



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

CENTRO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS

**Síntesis y caracterización de complejos de Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} y Zn^{II}
soportados en bases de Schiff tridentadas derivadas del
2-pirrolcarboxilaldehído y su evaluación en la reducción
electroquímica de CO_2**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA:

Q.I. DAVID GUTIÉRREZ GARCÍA

DIRECTOR DE TESIS:

DR. MIGUEL ÁNGEL MUÑOZ HERNÁNDEZ

Co-DIRECTOR DE TESIS

DR. NAZARIO LÓPEZ CRUZ

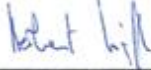


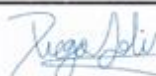

CUERNAVACA, MORELOS

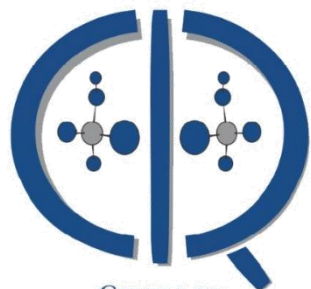
MAYO 2019

DR. VÍCTOR BARBA LÓPEZ
COORDINADOR DEL POSGRADO EN CIENCIAS
PRESENTE

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada "Síntesis y caracterización de complejos de Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} y Zn^{II} soportados en bases de Schiff tridentadas derivadas del 2-Pirrolcarboxilaldehído y su evaluación en la reducción electroquímica de CO_2 " que presenta el alumno David Gutiérrez García (5620160408) para obtener el título de **Maestro en Ciencias**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
Dr. Herbert Höpfl Bachner CIQ-UAEM	Aprobado	
Dr. Victor Barba López CIQ-UAEM	Aprobado	
Dr. Samuel Hernández Anzaldo BUAP	Aprobado	
Dr. Diego Solís Ibarra IIM-UNAM	Aprobado	
Dr. Miguel Ángel Muñoz Hernández CIQ-UAEM	Aprobado	



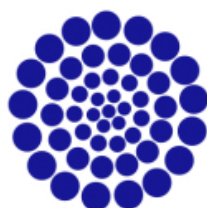
CENTRO DE
INVESTIGACIONES QUÍMICAS

Esta tesis se realizó en el Centro de Investigaciones Químicas bajo la dirección de Dr. Miguel Ángel Muñoz Hernández y el Dr. Nazario López Cruz.



Agradecimiento al Dr. Diego Solís, quien permitió estadía en su laboratorio dentro del IIM-UNAM

Al Dr. Ivan Castillo IQ-UNAM, ya que en su laboratorio se realizaron todos los experimentos de voltametría.



CONACYT

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

Agradezco al Sistema Nacional de Investigadores por la beca de maestría otorgada con número de becario 603764

Agradecimientos

Al Dr. Miguel A. Muñoz y Dr. Nazario López

Por brindarme la oportunidad de desarrollar esta tesis en su grupo de investigación; así como, sus enseñanzas, apoyo, paciencia y amistad.

Al Dr. Herbert Höpfl, Dr. Victor Barba, Dr. Samuel Anzaldo y Dr. Diego Solís

Por ser parte Jurado revisor; además de sus aportaciones durante la escritura de tesis

A mis padres

Madre, eres el ángel que guía mi vida, con tu amor me has dado aliento para seguir y no rendirme. Padre, me has dado ejemplo de perseverancia y superación además de enseñarme a ser la diferencia.

A mi hermana

Que en todo momento me apoya e inyecta de alegría y felicidad cada día de mi vida

A mi abuela

Mi segunda madre, que me siempre me procura y alienta siempre para seguir adelante.

A la Dra. Judith, Arbeli, Jorge y Recio

Por su gran apoyo dentro y fuera del laboratorio, pero lo mas importante su grandiosa amistad.

A Karla, Chelsey, Yeni, Francisco y Gabriela

Por su apoyo dentro del laboratorio, por su gran amistad y cariño hacia mi persona.

Resumen

Uno de los principales problemas en la actualidad es el calentamiento global, que es causado principalmente por el incremento de gases de tipo invernadero como el CO_2 , por lo que, en la actualidad es de gran importancia reducir la concentración de esta molécula en el medio ambiente para disminuir el impacto del calentamiento global.

El interés en esta investigación es explorar la capacidad electrocatalítica de complejos de Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} y Zn^{II} soportados en bases de Schiff tridentadas derivadas del 2-pirrolcarboxialdehído en la reducción electroquímica del CO_2 .

Se sintetizaron cuatro nuevos complejos metálicos soportados en bases de Schiff tridentadas derivadas del 2-pirrolcarboxialdehído, los cuales se caracterizaron por RMN, espectroscopía de IR, UV-vis y E.M. Todos estos análisis permitieron proponer las estructuras de los complejos.

Se obtuvieron dos estructuras cristalinas para el complejo de Zn, la primera con una geometría del centro metálico de bipirámide trigonal, con una molécula de CH_3CN y dos ligantes bidentados con grupos donadores N, O coordinados al centro metálico, este tipo de estructura es isoestructural al complejo de Co. La esfera de coordinación en la segunda estructura es tetraédrica, conteniendo solamente dos ligantes bidentados del tipo N, O. Cabe destacar que en ambas estructuras el grupo NH del pirrol queda sin coordinar lo que puede ser una fuente de protones en la electrocatálisis. Para los complejos de Cu y Ni no se obtuvieron cristales, por lo que mediante el análisis de UV-Vis y EM se proponen sus estructuras; el complejo de Cu se propone que es isoestructural al complejo de Zn que solamente contiene dos ligantes bidentados presentando una geometría tetraédrica, mientras que el complejo de Ni, posiblemente es análogo al complejo pentacoordinado de Zn.

Únicamente los complejos de Cu y Zn presentaron actividad catalítica en la reducción electroquímica del CO_2 .

Índice

Resumen.....	II
Lista de siglas, símbolos y abreviaturas.....	IV
Lista de figuras.....	V
Lista de tablas.....	VIII
Compuestos sintetizados.....	VII
Marco teórico.....	1
Impacto de los altos niveles de concentración atmosférica de CO ₂	1
Reducción electroquímica de CO ₂	4
Efecto del electrocatalizador.....	11
Bases de Schiff.....	15
Bases de Schiff derivadas del 2-pirrolcarboxialdehido.....	16
Justificación.....	21
Hipótesis.....	21
Objetivo general.....	22
Objetivos específicos.....	22
Metodología.....	23
Síntesis del ligante (LHH').....	24
Síntesis de los complejos metálicos.....	25
Electroquímica.....	26
Voltametría cíclica.....	27
Resultados y Discusión.....	28
Estructura molecular de los complejos [(LH) ₂ Zn(CH ₃ CN)] y [(LH) ₂ Co(CH ₃ CN)] por difracción de rayos X.....	32
Análisis mediante espectroscopia de IR de los complejos metálicos de [(LH) ₂ Co(CH ₃ CN)], [(LH) ₂ Ni(CH ₃ CN)] [(LH) ₂ Cu] y [(LH) ₂ Zn(CH ₃ CN)].....	37
Análisis mediante espectroscopia de UV-vis de los complejos metálicos de [(LH) ₂ Co(CH ₃ CN)], [(LH) ₂ Ni(CH ₃ CN)] y [(LH) ₂ Cu].....	39
Análisis mediante espectrometría de masas de los complejos metálicos de [(LH) ₂ Co(CH ₃ CN)], [(LH) ₂ Ni(CH ₃ CN)] y [(LH) ₂ ZnCH ₃ CN].....	45

Aplicación de los complejos en análisis de la reducción electroquímica del CO ₂ mediante voltametría cíclica.....	49
<u>Análisis de voltametría cíclica del ligante LHH'</u>	<u>49</u>
Análisis de voltametría cíclica del complejo [(LH) ₂ Cu].....	50
Análisis de voltametría cíclica del complejo [(LH) ₂ Zn(CH ₃ CN)].....	53
Análisis de voltametría cíclica de los complejos [(LH) ₂ Co(CH ₃ CN)] y [(LH) ₂ Ni(CH ₃ CN)].....	56
Análisis de difracción de rayos X en polvo del complejo [(LH) ₂ Cu]	58
Conclusiones.....	59
Parte experimental	61
Síntesis del ligante LHH'	61
Síntesis de los complejos metálicos.....	61
Electroquímica	63
Bibliografía	65
Anexos	72

Lista de siglas, símbolos y abreviaturas

Å	Angstrom
δ	Desplazamiento químico
GEI	Gases de Efecto Invernadero
Mmol	Milimol
MI	Mililitro
Ppm	Partes por millón
m/z	Masa/carga
EM	Espectrometría de masas
IR	Infrarrojo
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
EI ⁺	Impacto electrónico modo positivo
M ⁺	Ion molecular
°C	Grados Celsius
p.f.	Punto de fusión
H	Horas
S	Singulete
D	Doblete
T	Triplete
M	Multiplete
J	Constante de acoplamiento
Hz	Hertzio

Lista de figuras

Figura 1. Niveles de concentración de CO ₂ en la atmósfera [4].	2
Figura 2. Proceso de acidificación de los océanos [10].	2
Figura 3. Sistema de sustentabilidad para la obtención de productos de valor agregado mediante la reducción electroquímica del CO ₂ . [15].	4
Figura 4. Porphirinas de Fe empleadas en la reducción electroquímica de CO ₂ . [20]	8
Figura 5. Complejo de Co, con actividad electrocatalítica para la reducción de CO ₂ . [34]	10
Figura 6. Complejo de Ni y voltametría cíclica de la reducción electroquímica del CO ₂ . [35].	10
Figura 7. Comparación en la reducción de un sustrato con y sin presencia de un catalizador. [36].	11
Figura 8. Comparación de la voltametría cíclica de un sustrato libre (línea azul), electrocatalizador (línea negra) y la electrocatálisis del sustrato (línea roja). [36].	12
Figura 9. Intervalo preferido para el potencial E° _{cat} . [38].	12
Figura 10. Incremento en la corriente debido a la transferencia de electrones entre electrocatalizador molecular y sustrato. [36]	13
Figura 11. Diagrama de Pourbaix para la reducción de CO ₂ en medio acuoso. [39]	13
Figura 13. Ciclo catalítico para activación de CO ₂ . [41].	15
Figura 14. Ruta sintética general para bases de Schiff. [42]	15
Figura 15. Ligantes utilizados para la síntesis de los complejos metálicos	16
Figura 16. Estructura molecular del complejo de Zn (se omitieron los átomos de H para mejor visualización). [49].	18
Figura 17. Voltametría cíclica de los complejos de Cu y Co vs Fc/Fc ⁺ . [50].	18
Figura 18. Estructura de los complejos metálicos. [51]	19
Figura 19. Estructura del complejo de Ni soportado en ligantes bases de Schiff derivada del 2-pirrolcarboxialdehído. [52].	19
Figura 20. Esquema de síntesis de los complejos de Al. [53]	20
Figura 21. Estructura del ligante LHH'	28

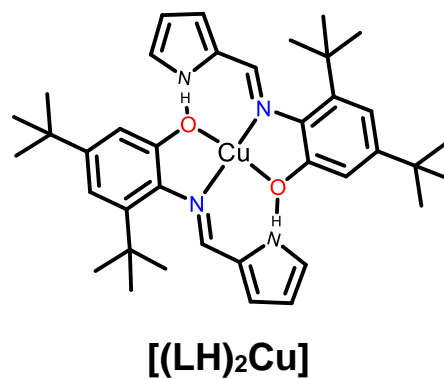
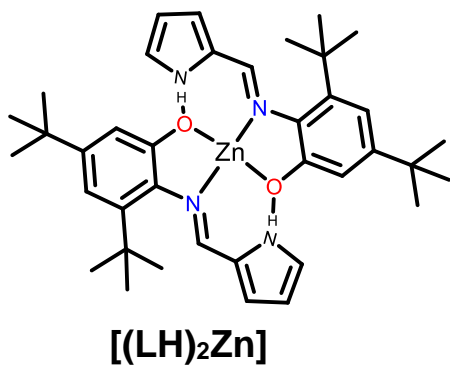
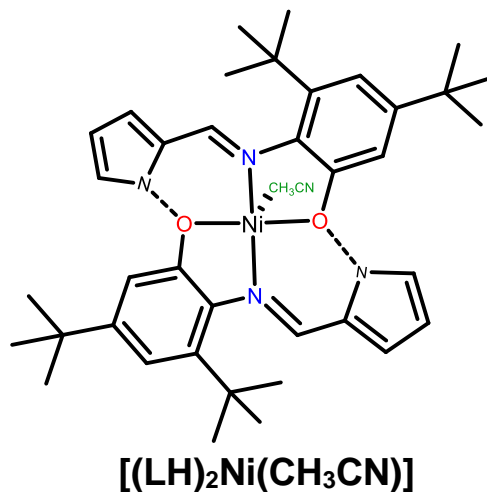
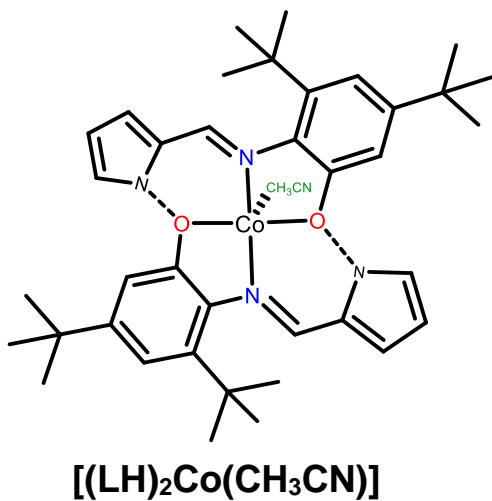
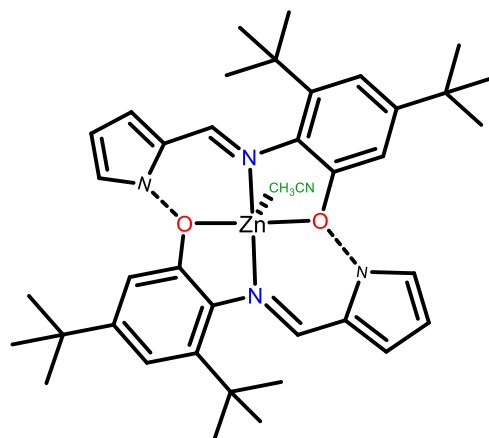
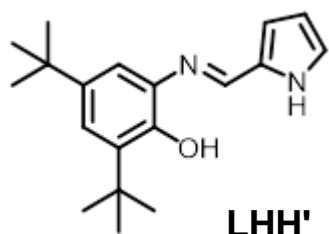
Figura 22. RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) del complejo $[(\text{LH})_2\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CN})]$, el cual pierde el CH_3CN con el tratamiento vacío dinámico previo a la preparación de la muestra.	30
Figura 23. Estructura molecular en ORTEP del complejo $[(\text{LH})_2\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CN})]$. Elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad, los átomos de hidrógeno fueron omitidos por claridad.	33
Figura 25. Estructura molecular en ORTEP del complejo $[(\text{LH})_2\text{Zn}]$. Elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad, los átomos de hidrógenos fueron omitidos por claridad.....	36
Figura 26. Comparación de espectros de IR del complejo $[(\text{LH})_2\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CN})]$ y del ligante libre.....	38
Figura 27. Espectro de UV-vis del ligante libre (LHH') y del complejo $[(\text{LH})_2\text{Co}(\text{CH}_3\text{CN})]$	40
Figura 28. Deconvolución del espectro de UV-vis del complejo $[(\text{LH})_2\text{Co}(\text{CH}_3\text{CN})]$	41
Figura 29. Diagrama esquemático de correlación para un entorno BPT	42
Figura 30. Espectro de UV-vis del ligante libre (LHH') y del complejo $[(\text{LH})_2\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})]$	43
Figura 31. De convolución del espectro de UV-vis del complejo $[(\text{LH})_2\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})]$	43
Figura 32. Diagrama de correlación de orbitales d en una geometría de pirámide de base cuadrada.....	44
Figura 33. Espectro de UV-vis del ligante libre (LHH') y del complejo $[(\text{LH})_2\text{Cu}]$..	44
Figura 34. De convolución del espectro de UV-vis del complejo $[(\text{LH})_2\text{Cu}]$	45
Figura 36. Espectro de masas (EI^+) del complejo y $[(\text{LH})_2\text{ZnCH}_3\text{CN}]$	46
Figura 37. Comparación del patrón isotópico experimental vs calculado del ion molecular del complejo $[(\text{LH})_2\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CN})]$	46
Figura 38. Espectro de masas (EI^+) del complejo $[(\text{LH})_2\text{Co}(\text{CH}_3\text{CN})]$	47
Figura 39. Comparación del patrón isotópico experimental vs calculado del ion molecular del complejo $[(\text{LH})_2\text{Co}(\text{CH}_3\text{CN})]$	47
Figura 40. Espectro de masas (EI^+) del complejo $[(\text{LH})_2\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})]$	48
Figura 41. Comparación del patrón isotópico experimental vs calculado del ion molecular del complejo $[(\text{LH})_2\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})]$	48
Figura 43. Voltamperograma en sentido catódico inicial del ligante LHH' 0.01 mol en CH_3CN bajo atmosfera de N_2 , electrolito Bu_4NPF_6 0.1 mol	49

Figura 44. Voltamperograma en sentido catódico del complejo [(LH) ₂ Cu] 0.01 mol en CH ₃ CN bajo atmosfera de N ₂ , electrolito Bu ₄ NPF ₆ 0.1 mol.....	51
Figura 45. Voltamperograma en sentido catódico del complejo [(LH) ₂ Cu] 0.01 mol en CH ₃ CN bajo atmosfera de CO ₂ , electrolito Bu ₄ NPF ₆ 0.1 mol.....	52
Figura 46. Voltamperograma en sentido catódico del complejo [(LH) ₂ Cu] 0.01 mol y 1 eq de ácido <i>p</i> -sulfónico en CH ₃ CN bajo atmosfera de CO ₂ , electrolito Bu ₄ NPF ₆ 0.1 mol	53
Figura 47. Comparación de voltamperogramas en sentido catódico inicial del ligante LHH' 0.01 mol y del complejo [(LH) ₂ Zn(CH ₃ CN)] en CH ₃ CN bajo atmosfera de N ₂ , electrolito Bu ₄ NPF ₆ 0.1 mol.	54
Figura 48. Comparación de voltamperogramas en sentido catódico del [(LH) ₂ Zn(CH ₃ CN)] y del complejo [(LH) ₂ Zn(CH ₃ CN)]+CO ₂ en CH ₃ CN bajo atmosfera de CO ₂ , electrolito Bu ₄ NPF ₆ 0.1 mol.....	55
Figura 49. Comparación de voltamperogramas en sentido catódico inicial del [(LH) ₂ Zn(CH ₃ CN)] y del complejo [(LH) ₂ Zn(CH ₃ CN)] + CO ₂ + ácido en CH ₃ CN bajo atmosfera de CO ₂ , electrolito Bu ₄ NPF ₆ 0.1 mol.....	56
Figura 50. Comparación de voltamperogramas en sentido catódico inicial de los complejos de Co y Ni bajo atmosfera de N ₂ vs atmosfera de CO ₂ , electrolito Bu ₄ NPF ₆ 0.1 mol	57
Figura 51. Comparación del espectro experimental de la difracción de rayos X de polvos del complejo [(LH) ₂ Cu] vs calculados de los complejos [(LH) ₂ Zn(CH ₃ CN)] y [(LH) ₂ Zn].....	58

Lista de tablas

Tabla 1. Potencial de reducción de CO ₂ vs Fc/Fc ⁺	5
Tabla 2. Porcentajes de selectividad de los productos de la reducción electroquímica del CO ₂ con diferentes metales transicionales	7
Tabla 3. Resultados de la reducción catódica de CO ₂ , en diversas ftalocianinas metálicas.	9
Tabla 4. Condiciones de reacción para la síntesis de los complejos metálicos....	17
Tabla 5. Comparación de desplazamientos químicos de RMN ¹³ C entre el ligante libre y el complejo de Zn	31
Tabla 6. Ángulos de la geometría BPT distorsionada de los complejos [(LH) ₂ Zn(CH ₃ CN)] y [(LH) ₂ Co(CH ₃ CN)].	33
Tabla 7. Datos cristalográficos del complejo [(LH) ₂ Zn].....	37
Tabla 8. Datos de FTIR de LHH' y sus derivados metálicos los compuestos (frecuencia = cm ⁻¹)	39

Compuestos sintetizados



Marco teórico

Impacto de los altos niveles de concentración atmosférica de CO₂

Uno de los principales problemas en la actualidad es el calentamiento global, causado principalmente por el aumento del nivel de concentración de gases de tipo invernadero (GEI). Este fenómeno ha provocado la reducción de los glaciares y como consecuencia el aumento del nivel de agua en los océanos, el deterioro de ecosistemas y biodiversidad terrestre y marítima, además de grandes sequías que impactan en gran medida a la agricultura. [1-3]

El dióxido de carbono (CO₂) es uno de los principales y con más abundancia de los GEI. La concentración de CO₂ en la atmósfera ha alcanzado recientemente un máximo histórico y ha aumentado a un ritmo exponencial drástico. Informes recientes han demostrado que el nivel en la atmósfera es mayor a 400 partes por millón (figura 1), esto representa un nuevo récord en los niveles de CO₂ según la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica de los Estados Unidos de América, estos niveles son aproximadamente 40% más alto que en tiempos preindustriales y más alto que en cualquier otro período en al menos 800,000 años.[4, 5] Dentro del ciclo natural del carbono, el CO₂ juega un rol principal en un gran número de procesos biológicos. En relación con las actividades humanas el CO₂ es producido principalmente, por la quema de combustibles fósiles (carbón, petróleo y sus derivados y gas natural), además la quema de madera para generar energía, este tipo de actividades representa el 80% de la producción de CO₂, se estima que por cada tonelada de combustibles fósiles se producen aproximadamente 2.5 ton de CO₂. [6-8]

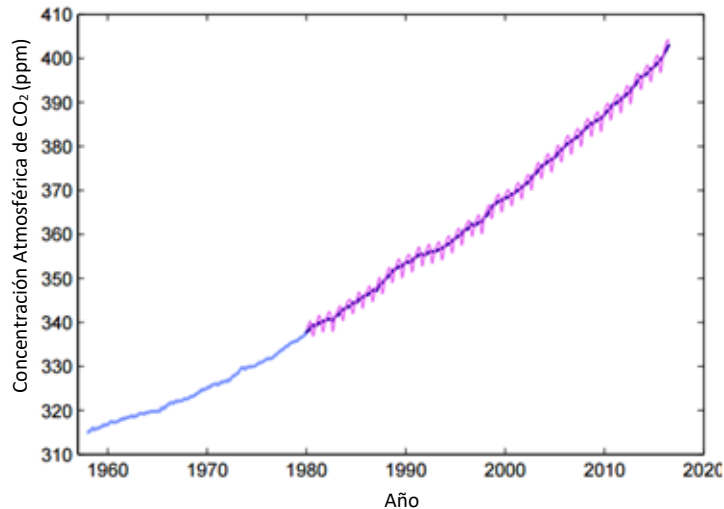


Figura 1. Niveles de concentración de CO₂ en la atmosfera [4].

Otra de las consecuencias del incremento de los niveles de concentración de CO₂, es la acidificación de los océanos, debido a la absorción de CO₂ antropogénico, lo que provoca una reducción de pH e iones carbonato. Desde tiempos preindustriales el pH promedio de la superficie del océano ha disminuido de 8.21 a 8.10.[9] Aunado a esto, la quema de combustibles fósiles produce diferentes productos de disociación de ácidos fuertes (HNO₃ y H₂SO₄) y bases (NH₃) que van directo a mar abierto. Debido a este problema la flora y fauna es amenazada, ya que se presenta una menor cantidad de nutrientes para su proliferación, así también un impacto directo a especies capaces de calcificar los océanos (Figura 2). [10]

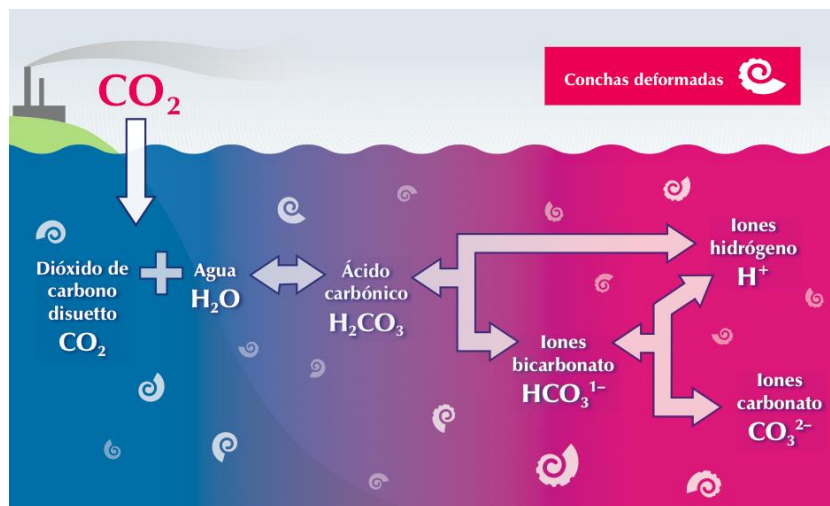


Figura 2. Proceso de acidificación de los océanos. [10]

Debido a estos problemas, es necesario implementar medidas para mitigar los efectos negativos asociados a las altas concentraciones de CO₂. A partir de esto han surgido tecnologías de captura y almacenamiento [6] (CCS, por sus siglas en inglés), las cuales en términos generales realizan la captura, separación y purificación de CO₂, para almacenarlo en las profundidades de la tierra durante un largo tiempo. Este proceso no es viable ya que solo pretende almacenar el CO₂ y no utilizarlo, además de altos costes.[11] Otra de las tecnologías propuesta es la captura y utilización de CO₂ (CCU), la cual pretende a través de tuberías inyectar el CO₂ a los yacimientos petroleros y así facilitar la extracción, sin embargo la captura y purificación del CO₂, además de la infraestructura para la inyección en los pozos petroleros generan una alta inversión.[12] En el contexto de las CCU, ha surgido un gran interés científico, en el que el objetivo principal es activar la molécula de CO₂ para poder transformarla en combustibles o productos de valor agregado.

