UNIVERSIDAD DE OVIEDO

FACULTAD DE QUÍMICA

"Complejos de manganeso activos en la reducción electrocatalítica de CO_2"

(Química Inorgánica)

TRABAJO FIN DE GRADO EN QUÍMICA

Víctor Ruiz Argüelles

Oviedo, Julio 2020

A mis padres,

Porque vuestra generosidad me ha brindado la libertad de poder elegir mi propio camino.

ÍNDICE

1.Acrónimos …….. 1
2.Resumen …… 2
3.Introducción …… 3
3.1 El problema del aumento de la concentración de CO_2 …… 3
3.2 Reducción electrocatalítica de CO_2 …… 4
3.3 Factores relevantes en la reducción electrocatalítica de CO_2 …… 5
3.3.1 El catalizador …… 5
3.3.2 El cátodo …….. 6
3.3.3 El disolvente de reacción …… 7
3.4 Catalizadores eficaces en la reducción del CO_2 …… 8
3.5 Posibles mecanismos en la reducción electrocatalítica de CO_2 …… 9
3.6 Estudio de la actividad de un complejo en la reducción electrocatalítica de CO_2 ….. 12
4. Objetivos …… 13
5. Parte Experimental …… 14
5.1. Condiciones generales y reactivos empleados ……..14
5.1.2 Precauciones de seguridad ……14
5.1.3 Información de interés de los reactivos y disolventes empleados …….. 17
5.2. Técnicas de caracterización empleadas …….. 17
5.2.1 Espectroscopia de infrarrojo (IR) …… 17
5.2.2 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) …… 17
5.2.3 Espectroscopía Visible-Ultravioleta …… 18
5.3. Preparación y caracterización de los compuestos …… 18
5.3.1 Síntesis y caracterización de *fac*-[MnBr(bipy)$(CO)_3$] (**1**) …… 18
5.3.2 Síntesis y caracterización de *fac*-[MnBr(phen)$(CO)_3$] (**2**) …… 19
6. Resultados y discusión …….. 20
6.1 Síntesis de *fac*-[MnBr(bipy)$(CO)_3$] (**1**) …… 20
6.2 Síntesis de *fac*-[MnBr(phen)$(CO)_3$] (**2**) …….. 21
7. Conclusiones …… 24
8. Bibliografía …… 25
9. Anexos …… 28

1. ACRÓNIMOS

ACN	acetonitrilo
Å	ángstrom
a	ancho, referido a bandas de absorción en IR y picos en los espectros de RMN
bipy	2,2'-bipiridina
°C	grados centígrados
SCE	"Saturated Calomel Electrode" Electrodo saturado de calomelanos
SDS	"Safety Data Sheet" Ficha de Seguridad
SHE	"Standard Hydrogen Electrode" Electrodo estándar de hidrógeno
IR	Espectroscopia de infrarrojo
h	horas
L	ligando
M	metal
nm	nanómetro
phen	1,10-fenantrolina
P(eb)	punto de ebullición
P(fus)	punto de fusión
PM	peso molecular
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
t.a.	temperatura ambiente
tpy	2,6-bis(2-piridil)piridina "Terpiridina"
VIS-UV	Espectroscopia visible-ultravioleta
υ	frecuencia de absorción en IR (en cm^{-1})

2. RESUMEN

El aumento de la concentración de gases que favorecen el efecto invernadero y el consiguiente cambio climático que se produce a raíz de ello, es uno de los problemas más importantes que tiene la humanidad en estos tiempos. El principal gas que lo produce es el CO_2, proveniente tanto de los propios seres vivos, como de la industria y del sistema actual de generación de energía a partir de combustibles fósiles.

Este trabajo lleva a cabo una revisión bibliográfica sobre la reducción electrocatalítica de CO_2, que puede dar lugar a compuestos orgánicos de más valor, prestando especial atención en la utilización de catalizadores de manganeso. Posteriormente, se describe la síntesis y caracterización de dos complejos de manganeso activos en la reducción electrocatalítica de CO_2, concretamente *fac*-[MnBr(bipy)$(CO)_3$] (**1**) y *fac*-[MnBr(phen)$(CO)_3$] (**2**).

Palabras clave: cambio climático, dióxido de carbono, electrocatálisis, complejos de manganeso, reducción de CO_2, ligandos polipiridínicos.

3. INTRODUCCIÓN

3.1 El problema del aumento de la concentración de CO_2

Hace ya décadas que se conoce la problemática que trae consigo el aumento de la concentración atmosférica de los gases que provocan el efecto invernadero. Sin embargo, sólo en los últimos años se ha visto un notable cambio en el clima y una creciente degradación de los ecosistemas que provoca la extinción de un gran número de especies cada día.[1] A razón de la evidencia de los desastres naturales que acontecen, la sociedad está ya por fin concienciada en su gran mayoría de que no es un problema del futuro, sino que ya está aquí.

El conocido como **efecto invernadero** consiste en el calentamiento de la superficie terrestre y de las capas más bajas de la atmósfera debido a un exceso de radiación solar, que, al no poder escapar hacia el exterior, queda atrapada provocando un aumento progresivo de la temperatura. Los gases que provocan el efecto invernadero (CO_2, CH_4, vapor de agua, N_2O, O_3, etc.) están presentes de forma natural, el problema empieza cuando, a partir de la acción del hombre, aumenta su concentración. Las fluctuaciones de esta concentración pueden causar pequeñas variaciones de temperatura que provocan grandes repercusiones en el equilibrio de los ecosistemas como desertización o un aumento en el nivel de los océanos entre otros.[2] De todos los gases con efecto invernadero, el más importante es el CO_2.

El CO_2 en la atmósfera terrestre es un gas traza y su concentración actual (fracción molar de ≈ 410 ppm) es un 45 % mayor que los niveles existente antes de la revolución industrial (≈ 280 ppm). Las fuentes naturales que producen CO_2 incluyen a los volcanes, aguas termales, géiseres y es liberado por rocas carbonatadas al diluirse en agua y ácidos. El CO_2 atmosférico es la principal fuente de carbono para la vida en la tierra y su concentración pre-industrial estaba regulada por los organismos fotosintéticos y los fenómenos geológicos comentados anteriormente. Como parte del ciclo del carbono, las plantas, algas y cyanobacterias usan la energía solar para fotosintetizar carbohidratos a partir de CO_2 y agua, mientras que O_2 es liberado en el proceso.[1] La combustión de combustibles fósiles y la deforestación han provocado un aumento de la concentración atmosférica de CO_2 muy significativo desde el comienzo de la era de la industrialización.[3] En la **Figura 1** se puede ver el aumento de las emisiones a la atmósfera, en millones de toneladas de CO_2,[4] a lo largo de las últimas décadas, lo que pone de manifiesto la importancia del problema.

Figura 1: Incremento en las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera a nivel mundial en millones de toneladas entre los años 1960 y 2010**.**

3.2 Reducción electrocatalítica de CO_2

Se han desarrollado multitud de estrategias para reciclar el CO_2 y transformarlo en compuestos orgánicos con más valor, como el CO (para usarlo junto con hidrógeno en el proceso Fischer-Tropsch) o directamente en metanol y ácido fórmico. La reducción electrocatalítica de CO_2 es una de esas vías, sin embargo, dada la complejidad del proceso, todavía no se ha conseguido implantar como método viable para la valorización del CO_2 a gran escala.[2]

La reducción de CO_2, cuyo átomo de carbono se encuentra formalmente en estado de oxidación +4, es un proceso no espontáneo, dada su elevada estabilidad, que para llevarse a cabo requiere del aporte de cierta energía.[3,4] La molécula tiene una geometría lineal que con la adición de un electrón a su LUMO, localizado en el átomo de carbono, se distorsiona por la repulsión entre ese electrón y los pares de electrones libres de ambos oxígenos. Este cambio en la simetría contribuye además a un aumento de la energía del LUMO (del radical $CO_2^{\cdot-}$), que dificulta la adición de más electrones.[4] Así, para reducir CO_2 con más de un electrón, se requiere generalmente de la participación de, por ejemplo, protones en el proceso. La **Figura 2** muestra las posibles transferencias electrónicas y protónicas partiendo de CO_2 hacia especies más reducidas (junto con sus correspondientes potenciales de reducción), incluyendo el radical $CO_2^{\cdot-}$, ácido fórmico, CO, formaldehído, etanol y metano, este último con un estado de oxidación formal del carbono de -4. Estas reacciones presentan altas barreras cinéticas,[3] que hacen necesario el uso de catalizadores.

Al final de la **Figura 2** se muestra la reacción de reducción del agua (a pH = 7) para dar hidrógeno elemental, que ocurre a un potencial similar al de la mayoría de las reducciones de CO_2. Esto hace que sea difícil el diseño de catalizadores que sean selectivos hacia los productos de reducción de CO_2 sin promover también la liberación de hidrógeno.[5]

$$CO_2 + e^- \longrightarrow CO_2^{\cdot -} \qquad E_{redox} = -1{,}90\ V$$

$$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow HCOOH \qquad E_{redox} = -0{,}61\ V$$

$$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow CO + H_2O \qquad E_{redox} = -0{,}53\ V$$

$$CO_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow HCHO + H_2O \qquad E_{redox} = -0{,}48\ V$$

$$CO_2 + 6H^+ + 6e^- \longrightarrow CH_3OH + H_2O \qquad E_{redox} = -0{,}38\ V$$

$$CO_2 + 8H^+ + 8e^- \longrightarrow CH_4 + H_2O \qquad E_{redox} = -0{,}24\ V$$

$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2 \qquad E_{redox} = -0{,}41\ V$$

Figura 2. Reducciones más comunes de la molécula de CO_2 y potenciales redox asociados (por comparación también se muestra el proceso de reducción del agua).

La efectividad y selectividad de los procesos de reducción electrocatalítica de CO_2 dependen de varios factores además del propio catalizador, como el material del cátodo o el disolvente utilizado, los cuales serán comentados a continuación.

3.3 Factores relevantes en la reducción electrocatalítica de CO_2

3.3.1 El catalizador

Los catalizadores moleculares en procesos de electrocatálisis se encargan, tanto del transporte heterogéneo de carga (desde el cátodo si es un catalizador de reducción) como del transporte homogéneo de reactivos y productos en la reacción electroquímica (**Figura 3**). Un proceso electrocatalítico depende de la relación existente entre el potencial aplicado (V_{ap}) y el potencial termodinámico de la reacción E°(S/P) (S = sustrato; CO_2 por ejemplo; P = producto), lo que se puede usar para calcular lo que se conoce como el sobrepotencial de la reacción $\eta = V_{ap} - E°(S/P)$. Un catalizador ideal será aquel con altos valores de la constante de velocidad de transferencia heterogénea de electrones (k_h) y con un potencial redox $E°(CAT^m/CAT^{m-n})$ en el mismo rango que el E°(S/

P), lo que conduce a valores de sobrepotencial η mínimos. Cuando todo esto se cumple, se observará corriente debida al proceso catalítico cuando V_{ap} > E°(CAT^{m}/CAT^{m-n}). Así mismo, un catalizador ideal será aquel con altos valores altos de la constante de velocidad de transferencia homogénea entre reactivos y productos (k_{cat}).[6] Debemos tener en cuenta, que en un proceso de reducción electroquímica catalizada por un catalizador molecular, se transfieren electrones desde el cátodo al catalizador (CAT^{m}), el cual se reduce (CAT^{m-n}), y es esta especie reducida la que transfiere electrones al sustrato de la reacción, lo que regenera CAT^{m}.

