



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

***OBTENCIÓN DE PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS DE
COMPUESTOS DE COORDINACIÓN PARA EVALUAR SU
VIABILIDAD EN EL USO DE COMPONENTES ÓXIDO-
REDUCCIÓN EN BATERÍAS DE FLUJO***

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA**

PRESENTA

Carmina García Domínguez



CDMX

SEPTIEMBRE DE 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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: Profesor: VÍCTOR MANUEL UGALDE SALDÍVAR

VOCAL: Profesor: JULIO CESAR AGUILAR CORDERO

SECRETARIO: Profesor: PAULINO GUILLERMO ZERON ESPINOSA

1er. SUPLENTE: Profesor: LUIS ALEJANDRO DIAZ FLORES

2º SUPLENTE: Profesor: ALAN ULISES MENDIETA MARTÍNEZ

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio 215, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear,
DEPG-UNAM, Facultad de Química, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

DR. VÍCTOR MANUEL UGALDE SALDÍVAR

SUSTENTANTE (S):

CARMINA GARCÍA DOMÍNGUEZ

AGRADECIMIENTOS

Al CONACYT por el apoyo financiero que me otorgaron para la realización de este trabajo (Proyecto CONACYT-Senar no. 292862).

A la UNAM y la Facultad de Química por brindarme la oportunidad de estudiar y trabajar en sus laboratorios.

A los apreciables miembros del jurado por el tiempo invertido en la revisión de mi texto y la retroalimentación que me proporcionaron.

A mi grupo de trabajo, en especial al Dr. Víctor Manuel Ugalde Saldívar y el Dr. Eduardo Martínez González, que me enseñaron todo lo que sé de electroquímica.

A mis amigos que conocí durante mis estudios de licenciatura y que me acompañaron durante los años de mis estudios.

A mi familia por siempre brindarme su apoyo, paciencia y amor.

DEDICATORIAS

Para André. Un logro más contigo a mi lado.

CONTENIDO

1	Abreviaturas	1
2	Resumen	3
3	Introducción	5
4	Antecedentes	6
4.1	Energía verde y su problemática	6
4.1.1	Intermitencia	7
4.2	Electricidad como movimiento de electrones	9
4.2.1	Electricidad obtenida a partir de reacciones de óxido-reducción	10
4.2.2	Celdas electroquímicas.....	12
4.2.3	Baterías de flujo	13
4.3	Electroquímica	16
4.3.1	Reversibilidad Química y Electroquímica	18
4.3.2	Voltamperometría cíclica	21
4.3.3	Mecanismos de transferencia electrónica	27
4.4	Bipiridina y fenantrolina	28
4.4.1	Propiedades generales	29
4.4.2	Compuestos de coordinación	30
4.5	Referencias del capítulo	33
5	Metas.....	37
5.1	Metas generales	37
5.2	Metas particulares	37

6	Desarrollo Experimental	38
6.1	Síntesis.....	38
6.1.1	<i>Compuestos de hierro.</i>	38
6.1.2	<i>Compuestos de cobalto.</i>	39
6.1.3	<i>Compuestos de níquel.</i>	40
6.2	Análisis Elemental	41
6.3	Técnicas electroquímicas	42
6.3.1	<i>Instrumentación</i>	42
6.3.2	<i>Voltamperometría cíclica</i>	42
6.3.3	<i>Determinación de potenciales de reducción</i>	44
6.3.4	<i>Estudios en función de concentración</i>	44
6.3.5	<i>Determinación de constantes de rapidez de transferencia electrónica</i>	44
6.4	Referencias del capítulo	45
7	Resultados.....	46
7.1	Comportamiento electroquímico de los ligantes bpy y phen	46
7.2	Comportamiento electroquímico de compuestos de coordinación	
	48	
7.2.1	$[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$	48
7.2.2	$[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{PF}_6)_2$	53
7.2.3	$[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$	58
7.2.4	$[\text{Co}(\text{phen})_3](\text{PF}_6)_2$	61
7.2.5	$[\text{Ni}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$	65
7.2.6	$[\text{Ni}(\text{phen})_3](\text{PF}_6)_2$	70

7.3	Oxidación $[M^{II}(L)_3]^{2+} \rightarrow [M^{III}(L)_3]^{3+}$	73
7.3.1	Comparación entre todos los compuestos	73
7.3.2	Cálculo de valores cinéticos	75
7.4	Discusión	79
7.5	Referencias del capítulo	81
8	Conclusiones.....	85
ANEXO A: Voltamperogramas obtenidos para el cálculo de constantes cinéticas.....		
A.1:	$[Fe(bpy)_3](PF_6)_2$	86
A.2:	$[Fe(phen)_3](PF_6)_2$	90
A.3:	$[Co(bpy)_3](PF_6)_2$	94
A.4:	$[Co(phen)_3](PF_6)_2$	97
A.5:	$[Ni(bpy)_3](PF_6)_2$	100
A.6:	$[Ni(phen)_3](PF_6)_2$	105
ANEXO B: Resultados de análisis por espectroscopía de absorción atómica.....		
		110

1 ABREVIATURAS

- Rédox = reacción de óxido-reducción
- Ox = especie oxidada, agente oxidante
- Red = especie reducida, agente reductor
- HOMO = orbital molecular ocupado de mayor energía
- LUMO = orbital molecular desocupado de menor energía
- bpy = 2,2'-bipiridina
- phen = 1,10-fenantrolina
- MeCN = acetonitrilo
- TBAPF₆ = hexafluorofosfato de tetrabutilamonio
- Fc = ferroceno, bis(η^5 -ciclopentadienil)hierro (II)
- Fc⁺ = ferricino, bis(η^5 -ciclopentadienil)hierro (III)
- ENH = electrodo normal de hidrógeno
- bpy = 2,2'-bipiridina
- phen = 1,10-fenantrolina
- m+ = número de carga de cationes de compuestos de coordinación; m es un número entero positivo (0,1,2,3,4,5...)
- MLCT = transferencia de carga metal-ligante
- MeCN = acetonitrilo
- CV = Voltamperometría cíclica
- V = volts
- μA = microamperio
- C = concentración molar (mol/L)
- v = velocidad de barrido (V/s)
- F = constante de Faraday (96485.333 C/mol)
- E = potencial (V vs ENH; V vs Fc⁺/Fc)
- E° = potencial estándar de reducción del sistema estudiado (V)

- $E^{\circ'}$ = potencial condicional; potencial de reducción específico a las condiciones del sistema (V)
- R = constante universal de los gases (8.31446 J/mol K)
- T = temperatura ($^{\circ}\text{C}$ o K)
- n = número de electrones que intercambia una especie al realizar una oxidación o reducción
- $E_{1/2}$ = potencial de media onda (V)
- E_p = potencial de pico (V)
- E_{pa} = potencial de pico anódico (V)
- E_{pc} = potencial de pico catódico (V)
- ΔE_p = diferencia de potenciales de pico anódico y catódico (mV)
- i_p = corriente máxima (A)
- i_{pa} = corriente máxima en un proceso de oxidación (A)
- i_{pc} = corriente máxima en un proceso de reducción (A)
- A = área del electrodo (cm^2)
- D = constante de difusión en (cm^2/s)
- k_s = constante de rapidez de transferencia electrónica (cm/s)
- EA = electrodo auxiliar
- ET = electrodo de trabajo
- ER = electrodo de referencia

2 RESUMEN

En el trabajo presentado se realizó la síntesis y caracterización electroquímica de 6 compuestos de coordinación: $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Co}(\text{phen})_3](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Ni}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ y $[\text{Ni}(\text{phen})_3](\text{PF}_6)_2$. Se obtuvieron los parámetros fisicoquímicos de las moléculas para cada proceso de oxidación o reducción encontrado: $E_{1/2}$, ΔE_p y n , datos que se encuentran resumidos en la tabla 1.

Tabla 1. Parámetros $E_{1/2}$, ΔE_p y n encontrados en los procesos óxido reducción de las moléculas estudiadas en acetonitrilo. ND= no determinado.

$[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$	Par rédox	$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}/$ $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$	$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}/$ $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{1+}$	$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{1+}/$ $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{0}$	$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{0}/$ $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{1-}$
	$E_{1/2}$	0.676	-1.731	-1.92	-2.171
	ΔE_p	68.1	66.9	69.8	78.9
	n	1	1	1	1
$[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{PF}_6)_2$	Par rédox	$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}/$ $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$	$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}/$ $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{1+}$	$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{1+}/$ $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{0}$	
	$E_{1/2}$	0.685	ND	ND	
	ΔE_p	66.3	ND	ND	
	n	1	ND	ND	
$[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$	Par rédox	$[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+}/$ $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$	$[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}/$ $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{1+}$	$[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{1+}/$ $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{1-}$	
	$E_{1/2}$	-0.054	-1.347	1.944	
	ΔE_p	95.1	65.7	65.9	
	n	1	1	2	

[Co(phen)₃](PF₆)₂	Par rédox	[Co(phen) ₃] ³⁺ / [Co(phen) ₃] ²⁺	[Co(phen) ₃] ²⁺ / [Co(phen) ₃] ¹⁺	[Co(phen) ₃] ¹⁺ / [Co(phen) ₃] ¹⁻
	$E_{1/2}$	-0.1	-1.341	-2.008
	ΔE_p	112.9	66.9	47.6
	n	1	1	2
[Ni(bpy)₃](PF₆)₂	Par rédox	[Ni(bpy) ₃] ³⁺ / [Ni(bpy) ₃] ²⁺	[Ni(bpy) ₃] ²⁺ / [Ni(bpy) ₃] ¹⁺	
	$E_{1/2}$	1.371	-1.602	
	ΔE_p	108.7	87.4	
	n	1	ND	
[Ni(phen)₃](PF₆)₂	Par rédox	[Ni(phen) ₃] ³⁺ / [Ni(phen) ₃] ²⁺	[Ni(phen) ₃] ²⁺ / [Ni(phen) ₃] ¹⁺	
	$E_{1/2}$	1.376	-1.265	
	ΔE_p	83.6	ND	
	n	1	ND	

Se encontró que los 6 compuestos estudiados, presentan un proceso de oxidación donde se da el intercambio de un electrón, $[M^{II}(L)_3]^{2+} \rightarrow [M^{III}(L)_3]^{3+} + e^-$. Se calculó la constante de rapidez de transferencia electrónica, obteniendo valores los siguientes valores de k_s :

- [Fe(bpy)₃](PF₆)₂ $k_s = 1.11 \times 10^{-1}$ cm/s
- [Fe(phen)₃](PF₆)₂ $k_s = 1.44 \times 10^{-1}$ cm/s
- [Co(bpy)₃](PF₆)₂ $k_s = 5.00 \times 10^{-3}$ cm/s
- [Co(phen)₃](PF₆)₂ $k_s = 8.82 \times 10^{-3}$ cm/s
- [Ni(bpy)₃](PF₆)₂ $k_s = 1.40 \times 10^{-2}$ cm/s
- [Ni(phen)₃](PF₆)₂ $k_s = 2.80 \times 10^{-2}$ cm/s

3 INTRODUCCIÓN

La transición hacia energías verdes es un proceso que conllevará una menor emisión de gases que contribuyen al efecto invernadero, retrasando los resultados negativos a nivel global de éste. Sin embargo, la implementación de energías verdes presenta obstáculos debido a la intermitencia que presentan las fuentes de energía renovables, como son la energía solar y energía eólica. Una transición efectiva hacia el uso de estas fuentes requiere el uso de baterías para almacenamiento de la energía para poder mantener un suministro energético estable, independiente de la intermitencia presentada por fuentes de energía solar y eólica.

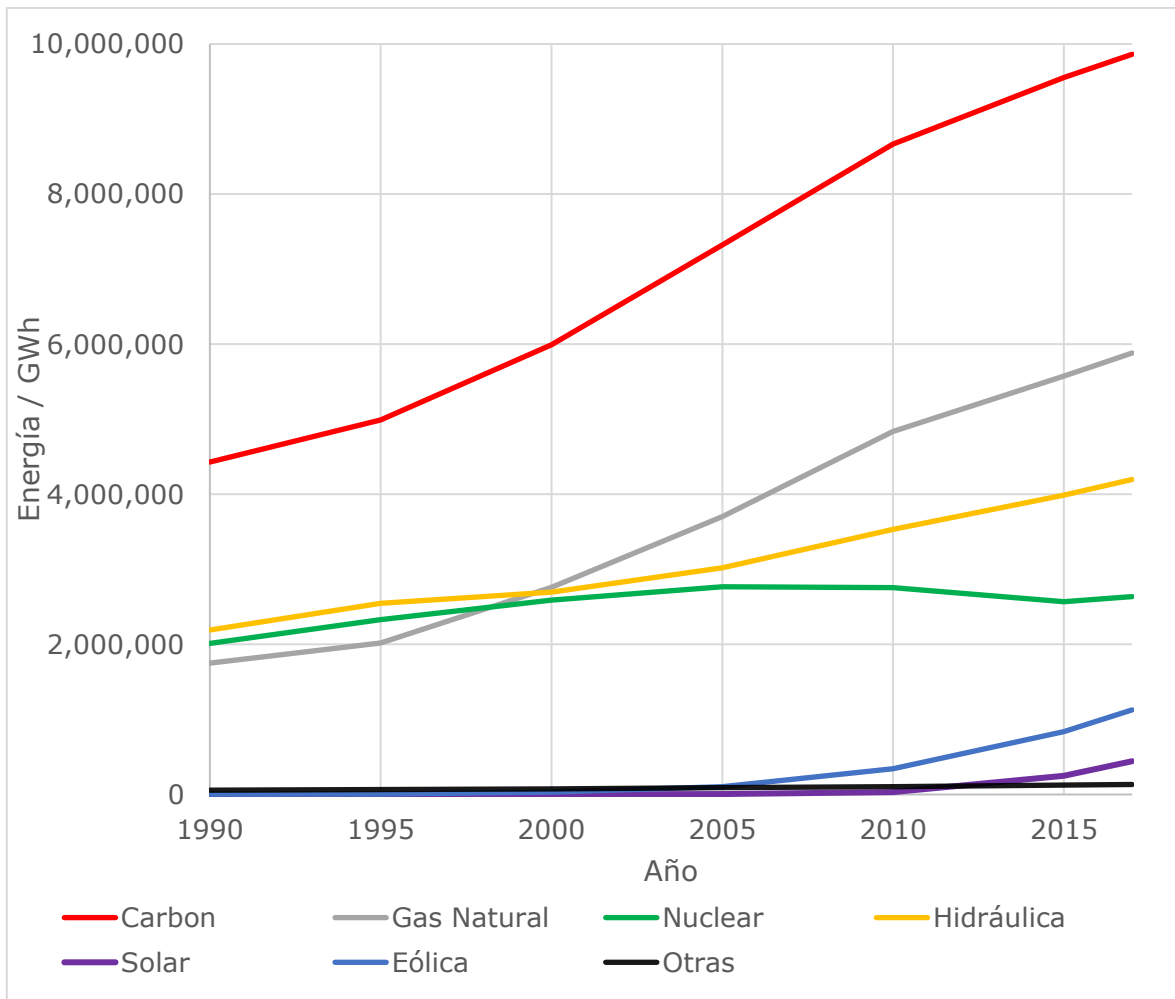
Baterías prometedoras son las baterías de flujo rédox, ya que pueden modularse en función de los requerimientos de cada posible aplicación. Estas baterías utilizan pares rédox en disolución, aprovechando sus procesos de óxido-reducción. El desarrollo de una batería de flujo requiere de muchas áreas de estudio, una de ellas la electroquímica. El papel de la electroquímica es encontrar analizar moléculas que presenten procesos de óxido-reducción adecuados. Para esto, es necesario evaluar varios parámetros fisicoquímicos del ámbito termodinámico y cinético. Los parámetros termodinámicos que necesitan estudiarse son potencial de reducción, reversibilidad y estabilidad ante los procesos rédox que la molécula experimente. Dentro de los parámetros cinéticos, es necesario conocer las constantes de rapidez de transferencia electrónica. Es importante evaluar moléculas que pertenezcan a un mismo grupo ya que nos permite entender las propiedades y tendencias de dicho grupo y poder hacer futuras predicciones. En este caso de estudio particular se estudiaron compuestos de coordinación con metales de la primera serie de transición con ligantes orgánicos heterocíclicos.

4 ANTECEDENTES

4.1 ENERGÍA VERDE Y SU PROBLEMÁTICA

La generación de electricidad es un aspecto de gran importancia en las sociedades modernas. Con la evolución tecnológica y la creciente población mundial, la demanda de electricidad aumentará aún más como resultado del aumento de los ingresos de los hogares, con la electrificación del transporte y el calor, y la creciente demanda de dispositivos digitales conectados y aire acondicionado, etcétera. A lo largo de los años, las principales fuentes de energía provienen de la combustión de combustibles fósiles, siendo las principales la quema de carbón y gas natural respectivamente como se muestra en la gráfica 1. El problema con las fuentes de energía de combustibles fósiles es que son un recurso no renovable y su combustión genera altas cantidades de CO₂ (que es un gran contribuyente al calentamiento global) y demás gases dañinos.

El uso excesivo de las fuentes energéticas que producen CO₂, ha generado un daño que conlleva a consecuencias lamentables y el cambio climático global ya ha tenido efectos observables en el medio ambiente. Los glaciares se han reducido, el hielo en los ríos y lagos se está rompiendo, especies de plantas y animales se han extinguido o se encuentran en peligro de extinción. Ahora se están produciendo los efectos que los científicos habían predicho en el pasado como resultado del cambio climático global: pérdida de hielo marino, aumento acelerado del nivel del mar y ondas de calor más largas e intensas (IPCC 2007). Por lo que varios gobiernos han declarado una emergencia climática y están haciendo planes para una transición rápida a las energías limpias. La transición implica múltiples procesos conflictivos tanto económicos, políticos y tecnológicos.



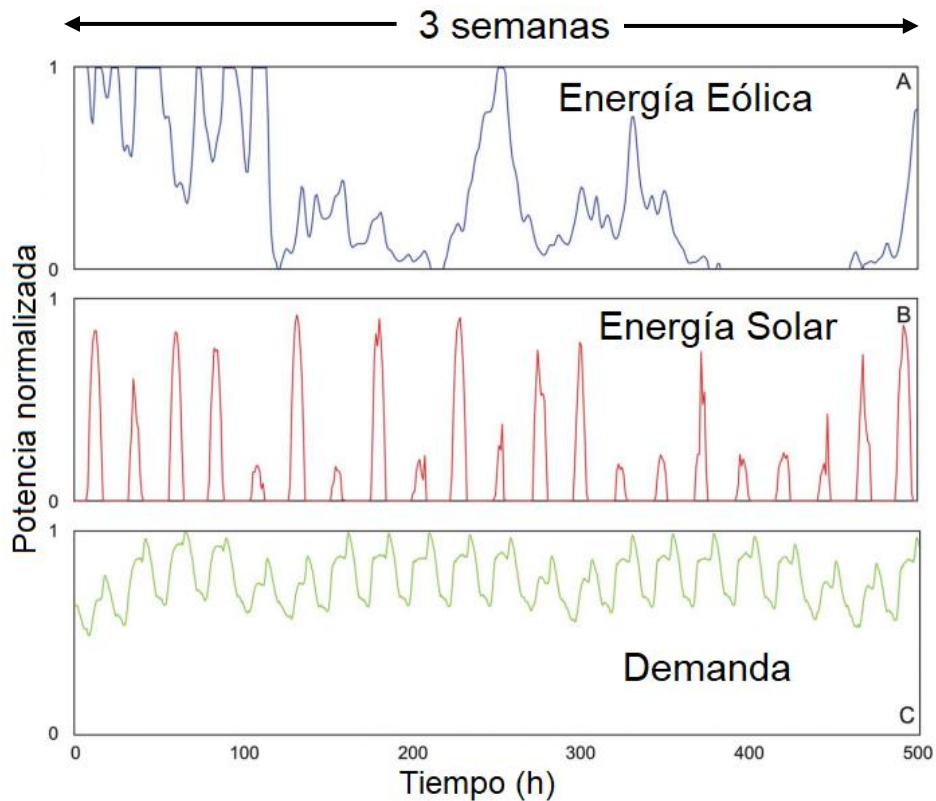
Gráfica 1. Generación de electricidad por fuente a nivel global, años 1990-2017 (International Energy Agency (IEA), 2019).

4.1.1 Intermitencia

Las energías solar y eólica han crecido en los últimos 10 años y muestran ser fuentes de energía prometedoras, ya que la generación energética proviene de fuentes renovables. Sin embargo, este tipo de fuentes renovables de energía tienen el problema que no están disponibles en todo momento, fenómeno llamado intermitencia.

La energía solar es dependiente del ciclo día-noche, estando disponible únicamente durante el día; la energía puede ser aprovechada en el día pero en las noches la producción sería nula. También es dependiente de la presencia de nubes, con producción alta en días soleados y casi nula en los días nublados. Además, la eficiencia de los paneles solares actuales depende de la inclinación, ya que los paneles producirán un máximo de energía cuando el sol esté directamente perpendicular a ellos. Durante el invierno en el hemisferio norte, por ejemplo, el sol está bajo en relación con el horizonte. En este caso, para que los paneles solares obtengan su mejor rendimiento, lo mejor es un ángulo pronunciado de alrededor de 60°. Durante la primavera, el mejor ángulo es de aproximadamente 45°, y durante el verano, cuando el sol está alto en el cielo, es mejor tener una inclinación baja a aproximadamente 20°. Ya que la instalación de paneles solares es complicada y el ángulo no puede ser cambiado tan fácilmente, habrá periodos con mayor generación de energía solar y periodos con menos (Boxwell, 2019). La energía eólica es dependiente de fenómenos meteorológicos, que varían de días con mucho viento a días sin viento. Cuando el viento no sopla, las turbinas eólicas no generan electricidad y el déficit tiene que estar compuesto por alguna otra fuente.

En la gráfica 2 se muestran estudios realizados con la intención de comparar la generación de energía solar y eólica con demanda de red eléctrica que muestran que el suministro de energía del viento y el solar y la demanda de esta no coinciden del todo en tiempos (Rugolo y Aziz, 2012). Dicha relación muestra que es necesario encontrar una manera de almacenar energía de fuentes renovables, ya que las fuentes de energía como viento y sol, en el caso mostrado, no siempre están disponibles.



Gráfica 2. La energía eléctrica calculada utilizando la curva de rendimiento de un aerogenerador comercial a partir de datos reales de: A) velocidad del viento, mostrando una semana ventosa, una semana intermedia y una semana con poco viento; B) energía solar fotovoltaica, que muestra días soleados (potencia alta), días nublados (potencia baja) y noches oscuras (potencia nula); C) Demanda en red eléctrica (Rugolo y Aziz, 2012).

4.2 ELECTRICIDAD COMO MOVIMIENTO DE ELECTRONES

La electricidad es un fenómeno físico que se da por el movimiento de partículas cargadas, lo cual genera un flujo de carga eléctrica. La carga eléctrica es una propiedad de la materia y, por lo general, es transportada por partículas subatómicas que se encuentran en ésta. La carga negativa es transportada por los electrones, y la carga positiva es transportada por los protones en los núcleos de los átomos. Si hay más electrones que protones en una pieza de materia, tendrá una carga negativa; si hay

menos tendrá una carga positiva, y si hay números iguales será eléctricamente neutra. La carga es una propiedad cuantizada y es medida en múltiplos enteros de e (carga elemental), 1.602×10^{-19} coulombs. El protón tiene carga de $+e$, y el electrón tiene carga de $-e$. Un movimiento de electrones genera una corriente eléctrica.

A nivel industrial, esta corriente eléctrica puede ser generada de tres formas (International Energy Agency (IEA), 2019):

- 1) El más común es a través de la conversión electromagnética, donde la electricidad se genera al mover un conductor eléctrico, como un cable, dentro de un campo magnético. Un ejemplo de este método es un generador conectado a una turbina. Esta energía para el movimiento puede provenir de diversas tecnologías, por ejemplo, turbinas eólicas, energía hidroeléctrica o el vapor creado a partir del calor producido en la fisión nuclear o la combustión de carbón.
- 2) La electricidad también se puede obtener a través de una reacción química de óxido-reducción, por ejemplo, en una batería o celda de combustible.
- 3) La electricidad se puede crear a través de la conversión de estado sólido, en donde la electricidad se genera utilizando la estructura y las propiedades de un sólido. El sólido especialmente construido consiste en diferentes moléculas compactas que crean una corriente eléctrica cuando se estimulan. Un ejemplo de una tecnología que utiliza conversión de estado sólido es una celda fotovoltaica solar.

4.2.1 Electricidad obtenida a partir de reacciones de óxido-reducción

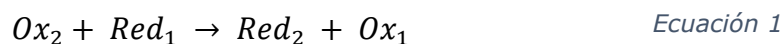
Una reacción de óxido-reducción (rédox) es una reacción química en la cual ocurre el intercambio de uno o más electrones entre reactivos, lo que

causa un cambio en estado de oxidación de las sustancias involucradas. Una reacción rédox se lleva a cabo entre un oxidante (sustancia que dona electrones y se oxida) y un reductor (sustancia que acepta electrones y se reduce). Un proceso de óxido-reducción puede ser escrito en semirreacciones, que ejemplifican los procesos que se llevan a cabo en el oxidante y reductor individualmente, como se muestra a continuación:

- 1) $\text{Red}_1 \rightarrow \text{Ox}_1 + ne^-$ ΔE^0_1 : semirreacción de oxidación, donde Red_1 pierde electrones y se oxida, convirtiéndose en Ox_1 .
- 2) $\text{Ox}_2 + ne^- \rightarrow \text{Red}_2$ ΔE^0_2 : semirreacción de reducción, donde Ox_2 gana electrones y se reduce, convirtiéndose en Red_2 .

Cada una de las semirreacciones tiene asociado potencial de reducción (E^0) medido con respecto a una referencia, el cual es una medida de la tendencia de una especie química a adquirir electrones o perder electrones y, por lo tanto, reducirse u oxidarse, respectivamente. Cada especie tiene su propio potencial rédox intrínseco; el cual puede medirse en algunos casos por la diferencia de potencial en una celda donde se utiliza un electrodo de referencia.

La reacción global entre Ox_2 y Red_1 puede ser representada por la suma de las dos semirreacciones (ejemplificado en la ecuación 1)



Para que la reacción entre Ox_2 y Red_1 sea espontánea se debe cumplir que el potencial de reducción del par Ox_2/Red_2 (E^0_2) sea mayor que el correspondiente al par Ox_1/Red_1 (E^0_1).

4.2.2 Celdas electroquímicas

Una celda electroquímica es un dispositivo que es capaz de transformar energía química a energía eléctrica, o *viceversa*, a partir de reacciones de intercambio electrónico (o, de manera inversa, producir una reacción rédox al suministrar energía a ésta).

En una reacción rédox, es posible separar físicamente las semirreacciones de oxidación y reducción. Para esto se necesita que estén conectadas en un circuito completo, que incluya una conexión eléctrica externa entre las dos semirreacciones. A medida que avanza la reacción, los electrones fluyen del reductor al oxidante a través de esta conexión eléctrica, produciendo una corriente eléctrica que se puede utilizar para hacer trabajo, mientras que en el dispositivo que separa a ambas semirreacciones se transporta carga en forma de iones para cerrar el circuito.

Existen dos tipos de celdas electroquímicas: galvánicas y electrolíticas (ilustración 1). Una celda galvánica utiliza la energía liberada durante una reacción rédox espontánea para generar electricidad. Una celda electrolítica consume energía eléctrica de una fuente externa, usándola para llevar a cabo una reacción de intercambio electrónico no espontánea. Ambos tipos de celdas contienen al menos dos electrodos conectados a un circuito externo que proporciona una conexión eléctrica entre las dos partes del sistema. La semirreacción de oxidación ocurre en un electrodo (el ánodo), y la semirreacción de reducción ocurre en el otro (el cátodo). Cuando el circuito está cerrado, los electrones fluyen desde el ánodo al cátodo. Los electrodos también están conectados entre sí por los electrolitos en los cuales se encuentran sumergidos, una sustancia iónica o en disolución que permite que los iones se transfieran entre los

compartimientos de la celda, manteniendo así la neutralidad eléctrica del sistema.

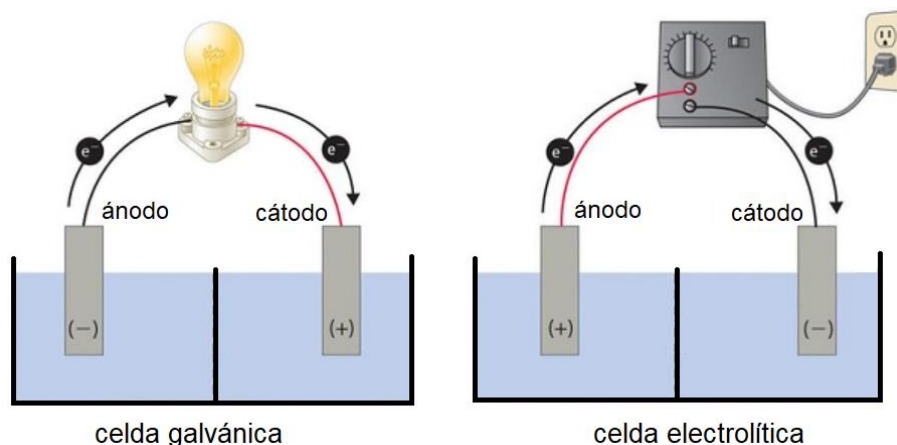


Ilustración 1. Esquema de celdas electroquímicas: galvánicas y electrolíticas.

4.2.3 Baterías de flujo

Una batería de flujo es una celda electroquímica en la cual las sustancias que llevan a cabo la reacción de redox se encuentran disueltas y almacenadas en tanques, de donde son bombeadas hacia cada una de las semiceldas donde se llevan a cabo las reacciones. En la celda, las disoluciones se encuentran separadas por una membrana de intercambio iónico, y cada disolución se encuentra en contacto con un electrodo. Los electrodos se encuentran conectados a un generador eléctrico (ilustración 2).

La energía en las baterías de flujo proviene de la reacción espontánea entre dos sustancias, denominadas en este caso Red_1 y Ox_2 . La especie Red_1 se oxida, cediendo electrones a la especie Ox_2 que se reduce. El voltaje de la celda está determinado por diferencia entre las ecuaciones de Nernst para la ecuación que describen la reacción general de la celda; es decir, la reacción entre Red_1 y Ox_2 .

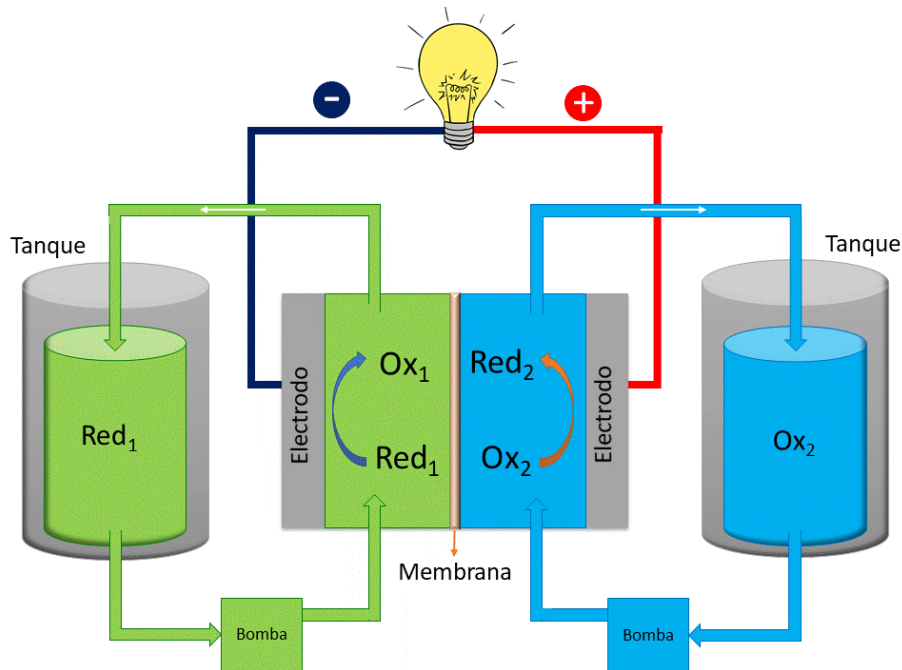


Ilustración 2. Esquema de una celda de flujo en funcionamiento

Las sustancias Red_1 y Ox_2 no se encuentran en contacto directo dentro de la celda, por lo que los electrones fluyen a través de electrodos que están conectados a una fuente de poder. El papel de la membrana es permitir el paso de cargas (iones) que como consecuencia tiene el mantener un equilibrio de cargas en ambas disoluciones.

Después de que Red_1 y Ox_2 reaccionan para dar las especies Ox_1 y Red_2 (ecuación 1), dichas especies ya no reaccionan entre sí, por lo que para mantener el funcionamiento de las baterías, Ox_1 y Red_2 deben ser sustituidas por las especies iniciales: Red_1 y Ox_2 . Este proceso se conoce como recarga de la batería. La recarga de las baterías de flujo puede suceder de dos maneras:

- 1) Vaciando los tanques de las disoluciones con las especies Ox_1 y Red_2 , y sustituyendo con disoluciones nuevas de las especies Red_1 y Ox_2 . De esta forma, la batería de flujo funciona como una batería de combustible.

2) Utilizando fuentes de energía alternas para transformar las especies Ox_1 y Red_2 a las especies iniciales Red_1 y Ox_2 respectivamente, funcionando como una batería recargable. Cuando las baterías de flujo se utilizan como baterías recargables, es donde las fuentes de energía renovables que muestran intermitencia pueden ser aprovechadas.

Las sustancias utilizadas en las baterías de flujo como Red_1 y Ox_2 deben cumplir ciertos parámetros electroquímicos para poder lograr un funcionamiento óptimo; se necesita que las sustancias utilizadas sean electroquímicamente activas, que presenten reacciones de óxido-reducción estables y reversibles sin reacciones acopladas y que puedan realizar múltiples ciclos. Como el voltaje de las celdas depende de la diferencia de los potenciales de reducción de las especies utilizadas y de las concentraciones de las especies durante el proceso, es indispensable contar con potenciales conocidos, y se necesita que $E^{0'}_{Ox_2} > E^{0'}_{Red_1}$. Además, es necesario conocer la constante de rapidez de transferencia electrónica para modular la velocidad de descarga de la batería.

Entre las sustancias comunes utilizadas en baterías de flujo están compuestos orgánicos, como son las quinonas. Recientemente, se han implementado bipyridinas, en específico la 1,1'-dimetil-4,4'-bipyridina o metil-viologeno en celdas de flujo orgánicas (Goulet y Aziz, 2018; Hu y Liu, 2018). También se ha contemplado usar la familia de 2,2'-bipyridinas en celdas de flujo (Sánchez-Castellanos et al., 2019).

En compuestos de coordinación, estudios muestran que los sistemas $[M(bpy)_3]^{m+}$ y $[M(phen)_3]^{m+}$ pueden funcionar en baterías de flujo, por ejemplo, las especies $[Fe(bpy)_3]^{3+/2+}$ y $[Ni(bpy)_3]^{2+/0}$ (Mun et al., 2012), $[Ru(bpy)_3]^{3+/2+/1+}$ (Skylas-Kazacos, Chakrabarti, Hajimolana, Mjalli, y Saleem, 2011), compuestos de cromo coordinado a tres bpy

funcionalizadas (Cabrera et al., 2015), y $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+/2+}$ y $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+/1+}$ (Chen, Santhanam, y Bard, 1981; Xing, Zhao, y Li, 2015).

4.3 ELECTROQUÍMICA

La electroquímica es la rama de la fisicoquímica que estudia la relación entre la electricidad (movimiento de electrones), como un fenómeno cuantificable y cuantitativo, y los cambios químicos identificables, considerando un movimiento de electrones como el resultado de un cambio químico particular o viceversa. Puede decirse que la electroquímica estudia la interacción entre la energía eléctrica y el cambio químico. La importancia de la electroquímica es innegable, ya que es partícipe en partes fundamentales de la vida humana. Un ejemplo es la electroquímica que es necesaria para la función celular adecuada y la transmisión de señales a través del sistema nervioso. La electroquímica también es vital en una amplia gama de aplicaciones tecnológicas importantes, fundamentales para las sociedades humanas; tales son las baterías, que son importantes no solo para almacenar energía para dispositivos móviles y vehículos, sino que también son una parte fundamental en el uso de tecnologías de conversión de energía renovable.

La electroquímica es una herramienta muy útil al estudiar reacciones que involucran transferencia de electrones. En electroquímica, se relaciona la transferencia de electrones con cambios químicos en átomos, moléculas o sistemas.

En una reacción de reducción química, esquematizada en la ilustración 3, se transfiere un electrón desde Red hacia Ox. Una manera sencilla de explicar por qué ocurre la transferencia electrónica es que el orbital LUMO de Ox se encuentra en un nivel energético menor que el orbital HOMO de

Red, entonces la transferencia electrónica es favorable termodinámicamente; esta diferencia en niveles energéticos es la fuerza motriz de la reacción entre Ox y Red (ilustración 3).