Existen diferentes métodos para la activación y conversión de CO₂, en las que destaca las técnicas de reducción electroquímica (electrocátalisis) y fotoreducción (fotocátalisis). Sin embargo, esta última presenta una desventaja debido a la inestabilidad de los fotocalizadores, lo que provoca que el sistema sea poco eficiente. [13]

En cambio, la reducción electroquímica mediante catalizadores moleculares presenta diferentes ventajas como: 1) condiciones suaves de reacción (temperatura ambiente, tiempos cortos de reacción, etc) 2) el diseño de electrocatalizadores estables al agua y oxígeno puede proporcionar mejor eficiencia 3) el proceso es controlable por potenciales del electrodo; 4) los electrolitos pueden ser reciclados; 5) la electricidad utilizada para impulsar el proceso puede obtenerse sin generar nuevas emisiones de CO₂ empleando por ejemplo energía solar, eólica, hidroeléctrica, termoeléctrica, etc. y 6) Los sistemas de reacción electroquímica son compactos, modulares, de baja demanda y fáciles para la aplicación a gran escala (figura 3). [14]

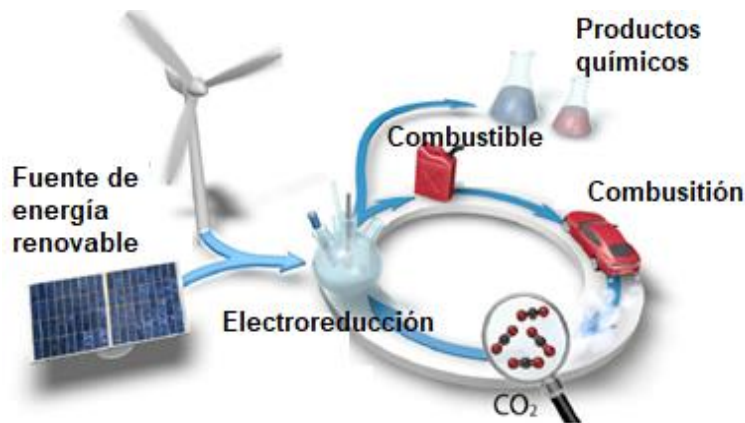


Figura 3. Sistema de sustentabilidad para la obtención de productos de valor agregado mediante la reducción electroquímica del CO₂. [15]

Reducción electroquímica de CO₂

En la actualidad la reducción electroquímica del CO₂ ha despertado un gran interés científico, ya que se busca diseñar nuevas moléculas capaces de activar y transformar el CO₂. Sin embargo, el primero en producir ácido fórmico a partir de CO₂ en fase acuosa, fue Royer en 1870 [15]. A través de los años han surgido una gran cantidad de estudios en los que se han superado diversos problemas como son: los altos sobrepotenciales a los cuales se lleva la reacción, la cinética de la misma y la baja estabilidad de los materiales, la cual no permitía realizar un proceso eficiente.[16]

Desde el punto de vista químico, la reducción de CO₂ es una reacción redox, la cual necesita de una transferencia de electrones para que se lleve a cabo. El potencial necesario para la reducción de CO₂ por un electrón es muy negativo como puede observarse en la Tabla 1, por lo que para disminuirlo se pueden utilizar electrocatalizadores. Además, se puede aprovechar que la transferencia de electrones puede ser acoplada con protones y de esta manera se genera un proceso de menor energía, ya que las transformaciones tienen energías de activación más bajas que las reducciones que no involucran la transferencia de protones. Los principales productos de la reducción de CO₂ son el monóxido de carbono (CO),

ácido fórmico (HCOOH) o formiato (HCOO⁻) en solución básica, ácido oxálico (H₂C₂O₄) u oxalato (C₂O₄²⁻) y metanol (CH₃OH).[17] [18]

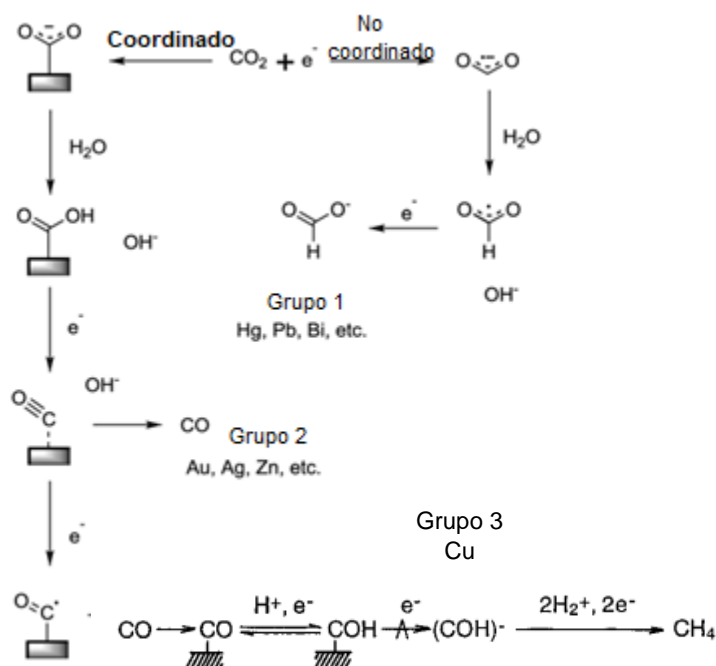
Tabla 1. Potencial de reducción de CO₂ vs Fc/Fc⁺

$CO_2 + 1e^- \rightarrow CO_2^{\bullet -}$	$-2.99 V vs Fc/Fc^+$
$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HCO_2H$	$-1.708 V vs Fc/Fc^+$
$2CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2C_2O_4$	$-1.588 V vs Fc/Fc^+$
$CO_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow CH_3OH + H_2O$	$-1.478 V vs Fc/Fc^+$

El producto obtenido en la reducción electroquímica del CO₂ depende principalmente de dos parámetros; el primero son las propiedades del electrocatalizador, específicamente la naturaleza del metal en el complejo de coordinación y el segundo es el disolvente, ya que en una disolución no acuosa se puede obtener mayoritariamente monóxido de carbono, ácido oxálico, glicólico y tartárico. Mientras que en una disolución acuosa puede producirse monóxido de carbono, ácido fórmico y metanol.[19-23] La selectividad hacia la producción de metanol es baja en electrodos convencionales ya que varios productos de reacción son obtenidos a potenciales cercanos a -1.47 V vs Fc/Fc⁺; como es el caso de formaldehído y ácido oxálico.[19]

El mecanismo para la reducción electroquímica de CO₂ ha sido estudiado durante muchos años, con el objetivo de comprender la selectividad de los metales a los diferentes productos. Algunos experimentos se han hecho con electrodos de diferentes metales para observar su selectividad. El primer paso para la reducción de CO₂⁻ es crítico, ya que es la limitación de velocidad y la coordinación hacia el metal, generando un compuesto intermediario, el cual determina si el producto de reducción 2e⁻ será CO o formiato. El CO₂⁻ es un intermediario de alta energía que puede reaccionar fácilmente con el agua. La reducción siguiente se lleva casi instantáneamente comparados con el primer paso [24, 25]. Se han dividido los

metales en grupos con base al producto obtenido. El grupo 1 consiste en aquellos que no se unen al CO_2^- , en este grupo se encuentran metales como: Pb, Hg, In, Sn, Cd y Tl, los cuales generalmente dan formiato como producto. El grupo 2 compuesto de metales como Au, Ag, Zn y Ga, que se unen al CO_2^- , estos generan CO como producto principal. En el tercer grupo se encuentran únicamente el Cu, el cual es capaz de unir al CO_2^- intermediario y el CO insertado en la superficie del electrodo y así obtener alcoholes e hidrocarburos como productos.[26-28]



Esquema 1. Mecanismos de reacción para la reducción electroquímica de CO_2 en agua empleando superficies metálicas. [27-29]

Otro de los estudios de la reducción electroquímica del CO_2 se basa en la diferencia de sobrepotenciales al emplear electrodos de diferentes metales de transición, así como elementos del grupo 13, en donde se puede observar que los potenciales para la reducción electroquímica del CO_2 tienen valores menos negativos en comparación con Fc/Fc^+ ; siendo el Fe el metal con el potencial más positivo. También se puede observar selectividad de cada metal a los productos de la reducción electroquímica del CO_2 (**Tabla 2**). [29]

Tabla 2. Porcentajes de selectividad de los productos de la reducción electroquímica del CO₂ con diferentes metales transicionales. [29]

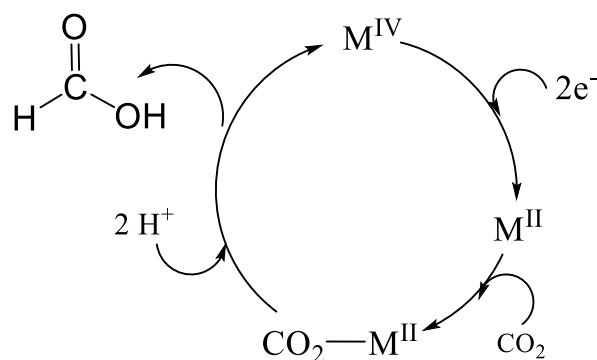
Electrodo	Potencial (V) vs Fc/Fc ⁺	CH ₄	C ₂ H ₄	EtOH	PrOH	CO	HCOO ⁻	H ₂	TOTAL
Cu	-2.53	3.33	25.5	5.7	3.0	1.3	9.4	20.5	103.5
Au	-2.23	0.0	0.0	0.0	0.0	87.1	0.7	10.2	98.0
Ag	-1.46	0.0	0.0	0.0	0.0	81.5	0.8	12.4	94.6
Zn	-2.63	5.0	0.0	0.0	0.0	79.4	6.1	9.9	95.4
Pd	-2.29	2.9	0.0	0.0	0.0	28.3	2.8	26.2	60.2
Ga	-2.33	0.0	0.0	0.0	0.0	23.0	0.0	79.0	102.0
Pb	-2.72	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	97.4	5.0	102.4
Hg	-2.60	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	99.5	0.0	99.5
In	-2.64	0.0	0.0	0.0	0.0	2.1	94.9	3.3	100.3
Sn	-2.57	0.0	0.0	0.0	0.0	7.1	88.4	4.6	100.1
Cd	-2.72	1.3	0.0	0.0	0.0	13.9	78.4	9.4	103.0
Tl	-2.69	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	95.1	6.2	101.3
Ni	-2.57	1.8	0.1	0.0	0.0	0.0	1.4	88.9	92.41
Fe	-2.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	94.8	94.8
Pt	-2.16	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	95.7	95.8
Ti	-2.69	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	99.7	99.7

En cuanto Cu y Zn tienen potenciales muy cercanos, sin embargo, la selectividad a los productos es muy diferente, ya que al emplear Cu se pueden obtener hidrocarburos, mientras que Zn tiene una selectividad notoria hacia la obtención de CO como producto principal.

Una alternativa en la que se ha demostrado tener mayor selectividad es mediante el uso de catalizadores moleculares, los cuales son complejos metálicos soportados en ligandos orgánicos, de esta manera sintonizar el catalizador para llevar la reducción electroquímica del CO₂ a energías en las cuales se favorece la producción de un producto. Los catalizadores moleculares generan como productos principales monóxido de carbono, formiato u oxalato.[30, 31]

También con base en diferentes estudios se ha propuesto un mecanismo de reacción empleando electrocatalizadores moleculares, este mecanismo consiste en reducir el centro metálico del complejo de coordinación, el cual debe tener a un potencial más positivo en comparación al CO₂, una vez reducido es capaz de

capturar el CO_2 y transferir los electrones para reducir al CO_2 y mediante una fuente de protones obtener productos de valor agregado (esquema 2).[32]



Esquema 2. Ejemplo del ciclo catalítico de la reducción electroquímica del CO_2 . [31]

Entre los complejos que se han utilizado para la reducción electroquímica del CO_2 , destacan las porfirinas de hierro, debido a que son los catalizadores más selectivos, con aumento en la velocidad de reacción al adicionar protones, con rendimiento de 90%. Schneider J [20] demostró que instalando grupos fenólicos, se mejora la catálisis debido a estas fuentes de protones locales en [FeTDHPP] (figura 4), ya que estabilizan fuertemente al aducto $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{CO}_2$ mediante H intramolecular con los grupos OH colgantes.

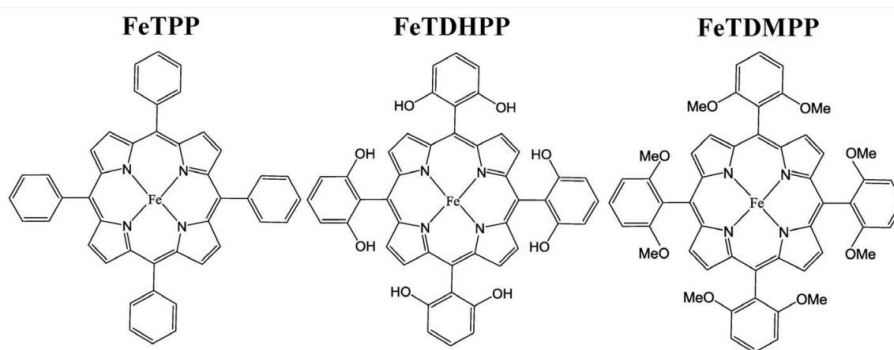


Figura 4. Porphirinas de Fe empleadas en la reducción electroquímica de CO_2 . [20]

Furuya y Matsui [33,34] investigaron la reducción electrocatalítica de CO₂ con electrodos difusión de gas (GDE) modificados con catalizadores de complejos de coordinación de ftalocianina (donde M = Co, Ni, Fe, Pd, Sn, Pb, In, Zn, Al, Cu, Ga, Ti, V, Mn, Mg, Pt) en una disolución acuosa 0.5 M de KHCO₃. Con este experimento observaron que los productos obtenidos dependen de la naturaleza del centro metálico coordinado a la ftalocianina. Con metales de transición de Co, Ni y Zn el producto principal de la electrólisis era CO. Por otro lado, HCOOH fue el principal producto de ftalocianinas con Sn y Pb. Mientras que, en el caso de Cu se logró la producción de CH₄. Proponen que la producción de CH₄, se debe a que la molécula de CO no se desorbe rápidamente, ya que está unido al átomo metálico por un enlace σ y la reducción puede avanzar hasta la producción de CH₄. En la **tabla 3** se observan los resultados de los productos obtenidos de acuerdo con el metal empleado.

Tabla 3. Resultados de la reducción catódica de CO₂, en diversas ftalocianinas metálicas. [33]

M-Pc	Potencial (V) vs Fc/Fc ⁺	CO	CH ₄	HCOO ⁻	H ₂
Al-Pc	-2.99	6.2	0.2	16.9	69.9
Ti-Pc	-3.16	12.8	28.1	5.0	40.4
Cr-Pc	-2.86	5.0	0.0	5.0	90.2
Mn -Pc	-3.08	7.0	2.0	3.0	88.0
Fe- Pc	-2.39	47.0	0.3	5.0	47.3
Co-Pc	-2.48	98.0	0.0	0.4	3.0
Ni-Pc	-2.93	100.0	1.3	0.4	2.0
Cu-Pc	-2.81	14.0	28.0	3.5	49.2
Zn-Pc	-3.12	33.0	0.0	27.0	40.0
Mo-Pc	-2.90	0.0	0.0	2.0	98.0
Pd-Pc	-2.68	-1.50	19.8	81.4	0.0
Cd-Pc	-3.02	46.0	4.2	4.8	45.5
In-Pc	-3.14	10.0	0.8	26.8	47.7
Sn-Pc	-3.11	10.0	0.0	71.0	20.0
Pt-Pc	-2.77	4.0	0.0	0.0	95.6
Pb-Pc	-2.82	5.0	0.0	65.0	30.0
Cu-PcCl	-3.00	37.9	0.2	12.0	42.3
Cu-PcCl ₄	-2.92	48.3	6.7	6.7	29.2
Cu-PcCl ₈	-3.07	23.3	16.9	7.5	44.2
Cu-PcCl ₁₆	-2.72	20.8	12.8	6.4	54.6

Estudios directamente relacionados a lo presentado en esta tesis incluyen un complejo de Co soportado con dos ligantes bases de Schiff bidentadas, el cual fue utilizado como electrocatalizador, logrando reducir la molécula de CO_2 con $E_{p1/2} = -1.1 \text{ V vs Fc/Fc}^+$. En la **figura 5** se puede observar la voltametría cíclica del complejo de Co, en la que la línea sólida representa el complejo disuelto bajo atmosfera de N_2 , mientras que la línea punteada aumenta la corriente, debido a la actividad catalítica del complejo bajo atmosfera de CO_2 . [35]

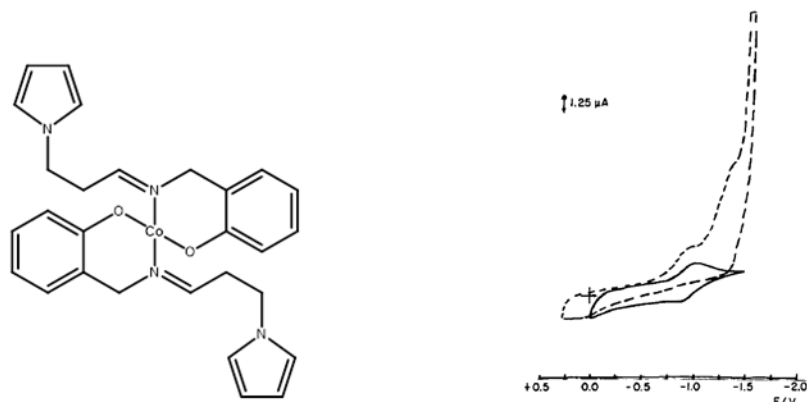


Figura 5. Complejo de Co, con actividad electrocatalítica para la reducción de CO_2 . [34]

También se han empleado complejos de Ni soportados en ligantes tipo salen. Uno de los complejos presentó un proceso reversible de $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{I}}$ $E_{p1/2} = -1.8 \text{ V vs Fc/Fc}^+$, el cual fue capaz de reducir electroquímicamente al CO_2 , en la **figura 6** se muestra el voltamperograma del complejo de níquel bajo atmosfera de N_2 (línea sólida) y cuando se produce la reducción electroquímica de CO_2 bajo atmosfera de CO_2 (línea negra punteada). [36]

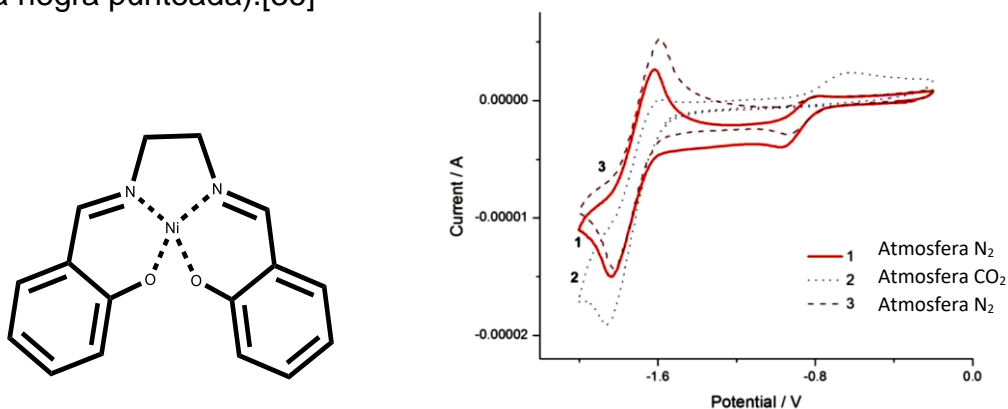


Figura 6. Complejo de Ni y voltametría cíclica de la reducción electroquímica del CO_2 . [35]

Efecto del electrocatalizador

En el sentido electroquímico el catalizador deberá tener un potencial de reducción menor en comparación al del sustrato (CO_2), para que una vez reducido el catalizador pueda transferir los electrones al sustrato (CO_2), provocando que la energía de activación para la reducción electroquímica de sustrato sea menor, es decir que la reducción se llevará a potenciales más positivos (figura 7). Algunos de los complejos más empleados contienen metales de transición, en los cuales el centro metálico es activado mediante reducción por los electrodos, una vez reducido el centro metálico es capaz de transferir los electrones al CO_2 . [37, 38]

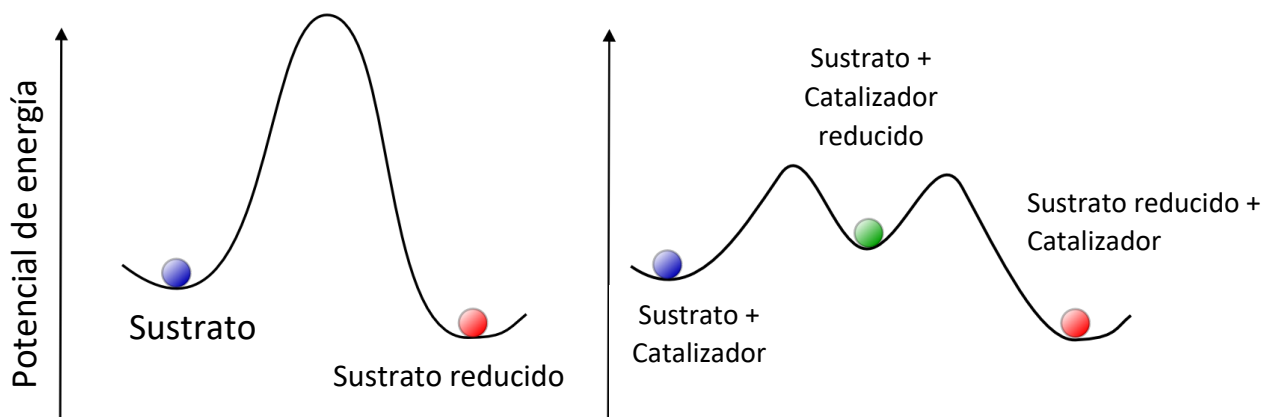


Figura 7. Comparación en la reducción de un sustrato con y sin presencia de un catalizador. [36]

Cuando el sustrato se encuentra en disolución en presencia del electrocatalizador, se observa un aumento en la corriente cuando el electrodo de trabajo se aproxima a $E_{1/2}$ del electrocatalizador; lo que indica que, una vez reducido por el electrodo, se transfiere un electrón al sustrato, facilitando así la reducción del sustrato a un potencial menor. (Figura 8)

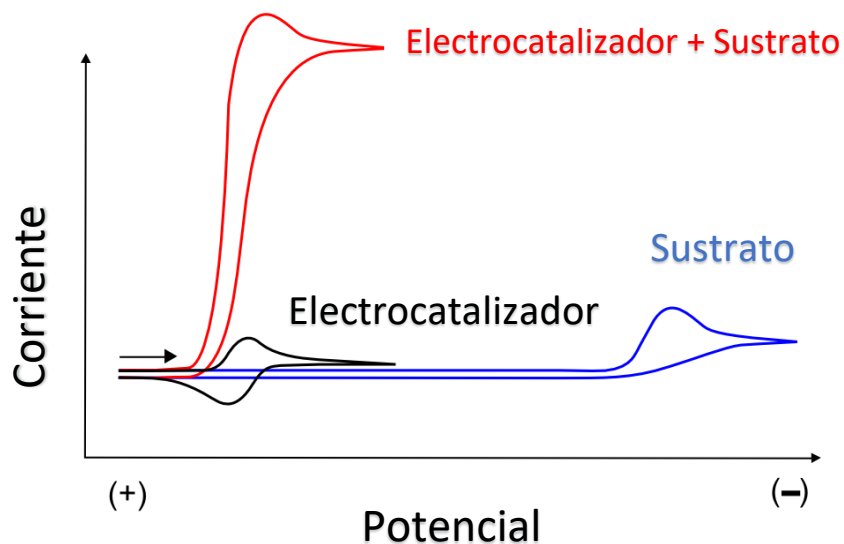


Figura 8. Comparación de la voltametría cíclica de un sustrato libre (línea azul), electrocatalizador (línea negra) y la electrocatálisis del sustrato (línea roja). [36]

Se pretende que al utilizar un electrocatalizador la transferencia cinética de electrones sea rápida y reversible, mientras que termodinámicamente el potencial de reducción del electrocatalizador E°_{cat} tenga un valor en un intervalo entre el potencial de reducción de CO_2 $E^{\circ}(CO_2/P)$ (P = productos de reducción de CO_2) y el potencial en el que empieza el proceso de reducción directamente sobre la superficie del electrodo E_{onset} . [39]

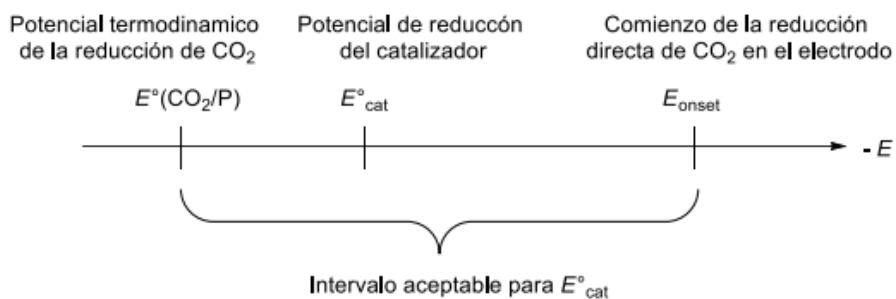


Figura 9. Intervalo preferido para el potencial E°_{cat} . [38]

El incremento de la corriente está relacionado directamente con la concentración del sustrato, esto se da una vez que el electrocatalizador (X) es reducido por el

electrodo en presencia del sustrato, lo coordina y transfiere los electrones para reducir al sustrato, es por esto que habrá una concentración mayor de sustrato reducido y es entonces cuando se observa el incremento en la corriente.[37]

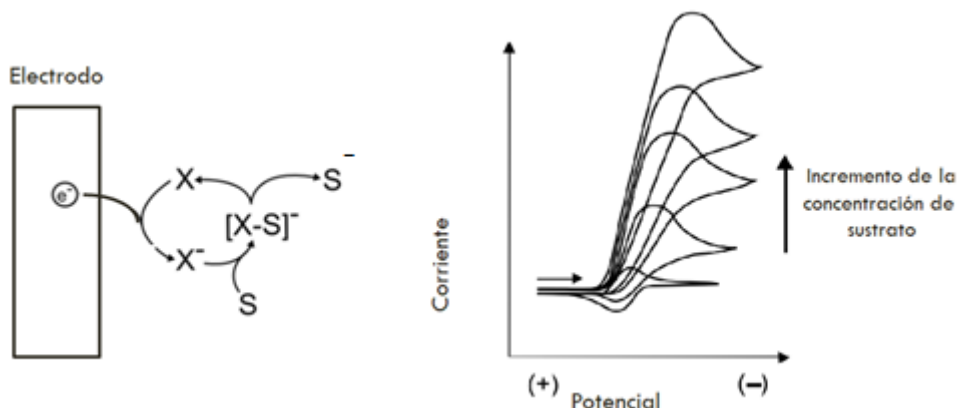


Figura 10. Incremento en la corriente debido a la transferencia de electrones entre electrocatalizador molecular y sustrato. [36]

Existen estudios en los cuales la barrera energética para la activación del CO₂ disminuye gracias a electrocatalizadores que contienen protones capaces de formar puentes de H y anclar al CO₂, de este modo también beneficia a la transferencia de protones y así obtener compuestos de valor agregado. Se ha demostrado que el potencial para transformar CO₂ a sus productos de reducción depende de la concentración de protones según la ecuación de Nernst, como se muestra en el diagrama de Pourbaix .[40]

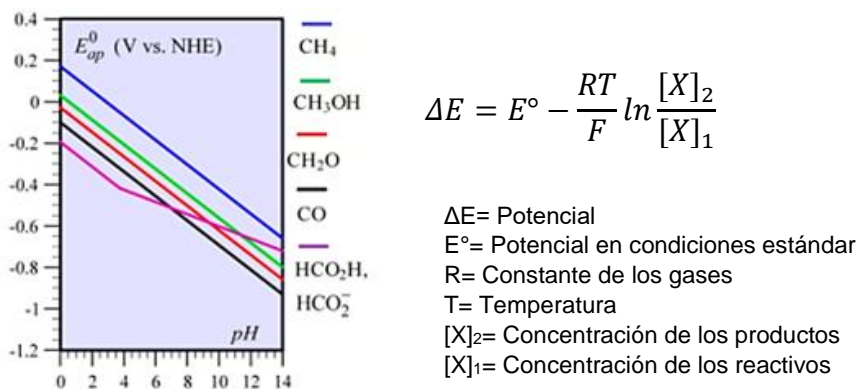


Figura 11. Diagrama de Pourbaix para la reducción de CO₂ en medio acuoso. [39]

Se han propuesto dos rutas para la activación de CO₂ que involucran protones. En la Ruta 1, primero se coordina el CO₂ al centro metálico y después interactúa con los protones del medio, mientras el centro metálico transfiere densidad electrónica al CO₂, los protones facilitan la transferencia retirando densidad electrónica (mecanismo pushpull), provocando la ruptura del enlace C-O y liberando agua. En la Ruta 2, primero sucede una protonación hacia el metal en su forma reducida para formar el hidruro M-H.[41]

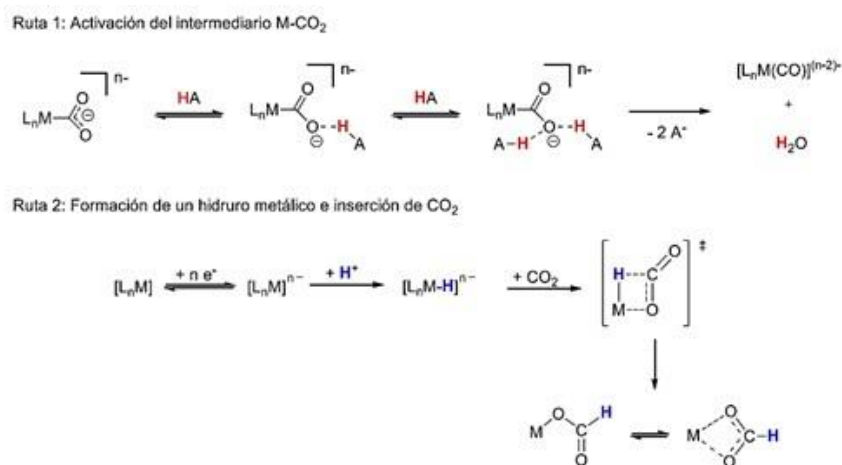


Figura 12. Diferentes rutas para la participación de protones en la activación de CO₂. [40]

Un ejemplo de la ruta 2 es lo reportado por Schmeier, T.J., et al.,[42] el cual emplea un complejo de Iridio con un hidruro coordinado al centro metálico y una amina secundaria, donde el hidruro es transferido al CO₂, mientras que el protón de la amina forma el puente de hidrógeno para anclar al CO₂ y de esta forma disminuir la barrera energética para la activación del CO₂.