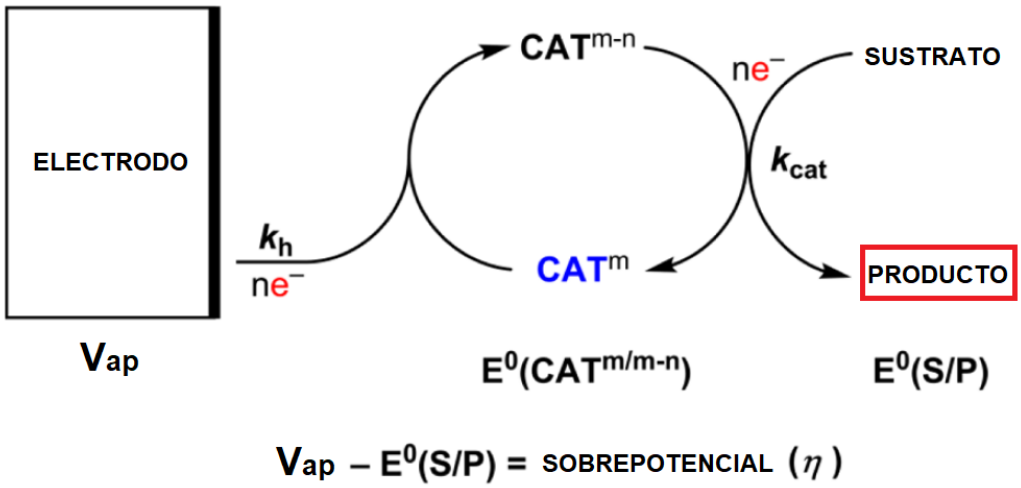


Figura 3. Mecanismo general para un proceso de electrocatálisis (figura adaptada de la referencia [6]).

3.3.2 El cátodo

Otro de los factores determinantes en el proceso de reducción electrocatalítica de CO_2 es la naturaleza química del cátodo. Por ello, se han estudiado un gran número de metales como posibles cátodos (sin la presencia adicional de catalizadores moleculares), analizando sus diferencias (eficiencia faradaica, selectividad hacia los productos obtenidos, sobrepotencial, etc.) y tratando de encontrar aquellos que proporcionen mayores eficiencias faradaicas al proceso. Una eficiencia faradaica del 100% indica que todos los electrones transferidos se han involucrado en la reacción a estudio y no en otras reacciones secundarias. Por ejemplo, en la oxidación electroquímica de agua a O_2, algunos electrones se involucran en la producción de H_2O_2, lo que supone pérdidas en la eficiencia faradaica del proceso.

La Figura 4 muestra la eficiencia faradaica de distintos metales utilizados como cátodos en reducción electroquímica de CO_2.[4] En ella vemos como metales nobles como la Ag y el Au son los que mejores eficiencias faradaicas proporcionan, habiéndose

descrito su uso en la reducción de CO_2 a CO a potenciales de −1,45 y −1,14 V vs SHE, respectivamente.[7]

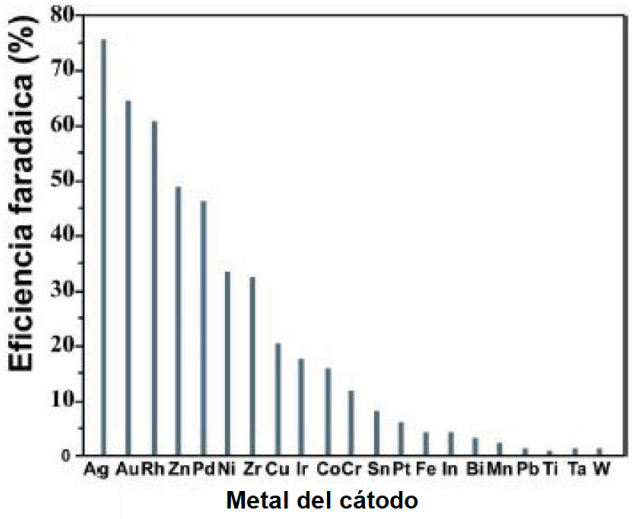


Figura 4. Eficiencia faradaica de distintos metales empleados como cátodos en la reducción electroquímica de CO_2 a CO (figura adaptada de la referencia [4])

3.3.3 El disolvente de reacción

Otro de los parámetros con gran influencia en el devenir de la reacción de reducción del CO_2 es el disolvente.[4] El disolvente condicionará la facilidad con la que los protones y/o electrones necesarios en el proceso redox se transferirán. Se ha comprobado que un mismo material de electrodo da respuestas distintas en función de la naturaleza del disolvente, lo cual nos da a entender la gran importancia de este parámetro. Por ello, se deben estudiar cuidadosamente las interacciones entre disolvente y CO_2 para que el proceso de reducción resulte lo más eficaz posible.

En medios acuosos, se debe tener en cuenta:

- La presencia de equilibrios ácido-base ($CO_2 + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + H^+$), en los que el pH del medio es determinante.
- La posible reducción de agua a H_2, como se comentó anteriormente, lo que reduciría la eficiencia faradaica del proceso.
- La baja solubilidad del CO_2 en agua, lo que disminuye la velocidad del proceso de reducción y plantea ciertos problemas de carácter técnico por perdida del contenido de CO_2 del medio de reacción.

Los problemas derivados del uso de medios acuosos se puede solucionar usando disolventes orgánicos apróticos como el ACN.[8] De esta forma, se minimiza la posibilidad de que se generen equilibrios ácido-base y la evolución de hidrógeno elemental.

Además, la solubilidad el dióxido de carbono en disolventes orgánicos es muy superior a la que tiene en medios acuosos. En los últimos años, también se ha comprobado que los líquidos iónicos, fluidos formados únicamente por iones, estabilizan los intermedios formados durante el proceso de reducción, lo que aumenta la actividad catalítica.[8]

3.4 Catalizadores eficaces en la reducción electrocatalítica de CO_2

La reducción electroquímica de CO_2 se puede conseguir directamente sobre la superficie de electrodos metálicos (**ver Figura 4**) sin la participación de catalizadores moleculares, sin embargo, esto tiene varias desventajas, como la necesidad de sobrepotenciales muy elevados, una baja selectividad y el envenenamiento del electrodo.[9] Estos problemas se reducen con el uso de catalizadores moleculares, siguiendo un proceso electrocatalítico general como el descrito en la **Figura 3**.

Se conocen muchos complejos metálicos activos en la reducción electroquímica de CO_2 y se pueden agrupar en tres familias: *(i)* complejos con ligandos macrocíclicos, *(ii)* con ligandos fosfina, y *(iii)* con ligandos piridina y polipiridina.[10] Atendiendo al último tipo, complejos carbonílicos de Re^{I},[11] Ru^{II}[12] y Os^{II}[13] han demostrado ser excelentes catalizadores. Sin embargo, a nivel práctico, el uso de metales de la primera serie de transición, mucho más abundantes y baratos, es deseable.[10] De entre todos ellos, sin duda el que está proporcionando resultados más interesantes es el manganeso, que, además, es el tercer metal de transición más abundante (0,1% de la corteza terrestre).[5,10,14]

La **Figura 5** muestra ejemplos representativos de catalizadores de Mn activos en la reducción electrocatalítica de CO_2. Todos ellos son compuestos de Mn^{I} provistos de un ligando bidentado κ^2*N*,*N*-, κ^2*C*,*N*- o κ^2*C*,*C*-, tres ligandos carbonilos en disposición *fac* y un ligando X que generalmente es un bromuro.[14,15,16] Estos bromuros se pueden desplazar en presencia de disolventes coordinantes como el ACN, comúnmente usado, lo que da lugar a especies catiónicas. En general, los derivados tipo **A**, con ligandos bipiridina o similares, son muy activos en la reducción de CO_2 a CO con eficiencias faradaicas muy altas, en ocasiones superiores al 85 %, en presencia de ácidos de Lewis o Brønsted (generalmente se usan pequeños porcentajes de agua).[10,14,16] La actividad de estos sistemas se puede optimizar de manera extensa con la funcionalización de los anillos bipiridina.[14,17] Sistemas tipo **B**, con ligandos di-imina, son menos conocidos y, generalmente presentan actividades inferiores a las de sus análogos con ligandos bipiridina.[14,15] Complejos mixtos piridina-CNH (tipo **C**), también con CNHs benzoanulados, han sido objeto de múltiples estudios, los cuales han mostrado en general bajas actividades en la reducción de CO_2 y baja estabilidad de los catalizadores.[5,14,16] Recientemente, se ha descubierto que complejos provistos de ligandos bis-CNH (como el ejemplo **D**), presentan una elevada actividad catalítica en la reducción de CO_2 a CO (eficiencia faradaica de ≈92 %),[16] mucho mayor que la de análogos con ligandos mixtos piridina-CNH (tipo **C**). Además, estos han demostrado ser activos en medios apróticos anhidros, lo que contrasta con la mayoría de los sistemas con ligandos bipy **A**, que son conocidos por ser inactivos si no existe una fuente explícita de protones.

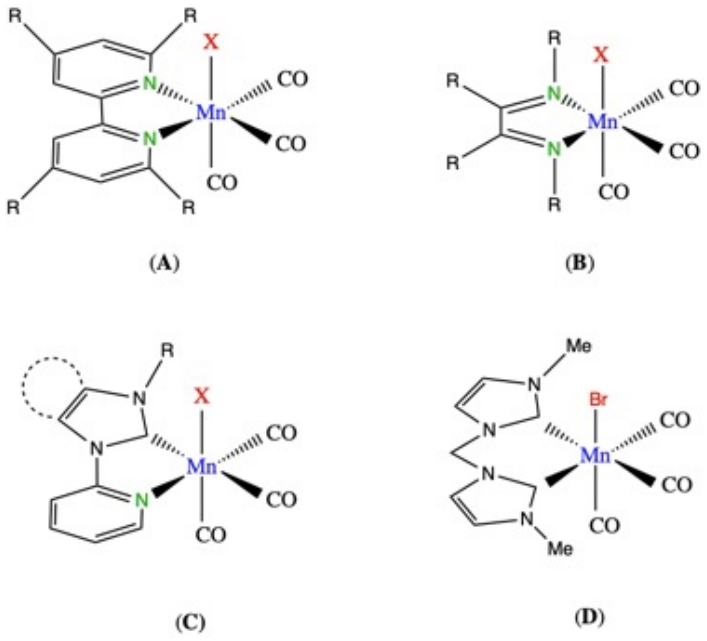


Figura 5. Ejemplos representativos de catalizadores de Mn en la reducción electrocatalítica de CO_2.