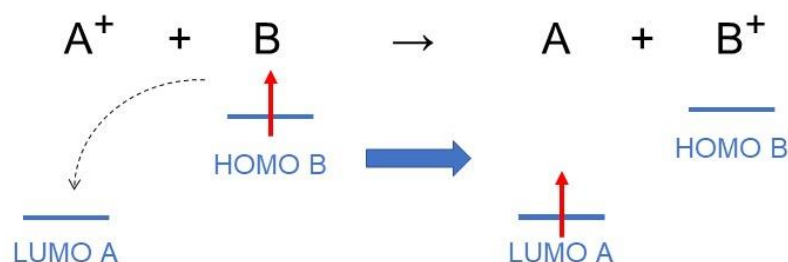


Ilustración 3. Esquema de reacción de óxido-reducción entre las especies A y B. En esta reacción A^+ es un oxidante, que recibe un electrón y se reduce para formar la especie A. B es un reductor, que dona un electrón y se oxida para formar la especie B^+ .

Al llevar a cabo una reacción electroquímica, Ox es reducido por medio de una transferencia de electrones heterogénea desde un electrodo (usualmente platino, oro, mercurio o carbón vítreo). Por medio de una fuente externa de poder (potenciostato), se puede aplicar una diferencia de potencial eléctrico al electrodo para modular su energía. Cuando los electrones en el electrodo tienen una energía mayor que el orbital LUMO de Ox, se dará la transferencia electrónica. De la misma forma, Red puede ser oxidado al modular la energía del electrón en el electrodo de modo que sea menor que la energía del orbital HOMO de éste (ilustración 4). El poder controlar la energía del electrodo de forma que una transferencia electrónica sea favorable es la fuerza motriz para llevar a cabo reacciones óxido-reducción (Elgrishi et al., 2018).

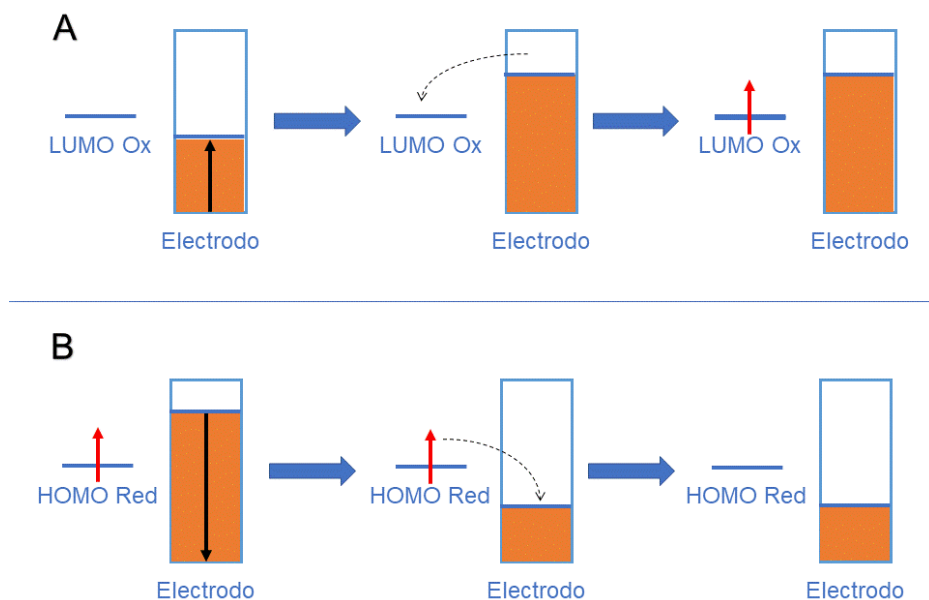


Ilustración 4. A) Proceso de reducción de Ox por medio de un electrodo; B) Proceso de oxidación de Red por medio de un electrodo. La energía del electrodo es controlada por medio de una fuente de poder externa; la energía puede ser modificada de modo que una transferencia electrónica sea favorable. (Elgrishi et al., 2018)

El poder de la electroquímica reside en la simplicidad con la que se controla la fuerza motriz de una reacción y en la facilidad con que se pueden medir los parámetros termodinámicos y cinéticos.

4.3.1 Reversibilidad Química y Electroquímica

Considerando una reacción de reducción de la especie *Ox* en solución, la transferencia electrónica puede ser representada de la forma:



donde *n* es el número estequiométrico de electrones intercambiados en el proceso y *Red* representa la forma reducida en solución de la especie.

Si la especie *Red* puede ser regenerada para formar la especie *Ox* de nuevo, de acuerdo con la ecuación 3,



significa que el producto *Red* generado a partir de *Ox* es estable (en una escala de tiempo del experimento voltamperométrico). La reacción entonces puede ser escrita de la siguiente forma (donde \leftrightarrow indica una reversibilidad):



4.3.1.1 Reversibilidad química

Para definir el grado de reversibilidad química es necesario evaluar si la especie electroquímicamente generada es estable ante reacciones químicas homogéneas seguidas de la reacción de transferencia electrónica. Una reacción química acoplada puede ser expresada de la siguiente forma:



donde *Z* es un producto que, a diferencia de *Red*, no puede ser transformado a *Ox* directamente por una transferencia electrónica. La magnitud de la constante de rapidez química (k_c) determina la proporción de *Red* que se transforma a *Z*. Si k_c tiene un valor grande, el par *Ox/Red* se considera químicamente irreversible dentro de la escala de tiempo del experimento electroquímico. Si el valor de k_c es cero o cercano a zero, el par *Ox/Red* se considera químicamente reversible. Para valores intermedios de k_c , puede decirse que el par *Ox/Red* tiene reversibilidad química limitada (Kelly, 2015).

Es importante notar que la reversibilidad química está relacionada con la velocidad a la cual se conduce el experimento electroquímico. Para una medición lenta, un sistema redox particular puede parecer químicamente irreversible, mientras que una con medición rápida puede observarse que el mismo sistema es químicamente reversible (Graham, 2007).

4.3.1.2 Reversibilidad electroquímica

Considerando el sistema químicamente reversible formado por el par *Ox/Red*, se tienen dos constantes de rapidez correspondientes a las transferencias electrónica (k_{ox} para la transferencia electrónica que resulta en una oxidación y k_{red} para la transferencia electrónica que resulta en una reducción).



La relación entre k_{red} y k_{ox} para dar la constante de rapidez de transferencia electrónica de la reacción, k_s , es la siguiente (Attia, 2018):

$$k_s = k_{red}/k_{ox} \quad \text{Ecuación 7}$$

La interpretación de k_s es la medida de la capacidad cinética de un par redox. Un sistema con k_s grande indica que la transferencia de electrones es rápida y se logrará el equilibrio en una escala de tiempo del experimento electroquímico y puede decirse que la reacción es electroquímicamente reversible. Un sistema con k_s indica que la transferencia electrónica es lenta y el equilibrio se alcanzará en una escala de tiempo fuera de la escala del experimento electroquímico y puede decirse que la reacción es electroquímicamente irreversible. Valores de k_s intermedios indican procesos electroquímicamente cuasi-reversibles (Kelly, 2015).

Los rangos comúnmente aceptados para k_s son (Kelly, 2015):

- $k_s > 0.020$ cm/s Reacción electroquímicamente reversible
- $0.020 > k_s > 5 \times 10^{-5}$ cm/s Reacción electroquímicamente cuasi-reversible
- $k_s < 5 \times 10^{-5}$ cm/s Reacción electroquímicamente irreversible

De igual forma que con la reversibilidad química, la reversibilidad electroquímica depende de la velocidad a la cual se conducen los experimentos electroquímicos.

4.3.2 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica (CV) es una técnica de análisis electroquímico donde el potencial impuesto en el electrodo cambia de forma lineal con respecto al tiempo en forma cíclica (ilustración 5), y se mide como respuesta el cambio en corriente.

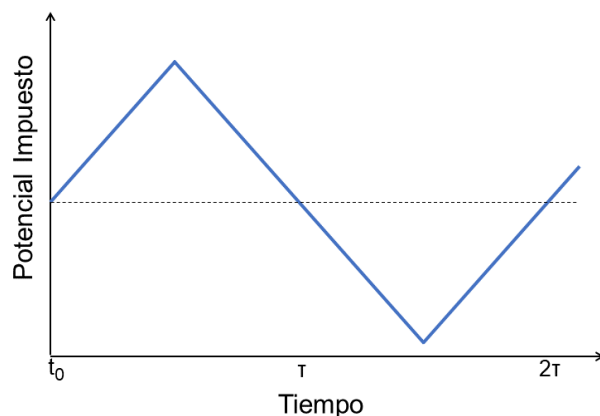


Ilustración 5. Ejemplo de variación del potencial impuesto con respecto al tiempo en un estudio de voltamperometría cíclica. Barrido anódico.

El cambio de potencial impuesto en el electrodo en función del tiempo es conocido como velocidad de barrido (ν) y por lo general se reporta en V/s.

De acuerdo a la convención de la IUPAC, cuando el potencial comienza a cambiar en sentido positivo, se denomina barrido anódico; cuando el potencial comienza a cambiar en sentido negativo, se denomina barrido catódico (Elgrishi *et al.*, 2018). Dentro de esta misma convención las corrientes positivas se asocian a procesos de oxidación y las negativas a los de reducción.

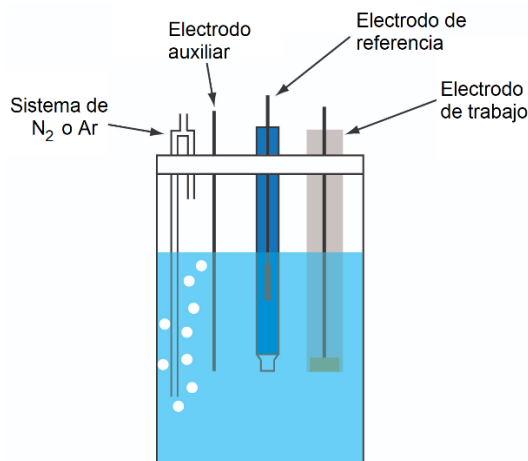


Ilustración 6. Esquema de celda de tres electrodos donde se llevan a cabo estudios de CV.

Para realizar estudios de voltamperometría cíclica se utiliza un sistema de 3 electrodos (ilustración 6). Este sistema consiste en un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia y un electrodo auxiliar. El electrodo de trabajo es el electrodo al cual se le impone un potencial y es donde se llevan a cabo los procesos de oxidación o reducción que desea estudiar. El electrodo de trabajo debe ser de superficie uniforme, área conocida e inerte y puede ser de diferentes materiales, por ejemplo: de platino, oro, mercurio o carbón vítreo. El electrodo de referencia es un sistema rédox que actúa como un electrodo no polarizable y con potencial conocido que puede medirse y establece la referencia del sistema. El electrodo auxiliar conduce la electricidad a través de la disolución electrolítica hasta el electrodo de trabajo, por lo que la corriente fluye a través del electrodo

de trabajo y el electrodo auxiliar. Estos tres electrodos deben estar sumergidos en la disolución del analito a estudiar. Esta disolución contiene, además, un electrolito soporte de concentración mayor a la del analito; el electrolito soporte permite que la corriente fluya a través de la celda y minimiza la resistencia del sistema. A menudo se tiene un sistema de nitrógeno o argón con el fin de quitar oxígeno que exista disuelto en la disolución (Elgrishi et al., 2018).

Al hacer voltamperometría cíclica se mide la corriente del sistema entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar mientras que el potencial se mide entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. Estos datos son graficados como corriente en función del potencial impuesto y esta gráfica es llamada voltamperograma (ilustración 7).

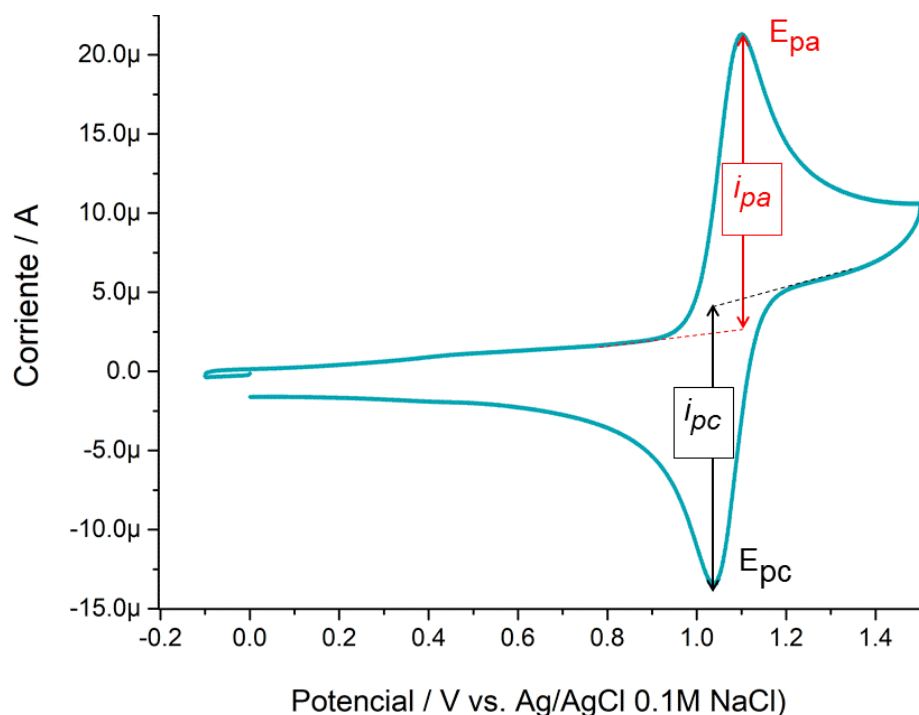


Ilustración 7. Voltamperograma cíclico de la oxidación y reducción reversible de $[Co(bpy)_3]^{2+}$ en MeCN 0.1 mol/L nBu_4NPF_6 con velocidad de barrido 0.5 V/s, barrido anódico. ET= carbón vítreo, ER= electrodo de Ag/AgCl 0.1 M NaCl, ET= alambre de platino.

En un estudio de voltamperometría cíclica, cuando el sistema es rápido y reversible, los procesos que ocurren pueden ser explicadas con la ecuación de Nernst (ecuación 8), donde: E es el potencial del sistema, E° es el potencial estándar de reducción del sistema estudiado, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura, n es el número de electrones que intercambia el sistema, F es la constante de Faraday, $[Ox]$ y $[Red]$ son las concentraciones molares del analito sobre la superficie del electrodo en su forma oxidada y reducida respectivamente (Elgrishi et al., 2018).

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} = E^\circ + 2.3026 \frac{RT}{nF} \log_{10} \frac{[Ox]}{[Red]} \quad \text{Ecuación 8}$$

A temperatura ambiente (25°C), el factor $\frac{RT}{F}$ puede ser considerado una constante, y sustituyendo potencial estándar de reducción por potencial formal $E^{\circ'}$ (potencial específico correspondiente a las condiciones del sistema), la ecuación puede simplificarse (ecuación 9) (Elgrishi et al., 2018).

$$E = E^{\circ'} + \frac{0.059V}{n} \log_{10} \frac{[Ox]}{[Red]} \quad \text{Ecuación 9}$$

La ecuación de Nernst es una herramienta útil para conocer los cambios de concentración del sistema electroquímico con respecto al potencial. Por ejemplo, en un sistema en equilibrios cuando el potencial del sistema sea igual al potencial formal, $E = E^{\circ'}$, las concentraciones deben ser $[Ox] = [Red]$.

Cuando se modifica el potencial del electrodo de trabajo al hacer voltamperometría cíclica, la concentración de la especie en disolución cerca del electrodo cambia con el tiempo de acuerdo con la ecuación de

Nernst. Cuando se cambia el potencial del electrodo de forma que sea mayor que $E^{\circ'}$, *Red* será oxidado a *Ox* en el electrodo, lo cual resulta en la medición de corriente eléctrica y la concentración de *Red* en la superficie del electrodo disminuye mientras que la concentración de *Ox* aumenta. El transporte de materia en estudios de voltamperometría cíclica es controlado por difusión cuando el electrodo es estático, por lo que la corriente generada en la oxidación caerá al terminarse la concentración de *Red* en el electrodo. Al revertir el potencial impuesto al electrodo de trabajo hasta llegar a un potencial menor que $E^{\circ'}$, la especie *Ox* generada anteriormente será reducida para formar *Red*.

Estos procesos son observables en el voltamperograma obtenido (ilustración 7), donde las secciones cóncavas de la gráfica indican procesos de oxidación y las secciones convexas de la gráfica indican procesos de reducción. Los puntos de potencial donde en la función hay máximos y mínimos, denominados E_{pa} y E_{pc} respectivamente, indican zonas donde ya no se puede transformar más sustancia siempre y cuando el sistema sea rápido. El potencial formal de reducción, también conocido como potencial de media onda) puede ser calculado como el promedio de E_{pa} y E_{pc} (ecuación 10).

$$E^{\circ'} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad \text{Ecuación 10}$$

Si el proceso de reducción es reversible química y electroquímicamente, la diferencia entre los potenciales de pico anódico y catódico, denominada ΔE_p , a 25 °C ($2.22 RT / n F$) está denominada por la ecuación 11, donde n es el número de electrones intercambiados en el proceso (Bard y Faulkner, 2001).

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{56.5 \text{ mV}}{n} \quad \text{Ecuación 11}$$

La corriente generada por los procesos de oxidación y reducción, denominados i_{pa} y i_{pc} respectivamente, son descritos por la ecuación de Randles–Sevcik (ecuación 12), donde i_p es la corriente máxima ya sea anódica (a) o catódica (c), A es el área del electrodo, D es el coeficiente de difusión, C es la concentración molar. A 25°C y sustituyendo las constantes, la ecuación de Randles–Sevcik puede ser simplificada (ecuación 13). La reversibilidad de una reacción está dada por la relación entre i_{pa}/i_{pc} ; en sistemas ideales esta relación es 1 (Bard y Faulkner, 2001).

$$i_p = 0.4463nFAC \left(\frac{nFvD}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ecuación 12}$$

$$i_p = 268600 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad \text{Ecuación 13}$$

La reversibilidad electroquímica se refiere a la cinética de transferencia de electrones entre el electrodo y el analito. Cuando la transferencia de electrones tiene una barrera energética baja (reversibilidad electroquímica), el equilibrio químico dictado por la ecuación de Nernst (ecuación 9) se establece inmediatamente después de cualquier cambio en el potencial aplicado. Por el contrario, cuando existe una alta barrera para la transferencia de electrones (irreversibilidad electroquímica), las reacciones de transferencia de electrones son lentas y se requieren potenciales más negativos (o positivos) para observar las reacciones de reducción (u oxidación). La reversibilidad de una reacción está dada por la relación entre i_{pa} / i_{pc} ; en sistemas ideales con reversibilidad

electroquímica esta relación es 1. Los sistemas que presentan reversibilidad electroquímica son llamados sistemas nernstianos (Elgrishi et al., 2018).

En ocasiones, la cinética de las reacciones estudiadas se aleja de la ideal, lo cual ocasiona cambios en el voltamperograma obtenido al hacer estudios de voltamperometría cíclica. En algunos casos, el voltamperograma se modifica por transferencia lenta de electrones. Además, puede ocurrir que las transferencias de electrones se acoplen a reacciones químicas (por ejemplo: isomerización, disociación, asociación, etcétera) o que ocurran otros fenómenos como el depósito de alguna especie sobre el electrodo. Algunas especies pueden presentar múltiples procesos de oxidación o reducción. La voltamperometría cíclica puede proporcionar información útil para todos los casos mencionados.

4.3.3 Mecanismos de transferencia electrónica

Los mecanismos de las reacciones de transferencia electrónica generalmente se clasifican en mecanismos de esfera interna y mecanismos de esfera externa (Weaver y Anson, 1976).

Las reacciones de esfera externa son aquéllas donde las esferas de coordinación no sufren cambios durante el proceso de transferencia de carga, mientras que en las reacciones de esfera interna, la transferencia electrónica ocurre mediante un ligante compartido por ambas especies coordinadas (Tanimoto y Ichimura, 2013).

En el caso de las reacciones electroquímicas, estas interacciones ocurren a nivel de la superficie del electrodo. Se pueden distinguir como de esfera externa a aquellos procesos donde la transferencia electrónica del producto o reactivo de la reacción con el electrodo ocurre en un plano

separado por al menos una capa de disolvente del electrodo (ilustración 8, A); por lo tanto, las interacciones reactivo-electrodo son débiles (Tanimoto y Ichimura, 2013; Weaver y Anson, 1976).

Por otra parte, las reacciones de esfera interna involucran una interacción importante con el electrodo, normalmente adsorción específica, con la superficie de electrodo (ilustración 8, B); esto ya que la transferencia electrónica se lleva a cabo a través de un ligando adsorbido en el electrodo (Tanimoto y Ichimura, 2013; Weaver y Anson, 1976).

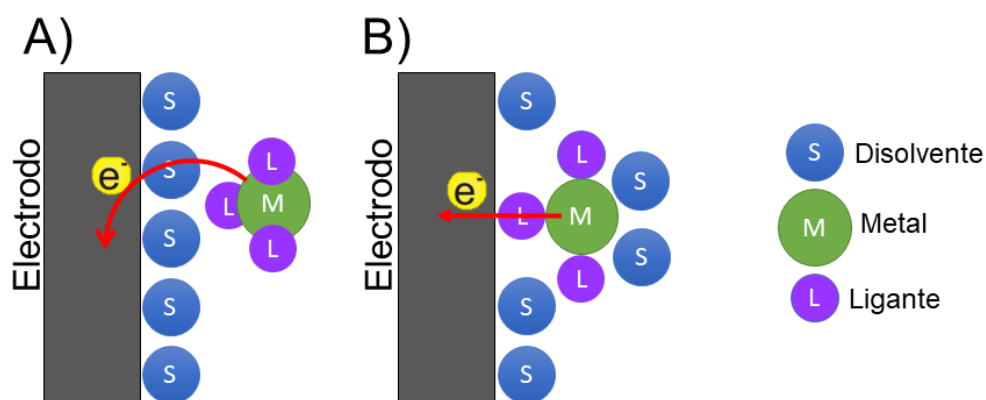


Ilustración 8. Esquema del mecanismo de reacciones electroquímicas: A) mecanismo de esfera externa; B) mecanismo de esfera interna. (Tanimoto y Ichimura, 2013; Weaver y Anson, 1976).

4.4 BIPIRIDINA Y FENANTROLINA

Las moléculas 2,2'-bipiridina (bpy) y 1,10-fenantrolina (phen) (ilustración 9) corresponden a un amplio grupo de moléculas orgánicas que contienen el grupo aromático diimina (=N-C-C-N=) y dos átomos de nitrógeno, cada uno en un heterociclo aromático. El ligante bpy está compuesto por dos ciclos aromáticos, mientras que phen está compuesto por tres ciclos aromáticos. Ambas sustancias son sólidos cristalinos blancos solubles en múltiples disolventes orgánicos.

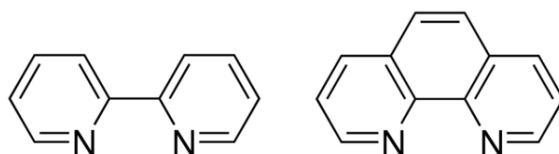
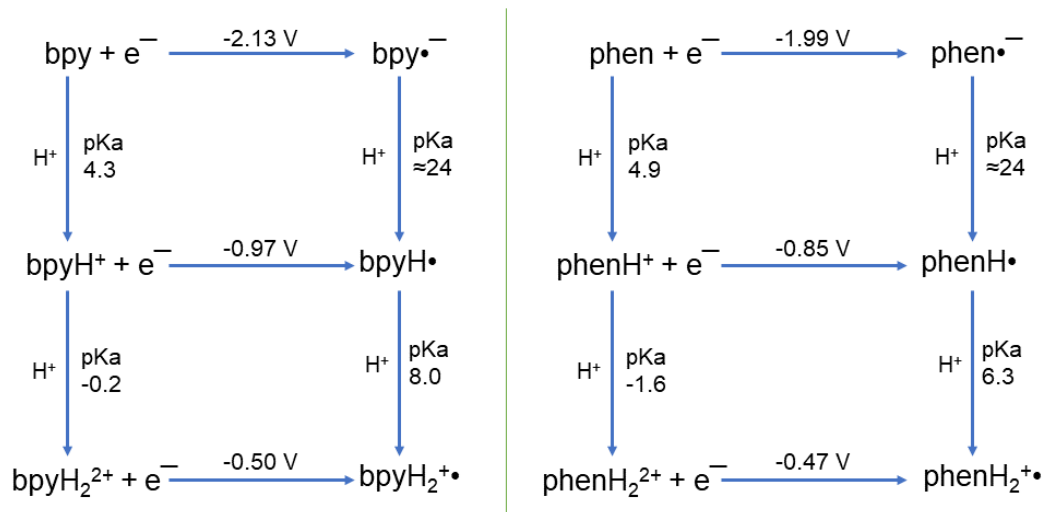


Ilustración 9. Estructuras moleculares de bpy (izquierda) y phen (izquierda).

4.4.1 Propiedades generales

Ambas sustancias tienen propiedades similares. La basicidad de ambas sustancias es comparable, con valores de pK_{a1} para primera protonación de 4.9 y 4.3 para phen y bpy respectivamente. Los valores de pK_{a2} para segunda protonación, -1.6 y -0.2 para phen y bpy respectivamente, muestra que es más difícil aceptar un segundo protón para phen (McBryde, 1978).



Esquema 1. Equilibrios de óxido-reducción y acidez para bpy (izquierda) y phen (derecha) con sus respectivos valores de pK_a y primer potencial de reducción (Krishnan et al., 1983). Las mediciones fueron realizadas en agua por medio de fotólisis y radiólisis de pulsos. El segundo proceso de reducción no se incluye por tratarse de valores muy negativos y de escasas observaciones en disolventes convencionales.

Ambas sustancias son electroactivas, es decir, presentan procesos de reducción, aceptando uno o dos electrones, en procesos independientes

o de forma simultánea (dependiendo del medio en el que se encuentren). Los equilibrios químicos óxido-reducción y ácido-base, son interdependientes; la especiación depende del nivel de acidez (en agua, pH), para bpy y phen. Dichos equilibrios se encuentran representados en el esquema 1 (Krishnan, Creutz, Schwarz, y Sutin, 1983).

4.4.2 Compuestos de coordinación

Los ligantes bpy y phen son conocidos por formar compuestos de coordinación de gran estabilidad con metales de transición, tanto en estados de oxidación comunes para dichos metales como en bajos estados de oxidación (Carlin, 1967). Se conocen compuestos metálicos con 1, 2 ó 3 ligantes bpy o phen. Ambos ligantes tienen dos átomos de nitrógeno que pueden formar enlaces de coordinación con metales, por lo que los ligantes son considerados bidentados (ilustración 10).

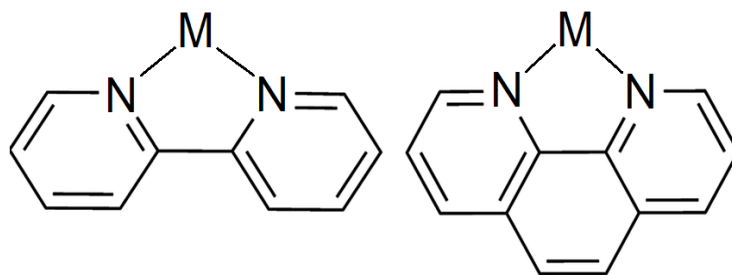


Ilustración 10. Representación de los enlaces de coordinación con un solo ligante, formados por bpy (izquierda) y phen (derecha) con metales (M)

Por lo general, dichos compuestos forman quelatos al coordinar con ambos nitrógenos de los ligantes, formando ciclos de 5 miembros (ilustración 11). La alta estabilidad de los quelatos metálicos formados por estos ligantes se atribuye al enlace dn-pn entre los orbitales del metal y los orbitales del ligante (Kalyanasundaram, 1982).

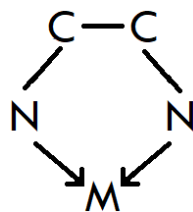


Ilustración 11. Compuesto quelato: ciclo de 5 átomos formado en compuestos de coordinación metálicos con ligantes bpy o phen.

En estado sólido tanto como en disolución, bpy se encuentra en forma trans-plano, aunque al coordinarse con metales puede encontrarse en forma *cis*-plano o *cis* con torsión entre el enlace 2-2' (Nakamoto, 1960). El ligante phen se presenta siempre en forma *cis*-plano.

4.4.2.1 Compuestos de forma $[M(\text{bpy})_3]^{m+}$ o $[M(\text{phen})_3]^{m+}$

Los complejos con tres bpy o phen son conocidos por un conjunto amplio de metales y estados de oxidación, aunque tienden a ser más comunes para los estados de oxidación formal más bajos (Constable, 1989).

Los compuestos $[M(\text{bpy})_3]^{m+}$ son conocidos por existir en compuestos donde el metal al que están coordinados presenta múltiples estados de oxidación. En especial, pueden encontrarse en compuestos donde el estado de oxidación del metal es más bajo que los estados de oxidación más comunes de éste (Bowman, England, Sproules, Weyhermüller, y Wieghardt, 2013). La principal interacción entre el metal y los ligantes resulta de la interacción entre orbitales vacíos en el metal y el par de electrones libre de los nitrógenos de bpy y phen. También relevantes son los orbitales llenos π y vacíos π^* de los anillos aromáticos en los ligantes. Dependiendo de las energías de los orbitales del metal, la combinación de estos orbitales puede resultar en aceptación de densidad electrónica en los orbitales π^* o en retrodonación por parte de los orbitales π (Constable,

1989). En la ilustración 12 se muestran los orbitales moleculares más significativos planteados para el compuesto $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

La existencia de compuestos donde el metal central se encuentra con bajo estado de oxidación ha llevado al cuestionamiento del enlace que existe entre los ligantes y el metal, y la naturaleza de la carga de los ligantes en dichos compuestos. En algunos compuestos ha sido afirmado que los ligantes presentan carga negativa y el metal tiene una carga formal positiva (lo cual habla de un extremo de retrodonación por parte del metal hacia los ligantes), como es el caso del compuesto $[\text{Ti}(\text{bpy})_3]^0$ donde se tiene un titanio III y tres ligantes con carga negativa (*i.e.* tres bpy reducidas, en lugar de un titanio elemental y tres bpy neutras) (Flamini y Giuliani, 1986). En otros compuestos, se afirma que la retrodonación es mínima entre los ligantes y el metal, los ligantes son neutros, como es el caso de los compuestos $[\text{M}(\text{bpy})_3]^{m+}$ y $[\text{M}(\text{phen})_3]^{m+}$, donde $\text{M}=\text{Co}$ (III), Co (II), Co (I), Ni (II) y $m=0,1,2,3$ (England et al., 2015).

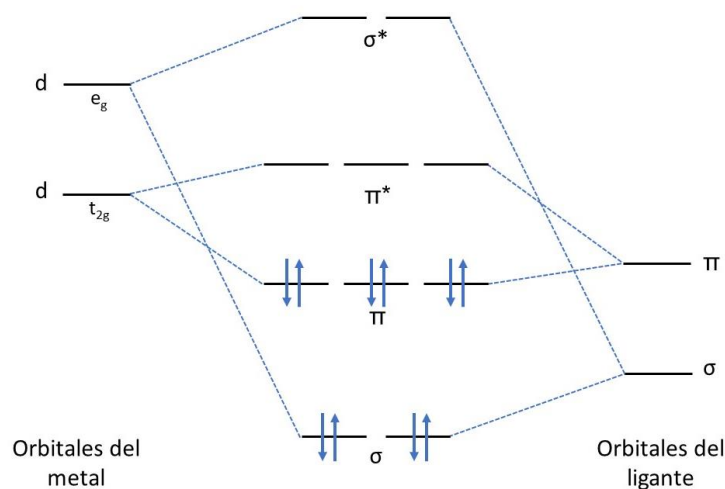


Ilustración 12. Diagrama de orbitales moleculares más significativo propuesto para el compuesto $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

Los compuestos metálicos con tres ligantes bpy o tres ligantes phen por lo general son coloridos. Por ejemplo, los complejos con hierro, tanto de

bpy como phen, son intensamente coloridos e incluso son empleados en técnicas analíticas colorimétricas de detección de hierro. El color intenso de estos compuestos de hierro, en gran parte se debe a las transiciones del tipo transferencia de carga metal-ligante (MLCT), que se dan por lo general entre orbitales $t_{2g} \rightarrow \pi^*$ o $e_g \rightarrow \pi^*$ (Hanazaki y Nagakura, 1969).

En los compuestos de forma $[M(\text{bpy})_3]^{m+}$ o $[M(\text{phen})_3]^{m+}$, por lo general los ligantes generan desdoblamiento de campo cristalino con energía suficiente para inducir apareamiento de espines, por lo que los compuestos generados tienden a ser de bajo espín (Constable, 1989). La geometría de los compuestos $[M(\text{bpy})_3]^{m+}$ / $[M(\text{phen})_3]^{m+}$ tienen un arreglo octaédrico, pero debido al carácter quelatante de los ligantes se tiene una simetría D_3 .

4.5 REFERENCIAS DEL CAPÍTULO

- Attia, P. M. (2018). Chemical and electrochemical reversibility. *Batteries, electrochemistry, machine learning, and more*. Recuperado de https://petermattia.com/cyclic_voltammetry_simulation/reversibility.html
- Bard, A. J., y Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. Wiley. ISBN: 978-0-470-45253-0.
- Bowman, A. C., England, J., Sproules, S., Weyhermüller, T., y Wieghardt, K. (2013). Electronic Structures of Homoleptic $[\text{Tris}(2,2'\text{-bipyridine})\text{M}]^n$ Complexes of the Early Transition Metals ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$; $n = 1+, 0, 1-, 2-, 3-$): An Experimental and Density Functional Theoretical Study. *Inorganic Chemistry*, 52(4), 2242–2256. <https://doi.org/10.1021/ic302799s>

- Cabrera, P. J., Yang, X., Suttill, J. A., Brooner, R. E. M., Thompson, L. T., y Sanford, M. S. (2015). Evaluation of Tris-Bipyridine Chromium Complexes for Flow Battery Applications: Impact of Bipyridine Ligand Structure on Solubility and Electrochemistry. *Inorganic Chemistry*, 54(21), 10214–10223.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01328>
- Carlin, R. L. (1967). An introduction to transition-metal chemistry: Ligand field theory (Orgel, Leslie E.). *Journal of Chemical Education*, 44(7), A609. <https://doi.org/10.1021/ed044pA609.1>
- Chen, Y. D., Santhanam, K. S. V, y Bard, A. J. (1981). Solution Rédox Couples for Electrochemical Energy Storage: I . Iron (III)-Iron (II) Complexes with O-Phenanthroline and Related Ligands. *Journal of The Electrochemical Society*, 128(7), 1460–1467.
<https://doi.org/10.1149/1.2127663>
- Constable, E. C. (1989). Homoleptic Complexes of 2,2'-Bipyridine. *Advances in Inorganic Chemistry*, 34(C), 1–63.
[https://doi.org/10.1016/S0898-8838\(08\)60014-8](https://doi.org/10.1016/S0898-8838(08)60014-8)
- Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., y Dempsey, J. L. (2018). A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95(2), 197–206.
<https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>
- England, J., Bill, E., Weyhermü, T., Neese, F., Atanasov, M., y Wieghardt, K. (2015). Molecular and Electronic Structures of Homoleptic Six-Coordinate Cobalt(I) Complexes of 2,2':6',2"-Terpyridine, 2,2'-Bipyridine, and 1,10-Phenanthroline. An Experimental and Computational Study. *Inorganic Chemistry*, 54, 12002–12018. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02415>
- Flamini, A., y Giuliani, A. M. (1986). On the oxidation state of titanium in the complex Ti(bpy)₃. *Inorganica Chimica Acta*, 112(1), L7–L9.
[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)85649-2](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)85649-2)
- Goulet, M.-A., y Aziz, M. J. (2018). Flow Battery Molecular Reactant Stability Determined by Symmetric Cell Cycling Methods. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(7), A1466–A1477.
<https://doi.org/10.1149/2.0891807jes>

- Grahamn, D. (2017). Electrochemical Reversibility. *Standard Operating Procedures for Cyclic Voltammetry*. Recuperado de <https://sop4cv.com/chapters/ElectrochemicalReversibility.html>
- Hanazaki, I., y Nagakura, S. (1969). Electronic structure of the tris(α,α' -dipyridyl)iron(II) ion. *Inorganic Chemistry*, 8(3), 648–654. <https://doi.org/10.1021/ic50073a047>
- Hu, B., y Liu, T. L. (2018). Two electron utilization of methyl viologen anolyte in nonaqueous organic redox flow battery. *Journal of Energy Chemistry*, 27(5), 1326–1332. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.02.014>
- Kalyanasundaram, K. (1982). Photophysics, photochemistry and solar energy conversion with tris(bipyridyl)ruthenium(II) and its analogues. *Coordination Chemistry Reviews*, 46, 159–244. [https://doi.org/10.1016/0010-8545\(82\)85003-0](https://doi.org/10.1016/0010-8545(82)85003-0)
- Kelly, R. S, Gross, E. (2013). Analytical Electrochemistry: Reversibility – Chemical vs. Electrochemical. *Analytical Sciences Digital Library*. Recuperado de https://www.asdlib.org/onlineArticles/ecourseware/Kelly_Potentiometry/PDF-4-Reversibility.pdf
- Krishnan, C. V, Creutz, C., Schwarz, H. A., y Sutin, N. (1983). Reduction potentials for 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline couples in aqueous solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 105(17), 5617–5623. <https://doi.org/10.1021/ja00355a015>
- McBryde, W. A. E. (1978). A critical review of equilibrium data for proton- and metal complexes of 1,10-phenanthroline, 2,2'-bipyridyl and related compounds. *Pergamon*, 1-17. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-022344-5.50004-8>
- Mun, J., Lee, M.-J., Park, J.-W., Oh, D.-J., Lee, D.-Y., y Doo, S.-G. (2012). Non-Aqueous Redox Flow Batteries with Nickel and Iron Tris(2,2'-bipyridine) Complex Electrolyte. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 15(6), A80–A82. <https://doi.org/10.1149/2.033206esl>
- Nakamoto, K. (1960). Ultraviolet spectra and structures of 2,2'-bipyridine and 2,2',2''-terpyridine in aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 64(10), 1420–1425. <https://doi.org/10.1021/j100839a014>

- Nicholson, R. S., y Shain, I. (1964). Theory of Stationary Electrode Polarography. Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems. *Analytical Chemistry*, 36(4), 706–723. <https://doi.org/10.1021/ac60210a007>
- Rugolo, J., y Aziz, M. J. (2012). Electricity storage for intermittent renewable sources. *Energy Environmental Science*, 5(5), 7151–7160. <https://doi.org/10.1039/C2EE02542F>
- Sánchez-Castellanos, M., Flores-Leonar, M. M., Mata-Pinzón, Z., Laguna, H. G., García-Ruiz, K. M., Rozenel, S. S., Amador-Bedolla, C. (2019). Theoretical exploration of 2{,}2'-bipyridines as electro-active compounds in flow batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(28), 15823–15832. <https://doi.org/10.1039/C9CP03176F>
- Skyllas-Kazacos, M., Chakrabarti, M. H., Hajimolana, S. A., Mjalli, F. S., y Saleem, M. (2011). Progress in Flow Battery Research and Development. *Journal of The Electrochemical Society*, 158(8), R55–R79. <https://doi.org/10.1149/1.3599565>
- Tanimoto, S., y Ichimura, A. (2013). Discrimination of Inner- and Outer-Sphere Electrode Reactions by Cyclic Voltammetry Experiments. *Journal of Chemical Education*, 90(6), 778–781. <https://doi.org/10.1021/ed200604m>
- Weaver, M. J., y Anson, F. C. (1976). Distinguishing between inner- and outer-sphere electrode reactions. Reactivity patterns for some chromium(III)-chromium(II) electron-transfer reactions at mercury electrodes. *Inorganic Chemistry*, 15(8), 1871–1881. <https://doi.org/10.1021/ic50162a026>
- Xing, X., Zhao, Y., y Li, Y. (2015). A non-aqueous redox flow battery based on tris(1,10-phenanthroline) complexes of iron(II) and cobalt(II). *Journal of Power Sources*, 293, 778–783. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.06.016>

5 METAS

5.1 METAS GENERALES

Medir experimentalmente parámetros fisicoquímicos de seis compuestos de coordinación de 3 metales de la primera serie de transición con bipyridina y fenantrolina y relacionar los parámetros obtenidos con la viabilidad de estos compuestos en el uso de componentes óxido-reducción en baterías de flujo.

