humanidad como para el planeta. El dióxido de carbono es considerado un gas del efecto invernadero, las emisiones de este gas es una de las principales causas del calentamiento global; problema causado por la actividad humana y empeorado por la larga persistencia del CO₂ en la atmosfera lo que nos lleva a las crisis o emergencia climática. Los efectos del cambio climático son consecuencias que estamos viviendo en la actualidad como es el caso de la elevación de temperatura, en la mayoría de las zonas se han producido más olas de calor y días más calurosos; de igual manera se producen incendios incontrolados con mayor facilidad y por ende se extienden más rápidamente cuando el ambiente es más cálido, hay un aumento de sequias y acidificación de océanos por mencionar algunos pero existen una gran variedad de efectos por el cambio climático.

De acuerdo con los datos de la *National Oceanic and Atmospheric Administration* la concentración global de CO₂ ha incrementado de 416 ppm en 2021 a 426 ppm en enero de 2025, como se observa en el esquema 1 (1) por lo que el avance de tecnologías que muevan este gas contaminante es vital para el futuro.



Esquema 1. Media global mensual reciente de CO₂ en PPM (1)

Con el esquema 1 observamos claramente que durante los últimos 5 años las emisiones de CO₂ no han dejado de crecer; el dióxido de carbono en la atmósfera calienta al planeta provocando el cambio climático. A causa de esto se han buscado métodos o técnicas para capturar el CO₂, así como para su transformación en productos de valor agregado.

1.2 Transformación del CO₂

El dióxido de carbono es el responsable de las tres cuartas partes de los gases de efecto invernadero es por eso por lo que actualmente los investigadores se centraron en transformar el CO₂ antropogénico en productos químicos de valor añadido.

La conversión de CO₂ atmosférico se puede transformar mediante métodos biológicos, químicos, fotoquímicos, de reformación, inorgánicos y electroquímicos, con una amplia variedad de productos (2).

1.3 Reducción electroquímica de CO₂

La reducción electroquímica de CO₂ es un medio prometedor para convertir moléculas de CO₂ en productos químicos de valor añadido y, al mismo tiempo, alcanzar un objetivo de carbono neutral. Estos motivos hacen que la reducción electroquímica despierte interés.

La reducción de CO₂ presenta procesos de transferencia multi-electrónica (3, 4). En la tabla 1 se presentan las reacciones y los potenciales redox a los cuales son obtenidos los productos de la reducción de CO₂. En presencia de donadores de protones, la reducción electroquímica puede dar distintos productos de reacción, sin embargo, el producto más común es ácido fórmico, monóxido de carbono, metanol y metano, entre otros, (3, 5) involucrando 6 y 8 electrones respectivamente.

Tabla 1. Procesos de reacción de CO₂ con distintos donadores protónicos y potenciales de reducción (5)

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
$CO_2 + 1e^- \rightarrow CO_2 \cdot^-$	-1.90

Estas reacciones son difíciles de catalizar, no solo por el hecho de que involucran múltiples transferencias de electrones, sino porque también a menudo son acompañadas de protonación (3)(6).

La formación del radical anión CO₂^{•-} presenta valores de potencial estándar de -1.90 (V) vs. ENH en agua y de -1.97 (V) vs. ENH en dimetil formamida (DMF), esto causa que los procesos de reducción de CO₂ de las reacciones mostradas en la tabla 1 presenten complicaciones cinéticas al electrodo y tenga una competencia con la evolución de hidrogeno, reflejando valores de sobre potenciales altos (7).

1.4 Electrocatalisis de la reducci3n del CO₂

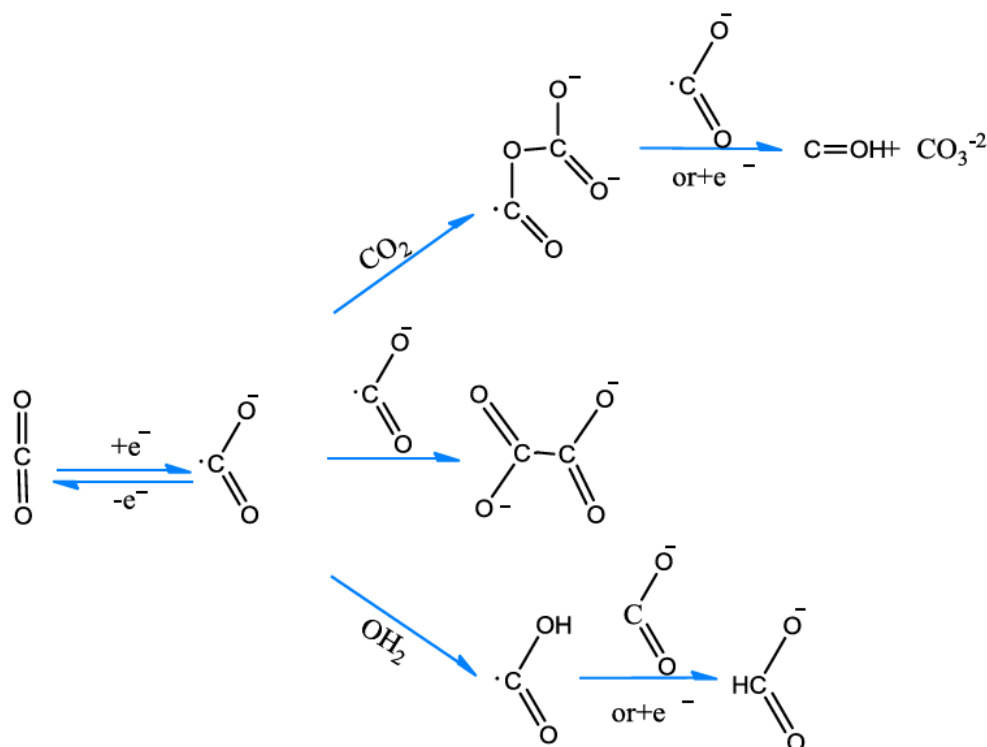
El proceso electrocatalítico se consigue haciendo reaccionar CO₂ disuelto o gaseoso en la interfaz de electrolitos y electrodos (electrocatalizadores), normalmente en condiciones ambientales o lo más cercanas a ella (8). Es un proceso sobre la superficie del electrodo que puede acelerar la velocidad del proceso a potenciales más cercanos al equilibrio con una transferencia de carga neta. Es importante señalar que distintos electrodos pueden tener una actividad electrocatalítica radicalmente distinta (9).

Las reacciones electrocatalíticas tienen características especiales como:

- a. La velocidad de una reacción electroquímica no solo depende de los parámetros del sistema estudiado, sino también del potencial del electrodo empleado.
- b. La superficie catalítica no solo está en contacto con las especies reactantes, sino con otras especies (moléculas del solvente y/o iones del electrolito).
- c. En los sistemas electroquímicos, no solo los reactivos deben añadirse o removerse del catalizador, sino también los electrones, ya que estos están involucrados directamente en todas las reacciones electroquímicas. (10)

Es fundamental señalar que las propiedades químicas del material del electrodo juegan un papel importante en el control de la eficiencia catalítica debido a esto es complicado controlar las propiedades electrocatalíticas de un material (11).

En el caso de CO₂ la reducci3n al radical anión CO₂^{•-} se lleva a un potencial muy negativo con una transferencia electrónica lenta; implica elevadas energías de solvataci3n y de reorganizaci3n (12) dando lugar a distintas rutas en el mecanismo de reducci3n como se observa en el esquema 2.



Esquema 2. Distintas rutas en el mecanismo de reducción electroquímica de CO_2 (9)

La ruta superior (esquema 2) es la adición de un ácido de Lewis, lo cual en este caso es la misma molécula de CO_2 , al radical anión y su reacción consecutiva. Debido a que el radical generado es más sencillo de reducir que el mismo CO_2 , se presenta un mecanismo tipo ECE-DESP (Electroquímico-Químico-Electroquímico o Desproporción) lo que genera una especie inestable que libera carbonato y monóxido de carbono.

Otra posible ruta es la reacción de dimerización entre dos radicales anión (esquema 1, ruta central) lo que lleva a la formación del anión divalente oxalato. La ruta inferior se produce 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, un mecanismo ECE-DESP con una estequiometría de dos electrones (12).

1.5 Catálisis molecular de la reducción de CO_2 con compuestos de coordinación

La catálisis molecular se puede definir como el uso de moléculas como catalizadores ya sean homogéneamente dispersos en la solución o inmovilizados en una sola o varias capas de recubrimiento depositado sobre la superficie del electrodo (11). Un catalizador es un agente

de transferencia de electrones que presenta un potencial termodinámico E° cercano al de la reacción a catalizar.

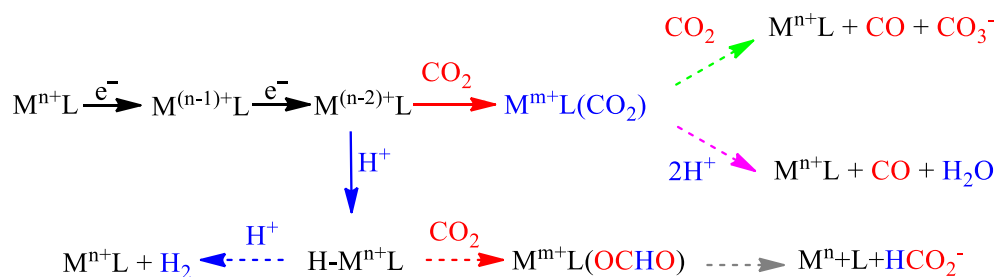
Como ya se ha mencionado anteriormente, la energía de activación para que se forme el radical anión $\text{CO}_2^{\cdot-}$ es elevada, se ha buscado una estrategia para disminuir el sobrepotencial y aumentar la cinética electródica y esta se basa en utilizar moléculas que catalicen la transferencia electrónica, es decir, catálisis molecular (11).

En la literatura se han reportado a los complejos de metálicos de transición como aptos para la catálisis molecular de CO_2 , en donde junto con su reducción está asociada la aparición de un sitio de coordinación vacante que es capaz de unirse al CO_2 y por lo tanto activar su reducción en la esfera de coordinación del metal.

Los compuestos llamados compuestos de coordinación, complejos metálicos o simplemente complejos contienen un átomo o ion central que generalmente es un metal que forma unión covalente con un grupo de iones o moléculas, llamadas ligantes. Los ligantes pueden ser clasificados según su naturaleza del átomo dador o según su número de átomos dadores: como monodentados al tener un par de electrones para enlazarse o polidentados, cuando tienen dos o más pares de electrones. Dentro de los ligantes polidentados, estos pueden formar un anillo quelato con el centro metálico. El complejo tiende a mantener su identidad aún en solución, pero en este caso puede haber disolución parcial. La carga eléctrica del complejo dependerá de las cargas del átomo central y de los iones y moléculas que lo rodean y puede resultar un catión, anión o no iónico. Los complejos de coordinación con metales son sustancias comunes que se encuentran con frecuencia debido a que son abundantes en la tierra. Pero también se preparan generalmente por la reacción entre una sal del metal con alguna otra molécula o ion (13).

1.6 Mecanismo de la reducción de CO_2 en la catálisis molecular

De acuerdo con la literatura, el mecanismo general para la reducción de CO_2 catalizada por compuestos de coordinación se muestra en el esquema 3.



Esquema 3. Reducción de dos electrones para la molécula de CO_2 catalizada por un centro metálico (M^{n+}). $n+$, estado de oxidación inicial del complejo; $m+$, estado de oxidación intermedio durante la catálisis (14)

En el esquema 3 el paso inicial comienza en la reducción secuencial de dos electrones del centro metálico (M^{n+}); generando la especie $(\text{M}^{n-2}\text{L})^+$, a la cual se coordina el CO_2 formando el intermedio $\text{M}^{m+}\text{L}(\text{CO}_2)$ (flecha roja). Los modos de coordinación más usuales del CO_2 a un centro metálico es un enlace σ entre este y el átomo de carbono electrófilo. (15) A partir de esto, existen dos rutas, la ruptura de un enlace C-O con posterior liberación de CO_2 y formación de carbonato (flecha verde discontinua) o en el caso de que este en presencia de un protón, se promoverá la escisión del enlace C-O, seguidamente de la formación de CO y H_2O (flecha morada discontinua). Por otra parte, la adición de H^+ en la forma reducida del catalizador provoca la formación de un hidruro metálico intermedio $\text{H-M}^{n+}\text{L}$ (flecha azul). Este hidruro puede experimentar la competencia de dos procesos; en un proceso puede reaccionar con CO_2 para dar formiato (HCO_2^-) (flecha gris discontinua) o en otro caso puede reaccionar con H^+ produciendo hidrógeno molecular (flecha azul discontinua). La acidez del medio de reacción puede influir en la distribución del producto entre CO, formiato y H_2 (14, 16).

Dentro de los factores que controlan la eficiencia en la reducción del CO_2 son la facilidad de reducción del centro metálico, así como la coordinación del CO_2 a la especie reducida (16, 17).

1.7 Catálisis molecular para la reducción de CO_2 con complejos metálicos

La catálisis molecular se ha definido 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 (17).

Los complejos metálicos han sido reportados como buenos candidatos para la catálisis molecular de CO₂.

Dentro de los catalizadores moleculares basados en complejos metálicos comprenden: complejos con ligantes porfirínicos y ftalocianinas, complejos con ligantes macrocíclicos, complejos con ligantes fosfínicos y complejos con ligantes polipiridínicos (18).

En la literatura, los primeros trabajos reportados de este tipo son los complejos de níquel y cobalto con ftalocianinas depositados sobre un electrodo de grafito para la reducción de CO₂, obteniendo ácido fórmico como producto de reacción (19).

En el caso de ligantes macrocíclicos, los ejemplos característicos para catálisis molecular de CO₂ corresponden a los complejos tetra-azamacrocíclicos de Ni(II) y Co(II) que como producto principal generan CO (20).

Con el propósito de encontrar catalizadores que contengan elementos abundantes en la Tierra, se han reportado complejos tipo (Mn(L)(CO)₃Br) en donde L= 2,2'-bipiridina(bipy) y 4,4'-dimetil-2,2'bipiridina (dmbipy) presentan una excelente selectividad y estabilidad para reducir CO₂ a CO (21).

En este tipo de complejos se ha aprovechado la estabilización de algunos estados de oxidación para metales de transición y la capacidad de almacenar varios números de electrones en los orbitales π^* , se han reportado el uso de complejos con ligantes polipiridínicos para la reducción de CO₂. Los catalizadores moleculares de Re, Ru, Rh, Os y Ru con ligantes bipiridínicos fueron reportados por primera vez en 1984, generando CO y formiato como productos de reacción (22).

Dentro de la revisión de la literatura hemos encontrado que se han reportado una gran variedad de complejos con ligantes polipiridínicos, mostrando elevadas eficiencias y al mismo tiempo generando distintos productos de catálisis, ver tabla 2, (23).

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(dmbbpy)(bpy) ₂ [Ru(dmbbpy)(bpy) ₂] ₂	(CO) ₂ ²⁻ HCO ₂ ⁻	-1.26 -1.36	MeCN 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 ⁻ 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 Cis-Rh(bby)(O ₃ SCF ₃) ₂	CH ₃ COCH ₃ HCO ₂ ⁻	-1.31 -1.05	DMSO+(CH ₃) ₄ N ⁺ MECN+H ₂ O
Os(bpy) ₂ (CO)H	CO, HCO ₂ ⁻	-1.15 -1.45	MECN+H ₂ O
Rh(η-Me ₅ C ₅ (bpy)Cl	HCO ₂ ⁻	-1.3	MECN+H ₂ O
Rh(L) ₂ Br ₂ , Ir(L) ₂ Cl ₂ L: bmp, dpr, dpq, dpb	HCO ₂ ⁻	-0.9	MeCN
Ru(dmbbpy)(bpy) ₂ [Ru(dmbbpy)(bpy) ₂] ₂	(CO) ₂ ²⁻ HCO ₂ ⁻	-1.26 -1.36	MeCN+H ₂ O
Ni(bpy) ₃ CO, Fe, Ni, Cu (fen) ₃	CO CO, HCO ₂ ⁻	-1.0 -	MeCN DMSO
Co(qpy)(OH) ₂ Ni(qpy)(MeCN)	CO	-1.45	MeCN
CO, Fe, Ni, L ₂ L: dapa, tppz, tptz, tpen, tpy, vtpy, Br-dapa, vdapa, dapb, dapep			MeCN, DMF
PdCl ₂ L ₂ , L: pyra, 3mpyra, 4mpy	HCO ₂ ⁻	-0.77	MeCN
Pd, CO(PPh ₃)L, L: 2m8OHqu2OHqx1OHiq3OHiqudmbpy, 4mphen	CO CO, HCO ₂ ⁻	-1.01	MeCN MeCN+H ₂ O

Sin embargo, no hay una correlación entre los productos y las eficiencias de conversión. Además, no hay estudios sobre los mecanismos de reacción por lo que es cuestionable los modos de coordinación del CO₂.

1.8 Estudios espectro-electroquímicos en la reducción electroquímica del CO₂

La electroquímica es un sector de investigación muy explorado en la química moderna por lo que se ha convertido en un campo de soluciones críticas a los problemas de crisis energéticas y ambientales de nuestra generación. En lo que nos concierne específicamente es la reducción electroquímica de CO₂.

Dilucidar los procesos electroquímicos en condiciones de operación requiere acoplar celdas electroquímicas con métodos de caracterización y la elección de la técnica depende de las regiones de interés y la información deseada (24-26). Por ejemplo, la microscopía de fuerza atómica (AFM) y la microscopía de efecto túnel de barrido (STM) nos pueden proporcionar detalles morfológicos en tiempo real sobre la superficie del electrodo (27, 28); las tecnologías relacionadas con rayos X (difracción de rayos X: XRD; espectroscopía de absorción de rayos X: XAS; espectroscopía de fotoelectrones de rayos X: XPS) pueden revelar la estructura y las propiedades electrónicas de la superficie (29-31). La espectroscopia de masas puede detectar los intermediarios y productos generados electroquímicamente (32).

Una familia de tecnologías *in situ* con particular interés es la espectro-electroquímica, la cual combina estudios electroquímicos con métodos espectroscópicos, como la espectroscopia de absorción en las regiones ultravioleta (UV), visible (vis) e infrarrojo (IR) (33, 34), los cuales se basan en las transiciones electrónicas y vibracionales. El principio técnico general implica la introducción de luz en la interfaz electrodo/electrolito para que interactúen con las especies locales y los fotones puedan reflejarse, absorberse, dispersarse y emitirse. El análisis de la energía de estos fotones durante los procesos electroquímicos puede revelar los detalles estructurales dinámicos de la interfaz a escala temporal y espacial (35).

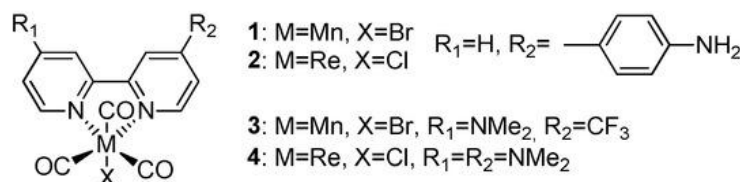
El primer trabajo de experimentación espectro-electroquímica aceptado es el estudio de Kuwana *et al.* (36) reportado en el año de 1964; este trabajo ha dado lugar a un campo que contiene una gran variedad de métodos espectroscópicos.