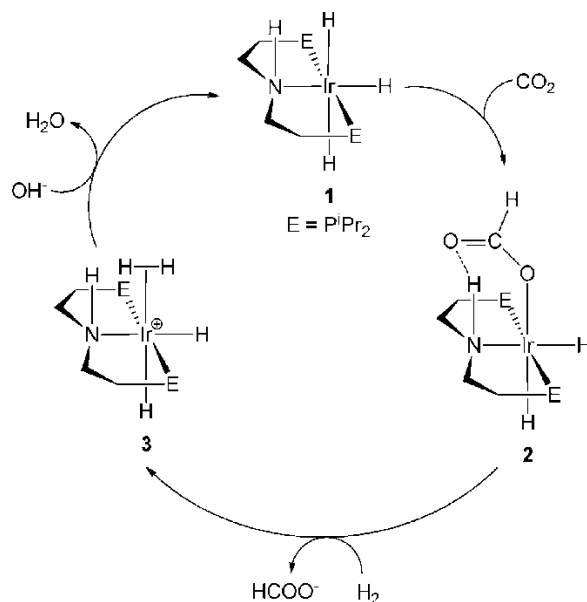


Figura 13. Ciclo catalítico para activación de CO₂. [41]

Bases de Schiff

Los ligantes de base de Schiff se preparan fácilmente mediante la condensación entre aldehídos y aminas (Figura 14). El ligante base de Schiff es capaz de coordinar a diferentes metales y estabilizarlos en varios estados de oxidación. Sus complejos han sido ampliamente estudiados debido a su amplia gama de aplicaciones en numerosos campos científicos, principalmente su actividad catalítica en un gran número de reacciones homogéneas y heterogéneas.[43-45] Sin embargo, los estudios en la aplicación como electrocatalizadores en la reducción de CO₂ son escasos.

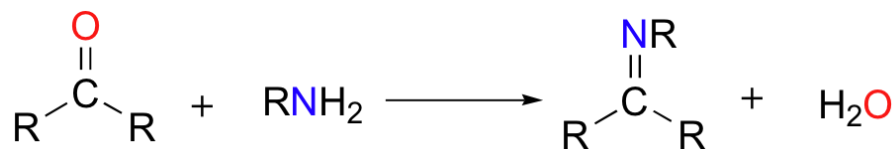


Figura 14. Ruta sintética general para bases de Schiff. [42]

Bases de Schiff derivadas del 2-pirrolcarboxialdehido

Se han sintetizado una gran variedad de bases de Schiff las cuales se han empleado para formar complejos metálicos, sin embargo existen pocos estudios para la síntesis de complejos soportados en las bases de Schiff tridentadas derivadas de aminofenoles y del 2-pirrolcarboxialdehido[46], estas se saben que juegan un papel muy importante en el sistema biológicos y se asemejan a metaloenzimas, las cuales son capaces de reducir el O₂ o N₂. [47-49] Cabe destacar que los estudios electroquímicos son escasos, a pesar de la gran cantidad de reportes con esta familia de complejos. Algunos de los primeros complejos con metales de transición soportados en bases de Schiff derivadas del 2-pirrolcarboxialdehido fueron obtenidos mediante síntesis electroquímica. Este método consiste en una celda electrolítica en la que se disuelve el ligante en CH₃CN y se agrega el electrolito, los electrodos empleados fue un alambre de platino como cátodo, mientras que emplearon laminas del metal correspondiente como ánodo. En el cátodo se reduce al ligante el cual en presencia del metal correspondiente en el ánodo logra coordinar a dicho metal.[50] Las ecuaciones para dichas reacciones electroquímicas se muestran a continuación (Ecuación 1).



Ecuación 1. Ecuaciones para la electrosíntesis de los complejos metálicos

En la figura 15 se muestran los diferentes ligantes tipo bases de Schiff derivadas del 2-pirrolcarboxialdehido que se emplearon para sintetizar los complejos metálicos.

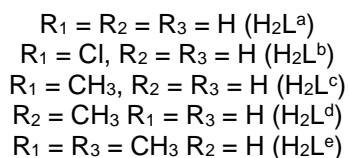
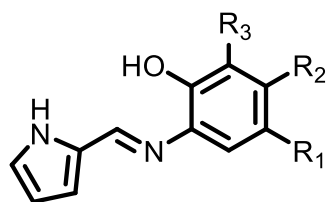


Figura 15. Ligantes utilizados para la síntesis de los complejos metálicos.

En la **Tabla 4** podemos observar los metales de transición empleados para sintetizar los complejos, así también con las condiciones de reacción, la cantidad de metal disuelto y ligantes empleados.

Tabla 4. Condiciones de reacción para la síntesis de los complejos metálicos

Metal	Ligante	Cantidad de ligante (g) ^a	Voltaje inicial (V) ^b	Tiempo (h)	Metal disuelto (mg)
Co	H ₂ L ^a	0.42	26	2.0	44.6
Co	H ₂ L ^b	0.44	30	1.75	38.5
Co	H ₂ L ^c	0.45	28	2.0	43.5
Co	H ₂ L ^d	0.47	28	2.0	44.1
Co	H ₂ L ^e	0.49	25	2,0	44.0
Ni	H ₂ L ^a	0.14	15	1.0	19.1
Ni	H ₂ L ^b	0.33	20	1.0	21.9
Ni	H ₂ L ^c	0.32	22	2.0	42.1
Ni	H ₂ L ^d	0.35	30	2.0	42.9
Ni	H ₂ L ^e	0.23	23	1.5	32.0
Cu	H ₂ L ^a	0.25	20	0.5	20.0
Cu	H ₂ L ^b	0.20	18	0.5	22.6
Cu	H ₂ L ^c	0.20	20	1.0	44.3
Cu	H ₂ L ^d	0.30	20	0.5	26.1
Cu	H ₂ L ^e	0.32	15	1.0	47.9
Zn	H ₂ L ^a	0.20	20	1.0	26.5
Zn	H ₂ L ^b	0.20	15	1.0	21.9
Zn	H ₂ L ^c	0.20	18	1.0	23.7
Zn	H ₂ L ^d	0.20	15	1.0	22.4
Zn	H ₂ L ^e	0.18	27	1.0	33.8
Cd	H ₂ L ^a	0.20	20	1.0	42.8
Cd	H ₂ L ^b	0.25	18	1.0	44.0
Cd	H ₂ L ^c	0.20	20	1.0	42.6
Cd	H ₂ L ^d	0.20	10	1.0	45.4
Cd	H ₂ L ^e	0.35	20	2.0	84.5

Empleando esta metodología, se obtuvieron cristales del complejo de Zn. El Zn se encuentra con geometría de bipirámide trigonal, en la que se observa que su esfera de coordinación consta de dos ligantes base de Schiff bidentados quelantes **N,O** y una molécula de CH₃CN.

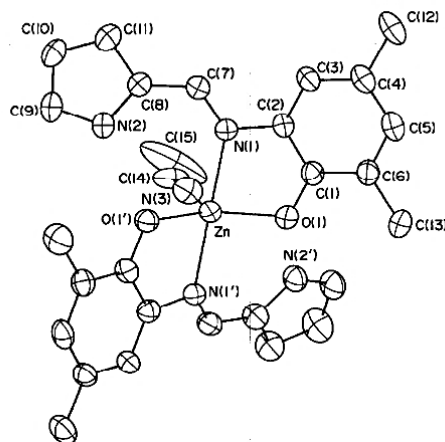


Figura 16. Estructura molecular del complejo de Zn (se omitieron los átomos de H para mejor visualización). [49]

El único estudio electroquímico de complejos metálicos soportados en bases de Schiff tridentadas derivadas del 2-pirrolcarboxialdehído fue reportado por Singh Bk [47]. En este estudio presentan la voltametría cíclica del complejo de Co, Cu y Ni, los cuales presentan procesos reversibles de un estado de oxidación 2 a un estado de oxidación 1, con un $E_{1/2} = -1.30$ V vs Fc/Fc⁺ para Cu, mientras que para Co un $E_{1/2} = -2.07$ vs Fc/Fc⁺ y Ni un $E_{1/2} = -2.47$ V vs Fc/Fc⁺. [51]

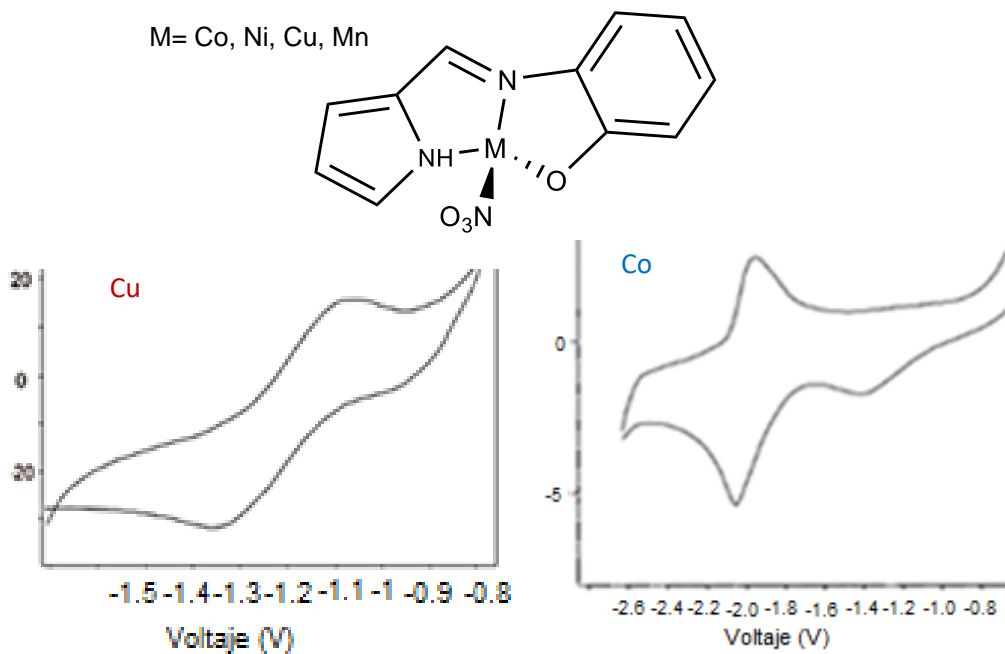


Figura 17. Voltametría cíclica de los complejos de Cu y Co vs Fc/Fc⁺. [50]

Singh, B. K. sintetizó complejos de Zn, Cd, Sn y Pb soportados en bases de Schiff derivadas del 2-aminofenol y el 2-Pyrrol-carboxialdehído (Figura 18). Estos complejos tienen un solo ligante coordinado al centro metálico, éstos fueron caracterizados por diferentes técnicas espectroscópicas, en las que confirman la formación de dichos complejos que están hidratados con n moléculas de H_2O . [52]

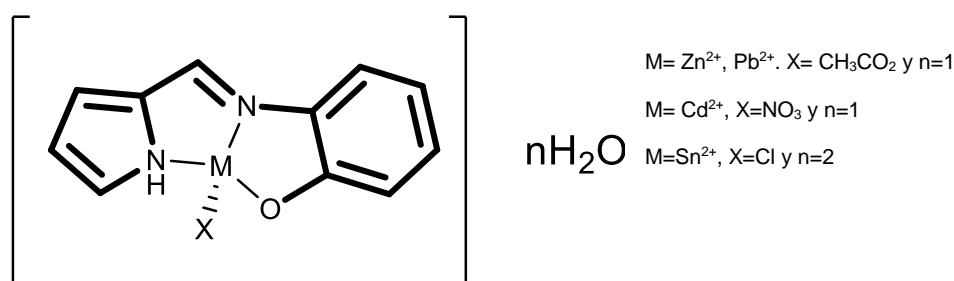


Figura 18. Estructura de los complejos metálicos. [51]

También se ha sintetizado complejos de Ni soportados en bases de Schiff tridentadas; mediante la difracción de rayos X del complejo se pudo observar que dos ligantes se coordinan al centro metálico, mostrando una geometría octaédrica (Figura 19), además se logró caracterizar por diferentes técnicas espectroscópicas en las que destaca la RMN. [53]

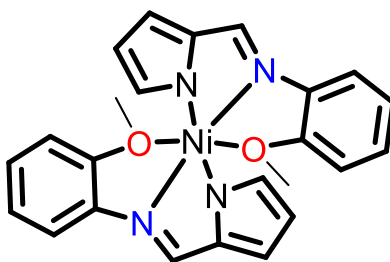


Figura 19. Estructura del complejo de Ni soportado en ligantes bases de Schiff derivada del 2-pirrolcarboxialdehído. [52]

El único estudio en el cual sintetizan complejos de Al soportados en bases de Schiff derivadas del aminofenol y el 2-pirrolcarboxialdehído fue reportado en nuestro grupo de investigación. En dicho estudio se obtuvo una familia de complejos bimetalicos de Al, una de las estructuras tiene Al con ligante tridentado coordinado y forma un dímero con complejo equivalente con el oxígeno como puente, el segundo complejo Al coordinado a dos ligantes tridentados y el segundo dialquil Al forma el aducto coordinando al O del complejo. (Figura 20) [54]

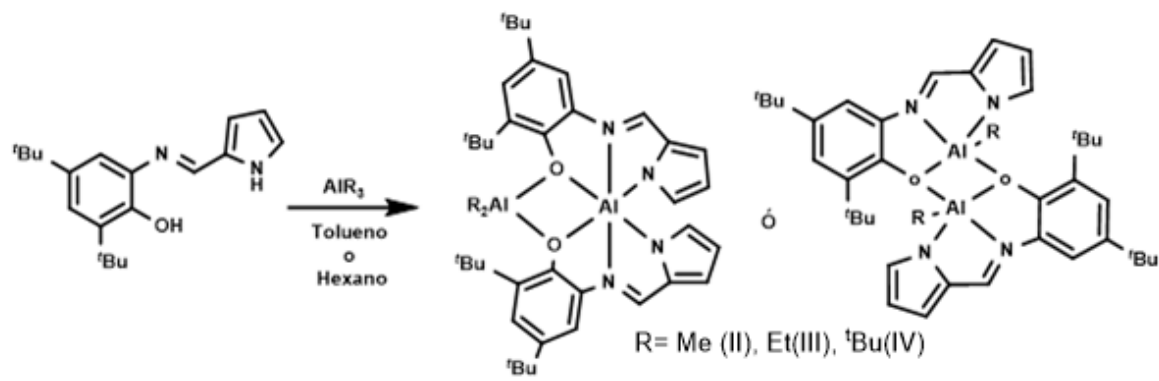


Figura 20. Esquema de síntesis de los complejos de Al. [53]

Justificación

Actualmente los efectos del calentamiento global provocado por la gran concentración de gases de efecto invernadero, cada vez generan mayores daños en diferentes sectores a nivel mundial. Dentro de los GEI, el CO₂ es el gas de mayor abundancia, debido a las grandes emisiones derivadas de la quema inmoderada de combustibles fósiles; por lo que se han planteado diferentes alternativas para capturar y almacenar el CO₂, aunque no resulta muy viable, ya que presentan altos costos.

Es por eso el interés científico en generar nuevas tecnologías que puedan disminuir la concentración de CO₂, además de generar productos de valor agregado a partir de este gas. Por lo que una de las propuestas de mayor impacto es la reducción electroquímica del CO₂ en la que se pueden generar diferentes productos de valor agregado empleando complejos metálicos como electrocatalizadores. Esto ha provocado centrar estudios en el diseño de nuevos complejos moleculares con capacidad de llevar a cabo la reducción electroquímica del CO₂.

Hipótesis

Es factible obtener complejos de coordinación de Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II} y Zn^{II} soportados en una base de Schiff tridentada derivada del 2-pirrolcarboxilaldehído. Los complejos se sintetizarán mediante la desprotonación del ligante con una base fuerte de metales alcalinos y reacciones de metátesis con sales de los metales de transición; los complejos obtenidos tendrán al menos un sitio de coordinación disponible que pueda ser ocupado por CO₂ reducido, además de tener un protón accesible en el ligante para su transferencia al CO₂ reducido, por lo que será posible el estudio de la reducción electrocatalítica de CO₂ con generación de productos de valor agregado.

Objetivo general

Sintetizar y caracterizar nuevos complejos de Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} y Zn^{II} soportados en ligantes bases de Schiff tridentadas derivadas del 2-pirrolcarboxialdehído para aplicación como catalizadores en la conversión de dióxido de carbono a combustibles o compuestos de valor agregado.

Objetivos específicos

- Establecer una ruta de síntesis reproducible para los nuevos complejos de Cu, Ni, Co y Zn soportados en ligantes bases de Schiff tridentadas
- Proponer las estructuras químicas de los nuevos complejos, mediante los estudios espectroscópicos de RMN e IR, EM y difracción de rayos X de monocristal. Analizar en su caso, las posibles interacciones inter e intramoleculares presentes en las estructuras en estado sólido.
- Establecer las condiciones óptimas para utilizar los complejos obtenidos como electrocatalizadores en la reducción electroquímica de CO_2 .

Metodología

La síntesis de los complejos metálicos soportados en ligantes bases de Schiff tridentados, se llevaron a cabo bajo atmósfera de argón dentro de una caja de guantes y utilizando técnicas estándar “Schlenk”, debido a que los reactivos empleados reaccionan con el agua y oxígeno presentes en la atmósfera.

Todos los disolventes utilizados para la síntesis de los complejos metálicos fueron anhidros, a excepción del CHCl_3 ; el THF fue tomado del sistema de purificación y secado MBraun-SPS y almacenado dentro de una atmósfera de argón para mantenerlos libres de humedad y oxígeno, mientras que al CH_3CN se secó con malla molecular y después fue destilado con CaH_2 bajo atmósfera de nitrógeno.

Los espectros de RMN ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ fueron obtenidos en un espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear Bruker Avance III HD 500 MHz, Varian Gemini 200 MHz y Varian Unity 400 MHz. Se utilizó CDCl_3 como disolvente y se referenciaron los espectros con los desplazamientos residuales de CHCl_3 ($\delta = 7.26$ ppm para ^1H y $\delta = 77.23$ ppm para ^{13}C). Los desplazamientos químicos de los espectros fueron reportados en ppm y las constantes de acoplamiento ($J_{\text{H-H}}$) en Hz.

Los espectros de IR fueron obtenidos mediante pastillas de KBr, utilizando un espectrómetro FT-IR Bruker Nicolet 6700 y fueron reportados en cm^{-1} . Los estudios de Espectrometría de Masas se obtuvieron en un equipo JMS 700 JEOL de alta resolución de sector magnético. Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Mel Temp II utilizando tubos capilares sellados. Los espectros de UV-Vis se adquirieron en los instrumentos Jasco V-530, empleando la técnica de barrido de $200\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ usando CH_3CN como disolvente.

La caracterización de los compuestos en estado sólido se realizó con ayuda de un difractómetro de monocristal SuperNova Dual EosS2 CCD de cuatro ciclos a 100 K utilizando radiación monocromática con grafito $\psi\text{ Mo-K}\alpha$ ($\lambda = 0.71073\text{ \AA}$). El refinamiento de la celda, la reducción de datos, las incidencias, decaimiento y corrección de la absorción se llevaron a cabo con el uso del programa CrysAlisPro.[55] Utilizando Olex 2, [56] fue resuelta la estructura por métodos

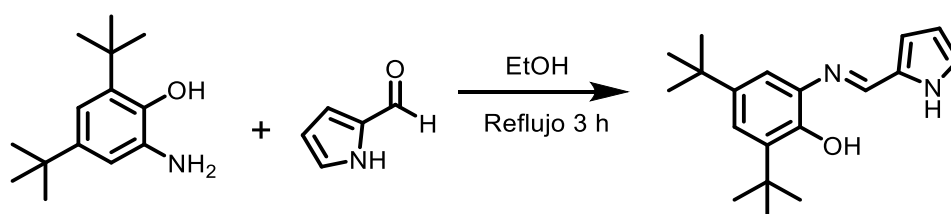
directos, con el programa SHELXT y refinadas por análisis de matrices completas por mínimos cuadrados con el programa SHELXL.[57, 58] Todos los átomos de hidrógeno se generaron en posiciones calculadas y restringidos con el uso de un modelo que establece las coordenadas dependiendo del átomo al cual se encuentran enlazados. El modelo final involucró parámetros de desplazamiento anisotrópico para todos los átomos distintos a hidrógeno.

Difracción de rayos X en polvo (PXRD)

Los análisis se realizaron en el modo de transmisión en un BRUKER D8-ADVANCE. difractómetro equipado con un detector LynxEye (λ CuK α 1 = 1.5406 Å, monocromador: germanio). El equipo se operó a 40 kV y 40 mA, y los datos se recopilaban a temperatura ambiente en el rango de $2\theta = 5-45^\circ$

Síntesis del ligante (LHH')

La síntesis del ligante tipo base de Schiff (LHH') se realizó mediante la metodología mostrada en el esquema 1, reportada por Gómez Fav [51] (Esquema 1). Mediante una reacción de condensación entre el 2-amino-4,6-di-tert-butilfenol con el 2-pirrolcarboxialdehído en un reflujo de etanol durante 3 horas. Posterior a las tres horas de reacción, la disolución se concentra mediante alto vacío; después se deja cristalizar durante un día a una temperatura de -33°C .



Esquema 3. Síntesis del ligante LHH'

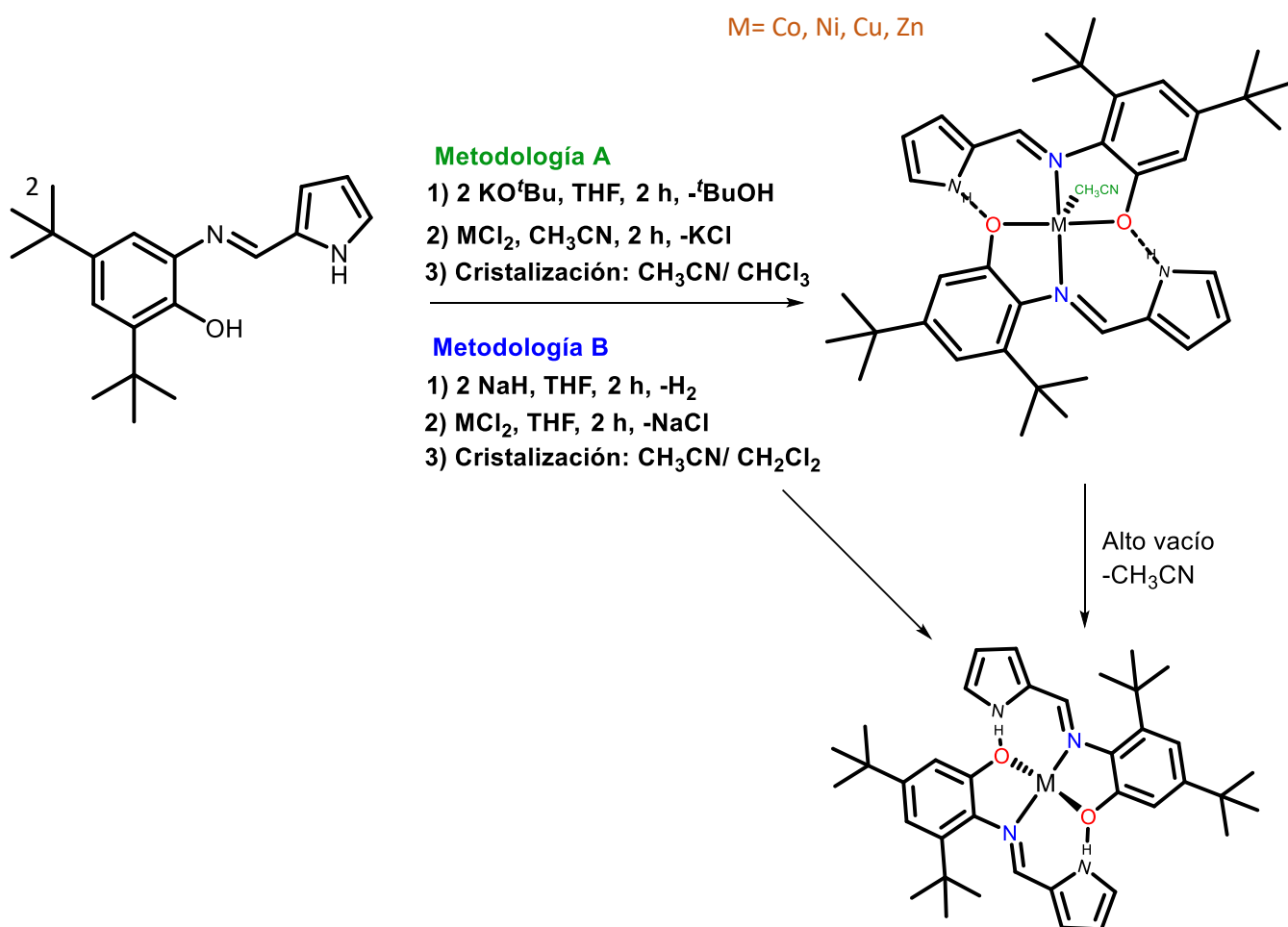
Síntesis de los complejos metálicos

Una vez obtenido el ligante, se sintetizaron 4 nuevos complejos metálicos de Co, Cu, Ni y Zn. Para la síntesis del complejo de Zn se emplearon dos diferentes metodologías, con las que se obtuvo el mismo producto, con una molécula de CH₃CN coordinada, la cual es fácil de remover mediante alto vacío. Cabe destacar que con la metodología B también se obtuvieron cristales sin la molécula de CH₃CN coordinada.

Metodología A: El ligante se disuelve en 20 mL de THF y a la disolución se agrega KO^tBu para desprotonar, la mezcla se agita durante 2 horas, al finalizar, se remueve el disolvente y el sólido amarillo obtenido se seca durante 8 horas con un baño de aceite a 50°C en alto vacío, esto para eliminar el ^tBuOH generado en la reacción. Después el sólido amarillo seco se disuelve en 15 mL de CH₃CN y se agrega gota a gota una disolución del cloruro del metal de transición correspondiente en CH₃CN (5 mL) y se agita durante 2 horas. Al finalizar la disolución se filtra mediante cánula, para finalizar se concentra la disolución, eliminando la mitad de disolvente y se agregan de 3-5 ml de CHCl₃/CH₃CN para cristalizarlo a una temperatura de -33°C durante 2 días. Para aislar los cristales se filtran mediante cánula, retirando la disolución. Los cristales se secan mediante alto vacío. Para la síntesis de los complejos metálicos de Co, Cu y Ni, solo se utilizó la metodología A. Los rendimientos obtenidos oscilan entre 61-66%.

Metodología B: Se emplea NaH para desprotonar el ligante y la agitación se mantiene durante 2 horas empleando en 20 mL de THF como disolvente; se observó el avance de la reacción mediante la evolución de hidrógeno gas. Una vez finalizado el tiempo de reacción se agrega gota a gota una disolución de cloruro del metal de transición correspondiente en THF (10 mL), la reacción se agita durante 2 horas para que mediante una reacción de metátesis se forme el complejo metálico. Al finalizar se remueve el disolvente mediante alto vacío, se agregan 20 mL de tolueno y se filtra la disolución mediante cánula, para extraer el complejo formado, nuevamente se elimina el disolvente obteniéndose un polvo amarillo, al cual se agrega una mezcla de 7 mL de CH₂Cl₂ y 3 mL de CH₃CN para su cristalización a

una temperatura de -33°C . Para aislar los cristales se filtran mediante cánula, retirando la disolución. Los cristales se secan mediante alto vacío



Esquema 4. Rutas de síntesis de los complejos metálicos

Electroquímica

Todos los voltamperogramas fueron obtenidos utilizando un potenciostato CH instruments 1200b, en una celda de tres electrodos con un electrodo de trabajo de carbón vítreo de 3 mm de diámetro, alambre de platino como contra-electrodo y un electrodo de referencia de Ag^+/Ag con una disolución de bromuro de tetra-*n*-butilamonio (Bu_4NBr). El electrolito soporte utilizado en todos los experimentos fue

hexafluorofosfato de tetra-*n*-butilamonio (Bu_4NPF_6) 0.1 mol L^{-1} en 5 mL de CH_3CN . Los potenciales (E) medidos con el electrodo de trabajo para todos los voltamperogramas están reportados con respecto al par ferrocinio/ferroceno (Fc^+/Fc). La medición del potencial del par Fc^+/Fc se realizó adicionando ferroceno a la disolución al término de cada experimento.