5.2 METAS PARTICULARES

- Sintetizar seis compuestos de coordinación de la forma $[M^{II}(L)_3]^{2+}$, donde M = Fe, Co, Ni y L= bpy, phen a partir de sales de los metales.
- Establecer los procesos rédox de los compuestos estudiados, identificando los cambios en estados de oxidación y el número de electrones asociados por medio de estudios de voltamperometría cíclica y revisión en literatura.
- Determinar el tipo de transferencia electrónica asociado con los procesos rédox encontrados para los seis compuestos de coordinación.
- Calcular el parámetro termodinámico $E_{1/2}$ para los procesos rédox encontrados en los seis compuestos de coordinación con uso de la teoría de Nernst.
- Identificar una transferencia electrónica para comparar que ocurra de forma similar en todos los compuestos y en donde el mecanismo de transferencia electrónica sea de esfera externa.
- Calcular los parámetros cinéticos k_s y λ_t para el proceso rédox encontrado en los seis compuestos de empleando la teoría de Marcus-Hosh.

6 DESARROLLO EXPERIMENTAL

6.1 SÍNTESIS

6.1.1 *Compuestos de hierro.*

Para la síntesis de $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ (**1**) se siguió el procedimiento informado en la literatura (Decurtins *et al.* 1993) con ligeras modificaciones, donde se disolvió cloruro de hierro (II) tetrahidratado (2.0000 g, 1.01×10^{-2} mol) en 5 mL de agua destilada y previamente burbujeada con nitrógeno por aproximadamente 5 minutos y se le agregó una disolución de bpy (5.6000 g, 3.52×10^{-2} mol) previamente disuelta en 10 mL de etanol. Se dejó reaccionar por 30 minutos a temperatura 40°C bajo atmósfera de nitrógeno, durante el cual la disolución cambió de color azul pálido a rojo intenso. Pasado el tiempo de reacción, se dejó enfriar y posteriormente se añadió una disolución saturada de NH_4PF_6 , lo cual generó la formación de un sólido rojo cristalino y la disolución se tornó incolora. Los cristales fueron filtrados a vacío y lavados con agua y etanol frío. Se obtuvo un rendimiento de 98%.

Para la síntesis de $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{PF}_6)_2$ (**2**) se siguió el mismo procedimiento anteriormente descrito, con la única variación de añadir una disolución de phen (6.3500 g, 3.52×10^{-2} mol) disuelta previamente en etanol a la disolución acuosa de cloruro de hierro (II). Se dejó reaccionar por 30 minutos a temperatura 40°C bajo atmósfera de nitrógeno, durante el cual la disolución cambió de color azul pálido a rojo intenso. Pasado el tiempo de reacción, se dejó enfriar y posteriormente se añadió una disolución saturada de NH_4PF_6 , lo cual generó la formación de un sólido rojo cristalino y la disolución se tornó incolora. Los cristales fueron filtrados a vacío y lavados con agua y etanol frío. Se obtuvo un rendimiento de 95%.

Los compuestos fueron identificados con estudios de análisis elemental y los resultados obtenidos se encuentran en la tabla 2.

Tabla 2. Resultados de estudio de análisis elemental para los compuestos (1) y (2), comparado con el valor teórico.

Compuesto		%C	%H	%N
(1)	Teórico	44.25	2.97	10.32
	Experimental	44.2	2.82	10.66
(2)	Teórico	48.78	2.73	9.48
	Experimental	48.4	2.685	9.715

6.1.2 Compuestos de cobalto.

Para la síntesis de $[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ (**3**), se siguió el procedimiento informado en la literatura (Leventis y Gao 2002), con ligeras modificaciones, donde se disolvió cloruro de cobalto (II) dihidratado (1.6600 g, 1.00×10^{-2} mol) en 5 mL de agua destilada y se le agregó una disolución de bpy (5.6000 g, 3.52×10^{-2} mol) previamente disuelta en 10 mL de etanol. Se dejó reaccionar por 15 minutos a temperatura 40°C bajo atmósfera de nitrógeno, durante el cual la disolución cambió de color morado a incoloro. Pasado el tiempo de reacción, se dejó enfriar y posteriormente se añadió una disolución saturada de NH_4PF_6 , lo cual generó la formación de un sólido blanco-amarillo cristalino. Los cristales fueron filtrados a vacío y lavados con agua y etanol frío. Se obtuvo un rendimiento de 95%.

Para la síntesis de $[\text{Co}(\text{phen})_3](\text{PF}_6)_2$ (**4**) se siguió el mismo procedimiento anteriormente descrito, con la única variación de añadir una disolución de phen (6.3500 g, 3.52×10^{-2} mol) disuelta previamente en etanol a la disolución acuosa de cloruro de cobalto (II). Se dejó reaccionar por 10

minutos a temperatura 40°C bajo atmósfera de nitrógeno, durante el cual la disolución cambió de color morado a incoloro. Pasado el tiempo de reacción, se dejó enfriar y posteriormente se añadió una disolución saturada de NH_4PF_6 , lo cual generó la formación de un sólido blanco cristalino. Los cristales fueron filtrados a vacío y lavados con agua y etanol frío. Se obtuvo un rendimiento de 93%.

Los compuestos fueron identificados con estudios de análisis elemental y los resultados obtenidos se encuentran en la tabla 3.

Tabla 3 Resultados de estudio de análisis elemental para los compuestos (3) y (4), comparado con el valor teórico.

Compuesto		%C	%H	%N
(3)	Teórico	44.08	2.96	10.28
	Experimental	43.78	2.99	10.76
(4)	Teórico	48.61	2.72	9.45
	Experimental	48.06	2.75	9.68

6.1.3 Compuestos de níquel.

Para la síntesis de $[\text{Ni}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ (**5**) se siguió el procedimiento informado en literatura (Griend *et al.* 2008) con ligeras modificaciones, donde se disolvió cloruro de níquel (II) hexahidratado (2.3700 g, 1.00×10^{-2} mol) en 5 mL de agua destilada y se le agregó una disolución de bpy (5.6000 g, 3.52×10^{-2} mol) previamente disuelta en 10 mL de etanol. Se dejó reaccionar por 10 minutos a temperatura ambiente, tiempo durante el cual la disolución cambió de color verde a rosa pálido. Pasado el tiempo de reacción, se dejó enfriar y posteriormente se añadió una disolución saturada de NH_4PF_6 , lo cual generó la formación de un

sólido color rosa pálido. El sólido fue filtrado a vacío y lavado con agua y etanol frío. Se obtuvo un rendimiento de 94%.

Para la síntesis de $[\text{Ni}(\text{phen})_3](\text{PF}_6)_2$ (**6**) se siguió el mismo procedimiento anteriormente descrito, con la única variación de añadir una disolución de phen (6.3500 g, 3.52×10^{-2} mol) disuelta previamente en etanol a la disolución acuosa de cloruro de níquel (II). Se dejó reaccionar por 10 minutos a temperatura ambiente, tiempo durante el cual la disolución cambió de color verde a rosa pálido-incoloro. Pasado el tiempo de reacción, se dejó enfriar y posteriormente se añadió una disolución saturada de NH_4PF_6 , lo cual generó la formación de un sólido color rosa pálido. El sólido fue filtrado a vacío y lavado con agua y etanol frío. Se obtuvo un rendimiento de 92%.

Los compuestos fueron identificados con estudios de análisis elemental y los resultados obtenidos se encuentran en la tabla 4.

Tabla 4. Resultados de estudio de análisis elemental para los compuestos (5) y (6), comparado con el valor teórico.

Compuesto		%C	%H	%N
(5)	Teórico	44.09	2.96	10.28
	Experimental	44.32	2.97	10.55
(6)	Teórico	48.62	2.72	9.45
	Experimental	48.48	2.725	9.845

6.2 ANÁLISIS ELEMENTAL

Los estudios de análisis elemental se realizaron en el laboratorio de la USAI, de la Facultad de Química, UNAM. Se utilizó el equipo analizador Perkin Elmer 2400 para CHNS, utilizando cistina como compuesto de

calibración. Se determinó mediante la oxidación completa de la muestra formando los gases correspondientes, de esta manera se estableció el porcentaje relativo de los elementos H, C, N.

6.3 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

6.3.1 Instrumentación

Para los estudios electroquímicos se utilizó un potenciostato/galvanostato marca Metrohm Autolab, modelo PGSTAT100N AUTOLAB 100N. Se utilizó el software NOVA 2.0 desarrollado por Metrohm Autolab, con uso de una computadora como interfaz de comunicación.

6.3.2 Voltamperometría cíclica

Para los estudios de voltamperometría cíclica se montaron celdas con sistema de 3 electrodos: electrodo de trabajo de carbón vítreo (3 mm diámetro); electrodo de Ag/AgCl, KCl 0.1 mol/L como electrodo de pseudo-referencia; electrodo auxiliar alambre de platino en disolución en acetonitrilo 0.1 TBAPF₆ mol/L. El electrodo de trabajo fue pulido con polvo de diamante 0.25 μm, antes de realizar los experimentos y entre cada estudio. Para todos los estudios, a menos que se especifiquen diferentes condiciones, se compensó la caída óhmica por medio del método retroalimentación positiva, utilizando un valor de compensación entre 95-98%.

Para los compuestos **(1)**, **(2)**, **(3)**, **(4)**, **(5)** y **(6)** se trabajó con disoluciones de acetonitrilo (grado QP) con TBAPF₆ como electrolito soporte con concentración 0.1 mol/L. Antes de realizar experimentos, se burbujeó a la disolución con nitrógeno de alta pureza y se mantuvo en atmósfera inerte durante todo el experimento, para minimizar efectos promovidos por la presencia de oxígeno en la disolución. Se supervisó la

desoxigenación de los disolventes por medio de voltamperometría cíclica y se procedió a hacer los estudios hasta no observar señal de oxígeno o que la señal fuese mínima ($<1 \mu\text{A}$).

Para la familia de compuestos de coordinación estudiados **(1)**, **(2)**, **(3)**, **(4)**, **(5)** y **(6)**, así como para los ligantes bpy y phen, se realizó la caracterización voltamperométrica de sus procesos de reducción y/o oxidación detectados dentro de la ventana de potencial de la disolución (en este caso acetonitrilo grado QP), en un intervalo de -3 a +3 V vs. Ag/AgCl KCl 0.1 mol/L, con velocidad de barrido de 0.1 V/s, sensibilidad 10^{-4} V/A y registrando datos cada $\Delta 0.001$ V. Se realizaron barridos de potencial en sentido anódico y catódico, iniciando el barrido en el potencial de circuito abierto del sistema.

Finalizando los estudios, se añadió ferroceno a la celda con el analito, a fin de tener un sistema de referencia interno. En sistemas donde la señal de ferroceno presenta un potencial similar al de algún proceso del sistema, se midió el potencial del electrodo de referencia en una celda que contiene únicamente ferroceno disuelto en el mismo disolvente y electrolito soporte, sin el analito, antes y después de realizar los estudios de voltamperometría cíclica con el analito.

6.3.2.1 Estudio de potenciales de inversión variable

Para el estudio de inversión de potenciales, se realizaron estudios de voltamperometría cíclica en una ventana de potencial que permitiera aislar las señales que corresponden a procesos de oxidación/reducción, para cada proceso encontrado en los compuestos **(1)**, **(2)**, **(3)**, **(4)**, **(5)** y **(6)**.

6.3.3 Determinación de potenciales de reducción

Para la determinación de potenciales de reducción de media onda, $E_{1/2}$, como una aproximación al $E^{0'}$ de los sistemas de interés, se utilizó la ecuación 14 (Hammerich, O., y Speiser, B. 2015):

$$E_{1/2} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad \text{Ecuación 14}$$

Dónde E refiere los valores de potencial de pico catódico (E_{pc}), de pico anódico (E_{pa}) encontrados en los estudios de voltamperometría cíclica. Estos valores fueron obtenidos del estudio de potenciales de inversión para cada proceso de oxidación/reducción encontrados.

6.3.4 Estudios en función de concentración

Se realizaron estudios de voltamperometría cíclica variando la concentración entre 10^{-2} – 10^{-3} mol/L para los compuestos **(1)**, **(3)**, **(4)**, **(5)** y **(6)**. y entre valores 5×10^{-3} – 3×10^{-4} mol/L para el compuesto **(2)**.

6.3.5 Determinación de constantes de rapidez de transferencia electrónica

Para la determinación experimental de la constante de rapidez de transferencia electrónica, k_s , se realizaron estudios de voltamperometría cíclica variando la velocidad de barrido en valores entre 10-0.1 V/s con distribución logarítmica: 10.0, 7.19, 5.18, 3.73, 2.68, 1.93, 1.39, 1.00, 0.72, 0.52, 0.37, 0.27, 0.19, 0.14, 0.10 V/s.

Para la construcción de curvas teóricas se utilizó el simulador DigiElch Electrochemical Simulation Software, versión 4.5, desarrollado por Gamry Instruments. Se construyeron curvas teóricas de E_{pa} en función de la velocidad de barrido donde se cambiaron los valores de k_s .

6.4 REFERENCIAS DEL CAPÍTULO

- Decurtins, S., Schmalle, H. W., Schneuwly, P., y Oswald, H. R. (1993). Photochemical synthesis and structure of a 3-dimensional anionic polymeric network of an iron(II) oxalato complex with tris(2,2'-bipyridine)iron(II) cations. *Inorganic Chemistry*, 32(10), 1888–1892. <https://doi.org/10.1021/ic00062a004>
- Griend, D. A. Vander, Bediako, D. K., DeVries, M. J., DeJong, N. A., y Heeringa, L. P. (2008). Detailed spectroscopic, thermodynamic, and kinetic characterization of nickel(II) complexes with 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline attained via equilibrium-restricted factor analysis. *Inorganic Chemistry*, 47(2), 656–662. <https://doi.org/10.1021/ic700553d>
- Hammerich, O., y Speiser, B. (2015). Techniques for studies of electrochemical reactions in solution. In O. Hammerich, y B. Speiser (Eds.), *Organic electrochemistry: revised and expanded* (5. ed., pp. 97-168). *CRC Press*. <https://doi.org/10.1201/b19122-4>
- Leventis, N., y Gao, X. (2002). Nd–Fe–B Permanent Magnet Electrodes. Theoretical Evaluation and Experimental Demonstration of the Paramagnetic Body Forces. *Journal of the American Chemical Society*, 124(6), 1079–1088. <https://doi.org/10.1021/ja0121991>

7 RESULTADOS

7.1 COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LOS LIGANTES BPY Y PHEN

Se realizó un estudio de voltamperometría cíclica del ligante bpy para observar su comportamiento electroquímico, cuyos resultados se muestran en la ilustración 13.

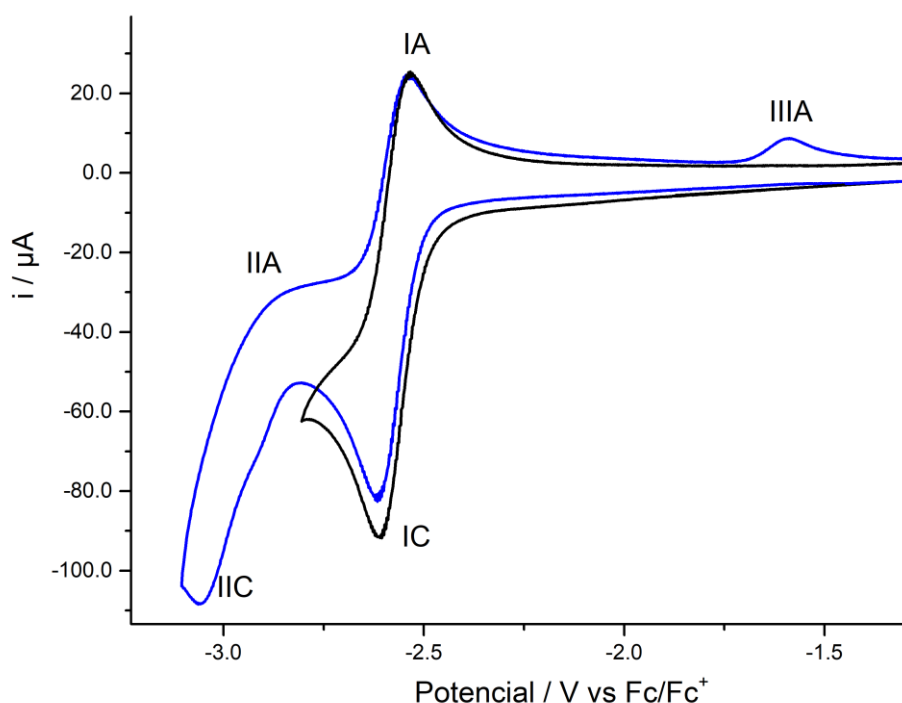


Ilustración 13 . Voltamperograma obtenido del estudio de voltamperometría cíclica de 1.0 mmol/L de bpy en acetonitrilo con 0.1 mol/L TBAPF₆ de electrolito soporte. Velocidad de barrido = 0.1 V/s. Barrido en sentido catódico con potencial de inversión en: (—) -2.8 V vs Fc⁺/Fc; (—) -3.1 V vs Fc⁺/Fc.

El ligante bpy muestra dos procesos de reducción: el primero (ilustración 13, señales IA/IC) es reversible con $E_{1/2} = -2.604$ V vs Fc⁺/Fc, $\Delta E_p = 70$ mV y $i_{pA}/i_{pC} = 0.88$. El segundo (ilustración 13, señal IIC) es irreversible con valor $E_{pC} = -3.092$ V vs Fc⁺/Fc. El segundo proceso da lugar a que

aparezca una señal (ilustración 13, señal IIIA) que no fue identificado. Estos resultados son consistentes con datos informados en literatura (Saji y Aoyagui 1975), donde se reportan dos reducciones para bpy: la primera con $E_{1/2} = -2.50$ V vs Fc^+/Fc y $n = 1$; la segunda un proceso irreversible con $E_{pc} = -3.04$ V vs Fc^+/Fc .

Se realizó un estudio de voltamperometría cíclica del ligante phen para observar su comportamiento electroquímico, cuyos resultados se muestran en la ilustración 14.

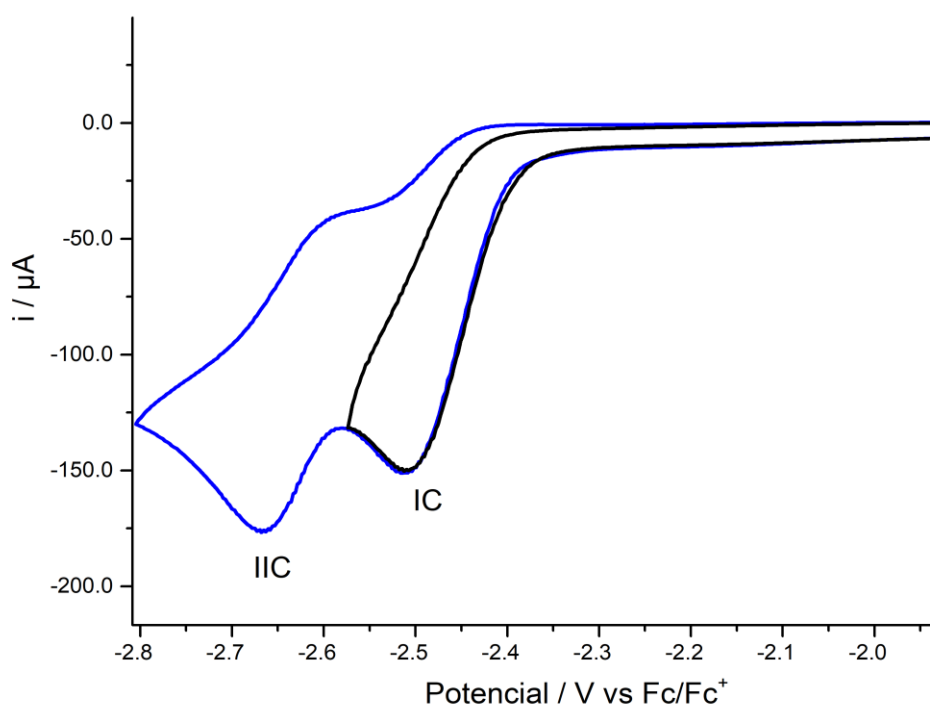


Ilustración 14 . Voltamperograma obtenido del estudio de voltamperometría cíclica de 1.0 mmol/L de phen en acetonitrilo con 0.1 mol/L TBAPF₆ de electrolito soporte. Velocidad de barrido = 0.1 V/s. Barrido en sentido catódico con potencial de inversión en: (—) -2.6 V vs Fc^+/Fc ; (—) -2.8 V vs Fc^+/Fc .

El ligante phen muestra dos procesos de reducción, ambos irreversibles con valor $E_{pc} = -2.543$ V vs Fc^+/Fc y $E_{pc} = -2.701$ V vs Fc^+/Fc para la primera y segunda reducción respectivamente (ilustración 14, señales IC y IIC). Estudios en la literatura realizados por medio de polarografía

informan dos reducciones para phen en acetonitrilo (Arena *et al.* 1975), con valores $E_{1/2} = -2.37; -2.63$ V vs Fc⁺/Fc. Los valores informados difieren ligeramente de los encontrados en este estudio, sin embargo puede ser debido a las técnicas y condiciones de análisis diferentes.

7.2 COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

7.2.1 [Fe(bpy)₃](PF₆)₂

Se realizó un estudio de voltamperometría cíclica del compuesto [Fe(bpy)₃](PF₆)₂ (**1**) para observar su comportamiento electroquímico, cuyos resultados se muestran en la ilustración 15. Los parámetros $E_{1/2}$, ΔE_p , i_{pA}/i_{pC} , y n determinados para los procesos mostrados en los voltamperogramas obtenidos se reportan en la tabla 5.

Tabla 5. Parámetros termodinámicos $E_{1/2}$, ΔE_p , i_{pA}/i_{pC} , y n determinados para los procesos rédox de (**1**), según los voltamperogramas obtenidos e informados en la ilustración 15.

Señal	IA / IC	IIA / IIC	IIIA / IIIC	IVA / IVC
$E_{1/2}$	0.676	-1.731	-1.920	-2.171
ΔE_p	68.1	66.9	69.8	78.9
i_{pA}/i_{pC}	1.10	0.91	1.01	0.94
n	1	1	1	1

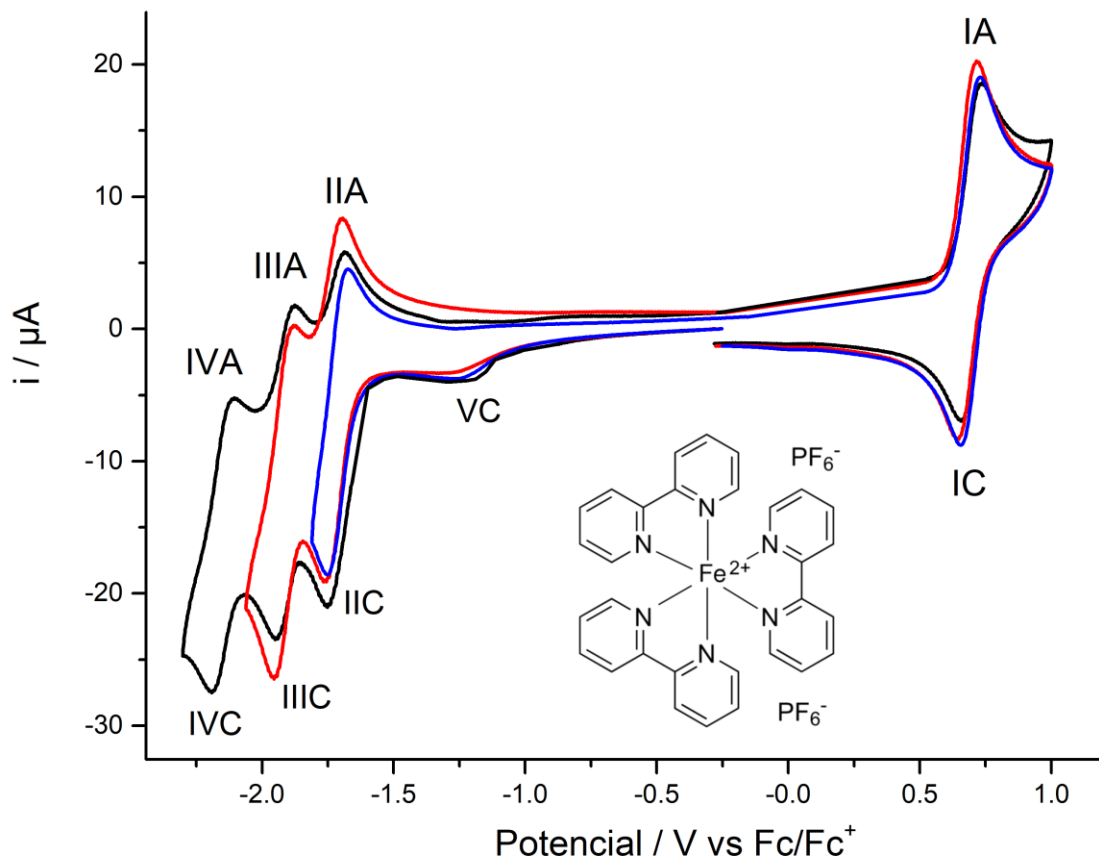


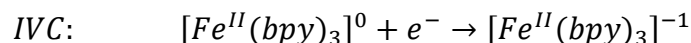
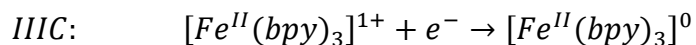
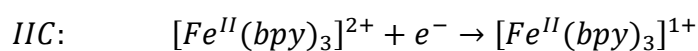
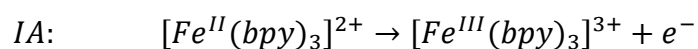
Ilustración 15. Voltamperograma obtenido del estudio de voltamperometría cíclica de 1.0 mmol/L de (1) en acetonitrilo con 0.1 mol/L TBAPF₆ de electrolito soporte. Velocidad de barrido = 0.1 V/s. Barrido en sentido catódico con potencial de inversión en: (—) -1.82 V vs Fc⁺/Fc; (—) -2.08 V vs Fc⁺/Fc; (—) -2.32 V vs Fc⁺/Fc.

El compuesto (1) muestra un proceso de oxidación (imagen 15, señal IA) y tres procesos de reducción consecutivos (ilustración 15, señales IIC, IIIC y IVC). Todos los procesos son reversibles. Se determinaron los potenciales de media onda $E_{1/2}$ para cada proceso y su valor de separación de picos ΔE_p y de acuerdo con la relación descrita en la ecuación 15, puede afirmarse que el proceso de oxidación, con un valor de $E_{1/2} = 0.676$ V vs Fc⁺/Fc y valor de $\Delta E_p = 68.1$ mV, se trata de un proceso que involucra el intercambio de un electrón y muestra un comportamiento reversible, según su parámetro i_{pA}/i_{pC} (Nicholson y

Shain 1964). En cuanto a los procesos de reducción, con valores $E_{1/2} = -1.731, -1.920$ y -2.171 V vs Fc^+/Fc y $\Delta E_p = 66.9, 69.8$ y 78.9 mV para la primera, segunda y tercera reducción respectivamente, también indican procesos donde se intercambia un electrón en cada uno y muestran un comportamiento reversible (según el parámetro $i_{pA}/i_{pC} = 0.91, 1.01$ y 0.94 respectivamente).

$$\Delta E_p = \frac{56.5 \text{ mV}}{n} \quad \text{Ecuación 15}$$

Este comportamiento electroquímico detectado es consistente con lo que se ha informado en la literatura para el compuesto (**1**), examinado mediante polarografía y estudios de CV (Saji y Aoyagui 1975; Tanaka y Sato 1968). En otros estudios de espectroelectroquímica se determinó que la oxidación de (**1**), correspondiente a la señal IA, se trata de la oxidación de hierro Fe^{II}/Fe^{III} ; mientras que las reducciones, señales IIC, IIIC y IVC, corresponden a la reducción de los cada uno de los tres ligantes bpy (Braterman, Song, y Peacock 1992). A continuación se muestran las ecuaciones que describen cada uno de los procesos, de manera similar a lo propuesto por dichos autores:



Es importante notar que el compuesto (**1**) da una señal de reducción no identificada (ilustración 16, señal VC), que de manera directa no se puede asignar a alguna reacción y de acuerdo con la estructura química de la molécula estudiada. Esta onda presenta un perfil común a una pre-adsorción al electrodo. Se ha observado en otros trabajos que, en

mecanismos de esfera interna, donde la especie electrogenerada tiende a adsorberse al electrodo, pueden presentar ya sea una pre-onda o post-onda adsortivas con respecto al proceso principal (Wopschall y Shain 1967). Con objeto de analizar esta posibilidad se analizó el compuesto en concentración elevada como es recomendado por dichos autores. Los voltamperogramas obtenidos se presentan a continuación en la ilustración 16.

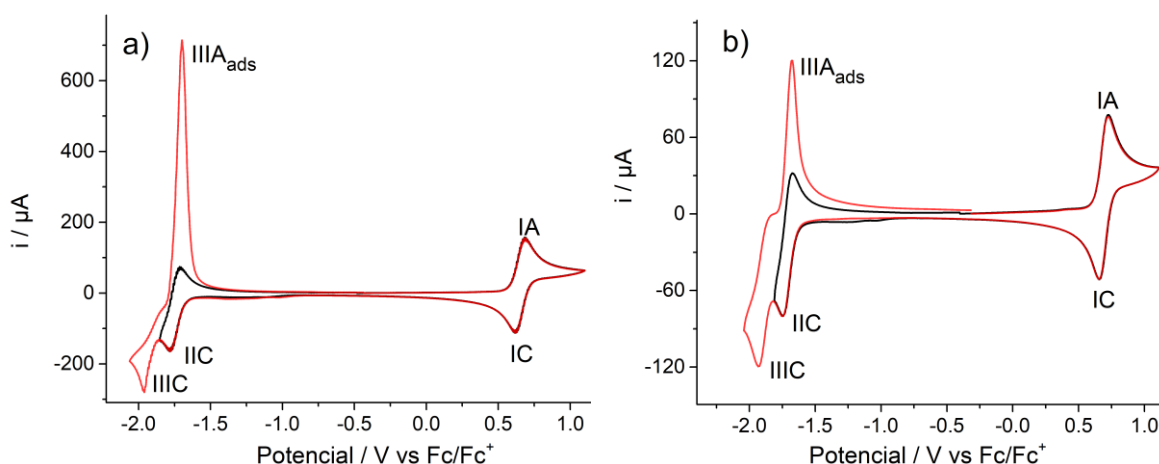


Ilustración 16. Voltamperogramas obtenidos del estudio de voltamperometría cíclica en función de la concentración de **(1)** en acetonitrilo con 0.1 mol/L TBAPF₆ de electrolito soporte. Concentración: a) 10.1 mmol/L; b) 5.2 mmol/L.

Puede apreciarse que a concentraciones altas la segunda reducción, señal IIIC, de **(1)** presenta en la oxidación correspondiente una señal intensa y fina (ilustración 16, señal IIIA_{ads}). Estas señales son características de procesos adsortivos. Puede afirmarse que el proceso adsortivo es la segunda reducción y sigue un mecanismo de esfera interna. La primera reducción parece no ser adsortiva. La señal VC entonces podría ser atribuida como una preonda de la segunda reducción. Sin embargo, esto es inconsistente ya que la segunda reducción depende de que se electrogenere la especie reducida $[Fe^{II}(bpy)_3]^{1+}$ (producto de la primera reducción) y ésta parece no ser afectada por la preonda.

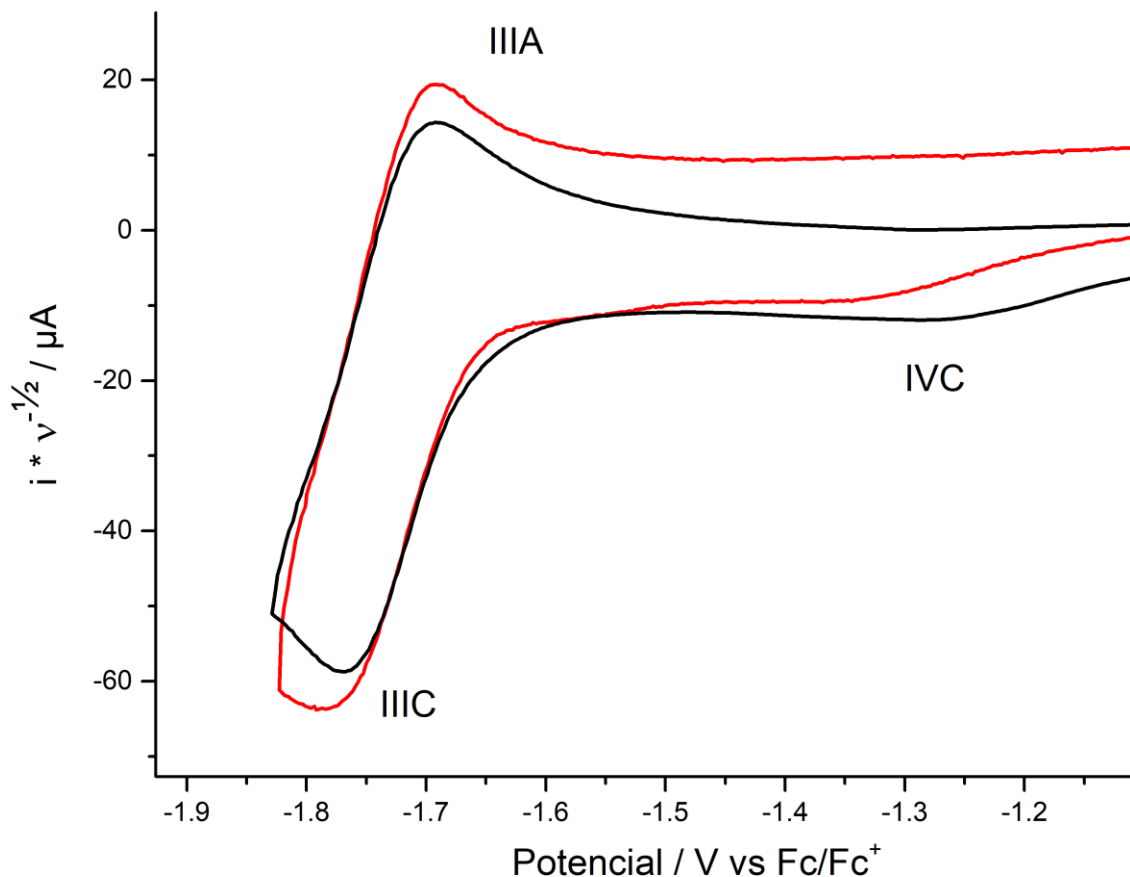


Ilustración 17. Voltamperogramas obtenidos del estudio de voltamperometría cíclica de (1) en función de la velocidad de barrido con intensidad de corriente normalizada para la primera reducción en acetonitrilo con 0.1 mol/L TBAPF₆ de electrolito soporte. Velocidad de barrido: (—) 0.1 V/s; (—) 1.0 V/s.

