



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**Captura de Dióxido de Carbono Mediante Cavidades Aromáticas:
Un Estudio Teórico del Complejo $\text{Cr}_3\text{-Coroneno}_2$**

Que para optar por el grado de:
Maestro en Ciencia e Ingeniería de Materiales

Presenta:
LUIS GUSTAVO GUILLÉN ARIAS

Tutor Principal

Dr. ROBERTO RENÉ SALCEDO PINTOS
Instituto de Investigaciones en Materiales

Miembros del Comité Tutor

Dra. PATRICIA GUADARRAMA ACOSTA
Instituto de Investigaciones en Materiales

Dr. GUSTAVO TAVIZÓN ALVARADO
Facultad de Química

CDMX SEPTIEMBRE 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

Presidente: Dr. Luis Enrique Sansores Cuevas (Inst. de Investigaciones en Materiales)

1er Vocal: Dra. Patricia Guadarrama Acosta (Inst. de Investigaciones en Materiales)

2do Vocal: Dr. Orest Pizio(Instituto de Química)

3er Vocal: Dra. Elizabeth Gómez Pérez(Instituto de Química)

Secretario: Dr. Juan Raúl Álvarez Idaboy(Facultad de Química)

SITIO DONDE SE LLEVÓ A CABO LA INVESTIGACIÓN:

Cub. 203, Edif. C, Instituto de Investigaciones en Materiales

Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM)

Circuito Exterior s/n. Ciudad Universitaria

Coyoacán, Ciudad de México



ASESOR DEL TEMA DE INVESTIGACIÓN

Dr. Roberto René Salcedo Pintos

SUSTENTANTE

Ing. Q. Luis Gustavo Guillén Arias

CDMX 11 DE SEPTIEMBRE DEL 2023

AGRADECIMIENTOS

A mi Padre

Al Dr. Roberto René Salcedo Pintos, por su apoyo y asesoría durante el transcurso de mis estudios de maestría, así como, en toda la realización de este trabajo de investigación y la publicación del artículo.

A la Dra. Patricia Guadarrama Acosta, por su participación en mi comité tutor y por sus observaciones y comentarios para mejorar varios aspectos del proyecto y edición del trabajo final de investigación.

Al Dr. Gustavo Tavizón Alvarado, por su ayuda como miembro del comité tutor, para que ese trabajo saliera lo mejor posible, al igual que por sus consejos y las tazas de café que disfrutamos conversando.

A los miembros de mi comité tutor, por acompañarme durante este recorrido y ayudarme a seguir con mi formación profesional. También quisiera agradecer a mis profesores de las asignaturas de maestría, como el Dr. Serguei Fomine, al Dr. Raúl Idaboy, la Dra. Hailin Zhao y la Dra. Ivonne Rosales, claves para mi formación profesional, sus lecciones y el conocimiento aportado sobre sus materias me ayudó a sentar las bases de mi especialización e intereses en el campo de la ingeniería y ciencia de materiales.

A todos los miembros del jurado por su aporte y comentarios para mejorar este trabajo de investigación.

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), al igual que, al programa de Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales (PCEIM) por haberme aceptado en este posgrado de calidad y por todas las actividades académicas y formativas a las que he podido asistir como alumno inscrito. Además, un agradecimiento a las asistentes y secretarías del posgrado por su atención en los trámites realizados.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) y a las personas encargadas dentro de la coordinación del posgrado PCEIM, en la unidad de posgrados, por las facilidades y el apoyo con los trámites durante este proceso de titulación, y anteriormente, durante el proceso de ingreso al pasado semestre 2021-2.

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT), por el apoyo otorgado en forma de beca para la realización de mis estudios de maestría durante el tiempo correspondiente.

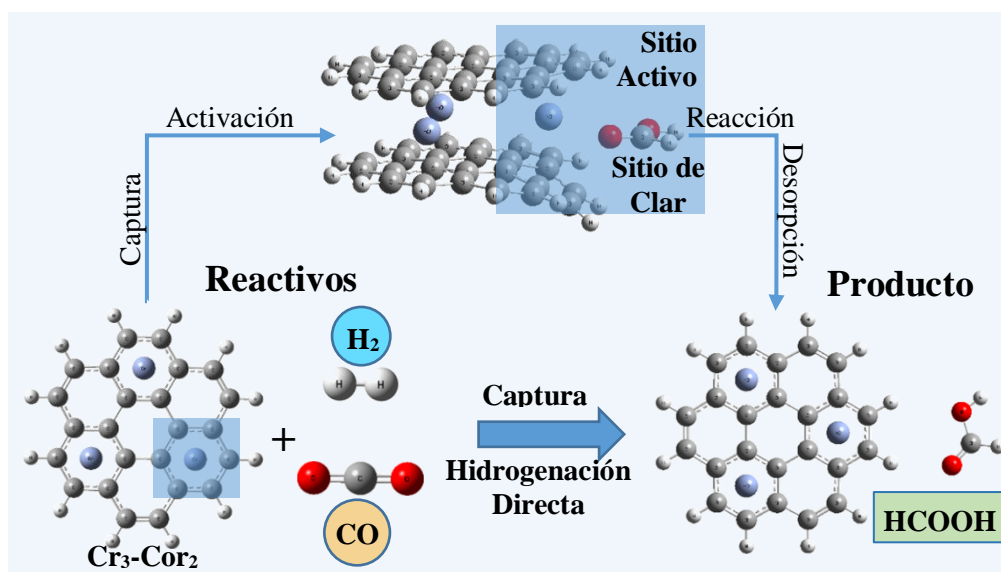
A toda mi familia: mi madre Paula Olimpia, mi hermana Ingrid Paola, mi hermano Osmar Donizetti, mi sobrino Osmar Antonio y a mi tía Ernestina, por su apoyo, cariño y ánimos para que terminara mis estudios en los momentos complicados que vivimos los últimos 3 años. Quiero dedicar este trabajo y todos mis esfuerzos a la memoria de mi padre Gustavo Danilo (DEP), desearía que aún estuvieras aquí.

A mis amigos, Miguel Vadillo, Héctor Fabio y la vieja banda de Valencia, Emma Montes, Fátima B.; gracias por su amistad y comprensión. Los recuerdos perduran por siempre. En especial a Citlalli Ríos, mi gran amiga, cómplice y compañera, gracias por tu apoyo, todos los días conmigo, todos los días café.

Captura y Reducción de CO₂ Mediante Cavidades Aromáticas: Un Estudio Teórico del Complejo Cr₃-Coroneno₂

RESUMEN

Se diseñó y utilizó un complejo organometálico de coroneno (Cor) y cromo (Cr) como catalizador en un proceso simulado en el que una molécula de CO₂ se captura, se activa y luego reacciona con hidrógeno (H₂) para producir ácido fórmico (HCOOH). Las características estructurales y la aromaticidad local son atribuidas a la similitud en el esquema de enlace con el bis(benceno)cromo (Cr-Bz₂). Dicho fragmento molecular, denominado aquí como "sitio de Clar", involucra un solo átomo de cromo que se une al CO₂ transfiriendo densidad de electrones mediante retrodonación. Por tanto, la captura del CO₂ en el exterior del complejo Cr₃-Cor₂ permite llevar a cabo un proceso de hidrogenación que implica la rotura de uno de los enlaces C-O, la doble adición de hidrógeno, la formación de HCOOH y su liberación, regenerando la estructura del complejo Cr₃-Cor₂. Se estudian las características, así como las propiedades electrónicas del complejo y las interacciones relevantes en el proceso de hidrogenación. Este trabajo explora un nuevo concepto para la creación de catalizadores de un solo átomo (SAC), aprovechando la alta densidad de electrones alrededor del centro metálico y la arquitectura tipo sándwich, es posible capturar y activar una molécula de CO₂ para su posterior reducción con H₂, reduciendo la barrera de energía de la reacción.



ABSTRACT: An organometallic complex of coronene (Cor) and chromium (Cr) was designed and used as a catalyst in a simulated process in which a CO₂ molecule is captured, activated, and then reacts with a hydrogen molecule (H₂) to yield formic acid (HCOOH). The structural characteristics and local aromaticity are due to the similarity in the binding scheme with the bis(benzene)chromium (Cr-Bz₂). Such a molecular fragment, referred to here as a "Clar's site", involves a single Cr atom that binds to CO₂ by transferring electron density through backdonation. Therefore, the capture of CO₂ outside the Cr₃-Cor₂ complex allows for the carrying out of a hydrogenation process that involves the breaking of one of the C-O bonds, the double addition of hydrogen, the formation of HCOOH and its release, regenerating the structure of the Cr₃-Cor₂ complex. The characteristics, as well as the electronic properties of the complex and the relevant interactions in the hydrogenation process are studied. This work explores a new concept for the creation of single atom catalysts (SACs), taking advantage of the high electron density around the metallic center and the sandwich architecture, CO₂ reduction can be performed, lowering the energy barrier of the reaction.

GLOSARIO

Términos y Abreviaturas Utilizados en el Texto por Orden de Aparición

Símbolo	Significado del Término/Abreviación/Sigla/Acrónimo
CO₂	Dióxido de Carbono (Molécula–Producto Químico)
IPCC (en inglés)	Panel Intergubernamental del Cambio Climático de las Naciones Unidas
CCSU (en inglés)	Tecnologías de Captura, Almacenamiento y Utilización del CO ₂
CCS (en inglés)	Captura y Almacenamiento de Carbono (<i>Carbon Capture and Storage</i>)
CCU (en inglés)	Captura y Utilización de Carbono (<i>Carbon Capture and Utilization</i>)
HCOOH	Ácido Fórmico (Molécula–Producto Químico)
CH₃OH	Metanol (Molécula–Producto Químico)
CH₄	Metano (Molécula–Producto Químico)
SWGHE (en inglés)	Energías Renovables (<i>Solar, Wind, Geothermal, Hydro-power Energy</i>)
H₂	(Di)Hidrógeno (Molécula–Producto Químico)
CON₂H₄	Urea (Molécula–Producto Químico)
NH₃	Amoniaco (Molécula–Producto Químico)
rWGS (en inglés)	Reacción Inversa de Desplazamiento del Gas de Agua
FT	Proceso de Síntesis tipo Fischer–Tropsch
HCHO	Formaldehído (Molécula–Producto Químico)
DME	Dimetil Éter (CH ₃ OCH ₃) (Molécula–Producto Químico)
HCOO⁻	Formiato (Molécula–Anión)
PtG (en inglés)	Tecnología “ <i>Power-to-gas</i> ”
CC	Captura de Carbono (Captura de CO ₂)
LI(s)	Líquido(s) Iónico(s)
CA	Carbón Activado
Gf / OGF	Grafeno / Óxido de Grafeno
NTC(s)	Nanotubo(s) de Carbono
MOF’s (en inglés)	Estructuras Metal–Orgánicas (<i>Metal–Organic Frameworks</i>)
COF’s (en inglés)	Redes Orgánicas Covalentes (<i>Covalent–Organic Frameworks</i>)
HIPE/PEI	Polietilenimina (PEI) en emulsión de fase interna (en inglés)
NMC(s)	Nanomaterial(es) de Carbono
DFT	Teoría de Funcionales de la Densidad
HAP	Hydrocarburo Aromático Policíclico
MCGC	Ensamble Monte Carlo Gran Canónico
vdW / J-T	Interacciones de van der Waals / Distorsiones por efecto Jahn–Teller

redCO₂	Reducción (Cambio de Estado de Oxidación) del Dióxido de Carbono
MT('s)	Metal(es) de Transición
SAC('s) (en inglés)	Catalizador(es) de un Solo Átomo (<i>Single-Atom Catalysts</i>)
NP('s)	Nanopartículas
L_nMT-CO₂	Complejos Metálicos de Dióxido de Carbono
OA('s) / OM('s)	Orbital(es) Atómico(s) / Orbital(es) Molecular(es)
HOMO (en inglés)	Orbital Molecular Ocupado de Mayor Energía (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
LUMO (en inglés)	Orbital Molecular Desocupado de Menor Energía (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
IR	Espectroscopía de Infrarrojos
TC / CTC	Transferencia de Carga / Complejos de Transferencia de Carga
DCD	Modelo (de enlace) de Dewar-Chart-Duncanson
¹³C NMR	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono-13
XRD	Difracción de Rayos X
CHM / HM('s)	Catálisis Homogénea / Catalizadores Homogéneos
CHT / HT('s)	Catálisis Heterogénea / Catalizadores Heterogéneos
Cu(Al)/dGf	Grafeno dopado con Cobre (Aluminio)
Co/dN-Gf	Átomos de Cobalto Depositados sobre Grafeno dopado con Nitrógeno
GQD('s) (en inglés)	Punto(s) Cuántico(s) de Grafeno (<i>Graphene Quantum Dots</i>)
ZPVE (en inglés)	Energía de Vibración del Punto Cero (<i>Zero Point Vibrational Energy</i>)
AE / EI	Afinidad Electrónica Adiabática / Energía de Ionización Adiabática
GS('s) (en inglés)	Estado(s) de Menor Energía (<i>Ground State</i>)
NBO (en inglés)	Cargas y Orbitales del Método de Weinhold [NPA] (<i>Natural Bond Orbital</i>)
NICS (en inglés)	Índice NICS (<i>Nucleus-Independent Chemical Shift</i>)
GIAO (en inglés)	Método GIAO (<i>Gauge-Independent Atomic Orbital</i>)
HOMA (en inglés)	Índice HOMA (<i>Harmonic Oscillator Measure of Aromaticity</i>)
IBSI (inglés) / IW	Índice IBSI (<i>Intrinsic Bond Strength Index</i>) / Índice de Wiberg
EDA (en inglés)	Método de Análisis de Energías EDA (<i>Energy Decomposition Analysis</i>)
Cor / Cor₂	Coroneno / Dímero de Coroneno (Conformación tipo Sándwich)
AdNDP (en inglés)	Modelo AdNDP (<i>Adaptive Natural Density Partitioning</i>)
TS('s) (en inglés)	Estado de Transición de una Transformación Química (<i>Transition State</i>)
IRC (en inglés)	Cálculo Coordinada Interna de Reacción (<i>Intrinsic Reaction Coordinate</i>)
B. E. / Do	Energía de Enlace (<i>Binding Energy</i>) / Energía de Disociación
EA / E_{int}	Energía de Activación / Energía de Interacción en el Modelo EDA
RFA / REF (inglés)	Análisis de Reacción (<i>Reaction Force and Reaction Electronic Flux Analyses</i>)
QST2 (en inglés)	Método de Búsqueda TS (<i>Synchronous Transit-Guided Quasi-Newton</i>)

INDICE

*JURADO ASIGNADO	I
*AGRADECIMIENTOS	II
*RESUMEN/ABSTRACT	III
*GLOSARIO	IV
*CONTENIDO	VI
1-Introducción y Antecedentes	1
1.1 La Problemática del Dióxido de Carbono	1
1.2 Mitigación del Cambio Climático	2
1.2.1 Tecnologías de Captura, Almacenamiento y Utilización del CO ₂ (CCSU)	2
1.3 Economía Circular del Carbono	4
1.3.1 Productos Químicos Obtenidos de la Conversión del CO ₂	4
1.3.2 Productos Químicos Obtenidos de la Hidrogenación Catalítica del CO ₂	6
1.4 Captura de Carbono: Tecnologías y Materiales	7
1.4.1 Modelado Computacional en el Diseño de Materiales para la Captura de CO ₂	9
1.4.2 Estudios Teóricos Sobre la Captura de CO ₂ Mediante Materiales Basados en Carbono	10
1.5 Aproximaciones a la Reducción Catalítica del CO ₂	13
1.5.1 Activación del CO ₂ en Complejos Metálicos de Dióxido de Carbono (L _n M–CO ₂)	14
1.5.2 Estudios Teóricos de la Reducción del CO ₂ Usando Metales 3d: SAC's y NMC's	18
2-Propósito, Objetivos e Hipótesis	23

3-Metodología del Trabajo de Investigación	24
4-Investigación y Análisis de Resultados Obtenidos	27
4.1 Exploración de Métodos Para el Estudio de Átomos y Moléculas de Interés	27
4.1.1 El Átomo de Cromo (Cr)	27
4.1.2 La Molécula de Coroneno (Cor , C ₂₄ H ₁₂)	28
4.1.3 Otras Moléculas de Interés: Reactivos y Productos (CO₂ , H₂ y HCOOH)	32
4.2 Resultados y Discusión del Sistema de Estudio: El Complejo Cr ₃ (Cor) ₂	35
4.2.1 Características Estructurales y Aromaticidad Local del Complejo Cr ₃ (Cor) ₂ ..	37
4.2.2 Propiedades Electrónicas y de Enlace en el Complejo Cr ₃ (Cor) ₂	38
4.2.3 Energías e Interacciones en el Complejo Cr ₃ (Cor) ₂	40
4.3 Resultados del Complejo Cr ₃ (Cor) ₂ y su Interacción con el CO ₂	42
4.3.1 Energías e Interacción del Complejo Cr ₃ (Cor) ₂ con la Molécula de CO ₂	45
4.4 Resultados del Complejo Cr ₃ (Cor) ₂ y su Uso en la Reacción CO ₂ + H ₂	46
5-Conclusiones	51
6-Referencias	52
ANEXO 1: Información Adicional Sobre La Metodología (Detalles)	63
ANEXO 2: Información Para La Caracterización Experimental (M-CO ₂) .	70
ANEXO 3: Artículo de Investigación Publicado en Revista Científica	72

1– Introducción y Antecedentes

1.1 La Problemática del Dióxido de Carbono

El dióxido de carbono (CO_2) es un gas de efecto invernadero que está naturalmente presente en la atmósfera y es producido por diferentes procesos, por ejemplo, la actividad volcánica y por la respiración de especies aerobias, etc. El rápido crecimiento poblacional ha conducido a mayores emisiones globales de CO_2 a causa de las actividades antropogénicas, esencialmente, la quema de combustible fósil para satisfacer la demanda energética de la sociedad humana. [1] Las emisiones provenientes de las centrales eléctricas, procesos de combustión y actividades industriales ha provocado en los últimos 50 años un incremento de la concentración atmosférica de 325 ppm a 410 ppm en 2019. [1-3, 9-12] Para mantener el incremento de la temperatura media mundial por debajo de 2 °C, con respecto a los niveles preindustriales (280 ppm), es necesario que las emisiones de dióxido de carbono se reduzcan un 45 % en las próximas décadas, según el Panel Intergubernamental del Cambio Climático de las Naciones Unidas (IPCC, en inglés). [6]

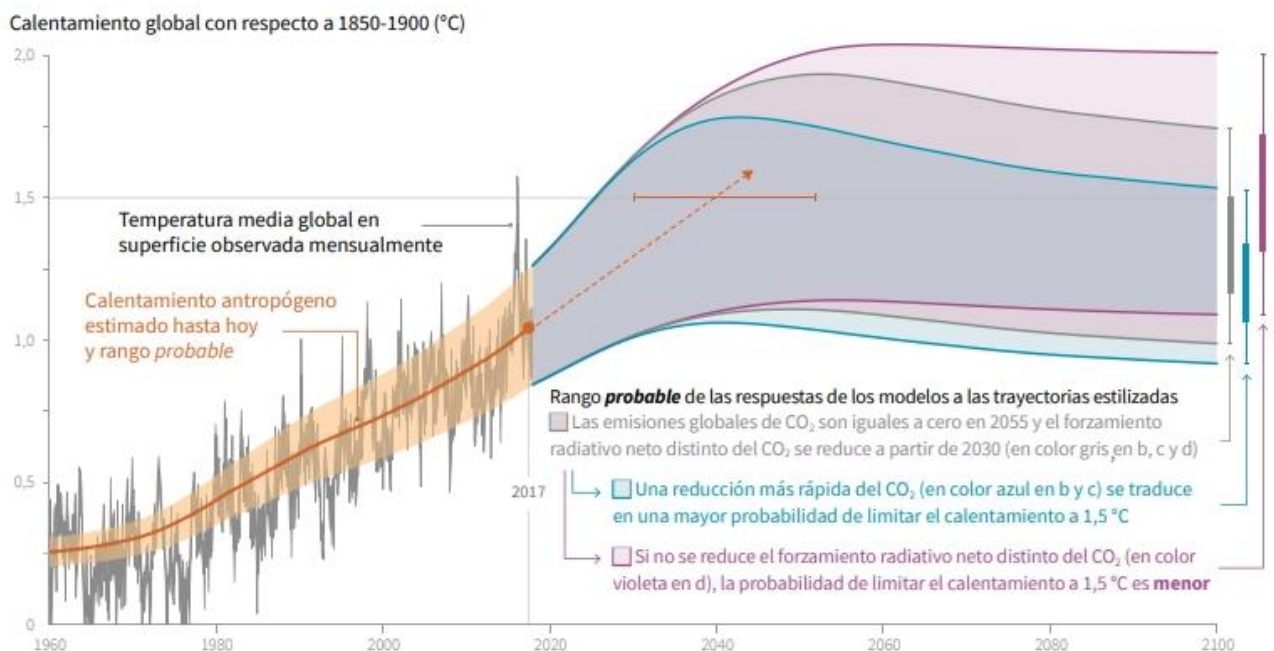


Figura 1.- Gráfica del cambio en la temperatura media global en superficie observada mensualmente (gris) y calentamiento global antropogénico estimado (sombreado naranja). La flecha punteada y la barra horizontal de error (ambas color naranja) indican respectivamente la estimación central y el rango probable del período en el que se alcanzaría un calentamiento global de 1.5 °C si se mantiene el ritmo actual de calentamiento. La estela gris refleja un probable escenario en el que las emisiones de CO_2 disminuyen hasta ser cero en el 2055. La estela azul representa la respuesta a una rápida reducción de las emisiones de CO_2 a cero en 2040. La estela violeta muestra la respuesta en caso de que las emisiones netas de CO_2 se reduzcan hasta cero en 2055 y el efecto de gases distintos del CO_2 se vuelva constante después de 2030. [Figura RRP.1, tomada de Referencia #6]

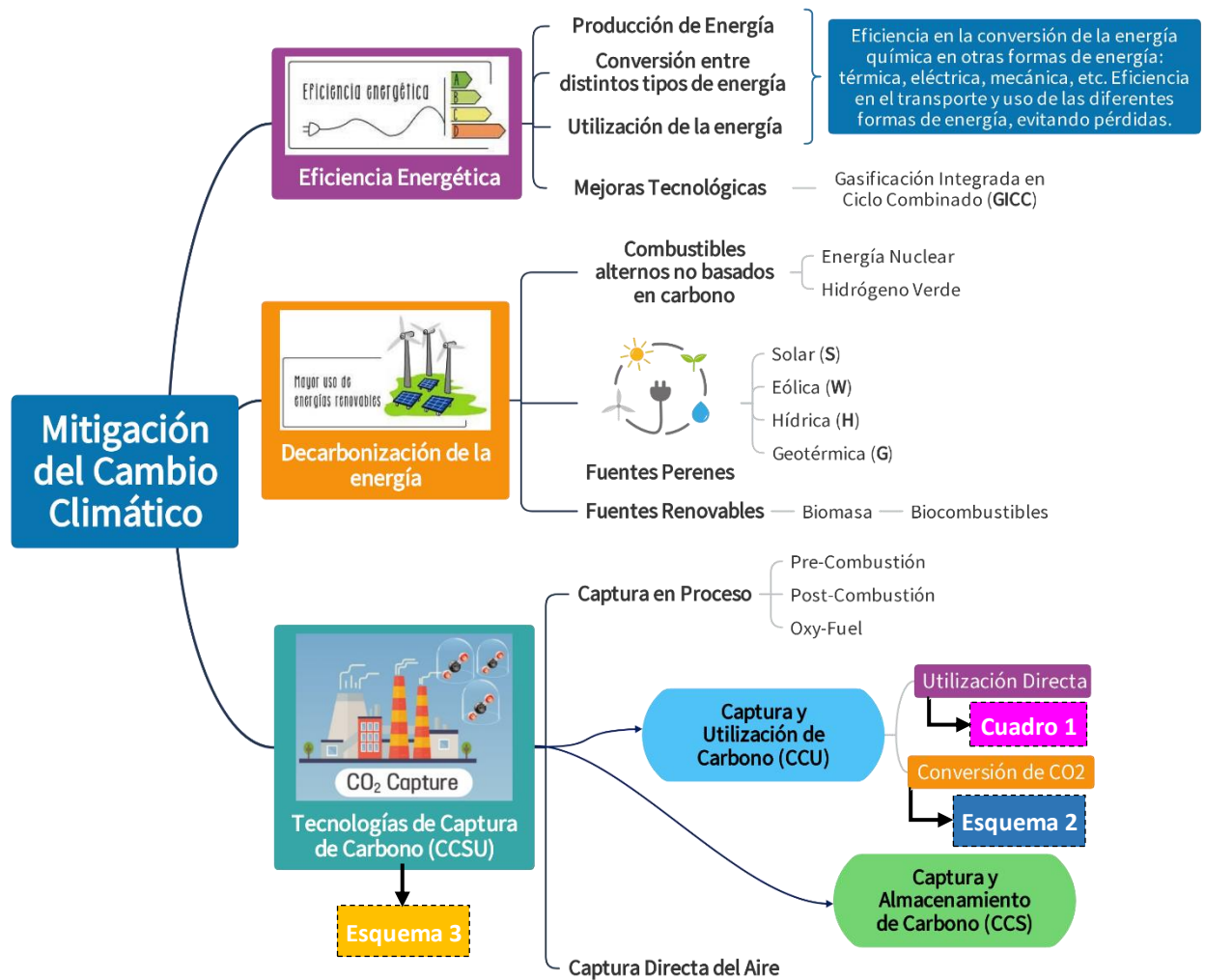
1.2 Mitigación del Cambio Climático

En los últimos años, las emisiones globales de dióxido de carbono han ido escalado hasta llegar a las 37 GtonCO₂/año en el 2017 ^[1, 3, 7]; por tanto, debido al aumento de la población, el uso de energía y su demanda, las emisiones seguirán creciendo cada año si no se cambia la tendencia actual, agotando rápidamente el presupuesto de carbono que se estima puede llevar al planeta a un incremento de la temperatura media por arriba de 2 °C en el 2100. ^[6] [Fig. 1] Para lograr el cumplimiento de las metas establecidas en los acuerdos internacionales se suelen considerar diferentes estrategias agrupadas en tres líneas de acción [Esquema 1]: a) Mejorar la eficiencia en la producción y uso de la energía; b) Descarbonización del sector energético, al reemplazar los combustibles fósiles por fuentes de energía más limpia; c) Captura y utilización de carbono, que permite no solo reducir las emisiones de carbono, sino también eliminar parte del CO₂. ^[2]

1.2.1 Tecnologías de Captura, Almacenamiento y Utilización del CO₂ (CCSU)

La creciente presión por cumplir las promesas de la política climática ha llevado a la aparición de las tecnologías de captura y almacenamiento de carbono ^[4, 5] (*Carbon Capture and Storage*, **CCS** por sus siglas en inglés). Gobiernos y universidades están invirtiendo en la investigación de estas tecnologías con el objetivo de garantizar no solo la descarbonización, sino también la reducción de las emisiones de CO₂ de las principales fuentes generadoras, como centrales de energía, complejos petroquímicos, plantas de cemento y varias industrias que dependen de la quema de combustible para tener la energía necesaria para operar. ^[1, 3, 5, 9] La implementación de distintas acciones, como la transición hacia energías renovables (solar, eólica, geotérmica, hidráulica), en conjunto con la captura, almacenamiento o la utilización del carbono se volverán fundamentales para cumplir con los compromisos climáticos del Acuerdo de París (2016). ^[1, 6]

Hasta ahora el principal inconveniente de las tecnologías CCS, para llevar su operación a nivel industrial, es el costo adicional del proceso de captura, es por ello que –en la última década– la captura y utilización de carbono (*Carbon Capture and Utilization*, **CCU** por sus siglas en inglés) como materia prima para la producción de químicos industriales y otras aplicaciones ha atraído la atención de investigadores en diversas ramas científicas. El crecimiento de la demanda de CO₂ podría conducir a una economía circular del carbono y a su vez contribuir con una industria química sostenible, basada en el uso, captura y conversión de CO₂ en materiales y productos químicos de valor añadido que se emplean en procesos industriales, por ejemplo: ácido fórmico (**HCOOH**), metanol (**CH₃OH**), metano (**CH₄**), urea, polímeros, policarbonatos, etc. ^[1-5, 10-11, 74]



Esquema 1.- Estrategias de Acción Tecnológica para la Mitigación del Cambio Climático

Cuadro 1: Ejemplos de Aplicaciones Tecnológicas Directas del CO ₂ Capturado					
Ejemplo de Aplicación	Producto Sustituido	Ejemplo de Aplicación	Producto Sustituido	Ejemplo de Aplicación	Producto Sustituido
Limpiador en Seco	Disolventes Clorados	Extintor de Fuego	Retardantes de Flama	Extracción de Cafeína	Hexano
Tratamiento de Aguas	Ácido Sulfúrico	Limpiador de Electrónicos	Compuestos Fluorados	Disolvente en Reacciones	Disolventes Orgánicos
Aire Acondicionado	Compuestos Fluorados	Industria Mecánica	Fluidos con alto CCP*	Producción de nanomateriales	Disolventes Orgánicos
Desinfectante	Farmacéuticos	Extracción de Fragancias	Hexano	Disolventes en Polimerización	Disolventes Orgánicos

*CCP: Climatic Change Potential, químicos que tienen un “poder de cambio climático” mayor que el del CO₂.

Adaptado de la **Tabla 1.2** en Ref#2 [M. Aresta (2010) - Carbon Dioxide as Chemical Feedstock] y complementado con las referencias: #1 [Aresta y Dibeneditto (2021) - The Carbon Dioxide Revolution; Cap. 8], #5 [Inamuddin, et. al. (2021) - Carbon Dioxide Utilization to Sustainable Energy and Fuels; Cap. 7 & 17] y #9 [Cuéllar-Franca, et. al. - Carbon Capture, Storage & Utilisation Technologies; *Journal of CO₂ Utilization* (2015) 9, 82–102. Sección 2.3]

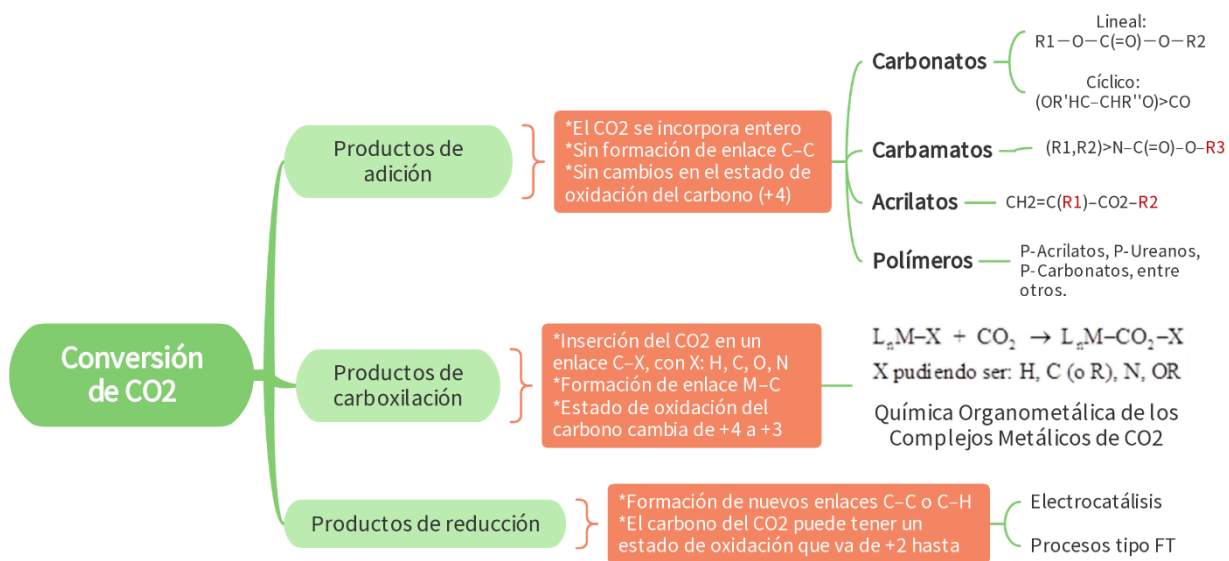
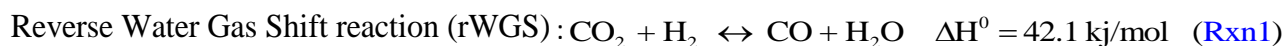
1.3 Economía Circular del Carbono

Actualmente el mercado y las aplicaciones para el uso del CO₂ capturado es algo emergente, en una economía basada en la explotación del carbono fósil; sin embargo, el panorama de un cambio hacia procesos más eficientes y con mínimas emisiones ha brindado a las tecnologías CCU una gran importancia futura, si se usan energías renovables de bajo costo como principal fuente de energía para su operación. ^[1-4, 7-11] Estos procesos también deberán adaptarse a los principios de la química verde, ^[8, 10-12] lo que supone el potencial uso de CO₂ supercrítico como “fluido de aplicación industrial”, sustituyendo disolventes orgánicos no deseados y aportando ciertas ventajas. ^[10] [Cuadro 1] Además, se piensa que el impacto en el sector transporte puede ser más significativo, ^[1, 4] pues este representa un mercado potencial entre 10 y 15 veces más grande, si se puede aprovechar el CO₂ capturado para usarlo como materia prima en la síntesis de combustibles. Para que este cambio de enfoque pueda darse es indispensable la utilización de energías renovables **SWG**H (*Solar, Wind, Geothermal, Hydro-power Energy*), debido a que la conversión de CO₂ en combustibles requiere hidrógeno (H₂), obtenido mediante la electrólisis del agua, que debe producirse dejando una huella de carbono cercana a cero (“libre” de CO₂). Por lo tanto, en un futuro próximo, cuando el uso generalizado de SWGH para generar energía sea bastante asequible, eficiente y extendido, su utilización reducirá las emisiones de CO₂ de manera directa al reemplazar gradualmente a los combustibles derivados del carbón fósil. ^[1-4, 8]

1.3.1 Productos Químicos Obtenidos de la Conversión del CO₂

El enfoque principal de las tecnologías CCU es emplear el CO₂ recuperado como reactivo en reacciones químicas y convertirlo en una variedad de compuestos útiles que poseen un mayor valor comercial (químicos, materiales, combustibles). ^[1] Es por ello que la mayoría de estudios sobre productos obtenidos de la conversión del dióxido de carbono tienen como objetivo producir algún “químico a granel”, que se define como una sustancia con un volumen de producción y comercialización global de más de 10 000 toneladas por año; mientras que, un “químico fino” constituye menos. ^[7] Actualmente, pocos procesos químicos utilizan CO₂ como materia prima, siendo el más relevante la producción de urea (**CON₂H₄**) a partir de amoníaco (**NH₃**), con más de 100 Mton/año, ^[1-2, 8] debido a que es un componente vital para proporcionar nutrición a una población en constante crecimiento, al aportar el nitrógeno que se requiere para la fertilización del suelo. ^[2, 8] Asimismo, se han realizado estudios ^[9-11] para investigar el potencial de reducción de las emisiones de carbono, su viabilidad económica y una comparación contra los procesos

de producción existentes. Los análisis y evaluaciones de ciclo de vida y de impacto ambiental también son importantes para determinar la factibilidad de un nuevo proceso, [1, 4, 7, 9-11] puesto que muchas de las publicaciones solo reportan las reacciones que usan el CO₂ para sintetizar una variedad de productos químicos, sin tomar en consideración los factores que podrían llevar a la pronta adopción de nuevos procesos en la industria. [2, 7] Con respecto a la diversidad de productos que se pueden obtener por la conversión del carbono capturado, estos en general, se pueden agrupar en los siguientes tipos [Esquema 2]: a) Productos derivados de reacciones en las cuales la molécula de CO₂ se incorpora “enteramente” en otro compuesto químico, sin formación de un enlace C–C y sin cambios en el estado de oxidación del carbono (+4), como carbonatos, carbamatos, acrilatos y ciertos polímeros; b) Reacciones de carboxilación, en las que se forma un enlace C–C y el estado de oxidación del carbono cambia (de +4 a +3), dando lugar a la inserción del CO₂ en un enlace M–X (pudiendo ser X = H, C o R, O, N), lo cual ofrece muchas posibilidades para la química organometálica de los complejos de dióxido de carbono; c) Productos de la reducción del CO₂, en los cuales el carbono exhibe un estado de oxidación <+3, desde +2 (CO) hasta –4 (CH₄), son obtenidos al formarse nuevos enlaces C–C o C–H y por ello suelen ser productos bastante energéticos que se usan como combustibles. [1] En este caso, algunos métodos involucran la reducción electrocatalítica del CO₂; mientras que, para la síntesis de hidrocarburos de cadena larga (C_n) normalmente se considera la reacción inversa de desplazamiento del gas de agua [Rxn1] (rWGS, *Reverse Water–Gas Shift* en inglés) [1, 2, 4, 5, 7, 9] como el paso clave para llevar a cabo un proceso de síntesis tipo Fischer–Tropsch (FT).



Esquema 2.- Posibles Productos Químicos Obtenidos de la Conversión del Dióxido de Carbono

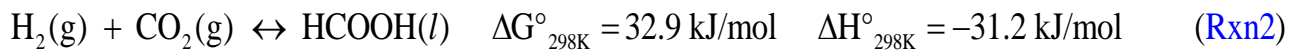
1.3.2 Productos Químicos Obtenidos de la Hidrogenación Catalítica del CO₂

La utilización del CO₂ capturado como materia prima en la industria química no solo contribuye a mitigar las emisiones de CO₂, sino que también presenta un gran desafío en la exploración de nuevos procesos y tecnologías para un desarrollo industrial sostenible. [4, 12] En este sentido, la hidrogenación catalítica, empleando hidrógeno (H₂) como reactivo, puede consumir grandes cantidades de CO₂ y los productos resultantes son moléculas sencillas de enorme importancia. Además, en muchos casos es posible realizar una síntesis directa sin usar materia prima fósil, lo que contribuiría a una mayor independencia de los combustibles fósiles en el futuro. [7-8, 12-15]

Algunos estudios han señalado que los productos que se pueden obtener de la hidrogenación directa del CO₂, como el ácido fórmico (HCOOH), formaldehído (HCHO), metanol o el dimetil éter (DME), resultan ser las opciones más prometedoras para la utilización de carbono con un gran potencial para reemplazar en unas décadas a los procesos convencionales, reducir emisiones totales y obtener beneficios económicos, ya que existe un mercado lo suficientemente grande para ellos. [7, 9, 14] Como uno de los productos químicos más comunes de la reducción del CO₂, mediante catalizadores moleculares, el HCOOH y el formiato (HCOO⁻) resultan tener una gran relevancia como reactivo o intermediario en varias reacciones de importancia industrial, lo que supondría un enorme incremento de la demanda de este compuesto, que hoy en día asciende a cerca de 1 Mton/año. [1, 4, 8] Así mismo, el formaldehído presenta un uso extendido en muchos procesos industriales como parte crucial para generar diferentes productos como son: resinas, medicamentos, pinturas, polímeros, adhesivos, entre muchas otras cosas. [1, 13] La producción combinada de todos estos productos representa un mercado de 30Mt/año para el HCHO. [1, 15]

Por otra parte, cabe decir que el proceso actual para la síntesis de formaldehído emplea cerca de un tercio de la producción global de metanol (Proceso *Formox*), siendo el HCHO el principal producto derivado del CH₃OH, por lo tanto, la investigación para su síntesis vía hidrogenación catalítica del CO₂, o por medio de la catálisis selectiva del gas de síntesis, resulta ser atractiva para la industria. [13, 14] Además, en el futuro se prevé la introducción de nuevas tecnologías en el contexto de producción y almacenamiento de energía, como la llamada “*Power-to-gas*” (PtG), que convierte la energía eléctrica en H₂ mediante electrólisis, y por síntesis posterior, en CH₄ o en líquidos portadores de energía. Por ejemplo, el HCOOH obtenido por hidrogenación directa del CO₂ puede revertirse catalíticamente a sus componentes iniciales (Rxn2), lo que convierte al ácido fórmico en un potencial vehículo líquido – de almacenamiento – para el hidrógeno, o en

una manera sencilla de guardar temporalmente la energía que es producida por fuentes como la solar o eólica, al transformarlas en energía química, para su posterior utilización. [1, 7-8, 13-15]



Compuesto Químico	Edo. de oxidación	Reacción	ΔH_f° [kJ/mol]	ΔS_f° [J/mol K]	ΔG_f° [kJ/mol]
CO₂ (g) Diox. carbono	+4	$\text{C}_{(\text{s})} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ Formación CO ₂ en edo. estándar	-393.51	213.79	-457.3
CO (g) Monox. carbono	+2	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ <i>Reverse Water Gas Shift (Rnx1)</i>	-110.53	197.66	-169.5
HCOOH (l) Ac. Fórmico	+2	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCOOH}$ Hidrogenación de CO ₂ (Rxn2)	-425.09	128.95	-463.5
HCHO (g) Formaldehído	0	$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$ Hidrogenación: CO ₂ a HCHO	-115.9	218.95	-181.2
CH₃OH (l) Metanol	-2	$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ Hidrogenación: CO ₂ a CH ₃ OH	-238.4	127.19	-276.3
CH₄ (g) Metano	-4	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ Reacción de Sabatier/Metanación	-74.6	186.25	-130.1

Tabla 1.- Propiedades Termodinámicas de Algunos Productos Obtenidos por Hidrogenación de CO₂

P.J. Linstrom and W.G. Mallard, Eds.; NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology. 10.18434/T4D303, (obtenido 22 septiembre 2022).

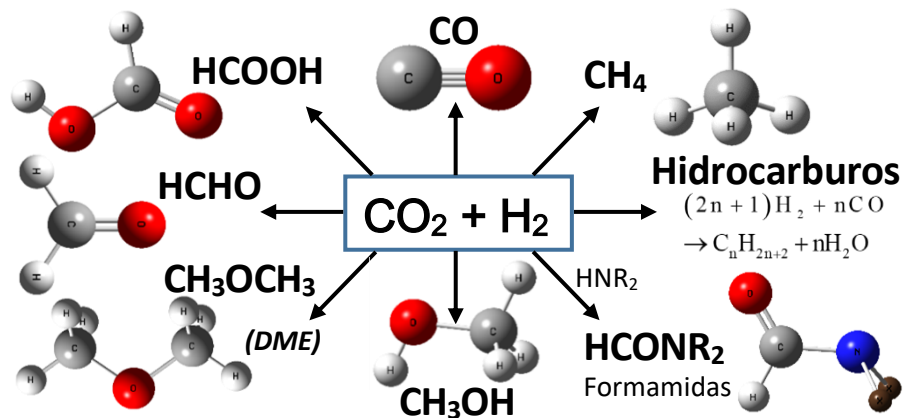


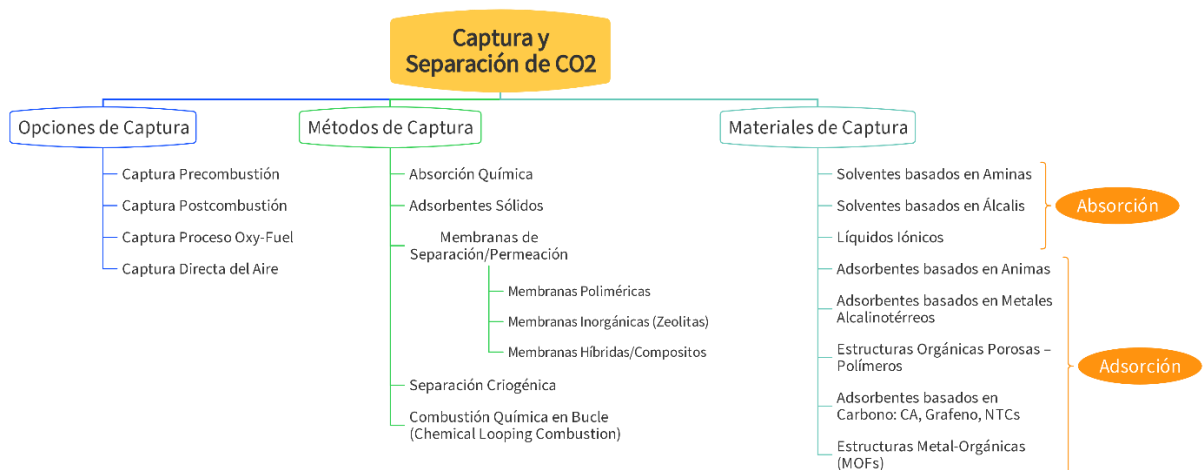
Figura 2.- Productos Obtenidos de la Hidrogenación Catalítica del Dióxido de Carbono

1.4 Captura de Carbono: Tecnología y Materiales

Para poder usar el CO₂ en la producción de químicos, materiales y combustibles, es necesario previamente llevar a cabo la captura de carbono (**CC**) de las principales fuentes de emisión. [11] La integración de sistemas de captura en plantas industriales que generan grandes cantidades de CO₂ permitirá operar en el sitio, reduciendo costos de transporte y/o almacenamiento; [10, 11] además, de entre los varios métodos existentes para ello –adsorción, absorción, membranas, etc.– el más usado actualmente es la absorción mediante aminas, aunque requiere de grandes

cantidades de energía para realizar la desorción o regeneración de la amina, así como muchos otros inconvenientes que plantea esta técnica basada en la absorción química. ^[16, 18-19, 21] Para efectuar la captura en proceso existen tres opciones [Esquema 3]: antes de la combustión (pre-combustión), después de esta (post-combustión) y el método oxi-combustión (*oxy-fuel*); ^[5, 16-22] siendo la captura post-combustión la práctica más idónea para usar en plantas existentes, pero aún se requiere mucha investigación para mejorar los sistemas y materiales de captura de CO₂.