Voltametría cíclica

Los experimentos de voltametría cíclica se llevaron a cabo mediante la siguiente metodología: La disolución de electrolito soporte utilizado en todos los experimentos fue hexafluorofosfato de tetra-*n*-butilamonio (Bu_4NPF_6) 0.1 mol L^{-1} en 5 mL de CH_3CN a la cual se le remueve el oxígeno mediante burbujeo con un gas inerte (N_2 o argón), hasta observar la desaparición de la señal de reducción del oxígeno en $\sim -1.4 \text{ V}$.

A esta disolución se agrega el complejo metálico, el cual debe tener una concentración cien veces menor a la del electrolito. Una vez disuelto el complejo metálico se desplaza el O_2 mediante burbujeo de N_2 y se corre el análisis, el cual siempre empieza en sentido catódico. Después se desplaza el N_2 , burbujeando CO_2 y nuevamente se corre el análisis para observar si existe actividad catalítica. A continuación, se agrega un equivalente de ácido *p*-toluenosulfónico, como fuente protónica y se burbujea nuevamente CO_2 para correr el análisis. Por último, se agrega ferroceno y nuevamente se burbujea CO_2 para tomar como referencia el proceso redox del ferroceno.

Resultados y Discusión

Esta investigación comprende la síntesis de 4 nuevos complejos metálicos soportados en ligantes bases de Schiff tridentados. Para este estudio se consideraron los metales de transición Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} y Zn^{II} . Estos complejos se emplearon para la reducción electroquímica de CO_2 .

En este proyecto se plantea la síntesis de un ligante base de Schiff tridentado (LHH') (Figura 21). El cual contienen un sistema de grupos donadores de electrones (átomos de nitrógeno u oxígeno), además, debido a su estructura conjugada existe una deslocalización electrónica, la cual puede favorecer la transferencia de electrones para la reducción del CO_2 . La síntesis del ligante se realizó mediante la metodología reportada por Gómez Fabio.[54]

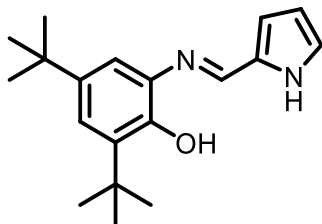


Figura 21. Estructura del ligante LHH'

La caracterización de este ligante se realizó mediante RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) (Anexo 1), en la cual se observan señales a frecuencias altas perteneciente al N-H en 9.27 ppm y en 8.46 ppm correspondiente al N=CH, estas señales y las demás, así como las integrales corresponden a lo reportado.

Una vez que se obtuvo el ligante puro, se realizó la síntesis de los complejos metálicos, que se llevó a cabo mediante la reacción entre el ligante LHH', el cual previamente se desprotonó. Finalmente, con el cloruro del metal de transición correspondiente, se realizó la reacción metátesis y se obtuvo el complejo metálico deseado.

La síntesis del complejo de Zn se llevó a cabo debido a sus características diamagnéticas, lo cual permite el seguimiento de reacción mediante RMN y asegurarnos que la ruta de síntesis es adecuada para la formación del complejo metálico. Además de que, al ser un metal de la primera serie transicional, sirvió como modelo estructural para los complejos que presentan paramagnetismo, pues éstos no pueden ser caracterizados mediante RMN.

La síntesis del complejo $[(LH)_2Zn(CH_3CN)]$ se realizó mediante dos metodologías, en la metodología A se emplea KO^tBu para desprotonar el ligante, mientras que en la metodología B se utilizó NaH . Se destaca que mediante ambas metodologías se lograron obtener cristales óptimos para la caracterización mediante la difracción de rayos X, donde se observa una molécula de CH_3CN coordinada al átomo de Zn, la cual es fácil de remover mediante alto vacío. La diferencia entre las metodologías empleadas son los rendimientos obtenidos, ya que con la metodología A se obtiene un 66%, mientras que con la metodología B de 59%. Cabe destacar que con la metodología B también se obtuvieron cristales sin la molécula de CH_3CN en la esfera de coordinación del Zn (Esquema 2).

Los cristales secos del complejo $[(LH)_2Zn(CH_3CN)]$ se caracterizaron mediante RMN de 1H en la que se puede observar la señal del N-H sufre un efecto de desprotección ya que se desplaza a una frecuencia más alta (12.09 ppm) en comparación con el ligante libre (9.27 ppm), debido a que existe un puente de H entre el N-H pirrólico con el O que está coordinado al centro metálico (figura 22). De igual manera los protones (6 y 7) del anillo aromático sufren efecto de desprotección, ya que sus señales se observan en 7.29 ppm y 7.15 ppm. Mientras que para la señal correspondiente al metino ($CH=N$) es un ligero desplazamiento a 8.46 ppm.

Las señales para el anillo pirrólico sufren un efecto contrario, ya que el protón α del anillo pirrólico (H_2) se desplaza a 6.78 ppm, mientras que en el ligante libre está en 7.01 ppm, esto también ocurre con los protones H_3 y H_4 los cuales tienen un desplazamiento de 6.65 ppm y 6.19 ppm respectivamente, que en comparación con el ligante libre (6.74 y 6.34 ppm respectivamente) el desplazamiento de dichas

señales es a frecuencias más altas. Este efecto de desprotección el anillo pirrólico cuando se forman los complejos fue observado y descrito por Gómez Fabio [54], por lo que la asignación de los protones pirrólicos es comparada con dicho estudio.

Cabe destacar que no se observa la señal correspondiente al CH₃CN coordinado debido a que fue removido mediante el secado a alto vacío, como se mencionaba anteriormente.

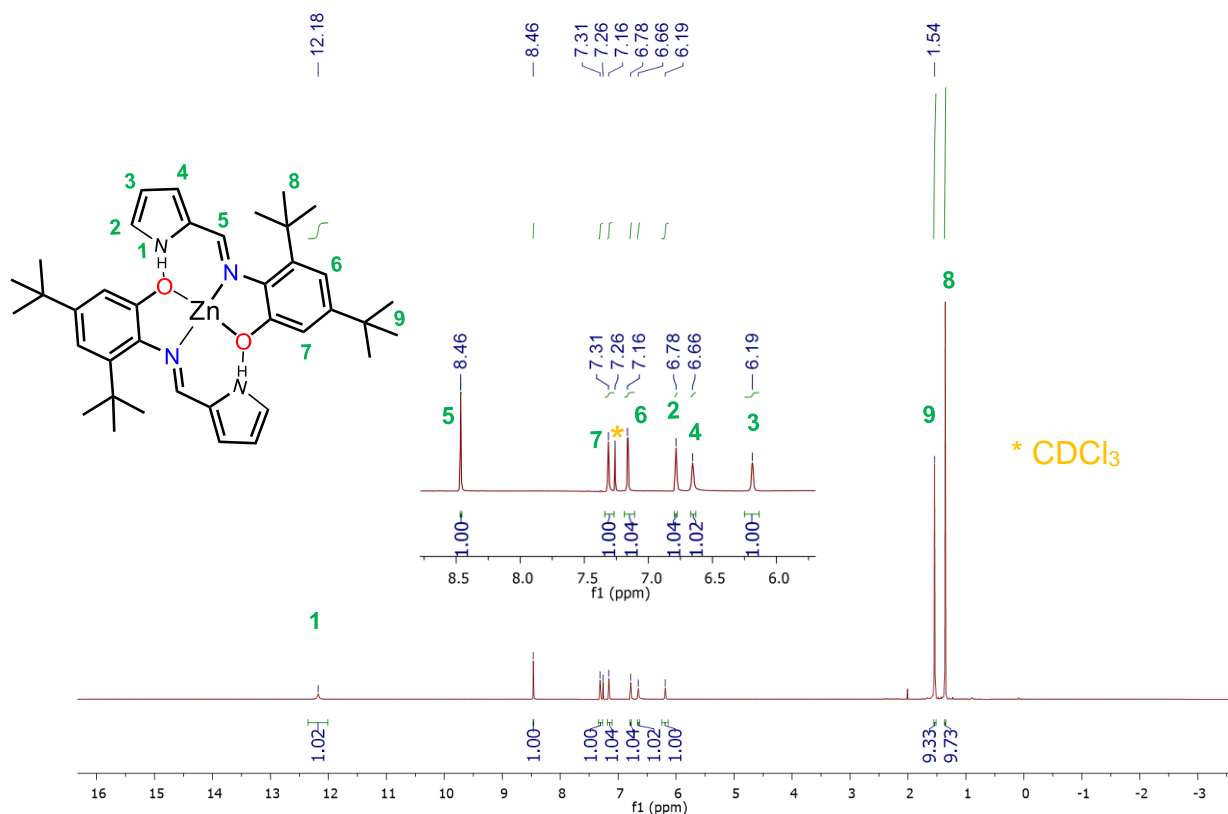


Figura 22. RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃) del complejo [(LH)₂Zn(CH₃CN)], el cual pierde el CH₃CN con el tratamiento vacío dinámico previo a la preparación de la muestra.

El complejo también se caracterizó mediante RMN ¹³C (500 MHz, CDCl₃) (Anexo 2), donde se observa que la señal correspondiente al C1 en 156.56 ppm se desplaza a frecuencias más altas en comparación con el ligante libre (148 ppm), dicho carbono está enlazado al O con puente de hidrógeno, coordinado al centro metálico. Así mismo el C7 que es el metino que está enlazado al N coordinado al Zn también

sufre el efecto de desprotección observándose una señal en 147.37 ppm, otro de los que también sufre dicho efecto es el C11, que de 122.41 ppm en el ligante libre se desplaza a 128.08 ppm. Sin embargo, el C3 sufre una protección al igual que el C8, los cuales se desplazan a 138.44 ppm y 129.14 ppm respectivamente.

A continuación en la **tabla 5** se muestra la comparación de los desplazamientos químicos de RMN ^{13}C del ligante libre y el complejo $[(\text{LH})_2\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CN})]$.

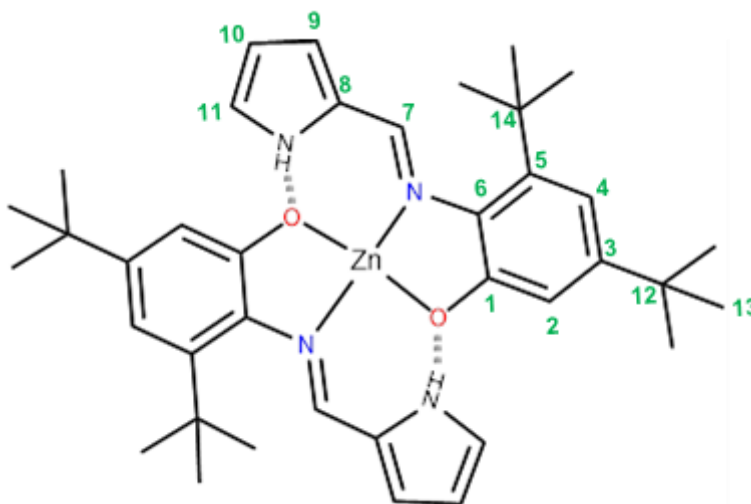


Tabla 5. Comparación de desplazamientos químicos de RMN ^{13}C entre el ligante libre y el complejo de Zn

	LHH'	$[(\text{LH})_2\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CN})]$
C1	148.00	156.56
C7	146.55	147.34
C6	141.68	139.59
C3	135.49	138.44
C5	135.05	134.95
C8	131.04	129.14
C9	116.92	123.84
C11	122.41	128.08
C4	122.29	122.51
C10	111.41	111.03
C2	110.38	110.30

C12	35.12	35.68
C13	31.87	31.91
C14	34.80	34.70
C15	29.65	29.95

Estructura molecular de los complejos [(LH)₂Zn(CH₃CN)] y [(LH)₂Co(CH₃CN)] por difracción de rayos X.

A través de ambas metodologías para la síntesis del complejo [(LH)₂Zn(CH₃CN)] se lograron obtener cristales óptimos para su análisis por difracción de rayos X (Figura 23). El primer análisis por difracción de rayos X de monocristal se llevó a cabo a partir de cristales que fueron obtenidos de soluciones saturadas de una mezcla de 7 mL de CH₃CN y 3 mL CHCl₃ a -33 °C. El complejo cristalizó en un grupo espacial P1̄(2) de un sistema cristalino triclinico, dentro de la celda unitaria se observa dos moléculas de CHCl₃ fuera de la esfera de coordinación. Se observa que el átomo de Zn presenta una geometría de bipirámide trigonal distorsionada. El complejo presenta una esfera de coordinación que consiste en dos ligantes coordinados de forma bidentada al átomo de Zn, además de una molécula de CH₃CN. También se observa un enlace por puente de H entre el protón del N-H del anillo pirrólico con el O coordinado al Zn. Utilizando la metodología A se obtuvieron cristales óptimos del complejo [(LH)₂Co(CH₃CN)] para su análisis mediante difracción de rayos X, se observa que este complejo es isoestructural con el de Zn (Anexo 4) . En la **tabla 6** se comparan los ángulos de los complejos [(LH)₂Zn(CH₃CN)] y [(LH)₂Co(CH₃CN)]. La comparación de los datos cristalográficos de los complejos [(LH)₂Zn(CH₃CN)] y [(LH)₂Co(CH₃CN)] se muestran en la **tabla 7**.

En cuanto al puente de H, es una interacción media-fuerte [59], ya que las distancias de enlace Zn-O es de 1.966(3) Å, para Zn-N de los ligantes es de 2.120(3) Å, mientras que para Zn-N del acetonitrilo es de 2.116(3) Å y por último la distancia del puente de H entre N-O de 2.794(4). Mientras que las distancias de enlace entre Co-O es de 1.954 Å, para Co-N de los ligantes es de 2.168 Å, mientras

que para Co-N del acetonitrilo es de 2.070 Å y por último la distancia del puente de H entre N-O de 2.796 Å (4).

Tabla 6. Ángulos de la geometría BPT distorsionada de los complejos [(LH)₂Zn(CH₃CN)] y [(LH)₂Co(CH₃CN)].

Átomos	[(LH) ₂ Zn(CH ₃ CN)]	[(LH) ₂ Co(CH ₃ CN)].
N3-M1-N1	176.58(1)°	176(1)°
O2-M1-N5	112.6(1)°	111(1)°
O1-M1-N1	81.9(1)°	80 (1)°

(M=Co, Zn)

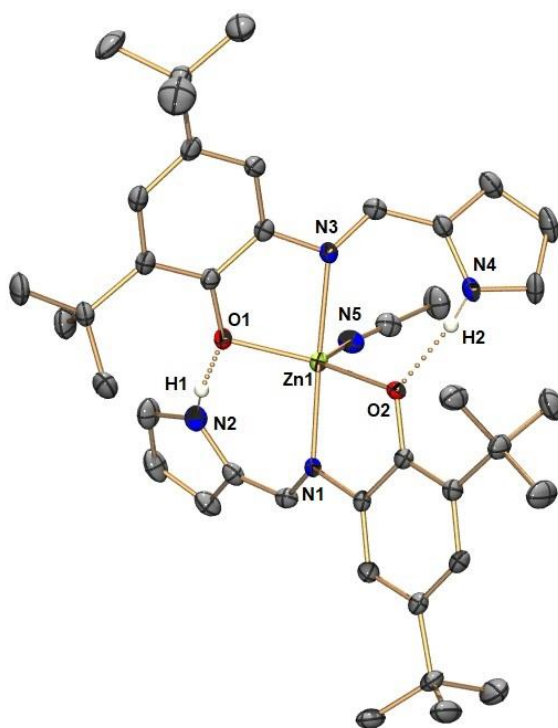


Figura 23. Estructura molecular en ORTEP del complejo [(LH)₂Zn(CH₃CN)] . Elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad, los átomos de hidrógeno fueron omitidos por claridad.

Tabla 7. Datos cristalográficos de los complejos [(LH)₂Zn(CH₃CN) y [(LH)₂Co(CH₃CN)]

Complejo	[(LH) ₂ Zn(CH ₃ CN)]	[(LH) ₂ Co(CH ₃ CN)]
Fórmula empírica	C ₄₀ H ₅₃ N ₅ O ₂ Zn • 2(CHCl ₃)	C ₄₀ H ₅₃ N ₅ O ₂ Co • 2(CHCl ₃)
Peso molecular	939.98	933.54
Temperatura (K)	100	130
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073
Sistema Cristalino	Triclinico	Triclinico
Grupo especial	P $\bar{1}$ (2)	P $\bar{1}$ (2)
a (Å)	8.3874(4)	8.3892(6)
b (Å)	14.9475(7)	14.9367(1)
c (Å)	19.3355(1)	19.3351(1)
α (°)	83.137(4)	83.048(5)
β (°)	89.843(4)	89.847(5)
γ (°)	78.750(4)	78.819(6)
Volumen (Å³)	2359.96	2358.8
Z	2	2
Densidad_{calc} (g/m³)	1.323	1.314
Coef. Abs. (mm⁻¹)	0.899	0.743
F(000)	980	974
Tamaño del cristal (mm³)	0.11 x 0.14 x 0.18	0.500 x 0.320 x 0.100
θ intervalos (°)	2.9, 29.212	3.358, 29.425
Reflexiones colectadas	10803	24802
Reflexiones independientes	7628	11137
[R_(int)]	0.0634	0.0395
Datos/restricciones/parámetros	7628/ 0/ 518	11137 / 2 / 524
GOF F²	1.033	1.075
R₁ final	R ₁ = 0.0634	R ₁ = 0.0691
[I > 2σ(I)]	wR ₂ = 0.1399	wR ₂ = 0.1688
R₁ (todos los datos)	R ₁ = 0.0975 wR ₂ = 0.1593	R ₁ = 0.0974 wR ₂ = 0.1887
Dr_{max,min} (eÅ⁻³)	-0.96 y 1.27	1.378 y -0.924

A través del cálculo de los parámetros τ se confirma que la geometría de los átomos de Zn y Co. Con el parámetro τ_5 se calculó la geometría de los complejos [(LH)₂Zn(CH₃CN) y [(LH)₂Co(CH₃CN)] mediante la ecuación 2, el resultado del valor determina la geometría; para una geometría de bipirámide trigonal el valor del resultado es 1, mientras que para una geometría de pirámide de base cuadrada es

0. [60] La representación de los ángulos considerados en la ecuación para el cálculo del parámetro τ_5 en una geometría BPT se muestra en la figura 24.

$$\tau_5 = \frac{\beta - \alpha}{60^\circ}$$

τ_5 = Parámetro τ para número de coordinación
 β = Angulo $\beta > \alpha$
 α = Segundo ángulo más grande

$$\text{Zn } \tau_5 = \frac{176.58^\circ - 112.6^\circ}{60^\circ} = 1.06$$

$$\text{Co } \tau_5 = \frac{176.2^\circ - 111^\circ}{60^\circ} = 1.08$$

Ecuación 2. Cálculo del parámetro τ_5 .

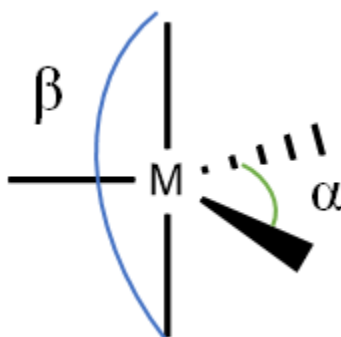


Figura 24. Representación de los ángulos α y β en una geometría BPT

Mediante la metodología B, también se obtuvo una estructura molecular en la que no se observa la coordinación del CH_3CN al centro metálico (Figura 25). El cristal obtenido proviene de una disolución saturada con 7 mL de CH_3CN y 3 mL CH_2Cl_2 a temperatura ambiente durante 1 día. El complejo cristalizó en un grupo espacial $P2_1/c$ (14) de un sistema monoclinico. El átomo de Zn presenta una geometría tetraédrica distorsionada, con ángulos O2-Zn1-N1 de $109(1)^\circ$, O1-Zn1-N3 de $84(9)^\circ$, mientras que para O2-Zn1-N1 es de $84(1)^\circ$ y para O1-Zn1-N3 de $108(9)^\circ$.

El parámetro τ_4 (ecuación 3) se utilizó para confirmar que la geometría del centro metálico es tetraédrica, el resultado del valor determina la geometría; para una

geometría de tetraédrica el valor del resultado es 1, mientras que para una de cuadrado plano es 0. [61]

τ_4 = Parámetro τ para número de coordinación 4.

β = Angulo $\beta > \alpha$

α = Segundo ángulo más grande

$$\tau_4 = \frac{360^\circ - (\beta + \alpha)}{141^\circ}$$

$$\tau_4 = \frac{360^\circ - (108.2^\circ + 84.65^\circ)}{141^\circ} = 1.18$$

Ecuación 3. Cálculo del parámetro τ_4 .

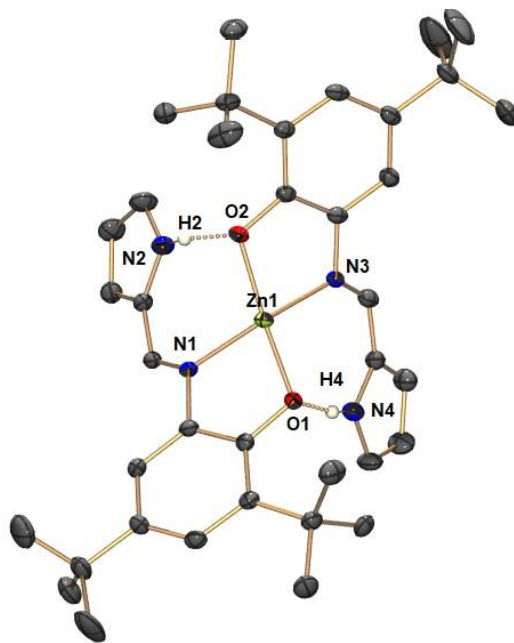


Figura 25. Estructura molecular en ORTEP del complejo $[(LH)_2Zn]$. Elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad, los átomos de hidrógenos fueron omitidos por claridad

Tabla 7. Datos cristalográficos del complejo [(LH)₂Zn]

Complejo	[(LH) ₂ Zn]
Fórmula empírica	C ₃₈ H ₅₀ N ₄ O ₂ Zn
Peso molecular	660.69
Temperatura (K)	100
Longitud de onda (Å)	0.71073
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo especial	P 2 ₁ /c (14)
a (Å)	16.6733(9)
b (Å)	13.9489(5)
c (Å)	26.773(3)
α (°)	90
β (°)	141.54(3)
γ (°)	90
Volumen (Å ³)	3872.81
Z	4
Densidad _{calc} (g/m ³)	1.32
Coef. Abs. (mm ⁻¹)	0.668
F(000)	1408
Tamaño del cristal (mm ³)	0.362 × 0.129 × 0.115
θ intervalos (°)	2.9, 29.214
Reflexiones colectadas	8983
Reflexiones independientes	6816
[R _(int)]	0.0466
Datos/restricciones/parámetros	6816/ 0/ 418
GOF F ²	1.029
R ₁ final	R ₁ = 0.0466
[I > 2σ(I)]	wR ₂ = 0.1077
R ₁ (todos los datos)	R ₁ = 0.0666 wR ₂ = 0.1181
Dr _{max,min} (eÅ ⁻³)	-0.489 y 0.601

Análisis mediante espectroscopia de IR de los complejos metálicos de [(LH)₂Co(CH₃CN)], [(LH)₂Ni(CH₃CN)] [(LH)₂Cu] y [(LH)₂Zn(CH₃CN)]

Una vez obtenidas las estructuras moleculares de los complejos [(LH)₂Zn(CH₃CN)] y [(LH)₂Co(CH₃CN)], fueron el modelo estructural para los complejos con los metales de Ni y Cu. El complejo de Zn se caracterizó por espectroscopia de IR. En

la **figura 26** se muestra la comparación del espectro de IR del ligante libre (LHH') y el del complejo $[(LH)_2Zn(CH_3CN)]$, se puede observar como algunas bandas son más anchas en el espectro del complejo metálico, además que algunas bandas se desplazan a longitudes de onda más pequeñas, por lo que se puede confirmar la formación del complejo metálico.

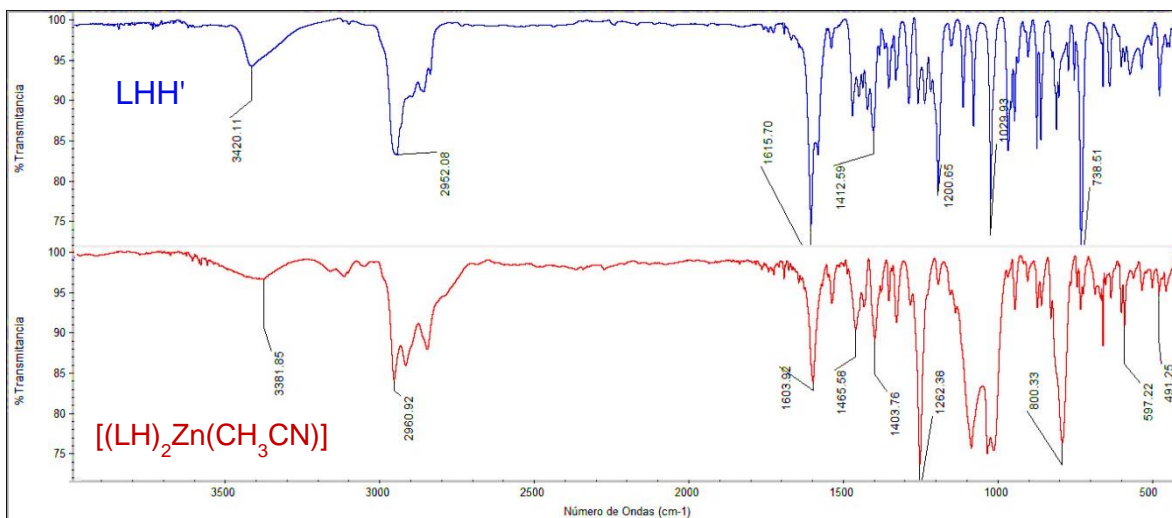


Figura 26. Comparación de espectros de IR del complejo $[(LH)_2Zn(CH_3CN)]$ y del ligante libre

En la Tabla 8 podemos observar la comparación de los valores de las bandas vibracionales del ligante libre con los complejos metálicos sintetizados. Los espectros de IR de los complejos $[(LH)_2Co(CH_3CN)]$, $[(LH)_2Ni(CH_3CN)]$ y $[(LH)_2Cu]$ (anexo 3-5) son muy parecidos entre sí, por lo se supone que los ligantes tienen una ambiente químico y un arreglo de coordinación similar al complejo $[(LH)_2Zn(CH_3CN)]$. En los espectros de los complejos se puede observar una señal muy ancha aproximadamente en $3380-3400\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a $\nu_{sym}(\text{N-H})$, [62] el cual está formando un puente de H con el O coordinado al centro metálico, es por esto que la banda se vuelve más ancha en comparación con la del ligante libre, cabe destacar que en el ligante libre $\nu_{sym}(\text{N-H})$ y $\nu_{sym}(\text{O-H})$ se observa una solo banda que incluye a las dos vibraciones. La banda correspondiente para $\nu_{asym}(\text{C=N})$ se desplaza ligeramente a un número de onda menor en los complejos metálicos. Mientras que la banda vibracional correspondiente para $\nu(\text{C-O})$ de los complejos metálicos ($1250-12600\text{ cm}^{-1}$) se desplaza a un número de onda mayor en

comparación al ligante libre (1200 cm^{-1}), esto es debido a que el O está coordinado al metal de transición.[63] Por último, en $780\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ se confirma la presencia del N-H del pirrol ya que se observa una la banda de vibración correspondiente δ (N-H),[62] la cual se ve desplazada a un número de onda mayor en comparación con el ligante libre (738 cm^{-1}), destaca que en el ligante libre dicha banda corresponde δ (N-H) y δ (O-H), por lo que en el complejo metálico confirma la presencia del puente de H.