Con el fin de comprobar el comportamiento de la primera reducción de (1), se realizó también el estudio a diferentes velocidades de barrido como otra estrategia de análisis. Los resultados se presentan en la ilustración 17, donde se muestran los valores de corriente normalizados contra la velocidad de barrido de acuerdo con la ecuación de Randles-Sevcik (ecuación 12). Al normalizar las corrientes obtenidas, se esperaba que los valores obtenidos fueran iguales para todas las velocidades de barrido. Sin embargo, a velocidades altas la corriente aumenta, lo cual es consistente con el mecanismo de esfera interna, ya que a velocidades altas se favorece el evento adsorptivo y no el difusivo. Por lo tanto, la

especie electrogenerada en la primera reducción también se adsorbe al electrodo, por lo que la señal VC puede ser asignada como una preonda de la primera reducción.

7.2.2 [Fe(phen)₃](PF₆)₂

Se realizó un estudio de voltamperometría cíclica del compuesto [Fe(phen)₃](PF₆)₂ (**2**) para observar su comportamiento electroquímico, cuyos resultados se muestran en la ilustración 18. Los parámetros $E_{1/2}$, ΔE_p , i_{pA}/i_{pC} , y n determinados para los procesos mostrados en los voltamperogramas obtenidos se presentan en la tabla 6.

Tabla 6. Parámetros termodinámicos $E_{1/2}$, ΔE_p , i_{pA}/i_{pC} , y n determinados para los procesos rédox de (**2**), según los voltamperogramas obtenidos y informados en la ilustración 18. ND = no determinado.

* Para las señales IIC y IIIC no fue posible calcular valor de $E_{1/2}$, por lo que se reporta E_{Red} .

Señal	IA / IC	IIC	IIIC
$E_{1/2}$	0.685	-1.778 *	-1.918 *
ΔE_p	66.3	ND	ND
i_{pA}/i_{pC}	1.11	ND	ND
n	1	ND	ND

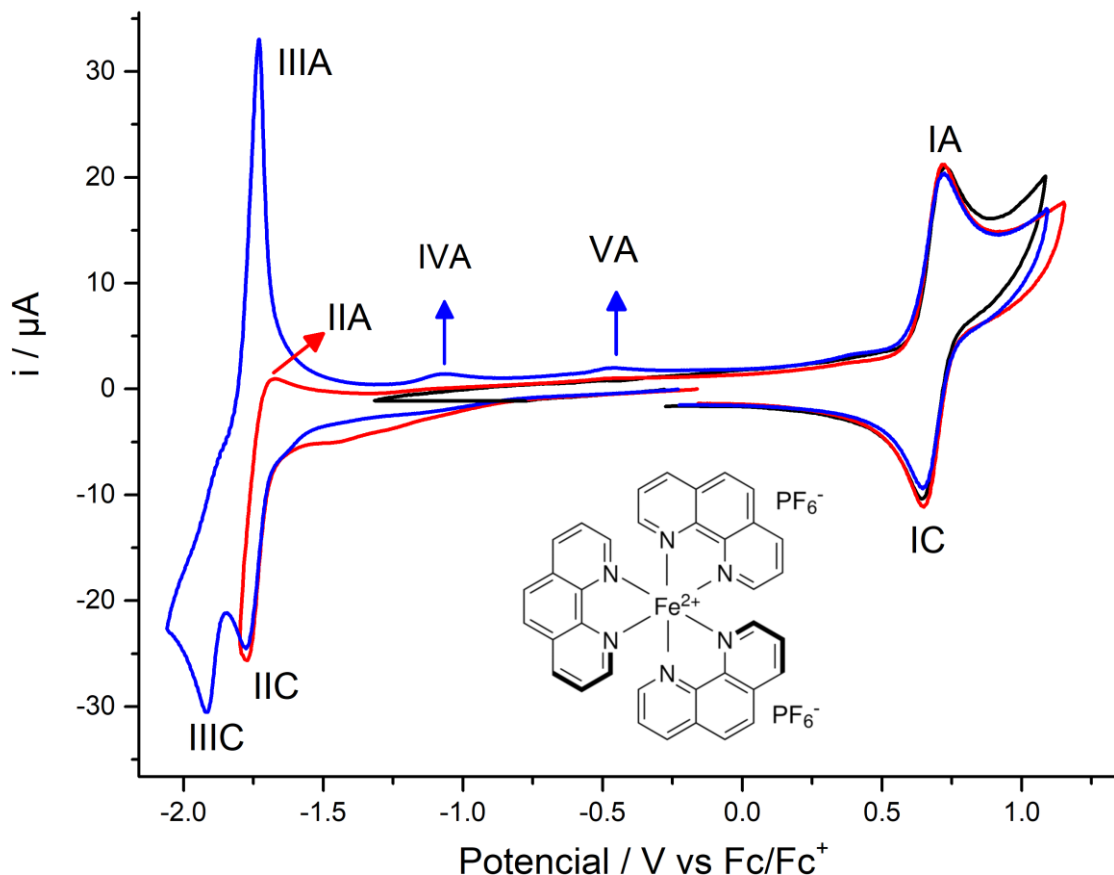
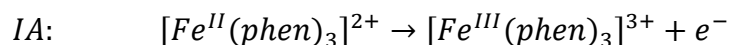


Ilustración 18. Voltamperograma obtenido del estudio de voltamperometría cíclica de 1.0 mmol/L de (2) en acetonitrilo con 0.1 mol/L TBAPF₆ de electrolito soporte. Velocidad de barrido = 0.1 V/s. Barridos en sentido catódico con potencial de inversión en: (—) -1.32 V vs Fc⁺/Fc; (—) -1.81 V vs Fc⁺/Fc; (—) -2.06 V vs Fc⁺/Fc.

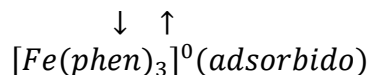
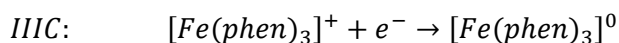
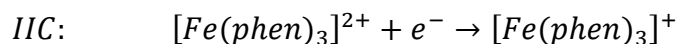
El compuesto (2) muestra un proceso de oxidación reversible (ilustración 18, señal IA) y dos señales de reducción consecutivas (ilustración 18, señales IIC, IIIC). La señal de oxidación correspondiente a los procesos de reducción tiene un perfil adsortivo (ilustración 18, señal IIIA), al igual que se observaba en el compuesto análogo (1) a concentraciones altas. Se realizó el estudio de aislamiento de picos (ilustración 19) dónde se determinó el valor de $E_{1/2}$ y ΔE_p para la señal de oxidación. El proceso de oxidación (ilustración 18, señal IA) con valores $E_{1/2} = 0.685$ V vs Fc⁺/Fc y

valor de $\Delta E_p = 66.3$ mV, se lleva a cabo mediante el intercambio de un electrón y muestra un perfil reversible. Es importante resaltar que para el primer proceso de reducción, identificado por las señales IIC y IIA, no fue posible determinar sus valores de $E_{1/2}$ y ΔE_p , debido a que su señal de oxidación se ve afectada por el posterior proceso de adsorción la segunda reducción (ilustración 19), identificada por la señal IIIC, el cual se encuentra a potenciales poco más negativos y en efecto, su posible preonda adsorptiva podría presentarse en un valor termodinámico similar o muy cercano al primer proceso de reducción; por lo que no se tiene certeza de que refiere la señal de oxidación IIA detectada. Para el segundo proceso de reducción tampoco pudieron calcularse sus valores de $E_{1/2}$ y ΔE_p debido a su fuerte comportamiento adsorptivo.

El compuesto (**2**), comúnmente llamado ferroína, es conocido desde 1942 como un método de análisis colorimétrico para la detección de hierro, así como un indicador redox cambiando de color rojo a azul durante su oxidación (Furman 1942) . Por esto, su oxidación de Fe^{II} a Fe^{III} es un proceso conocido y ampliamente estudiado (McWhinnie y Miller 1970), donde se lleva a cabo el proceso:



Los procesos de reducción del compuesto (**2**) han sido estudiado en la literatura (Musumeci *et al.* 1973), donde informan los procesos que ocurren de la forma:



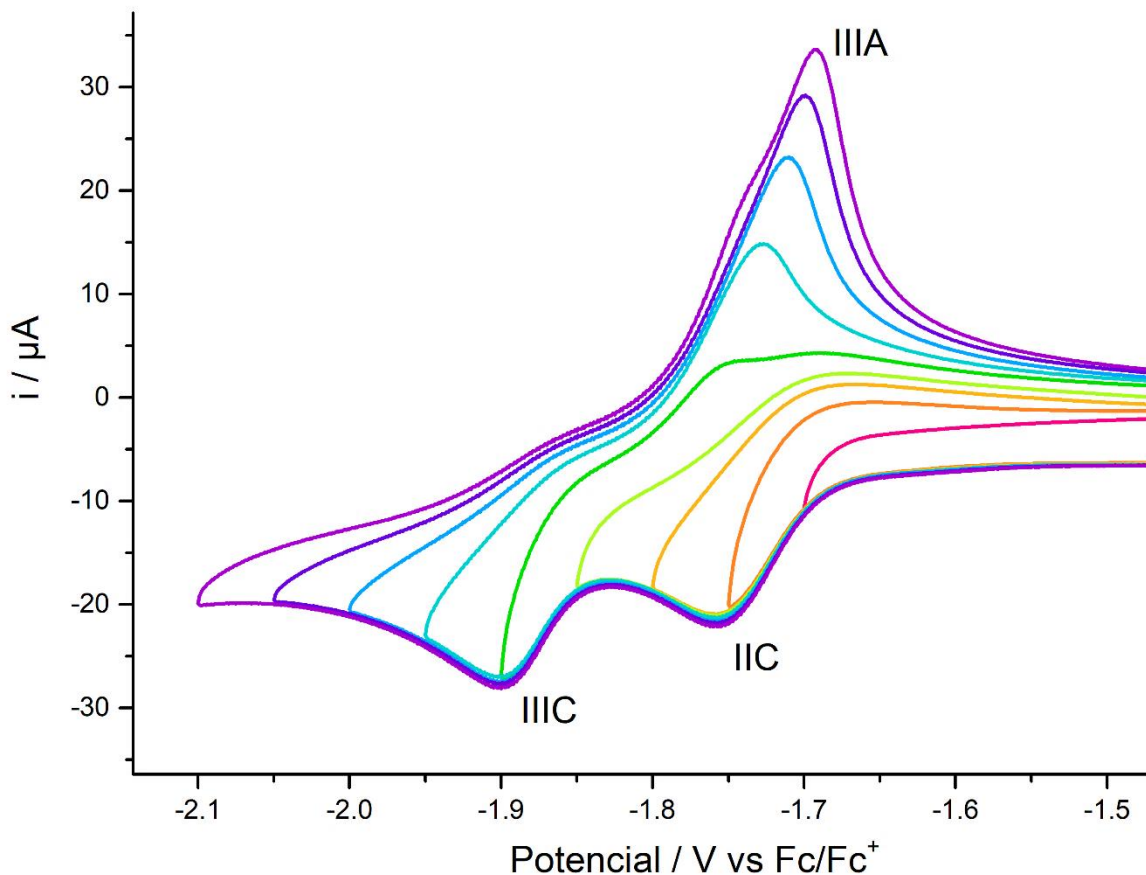


Ilustración 19. Voltamperograma obtenido del estudio de voltamperometría cíclica de 1.0 mmol/L de (2) en acetonitrilo con 0.1 mol/L TBAPF₆ de electrolito soporte, mostrando las reducciones. Velocidad de barrido = 0.1 V/s. Barridos en sentido catódico con potencial de inversión variando en 0.5 V, comenzando en (—) -1.74 V vs Fc⁺/Fc y terminado en (—) -2.1 V vs Fc⁺/Fc.

La adsorción de la especie $[Fe(phen)_3]^0$ impide que se observe una tercera reducción, como era posible observarse en (1).

Estudios de voltamperometría cíclica en función de la concentración para (2) se muestran en la ilustración 20. Puede ser notado que en el intervalo de concentraciones estudiado (5.1 mmol/L – 0.47 mmol/L), la segunda reducción de (2) no dejó de mostrar un comportamiento fuertemente adsorptivo.

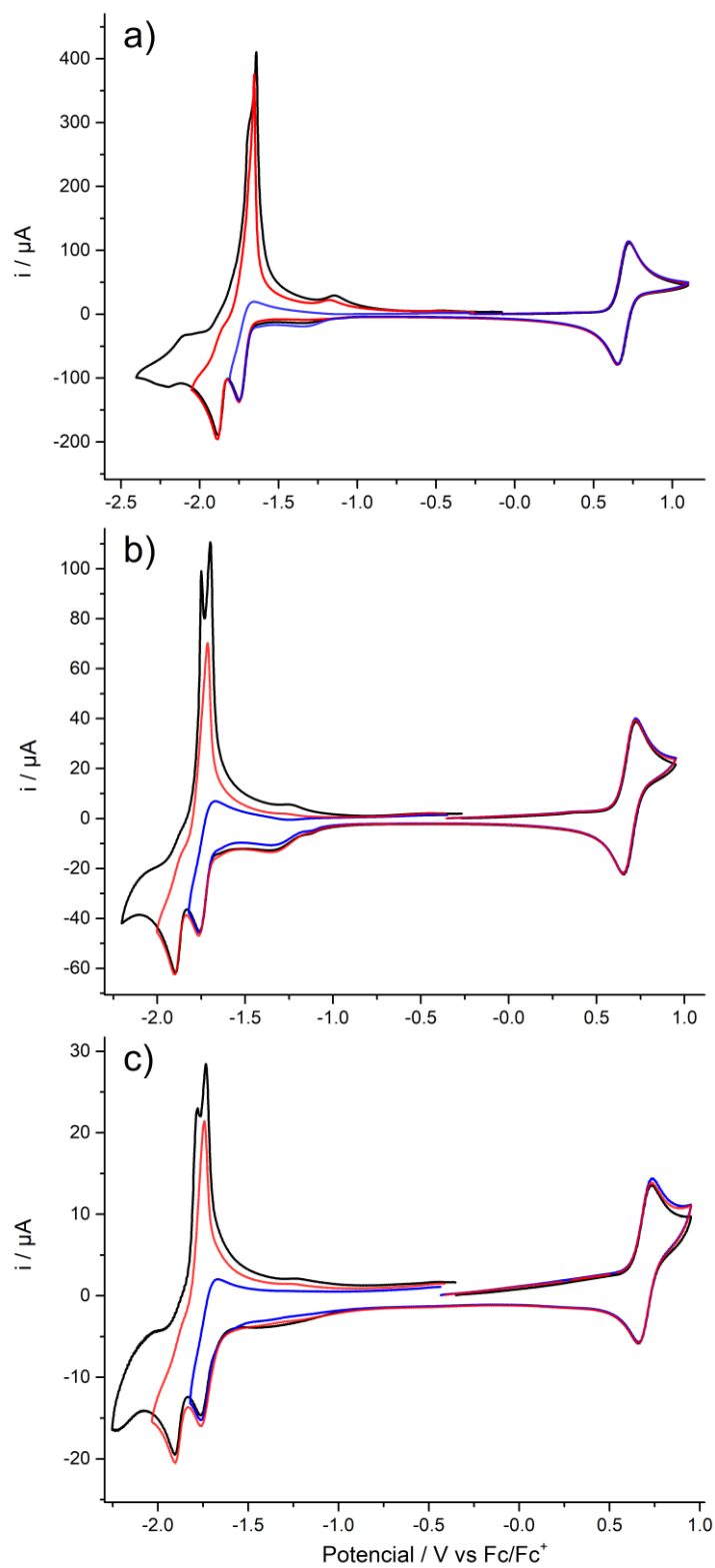


Ilustración 20. Voltamperogramas obtenido del estudio de voltamperometría cíclica en función de concentración de (2) en acetonitrilo con 0.1 mol/L TBAPF₆ de electrolito soporte. Concentración: a) 5.1 mmol/L; b) 1.7 mmol/L; c) 0.47 mmol/L.

7.2.3 [Co(bpy)₃](PF₆)₂

Se realizó un estudio de voltamperometría cíclica del compuesto [Co(bpy)₃](PF₆)₂ (**3**) para observar su comportamiento electroquímico, cuyos resultados se muestran en la ilustración 21. Los parámetros $E_{1/2}$, ΔE_p , i_{pA}/i_{pC} , y n determinados para los procesos mostrados en los voltamperogramas obtenidos se presentan en la tabla 7.

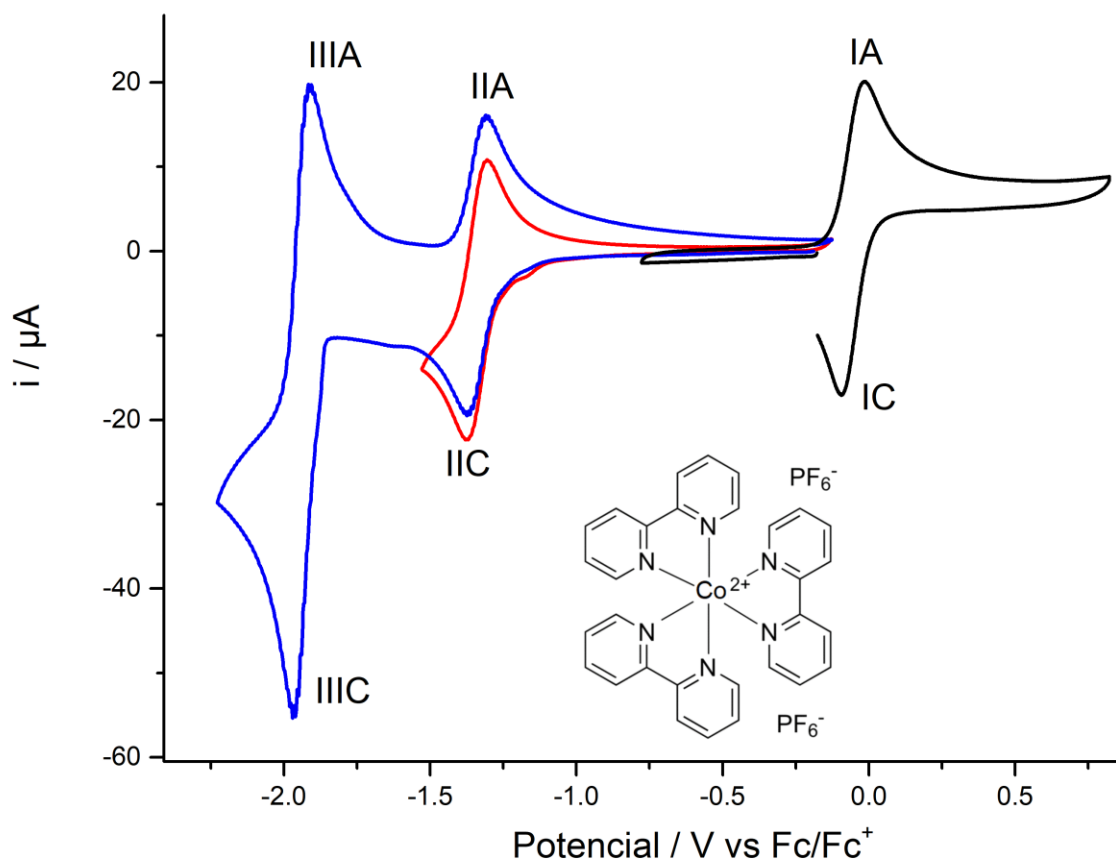


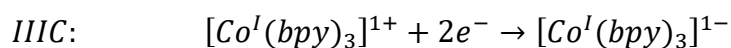
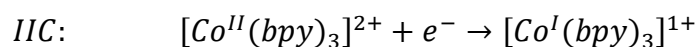
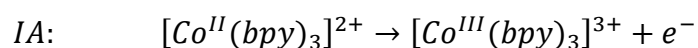
Ilustración 21. Voltamperograma obtenido del estudio de voltamperometría cíclica de 1.0 mmol/L de (**3**) en acetonitrilo con 0.1 mol/L TBAPF₆ de electrolito soporte. Velocidad de barrido = 0.1 V/s. Barrido en sentido catódico con potencial de inversión en: (—) -0.77 V vs Fc⁺/Fc; (—) -1.53 V vs Fc⁺/Fc; (—) -2.23 V vs Fc⁺/Fc.

Tabla 7. Parámetros termodinámicos $E_{1/2}$, ΔE_p , i_{pA}/i_{pC} , y n determinados para los procesos rédox de (**3**), según los voltamperogramas obtenidos e informados en la ilustración 21.

Señal	IA / IC	IIA / IIC	IIIA / IIIC
$E_{1/2}$	-0.054	-1.347	-1.944
ΔE_p	95.1	65.7	65.9
i_{pA}/i_{pC}	0.90	0.87	0.80
n	1	1	2

El compuesto (**3**) muestra un proceso de oxidación (ilustración 21, señal IA) y dos procesos de reducción reversibles: el primero con intensidad de corriente muy similar a la oxidación (ilustración 21, señal IIC) y el segundo con intensidad mucho mayor que los dos procesos anteriores (ilustración 21, señal IIIC). Se determinaron los valores de $E_{1/2}$, ΔE_p y i_{pA}/i_{pC} para los tres procesos. Estudios de polarografía y CV informados en la literatura indican que la oxidación y la primera reducción (señales IA/IC y IIC/IIA respectivamente) se tratan de un proceso de transferencia de un electrón y la segunda reducción (señal IIIC/IIIA) se trata de un proceso de dos electrones con cinética lenta para la transferencia electrónica, lo cual ocasiona una separación de picos mayor a la esperada (Willett y Anson 1982).

Los procesos que ocurren en **(3)**, de acuerdo con lo anteriormente descrito y con estudios en literatura (Ferreira, Conradie, y Conradie 2018; Margel, Smith, y Anson 1978; Willett y Anson 1982), indican que la señal de oxidación se debe a la oxidación del cobalto $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$, la primera reducción se debe a la reducción del cobalto $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{I}}$, y la tercera reducción es reducción de ligantes. Los procesos redox que ocurren en **(3)** pueden, por lo tanto, ser escritos:



El primer proceso de reducción, representado por la señal IIC, ha sido informado un proceso adsorptivo sobre electrodo de mercurio, pero no en electrodo de platino o carbono (Willett y Anson 1982); mientras que para la tercera reducción ha sido estudiada poco. Para corroborar estas afirmaciones, se realizaron estudios en función de la velocidad de barrido para las reducciones. Los resultados se presentan en la ilustración 22, donde se muestran los valores de corriente normalizadas contra la velocidad de barrido. Al igual que el estudio realizado con el compuesto **(1)**, en el compuesto **(3)** se observa que cuando se aumenta la velocidad de barrido, las corrientes normalizadas de ambas reducciones aumentan, lo cual no es consistente con la ecuación de Randles-Sevcik (ecuación 12). Esto indica un proceso adsorptivo que se favorece a velocidad de barrido mayor preferentemente ante el proceso difusivo, consistente con mecanismos de esfera interna (Wopschall y Shain 1967).

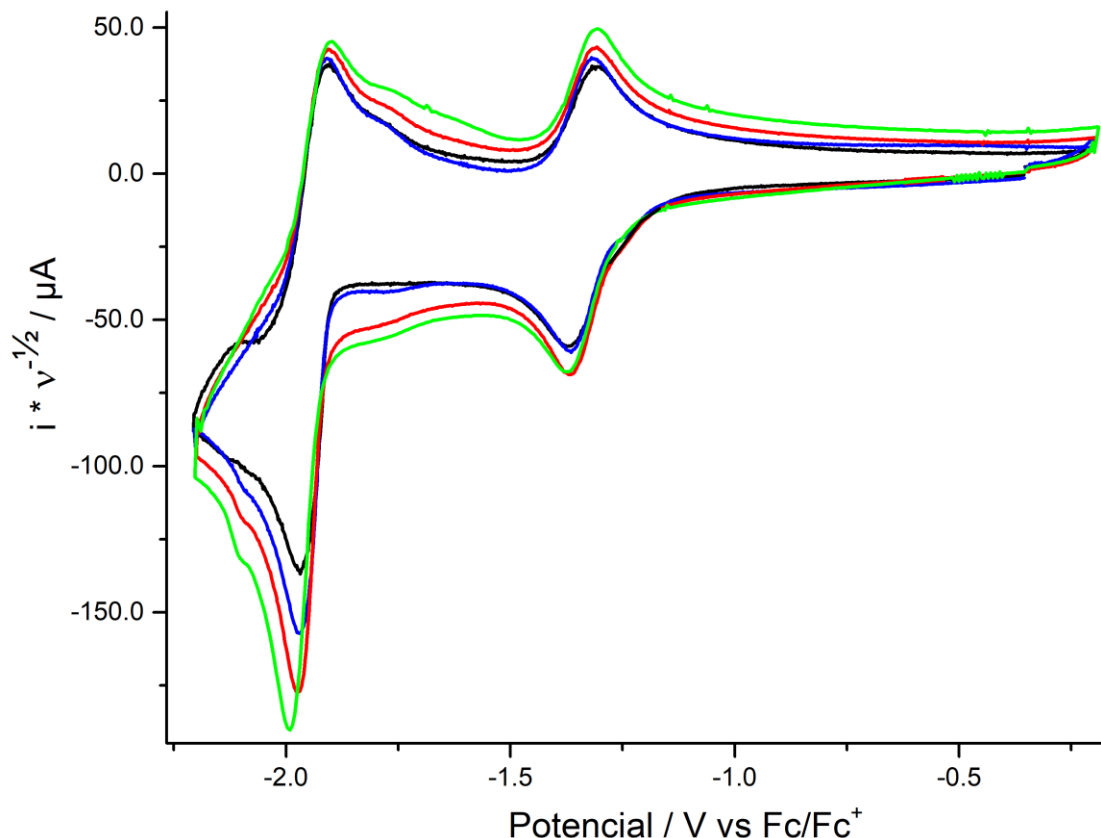


Ilustración 22. Voltamperogramas obtenidos del estudio de voltamperometría cíclica de las reducciones de (**3**) en función de velocidad de barrido con intensidad de corriente normalizada para la primera reducción en acetonitrilo con 0.1 mol/L TBAPF₆ de electrolito soporte. Velocidad de barrido: (—)1.0 V/s; (—)1.93 V/s; (—)3.73 V/s; (—)10.0 V/s.

7.2.4 [Co(phen)₃](PF₆)₂

Se realizó un estudio de voltamperometría cíclica del compuesto [Co(phen)₃](PF₆)₂ (**4**) para observar su comportamiento electroquímico, cuyos resultados se muestran en la ilustración 23. Los parámetros $E_{1/2}$, ΔE_p , i_{pA}/i_{pC} , y n determinados para los procesos mostrados en los voltamperogramas obtenidos se presentan en la tabla 8.

Tabla 8. Parámetros termodinámicos $E_{1/2}$, ΔE_p , i_{pA}/i_{pC} , y n determinados para los procesos rédox de (4), según los voltamperogramas obtenidos e informados en la ilustración 23.

Señal	IA / IC	IIA / IIC	IIIA / IIIC
$E_{1/2}$	-0.010	-1.341	-2.008
ΔE_p	112.9	66.9	47.6
i_{pA}/i_{pC}	0.90	0.87	0.80
n	1	1	2

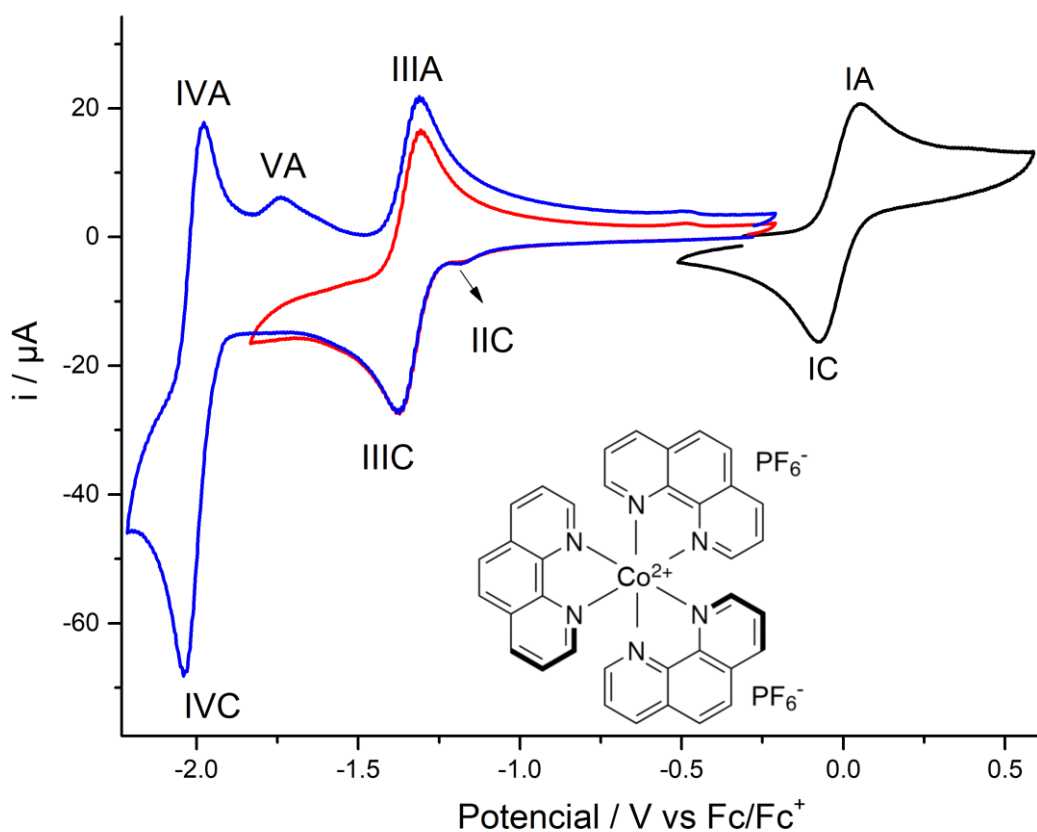
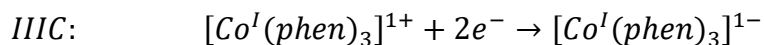
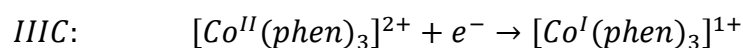
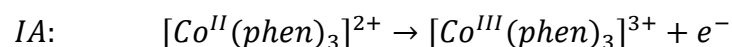


Ilustración 23. Voltamperograma obtenido del estudio de voltamperometría cíclica de 1.0 mmol/L de (4) en acetonitrilo con 0.1 mol/L TBAPF₆ de electrolito soporte. Velocidad de barrido = 0.1 V/s. (—) Barrido en sentido anódico con potencial de inversión 0.60 V vs Fc⁺/Fc. Barrido en sentido catódico con potencial de inversión en: (—) -1.84 V vs Fc⁺/Fc; (—) -2.22 V vs Fc⁺/Fc.

El compuesto (**4**) tiene un perfil similar al compuesto análogo con cobalto (**3**), ya que muestra un proceso de oxidación (ilustración 23, señal IA) y dos procesos de reducción reversibles, el primero denotado por la señal IIIC y el segundo denotado por la señal IVC, que tiene intensidad de corriente mucho mayor que los dos procesos anteriores. La segunda reducción presenta además de su correspondiente señal de oxidación, denotada por la señal IVA, una señal extra que indica un proceso de oxidación (ilustración 23, señal VA). Es importante denotar que se presenta una señal de reducción pequeña antes de la primera reducción (ilustración 23, señal IIC), que de manera directa no se puede asignar a alguna reacción de óxido-reducción.

Los resultados encontrados concuerdan con lo informado en la literatura, en donde los procesos de transferencia electrónica en (**4**) ocurren de forma similar que el compuesto (**3**): la oxidación es un proceso de oxidación de un electrón del centro metálico $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$; la primera reducción es una la reducción de un electrón de $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{I}}$ (Ferreira, Conradie, y Conradie 2018); mientras que la segunda reducción se es un proceso de dos electrones que se lleva a cabo en los ligantes coordinados (Arena *et al.* 1975).

De acuerdo con lo informado por dichos autores, las reacciones rédox que ocurren en (**4**) pueden escribirse de la siguiente forma:



La señal IIC tiene perfil de una preonda adsorptiva. Ya que el compuesto (**3**) mostró un comportamiento de transferencia electrónica de esfera interna en sus reducciones, se realizaron estudios en función de la

velocidad de barrido para analizar si el compuesto (**4**) se comporta de forma similar. Los resultados se presentan en la ilustración 24, donde se muestran los valores de corriente normalizadas contra la velocidad de barrido. Al igual que el estudio realizado con el compuesto (**3**) se observa que cuando se aumenta la velocidad de barrido, las corrientes normalizadas de ambas reducciones aumentan, por lo que puede afirmarse que los procesos son adsorptivos y por lo tanto siguen un mecanismo de esfera interna (Wopschall y Shain 1967). Concluyendo esto, la señal VA puede ser atribuida a una post-onda adsorptiva.

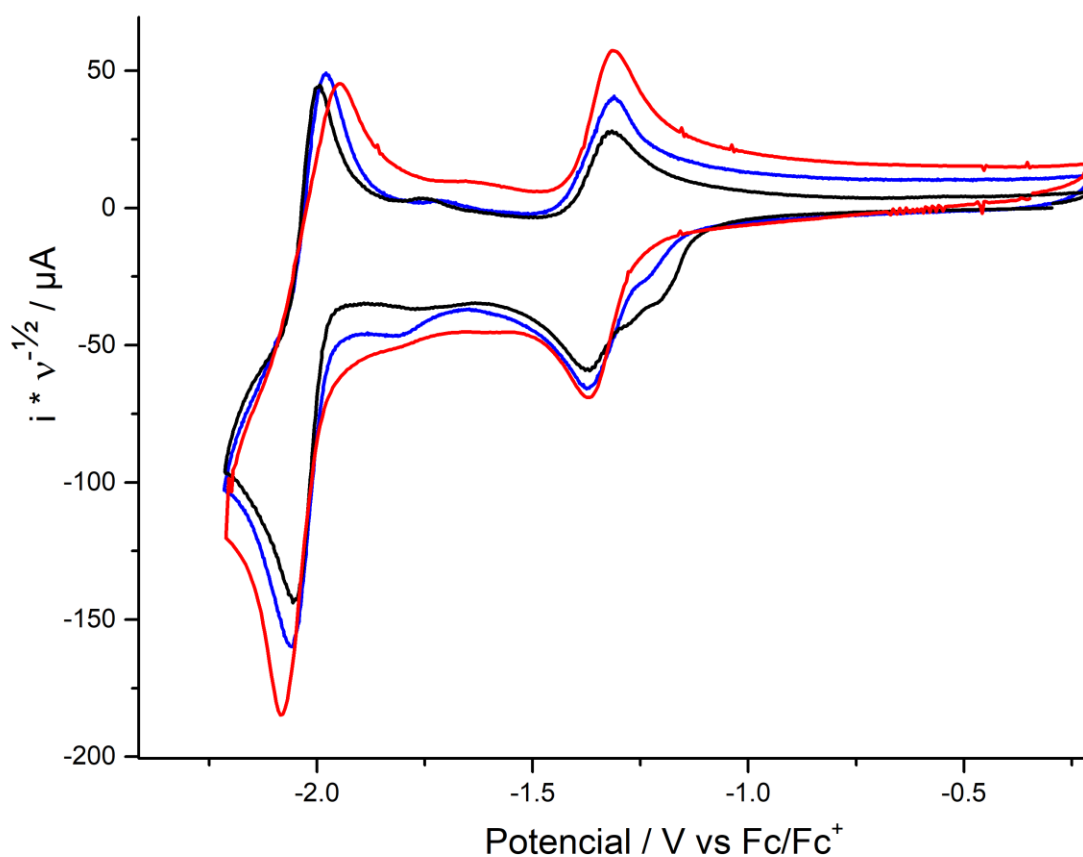


Ilustración 24. Voltamperogramas obtenidos del estudio de voltamperometría cíclica de las reducciones de (**4**) en función de la velocidad de barrido con intensidad de corriente normalizada para la primera reducción en acetonitrilo con 0.1 mol/L TBAPF₆ de electrolito soporte. Velocidad de barrido: (—) 0.1 V/s; (—) 1.0 V/s; (—) 10.0 V/s.

7.2.5 $[\text{Ni}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$

Se realizó un estudio de voltamperometría cíclica del compuesto $[\text{Ni}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ (**5**) para observar su comportamiento electroquímico, cuyos resultados se muestran en la ilustración 25. Los parámetros $E_{1/2}$, ΔE_p , i_{pA}/i_{pC} , y n determinados para los procesos mostrados en los voltamperogramas obtenidos se presentan en la tabla 9.