3.5 Posibles mecanismos en la reducción electrocatalítica de CO_2

Se han propuesto mecanismos de transferencia electrónica de esfera externa para complejos tris quelato de hierro(II) $[Fe(L)_3]^{2+}$ (L=phen, bipy, tpy).[18] Estos, que no presentan vacantes de coordinación (ver **Figura 6**), han demostrado ser activos en la reducción electrocatalítica de CO_2 a través de la formación de radicales $CO_2^{\cdot-}$, que comproporcionan con CO_2 para formar CO y CO_3^{2-}.

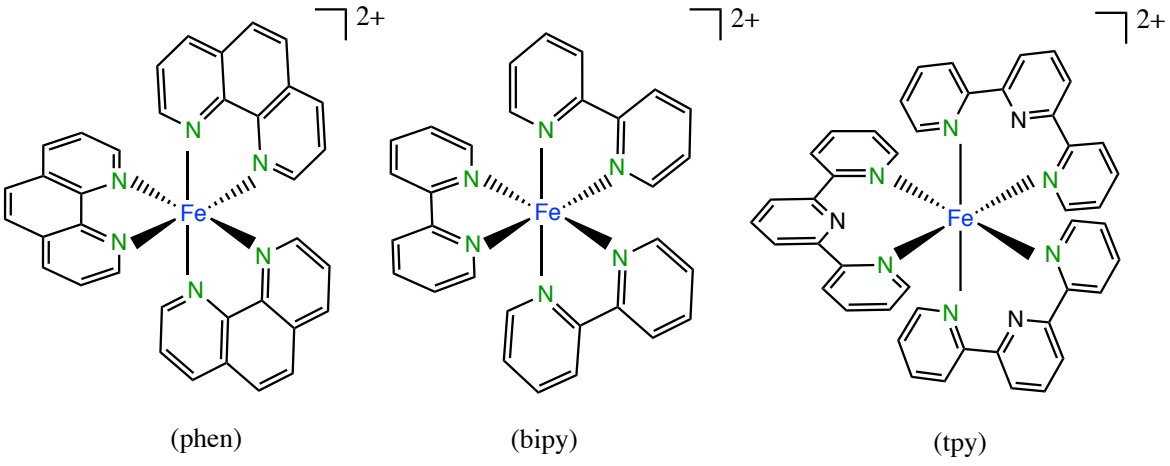


Figura 6. Estructuras de los complejos catiónicos de hierro, $[Fe(phen)_3]^{2+}$, $[Fe(bipy)_3]^{2+}$ y $[Fe(tpy)_3]^{2+}$, activos en la reducción electrocatalítica de CO_2 por un mecanismo de esfera externa.

En lo que se refiere al mecanismo de complejos de manganeso o renio derivados de ligandos bipy (tipo **A**), que como hemos visto, son muy activos en la reducción

electrocalítica de CO_2, hay numerosos estudios al respecto.[6,14] La Figura 7 muestra los posibles productos de reacción que se forman tras la reducción de 1 y 2 electrones de catalizadores del tipo $[MX(bipy)(CO)_3]$ (M = Mn, Re; X = halógeno) y la Figura 8, el mecanismo propuesto de reducción de CO_2 en presencia de ácidos débiles de Brønsted catalizada por especies activadas $[M(bipy)(CO)_3]^-$.

Veamos la Figura 7. La reducción de $[MX(bipy)(CO)_3]$ (**I**) con un electrón puede ocurrir con o sin retención del ligando X (**II** y **III**, respectivamente), dando lugar a especies de M^0. La especie **III** puede reaccionar con otro equivalente de la misma molécula para formar el derivado dímero $[M_2(bipy)_2(CO)_6]$ (**IV**) o ser atrapada por una molécula de disolvente (ACN) para formar el complejo (**V**). Ambos intermedios, **II** y **III**, pueden reaccionar con un segundo electrón para formar el intermedio altamente reducido $[M(bipy)(CO)_3]^-$ (**VI**), que es la especie catalíticamente activa. A partir de este punto, **VI** puede reaccionar con CO_2 (ver Figura 8) o con protones formándose el hidruro complejo de M^I $[MH(bipy)(CO)_3]$ (**VII**), capaz de catalizar la reducción de protones a H_2.

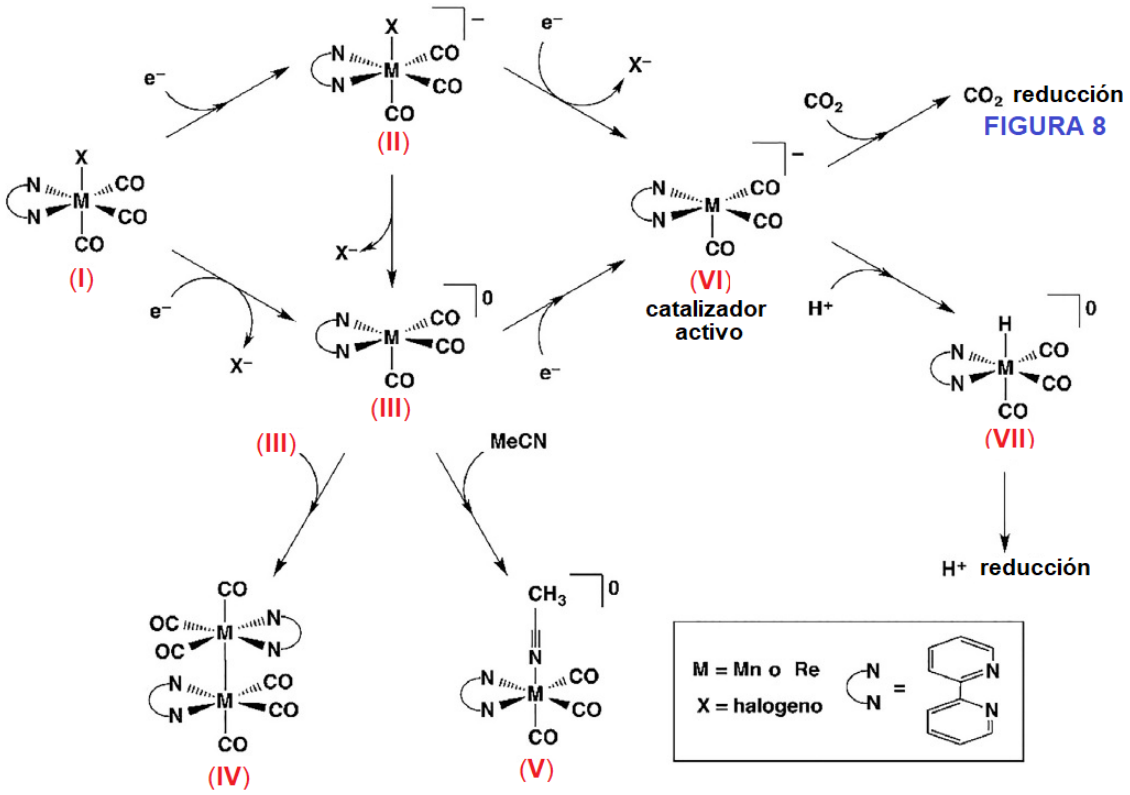


Figura 7. Posibles productos de reacción que se forman tras la reducción de 1 y 2 electrones de precatalizadores del tipo $[MX(bipy)(CO)_3]$ (figura adaptada de la referencia [14])

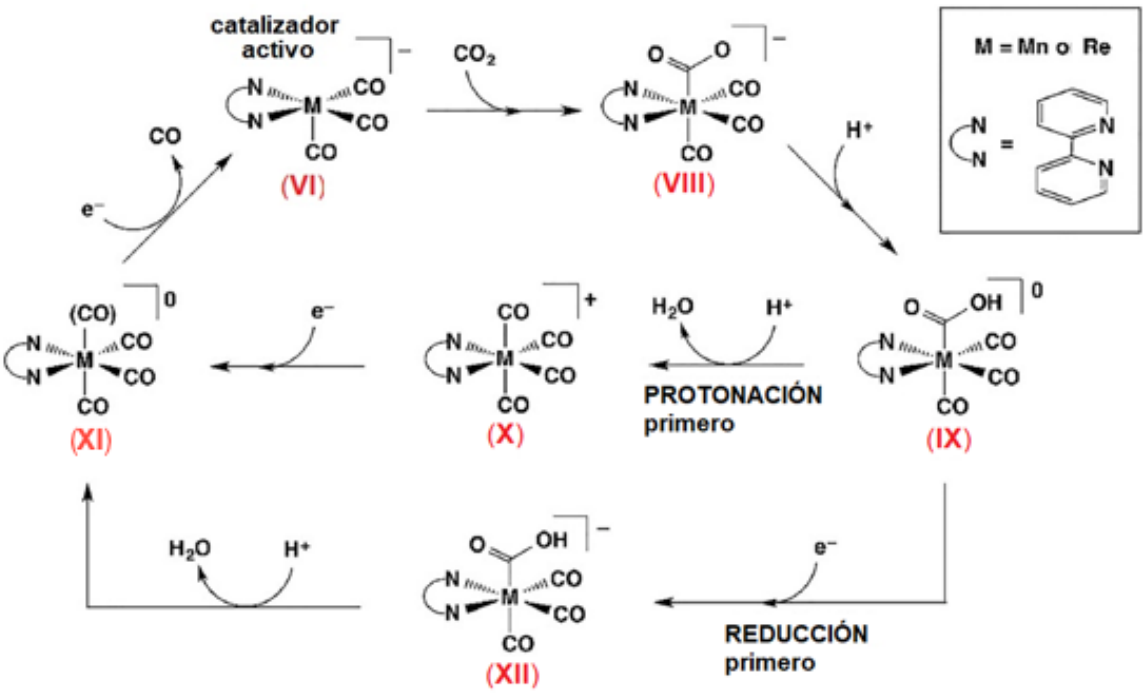


Figura 8. Posibles caminos de reacción para la reducción de CO_2 por parte de los complejos activados $[M(bipy)(CO)_3]^-$ (figura adaptada de la referencia [14]).