Tabla 8. Datos de FTIR de LHH' y sus derivados metálicos los compuestos (frecuencia = cm^{-1})

Compuesto	$\nu_{\text{sym}}(\text{O-H})$	$\nu_{\text{sym}}(\text{N-H})$	$\nu_{\text{sym}}(\text{C-H})$	$\nu_{\text{asym}}(\text{C=N})$	$\nu_{\text{asym}}(\text{C=C})$	$\nu(\text{C-O})$	$\delta(\text{N-H})$ $\delta(\text{O-H})$
Ligante libre LHH'	3420	3420	2952	1615	1412	1200	738
$[(\text{LH})_2\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CN})]$	-----	3381	2960	1609	1474	1262	800
$[(\text{LH})_2\text{Cu}]$	-----	3417	2957	1610	1471	1250	782
$[(\text{LH})_2\text{Co}(\text{CH}_3\text{CN})]$	-----	3461	2955	1608	1477	1259	773
$[(\text{LH})_2\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})]$	-----	3384	2960	1603	1483	1259	795

Análisis mediante espectroscopia de UV-vis de los complejos metálicos de $[(\text{LH})_2\text{Co}(\text{CH}_3\text{CN})]$, $[(\text{LH})_2\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})]$ y $[(\text{LH})_2\text{Cu}]$

Los complejos con metales de transición tienen la característica de presentar diversos colores de acuerdo con el tipo y número de ligantes que coordinan al centro metálico, estos colores surgen de transiciones electrónicas entre niveles que tienen espaciamientos correspondientes a las longitudes de ondas disponibles en el espectro visible. Estas transiciones son llamadas transiciones $d-d$, ya que se efectúan en los orbitales moleculares d del metal. Es por eso la importancia de la caracterización mediante la espectroscopia de UV-vis de los complejos metálicos que se sintetizaron. Este tipo de análisis ayuda a proponer una geometría del centro

metálico, de acuerdo con los parámetros con la longitud de onda a la que se observan las bandas de dichas transiciones.

En la **figura 27** se muestra una comparación del espectro de UV-vis del ligante libre y del complejo $[(LH)_2Co(CH_3CN)]$. En el espectro del ligante libre se observan dos bandas de absorción la primera de ellas con $\lambda_{max}= 325$ nm correspondiente a la transición $n \rightarrow \pi^*$, donde un electrón del orbital de no enlace pasa a un orbital de antienlace, la segunda en $\lambda_{max}= 371$ nm correspondiente a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ en la que un electrón en un orbital π de enlace es elevado a un orbital de antienlace. Mientras para el complejo $[(LH)_2Co(CH_3CN)]$ se observan bandas adicionales, la primera banda ancha en 345 nm asignada a la banda de transferencia de carga Ligante-Metal, para determinar que solo es una banda se realizó un análisis de deconvolución con Gaussianas en las bandas de absorción (Anexo 5). Se observa también la aparición de dos nuevas bandas una en $\lambda_{max}= 589$ nm y la otra en $\lambda_{max}= 668$ nm, las cuales corresponden a transiciones d-d.

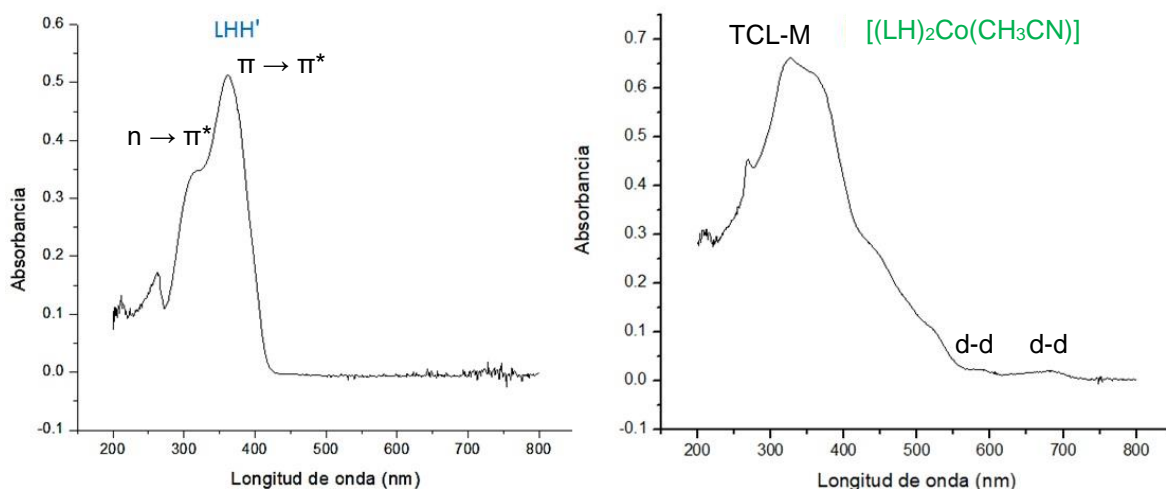


Figura 27. Espectro de UV-vis del ligante libre (LHH') y del complejo $[(LH)_2Co(CH_3CN)]$

Como anteriormente se mencionaba, para determinar realmente cuantas bandas de absorción tenemos, ya que algunas veces se traslapan se usa un análisis de deconvolución. "Deconvolución" es un término que a menudo se aplica al proceso de descomposición de picos que se superponen entre sí, extrayendo así información

sobre el "pico oculto". El programa Origin proporciona dos herramientas para realizar la función de gaussiana y calcular la "deconvolución" máxima, según la existencia de una línea base.

Del espectro general del complejo se tomó el rango de longitud de onda donde se observan las transiciones $d-d$. En dicho espectro se observaron dos bandas de absorción pertenecientes a transiciones $d-d$, la primera en $\lambda_{max} = 589$ nm mientras que la segunda en $\lambda_{max} = 668$ nm. Para saber si el cálculo de la deconvolución fue correcto el programa Origin muestra un análisis de R^2 este valor es más confiable cuando es más cercano a 1 (Figura 28). Además del valor de R^2 (COD(R^2)), también muestra la siguiente información.

- DF= Esta opción decide el método para calcular la variación del divisor d.
- ReducedChisq= Error de regresión estándar

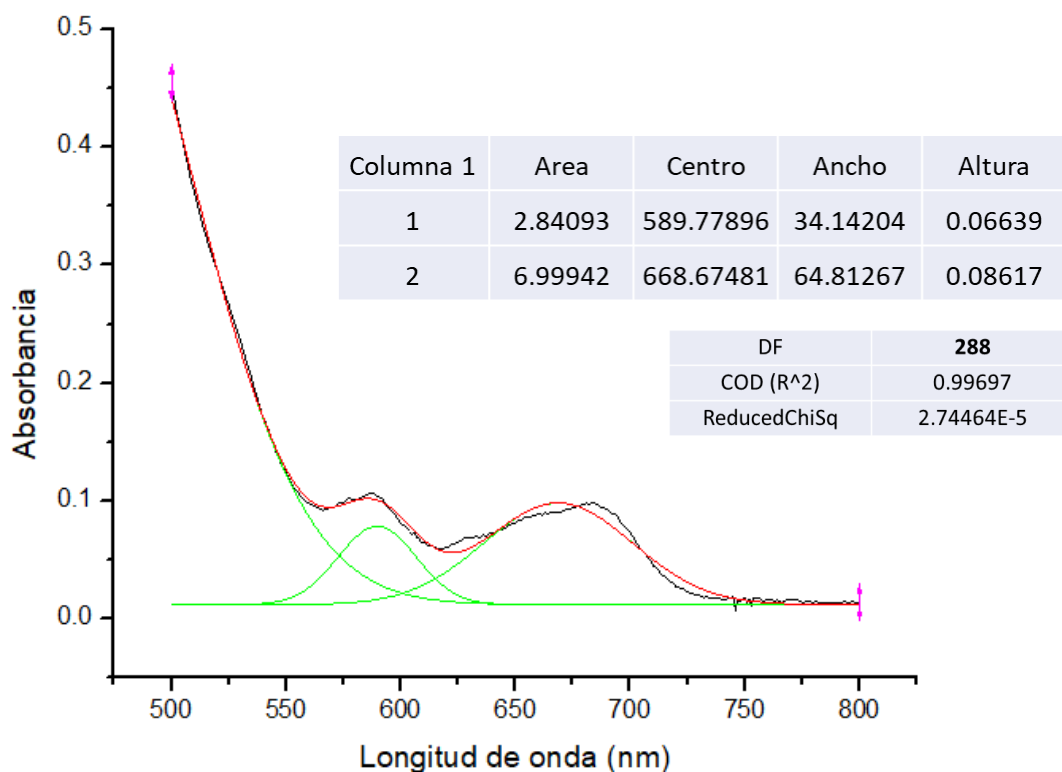


Figura 28. Deconvolución del espectro de UV-vis del complejo $[(LH)_2Co(CH_3CN)]$

Con base al espectro anterior, se propone que el complejo tiene una geometría de bipirámide trigonal ya que las bandas de absorción aparecen en el rango de complejos pentacoordinados de Co^{II} con dicha geometría. Siguiendo el Diagrama esquemático de correlación para un entorno BPT, las transiciones observadas en el espectro son: la primera en $\lambda_{\text{max}} = 589 \text{ nm}$ correspondiente a la transición ${}^4\text{A}_2'(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_2'(\text{P})$, mientras que la segunda en 668 nm ${}^4\text{A}_2'(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{E}''(\text{P})$ [64]. Esta geometría es correspondiente a la obtenida mediante el análisis estructural mediante difracción de rayos X.

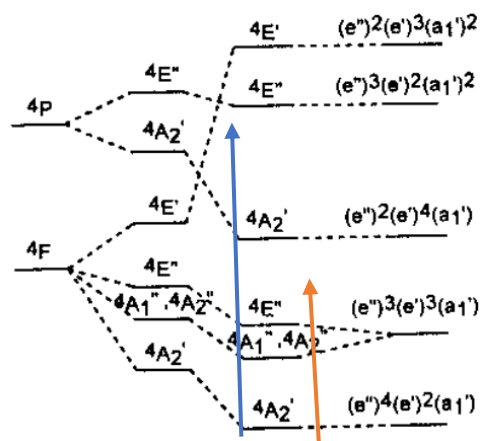


Figura 29. Diagrama esquemático de correlación para un entorno BPT

El espectro de UV-vis del complejo $[(\text{LH})_2\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})]$ presenta una nueva banda de absorción en comparación con el ligante libre (figura 30), dicha banda se observa en 531 nm , la cual fue asignada para transiciones $d-d$. Mientras que las bandas en 313 nm y 368 nm pueden ser asignada a bandas de transferencia de carga Ligante-Metal, la primera del O fenólico y la del N al metal.[51]

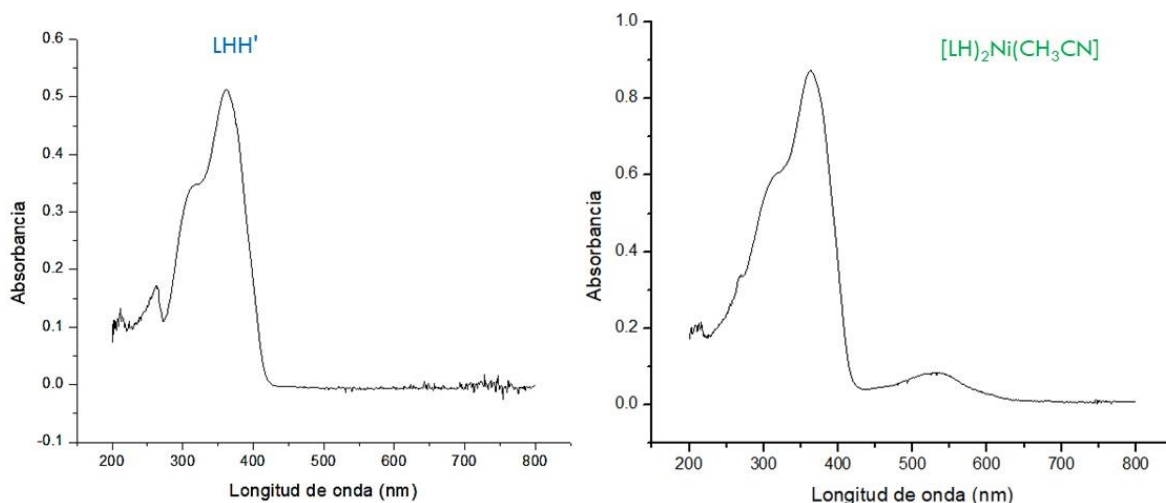


Figura 30. Espectro de UV-vis del ligante libre (LHH') y del complejo [(LH)₂Ni(CH₃CN)]

A través de la deconvolución se confirmó que es solo una señal en $\lambda_{max} = 531\text{nm}$, la cual se asignó a transiciones $d-d$, esta banda de absorción está en el rango de complejos de Ni pentacoordinados con una geometría de pirámide de bases cuadrada distorsionada de bajo espín, los cuales solamente presentan una transición de $^1A_1 \rightarrow ^1E$. [65]

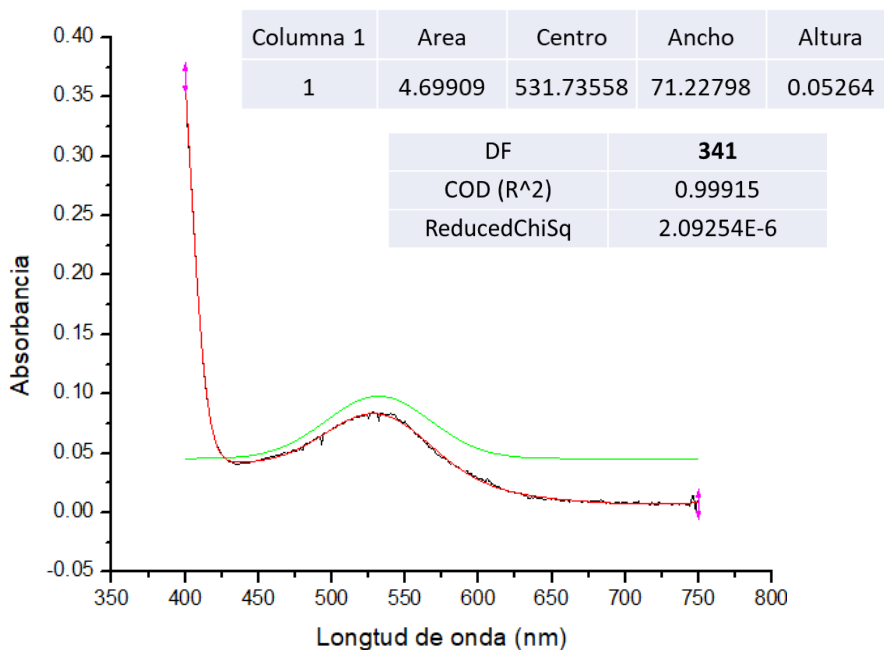


Figura 31. De convolución del espectro de UV-vis del complejo [(LH)₂Ni(CH₃CN)]

En la **figura 32** podemos observar el diagrama de correlación de orbitales *d* en una geometría de pirámide de base cuadrada, en donde $1A_1$ está energéticamente por debajo de $1E_1$ y es donde se da la transición. Con base a esto se propone que la geometría del complejo $[(LH)_2Ni(CH_3CN)]$. [66]

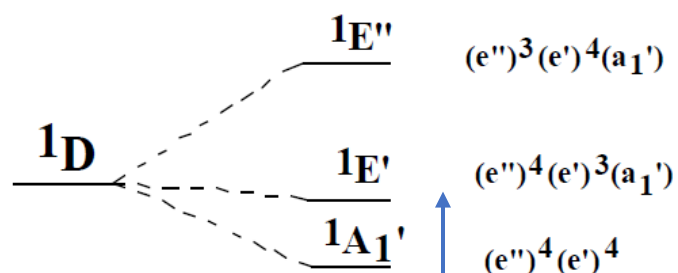


Figura 32. Diagrama de correlación de orbitales *d* en una geometría de pirámide de base cuadrada.

El espectro de UV-vis del complejo $[Cu(LH)_2]$ presenta dos bandas de absorción nuevas en comparación con el ligante libre (figura 33), las bandas antes mencionadas pertenecen a transiciones *d-d*. Mientras que las bandas en 312 nm y 341 nm son bandas de transferencia de carga Ligante-Metal.

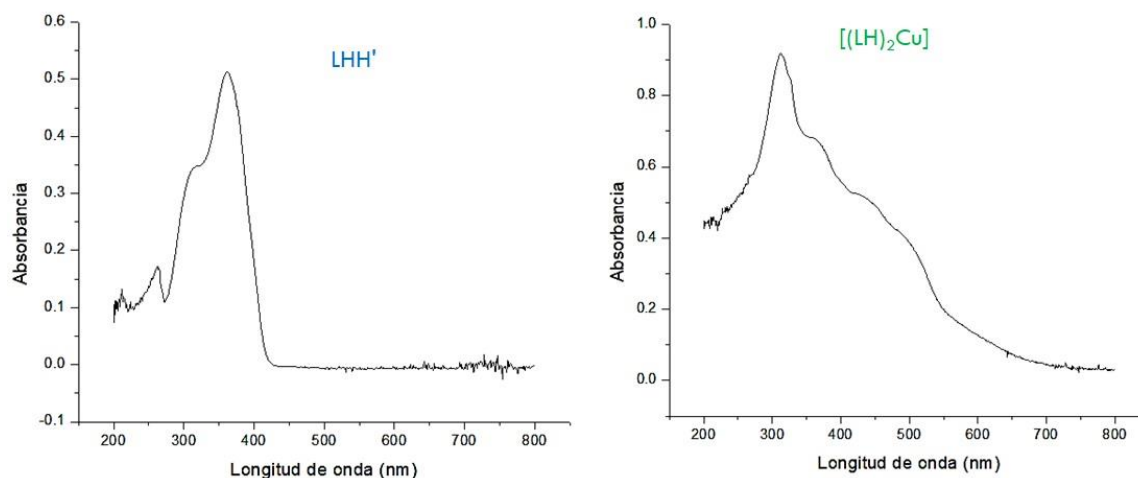


Figura 33. Espectro de UV-vis del ligante libre (LHH') y del complejo $[(LH)_2Cu]$

La deconvolución en la zona de transiciones *d-d* (Figura 20)., muestra dos bandas de absorción la primera en 556 nm y la segunda en 509 nm (Figura 30), las cuales pueden ser $2B_2$ a los estados excitados $2E$ y $2B_1$ respectivamente, dichas transiciones pertenecen a una geometría tetraédrica distorsionada, debido a esto

observamos dos bandas, ya que en una geometría de cuadro plano sin distorsión solo se observaría una sola banda ancha.[65]

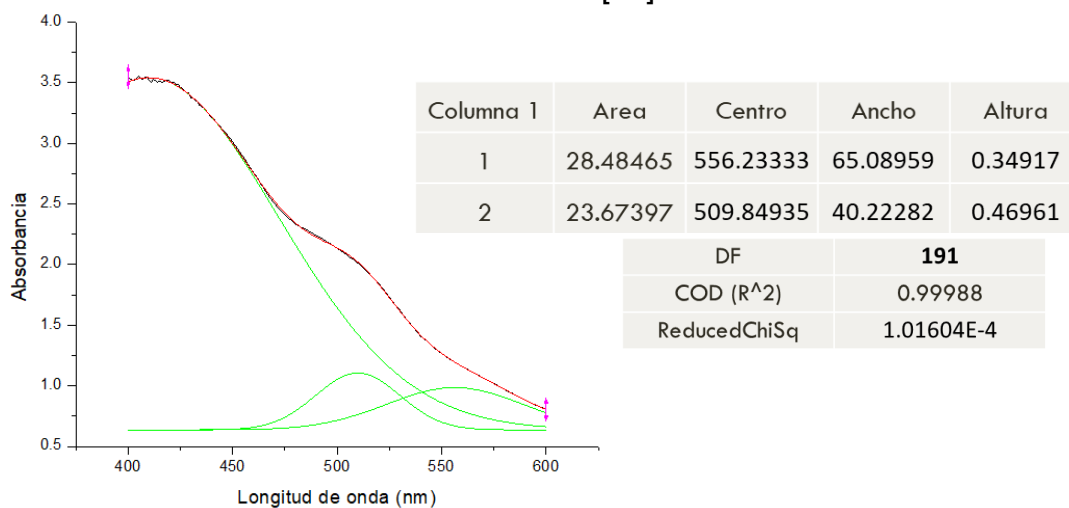


Figura 34. De convolución del espectro de UV-vis del complejo [(LH)₂Cu]

Análisis mediante espectrometría de masas de los complejos metálicos de [(LH)₂Co(CH₃CN)], [(LH)₂Ni(CH₃CN)] y [(LH)₂ZnCH₃CN]

Otro de los análisis para la caracterización de los complejos sintetizados, la cual ayuda a confirmar la formación de los complejos fue la espectrometría de masas con la técnica de impacto electrónico.

Los cristales del complejo [(LH)₂ZnCH₃CN] se emplearon para medir el espectro de masas. En el espectro de masas podemos observar que el pico ion molecular corresponde a una estructura con dos ligantes bidentados coordinados al centro metálico (Zn), con una m/z=659, sin embargo, no se observa la coordinación del CH₃CN, debida a que la técnica empleada (EI⁺) disocia al CH₃CN. Después el complejo se fragmenta hasta llegar al ligante libre con un valor de m/z: 298 (Figura 36).

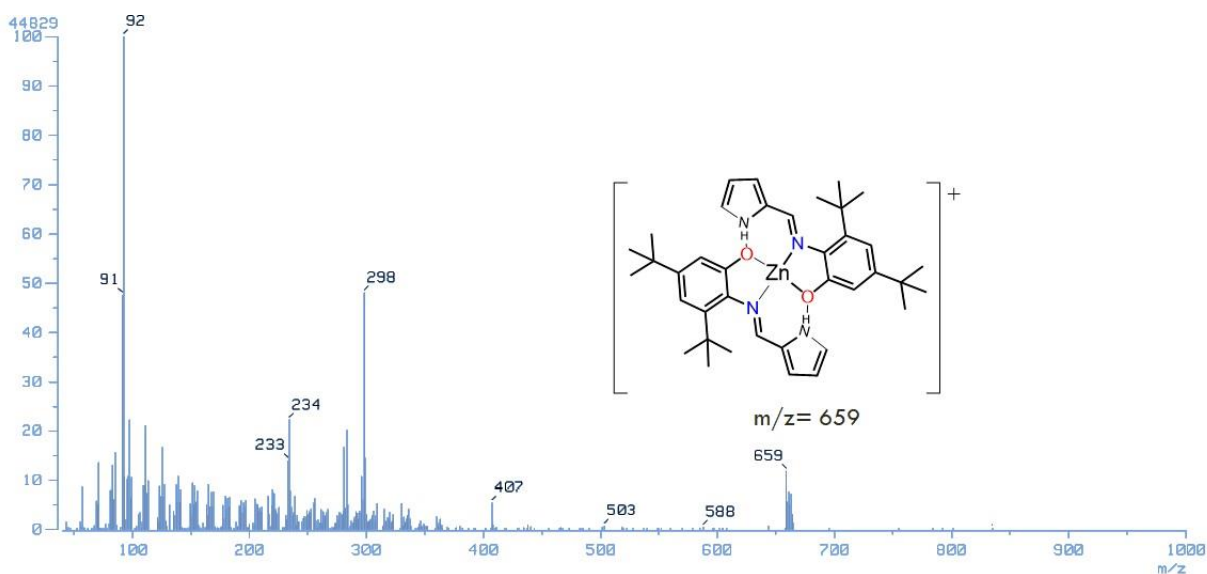


Figura 36. Espectro de masas (EI⁺) del complejo y [(LH)₂ZnCH₃CN]

Se usó el programa Molecular Weight Calculator, para simular el patrón isotópico del pico ion molecular y así poder compararlo con el experimental (Figura 37), estos patrones fueron idénticos por lo que se confirma la formación del complejo de Zn.

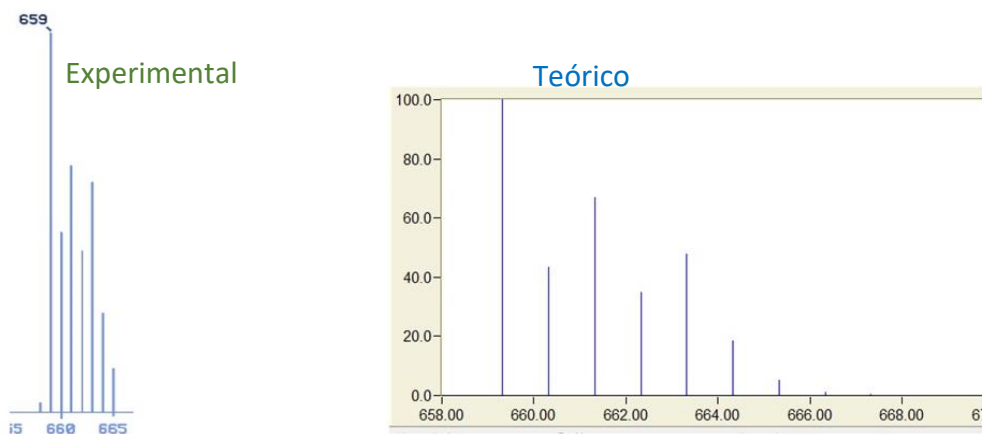


Figura 37. Comparación del patrón isotópico experimental vs calculado del ion molecular del complejo [(LH)₂Zn(CH₃CN)]

El espectro de masas del complejo [(LH)₂Co(CH₃CN)] (Figura 37) muestra un pico ion molecular m/z= 654 correspondiente a una estructura similar al complejo de [(LH)₂Zn(CH₃CN)], en la que dos ligantes se coordinan de manera bidentada al Co

sin la coordinación del CH₃CN. También se observa el valor de m/z= 298 correspondiente al ligante libre (figura 38).

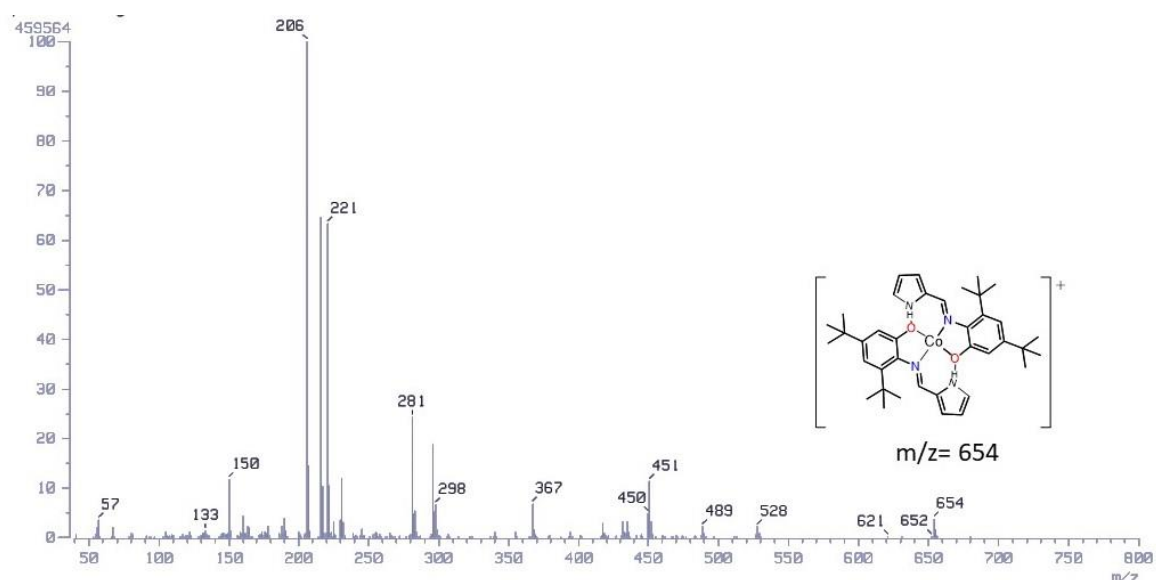


Figura 38. Espectro de masas (EI⁺) del complejo [(LH)₂Co(CH₃CN)]

También se calculó el patrón isotópico del pico del ion molecular para compararlo con el experimental (Figura 39); estos patrones fueron idénticos por lo que se confirma la formación del complejo de Co.