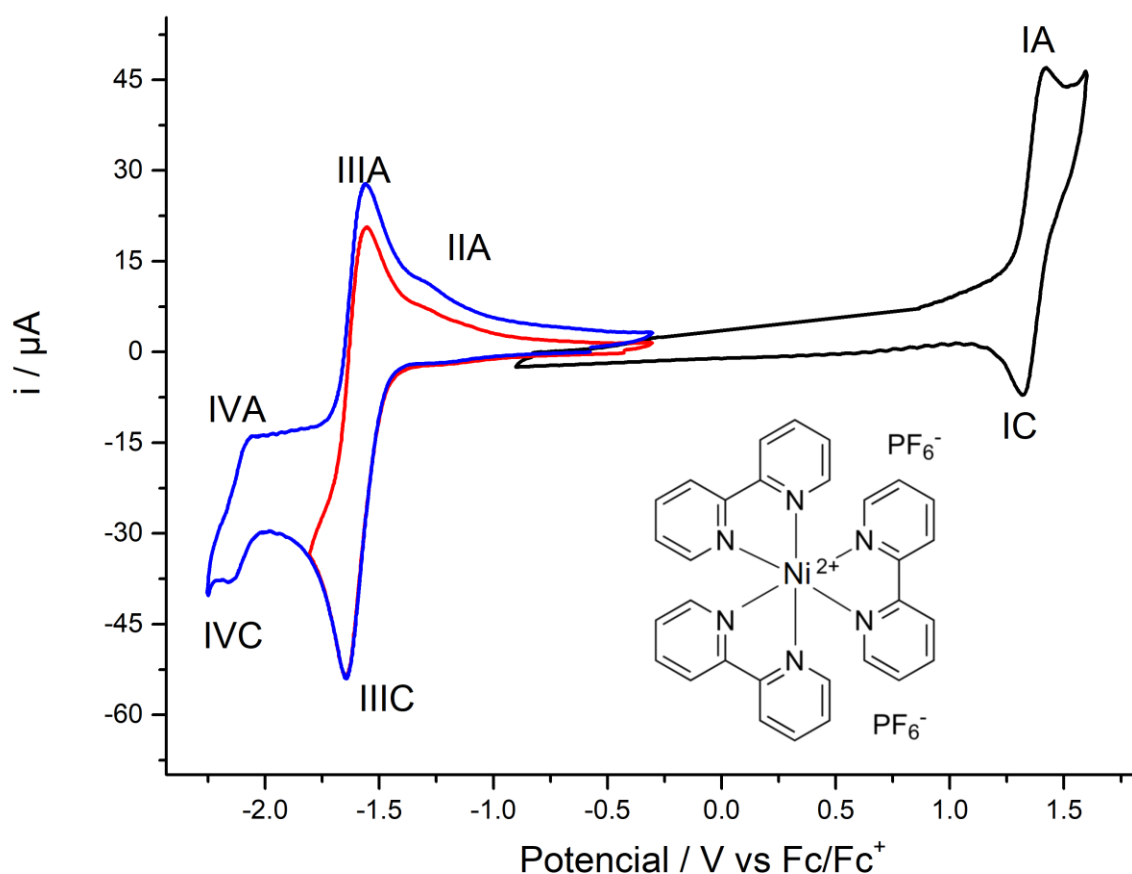


Ilustración 25. Voltamperograma obtenido del estudio de voltamperometría cíclica de 1.0 mmol/L de (**5**) en acetonitrilo con 0.1 mol/L TBAPF_6 de electrolito soporte. Velocidad de barrido = 0.1 V/s. Barrido en sentido catódico con potencial de inversión en: (—) -0.90 V vs Fc^+/Fc ; (—) -1.81 V vs Fc^+/Fc ; (—) -2.25 V vs Fc^+/Fc .

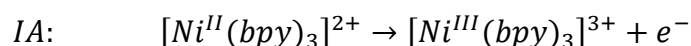
Tabla 9. Parámetros termodinámicos $E_{1/2}$, ΔE_p , i_{pA}/i_{pC} , y n determinados para los procesos rédox de (**5**), según los voltamperogramas obtenidos e informados en la ilustración 25. ND = no determinado.

* Para las señales IVA y IVC no fue posible calcular valor de $E_{1/2}$, por lo que se reporta E_{Red}

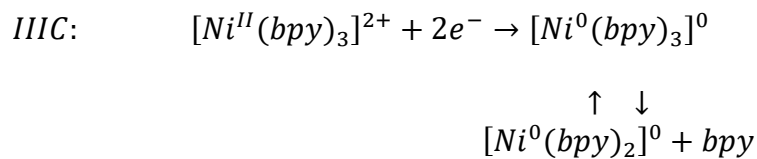
Señal	IA / IC	IIIA / IIIC	IVA / IVC
$E_{1/2}$	1.371	-1.602	-2.140 *
ΔE_p	108.7	87.4	ND
i_{pA}/i_{pC}	0.92	0.72	ND
n	1	ND	ND

El compuesto (**5**) muestra una oxidación reversible (ilustración 25, señal IA) con valores son $E_{1/2} = 1.371$ V vs Fc^+/Fc y $\Delta E_p = 108.7$ mV. Se encontraron dos procesos de reducción: el primero (ilustración 25, señal IIIC) tiene un perfil cuasi-reversible, ya que el valor de $i_{pA}/i_{pC} = 0.72$; este valor indica que la señal de reducción es más intensa que la señal de oxidación correspondiente, con valores $i_{pA} = 31.87$ mV y $i_{pC} = 44.23$ mV. El segundo proceso de reducción (ilustración 25, señal IVC) muestra un comportamiento poco reversible, por lo cual no es posible calcular sus valores de $E_{1/2}$, ΔE_p , i_{pA}/i_{pC} , y n . El proceso de oxidación correspondiente a la primera reducción (señales IIIA y IIIC respectivamente) tiene una señal que indica otro proceso de oxidación en un potencial más positivo $E \cong -1.28$ V vs Fc^+/Fc (señal IIA) que no puede ser atribuida a un proceso rédox directamente.

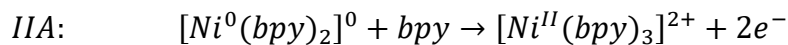
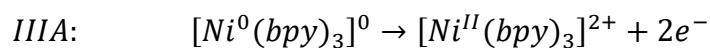
Estudios en la literatura acerca de (5) indican que el proceso de oxidación, denotado por las señales IA/IC, es un proceso donde se da la transferencia electrónica de un electrón en el centro metálico (Bartlett y Eastwick-Field 1993; Katayama, Toshimitsu, y Miura 2014). La reacción de oxidación corresponde entonces al proceso:



Los procesos de reducción son debatidos aun en la literatura. Algunos autores reportan que el primer proceso de reducción es un proceso donde se da la transferencia de dos electrones para formar una especie de níquel (0) (Bartlett y Eastwick-Field 1993; Daniele *et al.* 1987). La especie de níquel (0) forma una especie cuadrada plana liberando un ligante. De acuerdo con estos autores, la reacción de reducción corresponde al proceso:



En la oxidación de este proceso pueden observarse las dos oxidaciones correspondientes a cada una de las especies, de la forma (Bartlett y Eastwick-Field 1993):



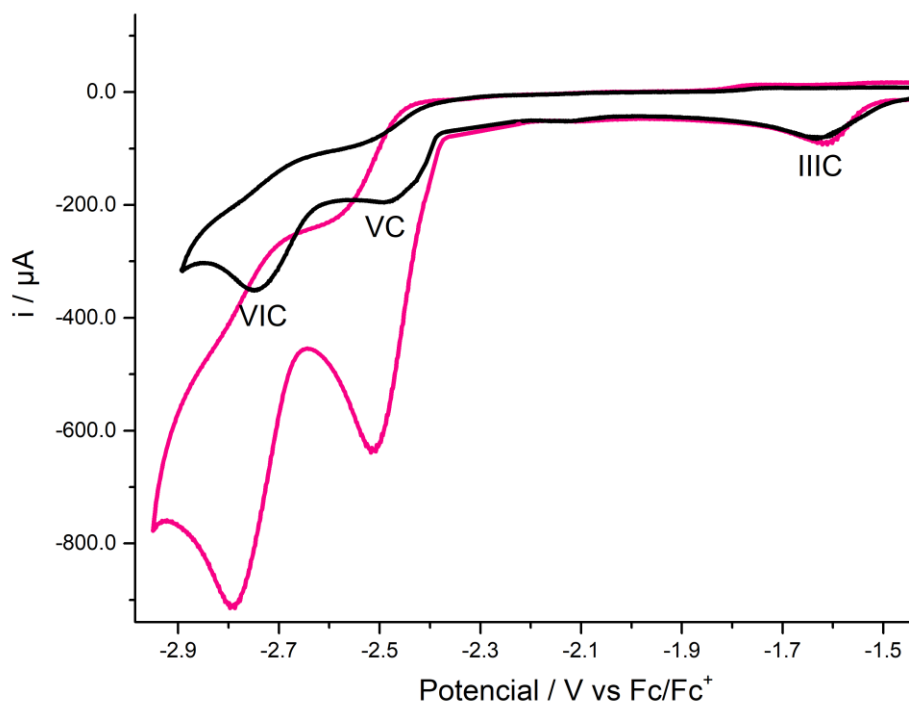


Ilustración 26. Voltamperograma obtenido del estudio de voltamperometría cíclica en acetonitrilo con 0.1 mol/L TBAPF₆ de electrolito soporte de las reducciones de: (—) 1.0 mmol/L de (5); (—) 1.0 mmol/L de (5) + 2.5 mmol/L bpy. Velocidad de barrido = 0.1 V/s.

La señal correspondiente a IVA/IVC parece ser totalmente reversible para dichos autores. Adicionalmente encontraron dos señales más de reducción, las cuales también se observaron en este estudio (ilustración 26, señales VC y VIC). Los autores reportan que todas las señales menos la última son reversibles y las atribuyen a reducciones de la especie $[Ni^0(bpy)_2]^0$, así como la especie $[Ni^0(bpy)(MeCN)]^0$. En este estudio, estas dos reducciones son irreversibles y vuelven las reducciones anteriores irreversibles también. Además, los potenciales de reducción encontrados para esto eran muy similares a los potenciales de reducción de bpy. Al agregar más bpy, las señales VC y VIC crecieron. Por lo tanto, pueden atribuirse estas señales a la reducción de bipyridina libre.

Otros autores, aunque no mencionan la segunda reducción, informan que la primera reducción se debe a un proceso de transferencia electrónica de un electrón (Prasad y Scaife 1977), de modo que podría esquematizarse de la forma:

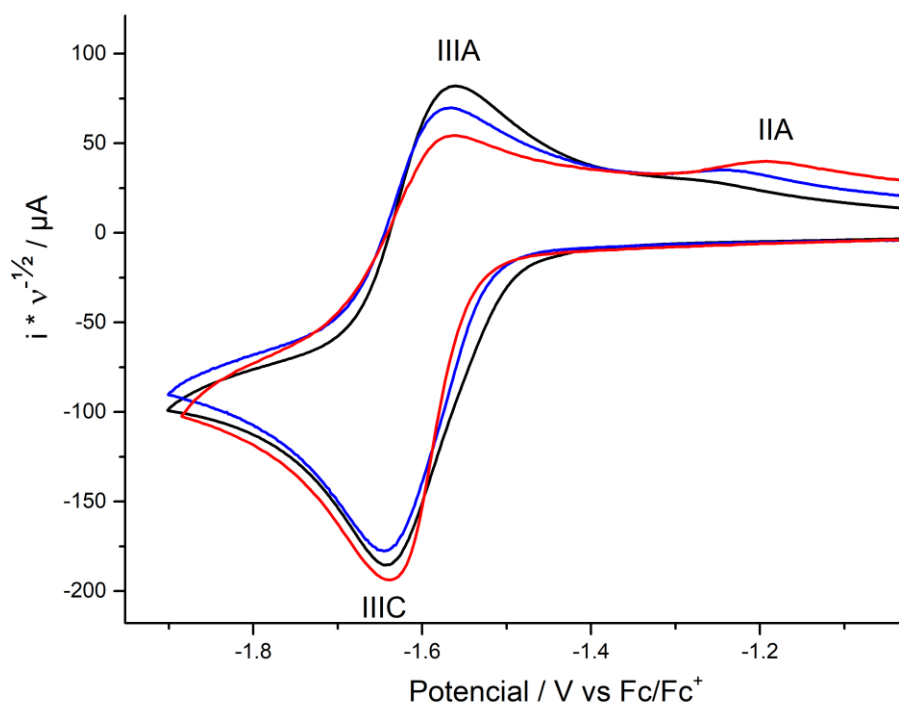
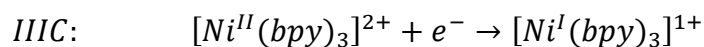


Ilustración 27. Voltamperogramas obtenidos del estudio de voltamperometría cíclica de las reducciones de (5) en función de velocidad de barrido con intensidad de corriente normalizada para la primera reducción en acetonitrilo con 0.1 mol/L TBAPF₆ de electrolito soporte. Velocidad de barrido: (—)0.1 V/s; (—)1.0 V/s; (—)10.0 V/s.

La diferencia entre valores de i_{pc} y i_{pa} entre las señales IIIC y IIIA, y la señal IIA (ilustración 25) que puede ser una post-onda común en los procesos adsorptivos (Wopschall y Shain 1967), indican que puede llevarse a cabo una adsorción sobre el electrodo por la especie electrogenerada al reducir (5). Para estudiar esta posibilidad se realizaron estudios en función de velocidad de barrido. Los resultados se presentan en la

ilustración 27, donde se muestran los valores de corriente normalizadas contra la velocidad de barrido. En el compuesto (**5**) se observa que cuando se aumenta la velocidad de barrido, para el proceso de reducción (señal IIIC), las corrientes normalizadas primero disminuyen y posteriormente aumentan, lo cual no es consistente con la ecuación de Randles-Sevcik (ecuación 12). Otro factor importante para notar es que la señal IIA aumenta conforme se aumenta la velocidad de barrido y su potencial se mueve a valores más positivos. El comportamiento descrito indica una posible adsorción, sin embargo este sistema es complejo y su resolución debería provenir de otro estudio (Wopschall y Shain 1967).

7.2.6 [Ni(phen)₃](PF₆)₂

Se realizó un estudio de voltamperometría cíclica del compuesto [Ni(phen)₃](PF₆)₂ (**6**) para observar su comportamiento electroquímico, cuyos resultados se muestran en la ilustración 28. Los parámetros $E_{1/2}$, ΔE_p , i_{pA}/i_{pC} , y n determinados para los procesos mostrados en los voltamperogramas obtenidos se presentan en la tabla 10.

Tabla 10. Parámetros termodinámicos $E_{1/2}$, ΔE_p , i_{pA}/i_{pC} , y n determinados para los procesos redox de (**6**), según los voltamperogramas obtenidos e informados en la ilustración 28. ND = no determinado.

* Para las señales IIA se reporta E_{ox}

Señal	IA / IC	IIIA / IIIC	IIA
$E_{1/2}$	1.376	-1.741	-1.265*
ΔE_p	83.6	44.5	-
i_{pA}/i_{pC}	1.04	0.63	-
n	1	ND	-

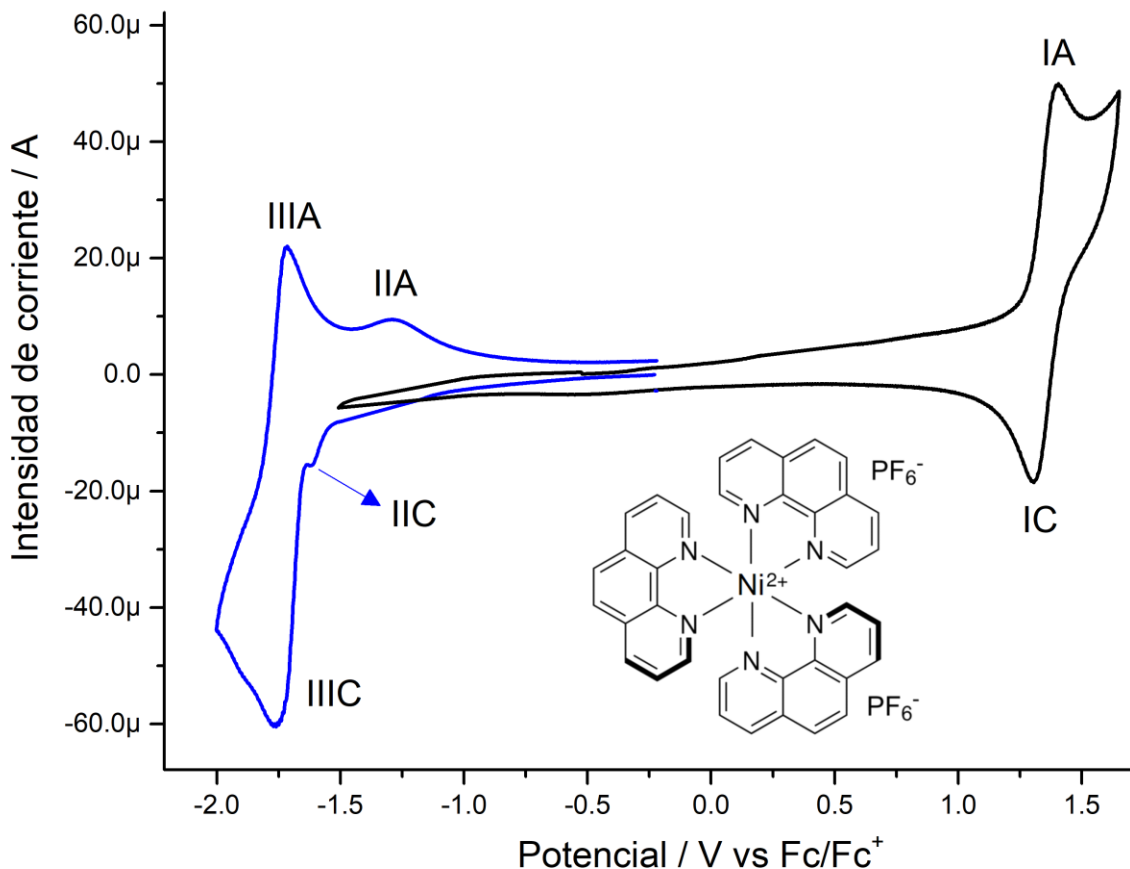
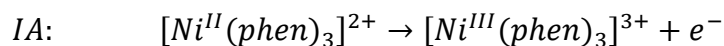


Ilustración 28. Voltamperograma obtenido del estudio de voltamperometría cíclica de 1.0 mmol/L de (6) en acetonitrilo con 0.1 mol/L TBAPF₆ de electrolito soporte. Velocidad de barrido = 0.1 V/s. Barrido en sentido catódico con potencial de inversión en: (—) -1.48 V vs Fc/Fc⁺; (—) -1.98 V vs Fc/Fc⁺.

El compuesto (6) muestra un proceso de oxidación reversible (ilustración 28, señal IA) y un proceso de reducción cuasi-reversible (ilustración 28, señal IIC). El producto generado en la reducción (señal IIIC), tiene atribuido dos procesos de oxidación, representados por las señales IIIA y IIA con potenciales: IIA: $E_{ox} = -1.690$ V vs Fc⁺/Fc; señal IIIA: $E_{ox} = -1.265$ V vs Fc⁺/Fc. Existe además una señal de reducción adicional (señal IIC) muy cercana a la señal de reducción, que tiene un perfil que indica que se trata de una posible a una preonda adsorptiva.

Poco ha sido informado acerca del comportamiento químico de (6), sin embargo el perfil muy similar a (5) permite afirmar que el proceso de

oxidación se trata de la oxidación de níquel (II) a una especie con níquel (III), esquematizado de la forma:



En cuanto a la señal de reducción, se realizaron estudio en función de la velocidad de barrido, los cuales se muestran en la ilustración 29 con corriente normalizada. Puede observarse que la señal IIIC crece conforme aumenta la velocidad de barrido, lo cual no es consistente con la ecuación de Randles-Sevcik (ecuación 12) e indica un mecanismo adsortivo (Wopschall y Shain 1967). La señal IIA se mueve a un potencial más positivo mediante aumenta la velocidad de barrido, lo cual indica una posible adsorción, sin embargo este sistema es complejo y su resolución debería provenir de otro estudio.

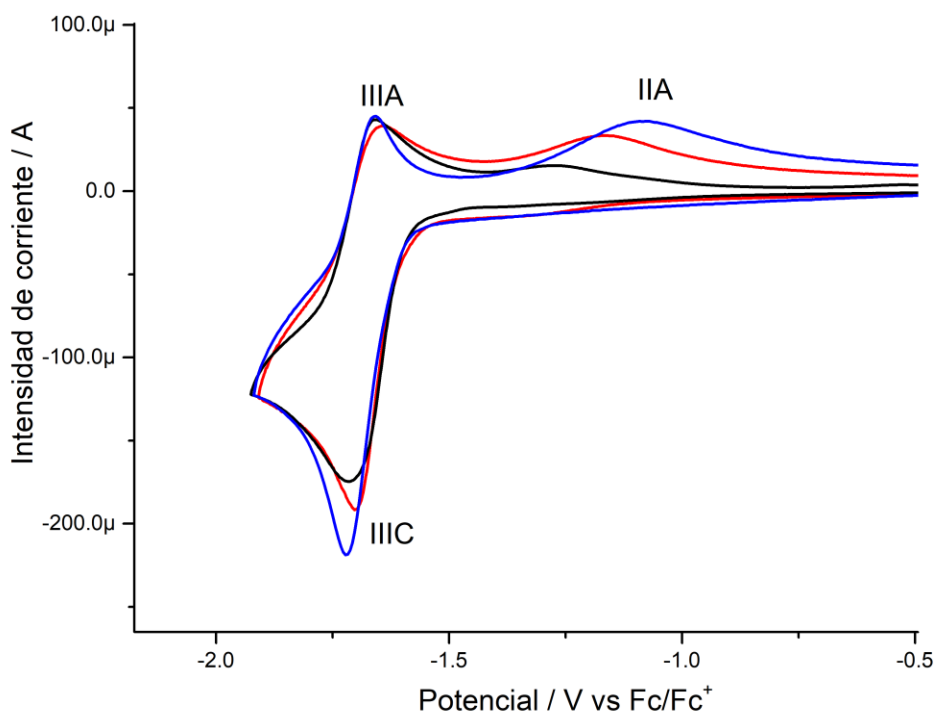
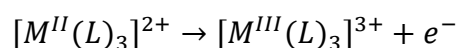


Ilustración 29. Voltamperogramas obtenido del estudio de voltamperometría cíclica de las reducciones de (6) en función de velocidad de barrido con intensidad de corriente normalizada para la primera reducción en acetonitrilo con 0.1 mol/L TBAPF₆ de electrolito soporte. Velocidad de barrido: (—)0.1 V/s; (—)1.0 V/s; (—)10.0 V/s.

7.3 OXIDACIÓN $[M^{II}(L)_3]^{2+} \rightarrow [M^{III}(L)_3]^{3+}$

7.3.1 Comparación entre todos los compuestos

Todos los compuestos estudiados muestran un proceso de oxidación centrado en el metal que puede ser esquematizado:



Donde M= Fe, Co, Ni y L=bpy o phen. Ya que todos los compuestos presentan el mismo proceso de oxidación, se eligió este proceso para calcular la constante de rapidez de transferencia electrónica para poder comprar los seis compuestos.

Los voltamperogramas obtenidos por medio de voltamperometría cíclica para dicha oxidación de los compuestos **(1)**, **(2)**, **(3)**, **(4)**, **(5)** y **(6)** se muestran en la ilustración 30. Los parámetros fisicoquímicos $E_{1/2}$, ΔE_p y i_{pA}/i_{pC} se encuentran resumidos en la tabla 11.

Tabla 11. Parámetros fisicoquímicos encontrados para el proceso de oxidación de los compuestos estudiados por medio de voltamperometría cíclica

Compuesto	$E_{1/2}$ (V vs Fc/Fc ⁺)	ΔE_p (mV)	i_{pA}/i_{pC}
(1)	0.676	68.1	1.10
(2)	0.685	66.3	1.11
(3)	-0.054	95.1	0.90
(4)	-0.010	112.9	0.90
(5)	1.371	108.7	0.92
(6)	1.376	83.6	1.04

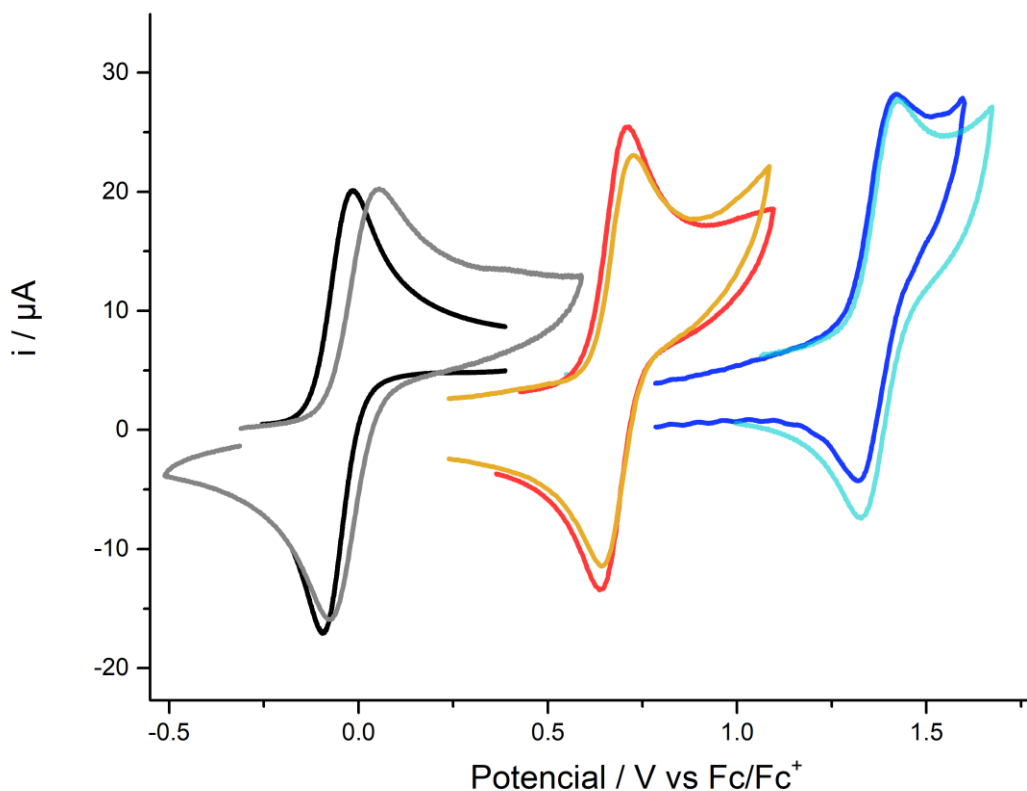


Ilustración 30. Voltamperogramas obtenidos del estudio de voltamperometría cíclica de oxidación de los compuestos estudiados en acetonitrilo con 0.1 mol/L TBAPF₆ de electrolito soporte. Velocidad de barrido 1.0 V/s. Compuesto estudiado (—) 1 mmol/L (3); (—) 1 mmol/L (4); (—) 1 mmol/L (1); (—) 1 mmol/L (2); (—) 1 mmol/L (5); (—) 1 mmol/L (6).

Los valores de potencial de reducción media onda para $[M^{II}(bpy)_3]^{2+}$ y $[M^{II}(phen)_3]^{2+}$ son muy similares entre sí cuando M es el mismo metal, siendo mayor $[M^{II}(phen)_3]^{2+}$ en todos los casos. Los valores $E_{1/2}$ para los procesos de oxidación, ordenado para cada metal, resultan $Co < Fe < Ni$. La tendencia para los valores de separación de pico anódico y catódico, para cada metal, resultan $Fe < Co < Ni$. Para los compuestos de Fe y Ni, los valores ΔE_p son menores para el compuesto con fenantrolina que para el compuesto con bipyridina (compuestos (1), (2) y (5), (6) respectivamente). En los compuestos con cobalto, la tendencia es la opuesta. Todos los compuestos dan un valor de ΔE_p mayor al esperado

para el proceso de un electrón (56.5 mV), lo cual indica que los procesos son de cinética lenta (Nicholson y Shain 1964).

7.3.2 Cálculo de valores cinéticos

Para analizar los valores de constante de rapidez de transferencia electrónica en los procesos asociados con la oxidación M^{II}/M^{III} , se realizaron estudios de voltamperometría cíclica variando la velocidad de barrido, en un intervalo 0.1-10.0 V/s con distribución logarítmica, y se analizaron como modelo de transferencia electrónica sugerido por Marcus (Marcus 1964). Marcus define una dependencia cuadrática de la energía libre de activación ΔG_f^\ddagger con la fuerza motriz $E - E^0$, de acuerdo con la ecuación 16. El valor de la barrera intrínseca de la reacción ΔG_0^\ddagger es igual a un cuarto de la energía total de reorganización del sistema λ_t .

$$\Delta G_f^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger \left(1 + \frac{F(E - E^0)}{4\Delta G_0^\ddagger} \right)^2 = \frac{\lambda_t}{4} \left(1 + \frac{F(E - E^0)}{4\Delta G_0^\ddagger} \right)^2 \quad \text{Ecuación 16}$$

El valor de la energía libre de activación puede ser relacionado con la constante de rapidez de transferencia electrónica, k_s , como se plantea en la ecuación 17.

$$k_s = Z e^{\left(-\frac{\lambda_t}{4RT} \right)} \quad \text{Ecuación 17}$$

Con base en esta ecuación se construyeron curvas teóricas de E_{pa} en función de la velocidad de barrido con el simulador voltamperométrico DigiElc, al cual se introdujeron valores de k_s tal como ha sido planteado en estudios en la literatura (Frontana y Gonzalez 2008). Se simularon curvas para 20 valores de k_s , los cuales fueron seleccionados de acuerdo con el parámetro adimensional de la transferencia electrónica Λ_0 , el cual es un indicio del control de las reacciones rédox, ya sea un control cinético con valores de $\Lambda_0 = 10^{1.2}$ o un control difusivo con valores de $\Lambda_0 = 10^{-1}$,

considerando valores intermedios para procesos cuasireversibles (Bard y Faulkner 2001). La relación de Λ_0 con k_s se muestra en la ecuación 18.

$$\Lambda_0 = k_s \left(\frac{RT}{FvD} \right)^2 \quad \text{Ecuación 18}$$

Para construir las curvas teóricas de E_{pa} , se consideró que $E_{pa} - E^0 = 0$. Posteriormente, se realizaron los estudios voltamperométricos a diferentes velocidades de barrido, donde se midió el valor de E_{pa} para la oxidación de cada compuesto y se le aplicó el mismo tratamiento $E_{pa} - E^0 = 0$. Los valores experimentales obtenidos de E_{pa} para cada compuesto se compararon con las curvas teóricas para obtener los valores de k_s , los resultados se muestran en la ilustración 31.

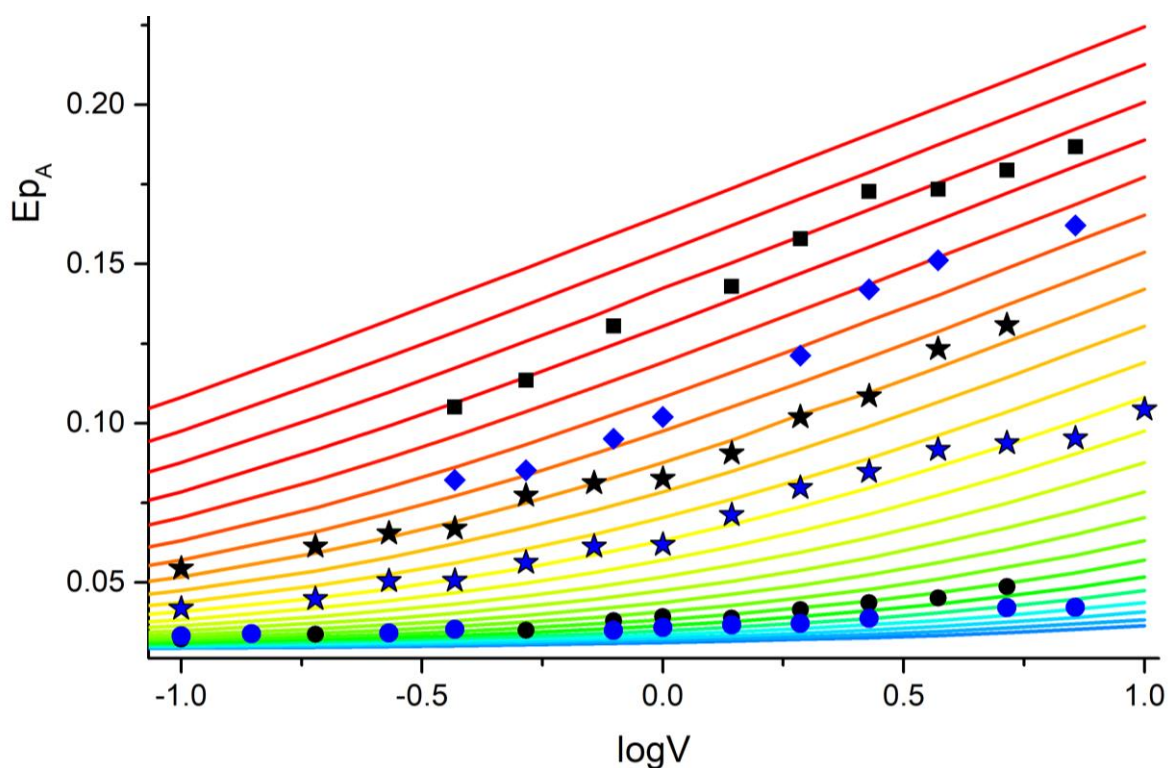


Ilustración 31. Valores de potencial de pico anódico en función de la velocidad de barrido para los compuestos: • (1); • (2); ★ (3); ★ (4); ◆ (5); ◆ (6). Las líneas sólidas de color indican las variaciones de los voltamperogramas simulados en medida que aumenta Λ_0 : (—) $\Lambda_0 = 15.84$ (—) $\Lambda_0 = 0.10$.

Los valores de k_s así como los valores de λ_t para cada compuesto se muestran en la tabla 12. Secciones de la gráfica mostrada en la imagen 29 adecuadas para apreciar los cambios en valores de pico en función de la velocidad de barrido se muestran en la ilustración 32.

Para los compuestos **(3)** y **(4)**, es importante notar que los valores de k_s fueron calculados con los voltamperogramas obtenidos a velocidades de barrido mayores o igual a 0.37 V/s. Los valores de E_{pa} del compuesto **(3)** resultaban entre dos curvas simuladas (ilustración 32: A, valores $\Lambda_0 = 0.1585, 0.1995, \blacklozenge$). Para el compuesto **(2)**, los valores de E_{pa} obtenidos también resultaban entre dos curvas simuladas (ilustración 32: C, valores $\Lambda_0 = 3.9811, 6.3095, \bullet$). Para estos compuestos, el valor de k_s fue calculado como el promedio de los dos valores entre los cuales encajaban los datos experimentales.

Tabla 12. Parámetros cinéticos encontrados para el proceso de oxidación de los compuestos estudiados.

Compuesto	k_s (cm/s)	λ_t (kJ/mol)	λ_t (eV)
(1)	1.11×10^{-1}	129	1.34
(2)	1.44×10^{-1}	127	1.31
(3)	5.00×10^{-3}	160	1.66
(4)	8.82×10^{-3}	154	1.60
(5)	1.40×10^{-2}	150	1.55
(6)	2.80×10^{-2}	143	1.48

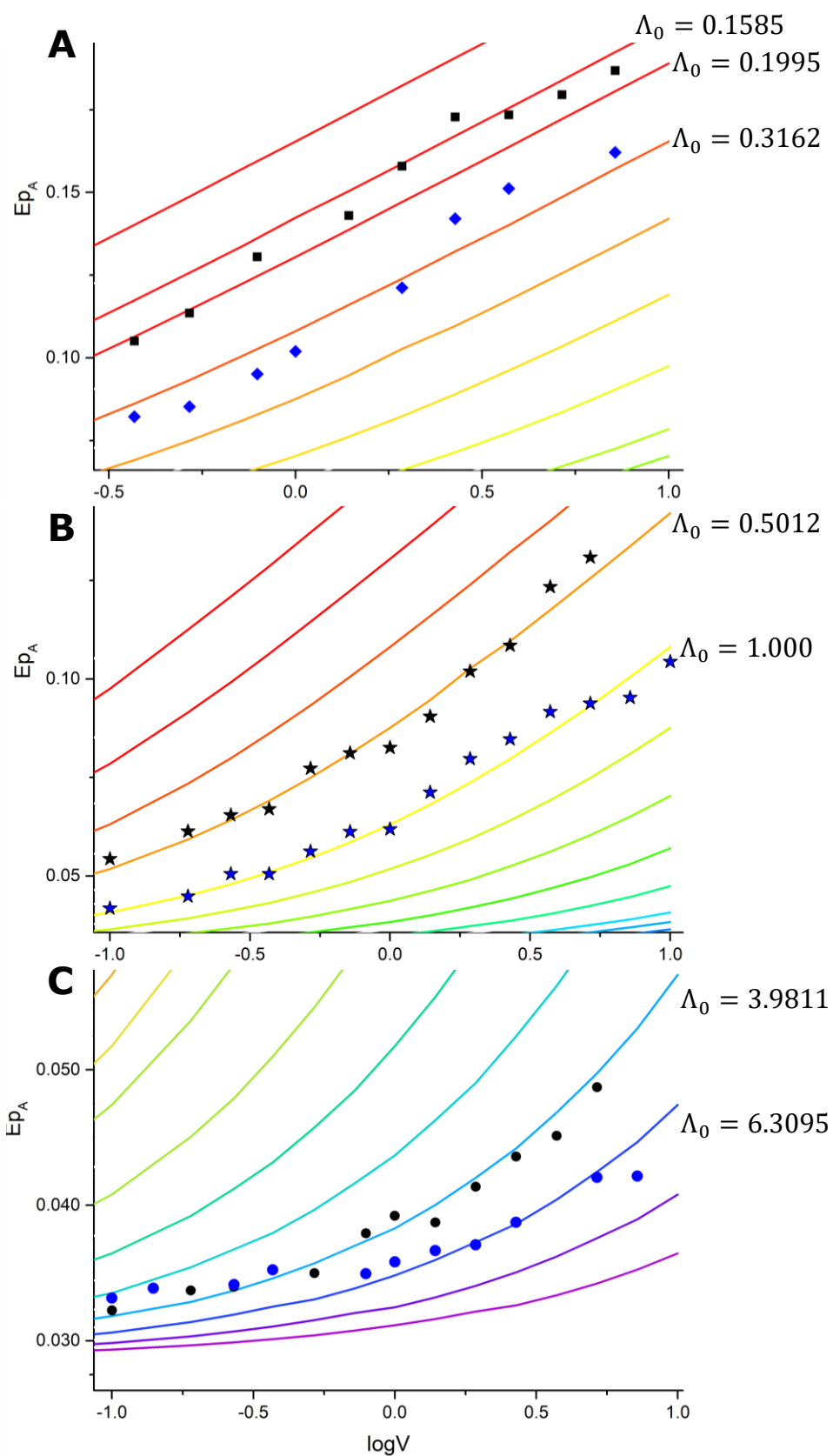


Ilustración 32. Valores de potencial de pico anódico en función de la velocidad de barrido para los compuestos **A**: \blacklozenge (5); \blacklozenge (6). **B**: \star (3); \star (4). **C**: \bullet (1); \bullet (2).