El año de 1996 Cheng *et al.* (37) reportaron un estudio espectro electroquímico de IR de la reducción electrocatalítica de CO₂ utilizando un complejo binuclear como catalizador [Ir₂(dimen)₄]²⁺ (dimen = 1,8- diisocyanomenthane) se estudiaron mediante voltamperometría cíclica y espectroelectroquímica infrarroja la cual permitió identificar los

productos de reacción del dióxido de carbono; a su vez proporcionó información sobre el mecanismo de reacción. Dentro de los productos de reacción electrocatalítica del dióxido de carbono se identificaron al bicarbonato y formiato.

Con el paso del tiempo se han reportado revisiones sobre espectro-electroquímica en la reducción electroquímica de CO₂ con diferentes complejos y catalizadores, revisaremos los más recientes a continuación.

Barbero y colaboradores (38) han publicado un estudio reciente de la técnica espectroelectroquímica la cual aplican a la reducción de CO₂ utilizando complejos organometálicos de manganeso (Mn) y renio (Re), ver esquema 4, para estudiar el comportamiento catalítico de los complejos.



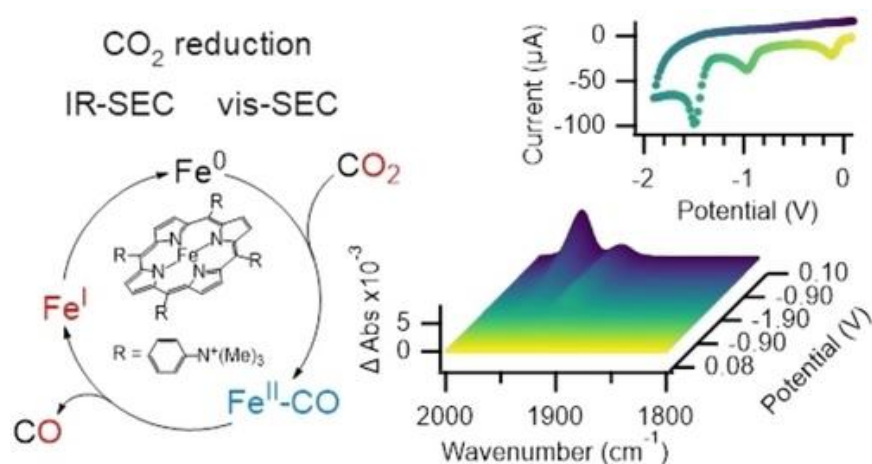
Esquema 4. Esquema de los complejos en estudio. (38)

Mediante esta técnica se determinó que la actividad catalítica de los complejos es muy lenta y esta se vio potenciada por la presencia de un 5% de agua como donador de protones.

La espectro-electroquímica comparada con la voltamperometría cíclica la cual es relativamente rápida, esta técnica es más retardada sin embargo la producción de especies reducidas/oxidadas permite un registro de sus propiedades espectroscópicas. Se podría decir que es una técnica versátil, la cual ha sido probada en diferentes condiciones y con diversos sustratos y catalizadores; coadyuva en ciertas circunstancias con la interpretación de los mecanismos de reducción y la identificación de intermediarios. Por ejemplo, podemos mencionar el caso de que esta técnica se ha utilizado para examinar la reducción de CO₂ en una superficie de oro lo que llevo a proponer un mecanismo de reducción (39).

Además, también se han encontrado reportes de estudios de reducción electrocatalítica de CO₂ por una porfirina de hierro (Fe) sustituida con cuatro grupos de trimetilamonio en la posición para [(pTMA)Fe^{III}-Cl]⁴⁺; utilizando técnicas espectro-electroquímicas se hace una investigación integral del mecanismo de electro reducción selectiva de dióxido de carbono a

monóxido de carbono mediante una porfirina de hierro, utilizando infrarrojo y espectro de absorción ultravioleta (UV)/visible se obtiene información a escala molecular.



Esquema 5. Ilustración general del estudio de espectroelectroquímica el cual elucida un mecanismo de reducción electrocatalítica de CO_2 por una porfirina de Fe (40)

Al emplear espectro-electroquímica infrarroja y UV/visible se observan cambios en la estructura electrónica y el entorno de coordinación del hierro en tiempo real a medida que se ajusta el potencial electroquímico lo cual da un panorama más amplio del posible mecanismo de reacción. Asimismo, en el ciclo catalítico principal (ver esquema 5) que involucra a las especies de Fe^{I} como estado de reposo; estos investigadores pudieron identificar especies catalíticas y se descubrieron evidencias de una vía de reacción secundaria la cual involucra la protonación del ligando de porfirina en un ligando de Florina a nivel de Fe^{0} (40). Todos los hallazgos obtenidos ponen en reevaluación de la naturaleza de las especies activas.

En pocas palabras, la espectro-electroquímica permite un análisis más completo de los procesos de transferencia de electrones simples y múltiples y en general de reacciones redox.

Planteamiento del problema

El dióxido de carbono contribuye en gran medida al cambio climático y es un producto gaseoso generado significativamente por actividades humanas, específicamente, de la industria manufacturera. El aumento de las emisiones de CO₂ ha generado la necesidad de buscar métodos o alternativas que mitiguen este gas al mismo tiempo de que se aprovechen generando recursos. Uno de los propósitos del sector energético, así como de la comunidad científica es la conversión química del CO₂ emitido en sustancias químicas o combustibles valiosos y los compuestos de coordinación con ligantes polipiridínicos con metales abundantes en la tierra tal como es el hierro ha sido empleado para la reducción de CO₂.

En el presente trabajo se sintetizará y caracterizará el compuesto de coordinación de Fe con el ligante polipiridínico [Fe(L)₃](BF₄)₂ (L = 2,2'-bipiridina) con el objetivo de elucidar su capacidad para la reducción electroquímica de CO₂ utilizando técnicas acopladas de espectro-electroquímica. Complementariamente, se realizarán cálculos de DFT que puedan ser correlacionados con las especies resultados experimentales.

Objetivos

Objetivo general

Estudiar mediante técnicas electroquímicas y espectro-electroquímicas, la electro-generación de especies responsables de la catálisis molecular del CO₂

Objetivos específicos

- Sintetizar un compuesto de coordinación con un metal abundante en la tierra y un ligante polipiridínico [Fe(bipy)₃](BF₄)₂
- Caracterizar un compuesto de coordinación con un metal abundante en la tierra y un ligante polipiridínico [Fe(bipy)₃](BF₄)₂
- Estudiar la respuesta electroquímica del complejo [Fe(bipy)₃](BF₄)₂ en presencia y en ausencia de CO₂ mediante voltamperometría cíclica

- Estudiar la respuesta espectro-electroquímica UV-vis del complejo $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{BF}_4)_2$ en presencia y en ausencia de CO_2 mediante voltamperometría cíclica
- Diseñar una celda de espectro- electroquímica FT-IR
- Realizar cálculos de DFT de las especies involucradas en la reducción electroquímica de CO_2

Hipótesis

El uso de las técnicas de espectro-electroquímica permitirá evidenciar la estabilidad de especies electro generadas y la presencia de intermediario en la catálisis molecular de la reducción de CO_2

Justificación

El CO_2 un contaminante que ha incrementado con el paso del tiempo, sin embargo, existe una problemática global creciente debido a que el CO_2 ha promovido el cambio climático y por ende al efecto invernadero en consecuencias se buscan soluciones que puedan llegar a reducir o remover este gas para su aprovechamiento.

A lo largo de los años se han buscado alternativas para transformar este gas a combustible y productos de valor agregado para que puedan ser aprovechados como materia prima en otros procesos. En particular su reducción electroquímica a gas de síntesis ha sido de gran interés, sin embargo, su transformación más común es a ácido fórmico, CO y ácido oxálico. Este tipo de método presenta ciertas complicaciones cinéticas al electrodo reflejado en valores elevados de sobrepotenciales el cual es un inconveniente. Al ser el CO_2 una molécula con estabilidad física es necesaria una gran cantidad de energía para su transformación.

Es necesario la búsqueda de métodos y técnicas alternativas para la transformación electroquímica del CO_2 , existe una alternativa novedosa denominada catálisis molecular o catálisis mediada llevada a cabo mediante una transferencia electrónica homogénea entre un catalizador molecular y el CO_2 . Esta estrategia ha demostrado un control más exacto de los procesos químicos y una disminución del sobrepotencial. Además, se ha observado que los catalizadores moleculares que presentan mejores eficiencias corresponden a compuestos de coordinación.

2. Desarrollo experimental

2.1 Materiales y reactivos

Los productos químicos que se utilizaron fueron adquiridos por parte de Sigma Aldrich Co y J. T. Baker.

Tabla 1. Reactivos usados

Reactivo	Peso Molecular
Tetrabutylamonio hexafluorofosfato (TBAPF ₆)	387.43 g/mol
Acetonitrilo	41.05 g/mol
2,2'-bipiridina	156.18 g/mol
Tetrafluoroborato de hierro (II) hexahidratado	424.34 g/mol

2.2 Síntesis del complejo de coordinación

Síntesis del complejo de Fe (II) con el ligante polipiridínico del tipo [Fe(L)₃](BF₄)₂ (L = 2,2'-bipiridina)

La reacción de síntesis para obtener el compuesto de hierro se llevó a cabo entre un equivalente de sal metálica Fe (BF₄)₂ · 6H₂O (0.1 mmol) la cual se disuelve en 10 mL metanol anhidrido. Para posteriormente, adicionar por goteo 3 equivalentes de ligante (L) 2,2'-bipiridina (0.3 mmol) previamente disuelto también en 10 mL de metanol anhidrido. La mezcla de reacción permanece en agitación constante y en calentamiento a una temperatura de 50°C durante un tiempo de 3 horas. Posteriormente se evapora el disolvente por evaporación lenta hasta obtener un precipitado, que se recristaliza, se filtra y se lava con acetona.

2.3 Técnicas de caracterización de los compuestos de coordinación

2.3.1 Espectroscopía UV-vis

Para los experimentos de espectroscopia se utilizó un espectrofotómetro modelo Evolution Array marca *Thermo.Scientific* con medición del espectro completo de 200 a 1100 nm en 20 ms; con solución de MeCN en una celda comercial de cuarzo de 0.5 mm de paso óptico, los electrodos de trabajo (WE): de panal (honeycomb) y una malla de oro, electrodo de referencia un alambre de plata sumergido en una solución de AgNO₃ 0.01 M en MeCN dentro de un compartimiento separado el cual está conectado a través de una membrana porosa de disco vycor y un contraelectrodo de platino.

2.3.2. Espectroscopia infrarroja (IR)

La caracterización espectroscópica IR se realizó con un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier Shimadzu IRAffinity-1S con un módulo de reflectancia total atenuada (ATR), en un rango de 500 a 4500 ^{cm}-1 en modo de absorbancia. Las muestras del ligante y del complejo se sometieron a análisis en estado sólido.

2.4 Estudios electroquímicos

Los estudios electroquímicos realizados fueron voltamperometrías cíclicas, las cuales se llevaron a cabo en un potencióstato/galvanostato *Biologic SP-300* empleando soluciones de cada compuesto de coordinación 1 mM en Acetonitrilo (MeCN) con malla molecular, en presencia de electrolito soporte hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF₆) 0.1 M. Se utilizó una celda convencional con un arreglo de tres electrodos; electrodo de trabajo de oro (WE) con un diámetro de 2 mm, como electrodo de referencia (RE) un alambre de plata sumergido en una solución de AgNO₃ 0.01 M en MeCN dentro de un compartimiento separado el cual está conectado a través de una membrana porosa de disco vycor y como último un contraelectrodo (CE) de alambre platino.

Previo a realizar el estudio se realizó la calibración y validación con 1mM ferroceno/ferrocinio (Fc/Fc⁺), ver en anexo, como recomienda la IUPAC (41).

2.4.1 Estudios de voltamperometría cíclica en presencia de N₂

Para la obtención de las medidas electroquímicas se empleó MeCN en seco para preparar una solución de 5 mL del complejo sintetizado [Fe(bipy)₃](BF₄)₂ 1 mM en presencia de electrolito soporte hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF₆) a una concentración de 0.1 M, antes de cada medición las soluciones fueron burbujeadas con N₂ por un tiempo de 5 minutos, manteniendo la atmosfera deseada.

Entre cada medición se realizó la limpieza del electrodo de trabajo mediante el método de pulido mecánico manual en movimientos de ocho como lo recomienda la literatura (42), puliendo con una suspensión monocristalina de diamante (0.1 μm), enjuagando con agua y repitiendo el pulido con una solución de alúmina (0.3 μm), volviendo a enjuagar con agua. Seguidamente se introdujo en un baño ultrasónico en MeCN por un tiempo de 120 segundos. Se obtuvieron los voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido (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

Se preparo nuevamente la celda electroquímica con un arreglo de tres electrodos como en el caso de los experimentos con nitrógeno, sin embargo, antes de cada medición se saturó la solución con dióxido de carbono por un tiempo de 5 minutos.

Se obtuvieron voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido (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.

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

Los estudios de espectro-electroquímico se llevaron a cabo con un potenciostato/galvanostato *Biologic SP-50* acoplado a un espectrofotómetro modelo Evolution Array marca *Thermo.Scientific* con medición del espectro completo de 200 a 1100 nm en 20 ms. Se utilizó una celda comercial de cuarzo de 0.5 mm de paso óptico, los electrodos de trabajo (WE): de

panal (honeycomb) y una malla de oro, electrodo de referencia un alambre de plata sumergido en una solución de AgNO_3 0.01 M en MeCN dentro de un compartimiento separado el cual está conectado a través de una membrana porosa de disco vycor y un contraelectrodo de platino. Se realizaron los experimentos con la malla de oro y posteriormente con honeycomb (ver en anexos).

Se utilizaron disoluciones 1 mM del mediador ($[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{BF}_4)_2$) en saturación de CO_2 en presencia electrolito soporte hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF_6) 0.1 M en el disolvente anhidro que no presenta interferencia espectroscópica (MeCN). La adquisición de los espectros se realiza simultáneamente con una imposición de potencial desde potencial de circuito abierto hacia valores negativos de potenciales monitoreando a distintos tiempos. Estos experimentos se realizarán también en soluciones burbujeadas con N_2 como punto de comparación.

Se obtuvo el espectro UV-Vis de la solución blanco y del complejo para determinar las absorbancias y el rango de actividad del ligante que se encontraba de 200 a 300 nm además de que se observaba la actividad del metal de 200-800 nm. Para evaluar la actividad del ligante 2,2'-bipiridina (bipy) se procedió a diluir la solución inicial del complejo determinándose que la concentración ideal era de 0.4 mM. Con esta última concentración se obtuvieron todas las mediciones en presencia de N_2 y posteriormente de CO_2 .

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

Este estudio espectro-electroquímico se llevó a cabo con el mismo procedimiento experimental que con nitrógeno. En caso contrario, previo a cada medición se burbujeara la solución por un tiempo de 5 minutos con dióxido de carbono.

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

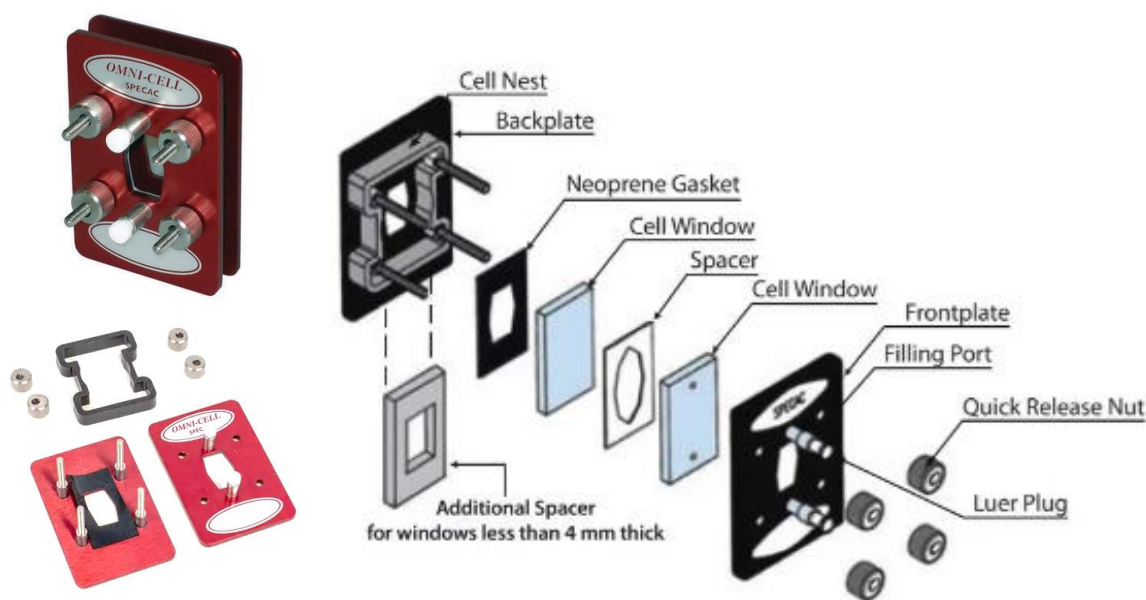
En general la configuración de una celda electroquímica consta de tres electrodos, el electrodo de trabajo en el que ocurre la reacción, el electrodo de referencia frente al cual se mide el potencial aplicado al de trabajo y el contraelectrodo. No obstante, para que esta sea

considerada una celda electroquímica debe hacerse pasar un haz de luz (de la naturaleza deseada, en este caso es luz infrarroja) con el propósito de estudiar las especies electroactivas, consumidas, generadas y/o absorbidas (42, 43).

En el mercado existen celdas comerciales con adaptaciones, sin embargo, es un reto debido a que la celda presente las adecuaciones necesarias para que se puedan llevar a cabo los experimentos, así como también los altos costos.

Se propone diseñar una celda específicamente para emplearla con un espectrofotómetro FTIR Shimadzu, modelo IRAffinity-1. Mediante un programa de diseño 3D se creará una representación del objeto de forma tridimensional, previamente se definirán las dimensiones y se utilizarán herramientas de modelado para revisar y optimizar el modelo.

Se utilizó como referencia una celda desmontable, especialmente para líquidos de la marca Omni Cell Specac.



Esquema 6. Omni-Cell™ System y sus partes (44)

Esta celda es para mediciones de muestras líquidas la cual está compuesta por dos placas de soporte de aluminio con un inserto de plástico entre estas. Se emplean cuatro tornillos para alinear y fijar estas piezas entre sí. Las ventanas (las cuales pueden ser de cloruro de sodio, bromuro de potasio, entre otras) se intercalan entre las placas de soporte; sellándola contra

una junta de PTFE en la placa frontal y una junta de neopreno en la placa posterior. La placa frontal cuenta con dos puertos Luer con tapones de PTFE.

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

Se utilizó un espectrofotómetro FTIR Shimadzu, modelo IRAffinity-1. El protocolo para las mediciones fue el siguiente: prender el equipo IR 30 minutos sin abrir el software “LabSolutions”, inicializar el equipo, emplear la celda IR para la medición de líquidos. Limpiar las ventanas de Cloruro de sodio (NaCl) con isopropanol y todos los elementos de la celda. Posteriormente se mide el blanco (ya sea acetonitrilo, bipyridina o aire); antes de medir las muestras en líquido se deben de guardar en el equipo. Se preparó la solución del complejo de [Fe(bipy)₃](BF₄)₂ 0.6 mM empleando como electrolito soporte tetrabutilamonio hexafluorofosfato (TBAPF₆) y además acetonitrilo. La solución fue saturada con nitrógeno por tres minutos.

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

Se emplearon las mismas condiciones experimentales que en el punto 2.7.1 con la principal diferencia que solo se satura la solución con dióxido de carbono por un tiempo de tres minutos.