Veamos la **Figura 8**. Una vez formado el catalizador activo $[M(bipy)(CO)_3]^-$ (**VI**), comienza el ciclo catalítico de la reducción del CO_2. Éste catalizador reacciona con el CO_2 dando lugar a la especie aniónica $[M(bipy)(CO_2)(CO)_3]^-$ (**VIII**) que reacciona a su vez con un protón, dando lugar a la especie de M^I $[M(bipy)(CO_2H)(CO)_3]$ (**IX**). En este punto, tanto el potencial aplicado como la fuente de protones pueden determinar dos posibles vías de reacción para **IX**. Unos valores bajos de sobrepotencial favorecen la protonación seguida de pérdida de H_2O para dar lugar a $[M(bipy)(CO)_4]^+$ (**X**), que tras posterior reducción con un electrón forma la especie de M^0 con cuatro ligandos carbonilo $[M(bipy)(CO)_4]$ (**XI**). La reducción de **XI** con otro electrón libera CO (producto de reacción) y regenera el catalizador **VI.** Por otra parte, valores altos de sobrepotencial hacen que tenga lugar preferentemente la reducción primero del complejo **IX** hasta la espécie aniónica $[M(bipy)(CO_2H)(CO)_3]$ (**XII**), que tras protonación con pérdida de agua forma **XI,** especie que evoluciona como se ha descrito anteriormente.

Una diferencia significativa entre los complejos de Mn y Re es la mayor tendencia que tienen las especies de Mn^0 a dimerizar con respecto a las de Re^0. Partiendo de complejos $[Mn(bipy)(CO)_3X]$ (**I**), tras la primera reducción, la dimerización acompañada de pérdida de halógeno forma especies como $[M_2(bipy)_2(CO)_6]$ (**IV**), que requieren de un potencial más negativo para formar, tras una segunda reducción, la especie catalíticamente activa **VI** que partiendo de los derivados mononucleares $[MX(bipy)(CO)_3]^-$

(**II**) o [M(bipy)(CO)$_3$] (**III**) (ver **Figura 7**). Es decir, la dimerización aumenta el sobrepotencial de la reducción. Esto contrasta con la baja tasa de dimerización en complejos similares de renio [Re(bipy)(CO)$_3$X],[19] ya que en ellos la pérdida de halógeno no ocurre fácilmente tras la primera reducción con un electrón.[20]

3.6 Estudio de la actividad de un complejo en la reducción electrocatalítica de CO_2

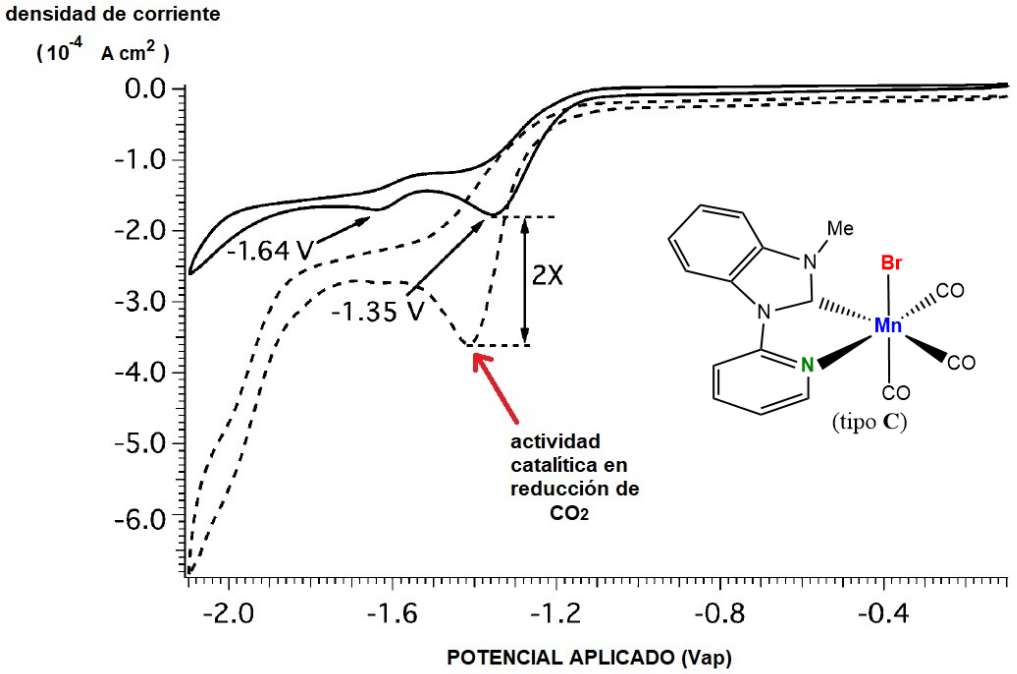


Figura 9. Voltamperograma cíclico del complejo arriba representado bajo Ar (línea sólida) y CO_2 (línea discontinua) en ACN húmedo (5% H_2O) con perclorato de tetrabutilamonio (TBAP) 0.1 M como electrolito a 10 mVs^{-1} (figura adaptada de la referencia [5])

Generalmente, la actividad de un determinado catalizador en reducción electrocatalítica de CO_2 se hace de un modo cualitativo (por voltametría cíclica de disoluciones del catalizador en ausencia y presencia de CO_2) y de modo cuantitativo (electrolisis en atmósfera de CO_2). Por ejemplo, en la **Figura 9**, se muestra el voltamograma cíclico de disoluciones de un complejo de Mn mixto piridina-CNH (tipo **C**).[5] En presencia de CO_2 se observa que la corriente se dobla a entorno –1.7 V vs SCE, lo que indica conversión catalítica de CO_2. Además, sólo se observa un pico de reducción, lo que pone de manifiesto que la reducción de CO_2 catalizada por este complejo ocurre, ya que el producto liberado es CO, por transferencia de dos electrones en un solo paso. Esto difiere de lo conocido para complejos de tipo **A** [MBr(bipy)(CO)$_3$], que catalizan la reducción de CO_2 a CO en dos pasos secuenciales separados por cientos de milivoltios.[5,10] En lo que se refiere a la determinación cuantitativa de la eficiencia del proceso de reducción, se suele llevar a cabo la electrolisis durante un largo periodo de tiempo al potencial en que se sabe hay reducción de CO_2. Para el complejo de la **Figura 9**, se llevó a cabo a –1.7 V vs SCE y se detectaron los gases liberados, lo que permitió establecer

una eficiencia faradaica del 35 % hacia la producción de CO tras cuatro horas, sin que se detectase liberación de H_2.[5]

4. OBJETIVOS

Síntesis y caracterización de dos complejos activos en la reducción electrocatalítica de CO_2, concretamente *fac*-[MnBr(bipy)$(CO)_3$] (**1**) y *fac*-[MnBr(phen)$(CO)_3$] (**2**).

Estas son las tareas experimentales que se habían diseñado en línea con la temática de este trabajo, que son el resultado de un proceso de selección (tras una extensa búsqueda bibliográfica) que se llevó a cabo con la intención de permitir su realización en el periodo de laboratorio previsto (15 horas distribuidas desde el 30-3-20 al 3-4-20). Desafortunadamente, a causa de la alarma sanitaria provocada por la pandemia COVID-19 y la suspensión de todas las actividades de carácter presencial desde el 13-3-20, este laboratorio no se pudo realizar. **Por esta razón, tanto la parte experimental como los resultados y discusión que a continuación se presentan, se corresponden con una simulación del trabajo que se habría llevado a cabo teniendo en cuenta los objetivos inicialmente fijados, que están adaptados a las posibilidades del laboratorio en el que se habría llevado a cabo el trabajo. En consecuencia, los resultados se describirán como si se hubiesen realizado, teniendo en cuenta las descripciones y datos de caracterización contenidos en las referencias bibliográficas utilizadas. Adicionalmente, cuando se considere necesario, se harán aclaraciones sobre las posibles diferencias que se habrían encontrado de haber sido posible la realización del trabajo experimental.**

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1 Condiciones generales y reactivos empleados

Las reacciones descritas en el presente *Trabajo Fin de Grado* se han llevado a cabo en condiciones de atmósfera de nitrógeno, empleando líneas de vacío y técnicas de Schlenk convencionales.

Todos los reactivos y disolventes empleados fueron adquiridos de fuentes comerciales y utilizados sin ningún tipo de purificación previa. Sus especificaciones fueron tomadas de sus respectivos envases y SDS.

5.1.1 Precauciones de seguridad

Se siguieron las medidas de seguridad habituales en un laboratorio. Se trabajó en vitrina extractora de gases y se usó bata, guantes y gafas de protección. Así mismo, se tuvieron en cuenta la distinta peligrosidad y características de los reactivos y disolventes utilizados (a continuación se detallan algunas de las características más relevantes de los mismos en cuanto a su peligrosidad).

2,2'-Bipiridina

Pictogramas asociados:

Indicaciones:

Tóxico en caso de ingestión o en contacto con la piel, si esto ocurriera lavar con agua y jabón abundantes y llamar inmediatamente a un centro de toxicología o a un médico.

Consejos de prudencia:

No respirar el polvo, llevar guantes de protección durante su manejo.

1,10-Fenantrolina

Pictogramas asociados:

Indicaciones de peligro:

Tóxico en caso de ingestión. Muy tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos. En caso de ingestión enjuagarse la boca y llamar inmediatamente a un centro de toxicología o a un médico.

Consejos de prudencia:

Lavarse la piel concienzudamente tras la manipulación. No se debe comer, beber ni fumar durante su utilización. Evitar bajo ningún concepto su liberación al medio ambiente.

Bromopentacarbonilmanganeso(I)

Pictograma asociado:

Indicaciones de peligro:

Nocivo en caso de ingestión, contacto con la piel o inhalación. En caso de ingestión se debe enjuagar la boca y llamar a un centro de toxicología o médico si la persona se encuentra mal. En caso de inhalación, transportar a la persona al aire libre y mantenerla en una posición que le facilite la respiración. En caso de contacto con la piel, lavar con abundante agua.

Consejos de prudencia:

Llevar guantes de protección durante su manejo.

Diclorometano

Pictogramas asociados:

Indicaciones de peligro:

Provoca irritación cutánea, irritación ocular grave. Puede provocar somnolencia o vértigo y además, se sospecha que provoca cáncer. En caso de contacto con la piel lavar con agua y jabón abundantes. En caso de contacto con los ojos enjuagar con agua cuidadosamente durante varios minutos, retirando las lentes de contacto si estuvieran presentes. En caso de exposición manifiesta o presunta consultar con un médico lo antes posible.

Consejos de prudencia:

Llevar guantes de protección durante su manejo y gafas de seguridad.