Aunque existen distintas tecnologías y materiales para captura de CO₂, la absorción química y la adsorción física son actualmente los enfoques con mayor potencial para usarse en sistemas post-combustión. ^[18, 19] Por un lado, parte de la investigación se ha centrado en buscar mejores disolventes o promover el uso de líquidos iónicos (LI's) para la absorción, teniendo no obstante, las mismas desventajas que los procesos convencionales que emplean aminas. ^[16] En cambio, el uso de materiales adsorbentes, cuyas propiedades pueden ajustarse a conveniencia, podría convertirse en una tecnología con distintas aplicaciones, no solo en el ámbito industrial. ^[21] A partir del enfoque de ciencia de materiales se ha establecido que el desarrollo de un adsorbente apropiado para captura debe mostrar gran capacidad de adsorción y selectividad hacia el CO₂, fácil regeneración, y una buena estabilidad térmica, mecánica y química. ^[16, 19, 22] Una variedad de adsorbentes sólidos se están investigando desde hace tiempo, ^[17-20, 23] incluyendo materiales micro- y mesoporosos, por ejemplo, sílice mesoporosa, materiales basados en carbono como carbón activado (CA), ^[20] grafeno (Gf) ^[24] o los nanotubos de carbono (NTC's), que pueden ser funcionalizados químicamente; zeolitas, estructuras metal--orgánicas (MOF's, *Metal-Organic Frameworks*, en inglés) y redes orgánicas covalentes (COF's, *Covalent-Organic Frameworks*), membranas poliméricas, diversos polímeros porosos (e. g. HIPE/PEI, Polietilenimina (PEI) en emulsión de fase interna) y algunos óxidos metálicos soportados o compuestos. ^[3, 16-19, 21-23]



Esquema 3.- Captura y Separación de CO₂: Tecnologías y Materiales Usados.

Es de gran interés, para este trabajo, el estudio de nanomateriales de carbono (**NMC**) [Figura 3], dado que estos materiales han recibido mucha atención en los últimos años, desde la aparición del grafeno, [24] y en la actualidad muchas aplicaciones relevantes han sido desarrolladas, por medio de la manipulación de sus propiedades electrónicas, haciendo posible su utilización en sistemas catalíticos, de almacenamiento de energía, sensores, dispositivos nanoelectrónicos y también, se le ha considerado como un prometedor material adsorbente. [23, 25-27, 38, 47]. Estos materiales además cuentan con varias ventajas, como la amplia disponibilidad de precursores y técnicas de síntesis de bajo costo, características morfológicas controlables como la textura, o el tamaño y distribución de poros, gran área superficial, capacidad para mejorar la adsorción selectiva, baja sensibilidad a la humedad, estabilidad térmica y fácil recuperación. [16-22, 26, 28]

Por dichas razones, los estudios en la actualidad se han enfocado en investigar cómo mejorar la capacidad de adsorción y la selectividad mediante alguna de estas dos metodologías: 1.- Incrementar el área superficial efectiva y/o modificar la estructura de poros de los absorbentes carbonáceos, ya sea usando diferentes precursores o fabricando diferentes estructuras (como carbon mesoporoso, NTC's, láminas u hojuelas, etc.); [25] 2.- Aumentar la afinidad hacia el CO₂ mediante modificaciones químicas de la superficie, como la impregnación o fijación de grupos activos (como las alquilaminas), deposición de elementos alcalinos, el dopado, etc. [18-19, 22, 26] Además, la aplicación de estas estrategias de modificación en la nanoescala puede brindarles características especiales que los hacen materiales apropiados para captura y uso de CO₂. [23, 25]

1.4.1 Modelado Computacional en el Diseño de Materiales para la Captura de CO₂

En la literatura se describen muchas clases de materiales adsorbentes que se han investigado para captura de CO₂ en distintas condiciones y sistemas; además, con el desarrollo de nuevas técnicas de síntesis de materiales nanoestructurados, [29, 30] el número de posibles estructuras y variaciones es demasiado grande, como para que la práctica experimental sistemática pueda avanzar fácilmente hasta el punto de hallar la composición óptima, o la topología del poro que resulta más eficiente para la adsorción del CO₂. [23, 28] Debido a esto, el diseño y evaluación de nuevos materiales mediante el uso de métodos de simulación computacional, para representar las interacciones de las moléculas de gas con la superficie del adsorbente, se ha vuelto hoy en día una herramienta primordial para la comprensión de la relación estructura-propiedades. [29] Con el actual poder de cómputo y los métodos que existen, las simulaciones moleculares ahora pueden aportar información valiosa, ayudando a interpretar las observaciones experimentales y siendo fundamental para el desarrollo de nuevos materiales adsorbentes de CO₂. [22, 26, 28-30]

En particular, la utilización de la teoría de funcionales de la densidad (**DFT**), que es un método de modelado de nivel atómico-molecular mediante primeros principios (*ab initio*) –surgido de la mecánica cuántica– permite el estudio teórico de potenciales materiales para captura y pueden predecir las energías de interacción con buena precisión (energías de enlace a ± 0.01 eV). [28] No obstante, en ciertas situaciones la complejidad del sistema hace muy costosa su simulación, aunque el empleo de modelos periódicos o cúmulos aislados, para representar las superficies o partes de interés, también puede dar resultados aceptables. Para ello es necesario mantener un equilibrio entre el nivel con que se describen las interacciones dentro del modelo y el costo de cómputo, pero sin comprometer la fiabilidad predictiva. [22, 29] Por ejemplo, tanto el coroneno como el circumcoroneno ($C_{24}H_{12}$ y $C_{54}H_{18}$, respectivamente) se han utilizado para describir una parte de un hidrocarburo aromático policíclico (**HAP**), o la superficie de un material de carbono como el grafeno (prístino o dopado), teniendo sitios activos o de coordinación en los extremos e interactuando con moléculas de adsorbato. Varios estudios han empleado este modelo para investigar a fondo las interacciones que intervienen en la adsorción del CO_2 . [34-38, 41, 44-46, 50-53]

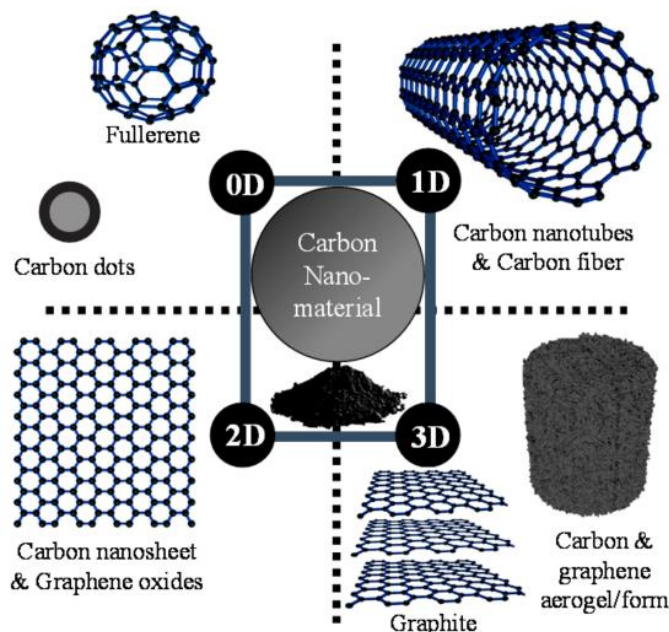


Figura 3.- Nanomateriales Basados en Carbono (NMC) y sus Derivados (tomado de R#30)

1.4.2 Estudios Teóricos Sobre la Captura de CO_2 Mediante Materiales Basados en Carbono

En la última década, el estudio de las características y aplicaciones de materiales basados en carbono ha sido un campo muy productivo, muchas investigaciones experimentales y teóricas han demostrado el potencial de los diferentes NMC para fijar moléculas de H_2 y CO_2 ; además, su uso en sistemas catalíticos y electrocatalíticos podría revolucionar las tecnologías CCU. [25]

Con el objetivo de modificar las propiedades de estos materiales muchas investigaciones han sido llevadas a cabo para evaluar distintas funcionalidades, como la introducción de dopantes o *adatoms* (átomos aislados adsorbidos), que puedan ajustar a conveniencia las propiedades electrónicas y de adsorción, como la alineación de los orbitales de frontera HOMO y LUMO, la transferencia de carga resultante, las energías de enlace, etc. [21, 47] Así mismo, la introducción de sitios defectuosos, vacancias y distintos grupos funcionales ha permitido explorar de forma teórica el resultado de añadir estas características sobre la interacción gas-adsorbente. [26, 33]

Como muestra de lo anterior, podemos revisar algunos estudios teóricos notables acerca de la adsorción de moléculas pequeñas sobre superficies de carbono; por ejemplo, Cabrera et. al. [31] usó DFT para investigar la adsorción de CO₂ en láminas de grafeno (**Gf**) defectuosas (con una vacancia), con un modelo básico de 3 anillos de benceno calculó la energía de fisisorción sobre la vacancia y la barrera energética que lleva a la quimisorción del CO₂ en el defecto, pudiendo validar las observaciones experimentales que confieren una mayor reactividad hacia moléculas pequeñas cuando existen vacancias en comparación con el grafeno prístino (sin defectos). Otro estudio, de Liu y Wilcox, [32] evaluó distintos tipos de defectos (monovacancia, doble vacancia y defecto tipo S-W), encontrando también una afinidad de enlace mayor que con el Gf-prístino. Estos resultados han sido verificados y se han afinado con el tiempo, gracias al surgimiento de nuevos métodos y funcionales, siendo posible estudiar a fondo las propiedades electrónicas, los cambios en la geometría y procesos de transferencia de carga en diferentes sitios de adsorción; como lo hizo recientemente C. Wang, (2021). [33] Partiendo de estos hallazgos, se espera que la introducción controlada de defectos mejore las capacidades de captación del grafeno. [21, 25-26, 33]

Los estudios acerca de otros tipos de NMC también han proporcionado información relevante sobre estos sistemas; por ejemplo, Quiñonero et al. mostraron que las fuerzas no covalentes, como las fuerzas de dispersión de London, hacen posible la conformación de varias moléculas de CO₂ interactuando mediante momentos cuadrupolares en el interior de un NTC, mejorando la habilidad de captación de estos y mostrando una capacidad de adsorción de casi 2 veces el volumen de CO₂ en comparación con el carbón activado. [17, 34] La introducción en el tratamiento teórico de las fuerzas dispersivas también permite explicar por qué se tiene una mayor energía para la adsorción en paralelo sobre un anillo de carbonos, pues las interacciones cuadrupolo-cuadrupolo –entre CO₂ y la superficie de grafeno– originan gran parte de la fuerza de atracción. [34, 35] Estos hallazgos resaltan la importancia de describir correctamente las interacciones entre la superficie de carbono y las moléculas o átomos adsorbidos. [28] Un análisis evaluativo de varios

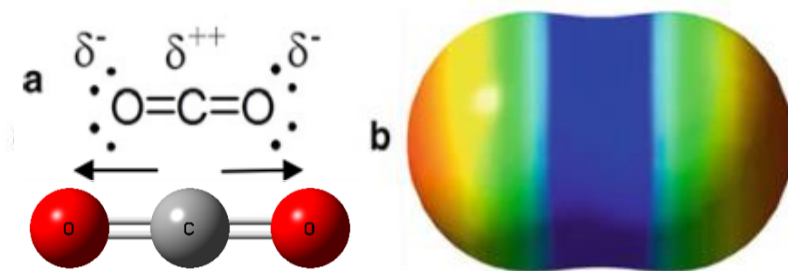
métodos teóricos y funciones de dispersión utilizando fragmentos curvos de HAP's, (realizado por Smith y Patkowski), [36] llevó a un reajuste de parámetros para optimizar el desempeño del enfoque -D3 de Grimme, [113] pudiendo reproducir de mejor forma los datos experimentales. La mayor selectividad CO₂/N₂ que tienen los bordes del nanografeno, a diferencia de lo que ocurre en el plano basal, también se debe a efectos dispersivos, como mostró un estudio de simulación molecular usando el ensamble **MCGC** (Monte Carlo Gran Canónico). [26, 37] En otro trabajo, G. Meconi et al., [38] se analizó la adsorción de mezclas de CO₂, N₂ y CH₄, en una lámina de grafeno; observando que la adsorción de múltiples moléculas de CO₂ conduce a la formación de cúmulos sobre la superficie, y por encima de una cobertura crítica, las interacciones CO₂-CO₂ aumentan la energía de adsorción y contribuyen a la alta selectividad del CO₂ con respecto al N₂ y el CH₄.

Por otro lado, hay varios estudios que se han realizado con el objetivo de mejorar la capacidad de absorción y la selectividad del grafeno mediante la introducción de grupos funcionales que tengan una alta afinidad por el CO₂. [28] B. Wood et. al. usaron funcionales corregidos para tratar las interacciones de van der Waals (**vdW-DF**) y analizaron el efecto de introducir ciertos grupos funcionales (-OH, -NH₂, -CH₃, -NO₂, -COOH) en la interacción del CO₂ con nanocintas de Gf. Algunos grupos polares resultaron ser convenientes para mejorar la adsorción de CO₂, al activar los bordes y terrazas para que actúen como sitios adicionales para la unión del CO₂. [39] En otro trabajo, Dasgupta et al. [40] investigaron la influencia de esos grupos funcionales en la separación de mezclas CO₂/N₂, mediante una combinación de simulaciones *ab initio* y métodos Monte Carlo, considerando una nanocinta de grafeno bicapa y añadiendo grupos funcionales en el borde fue posible concluir que la inserción de grupos -COOH incrementa bastante la selectividad CO₂/N₂.

Otro método para modificar las características de adsorción del grafeno es mediante el uso de diferentes elementos para dopar y/o depositar sobre su superficie, para lo cual existen muchas opciones. Entre ellas tenemos, por ejemplo: el dopado sustitucional de átomos de N [41-45], B o Si [44], en sitios que ocupan los átomos de carbono para formar la red del grafeno; la decoración de la superficie con átomos metálicos ligeros incluyendo: Al [44, 46, 49], Ca [47-48], Li [49] y Li⁺ [50], etc. Estos elementos se pueden agregar como cúmulos, nanopartículas, *adatoms* o iones en sitios defectuosos o, por lo general, directamente en la superficie. Además, se tienen otras técnicas especializadas, como el co-dopado, la intercalación de elementos metálicos entre láminas de grafito, la funcionalización dual, etc.; que se emplean en la fabricación de materiales avanzados y compositos. Este enfoque ha destacado en la investigación centrada en el uso de metales de transición, aprovechando sus propiedades catalíticas, en NMC para la conversión del CO₂. [54-59]

1.5 Aproximaciones a la Reducción Catalítica del CO₂

El mayor desafío para la implementación de las tecnologías CCU es desarrollar metodologías de síntesis para convertir —eficiente- y selectivamente— el CO₂ en algún compuesto específico, pues el principal obstáculo para ello es la gran estabilidad termodinámica y la poca reactividad de esta molécula. [1-3, 5, 60-63, 66] Por tanto, para realizar la transformación del CO₂ primero debe activarse o reducirse químicamente mediante el uso de catalizadores. (“Activar” una molécula significa aumentar su reactividad al cambiar sus propiedades moleculares originales). [5, 60, 63]



En su estado fundamental electrónico (**GS**) ($^1\Sigma_g^+$), la molécula de dióxido de carbono presenta una geometría lineal (Figura 4) y pertenece al grupo puntual **D_{∞h}**. Los enlaces C–O son equivalentes teniendo una distancia de equilibrio de 116.3 pm. Estos enlaces C–O exhiben una polaridad, debido a la mayor capacidad del átomo

de oxígeno, con respecto al carbono, de atraer electrones (mayor electronegatividad). Dada su forma lineal no muestra un dipolo eléctrico permanente. Sin embargo, los dos dipolos dan origen a un no cero (-4.3×10^{26} esu/cm²) momento cuadrupolar que permite a la molécula de CO₂ interacciones intermoleculares significativas. Refs: [1, 5]

Figura 4.- Estructura de Lewis (a) y Mapa de Energía Potencial Electrostática (b) de la Molécula de CO₂

En relación con la estructura molecular del CO₂, la activación puede efectuarse de tres formas: a) Doblando la molécula al cambiar el ángulo O–C–O de su geometría lineal; b) Al estirar uno o ambos enlaces C–O; c) Polarizando la molécula, mediante una transferencia de carga hacia el CO₂. [5, 60, 62] Además del catalizador apropiado, muchas reacciones requieren del uso de un co-reactivo como promotor, (moléculas con gran densidad electrónica), que ayuda a impulsar procesos estequiométricos y pueden o no llegar a ser regenerados. [61] El desarrollo de nuevos sistemas catalíticos que puedan activar eficientemente el CO₂, (y en ciertos casos también los co-reactivos, o el sustrato), disminuir la barrera energética de activación, conducir la reacción por un mecanismo específico, modificar la velocidad de reacción o disminuir la producción de subproductos, será muy importante para la futura aplicación de las tecnologías CCU. [1, 4-5, 61]

Existen diferentes métodos o tecnologías para llevar a cabo la reducción del dióxido de carbono (**redCO₂**), según los medios usados para efectuar la conversión, estos se pueden clasificar en: a) Procesos Básicamente Químicos (conversión química o termo/catalítica); b) Procesos Físico-Químicos (reducción electro-, foto- o fotoelectro/catalítica, requieren un aporte externo de energía); c) Procesos Biotecnológicos (conversión enzimática o bioquímica). [1, 2, 5] En muchos de los casos los catalizadores que intervienen en estos procesos hacen uso de metales de transición (**MT**), [25]

ya sea por vía de la catálisis homogénea (los reactivos y el catalizador están en la misma fase líquida o gaseosa) o por catálisis heterogénea (donde estos se encuentran en diferentes fases, pudiendo ser sólido-líquido, sólido-gas, etc.). Los catalizadores homogéneos exhiben excelente actividad y selectividad, pero la recuperación y regeneración resultan ser todo un desafío. Por otra parte, los catalizadores heterogéneos son preferibles por su estabilidad, fácil separación, manejo y reutilización; pero tienen baja actividad y selectividad. ^[12] Para resolver este problema, los estudios se han centrado principalmente en el diseño de catalizadores desde la nanoescala; no obstante, los catalizadores nanoestructurados también presentan algunos inconvenientes. ^[66]

Estudios recientes han mostrado que los catalizadores de un solo átomo (**SAC's**, *Single-Atom Catalysts*) tienen excelentes cualidades para redCO_2 . ^[64-69] Estos sistemas involucran átomos metálicos individuales dispersos en un soporte, generalmente un material basado en carbono. ^[65, 68-69] En comparación con los catalizadores de nanopartículas (**NP's**), los SAC's exhiben una mayor eficiencia de utilización de los átomos, pues todos los átomos metálicos son potenciales sitios activos (con el mismo contenido de átomos, el número de sitios en los SAC's es bastante mayor que el de las NP's, lo que conduce a una mejora del rendimiento catalítico y a una mayor selectividad en las reacciones químicas que sus contrapartes nanoestructuradas). ^[66-67, 87] Las propiedades únicas de los SAC's se deben a su tamaño, la homogeneidad de los sitios activos y la posibilidad de "ajustar" el entorno de coordinación. Estas características se han explorado en estudios experimentales, principalmente para realizar la reducción electroquímica del CO_2 ; sin embargo, los mecanismos básicos que operan en ellos continúan siendo investigados con el empleo de técnicas de caracterización *in situ*, en conjunto con los estudios teóricos. ^[63, 65-69]

1.5.1 Activación del CO_2 en Complejos Metálicos de Dióxido de Carbono ($\text{L}_n\text{M}-\text{CO}_2$)

El estudio de la interacción del CO_2 con MT's que tienen orbitales tipo *d* ha sido de gran interés en el área de la conversión catalítica del CO_2 , ya que la coordinación con un metal es una de las formas más comúnmente usadas para activar pequeñas moléculas inertes. ^[34, 63, 76] Debido a ello, muchos complejos metálicos de dióxido de carbono ($\text{L}_n\text{MT}-\text{CO}_2$) tienden a ser relevantes como catalizadores en reacciones de utilización de CO_2 , pues la unión con el metal proporciona un contexto favorable para la activación y consecuente reacción, promoviendo tanto reacciones estequiométricas con la formación de enlaces C-C, como reacciones catalíticas de reducción o disociación del CO_2 . ^[2, 62] La interacción $\text{MT}-\text{CO}_2$ reduce la energía de activación necesaria en reacciones posteriores, y con ayuda de los co-reactivos apropiados, es posible la conversión de esta molécula "inerte" en varios productos útiles, a través de diferentes mecanismos. ^[2, 70-74, 76]

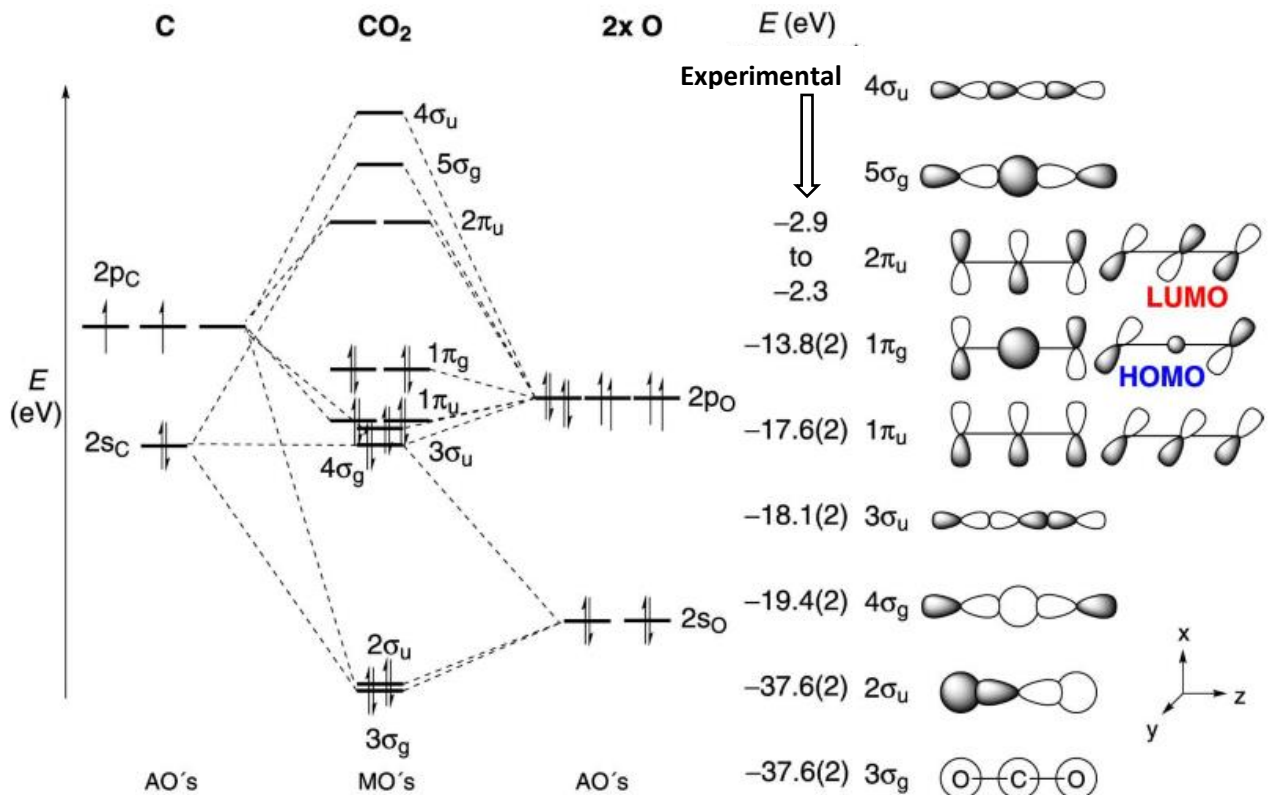


Figura 5.- Diagrama de los Orbitales Moleculares del CO₂ [Imagen tomada de la R#70]

En la imagen solo se representan los orbitales atómicos (OA's) de valencia del carbono y el oxígeno. Los OA's se combinan dando lugar a enlaces tipo σ y π que forman los OM's. Las energías experimentales se expresan con su incertidumbre en el último dígito. La energía del LUMO se estimó usando el anión CO₂⁻.

En primer lugar, es importante entender las características electrónicas de la molécula de CO₂, esto requiere la descripción de sus orbitales moleculares (OM's) y la forma en que determinan la reactividad del CO₂.^[70, 74-75] Es importante señalar que tanto el orbital molecular ocupado de mayor energía (*Highest Occupied Molecular Orbital*, **HOMO**), situado sobre todo en los átomos de O, como el orbital molecular desocupado de menor energía (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, **LUMO** por sus siglas en inglés), son doblemente degenerados, pues hay dos orbitales con la misma energía en cada caso [Fig. 5].^[1, 5] Esto significa que los cuatro electrones en el HOMO están en un mismo nivel de energía, pudiendo ser "transferidos" al ocurrir una reacción química cualquiera, ya sea uno o más electrones, y disminuir la degeneración del sistema.^[63] Además, el CO₂ posee dos orbitales LUMO que incluyen cuatro sitios desocupados que le dan la posibilidad de "aceptar" electrones. Estos orbitales (HOMO y LUMO) a menudo se conocen como "orbitales de frontera" y están implicados en la transferencia de electrones dentro de la molécula de CO₂ (excitación), o hacia esta desde un donante externo (actuando como aceptor o ácido), o incluso desde el CO₂ hacia un aceptor externo (funcionando como donante o base).

En términos de reactividad química, las características de los orbitales de frontera revelan que el átomo de carbono (en el orbital LUMO) actúa como un ácido de Lewis y puede comportarse como un centro electrofílico poco susceptible al ataque de los nucleófilos; en cambio, los átomos de oxígenos (del orbital HOMO) se comportan como bases de Lewis débiles y funcionan como sitios nucleofílicos que suelen sufrir ataques por parte de electrófilos [Figura 6].^[1-2, 5] Por tanto, el CO₂ exhibe un carácter anfótero, pues las diferentes partes de la molécula pueden actuar de distinta forma; sin embargo, el dióxido de carbono resulta ser un mejor aceptor que donador de densidad electrónica y, en consecuencia, la reactividad de la molécula está dominada por el carácter electrofílico del carbono más que por las propiedades nucleofílicas de los oxígenos.

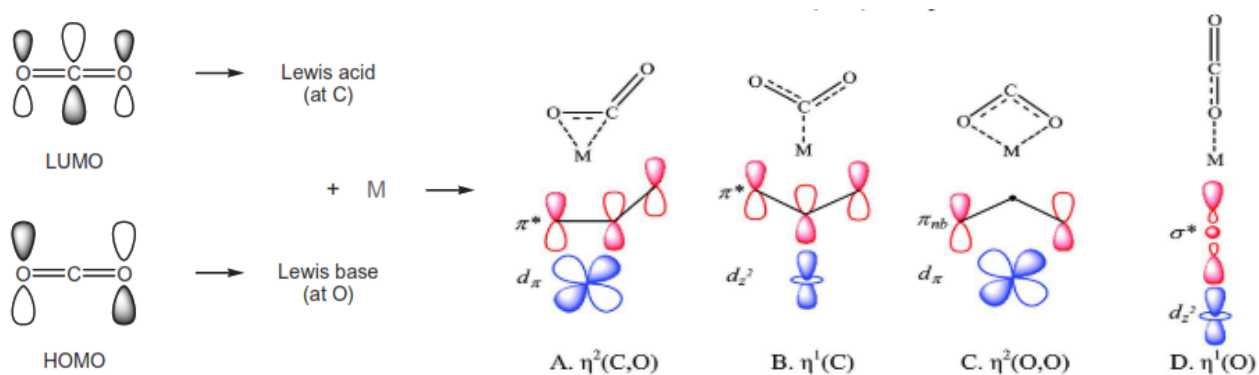


Figura 6.- Distintos Modos de Coordinación de la Molécula de CO₂ con un Centro Metálico

La interacción MT–CO₂ se ha venido estudiando desde la aparición de los primeros complejos de este tipo, como el llamado “complejo de Aresta” [Ni(CO₂)(PCy₃)₂, PCy₃: Triciclohexilfosfina, P(C₆H₁₁)₃] cuya estructura se reportó en 1992 mediante el uso de técnicas experimentales como difracción de rayos X, espectroscopía de infrarrojos (IR), etc.;^[1-2, 71-75] pudiendo así caracterizar algunos compuestos estables e identificar el modo con el cual se une el CO₂ al centro metálico. Existen varias formas en las que el dióxido de carbono se puede coordinar a un metal, en tales casos, las cargas formales del carbono y los oxígenos, debido a la electronegatividad, juegan un papel relevante en las interacciones orbitales que se producen y conducen a características electrónicas específicas. En la Figura 6, se indican los orbitales que intervienen en los distintos modos de coordinación: A) [$\eta^2(\text{C},\text{O})$]; en este caso un orbital *d*–en el metal– se traslapa con el orbital antienlazante π^* del CO₂; en B) [$\eta^1(\text{C})$] es el orbital d_{z^2} , doblemente ocupado, del metal el que forma un enlace σ con el orbital π^* (LUMO del CO₂). En ambos casos la interacción da como resultado una transferencia neta de densidad electrónica desde el centro metálico hacia el LUMO del CO₂, cuando la unión se produce a través del doble enlace o del átomo de carbono electrofílico; dicha transferencia de carga (TC) tiende a doblar la estructura lineal del CO₂.^[70-74]

El modo de coordinación C) [$\eta^2(\text{O},\text{O})$] involucra al orbital d interactuando con los extremos del orbital HOMO, o con orbitales p no enlazantes, que representan los pares no compartidos de electrones en los átomos de oxígeno. Esto generalmente requiere centros metálicos que sean electrofílicos. Por último, en D) [$\eta^1(\text{O})$] el orbital dz^2 del metal se une con el orbital σ^* del CO_2 , que tiene mayor energía que el orbital π^* . En este caso, se produce una interacción más débil entre el metal y la molécula de CO_2 , comparado con los otros modos de coordinación. [1-2, 71-75]

Muchas de las reacciones catalíticas del CO_2 requieren una activación ácido-base simultánea, con el átomo de carbono y uno de los átomos de oxígeno involucrados en la interacción con el metal y su entorno. [2, 72] Los modos más comunes y convenientes para realizar catálisis son el $\eta^1(\text{C})$, favorecido en metales con bastantes electrones en su capa de valencia y que, además, puede ser estabilizado por la interacción débil entre uno o dos átomos de oxígeno del CO_2 con algún otro átomo (metálico o no) localizado en el entorno de coordinación del metal; [62, 74] y el modo $\eta^2(\text{C},\text{O})$, en el cual se considera un doble esquema de enlace [Fig. 7a]: una donación de densidad electrónica debido al traslape del enlace $\text{C}=\text{O}$ con un orbital d “desocupado” (con la misma simetría), junto con una “retrodonación” desde un orbital d ocupado hacia el orbital vacío π^* de antienlace del CO_2 (LUMO), esto es el modelo de Dewar–Chatt–Duncanson (**DCD**). [70]

Cuando los orbitales LUMO del CO_2 son ocupados, mediante la transferencia parcial de carga electrónica, se produce un doblaje en la estructura lineal de la molécula y un incremento de la distancia de enlace $\text{C}-\text{O}$. La activación de la molécula es evidente cuando se observan dichos cambios estructurales, pero puede también comprobarse a través de datos espectroscópicos, como modos de vibración de baja frecuencia en el espectro de IR o dependiendo del modo de coordinación se verán distintos desplazamientos en resonancia magnética nuclear (^{13}C NMR). [2, 71-75] [ANEXO 2] Además, es posible que la molécula de CO_2 interactúe con más de un centro metálico, como se ha visto en la determinación de estructuras –vía difracción de rayos X (**XRD**)– de sistemas que se han podido aislar. [74-75] Los complejos polimetálicos incorporan el CO_2 como puente entre átomos metálicos, a través de la unión del carbono carboxílico con un metal y la interacción de 1 o 2 oxígenos carboxílicos con un segundo (o tercer) centro metálico, lo que da lugar a complejos tipo $\mu_n-\eta^m$, según su nomenclatura [Fig. 7b]. El interés en este tipo de sistemas es la posibilidad de aprovechar los efectos inductivos o cooperativos de los distintos modos de coordinación para estabilizar intermediarios de reacción o valerse de las capacidades de estos para actuar como catalizadores bifuncionales, (activando tanto la molécula de CO_2 como a los co-reactivos o el sustrato), pudiendo realizar la captura de CO_2 y su posterior conversión. [61, 77]

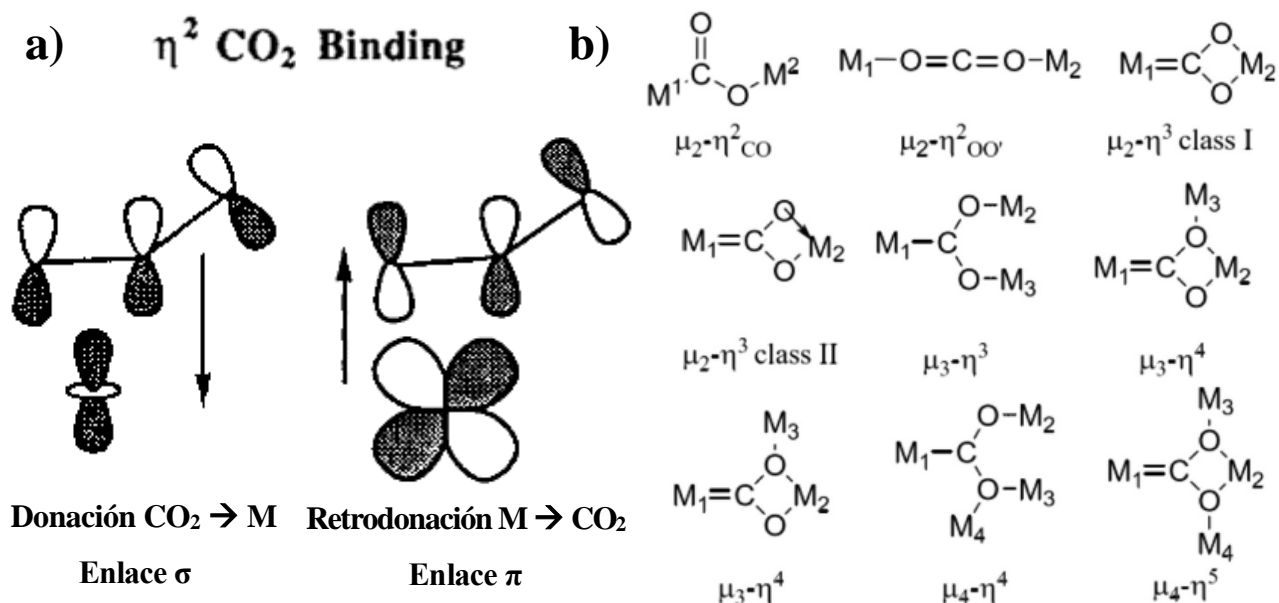


Figura 7.- [a] Modelo de Dewar–Chatt–Duncanson y [b] Complejos Polimetálicos de CO₂

En la imagen de la izquierda se representan las contribuciones de enlace presentes en los complejos con el modo de coordinación η^2 (C,O) según el modelo DCD. En la derecha se muestran las geometrías de los complejos polimetálicos, para dos, tres y cuatro centros metálicos. (La “n” en μ_n es representa el número de centros metálicos y la “m” en η^m describe en número de enlaces M–C/O) [Tomado de la R#62 y otros]

1.5.2 Estudios Teóricos de la Reducción del CO₂ Usando Metales 3d: SAC's y NMC

Los estudios computacionales han ayudado a mejorar el entendimiento de los mecanismos de reacción de los complejos L_nMT–CO₂; [76] así mismo, el modelado a nivel molecular ha servido para analizar las estructuras y energías de la interacción del CO₂ con la superficie metálica o un sitio catalítico. [78-82] Tanto en la catálisis homogénea (**CHM**) como en la heterogénea (**CHT**), los estudios teóricos han mostrado que además de las características del entorno, que afectan las propiedades de los catalizadores, la naturaleza química y las propiedades electrónicas de los MT's parecen desempeñar un papel relevante en la activación del CO₂. [79] Por ello se han explorado también las tendencias periódicas en las propiedades de activación y de reducción, para varios grupos de metales, revelando los factores que intervienen en el desempeño de los catalizadores para redCO₂. [66, 80-82, 90] Aunque los primeros sistemas catalíticos incluían metales nobles, recientemente se ha vuelto la atención hacia el uso de metales del bloque 3d (Sc–Zn), debido a la variedad de reacciones que se pueden dar, dependiendo el metal, y su abundancia natural, lo que es de interés para investigar su posible aplicación industrial. [64, 73] En particular, destaca el uso de MT's en métodos electroquímicos, ya sea para la conversión del CO₂ a través de catalizadores moleculares HM's, [83-85] o la electroreducción directa utilizando CHT. [81, 86-91]

Desde hace ya tiempo varios tipos de catalizadores para la redCO₂ se han venido investigando, incluyendo diferentes metales, óxidos metálicos, calcogenuros, compuestos moleculares para CHM y materiales de carbono. [25, 61, 73] Entre los distintos enfoques para efectuar la conversión química del CO₂, el grafeno y los NMC [92] presentan aplicaciones relevantes en los principales métodos de reducción de CO₂ a combustibles (catalítica, electrocatalítica y fotoelectrocatalítica) y productos químicos obtenidos a través de hidrogenación (como CH₃OH [93] y HCOOH [94-96]). Las ventajas de estos catalizadores basados en carbono sobre otros materiales, aparte de su excelente relación costo-eficacia, están relacionadas con sus características, como su amplia superficie y mínimo peso, así como su facilidad para el dopaje y/o la funcionalización química; además, la introducción de SAC's limita los problemas de envenenamiento superficial (común en catalizadores de bulto) que conducen a la reducción de la actividad catalítica con el tiempo. Por tanto, la combinación de las cualidades de los NMC y los SAC's, junto con el avance en el desarrollo de mejores técnicas de síntesis y producción escalables, podría dar lugar a nuevos catalizadores altamente activos y selectivos, pero rentables para su uso industrial, necesarios para su futura adopción en procesos de captura y conversión de CO₂ a gran escala. [25, 64-66, 92]

Una revisión de los estudios teóricos sobre catalizadores basados en NMC que se han hecho en el campo de la redCO₂, aprovechando las capacidades de activación de los metales, abarca desde un análisis de la reactividad del CO₂ con los metales 3d (**MT-3d**) realizado por Mascetti et al. [97], quienes encontraron que estos elementos presentan distintos modos de coordinación cuando forman complejos MT-CO₂. Esto provoca que ciertos metales conduzcan a la ruptura de uno de los enlaces C=O y la formación del fragmento O=M(CO); mientras que, los metales tardíos (de Fe a Cu) forman aductos con la molécula de CO₂ "activada". [2, 97-99] Los resultados obtenidos de los cálculos DFT proporcionan información sobre las energías de interacción, la termodinámica, propiedades electrónicas, como la distribución o la transferencia de carga, así como algunas propiedades espectroscópicas que pueden verificarse experimentalmente. [78, 98] Los mismos modos de coordinación vistos en los átomos se han observado en los complejos metálicos; sin embargo, aún no se comprende totalmente las relaciones entre dichos modelos atómicos y su reactividad como catalizadores moleculares o sitios activos, ni las características de los restos MT-CO₂ que se requieren para la reducción selectiva del CO₂. [2, 73, 82] Por ejemplo, en el caso de las cualidades catalíticas del Cu, apenas se están entendiendo los mecanismos implicados en la estabilización de intermediarios que llevan a diferentes productos finales en la electrorreducción de CO₂, (CH₄ en la superficie Cu(111) y CH₃OH en un catalizador Cu/Gf). [100]

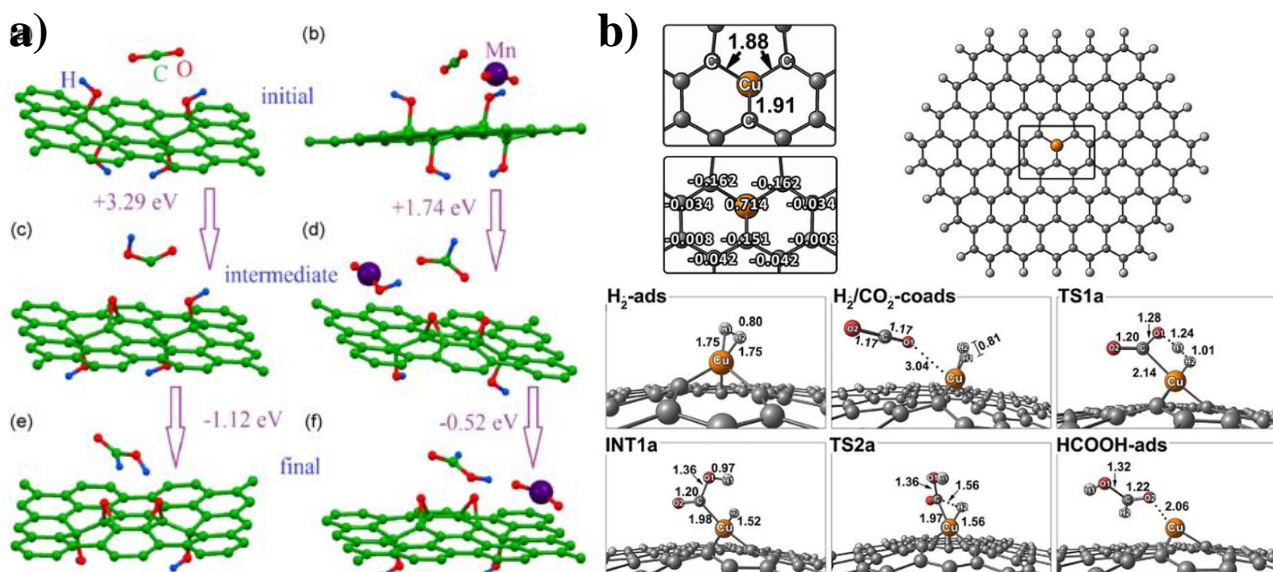


Figura 8.- [a] Conversión de CO₂ a HCOOH Mediante Óxido de Grafeno y Óxidos Metálicos [R#25] **[b]** Hidrogenación de CO₂ a HCOOH Sobre Grafeno Dopado con un Átomo de Cu (Cu/dGf) [R#103]

Con respecto al grafeno, se han reportado varios estudios computacionales con el objetivo de investigar sus propiedades catalíticas para la redCO₂ o su hidrogenación catalítica. [25, 68-69, 92] Por ejemplo, en un estudio del 2012 [101-102] se investigó la utilización del óxido de grafeno (OGf) como un soporte catalítico para la conversión de CO₂ a HCOOH, así como el efecto de agregar un óxido metálico (MO₂; M = V, Cr, Mn, Fe) como promotor de dicha reacción, mediante el uso de métodos DFT. Los resultados confirmaron la posibilidad de la reducción de CO₂/CO gracias al empleo de OGf como fuente de hidrógeno para el proceso de hidrogenación; se vio también que la transformación de los grupos hidroxilo en la superficie del grafeno a funcionalidades epoxy es reversible en presencia de agua a temperatura ambiente; además, la adición de óxidos de MT's reduce significativamente las barreras energéticas para la reducción de CO₂. [Figura 8a] Los estudios más comunes en este ámbito están relacionados con el dopaje del grafeno y sus derivados con MT's. Una muestra de ello es la investigación mediante el funcional M06-L para estudiar las propiedades catalíticas de un átomo de Cu, introducido en la superficie del grafeno (Cu/dGf), para llevar a cabo la transformación de CO₂ y H₂ a HCOOH, [Fig. 8b]. [103] Se analizó el papel del Cu en la adsorción y disociación de la molécula de H₂, previo a su interacción con el CO₂, como una ruta que estabiliza los intermediarios de reacción con la participación de los átomos de carbono adyacentes al Cu. Otros estudios teóricos involucran el dopaje de diversos NMC, como nanohojuelas de Gf con átomos de Ti, [104] o Al/dGf para la producción de CH₃OH; [105] o la inclusión de SAC's de MT's en grafeno dopado con nitrógeno, es decir Co/dN-Gf. [106]