2.8 Cálculos de DFT

Se realizaron cálculos computacionales empleando el programa **Gaussian 09** (45) utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), con el funcional híbrido **B3LYP** (46,47). El cual da una descripción confiable de propiedades estructurales y electrónicas en sistemas de coordinación metálica. En cuanto a la base utilizada, se seleccionó el conjunto **6-311G(d,p)**, el cual da una descripción precisa de moléculas orgánicas con centros metálicos de transición (48). Todas las geometrías fueron optimizadas sin restricciones de simetría y confirmadas como mínimos en la superficie de energía potencial a través de análisis de frecuencias vibracionales (Además, se llevaron a cabo cálculos de análisis de orbitales moleculares

(HOMO-LUMO) y propiedades termodinámicas como la energía libre de Gibbs (ΔG), entalpía (ΔH) y entropía (ΔS) a 298.15 K.

3. Resultados

3.1 Caracterización de los compuestos de coordinación

3.1.1 Espectroscopía UV-vis

Primero se realizó un estudio UV-vis del complejo $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{BF}_4)_2$. En la figura 1 se presenta la respuesta espectroscópica UV-Vis, del complejo $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{BF}_4)_2$ 0.04 mM en MeCN con TBAPF₆ 0.1M, donde la absorbancia máxima de 295 y 247 nm corresponde a la presencia del ligante, en cambio en 500 nm corresponde a la transición metal-ligante (MLCT) la cual es una característica de la coordinación del ligante con el metal. De acuerdo con la literatura este tipo de compuesto presenta una geometría octaédrica (49, 50, 51); esto se debe a que el Fe está coordinado con tres ligandos de 2,2-bipiridina, que son bidentados, ocupando así seis posiciones alrededor del metal central.

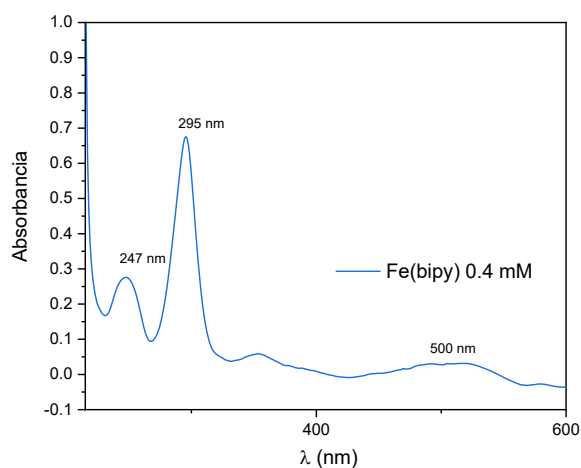


Figura 1. Espectro electrónico UV-vis del complejo $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{BF}_4)_2$ 0.4 mM en MeCN con TBAPF₆ 0.1 M como electrolito soporte.

Una vez obtenido el espectro UV-vis se realizó una voltametría empleando la malla de oro (Au) en la celda de espectro-electroquímica en presencia y en ausencia de CO₂ para

identificar los potenciales en el cual se llevará a cabo la electrolisis que permita obtener la especie intermediaria. La figura 2 muestra el comparativo de la respuesta para el compuesto $\text{Fe}(\text{bipy})_3(\text{BF}_4)_2$ 1 mM en MeCN con TBAPF_6 0.1 M a una velocidad de barrido de 100 mV/s en sentido catódico en presencia de N_2 (línea roja) y en presencia de CO_2 (línea negra), donde en presencia de N_2 se observan dos señales de reducción (N_2 , línea roja) en -1.7 (Ic), -1.9 (IIc) V vs Fc-Fc^+ y las señales de oxidación correspondientes aparecen en -1.5 (Ia) y -1.6 (IIa) V vs Fc-Fc^+ . Mientras que en condiciones de saturación de CO_2 hay un gran incremento en la corriente de reducción, se pierde el IIc de reducción y desde el proceso Ic hay una caída de corriente, esto es una señal de catálisis molecular de CO_2 . De acuerdo con el perfil obtenido del complejo observamos dos procesos de reducción, por lo tanto, para estudiar el comportamiento se optó por realizar las cronoamperometrías y electrolisis a potenciales de -1.7 (Ic), -1.9 (IIc) V vs Fc-Fc^+ .

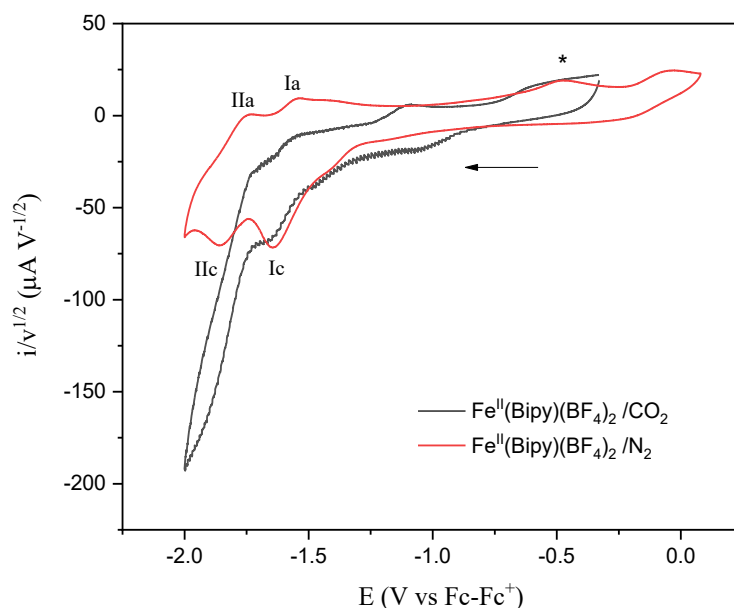


Figura 2. Respuesta espectro-electroquímica del complejo $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{BF}_4)_2$ de la solución de 1 mM $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{BF}_4)_2$ en MeCN con TBAPF_6 0.1 M como electrolito soporte, burbujeado con N_2 (línea roja) y CO_2 (línea negra). Velocidad de barrido 100 mV/s a partir del potencial de circuito abierto en sentido catódico. Electrodo de trabajo malla de oro (Au).

3.1.2. Espectroscopia infrarroja (IR)

Para evidenciar la coordinación del ligante y su presencia en el complejo se caracterizó primero el ligante. El espectro IR del ligante 2,2'-bipiridina ($C_{10}H_8N_2$), figura 3, presenta bandas de frecuencia de vibración en de los grupos aromáticos correspondientes al estiramiento de enlace ν (=C-H) que se encuentran en un intervalo de $3000-3100\text{ cm}^{-1}$, sobretonos σ (=CH) en el intervalo $1600-2000\text{ cm}^{-1}$ y las bandas de alargamiento ν (C=C) + ν (C=N) de los anillos polipiridínicos con el intervalo $1420-1640\text{ cm}^{-1}$ (52).

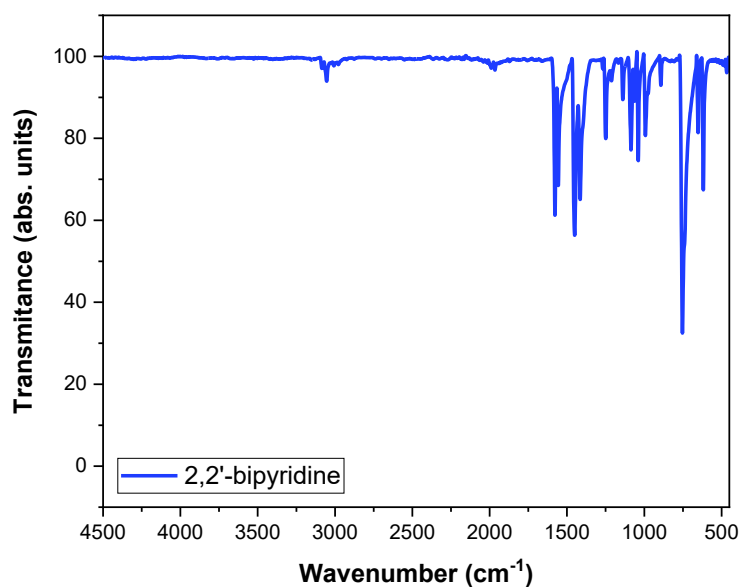


Figura 3. Espectro IR del ligante 2-2 bipyridina

El complejo $[Fe(bipy)_3](BF_4)_2$ muestra bandas en IR (KBr, cm^{-1}); 3116, 3080, 3024 ν (=C-H), 1631, 1605, 1566 ν (C=C)+ ν (C=N), 1470, 1443 ν (C-C), 1428, 1315 anillo aromático, 1244, 1231. El complejo presenta frecuencias vibracionales en 1000 cm^{-1} la cual es característica del anión BF_4^- (53), ver en figura 4.

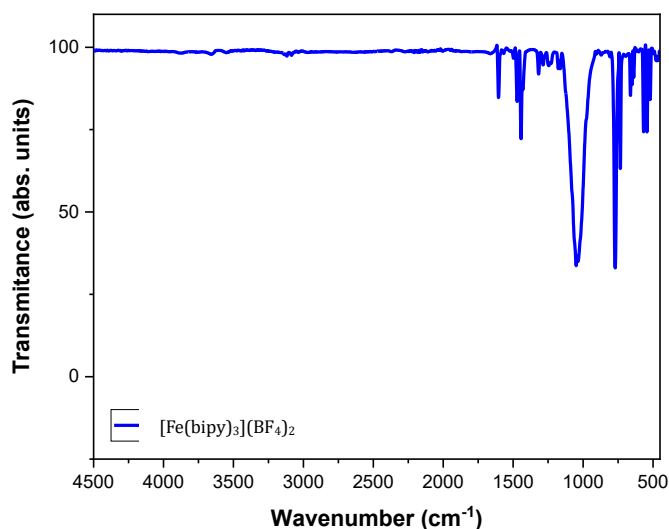


Figura 4. Espectro IR del complejo en polvo de $[Fe(bipy)_3](BF_4)_2$

3.2 Estudios electroquímicos

3.2.1 Estudios de voltamperometría cíclica en presencia de N_2

En la figura 5 se presenta el voltamperograma del complejo $[Fe(bipy)_3](BF_4)_2$ en MeCN 1mM en presencia de TBAPF₆ 0.1 M, burbujeadado con N_2 , empleando un electrodo de trabajo de Au con una velocidad de barrido de 100 mV/s desde el potencial de circuito abierto en sentido catódico. Se detectaron tres señales de reducción bien definidas (Ic, IIc y IIIc) y al invertir el barrido se detectan 3 señales de oxidación (Ia, IIa y IIIa); se observa el proceso de reducción Ic con su correspondiente oxidación Ia con valores de E_{pa} y E_{pc} de -1.578 V y -1.64 V vs Fc-Fc⁺, respectivamente, con una diferencia de potenciales de pico $\Delta E_p = 0.062$ V ($\Delta E_p = E_{pa}(Ia) - E_{pc}(Ic)$). El segundo proceso de reducción localizado a potenciales más negativos IIc y su respectiva señal de oxidación IIa, E_{pa} y E_{pc} de -1.780 V y -1.842 V vs Fc-Fc⁺, respectivamente, con un ΔE_p de 0.062 V. Por último, vemos un tercer proceso de reducción localizado en IIIc y su señal de oxidación IIIa, con valores de E_{pa} y E_{pc} de -2.012 V y -2.098 V vs Fc-Fc⁺, respectivamente, con un ΔE_p de 0.086 V.

Considerando la estructura molecular del complejo estos procesos redox reversibles ($\Delta E_p \approx 0.060$) se generan sobre las 3 bipyridinas que complejan al hierro (12). Además, se observa otro proceso de oxidación IVa en 0.84 V vs Fc-Fc⁺ con su respectivo proceso de

reducción IVc en 0.76 V vs Fc-Fc⁺ que podemos considerar que corresponden a la oxidación reversible del centro metálico.

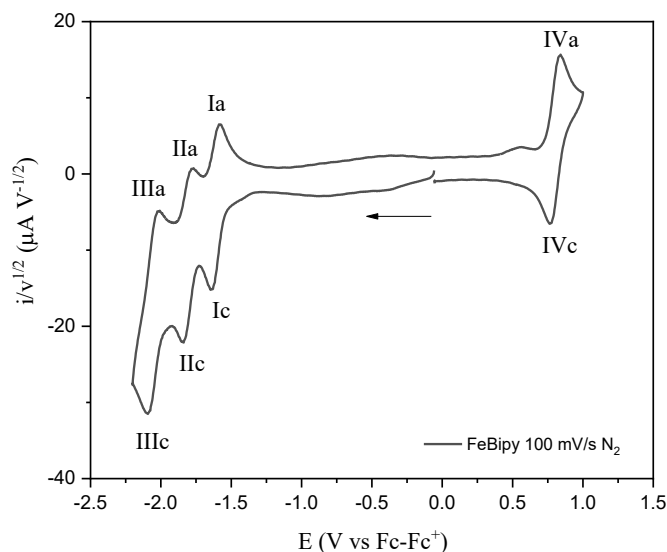
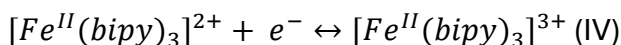
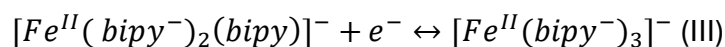
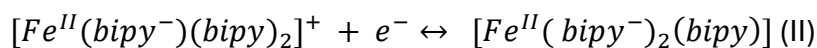
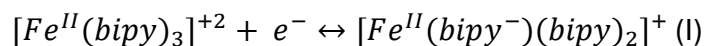


Figura 5. Voltamperometría cíclica de corriente normalizada de una solución de 1mM $[Fe(bipy)_3](BF_4)_2$ en MeCN con TBAPF₆ 0.1 M como electrolito soporte, burbujeado con N₂ a partir del potencial de circuito abierto en sentido catódico. Electrodo de trabajo oro.

Posteriormente, se realizaron estudios voltamperometricos del complejo $[Fe(bipy)_3](BF_4)_2$ a diferentes velocidades de barrido en un intervalo de 100 - 1500 mV/s en su representación de corriente normalizada ($i/v^{1/2}$) vs potencial (V), ver figura 6, se aprecia que los procesos redox I, II, III y IV mantienen similitud de potenciales y valores de corriente, a las distintas velocidades de barrido $\Delta E_p \approx 0.060$ (54) el cual es una característica de transferencia monoelectrónica consecutiva reversible. Además, se observan dos procesos de absorbanancia en la superficie del electrodo de trabajo.

De acuerdo con la literatura (55), se propone el siguiente mecanismo reversible:



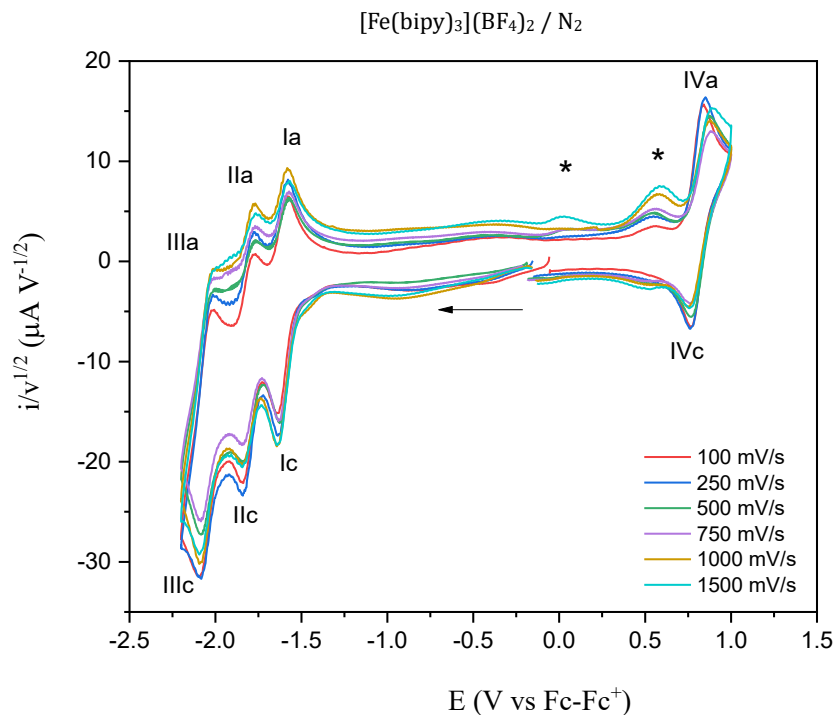


Figura 6. Voltamperometría cíclica de corriente normalizada de una solución de 1mM $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{BF}_4)_2$ en MeCN con TBAPF_6 0.1 M como electrolito soporte, burbujeado con N_2 a partir del potencial de circuito abierto en sentido catódico. Electrodo de trabajo oro.

La evidencia experimental respalda un mecanismo electroquímico E_rE_r lo que indica que hay un paso de transferencia de electrones y es reversible.

3.2.2 Estudios de voltamperometría cíclica en presencia de CO_2

En la sección anterior se mostró el estudio electroquímico del complejo en atmosfera de N_2 . Por lo tanto, ahora corresponderá el estudio electroquímico en atmosfera de CO_2 en condición de saturación para deducir el efecto de la estructura química a través del carácter-aceptor π en la catálisis molecular de CO_2 .

En la figura 7 se muestra el voltamperograma del complejo $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{BF}_4)_2$ 1 mM en presencia (línea roja) y ausencia (línea negra) de CO_2 empleando un electrodo de trabajo de Au a una velocidad de barrido de 100 mV/s. La comparación entre ambas condiciones indica que la señal asociada al proceso VI (atribuido al proceso redox del centro metálico) no presentan cambios significativos en sus corrientes y potenciales de pico, es decir, no se ven afectadas por el dióxido de carbono.

En cambio, la señal Ic (la primera reducción del ligante) muestra un aumento de corriente. También se puede notar la desaparición de las señales Ia, IIa y IIIa.

La presencia de CO₂ ocasiona un incremento de la corriente Ic y provoca la desaparición de los procesos IIc y IIIc lo cual podemos atribuir a un proceso catálisis molecular del complejo de [Fe(bipy)₃](BF₄)₂ para la reducción de CO₂.

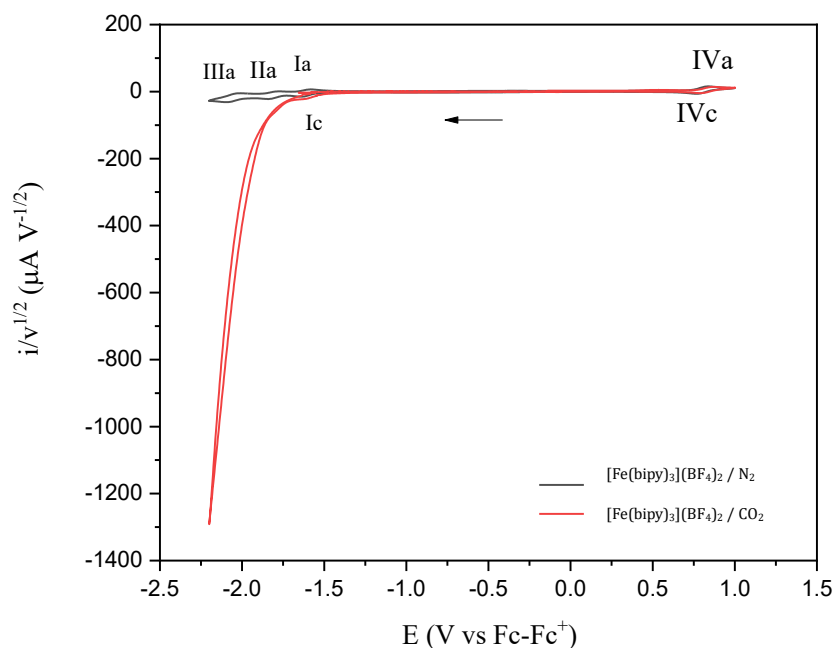


Figura 7. Voltamperometría cíclica de una solución de 1mM [Fe(bipy)₃](BF₄)₂ en MeCN con TBAPF₆ 0.1 M como electrolito soporte, burbujeado con N₂ (línea negra) y CO₂ (línea roja). Velocidad de barrido 100 mV/s a partir del potencial de circuito abierto en sentido catódico. Electrodo de trabajo oro.