Tolueno

Pictogramas asociados:

Indicaciones de peligro:

Sus vapores y el propio líquido son muy inflamables. Puede ser mortal en caso de ingestión y penetración en las vías respiratorias. En caso de ingestión se debe de enjuagar la boca sin provocar el vómito. Provoca irritación cutánea, somnolencia o vértigo. En caso de contacto con la piel se debe lavar la zona con agua y jabón abundantes. Se sospecha que daña al feto en embarazadas, incluso puede provocar daños en los órganos (Sistema nervioso central) tras exposiciones prolongadas o repetidas.

Consejos de prudencia:

Se debe mantener alejado de fuentes de calor, chispas, llama abierta o superficies calientes y no fumar nunca durante su manipulación. Conectar a tierra/enlace equipotencial del recipiente y del equipo de recepción. En caso de haber manipulado el compuesto y sentir malestar se debe consultar a un médico. Su almacenamiento debe hacerse en un lugar bien ventilado y mantener el recipiente herméticamente cerrado.

Hexano

Pictogramas asociados:

Indicaciones de peligro:

Tanto el líquido como sus vapores son muy inflamables. Puede ser mortal en caso de ingestión y penetración en las vías respiratorias. En caso de ingestión se debe de enjuagar la boca sin provocarse el vómito. Provoca irritación cutánea. En caso de contacto con la piel se debe lavar con agua y jabón abundantes. Puede provocar somnolencia o vértigo. Se sospecha que perjudica a la fertilidad y daña al feto. Puede ser capaz de provocar daños en los órganos (Sistema nervioso) tras exposiciones prolongadas o repetidas si se inhala. Extremadamente tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos.

Consejos de prudencia:

Se debe de mantener alejado del calor, de superficies calientes, de chispas, de llamas abiertas y de cualquier otra fuente de ignición. No fumar bajo ningún concepto durante su manejo. Conectar a tierra/enlace equipotencial del recipiente y del equipo de recepción. Evitar su liberación al medio ambiente. Consultar a un médico en caso de malestar. Almacenar en un lugar bien ventilado y mantener el recipiente cerrado herméticamente.

5.1.2 Información de interés de los reactivos y disolventes empleados

Reactivo	Fórmula	PM (g/mol)	Aspecto T(amb)	P(eb)	P(fus)	Soluble en
2,2'-Bipiridina (bipy)	$C_{10}H_8N_2$	156,19	sólido blanco	273ºC	72ºC	éter benceno
1,10-Fenantrolina (phen)	$C_{12}H_8N_2$	180,21	sólido	300ºC	98ºC	CH_2Cl_2
Bromopentacarbonilmanganeso(I)	$MnBr(CO)_5$	274,89	sólido naranja pálido	-	-	orgánico

Disolvente	Pfus/Peb (ºC)	T autoignición (ºC)
Diclorometano (CH_2Cl_2)	-97 ºC / ~ 40 ºC	~ 662 ºC
Tolueno (C_7H_8)	-93 ºC / 110-111 ºC	~ 536 ºC
Hexano	-95ºC / 69 ºC	224 ºC

5.2 Técnicas de caracterización empleadas

Los compuestos que se describen en el presente Trabajo Fin de Grado han sido caracterizados empleando las siguientes técnicas:

5.2.1 Espectroscopia de infrarrojo (IR):

Los espectros de infrarrojo han sido registrados en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Paragon 1000. Se han efectuado en disolución empleando placas de CaF_2 y recogiendo una zona del espectro comprendida entre 2200 y 1800 $cm^{-}1$. La intensidad de las bandas de absorción viene indicada entre paréntesis por: md = muy débil, d = débil, m = media, f = fuerte, mf = muy fuerte. El error en la determinación de las posiciones de las absorciones es del orden de ± 2 cm^{-1}.

5.2.2 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN):

Los espectros de resonancia magnética nuclear han sido realizados (^1H y $^{13}C\{^1H\}$) en espectrómetros BRUKER de los Servicios Científico Técnicos de la Universidad de Oviedo (http://www.sct.uniovi.es/unidades/analisis-quimico/resonancia/presentacion) empleando tubos de 5 mm de diámetro. Los espectros se han registrado a t.a. usando $CDCl_3$ como disolvente. Los valores de los desplazamientos químicos (δ) están expresados en partes por millón (ppm) tomando como referencia la señal del disolvente como ajuste interno (^1H y ^{13}C).

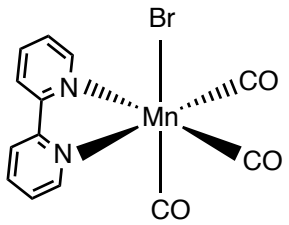
5.2.3 Espectroscopía Visible-Ultravioleta:

Los espectros VIS-UV fueron registrados a temperatura ambiente, empleando celdas de cuarzo y un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 25 o Shimadzu UV-160A.

5.3 Preparación y caracterización de los compuestos

5.3.1 Síntesis de *fac*-[MnBr(bipy)(CO)$_3$] (1)

Se siguió un procedimiento similar al descrito en la bibliografía.[21] 100 mg del complejo [MnBr(CO)$_5$] (0,36 mmol) se adicionaron sobre 15 mL de tolueno en un matraz Schlenk de 100 mL bajo atmósfera de nitrógeno (suspensión amarillo-naranja). Tras este paso, se analizó el crudo de reacción por IR en disolución para conocer las absorciones correspondientes al precursor de partida (ν(CO) (tolueno): 2135 (d), 2049 (f), 2001 (f) cm^{-1}). A continuación, se añadieron 56 mg del ligando 2,2'-bipiridina (bipy) (0,36 mmol) y la mezcla se calentó a reflujo en placa calefactora durante 2 horas (se colocó un refrigerante en el Schlenk y un borboteador con parafina encima del refrigerante para sellar el sistema). Tras las dos horas de reacción se llevó a cabo un IR en disolución para verificar la total consumición de [MnBr(CO)$_5$] (si no fuera así, se debe continuar con el calentamiento). Se enfrió el matraz de reacción en baño de hielo, lo que provocó la precipitación de un sólido naranja. Con pipeta Pasteur y con una presión positiva de nitrógeno se eliminó el líquido sobrenadante y se lavó el sólido con hexano dentro del propio Schlenk (2 x 5mL). El sólido naranja se secó a vacío, obteniéndose así el complejo **1** (95 mg, 70 % de rendimiento). **1** se caracterizó mediante IR, VIS-UV y RMN de ^{1}H y ^{13}C.



(**1**)

IR (tolueno, cm^{-1}): ν(CO) 2023 (mf), 1945 (m), 1925 (m)

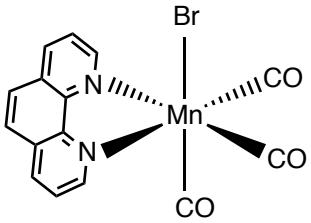
UV-VIS (CH_2Cl_2; nm): 300 (muy intensa), 420 (débil, ancha)

^{1}H RMN (400 MHz, ta, $CDCl_3$, ppm): 9,23 (2 H), 8,34 (2 H), 8,12 (2 H), 7,62 (2 H).

^{13}C{^{1}H} RMN (100 MHz, ta, $CDCl_3$, ppm): Habríamos obtenido un patrón de señales similar al de la bipy libre[22] (ver **Anexo 1**) y dos señales correspondientes a los ligandos carbonilos (a > 200 ppm) en relación 2:1 (no se encontraron los datos de RMN de ^{13}C del complejo en la bibliografía).

5.3.1 Síntesis de *fac*-[MnBr(phen)(CO)$_3$] (2)

Se siguió un procedimiento similar al descrito en la bibliografía.[23] 80 mg del complejo [MnBr(CO)$_5$] (0,29 mmol) se adicionaron sobre diclorometano (18 mL) en un matraz Schlenk de 100 mL, bajo atmósfera de nitrógeno (disolución amarillo-naranja). Tras este paso, se analizó el crudo de reacción por IR en disolución para conocer las absorciones correspondientes al precursor de partida (ver síntesis de **1**). A continuación, se añadieron 53 mg del ligando 1,10-fenantrolina (phen) (0,30 mmol) y se agitó a temperatura ambiente durante 20 h. El color de la disolución adquirió un tono más naranja. Tras las 20 horas de reacción se llevó a cabo un IR en disolución para verificar la total consumición de [MnBr(CO)$_5$] (si no fuera así, se debe continuar con la agitación).
Los disolventes se eliminaron a vacío y se obtuvo un polvo amarillo tras la adición de éter etílico y posterior enfriamiento a 5 ºC. Con pipeta Pasteur y con una presión positiva de nitrógeno se eliminó el líquido sobrenadante y se lavó el sólido con diclorometano dentro del propio Schlenk (2 x 5mL). El sólido amarillo se secó a vacío, obteniéndose así el complejo **2** (61 mg, 53 % de rendimiento). **2** se caracterizó mediante IR, VIS-UV y RMN de ^{1}H y ^{13}C.



(**2**)

IR (tolueno, cm^{-1}): ν(CO) 2021 (mf), 1941 (mf) cm^{-1}

UV-VIS (CH_2Cl_2; nm): 270 (muy intensa), 380 (débil, ancha), 430 (débil, ancha).

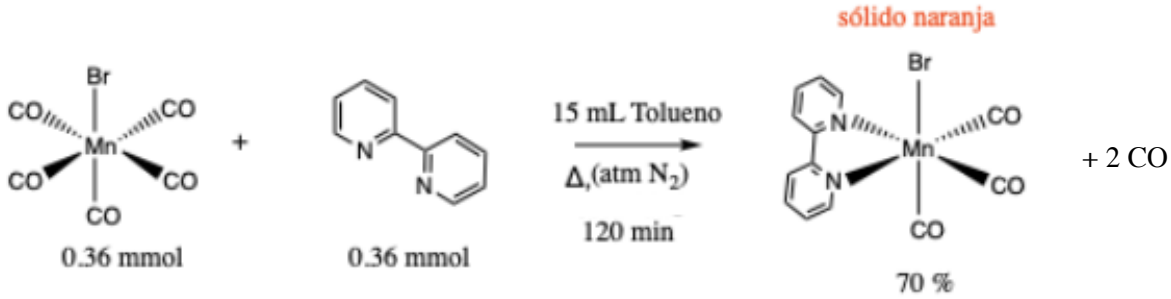
^{1}H RMN (400 MHz, ta, $CDCl_3$, ppm): Habríamos obtenido un patrón de señales similar al de la fenantrolina libre.[24] (ver **Anexo 2**). No se encontraron los datos de RMN de ^{1}H del complejo en la bibliografía.

^{13}C{^{1}H} RMN (100 MHz, ta, $CDCl_3$, ppm): Habríamos obtenido un patrón de señales similar al de la fenantrolina libre.[22,24] (ver **Anexo 2**) y dos señales correspondientes a los ligandos carbonilos (a > 200 ppm) en relación 2:1 (no se encontraron los datos de RMN de ^{13}C del complejo en la bibliografía).