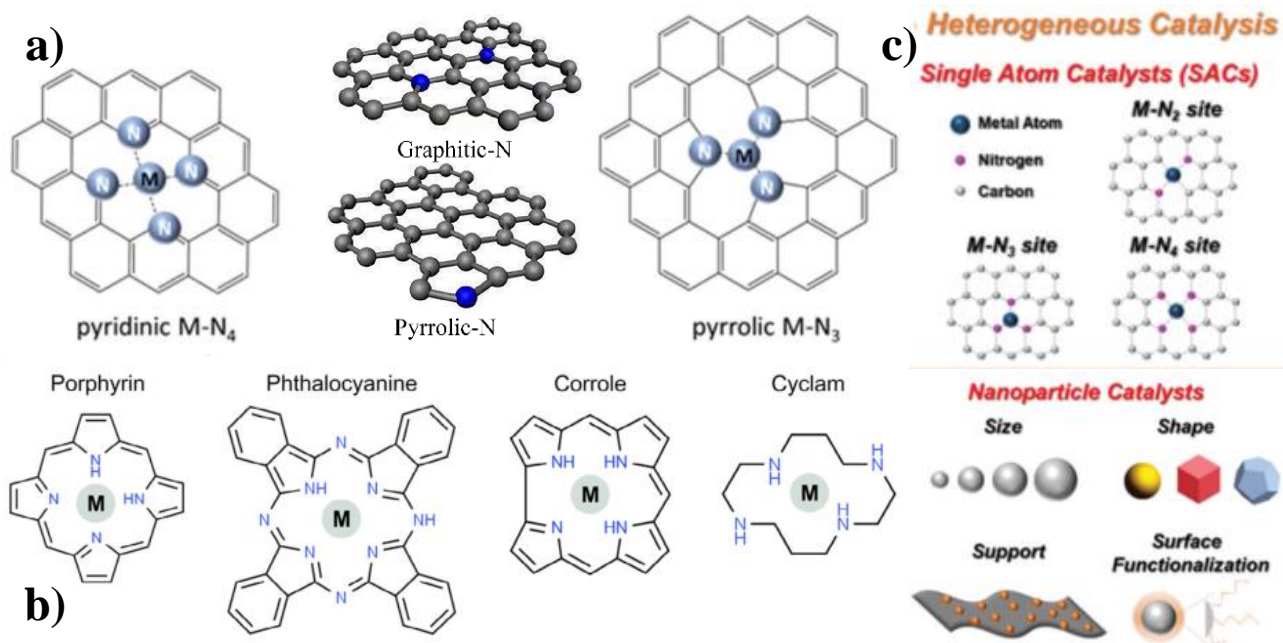


Figura 9.- [a] Imagen de Algunas Configuraciones de Coordinación M-N_xC_{4-x} en SAC's [R#66] **[b]** Estructura Molecular de Complejos M-Macrociclos Comúnmente Usados en Electro-redCO₂ [R#93] **[c]** Introducción de Sitios SAC's en Diversos Nanomateriales y Soportes para CHT [R#66]

Recientemente, el desarrollo de los SAC's ha permitido investigar las propiedades catalíticas de centros metálicos individuales y cómo la interacción con el soporte modifica sus cualidades para redCO₂.^[68] Para que los átomos de metal permanezcan en el soporte de forma estable se necesita unir a un sitio defectuoso o formar enlaces con heteroátomos dopando los NMC's con N, S, P u O.^[66] Especialmente cuando el MT está coordinado a átomos de nitrógeno formando estructuras M-N_x, se produce una distribución de carga particular que afecta las propiedades de adsorción de los sitios metálicos para el CO₂ y los intermediarios de reacción. Además, se pueden tener otros tipos de configuraciones del nitrógeno en el dN-Gf (N-piridínico, N-pirrólico y N-grafítico). [Fig. 9a] Estas variables modifican enormemente la actividad y selectividad del catalizador.^[65-67, 107] Por tanto, la eficacia de los SAC's depende del ambiente de coordinación, y en este aspecto, los átomos de anclaje imitan el rol de la primera capa de coordinación en un catalizador molecular, mostrando un parecido con las estructuras de compuestos moleculares con ligandos macrocíclicos empleados como CHM en la electro-redCO₂, [Fig. 9b].^[93, 108] Estos sistemas MT-macrociclo tienen una gran versatilidad, tanto como catalizadores homogéneos como heterogéneos, al inmovilizarlos en algún soporte (como óxidos, NMC, COF's, polímeros porosos, NP's, MOF's, etc.) o en los electrodos, introduciendo sitios SAC's a conveniencia y, por tanto, siendo a nivel molecular como un puente entre la CHM y la CHT, [Fig. 9c].^[14, 61, 65-68]

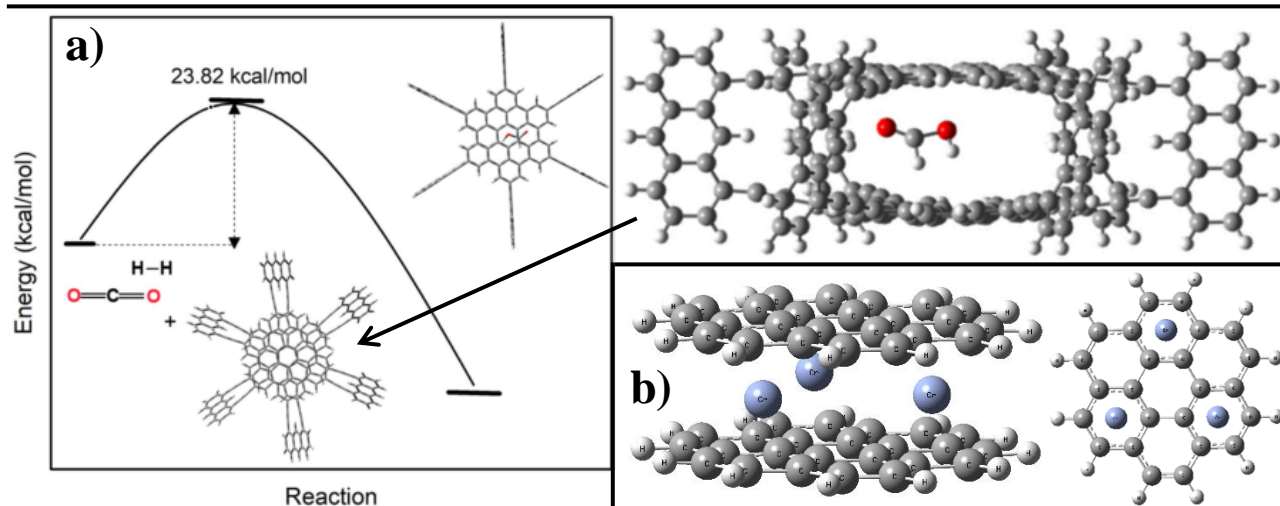


Figura 10.- [a] Perfil de Formación de Ácido Fórmico (HCOOH) en un Reactor Molecular [R#111] **[b]** Imagen de la estructura del sistema de estudio para este trabajo, el Complejo Cr₃-Coroneno₂

Uno de los principales aspectos de esta investigación es el estudio de la interacción entre MT's y NMC's, aunque debido a la variedad de materiales carbonáceos se ha elegido representar un pequeño fragmento de una superficie de carbono, el cual pretende modelar un punto cuántico de grafeno (**GQD**, en inglés *Graphene Quantum Dots*). Los nanomateriales de grafeno de 0 D, como los GQD's, nanohojuelas y nanotiras, poseen una banda prohibida que se puede ajustar fácilmente dado su tamaño reducido; además, ofrecen propiedades catalíticas sobresalientes, por ejemplo, un estudio teórico reciente ha analizado estos sistemas para realizar la adsorción, activación y disociación del CO₂ utilizando GQD's decorados con MT's 3d (Sc-Zn) (MT/GQD). El análisis comparativo de las propiedades geométricas y las distribuciones de carga de dichos sistemas MT/GQD reveló las tendencias en las propiedades electrónicas y su relación con las energías de adsorción y la reactividad hacia el CO₂ a lo largo de toda la serie de metales. ^[109]

Como se ha podido constatar, los NMC en conjunto con los MT's pueden dar lugar a una gran diversidad de materiales híbridos, con características adaptables, pero que combinan bastante bien en sus propiedades de adsorción y reactividad hacia la molécula de CO₂. Es por ello que el empleo de sistemas MT/NMC resulta prometedor para realizar las funciones de adsorbente y activador, o catalizador, en el proceso de conversión del CO₂. ^[110] Estos materiales con doble función son capaces tanto de capturar el CO₂, como de convertirlo en combustibles y productos químicos con la ayuda de co-reactivos. Esta estrategia ha ganado gran interés ya que permite acoplar los procesos de CCU en un mismo reactor, el CO₂ captado se convierte en el producto de interés y entonces se libera como una corriente concentrada, facilitando su purificación final.

En una reciente prueba de concepto, Salcedo y Ríos^[111] simularon la reacción de hidrogenación de CO₂ a HCOOH en una especie de reactor molecular, el cual actúa como una “caja de gran densidad electrónica” y que al confinar ambos reactivos (tanto el CO₂ como el H₂) se consigue una menor barrera de activación para la hidrogenación de CO₂, en comparación con la energía que requiere la reacción para llevarse a cabo sin la intervención de un catalizador (aprox. 75.1 kcal/mol, calculada con el método M06/6-31G(d,p)), [Fig. 10a]. La peculiaridad de los reactores diseñados en dicho trabajo recae en la estructura electrónica del fragmento tipo “sándwich” que forman las paredes del sistema, estas se mantienen juntas por medio de anclajes moleculares en sus extremos, los cuales aportan rigidez al modelo. Se analizó la influencia de las moléculas usadas como puentes para intercambiar densidad electrónica entre ambas partes del reactor. Dicho efecto conduce a una acumulación de carga dentro de la cavidad del reactor, activando a las moléculas en su interior y estabilizando el complejo que lleva a la formación del HCOOH. Para la realización de este trabajo retomamos algunas de las ideas básicas detrás del sistema diseñado por Salcedo. En este caso, se ha estudiado un complejo formado por dos moléculas de coroneno unidas por átomos de Cr [Fig. 10b], ubicados en los sitios de los “sextetos de Clar”, y que recuerda a la estructura del conocido bis(benceno)cromo.^[112] La estabilidad que aporta la interacción de los átomos de Cr con el sistema π de ambos ligandos podría simular el efecto antes descrito en los reactores moleculares de Salcedo, aunque la presencia de un MT influirá tanto en la interacción del sistema con las moléculas de interés, como en la activación del CO₂.

2– Propósito, Objetivos e Hipótesis

a) **Objetivo General:**

Realizar un estudio teórico utilizando teoría de funcionales de la densidad (**DFT**), acerca de la captura y activación del CO₂ en los dominios de la cavidad aromática del complejo Cr₃(Cor)₂.

b) **Objetivos Específicos:**

Describir y caracterizar las propiedades electrónicas del complejo Cr₃(Cor)₂, al igual que su interacción con la molécula de CO₂ para evaluar la posibilidad de su conversión utilizando H₂, dentro de la cámara de reacción que constituye la cavidad aromática y los átomos metálicos.

Hipótesis: Las interacciones π -Metal y la alta densidad electrónica en la cavidad aromática del complejo Cr₃(Cor)₂ permitirán disminuir la energía de activación para la hidrogenación del CO₂, una vez que ha sido capturado, pudiendo entonces ocurrir una reacción de reducción.

En el [Esquema 4](#) se muestran las etapas seguidas en el proyecto y su correspondiente objetivo. Los sistemas que se estudian en cada parte, los aspectos de interés y análisis de los resultados que se persiguen (→) para concretar dicho objetivo, se comentan y discuten en cada sección.

<p>Etapas: Etapas: Etapas: Etapas:</p> <p>Etapas: Etapas: Etapas: Etapas:</p>	<p>Objetivo: Definir Método y Caracterizar Moléculas de Interés Sistemas: Cr / Cor / CO₂ & CO₂⁻ / H₂ / HCOOH / Rxn[CO₂ + H₂] Pruebas Metodológicas → Extrapolar al Sistema Cr₃(Cor)₂ Elección del Funcional: M06 (Met-A) / B3PW91 (Met-B) Elección del Conjunto Base: 6-31G** (BS1) / 6-31+G** (BS2)</p>	<p>Secc. 4.1 EI / AE (exp) Tablas 2/3/4 Figura 14</p>
<p>Etapas: Etapas: Etapas: Etapas:</p> <p>Etapas: Etapas: Etapas: Etapas:</p>	<p>Objetivo: Caracterizar las Propiedades del Sistema Cr₃(Cor)₂ Estructura & Aromaticidad (Rel.) → Índices NICS / HOMA Propiedades Electrónicas & Enlace → AdDNP / DCD(M–Cor) Energías e Interacciones [Cr₃(Cor)₂] → EDA [Cor₂ & Cr₃(Cor)₂]</p>	<p>Secc. 4.2 Tablas 5&6 NBO / IBSI D₀ / E_{int}</p>
<p>Etapas: Etapas: Etapas: Etapas:</p> <p>Etapas: Etapas: Etapas: Etapas:</p>	<p>Objetivo: Caracterizar Varios Tipos de Interacción M–CO₂ Captura en el Interior del Complejo Cr₃(Cor)₂ → Estruc. / NBO Captura en el Exterior del Complejo Cr₃(Cor)₂ → Estruc. / NBO Energías e Interacciones [Cr₃(Cor)₂ + CO₂] → Cap. + Activación</p>	<p>Secc. 4.3 Figura 17 Figura 18 D₀ / E_{int}</p>
<p>Etapas: Etapas: Etapas: Etapas:</p> <p>Etapas: Etapas: Etapas: Etapas:</p>	<p>Objetivo: Simular la Reacción y Estudiar Cómo se Produce Optimización Global del Sistema: [Cr₃(Cor)₂ + CO₂ + H₂] Búsqueda del Estado de Transición: Opt(TS) / QST2 → IRC Cálculo tipo IRC → Obtención de la Energía de Activación</p>	<p>Secc. 4.4 Figura 19 Figura 20 EA*(rxn)</p>

Esquema 4.- Proceso Metodológico y Objetivos Específicos Para Esta Investigación.

Acrónimos y Abreviaturas: **Rxn** (Reacción) / **Met** (Método) / **BS** (*Basis Set*, Conjunto Base) / **6-31G**** es sinónimo de **6-31G(d,p)** / **DCD** (Dewar-Chatt-Duncanson) / **AdDNP** (*Adaptative Density Natural Partitioning*) / **NBO** (*Natural Bond Orbital*) pertenece al Análisis de Poblaciones Naturales (**NPA**) de Weinhold, et. al. ^[114-115]

3– Metodología del Trabajo de Investigación

Los resultados que se reportan en este trabajo de investigación fueron obtenidos a través de la realización de cálculos de estructura electrónica, basados en la teoría de funcionales de la densidad (**DFT**), mediante el uso de los funcionales B3PW91 y M06, ^[A02, A11] así como el de las bases 6-31G(d,p) y 6-31+G(d,p). Además, para considerar el tratamiento de las interacciones de dispersión se utilizó la corrección de Grimme (**DFT-GD3**). ^[113] Todos los cálculos realizados para optimizar las estructuras, calcular las frecuencias vibracionales y cargas **NBO** ^[114-115], se hicieron con el programa *Gaussian 16*®. ^[116] Distintas metodologías de análisis de la densidad electrónica se aplicaron a los resultados alcanzados, a través del software *MultiWfn 3.8*®. ^[117]

En la primera etapa de este trabajo de investigación, (ver [Esquema 4](#)), se llevaron a cabo una serie de cálculos comparativos utilizando distintos funcionales (Met-A / Met-B) y dos conjuntos base, [BS1 y BS2]. Las pruebas realizadas incluyen el cálculo de parámetros energéticos que se pueden comparar con valores experimentales, usando para esto, los átomos y moléculas de interés para ese estudio. Estos sistemas pequeños no representan reto computacional alguno para los equipos actuales, por lo cual, el nivel de precisión –en comparación con los valores de referencia– puede mejorarse al aumentar la extensión del conjunto base usado en los cálculos. No obstante, para tener resultados comparables, todos los cálculos deben realizarse al mismo nivel de teoría (mismo método y misma base). Esto significa que, los sistemas mayores, como la molécula de coroneno (36 átomos, 156 electrones) o el complejo $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$ (75 átomos, 384 electrones), limitan la posibilidad de utilizar bases extensas a razón de un incremento sustancial en el tiempo de cómputo. El conjunto base 6-31G**, de calidad doble-zeta, es razonablemente apropiado para un sistema que contiene 3 átomos metálicos de transición; pues triple-zeta se vuelve muy demandante en cálculos específicos, como la búsqueda de estados de transición. Al incluir además un conjunto de funciones de polarización sobre todos los átomos se pretende describir adecuadamente los cambios en la densidad electrónica cuando se dan interacciones enlazantes. Las interacciones M–Cor, M–CO₂ o CO₂–H₂, son relevantes en esta investigación y la base 6-31G(d,p) da buenos resultados en los sistemas que se abordan en la [sección 4.1](#).

Para el cálculo de los sistemas que incluyen al complejo $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$ se usó el funcional B3PW91 para hacer una optimización preliminar, y seguidamente, se emplearon dichos resultados para optimizar ahora con el funcional M06.^[A11] (Algunos detalles técnicos de estos métodos se dan en el [ANEXO 1](#)). Este procedimiento permitió lograr fácilmente la convergencia en los cálculos de optimización, acortando el tiempo de cómputo; siendo los resultados de ambos funcionales prácticamente similares, se tomaron entonces los datos alcanzados con M06 para la discusión y análisis de las secciones finales ([4.2–4.4](#)). El funcional M06 ha mostrado un buen desempeño en el tratamiento de complejos organometálicos y ha sido frecuentemente usado para estudiar procesos de activación-reducción de CO₂.^[36, 99, 103, 105, 172, 180-181, 185-188] A diferencia del funcional B3PW91,^[A02] que es más rápido por ser un funcional híbrido GGA –parametrizado con ciertos conjuntos de energías atómicas–, el funcional M06 es meta-GGA fue parametrizado con varios conjuntos de datos de sistemas moleculares; por lo cual, se escogió como método de estudio.

Las estructuras del complejo $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$ y su interacción con la molécula de CO₂ se optimizaron sin restricciones de simetría, considerando en un inicio solo estados singuletes (M=1), aunque también se evaluó otro estado y una estructura de diferente simetría. El cálculo de frecuencias

vibracionales no mostró valores negativos en los resultados, esto implica que la estructura de cada molécula corresponde, al menos, a un mínimo local en la superficie de energía potencial. Las energías absolutas que se consideran en los resultados han sido corregidas mediante la adición de la energía de vibración del punto cero (**ZPVE**, por sus siglas en inglés) a la energía electrónica total ($EE+ZPVE$), las cuales se reportan en eV's. La afinidad electrónica adiabática (**AE**) se evaluó a través de la diferencia de energía entre los estados de menor energía (*Ground State*, **GS's**) del sistema neutro y del anión; así mismo, la energía de ionización adiabática (**EI**) se obtiene de la diferencia de energía de los **GS's**, considerando el sistema catiónico y neutro.

Para cuantificar la aromaticidad de los anillos de carbono en el coroneno ($C_{24}H_{12}$) y el complejo $Cr_3(Cor)_2$ se usó el índice **NICS** (*Nucleus-Independent Chemical Shift*);^[118-119] el cual se evalúa usando el método **GIAO** (*Gauge-Independent Atomic Orbital*) para sondear un “átomo fantasma” en el centro del anillo [**NICS(0)_{zz}**], y también a la distancia de 1.0 Å sobre el centro [**NICS(1)_{zz}**], siguiendo la perpendicular al plano molecular.^[120] **NICS** usa el valor negativo de la componente **ZZ** del tensor de apantallamiento magnético en el centro del anillo para medir su aromaticidad. También se calculó el índice **HOMA** (*Harmonic Oscillator Measure of Aromaticity*), basado en las características geométricas de los anillos de carbono, para estimar la aromaticidad relativa de los anillos del coroneno.^[121-122] Otros métodos utilizados involucran el cálculo de indicadores que miden la “fuerza de los enlaces”, como el índice de Wiberg (**IW**)^[123] o el índice **IBSI** (*Intrinsic Bond Strength Index*);^[124] y el método **EDA** (*Energy Decomposition Analysis*).^[125-126] [\[ANEXO 1\]](#)

Cabe decir que, se han omitido los efectos entrópicos debido a la molecularidad de la reacción, aunque se estima un aumento de 6 a 10 kcal/mol en los valores ΔG , en relación a las energías electrónicas ($\Delta E \approx \Delta H$).^[78] Además, tampoco se requiere conjuntos base que tengan funciones muy desarrolladas (con difusas adicionales), pues no se pueden hacer comparaciones directas con datos experimentales, y en general, solo se utilizan moléculas neutras en las simulaciones. Por otro lado, debido a que los cálculos involucran el estudio del sistema en fase gaseosa, tales condiciones podrían simular una catálisis homogénea en condiciones estándar [25 °C, 1 atm], uno de los factores de importancia para considerar la factibilidad del proceso de hidrogenación está relacionado con la fuente de hidrógeno (H, H^+ o H^-). La desventaja de efectuar la reacción en fase gas tiene que ver con la termodinámica del proceso, pues el ΔG_{rx} es de + 8.3 kcal/mol; por el contrario, cuando la conversión toma lugar en solución el ΔG es de - 31.2 kcal/mol, por lo cual, algunas investigaciones para la reducción catalítica del CO_2 han optado por usar la vía electrocatalítica, como el método más práctico para lograr dicha transformación.^[64-69, 92-96, 190-194]

4– Investigación y Análisis de Resultados Obtenidos

4.1 Exploración de Métodos Para el Estudio de Átomos y Moléculas de Interés

Antes de revisar los resultados obtenidos de los cálculos realizados con el sistema de estudio y su interacción con otras moléculas, es conveniente evaluar la precisión de los resultados al comparar los valores de ciertos parámetros que se pueden determinar experimentalmente para las entidades químicas más simples que se consideran en esta investigación. Nos referimos al átomo de Cr y las moléculas involucradas en el estudio, como el coroneno (**Cor**), el CO₂, H₂ y el principal producto de interés: HCOOH. Se llevaron a cabo una serie de cálculos comparativos lo que permitió establecer cierta confianza en los resultados alcanzados usando tales métodos.

4.1.1 El Átomo de Cromo (Cr)

En primer lugar, resulta conveniente calcular la AE y la EI del átomo de cromo para contrastar el resultado de ambos funcionales y el efecto de incluir funciones difusas en la base 6-31G(d,p), para ello se usaron los GS's del Cr en forma neutra, catión y anión (7, 6 y 6, respectivamente); aunque el **Método A** [M06/6-31G(d,p)] sitúa al estado M=5 como el GS del Cr neutro, se tiene una mejoría cuando se agregan funciones difusas para expandir los orbitales atómicos del Cr, **Método A+** [M06/6-31+G(d,p)]. En la [Tabla 2](#) se ve que el funcional M06 da mejores resultados cuando se usa la base 6-31+G(d,p) [**BS2**], y si bien el **Método B** suele ser más rápido [BPW91], necesita bases más grandes para equipararse a los resultados del funcional meta-GGA M06. Además, muchos funcionales presentan dicho problema en la determinación del estado basal cuando se calculan estados de alto espín, como el Cr con su configuración electrónica 4s¹3d⁵.

Resultados	Método A	Método A+	Método B	Método B+	Medición
Parámetro Energético	M06/6-31G(d,p)	M06/6-31+G(d,p)	B3PW91/6-31G(d,p)	B3PW91/6-31+G(d,p)	Experimental
Energía de Ionización (EI) [eV]	5.69	6.74	6.20	7.10	6.76 ^a
Afinidad Electrónica (AE) [eV]	0.31	0.79	-0.14	0.35	0.67 ^b

Tabla 2: Resultados Obtenidos de los Parámetros Energéticos (EI y AE) del Átomo de Cromo.

[a] Dyke, Fayad, et al., 1979: Espectroscopia Fotoelectrónica (EFE) [b] Bilodeau, Scheer, et al., 1998: Espectroscopia de Umbral de Fotodesprendimiento Láser (*Laser Photodetachment Threshold Spectroscopy*, LPTS). Datos obtenidos del sitio online: NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology. 10.18434/T4D303, (22 noviembre 2022). <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi>

4.1.2 La Molécula de Coroneno (Cor, C₂₄H₁₂)

El coroneno C₂₄H₁₂ (hexabenzobenceno) es un hidrocarburo aromático policíclico (**HAP**), una molécula completamente plana que tiene una simetría D_{6h}, y que se ha usado frecuentemente para representar una pequeña porción de grafeno. [35, 44-45, 50-53, 97-99] No obstante, a causa de su tamaño, sus propiedades suelen ser un poco distintas, aunque escalan fácilmente a las del Gf cuando se considera un modelo de suficiente extensión. Debido a esto, el coroneno exhibe características únicas como resultado de su singular estructura. Al analizar su representación a partir de los esquemas de enlace tradicionales, podemos ver que los parámetros estructurales muestran una variación local en las distancias de enlace C–C, pues, aunque la longitud media es de 1.409 Å, existen 4 tipos de enlace C–C (1.367, 1.413, 1.419 y 1.422 Å), según su posición en la molécula de coroneno, [Fig. 11]. Dichos valores concuerdan con la descripción del patrón de enlaces del modelo **AdNDP** (*Adaptive Natural Density Partitioning*), introducido por Zubarev, et al. [127-129] [Fig. 11a]. Aunque, tradicionalmente, también se ha empleado la representación de formas resonantes según el modelo del π -sexteto aromático, o sexteto de Clar [131-132] [Fig. 11b].

El modelo de Clar establece una sencilla relación entre la aromaticidad local de los anillos del HAP y la estructura del coroneno, [132] la cual muestra tres π -sextetos que pueden migrar entre los anillos exteriores adyacentes, dando lugar a estructuras energéticamente degeneradas de simetría D_{3h}. [130] A pesar de que “una superposición” de dichas estructuras resonantes puede conducir a una simetría D_{6h}, la representación del modelo AdNDP del coroneno, que presenta seis enlaces π alternados en la periferia y un anillo central con enlaces C–C de mayor longitud, concuerda bastante bien con las distancias experimentales obtenidas con rayos X. [129, 130] Las características aromáticas locales de los anillos del coroneno difieren considerablemente según la representación que se prefiera, puesto que la aromaticidad local del anillo externo (**A**) debería ser mayor que la del anillo interno (**B**), según el modelo de Clar; pero en cambio, para el modelo AdNDP se supone que el anillo B del coroneno es más aromático que el anillo exterior. [130, 132]

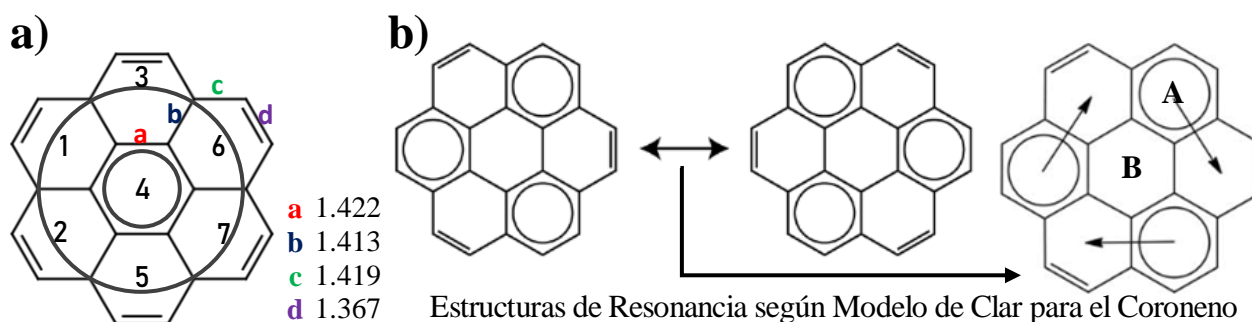


Figura 11.- Esquemas de Enlace de la Molécula de Coroneno, (Resultados Obtenidos con el Método A).

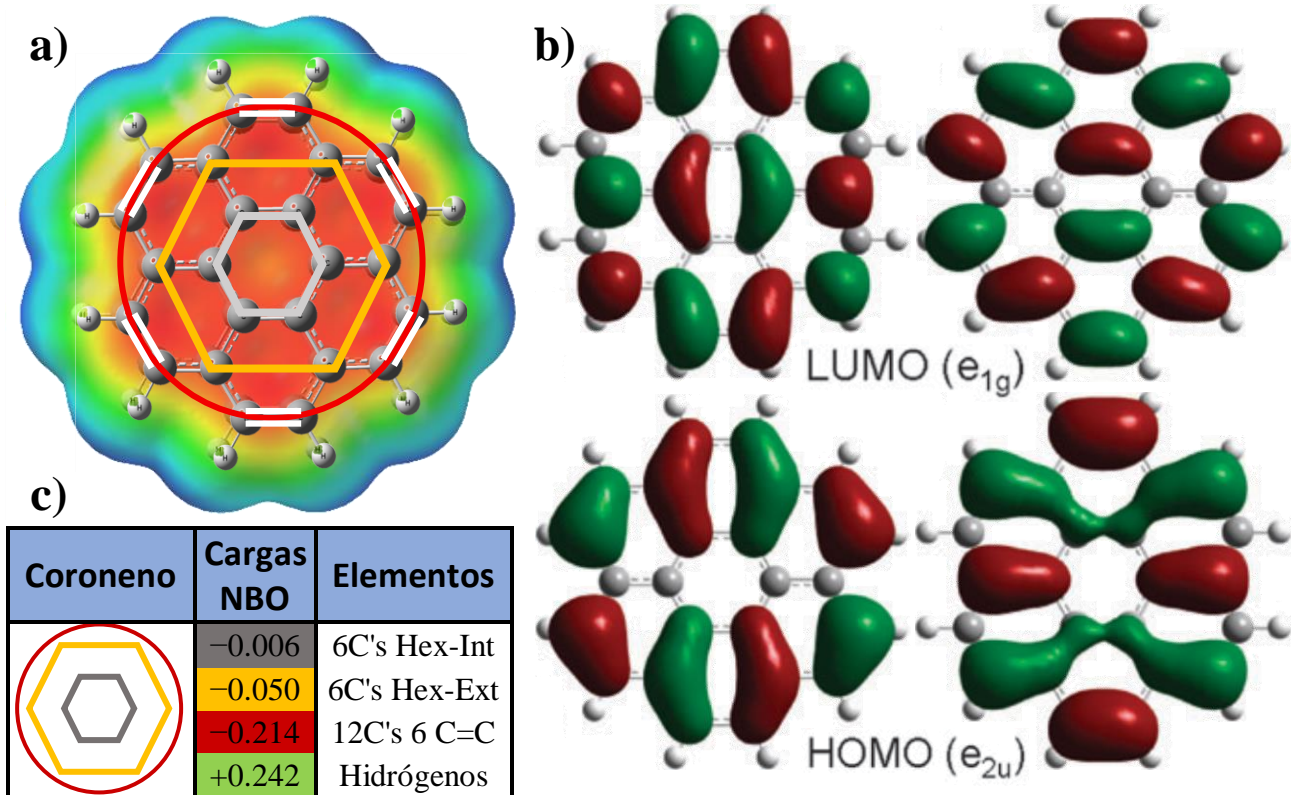


Figura 12.- [a] Mapa de Potencial Electrostático del Coroneno [b] Orbitales Moleculares de Frontera (HOMO & LUMO) [c] Distribución de Cargas NBO en el Coroneno. (Método A)

La utilización de ambos modelos de enlace es fundamental para explicar algunas características de importancia, como la estabilidad asociada a la aromaticidad local de los anillos, al igual que las diferencias en la reactividad, que suele mostrarse al haber sitios preferentes sobre el plano de la molécula o en el comportamiento químico de los enlaces del borde del coroneno. ^[130, 133] Ciertos artículos han abordado la cuestión de cuál es la mejor representación para el coroneno; ^[129-130] aunque dejando de lado la discusión, entendemos que ambos modelos permiten explicar cualidades relevantes de esta molécula. Por ejemplo, en el modelo AdNDP, los tres enlaces π que involucran a los 24C (representado por el círculo externo en la Fig. 11a) son responsables de mediar la interacción entre el anillo interno de 6C y el fragmento externo de 18C, ya que las desviaciones en la ocupación de estos enlaces revelan una importante deslocalización en todo el sistema. ^[128-129, 134] Las distancias de enlace coinciden con otros estudios teóricos. ^[130,133-134]

Por otra parte, al analizar la distribución de cargas NBO que presentan los átomos de carbono del coroneno veremos que concuerda bien con el esquema de enlace AdNDP, ya que muestra una menor concentración de carga en el anillo del centro, que va incrementándose en un patrón regular hacia el borde de la molécula [Fig. 12c]; en cambio, el mapa de potencial electrostático

[Figura 12a] presenta una imagen de la densidad electrónica siendo más o menos homogénea en toda la superficie de la molécula. Con respecto a los OM's del coroneno, usando el Método A se encontró que la energía del orbital HOMO es -5.71 eV; mientras que, la energía del orbital LUMO es de -1.31 eV. Estos orbitales son doblemente degenerados y presentan simetría e_{1g} (LUMO+1, LUMO) y e_{2u} (HOMO, HOMO-1).^[135] [Figura 12b] Por tanto, el coroneno tiene una brecha de energía HOMO-LUMO de 4.4 eV (ΔE_{H-L}), lo cual refleja la gran estabilidad que aporta la resonancia de los sextetos aromáticos.^[132, 134] Estos niveles electrónicos se pueden modular mediante el tipo y número de sustituciones en la periferia; los grupos aceptores (**A**) reducen la densidad de carga en el sistema π , haciendo que los anillos presenten una cierta carga positiva, mientras que, los grupos donadores (**D**) ceden electrones al sistema π produciendo una mayor densidad de carga en las moléculas, adquiriendo un exceso de carga negativa. Estas cualidades han sido explotadas para la producción de complejos de transferencia de carga (**CTC**).^[136, 137]

Resultados		Método A: M06	Método B: B3PW91	Medición
Parámetro Energético		BS1(BS2)	6-31G*(6-31+G*)	Experimental
Energía de Ionización [eV]	Adiabática (EIA)	6.80(7.09)	6.87(7.11)	7.29±0.03^a
	Vertical (EIV)	6.94(7.13)	7.00(7.15)	-----
Afinidad Electrónica [eV]	Adiabática (AEA)	0.40(0.43)	0.45(0.47)	0.47±0.09^b
	Vertical (AEV)	0.09(0.42)	0.16(0.45)	-----

Tabla 3: Resultados de los Parámetros Energéticos (EI/AE) de la Molécula de Coroneno (C₂₄H₁₂).

[a] Clar & Schmidt [R#138]: Espectroscopia Fotoelectrónica (EFE) [b] Duncan, Knight, et al. [R#142]: Espectroscopia de Fotoelectrones Láser (*Laser Photoelectron Spectroscopy*, LPES). NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology. 10.18434/T4D303, (22 noviembre 2022).

Asimismo, los parámetros energéticos del coroneno (**EI** y **AE**) nos permiten, en cierta medida, hacer una evaluación cuantitativa del comportamiento de esta molécula en los procesos de TC. Por ejemplo, la “fuerza aceptora” de una molécula se relaciona con su afinidad electrónica, que es la energía liberada cuando se agrega un electrón al orbital molecular desocupado más bajo. Un excelente aceptor debe tener una alta afinidad electrónica; en cambio, se requiere de una baja afinidad electrónica para tener un buen donador. Además, ya que la AE depende del OM LUMO, computacionalmente se puede evaluar con mayor precisión considerando la naturaleza del estado final (anión). Por lo cual, para describir correctamente una molécula con un electrón adicional, se debe incluir un conjunto de bases difusas en la metodología de cálculo.^[135, 139, 143]

Los resultados muestran una pequeña AE positiva, de aprox. 0.47 eV, al añadir un electrón en el LUMO (e_{1g}), que es un OM π^* de antienlace. Aunque los valores de la AEV pueden parecer subestimados al emplear el conjunto base BS1, en este caso se considera una estructura plana para el anión (en la geometría optimizada del neutro), también se halló la existencia de un buen número de estados cercanos en energía en la superficie de energía potencial; estos resultados mejoran al usar el conjunto BS2, de forma que los valores concuerdan con los datos reportados en otros estudios teóricos. [135-136, 143-144] Asimismo, los valores de la energía de ionización son muy cercanos al resultado experimental y a los datos teóricos reportados; [139-141] sin embargo, como en el caso del anión, la ocupación parcial del LUMO, o del HOMO en el catión, tiende a producir distorsiones moleculares en la estructura del coroneno, lo que se conoce como efecto Jahn–Teller (**J-T**), y causa una reducción en la simetría de la molécula ($D_{6h} \rightarrow D_{2h}$). [140-143, 145]

La molécula de coroneno también ha sido tema de estudio en la formación de complejos $M-L_n$ en fase gas, [146-153] los cuales usan un láser para vaporizar átomos metálicos de una muestra sólida, junto con una fuente de $C_{24}H_{12}$, para que reaccionen y se produzca una diversidad de cúmulos cargados de composición variable. Estas especies se enfrían por expansión súbita y se envían a un espectrómetro de masas para su análisis, pudiendo además utilizar el montaje para realizar experimentos de fotodisociación, espectroscopía fotoelectrónica o espectroscopía vibracional. El estudio de sistemas de este tipo, es decir, MT's con varios HAP's o incluso con benceno, tiene como uno de sus objetivos investigar la interacción π -Metal, pues normalmente se han empleado metales 3d como: Ti y V, [149] Cr, [148] Fe, [146-147, 150-151, 153] y Co. [150, 152] Estos trabajos por lo general se complementan con cálculos teóricos, [150-153] aunque también existen estudios puramente teóricos que tratan de explicar las observaciones experimentales. [154-158]

En particular, es de interés para la caracterización de la interacción π -Metal parámetros como la distancia de enlace y la energía de disociación del complejo. En el pasado se han estudiado complejos MT-benceno del tipo MBz y MBz₂, en fase gas y teóricamente, ahora estos modelos aplicados al coroneno vuelven a cobrar relevancia como modelos de adsorción de metales en la superficie de NMC. Además, con respecto a los complejos MT-Cor, los estudios en general se han enfocado en cúmulos de composición 1:1 y 1:2, principalmente, pero para este trabajo solamente se revisaron las investigaciones que tratan acerca de las interacciones que surgen en complejos tipo sándwich, al igual que en sistemas relacionados con el dímero de coroneno (**Cor**₂), [159-162] puesto que dicho fragmento representa una parte importante de la estructura del complejo Cr₃(Cor)₂, y así comparar las distancias y energías de enlace de otros sistemas $M-L_n$.

4.1.3 Otras Moléculas de Interés: Reactivos y Productos (CO_2 , H_2 y HCOOH)

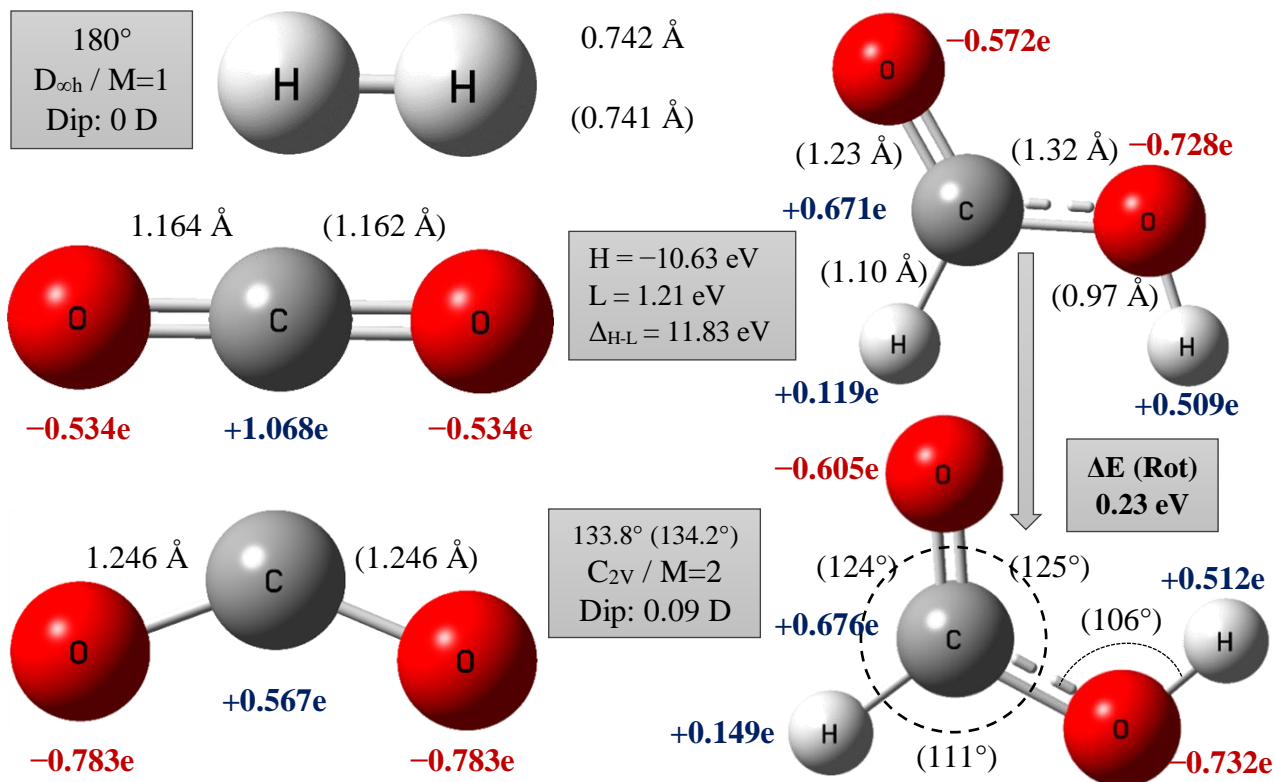


Figura 13.- Moléculas de interés en este trabajo: CO_2 , H_2 y HCOOH . (Resultados con el Met. A) Los resultados incluyen las distancias de enlace obtenidas en este trabajo y su correspondiente valor experimental (en paréntesis), así como los ángulos característicos de dichas moléculas; También, se dan los valores de las cargas atómicas calculadas usando el método NBO. ^[114-115]

Considerando los objetivos que se han planteado para este trabajo de investigación, además de establecer las propiedades del complejo de estudio, $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$, es necesario determinar las características más relevantes de las moléculas de interés (CO_2 , H_2 y HCOOH). Por ello, en la [Figura 13](#) se resumen los principales parámetros geométricos, como las distancias y ángulos de enlace, así como los valores de las cargas obtenidas utilizando el método NBO. Estos datos nos ayudan a hacer comparaciones e identificar los cambios ocurridos cuando interactúan con el complejo $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$. Para estas moléculas sencillas, los funcionales usados (M06 y B3PW91) producen resultados en general muy parecidos, y aunque no se han calculado los parámetros energéticos en todos los casos, como vimos previamente, basta tener una base con funciones difusas para obtener valores que se aproximen lo suficiente a las mediciones experimentales. La molécula de H_2 es la más simple de entre todas, por lo cual, su cálculo no representa algún problema, cualquiera que sea el funcional, si se usa un conjunto de funciones base con calidad doble zeta. Esta molécula lineal posee un solo modo de vibración que consta de un estiramiento

simétrico (4395.2 cm^{-1}), que aunque inactivo en IR, describe la manera en la cual esta molécula se puede activar al incrementar la distancia de enlace, (como sucede en el TS de la Fig. 14a).