En el barrido de potencial negativo, el CO₂ se reduce en el electrodo de trabajo de Au, este proceso se caracteriza por un pico de corriente catódica, lo que indica la reducción del CO₂.

Del mismo modo se realizaron experimentos de voltamperometría cíclica del complejo [Fe(bipy)₃](BF₄)₂ 1mM / CO₂ a diferentes velocidades de barrido. En la figura 8 se observa que a bajas velocidades de barrido se presenta un incremento en la corriente catalítica y al incrementarlas, éstas presentan un decremento de corriente, por lo tanto, a bajas velocidades el proceso catalítico es dominante.

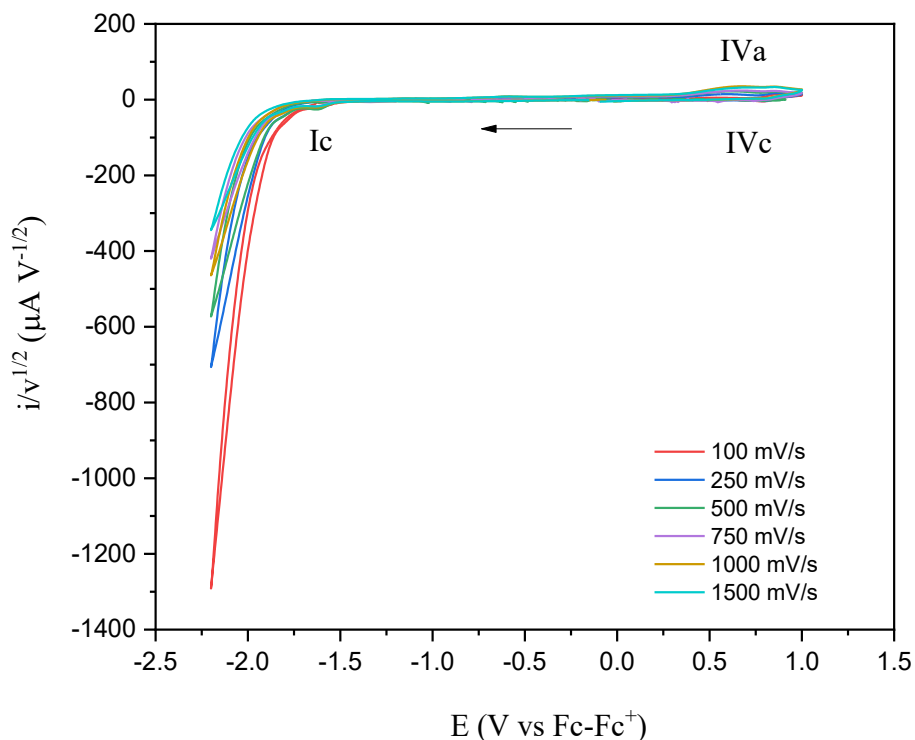


Figura 8. Voltamperometría cíclica de corriente normalizada de una solución de 1mM $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{BF}_4)_2$ en MeCN con TBAPF_6 0.1 M como electrolito soporte, burbujeado con CO_2 a partir del potencial de circuito abierto en sentido catódico. Electrodo de trabajo oro.

De acuerdo con los experimentos de voltamperometría cíclica en presencia de CO_2 y en ausencia (N_2) bajo las mismas condiciones experimentales se denota que la catálisis molecular es evidente. El aumento de la corriente permite observar con mayor claridad la catálisis molecular del CO_2 .

Rebolledo-Chávez (12) reporta que no es necesaria la existencia de un sitio para la coordinación de CO_2 , específicamente en los complejos con $\text{Fe}(\text{II})$ con ligantes polipiridínicos, tal como en el complejo $\text{Fe}(\text{bipy})_3(\text{BF}_4)_2$ por lo que recomienda un mecanismo de esfera externa debido a que el perfil electroquímico que posee este compuesto de coordinación es completamente reversible.

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

En esta sección se muestran los resultados de los experimentos de espectro-electroquímica. La figura 1 muestra los espectros UV-vis del complejo [Fe(bipy)₃](BF₄)₂ 0.4 mM en solución con MeCN con TBAPF₆ 0.1 M; con un electrodo de trabajo de malla de oro.

De acuerdo con la caracterización del compuesto por espectroscopia UV-vis sección 3.1.1 figura 1 en presencia de N₂ se observaron 2 señales de reducción en potenciales de 1.7 (Ic), -1.9 (IIc) V vs Fc-Fc⁺, por lo tanto, se procedió a realizar las electrolisis a esos potenciales.

Espectro-electroquímica del complejo octaédrico de Fe a un potencial de -1.7 V

En la figura 9 se observa el resultado de la espectro-electroquímica *in situ* en presencia de N₂ del complejo [Fe(bipy)₃](BF₄)₂ 0.04 mM en MeCN con TBAPF₆ 0.1M, donde se percibe variaciones en las bandas 295 nm, 245 nm, 350 nm y 507 nm. Las primeras están asociadas a la transición molecular $\pi \rightarrow \pi^*$ del ligante bipyridina, mientras que a 350 se hace referencia a una transición de carga ligando metal (LMCT) y 507 a una transición de carga metal ligando (MLCT). De igual manera, se percibe un punto isobéptico alrededor de 246 nm, lo que reafirma un cambio de especie.

En la figura 10 se presentamos el comparativo del primer y el último espectro de la espectro-electroquímica en presencia de N₂ del complejo [Fe(bipy)₃](BF₄)₂ 0.04 mM en MeCN con TBAPF₆ 0.1M donde es evidente la disminución de absorbancia del pico a 295 nm que se desplaza hacia 291 nm y la desaparición de la señal a 245 nm. También se percibe la disminución de la onda de 350 nm y 507 nm. Esto implica que probablemente haya un reajuste de la geometría molecular del compuesto en presencia de N₂.

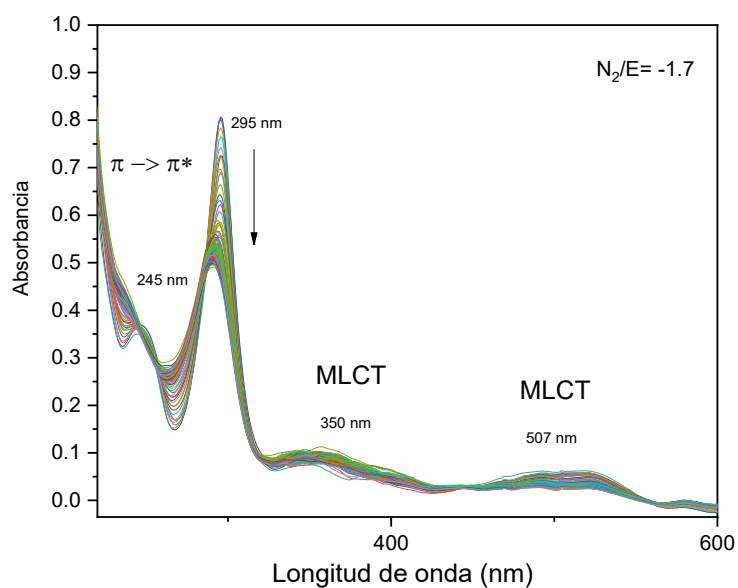


Figura 9. Experimento espectroelectroquímico del complejo $[Fe(bipy)_3](BF_4)_2$ 0.4 mM en MeCN con $TBAPF_6$ 0.1 M como electrolito soporte, burbujeado con N_2 . $E = -1.7$ V vs Fc-Fc+, medido cada 3 segundos por 5 minutos

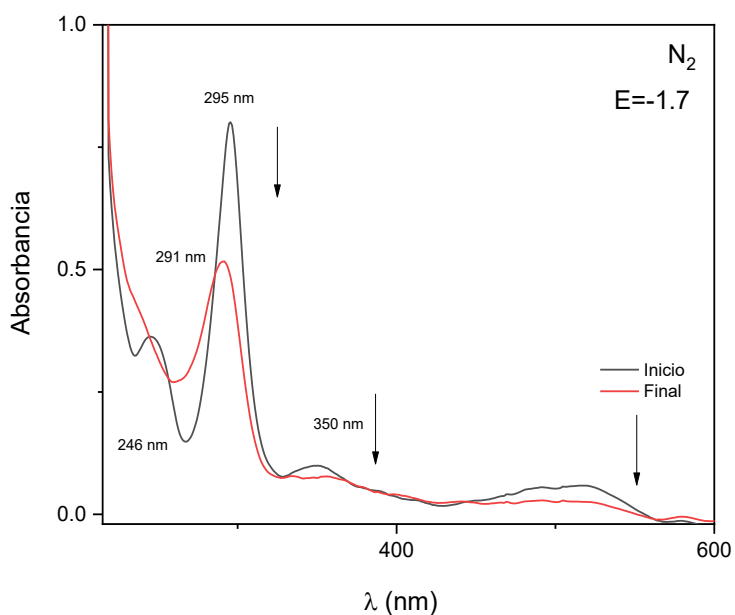


Figura 10. Experimento espectroelectroquímico del complejo $[Fe(bipy)_3](BF_4)_2$ 0.4 mM en MeCN con $TBAPF_6$ 0.1 M como electrolito soporte, burbujeado con N_2 . $E = -1.7$ V vs Fc-Fc+, medido cada 3 segundos por 5 minutos.

Espectro-electroquímica del complejo octaédrico de Fe a un potencial de -1.95 V

En la figura 11 se observa el resultado de la espectro-electroquímica *in situ* en presencia de N_2 del complejo $[Fe(bipy)_3](BF_4)_2$ 0.04 mM en MeCN con TBAPF₆ 0.1M, a un potencial de -1.95 V. Al igual que a un potencial de -1.7 V se percibe variaciones en las bandas 295 nm, 284 nm. Las primeras están asociadas a la transición molecular $\pi \rightarrow \pi^*$ del ligante bipyridina, mientras que a 350 se hace referencia a una transición de carga ligando metal (LMCT) y 507 a una transición de carga metal ligando (MLCT). De la misma forma se presenta el comparativo del primer y el último espectro de la espectro-electroquímica, ver figura 12,

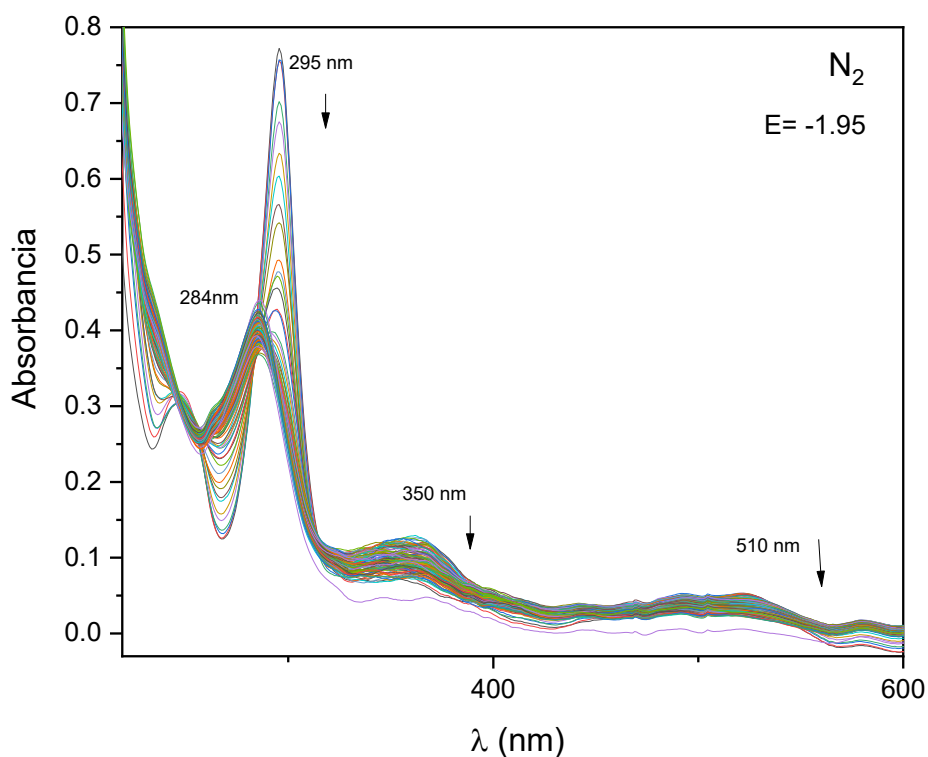


Figura 11. Experimento espectroelectroquímico del complejo $[Fe(bipy)_3](BF_4)_2$ 0.4 mM en MeCN con TBAPF₆ 0.1 M como electrolito soporte, burbujeado con N_2 . $E = -1.95$ V vs Fc-Fc+, medido cada 3 segundos por 5 minutos

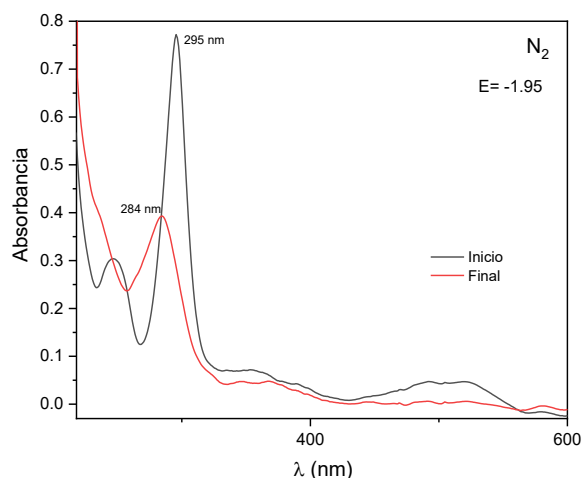


Figura 12. Experimento espectroelectroquímico del complejo $[Fe(bipy)_3](BF_4)_2$ 0.4 mM en MeCN con TBAPF₆ 0.1 M como electrolito soporte, burbujeado con N₂. E= -1.95 V vs Fc-Fc+, medido cada 3 segundos por 5 minutos.

De acuerdo con los experimentos a los potenciales impuesto de -1.7 y -1.95, se observa que en 295 nm existe una disminución gradual de la absorbancia a lo largo del tiempo posiblemente por la disminución en la concentración del complejo de hierro. El ligando 2,2'-bipiridina muestra absorción de luz ultravioleta/visible en el rango de 400 a 200, en ausencia de CO₂ los valores de absorbancia para la transición MLCT que se encuentra en 507 nm disminuye durante la electrólisis. No se detectan transiciones electrónicas típicas para bajos estados de oxidación en el hierro (56); por lo tanto, la reducción tiene lugar sobre el ligante, posiblemente puede haber un cambio en la geometría dado que se detecta un desplazamiento en el máximo de absorbancia.

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

Espectro-electroquímica del complejo octaédrico de Fe a un potencial de -1.7 V.

En la figura 13 se observa el resultado de la espectro-electroquímica *in situ* en presencia de CO₂ del complejo $[Fe(bipy)_3](BF_4)_2$ donde al igual que en N₂ se percibe variaciones en las bandas 295 nm, 283 nm, 234 nm, 350 nm y 507 nm, asociadas a la transición molecular $\pi \rightarrow \pi^*$ del ligante bipiridina, mientras que a 350 se hace referencia a una transición de carga ligando metal (LMCT) y 508 a una transición de carga metal ligando (MLCT).

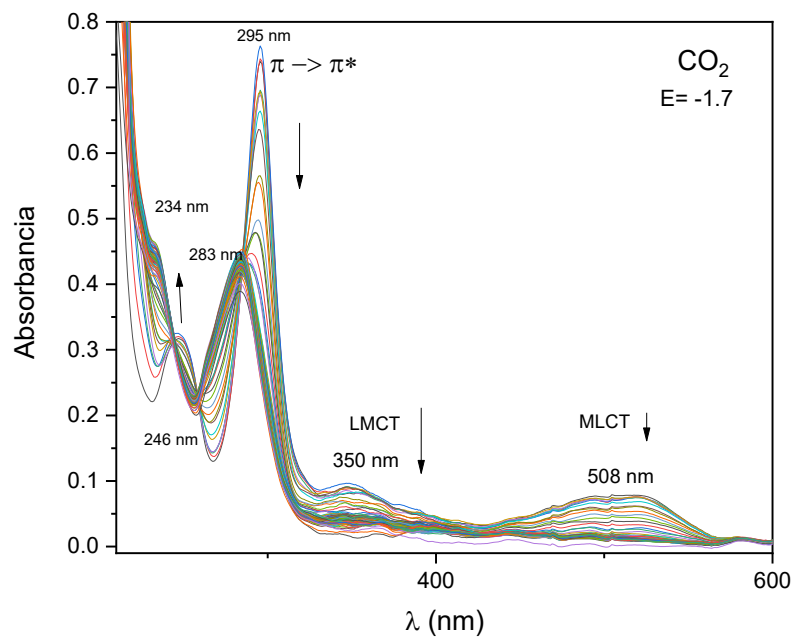


Figura 13. Experimento espectroelectroquímico del complejo $[Fe(bipy)_3](BF_4)_2$ 0.4 mM en MeCN con $TBAPF_6$ 0.1 M como electrolito soporte, burbujeado con CO_2 . $E = -1.7$ V vs Fc-Fc⁺, medido cada 3 segundos por 5 minutos.

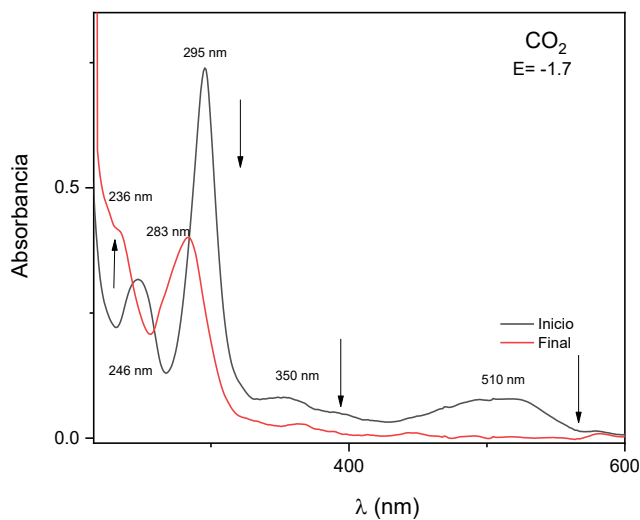


Figura 14. Experimento espectroelectroquímico del complejo $[Fe(bipy)_3](BF_4)_2$ 0.4 mM en MeCN con $TBAPF_6$ 0.1 M como electrolito soporte, burbujeado con CO_2 . $E = -1.7$ V vs Fc-Fc⁺, medido cada 3 segundos por 5 minutos.

En la figura 14 se presenta el comparativo del primer y el último espectro de la espectro-electroquímica en presencia de CO₂ del complejo a un potencial aplicado de -1.7 V donde es evidente la disminución de absorbancia del pico a 295 nm que se desplaza hacia 283 nm y el pico a 246 nm se desplaza y se incrementa hasta 236 nm. También se percibe la disminución de la onda de 350 nm y 508 nm. Esto implica que existe un reajuste de la geometría molecular del compuesto y un comportamiento más reactivo en presencia de CO₂.