7.4 DISCUSIÓN

Todos los compuestos estudiados presentan procesos tanto de oxidación como de reducción. Esto podría ser una ventaja ya que podrían ser utilizados como ambos posolito y negolito en una batería de flujo.

Sin embargo, los estudios realizados demostraron que todos los procesos de reducción son procesos irreversibles o bien muestran un carácter adsorptivo, que corresponde a un mecanismo de transferencia electrónica de esfera interna (Marcus 1964). Esto resulta un problema ya que no es posible calcular la constante k_s para dichos procesos, por lo que no se puede asegurar que la transferencia electrónica es rápida, algo que es indispensable para un buen funcionamiento de baterías de flujo. Además, los mecanismos de esfera interna, como ya se demostró en este trabajo, tienden a depositarse en el electrodo de trabajo. Al realizar múltiples ciclos de oxidación-reducción, estos compuestos pueden adsorberse sobre el electrodo hasta llegar a pasivarlo. Esto no es adecuado para el funcionamiento de una batería, ya que se desea realizar múltiples ciclos sin perder eficiencia.

Por lo que para considerar los compuestos estudiado como viables para uso en una batería de flujo, solo se puede considerar el proceso rédox $[M^{II}(L)_3]^{2+} \rightarrow [M^{III}(L)_3]^{3+} + e^-$. En la tabla 13 se muestran los parámetros importantes a considerar para este proceso en los compuestos estudiados.

Tabla 13. Parámetros cinéticos y termodinámicos para el proceso de oxidación de los compuestos estudiados. Constantes de difusión informadas por: (a) (Moulin Cabral, Howlett, y MacFarlane, 2016); (b) (Musumeci et al., 1973); (c) (Cabral, Howlett, Pringle, Zhang, y MacFarlane, 2015); (d) (Carter y Bard, 1987); (e) (Bartlett y Eastwick-Field, 1993)

Compuesto	$E_{1/2}$ (V vs Fc/Fc ⁺)	k_s (cm/s)	D (cm ² /s)
(1)	0.676	1.11 x10 ⁻¹	1.4 x10 ⁻⁵ (a)
(2)	0.685	1.44 x10 ⁻¹	1.2 x10 ⁻⁵ (b)
(3)	-0.054	5.00 x10 ⁻³	8.7 x10 ⁻⁶ (c)
(4)	-0.010	8.82 x10 ⁻³	3.6 x10 ⁻⁶ (d)
(5)	1.371	1.40 x10 ⁻²	1.5 x10 ⁻⁵ (e)
(6)	1.376	2.80 x10 ⁻²	1.0 x10 ⁻⁵ (e)

En los últimos años, han surgido múltiples propuestas de baterías de flujo donde no se consideran los aspectos cinéticos de los compuestos utilizados (Chakrabarti, Dryfe, y Roberts 2007; Skyllas-Kazacos et al. 2011). Parámetros cinéticos de transferencia electrónica de parejas redox utilizadas en baterías de flujo acuoso son mostrados en la tabla 14 (Weber et al. 2011).

Tabla 14. Parámetros cinéticos* para reacciones utilizadas en baterías de flujo (Weber et al. 2011). * Medidos en agua.

Par redox	k_s (cm/s)
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	2.2 x10 ⁻⁵
Cr ³⁺ /Cr ²⁺	2.0 x10 ⁻⁴
VO ₂ ⁺ /VO ²⁺	1-3 x10 ⁻⁶
V ³⁺ /V ²⁺	4.0 x10 ⁻³
Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺	1.6 x10 ⁻³

Es importante resaltar los valores de k_s de los pares $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ y $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$, ya que la batería de flujo de vanadio es una batería que tiene un buen funcionamiento y se encuentra en funcionamiento en EUA, Japón y China.

En general, los valores de k_s encontrados para los compuestos **(1)**, **(2)**, **(5)** y **(6)** son mayores que todos los reportados para otras parejas redox utilizadas en baterías de flujo acuoso. Los valores de k_s para **(3)** y **(4)** son similares al par $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$. Con base en esto, es posible decir que los compuestos **(1)**, **(2)**, **(3)**, **(4)**, **(5)** y **(6)** son viables para uso en baterías de flujo redox y no presentan limitantes cinéticas.

Los beneficios de formar compuestos de coordinación son puede apreciarse que la velocidad de transferencia electrónica aumenta con respecto a los valores medidos para el metal libre (eg., valores de k_s para $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 2.2 \times 10^{-5}$ cm/s contra valores encontrados en este estudio para **(1)** = 1.11×10^{-1} cm/s; **(2)** = 1.44×10^{-1}). Además, los ligantes bpy y phen son viables para estabilizar estados de oxidación que tienden a ser inestables, como son Fe^{2+} y Ni^{3+} .

7.5 REFERENCIAS DEL CAPÍTULO

- Arena, G, R P Bonomo, S Musumeci, y E Rizzarelli. 1975. "Low Valence States of Metal Chelates. V. Tris(1,10-Phenanthroline)Cobalt(II) and Bis(2,9-Dimethyl-1,10-Phenanthroline)Cobalt(II) Perchlorates." *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 412(2): 161–69. <https://doi.org/10.1002/zaac.19754120209>.
- Bard, Allen J., y Larry R. Faulkner. 2001. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley. <https://www.wiley.com/en-us/Electrochemical+Methods%3A+Fundamentals+and+Applications%2C+2nd+Edition-p-9780471043720> (Septiembre 19, 2019).

- Bartlett, Philip N., y Vanessa Eastwick-Field. 1993. "A Reinvestigation of the Electrochemistry of $[\text{Ni}(\text{II})(\text{Bpy})_3(\text{ClO}_4)_2]$ in Acetonitrile Using Rotating Disc and Rotating Ring-Disc Electrodes." *Electrochimica Acta*.
- Braterman, Paul S., Jae-Inh Song, y Robert D. Peacock. 1992. "Electronic Absorption Spectra of the Iron(II) Complexes of 2,2'-Bipyridine, 2,2'-Bipyrimidine, 1,10-Phenanthroline, and 2,2':6',2''-Terpyridine and Their Reduction Products." *Journal of American Chemistry. Soc* 31: 555–59. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- Chakrabarti, M. H., Dryfe, R. A. W., y Roberts, E. P. L. 2007. "Evaluation of Electrolytes for redox Flow Battery Applications." *Electrochimica Acta* 52(5): 2189–95.
- Daniele, Salvatore, Paolo Ugo, Gino Bontempelli, y Mario Fiorani. 1987. "An Electroanalytical Investigation on the Nickel-Promoted Electrochemical Conversion of CO_2 to CO ." *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 219(1–2): 259–71.
- Ferreira, Hendrik, M. Conradie, y Jeanet Conradie. 2018. "Electrochemical Properties of a Series of Co(II) Complexes, Containing Substituted Phenanthrolines." *Electrochimica Acta* 292: 489–501. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.09.151>.
- Frontana, Carlos, y Ignacio Gonzáles. 2008. "Revisiting the Effects of the Molecular Structure in the Kinetics of Electron Transfer of Quinones: Kinetic Differences in Structural Isomers." *Journal of the Mexican Chemical Society* 52: 11–18.
- Furman, N. Howell. 1942. "Volumetric Analysis, Vol. I. Second Revised Edition (Kolthoff, I. M.; Stenger, V. A.)." *Journal of Chemical Education* 19(12): 606. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed019p606.1>
- Katayama, Yasushi, Yuichi Toshimitsu, y Takashi Miura. 2014. "Electrode Kinetics of the redox Reaction of Tris(2,2'-Bipyridine) Nickel Complexes in an Ionic Liquid." *Electrochimica Acta* 131: 36–41. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.087>.

- Marcus, R. A. 1964. "Chemical and Electrochemical Electron-Transfer Theory." *Annual Review of Physical Chemistry* 15(1): 155–96. <https://doi.org/10.1146/annurev.pc.15.100164.001103>.
- Margel Shlomo, Wayne Smith, y Fred C. Anson. 1978. "Electrochemistry of 2,2'-Bipyridine Complexes of Cobalt in the Presence of Acrylonitrile." *Journal of The Electrochemical Society* 125(2): 241–46. <http://jes.ecsdl.org/content/125/2/241.abstract>.
- McWhinnie, W. R., y J. D. Miller. 1970. "The Chemistry of Complexes Containing 2,2'-Bipyridyl, 1, 10-Phenanthroline, or 2,2',6',2"-Terpyridyl as Ligands." *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry* 12(C): 135–215.
- Musumeci, S. *et al.* 1973. "Low Valence State of Metal Chelates. I. Complexes of Iron(II) Perchlorate with 1,10-Phenanthroline, 4,7-Dimethyl-1,10-Phenanthroline and 4,7-Diphenyl-1,10-Phenanthroline." *Inorganica Chimica Acta* 7: 660–64.
- Nicholson, R. S., y Irving. Shain. 1964. "Theory of Stationary Electrode Polarography. Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems." *Analytical Chemistry* 36(4): 706–23. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac60210a007>-
- Prasad, R., y D.B. Scaife. 1977. "Electro-Oxidation and Electro-Reduction of Some Iron (II), Cobalt(II) and Nickel(II) Polypyridyl Complexes in Acetonitrile." *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 84(2): 373–86.
- Saji, T., y S. Aoyagui. 1975. "Polarographic Studies on Bipyridine Complexes. I. Correlation between Reduction Potentials of Iron(II), Ruthenium(II) and Osmium(II) Complexes and Those of Free Ligands." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 58(2): 401–10.
- Skyllas-Kazacos, M *et al.* 2011. "Progress in Flow Battery Research and Development." *Journal of The Electrochemical Society* 158(8): R55–79. <http://jes.ecsdl.org/content/158/8/R55.abstract>.
- Tanaka, N, y Sato, Y. 1968. "Electrode reactions of tris(2,2'-bipyridine)-iron(I) and tris(2,2'-bipyridine)iron(III) complexes in acetonitrile solution*." *Electrochimica Acta* 13: 335–46.

- Weber, Adam Z et al. 2011. "Redox Flow Batteries: A Review." *Journal of Applied Electrochemistry* 41(10): 1137. <https://doi.org/10.1007/s10800-011-0348-2>.
- Willett, Brian C, y Fred C Anson. 1982. "Electrochemistry and Adsorption of Bis 2,2'-Bipyridinecobalt(I) and Bis 6,6'-Dimethyl-2,2'-Bipyridinecobalt(I) in Acetonitrile." *Journal of Electrochemical Society* 129(6): 1260–66.
- Wopschall, Robert H., y Irving. Shain. 1967. "Effects of Adsorption of Electroactive Species in Stationary Electrode Polarography." *Analytical Chemistry* 39(13): 1514–27.

8 CONCLUSIONES

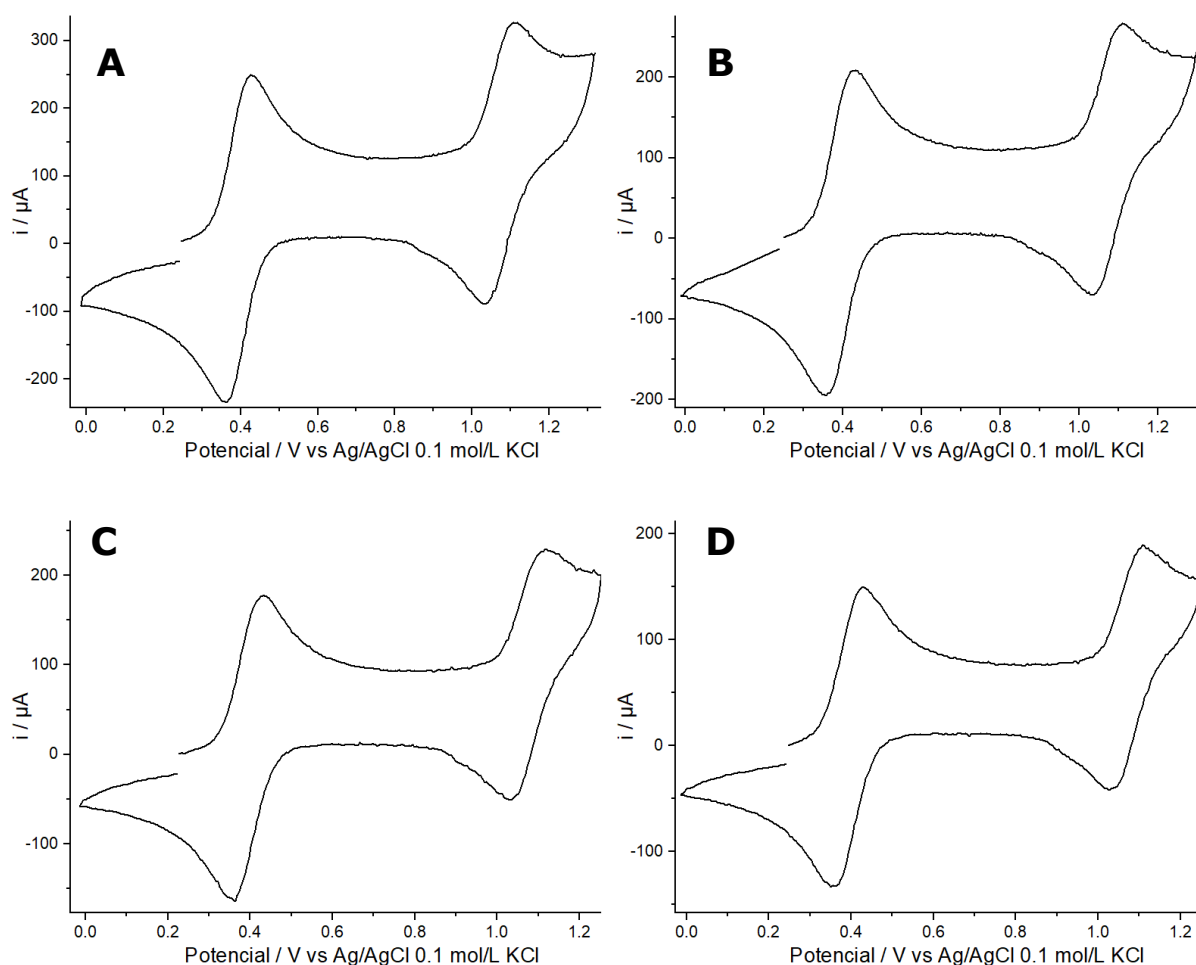
- Se sintetizaron 6 compuestos $[M^{II}(L)_3]^{2+}$, los cuales son: **(1)** $[Fe^{II}(bpy)_3](PF_6)_2$; **(2)** $[Fe^{II}(phen)_3](PF_6)_2$; **(3)** $[Co^{II}(bpy)_3](PF_6)_2$; **(4)** $[Co^{II}(phen)_3](PF_6)_2$; **(5)** $[Ni^{II}(bpy)_3](PF_6)_2$; **(6)** $[Ni^{II}(phen)_3](PF_6)_2$; a partir de métodos informados en la literatura. Se comprobó que la síntesis fue exitosa por medio de análisis elemental.
- Se caracterizaron los procesos de oxidación o reducción que presentan los compuestos por medio de voltamperometría cíclica y complementados con revisión bibliográfica.
- Todos los compuestos tienen un proceso de oxidación de esfera externa que corresponde a el proceso $[M^{II}(L)_3]^{2+} \rightarrow [M^{III}(L)_3]^{3+} + e^-$
- Los compuestos de un mismo metal con fenantrolina presentaron un valor de $E_{1/2}$ mayor que sus análogos con bipyridina para el proceso $[M^{II}(L)_3]^{2+} \rightarrow [M^{III}(L)_3]^{3+} + e^-$
- Los compuestos de un mismo metal con fenantrolina presentaron un valor de k_s mayor que sus análogos con bipyridina, es decir, son de cinética más rápida, para el proceso $[M^{II}(L)_3]^{2+} \rightarrow [M^{III}(L)_3]^{3+} + e^-$
- Los valores cinéticos indican que los compuestos con cinética más rápida son los compuestos con hierro, seguidos por los compuestos con níquel y por último los compuestos con cobalto.
- Comparado los valores informados para compuestos metálicos que se utilizan en baterías de flujo, todos los compuestos analizados son buenos candidatos pues poseen un valor de k_s mayor o similar a dichos compuestos.

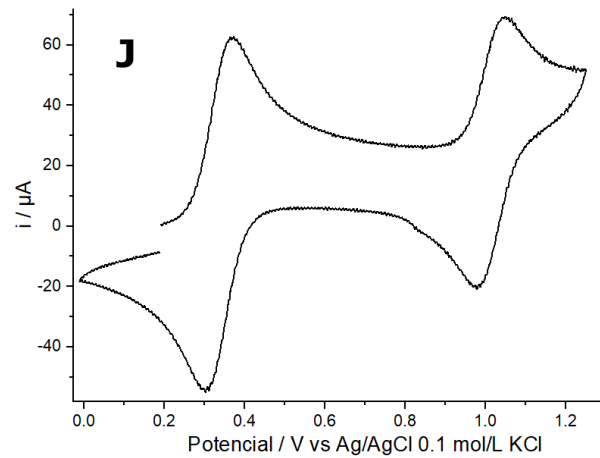
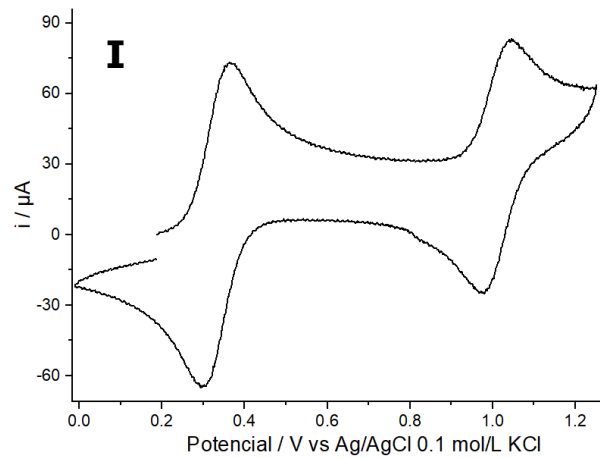
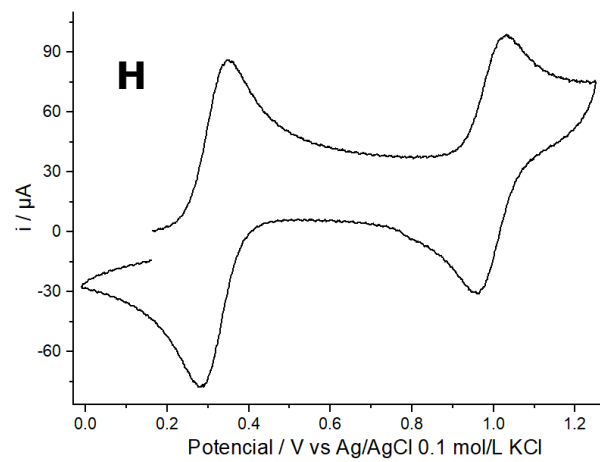
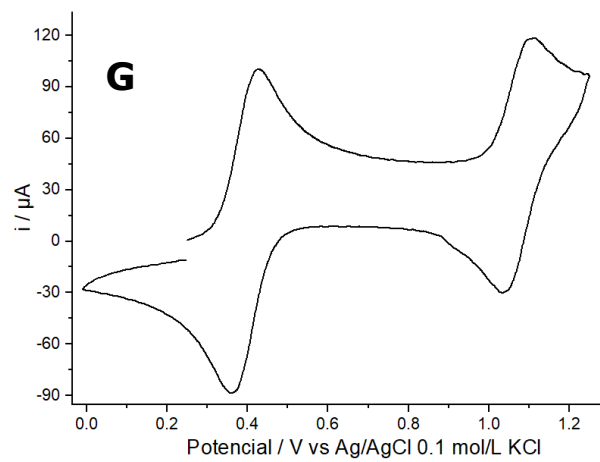
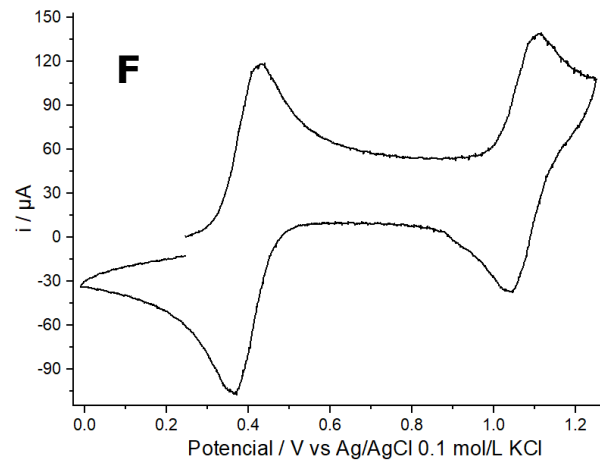
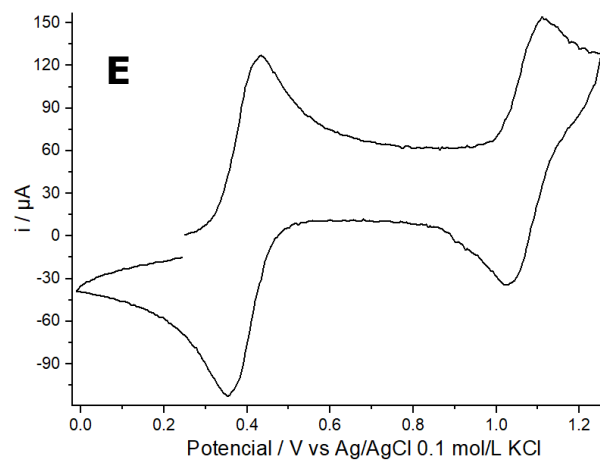
ANEXO A: VOLTAMPEROGRAMAS OBTENIDOS PARA EL CÁLCULO DE CONSTANTES CINÉTICAS

A.1: $[\text{Fe}(\text{BPY})_3](\text{PF}_6)_2$

A continuación se muestran los voltamperogramas obtenidos del estudio de CV para el compuesto (**1**) donde se utilizó ferroceno como referencia. Se realizaron estudios de CV con velocidad de barrido: 10.0, 7.19, 5.18, 3.73, 2.68, 1.93, 1.39, 1.00, 0.72, 0.52, 0.37, 0.27, 0.19, 0.14, 0.10 V/s.

*Ilustración A1.1. Voltamperogramas obtenidos del estudio de CV para (**1**) 1 mmol/L, con variación en velocidad de barrido. **A**: 10 V/s; **B**: 7.19 V/s; **C**: 5.18 V/s; **D**: 3.73 V/s; **E**: 2.68 V/s; **F**: 1.93 V/s; **G**: 1.39 V/s; **H**: 1.00 V/s; **I**: 0.72 V/s; **J**: 0.52 V/s; **K**: 0.37 V/s; **L**: 0.27 V/s; **M**: 0.19 V/s; **N**: 0.14 V/s; **O**: 0.10 V/s.*





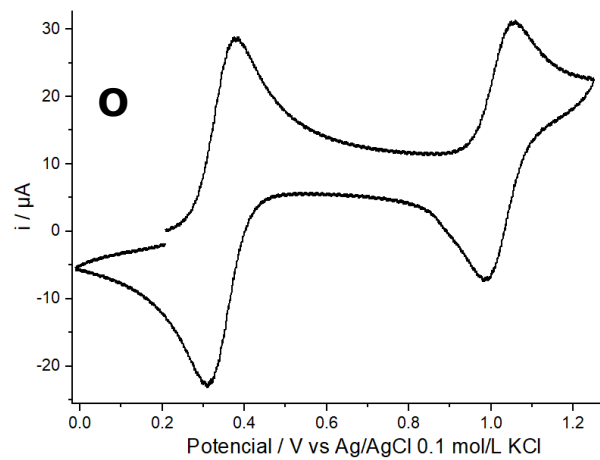
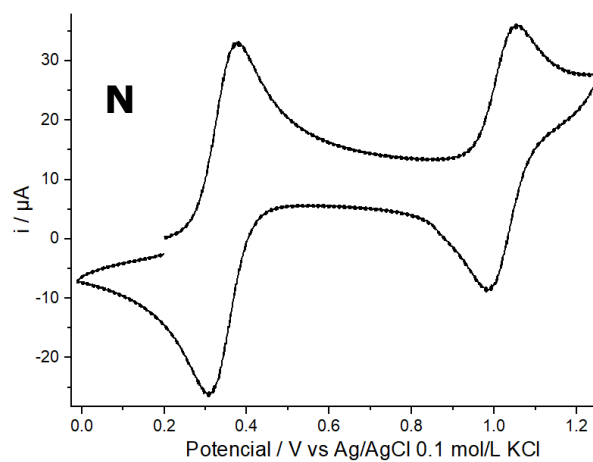
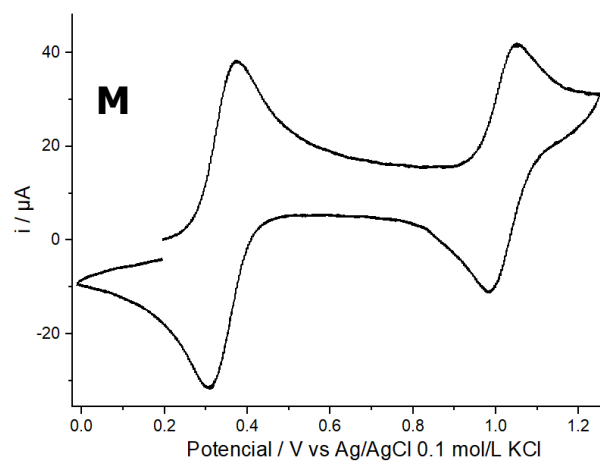
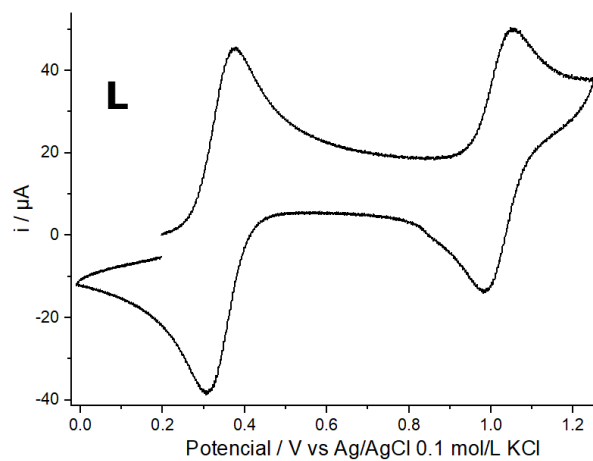
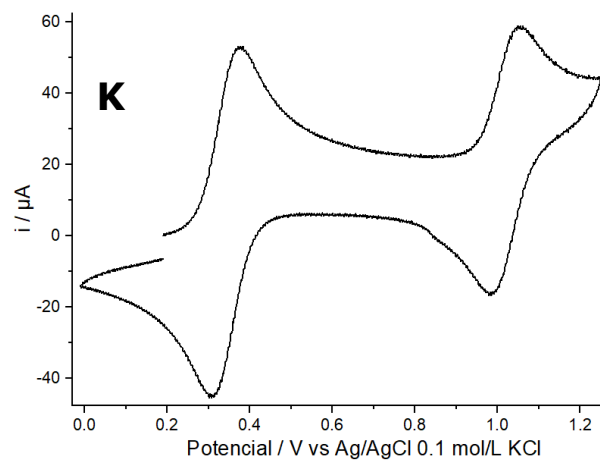
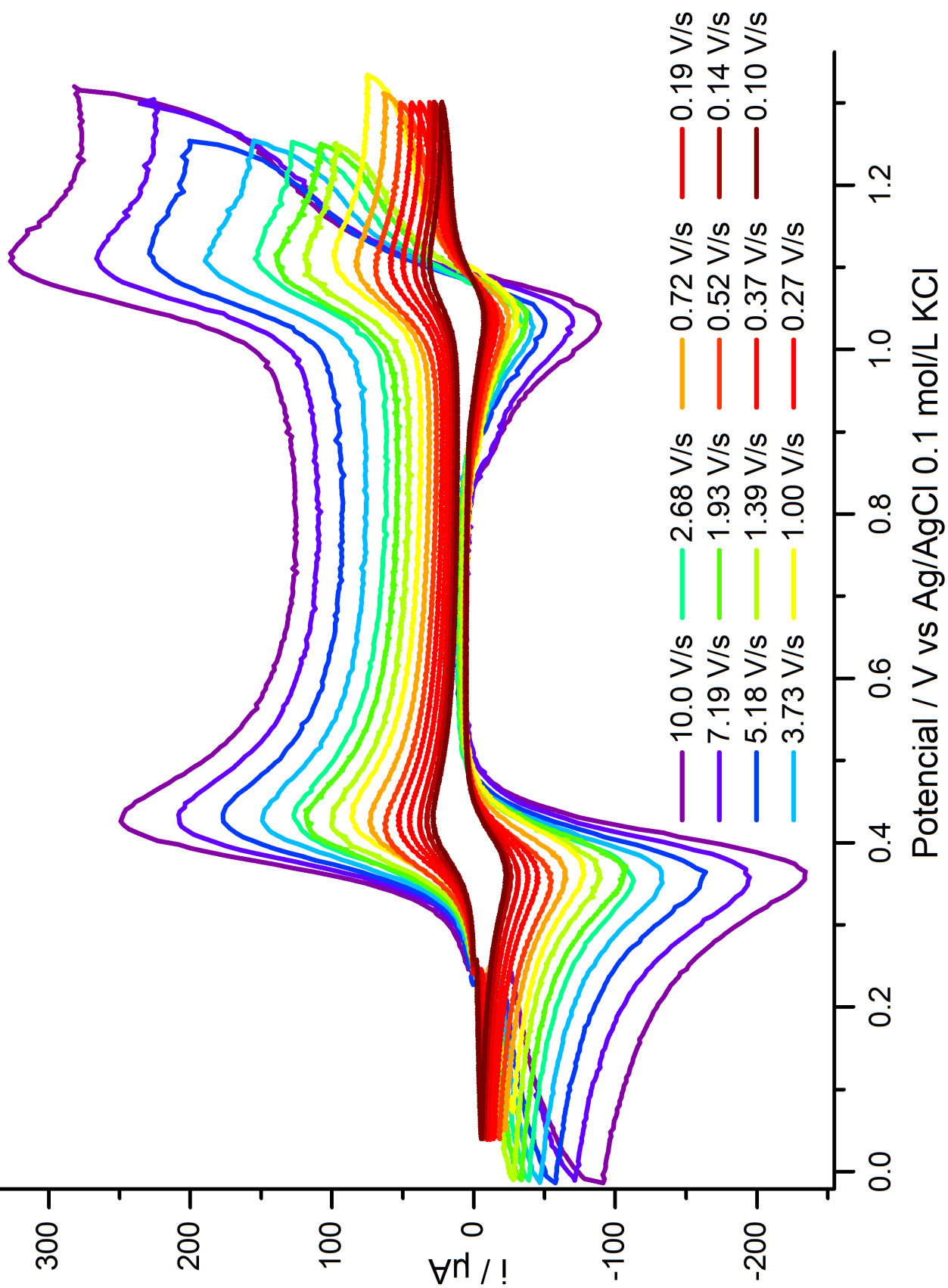


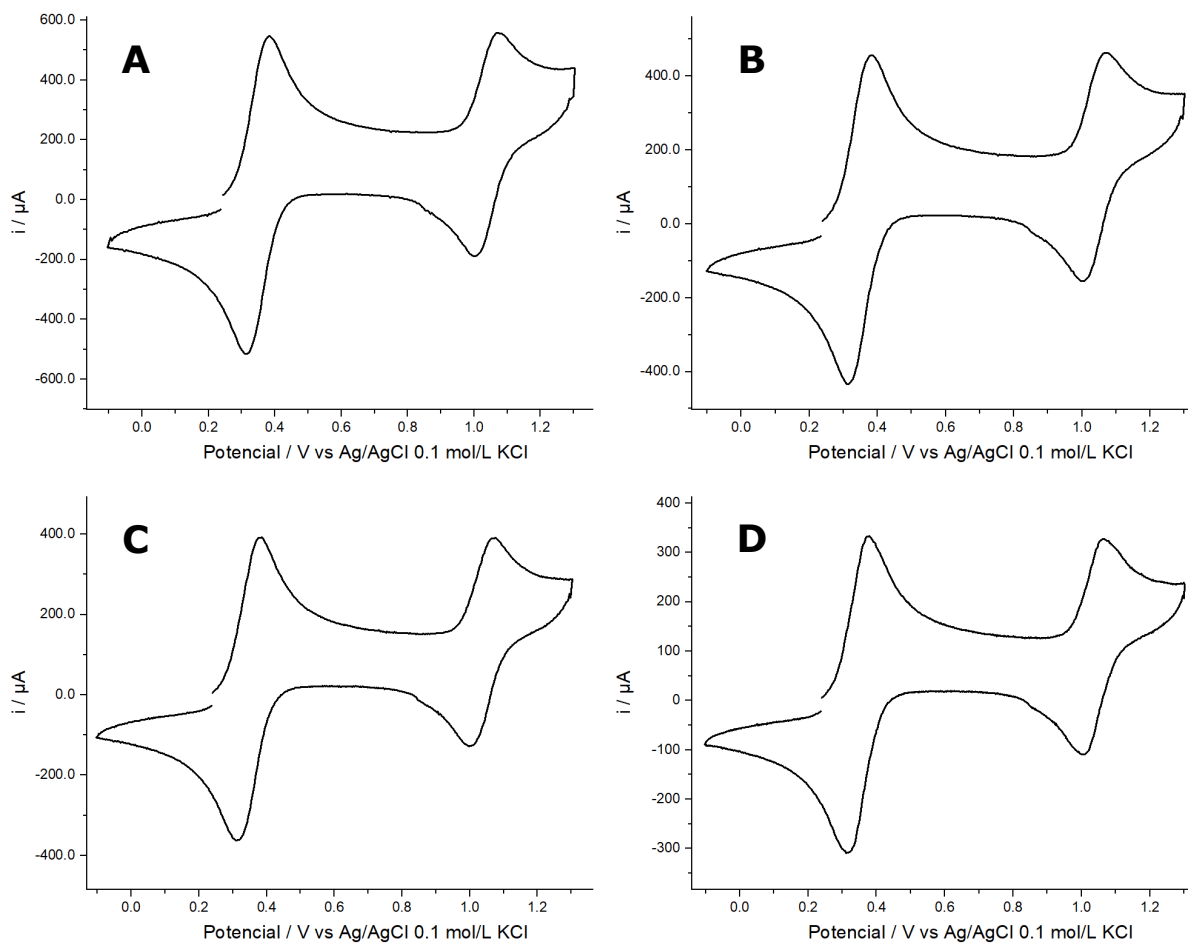
Ilustración A1.2. Voltamperogramas obtenidos del estudio de CV para (1) 1 mmol/L, con variación en velocidad de barrido.