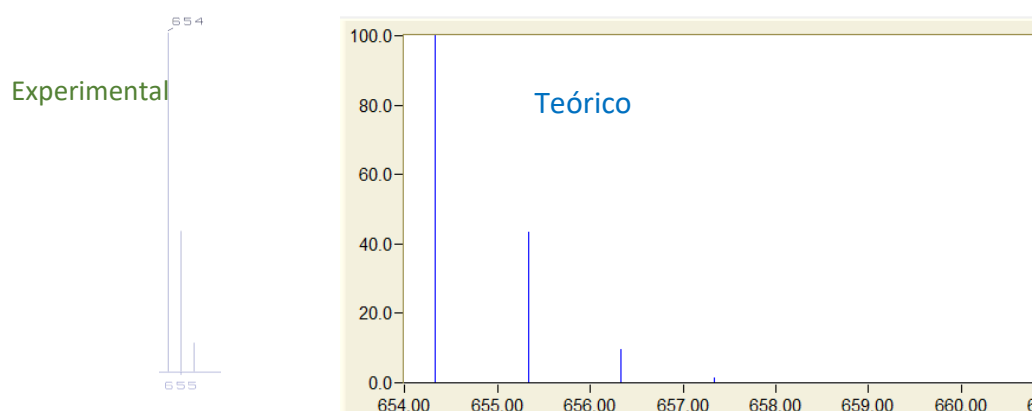


Figura 39. Comparación del patrón isotópico experimental vs calculado del ion molecular del complejo [(LH)₂Co(CH₃CN)]

El espectro de masas del complejo [(LH)₂Ni(CH₃CN)] (figura 40) muestra un pico ion molecular de m/z= 653, correspondiente a una estructura análoga al complejo de [(LH)₂Zn(CH₃CN)], con dos ligandos bidentados coordinados al Ni, sin embargo por

medio de esta técnica no se puede definir si tiene el CH₃CN coordinado, ya que la técnica (EI⁺) lo disocia.

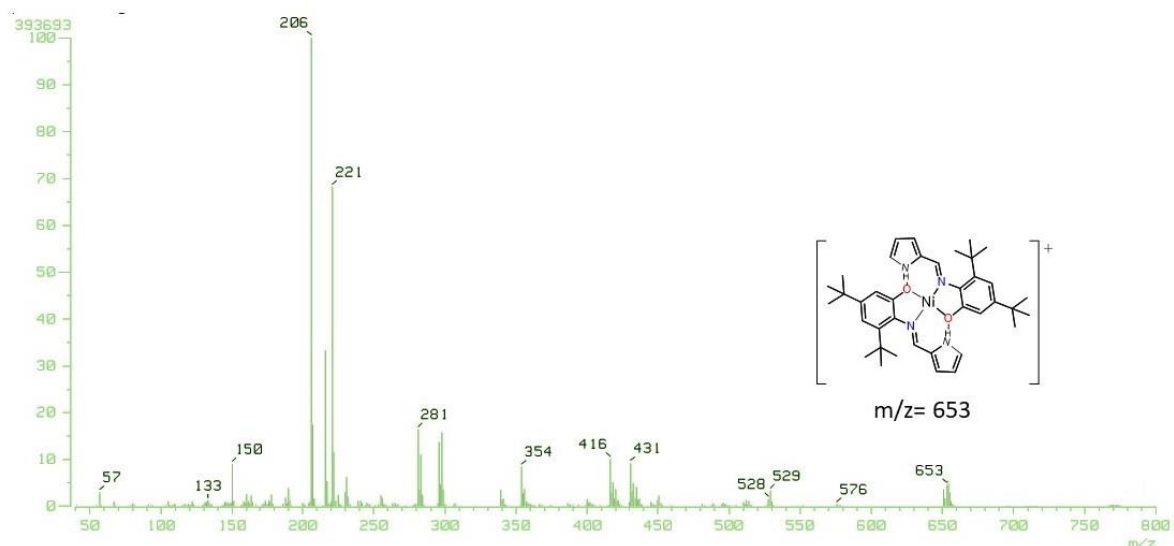


Figura 40. Espectro de masas (EI⁺) del complejo [(LH)₂Ni(CH₃CN)]

La distribución isotópica teórica del pico ion del molecular corresponde a la experimental (figura 41), por lo que se puede confirmar la formación del complejo de Ni.

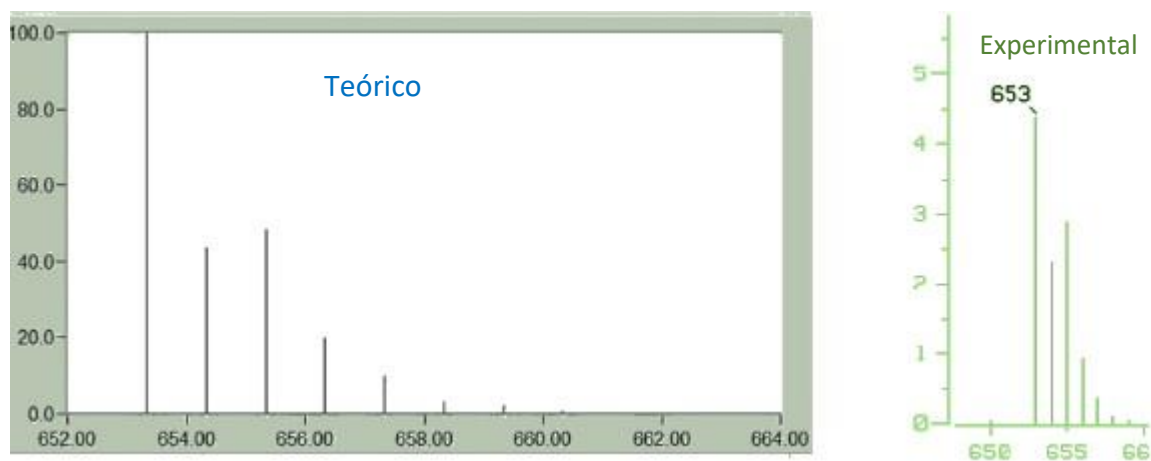


Figura 41. Comparación del patrón isotópico experimental vs calculado del ion molecular del complejo [(LH)₂Ni(CH₃CN)]

Aplicación de los complejos en análisis de la reducción electroquímica del CO₂ mediante voltametría cíclica

Previo a las pruebas de reducción de CO₂, es necesario conocer los potenciales de reducción de los centros metálicos en los complejos, así también la voltametría cíclica del ligante libre para determinar sus procesos redox.

Análisis de voltametría cíclica del ligante LHH'

El voltamperograma del ligante libre (LHH') (Figura 42) muestra que es activo en electroquímica ya que se observa un proceso de reducción no reversible con un potencial de pico catódico en -2.29 vs Fc/Fc⁺ perteneciente a LHH'/(LHH')⁻, esta señal provoca dos señales de oxidación -0.79 y -0.46 vs Fc/Fc⁺; esas señales podrían ser ligantes reducidos que tienen distintas conformaciones y por ello distintas E_{ox}, sin embargo es difícil de asegurar esto; el proceso electroquímico es irreversible, lo que significa que tiene una la velocidad de transferencia de electrones lenta, por lo que se necesitan mayores potenciales de electrodo e impulsar la transferencia de electrones y registrar la corriente en el potenciostato. Además, que la diferencia de voltaje entre pico de reducción y los picos de oxidación (ΔE_{pp}) superan los 57 mV. [67]

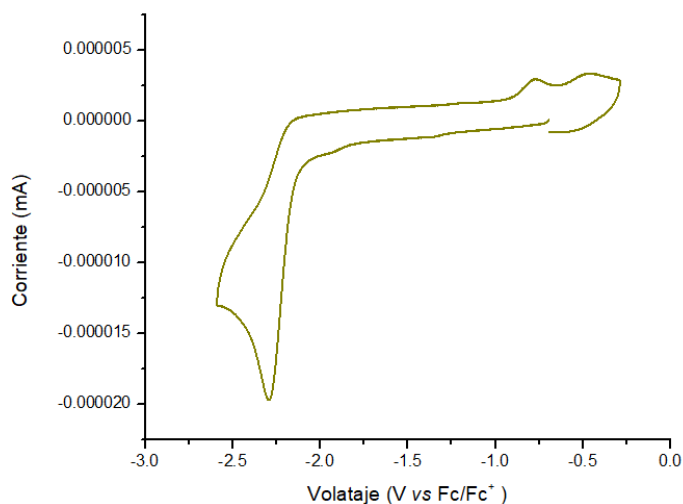


Figura 42. Voltamperograma en sentido catódico inicial del ligante LHH' 0.01 mol en CH₃CN bajo atmosfera de N₂, electrolito Bu₄NPF₆ 0.1 mol

Al observar que el ligante presenta procesos electroquímicos, se realizó su CV bajo atmosfera de CO₂. En el voltamperograma (figura 43) se observa que es similar al que esta bajo atmosfera de N₂, sin embargo, el pico catódico se desplaza a -2.31 V vs Fc/Fc⁺ y un aumento en la corriente de 0.000007 mA, esto da indicio que el ligante está transfiriendo electrones al CO₂. Esto puede deberse a que se desprotona el NH del pirrol y de esta manera se funcionalice el ligante.

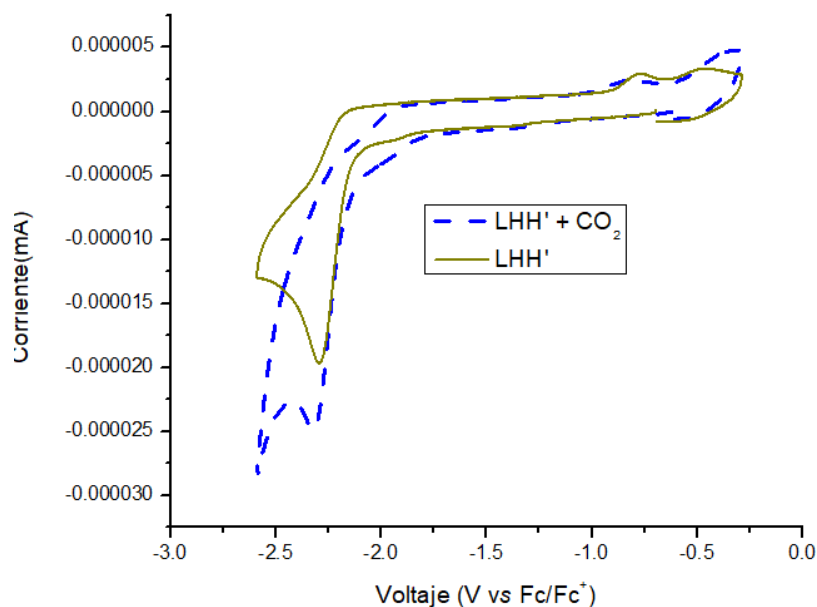


Figura 43. Voltamperograma en sentido catódico del ligante libre 0.01 mol en CH₃CN bajo atmosfera de CO₂, electrolito Bu₄NPF₆ 0.1 mol.

Análisis de voltametría cíclica del complejo [(LH)₂Cu]

El complejo [(LH)₂Cu] también fue caracterizado por voltametría cíclica, su voltamperograma muestra dos nuevos procesos de reducción no reversibles en comparación con el ligante libre (Figura 44). El primer pico de reducción se observa en -1.05 V vs Fc⁺/Fc la cual puede ser asignada reducción de [(LH)₂Cu^{II}(CH₃CN)_n]/[(LH)₂Cu^I(CH₃CN)_n] y el segundo en -1.35 V vs Fc/Fc⁺. correspondiente a [(LH)₂Cu^{II}]/[(LH)₂Cu^I]. Este último proceso se puede comprar y dar indicios de la geometría alrededor de Cu^{II}, ya que, Singh Bk[51] propone que un proceso reversible de Cu^{II}/Cu^I con E_{p1/2}= -1.33 V vs Fc/Fc⁺. para una geometría

de coordinación intermedia entre los planos cuadrados y tetraédricos alrededor de Cu^{II} . (figura 17)

Existen estudios en los que se ha demostrado que en complejos metálicos coordinados a dos ligantes bidentados, producen dos picos de reducción. Para explicar dichos picos, Neves[68, 69] propone que en solución existen dos especies en sistemas similares, en nuestro caso son $[(\text{LH})_2\text{Cu}]$ y $[(\text{LH})_2\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_n]$, las cuales presentan eventos redox $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ en distintos potenciales.

Además de estos dos procesos también se observa la reducción del NH del ligante en -2.25V vs Fc/Fc^+

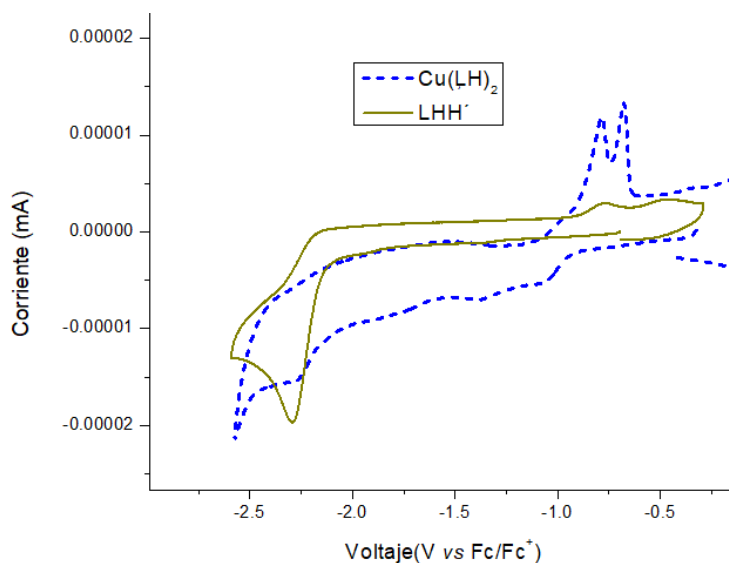


Figura 44. Voltamperograma en sentido catódico del complejo $[(\text{LH})_2\text{Cu}]$ 0.001 mol en CH_3CN bajo atmosfera de N_2 , electrolito Bu_4NPF_6 0.1 mol

Al observar que el complejo presenta procesos de reducción a potenciales óptimos ($-1.05\text{ V vs Fc/Fc}^+$), se empleó como catalizador para la reducción electroquímica de CO_2 . En el voltamperograma se puede observar el incremento de la corriente, ya que el complejo es activo en la reducción electrocatalítica de CO_2 . Dicho aumento es de un orden de magnitud de 0.00002 mA en el complejo sin CO_2 a 0.00020 mA una vez agregado el CO_2 , esto es debido a la transferencia de electrones del centro metálico hacia el CO_2 . El evento catalítico se lleva en un potencial de reducción de pico catódico de $-2.80\text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$. (Figura 45)

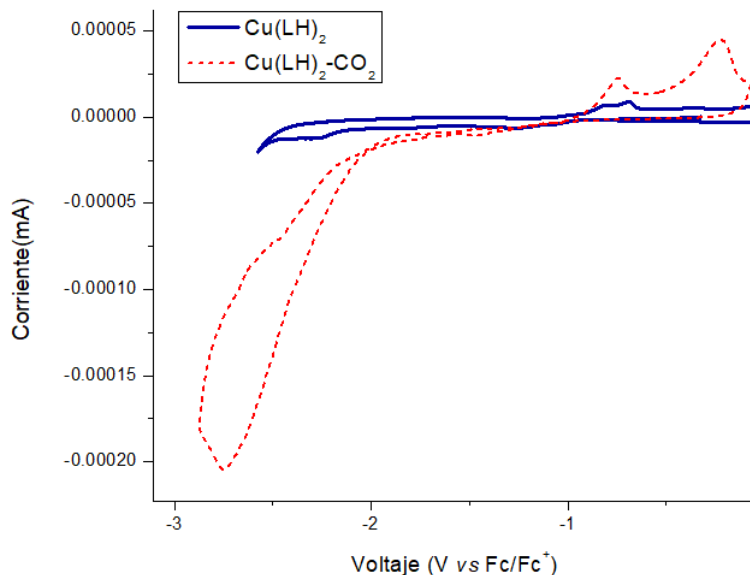


Figura 45. Voltamperograma en sentido catódico del complejo [(LH)₂Cu] 0.01 mol en CH₃CN bajo atmosfera de CO₂, electrolito Bu₄NPF₆ 0.1 mol.

Después de observar que el complejo de Cu presentó actividad catalítica en la reducción electroquímica del CO₂, se añadió una fuente protónica para facilitar reducción del CO₂ mediante la transferencia de protones y así obtener compuestos de valor agregado. La fuente protónica fue 1 equivalente de ácido *p*-toluensulfónico. El voltamperograma muestra que la corriente aumentó en comparación con el complejo bajo atmosfera de N₂ y el complejo en disolución saturada con CO₂, esto es causado por la transferencia de electrones del centro metálico al CO₂ acoplada a la transferencia de protones. El pico catódico de reducción se observa un ligero corrimiento a -2.77 V vs Fc/Fc⁺ en comparación con el valor obtenido sin la adición del ácido (-2.80 V vs Fc/Fc⁺). (Figura 46)

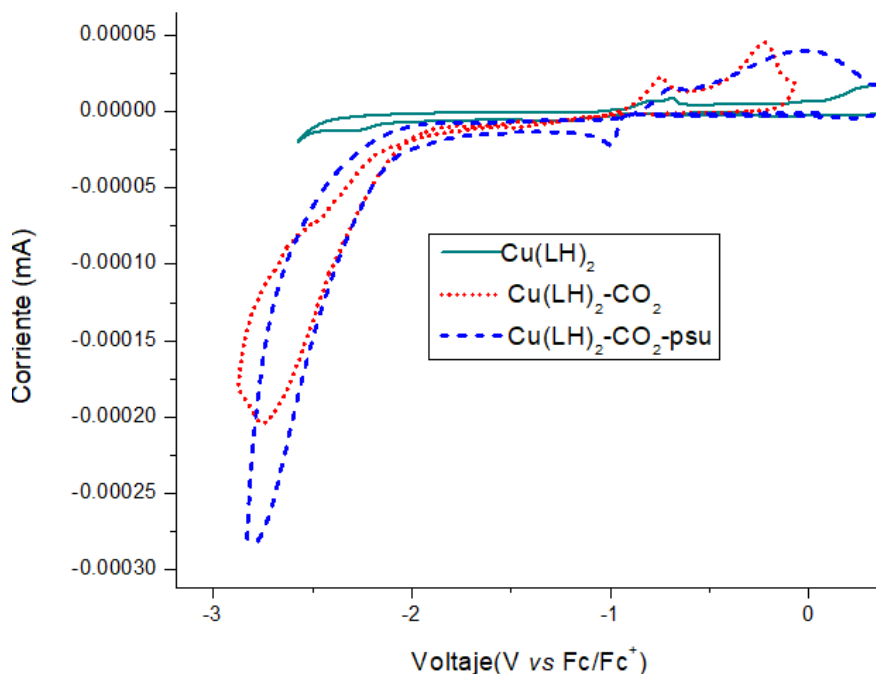


Figura 46. Voltamperograma en sentido catódico del complejo $[(LH)_2Cu]$ 0.01 mol y 1 eq de ácido *p*-sulfónico en CH_3CN bajo atmosfera de CO_2 , electrolito Bu_4NPF_6 0.1 mol

Análisis de voltametría cíclica del complejo $[(LH)_2Zn(CH_3CN)]$

EL complejo de Zn también se caracterizó mediante voltametría cíclica y se comparó con la del ligante libre (figura 47). En el voltamperograma del complejo de Zn es muy parecido al del ligante libre, sin embargo, se observan dos procesos de electroquímicos no reversibles, los procesos son de la reducción de un ligante coordinado con un pico catódico en $-1.29 V$ vs Fc/Fc^+ y la segunda en $-2.15 V$ vs Fc/Fc^+ del segundo ligante coordinado, al reducirse al ligante puede desprotonarse y provoca que los dos procesos de reducción sean irreversibles.

Existen estudios con complejos de Zn soportados en porfirinas en los que proponen la funcionalización de los ligantes (ligantes no inocentes), lo cual provoca que los complejos de Zn funcionen como catalizadores en la reducción electroquímica del CO_2 . [70, 71]

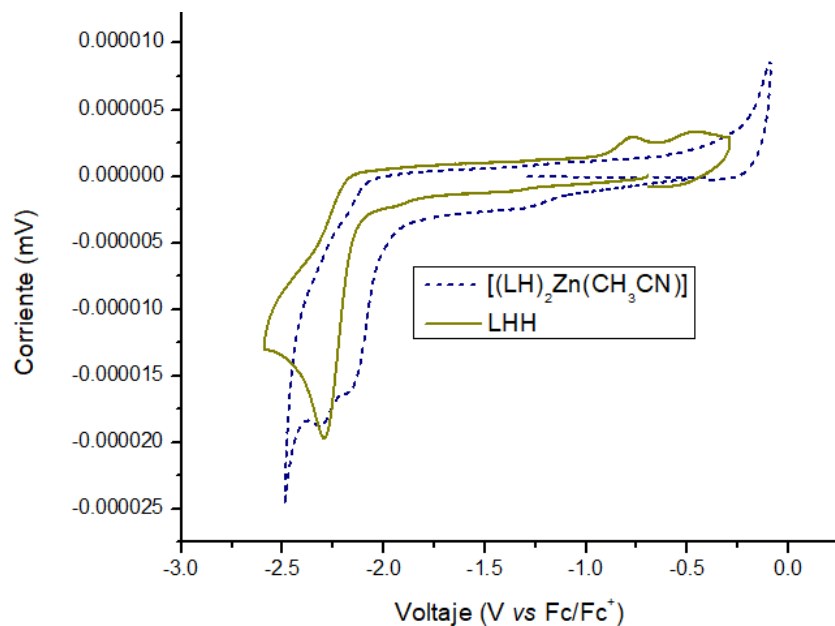


Figura 47. Comparación de voltamperogramas en sentido catódico inicial del ligante LHH' 0.01 mol y del complejo [(LH)₂Zn(CH₃CN)] en CH₃CN bajo atmosfera de N₂, electrolito Bu₄NPF₆ 0.1 mol

El complejo de Zn se probó para la reducción electroquímica de CO₂ (figura 48), el cual presentó actividad catalítica. Se observa en el voltamperograma la transferencia de electrones al aumentar la corriente en el pico catódico de reducción en $-2.33 \text{ V vs Fc/Fc}^+$. Esta actividad catalítica del complejo de Zn puede ser debido a que al descoordinarse el CH₃CN existe un sitio de coordinación disponible, el cual puede ser ocupado por el CO₂, además de la propuesta de la funcionalización del ligante al desprotonarse del NH del pirrol. Cabe destacar que la reducción del CO₂ se llevó a cabo a 0.7 V vs Fc/Fc^+ más positivos, ya que el valor de $\text{CO}_2 + 1\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_2^{\bullet-}$ es de $2.99 \text{ V vs Fc/Fc}^+$

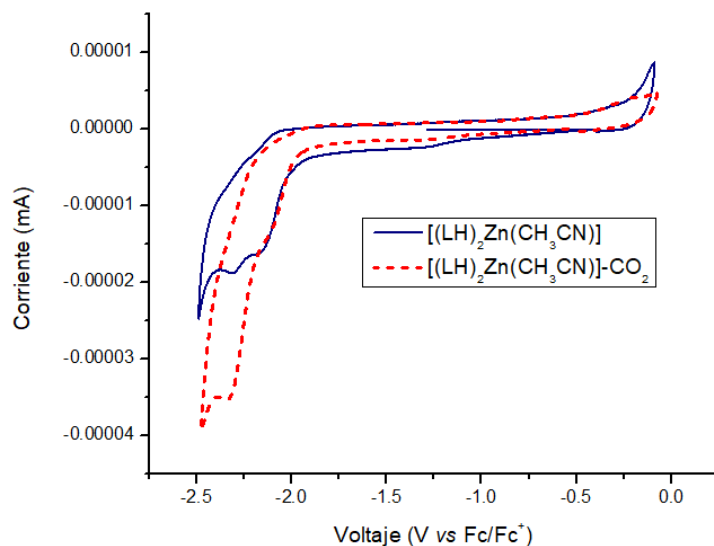


Figura 48. Comparación de Voltamperogramas en sentido catódico del [(LH)₂Zn(CH₃CN)] y del complejo [(LH)₂Zn(CH₃CN)]+CO₂ en CH₃CN bajo atmosfera de CO₂, electrolito Bu₄NPF₆ 0.1 mol

Por último, se agregó un equivalente de ácido *p*-toluensulfónico; sin embargo, en el voltamperograma no se observa el aumento de corriente, esto se puede deber a lo anteriormente propuesto, que se deprotona el NH del pirrol y es lo que reacciona con CO₂, provocando un ataque nucleofílico al CO₂, resultando en un ligante funcionalizado pirrol-carbamato, por eso cuando le agregamos la fuente protónica no hay cambio en la corriente, por lo que se observa una nueva señal en -1.42 V vs Fc/Fc+ perteneciente al protón ácido libre.[72] (Figura 49)

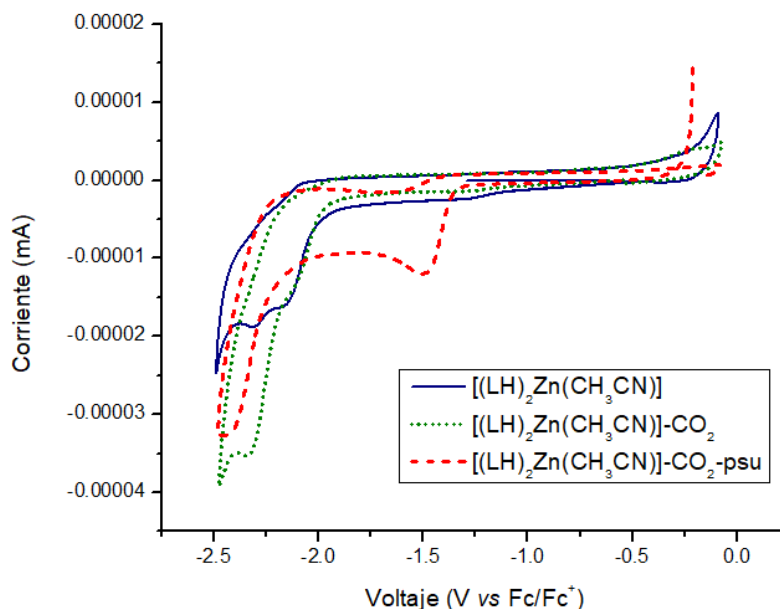


Figura 49. Comparación de Voltamperogramas en sentido catódico inicial del $[(LH)_2Zn(CH_3CN)]$ y del complejo $[(LH)_2Zn(CH_3CN)] + CO_2 + \text{ácido}$ en CH_3CN bajo atmosfera de CO_2 , electrolito Bu_4NPF_6 0.1 mol

Análisis de voltametría cíclica de los complejos $[(LH)_2Co(CH_3CN)]$ y $[(LH)_2Ni(CH_3CN)]$

Los complejos de Co y Ni también fueron probados como electrocatalizadores en la reducción electroquímica de CO_2 ; sin embargo, no presentaron ninguna actividad catalítica, se puede observar en los voltamperogramas (figura 49) que bajo atmosfera de N_2 la corriente aumenta en comparación cuando se cambia por atmosfera de CO_2 (Figura 50) Expansiones (anexo 6), en la cual la corriente disminuye; este fenómeno puede ser provocado por la reacción entre el complejo que al irse reduciendo puede reaccionar con el CO_2 . Otra razón por lo que no presenta actividad es que pueden estar formando H_2 , de los protones del pirrol sobre todo los de Ni,[73, 74] y en presencia CO_2 puede ser que se funcionalice el ligante (antes de aplicar potencial negativo) y bloquee los sitios de coordinación, sin embargo es difícil de comprobar que suceda esto.