Con relación a la molécula de CO_2 , la Figura 13 muestra las cargas NBO que tienen los átomos individuales, lo cual se ajusta a la noción de dos cargas parciales positivas ($2\delta^+$) sobre el átomo de carbono. La configuración electrónica de los elementos del sistema toma en cuenta dichas cargas NBO, (C: $[\text{He}]2s^{0.69}2p^{2.24}$ y O: $[\text{He}]2s^{1.73}2p^{4.79}$), para que se corresponda con el número de electrones de valencia de los átomos. En esa misma imagen se indican las energías de los OM's de frontera, así como la brecha energética entre ellos. Adicionalmente, como referencia, en el ANEXO 2 se muestra información relacionada con las frecuencias y modos vibracionales de esta molécula y las características vibracionales que tienen los complejos $\text{L}_n\text{MT-CO}_2$. Para cuantificar la fuerza (u orden) de los enlaces C=O en la molécula de CO_2 , lo cual nos permitirá realizar comparaciones posteriores, se evaluaron dos índices distintos: a) índice de Wiberg ^[123] (**IW**) y b) índice **IBSI** (*Intrinsic Bond Strength Index*). ^[124] Los valores obtenidos para este enlace son de 2.372 y 2.697, respectivamente. Asimismo, los resultados muestran la existencia de un enlace intramolecular entre ambos átomos de oxígeno ($\text{IW}=0.323$ y $\text{IBSI}=0.114$), el cual aporta a la estabilidad de la molécula y que se refleja en la alta energía de disociación de este enlace, (aprox. 126 kcal/mol). ^[1] Por otro lado, el anión CO_2^- se calculó para determinar las propiedades geométricas y electrónicas de esta forma “doblada” a causa de una carga extra en la molécula de CO_2 . Este motivo, $[(\text{O}=\text{C}-\text{O})_{\text{bend}}]$, se asemeja a los fragmentos presentes en intermediarios o en algunos grupos funcionales, y representa la forma activa de la molécula de CO_2 . ^[1, 5, 60-63]

Resultados	Método A	Método A+	Método B	Método B+	Medición
Parámetro Energético	M06/6-31G(d,p)	M06/6-31+G(d,p)	B3PW91/6-31G(d,p)	B3PW91/6-31+G(d,p)	Experimental
Energía de Ionización (EI) [eV]	13.82	13.97	13.61	13.75	13.78^a
Afinidad Electrónica (AE) [eV]	-1.51	-0.54	-1.24	-0.29	-0.60^b

Tabla 4: Resultados Obtenidos de los Parámetros Energéticos (EI y AE) de la Molécula de CO_2 .

[a] Wang, Reutt, et al., [R#163]: Espectroscopia Fotoelectrónica (EFE) [b] Compton, Reinhardt, et al., [R#164]: Potenciales de Ionización de Haz Neutro (*Neutral Beam Ionization Potentials, NBIE*). Datos experimentales tomados del sitio online: NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology. 10.18434/T4D303, (22 diciembre del 2022). <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi>

Finalmente, podemos verificar que los parámetros geométricos están de acuerdo con los datos experimentales, tanto para la molécula neutra como para la forma “bend” del anión.^[165-167] Con relación a los parámetros energéticos del CO₂, la [Tabla 4](#) muestra que los valores de la EI son muy próximos al resultado experimental,^[163] aunque solo con el Método B se obtienen mejoras cuando se usa el conjunto BS2. En el caso de la AE, el Método A ofrece mejores resultados pues B3PW91 tiende a sobreestimar las energías, en cierta medida, al aumentar el tamaño de la base. Además, cabe decir que el CO₂ lineal posee una AEV negativa de aproximadamente -1 eV, pero la geometría doblada tiene una AEV positiva; así mismo, otras propiedades como los niveles HOMO y LUMO, las cargas NBO, etc., cambian al modificarse la estructura del CO₂.

El principal motivo para la descripción y caracterización de las propiedades de estas pequeñas moléculas es el estudio de la reacción de hidrogenación del CO₂ en fase gas ([Rxn. 2](#)). [[Fig. 14](#)] Se modeló la reacción elemental para efectuar una comparación *a posteriori* del mismo proceso siendo mediado por el complejo Cr₃(Cor)₂, [ver [Fig. 14a](#)]. Después de encontrar un estado de transición (TS, *Transition State* en inglés) acorde con la reacción, en el cual, ambas moléculas están activadas, se realizó un cálculo tipo IRC (*Intrinsic Reaction Coordinate*) para validar que el TS conecta reactivos y productos. (El TS presenta una frecuencia imaginaria de 2483 cm⁻¹ y está relacionado con el modo de estiramiento del enlace H–H, esta vibración es la que conduce a la ruptura del enlace). Como resultado de la doble adición de hidrógeno en ambos lados del enlace C=O se obtiene la forma cis del HCOOH, el cual se encuentra a + 0.23 eV (5.3 kcal/mol) de la forma más estable: el isómero HCOOH-trans, ([Figura 14b](#)). Los datos termodinámicos de interés se dan en la figura inferior, mostrando la gran barrera de activación para acceder al TS.

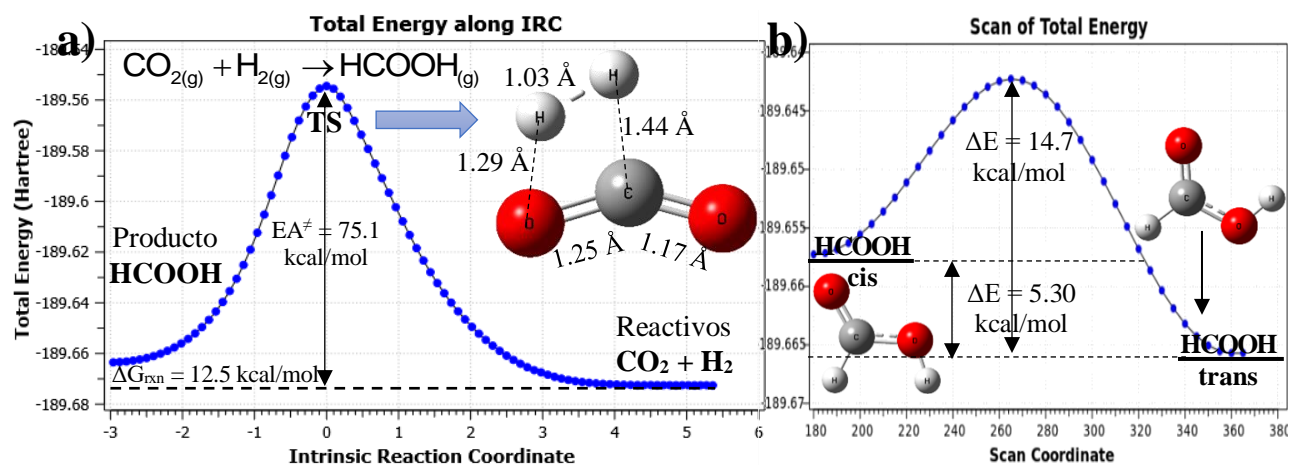


Figura 14.- [a] Gráfica del Cálculo IRC (*Intrinsic Reaction Coordinate*) para la Reacción de Hidrogenación del CO₂. [b] Gráfica del Cálculo *Scan* para la Rotación del Ángulo Diedro O-C-O-H en la Molécula de Ác. Fórmico (HCOOH-cis → HCOOH-trans). [Estos resultados fueron obtenidos empleando el Método A].

4.2 Resultados y Discusión del Sistema de Estudio: El Complejo $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$

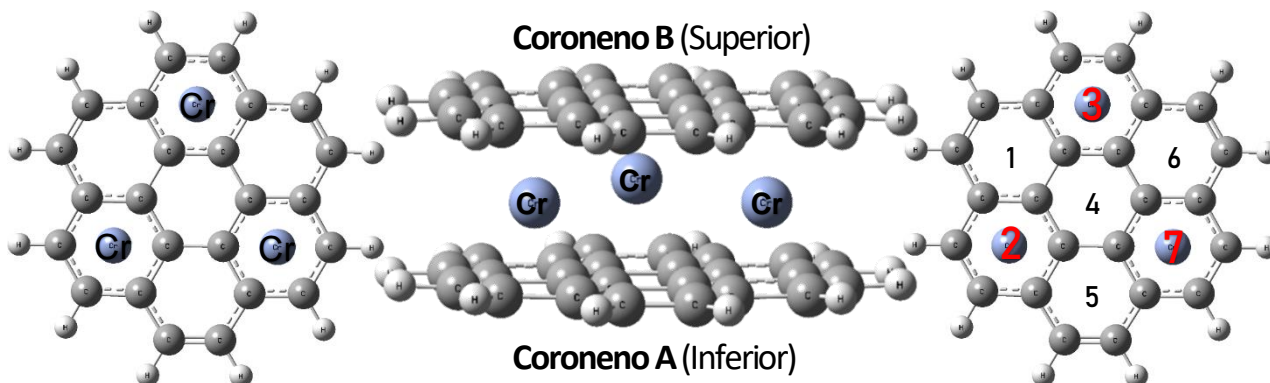


Figura 15.- Estructura y Representación del Complejo $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$. (Resultados con el Met. A)

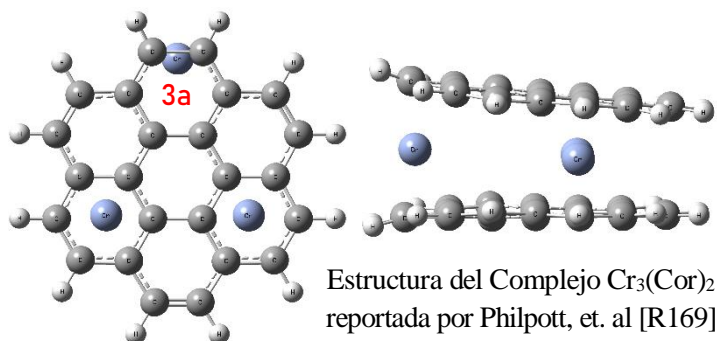
Hace ya algún tiempo que se inició con el estudio de los compuestos sándwich, pues ya desde entonces, los primeros experimentos de producción de cúmulos MT_xHAP_y mostraban evidencia de especies con múltiples átomos metálicos, como entidades separadas, unidos a la superficie del ligando policíclico, en este caso el $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$, formando estructuras sándwich estables. ^[146, 148]

Los espectros de masas obtenidos en tales experimentos suelen presentar picos prominentes para complejos con hasta tres átomos metálicos, ya sea con una o dos moléculas de coroneno. ^[146] Debido a la presencia del sistema π extendido sobre los siete anillos del coroneno se tienen múltiples sitios de enlace, y una de las primeras cuestiones surgía acerca de la naturaleza del enlace y la estructura de complejos multimetal, si los átomos metálicos podían unirse a ambas caras del coroneno o se unían como cúmulos metálicos, de preferencia, sobre uno de los anillos.

En la [Figura 15](#) se muestra la estructura propuesta por Duncan et al. para un complejo con 3 átomos metálicos y 2 moléculas de coroneno, que se ha identificado para Cr y Fe. ^[146, 148] Esta disposición maximiza la separación entre los átomos metálicos y minimiza la interrupción del sistema de enlaces π del coroneno. ^[148] Además, los anillos externos reúnen carga en el borde, como sugieren los modelos de enlace del coroneno (AdNDP y Modelo de Clar); por tanto, cada átomo de metal interactúa individualmente con un solo anillo o π -sexteto del coroneno, siendo cada uno de dichos sitios, muy parecidos a la estructura en el bis(benceno)cromo, ^[112] debido a esto se esperaría una gran estabilidad y energía de enlace. ^[146] De hecho, los autores señalan que el clúster $\text{MT}_3\text{-Cor}_2$ requiere mucha potencia láser para su disociación y la producción de fotofragmentos es algo escasa. ^[148] Las particularidades discutidas acerca de su estructura y su esquema de enlace explicarían la dificultad para fragmentar este complejo, lo cual sugiere que es bastante estable; no obstante, no hay más información al respecto para estos sistemas.

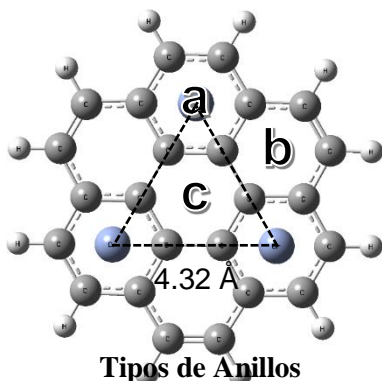
Para el estudio teórico del complejo trimetal-sándwich $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$ se consideró la estructura de la [Figura 15](#) y se optimizó sin restricciones, logrando como resultado una geometría que tiene una simetría puntual D_{3h} , así como una planaridad perfecta, lo que produce un dipolo nulo para esta molécula. También se realizó la optimización para el estado de multiplicidad $M=3$ (triplete), pero se encontró que está a + 0.08 eV (1.75 kcal/mol) por arriba del estado de mínima energía identificado, $M=1$ (singulete). Como es de esperar, la alta simetría de la molécula de coroneno conduce a múltiples configuraciones del complejo que se encuentran muy próximas en energía, siendo cuasi-degenerados. Pese a la pequeña diferencia de energía, hay razones para pensar que los átomos de cromo mantienen la configuración electrónica de su GS, pues al igual que ocurre en el CrBz_2 , al “emparejar” al átomo metálico entre dos ligandos π se da un abatimiento del momento magnético de espín del complejo en su totalidad. ^[168] Por otra parte, en el triplete se esperarían distorsiones de J-T, y quizás la pérdida de la planaridad. Todo esto refuerza la presunción del singulete como el edo. basal más probable para el complejo sándwich $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$.

Como único antecedente teórico de este sistema se tiene un estudio del 2008, ^[169] de Philpott y Kawazoe, quienes reportaron una estructura similar, aunque de menor simetría (C_{2v}), dado que uno de los átomos de Cr (sitio **3a**) se localiza en el borde exterior del anillo, mostrando una coordinación η^2 , en vez de ubicarse en el centro (coordinación η^6). [\[ver Imagen abajo\]](#) Se trató de calcular la estructura C_{2v} identificada por Philpott, pero en todos los cálculos finalmente se llegó a la estructura sándwich. Posteriormente, un cálculo *Single Point + Freq* (restringiendo la simetría C_{2v}) reveló que dicha estructura se trata de un estado de transición, con 3 frecuencias imaginarias, a + 3.64 eV por arriba del GS. Además, otras optimizaciones también convergieron hacia la estructura de la [Fig. 15](#), obteniendo varios resultados en un pequeño rango de energía (de 0.01 eV). Debido a la alta simetría (D_{3h}), y a la existencia de muchos OM's degenerados, la superficie de energía potencial presenta un gran número de estados cercanos en energía al GS (*low-lying states*), como se ha comentado, mostrando muy pequeñas diferencias en los parámetros geométricos de la estructura. El complejo $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$ que se consideró para los demás



cálculos fue aquél que mostró la menor energía de todas las estructuras D_{3h} , ya que son cuasi-equivalentes. El complejo de la [Fig. 15](#) representa el estado basal o **GS**, (*Ground State*, en inglés), obtenido y validado con otros cálculos realizados.

4.2.1 Características Estructurales y Aromaticidad del Complejo $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$



Examinando las distancias promedio C–C para los distintos tipos de anillos (**a**, **b** y **c**) se hallaron valores de 1.423, 1.427 y 1.440 Å, respectivamente. (Siendo el primer factor de diferenciación para denotar el tipo de anillo según el Modelo de Clar) El anillo central se agranda en los enlaces adjuntos a un sitio **b**; mientras que, los enlaces que unen el centro con la periferia son todos iguales, pero un poco más largos (1.429 Å). El sitio **b** conserva un doble enlace localizado en el borde; no obstante, la interacción del coroneno (o del dímero) con los átomos de Cr en los sitios **a** produce cambios en todos los enlaces, aunque se mantiene la planaridad.

La distancia promedio del átomo de cromo (**Cr**) al centro del anillo de complejación (Cr–R) es de 1.595 Å; mientras que, la distancia promedio C–C entre los ligandos (A y B) es alrededor de 3.21 Å. En la estructura tipo sándwich los átomos de cromo se sitúan en el centro de los sitios tipo **a**, uniéndose hápticamente (η^6) con los dos coronenos y teniendo una distancia promedio Cr–C de 2.142 Å en dichos sitios (**2a**, **3a** y **7a**). Estos resultados demuestran que la estructura geométrica en torno al átomo de cromo rememora fácilmente a la estructura que presenta un complejo más simple, el bis(benceno)cromo. ^[112] Ambos sistemas tienen estados electrónicos basales singuletes, una distancia Cr–R de aproximadamente 1.62 Å y enlaces Cr–C de 2.15 Å; según los datos reportados por Rayón et al., ^[170] los cuales concuerdan bastante bien con los parámetros experimentales. Por otro lado, la separación que existe entre “capas” de coroneno es parecida, aunque ciertamente menor, a la distancia entre láminas individuales en el grafito, (3.4–3.5 Å); ^[159] lo cual se debe a los átomos de cromo, que actúan como anclaje entre ambos ligandos. Además, dada la distancia de equilibrio que exhibe el dímero de coroneno (3.6 Å), se esperaría que, estando más cerca, la interacción entre ambos ligandos sea más bien repulsiva. Sin embargo, se han reportado distancias similares presentes en el apilamiento de moléculas iónicas ($\pi \cdots \pi$ *stacking*), ^[171] y en el dímero Cor_2^{2+} (3.2 Å), obtenido teóricamente usando DFT.

Es importante señalar que las características geométricas del complejo $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$ respaldan la presencia de sextetos aromáticos en ambos coronenos, como aparece en la Fig. 11b. Además, los valores calculados de los índices de aromaticidad considerados, como el NICS y el HOMA, que se dan en las Tablas 5 y 6, revelan cómo varían las propiedades aromáticas de la molécula de coroneno, teniendo valores iguales en los anillos externos; así como la diferenciación entre tipos de anillos en el complejo, estando de acorde con la clasificación del modelo de Clar. ^[132]

Índice/Anillo	Tabla 5: Índices de Aromaticidad para los Diferentes Anillos del Coroneno (Ver Figura 11)						
	1	2	3	4	5	6	7
HOMA	0.791	0.791	0.790	0.701	0.790	0.791	0.791
NICS(ZZ) ₀	-12.69	-12.75	-13.01	19.21	-13.17	-12.73	-12.67
NICS(ZZ) ₁	-31.29	-31.32	-31.47	-6.97	-31.56	-31.31	-31.27


Índice/Anillo	Tabla 6: Índice de Aromaticidad ($Cor_A \equiv Cor_B$) para los Anillos del Complejo $Cr_3(Cor)_2$ [Fig. 15]						
	1(b)	2(a)	3(a)	4(c)	5(b)	6(b)	7(a)
HOMA	0.281	0.672	0.672	0.213	0.281	0.281	0.672
NICS(ZZ) ₀	13.77	-25.43	-25.43	33.69	13.73	13.78	-25.36
NICS(ZZ) ₁	-7.87	-33.79	-33.82	6.39	-7.92	-7.91	-33.76

Tablas 5 y 6: Valores de los índices de aromaticidad para el Coroneno y el Complejo $Cr_3(Cor)_2$

Los resultados muestran que los sitios **a** tienen mayores valores en los índices de aromaticidad calculados en los anillos del complejo $Cr_3(Cor)_2$, siguiendo la serie **a > b > c**, contrario a lo que sucede en el coroneno. En ambos casos el anillo central exhibe un carácter menos aromático, que según el índice considerado se puede interpretar de diferente forma; no obstante, carece de la estabilidad necesaria para propiciar la captura de una molécula de CO_2 en el interior del complejo sin provocar la apertura de la estructura sándwich. (Además de que la distancia entre Cor 's hace que las dimensiones de la cavidad de complejo sean apenas del tamaño del CO_2). Los valores calculados de los índices NICS_(0/1) y HOMA concuerdan con los datos reportados en algunos estudios teóricos para la molécula de coroneno. [129-130, 133-134, 136-137] Considerando los datos del complejo $Cr_3(Cor)_2$ podríamos sostener el modelo de Clar, pues la adición de los átomos de Cr en los sitios tipo **a** no rompe la aromaticidad del sistema π , dado que el producto final tiene tres π -sextetos, vistos como “sextetos migrantes” en el modelo de Clar del coroneno.

4.2.2 Propiedades Electrónicas y de Enlace en el Complejo $Cr_3(Cor)_2$

Así mismo, podríamos decir que la representación del coroneno según el modelo AdNDP nos sirve para describir también el esquema de enlace en el complejo $Cr_3(Cor)_2$. Los 24 electrones π del coroneno se reparten en: 6 enlaces π en la periferia (12e), los cuales se mantienen en el complejo, 3 enlaces π en el anillo central (6e) que se reubican hacia los sitios tipo **a** del complejo y 3 enlaces π deslocalizados en toda la superficie del coroneno (24C–6e), que pueden también estar localizados en los sitios de Clar del complejo; con esto, se tendrían 6 electrones π dados por cada uno de los sitios tipo **a** y viendo que la configuración electrónica del Cr en el $Cr_3(Cor)_2$ es cercana (Cr: $[Ar]4s^{0.22}3d^{4.90}4p^{0.41}$) a la del GS ($4s^13d^6$, M=7), se podrían contabilizar un total de 18e por cada fragmento, justo como ocurre en el bis(benceno)cromo. Esto último nos sirve para explicar el parecido estructural, a partir del esquema de enlace y los modelos discutidos.

$\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$	Cargas NBO	Elementos
	-0.050	6C's Hex-Int (sitio c)
	-0.098	6C's Hex-Ext
	-0.202	6C's 3 C=C (sitio b)
	-0.272	6C's 3 C=C (sitio a)
	+0.466	3 Átomos de Cr

La distribución de cargas NBO para el complejo tiene un patrón muy parecido al observado en la molécula de coroneno. (Comparar con [Figura 12](#))

Los átomos de Cr donan densidad electrónica a los ligandos, pues tienen una carga de $+0.47e$.

Por lo tanto, cada coroneno presenta un exceso

de carga de aproximadamente $-0.70e$, mucha de la cual se distribuye entre los carbonos del anillo central, en los C's del borde que se unen con el anillo central y entre los carbonos de los anillos tipo **a**; es decir, concentrando carga en los "sitios de Clar", como se ha podido verificar.

En el análisis de las interacciones no covalentes dado por el índice IBSI se puede ver también algunas interacciones intramoleculares débiles, las principales muestran una interacción entre los átomos de Cr y los carbonos adyacentes al sitio de complejación, de carácter electrostático. Esto nos revela que la unión π -M va más allá de los átomos del sitio de Clar (la porción CrBz_2). La unión del átomo metálico con el fragmento sándwich, que se corresponde con el dímero de coroneno, se produce por el traslape de los OA's del metal con los OM's del sistema π de los ligandos. Podemos apreciar las características del orbital dz^2 en el orbital HOMO del complejo, [Figura 16b](#); de la misma forma, los OM's HOMO-3 y HOMO-4 claramente tienen un aspecto de orbital d [[Fig. 16c](#)]; mientras que los OM's HOMO-1 y HOMO-2 (no se muestran) son una mezcla fuera de fase de orbitales dz^2 . Partiendo del ordenamiento de los niveles energéticos se puede plantear que el complejo $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$ podría donar un par de electrones desde el HOMO, a través del lóbulo del orbital dz^2 del Cr, en cualquiera de los 3 sitios de Clar. En contraste, los orbitales LUMO [[Fig. 16a](#)] se extienden por toda la molécula de coroneno, conectan los átomos metálicos con ambos ligandos, pudiendo de esta forma deslocalizar parte de la densidad electrónica dada por un donador y distribuirla en los C's, estabilizando el complejo y manteniendo su planaridad.

Relacionando la información dada sobre los resultados del complejo $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$ con la aplicación general del modelo DCD para complejos M-Bz_2 , ^[168] como el CrBz_2 , podemos establecer una cierta correspondencia entre los dos sistemas. En dicho esquema de enlace las interacciones covalentes y la unión M-L se explican en términos de donación y retrodonación de electrones, entre los orbitales del metal (**M**) y aquellos del ligando (**L**) que coinciden en simetría. Por tanto, se da una donación desde los OM's π hacia los OA's del metal que no están ocupados ($\text{M} \leftarrow \text{L}$); de igual modo, existe una retrodonación desde los orbitales ocupados del metal hacia los OM's π^* (LUMO) del coroneno ($\text{M} \rightarrow \text{L}$), teniendo esta una mayor relevancia, según las cargas NBO.

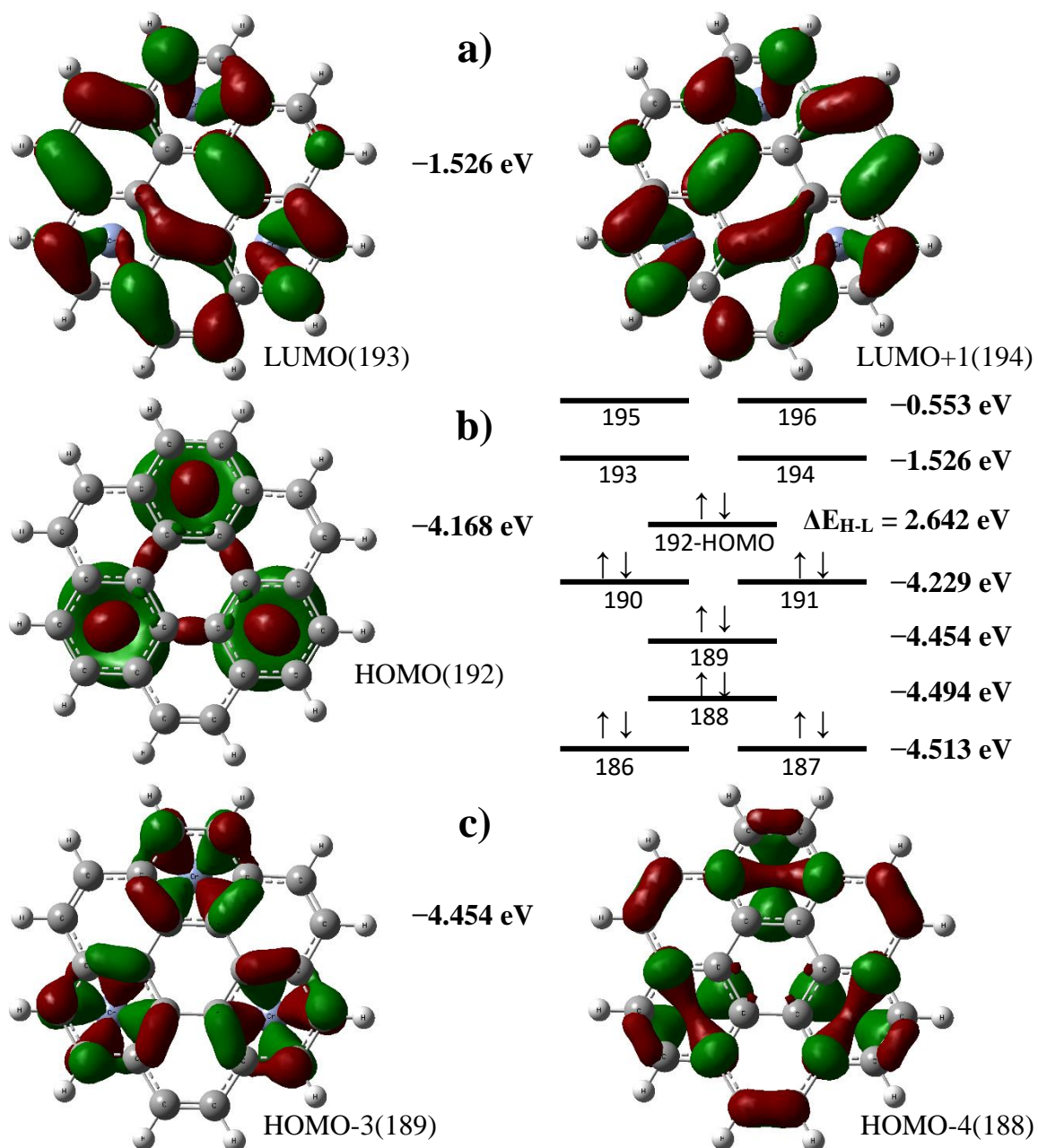


Figura 16.- Algunos de los Orbitales Moleculares del Complejo $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$ y sus Niveles de Energía.

4.2.3 Energías e Interacciones en el Complejo $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$

Los OM's de las moléculas de coroneno, o el conjunto de orbitales del dímero Cor_2 , están más próximos que en el propio GS del dímero tipo sándwich ($\approx 3.6 \text{ \AA}$); con lo cual, el traslape y las interacciones orbitales entre el metal y ambos ligandos permiten estabilizar la repulsión natural del fragmento Cor_2 , a la separación del complejo (3.2 \AA), pues los datos revelan que la energía de enlace del fragmento sándwich, calculada como $-\mathbf{D}_0 = \mathbf{B. E.} = E[\text{Cor}_2 (3.2 \text{ \AA})] - 2E[\text{Cor}]$, es de $+ 15.2 \text{ kcal/mol}$ ($+ 4.8 \text{ kcal/mol}$ incluyendo GD3). No obstante, la energía de interacción (ΔE_{int})

de este fragmento del complejo es atractiva cuando se incluyen las correcciones por dispersión (-5.26 kcal/mol). Se evaluaron las contribuciones a la energía de interacción entre fragmentos con el método **EDA** (*Energy Decomposition Analysis*), ^[125-126] $\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{steric}} + \Delta E_{\text{orb}} + \Delta E_{\text{disp}} = E_{\text{AB}} - E_{\text{A}} - E_{\text{B}}$, encontrando que las interacciones por dispersión constituyen una parte esencial de la E_{int} entre las moléculas de coroneno en el fragmento Cor_2 . La corrección de Grimme ^[113] nos permite recuperar una porción de esta energía, atribuible a las interacciones no covalentes de medio y largo alcance, relevantes para describir adecuadamente la interacción del complejo $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$ con las moléculas de interés, así como en el proceso de captura y reducción del CO_2 .

Algunas otras observaciones del análisis EDA son importantes de mencionar, por ejemplo, los datos muestran que una descripción de dos fragmentos para el complejo $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$, (el trímero Cr_3 y el fragmento sándwich Cor_2), es equivalente a considerar tres fragmentos [$\text{Cor}-\text{Cr}_3-\text{Cor}$]; además, se pudo establecer una interacción débil de largo alcance entre los centros metálicos del complejo. Para $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$, el análisis EDA mostró que la E_{disp} se debe fundamentalmente a las moléculas de coroneno, (siendo próxima en magnitud al Cor_2); además, se determinó una enorme energía orbital resultado de las interacciones consideradas en el modelo DCD ($E_{\text{orb}} = -2168.6$ kcal/mol, esto representa el 56.3 % de la E_{int} y tiene un carácter atractivo), con lo cual se obtuvo una E_{int} considerable, -517.12 kcal/mol. Por lo tanto, son las interacciones orbitales del modelo DCD, (la donación $\text{M}\leftarrow\text{L}$ y retrodonación $\text{M}\rightarrow\text{L}$), las responsables de mantener la estructura del complejo, con los sitios de Clar actuando como anclajes entre ambos ligandos.

Estos valores de la energía e interacciones en el complejo no hacen más que sustentar lo antes mencionado, que el complejo es muy estable, como lo revela su B. E. de -539.34 kcal/mol (o -548.31 kcal/mol, incluyendo GD3). Al respecto, es importante destacar la diferencia entre E_{int} y la energía de enlace (**B. E.**), siendo que la primera representa una “energía de preparación” para la formación del complejo, una energía perturbativa para moldear la densidad electrónica (o los OM's) de los fragmentos desde su estado GS hasta su forma promolecular en el complejo $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$. Esto último simplemente significa que los parámetros geométricos sufren pequeñas variaciones, manteniendo la planaridad y únicamente redistribuyendo la densidad electrónica durante el proceso de optimización, pues como también se vio en las geometrías y estructuras del complejo cuando se agrega o se extrae un electrón del sistema, los valores adiabáticos son muy próximos a los verticales, ($\text{AEA} = 0.81$ eV y $\text{EIA} = 4.54$ eV). Por último, al llevar a cabo una comparación del sistema de estudio con el complejo análogo CrBz_2 , cuya B. E. se ha estimado en -52.8 kcal/mol, podemos notar fácilmente que la energía de enlace del complejo $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$ es superior a lo que equivaldría la suma de tres fragmentos CrBz_2 más la B. E. del dímero Cor_2 .

4.3 Resultados del Complejo $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$ y su Interacción con el CO_2

Después de analizar las características del complejo $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$ el siguiente objetivo era estudiar su interacción con la molécula de CO_2 ; siendo también un paso previo necesario para evaluar la posibilidad de que ocurra una reacción con hidrógeno molecular (H_2). Para ello se probaron varias configuraciones que incluían la captura del dióxido de carbono en el interior o el exterior del complejo, encontrando varios estados estacionarios con el CO_2 adsorbido e interactuando con uno o más centros metálicos. En el primer escenario, cuando la molécula de CO_2 es puesta dentro del complejo $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$, se puede anticipar la ruptura de su característica estructura tipo sándwich, pues como se mencionó antes, la repulsión del fragmento Cor_2 y la pérdida de uno de los sitios de Clar, que mantienen unidos a los ligandos, provocan la apertura de la estructura. En la [Figura 17](#) se puede visualizar dos complejos de este tipo (C1 y C2), en ambos casos se observa una interacción del CO_2 con múltiples átomos de Cr (3 y 2 átomos, respectivamente), los cuales se mantienen en la superficie de uno de los coronenos, haciendo que este se curve de manera cóncava. Estructuras de este tipo se han sugerido como “pinzas moleculares”, ^[172] (*Tweezers*, en inglés) conectando ambos ligandos –por un mismo extremo– por medio de una molécula puente se pueden capturar distintas moléculas orgánicas en la cavidad que se forma, gracias a interacciones no covalentes $\pi \cdots \pi$, lo que les da otro probable uso a estos sistemas.

En contraste, cuando el CO_2 se encuentra a las afueras del complejo la interacción se produce solamente con uno de los sitios de Clar. (ver [Figura 18](#)) Estas estructuras estables representan complejos metálicos de CO_2 ($\text{L}_n\text{MT}-\text{CO}_2$) y muestran un gran parecido con el sistema original. Los complejos C3 y C4, presentan diferentes modos de coordinación $\text{M}-\text{CO}_2$ [$\eta^2(\text{C},\text{O})$ y $\eta^1(\text{C})$, respectivamente], como los que se tienen en la [Figura 6](#); además, estos son más estables que los complejos C1 y C2. La intervención de un solo centro metálico hace posible preservar casi sin alteraciones los otros sitios de Clar, manteniendo su característica estructura. Únicamente se observa una distorsión de los ligandos alrededor del sitio donde ocurre la captura del CO_2 , pues al conservar algunos de los enlaces hápticos $\text{Cr}-\text{C}$, la estructura se pliega en el extremo del complejo, como si el sándwich mordiera a la molécula de CO_2 . En todos los casos (C1, C2, C3 y C4), se puede verificar que el CO_2 se encuentra en una forma activa, pues hay una serie de indicios en todos ellos, como la elongación de sus enlaces $\text{C}-\text{O}$ (relacionado con un menor orden de enlace), el doblar de la estructura lineal $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ (formando ángulos entre $116-141^\circ$), una carga neta en el fragmento resultante $[\text{O}-\text{C}-\text{O}]^-$ (dependiendo del modo de coordinación) y cambios en las propiedades electrónicas ($\text{OM}'\text{s}$ de frontera y $\Delta E_{\text{H-L}}$), debido a la unión $\text{M}-\text{CO}_2$.

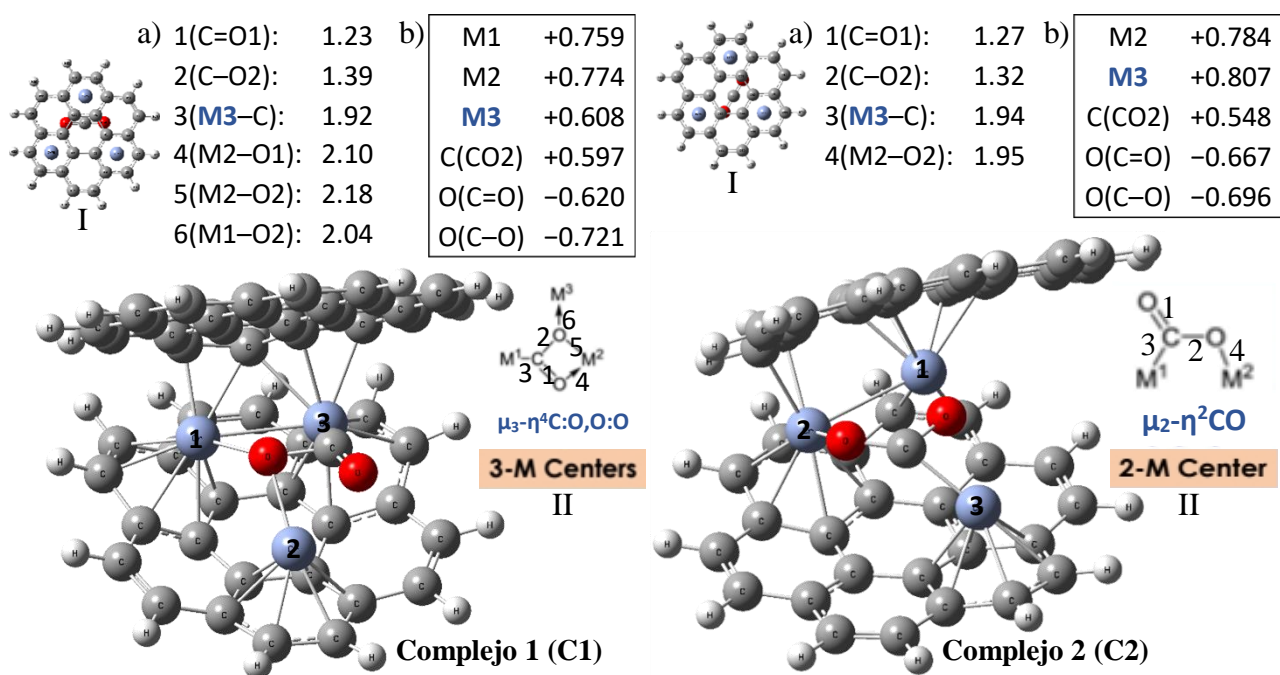


Figura 17.- Algunos de las estructuras del complejo $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$ y su interacción con el CO_2 (Interior). En ambos casos (C1 y C2) la información que aparece en las figuras de los complejos $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2-\text{CO}_2$ se corresponde con: I) Posición inicial propuesta para la optimización del sistema. II) Diagrama del modo de coordinación y los principales enlaces involucrados. a) Distancias de enlaces según el diagrama II. b) Cargas NBO de los átomos metálicos y la molécula de CO_2 . (Resultados obtenidos con el Método A)

En las estructuras de la Fig. 17 la interacción $\text{M}-\text{CO}_2$ tiene una distancia de aproximadamente $1.93 \pm 0.01 \text{ \AA}$, en la cual se presenta una polarización de enlace $\text{M}^{\delta+}-\text{C}^{\delta+}$ y se aprecia una mayor donación de carga del M donde se da la captura ($+0.466e \rightarrow +0.608/+0.807e$, respectivamente para C1 y C2), debido a su unión con el CO_2 . La forma doblada del fragmento $[\text{O}-\text{C}-\text{O}]^-$ exhibe dicha ganancia de electrones tanto en el átomo de carbono ($+1.068e$ en su forma lineal) como en los oxígenos ($-0.534e$, referencia Fig.13); dicha conformación permite acumular una mayor cantidad de carga en los O's, mientras que los efectos inductivos de los otros centros metálicos ($\text{M}^{\delta+} \rightarrow \text{O}^{\delta-}$) ayudan a estabilizar electrostáticamente este fragmento. Por otro lado, los índices de Wiberg e IBSI, en concordancia con los parámetros estructurales, revelan que los enlaces C-O muestran características diferentes, siendo uno de ellos más cercano a un enlace simple y el otro más parecido a uno doble. [Por ejemplo, según la Fig. 17a, para C1 los valores IW/ISBI para 1(C=O1) son de 1.89/1.27 y para 2(C-O2) de 1.18/0.82, mucho menores que los valores originales de 2.37/2.69] Estos resultados indican una mayor reactividad de la molécula de CO_2 al coordinarse con los centros metálicos en el interior del complejo $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$, por lo tanto, una reacción con H_2 es posible y se ha podido comprobar; sin embargo, este escenario tiene ciertas desventajas que se abordarán al final de la sección, dejando de lado el estudio de tales sistemas.

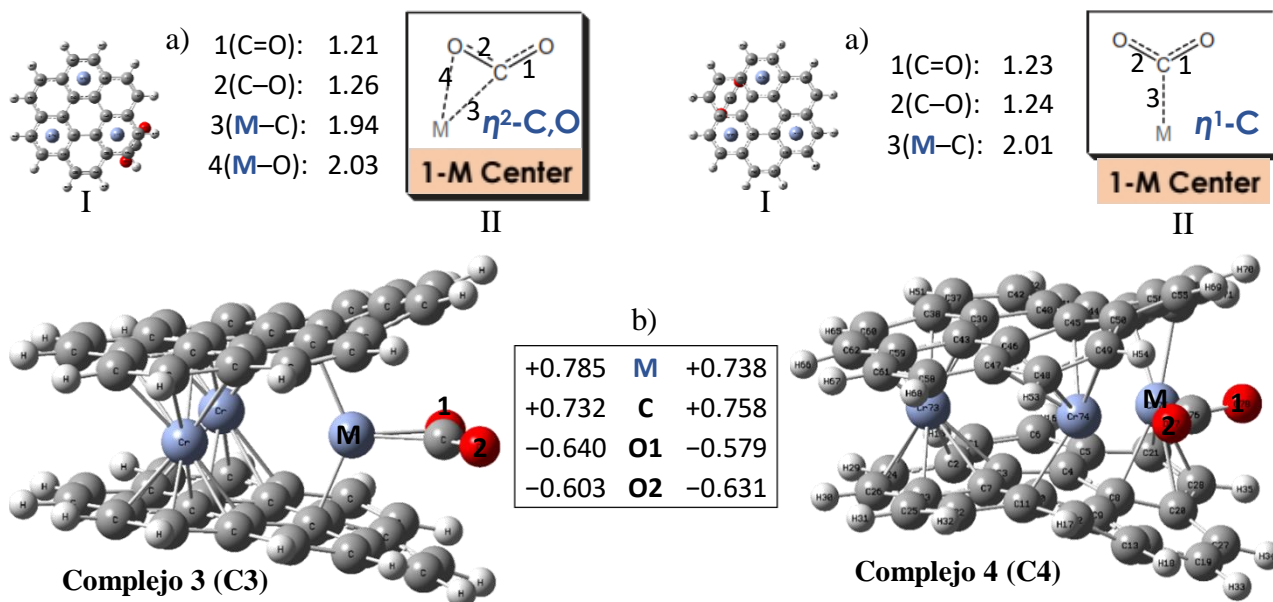


Figura 18.- Algunos de las estructuras del complejo $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$ y su interacción con el CO_2 (Exterior)
 En ambos casos (C3 y C4) la información que aparece en las figuras de los complejos $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2\text{-CO}_2$ se corresponde con: I) Posición inicial propuesta para la optimización del sistema. II) Diagrama del modo de coordinación y los principales enlaces involucrados. a) Distancias de enlaces según el diagrama II. b) Cargas NBO del átomo metálico (M) y la molécula de CO_2 . (Resultados obtenidos con el Método A)

En el caso de las estructuras de la [Figura 18](#), cuando la molécula de CO_2 se encuentra afuera del complejo $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$, el análisis de las interacciones principales se vuelve más sencillo. Por ejemplo, en C3 se puede ver el efecto del enlace M-O, en comparación con la estructura C4, debido al modo de coordinación $\eta^2(\text{C},\text{O})$, pues en este complejo los enlaces C-O son distintos, pero en el complejo C4 – con un modo de coordinación $\eta^1(\text{C})$ – las distancias de dichos enlaces son más parecidas. [Esto también se verifica en los índices de enlace IW/ISBI, con valores de 1.82/1.27 en ambos enlaces C-O en C4] Por otro lado, podemos notar que los complejos C3 y C4 presentan una mayor flexión en la molécula de CO_2 (141° y 139° , respectivamente), junto con un mayor déficit de carga sobre el átomo de carbono, en comparación con los compuestos multimetálicos C1 y C2. Esto se debería a una menor TC neta hacia el fragmento CO_2^- cuando solo participa un centro metálico en la interacción M- CO_2 , pues no hay más efectos inductivos $\text{M}^{\delta+} \rightarrow \text{O}^{\delta-}$; aunque, podríamos destacar que en C4 existe una interacción débil con un segundo centro metálico a 2.12 Å, lo que causaría la desigualdad de carga que presentan los O's pese al modo $\eta^1(\text{C})$. Por último, un punto a destacar es que los tres centros metálicos donan densidad de carga a través de los ligandos, a pesar de no participar directamente en una interacción con la molécula de CO_2 ; dicha TC está presente en todos los sistemas discutidos, pero se vio que en el complejo C3 la intervención de los otros centros es mínima, resultando ser un caso ideal.