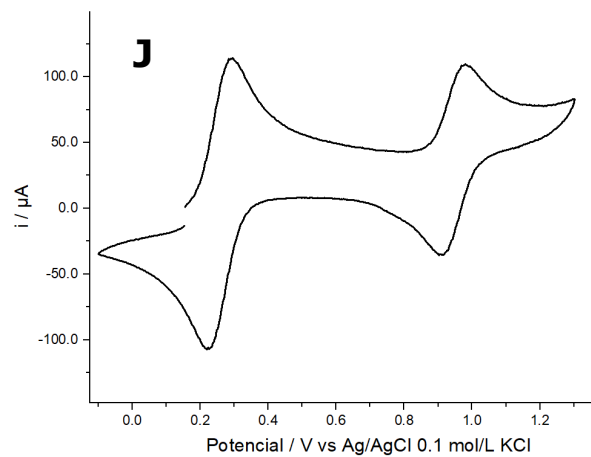
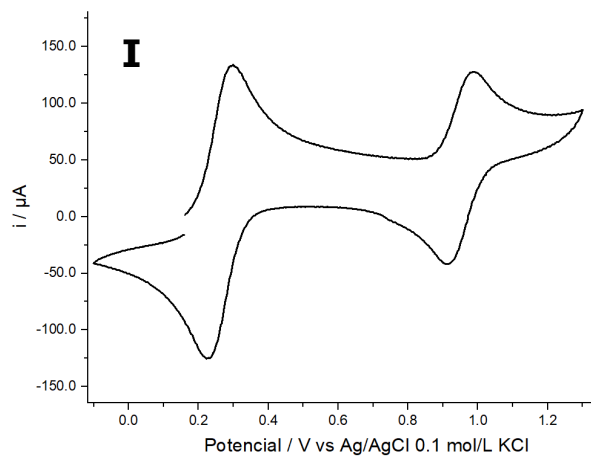
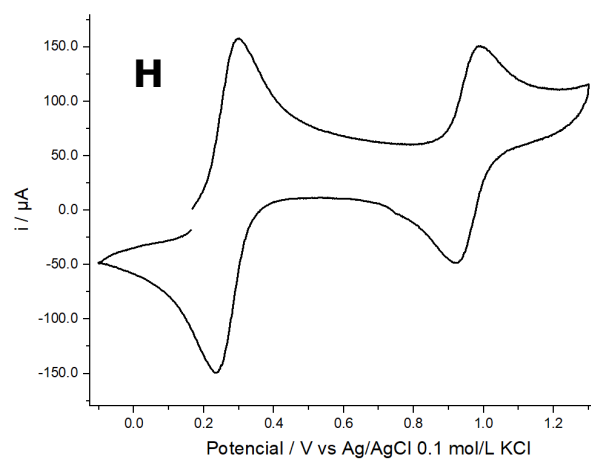
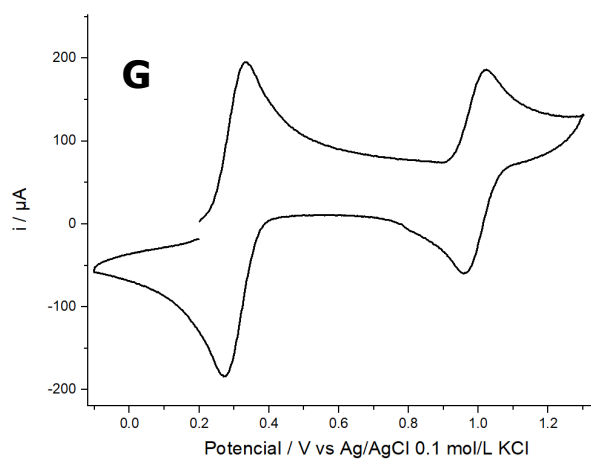
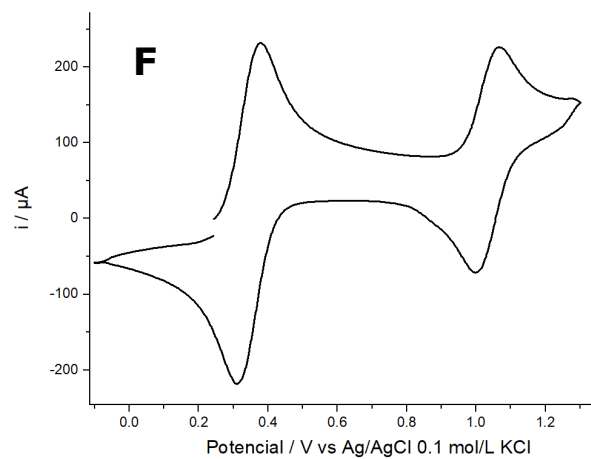
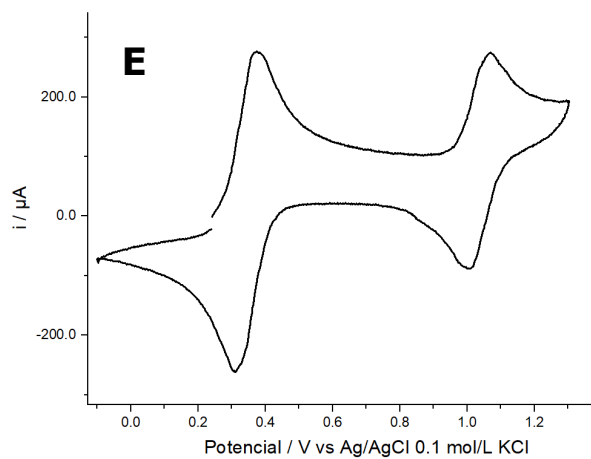


A.2: $[\text{Fe}(\text{PHEN})_3](\text{PF}_6)_2$

A continuación se muestran los voltamperogramas obtenidos del estudio de CV para el compuesto (**2**) donde se utilizó ferroceno como referencia. Se realizaron estudios de CV con velocidad de barrido: 10.0, 7.19, 5.18, 3.73, 2.68, 1.93, 1.39, 1.00, 0.72, 0.52, 0.37, 0.27, 0.19, 0.10 V/s.

*Ilustración A2. Voltamperogramas obtenidos del estudio de CV para (**2**) 1.5 mmol/L, con variación en velocidad de barrido. **A**: 10 V/s; **B**: 7.19 V/s; **C**: 5.18 V/s; **D**: 3.73 V/s; **E**: 2.68 V/s; **F**: 1.93 V/s; **G**: 1.39 V/s; **H**: 1.00 V/s; **I**: 0.72 V/s; **J**: 0.52 V/s; **K**: 0.37 V/s; **L**: 0.27 V/s; **M**: 0.19 V/s; **N**: 0.10 V/s.*





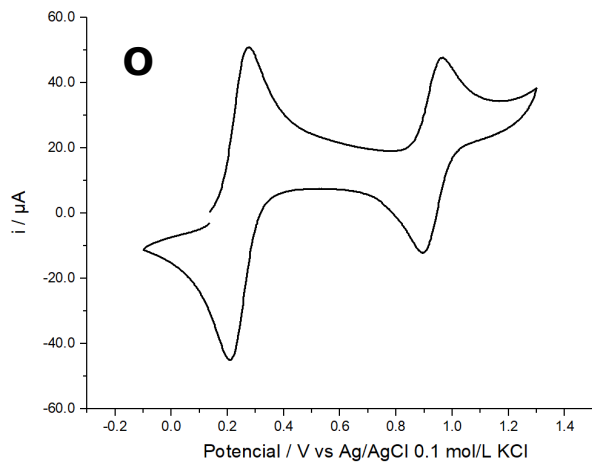
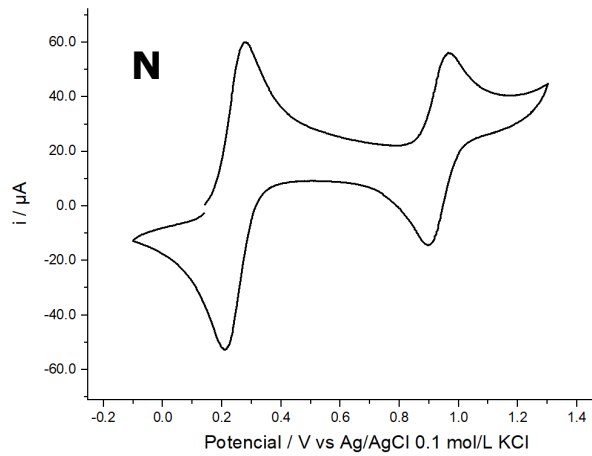
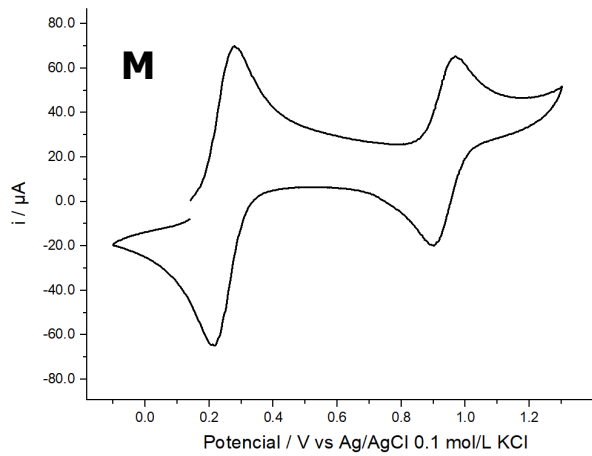
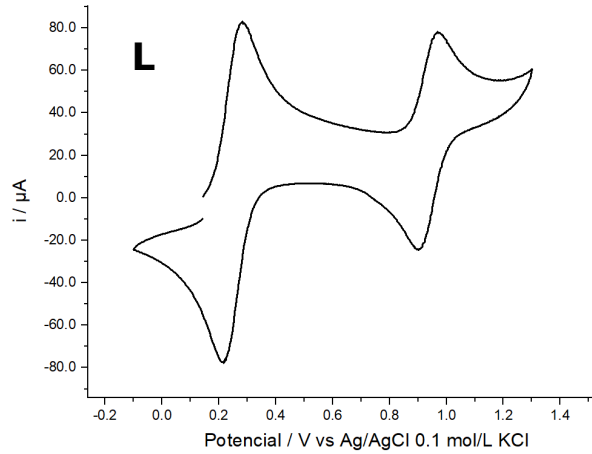
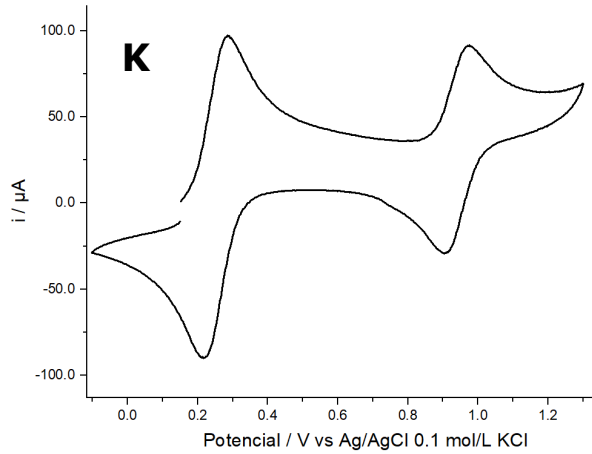
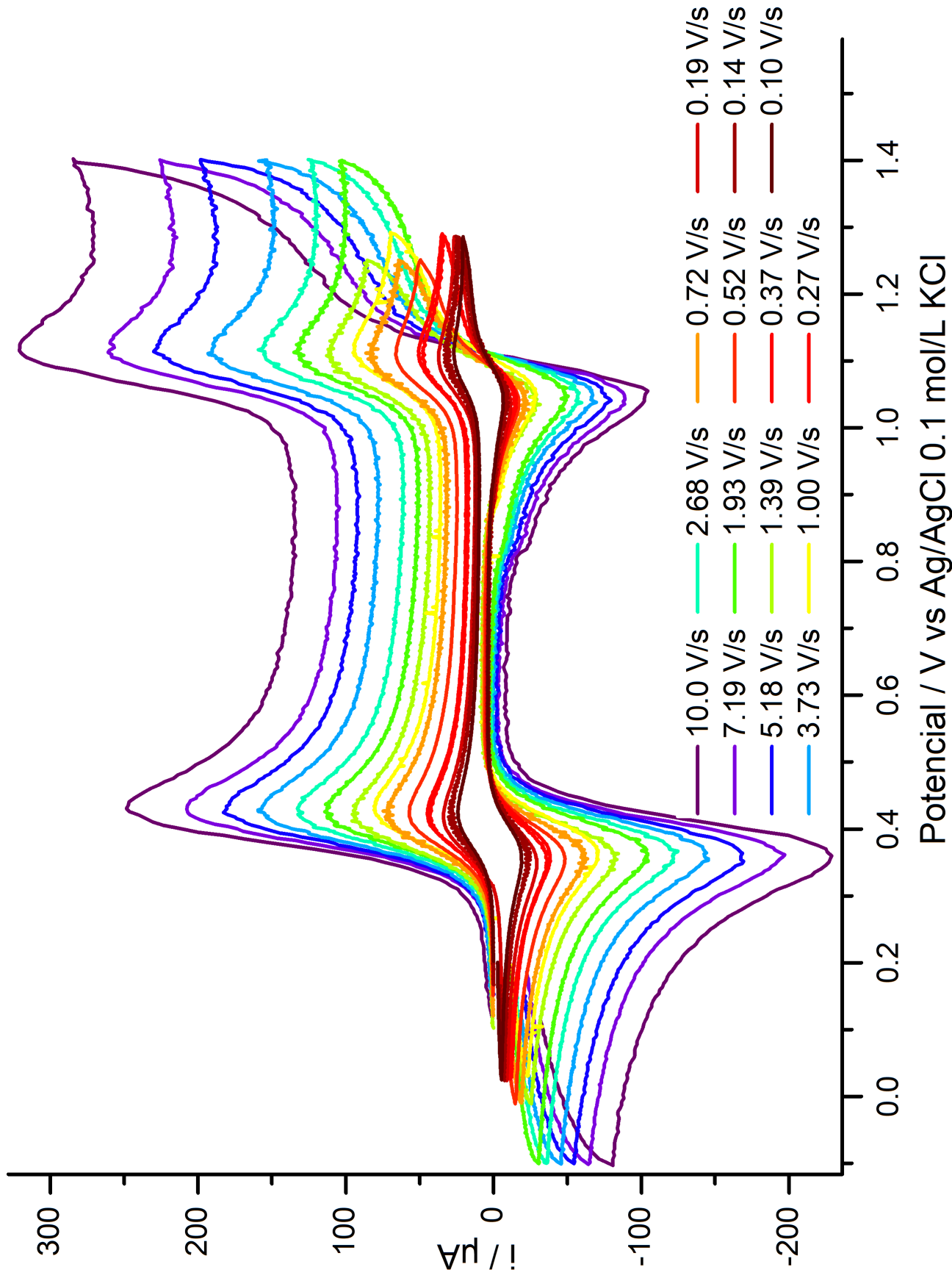


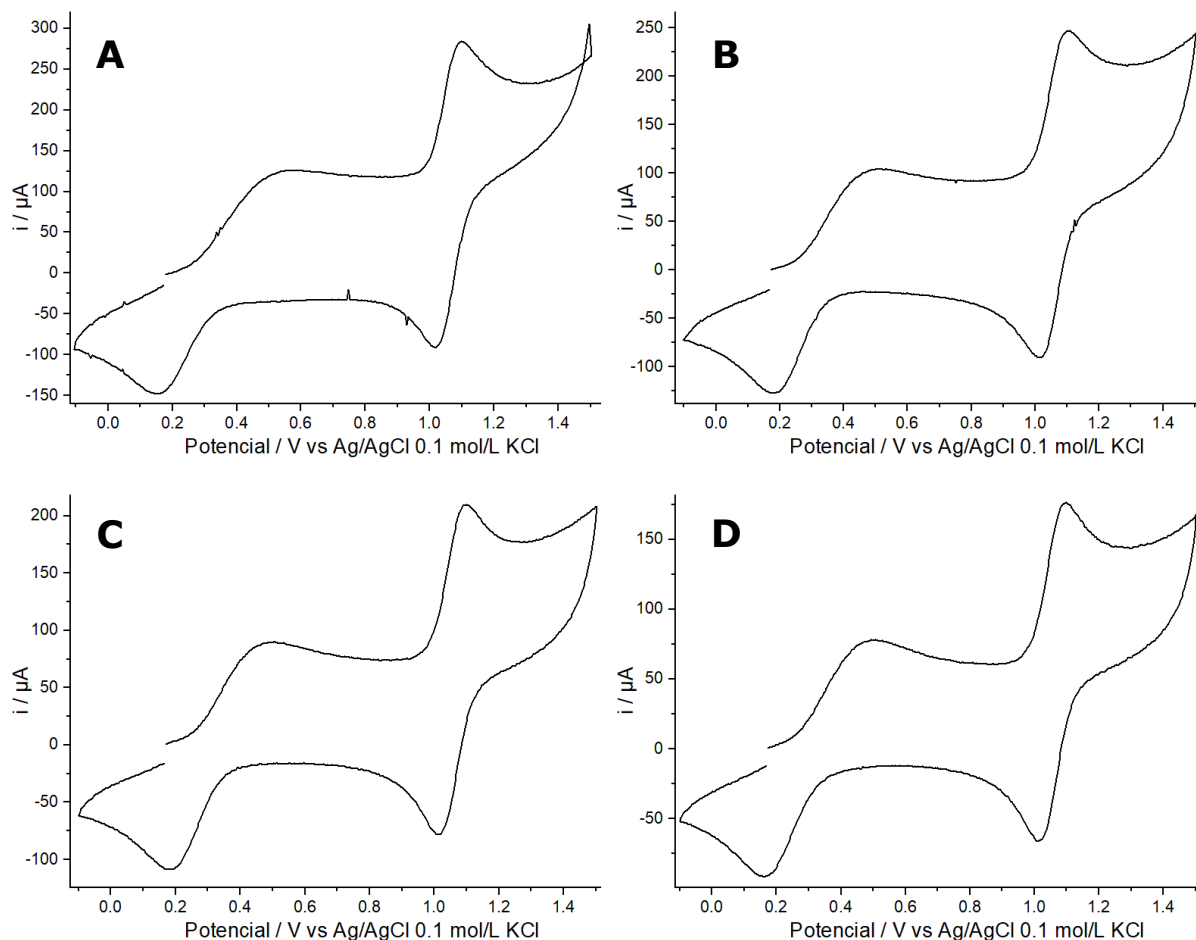
Ilustración A1.2. Voltamperogramas obtenidos del estudio de CV para (2) 1 mmol/L, con variación en velocidad de barrido.



A.3: $[\text{Co}(\text{BPY})_3](\text{PF}_6)_2$

A continuación se muestran los voltamperogramas obtenidos del estudio de CV para el compuesto (**3**) donde se utilizó (**1**) como referencia. Se realizaron estudios de CV con velocidad de barrido: 10.0, 7.19, 5.18, 3.73, 2.68, 1.93, 1.39, 1.00, 0.72, 0.52, 0.37 V/s.

*Ilustración A3.1. Voltamperogramas obtenidos del estudio de CV para (**3**) 1 mmol/L, con variación en velocidad de barrido. **A**: 10 V/s; **B**: 7.19 V/s; **C**: 5.18 V/s; **D**: 3.73 V/s; **E**: 2.68 V/s; **F**: 1.93 V/s; **G**: 1.39 V/s; **H**: 1.00 V/s; **I**: 0.72 V/s; **J**: 0.37 V/s.*



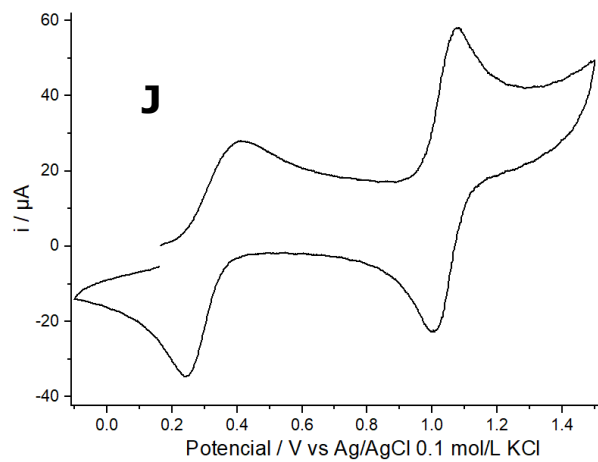
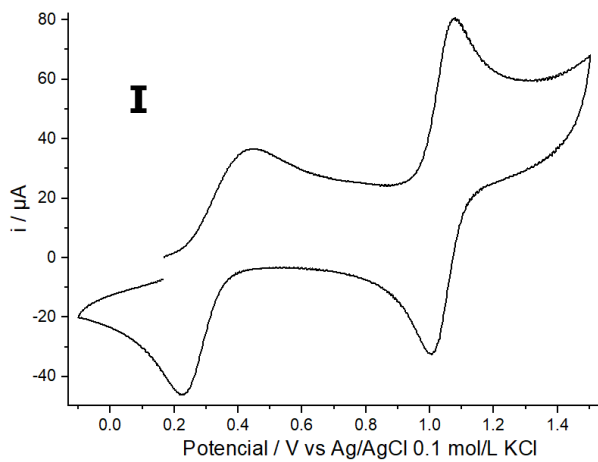
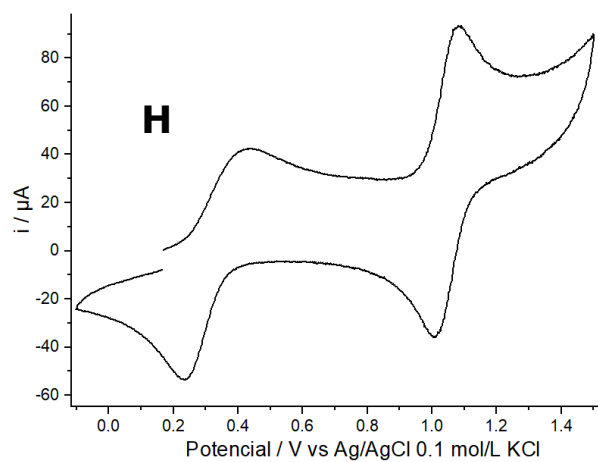
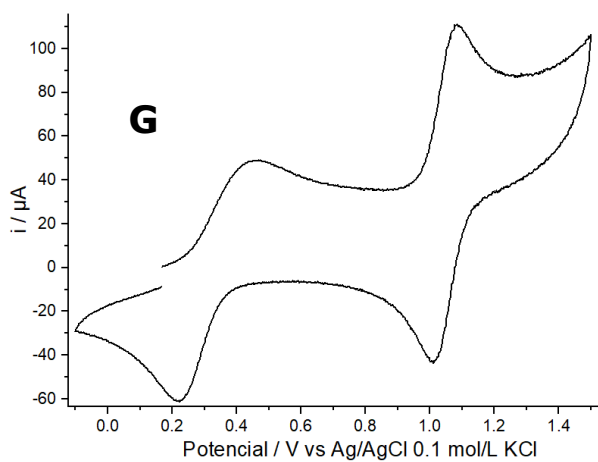
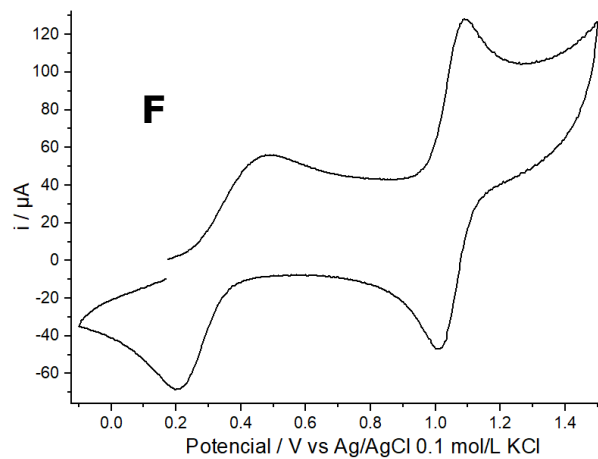
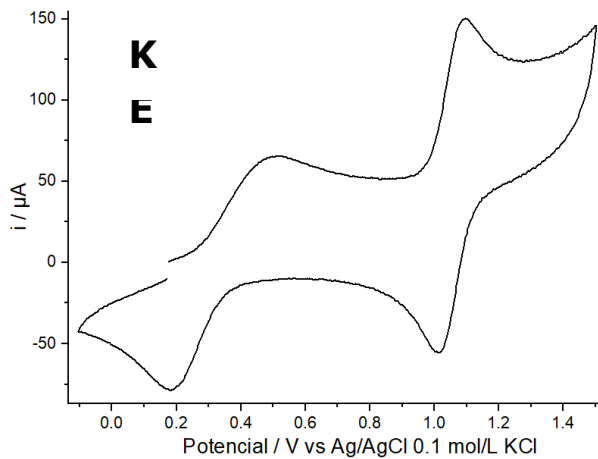
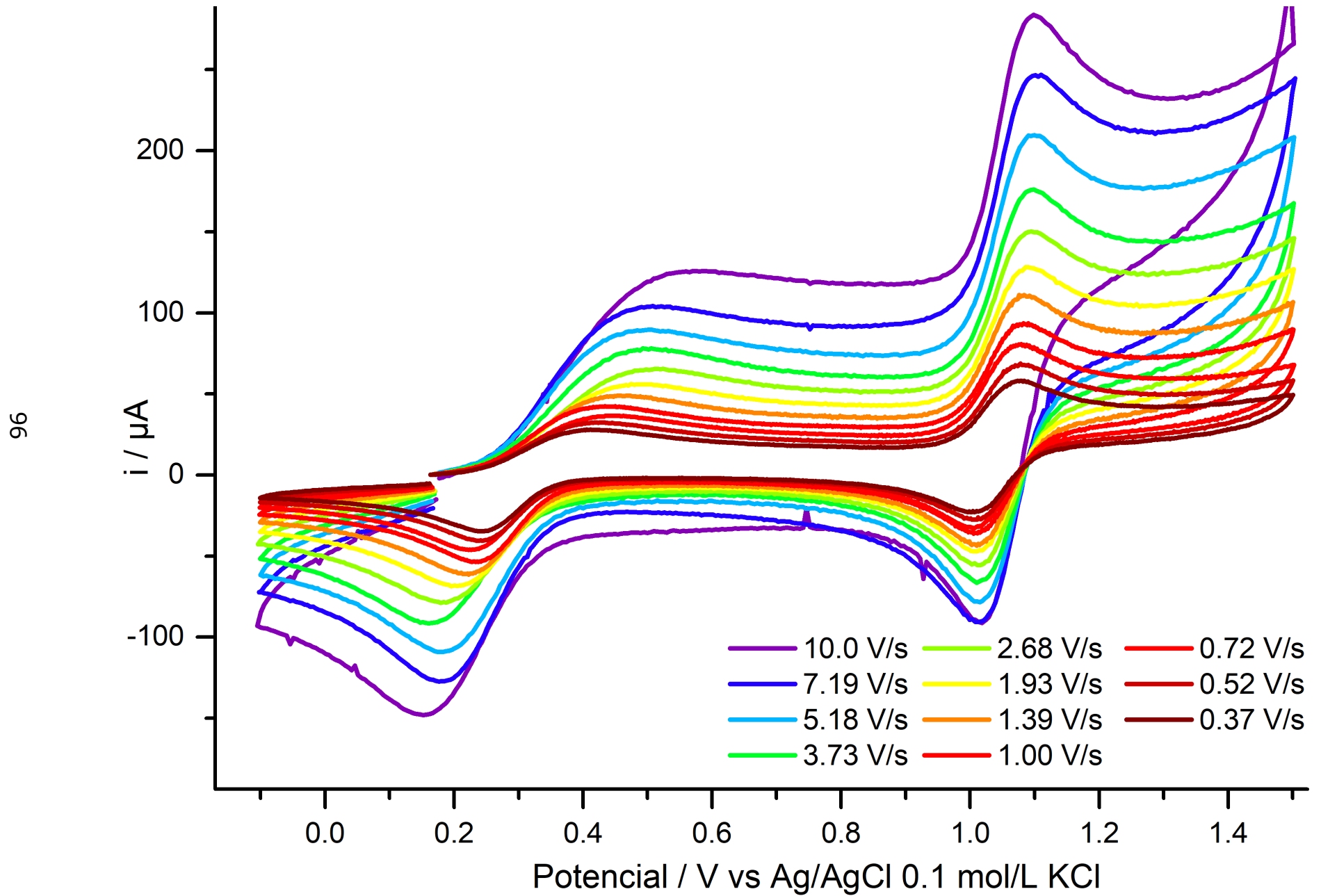


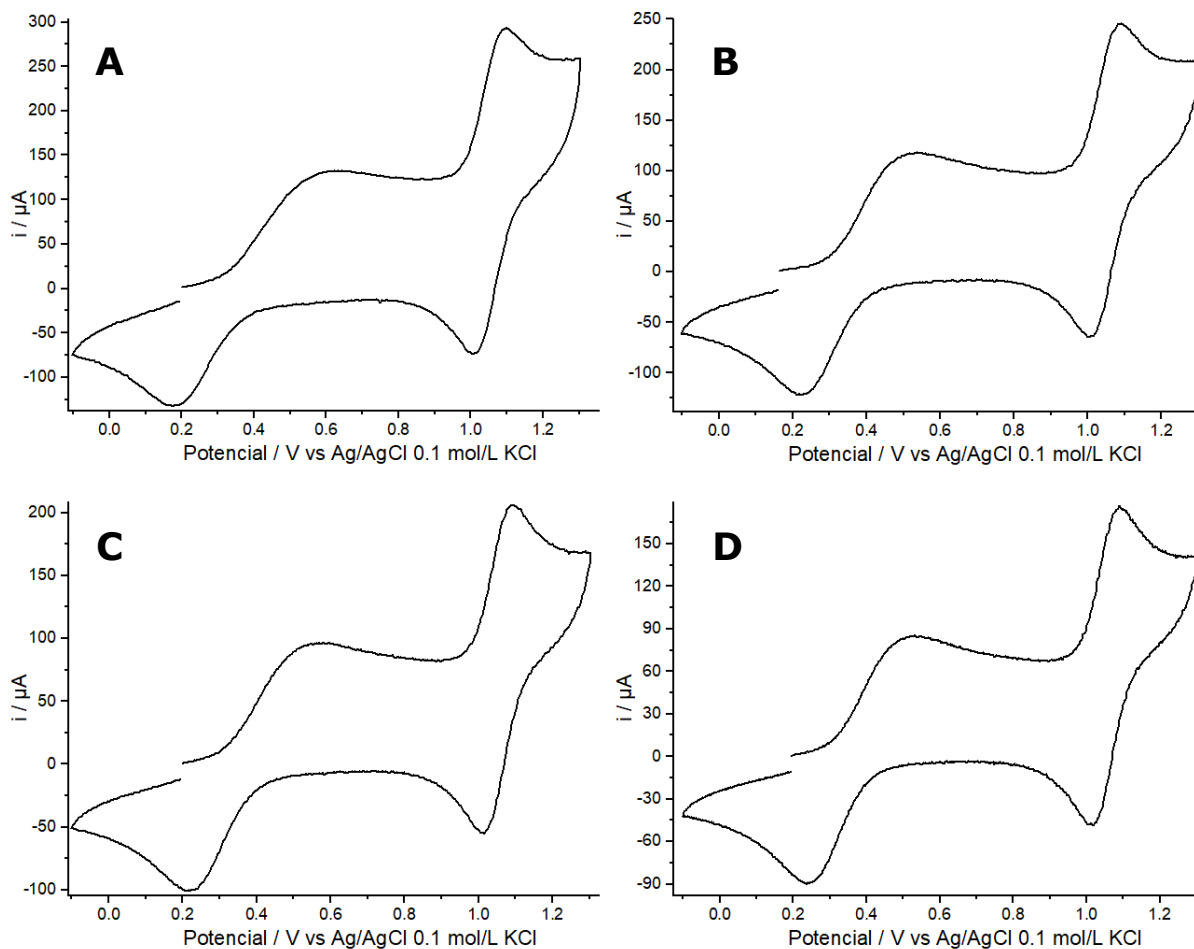
Ilustración A3.2. Voltamperogramas obtenidos del estudio de CV para (3) 1 mmol/L, con variación en velocidad de barrido.



A.4: $[\text{Co}(\text{PHEN})_3](\text{PF}_6)_2$

A continuación se muestran los voltamperogramas obtenidos del estudio de CV para el compuesto (**4**) donde se utilizó (**1**) como referencia. Se realizaron estudios de CV con velocidad de barrido: 10.0, 7.19, 5.18, 3.73, 2.68, 1.93, 1.39, 1.00, 0.72, 0.52, 0.37 V/s.

*Ilustración A4.1. Voltamperogramas obtenidos del estudio de CV para (**4**) 1 mmol/L, con variación en velocidad de barrido. **A**: 10 V/s; **B**: 7.19 V/s; **C**: 5.18 V/s; **D**: 3.73 V/s; **E**: 2.68 V/s; **F**: 1.93 V/s; **G**: 1.00 V/s; **H**: 0.72 V/s; **I**: 0.52 V/s; **J**: 0.37 V/s.*



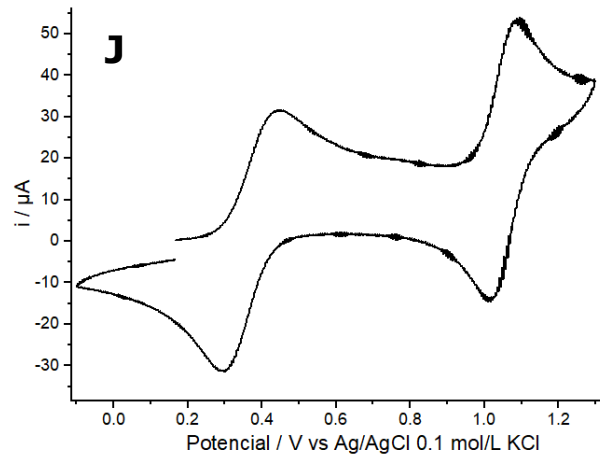
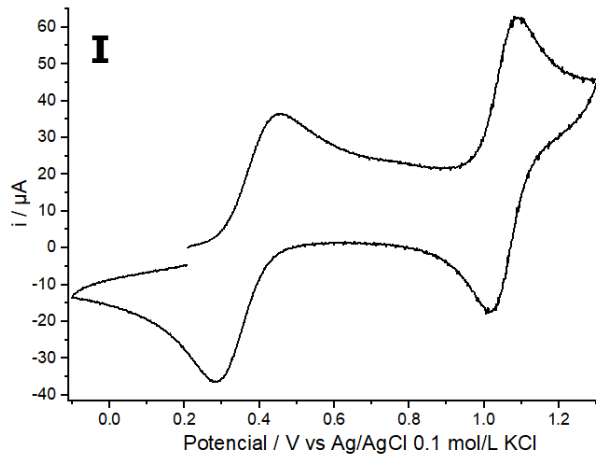
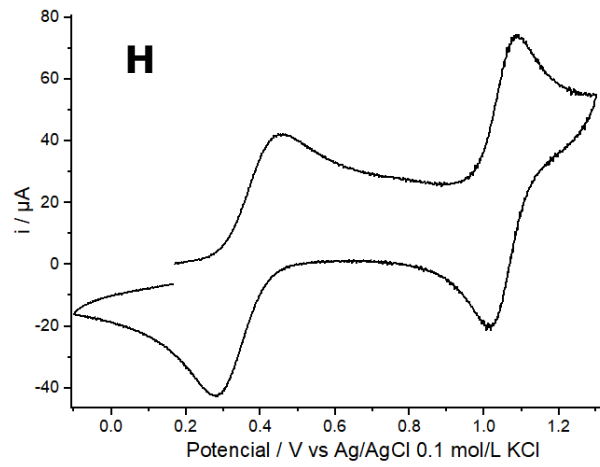
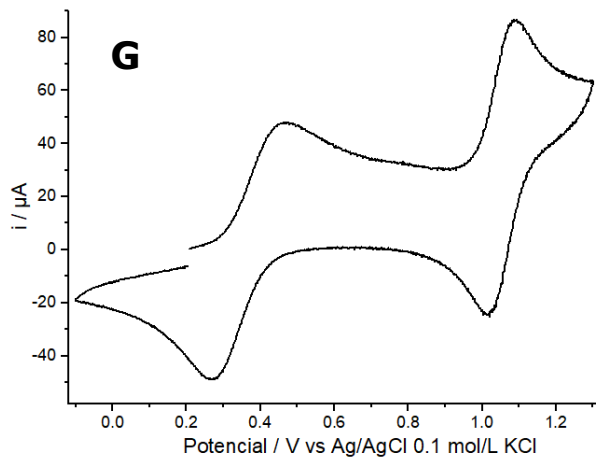
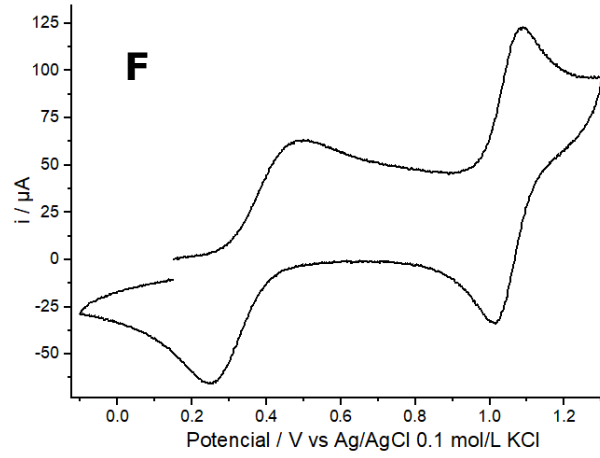
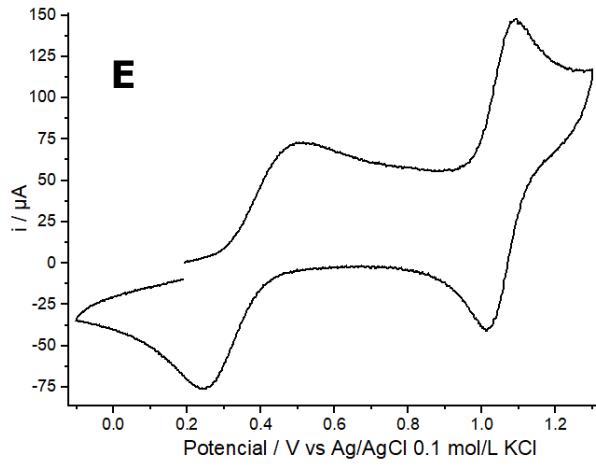
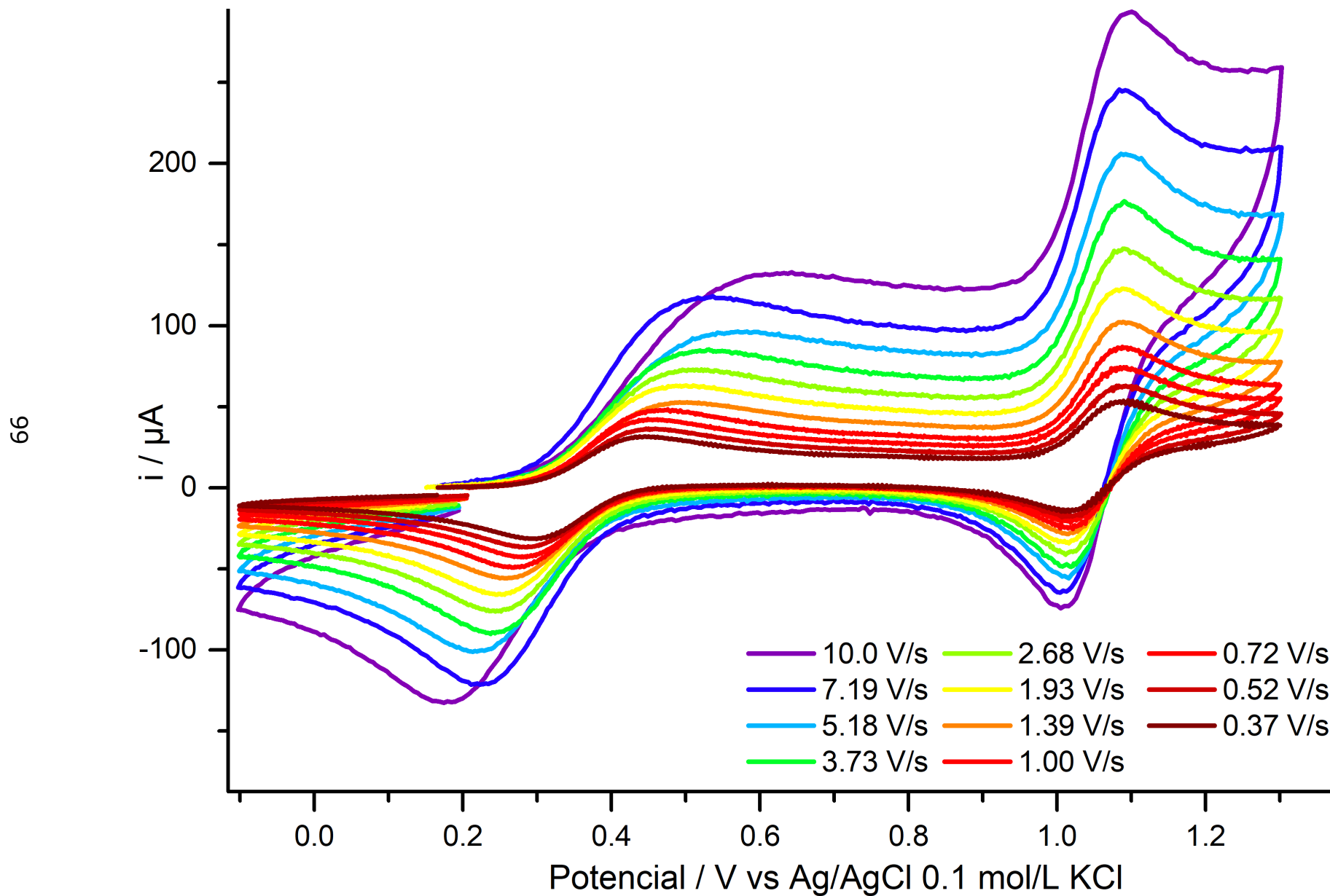


Ilustración A4.2. Voltamperogramas obtenidos del estudio de CV para (4) 1 mmol/L, con variación en velocidad de barrido.