Espectro-electroquímica del complejo octaédrico de Fe a un potencial de -1.95 V

El siguiente espectro, figura 15, fue generado con un potencial de -1.95 V. En general podemos observar que la presencia de CO₂ induce un desplazamiento hacia longitudes de onda más cortas lo que probablemente puede indicar la formación de múltiples especies. La comparación con la figura 16 en donde se muestra el inicio y final de la reacción se aprecia notablemente que las absorbancias disminuyen.

Al ver el mismo experimento, en ambos potenciales, en presencia de CO₂ (figura 13 y 15) las absorbancias para la transición MLCT y LMCT presentaron un decremento en un tiempo de 5 minutos. En contraste con la parte del ligando la cual posee una absorbancia máxima en 295 nm con el paso del tiempo disminuye y vuelve e incrementar asociándolo con una regeneración de las especies que reacciona con CO₂

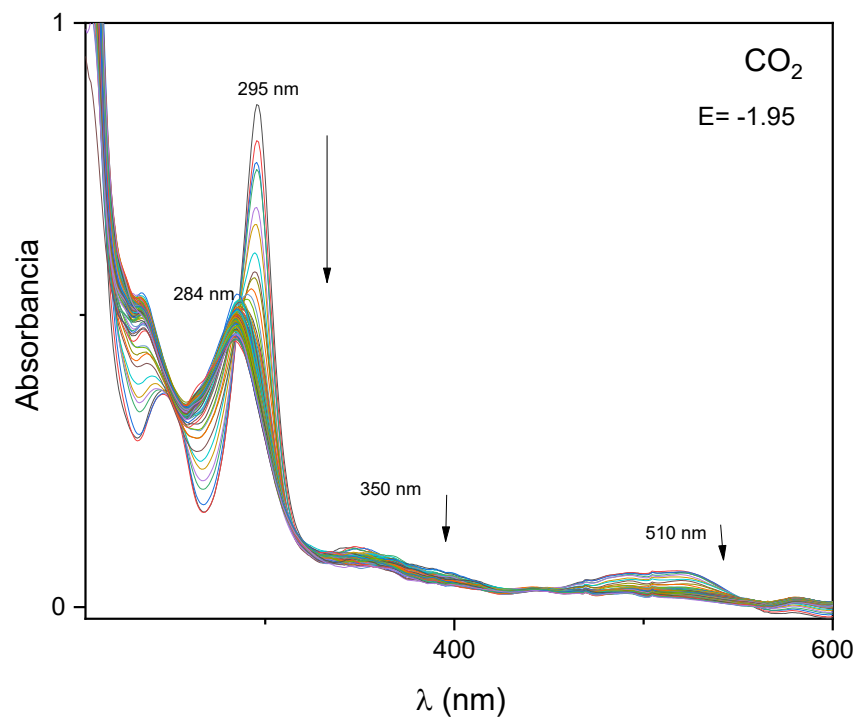


Figura 15. Experimento espectroelectroquímico del complejo $[Fe(bipy)_3](BF_4)_2$ 0.4 mM en MeCN con $TBAPF_6$ 0.1 M como electrolito soporte, burbujeado con CO_2 . $E = -1.95$ V vs Fc-Fc+, medido cada 3 segundos por 5 minutos.

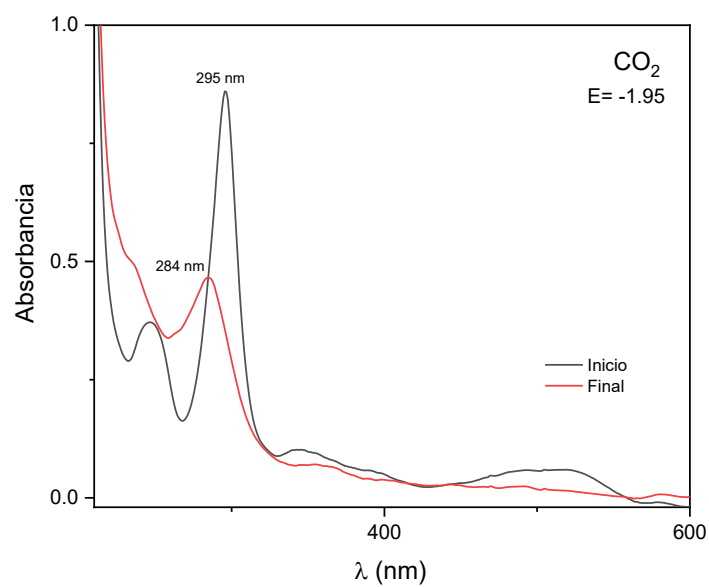


Figura 16. Experimento espectroelectroquímico del complejo $[Fe(bipy)_3](BF_4)_2$ 0.4 mM en MeCN con $TBAPF_6$ 0.1 M como electrolito soporte, burbujeado con CO_2 . $E = -1.95$ V vs Fc-Fc+, medido cada 3 segundos por 5 minutos.

Cinética de electrolisis del compuesto [Fe(bipy)₃](BF₄)₂ en ausencia y en presencia de CO₂ a -1.7 V

La degradación del complejo inicial durante la electrólisis sigue una tendencia exponencial consistente con una cinética de primer orden. Con base en ello, se realizó la medición cinética de Δ absorción vs tiempo, para obtener el valor de la constante cinética de primer orden (k), a partir del ajuste de la expresión cinética ($y = A - Ae^{-b*x}$). Esto se presentan en las figuras 17, 18 y 19, así como los valores se muestran en la siguiente tabla a un valor de -1.7 V.

Tabla 3. Valores de constantes cinéticas obtenidas de los experimentos de espectro-electroquímica aplicando un valor de potencial de -1.7 V

Longitud de onda (nm)	N ₂	CO ₂
295	0.020	0.027
350	No determinado	0.024
510	0.016	0.027

Los valores indican que el compuesto en presencia de CO₂ presenta una mayor reactividad que en presencia de N₂, lo cual es corroborado por voltamperometría cíclica.

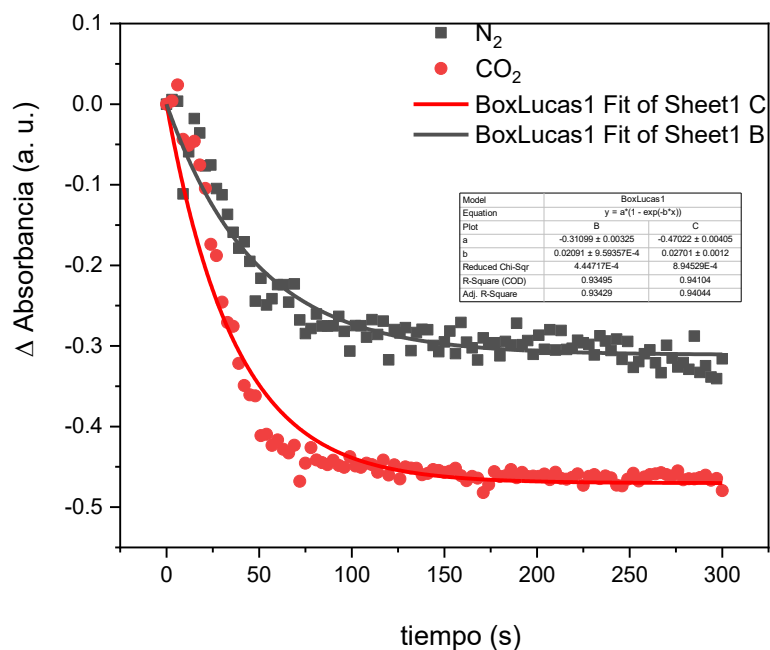


Figura 17. Gráfica comparativa de tiempo vs Δ absorbancia a 295 nm para la respuesta electroquímica UV-Vis del complejo $[Fe(bipy)_3](BF_4)_2$ 0.4 mM en MeCN con TBAPF₆ 0.1 M como electrolito soporte, burbujeado con N₂. E = -1.7 V vs Fc-Fc+, medido cada 3 segundos por 5 minutos.

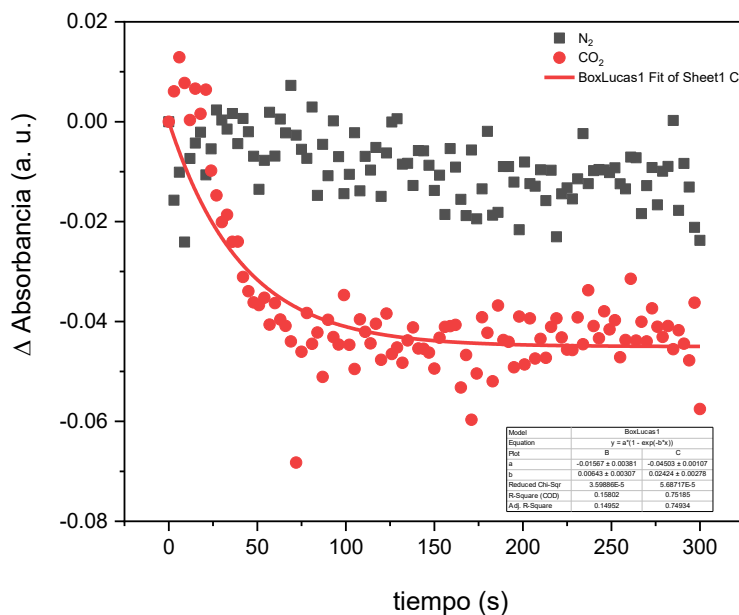


Figura 18. Gráfica comparativa de tiempo vs Δ absorbancia a 350 nm para la respuesta electroquímica UV-Vis del complejo $[Fe(bipy)_3](BF_4)_2$ 0.4 mM en MeCN con TBAPF₆ 0.1 M como electrolito soporte, burbujeado con N₂. E = -1.7 V vs Fc-Fc+, medido cada 3 segundos por 5 minutos.

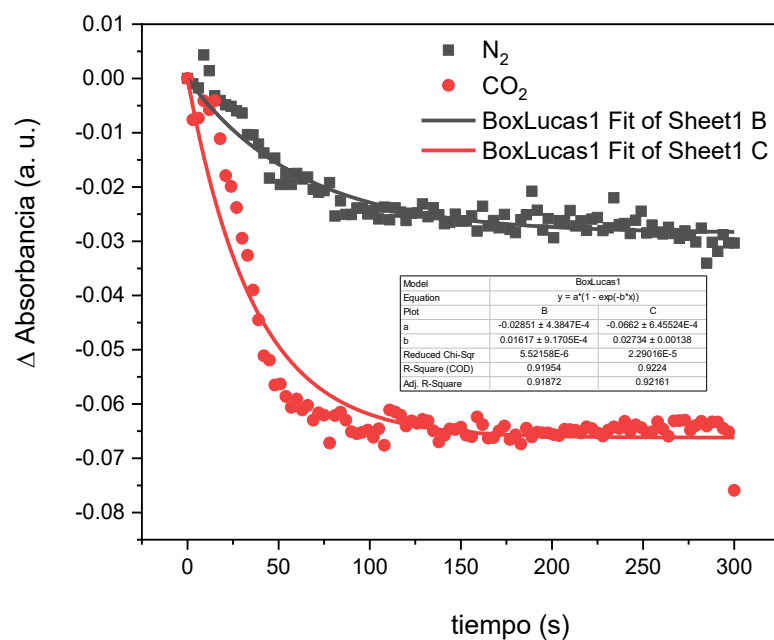


Figura 19. Gráfica comparativa de tiempo vs Δ absorbancia a 508 nm para la respuesta electroquímica UV-Vis del complejo $[Fe(bipy)_3](BF_4)_2$ 0.4 mM en MeCN con TBAPF₆ 0.1 M como electrolito soporte, burbujeado con N₂. E= -1.7 V vs Fc-Fc+, medido cada 3 segundos por 5 minutos.

Cinética de electrolisis del compuesto $Fe(2-2\ bipy)_3$ en ausencia y en presencia de CO₂ a -1.95 V

La degradación del complejo inicial durante la electrólisis sigue una tendencia exponencial consistente con una cinética de primer orden. Con base en ello, se presentan en las figuras 20, 21 y 22 el ajuste de Δ absorción vs tiempo, que permite obtener el valor de la constante cinética de primer orden (k) mostrada en la siguiente tabla a un valor de -1.95 V. Todos los datos experimentales se ajustaron al modelo cinético expresado en la ecuación:

$$y = A - Ae^{-kt}.$$

Tabla 4. Valores de constantes cinéticas obtenidas de los experimentos de espectro-electroquímica aplicando un valor de potencial de -1.95 V

Longitud de onda (nm)	N ₂	CO ₂
295	0.033	0.039
350	No determinado	0.060
510	0.016	0.026

Los valores indican que el compuesto en presencia de CO₂ presenta una mayor reactividad que en presencia de N₂, lo cual es corroborado por voltamperometría cíclica. De igual manera, a un potencial de -1.95 V es más reactivo que a -1.7 V.

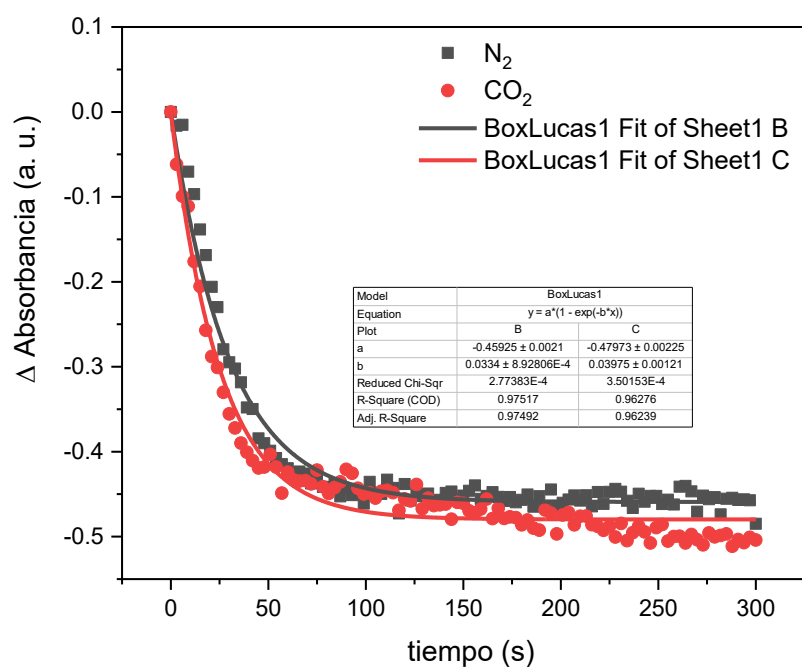


Figura 20. Gráfica comparativa de tiempo vs Δ absorbancia a 295 nm para la respuesta espectroelectroquímica UV-Vis del complejo $[Fe(bipy)_3](BF_4)_2$ 0.4 mM en MeCN con TBAPF₆ 0.1 M como electrolito soporte, burbujeado con N₂. E= -1.95 V vs Fc-Fc+, medido cada 3 segundos por 5 minutos.

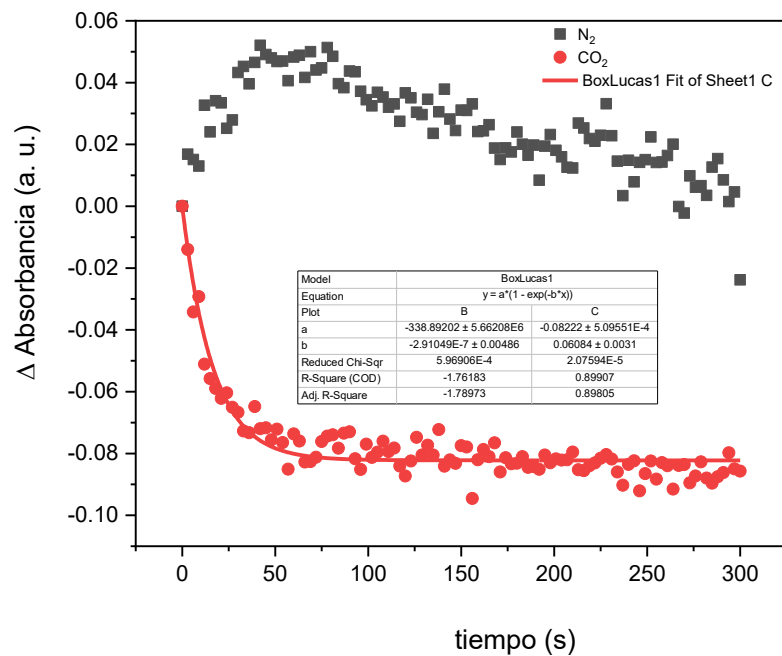


Figura 21. Gráfica comparativa de tiempo vs Δ absorbancia a 350 nm para la respuesta espectroelectroquímica UV-Vis del complejo $[Fe(bipy)_3](BF_4)_2$ 0.4 mM en MeCN con TBAPF₆ 0.1 M como electrolito soporte, burbujeado con N₂. E= -1.95 V vs Fc-Fc+, medido cada 3 segundos por 5 minutos.

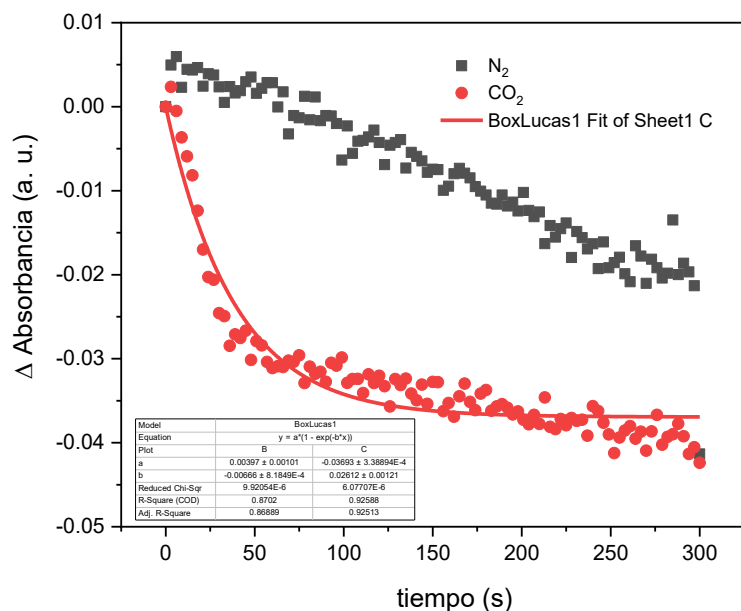


Figura 22. Gráfica comparativa de tiempo vs Δ absorbancia a 510 nm para la respuesta espectroelectroquímica UV-Vis del complejo $[Fe(bipy)_3](BF_4)_2$ 0.4 mM en MeCN con TBAPF₆ 0.1 M como electrolito soporte, burbujeado con N₂. E= -1.95 V vs Fc-Fc+, medido cada 3 segundos por 5 minutos.

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

En la figura 23 se muestra el diseño del inserto, contiene una ventana rectangular, posee los orificios para los tornillos de mariposa lo cuales sirven para alinear y sujetar las demás piezas. En cambio, en la figura 24 el inserto presenta una ventana hexagonal.