4.3.1 Energías e Interacción del complejo $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$ con el CO_2

La energía (**B. E.**) de adsorción de CO_2 por el complejo $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$ es en todos los casos positiva, debido a la pérdida de estabilidad en el sistema, siendo más favorecidas las estructuras de los complejos que se muestran en la Fig. 18, con valores B. E. de + 2.84 eV y + 3.62 eV. (Complejo 2 y 3, respectivamente) En cambio, en los sistemas con una interacción $\text{M}-\text{CO}_2$ con múltiples centros metálicos se tienen mayores energías (+ 4.02 y + 4.05 eV, para C1 y C2), debido a la contribución de las interacciones $\text{M} \rightarrow \text{O}$ que se producen cuando la captura ocurre en el interior del complejo. Esto afecta también al proceso de separación del producto HCOOH , una vez que se produce la reacción con hidrógeno, pues este se mantendría unido a través de los múltiples centros que intervienen en la interacción $\text{M}-\text{CO}_2$. Por el contrario, en los sistemas en los cuales solo participa un centro metálico, es más fácil que se dé una desorción después de la reacción. A pesar de las energías de absorción positivas, la interacción del complejo con la molécula de CO_2 brinda una E_{int} atractiva (de aproximadamente -88 o 89 kcal/mol) en los complejos C3 y C4. La E_{disp} representa un 7% de esa energía de interacción entre los fragmentos, el complejo $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$ y la molécula huésped, por lo que, la inclusión de la corrección GD3 sobre las B. E. produce una disminución del 29 y 23%, (para C3 y C4), de los valores reportados inicialmente.

Como se ha venido discutiendo, la interacción de la molécula de CO_2 con uno de los sitios de Clar del complejo C3 o C4 se puede caracterizar con el modo de coordinación $\eta^2(\text{C},\text{O})$ o $\eta^1(\text{C})$, respectivamente. En el primer caso, un OA d del cromo se traslapa con el orbital antienlazante π^* del CO_2 ; mientras que, en el modo $\eta^1(\text{C})$ el orbital π^* se superpone con el OA dz^2 . En ambos casos el resultado es una transferencia de densidad electrónica desde el centro metálico hacia el LUMO del CO_2 , cuando la unión se produce a través del doble enlace o por medio del átomo de carbono y uno de los oxígenos; tal transferencia de carga (**TC**) es la responsable de producir los cambios estructurales y electrónicos en la molécula de CO_2 . [ver Figs. 17-18] Por tanto, en la unión $\text{M}-\text{CO}_2$ también destacan las interacciones orbitales del modelo DCD, representando en promedio el 61.5% de la E_{int} entre $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$ y el CO_2 . La activación de moléculas pequeñas –como CO_2 , O_2 , N_2 , etc.– en complejos $\text{M}-\text{L}_n$, al ser inducida por un mecanismo de donación-retrodonación, ciertamente favorece una reacción posterior, como se ha visto en otros estudios teóricos. [63, 65, 78, 173-177] Diferentes aspectos rigen la interacción $\text{L}_n-\text{M}-\text{CO}_2$, principalmente, los relacionados con las características de los ligandos [NMC's, metalomacrociclos, ligandos tipo *pincer* (polidentados, con átomos de anclaje como N, P, C, S y O), etc.], efectos inductivos y/o procesos de TC, las cualidades del centro metálico, como el edo. de oxidación, la coordinación y la influencia del entorno, afectan la actividad y las propiedades catalíticas de estos sistemas.

4.4 Resultados del Complejo $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$ y su Uso en la Reacción $\text{CO}_2 + \text{H}_2$

Como último objetivo de esta investigación, quizás el más importante, se evaluó la posibilidad de llevar a cabo una reacción de hidrogenación de CO_2 , a través de la mediación del complejo $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$, para lo cual se propuso realizar una interacción directa de las moléculas implicadas (CO_2 y H_2) en las proximidades de un sitio de Clar. Previamente se ha identificado la formación de compuestos $\text{L}_n\text{MT}-\text{CO}_2$ estables; por tanto, la idea es aprovechar que la interacción $\text{M}-\text{CO}_2$ activa la molécula de dióxido de carbono [5, 60, 62-63] y, subsecuentemente, cuando se aproxima una molécula de H_2 (cerca de 1.1 Å del CO_2) pueda ocurrir la hidrogenación, obteniendo como producto ácido fórmico (HCOOH). Los resultados de los cálculos que se realizaron indican que los cambios en la minimización de la energía conducen a la formación del producto de interés, mediante un proceso de optimización que eventualmente lleva al HCOOH a desprenderse del complejo $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$. [Fig. 19] Considerando lo dicho en las secciones anteriores, al efectuarse esta reacción a las afueras del complejo resulta favorable la desorción del producto final, pues la B. E. $\text{M}-\text{CO}_2$ es positiva y existe una polaridad de enlace $\text{M}^{\delta+}-\text{C}^{\delta+}$; además, la regeneración del complejo $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$ a su estructura original una vez que sucede la reacción, actuando como un catalizador *per se*, contribuye también para impulsar el proceso de liberación del producto.

Se usó el complejo C3 como base de las evaluaciones, al mostrarse como un escenario ideal, para efectuar la hidrogenación del CO_2 , con lo cual, después de algunas pruebas preliminares, se determinó que la orientación (o disposición) de los reactivos CO_2 y H_2 es un factor relevante para que la reacción pueda llevarse a cabo. Como se vio antes, ambos modos de coordinación [$\eta^2(\text{C},\text{O})$ y $\eta^1(\text{C})$] pueden promover una reacción con el H_2 : los átomos de oxígeno concentran la carga donada por el metal (lo que causa la activación de la molécula de CO_2); mientras que, el carbono presenta una considerable carga parcial positiva. Además, debido a que el sitio de Clar tiende a concentrar densidad electrónica en el espacio alrededor del átomo metálico, este entorno contribuye a la distorsión y estabilización del fragmento $\text{M}^{\delta+}-\text{CO}_2^{\delta-}$. Por ello, cuando se promueve una interacción del sistema ($\text{L}_n\text{MT}-\text{CO}_2$) con la molécula de H_2 , esta distribución de cargas en el fragmento [$\text{O}^{\delta-}-\text{C}^{\delta+}-\text{O}^{\delta-}$] favorece la ruptura del enlace $\text{H}-\text{H}$ y el proceso de doble adición de hidrógeno, primero en uno de los oxígenos y después en el átomo de carbono. Para que dicho proceso ocurra de manera concertada, la molécula de H_2 debe estar cerca del plano intermolecular del dióxido de carbono, de otra forma el sistema muestra preferencia por mantener la interacción $\text{M}-\text{CO}_2$ y repeler la molécula de H_2 , alejándola del complejo $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$. En la Fig. 19, se puede ver la ruta de optimización que sigue el sistema: $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2$.

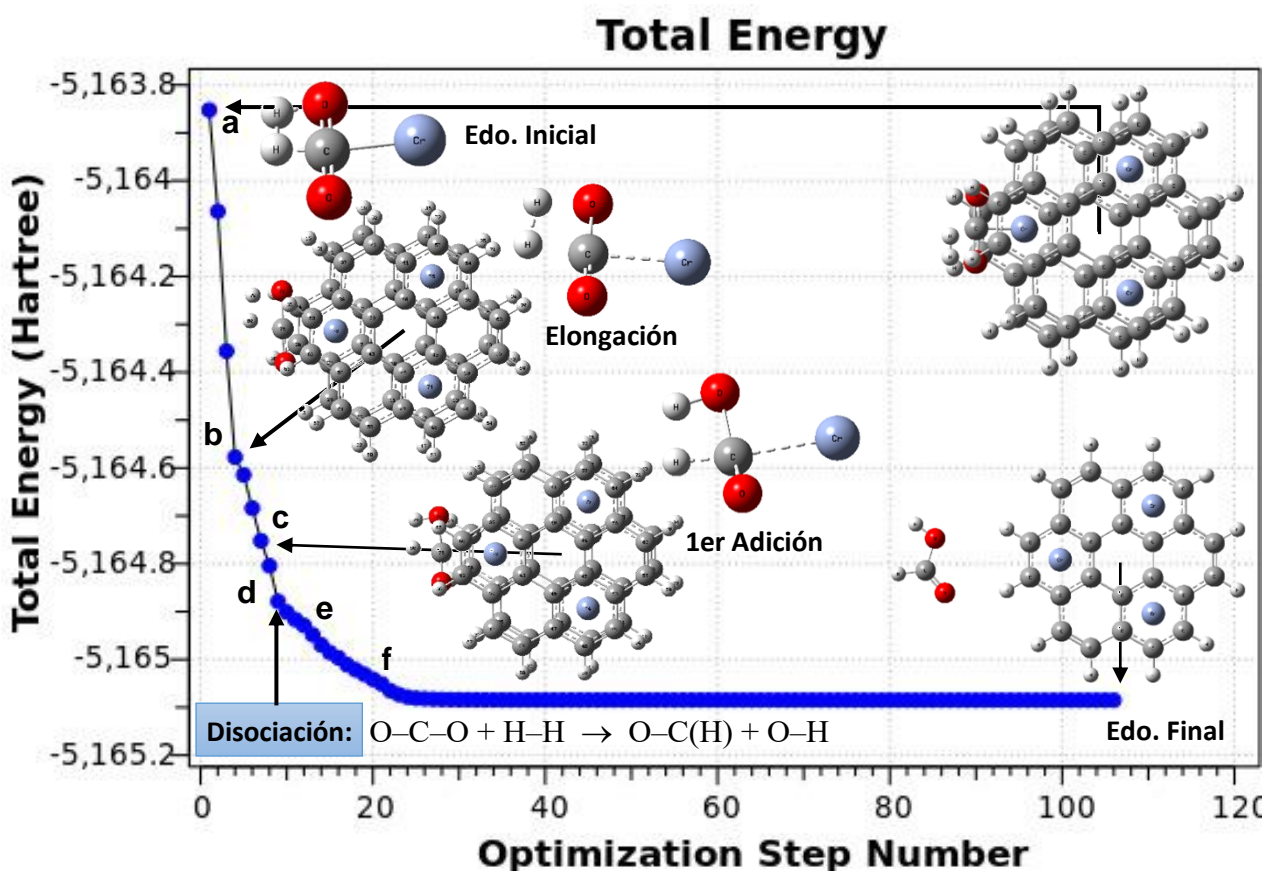


Figura 19.- Optimización de la reacción $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ por medio del complejo $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$. [a] Estado Inicial: Aproximación de los reactivos a las afueras del sistema; [b] Elongación de los enlaces (H-H y C-O); [c] Primera adición de hidrógeno (H-O); [d] Disociación del CO_2 ; [e] Formación del producto HCOOH ; [f] Estado Final: El complejo $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$ y el producto HCOOH .

Con relación al proceso que se ha modelado, es necesario discutir ciertos aspectos relevantes:

1) La función principal del átomo metálico es la activación de la molécula de CO_2 , aunque este elemento (Cr) también tiene una interacción y reactividad propia hacia esta molécula. [98-99] Al respecto, existen estudios experimentales sobre la complejación y activación de CO_2 por MT's en matrices criogénicas, [73, 178] que obtienen información de espectros IR para compararla con los datos derivados de cálculos teóricos. Varios complejos Cr- CO_2 , (con diferentes modos de coordinación), así como algunos productos de inserción, se forman y han sido identificados por tales medios; encontrando que el GS del cromo ($^7\text{S}_3$) se acopla espontáneamente con el CO_2 para formar un complejo $\eta^2(\text{C},\text{O})$ con características parecidas a las vistas en el complejo C3. Los cálculos DFT confirman que tal coordinación en el complejo Cr- CO_2 resulta la disposición más estable; mientras que el producto de inserción OCrCO , que involucra la ruptura del enlace C-O y la disociación de la molécula de CO_2 , se encuentra 6.8 kcal/mol por arriba del GS. [178]

2) El proceso de hidrogenación también se ha evaluado en su forma elemental: $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ (sin la participación del Cr), como se mencionó en la [sección 4.1.3](#), encontrando que esta reacción sucede de manera análoga en ambos casos [con y sin la intervención del complejo $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$], siendo entonces un excelente escenario para cuantificar la actividad del sistema, que funciona como un “catalizador de un solo átomo” (SAC’s), al involucrar solo la participación de un átomo de Cr en la activación de la molécula de CO_2 . En primer lugar, se simuló la reacción elemental usando el Método A (los resultados se comentaron previamente al final de dicha sección), con ello se obtuvo una energía de activación de 75.1 kcal/mol; por lo cual, esa sería la barrera de energía que se tendría que disminuir mediante el complejo $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$. Además, otros estudios teóricos también han investigado este mismo proceso, ^[180-181] como parte del continuo interés que existe sobre las propiedades catalíticas de los MT’s, por ejemplo, en uno de ellos se lleva a cabo un análisis detallado de los procesos de hidratación e hidrogenación del CO_2 , utilizando técnicas avanzadas para identificar cambios en las propiedades electrónicas mientras avanza la reacción (*Reaction Force and Reaction Electronic Flux Analyses*, **RFA-REF**, en inglés). ^[180]

Estos estudios recientes tienen el objetivo adicional de hacer una comparación con un sistema catalítico en particular, diseñado para llevar a cabo la reacción: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCOOH}$. Por tanto, después de revisar la información contenida en los trabajos citados, – la discusión y análisis de resultados –, se extrajeron las energías de activación (**EA**) del proceso, siendo de 73.74 y 78.8 kcal/mol, ^[180-181] valores consistentes con la EA obtenida en este trabajo usando el Método A. En el escenario planteado, además de la reactividad del átomo de Cr para propiciar la escisión de uno de los enlaces C–O y la interacción DCD que facilita la activación del CO_2 , la molécula de H_2 y la unión del metal con los ligandos del complejo $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$, también tienen un papel en el mecanismo que conduce a la formación del HCOOH , como se ve en la [Fig. 19](#); por ejemplo, un estudio similar para la reacción: $\text{Ni}^0 + \text{H}_2 + \text{CO}_2$, mostró que la ruptura de uno de los enlaces C–O es asistida por la co-interacción de H_2 y el átomo de Ni, previo a la disociación del enlace H–H. ^[182] Esto apoya la noción de que la activación e hidrogenación ocurren simultáneamente en un paso que involucra un proceso de tres componentes, el mismo resultado que se observó en sistemas análogos. ^[185-188] El resultado es la formación del producto HCOOH , en lugar de la disociación del CO_2 , ya que prevalecen las interacciones M–L en el complejo, pues los ligandos aportan la densidad electrónica que se transfiere a través del metal hacia el átomo de carbono del CO_2 . En este caso, el complejo $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$ al tener una brecha de energía ($\Delta E_{\text{H-L}}$) de 2.64 eV se comporta como un semiconductor, pudiendo donar y aceptar densidad electrónica, algo que es necesario para una activación ácido-base simultánea por medio de la coordinación $\eta^2(\text{C,O})$.

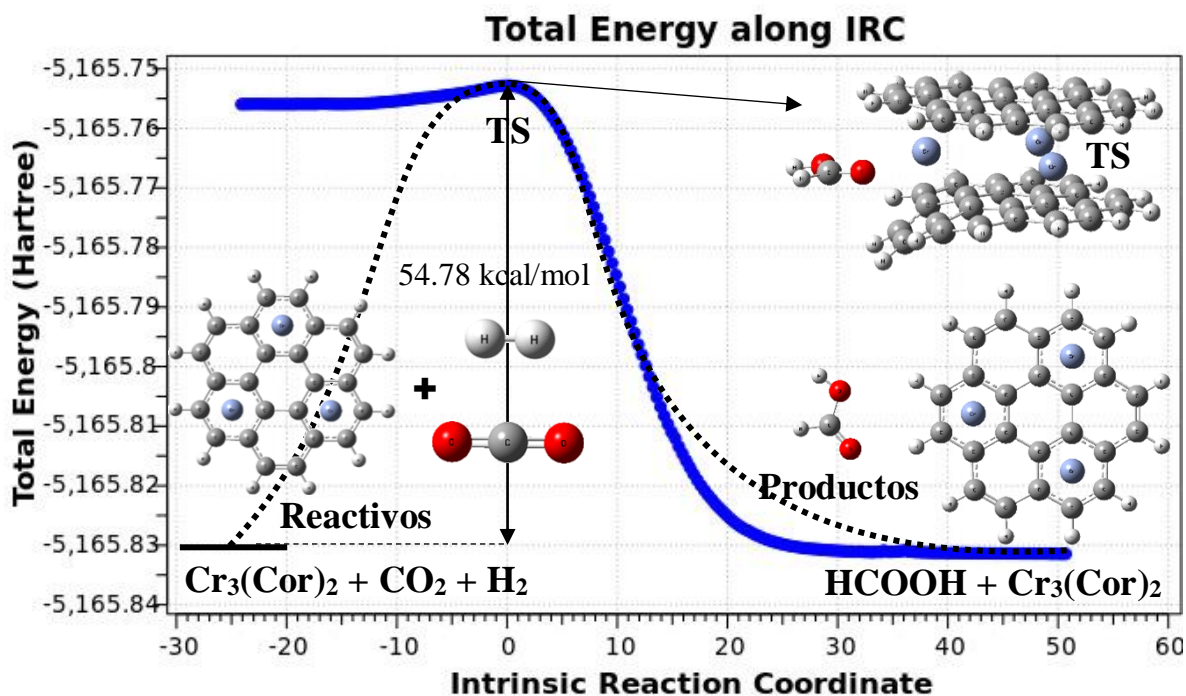


Figura 20.- Gráfico resultado del cálculo IRC para la reacción: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCOOH}$.

En otra evaluación del proceso de estudio, la reacción $\text{CO}_2 + \text{H}_2$, los reactivos se colocaron en las inmediaciones de un sitio de Clar, en una configuración favorable como se describió antes, y se llevó a cabo un cálculo **QST2** considerando la disposición final de los productos, obtenida mediante la optimización del sistema. [Figura 19] El estado final del sistema presenta tanto al complejo $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$, con su característica estructura, como al producto HCOOH , separados a una enorme distancia ($\text{M} \cdots \text{C}$, $> 4.8 \text{ \AA}$), por lo cual, podemos tratarlas como entidades aisladas. Después de encontrar un estado de transición (**TS**) conveniente (ver Fig. 20), en el cual ambos reactivos están conformando el producto de la adición, se empleó dicha estructura para realizar un cálculo tipo **IRC** (*Intrinsic Reaction Coordinate*), pudiendo verificar que el TS efectivamente conecta reactivos y productos. Debido a que la adición de los átomos de hidrógeno ocurre de un mismo lado del enlace $\text{C}=\text{O}$ se obtiene la forma cis del HCOOH , el cual muestra una barrera rotacional de $+0.23 \text{ eV}$ (5.3 kcal/mol) en relación a la estructura más estable, el HCOOH-trans . Los resultados alcanzados, tanto del IRC como el QST2, permitieron la determinación de la EA para la reacción de hidrogenación catalizada por el complejo $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$ [de 54.8 kcal/mol], con lo cual, se logró una disminución de 20 kcal/mol en relación al proceso sin catalizar. Haciendo una comparación con los reactores moleculares diseñados por R. Salcedo, ^[111] con una EA = 23.8 kcal/mol , se podría decir que el desempeño del complejo $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$ es algo pobre; aunque, también podría ser un resultado aceptable, considerando el tamaño y sencillez de este sistema.

Uno de los factores clave del proceso que conduce a la activación y posterior reacción del CO_2 es la cantidad de carga donada del átomo metálico a esta molécula ($\text{M} \rightarrow \text{CO}_2$), pues este paso controlaría la viabilidad de la reacción con el H_2 , ya que de ello depende el grado de activación del CO_2 .^[176] A su vez, la distorsión de la estructura lineal $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ modifica los OM's de frontera, rompiendo la degeneración y disminuyendo la brecha $\Delta E_{\text{H-L}}$ (la energía del HOMO aumenta y la del LUMO se reduce); esto influye también en ambos procesos de TC entre el metal y el CO_2 (donación-retrodonación). Además, debido a la presencia de este mismo modelo de enlace en el complejo $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$, considerando una interacción M-L en su conjunto, se puede prever una interrelación de ambos sistemas, dando lugar a un doble esquema de enlace DCD ($\text{L}_n\text{-M-CO}_2$). Esto proporciona un mecanismo para realizar futuras mejoras al diseño del complejo, pues la introducción de sustituyentes en los H's terminales del coroneno, o solamente en los sitios de Clar del complejo $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$, produciría ciertos cambios que afectarían los niveles energéticos, la cantidad de carga transferida (**TC**), y con ello las propiedades donador/aceptor del fragmento Cor_2 .^[136, 171, 183-185] Se ha descrito también, en ciertos estudios, cómo los efectos estructurales de los ligandos o grupos funcionales, – en la cercanía del sitio metálico –, afectan la reactividad mediante efectos inductivos, de polarización, estabilización, de asistencia o participación en el mecanismo, vistos comúnmente en sistemas bifuncionales (captura y reducción).^[77, 110, 189, 199]

Por otra parte, el paso que determina gran parte de la EA en la reacción de hidrogenación del CO_2 es la activación y disociación de la molécula de H_2 , siendo esta una manera de mejorar el diseño del complejo y su actividad catalítica. Otra forma de afrontar dicha limitación es a través de una ruta alterna para la reacción; al respecto, algunos estudios teóricos han presentado un mecanismo bimolecular que consiste de dos pasos: una co-adsorción de CO_2 y H_2 en el mismo átomo metálico, seguido de la ruptura del enlace H-H y la transferencia intramolecular de H o H^- .^[185-188] Aunque un estudio detallado de los posibles mecanismos implicados podría revelar que la co-adsorción CO_2/H_2 es más favorable que una interacción directa de los componentes del sistema, la existencia de complejos de pre-asociación entre las moléculas involucradas, o diversos intermediarios, esto escapa a los objetivos planteados en esta investigación. Resulta, no obstante, necesario comprender las fuerzas e interacciones que propician el desarrollo del proceso de la reacción, por alguna de las rutas que se han propuesto para complejos metálicos de todo tipo,^[76-78] pero en los cuales existe una relación L-M-CO_2 a través del esquema DCD. Por lo tanto, los resultados sustentan este nuevo tipo de sistema catalítico, que depende de la aromaticidad local para inducir procesos de TC que llevan a la activación y reducción del CO_2 .

5– CONCLUSIONES

Un complejo formado por dos moléculas de coroneno y tres átomos de cromo fue diseñado e investigado computacionalmente para funcionar como un catalizador en un proceso de captura y reacción, que involucra a la molécula de CO_2 . Se estudió teóricamente (**DFT**) dicha reacción de hidrogenación: $\text{CO}_2 + \text{H}_2$, siendo mediada por el complejo $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$; este sistema es capaz de capturar la molécula de CO_2 , activándola, para que a continuación reaccione con el H_2 y se obtenga como producto el ácido fórmico (HCOOH). El fragmento molecular asociado al sitio de Clar concentra y transfiere densidad electrónica al CO_2 , además de dar estabilidad al sistema. Los resultados del complejo $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$ mostraron un cierto parecido estructural con el complejo sándwich CrBz_2 , lo cual, se pudo explicar mediante la confirmación de sextetos aromáticos en ambos ligandos y su correlación con el esquema de enlace DCD, visto en complejos análogos. Un simple análisis de las interacciones involucradas en el sistema dio cuenta de la importancia de considerar las interacciones de dispersión, así como la magnitud de las “fuerzas de enlace” debido al traslape orbital. Se explicó la unión $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2\text{-CO}_2$ y los factores que conducen a la activación de la molécula de CO_2 , encontrando una forma de interacción que resulta ideal para llevar a cabo la reacción de estudio, corroborando que esta se produce y al finalizar el proceso se da la liberación del producto de interés y el complejo $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$ vuelve a su estructura inicial.

Un aspecto importante para esta investigación es su aportación en la ciencia e ingeniería de materiales, y en concreto, su posible aplicación en el campo de interés. Al respecto, podemos destacar que este estudio ha explorado por primera vez el uso de un compuesto tipo sándwich para llevar a cabo un proceso de reducción de CO_2 ; este trabajo constituye también la primera descripción teórica del complejo $\text{Cr}_3(\text{Cor})_2$ con su característica estructura de simetría D_{3h} .^[200] La molécula de coroneno representa un punto cuántico de grafeno (GQD) (un sistema de baja dimensionalidad), por lo cual, la síntesis de compuestos similares no se ha reportado todavía; no obstante, mediante la innovación en el diseño y fabricación de materiales nanoestructurados, es posible adaptar “la arquitectura” del fragmento del llamado sitio de Clar para introducirla en la superficie de materiales nanoestructurados, (por ejemplo en los NTC’s);^[195] además de otros métodos de síntesis de materiales 2-D que recientemente se están aplicando,^[196-197] como la deposición de átomos metálicos en arreglos de capas de Gf.^[198] Estos avances muestran las capacidades y propiedades catalíticas de los sistemas desarrollados por la ciencia e ingeniería de materiales, por lo cual, es necesario continuar explorando cómo mejorar los estos sistemas.

6-REFERENCIAS

- 1.- Aresta, M.; Dibenedetto, A.; *The Carbon Dioxide Revolution: Challenges and Perspectives for a Global Society*; Springer, **2021**. [10.1007/978-3-030-59061-1](https://doi.org/10.1007/978-3-030-59061-1)
- 2.- Aresta, M.; *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*; Wiley, **2010**. [10.1002/9783527629916](https://doi.org/10.1002/9783527629916)
- 3.- Nocito, F.; Dibenedetto, A.; Atmospheric CO₂ Mitigation Technologies: Carbon Capture Utilization and Storage; *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* (**2020**) 21, 34–43. [10.1016/j.cogsc.2019.10.002](https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2019.10.002)
- 4.- Aresta, M.; Dibenedetto, A.; Nocito, F.; What Catalysis Can Do for Boosting CO₂ Utilization; *Adv Catal* (**2018**) 62, 49–111. [10.1016/bs.acat.2018.08.002](https://doi.org/10.1016/bs.acat.2018.08.002)
- 5.- Inamuddin, Boddula, R.; Ahamed, M. I.; Khan, A. *Carbon Dioxide Utilization to Sustainable Energy and Fuels*; Springer Cham, **2021**. [10.1007/978-3-030-72877-9](https://doi.org/10.1007/978-3-030-72877-9)
- 6.- IPCC, **2018**: Resumen para responsables de políticas. En: Calentamiento global de 1,5 °C, Informe especial del IPCC sobre los impactos del calentamiento global de 1,5 °C con respecto a los niveles preindustriales y las trayectorias correspondientes que deberían seguir las emisiones mundiales de gases de efecto invernadero, en el contexto del reforzamiento de la respuesta mundial a la amenaza del cambio climático, el desarrollo sostenible y los esfuerzos por erradicar la pobreza [Masson-Delmotte V., P. Zhai, H.-O. Pörtner, D. Roberts, J. Skea, P.R. Shukla, A. Pirani, W. Moufouma-Okia, C. Péan, R. Pidcock, S. Connors, J.B.R. Matthews, Y. Chen, X. Zhou, M.I. Gomis, E. Lonnoy, T. Maycock, M. Tignor y T. Waterfield (eds.)]
- 7.- Otto, A.; Grube, T.; Schiebahn, S.; Stolten, D.; Closing the Loop: Captured CO₂ as a Feedstock in the Chemical Industry; *Energy Environ. Sci.* (**2015**) 8, 3283–3297. [10.1039/c5ee02591e](https://doi.org/10.1039/c5ee02591e)
- 8.- Artz, J.; Muller, T. E.; Thenert, K.; Kleinekorte, J.; Meys, R.; Sternberg, A.; Bardow, A.; Leitner, W.; Sustainable Conversion of Carbon Dioxide: An Integrated Review of Catalysis and Life Cycle Assessment; *Chem. Rev.* (**2018**) 118, 434–504. [10.1021/acs.chemrev.7b00435](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00435)
- 9.- Cuéllar-Franca, R. M.; Azapagic, A.; Carbon Capture, Storage and Utilisation Technologies: A Critical Analysis and Comparison of Their Life Cycle Environmental Impacts; *Journal of CO₂ Utilization* (**2015**) 9, 82–102. DOI: [10.1016/j.jcou.2014.12.001](https://doi.org/10.1016/j.jcou.2014.12.001)
- 10.- Baena-Moreno, F. M.; Rodríguez-Galán, M.; Vega, F.; Alonso-Fariñas, B.; Vilches Arenas, L. F.; Navarrete, B.; Carbon Capture and Utilization Technologies: A Literature Review and Recent Advances; *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, & Environmental Effects* (**2019**) 41:12, 1403–1433. [10.1080/15567036.2018.1548518](https://doi.org/10.1080/15567036.2018.1548518)
- 11.- Leclaire, J.; Heldebrant, D. J.; A Call to (Green) Arms: A Rallying Cry for Green Chemistry and Engineering for CO₂ Capture, Utilisation and Storage; *Green Chem.* (**2018**) 20, 5058–5081. [10.1039/C8GC01962B](https://doi.org/10.1039/C8GC01962B)
- 12.- Wang, W.; Wang, S.; Ma, X.; Gong, J.; Recent Advances in Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide; *Chem. Soc. Rev.* (**2011**) 40, 3703–3727. [10.1039/C1CS15008A](https://doi.org/10.1039/C1CS15008A)
- 13.- Heim, L. E.; Konnerth, H.; Pechtl, M. H. G.; Future Perspectives for Formaldehyde: Pathways for Reductive Synthesis and Energy Storage; *Green Chem.* (**2017**) 19, 2347–2355. [10.1039/c6gc03093a](https://doi.org/10.1039/c6gc03093a)
- 14.- Álvarez, A.; Bansode, A.; Urakawa, A.; Bavykina, A. V.; Wezendonk, T. A.; Makkee, M.; Gascon, J.; Kapteijn, F.; Challenges in the Greener Production of Formates/Formic Acid, Methanol, and DME by Heterogeneously Catalyzed CO₂ Hydrogenation Processes; *Chem. Rev.* (**2017**) 117, 14, 9804–9838. [10.1021/acs.chemrev.6b00816](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00816)
- 15.- Schaub, T.; CO₂-based Hydrogen Storage: CO₂ Hydrogenation to Formic acid, Formaldehyde and Methanol; *Physical Sciences Reviews* (**2018**) 3, 3, 20170015–20170139. [10.1515/psr-2017-0015](https://doi.org/10.1515/psr-2017-0015)
- 16.- D’Alessandro, D. M.; Smit, B.; Long, J. R.; Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials; *Angew. Chem. Int. Ed.* (**2010**) 49, 6058–6082. [10.1002/anie.201000431](https://doi.org/10.1002/anie.201000431)
- 17.- Hedin, N.; Chen, L.; Laaksonen, A.; Sorbents for CO₂ Capture from Flue Gas—Aspects from Materials and Theoretical Chemistry. *Nanoscale* (**2010**) 2, 1819–1841. [10.1039/c0nr00042f](https://doi.org/10.1039/c0nr00042f)

- 18.- Yu, C.-H.; Huang, C.-H.; Tan, C.-S.; A Review of CO₂ Capture by Absorption and Adsorption; *Aerosol Air Qual. Res.* (2012) 12, 745–769. [10.4209/aaqr.2012.05.0132](https://doi.org/10.4209/aaqr.2012.05.0132)
- 19.- Ben-Mansour, R.; Habib, M. A.; Bamidele, O. E.; Basha, M.; Qasem, N. A. A.; Peedikakkal, A.; Laoui, T.; Ali, M.; Carbon Capture by Physical Adsorption: Materials, Experimental Investigations and Numerical Modeling and Simulations—A Review; *Applied Energy* (2016) 161, 225–255. [10.1016/j.apenergy.2015.10.011](https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.10.011)
- 20.- Abd, A. A.; Othman, M. R.; Kim, J.; A Review on Application of Activated Carbons for Carbon Dioxide Capture: Present Performance, Preparation, and Surface Modification for Further Improvement; *Environmental Science and Pollution Research* (2021) 28, 43329–43364. [10.1007/s11356-021-15121-9](https://doi.org/10.1007/s11356-021-15121-9)
- 21.- Madejski, P.; Chmiel, K.; Subramanian, N.; Kus, T.; Methods and Techniques for CO₂ Capture: Review of Potential Solutions and Applications in Modern Energy Technologies; *Energies* (2022) 15, 887–907. [10.3390/en15030887](https://doi.org/10.3390/en15030887)
- 22.- Pardakhti, M.; Jafari, T.; Tobin, Z.; Dutta, B.; Moharreri, E.; Shemshaki, N. S.; Suib, S.; Srivastava, R.; Trends in Solid Adsorbent Materials Development for CO₂ Capture; *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2019) 11, 34533–34559. [10.1021/acsami.9b08487](https://doi.org/10.1021/acsami.9b08487)
- 23.- Wang, X.; He, T.; Hu, J.; Liu, M.; The Progress of Nanomaterials for Carbon Dioxide Capture via the Adsorption Process; *Environ. Sci.: Nano* (2021) 8, 890–912. [10.1039/d0en01140a](https://doi.org/10.1039/d0en01140a)
- 24.- Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D. E.; Zhang, Y.; Dubonos, S.V.; Firsov, A. A.; Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films; *Science* (2004) 306, 666–669. [10.1126/science.1102896](https://doi.org/10.1126/science.1102896)
- 25.- Najafabadi, A. T.; Emerging Applications of Graphene and its Derivatives in Carbon Capture and Conversion: Current Status and Future Prospects; *Renew. Sustain. Energy Rev.* (2015) 41, 1515–1545. [10.1016/j.rser.2014.09.022](https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.09.022)
- 26.- Balasubramanian, R.; Chowdhury, S.; Recent Advances and Progress in the Development of Graphene-based Adsorbents for CO₂ Capture; *J. Mater. Chem. A* (2015) 3, 21968–21989. [10.1039/c5ta04822b](https://doi.org/10.1039/c5ta04822b)
- 27.- Olabi, A. G.; Abdelkareem, M. A.; Wilberforce, T.; Sayed, E. T.; Application of Graphene in Energy Storage Device—A Review; *Renew. Sustain. Energy Rev.* (2021) 135, 110026. [10.1016/j.rser.2020.110026](https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110026)
- 28.- Cazorla, C.; The Role of Density Functional Theory Nanostructured Methods in the Prediction of Gas-Adsorbent Materials; *Coordination Chemistry Reviews* (2015) 300, 142–163. [10.1016/j.ccr.2015.05.002](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.05.002)
- 29.- Yuan, Y.; You, H.; Ricardez-Sandoval, L.; Recent Advances on First-principles Modeling for the Design of Materials in CO₂ Capture Technologies; *Chinese Journal of Chemical Engineering* (2019) 27, (7), 1554–1565. [10.1016/j.cjche.2018.10.017](https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.10.017)
- 30.- Ruhaimi, A. H.; Hitam, C. N. C.; Aziz, M. A. A.; Hamid, N. H. A.; Setiabudi, H. D.; Teh, L. P.; The Role of Surface and Structural Functionalisation on Graphene Adsorbent Nanomaterial for CO₂ Adsorption Application: Recent Progress and Future Prospects; *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (2022) 167, 112840. [10.1016/j.rser.2022.112840](https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112840)
- 31.- Cabrera-Sanfeliix, P.; Adsorption and Reactivity of CO₂ on Defective Graphene Sheets; *The Journal of Physical Chemistry A* (2009) 113(2), 493–498. [10.1021/jp807087y](https://doi.org/10.1021/jp807087y)
- 32.- Liu, Y.; & Wilcox, J.; CO₂ Adsorption on Carbon Models of Organic Constituents of Gas Shale and Coal; *Environmental science & technology* (2011) 45(2), 809–814. [10.1021/es102700c](https://doi.org/10.1021/es102700c)
- 33.- Wang, C.; Fang, Y.; Duan, H.; Liang, G.; Li, W.; Chen, D.; Long, M.; DFT Study of CO₂ Adsorption Properties on Pristine, Vacancy and Doped Graphenes; *Solid State Commun.* (2021) 337, 114436. [10.1016/j.ssc.2021.114436](https://doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114436)
- 34.- Quiñonero, D.; Frontera, A.; Deyà, P. M.; Feasibility of Single-Walled Carbon Nanotubes as Materials for CO₂ Adsorption: A DFT Study; *The Journal of Physical Chemistry C* (2012) 116(39), 21083–21092. [10.1021/jp306586f](https://doi.org/10.1021/jp306586f)
- 35.- Lee, K. J.; Kim, S. J.; Theoretical Investigation of CO₂ Adsorption on Graphene; *Bulletin of the Korean Chemical Society* (2013) 34(10), 3022–3026. [10.5012/bkcs.2013.34.10.3022](https://doi.org/10.5012/bkcs.2013.34.10.3022)

- 36.- Smith, D. G.; Patkowski, K.; Benchmarking the CO₂ Adsorption Energy on Carbon Nanotubes; *The Journal of Physical Chemistry C* (2015) 119(9), 4934–4948. [10.1021/jp512926n](https://doi.org/10.1021/jp512926n)
- 37.- Ohba, T.; Kanoh, H.; Intensive Edge Effects of Nanographenes in Molecular Adsorptions; *The Journal of Physical Chemistry Letters* (2012) 3(4), 511–516. [10.1021/jz2016704](https://doi.org/10.1021/jz2016704)
- 38.- Meconi, G. M.; Zangi, R.; Adsorption-induced Clustering of CO₂ on Graphene; *Physical Chemistry Chemical Physics* (2020) 22(37), 21031–21041. [10.1039/d0cp03482g](https://doi.org/10.1039/d0cp03482g)
- 39.- Wood, B. C.; Bhide, S. Y.; Dutta, D.; Kandagal, V. S.; Pathak, A. D., Punnathanam, S. N.; Ayappa, K. G.; Narasimhan, S.; Methane and Carbon Dioxide Adsorption on Edge-Functionalized Graphene: A Comparative DFT Study; *The Journal of Chemical Physics* (2012) 137(5), 054702–11. [10.1063/1.4736568](https://doi.org/10.1063/1.4736568)
- 40.- Dasgupta, T.; Punnathanam, S. N.; Ayappa, K. G.; Effect of Functional Groups on Separating Carbon Dioxide from CO₂/N₂ Gas Mixtures Using Edge Functionalized Graphene Nanoribbons; *Chemical Engineering Science* (2015) 121, 279–291. [10.1016/j.ces.2014.07.057](https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.07.057)
- 41.- Mo, J. J.; Xue, Y.; Liu, X. Q.; Qiu, N. X.; Chu, W.; Xie, H. P.; Quantum Chemical Studies on Adsorption of CO₂ on Nitrogen-Containing Molecular Segment Models of Coal; *Surf. Sci.* (2013) 616, 85–92. [10.1016/j.susc.2013.05.009](https://doi.org/10.1016/j.susc.2013.05.009)
- 42.- Kumar, K. V.; Preuss, K.; Lu, L.; Guo, Z. X.; Titirici, M. M.; Effect of Nitrogen Doping on the CO₂ Adsorption Behavior in Nanoporous Carbon Structures: A Molecular Simulation Study; *The Journal of Physical Chemistry C* (2015) 119(39), 22310–22321. [10.1021/acs.jpcc.5b06017](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06017)
- 43.- Lim, G.; Lee, K. B.; Ham, H. C.; Effect of N-containing Functional Groups on CO₂ Adsorption of Carbonaceous Materials: A DFT Approach; *J. Phys. Chem. C* (2016) 120(15), 8087–8095. [10.1021/acs.jpcc.5b12090](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b12090)
- 44.- Montejo-Alvaro, F.; Oliva, J.; Herrera-Trejo, M.; Hdz-García, H. M.; Mtz-Enriquez, A. I.; DFT Study of Small Gas Molecules Adsorbed on Undoped and N-, Si-, B-, and Al-doped Graphene Quantum Dots; *Theoretical Chemistry Accounts* (2019) 138(37), 1–15. [10.1007/s00214-019-2428-z](https://doi.org/10.1007/s00214-019-2428-z)
- 45.- dos Santos, T. C.; Mancera, R. C.; Rocha, M. V.; da Silva, A. F.; Furtado, I. O.; Barreto, J.; Stavale, F.; Archanjo, A. S.; de M. Carneiro, J. W.; ... & Ronconi, C. M.; CO₂ and H₂ Adsorption on 3D Nitrogen-doped Porous Graphene: Experimental and Theoretical Studies; *Journal of CO₂ Utilization* (2021) 48, 101517–11. [10.1016/j.jcou.2021.101517](https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101517)
- 46.- Rad, A. S.; Foukoliaei, V. P.; Density Functional Study of Al-doped Graphene Nanostructure Towards Adsorption of CO, CO₂ and H₂O; *Synthetic Metals* (2015) 210, 171–178. [10.1016/j.synthmet.2015.09.026](https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.09.026)
- 47.- Sun, M.; Tang, W.; Ren, Q.; Wang, S.; Du, Y.; Zhang, Y.; First-Principles Study of the Alkali Earth Metal Atoms Adsorption on Graphene; *Applied Surface Science* (2015) 356, 668–673. [10.1016/j.apsusc.2015.08.102](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.102)
- 48.- Cazorla, C., Shevlin, S. A., & Guo, Z. X.; Calcium-based Functionalization of Carbon Materials for CO₂ Capture: A First-Principles Computational Study; *The Journal of Physical Chemistry C* (2011) 115(22), 10990–10995. [10.1021/jp201786h](https://doi.org/10.1021/jp201786h)
- 49.- Chen, C.; Xu, K.; Ji, X.; Miao, L.; Jiang, J.; Enhanced Adsorption of Acidic Gases (CO₂, NO₂ and SO₂) on Light Metal Decorated Graphene Oxide; *Physical Chemistry Chemical Physics* (2014) 16(22), 11031–11036. [10.1039/c4cp00702f](https://doi.org/10.1039/c4cp00702f)
- 50.- Petrushenko, I. K.; Ivanov, N. A.; Petrushenko, K. B.; Theoretical Investigation of Carbon Dioxide Adsorption on Li⁺-decorated Nanoflakes; *Molecules* (2021) 26(24), 7688–7702. [10.3390/molecules26247688](https://doi.org/10.3390/molecules26247688)
- 51.- Malček, M.; Cordeiro, M. N. D.; A DFT and QTAIM Study of the Adsorption of Organic Molecules Over the Copper-doped Coronene and Circumcoronene; *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* (2018) 95, 59–70. [10.1016/j.physe.2017.09.004](https://doi.org/10.1016/j.physe.2017.09.004)
- 52.- Xiang, C.; Li, A.; Yang, S.; Lan, Z.; Xie, W.; Tang, Y.; Xu, H.; Wang, Z.; Gu, H.; Enhanced Hydrogen Storage Performance of Graphene Nanoflakes doped with Cr Atoms: A DFT Study; *RSC advances* (2019) 9(44), 25690–25696. [10.1039/c9ra04589a](https://doi.org/10.1039/c9ra04589a)