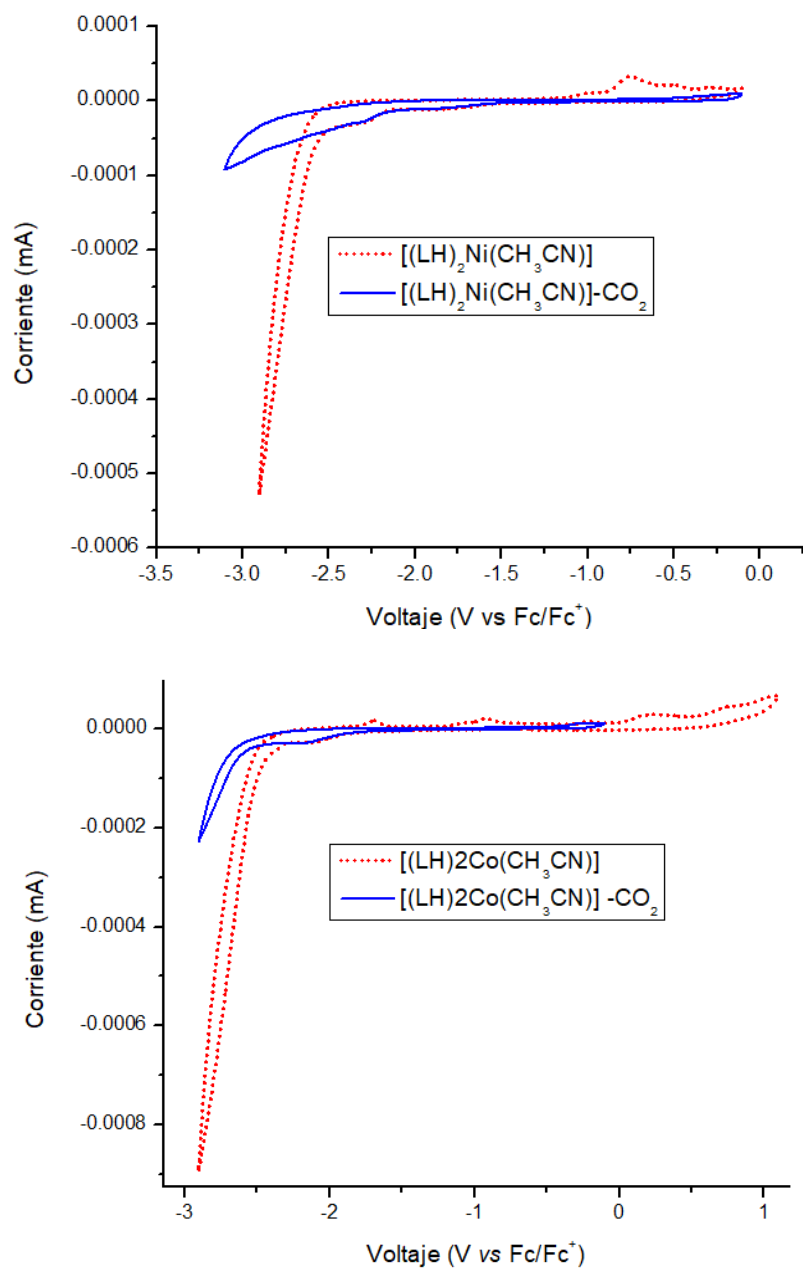


Figura 50. Comparación de Voltamperogramas en sentido catódico inicial de los complejos de Co y Ni bajo atmosfera de N₂ vs atmosfera de CO₂, electrolito Bu₄NPF₆ 0.1 mol

Análisis de difracción de rayos X en polvo del complejo $[(LH)_2Cu]$

El análisis de difracción de polvos cristalino únicamente se realizó al complejo $[LH_2(Cu)]$, el cual indica que el complejo de Cu no es isoestructural a los demás complejos caracterizados mediante difracción de rayos X en monocristal (Figura 51). En el difractograma del complejo $[(LH)_2Cu]$ (figura 51b), muestra baja cristalinidad, los picos no corresponden a ninguna de las dos estructuras obtenidas para $[(LH)_2Zn]$ o $[(LH)_2Zn(CH_3CN)]$. Lo que podría indicar que el compuesto de cobre cristaliza como un polimorfo de alguna de las dos composiciones mencionadas. [75]

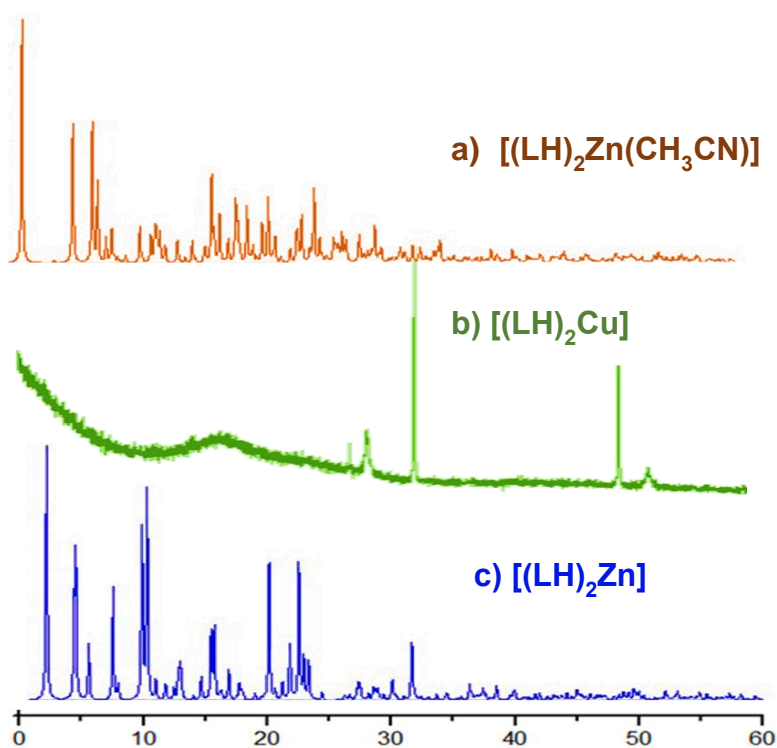


Figura 51. Comparación del espectro experimental de la difracción de rayos X de polvos del complejo $[(LH)_2Cu]$ vs calculados de los complejos $[(LH)_2Zn(CH_3CN)]$ y $[(LH)_2Zn]$.

Conclusiones

- Las rutas de síntesis para el complejo $[(LH)_2Zn(CH_3CN)]$ son óptimas para la obtención de buenos rendimientos. Siendo la metodología B la mejor.
- Con base en los análisis de difracción de rayos X, UV-vis y E.M., la preferencia de la esfera de coordinación en los complejos es de dos ligantes bidentados coordinados al centro metálico, dichas estructuras pueden tener una molécula de CH_3CN coordinada, como es el caso de los complejos de Co y Zn sintetizados mediante la metodología B.
- Mediante el cálculo del parámetro τ_5 se confirma la preferencia de geometría BPT en los complejos $[(LH)_2Zn(CH_3CN)]$ y $[(LH)_2Co(CH_3CN)]$. Mientras que empleando el parámetro τ_4 , se confirma que el complejo $[(LH)_2Zn]$ presenta una geometría tetraédrica distorsionada.
- La difracción de rayos x de los complejos $[(LH)_2Zn(CH_3CN)]$ y $[(LH)_2Co(CH_3CN)]$ muestran que existe un centro de coordinación disponible, ya que tienen una molécula de CH_3CN , la cual es fácil de remover mediante alto vacío. Dicho sitio puede ser ocupado por CO_2 reducido.
- Mediante espectroscopia de UV-vis se logran proponer geometrías para los complejos metálicos de Ni y Cu. El níquel se encuentra pentacoordinado, posiblemente de manera análoga al complejo $[(LH)_2Zn(CH_3CN)]$ y $[(LH)_2Co(CH_3CN)]$, mientras que el cobre se encuentra tetracoordinado, con geometría posiblemente similar al complejo $[(LH)_2Zn]$
- Los complejos de $[(LH)_2Cu]$ y $[(LH)_2Zn(CH_3CN)]$ realizan la activación electroquímica del CO_2 . Siendo el complejo de Cu más activo en la reducción

electrocatalítica del CO_2 , ya que genera una corriente catódica mayor a los demás complejos en las mismas condiciones de operación.

- El complejo de Cu funciona mejor ya que aparentemente existe transferencia de protones del complejo metálico al CO_2 , lo que asiste en la activación del CO_2 .
- El NH del pirrol sin coordinar en los complejos metálicos es un factor importante para la reducción electroquímica del CO_2 , ya que puede ser la fuente de protones en la electrocatálisis, lo cual genere los productos de valor agregado.

Parte experimental

Síntesis del ligante LHH'

(E)-2-(((1H-pirrol-2-yl)metileno)amino)-4,6-di-tert-butilfenol (LHH'). La síntesis de este ligante se realiza vía condensación de 2-amino-4,6-di-terbutilfenol (1.88g, 8.5 mmol) y pirrol-2-carboxaldehído (0.80 g, 8.5 mmol) con reflujo en EtOH durante 4 horas. Al finalizar se evapora el todo el disolvente y se le agrega hexano para su cristalización a una temperatura de -33 °C durante 1 día, se retira la disolución mediante cánula, obteniendo un polvo cristalino color naranja. Este ligante fue muy soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos debido a los sustituyentes terbutilo. Su caracterización fue realizada por IR, RMN ^1H , ^{13}C , espectrometría de masas y espectroscopia UV-Vis. Rendimiento= 1.53 g, 60%. P.f.= 138–140 °C. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 9.24, (s, ^1H , NH); 8.47, (s, ^1H , N=CH); 7.21, (d, $^4\text{JHH} = 2.0$ Hz, ^1H , Ph-H5); 7.12, (d, $^4\text{JHH} = 2.0$ Hz, ^1H , Ph-H3); 7.01, (m, br, ^1H , H α -pirrol); 6.74, (dd, $^4\text{JHH} = 1.2$, Hz, $^3\text{JHH} = 3.5$ Hz, 1H, pirrol-H); 6.34, (dd, $^4\text{JHH} = 1.2$ Hz, $^3\text{JHH} = 3.5$ Hz, 1H, pirrol-H); 1.46, [s, 9H, C(CH $_3$) $_3$]; 1.34, [s, 9H, C(CH $_3$) $_3$] ppm. RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.58 MHz, CDCl_3 , 23 °C): δ 148.00, 141.68, 135.49, 135.05, 131.14, (ipso-Ar); 146.55, (C=N); 122.41, (C α -pirrol); 122.29, (C5-Ph); 116.92, (C γ -pirrol); 111.03, (C β -pirrol); 110.38, (C3-Ph); 35.12, 34.80, (^tBu -ipso), 31.87, 29.65, (^tBu -CH $_3$) ppm. IR (KBr, cm^{-1}): 3421, b, ν (NH); 2964–2862, s, ν (CH alquilo); 1612, s, ν (C=N). E. M. (EI $^+$): m/z 299 (M + 1).

Síntesis de los complejos metálicos

[(LH) $_2$ Zn(CH $_3$ CN)]. La síntesis del complejo se llevó mediante dos metodologías. **Metodología A:** A una disolución del ligante LHH' (150 g 0.50mmol) en 20 mL THF, se agrega KO ^tBu (0.056 g 0.50mmol) y se agita durante 2 horas, después se retira el disolvente; se redisuelve en 15 mL de CH $_3$ CN, a esta disolución se le agrega una disolución de ZnCl $_2$ en 5 mL de CH $_3$ CN y se agita durante 2 horas. Finalmente, para su cristalización se concentra la disolución evaporando la mitad del disolvente, se filtra con cánula y se agrega 3 mL de CHCl $_3$, la disolución se guarda a una

temperatura $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 días. Para aislar los cristales, se filtran mediante cánula y se secan mediante alto vacío, se obtiene cristales color amarillo.

RMN ^1H (500 MHz CDCl_3) δ = 12.18 (s, 1H, NH), 8.46 (s, 1H, CH=N), 7.31(d, ^4JHH = 5 Hz, 1H, H3-Ph) 7.16 (D, ^4JHH =2 Hz, 1H, H5-Ph), 6.78 (m, 1H, H2-pirrol), 6.66 (s.a., 1H, H4-pirrol) 6.19 (m, 1H, H3-pirrol). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 125 MHz, 25°C): δ = 156.56 (C-O), 147.34(C=N), 139.59 (C-N), 138.44 (C2), 134.95 (C4), 129.14 (C-NH-pirrol), 128.08 (C9), 123.84 (C11), 122.51 (C5), 111.03 (C10), 110.30 (C3), 35.68 (C12), 31.91 (C13), 34.70 (C14), 29.95 (C15).

IR (KBr, cm^{-1}): 3393 ν_{sym} (N-H), 2960 ν_{sym} (C-H), 1609 ν_{asym} (C=N), 1474 ν_{asym} (C=C), 1262 ν (C-O), 797 δ (N-H). E. M. (EI⁺): m/z 659. Rendimiento = 66 % (0.202 g) P.f.= $195\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Metodología B: Se disuelven 0.150 g (0.50 mmol) del ligante LHH' en 30 mL THF y se le agregan 0.030 g (1.2 mmol) de NaH al 60% para desprotonar el ligante, la reacción se agita durante 2 horas, al término del tiempo se agrega una disolución de ZnCl_2 (0.068 g 0.50 mmol) en 10 mL de THF y se agita durante 2 horas. Después se remueve todo el disolvente a alto vacío y se agrega 20 mL tolueno para extraer el complejo, se filtra mediante canula. Para su cristalización se evapora por completo el tolueno y se agrega una mezcla de 7 mL de CH_3CN y 3 mL de CH_2Cl_2 , la disolución se guarda a una temperatura de $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 días. Para finalizar se filtra mediante cánula, para separar los cristales y se secan mediante alto vacío. Rendimiento= 59 % (0.137g) P.f.= $195\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$[(\text{LH})_2\text{Co}(\text{CH}_3\text{CN})]$. A una disolución de LHH' (0.150 g 0.5mmol) en 20 mL de THF se agrega KO^tBu (0.056 g 0.50mmol) y se agita durante 2 horas, al finalizar se elimina el disolvente posteriormente, se redissuelve en 15 mL de CH_3CN y se agrega una disolución de CoCl_2 (0.047 g 0.36 mmol) en 5 mL de CH_3CN , la mezcla de reacción se agita durante 2 horas. Finalmente, para su cristalización se elimina la mitad del disolvente, se filtra mediante cánula y se le agrega 3 mL de CHCl_3 , la disolución se guarda una temperatura de -33°C durante 2 días, para separar los cristales y se secan mediante alto vacío. Rendimiento = 63% (0.1495 g) P.f.= $205\text{ }^{\circ}\text{C}$.

IR (KBr, cm^{-1}): 3420 ν_{sym} (N-H), 2960 ν_{sym} (C-H), 1606 ν_{asym} (C=N), 1477 ν_{asym} (C=C), 1259 ν (C-O), 747 δ (N-H). UV-vis: Disolvente CH_3CN $\lambda_{\text{max}} = 589 \text{ nm}$, 668 nm E. M. (EI⁺): m/z 652.

[(LH)₂Ni(CH₃CN)]. A una disolución de **LHH'** (0.150 g 0.5mmol) en 20 mL de THF se agrega KO^tBu (0.056 g 0.50mmol) y se agita durante 2 horas, al finalizar se elimina el disolvente posteriormente se redisuelve en 20 mL de CH_3CN y se agrega una disolución de CoCl_2 (0.047 g 0.36 mmol) en 10 mL de CH_3CN , la mezcla de reacción se agita durante 2 horas. Finalmente, para su cristalización se elimina la mitad del disolvente, se filtra mediante cánula y se le agrega 3 mL de CHCl_3 , la disolución se guarda una temperatura de -33°C durante 2 días. Se obtiene un polvo cristalino color café. Rendimiento = 61% (0.1471 g) P.f.= 215°C .

IR (KBr, cm^{-1}): 3390 ν_{sym} (N-H), 2960 ν_{sym} (C-H), 1615 ν_{asym} (C=N), 1483 ν_{asym} (C=C), 1259 ν (C-O), 741 δ (N-H). UV-vis: Disolvente CH_3CN $\lambda_{\text{max}} = 531 \text{ nm}$. E. M. (EI⁺): m/z 653.

[(LH)₂Cu]. A una disolución de **LHH'** (0.150 g 0.5mmol) en THF se agrega KO^tBu (0.056 g 0.50mmol) y se agita durante 2 horas, al finalizar se elimina el disolvente posteriormente se redisuelve en CH_3CN y se agrega una disolución de CuCl_2 (0.047 g 0.36 mmol), la mezcla de reacción se agita durante 2 horas. Finalmente, para su cristalización se elimina la mitad del disolvente, se filtra mediante cánula y se le agrega 3 mL de CHCl_3 , la disolución se guarda una temperatura de -33°C durante 2 días. Se obtiene un polvo cristalino color rojo. Rendimiento = 62% (0.1493 g) P.f.= 225°C .

IR (KBr, cm^{-1}): 3417 ν_{sym} (N-H), 2957 ν_{sym} (C-H), 1612 ν_{asym} (C=N), 1471 ν_{asym} (C=C), 1250 ν (C-O), 738 δ (N-H). UV-vis: Disolvente CH_3CN $\lambda_{\text{max}} = 509 \text{ nm}$, 556 nm.

Electroquímica

Todas las medidas se tomaron de un potencióstato CH instruments 1200b, en una celda (15 mL) de tres electrodos, con un electrodo de trabajo de carbón vítreo de 3 mm de diámetro, alambre de platino como contraelectrodo y un electrodo de referencia de Ag^+/Ag con una disolución de bromuro de tetra-*n*-butilamonio (Bu_4NBr)

en CH₃CN El electrolito soporte utilizado en todos los experimentos fue hexafluorofosfato de tetra-*n*-butilamonio (Bu₄NPF₆) 0.1 mol L⁻¹ en 5 mL de CH₃CN. A esta disolución se agrega el complejo metálico, el cual debe tener una concentración cien veces menor a la del electrolito, se agita hasta disolver por completo al complejo metálico.

Una vez disuelto el complejo metálico se desplaza el O₂ mediante burbujeo de N₂ y se corre el análisis, el cual siempre empieza en sentido catódico. Después se desplaza el N₂, burbujeando CO₂ y nuevamente se corre el análisis para observar si existe actividad catalítica. A continuación, se agrega un equivalente de ácido *p*-toluenesulfónico, como fuente protónica y se burbujea nuevamente CO₂ para correr el análisis. Por último, se agrega ferroceno y nuevamente se burbujea CO₂ para tomar como referencia el proceso redox del ferroceno.

Bibliografía

1. Myers, S.S., et al., *Climate Change and Global Food Systems: Potential Impacts on Food Security and Undernutrition*. Annual Review of Public Health, 2017. **38**(1): p. 259-277.
2. Beer, C., et al., *Terrestrial Gross Carbon Dioxide Uptake: Global Distribution and Covariation with Climate*. Science, 2010. **329**(5993): p. 834-838.
3. Gillett, N.P., et al., *Ongoing climate change following a complete cessation of carbon dioxide emissions*. Nature Geoscience, 2011. **4**: p. 83.
4. Peters, G.P., et al., *Towards real-time verification of CO₂ emissions*. Nature Climate Change, 2017. **7**(12): p. 848-850.
5. Baker, H.S., et al., *Higher CO₂ concentrations increase extreme event risk in a 1.5 °C world*. Nature Climate Change, 2018. **8**(7): p. 604-608.
6. Cuéllar-Franca, R.M. and A. Azapagic, *Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts*. Journal of CO₂ Utilization, 2015. **9**: p. 82-102.
7. Boodoo, K.S., et al., *Gravel bars are sites of increased CO₂ outgassing in stream corridors*. Scientific Reports, 2017. **7**(1): p. 14401.
8. Myers, S.S., *Planetary health: protecting human health on a rapidly changing planet*. The Lancet, 2017. **390**(10114): p. 2860-2868.
9. Doney, S.C., et al., *Ocean Acidification: The Other CO₂ Problem*. Annual Review of Marine Science, 2009. **1**(1): p. 169-192.
10. Landschützer, P., et al., *Strengthening seasonal marine CO₂ variations due to increasing atmospheric CO₂*. Nature Climate Change, 2018. **8**(2): p. 146-150.
11. Terwel, B.W. and D.D.L. Daamen, *Initial public reactions to carbon capture and storage (CCS): differentiating general and local views*. Climate Policy, 2012. **12**(3): p. 288-300.
12. Alcalde, J., et al., *Estimating geological CO₂ storage security to deliver on climate mitigation*. Nature Communications, 2018. **9**(1): p. 2201.
13. Hu, B., C. Guild, and S.L. Suib, *Thermal, electrochemical, and photochemical conversion of CO₂ to fuels and value-added products*. Journal of CO₂ Utilization, 2013. **1**: p. 18-27.

14. Qiao, J., et al., *A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels*. Chemical Society Reviews, 2014. **43**(2): p. 631-675.
15. Kuhl, K., *Electrochemical reduction of carbon dioxide on transition metal surfaces*, in *DEPARTMENT OF CHEMISTRY AND THE COMMITTEE ON GRADUATE STUDIES OF STANFORD UNIVERSITY*. 2013, STANFORD UNIVERSITY.
16. Appel, A.M., et al., *Frontiers, Opportunities, and Challenges in Biochemical and Chemical Catalysis of CO₂ Fixation*. Chemical Reviews, 2013. **113**(8): p. 6621-6658.
17. Gennaro, A., et al., *Mechanism of the electrochemical reduction of carbon dioxide at inert electrodes in media of low proton availability*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1996. **92**(20): p. 3963-3968.
18. Windle, C.D. and R.N. Perutz, *Advances in molecular photocatalytic and electrocatalytic CO₂ reduction*. Coordination Chemistry Reviews, 2012. **256**(21–22): p. 2562-2570.
19. Sampson, M.D., et al., *Manganese Catalysts with Bulky Bipyridine Ligands for the Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide: Eliminating Dimerization and Altering Catalysis*. Journal of the American Chemical Society, 2014. **136**(14): p. 5460-5471.
20. Costentin, C., M. Robert, and J.-M. Savéant, *Catalysis of the electrochemical reduction of carbon dioxide*. Chemical Society Reviews, 2013. **42**(6): p. 2423-2436.
21. Schneider, J., et al., *Nickel(ii) macrocycles: highly efficient electrocatalysts for the selective reduction of CO₂ to CO*. Energy & Environmental Science, 2012. **5**(11): p. 9502-9510.
22. Berardi, S., et al., *Molecular artificial photosynthesis*. Chemical Society Reviews, 2014. **43**(22): p. 7501-7519.
23. Kang, P., T.J. Meyer, and M. Brookhart, *Selective electrocatalytic reduction of carbon dioxide to formate by a water-soluble iridium pincer catalyst*. Chemical Science, 2013. **4**(9): p. 3497-3502.
24. Lu, Q. and F. Jiao, *Electrochemical CO₂ reduction: Electrocatalyst, reaction mechanism, and process engineering*. Nano Energy, 2016. **29**: p. 439-456.
25. Jhong, H.-R.M., S. Ma, and P.J.A. Kenis, *Electrochemical conversion of CO₂ to useful chemicals: current status, remaining challenges, and future opportunities*. Current Opinion in Chemical Engineering, 2013. **2**(2): p. 191-199.

26. Jones, J.-P., G.K.S. Prakash, and G.A. Olah, *Electrochemical CO₂ Reduction: Recent Advances and Current Trends*. Israel Journal of Chemistry, 2014. **54**(10): p. 1451-1466.
27. Oh, Y. and X. Hu, *Organic molecules as mediators and catalysts for photocatalytic and electrocatalytic CO₂ reduction*. Chemical Society Reviews, 2013. **42**(6): p. 2253-2261.
28. Hori, Y., et al., *Electrochemical Reduction of CO at a Copper Electrode*. The Journal of Physical Chemistry B, 1997. **101**(36): p. 7075-7081.
29. Padila, G.H., *Estudio de ala reducción electroquímica del CO₂, empleando Zn en distintos medios de reacción.*, in *CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO TECNOLÓGICO DE ELECTROQUÍMICA*. 2017. p. 56.
30. Wu, J., et al., *CO₂ Reduction: From the Electrochemical to Photochemical Approach*. Advanced Science, 2017. **4**(11): p. 1700194.
31. Francke, R., B. Schille, and M. Roemelt, *Homogeneously Catalyzed Electroreduction of Carbon Dioxide—Methods, Mechanisms, and Catalysts*. Chemical Reviews, 2018. **118**(9): p. 4631-4701.
32. Kang, P., et al., *Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide: Let the Molecules Do the Work*. Topics in Catalysis, 2015. **58**(1): p. 30-45.
33. Furuya, N. and S. Koide, *Electroreduction of carbon dioxide by metal phthalocyanines*. Electrochimica Acta, 1991. **36**(8): p. 1309-1313.
34. Furuya, N. and K. Matsui, *Electroreduction of carbon dioxide on gas-diffusion electrodes modified by metal phthalocyanines*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1989. **271**(1): p. 181-191.
35. Losada, J., et al., *Electrocatalytic reduction of O₂ and CO₂ with electropolymerized films of polypyrrole cobalt(II) Schiff-base complexes*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1995. **398**(1): p. 89-93.
36. Udugala-Ganehenege, M.C.R.P.a.M.Y., *Electrocatalytic Activity of (Bis(salicylaldehyde)ethylenediamino)Ni(II) Complex for CO₂ Reduction*. Journal of Environmental Science and Development 2016(7): p. 9-94.
37. Graham, D. *STANDARD OPERATING PROCEDURES FOR CYCLIC VOLTAMMETRY*. 2018 [cited 2018; Available from: <https://sop4cv.com/index.html>].
38. Chorkendorff I., N.J.W., *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. ,Second Edition ed, ed. W. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2007.

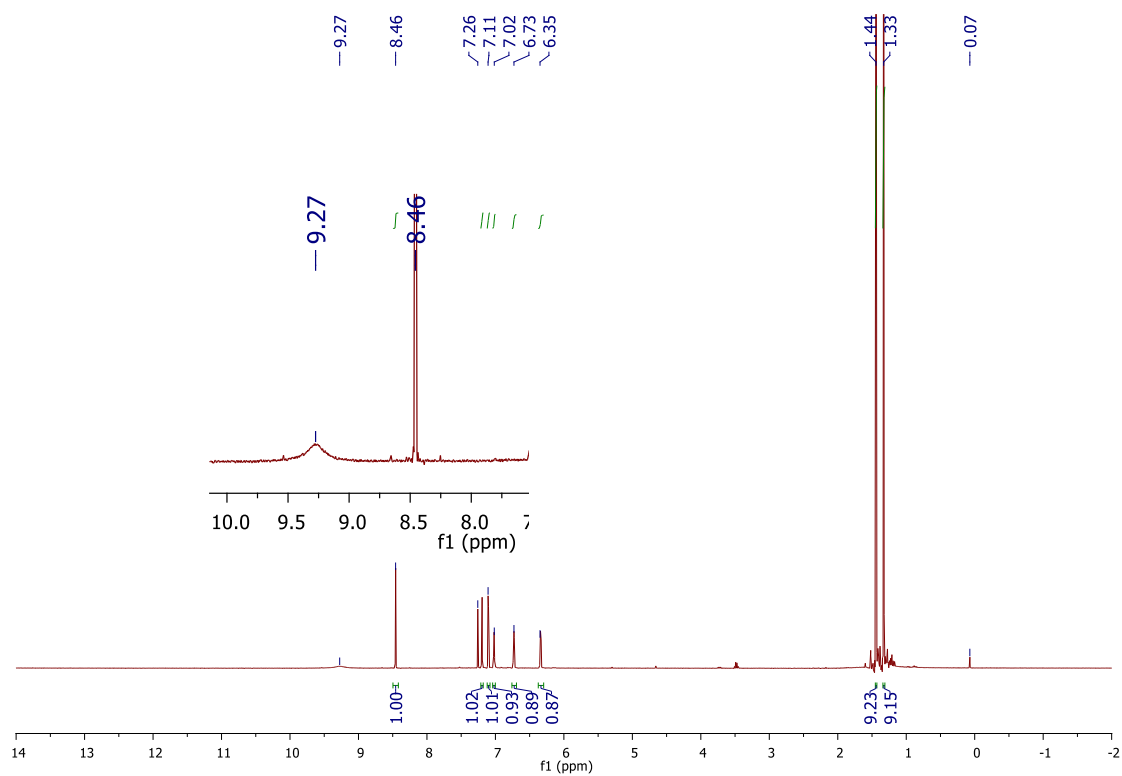
39. Benson, E.E., et al., *Electrocatalytic and homogeneous approaches to conversion of CO₂ to liquid fuels*. Chemical Society Reviews, 2009. **38**(1): p. 89-99.
40. Costentin, C., et al., *Proton-Coupled Electron Transfer Cleavage of Heavy-Atom Bonds in Electrocatalytic Processes. Cleavage of a C–O Bond in the Catalyzed Electrochemical Reduction of CO₂*. Journal of the American Chemical Society, 2013. **135**(24): p. 9023-9031.
41. Vazquez, Q.A.B., *Complejos de Manganeso con Calix[8]areno como potenciales electroreductores de CO₂*, in *INSTITUTO DE QUÍMICA*. 2018, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO. p. 49.
42. Schmeier, T.J., et al., *Secondary Coordination Sphere Interactions Facilitate the Insertion Step in an Iridium(III) CO₂ Reduction Catalyst*. Journal of the American Chemical Society, 2011. **133**(24): p. 9274-9277.
43. Abu-Dief, A.M. and I.M.A. Mohamed, *A review on versatile applications of transition metal complexes incorporating Schiff bases*. Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences, 2015. **4**(2): p. 119-133.
44. Al Zoubi, W., A.A.S. Al-Hamdani, and M. Kaseem, *Synthesis and antioxidant activities of Schiff bases and their complexes: a review*. Applied Organometallic Chemistry, 2016. **30**(10): p. 810-817.
45. Ghose, B.N., *Synthesis of some Schiff bases*. Journal of Chemical & Engineering Data, 1984. **29**(2): p. 237-237.
46. Udhayakumari, D., et al., *Heterocyclic ring based colorimetric and fluorescent chemosensor for transition metal ions in an aqueous medium*. Journal of Luminescence, 2015. **158**(Supplement C): p. 484-492.
47. Frank, A., J. McPartlin, and R. Danielsson, *Nova Scotia moose mystery – a moose sickness related to cobalt- and vitamin B12 deficiency*. Science of The Total Environment, 2004. **318**(1): p. 89-100.
48. Santander, P.J., et al., *Structural characterization of novel cobalt corrinoids synthesized by enzymes of the vitamin B12 anaerobic pathway*. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2006. **14**(3): p. 724-731.
49. Reimann, C., et al., *Influence of extreme pollution on the inorganic chemical composition of some plants*. Environmental Pollution, 2001. **115**(2): p. 239-252.
50. Castro, J.A., et al., *Electrochemical synthesis of metal(II) complexes of schiff bases: the crystal structure of acetonitrile-bis{2-[(2-pyrrole)methylimino]-4,6-dimethylphenolato}zinc(II)*. Polyhedron, 1993. **12**(11): p. 1391-1397.