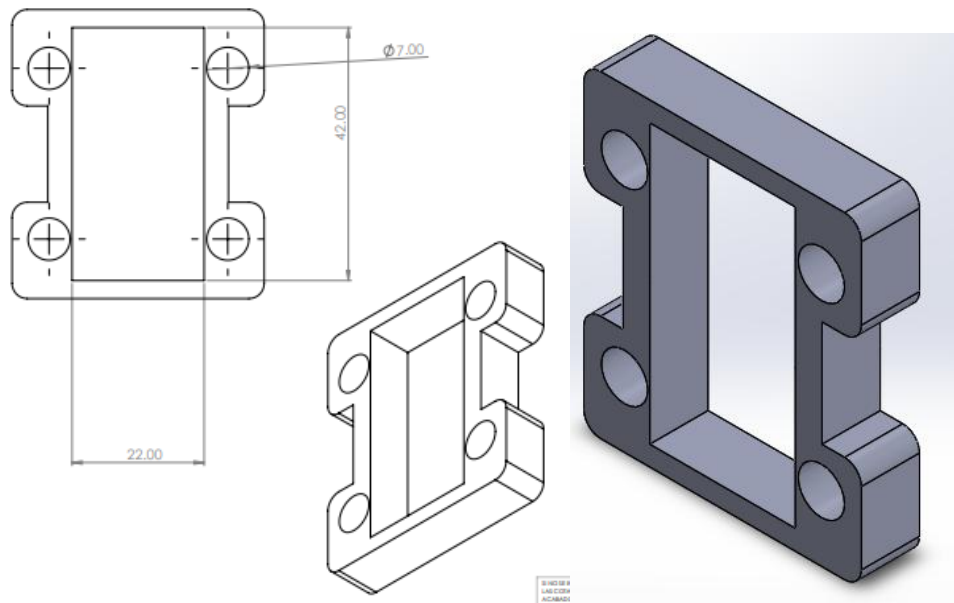


Figura 23. Diseño del inserto

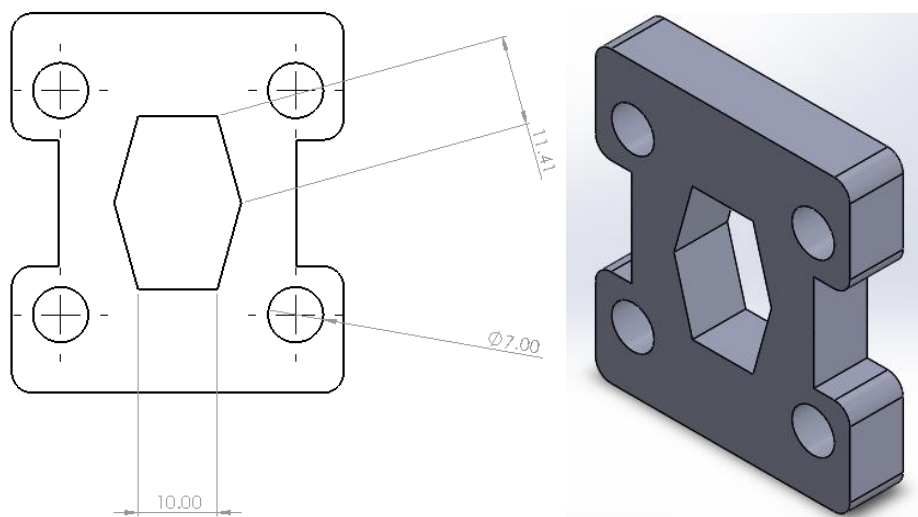


Figura 24. Inserto con ventana

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

En la figura 25, se presenta el espectro IR del complejo [Fe(bipy)₃](BF₄)₂ en solución con acetonitrilo (MeCN), la solución fue saturada con nitrógeno. Se observan las señales correspondientes al ligante 2,2-bipiridina; bandas que corresponden al estiramiento del enlace ν(C-H) en el rango de 3400-3750 cm⁻¹, sobretonos (σ = CH) aparecen en el rango 1300-1700 cm⁻¹, bandas de alargamiento (ν(C=C) + ν(C=N)) de los anillos de polipiridina dentro de 1400-1600 cm⁻¹. También se observa la banda de vibración débil la cual corresponde al anión tetrafluoroborato ubicada en 1000 cm⁻¹.

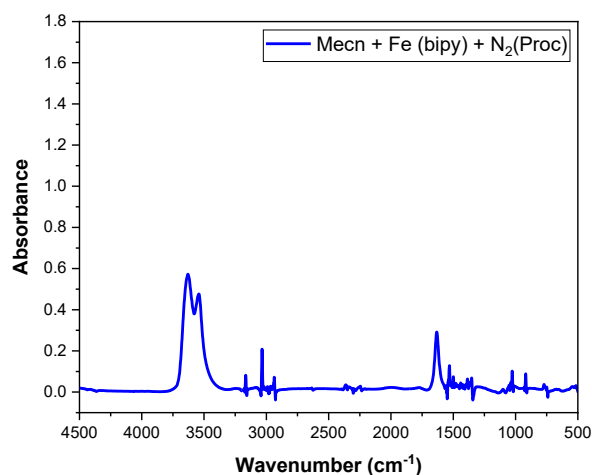


Figura 25. Espectro IR del complejo [Fe(bipy)₃](BF₄)₂ en solución de MeCN en condiciones de N₂

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

De acuerdo con lo observado en la figura 26, conserva las vibraciones del ligando y del anión tetrafluoroborato en el complejo mencionado anteriormente. Sin embargo, en condiciones de dióxido de carbono aparece un pico de absorbancia máxima; siendo el estiramiento antisimétrico fundamental, ν₃, en 2300 cm⁻¹ y en 650 cm⁻¹ el modo de flexión, ν₂, las cuales corresponden al CO₂ (57, 58).

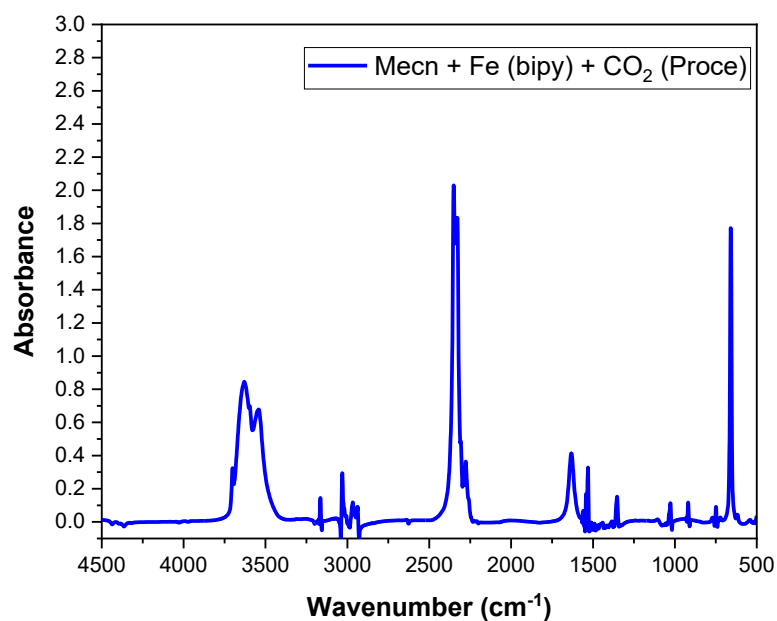


Figura 26. Espectro IR del complejo $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{BF}_4)_2$ en solución de MeCN en condiciones de CO_2

3.6 Cálculos de DFT de los compuestos de coordinación

Se realizaron cálculos de DFT para las especies químicas involucradas en los procesos redox $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^+$, $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^0$ y $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^-$. La geometría general observada en todos los casos corresponde a una distorsión de la coordinación octaédrica, influenciada por la carga del sistema. La Tabla 5 resume las principales distancias de enlace Fe–N observadas en los cuatro estados redox. Las longitudes de enlace no muestran variaciones drásticas, lo cual sugiere que los cambios redox afectan principalmente la distribución electrónica sin inducir reordenamientos estructurales mayores.

Tabla 5. Longitudes de enlace Fe-N (en Å)

Enlace	[Fe(bipy) ₃] ²⁺	[Fe(bipy) ₃] ⁺	[Fe(bipy) ₃] ⁰	[Fe(bipy) ₃] ⁻
Fe-N(1)	1.9782	1.9785	1.9732	1.9763
Fe-N(2)	1.9638	1.9661	1.9634	1.9649
Fe-N(3)	1.9729	1.9742	1.9739	1.9732
Fe-N(4)	1.9621	1.9680	1.9637	1.9639
Fe-N(5)	1.9667	1.9695	1.9665	1.9681
Fe-N(6)	1.9741	1.9769	1.9756	1.9755

Para la especie [Fe(bipy)₃]²⁺ el orbital HOMO (Orbitales moleculares ocupados de más energía) se encuentra deslocalizado sobre el sistema de ligantes π -conjugados, en particular en los anillos aromáticos de las unidades bipyridínicas. El centro metálico Fe(II) contribuye en menor medida al HOMO, lo que sugiere que la reducción adicional ocurre en los ligantes, más que en el hierro. El LUMO (Orbital molecular desocupado de más baja energía), por su parte, también se localiza sobre los sistemas π^* de los ligantes, lo que indica que una reducción adicional se centraría en ligante. Esta distribución electrónica es consistente con un comportamiento típico de sistemas con capacidad para almacenar carga en sus estructuras π extendidas, ver figura 27.

En el caso de la especie [Fe(bipy)₃]⁺ el HOMO se encuentra significativamente localizado en el centro metálico Fe, lo que es indicativo de un orbital de tipo d. El LUMO, en contraste, se mantiene centrado en los ligantes, lo que implica que una reducción de este catión implicaría una transferencia electrónica hacia los orbitales π^* del sistema bipyridínico, ver figura 28.

El estado neutro [Fe(bipy)₃]⁰ el HOMO muestra una distribución mixta entre el centro metálico y los ligandos nitrogenados, reflejando la dualidad metal-ligando en la naturaleza del orbital ocupado más alto. El LUMO se encuentra deslocalizado principalmente sobre los ligantes bipyridínicos, como en los otros estados. Esta configuración electrónica permite

procesos redox reversibles, donde tanto el hierro como los ligantes pueden participar, ver figura 29.

Para la especie $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^-$ el HOMO se encuentra claramente deslocalizado sobre los ligantes π , con una contribución aún observable del hierro. El LUMO continúa localizándose sobre los sistemas π^* , indicando una continuidad en la tendencia observada: las cargas inducidas por reducción son estabilizadas por los ligandos aromáticos más que por el centro metálico. Esta distribución orbital favorece la reversibilidad del proceso redox, ver figura 30.

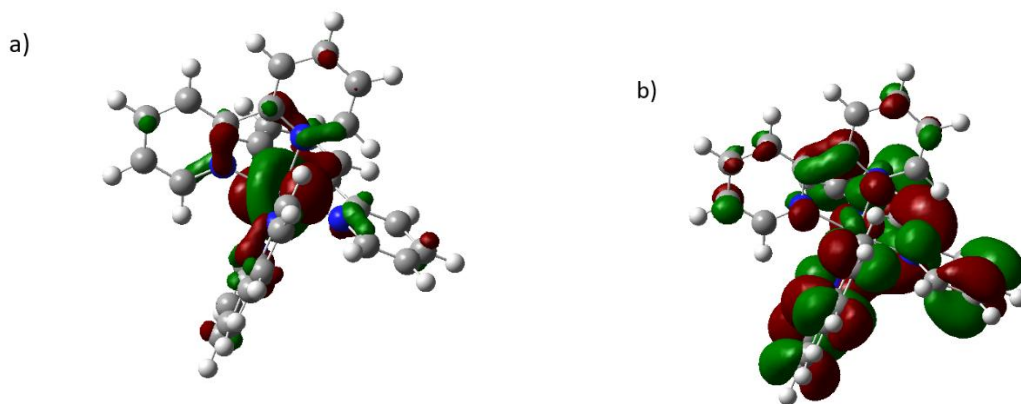


Figura 27. Orbitales a) HOMO y b) LUMO de la especie $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$

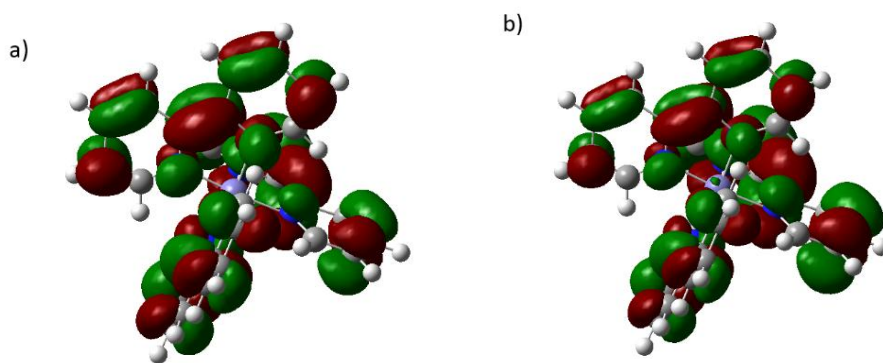


Figura 28. Orbitales a) HOMO y b) LUMO de la especie $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^+$

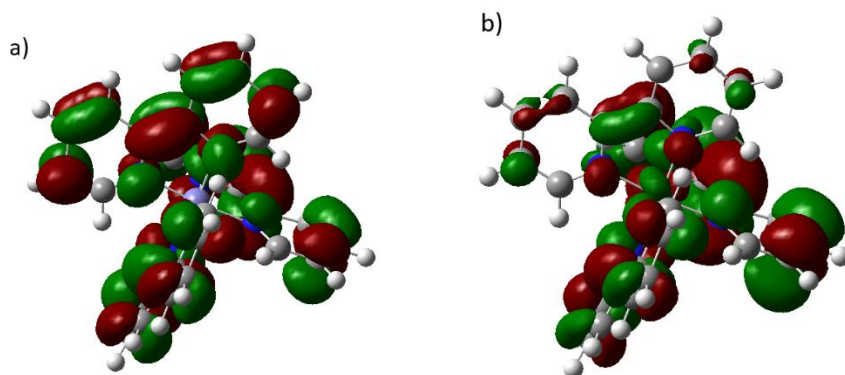


Figura 29. Orbitales a) HOMO y b) LUMO de la especie $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^0$

Figura 23.

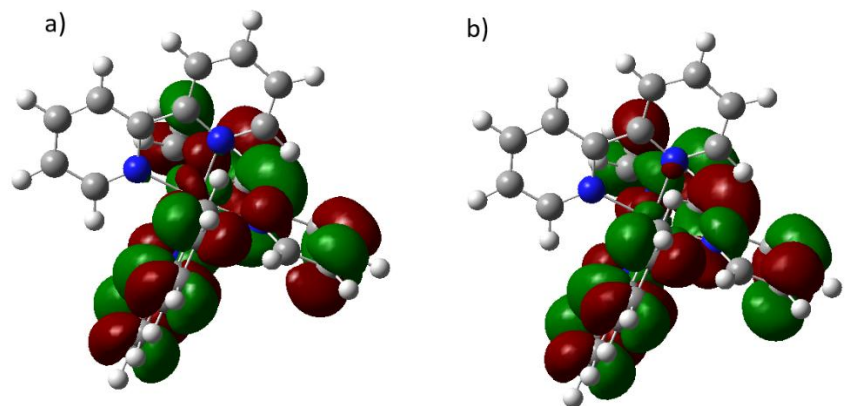


Figura 30. Orbitales a) HOMO y b) LUMO de la especie $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^-$

El estudio de las propiedades termodinámicas de los complejos moleculares es esencial para entender su estabilidad relativa y su comportamiento frente a procesos redox. En este caso, se calcularon la energía libre de Gibbs (ΔG), la entalpía (ΔH) y la entropía (ΔS) para $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^+$, $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^0$ y $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^-$ a 298.15 K, a partir de los cálculos de frecuencia realizados los valores de ΔH y ΔG se expresan en kcal/mol, y la entropía ΔS en cal/mol·K, ver tabla 6.

Tabla 6. Parámetros termodinámicos a 298.15 K

Especie	ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)	ΔS (cal/mol·K)
$[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$	-1292.407	-1294.644	137.68
$[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^+$	-1293.106	-1295.440	139.86
$[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^0$	-1293.778	-1296.303	132.58
$[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^-$	-1293.121	-1295.460	135.47

La especie $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ presenta los valores más negativos tanto en entalpía (-1292.407 kcal/mol) como en energía libre de Gibbs (-1294.644 kcal/mol), lo que indica una alta estabilidad termodinámica. Esta estabilidad se explica por la deslocalización de la carga adicional sobre el sistema π de los liantes, lo cual disminuye la energía total del sistema. La entropía, con un valor de 137.68 cal/mol·K, sugiere un grado moderado de desorden.

En cuanto a la especie $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^+$ esta muestra valores de entalpía (-1293.106 kcal/mol) y energía libre (-1295.440 kcal/mol) menos negativos que la especie $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$, lo que indica una menor estabilidad termodinámica. Sin embargo, es importante notar que su valor de entropía (139.86 cal/mol·K) posiblemente debido a una mayor flexibilidad o libertad vibracional inducida por la carga positiva en el centro metálico. Esto puede estar relacionado con reorganizaciones estructurales menores

La especie neutra $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^0$ muestra una entalpía (-1293.778 kcal/mol) y energía libre (-1296.303 kcal/mol) más negativas que la especie $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^+$, esto sugiere que la especie $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^0$ es estable condiciones estándar. Su entropía (132.58 cal/mol·K) también se encuentra en un valor intermedio, con respecto al resto de las especies

Por último, la especie $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^-$ presenta una entalpía de -1293.121 kcal/mol y una energía libre de -1295.460 kcal/mol. Estos valores son similares a los del estado $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^+$, lo que indica que, desde el punto de vista energético, tanto $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^+$, como $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^-$ se encuentran menos favorecidos que las especies $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ y $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^0$. Su entropía (135.47 cal/mol·K) indica una ligera ganancia de desorden respecto al estado neutro,

probablemente por la introducción de una carga que flexibiliza ciertos modos vibracionales sin afectar drásticamente la estructura global.

4.0 Conclusiones

De acuerdo con el estudio experimental se confirma que el metal de Fe es un metal apto para realizar la reducción electroquímica de CO₂, pero, al utilizar un electrodo de trabajo de oro la reacción cataliza más rápido. Por medio de técnicas electroquímicas y espectroelectroquímicas se evidencia que el complejo [Fe(bipy)₃](BF₄)₂ efectúa catálisis homogénea de dióxido de carbono.

Los estudios de reducción de dióxido de carbono ayudan a tener una comprensión más profunda de los mecanismos de reacción los cuales son indispensables para avanzar en los procesos electrocatalíticos. Sin embargo, existen parámetros que son difíciles de controlar en las reacciones. Estos resultados podrán ayudar a desarrollar un estudio más completo de la reducción de CO₂ a productos de valor agregado.

5.0 Bibliografía

1. Lan, X., Tans, P. and K.W. Thoning: Trends in globally-averaged CO₂ determined from NOAA Global Monitoring Laboratory measurements. Version Monday, 14-Apr-2025 09:08:57 MDT <https://doi.org/10.15138/9N0H-ZH07>
2. Sakakura T, C. J. (2007). Transformation of Carbon Dioxide. *Chem Rev*, 2365-2387.