- 53.- Malček, M.; Müllerová, S.; Bučinský, L.; Theoretical Study of H₂ Adsorption on the Graphene Quantum Dots doped with various First Row Transition Metals: Switch of Spin State as a Way to Improve H₂ Adsorption; *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* (2022) 139, 115144. [10.1016/j.physe.2022.115144](https://doi.org/10.1016/j.physe.2022.115144)
- 54.- Hu, L.; Hu, X.; Wu, X.; Du, C.; Dai, Y.; Deng, J.; Density Functional Calculation of Transition Metal Adatom Adsorption on Graphene; *Physica B: Condensed Matter* (2010) 405(16), 3337–3341. [10.1016/j.physb.2010.05.001](https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.05.001)
- 55.- Valencia, H.; Gil, A.; Frapper, G.; Trends in the Adsorption of 3d Transition Metal Atoms onto Graphene and Nanotube Surfaces: A DFT Study and Molecular Orbital Analysis; *The Journal of Physical Chemistry C* (2010) 114(33), 14141–14153. [10.1021/jp103445v](https://doi.org/10.1021/jp103445v)
- 56.- Liu, X.; Wang, C. Z.; Yao, Y. X.; Lu, W. C.; Hupalo, M.; Tringides, M. C.; Ho, K. M.; Bonding and Charge Transfer by Metal Adatom Adsorption on Graphene; *Physical Review B* (2011) 83(23), 235411–235422. [10.1103/PhysRevB.83.235411](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.235411)
- 57.- Zhou, Q.; Fu, Z.; Tang, Y.; Zhang, H.; Wang, C.; First-Principle Study of the Transition-Metal Adatoms on B-doped Vacancy-defected Graphene; *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* (2014) 60, 133–138. [10.1016/j.physe.2014.02.018](https://doi.org/10.1016/j.physe.2014.02.018)
- 58.- Wang, L.; Luo, Q.; Zhang, W.; Yang, J.; Transition Metal Atom Embedded Graphene for Capturing CO: A First-Principles Study; *Int. J. Hydrog. Energy* (2014) 39(35), 20190–20196. [10.1016/j.ijhydene.2014.10.034](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.10.034)
- 59.- Manadé, M.; Viñes, F.; Illas, F.; Transition Metal Adatoms on Graphene: A Systematic Density Functional Study; *Carbon* (2015) 95, 525–534. [10.1016/j.carbon.2015.08.072](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.08.072)
- 60.- Álvarez, A.; Borges, M.; Corral-Pérez, J. J.; Olcina, J. G.; Hu, L.; Cornu, D.; Huang, R.; Stoian, D.; Urakawa, A.; CO₂ Activation Over Catalytic Surfaces; *ChemPhysChem* (2017) 18, 3135–3141. [10.1002/cphc.201700782](https://doi.org/10.1002/cphc.201700782)
- 61.- Song Q.-W., Zhou Z.-H., He L.-N.; Efficient, Selective and Sustainable Catalysis of Carbon Dioxide; *Green Chem* (2017) 19, 16:3707–3728. [10.1039/C7GC00199A](https://doi.org/10.1039/C7GC00199A)
- 62.- Zheng, Y.; Yu, B.; Wang, J.; Zhang, J.; *Carbon Dioxide Reduction Through Advanced Conversion and Utilization Technologies*. CRC Press, 2019. [10.1201/9781315104171](https://doi.org/10.1201/9781315104171)
- 63.- Wang, R.; Liu, G.; Kim, S. K.; Bowen, K. H.; Zhang, X.; Gas-phase CO₂ Activation with Single Electrons, Metal Atoms, Clusters, and Molecules; *Journal of Energy Chemistry* (2021) 63, 130–137. [10.1013/j.jechem.2021.09.030](https://doi.org/10.1013/j.jechem.2021.09.030)
- 64.- Xu, C.; Vasileff, A.; Zheng, Y.; Qiao, S. Z.; Recent Progress of 3d Transition Metal Single-Atom Catalysts for Electrochemical CO₂ Reduction; *Advanced Materials Interfaces* (2021) 8(5), 2001904. [10.1002/admi.202001904](https://doi.org/10.1002/admi.202001904)
- 65.- Nguyen, T. N.; Salehi, M.; Le, Q. V.; Seifitokaldani, A.; Dinh, C. T.; Fundamentals of Electrochemical CO₂ Reduction on Single-Metal Atom Catalysts; *ACS Catal.* (2020) 10, 10068–10095. [10.1021/acscatal.0c02643](https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02643)
- 66.- Franco, F.; Rettenmaier, C.; Jeon, H. S.; Cuenya, B. R.; Transition Metal-based Catalysts for the Electrochemical CO₂ Reduction: From Atoms and Molecules to Nanostructured Materials; *Chemical Society Reviews* (2020) 49(19), 6884–6946. [10.1039/D0CS00835D](https://doi.org/10.1039/D0CS00835D)
- 67.- Zhang, J.; Cai, W.; Hu, F. X.; Yang, H.; Liu, B.; Recent Advances in Single Atom Catalysts for the Electrochemical Carbon Dioxide Reduction Reaction; *Chem. Sci.* (2021) 12, 6800–6819. [10.1039/D1SC01375K](https://doi.org/10.1039/D1SC01375K)
- 68.- Zhu, Y.; Yang, X.; Peng, C.; Priest, C.; Mei, Y.; Wu, G.; Carbon-Supported Single Metal Site Catalysts for Electrochemical CO₂ Reduction to CO and Beyond; *Small* (2021) 17(16), 2005148. [10.1002/smll.202005148](https://doi.org/10.1002/smll.202005148)
- 69.- Han, S. G.; Ma, D. D.; Zhu, Q. L.; Atomically Structural Regulations of Carbon-based Single-Atom Catalysts for Electrochemical CO₂ Reduction; *Small Methods* (2021) 5(8), 2100102. [10.1002/smt.202100102](https://doi.org/10.1002/smt.202100102)
- 70.- Paparo, A.; Okuda, J.; Carbon Dioxide Complexes: Bonding Modes & Synthetic Methods; *Coordination Chemistry Reviews* (2017) 334, 136–149. [10.1016/j.ccr.2016.06.005](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.06.005)
- 71.- Leitner, W.; The Coordination Chemistry of Carbon Dioxide and its Relevance for Catalysis: A Critical Survey; *Coordination Chemistry Reviews* (1996) 153, 257–284. [10.1016/0010-8545\(95\)01226-5](https://doi.org/10.1016/0010-8545(95)01226-5)

- 72.- Gibson, D. H.; Carbon Dioxide Coordination Chemistry: Metal Complexes and Surface-Bound Species. What Relationships? *Coordination Chemistry Reviews* (1999) 185, 335–355. [10.1016/S0010-8545\(99\)00021-1](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00021-1)
- 73.- Cokoja, M.; Bruckmeier, C.; Rieger, B.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E.; Transformation of Carbon Dioxide with Homogeneous Transition-Metal Catalysts: A Molecular Solution to a Global Challenge? *Angew Chem Int Ed* (2011) 50(37):8510–8537. [10.1002/anie.201102010](https://doi.org/10.1002/anie.201102010)
- 74.- Aresta, M.; Dibenedetto, A.; Quaranta, E.; *Reaction Mechanisms in Carbon Dioxide Conversion*. Springer-Verlag, 2016. [10.1007/978-3-662-46831-9](https://doi.org/10.1007/978-3-662-46831-9)
- 75.- Machan, C. W.; (1.15) Introduction to the Organometallic Chemistry of Carbon Dioxide. In *Comprehensive Organometallic Chemistry IV*, Vol. I. Elsevier BV, 2021. [10.1016/B978-0-12-820206-7.00063-9](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820206-7.00063-9)
- 76.- Schwarz, H. Metal-Mediated Activation of Carbon Dioxide in the Gas Phase: Mechanistic Insight Derived From A Combined Experimental/Computational Approach; *Coordination Chemistry Reviews* (2017) 334, 112–123. [10.1016/j.ccr.2016.03.009](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.03.009)
- 77.- Merkouri, L. P., Reina, T. R., & Duyar, M. S. Closing the Carbon Cycle with Dual Function Materials; *Energy & Fuels* (2021) 35(24), 19859–19880. [10.1021/acs.energyfuels.1c02729](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02729)
- 78.- Fan, T.; Chen, X.; Lin, Z.; Theoretical Studies of Reactions of Carbon Dioxide Mediated and Catalysed by Transition Metal Complexes; *Chem. Commun.* (2012) 48, 10808–10828. [10.1039/C2CC34542K](https://doi.org/10.1039/C2CC34542K)
- 79.- Drees, M.; Cokoja, M.; Kühn, F. E.; Recycling CO₂? Computational Considerations of the Activation of CO₂ with Homogeneous Transition Metal Catalysts; *ChemCatChem* (2012) 4, 1703–1712. [10.1002/cctc.201200145](https://doi.org/10.1002/cctc.201200145)
- 80.- Vogiatzis, K. D.; Polynski, M. V.; Kirkland, J. K.; Townsend, J.; Hashemi, A.; Liu, C.; Pidko, E. A.; Computational Approach to Molecular Catalysis by 3d Transition Metals: Challenges and Opportunities; *Chemical Reviews* (2019) 119, 2453–2523. [10.1021/acs.chemrev.8b00361](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00361)
- 81.- Liu, F.; Yang, T.; Yang, J.; Xu, E.; Bajaj, A.; Kulik, H. J.; Bridging the Homogeneous-Heterogeneous Divide: Modeling Spin for Reactivity in Single Atom Catalysis; *Fronts. in Chem.* (2019) 7, 219. [10.3389/fchem.2019.00219](https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00219)
- 82.- Roy, L.; Mondal, B.; Ye, S.; Computational Mechanistic Insights Into Non-Noble-Metal-Catalysed CO₂ Conversion; *Dalton Trans.* (2020) 49, 16608–16616. [10.1039/D0DT03096A](https://doi.org/10.1039/D0DT03096A)
- 83.- Grice, K. A.; Carbon Dioxide Reduction with Homogenous Early Transition Metal Complexes: Opportunities and Challenges for Developing CO₂ Catalysis; *Coord. Chem. Rev.* (2017) 336, 78–95. [10.1016/j.ccr.2017.01.007](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.01.007)
- 84.- Francke, R.; Schille, B.; Roemelt, M.; Homogeneously Catalyzed Electroreduction of Carbon Dioxide—Methods, Mechanisms, and Catalysts; *Chem. Rev.* (2018) 118, 4631–4701. [10.1021/acs.chemrev.7b00459](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00459)
- 85.- Kinzel, N. W.; Werlé, C.; Leitner, W.; Transition Metal Complexes as Catalysts for the Electroconversion of CO₂: An Organometallic Perspective; *Angew. Chem. Int. Ed.* (2021) 60, 11628–11686. [10.1002/anie.202006988](https://doi.org/10.1002/anie.202006988)
- 86.- Khezri, B.; Fisher, A. C.; Pumera, M.; CO₂ Reduction: The Quest for Electrocatalytic Materials; *J. Mater. Chem. A* (2017) 5, 8230–8246. [10.1039/C6TA09875D](https://doi.org/10.1039/C6TA09875D)
- 87.- Freitas, W. da S.; D’Epifanio, A.; Mecheri, B.; Electrocatalytic CO₂ Reduction on Nanostructured Metal-based Materials: Challenges and Constraints for A Sustainable Pathway to Decarbonization; *Journal of CO₂ Utilization* (2021) 50, 101579. [10.1016/j.jcou.2021.101579](https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101579)
- 88.- Hazra Chowdhury, I.; Hazra Chowdhury, A.; Sarkar, P.; Islam, S. M.; Chemical Fixation of Carbon Dioxide by Heterogeneous Porous Catalysts; *ChemNanoMat* (2021) 7(6), 580–591. [10.1002/cnma.202100074](https://doi.org/10.1002/cnma.202100074)
- 89.- Fan, W. K.; Tahir, M.; Recent Trends in Developments of Active Metals and Heterogenous Materials for Catalytic CO₂ Hydrogenation to Renewable Methane: A Review; *Journal of Environmental Chemical Engineering* (2021) 9(4), 105460. [10.1016/j.jece.2021.105460](https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105460)
- 90.- Zaera, F.; Designing Sites in Heterogeneous Catalysis: Are We Reaching Selectivities Competitive With Those of Homogeneous Catalysts? *Chemical Reviews* (2022) 122(9), 8594–8757. [10.1021/acs.chemrev.1c00905](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00905)

- 91.- Das, C.; Grover, J.; Das, A.; Maiti, D.; Dutta, A.; Lahiri, G. K.; Recent Developments in First-Row Transition Metal Complex-Catalyzed CO₂ Hydrogenation; *Dalton Trans.* (2022) 51(21), 8160–8168. [10.1039/d2dt00663d](https://doi.org/10.1039/d2dt00663d)
- 92.- Mihet, M.; Dan, M.; Lazar, M. D.; CO₂ Hydrogenation Catalyzed by Graphene-Based Materials; *Molecules* (2022) 27(11), 3367. [10.3390/molecules27113367](https://doi.org/10.3390/molecules27113367)
- 93.- Liu, X.; Li, B. Q.; Ni, B.; Wang, L.; Peng, H. J.; A Perspective on the Electrocatalytic Conversion of Carbon Dioxide to Methanol with Metallomacrocyclic Catalysts; *Journal of Energy Chemistry* (2022) 64, 263–275. [10.1016/j.jechem.2021.04.059](https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.04.059)
- 94.- Ding, P.; Zhao, H.; Li, T.; Luo, Y.; Fan, G.; Chen, G.; Gao, S.; Shi, X.; Lu, S.; Sun, X.; Metal-Based Electrocatalytic Conversion of CO₂ to Formic Acid/Formate; *Journal of Materials Chemistry A* (2020) 8(42), 21947–21960. [10.1039/d0ta08393c](https://doi.org/10.1039/d0ta08393c)
- 95.- Sun, R.; Liao, Y.; Bai, S. T.; Zheng, M.; Zhou, C.; Zhang, T.; Sels, B. F.; Heterogeneous Catalysts for CO₂ Hydrogenation to Formic Acid/Formate: From Nanoscale to Single Atom; *Energy Environ. Sci.* (2021) 14(3), 1247–1285. [10.1039/d0ee03575k](https://doi.org/10.1039/d0ee03575k)
- 96.- Duarah, P.; Haldar, D.; Yadav, V. S. K.; Purkait, M. K.; Progress in the Electrochemical Reduction of CO₂ to Formic Acid: A Review on Current Trends and Future Prospects; *Journal of Environmental Chemical Engineering* (2021) 9(6), 106394. [10.1016/j.jece.2021.106394](https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106394)
- 97.- Mascetti, J.; Galan, F.; Pàpai, I.; Carbon Dioxide Interaction with Metal Atoms: Matrix Isolation Spectroscopic Study and DFT Calculations; *Coord. Chem. Rev.* (1999) 190-192, 557–576. [10.1016/S0010-8545\(99\)00100-9](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00100-9)
- 98.- Mascetti, J. (2014). *Metal Coordination of CO₂*. In *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, R.A. Scott (Ed.). [10.1002/9781119951438.eibc2256](https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc2256)
- 99.- Sun, Y.; Sun, X.; Huang, X.; Reaction of CO₂ with Atomic Transition Metal M^{+0/-}Ions: A Theoretical Study; *The Journal of Physical Chemistry A* (2018) 122(27), 5848–5860. [10.1021/acs.jpca.8b01917](https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b01917)
- 100.- Lee, C. M.; Senthamaraiannan, T. G.; Shin, D. Y.; Kwon, J. A.; Lim, D. H.; Graphite-Supported Single Copper Catalyst for Electrochemical CO₂ Reduction: A First-Principles Approach; *Computational and Theoretical Chemistry* (2021) 1201, 113277. [10.1016/j.comptc.2021.113277](https://doi.org/10.1016/j.comptc.2021.113277)
- 101.- Boukhvalov, D. W.; Dreyer, D. R.; Bielawski, C. W.; Son, Y. W.; A Computational Investigation of the Catalytic Properties of Graphene Oxide: Exploring Mechanisms by Using DFT Methods; *ChemCatChem* (2012) 4(11), 1844–1849. [10.1002/cctc.201200210](https://doi.org/10.1002/cctc.201200210)
- 102.- Boukhvalov, D. W.; Carbon Mono and Dioxide Hydrogenation Over Pure and Metal Oxide Decorated Graphene Oxide Substrates: Insight From DFT; *Graphene* (2013) 2:109–114. [10.4236/graphene.2013.23016](https://doi.org/10.4236/graphene.2013.23016)
- 103.- Sirijaraensre, J.; Limtrakul, J.; Hydrogenation of CO₂ to Formic Acid Over a Cu-Embedded Graphene: A DFT Study; *Applied Surface Science* (2016) 364, 241–248. [10.1016/j.apsusc.2015.12.117](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.117)
- 104.- Esrafil, M. D.; Dinparast, L.; A DFT Study on the Catalytic Hydrogenation of CO₂ to Formic Acid Over Ti-doped Graphene Nanoflake; *Chemical Physics Letters* (2017) 682, 49–54. [10.1016/j.cplett.2017.06.011](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.06.011)
- 105.- Shahabi, D.; Tavakol, H.; A DFT Study on the Catalytic Ability of Aluminum doped Graphene for the Initial Steps of the Conversion of Methanol to Gasoline; *Computational and Theoretical Chemistry* (2018) 1127, 8–15. [10.1016/j.comptc.2018.02.001](https://doi.org/10.1016/j.comptc.2018.02.001)
- 106.- Esrafil, M. D.; Nejadbrahimi, B.; Theoretical Insights into Hydrogenation of CO₂ to Formic Acid Over a Single Co Atom Incorporated Nitrogen-doped Graphene: A DFT Study. *Applied Surface Science* (2019) 475, 363-371. [10.1016/j.apsusc.2018.12.302](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.302)
- 107.- Zhang, X.; Wang, W.; Yang, Z.; CO₂ Reduction on Metal and Nitrogen-Codoped Graphene: Balancing Activity and Selectivity via Coordination Engineering; *ACS Sustainable Chem. Eng.* (2020) 8(15), 6134–6141. [10.1021/acssuschemeng.0c01923](https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c01923)

- 108.- Lee, S.; Bae, H.; Singh, A.; Hussain, T.; Kaewmaraya, T.; Lee, H. Conversion of CO₂ into Formic Acid on Transition Metal-Porphyrin-like Graphene: First Principles Calculations; *ACS Omega* (2021) 6(41), 27045–27051. [10.1021/acsomega.1c03599](https://doi.org/10.1021/acsomega.1c03599)
- 109.- Ghosh, K.; Mridha, N. K.; Khan, A. A.; Baildya, N.; Dutta, T.; Biswas, K.; Ghosh, N. N.; CO₂ Activation on Transition Metal Decorated Graphene Quantum Dots: An Insight from First Principles; *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures* (2022) 135, 114993. [10.1016/j.physe.2021.114993](https://doi.org/10.1016/j.physe.2021.114993)
- 110.- Wang, X.; Su, P.; Duyar, M. S.; Liu, J.; Microenvironment and Nanoreactor Engineering of Single-Site Metal Catalysts for Electrochemical CO₂ Reduction; *Energy Fuels* (2021) 35(12), 9795–9808. [10.1021/acs.energyfuels.1c00937](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00937)
- 111.- Rios, C.; Salcedo, R.; CO₂ Capture and A Route to Transform it in Formic Acid: A Theoretical Approach; *Journal of Molecular Modeling* (2022) 28(7), 183. [10.1007/s00894-022-05175-y](https://doi.org/10.1007/s00894-022-05175-y)
- 112.- Fischer, E. O.; Hafner, W.; Di-benzol-chrom; *Z. Naturforschung B* (1955) 10, 665–668. [10.1515/znb-1955-1201](https://doi.org/10.1515/znb-1955-1201)
- 113.- Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H.; A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu; *J. Chem. Phys.* (2010) 132(15), 154104. [10.1063/1.3382344](https://doi.org/10.1063/1.3382344)
- 114.- Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F.; Natural Population Analysis; *The Journal of Chemical Physics* (1985) 83(2), 735–746. [10.1063/1.449486](https://doi.org/10.1063/1.449486)
- 115.- Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F.; Intermolecular Interactions From A Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor Viewpoint; *Chemical Reviews* (1988) 88(6), 899–926. [10.1021/cr00088a005](https://doi.org/10.1021/cr00088a005)
- 116.- **Gaussian 16, Revision C.01**; Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; ... & Foresman, J. B.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2016).
- 117.- Lu, T.; Chen, F.; Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer; *Journal of Computational Chemistry* (2012) 33(5), 580–592. [10.1002/jcc.22885](https://doi.org/10.1002/jcc.22885)
- 118.- Schleyer, P. V. R.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; van Eikema Hommes, N. J.; Nucleus-Independent Chemical Shifts: A Simple and Efficient Aromaticity Probe; *Journal of the American Chemical Society* (1996) 118(26), 6317–6318. [10.1021/ja960582d](https://doi.org/10.1021/ja960582d)
- 119.- Chen, Z.; Wannere, C. S.; Corminboeuf, C.; Puchta, R.; Schleyer, P. V. R.; Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS) As An Aromaticity Criterion; *Chemical Reviews* (2005) 105(10), 3842–3888. [10.1021/cr030088+](https://doi.org/10.1021/cr030088+)
- 120.- Fallah-Bagher-Shaidaei, H.; Wannere, C. S.; Corminboeuf, C.; Puchta, R.; Schleyer, P. V. R.; Which NICS Aromaticity Index for Planar π Rings is Best? *Organic Letters* (2006) 8(5), 863–866. [10.1021/ol0529546](https://doi.org/10.1021/ol0529546)
- 121.- Kruszewski, J.; Krygowski, T. M.; Definition of Aromaticity Basing on the Harmonic Oscillator Model; *Tetrahedron Letters* (1972) 13(36), 3839–3842. [10.1016/S0040-4039\(01\)94175-9](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)94175-9)
- 122.- Krygowski, T. M.; Crystallographic Studies of Inter- and Intramolecular Interactions Reflected in Aromatic Character of π -Electron Systems; *J. Chem. Inf. Model.* (1993) 33(1), 70–78. [10.1021/ci00011a011](https://doi.org/10.1021/ci00011a011)
- 123.- Wiberg, K. B.; Application of the Pople-Santry-Segal CNDO Method to the Cyclopropylcarbinyl and Cyclobutyl Cation and to Bicyclobutane; *Tetrahedron* (1968) 24(3), 1083–1096. [10.1016/0040-4020\(68\)88057-3](https://doi.org/10.1016/0040-4020(68)88057-3)
- 124.- Klein, J.; Khartabil, H.; Boisson, J. C.; Contreras-García, J.; Piquemal, J. P.; Hénon, E.; New Way for Probing Bond Strength; *The Journal of Physical Chemistry A* (2020) 124(9), 1850–1860. [10.1021/acs.jpca.9b09845](https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b09845)
- 125.- Kitaura, K.; Morokuma, K.; A New Energy Decomposition Scheme for Molecular Interactions Within the Hartree-Fock Approximation. *Int. J. Quantum Chem.* (1976) 10(2), 325–340. [10.1002/qua.560100211](https://doi.org/10.1002/qua.560100211)
- 126.- Ziegler, T.; Rauk, A.; On the Calculation of Bonding Energies by the Hartree Fock Slater Method. *Theoret. Chim. Acta* (1977). 46, 1–10. [10.1007/BF02401406](https://doi.org/10.1007/BF02401406)
- 127.- Zubarev, D. Y.; Boldyrev, A. I.; Developing Paradigms of Chemical Bonding: Adaptive Natural Density Partitioning. *Physical Chemistry Chemical Physics* (2008) 10(34), 5207–5217. [10.1039/B804083D](https://doi.org/10.1039/B804083D)

- 128.- Zubarev, D. Y.; Boldyrev, A. I.; Revealing Intuitively Assessable Chemical Bonding Patterns in Organic Aromatic Molecules via AdNDP. *J. Org. Chem.* (2008) 73(23), 9251–9258. [10.1021/jo801407e](https://doi.org/10.1021/jo801407e)
- 129.- Popov, I. A.; Boldyrev, A. I.; Chemical Bonding in Coronene, Isocoronene, & Circumcoronene. *Eur. J. Org. Chem.* (2012) 2012(18), 3485–3491. [10.1002/ejoc.201200256](https://doi.org/10.1002/ejoc.201200256)
- 130.- Kumar, A., Duran, M.; Sola, M.; Is Coronene Better Described by Clar's Aromatic π -Sextet Model or by the AdNDP Representation? *Journal of Computational Chemistry* (2017) 38(18), 1606–1611. [10.1002/jcc.24801](https://doi.org/10.1002/jcc.24801)
- 131.- Clar, E. (1972). The Aromatic Sextet. In *Mobile Source Emissions Including Polycyclic Organic Species*; Rondia, D.; Cooke, M.; Haroz, R. K. (eds.) John Wiley & Sons. [10.1007/978-94-009-7197-4_4](https://doi.org/10.1007/978-94-009-7197-4_4)
- 132.- Solà, M.; 40 Years of Clar's Aromatic π -Sextet Rule. *Front. Chem.* (2013) 1, 22. [10.3389/fchem.2013.00022](https://doi.org/10.3389/fchem.2013.00022)
- 133.- Fedik, N; Boldyrev, A. I.; Insight Into the Nature of Rim Bonds in Coronene. *The Journal of Physical Chemistry A* (2018) 122(43), 8585–8590. [10.1021/acs.jpca.8b07937](https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b07937)
- 134.- Karadakov, P. B.; Magnetic Shielding Study of Bonding and Aromaticity in Corannulene and Coronene. *Chemistry* (2021) 3(3), 861–872. [10.3390/chemistry3030063](https://doi.org/10.3390/chemistry3030063)
- 135.- Abouaf, R.; Díaz-Tendero, S.; Electron Energy Loss Spectroscopy and Anion Formation in Gas Phase Coronene. *Physical Chemistry Chemical Physics* (2009) 11(27), 5686–5694. [10.1039/B904614C](https://doi.org/10.1039/B904614C)
- 136.- Naghavi, S. S.; Gruhn, T.; Alijani, V.; Fecher, G. H.; Felser, C.; Medjanik, K.; Kutnyakhov, D.; Nepijko, S. A.; Schönhense, G.; Rieger, R.; Baumgarten, M.; Müllen, K. Theoretical Study of New Acceptor and Donor Molecules Based on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *J. Mol. Spectrosc.* (2011) 265(2), 95–101. [10.1016/j.jms.2010.12.004](https://doi.org/10.1016/j.jms.2010.12.004)
- 137.- Sancho-Garcia, J. C.; Pérez-Jiménez, A. J.; Theoretical Study of Stability and Charge-Transport Properties of Coronene Molecule and Some of its Halogenated Derivatives: A Path to Ambipolar Organic-based Materials? *The Journal of Chemical Physics* (2014) 141(13), 134708. [10.1063/1.4897205](https://doi.org/10.1063/1.4897205)
- 138.- Clar, E.; Schmidt, W.; Correlations Between Photoelectron & UV Absorption Spectra of Polycyclic Hydrocarbons. The Perylene, Coronene & Bisanthene Series. *Tetrahedron* (1977) 33, 2093–2097. [10.1016/0040-4020\(77\)80319-0](https://doi.org/10.1016/0040-4020(77)80319-0)
- 139.- Schröder, D.; Loos, J.; Schwarz, H.; Thissen, R.; Preda, D. V.; Scott, L. T.; Caraiman, D.; Frach, M. V.; Böhme, D. K.; Single and Double Ionization of Corannulene and Coronene. *Helvetica Chimica Acta* (2001) 84(6), 1625–1634. [10.1002/1522-2675\(20010613\)84:6%3C1625::AID-HLCA1625%3E3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/1522-2675(20010613)84:6%3C1625::AID-HLCA1625%3E3.0.CO;2-0)
- 140.- Holm, A. I.; Johansson, H. A.; Cederquist, H.; Zettergren, H.; Dissociation and Multiple Ionization Energies for Five Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules. *J. Chem. Phys.* (2011) 134(4), 044301. [10.1063/1.3541252](https://doi.org/10.1063/1.3541252)
- 141.- Paris, C.; Alcamí, M.; Martín, F.; Díaz-Tendero, S.; Multiple Ionization and Hydrogen Loss from Neutral and Positively-Charged Coronene. *The Journal of Chemical Physics* (2014) 140(20), 204307. [10.1063/1.4875805](https://doi.org/10.1063/1.4875805)
- 142.- Duncan, M. A.; Knight, A. M.; Negishi, Y.; Nagao, S.; Nakamura, Y.; Kato, A.; Nakajima, A.; Kaya, K.; Production of Jet-Cooled Coronene and Coronene Cluster Anions and their Study with Photoelectron Spectroscopy. *Chemical Physics Letters* (1999) 309(1-2), 49–54. [10.1016/S0009-2614\(99\)00662-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)00662-4)
- 143.- Mallocci, G.; Mulas, G.; Cappellini, G.; Fiorentini, V.; Porceddu, I.; Theoretical Electron Affinities of PAHs and Electronic Absorption Spectra of Their Mono-Anions. *Astronomy & Astrophysics* (2005) 432(2), 585–594. [10.1051/0004-6361:20042246](https://doi.org/10.1051/0004-6361:20042246)
- 144.- Denifl, S.; Ptasíńska, S.; Sonnweber, B.; Scheier, P.; Liu, D.; Hagelberg, F.; Mack, J.; Scott, L. T.; Märk, T. D.; Free-Electron Attachment to Coronene and Corannulene in the Gas Phase. *The Journal of Chemical Physics* (2005) 123(10), 104308. [10.1063/1.2008947](https://doi.org/10.1063/1.2008947)
- 145.- Kato, T.; Yoshizawa, K.; Yamabe, T.; Jahn–Teller Effects in the Coronene Anions and Cations. *The Journal of Chemical Physics* (1999) 110(1), 249–255. [10.1063/1.478100](https://doi.org/10.1063/1.478100)
- 146.- Buchanan, J. W.; Reddic, J. E.; Grieves, G. A.; Duncan, M. A.; Metal and Multimetal Complexes with Polyaromatic Hydrocarbons: Formation and Photodissociation of $\text{Fe}_x\text{-(Coronene)}_y$ Cations. *The Journal of Physical Chemistry A* (1998) 102(32), 6390–6394. [10.1021/jp981513j](https://doi.org/10.1021/jp981513j)

- 147.- Buchanan, J. W.; Grieves, G. A.; Reddic, J. E.; Duncan, M. A.; Novel Mixed Ligand Sandwich Complexes: Competitive Binding of Iron with Benzene, Coronene, and C₆₀. *International Journal of Mass Spectrometry* (1999) 182, 323–333. [10.1016/S1387-3806\(98\)14239-2](https://doi.org/10.1016/S1387-3806(98)14239-2)
- 148.- Foster, N. R.; Grieves, G. A.; Buchanan, J. W.; Flynn, N. D.; Duncan, M. A.; Growth and Photodissociation of Cr_x-(Coronene)_y Complexes. *The Journal of Physical Chemistry A* (2000) 104(47), 11055–11062. [10.1021/jp002131s](https://doi.org/10.1021/jp002131s)
- 149.- Duncan, M. A.; Knight, A. M.; Negishi, Y.; Nagao, S.; Judai, K.; Nakajima, A.; Kaya, K.; Photoelectron Spectroscopy of V_x(Coronene)_y and Ti_x(Coronene)_y Anions. *The Journal of Physical Chemistry A* (2001) 105(44), 10093–10097. [10.1021/jp0122676](https://doi.org/10.1021/jp0122676)
- 150.- Ayers, T. M.; Westlake, B. C.; Duncan, M. A.; Laser Plasma Production of Metal and Metal Compound Complexes with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry A* (2004) 108(45), 9805–9813. [10.1021/jp0480753](https://doi.org/10.1021/jp0480753)
- 151.- Wang, Y.; Szczepanski, J.; Vala, M.; Vibrational Spectroscopy of Neutral Complexes of Fe and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Chemical Physics* (2007) 342(1-3), 107–118. [10.1016/j.chemphys.2007.09.049](https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2007.09.049)
- 152.- Kandalam, A. K.; Kiran, B.; Jena, P.; Li, X.; Grubisic, A.; Bowen, K. H.; Ground State Structures and Photoelectron Spectroscopy of [Co_m(coronene)]⁻ Complexes. *The Journal of Chemical Physics* (2007) 126(8), 084306. [10.1063/1.2437202](https://doi.org/10.1063/1.2437202)
- 153.- Li, X.; Eustis, S.; Bowen, K. H.; Kandalam, A. K.; Jena, P.; Photoelectron Spectroscopic and Theoretical Studies of Fe_m-(Coronene)_n (m = 1, 2; n = 1, 2) Complexes. *J. Chem. Phys.* (2008) 129(7), 074313. [10.1063/1.2968609](https://doi.org/10.1063/1.2968609)
- 154.- Klippenstein, S. J.; Yang, C. N.; Density Functional Theory Predictions for the Binding of Transition Metal Cations to π Systems: from Acetylene to Coronene and Tribenzocyclyne. *Int. J. Mass Spectrom.* (2000) 201(1-3), 253–267. [10.1016/S1387-3806\(00\)00221-9](https://doi.org/10.1016/S1387-3806(00)00221-9)
- 155.- Senapati, L.; Nayak, S. K.; Rao, B. K.; Jena, P.; Atomic Structure, Binding Energy, and Magnetic Properties of Iron Atoms Supported on a Polyaromatic Hydrocarbon. *The Journal of Chemical Physics* (2003) 118(19), 8671–8680. [10.1063/1.1568077](https://doi.org/10.1063/1.1568077)
- 156.- Ding, L. P.; Kuang, X. Y.; Shao, P.; Zhong, M. M.; Evolution of Structure and Properties of Neutral and Negatively Charged Transition Metal–Coronene Complexes: A Comprehensive Analysis. *Dalton Transactions* (2013) 42(24), 8644–8654. [10.1039/C3DT50499A](https://doi.org/10.1039/C3DT50499A)
- 157.- Stella, M.; Bennie, S. J.; Manby, F. R.; Computational Study of Adsorption of Cobalt on Benzene and Coronene. *Molecular Physics* (2015) 113(13-14), 1858–1864. [10.1080/00268976.2015.1018359](https://doi.org/10.1080/00268976.2015.1018359)
- 158.- Liu, X. *Computational and Experimental Studies of Chromium-PAH Complexes* [Tesis Doctoral, University of Georgia]. (2019) Consulta WEB en: <https://esploro.libs.uga.edu/esploro/outputs/doctoral/COMPUTATIONAL-AND-EXPERIMENTAL-STUDIES-OF-CHROMIUM-PAH/9949365863102959#file-0> Revisado el 22 de noviembre del 2022.
- 159.- Zhao, Y.; Truhlar, D. G.; A Prototype for Graphene Material Simulation: Structures and Interaction Potentials of Coronene Dimers. *The Journal of Physical Chemistry C* (2008) 112(11), 4061–4067. [10.1021/jp710918f](https://doi.org/10.1021/jp710918f)
- 160.- Janowski, T.; Ford, A. R.; and Pulay, P.; Accurate Correlated Calculation of the Intermolecular Potential Surface in the Coronene Dimer. *Molecular Physics* (2010) 108(3-4), 249–257. [10.1080/00268970903397249](https://doi.org/10.1080/00268970903397249)
- 161.- Podeszwa, R.; Interactions of Graphene Sheets Deduced from Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *The Journal of Chemical Physics* (2010) 132(4), 044704. [10.1063/1.3300064](https://doi.org/10.1063/1.3300064)
- 162.- Josa, D.; Rodríguez-Otero, J.; Cabaleiro-Lago, E. M.; Rellán-Piñeiro, M.; Analysis of the Performance of DFT-D, M05-2X and M06-2X Functionals for Studying $\pi \cdots \pi$ Interactions. *Chemical Physics Letters* (2013) 557, 170–175. [10.1016/j.cplett.2012.12.017](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.12.017)
- 163.- Wang, L. S.; Reutt, J. E.; Lee, Y. T.; Shirley, D. A.; High Resolution UV Photoelectron Spectroscopy of CO₂⁺, COS⁺ and CS₂⁺ Using Supersonic Molecular Beams. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* (1988) 47, 167–186. [10.1016/0368-2048\(88\)85010-2](https://doi.org/10.1016/0368-2048(88)85010-2)

- 164.- Compton, R. N.; Reinhardt, P. W.; Cooper, C. D.; Collisional Ionization of Na, K, and Cs by CO₂, COS, and CS₂: Molecular Electron Affinities. *The Journal of Chemical Physics* (1975) 63(9), 3821–3827. [10.1063/1.431875](https://doi.org/10.1063/1.431875)
- 165.- Gutsev, G. L.; Bartlett, R. J.; Compton, R. N.; Electron Affinities of CO₂, OCS, and CS₂. *The Journal of Chemical Physics* (1998) 108(16), 6756–6762. [10.1063/1.476091](https://doi.org/10.1063/1.476091)
- 166.- Schröder, D.; Schalley, C. A.; Harvey, J. N.; Schwarz, H.; On the Formation of the Carbon Dioxide Anion Radical CO₂^{-*} in the Gas Phase. *Int. J. Mass Spectrom.* (1999) 185, 25–35. [10.1016/S1387-3806\(98\)14042-3](https://doi.org/10.1016/S1387-3806(98)14042-3)
- 167.- Jana, I.; Naskar, S.; Das, M.; Nandi, D.; Probing the Molecular Structure and Properties of Neutral and Anionic Ground States of SO₂ and CO₂. *The European Physical Journal D* (2019) 73, 1-10. [10.1140/epjd/e2019-100314-2](https://doi.org/10.1140/epjd/e2019-100314-2)
- 168.- Guillén Arias, L. G., sustentante: *Estudio Teórico Mediante Funcionales de la Densidad, de las Propiedades Energéticas, Estructurales y Electrónicas de los Complejos: M-(Bz)_n, n=1,2; M:Ti-Zn /* (2019), TESIS UNAM. CDMX
- 169.- Philpott, M. R.; Kawazoe, Y.; Chromium Aromatic Hydrocarbon Sandwich Molecules and the Eighteen-Electron Rule. *The Journal of Physical Chemistry A* (2008) 112(10), 2034–2042. [10.1021/jp076251c](https://doi.org/10.1021/jp076251c)
- 170.- Rayón, V. M.; Frenking, G.; Bis(Benzene)Chromium is a δ-Bonded Molecule and Ferrocene is a π-Bonded Molecule. *Organometallics* (2003) 22(16), 3304–3308. [10.1021/om020968z](https://doi.org/10.1021/om020968z)
- 171.- Yoshida, Y.; Isomura, K.; Kumagai, Y.; Maesato, M.; Kishida, H.; Mizuno, M.; Saito, G.; Coronene-based Charge-Transfer Complexes. *J. Phys. Condens. Matter* (2016) 28(30), 304001. [10.1088/0953-8984/28/30/304001](https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/30/304001)
- 172.- Bosquez, M.; Cambray, A.; Miralrio, A.; del Castillo, R. M.; Salcedo, R.; Weak Bonds Between Molecular Tweezers and Their Guests. *Comput. Theor. Chem.* (2017) 1115, 335–343. [10.1016/j.comptc.2017.07.010](https://doi.org/10.1016/j.comptc.2017.07.010)
- 173.- Kégl, T.; Ponec, R.; Kollár, L.; Theoretical Insights Into the Nature of Nickel–Carbon Dioxide Interactions in Ni(PH₃)₂ (η²-CO₂). *The Journal of Physical Chemistry A* (2011) 115(45), 12463–12473. [10.1021/jp201140h](https://doi.org/10.1021/jp201140h)
- 174.- Sakaki, S.; Theoretical and Computational Study of a Complex System Consisting of TMetal Element (s): How to Understand & Predict its Geometry, Bonding Nature, Molecular Property, & Reaction Behavior. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* (2015) 88(7), 889–938. [10.1246/bcsj.20150119](https://doi.org/10.1246/bcsj.20150119)
- 175.- Li, S.; Zhao, X.; Shi, J.; Jia, Y.; Guo, Z.; Cho, J.-H.; Gao, Y.; Zhang, Z.; Interplay Between the Spin-Selection Rule and Frontier Orbital Theory in O₂ Activation and CO Oxidation by Single-Atom-Sized Catalysts on TiO₂ (110). *Physical Chemistry Chemical Physics* (2016) 18(36), 24872–24879. [10.1039/C6CP03168D](https://doi.org/10.1039/C6CP03168D)
- 176.- Park, J.; Cho, M.; Rhee, Y. M.; Jung, Y.; Theoretical Study on the Degree of CO₂ Activation in CO₂-Coordinated Ni(0) Complexes. *ACS Omega* (2021) 6(11), 7646–7654. [10.1021/acsomega.0c06257](https://doi.org/10.1021/acsomega.0c06257)
- 177.- Li, B.; Du, W.; Wu, Q.; Dai, Y.; Huang, B.; Ma, Y.; Coronene-Based 2D Metal–Organic Frameworks: A New Family of Promising Single-Atom Catalysts for Nitrogen Reduction Reaction. *The Journal of Physical Chemistry C* (2021) 125(38), 20870–20876. [10.1021/acs.jpcc.1c05893](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c05893)
- 178.- Zhang, Q.; Chen, M.; Zhou, M.; Infrared Spectra & Structures of The Neutral & Charged CrCO₂ and Cr(CO₂)₂ Isomers in Solid Neon. *The Journal of Physical Chemistry A* (2014) 118(31), 6009–6017. [10.1021/jp505740j](https://doi.org/10.1021/jp505740j)
- 179.- Smirnov, V. N.; Akhmadov, U. S.; Reactions of Chromium Atoms with NO, N₂O, CO₂, NO₂ and SO₂ Molecules. *Kinetics and Catalysis* (2010) 51, 617–623. [10.1134/S0023158410050010](https://doi.org/10.1134/S0023158410050010)
- 180.- Guzmán-Angel, D.; Gutiérrez-Oliva, S.; Toro-Labbé, A.; Hydrogenation and Hydration of Carbon Dioxide: A Detailed Characterization of the Reaction Mechanisms Based on the Reaction Force and Reaction Electronic Flux Analyses. *Journal of Molecular Modeling* (2019) 25, 1–10. [10.1007/s00894-018-3891-5](https://doi.org/10.1007/s00894-018-3891-5)
- 181.- Ghara, M.; Chattaraj, P. K.; A Computational Study on Hydrogenation of CO₂, Catalyzed by a Bridged B/N Frustrated Lewis Pair. *Structural Chemistry* (2019) 30, 1067–1077. [10.1007/s11224-018-1264-4](https://doi.org/10.1007/s11224-018-1264-4)
- 182.- Qin, S.; Hu, C.; Yang, H.; Su, Z.; Theoretical Study on the Reaction Mechanism of the Gas-Phase H₂ / CO₂ / Ni(³D) System. *The Journal of Physical Chemistry A* (2005) 109(29), 6498–6502. [10.1021/jp0506585](https://doi.org/10.1021/jp0506585)