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Síntesis de *fac*-[MnBr(bipy)(CO)$_3$] (1)

El complejo *fac*-[MnBr(CO)$_3$(bipy)] **(1)** se sintetizó por reacción de [MnBr(CO)$_5$] y 2,2'-bipiridina en relación 1:1 y utilizando tolueno como disolvente según se describe en el **Esquema 1**. Se siguió un procedimiento similar al descrito en la bibliografía por el grupo de Mascharak.[21] El compuesto **1**, que es el resultado del desplazamiento de dos ligandos carbonilos de [MnBr(CO)$_5$] por la bipy, se obtuvo como un sólido naranja con un rendimiento del 70%. (**NOTA:** *el rendimiento obtenido, de haberse llevado a cabo el laboratorio, hubiese sido posiblemente similar al utilizarse la misma escala que en la bibliografía*).[21] La caracterización se realizó mediante IR, VIS-UV y RMN de ^{1}H y ^{13}C.



Esquema 1. Síntesis de **1**.

La estructura molecular de **1** descrita en la bibliografía, que se obtuvo por difracción de rayos-X,[23] se muestra en la **Figura 10**. Consiste en un complejo octaédrico de manganeso(I) con tres ligandos CO en una disposición facial, el ligando bidentado κ^2*N*,*N*-bipy y un ligando bromuro. Se obtiene el isómero *fac*, al igual que en reacciones de [MnBr(CO)$_5$] con otros ligandos bidentados como dppm,[25] por el efecto *cis*-labilizador del bromuro (los dos carbonilos sustituidos están en *cis* a este ligando).[26]

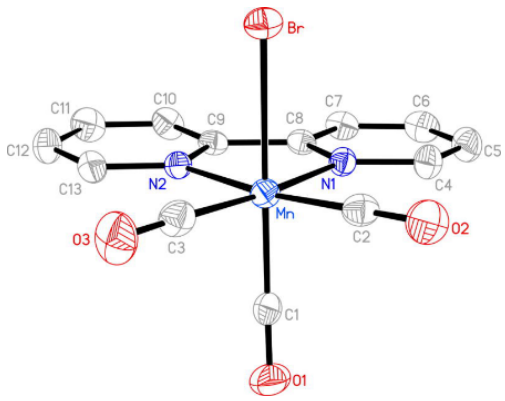


Figura 10. Estructura molecular de [MnBr(CO)$_3$(bipy)] (**1**). Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad. Selección de distancias de enlace (Å): Mn−C(1) 1.803(4), Mn−C(2) 1.809(4), Mn−C(3) 1.814(4), Mn−N(1) 2.043(3), Mn−N(2) 2.052(2), Mn−Br 2.5316(11).

El espectro de IR de **1** muestra tres señales a 2023, 1945 y 1925 cm^{-1}, con intensidades relativas de muy fuerte, media y media, respectivamente. Estas señales se corresponden con las frecuencias de tensión de los enlaces C−O de los carbonilos (ν(CO)), estando desplazadas hacia menores números de onda que las descritas para el complejo de partida [MnBr(CO)$_5$] (ν(CO) (tolueno): 2135 (d), 2049 (f), 2001 (f) cm^{-1}). Este hecho pone de manifiesto la mayor capacidad dadora global (menor carácter π-aceptor) del ligando bipy con respecto a los carbonilos. El número de bandas ν(CO) esperado para complejos con disposición *fac* y simetría C_{3v} es de dos (A_1+ E). El hecho de que se vean tres bandas está posiblemente relacionado con que la simetría de **1** no es C_{3v}.

El espectro de RMN de ^{1}H de **1** muestra las señales características de los hidrógenos aromáticos de la bipy en un rango que oscila entre 9,23 y 7,62 ppm en $CDCl_3$. Se observan cuatro señales, cada una integrando por igual, lo que indica que los dos anillos de la bipy son equivalentes. El espectro de RMN de ^{1}H de la bipy libre (ver **Anexo 1**) muestra el mismo patrón de señales pero a menor desplazamiento químico (en un rango que oscila entre 8,7 y 7,3 ppm en $CDCl_3$).

El espectro de RMN de ^{13}C{^{1}H} de la bipy libre (ver **Anexo 1**) muestra 5 señales a 156 (2 C_{ipso}), 149, 137, 124, 121 (8 CHs) ppm. Los datos de RMN de ^{13}C de 1 no se encontraron en la bibliografía, sin embargo, es de esperar, teniendo en cuenta la simetría Cs del compuesto (los dos anillos de la bipy son equivalentes) que se hubiesen observado las señales características mencionadas de los carbonos de la bipy libre anteriormente y, adicionalmente, la de los ligandos carbonilos (a > 200 ppm) en relación 2:1. Tal y como se observa en los datos de RMN de ^{1}H, cabría esperar un desplazamiento hacia campos más bajos de las señales de los carbonos en comparación con los de la bipy libre.

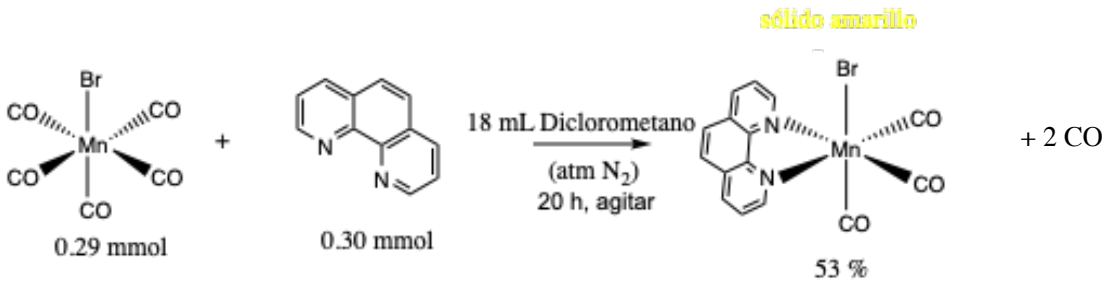
Por último, el espectro VIS-UV de **1** muestra dos absorciones a 300 (muy intensa) y 420 (débil y ancha) nm. La banda ancha en torno a 400 nm se atribuye a la transferencia de carga del metal al ligando (MLCT) con una contribución de la transferencia del bromo al metal.[23]

Como se comentó anteriormente, el complejo **1** es activo en la reducción electrocatalítica de CO_2, habiéndose descrito eficiencias faradaicas del 85 % hacia la conversión de CO con formación de un 15 % de H_2 tras 22 h de electrolisis.[10]

6.2 Síntesis de fac-[MnBr(phen)(CO)$_3$] (2)

El complejo *fac*-[MnBr(CO)$_3$(phen)] **(2)** se sintetizó por reacción de [MnBr(CO)$_5$] y 1,10-fenantrolina, en relación 1:1 y utilizando diclorometano como disolvente según se

describe en el **Esquema 2**. Se siguió un procedimiento similar al descrito en la bibliografía.[23] El compuesto **2** (sólido amarillo), cuya formación se puede describir de igual modo que la de **1,** se obtuvo con un 53% de rendimiento. (**NOTA:** *el rendimiento obtenido, de haberse llevado a cabo el laboratorio, hubiese sido posiblemente similar al utilizarse la misma escala que en la bibliografía).*[23] La caracterización se realizó mediante IR, VIS-UV y RMN de ¹H y ¹³C.



Esquema 2. Síntesis de **2**.

La estructura molecular de **2** descrita en la bibliografía, que se obtuvo por difracción de rayos-X,[23] se muestra en la **Figura 11**. Consiste en un complejo octaédrico de manganeso(I) con tres ligandos CO en una disposición facial, el ligando bidentado κ^2*N*,*N*-phen y un ligando bromuro. El complejo **2** es estructuralmente análogo a **1.**

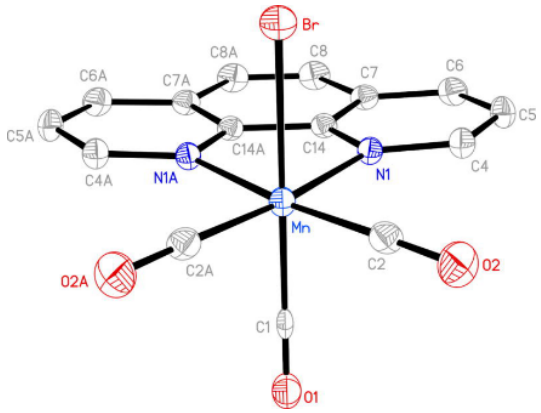


Figura 11. Estructura molecular de [MnBr(CO)$_3$(phen)] (**2**) y distancias de enlace seleccionadas (Å): Mn−C(1) 1.858(4), Mn−C(2) 1.806(3), Mn−Br 2.5249(7) Mn−N(1) 2.052(2).

El espectro de IR de **2** a diferencia del de **1**, sí muestra únicamente dos bandas de ν(CO), concretamente a 2021 y 1941 cm-1. La frecuencia de estas absorciones es muy similar a las observadas en **1**, lo que indica que bipy y phen poseen una capacidad dadora similar.

Los datos de RMN de ^{1}H de **2** no se encontraron en la bibliografía, sin embargo, es de esperar, teniendo en cuenta la simetría C_s del compuesto, que en el espectro de RMN de ^{1}H de 2 se observasen las mismas señales para los hidrógenos que los de la phen libre (ver **Anexo 2**), pero a desplazamientos químicos ligeramente superiores, como se observó en el RMN de ^{1}H del complejo **1** (comparado con el de la bipy libre).

El espectro de RMN de $^{13}C\{^{1}H\}$ de la phen libre (ver **Anexo 2**) muestra 6 señales a 150.2 (2 C_{ipso}), 146.5 (2 C_{ipso}) y 123.0, 126.1, 129.0, 137.4 (8 CHs) ppm. Los datos de RMN de 13C de 2 no se encontraron en la bibliografía, sin embargo, es de esperar, teniendo en cuenta la simetría Cs del compuesto que se hubiesen observado las señales características mencionadas de los carbonos de la phen libre anteriormente y, adicionalmente, la de los ligandos carbonilos (a > 200 ppm) en relación 2:1.