3. Yadav, P. K., Kumari, N., Pachfule, P., Banerjee, R., & Mishra, L. (2012). Metal [Zn(II), Cd(II)], 1,10-Phenanthroline Containing Coordination Polymers Constructed on the Skeleton of Polycarboxylates: Synthesis, Characterization, Microstructural, and CO₂ Gas Adsorption Studies. *Crystal Growth & Design*, 12(11), 5311-5319. doi: 10.1021/cg301277q
4. Schrodtr, A., Neubrand, A., & van Eldik, R. (1997). Fixation of CO₂ by Zinc(II) Chelates in Alcoholic Medium. X-ray Structures of {[Zn(cyclen)]₃(μ₃-CO₃)}(ClO₄)₄ and [Zn(cyclen)EtOH](ClO₄)₂. *Inorganic* 10.1021/ic961368t
5. Chiericato G, Arana C., Casado C, et al (2000) Electrocatalytic reduction of carbon dioxide mediated by transition metal complexes with terdentate ligands derived from diacetylpyridine. *Inorganica Chim Acta* 300–302:32–42. doi: 10.1016/S0020 1693(99)00420-X
6. 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, 32-42. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0020-1693\(99\)00420-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0020-1693(99)00420-X)
7. Savéant, J.M. *Molecular Catalysis of Electrochemical Reactions. Mechanistic Aspects* Chem. Rev. 2008; 108, 2348-2378
8. Gao, J., Choo Sze Shiong, S., & Liu, Y. (2023). Reduction of CO₂ to chemicals and Fuels: Thermocatalysis versus electrocatalysis. *Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland: 1996)*, 472(145033), 145033. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145033>
9. Katsaounis A, Brosda S, Vayenas CG (2007) Electrocatalysis. *Encycl.*
10. Bagotsky VS (2005) *Fundamentals of Electrochemistry. Pept Synth Appl.* doi: 10.1002/047174199X
11. Saveant JM (2008) *Molecular Catalysis of Electrochemical Reactions. Mechanistic Aspects.* Chem Rev 108:2348–2378. doi: 10.1021/cr068079z
12. Rebolledo-Chavez, J. P. F. (2017). *Efecto de la denticidad y configuración electrónica de compuestos de coordinación con esfera saturada en la catálisis molecular de CO₂.* Repositorioinstitucional.mx. <http://cideteq.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1021/207>
13. Basolo, F., & Johnson, R. C. (2020). *Química de los compuestos de coordinación.* Reverte.
14. Rebolledo-Chavez, J. P. F. (2021). *Efecto de la estructura química en compuestos de coordinación con ligantes polipiridínicos en la catálisis molecular de dióxido de carbono.* Repositorioinstitucional.mx. <http://cideteq.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1021/459>
15. Berardi, S., Drouet, S., Francas, L., Gimbert-Surinach, C., Guttentag, M., Richmond, C. Llobet, A. (2014). Molecular artificial photosynthesis. *Chemical Society Reviews*, 43(22), 7501-7519. doi: 10.1039/C3CS60405E

16. Berardi S, Drouet S, Francàs L, et al (2014) Molecular artificial photosynthesis. *Chem Soc Rev* 43:7501–7519. <https://doi.org/10.1039/C3CS60405E>
17. Savéant JM (2006) *Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry: An Electrochemical Approach to Electron Transfer Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA
18. 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
19. Meshitsuka S, Ichikawa M, Tamaru K (1974) Electrocatalysis by metal phthalocyanines in the reduction of carbon dioxide. *J Chem Soc Chem Commun* 158. doi: 10.1039/c39740000158
20. Fisher B, Eisenberg R (1980) Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide by Using Macrocycles of Nickel and Cobalt. *J Am Chem Soc* 102:7361–7363. doi: 10.1021/ja00544a035
21. Takeda H, Cometto C, Ishitani O, Robert M (2016) Electrons, Photons, Protons and Earth-Abundant Metal Complexes for Molecular Catalysis of CO₂ Reduction. *ACS Catal* 7:70–88. doi: 10.1021/acscatal.6b02181
22. Benson EE, Kubiak CP, Sathrum AJ, Smieja JM (2009) Electrocatalytic and homogeneous approaches to conversion of CO₂ to liquid fuels. *Chem Soc Rev* 38:89–99. doi: 10.1039/b804323j
23. Juris, A., Balzani, V., Barigelletti, F., Campagna, S., Belser, P., & von Zelewsky, A. (1988). Ru(II) polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, electrochemistry, and chemiluminescence. *Coordination Chemistry Reviews*, 84, 85-277. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0010-8545\(88\)80032-8](http://dx.doi.org/10.1016/0010-8545(88)80032-8)
24. Handoko, A. D., Wei, F., Jenndy, Yeo, B. S., & Seh, Z. W. (2018). Understanding heterogeneous electrocatalytic carbon dioxide reduction through operando techniques. *Nature Catalysis*, 1(12), 922-934.
25. Zhu, Y., Wang, J., Chu, H., Chu, Y. C., & Chen, H. M. (2020). In situ/operando studies for designing next-generation electrocatalysts. *ACS Energy Letters*, 5(4), 1281-1291.
26. Saurel, D., Pendashteh, A., Jáuregui, M., Reynaud, M., Fehse, M., Galceran, M., & Casas-Cabanas, M. (2021). Experimental Considerations for Operando Metal-Ion Battery Monitoring using X-ray Techniques. *Chemistry-Methods*, 1(6), 249-260.
27. Zheng, W., & Lee, L. Y. S. (2022). Observing electrocatalytic processes via in situ electrochemical scanning tunneling microscopy: Latest advances. *Chemistry–An Asian Journal*, 17(15), e202200384.
28. Mefford, J. T., Akbashev, A. R., Kang, M., Bentley, C. L., Gent, W. E., Deng, H. D., ... & Chueh, W. C. (2021). Correlative operando microscopy of oxygen evolution electrocatalysts. *Nature*, 593(7857), 67-73.

29. Zhu, Y., Chen, H. C., Hsu, C. S., Lin, T. S., Chang, C. J., Chang, S. C., ... & Chen, H. M. (2019). Operando unraveling of the structural and chemical stability of P-substituted CoSe₂ electrocatalysts toward hydrogen and oxygen evolution reactions in alkaline electrolyte. *ACS energy letters*, 4(4), 987-994.
30. Chang, C. J., Zhu, Y., Wang, J., Chen, H. C., Tung, C. W., Chu, Y. C., & Chen, H. M. (2020). In situ X-ray diffraction and X-ray absorption spectroscopy of electrocatalysts for energy conversion reactions. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(37), 19079-19112.
31. Morris, D. J., & Zhang, P. (2021). In situ X-ray Absorption Spectroscopy of Platinum Electrocatalysts. *Chemistry-Methods*, 1(3), 162-172.
32. Román, A. M., Hasse, J. C., Medlin, J. W., & Holewinski, A. (2019). Elucidating acidic electro-oxidation pathways of furfural on platinum. *ACS catalysis*, 9(11), 10305-10316.
33. Kaim, W., & Fiedler, J. (2009). Spectroelectrochemistry: the best of two worlds. *Chemical Society Reviews*, 38(12), 3373-3382.
34. Elvers, B. J., Sawall, M., Oberem, E., Heckenberger, K., Ludwig, R., Neymeyr, K., ... & Fischer, C. (2021). Towards operando IR-and UV-vis-Spectro-Electrochemistry: A Comprehensive Matrix Factorisation Study on Sensitive and Transient Molybdenum and Tungsten Mono-Dithiolene Complexes. *Chemistry-Methods*, 1(1), 22-35.
35. Zheng, W. (2022). Beginner's guide to Raman spectroelectrochemistry for electrocatalysis study. *Chemistry-Methods*. <https://doi.org/10.1002/cmtd.202200042>
36. Kuwana, T., Darlington, R. K., & Leedy, D. W. (1964). Electrochemical studies using conducting glass indicator electrodes. *Analytical Chemistry*, 36(10), 2023-2025. <https://doi.org/10.1021/ac60216a003>
37. Cheng, S. C., Blaine, C. A., Hill, M. G., & Mann, K. R. (1996). Electrochemical and IR Spectroelectrochemical Studies of the Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide by [Ir₂(dimen)₄]²⁺+(dimen = 1,8-Diisocyanomenthane). *Inorganic Chemistry*, 35(26), 7704-7708. doi:10.1021/ic9512385
38. Barbero, A., Rotundo, L., Reviglio, C., Gobetto, R., Sokolova, R., Fiedler, J., & Nervi, C. (2023). New spectroelectrochemical insights into manganese and rhenium bipyridine complexes as catalysts for the electrochemical reduction of carbon dioxide. *Molecules (Basel, Switzerland)*, 28(22), 7535. <https://doi.org/10.3390/molecules28227535>
39. Chen, C., & Jin, B. K. (2012). FTIR Spectroelectrochemistry Study on the Reduction of CO₂ at a Gold Electrode Interface. *Chin. J. Inorg. Chem*, 28, 541-545.
40. Salamé, A., Hon Cheah, M., Bonin, J., Robert, M., & Anxolabéhère-Mallart, E. (2024). Operando spectroelectrochemistry unravels the mechanism of CO₂ electrocatalytic reduction by an Fe porphyrin. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 63(51), e202412417. <https://doi.org/10.1002/anie.202412417>

41. 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
42. Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., & Dempsey, J. L. (2018). A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95(2), 197–206. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>
43. González Diéguez, N. (2021). *Espectroelectroquímica UV-VIS con electrodos serigrafiados: estudio y determinación de neurotransmisores*. Universidad de Burgos.
44. *Omni Cell - Celda de muestra de líquidos by Specac Ltd.* (s/f). Directindustry.es. Recuperado el 21 de febrero de 2025, de <https://www.directindustry.es/prod/specac-ltd/product-66059-2613316.html>
45. [45] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., *et al.* (2013). *Gaussian 09, Revision D.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT.
46. Becke, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7), 5648–5652. <https://doi.org/10.1063/1.464913>
47. Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37(2), 785–789. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
48. Krishnan, R., Binkley, J. S., Seeger, R., & Pople, J. A. (1980). Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *The Journal of Chemical Physics*, 72(1), 650–654. <https://doi.org/10.1063/1.438955>
49. Sinha, N., & Wenger, O. S. (2023). Photoactive metal-to-ligand charge transfer excited states in 3d6 complexes with Cr0, MnI, FeII, and CoIII. *Journal of the American Chemical Society*, 145(9), 4903–4920. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c13432>
50. Pápai, M., Vankó, G., de Graaf, C., & Rozgonyi, T. (2013). Theoretical investigation of the electronic structure of Fe(II) complexes at spin-state transitions. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 9(1), 509–519. <https://doi.org/10.1021/ct300932n>
51. Verma, C., Yaagoob, I. Y., Goni, L. K. M. O., Abdelkreem, S. S. E., Mubarak, S. A., Al-Mohsin, H. A. M., Alfantazi, A., & Jafar Mazumder, M. A. (2025). Coordination complexes of Bipyridines (CCBs): Chemistry, bonding and

- applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 529(216433), 216433. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2025.216433>
52. F.A., W. L. L. M. J. A. D. (1991). "Métodos instrumentales de análisis" (Settle. Grupo Editorial Iberoamérica ed.).
53. 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>
54. Bard a, Faulkner L (2002) Allen J. Bard and Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, New York: Wiley, 2001. Russ J Electrochem. doi: 10.1023/A:1021637209564
55. Rebolledo-Chávez, J. P. F., Cruz-Ramírez, M., Patakfalvi, R., Tenorio Rangel, F. J., & Ortiz-Frade, L. (2017). Insight on the mechanism of molecular catalysis of CO₂ reduction with Fe(II)-polypyridine complexes. *Electrochimica Acta*, 247, 241–251. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.07.003>
56. Hohloch S, Schweinfurth D, Sommer MG, et al (2014) The redox series [Ru(bpy)₂(L)]_n, n = +3, +2, +1, 0, with L = bipyridine, “click” derived pyridyl-triazole or bis-triazole: a combined structural, electrochemical, spectroelectrochemical and DFT investigation. *Dalton Trans* 43:4437–50. doi: 10.1039/c3dt52898g
57. 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)
58. 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>

6.0 Anexos

Calibración y ajuste de parámetros para obtener el potencial estándar de reducción

Voltamperometría cíclica: Se realizaron pruebas con el par redox ferroceno/ferrocinio mediante un potencióstato/galvanostato *Biologic SP-300* empleando solución del compuesto

1 mM en Acetonitrilo (MeCN) con malla molecular, en presencia de electrolito soporte hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF₆) 0.1 M. Se utilizó una celda convencional con un arreglo de tres electrodos; electrodo de trabajo de oro (WE) con un diámetro de 2 mm, como electrodo de referencia (RE) un alambre de plata sumergido en una solución de AgNO₃ 0.01 M en MeCN dentro de un compartimiento separado el cual está conectado a través de una membrana porosa de disco vycor y como último un contraelectrodo (CE) de alambre platino.

Se realizaron velocidades de barrido (100, 250, 500, 750, 10000 mV/s) y se determinó el potencial estándar ($E^\circ = 0.07$ V). En dicha prueba, se sabe que se presenta la oxidación electroquímica de ferroceno/ ferrocinio (Fc/Fc⁺) implica la conversión del ferroceno (Fc) que dona un electrón para convertirse en ferrocinio (Fc⁺), en un proceso reversible.

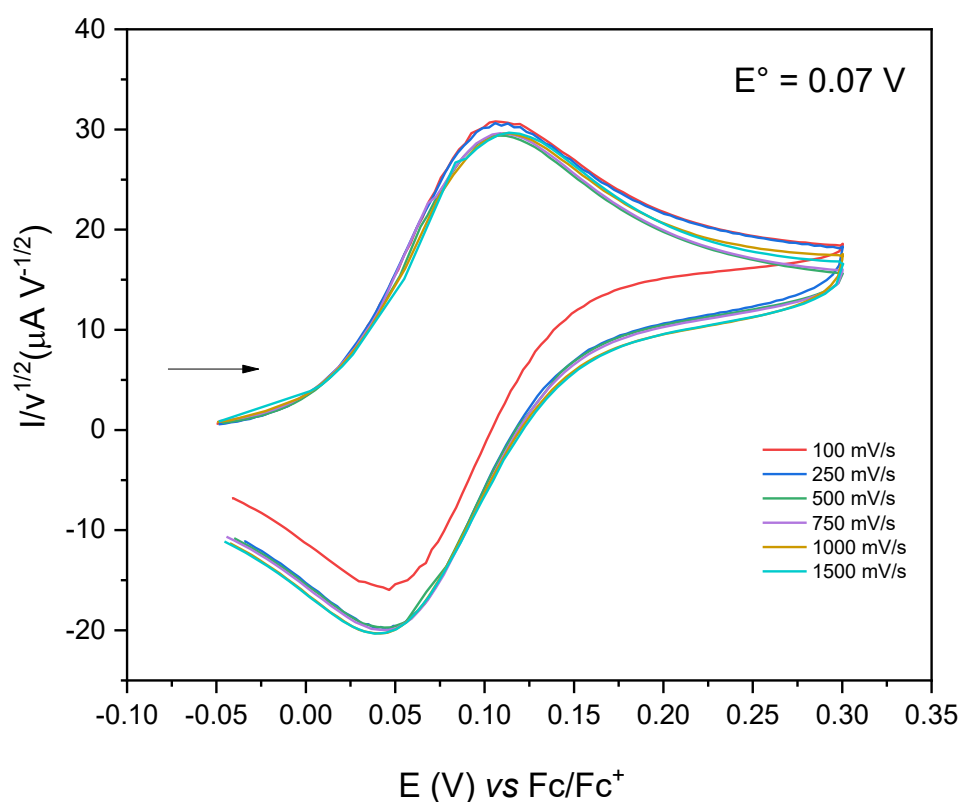


Figura 31. Voltamperograma cíclico del par redox ferroceno/ferrocinio a diferentes velocidades

Espectroelectroquímica del complejo $[\text{Fe}(\text{Bipy})_3](\text{BF}_4)_2$

El estudio espectro-electroquímico se llevaron a cabo con un potenciostato/galvanostato *Biologic SP-50* acoplado a un espectrofotómetro modelo Evolution Array marca *Thermo.Scientific* con medición del espectro completo de 200 a 1100 nm en 20 ms. Se utilizó una celda espectroelectroquímica UV/Vis con un electrodo con patrón de panal de oro (honeycomb) que se monta fácilmente dentro de una celda de cuarzo de capa fina; el electrodo contiene un electrodo de trabajo, un contraelectrodo y un electrodo de referencia integrados. Se preparó la solución 0.4 mM de $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{BF}_4)_2$ en MeCN con TBAPF₆ 0.1 M.

La adquisición de los espectros se realiza simultáneamente con una imposición de potencial desde potencial de circuito abierto hacia valores negativos de potenciales monitoreando a distintos tiempos. Este experimento se realizó tanto en soluciones burbujeadas con N₂ y con CO₂ como punto de comparación.

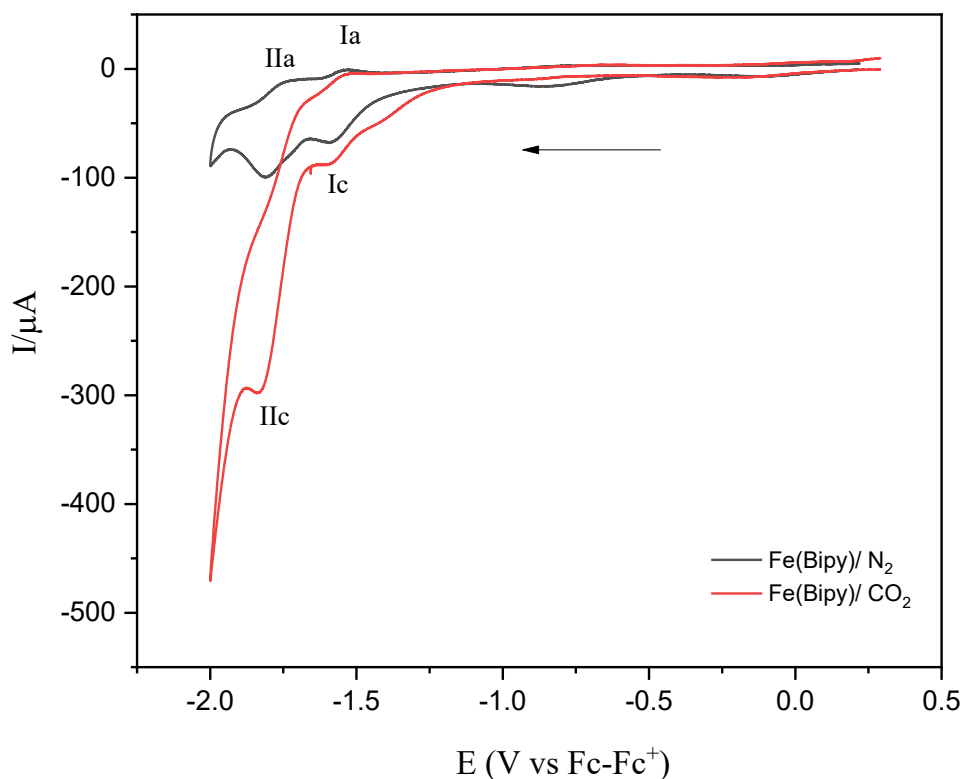


Figura 32. Respuesta espectro-electroquímica del complejo $[Fe(bipy)_3](BF_4)_2$ de la solución de 0.4 mM $[Fe(bipy)_3](BF_4)_2$ en MeCN con TBAPF₆ 0.1 M como electrolito soporte, burbujeado con N₂ (línea negra) y CO₂ (línea roja). Velocidad de barrido 100 mV/s a partir del potencial de circuito abierto en sentido catódico. Electrodo de trabajo honeycomb de oro.

Al observar la figura 22 podemos ver claramente que el comportamiento con CO₂ la corriente cae drásticamente en comparación con nitrógeno. De acuerdo con el perfil obtenido del complejo observamos dos procesos de reducción, por lo tanto, para estudiar el comportamiento se optó por realizar las cronoamperometrías y electrolisis a potenciales de -1.63 y -1.9 V vs Fc-Fc⁺.

Cronoamperometría del complejo $[Fe(bipy)_3](BF_4)_2$ a un potencial de -1.63 V en condiciones de saturación de nitrógeno y dióxido de carbono. De acuerdo con las figuras 23 y 24 podemos observar la evolución temporal de la intensidad de corriente al aplicar el potencial fijo; en este potencial se está produciendo la reacción electródica.