- 183.- Sanyal, S.; Manna, A. K.; Pati, S. K.; Effect of Imide Functionalization on the Electronic, Optical, and Charge Transport Properties of Coronene: A Theoretical Study. *J. Phys. Chem. C* (2013) 117(2), 825–836. [10.1021/jp310362c](https://doi.org/10.1021/jp310362c)
- 184.- Kim, N.; Yoon, S.; Park, G.; Evaluating the CO₂-Capturing Efficacy of Amine & Carboxylic Acid Motifs: Ab Initio Studies on Thermodynamic vs Kinetic Properties. *Tetrahedron* (2013) 69(32), 6693–6697. [10.1016/j.tet.2013.05.114](https://doi.org/10.1016/j.tet.2013.05.114)
- 185.- Rawat, K. S.; Mahata, A.; Choudhuri, I.; Pathak, B.; Catalytic Hydrogenation of CO₂ by Manganese Complexes: Role of π -Acceptor Ligands. *J. Phys. Chem. C* (2016) 120(30), 16478–16488. [10.1021/acs.jpcc.6b05065](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05065)
- 186.- Esrafil, M. D.; Sharifi, F.; Dinparast, L.; Catalytic Hydrogenation of CO₂ over Pt-and Ni-doped Graphene: A Comparative DFT Study. *J. Mol. Graph.* (2017) 77, 143–152. [10.1016/j.jmgm.2017.08.016](https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2017.08.016)
- 187.- Sredojević, D. N.; Šljivančanin, Ž.; Brothers, E. N.; Belić, M. R.; Formic Acid Synthesis by CO₂ Hydrogenation Over Single-Atom Catalysts based on Ru and Cu Embedded in Graphene. *ChemistrySelect* (2018) 3(9), 2631–2637. [10.1002/slct.201702836](https://doi.org/10.1002/slct.201702836)
- 188.- Biswas, S.; Pramanik, A.; Sarkar, P.; Computational Design of Quaterpyridine-Based Fe/Mn-Complexes for the Direct Hydrogenation of CO₂ to HCOOH: A Direction for Atom-Economic Approach. *ChemistrySelect* (2018) 3(18), 5185–5193. [10.1002/slct.201800169](https://doi.org/10.1002/slct.201800169)
- 189.- Mandal, S. C.; Rawat, K. S.; Pathak, B.; A Computational Study on Ligand Assisted vs. Ligand Participation Mechanisms for CO₂ Hydrogenation: Importance of Bifunctional Ligand Based Catalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics* (2019) 21(7), 3932–3941. [10.1039/C8CP06714G](https://doi.org/10.1039/C8CP06714G)
- 190.- Liu, J. H.; Yang, L. M.; Ganz, E.; Efficient and Selective Electroreduction of CO₂ by Single-Atom Catalyst 2-D TM-Pc Monolayers. *ACS Sustain. Chem. Eng.* (2018) 6(11), 15494–15502. [10.1021/acssuschemeng.8b03945](https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03945)
- 191.- Kour, G.; Mao, X.; Du, A.; Computational Screening of TMetal–Phthalocyanines for the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide. *J. Phys. Chem. C* (2020) 124(14), 7708–7715. [10.1021/acs.jpcc.9b10815](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10815)
- 192.- Fu, L.; Wang, R.; Zhao, C.; Huo, J.; He, C.; Kim, K. H.; Zhang, W.; Construction of Cr-Embedded Graphyne Electrocatalyst for Highly Selective Reduction of CO₂ to CH₄: A DFT Study. *Chemical Engineering Journal* (2021), 414, 128857. [10.1016/j.cej.2021.128857](https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128857)
- 193.- Guo, L.; Guo, S.; Molecular Transition Metal Corrole as an Efficient Electrocatalyst for the Heterogeneous CO₂ ElectroR: A Theory Study. *Int. J. Hydrog. Energy* (2021) 46(66), 33120–33131. [10.1016/j.ijhydene.2021.07.157](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.157)
- 194.- Zou, L.; Zhu, Y.; Cen, W.; Jiang, X.; Chu, W.; N-doping in Graphdiyne on Embedding of Metals and its Effect in Catalysis. *Applied Surface Science* (2021) 557, 149815. [10.1016/j.apsusc.2021.149815](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149815)
- 195.- Nisha, S.; Senthil Kumar, A.; π -Self-Assembly of a Coronene on Carbon Nanomaterial-Modified Electrode and Its Symmetrical Redox and H₂O₂ Electrocatalytic Reduction Functionalities. *Acs Omega* (2020) 5(20), 11817–11828. [10.1021/acsomega.0c01258](https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01258)
- 196.- Wang, Y.; Mao, J.; Meng, X.; Yu, L.; Deng, D.; Bao, X.; Catalysis with Two-Dimensional Materials Confining Single Atoms: Concept, Design & Applications. *Chem. Rev.* (2018) 119(3), 1806–1854. [10.1021/acs.chemrev.8b00501](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00501)
- 197.- Yang, H.; Wu, Y.; Li, G.; Lin, Q.; Hu, Q.; Zhang, Q., ... He, C.; Scalable Production of Efficient Single-Atom Copper Decorated Carbon Membranes for CO₂ Electroreduction to Methanol. *Journal of the American Chemical Society* (2019) 141(32), 12717–12723. [10.1021/jacs.9b04907](https://doi.org/10.1021/jacs.9b04907)
- 198.- Lu, K. Q.; Li, Y. H.; Zhang, F.; Qi, M. Y.; Chen, X.; Tang, Z. R.; ... & Xu, Y. J.; Rationally Designed Transition Metal Hydroxide Nanosheet Arrays on Graphene for Artificial CO₂ Reduction. *Nature Communications* (2020) 11(1), 5181. [10.1038/s41467-020-18944-1](https://doi.org/10.1038/s41467-020-18944-1)
- 199.- Cronin, S. P.; Strain, J. M.; Mashuta, M. S.; Spurgeon, J. M.; Buchanan, R. M.; Grapperhaus, C. A.; Exploiting Metal–Ligand Cooperativity to Sequester, Activate, and Reduce Atmospheric Carbon Dioxide with a Neutral Zinc Complex. *Inorganic Chemistry* (2020) 59(7), 4835–4841. [10.1021/acs.inorgchem.0c00121](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00121)
- 200.- Guillén, L. G.; Fomina, L.; Salcedo, R.; Capture and Reaction of CO₂ and H₂ Catalyzed by a Complex of Coronene: A Computational Study. *Physchem* (2023), 3(3), 342–354. [10.3390/physchem3030024](https://doi.org/10.3390/physchem3030024)

ANEXO 1: Información Adicional Sobre La Metodología

A1.1 Funcional B3PW91 [A02]

Es un funcional híbrido, ya que incorpora parte del intercambio exacto de Hartree-Fock (HF) con el resto de la energía de intercambio y correlación obtenida por diversos funcionales. Este enfoque para construir funcionales de densidad fue introducido por A. Becke en 1993. [A01] Los funcionales híbridos de tres parámetros de Becke presentan la siguiente forma general: [A02]

$$E_{XC}^{\text{HybridGGA}} = A E_X^{\text{HF}} + (1-A) E_X^{\text{Local}} + B \Delta E_X^{\text{GGA}} + E_C^{\text{Local}} + C \Delta E_C^{\text{GGA}}$$

Donde A, B y C son constantes determinadas mediante el ajuste del conjunto de moléculas G1. Existen variaciones de dicho modelo híbrido. Por ejemplo, el popular funcional de intercambio y correlación B3LYP (Becke-3 parámetros, Lee-Yang-Parr) es: (Con **a** = 0.2, **b** = 0.72 y **c** = 0.81)

$$E_{XC}^{\text{B3LYP}} = A E_X^{\text{HF}} + (1-A) E_X^{\text{LSD}_x/S} + B \Delta E_X^{\text{GGA/B88}} + (1-C) E_C^{\text{LSD}_c/VWN3} + C E_C^{\text{GGA/LYP}} \text{ [A02]}$$

***B3LYP**: Utiliza la correlación no local proporcionada por la expresión de LYP y el funcional VWN(III) para la correlación local. Debido a que LYP incluye términos locales y no locales, la función de correlación utilizada es en realidad: $0.19 E_C^{\text{LSD}_c/VWN3} + 0.81 E_C^{\text{GGA/LYP}}$ [A03]

$$E_{XC}^{\text{B3LYP}} = 0.2 E_X^{\text{HF}} + 0.8 E_X^{\text{LSD}_x/S} + 0.72 \Delta E_X^{\text{GGA/B88}} + 0.19 E_C^{\text{LSD}_c/VWN3} + 0.81 E_C^{\text{GGA/LYP}}$$

VWN(III) se usa para proporcionar el exceso de correlación local requerida, ya que LYP contiene un término local que es esencialmente equivalente a VWN(III). [A03]

- **S**: Intercambio de Slater, $\rho^{4/3}$ con coeficiente teórico de 2/3, también conocido como intercambio de densidad de espín local (LSD_x, en inglés). [A04]
- **B88**: Funcional de Becke de 1988, que incluye el intercambio de Slater junto con correcciones que involucran el gradiente de la densidad (GGA, *Generalized Gradient Approximation*). [A05]
- **VWN**: Vosko, Wilk y Nusair 1980, funcional de correlación (III) que ajusta la solución RPA al gas de electrones uniforme, denominado correlación de densidad de espín local (LSD_c). [A06]
- **LYP**: El funcional de correlación de Lee-Yang-Parr, incluye términos locales y no locales. [A07]
- **PW91**: El funcional GGA de intercambio de Perdew-Wang (1991). [A08]

***B3PW91**: Funcional híbrido que incluye el intercambio de Becke(88) con la correlación no local proporcionada por Perdew-Wang(91), con las mismas constantes que B3LYP. [A02, A08, A09]

$$E_{XC}^{\text{B3PW91}} = 0.2 E_X^{\text{HF}} + 0.8 E_X^{\text{LSD}_x/S} + 0.72 \Delta E_X^{\text{GGA/B88}} + E_C^{\text{LSD}_c/PW91} + 0.81 \Delta E_C^{\text{GGA/PW91}}$$

A1.2 Funcional M06 ^[A11]

Pertenece a la familia de funcionales Minnesota (M), ^[A10, A11] que son un grupo de funcionales altamente parametrizados para la energía aproximada de correlación-intercambio, en el marco de la teoría de funcionales de la densidad (**DFT**). Se clasifican como funcionales meta-híbridos GGA y fueron desarrollados por el grupo de Truhlar de la Universidad de Minnesota (2006-8).

El conjunto de funcionales DFT-M06 es más bien un grupo de tres funcionales meta-híbridos y un meta-GGA. La familia incluye los funcionales M06-L, M06, M06-2X y M06-HF, que cuentan con una cantidad diferente de mezcla del intercambio de HF en cada uno de ellos. Por ejemplo, M06-L es totalmente local sin intercambio de HF (por lo que no puede considerarse híbrido), M06 tiene un 27 % de intercambio de HF, M06-2X un 54 % y M06-HF un 100 %. ^[A10]

***M06:** Funcional híbrido con 27% de intercambio de HF. Destinado a termoquímica de grupos principales e interacciones no covalentes, termoquímica de metales de transición y complejos organometálicos. Para obtener resultados confiables en las áreas mencionadas, este funcional ha sido parametrizado para metales de transición y no metales. ^[A11] (En cambio, M06-2X solo fue parametrizado para no metales) La forma del funcional M06 es una combinación lineal de las formas de los funcionales de intercambio M05 ^[A12, A13] y VSXC ^[A14, A15]. La parte del funcional M06 para el intercambio está dada por:

$$E_x^{M06} = \sum_{\sigma} \int dr \left[F_{x\sigma}^{PBE}(\rho_{\sigma}, \nabla \rho_{\sigma}) f(w_{\sigma}) + \varepsilon_{x\sigma}^{LSDA} h_x(x_{\sigma}, z_{\sigma}) \right]$$

Contiene una parte de la energía de intercambio del modelo PBE ^[A16] (una versión modificada del funcional de intercambio B86 ^[A17]), $\varepsilon_{x\sigma}^{LSDA}$ es la aproximación K-S de la densidad de espín local para el intercambio. ^[A18] La parte del funcional M06 para la correlación está basada en los funcionales M05 y VSXC. En dicho funcional de correlación (M06), se tratan la correlación de espín opuesto y de espín paralelo de manera diferente. La energía de correlación total M06 entonces estará dada por: $E_c = E_c^{\alpha\beta} + E_c^{\alpha\alpha} + E_c^{\beta\beta}$

La energía híbrida de correlación de intercambio se puede obtener de la siguiente manera:

$$E_{xc}^{hyb} = \frac{X}{100} E_x^{HF} + \left(1 - \frac{X}{100}\right) E_x^{DFT} + E_c^{DFT}$$

Donde E_x^{HF} es la energía de intercambio no local de Hartree-Fock (**HF**), X es el porcentaje de intercambio Hartree-Fock en el funcional híbrido, E_x^{DFT} es la energía de intercambio local DFT y E_c^{DFT} es la energía de correlación local DFT. ^[A11]

A1.3 Corrección de Dispersión de Grimme (DFT-GD3) ^[113]

Las aproximaciones convencionales de la teoría de funcionales de la densidad no describen adecuadamente las interacciones de dispersión de London, que son de naturaleza no local y se rigen asintóticamente por la conocida relación de London (1): $E_{\text{disp}} \propto -(C_6/R^6)$ (1)

En el régimen de largo alcance, donde se tiene una superposición insignificante entre las nubes de electrones de 2 fragmentos moleculares o atómicos, la energía de dispersión E_{disp} depende de la sexta potencia de la distancia (R^6) entre dichos fragmentos, siendo C_6 el coeficiente de dispersión de sexto orden. Resulta que debido a su naturaleza semi-local, las aproximaciones funcionales de densidad comunes no capturan esta cola de largo alcance de la dispersión. ^[A19]

Una de las formas de solventar este problema, no siendo la única, es por medio de correcciones aditivas que puedan ser solamente entre pares de átomos o que puedan contener términos de muchos cuerpos. La ventaja de estas correcciones es que pueden combinarse con cualquier funcional de la densidad semi-local. Como sugiere su nombre, la corrección para la dispersión generalmente se obtiene mediante un cálculo separado, después de lograr resultados usando KS-DFT convencional, la corrección se suma luego al resultado de KS-DFT (2). ^[A20] Dichas correcciones aditivas, en particular las versiones de DFT-GD3, han tenido un gran impacto y se han convertido en herramientas estándar en aplicaciones de química cuántica-computacional.

$$E_{\text{DFT-D3}} = E_{\text{KS-DFT}} + E_{\text{disp}} \quad (2) \quad \text{En DFT-GD3 la } E_{\text{disp}} \text{ es: } E_{\text{disp}} = E^{(2)} + E^{(3)} \quad (3)$$

***DFT-GD3:** Es una versión refinada de DFT-GD2, aplicable a los primeros 94 elementos de la tabla periódica (incluyendo metales de transición y los elementos de grupos representativos). La corrección de Grimme considera todos los pares de átomos posibles en un sistema químico determinado y atribuye una contribución de dispersión a cada par según la fórmula de London (1). Estas contribuciones de pares de átomos luego se suman para obtener la corrección para la dispersión molecular (3): ^[113]

$$E_{\text{disp}}^{\text{GD3-(2)}} = -\frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \sum_{n=6,8} s_n \frac{C_n^{AB}}{R_{AB}^n} f_{\text{damp},n}^{\text{DFT-D3}}(R_{AB}) = -\frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \left[s_6 \frac{C_6^{AB}}{R_{AB}^6} f_{\text{dmp},6}(R_{AB}) + s_8 \frac{C_8^{AB}}{R_{AB}^8} f_{\text{dmp},8}(R_{AB}) \right] \text{ [Pares]}$$

Donde $f_{\text{dmp},n}(R_{AB}) = \left[1 + 6 \left(\frac{R_{AB}}{s_{r,n} R_0^{AB}} \right)^{-\alpha_n} \right]^{-1}$ Es una función de amortiguación (*damping*)

El término de 3 cuerpos (ATM) para DFT-GD3 viene dado por: $E^{\text{GD3-(3)}} = -\sum_{ABC} f_{\text{damp},(3)}(\bar{R}_{ABC}) E_{\text{ATM}}^{ABC}$

A1.4 Índice HOMA (*Harmonic Oscillator Measure of Aromaticity*) [121, 122]

Es un índice basado en las propiedades geométricas de un anillo para medir su aromaticidad.

[121, 122] El índice HOMA generalizado [122] incluye los enlaces CC, CN, CO, CP, CS, NN, y NO:

Se define a partir de la expresión:
$$\text{HOMA} = 1 - \sum_i \frac{\alpha_{i,j}}{N} (R_{\text{ref}} - R_{i,j})^2$$

Donde N es el # total de átomos considerados; j denota el átomo contiguo al átomo i; α y R_{ref} son constantes pre-calculadas dadas en el artículo original [121] para cada tipo de par de átomos.

* Si HOMA es igual a 1, eso significa que la longitud de cada enlace es idéntica al valor óptimo R_{ref} y así, el anillo es “completamente aromático”; mientras que, si HOMA es igual a 0 (cero), eso significa que el anillo es completamente no aromático. Si HOMA tiene un valor bastante negativo, entonces el anillo exhibe características antiaromáticas. El cálculo requiere los datos geométricos de los enlaces ($R_{i,j}$) y los parámetros que se definen para cada tipo de enlace: [122]

$$R_{\text{ref}} = \frac{(R_s + wR_d)}{(1 + w)} \quad \text{y} \quad \alpha = \frac{2}{(R_s - R_{\text{ref}})^2 + (R_d - R_{\text{ref}})^2}$$

Donde R_s y R_d son las longitudes de enlace experimentales del enlace sencillo (–) y doble (=), respectivamente. [Usualmente w se asume igual a 2.0] Por ejemplo, R_{ref} y α para el enlace CO se obtiene de las longitudes de los enlaces C–O (sencillo) y C=O (doble) en el ácido fórmico.

A1.5 Índice de Wiberg [123]

Los índices de Wiberg son parámetros derivados teóricamente y relacionados con la densidad electrónica entre los átomos. Se pueden obtener a partir de un análisis de “población natural” (NPA) y proporcionan una indicación de la fuerza del enlace. Puede ser mejor entendido como “el número promedio de pares de electrones compartidos por los dos átomos”. [117, 123]

El orden de enlace de Wiberg es definido así:

$$I_{AB} = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} P_{ab}^2 \quad [123]$$

Esta definición es solo adecuada para una función de onda representada por funciones bases ortogonales y únicamente definido para sistemas de capa cerrada (*closed-shell*). Actualmente el orden de enlace de Mayer puede ser visto como una generalización del orden de enlace de Wiberg, [117] para los casos de sistemas restringidos a capa cerrada y funciones ortonormales los resultados son idénticos. El procedimiento requiere 1ero ortogonalizar las funciones bases por el método de Löwdin y luego llevar a cabo análisis de los órdenes de enlace de Mayer. [A21]

A1.6 Índice IBSI (*Intrinsic Bond Strength Index*) ^[124]

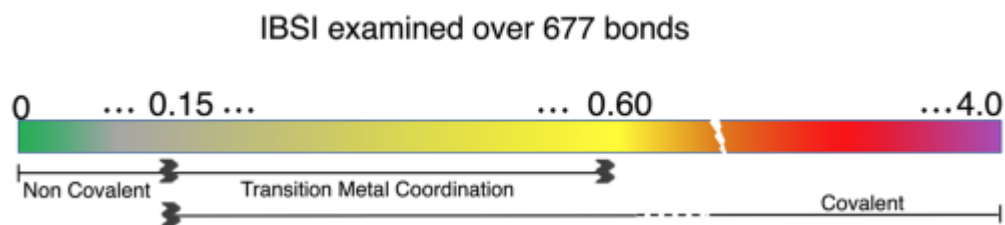
El índice de fuerza intrínseca de enlace (**IBSI**) fue propuesto para cuantificar la fuerza de los enlaces químicos y también se suele usar para comparar la fuerza de las interacciones débiles. ^[124] El índice IBSI se define en el marco del modelo de gradiente independiente (IGM). ^[A22] En el caso general, g^{IGM} y δg pueden ser definidas de la siguiente forma:

$$g(\mathbf{r}) = \left| \sum_i \nabla \rho_i(\mathbf{r}) \right| \quad g^{\text{IGM}}(\mathbf{r}) = \left| \sum_i \nabla \rho_i(\mathbf{r}) \right| \quad \delta g(\mathbf{r}) = g^{\text{IGM}}(\mathbf{r}) - g(\mathbf{r})$$

Donde ρ_i representa la densidad promediada esféricamente del átomo i en su estado libre. El índice IBSI se define a partir de la integral de δg en todo el espacio. Se ha probado que tiene la capacidad de medir la fuerza de enlace y distinguir entre diferentes tipos de enlace. ^[117, 124]

$$\text{IBSI} = \frac{\left(1/d^2\right) \int \delta g^{\text{par}} d\mathbf{r}}{\left(1/d_{\text{H}_2}^2\right) \int \delta g^{\text{H}_2} d\mathbf{r}}$$

Donde d es la distancia entre los dos átomos para los cuales se va a estudiar la interacción. La integral en el numerador es equivalente al índice δg para pares de átomos. El denominador tiene los datos del sistema de referencia, d_{H_2} y la integral son la longitud del enlace y el índice δg del H_2 en su estructura de equilibrio, respectivamente. En el artículo original del IBSI, ^[124] se encontró que el valor de IBSI tiene una buena correlación con la fuerza del enlace covalente. Además, se tiene que la magnitud del IBSI del enlace coordinado de metales de transición es notablemente menor que la del enlace covalente, y la magnitud del IBSI de las interacciones débiles es incluso mucho menor; por lo cual IBSI puede distinguir bien el tipo de interacción.



Los valores del índice IBSI están entre 0.02-3.95 y se pueden distinguir 3 dominios de enlace. Se define el índice δg para pares, para cuantificar las contribuciones de los pares de átomos a la interacción entre dos fragmentos (A y B):

$$\delta g_{i,j} = \int \left[g_{i,j}^{\text{IGM}}(\mathbf{r}) - g_{i,j}(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r} \quad i \in A, j \in B$$

Donde: $g_{i,j}^{\text{IGM}}(\mathbf{r}) = \left| \nabla \rho_i(\mathbf{r}) \right| + \left| \nabla \rho_j(\mathbf{r}) \right|$ y $g_{i,j}(\mathbf{r}) = \left| \nabla \rho_i(\mathbf{r}) \right| + \left| \nabla \rho_j(\mathbf{r}) \right|$

A1.7 Método EDA (*Energy Decomposition Analysis*) [125, 126]

***EDA**: La variación de la energía total al formar un complejo puede ser descompuesto como:

$$\Delta E_{\text{tot}} = E^{\text{complex}} - \sum_i E_i^{\text{frag}} = (\Delta E_{\text{els}} + \Delta E_{\text{XC}} + \Delta E_{\text{Pauli}}) + \Delta E_{\text{orb}} = \Delta E_{\text{steric}} + \Delta E_{\text{orb}}$$

Donde ΔE_{els} es el término de interacción electrostático, normalmente negativo si los fragmentos son neutros. ΔE_{XC} es el cambio en la energía de intercambio-correlación durante el proceso de complejación. ΔE_{Pauli} corresponde a los efectos de la repulsión de Pauli entre electrones en orbitales ocupados de los fragmentos y es invariablemente positivo, también conocido como el término de repulsión de intercambio. Por conveniencia, se acostumbra a combinar estos tres términos en un término denominado estérico (ΔE_{steric}). ΔE_{orb} es el término de interacción orbital y surge de la mezcla de orbitales moleculares ocupados virtuales, y contiene los efectos de polarización y transferencia de carga (TC). Cuando la función de onda combinada se emplea como estimación inicial para complejos, entonces este término se puede evaluar partiendo de las iteraciones del proceso SCF así: [117]

$$\Delta E_{\text{orb}} = E_{\text{SCF,last}} - E_{\text{SCF,1st}}$$

Cabe decir que $E_{\text{SCF,last}}$ equivale a E_{complex}

Entonces se tiene la siguiente relación:

$$\Delta E_{\text{steric}} = \Delta E_{\text{tot}} - \Delta E_{\text{orb}} = E_{\text{SCF,1st}} - \sum_i E_i^{\text{frag}}$$

Si el sistema estudiado es un complejo en el que las interacciones débiles forman parte de la unión entre fragmentos, se debe también considerar la componente de dispersión en la energía de interacción total de forma separada, pues puede llegar a ser importante. Esta evalúa así:

$$\Delta E_{\text{disp}} = E^{\text{DFT-D3}} - E^{\text{DFT-KS}}$$

Se utiliza funcionales DFT para realizar el cálculo de los demás términos y luego se usa DFT-GD3 para evaluar la corrección de dispersión para la energía de interacción (E_{int}), que puede considerarse simplemente como el término de dispersión en la energía de interacción total.

Referencias:

A01.- Becke, A. D.; A New Mixing of Hartree-Fock and Local Density-Functional Theories. *J. Chem. Phys.* (1993) 98, 1372–1377. [10.1063/1.464304](https://doi.org/10.1063/1.464304)

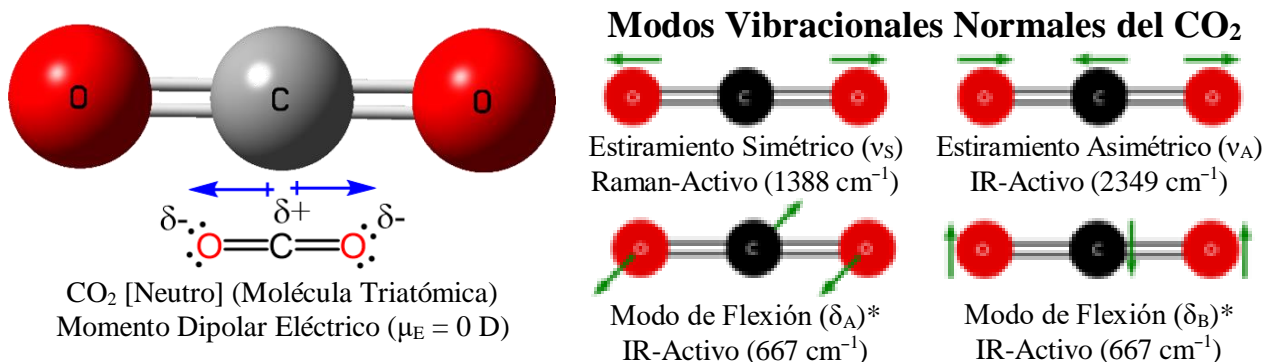
A02.- Becke, A. D.; Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *J. Chem. Phys.* (1993) 98, 5648–5652. [10.1063/1.464913](https://doi.org/10.1063/1.464913)

A03.- *Density Functional (DFT) Methods* | **Gaussian.com**, s. f., sec. Becke Three-Parameter Hybrid Functionals; B3LYP Functional, (Consultado el 20 agosto 2023). <https://gaussian.com/dft/>

- A04.- Slater, J. C.; *The Self-Consistent Field for Molecular and Solids, Quantum Theory of Molecular & Solids*, Vol. 4 (McGraw-Hill, New York, **1974**). Junto con: Slater, J. C.; *Phys. Rev.* **1951**, 81, 385–390. [10.1103/PhysRev.81.385](https://doi.org/10.1103/PhysRev.81.385)
- A05.- Becke, A. D.; Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic-Behavior. *Phys. Rev. A* (**1988**) 38, 3098–3100. [10.1103/PhysRevA.38.3098](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098)
- A06.- Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M.; Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies For Local Spin Density Calculations: A Critical Analysis. *Can. J. Phys.* (**1980**) 58, 1200–1211. [10.1139/p80-159](https://doi.org/10.1139/p80-159)
- A07.- Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G.; Development of The Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula Into A Functional of The Electron Density. *Phys. Rev. B* (**1988**) 37, 785–789. [10.1103/PhysRevB.37.785](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785)
- A08.- Perdew, J. P.; Wang, Y.; Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron Gas Correlation Energy. *Phys. Rev. B* (**1992**) 45, 13244–13249. [10.1103/PhysRevB.45.13244](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244)
- A09.- Becke, A. D.; Perspective: Fifty Years of Density-Functional Theory In Chemical Physics. *J. Chem. Physics* (**2014**) 140, 18A301. [10.1063/1.4869598](https://doi.org/10.1063/1.4869598)
- A10.- Zhao, Y.; Truhlar, D. G.; A New Local Density Functional For Main-Group Thermochemistry, Transition Metal Bonding, Thermochemical Kinetics, & Noncovalent Interactions. *J. Chem. Physics* (**2006**) 125, 194101–18. [10.1063/1.2370993](https://doi.org/10.1063/1.2370993)
- A11.- Zhao, Y.; Truhlar, D. G.; The M06 Suite of Density Functionals for Main Group Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, Noncovalent Interactions, Excited States, and Transition Elements: Two New Functionals and Systematic Testing of Four M06-Class Functionals and 12 Other Functionals. *Theoretical Chemistry Accounts* (**2008**) 120, 215–241. [10.1007/s00214-007-0310-x](https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x)
- A12.- Zhao, Y.; Schultz, N. E.; Truhlar, D. G.; Exchange-Correlation Functional with Broad Accuracy for Metallic and Nonmetallic Compounds, Kinetics, and Noncovalent Interactions. *The Journal of Chemical Physics* (**2005**) 123(16), 161103. [10.1063/1.2126975](https://doi.org/10.1063/1.2126975)
- A13.- Zhao, Y.; Schultz, N. E.; Truhlar, D. G.; Design of Density Functionals by Combining The Method of Constraint Satisfaction with Parametrization for Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, and Noncovalent Interactions. *Journal of Chemical Theory and Computation* (**2006**) 2(2), 364–382. [10.1021/ct0502763](https://doi.org/10.1021/ct0502763)
- A14.- Van Voorhis, T.; Scuseria, G. E.; A Novel Form for the Exchange-Correlation Energy Functional. *The Journal of Chemical Physics* (**1998**) 109(2), 400–410. [10.1063/1.476577](https://doi.org/10.1063/1.476577)
- A15.- Van Voorhis, T.; Scuseria, G. E.; Exchange Energy Functionals Based on The Density Matrix Expansion of The Hartree-Fock Exchange Term. *Molecular Physics* (**1997**) 92(3), 601–608. [10.1080/002689797170347](https://doi.org/10.1080/002689797170347)
- A16.- Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M.; Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters* (**1996**) 77(18), 3865–3868. [10.1103/PhysRevLett.77.3865](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865)
- A17.- Becke, A. D.; Density Functional Calculations of Molecular Bond Energies. *The Journal of Chemical Physics* (**1986**) 84(8), 4524–4529. [10.1063/1.450025](https://doi.org/10.1063/1.450025)
- A18.- Kohn, W.; Sham, L. J.; Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review* (**1965**) 140(4A), A1133–1138. [10.1103/PhysRev.140.A1133](https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133)
- A19.- Goerigk, L.; A Comprehensive Overview of the DFT-D3 London-Dispersion Correction, Chapter-6. *Non-Covalent Interactions in Quantum Chemistry and Physics* (**2017**) 195–219. [10.1016/B978-0-12-809835-6.00007-4](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809835-6.00007-4)
- A20.- Grimme, S.; Hansen, A.; Brandenburg, J. G.; Bannwarth, C.; Dispersion-Corrected Mean-Field Electronic Structure Methods. *Chemical Reviews* (**2016**) 116 (9), 5105–5154. [10.1021/acs.chemrev.5b00533](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00533)
- A21.- Sizova, O. V.; Skripnikov, L. V.; Sokolov, A. Y.; Symmetry Decomposition of Quantum Chemical Bond Orders. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* (**2008**) 870(1-3), 1-9. [10.1016/j.theochem.2008.08.021](https://doi.org/10.1016/j.theochem.2008.08.021)
- A22.- Lefebvre, C.; Khartabil, H.; Boisson, J. C.; Contreras-García, J.; Piquemal, J. P.; Hénon, E.; The independent Gradient Model: A New Approach for Probing Strong and Weak Interactions in Molecules from Wave Function Calculations. *ChemPhysChem* (**2018**) 19(6), 724-735. [10.1002/cphc.201701325](https://doi.org/10.1002/cphc.201701325)

ANEXO 2: Información Para La Caracterización Experimental

A2.1 Propiedades Vibracionales de la Molécula de CO₂



*Los modos vibracionales de flexión son degenerados, esto significa que muestran la misma frecuencia y energía debido a la simetría de la molécula.

*La formación de un complejo M-CO₂ suele involucrar la población de uno de los LUMOs del CO₂ que puede producir algunos cambios en el espectro IR del fragmento de CO₂. El modo de estiramiento asimétrico $\nu_a(\text{OCO})$ disminuye hasta el rango de 2250-1400 cm⁻¹, el estiramiento simétrico $\nu_s(\text{OCO})$ se vuelve IR-activo y puede absorber en la región cercana a 1400-1100 cm⁻¹, el modo de flexión $\delta(\text{OCO})$ es desplazado de los 667 cm⁻¹ y vibraciones adicionales como modos M-C y M-O, y flexión C=O fuera del plano, pueden aparecer en la región de baja frecuencia (por debajo de los 300 cm⁻¹).

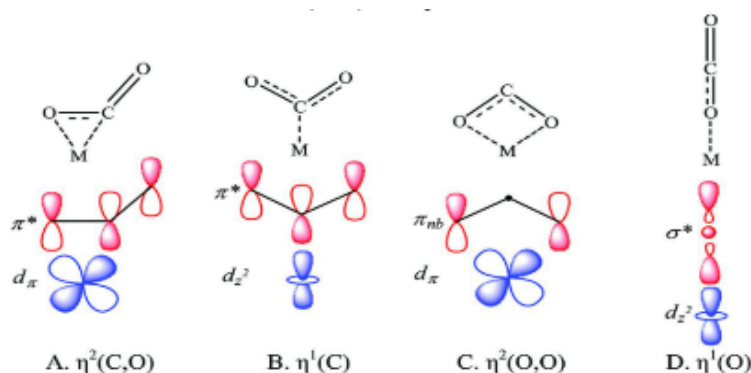
Modos Vibracionales Normales y Frecuencias Relacionadas (cm⁻¹) para el CO₂ Neutro, Cation y Anión

	ν_1 ($\nu_s(\text{OCO})$)	ν_2 ($\delta(\text{OCO})$)	ν_3 ($\nu_a(\text{OCO})$)	Notes
CO ₂	1333	667.38	2349.16	Gas state
CO ₂ ⁺	1244.3	511.4	1423.08	Gas state
CO ₂ ⁻	1253.8	714.2	1658.3	Ne matrix

[Tabla 7.1] Tomada de Referencia #1: Aresta, M. y Dibenedetto, A.; *The Carbon Dioxide Revolution*

A2.2 Técnicas Experimentales Para Caracterizar Complejos Metálicos de Dióxido de Carbono (L_nM-CO₂)

La caracterización de complejos metálicos de CO₂ en solución o en estado sólido está basado principalmente en la investigación usando las siguientes técnicas:



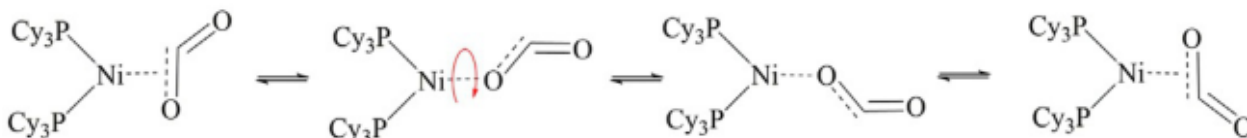
- (i) Análisis Químico-Analítico: Composición Elemental / Determinación de Masa Molecular.
- (ii) Pruebas de Reactividad Química: Propiedades Químicas Generales (Reactividad)
- (iii) Espectroscopía IR: Puede Diferenciar entre Complejos de CO₂ y Compuestos con CO₃²⁻

$\eta^1(\text{C})$: Presenta dos bandas prominentes alrededor de 1580 cm^{-1} y 1250 cm^{-1} , asignadas como $\nu_{\text{A}}(\text{OCO})$ y $\nu_{\text{S}}(\text{OCO})$, respectivamente. (Confirmado por marcaje isotópico ^{13}C y ^{18}O) Con rangos para $\nu_{\text{A}}(\text{OCO})$ de $1680\text{-}1520\text{ cm}^{-1}$ y para $\nu_{\text{S}}(\text{OCO})$ de $1327\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$. $\Delta\nu \approx 330\text{-}380\text{ cm}^{-1}$ [$\nu_{\text{A}}(\text{OCO}) - \nu_{\text{S}}(\text{OCO})$]. [A23]

$\eta^1(\text{O})$: Se caracteriza por una banda centrada alrededor de 2200 cm^{-1} , asignada al modo de estiramiento asimétrico $\nu_{\text{A}}(\text{OCO})$, teniendo un rango de $2228\text{-}2177\text{ cm}^{-1}$. [A23]

$\eta^2(\text{C,O})$: Se caracteriza por una fuerte absorción IR cerca de 1676 cm^{-1} (en el rango $1798\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$), asignada al modo $\nu_{\text{A}}(\text{OCO})$; una banda media cerca de los 1132 cm^{-1} (en el rango $1203\text{-}1093\text{ cm}^{-1}$) que ha sido asignada al modo $\nu_{\text{S}}(\text{OCO})$. Además de una banda medio fuerte localizada en los 730 cm^{-1} (con rango de $740\text{-}722\text{ cm}^{-1}$) para el modo de flexión $\delta(\text{OCO})$. Los rangos de los modos $\nu_{\text{A}}(\text{OCO})$ y $\nu_{\text{S}}(\text{OCO})$ permiten diferenciar claramente de la coordinación $\eta^1(\text{C})$. $\Delta\nu \approx 560\text{ cm}^{-1}$ [$\nu_{\text{A}}(\text{OCO}) - \nu_{\text{S}}(\text{OCO})$] [A23]

- (iv) Espectroscopía ^{13}C -NMR: Se puede encontrar una resonancia de ^{13}C dentro del rango de 126 a 124 ppm para el CO_2 disuelto en varios disolventes polares y no polares. En cambio, la resonancia ^{13}C del CO_2 se desplaza a “campo bajo” tras la fijación en productos orgánicos, como ácidos carbámicos o carbamatos (150-160 ppm), carbonatos (145-165 ppm). El modo de coordinación también podría predecirse mediante el desplazamiento químico: los complejos terminales de O muestran una resonancia de ^{13}C ligeramente desplazada hacia “campo alto” (alrededor de 121-110 ppm) con respecto al CO_2 libre; mientras que, los complejos laterales (η^2) generalmente muestran resonancias de ^{13}C desplazadas hacia “campo bajo”, alrededor de 200 ppm. (Se tienen valores experimentales en el rango 150-250 ppm) Este desplazamiento está claramente correlacionado con la transferencia de densidad electrónica hacia/desde el CO_2 coordinado y la geometría molecular. ^{13}C -NMR se ha usado para esclarecer la estructura en solución de los aductos $\text{M}-\text{CO}_2$ y su comportamiento dinámico (fluxional). Estudios a baja temperatura (abajo de 218 K) han mostrado que en solución $\text{Ni}(\text{PCy}_3)_2(\text{CO}_2)$ tiene una forma rígida en estado sólido y arriba de 218 K el CO_2 muestra un comportamiento “fluxional”, con un continuo cambio o intercambio del modo de coordinación $\text{M}-\text{CO}_2$ y de los ligados. [A23]



- (v) Estudios de Difracción de Rayos X: Determinar la Estructura y Geometría Molecular: La determinación del modo de coordinación del CO_2 a los centros de metales de transición se realiza principalmente con estudios de difracción de rayos X. Desafortunadamente, los complejos de CO_2 tienden a ser inestables en solución y el crecimiento de cristales es difícil.
- (vi) Espectroscopía Electrónica: Permite Identificar el Estado de Oxidación del Átomo de Metal y del ligando CO_2 coordinado, el cual, dependiendo de la transferencia de carga formal desde el centro metálico, puede considerarse como un ligando neutro, como un radical anión reducido [CO_2^- , edo. ox. formal 3+], o como un anión bireducido [CO_2^{2-} , edo. ox. formal 2+].
- (vii) Espectroscopía de Adsorción de Rayos X (XAS, en inglés): Investigar la estructura electrónica. También se suele usar Espectroscopía de Absorción de Rayos X cerca del borde (XANES, en inglés).

A23.- Pastor, A.; Montilla, F.; Galindo, A.; Spectroscopic and Structural Characterization of Carbon Dioxide Transition Metal Complexes. *Advances in Organometallic Chemistry* (2017) 68, 1–91. Academic Press. [10.1016/bs.adomc.2017.07.001](https://doi.org/10.1016/bs.adomc.2017.07.001)

Article:

Capture and Reaction of CO₂ and H₂ Catalyzed by a Complex of Coronene: A Computational Study

Luis G. Guillén, Lioudmila Fomina and Roberto Salcedo *

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n. Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México 04510, México; axluis20@gmail.com (L.G.G.); lioudmilafomina@gmail.com (L.F.)

* Correspondence: salcevitch@gmail.com

Abstract: An organometallic complex of coronene (Cor) and chromium (Cr) was designed and used as a catalyst in a simulated process in which a CO₂ molecule is captured, activated, and then reacts with a hydrogen molecule (H₂) to yield formic acid (HCOOH). The structural characteristics and local aromaticity are due to the similarity in the binding scheme with the bis(benzene)chromium (Cr-Bzz). Such a molecular fragment, referred to here as a “Clar’s site”, involves a single chromium atom that binds to CO₂ by transferring electron density through backdonation. Therefore, the capture of CO₂ outside the Cr₃-Cor₂ complex allows for the carrying out of a hydrogenation process that involves the breaking of one of the C–O bonds, the double addition of hydrogen, the formation of HCOOH and its release, regenerating the structure of the Cr₃-Cor₂ complex. The thermodynamic and kinetic results of this reaction are analyzed, as well as the nature of the orbitals and the relevant interactions of this process. This work explores a new concept for the creation of single atom catalysts (SACs), taking advantage of the high electron density around the metallic center and the sandwich architecture, having shown that it can perform the catalytic reduction of CO₂.

Keywords: coronene; chromium complex; CO₂ capture; SACs; theoretical calculations; formic acid

Citation: Guillén, L.G.; Fomina, L.; Salcedo, R. Capture and Reaction of CO₂ and H₂ Catalyzed by a Complex of Coronene: A Computational Study. *Physchem* **2023**, *3*, 342–354. <https://doi.org/10.3390/physchem3030024>

Academic Editor(s): Vincenzo Barone

Received: 19 May 2023

Revised: 22 June 2023

Accepted: 17 August 2023

Published: 22 August 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

The presence of CO₂ in the earth’s atmosphere has existed since the archaic era, first resulting from volcanic activity and subsequently because of the presence of living beings, although for many years, the phenomenon of photosynthesis helped maintain an equilibrium in terms of the presence of this substance on the planet [1]. However, at present, the increase in human population and the boom in fossil combustible compounds have caused a serious disequilibrium concerning the quantity of this chemical agent, giving place to the greenhouse phenomenon [2]. The average amount of CO₂ in the atmosphere has changed from 325 ppm in 1980 to 410 ppm in 2019 [3] but was only 280 ppm at the beginning of the XIX century [4], and currently, the net emissions per year derived from human activities is of 37 Gton of CO₂ [5]. If this tendency continues, the temperature of the atmosphere will rise by 2 °C over the next 50 years; therefore, it is mandatory to reduce the current level by 45% in the near future, to avoid a very stressful climatic situation [6].

A possible strategy for curtailing CO₂ accumulation is to capture it and, in the best-case scenario, transform it into useful products [2,3,5,7]. This set of procedures has been termed Carbon Capture Utilization and Storage (CCUS) by several organizations that are interested in research with the potential to develop methods, processes, and chemical agents (catalysts, adsorbents, etc.) aimed at capturing and transforming CO₂ [8,9]. In this context, there are several groups throughout the world working towards particular goals in this matter [10–17]; indeed, the subsequent transformation of carbon dioxide into simple organic substances could encourage the capture of large volumes of this gas and make it an attractive procedure with economic and environmental benefits [5,18,19]. The products that can be obtained from the direct hydrogenation of CO₂, such as formaldehyde, formic

acid, methanol, etc., are of great importance for the industry in search of cleaner and more integrated processes that contribute to the creation of a circular economy [2,5,7–9].

Here, we aim to evaluate the possibility of using a trimetallic sandwich complex (Figure 1) as a catalyst for the CO₂ hydrogenation reaction; this proposition forms part of a project which has been verified and already yielded results [20]. The source of electrons, in that instance, was the inner aromatic cavity of a Covalent Organic Framework (COF) based on the well-known coronene molecule. In this study, we carry out a new test with a similar system, but this time taking advantage of the qualities of organometallic compounds. The ability of different L_n-TM metal complexes (such as metallomacrocycles [21] or pincer-type [22] complexes) to promote catalytic reactions of reduction or dissociation of CO₂ through different mechanisms is well known [2,7,23–25]. In this case, the electron-rich region within the complex, or around the Clar sites, where the metal atoms are located, can act as a zone of catalytic activity by transferring electronic charge by M → CO₂ backdonation.