51. Singh, B.K., N. Bhojak, and A. Prakash, *Unsymmetrical Schiff Base Functionalized as Monobasic Tridentate Ligand on Complexation with Some Transition Metal Ions*. E-Journal of Chemistry, 2012. **9**(2).
52. Singh, B.K., et al., *Spectroscopic characterization and biological activity of Zn(II), Cd(II), Sn(II) and Pb(II) complexes with Schiff base derived from pyrrole-2-carboxaldehyde and 2-amino phenol*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2010. **76**(3): p. 376-383.
53. Zhuo, J.-B., et al., *Synthesis of two nickel (II) complexes bearing pyrrolidimine ligand and their catalytic effects on thermal decomposition of ammonium perchlorate*. Journal of Molecular Structure, 2015. **1085**: p. 13-20.
54. Vengoechea-Gómez, F.A., et al., *Isomerization and luminescent properties of Schiff-base aluminum complexes containing 1H-pyrrole-2-carbaldehyde moieties*. Inorganica Chimica Acta, 2018. **482**: p. 535-541.
55. CrysAlisPro. 2014.
56. Dolomanov, O.V., et al., *OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program*. Journal of Applied Crystallography, 2009. **42**(2): p. 339-341.
57. Sheldrick, G., *SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination*. Acta Crystallographica Section A, 2015. **71**(1): p. 3-8.
58. Sheldrick, G.M., *Acta Cryst. C71*, 3-8. 2015.
59. Desiraju, G.R., *The C-H...O Hydrogen Bond: Structural Implications and Supramolecular Design*. Accounts of Chemical Research, 1996. **29**(9): p. 441-449.
60. Addison, A.W., et al., *Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen-sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate*. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1984(7): p. 1349-1356.
61. Yang, L., D.R. Powell, and R.P. Houser, *Structural variation in copper(i) complexes with pyridylmethylamide ligands: structural analysis with a new four-coordinate geometry index, τ_4* . Dalton Transactions, 2007(9): p. 955-964.
62. Long, D.A., *Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts George Socrates John Wiley and Sons, Ltd, Chichester, Third Edition, 2001. Price £135*. Journal of Raman Spectroscopy, 2004. **35**(10): p. 905-905.

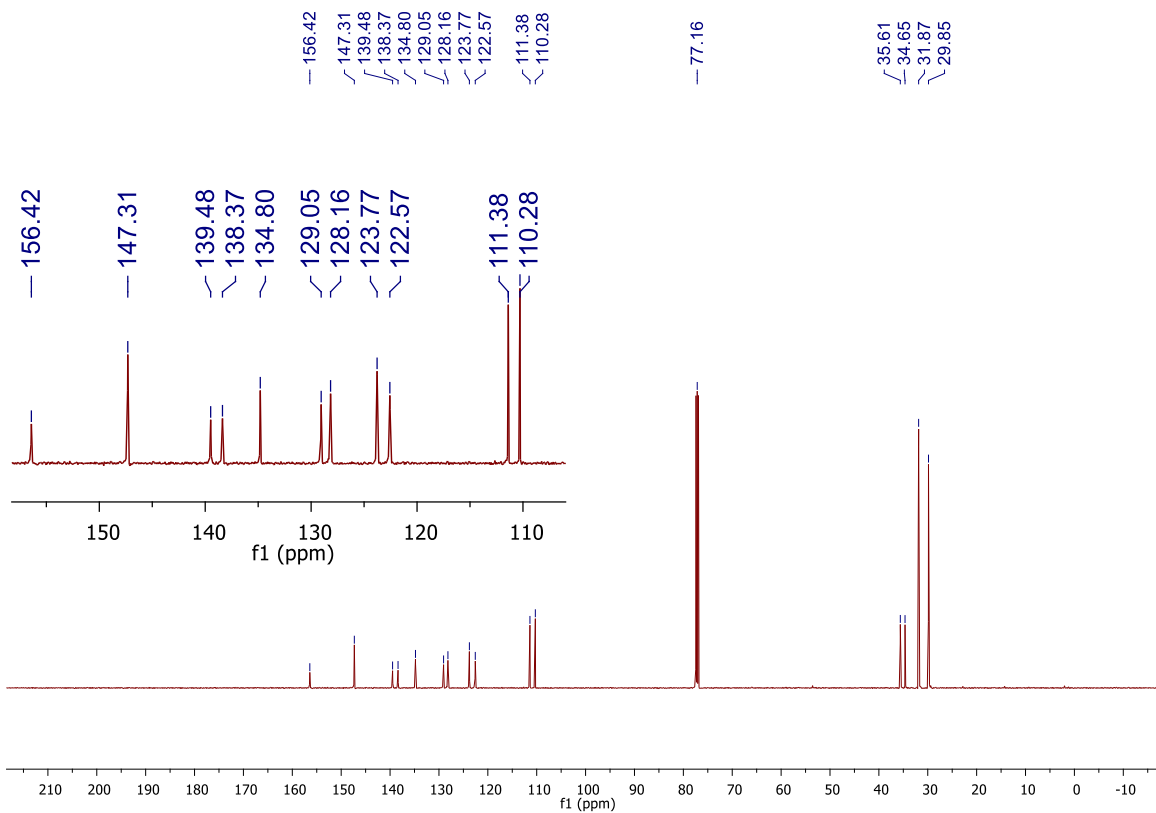
63. Brisdon, A., Kazuo Nakamoto *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, 6th edn Wiley, 2009, 424 pp. (hardback) ISBN 978-0-471-74493-1. Vol. 24. 2010.
64. Gudasi, K.B., et al., *Five-coordinate Cobalt(II), Nickel(II) and Zinc(II) Complexes Derived from 2-pyridine-2-yl-3-(pyridine-2-carboxylideneamino)-1,2-dihydroquinazolin-4(3H)-one. The Crystal Structure of the Cobalt(II) Complex*. *Transition Metal Chemistry*, 2005. **30**(6): p. 661-668.
65. CHADGHAN, A., *SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE COMPLEJOS DE Co(II), Ni(II), Cu(II) Y Pd(II) CON LIGANDOS PIRAZÓLICOS 3,5-DISUSTITUIDOS*. 1998, Universidad Autònoma de Barcelona. p. 351.
66. Duward F. Shriver, P.W.A., Cooper H. Langford, *Química inorgánica*. Vol. 2. 1998. 372.
67. Banks, R.G.C.a.C.E., *Understanding Voltammetry*. 2007, University of Oxford, UK: World Scientific Co. 371.
68. Neves, A., et al., *Copper(II) complexes with (2-hydroxybenzyl-2-pyridylmethyl)amine-Hbpa: syntheses, characterization and crystal structures of the ligand and [Cu(II)(Hbpa)₂](ClO₄)₂·2H₂O*. *Inorganica Chimica Acta*, 1999. **290**(2): p. 207-212.
69. *Electrochemistry of Copper*, in *Encyclopedia of Electrochemistry*.
70. Lin, C.-I., M.-Y. Fang, and S.-H. Cheng, *Substituent and axial ligand effects on the electrochemistry of zinc porphyrins*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2002. **531**(2): p. 155-162.
71. Wu, Y., et al., *Electroreduction of CO₂ Catalyzed by a Heterogenized Zn-Porphyrin Complex with a Redox-Innocent Metal Center*. *ACS Central Science*, 2017. **3**(8): p. 847-852.
72. Wang, L., et al., *Voltammetric Sensing of Uric Acid and Ascorbic Acid with Poly (p-toluene sulfonic acid) Modified Electrode*. Vol. 1. 2006.
73. Artero, V. and M. Fontecave, *Some general principles for designing electrocatalysts with hydrogenase activity*. *Coordination Chemistry Reviews*, 2005. **249**(15): p. 1518-1535.
74. Martin, D.J., et al., *Electrochemical hydrogenation of a homogeneous nickel complex to form a surface adsorbed hydrogen-evolving species*. *Chemical Communications*, 2015. **51**(25): p. 5290-5293.

75. Davey, R.J., *Polymorphism in Molecular Crystals Joel Bernstein*. Oxford University Press, New York, 2002. ISBN 0198506058. *Crystal Growth & Design*, 2002. **2**(6): p. 675-676.

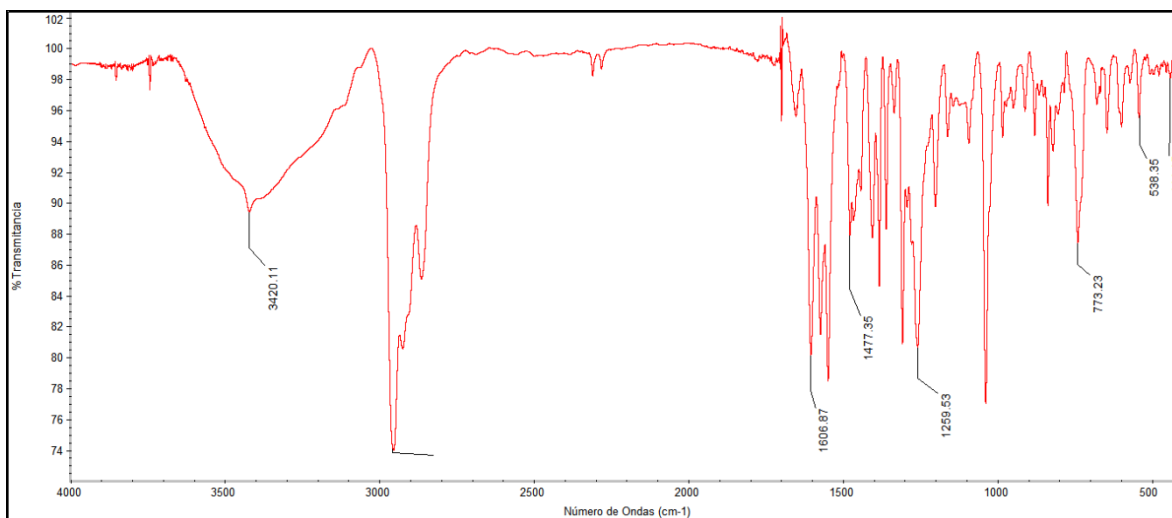
Anexos



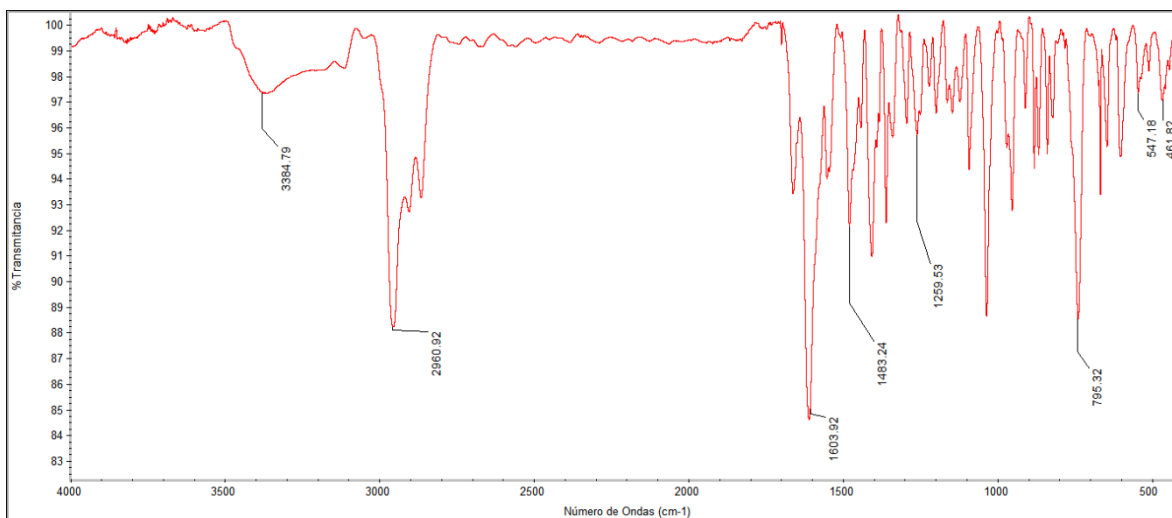
Anexo 1. RMN ¹H (500MHz, CDCl₃, 25°C) del ligante LHH'



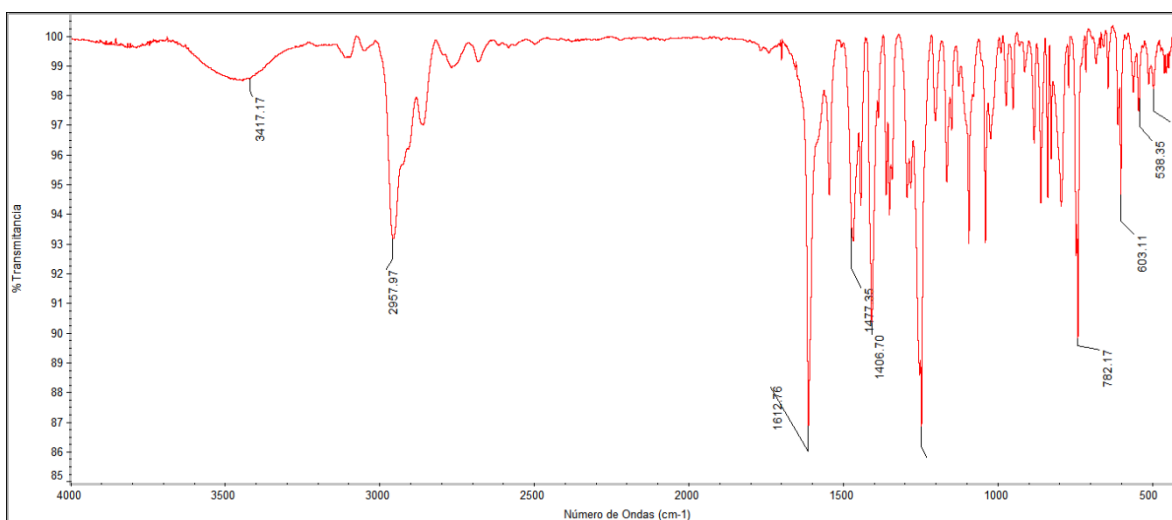
Anexo 1. RMN ^{13}C (500MHz, CDCl_3) del complejo $[(\text{LH})_2\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CN})]$



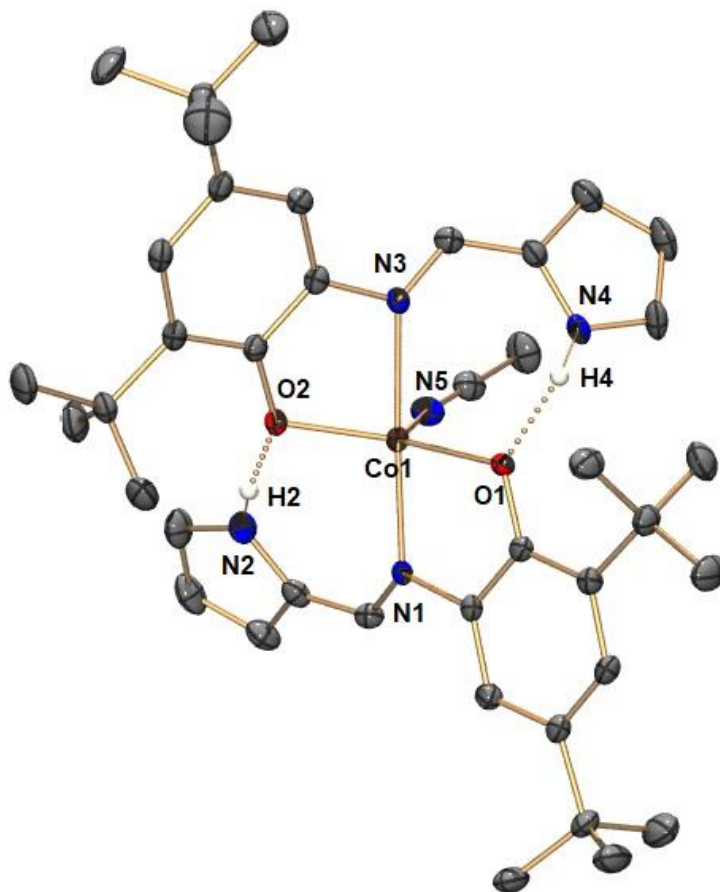
Anexo 3. Espectro de IR del complejo $[(\text{LH})_2\text{CoCH}_3\text{CN}]$



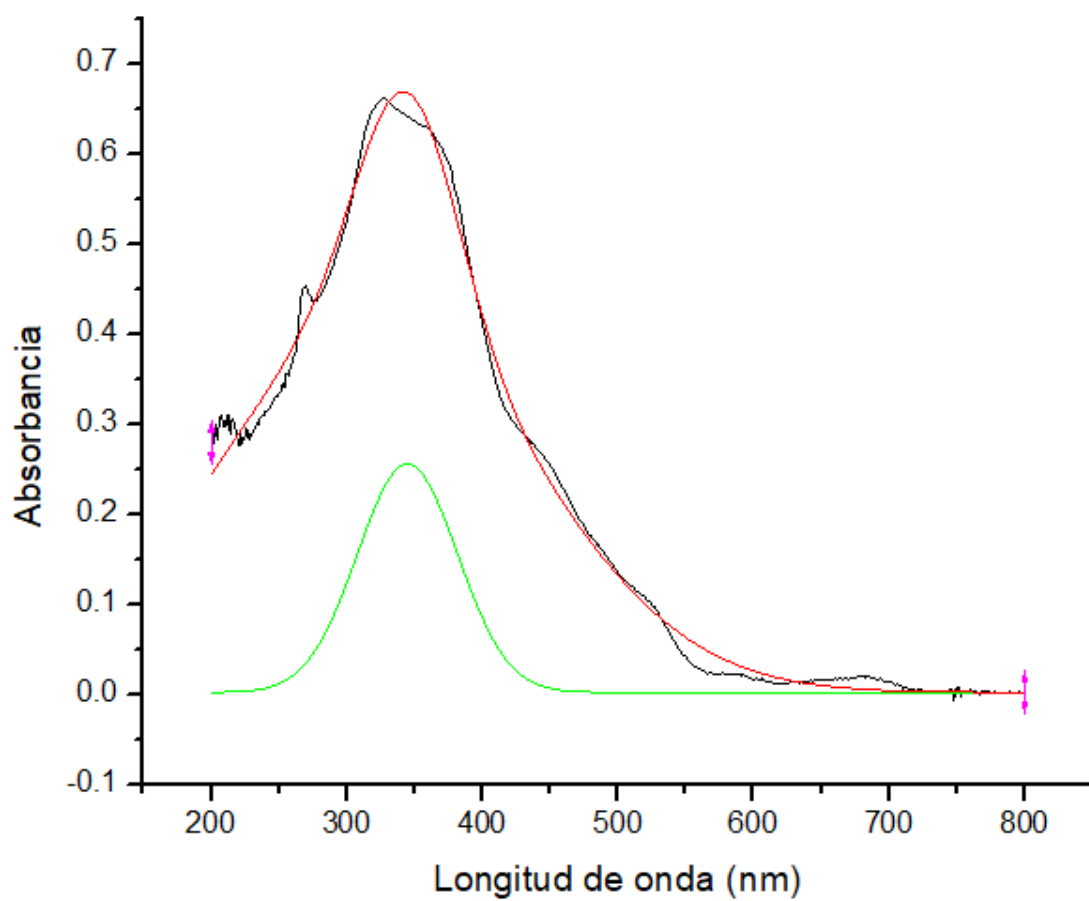
Anexo 3. Espectro de IR del complejo $[(LH)_2NiCH_3CN]$



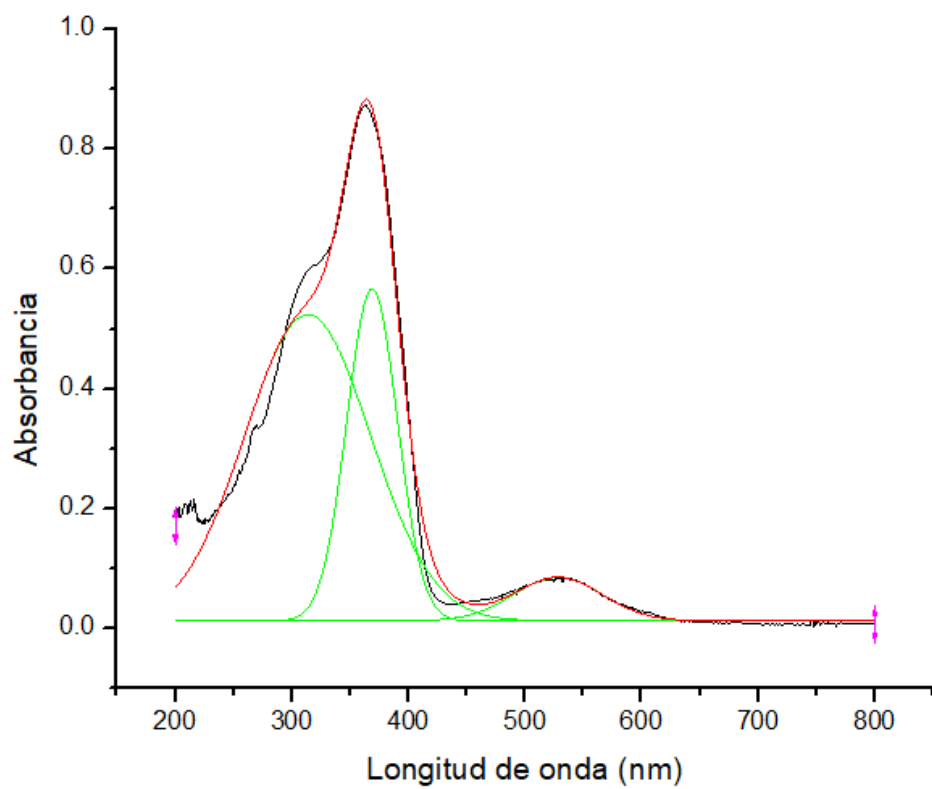
Anexo 3. Espectro de IR del complejo $[(LH)_2CuCH_3CN]$



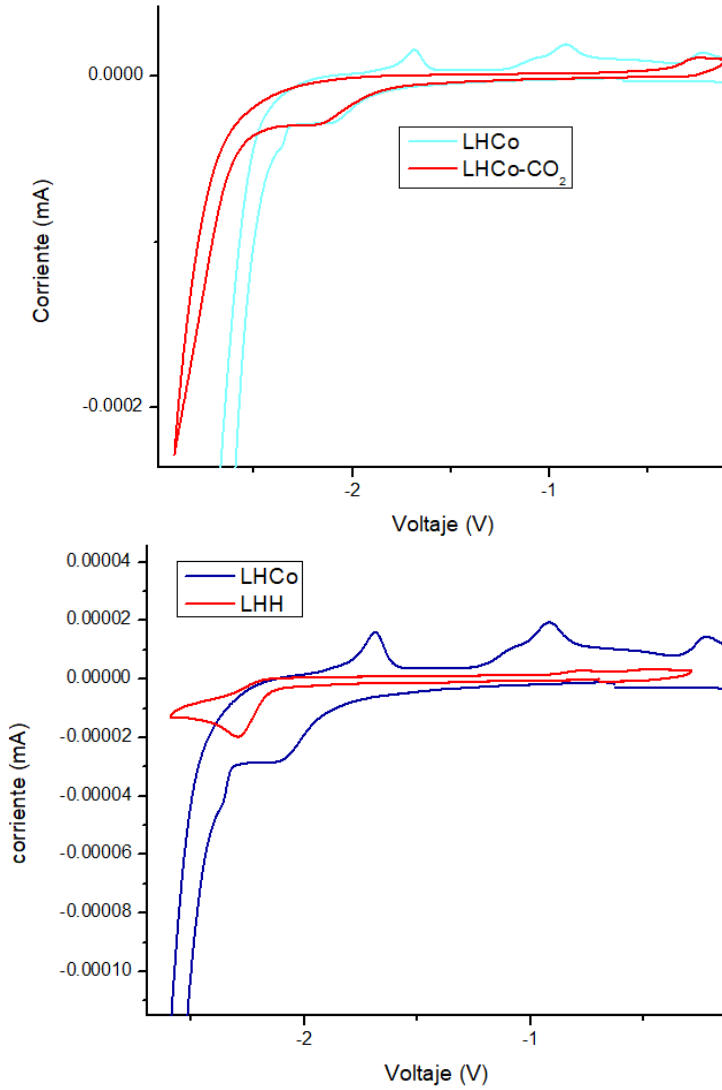
Anexo 4. Estructura molecular en ORTEP del complejo $[(LH)_2Co(CH_3CN)]$. Elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad, los átomos de hidrógeno fueron omitidos por claridad.



Anexo 5. Deconvolución del Espectro de UV-vis del complejo $[(LH)_2Co(CH_3CN)]$



Anexo 5. Deconvolución del Espectro de UV-vis del complejo $[(LH)_2Ni(CH_3CN)]$

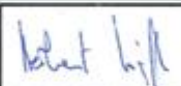





Anexo 6. Expansiones de la comparación de voltamperogramas en sentido catódico inicial de los complejos de Co y Ni bajo atmosfera de N₂ vs atmosfera de CO₂.

DR. VÍCTOR BARBA LÓPEZ
COORDINADOR DEL POSGRADO EN CIENCIAS
PRESENTE

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada "Síntesis y caracterización de complejos de Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II} y Zn^{II} soportados en bases de Schiff tridentadas derivadas del 2-Pirrolcarboxialdehído y su evaluación en la reducción electroquímica de CO₂" que presenta el alumno David Gutiérrez García (5620160408) para obtener el título de **Maestro en Ciencias**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
Dr. Herbert Höpfl Bachner CIQ-UAEM	Aprobado	
Dr. Víctor Barba López CIQ-UAEM	Aprobado	
Dr. Samuel Hernández Anzaldo BUAP	Aprobado	
Dr. Diego Solís Ibarra IIM-UNAM	Aprobado	
Dr. Miguel Ángel Muñoz Hernández CIQ-UAEM	Aprobado	