Por último, el espectro VIS-UV de **2** muestra tres absorciones a 270 (muy intensa), 380 (débil, ancha) y 430 nm (débil, ancha). Estas transiciones concuerdan con su configuración de campo fuerte. La banda ancha en torno a 430 nm se atribuye a la transferencia de carga del metal al ligando (MLCT) con una contribución de la transferencia del bromo al metal.[23] El resto de transiciones d-d permitidas se encuentran solapadas con esta transferencia metal-ligando o en una zona de longitudes propias del UV.[27]

Finalmente, cabe destacar, que complejos como **1** y **2**, además de tener un gran potencial en la reducción electrocatalítica de CO_2, se pueden utilizar como moléculas liberadoras de CO de una forma controlada (bajo irradiación VIS o UV), lo que tiene aplicaciones en medicina.[23] El potencial terapéutico del monóxido de carbono se ha descubierto hace relativamente poco tiempo. Generalmente, se consideraba altamente tóxico debido a su capacidad de fijar la hemoglobina, reduciendo la capacidad de transporte de oxígeno de la sangre, lo que conduce a la hipoxia. En los últimos años, se ha demostrado que el monóxido de carbono tiene efectos saludables en la fisiología de los mamíferos en concentraciones relativamente bajas, ya que el CO tiene propiedades antiinflamatorias. Lo más interesante es que con un nivel moderado, puede programarse la muerte de células T agresivas (células con receptor de linfocitos T) del sistema inmunitario (producidas en la propia médula ósea y que luego maduran el el timo), células musculares o incluso células cancerígenas.

7. CONCLUSIONES

1. El efecto invernadero es un problema a nivel global que amenaza los ecosistemas y la vida en nuestro planeta. El principal responsable de absorber la radiación infrarroja y provocar este devastador efecto es el dióxido de carbono que se emite a la atmósfera debido a procesos naturales y a la propia actividad industrial. La reducción de la cantidad de CO_2 emitido a la atmósfera es crucial para mitigar los efectos dañinos del calentamiento global y del cambio climático, procesos que surgen en consecuencia del mencionado efecto invernadero. La posibilidad de transformarlo a combustibles hidrocarbonados de interés energético, abre un camino de investigación muy interesante que debe ser explorado.

2. Uno de los procesos más eficaces que se han estudiado para transformar esta molécula es la reducción electrocatalítica, un proceso que requiere una gran cantidad de energía, por lo que se hace indispensable el uso de catalizadores eficaces y selectivos. Algunos de los catalizadores que mejores rendimientos han demostrado tener son complejos moleculares con ligandos macrocíclicos, con ligandos fosfina, y con ligandos piridina y polipiridina. De entre todos ellos, existe un gran interés en el desarrollo de catalizadores de manganeso, puesto que además de que aquellos con ligandos polipiridínicos y bis-CNH han demostrados ser muy activos, el manganeso, es el tercer metal de transición más abundante (0,1% de la corteza terrestre).

3. El método sintético para la obtención de los complejos **1** y **2** ha permitido obtenerlos con buenos rendimientos y su caracterización se ha llevado a cabo con éxito.

8. BIBLIOGRAFÍA

Artículos, Revisiones, Libros y Monografías:

[1] Kaufman, D. G.; Franz, C. M. *Biosphere 2000: protecting our global environment.* **1996**.

[2] Arakawa, H.; Areasta, M.; Armor, J. N.; Barteau, M. A.; Beckman, E. J.; Bell, A. T. Catalysis research of relevance to carbon management: progress, challenges, and opportunities. *Chem. Rev.* **2001,** *101*, 953–996.

[3] Freund, H. J.; Roberts, M. W. Surface chemistry of carbon dioxide. *Surf. Science Reports* **1996**, *25*, 225-273.

[4] Mendieta Reyes. N. E. Estudio de la reducción de CO_2 y la degradación sonofotocatalítica de contaminantes sobre óxidos de metales de transición. Ph.D. Thesis, Universidad de Alicante, 2017 y referencias allí citadas.

[5] Agarwal, J.; Shaw, T. W.; Stanton III, C. J.; Majetich, G. F.; Bocarsly, A. B.; Schaefer. H. F. NHC-Containing Manganese(I) Electrocatalysts for the Two-Electron Reduction of CO_2, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5152–5155.

[6] Machan, C. W.; Sampson, M. D.; Chabolla, S. A. Dang, T.; Clifford P.; Kubiak F. Developing a Mechanistic Understanding of Molecular Electrocatalysts for CO_2 Reduction using Infrared Spectroelectrochemistry. *Organometallics.* **2014**, *33*, 4550–4559.

[7] Hara, K.; Kudo, A.; Sakata, T. Electrochemical reduction of carbon dioxide under high pressure on various electrodes in aqueous electrolyte. *J. Electroanal. Chem.* **1995,** *391*, 141-147.

[8] Matsubara, Y.; Grills, D. C.; Kuwahara, Y. Thermodynamic aspects of electrocatalytic CO_2 reduction in acetonitrile and with an ionic liquid as solvent or electrolyte. *ACS Catal.* **2015**, *5,* 6440–6452.

[9] Cole, E. B.; Bocarsly, A. B. *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock;* Aresta, M., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2010; pp 291 – 334.

[10] Bourrez, M.; Molton, F.; Chardon-Noblat, S.; Deronzier, A. [Mn(bipyridyl)$(CO)_3$Br]: An Abundant Metal Carbonyl Complex as Efficient Electrocatalyst for CO_2 Reduction. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2011**, *50*, 9903–9906 y referencias allí citadas.

[11] (a) Benson, E. E.; Kubiak, C. P.; Sathrum, A. J.; Smieja, J. M. Electrocatalytic and homogeneous approaches to conversion of CO_2 to liquid fuels. *Chem. Soc. Rev*. **2009**, *38*, 89–99. (b) Smieja, J. M.; Kubiak, C. P. Re(bipy-tBu)$(CO)_3$Cl−improved Catalytic Activity for Reduction of Carbon Dioxide: IR-Spectroelectrochemical and Mechanistic Studies. *Inorg. Chem*. **2010**, *49*, 9283–9289.

[12] Tanaka, K.; Ooyama, D. Multi-electron reduction of CO_2 via Ru-CO_2, -C(O)OH, - CO, -CHO, and -CH_2OH species *Coord. Chem. Rev*. **2002**, *226*, 211–218.

[13] Bruce, M. R. M.; Megehee, E.; Sullivan, B. P.; Thorp, H. H.; Otoole, T. R.; Downard, A.; Pugh, J. R.; Meyer, T. J. Electrocatalytic reduction of carbon dioxide based on 2,2'-bipyridyl complexes of osmium *Inorg. Chem*. **1992**, *31*, 4864–4873.

[14] Sinopoli, A.; La Porte, N. T.; Martinez, J. F.; Wasielewski, M. R.; Sohail, M. Manganese carbonyl complexes for CO_2 reduction. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *365*, 60–74 y referencias allí citadas.

[15] (a) Vollmer, M. V.; Machan, C. W.; Clark, M. L.; Antholine, W. E.; Agarwal, J.; Schaefer III, H. F.; Kubiak, C. P.; Walensky, J. R. Synthesis, Spectroscopy, and Electrochemistry of (α-Diimine)M$(CO)_3$Br, M = Mn, Re, Complexes: Ligands Isoelectronic to Bipyridyl Show Differences in CO_2 Reduction. *Organometallics,* **2015,** *34*, 3–12. (b) Zeng, Q.; Tory, J.; Hartl, F. Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide with a Manganese(I) Tricarbonyl Complex Containing a Nonaromatic α-Diimine Ligand. *Organometallic*s **2014**, *33*, 5002-5008.

[16] Franco, F.; Pinto, M. F.; Royo, B.; Lloret-Fillol, J. A Highly Active N-Heterocyclic Carbene Manganese(I) Complex for Selective Electrocatalytic CO_2 Reduction to CO. *Angew Chem Int Ed Engl,* **2018,** *57*, 4603–4606 y referencias allí citadas.

[17] Rotundo, L.; Azzi, E.; Deagostino, A.; Garino, C.;, Nencini, L.; Priola, E.; Quagliotto, P.; Rocca, R.; Gobetto, R.; Nervi, C. Electronic Effects of Substituents on fac-M(bpy-R)$(CO)_3$ (M = Mn, Re) Complexes for Homogeneous CO_2 Electroreduction. *Front. Chem*. **2019**, *7*, 417.

[18] Chávez, J.P.; Frade, L.O.; Rangel, J. F. In *Estudio del mecanismo de catálisis molecular de la reducción de CO2 con complejos de Fe(II) con ligantes polipiridínicos,* Proceedings of the Mexican Chemical Society, Ciudad de México, México, Oct 2-5, 2018; 375-379.

[19] Fujita, E.; Muckerman, J.T. *Inorg. Chem.* **2004,** *43*, 7636-7647

[20] Riplinger, C.; Sampson, M. D.; Ritzmann, A. M.; Kubiak, C. P.; Carter, E. A. Mechanistic Contrast between Manganese and Rhenium Bipiridine Electrocatalysts for the Reduction of Carbon Dioxide *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16285-16298.

[21] Chakraborty, I.; Carrington, S. J.; Mascharak, P. K. Photodelivery of CO by Designed PhotoCORMs: Correlation between Absorption in the Visible Region and Metal–CO Bond Labilization in Carbonyl Complexes. *ChemMedChem.* **2014**, *9*, 1266-1274.

[22] Marker, A.; Canty, A. J.; Brownlee, R. T. C.; Aust, C. Carbon-I3 Chemical Shifts of Some Pyridines,2,2'-Bipyridyls and 1,10-Phenanthrolines. *Aust. J. Chem.* **1978**, *31,* 1255−1263.

[23] Jiménez, J.; Chakraborty, I.; Mascharak, P. K. Synthesis and Assessment of CO-Release Capacity of Manganese Carbonyl Complexes Derived from Rigid α-Diimine Ligands of Varied Complexity. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *30*, 5021–5026.

[24] Camila, M. B.; Santos, F. C.; Marcia, K. D. L.; França, A. A.; Moura, L. C. Effect of 1,10-phenanthroline aromaticity in carboxylic acids. *J. Mol. Struct*. **2016**, *1118*, 279−287.

[25] Carriedo, G. A. The use of Cyclic Voltametry in the Study of the Chemistry of Metal-Carbonyls. *J. Chem. Educ*. **1988**, *65*, 1020-1022.

[26] Christen, D.; Mack, H.; Oberhammerr, H.; The cis influence of bromine in SFsBr. A combined electron diffraction microwave study. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 2001-2005.

[27] Carriedo, G. A. Apéndice 8. *Introducción a la Química Inorgánica*, Ediciones de la Universidad de Oviedo: Oviedo, **2012**.