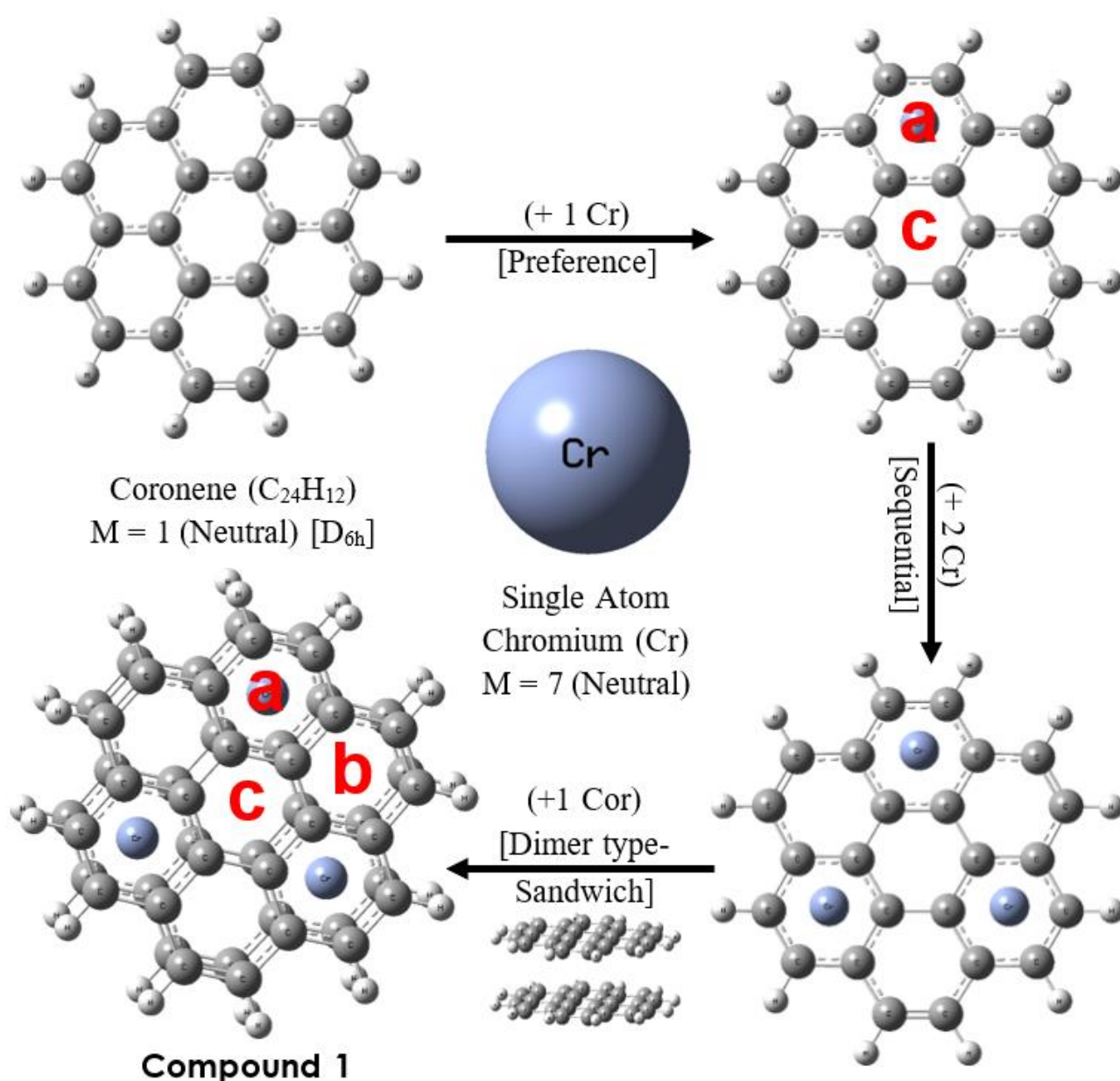


Figure 1. The Cr₃-Cor₂ Complex (Compound 1) and its sequential formation scheme: The Cr atom is preferentially attached to an outer ring (a) rather than the central ring (c); the addition of Cr atoms follows the pattern of aromatic sextets according to Clar's rule; finally, by adding another Cor molecule, a trimetal sandwich structure is obtained. [See section 3.1 for discussion of types a, b and c rings]

The molecular complex (Compound 1) being studied represents a large analog of bis(benzene)chromium (Cr-Bz₂) [26,27], in which the coronene plays the role of the original benzene decks and is complemented by three chromium atoms, put in an arrangement according to Clar's rule of aromaticity [28]. This peculiar sandwich structure for the Cr₃-Cor₂ complex was proposed by Duncan et al. [29] to explain the photofragmentation processes of Cr_m(Cor)_n⁺ clusters produced by laser vaporization. In that study, the authors discussed the formation of the complex through a sequential scheme (See Figure 1) and pointed out the difficulty involved in fragmenting the 3:2 complex, possibly indicating its high stability. However, no one has successfully attempted to isolate complexes like these and determine their properties. In addition, few theoretical studies on Cr-Coronene sandwich complexes have been published, the most relevant being one carried out by Philpott et al. [30], who reported a C_{2v} symmetry structure for the same study system with a chromium atom located on the outer edge of one of the perimeter rings. Therefore, it would be the first time that a D_{3h} symmetry structure has been reported for the Cr₃-Cor₂ complex. However, giving a detailed description of the complex is not the purpose of this work, but to take advantage of the qualities of this system to promote a direct reaction between CO₂ and H₂.

The aim of this work is to design a molecule of this kind and subsequently carry out DFT calculations to model the CO₂ hydrogenation reaction being mediated by the Cr₃-Cor₂ complex. The study highlights the properties and interactions of the system that are relevant to explain how this reaction may proceed to produce HCOOH. The results that provide information about the simulated process are discussed, as well as the main thermodynamic data of the reaction. Propositions about the role of molecular orbitals (MOs) and the local aromaticity of the Clar's site are also addressed.

2. Methods

Results and structures reported in this work were mainly obtained from DFT calculations of electronic structure, for which we used the functional meta-GGA of Truhlar M06 [31], as recommended for applications in organometallic chemistry and for non-covalent interactions. All calculations were performed with the 6-31G* base set and Gaussian 16[®] computational software [32]. All structures were optimized without symmetry constraints and then confirmed as either steady states (GS) or transition states (TS) by evaluating vibrational frequencies using the same level of theory in each case. In addition to this, zero point energy (ZPE) has been added to correct the electronic energies (EE) of all molecules and is included in the binding energies (BE). Similarly, we evaluated Grimme's correction (GD3) [33] in order to consider the energy resulting from long-range dispersive interactions.

The structures, MOs and NBO charges [34,35] were analyzed with the help of Gaussview software; in addition, Multiwfn[®] [36] program was used to evaluate different aromaticity indices, such as the HOMA (Harmonic Oscillator Measure of Aromaticity) [37,38] or the NICS (Nucleus-Independent Chemical Shift) [39,40] index evaluated at 0 and 1 Å, as these are often compared [41]. An EDA analysis [42,43] has also been carried out to describe the energies and interactions in the Cr₃-Cor₂ complex (details in Section 3.3). Different modes of interaction between CO₂ and the study system were explored to determine the most favorable configuration for the reaction. Then, to simulate the hydrogenation process, several techniques were used: a simple optimization was performed, and later, a QST2 calculation was carried out, which involves the Cr₃-Cor₂ complex and the reagents of interest (CO₂ and H₂) to find a TS leading to the formation of HCOOH. Finally, these results were validated by means of an IRC calculation using the TS obtained. More details about this are given in Section 3.4.

3. Results and Discussion

3.1. Structure and Aromaticity

The main feature of the trimetallic sandwich structure is the existence of three equivalent sites, referred to here as Clar sites, where the chromium atoms are located (See Figure 1). This arrangement maximizes the separation between metal atoms (4.32 Å) and, at the same time, minimizes the disruption of the π bond system of the coronene molecule [29].

The η^6 -coordination at the center of the ring produces changes in all the bonds around the Clar site, but in general, we can identify three types of rings (a, b, and c), clearly differentiated by their structural and aromatic properties, as discussed below. The average distance from the metal atom to the complexing ring (Cr–R) is 1.59 Å, and for the separation between Cor's units, the average C–C' distance between ligands is 3.21 Å. In addition, the six Cr–C bonds have a mean length of 2.14 Å; therefore, there is marked geometric similarity between the Clar sites and the structure presented by bis(benzene)chromium [44]; (See Table 1). It is thus possible to consider that the Clar sites of the Cr₃-Cor₂ complex are analogous to the Cr-Bz₂ fragment. One way to validate this is by verifying the presence of aromatic sextets in the alternated (type a) rings of the complex. One of the reasons to choose chromium for the designed complex is that it has zero oxidation state as well as the counterpart in Cr-Bz₂, and therefore, the catalytic effect arises only for the presence of delocalized electrons.

Table 1. Representative distances in the Cr₃-Cor₂ complex. For comparison, the reported values of bis(benzene)chromium [44] (theoretical and experimental).

Complex	Cr–R (Å)	Cr–C (Å)	C–C' (Å)
Cr ₃ -Cor ₂ (This work)	1.595	2.142	3.206
Cr-Bz ₂ (theo) [44]	1.616	2.152	3.232
Cr-Bz ₂ (exp) [44]	1.613	2.150	3.226

An analysis of C–C bond distances reveals the presence of aromatic sextets in both coronene molecules, as suggested by the values of the HOMA index [37,38], which have been calculated for all the rings of the complex Cr₃-Cor₂ (see Table 2). In the coronene molecule, evidently, the inner ring (c) is less aromatic than the rings on the periphery (a), as expected [45]; in another context, three different values are observed for the Cr₃-Cor₂ complex, with the type b outer rings being less aromatic than the Clar sites and with the central ring being rather anti-aromatic, according to the values from the NICS_{(ZZ)1} index [39,40]. Therefore, the presence of the aromatic sextets not only explains the general stability of the complex as a result of the local aromaticity of the Clar sites [30], as well as the structural resemblance but is also important for understanding the reactivity of these sites, as will be discussed later.

Table 2. Aromaticity indices values for Coronene (central ring / edge ring) and Cr₃-Cor₂ Complex (type a/b/c, view Figure 1).

Aromaticity Index	Coronene	Cr ₃ -Cor ₂ Complex
HOMA	0.701/0.791	0.672/0.281/0.213
NICS _{(ZZ)0}	19.2/−12.84	−25.4/13.8/33.7
NICS _{(ZZ)1}	−6.97/−31.37	−33.8/−7.9/6.4

3.2. Electronic and Bonding Properties

Initiating with the representation of the coronene molecule, according to the AdNDP (Adaptive Natural Density Partitioning) methodology [46], we can also describe the binding scheme in the Cr₃-Cor₂ complex. The image produced using the method developed by Zubarev et al. [45,46] (see Figure 2a) is obtained by distributing the 24 π electrons (e) of the coronene into the following groups: 6 π bonds in the periphery (12 e), which are maintained in the complex; 3 π bonds in the central ring (6 e) reposition towards the Clar sites; Finally, the 3 delocalized π bonds on the entire surface of the coronene (24C–6 e) can also be relocated to the Clar sites, meaning that there are now 6 π -electrons provided by each of the a-type rings (12 e contributed by the fragment sandwich). In addition, it was found that the electronic configuration of Cr in the complex is somewhat close (Cr: 4s^{0.22}3d^{4.94}p^{0.4}) to that of GS (4s¹3d⁵, M = 7), so there is a total count of 18 electrons at each Clar site, just as occurs in the Cr-Bz₂ complex (Figure 2b shows the charge accumulation at type a sites). Thus, the exposed model makes it possible to explain the structural resemblance of the Clar site to bis(benzene)chromium, also demonstrating the importance of the C–C bonds that join the central ring to the external 18C fragment in the coronene [47,48], which help to stabilize the system from the redistribution of electronic density in charge transfer (CT) processes.

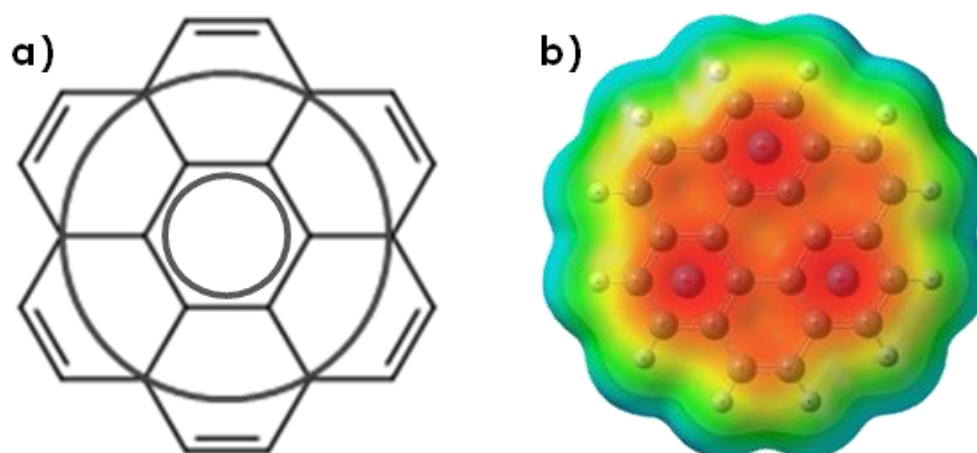


Figure 2. (a) Representation of coronene showing the AdNDP binding scheme [31]. (b) Electrostatic Potential (ESP) mapped onto the electron density of the Cr₃-Cor₂ complex.

The union of the chromium atoms with the sandwich fragment, which represents the coronene dimer, is produced by the overlap of the atomic orbitals (AOs) of the metal with the MOs of the π system. The same bonding scheme that has been used to describe M-L binding in the Cr-Bz₂ complex (Dewar-Chatte-Duncanson model, DCD) [44,49] can be applied in this case, as we can easily identify similar characteristics, such as the shape of the AO's type d in the MO's of the complex, (Figure 3). From the ordering of the energy levels, it is apparent that the Cr₃-Cor₂ complex can donate a pair of electrons from the HOMO, through the circular lobe of the dz² orbital of Cr (Figure 3b), at any of the three Clar sites. In contrast, LUMO orbitals (Figure 3a) extend throughout the coronene molecule, connecting the metal atoms with both ligands, enabling a large part of the electron density donated by a donor to be delocalized and distributed to the C's, thus stabilizing the complex and maintaining its planarity. In summary, there is a donation from the π MO's to the unoccupied AO's of the metal atoms (M←L), as could be verified in the electronic configuration of Cr; similarly, a backdonation takes place from the occupied orbitals of chromium to the π^* MO's (LUMO) of coronene (M→L), the latter having greater relevance, since the Cr's atoms show a charge deficiency (+0.47 e) that is distributed between the C's of both Cor's.

3.3. Energies and Interactions in the Cr₃-Cor₂ Complex

The separation that exists between the ligands (3.2 Å) is smaller than that observed in the coronene sandwich dimer (3.6 Å) [50-52], so the interaction between ligands would tend to be repulsive. However, at this precise distance, the overlap and the orbital interactions between the metal and the MOs of the π system are maximized, making it possible to compensate for the repulsion of the Cor₂ fragment. Other forces that contribute to decreasing this repulsion are derived from medium- and long-range π - π interactions, which are considered by applying Grimme's correction [33]. For example, the data reveal that the binding energy of the sandwich fragment of the complex due to these interactions (calculated as $-D_0 = BE = E[\text{Cor}_2 (3.2 \text{ \AA})] - 2E[\text{Cor}]$) is +15.2 kcal/mol, whereas in the case which includes GD3 correction results in a BE of +4.8 kcal/mol, hence its importance.

In order to analyze the importance of non-covalent interactions in detail, we evaluated contributions to the instantaneous interaction energy by applying the EDA (Energy Decomposition Analysis) method [42,43], $\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{steric}} + \Delta E_{\text{orb}} + \Delta E_{\text{disp}} = E_{\text{AB}} - E_{\text{A}} - E_{\text{B}}$, to discover that the dispersion interactions represent a considerable part of the E_{int} between the coronene molecules in the Cor₂ fragment. In the Cr₃-Cor₂ complex, E_{disp} mainly relates to the sandwich fragment; however, it is the orbital interactions described by the model DCD (M←L donation and M→L backbonding), which are responsible for maintaining the structure of the complex using Clar's sites as anchors between the ligands. (They represent 56.3% of the E_{int} and are attractive in character.) The result of these interactions is reflected in the system's remarkable stability, with a binding energy of -539.3 kcal/mol (-548.3 kcal/mol, including GD3).

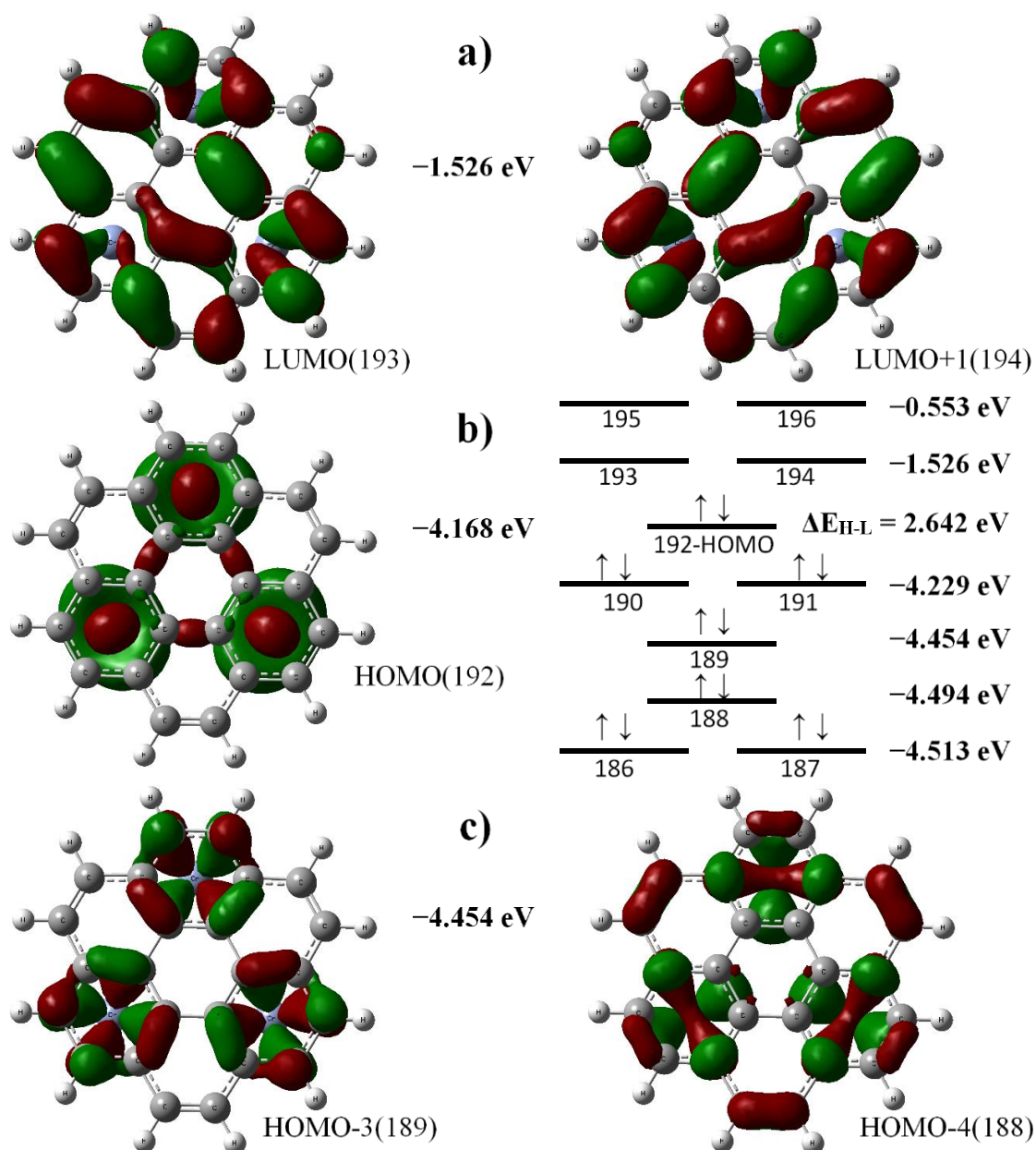


Figure 3. Some molecular orbitals (a–c): LUMO (a), HOMO (b) and MOs with similar characteristics to d-type AOs (c). Energy levels in the Cr₃-Cor₂ complex (b, right side).

Assessing the interaction between the Cr₃-Cor₂ complex and a CO₂ molecule represented a step prior to evaluating the reaction of interest. There exist different modes of M–CO₂ coordination, which can include either a metal center or multiple metallic atoms, and these have been described in the field of organometallic chemistry [24]. For the Cr₃-Cor₂ complex, various stationary states (GS) were identified with the adsorbed CO₂ molecule, finding that interactions involving more than one metal center usually occur inside the complex, whereas outside the complex, the spatial arrangement of CO₂ makes this molecule preferentially interact only with a Clar site. These stable structures represent metallic carbon dioxide complexes (L_nTM–CO₂), which are important catalysts in CO₂ conversion reactions, promoting both stoichiometric reactions, with the formation of C–C or C–X bonds, as well as reducing or dissociating CO₂ [7,23,24]. The most stable L_nTM–CO₂ complexes are precisely those which undergo an interaction with a single metal atom, as conserving the other two Clar's sites only produces distortions at the edge of the said a-type site as if the sandwich bites the host tail (see Figure 4). Inside the complex, the CO₂ molecule promotes the opening of the structure due to the repulsion of the Cor₂ fragment, whereas on the outside, some Cr–C haptic bonds are still preserved at the Clar site, and these hold the ligands together.

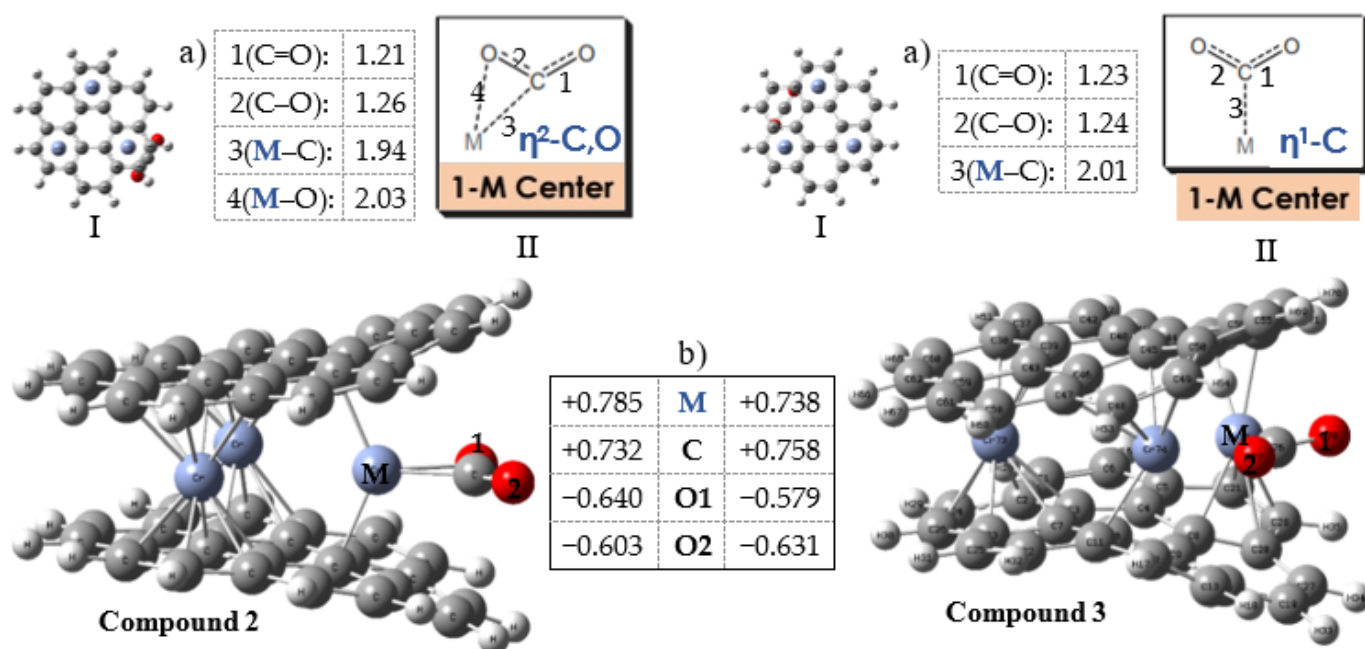


Figure 4. Structures of the Cr₃-Cor₂ complexes and their interaction with a CO₂ molecule (η^2 -C,O and η^1 -C). The information that appears in the figures of the Cr₃(Cor)₂-CO₂ complexes corresponds to (I) Initial position proposed for the optimization of the system; (II) Diagram of the coordination mode and the main bonds involved; (a) Bond distances according to diagram II; (b) NBO charges of the metal atom (M) and the CO₂ molecule.

The CO₂ adsorption energy on the part of the complex is, in all cases, positive due to the loss of stability in the system. The structures shown in Figure 4 are the most probable, with binding energy (BE) of +2.84 eV and +3.62 eV (Compounds 2 and 3, respectively). The interaction of CO₂ with the complex can be described as the η^2 -coordination mode or the η^1 -mode (See Figure 5a). In the first case, a d-type AO of chromium overlaps with the antibonding π^* orbital of CO₂, whereas in the η^1 -mode, the π^* orbital overlaps with AO d_{z^2} . In both cases, the result is an electron density transfer from the metallic center towards the LUMO of the CO₂ when the union occurs by means of the double bond or the carbon atom and one of the oxygens; this charge transfer (CT) tends to bend the CO₂ molecule [52] and elongate the various bonds (See data in Figure 4). In another context, the Cr₃-Cor₂ complex with an energy gap of 2.64 eV (which manifests semiconductor behavior), being able to donate and accept electron density represents something that is necessary to achieve simultaneous acid-based activation through η^2 -coordination, as this mode of interaction is also related to the double bond scheme of the DCD model [7,23,53,54], (see Figure 5a).

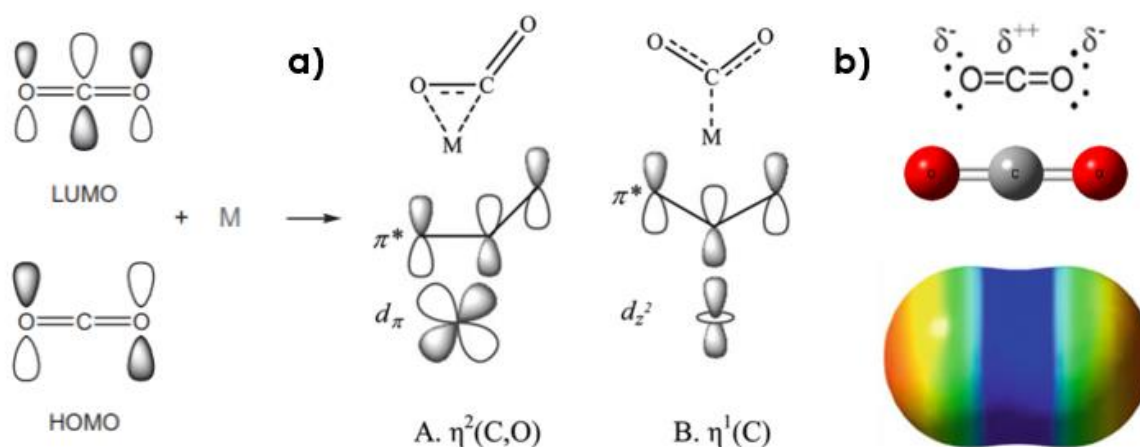


Figure 5. (a) MOs of CO₂ molecule and their interaction with a metallic center (coordination modes η^2 - and η^1 -); (b) Lewis Structure and ESP map of the CO₂ molecule.

firstly into one of the oxygens and then into the carbon atom. This leads to dissociation of the formed adduct (Figure 6d), followed by instantaneous recombination of the charged fragments to form HCOOH. In order for this process to occur in a concerted manner, the H₂ molecule must be close to the intermolecular plane of carbon dioxide.

The activation of small molecules (such as CO₂, O₂, N₂, etc.) in TM-L_n complexes, when induced by a donation–backdonation mechanism, certainly favors a subsequent reaction, as has been seen in other theoretical studies [52,54–59]. In another context, the chromium atom itself can activate the CO₂ molecule by coordinating with it; this has been verified in experiments with cryogenic matrices [60]. In addition, the hydrogenation process has also been studied theoretically in its elemental form [61] (without the participation of a metal center), finding that this reaction occurs in an analogous way in both cases, with and without the intervention of the Cr₃(Cor)₂ complex. In such a study, an AE of 73.7 kcal/mol was obtained; therefore, this would be the energy barrier that would have to be reduced by the Cr₃(Cor)₂ complex. A similar study for the reaction: Ni⁰ + H₂ + CO₂, showed that the breaking of one of the C–O bonds is assisted by the co-interaction of H₂ and the Ni atoms prior to the dissociation of the H–H bond [62]. This supports the notion that activation and hydrogenation occur simultaneously in one step involving a three-component process, the same result that has been observed here and in other analogous systems [63–66]

In another test of the study process, reagents were placed in the vicinity of the Clar site in a favorable configuration as described above, and a QST2 calculation was carried out by placing the product of interest next to the Cr₃-Cor₂ complex. After finding a suitable transition state (TS), in which both reactants are in an activated complex form, this structure was used to perform an IRC (Intrinsic Reaction Coordinate) type calculation in order to ensure that the TS connects reactants and products. IRC results show the complex with its trimetallic sandwich structure and HCOOH as the final state (see Figure 7). As a result of the dual addition of hydrogen on both sides of the C=O bond, the cis form of HCOOH is obtained, which has a rotation barrier of 5.3 kcal/mol, when it reaches its most stable form: the HCOOH-trans isomer. The thermodynamic data of interest are given in the lower figure, resulting in an activation barrier (AE) of about 54.8 kcal/mol.

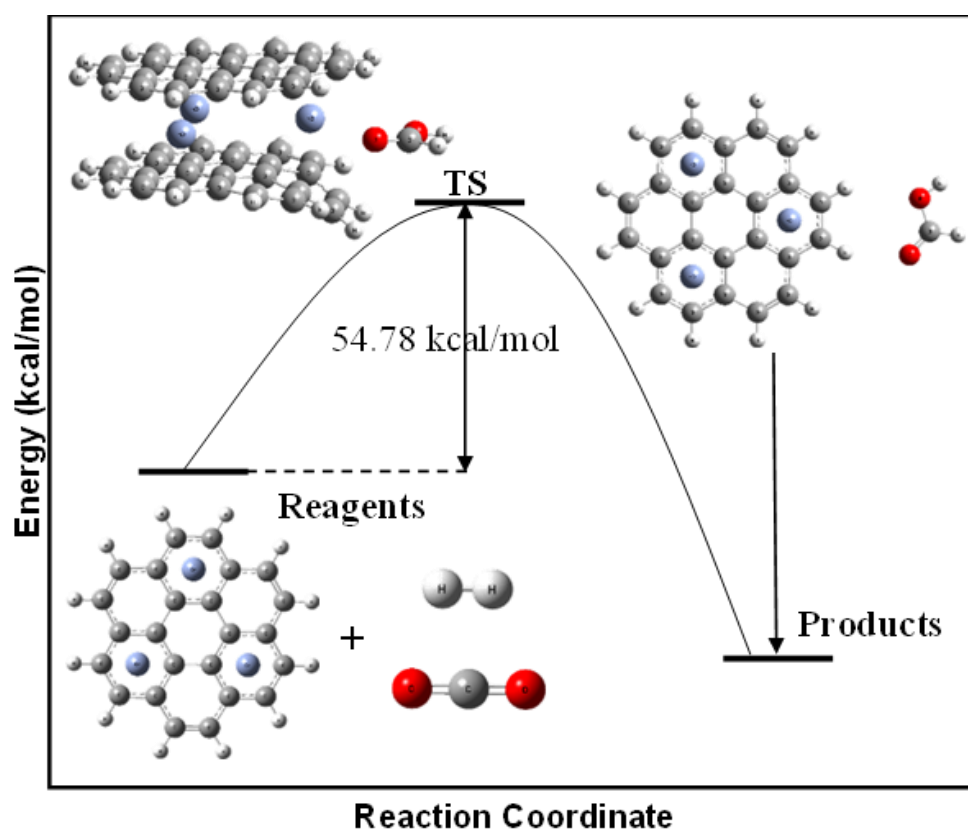


Figure 7. Profile of the HCOOH formation reaction catalyzed by the Cr₃-Cor₂ complex.

4. Conclusions

A sandwich complex formed out of two coronene and three chromium atoms was computationally designed to work as a reactor in a capture and reaction process, which involves the conflictive CO₂ molecule. The CO₂ hydrogenation reaction through the Cr₃-Cor₂ complex was studied theoretically with DFT. The system is capable of capturing a CO₂ molecule and activating it to subsequently react with H₂ and produce formic acid. The molecular fragment associated with the Clar's site concentrates and transfers electronic density to CO₂, in addition to providing stability to the system. The results showed that the study reaction occurs in this way, and after releasing the product of interest, the Cr₃-Cor₂ complex is regenerated to its initial structure.

Author Contributions: The first idea and project were proposed by R.S., L.F. established the theoretical framework and helped with the references, L.G.G. carried out the theoretical calculations; L.G.G. and R.S. wrote the manuscript. All authors reviewed the manuscript. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Data Availability Statement: Not applicable.

Acknowledgments: Authors would like to acknowledge Oralia L Jiménez, María Teresa Vázquez, Alejandro Pompa, Celic Martínez and Caín González for their technical support.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Falkowski, P.; Scholes, R.J.; Boyle, E.; Canadell, J.; Canfield, D.; Elser, J.; Gruber, N.; Hibbard, K.; Höglberg, P.; Linder, S.; et al. The Global Carbon Cycle: A Taste of Our Knowledge of Earth as A System. *Science* **2000**, *290*, 291–296.
2. Aresta, M.; Dibenedetto, A. *The Carbon Dioxide Revolution: Challenges and Perspectives for a Global Society*; Springer International Publishing: Berlin, Germany, 2021.
3. Cuéllar-Franca, R.M.; Azapagic, A. Carbon Capture, Storage and Utilisation Technologies: A Critical Analysis and Comparison of Their Life Cycle Environmental Impacts. *J. CO₂ Util.* **2015**, *9*, 82–102.
4. Goldblatt, C.; Watson, A.J. The Runaway Greenhouse: Implications for Future Climate Change, Geoengineering and Planetary Atmospheres. *Philos. Trans. R. Soc. A* **2012**, *370*, 4197–4216.
5. Otto, A.; Grube, T.; Schiebahn, S.; Stolten, D. Closing the Loop: Captured CO₂ as a Feedstock in the Chemical Industry. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 3283–3297.
6. NASA. Global Climate Change: Vital Signs of the Planet. 2014. Available online: <https://climate.nasa.gov/400ppmquotes/> (accessed on 4 December 2018).
7. Aresta, M. *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2010.
8. Artz, J.; Müller, T.E.; Thenert, K.; Kleinekorte, J.; Meys, R.; Sternberg, A.; Bardow, A.; Leitner, W. Sustainable Conversion of Carbon Dioxide: An Integrated Review of Catalysis and Life Cycle Assessment. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 434–504.
9. He, M.; Sun, Y.; Han, B. Green Carbon Science: Scientific Basis for Integrating Carbon Resource Processing, Utilization and Recycling. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9620–9633.
10. Wang, W.; Wang, S.; Ma, X.; Gong, J. Recent Advances in Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3703–3727.
11. Álvarez, A.; Bansode, A.; Urakawa, A.; Bavykina, A.V.; Wezendonk, T.A.; Makkee, M.; Gascon, J.; Kapteijn, F. Challenges in the Greener Production of Formates/Formic Acid, Methanol, and DME by Heterogeneously Catalyzed CO₂ Hydrogenation Processes. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 9804–9838.
12. Wu, J.; Huang, Y.; Ye, W.; Li, Y. CO₂ Reduction: From the Electrochemical to Photochemical Approach. *Adv. Sci.* **2017**, *4*, 1700194.
13. Pardakhti, M.; Jafari, T.; Tobin, Z.; Dutta, B.; Moharreri, E.; Shemshaki, N.S.; Suib, S.; Srivastava, R. Trends in Solid Adsorbent Materials Development for CO₂ Capture. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 34533–34559.
14. Wang, X.; He, T.; Hu, J.; Liu, M. The Progress of Nanomaterials for Carbon Dioxide Capture via the Adsorption Process. *Environ. Sci. Nano* **2021**, *8*, 890–912.
15. Yuan, Y.; You, H.; Ricardez-Sandoval, L. Recent Advances on First-Principles Modeling for the Design of Materials in CO₂ Capture Technologies. *Chin. J. Chem. Eng.* **2019**, *27*, 1554–1565.
16. Najafabadi, A.T. Emerging Applications of Graphene and Its Derivatives in Carbon Capture and Conversion: Current Status and Future Prospects. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *41*, 1515–1545.
17. Schaub, T. CO₂-Based Hydrogen Storage: CO₂ Hydrogenation to Formic Acid, Formaldehyde and Methanol. *Phys. Sci. Rev.* **2018**, *3*, 20170015–20170139.
18. Baena-Moreno, F.M.; Rodríguez-Galán, M.; Vega, F.; Alonso-Fariñas, B.; Vilches Arenas, L.F.; Navarrete, B. Carbon Capture & Utilization Technologies: A Literature Review and Recent Advances. *Energy Sources Part A Recovery Util. Environ. Eff.* **2019**, *41*, 1403–1433.

19. Leclaire, J.; Heldebrant, D.J. A Call to (Green) Arms: A Rallying Cry for Green Chemistry and Engineering for CO₂ Capture, Utilization and Storage. *Green Chem.* **2018**, *20*, 5058–5081.
20. Rios, C.; Salcedo, R. CO₂ Capture and a Route to Transform it in Formic Acid: A Theoretical Approach. *J. Mol. Model.* **2022**, *28*, 183.
21. Liu, X.; Li, B.Q.; Ni, B.; Wang, L.; Peng, H.J. A Perspective on the Electrocatalytic Conversion of Carbon Dioxide to Methanol with Metallomacrocyclic Catalysts. *J. Energy Chem.* **2022**, *64*, 263–275.
22. Piccirilli, L.; Lobo Justo Pinheiro, D.; Nielsen, M. Recent Progress with Pincer Transition Metal Catalysts for Sustainability. *Catalysts* **2020**, *10*, 773.
23. Leitner, W. The Coordination Chemistry of Carbon Dioxide and Its Relevance for Catalysis: A Critical Survey. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *153*, 257–284.
24. Aresta, M.; Dibenedetto, A.; Quaranta, E. *Reaction Mechanisms in Carbon Dioxide Conversion*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2016.
25. Paparo, A.; Okuda, J. Carbon Dioxide Complexes: Bonding Modes & Synthetic Methods. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *334*, 136–149.
26. Fischer, E.O.; Hafner, W. Di-benzol-chrom. *Z. Nat. B* **1955**, *10*, 665–668.
27. Seyfert, D. Bis(benzene)chromium. *Organometallics* **2002**, *21*, 1520–1530.
28. Sola, M. Forty Years of Clar's Aromatic π -Sextet Rule. *Front. Chem.* **2013**, *1*, 1–8.
29. Foster, N.R.; Grieves, G.A.; Buchanan, J.W.; Flynn, N.D.; Duncan, M.A. Growth and Photodissociation of Cr_x-(Coronene)_y Complexes. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 11055–11062.
30. Philpott, M.R.; Kawazoe, Y. Chromium Aromatic Hydrocarbon Sandwich Molecules and the Eighteen-Electron Rule. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 2034–2042.
31. Zhao, Y.; Truhlar, D.G. The M06 Suite of Density Functionals for Main Group Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, Noncovalent Interactions, Excited States, and Transition Elements: Two New Functionals and Systematic Testing of Four M06-class Functionals and 12 Other Functionals. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241.
32. Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G.A.; et al. *Gaussian 16, Revision, A.1*; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, USA, 2009.
33. Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
34. Reed, A.E.; Weinstock, R.B.; Weinhold, F. Natural Population Analysis. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735–746.
35. Reed, A.E.; Curtiss, L.A.; Weinhold, F. Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor Viewpoint. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.
36. Lu, T.; Chen, F. Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer. *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580–592.
37. Kruszewski, J.; Krygowski, T.M. Definition of Aromaticity Basing on the Harmonic Oscillator Model. *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 3839–3842.
38. Krygowski, T.M. Crystallographic Studies of Inter- and Intramolecular Interactions Reflected in Aromatic Character of π -Electron Systems. *J. Chem. Inf. Model.* **1993**, *33*, 70–78.
39. Schleyer, P.V.R.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; van Eikema Hommes, N.J. Nucleus-Independent Chemical Shifts: A Simple and Efficient Aromaticity Probe. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317–6318.
40. Chen, Z.; Wannere, C.S.; Corminboeuf, C.; Puchta, R.; Schleyer, P.V.R. Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS) as an Aromaticity Criterion. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842–3888.
41. Fallah-Bagher-Shaidaei, H.; Wannere, C.S.; Corminboeuf, C.; Puchta, R.; Schleyer, P.V.R. Which NICS Aromaticity Index for Planar π Rings Is Best? *Org. Lett.* **2006**, *8*, 863–866.
42. Kitaura, K.; Morokuma, K. A New Energy Decomposition Scheme for Molecular Interactions within the Hartree-Fock Approximation. *Int. J. Quantum Chem.* **1976**, *10*, 325–340.
43. Ziegler, T.; Rauk, A. On the Calculation of Bonding Energies by the Hartree Fock Slater Method. *Theor. Chim. Acta* **1977**, *46*, 1–10.
44. Rayón, V.M.; Frenking, G. Bis(Benzene)Chromium Is a δ -Bonded Molecule and Ferrocene Is a π -Bonded Molecule. *Organometallics* **2003**, *22*, 3304–3308.
45. Popov, I.A.; Boldyrev, A.I. Chemical Bonding in Coronene, Isocoronene, & Circumcoronene. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 3485–3491.
46. Zubarev, D.Y.; Boldyrev, A.I. Revealing Intuitively Assessable Chemical Bonding Patterns in Organic Aromatic Molecules via AdNDP. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 9251–9258.
47. Fedik, N.; Boldyrev, A.I. Insight into the Nature of Rim Bonds in Coronene. *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122*, 8585–8590.
48. Karadakov, P.B. Magnetic Shielding Study of Bonding and Aromaticity in Corannulene and Coronene. *Chemistry* **2021**, *3*, 861–872.
49. Pandey, R.; Rao, B.K.; Jena, P.; Blanco, M.A. Electronic Structure and Properties of Transition Metal–Benzene Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3799–3808.
50. Janowski, T.; Ford, A.R.; Pulay, P. Accurate Correlated Calculation of the Intermolecular Potential Surface in the Coronene Dimer. *Mol. Phys.* **2010**, *108*, 249–257.
51. Podeszwa, R. Interactions of Graphene Sheets Deduced from Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 044704.
52. Wang, R.; Liu, G.; Kim, S.K.; Bowen, K.H.; Zhang, X. Gas-Phase CO₂ Activation with Single Electrons, Metal Atoms, Clusters, and Molecules. *J. Energy Chem.* **2021**, *63*, 130–137.

53. Liu, C.; Cundari, T.R.; Wilson, A.K. Periodic Trends in 3d Metal Mediated CO₂ Activation. In *Applications of Molecular Modeling to Challenges in Clean Energy*; American Chemical Society: Washington, DC, USA, 2013; pp. 67–88.
54. Sakaki, S. Theoretical and Computational Study of a Complex System Consisting of Transition Metal Element(s): How to Understand and Predict Its Geometry, Bonding Nature, Molecular Property, and Reaction Behavior. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 889–938.
55. Fan, T.; Chen, X.; Lin, Z. Theoretical Studies of Reactions of Carbon Dioxide Mediated and Catalysed by Transition Metal Complexes. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10808–10828.
56. Kégl, T.; Ponec, R.; Kollár, L. Theoretical Insights Into the Nature of Nickel-Carbon Dioxide Interactions in Ni(PH₃)₂ (η^2 -CO₂). *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 12463–12473.
57. Li, S.; Zhao, X.; Shi, J.; Jia, Y.; Guo, Z.; Cho, J.-H.; Gao, Y.; Zhang, Z. Interplay between the Spin-Selection Rule and Frontier Orbital Theory in O₂ Activation and CO Oxidation by Single-Atom-Sized Catalysts on TiO₂ (110). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 24872–24879.
58. Park, J.; Cho, M.; Rhee, Y.M.; Jung, Y. Theoretical Study on the Degree of CO₂ Activation in CO₂-Coordinated Ni(0) Complexes. *ACS Omega* **2021**, *6*, 7646–7654.
59. Li, B.; Du, W.; Wu, Q.; Dai, Y.; Huang, B.; Ma, Y. Coronene-Based 2D Metal–Organic Frameworks: A New Family of Promising Single-Atom Catalysts for Nitrogen Reduction Reaction. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 20870–20876.
60. Zhang, Q.; Chen, M.; Zhou, M. Infrared Spectra & Structures of the Neutral & Charged CrCO₂ and Cr(CO₂)₂ Isomers in Solid Neon. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 6009–6017.
61. Guzmán-Angel, D.; Gutiérrez-Oliva, S.; Toro-Labbé, A. Hydrogenation and Hydration of Carbon Dioxide: A Detailed Characterization of the Reaction Mechanisms Based on the Reaction Force and Reaction Electronic Flux Analyses. *J. Mol. Model.* **2019**, *25*, 1–10.
62. Qin, S.; Hu, C.; Yang, H.; Su, Z. Theoretical Study on the Reaction Mechanism of the Gas-Phase H₂/CO₂/Ni(³D) System. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 6498–6502.
63. Wang, K.; He, X.; Rong, C.; Zhong, A.; Liu, Sh.; Zhao, D. On the origin and nature of internal methyl rotation barriers: An information-theoretic approach study. *Theor. Chem. Acc.* **2022**, *141*, 68.
64. Cao, X.; Rong, C.; Zhong, A.; Lu, T.; Liu, S. Molecular acidity: An accurate description with information-theoretic approach in density functional reactivity theory. *J. Comput. Chem.* **2018**, *39*, 117–129.
65. Zhao, D.; Liu, S.; Rong, C.; Zhong, A.; Liu, S. Toward understanding the isomeric stability of fullerenes with density functional theory and the information-theoretic approach. *ACS Omega* **2018**, *3*, 17986–17990.
66. Gao, Z.A.; Xian, J.Y.; Rong, L.R.; Qin, H.; Jie, L. Theoretical study of metal ion impact on geometric and electronic properties of terbutylamine compounds. *Mon. Chem.* **2019**, *150*, 1355–1364.

Disclaimer/Publisher’s Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.