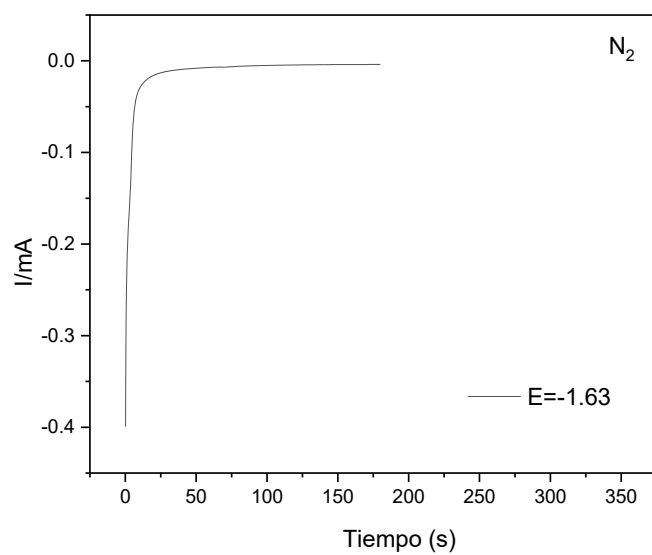


Figura 33. Cronoamperometría del complejo $[Fe(bipy)_3](BF_4)_2$ a un potencial de -1.63 en condición de saturación con nitrógeno.

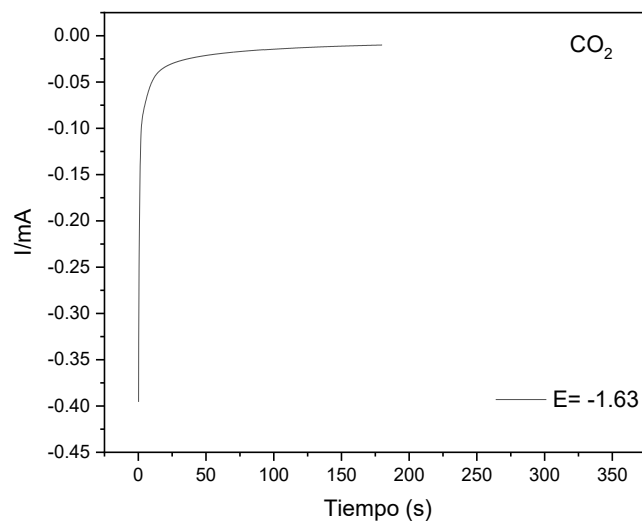


Figura 34. Cronoamperometría del complejo $[Fe(bipy)_3](BF_4)_2$ a un potencial de -1.63 en condición de saturación con dióxido de carbono

Espectro del complejo $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{BF}_4)_2$

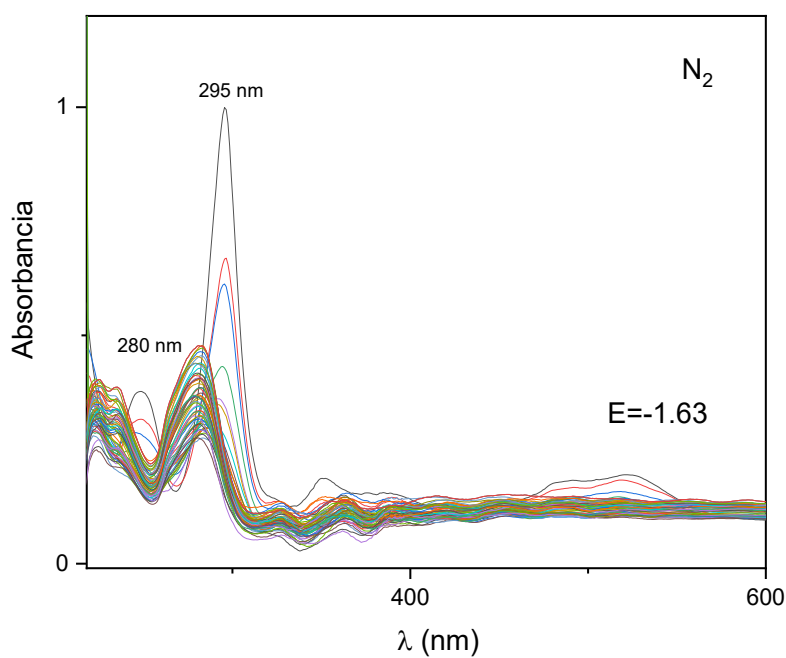


Figura 35. Experimento espectroelectroquímico del complejo $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{BF}_4)_2$ 0.4 mM en MeCN con TBAPF₆ 0.1 M como electrolito soporte, burbujeado con N₂. E= -1.63 V vs Fc-Fc+, medido cada 3 segundos por 5 minutos

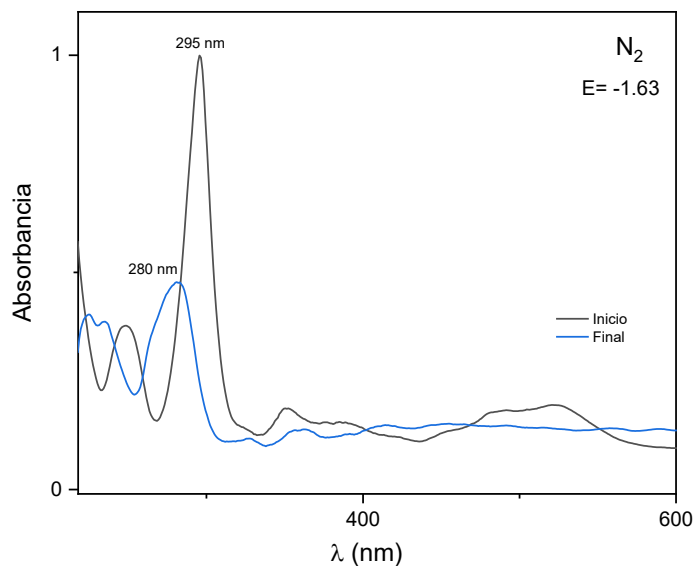


Figura 36. Comparación del inicio y final del experimento espectroelectroquímico del complejo $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{BF}_4)_2$ 0.4 mM en MeCN con TBAPF₆ 0.1 M como electrolito soporte, burbujeado con N₂. E= -1.63 V vs Fc-Fc+, medido cada 3 segundos por 5 minutos

Espectro del complejo $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{BF}_4)_2$

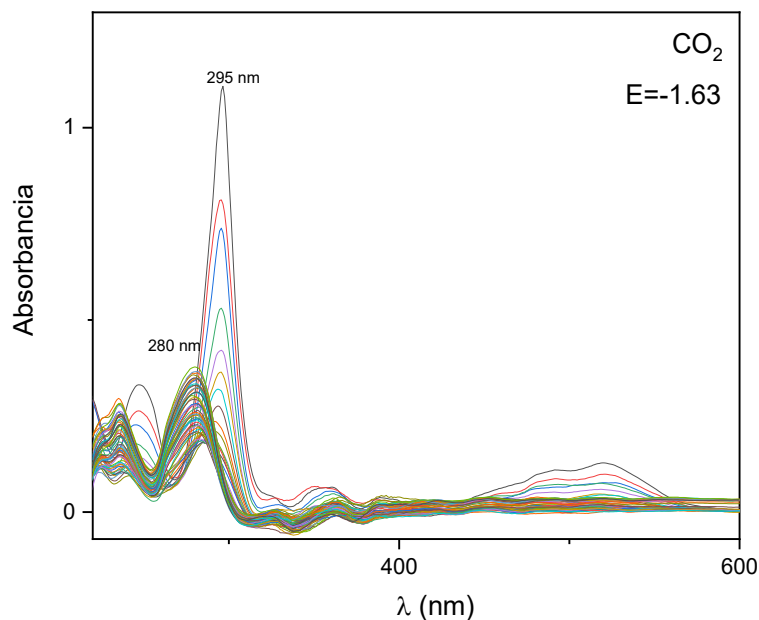


Figura 37. Experimento espectroelectroquímico del complejo $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{BF}_4)_2$ 0.4 mM en MeCN con TBAPF_6 0.1 M como electrolito soporte, burbujeadado con CO_2 . $E = -1.63$ V vs Fc-Fc+, medido cada 3 segundos por 5 minutos

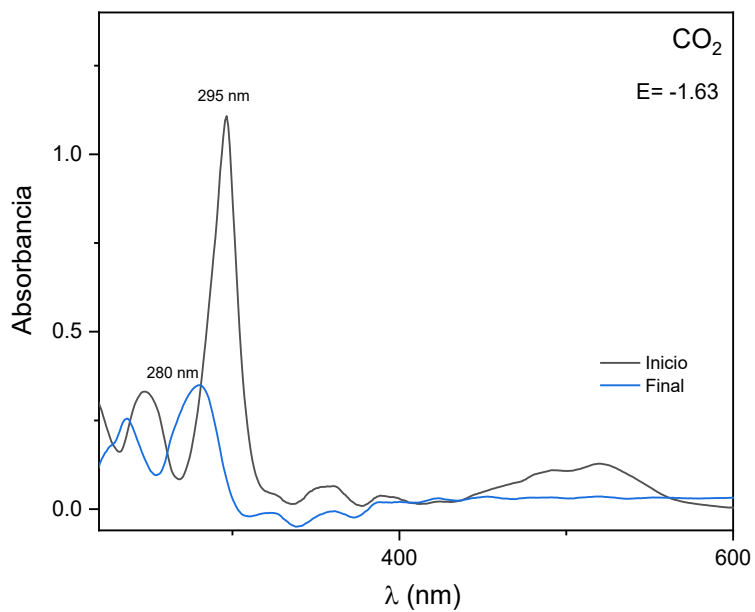


Figura 38. Comparación del inicio y final del experimento espectroelectroquímico del complejo $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{BF}_4)_2$ 0.4 mM en MeCN con TBAPF_6 0.1 M como electrolito soporte, burbujeadado con CO_2 . $E = -1.63$ V vs Fc-Fc+, medido cada 3 segundos por 5 minutos

Crono del complejo $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{BF}_4)_2$ en el segundo proceso **a un potencial de -1.9 V** a en condiciones de saturación de nitrógeno y dióxido de carbono

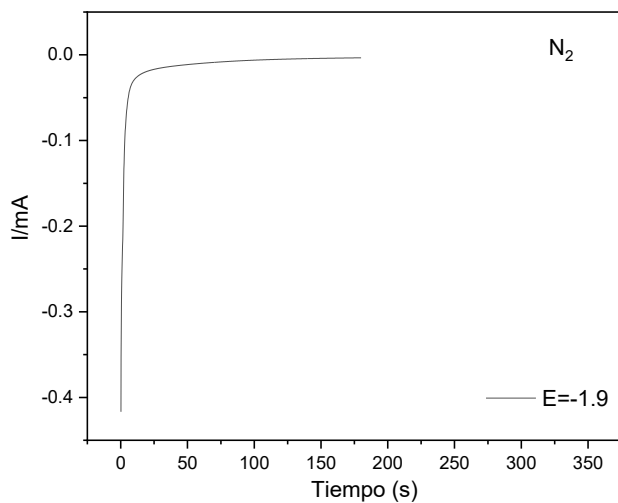


Figura 39. Cronoamperometría del complejo $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{BF}_4)_2$ a un potencial de -1.9 en condición de saturación con nitrógeno.

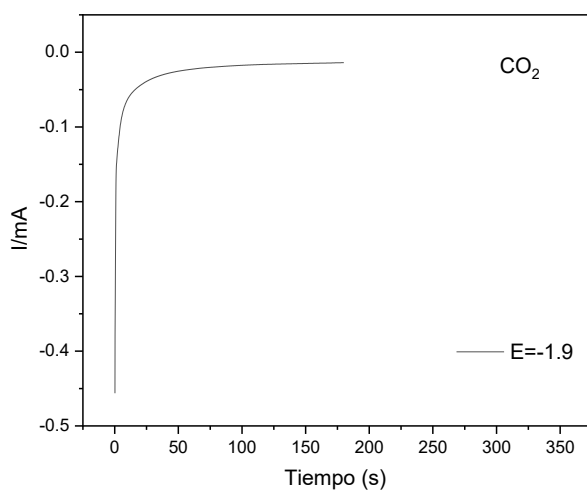


Figura 40. Cronoamperometría del complejo $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{BF}_4)_2$ a un potencial de -1.9 en condición de saturación con dióxido de carbono

Espectro del complejo $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{BF}_4)_2$ del segundo proceso

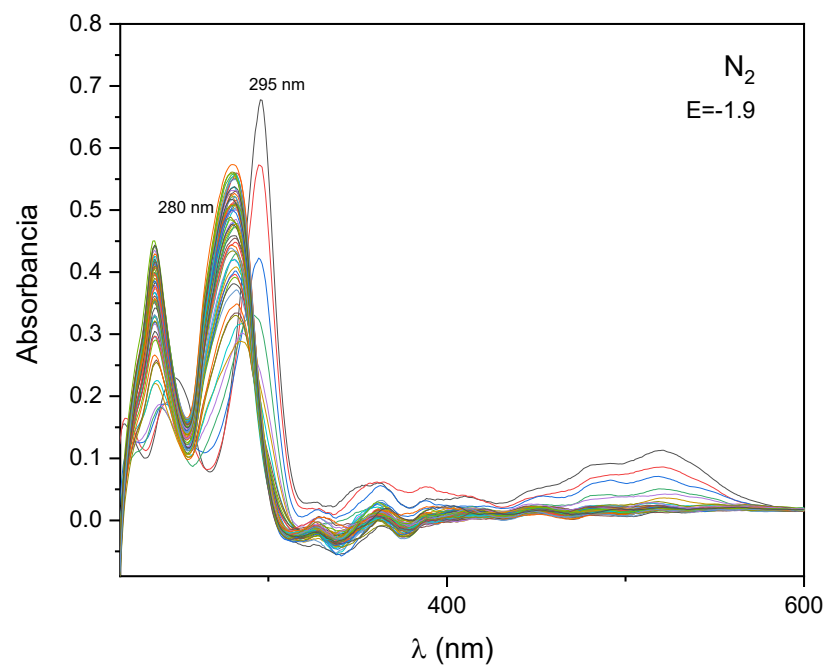


Figura 41. Experimento espectroelectroquímico del complejo $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{BF}_4)_2$ 0.4 mM en MeCN con TBAPF_6 0.1 M como electrolito soporte, burbujeado con N_2 . $E = -1.9$ V vs Fc-Fc⁺, medido cada 3 segundos por 5 minutos

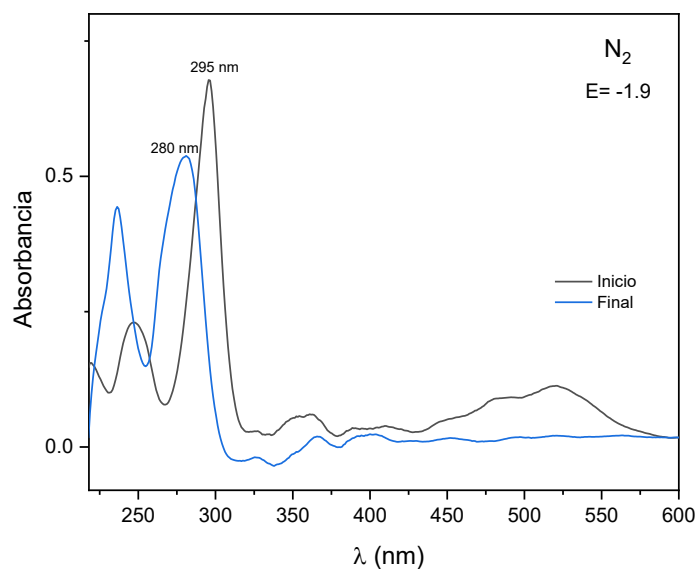


Figura 42. Comparación del inicio y final del experimento espectroelectroquímico del complejo $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{BF}_4)_2$ 0.4 mM en MeCN con TBAPF_6 0.1 M como electrolito soporte, burbujeado con N_2 . $E = -1.9$ V vs Fc-Fc⁺, medido cada 3 segundos por 5 minutos

Espectro del complejo $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{BF}_4)_2$ del segundo proceso

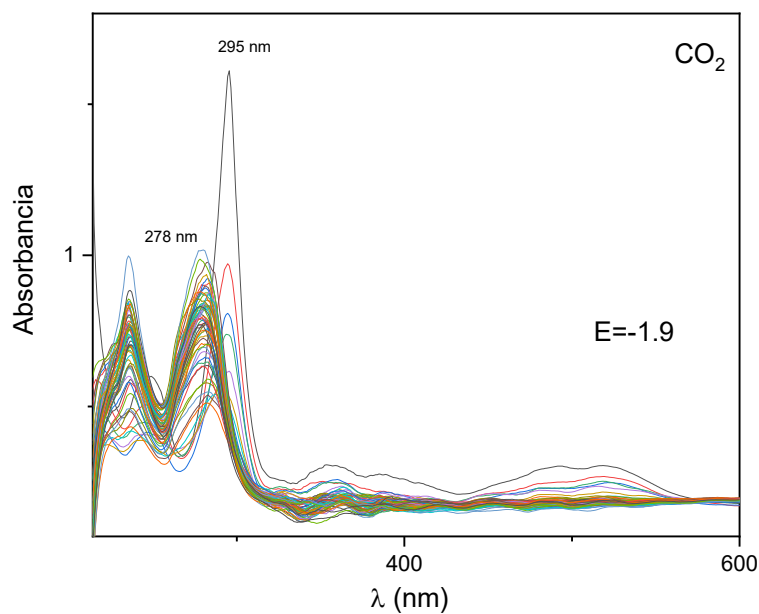


Figura 43. Experimento espectroelectroquímico del complejo $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{BF}_4)_2$ 0.4 mM en MeCN con TBAPF₆ 0.1 M como electrolito soporte, burbujeado con CO₂. E= -1.9 V vs Fc-Fc+, medido cada 3 segundos por 5 minutos

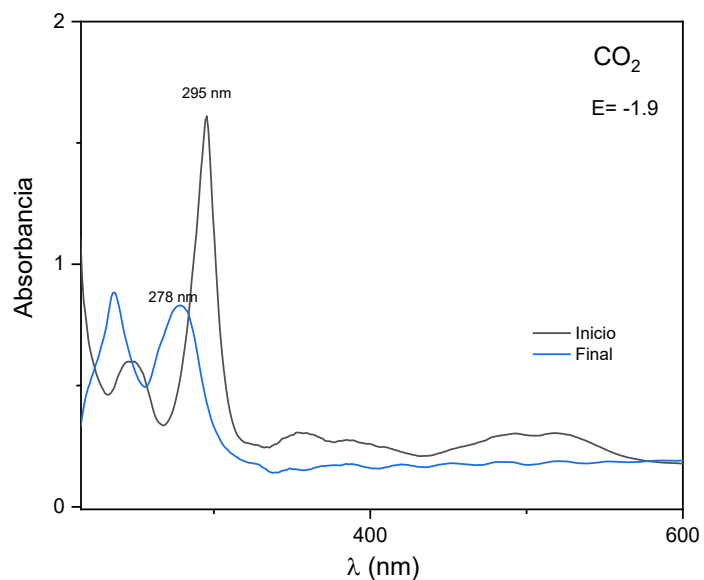


Figura 44. Comparación del inicio y final del experimento espectroelectroquímico del complejo $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{BF}_4)_2$ 0.4 mM en MeCN con TBAPF₆ 0.1 M como electrolito soporte, burbujeado con CO₂. E= -1.9 V vs Fc-Fc+, medido cada 3 segundos por 5 minutos