Recursos WEB:

1 https://www.oei.es/historico/divulgacioncientifica/?Dano-en-los-ecosistemas-y-perdida-de-biodiversidad-una-delgada-linea-entre-la

2 https://www.aec.es/web/guest/centro-conocimiento/efecto-invernadero

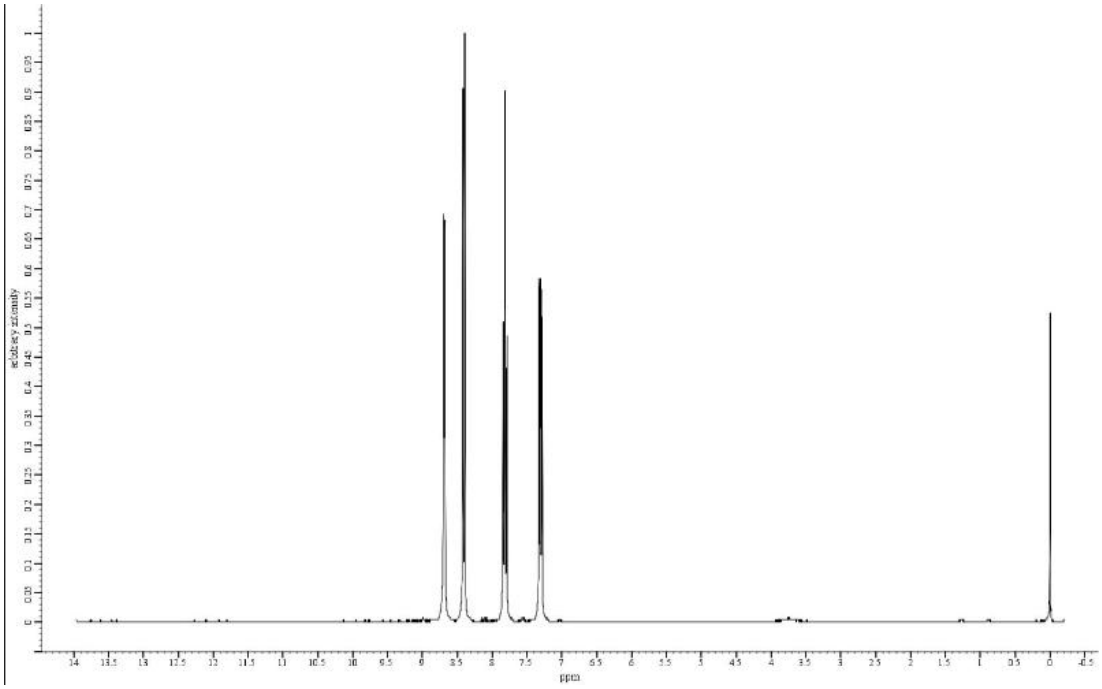
3 https://public.wmo.int/es/media/comunicados-de-prensa/el-aumento-de-la-concentraci%C3%B3n-de-gases-de-efecto-invernadero-alcanza-un

4 https://ciencia.ladiaria.com.uy/articulo/2019/12/los-camiones-del-futuro-capturaran-el-dioxido-de-carbono-que-emiten-y-lo-usaran-para-hacer-combustible/

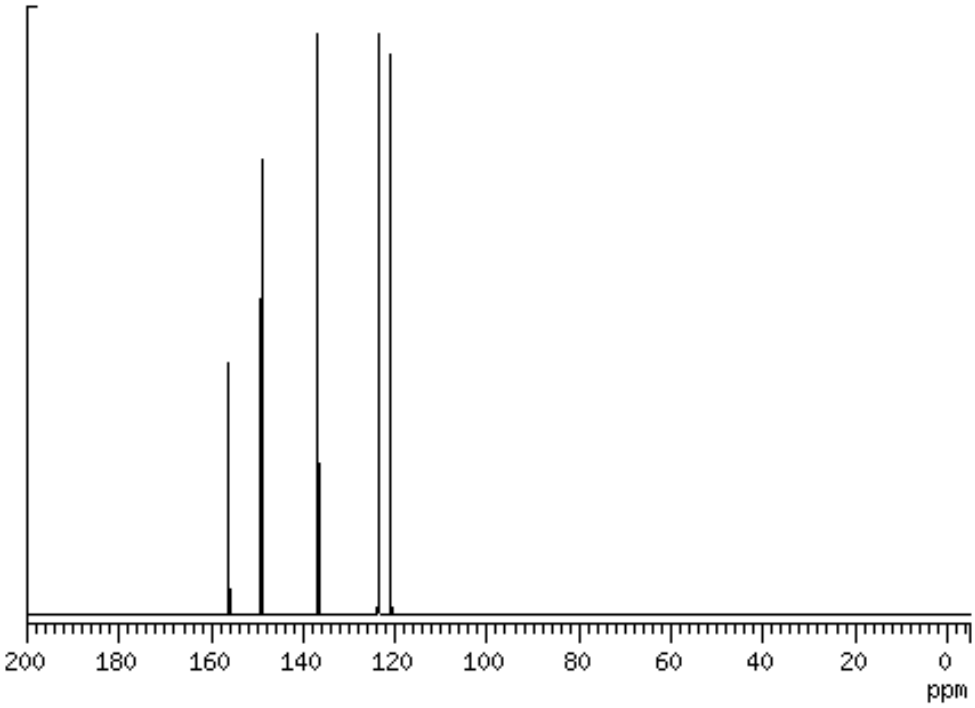
9. ANEXOS

9.1 Anexo 1

-^{1}H RMN (300 MHz; $CDCl_3$) de **bipy**: (obtenido de la información espectroscópica que proporciona el SciFincer)

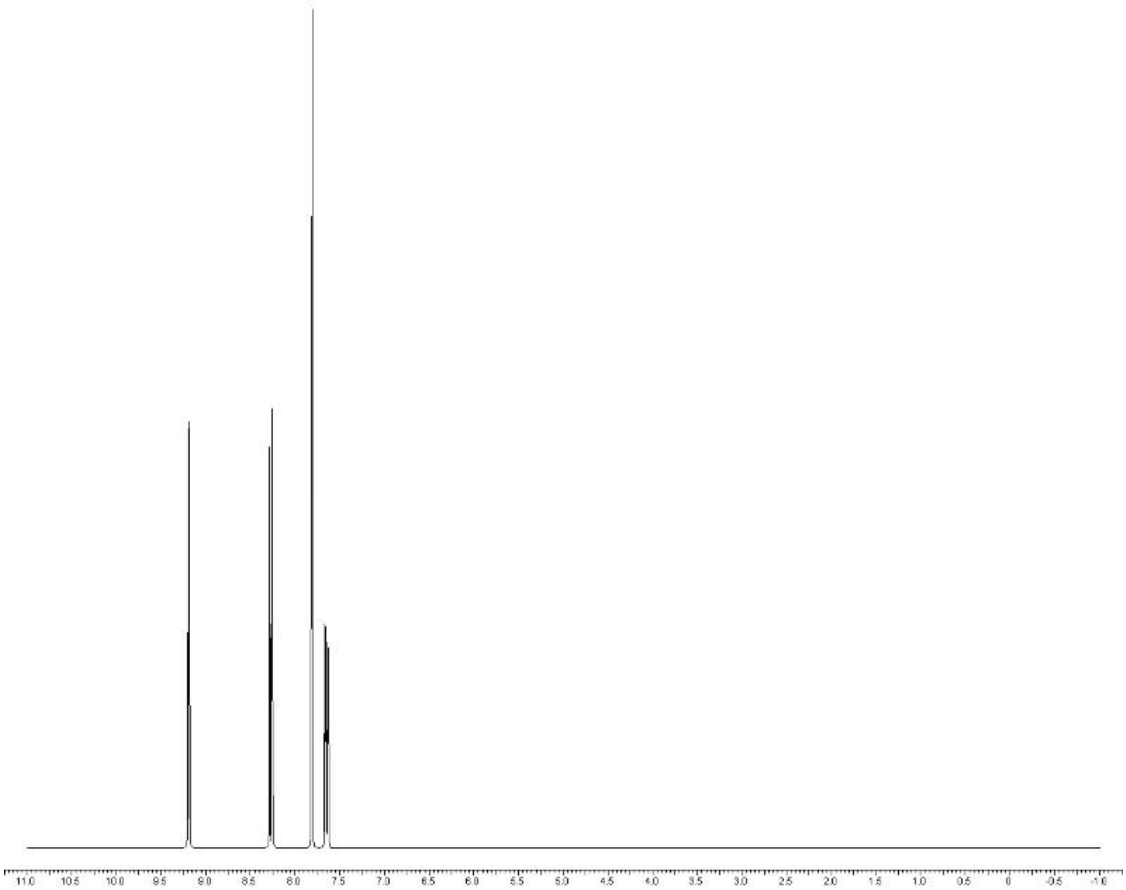
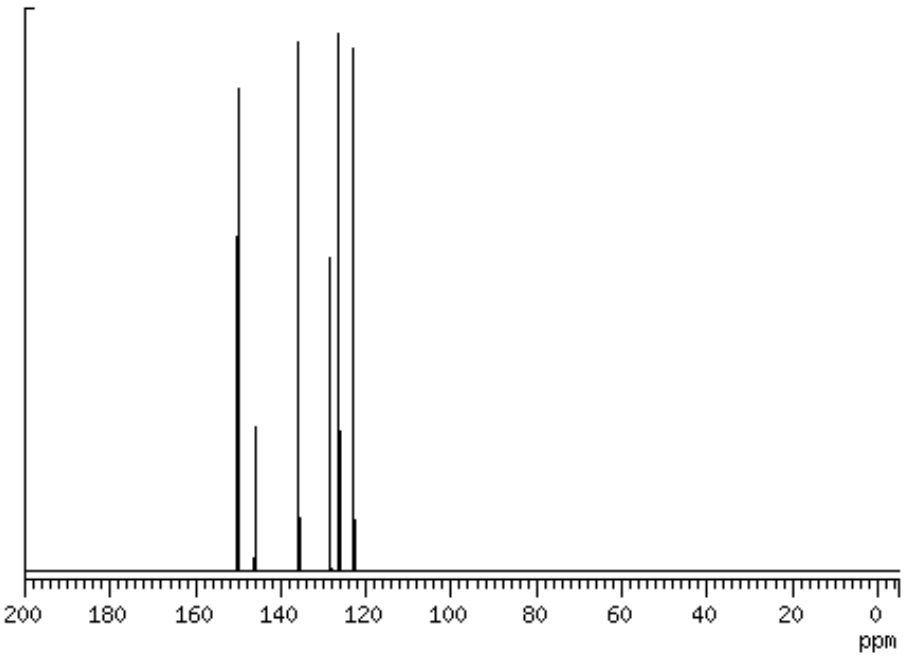


-^{13}C{^{1}H} RMN (25 MHz; $CDCl_3$) de **bipy**: (obtenido de la información espectroscópica que proporciona el SciFincer y corroborado con la referencia [22])



9.2 Anexo 2

^{1}H RMN (300 MHz; $CDCl_3$) de **phen**: (obtenido de la información espectroscópica que proporciona el SciFincer)



-$^{13}C\{^{1}H\}$ RMN (25 MHz; $CDCl_3$) de **phen**: (obtenido de la información espectroscópica que proporciona el SciFincer y corroborado con las referencias [22] y [24])