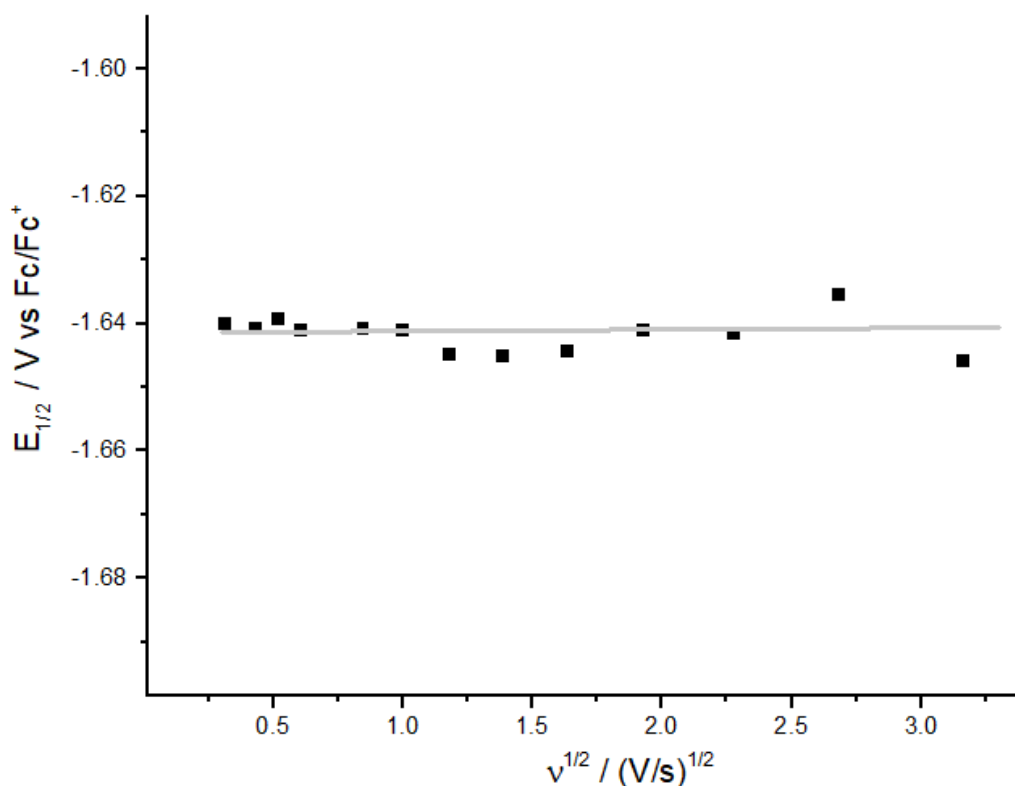


A.5: $[\text{Ni}(\text{BPY})_3](\text{PF}_6)_2$

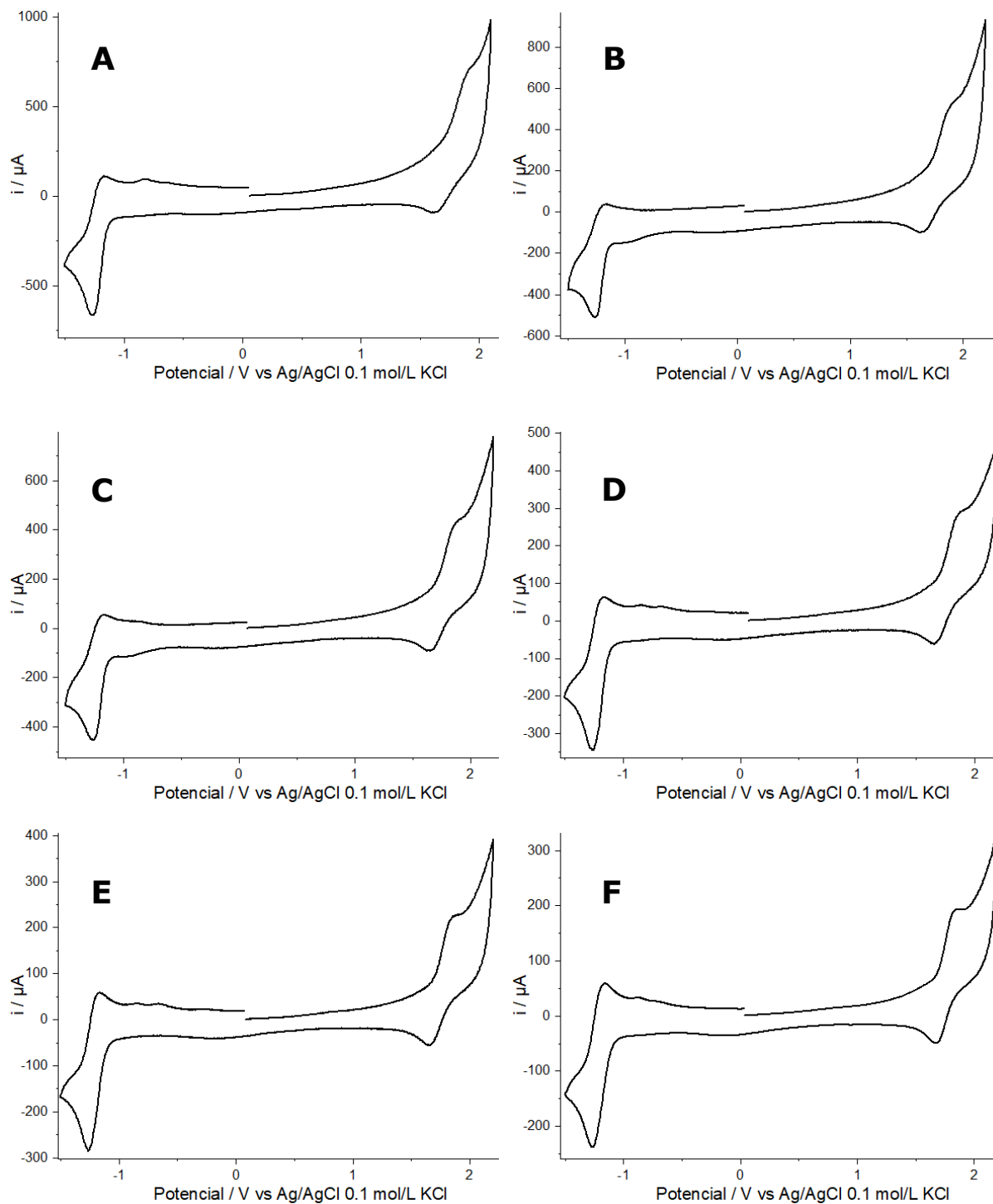
La reacción de oxidación del compuesto (**5**) fue referenciada con su misma señal de reducción. Para esto, se determinó E_{pc} de la señal de reducción referenciada con ferroceno. El ajuste lineal de $E_{pc} = f(v^{1/2})$ resultó en una línea recta (ilustración A5.1), por lo que se determinó el valor de $E_{pc} = -1.640 \pm 0.002 \text{ V vs Fc/Fc}^+$.

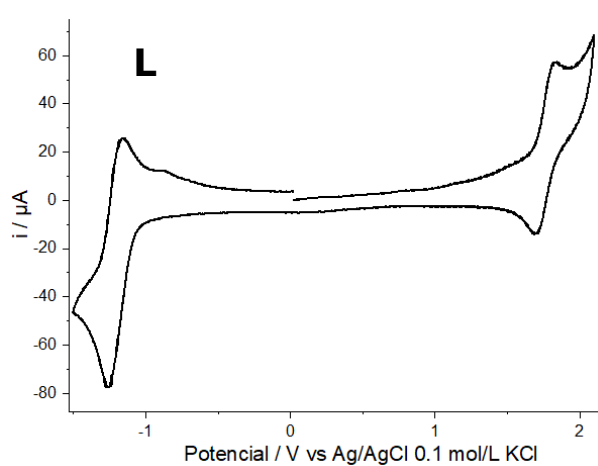
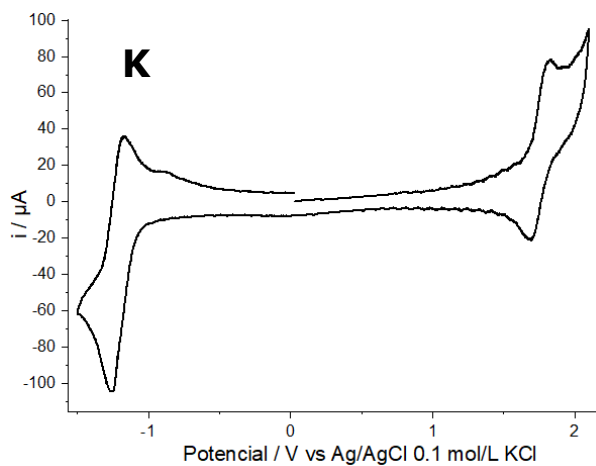
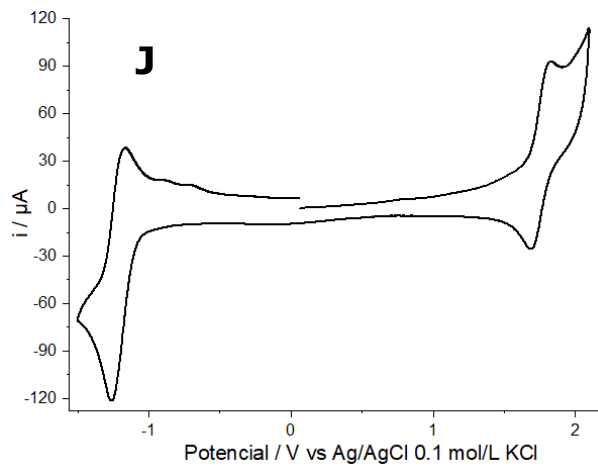
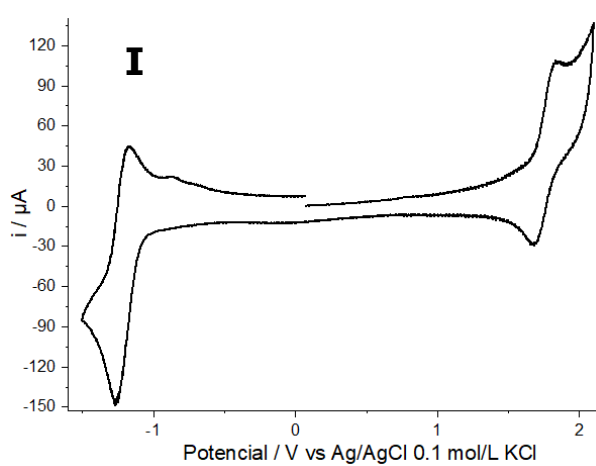
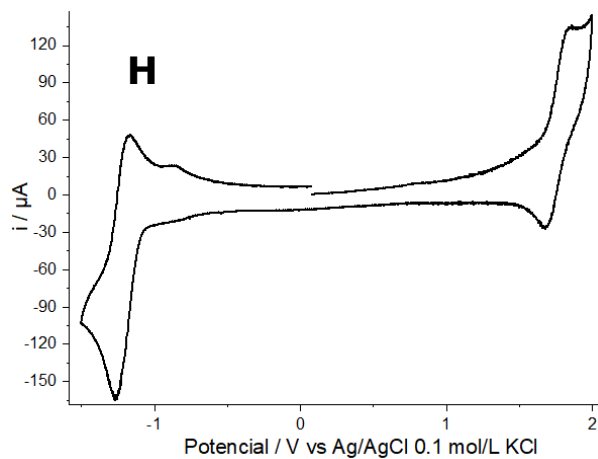
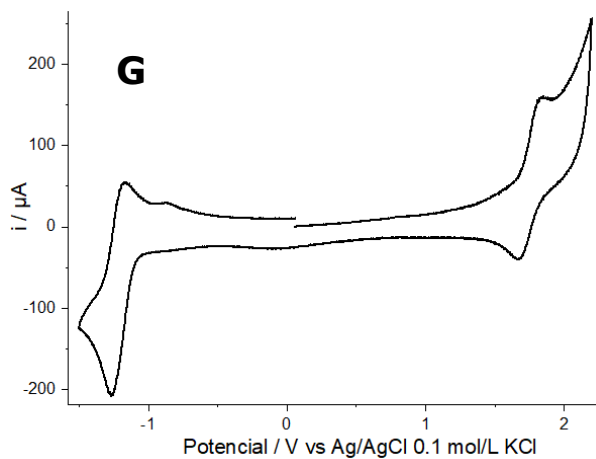
A continuación se muestran los voltamperogramas obtenidos del estudio de CV para el compuesto (**5**). Se realizaron estudios de CV con velocidad de barrido: 10.0, 7.19, 5.18, 2.68, 1.93, 1.39, 1.00, 0.72, 0.52, 0.37, 0.27, 0.19, 0.10 V/s (ilustración A5.2).

Ilustración A5.1. Ajuste lineal de $E_{pc} = f(v^{1/2})$ para la determinación de E_{pc} de la primera reducción de (**5**). (\blacklozenge): datos experimentales; (—) ajuste lineal.



*Ilustración A5.2. Voltamperogramas obtenidos del estudio de CV para (5) 2.0 mmol/L, con variación en velocidad de barrido. **A**: 10 V/s; **B**: 7.19 V/s; **C**: 5.18 V/s; **D**: 2.68 V/s; **E**: 1.93 V/s; **F**: 1.39 V/s; **G**: 1.00 V/s; **H**: 0.72 V/s; **I**: 0.52 V/s; **J**: 0.37 V/s; **K**: 0.27 V/s; **L**: 0.19 V/s; **M**: 0.10 V/s.*





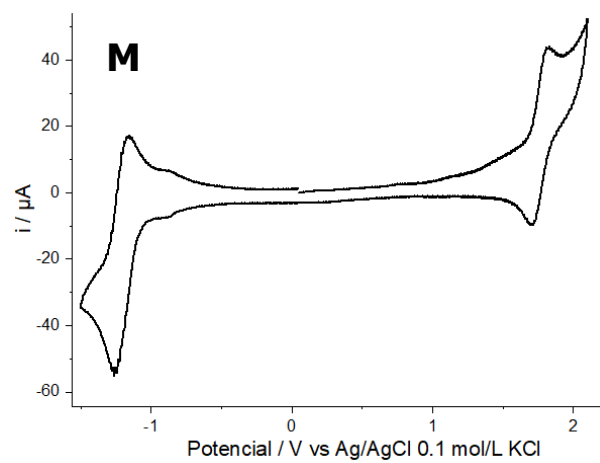
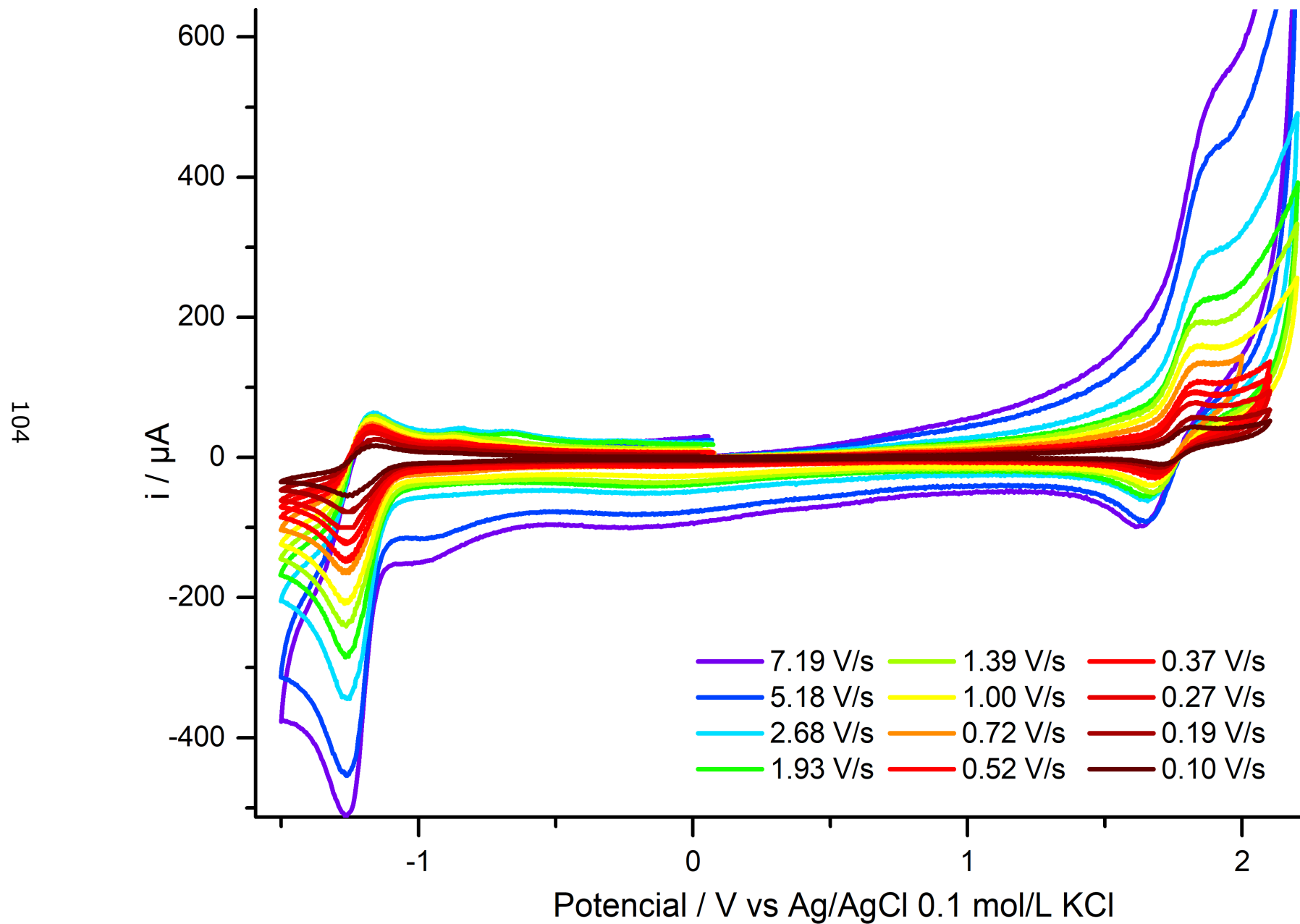


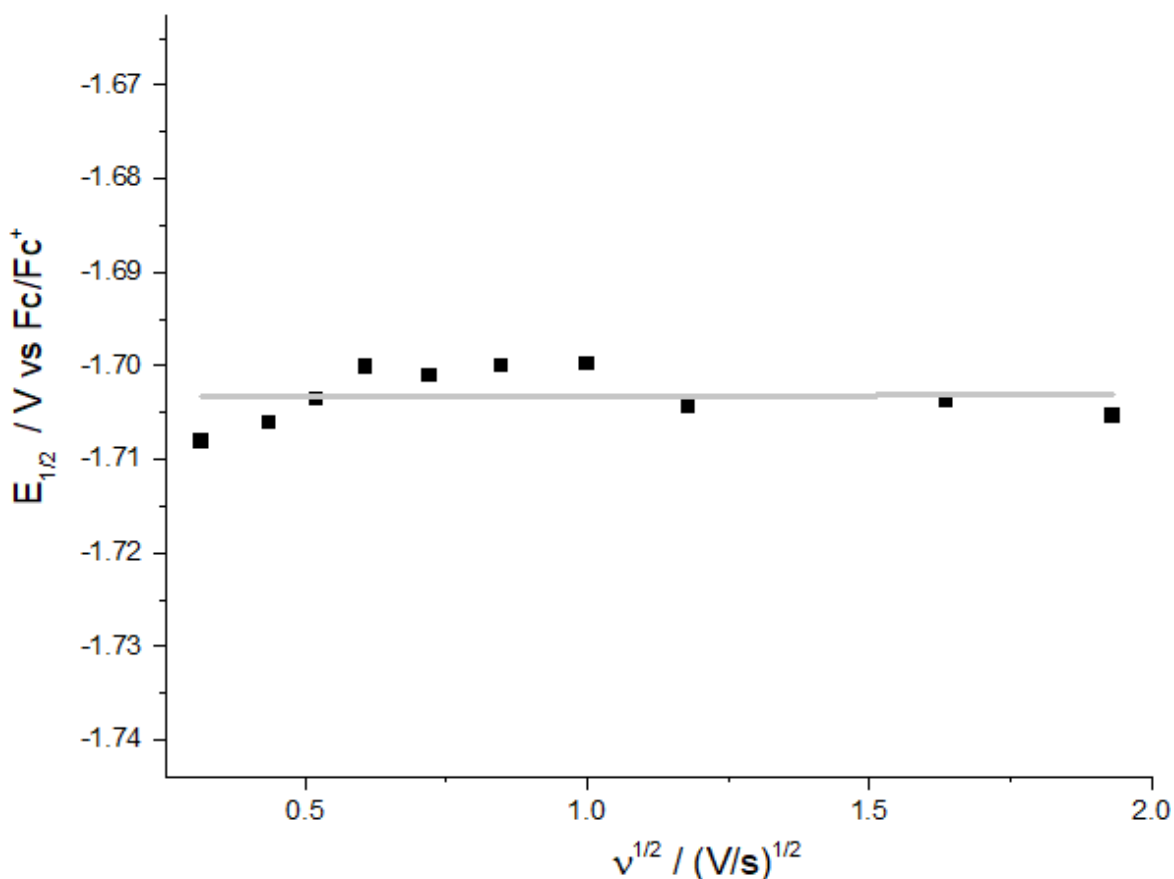
Ilustración A5.3. Voltamperogramas obtenidos del estudio de CV para (5) 2 mmol/L, con variación en velocidad de barrido.



A.6: $[\text{Ni}(\text{PHEN})_3](\text{PF}_6)_2$

La reacción de oxidación del compuesto (**6**) fue referenciada con su misma señal de reducción. Para esto, se determinó E_{pc} de la señal de reducción referenciada con ferroceno. El ajuste lineal de $E_{pc} = f(v^{1/2})$ resultó en una línea recta (ilustración A6.1), por lo que se determinó el valor de $E_{pc} = -1.703 \pm 0.002 \text{ V vs Fc/Fc}^+$.

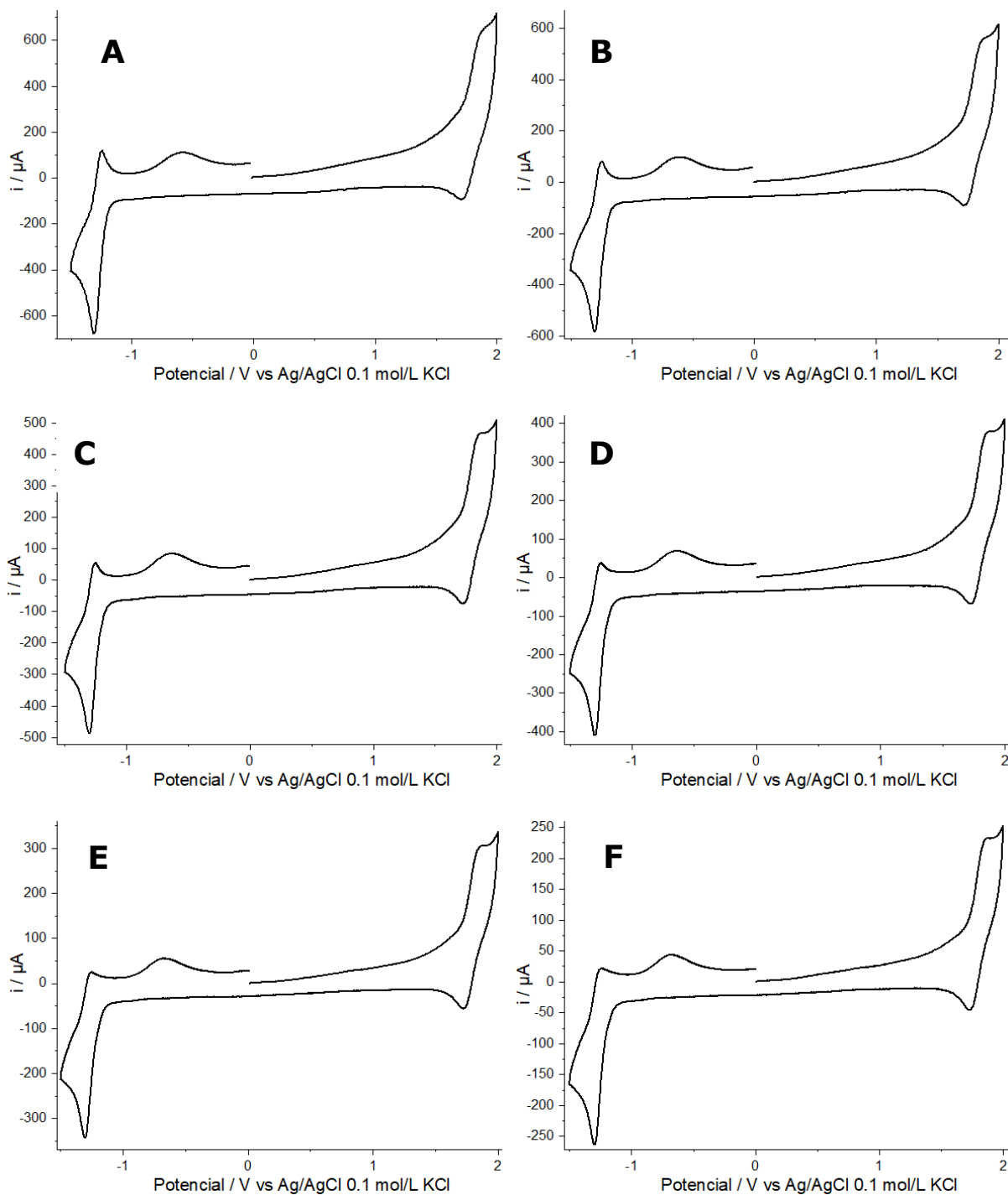
*Ilustración A6.1. Ajuste lineal de $E_{pc} = f(v^{1/2})$ para la determinación de E_{pc} de la primera reducción de (**6**). (\blacklozenge): datos experimentales; (—) ajuste lineal.*

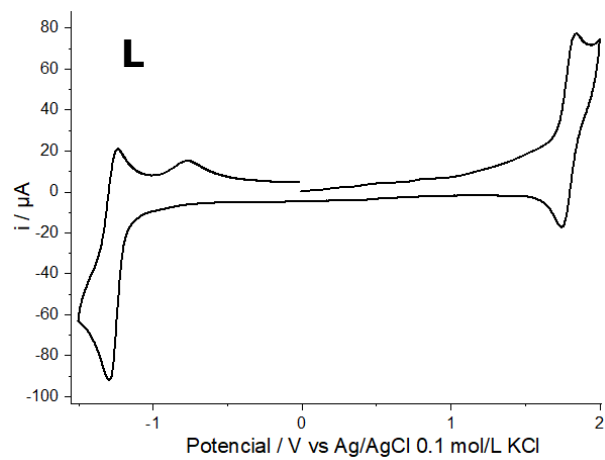
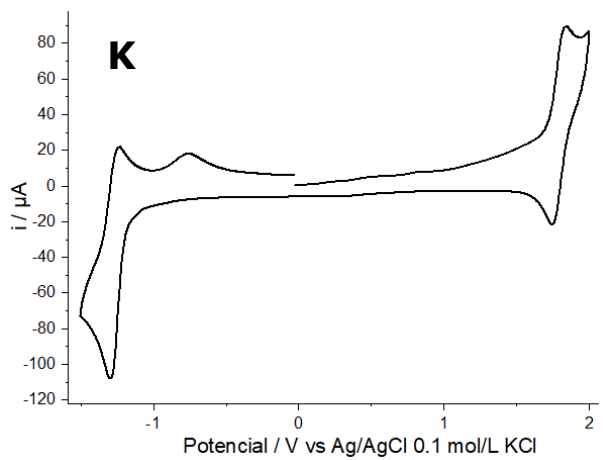
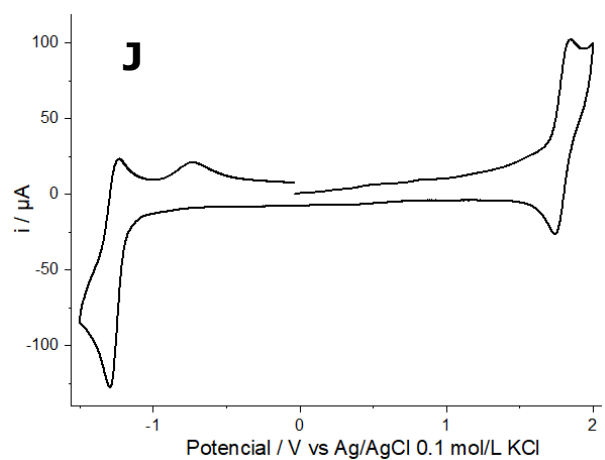
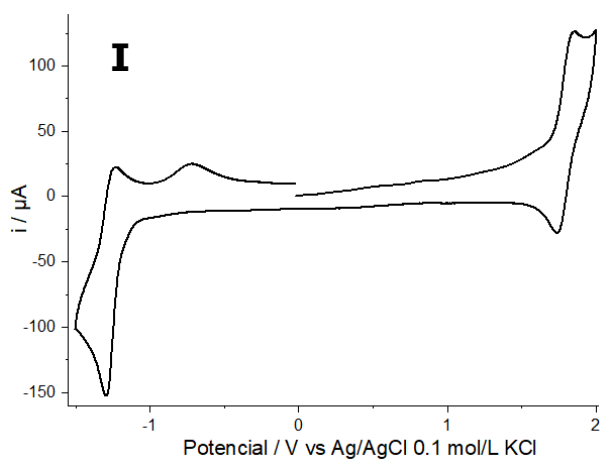
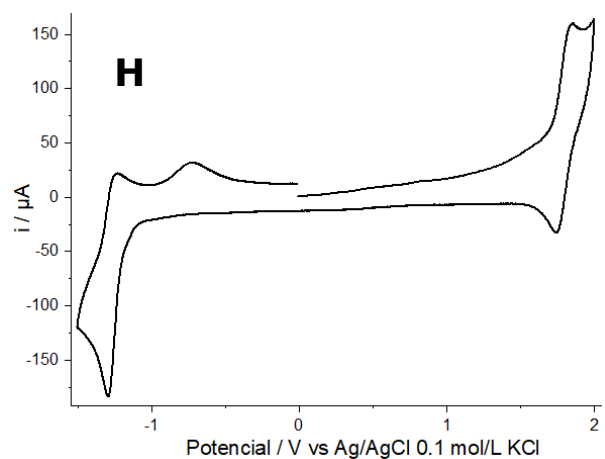
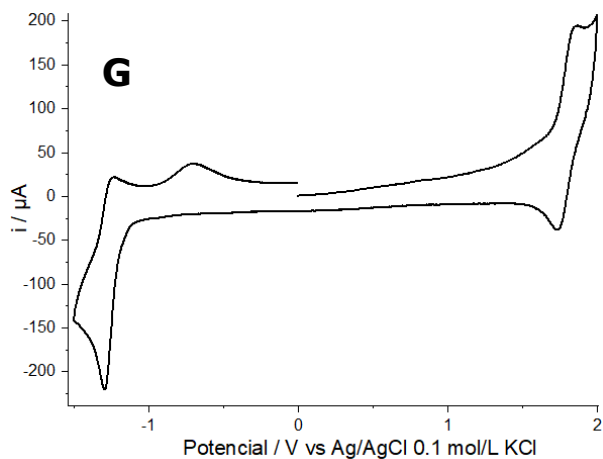


A continuación se muestran los voltamperogramas obtenidos del estudio de CV para el compuesto (**6**). Se realizaron estudios de CV con velocidad de barrido: 10.0, 7.19, 5.18, 2.68, 1.93, 1.39, 1.00, 0.72, 0.52, 0.37, 0.27, 0.19, 0.10 V/s (ilustración A5.2).

*Ilustración A5.2. Voltamperogramas obtenidos del estudio de CV para (**5**) 2.0 mmol/L, con variación en velocidad de barrido. **A**: 10 V/s; **B**: 7.19 V/s; **C**:*

A: 5.18 V/s; **D:** 3.73 V/s; **E:** 2.68 V/s; **F:** 1.93 V/s; **G:** 1.39 V/s; **H:** 1.00 V/s; **I:** 0.72 V/s; **J:** 0.52 V/s; **K:** 0.37 V/s; **L:** 0.27 V/s; **M:** 0.19 V/s; **N:** 0.10 V/s.





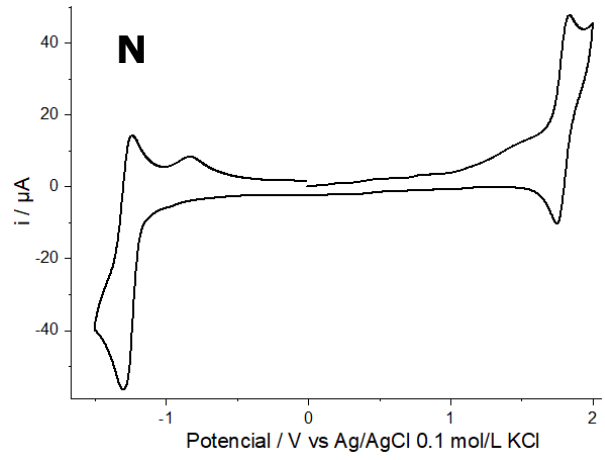
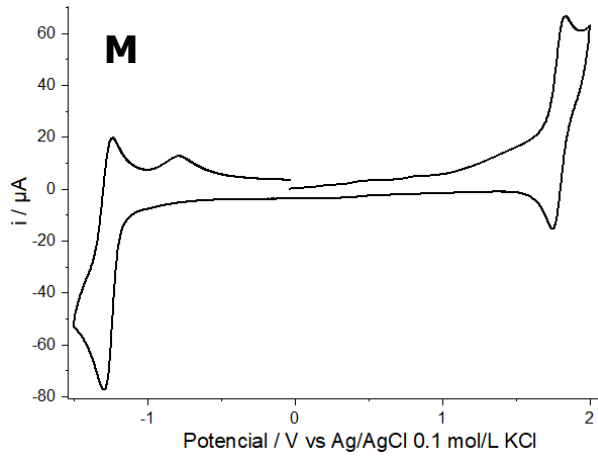
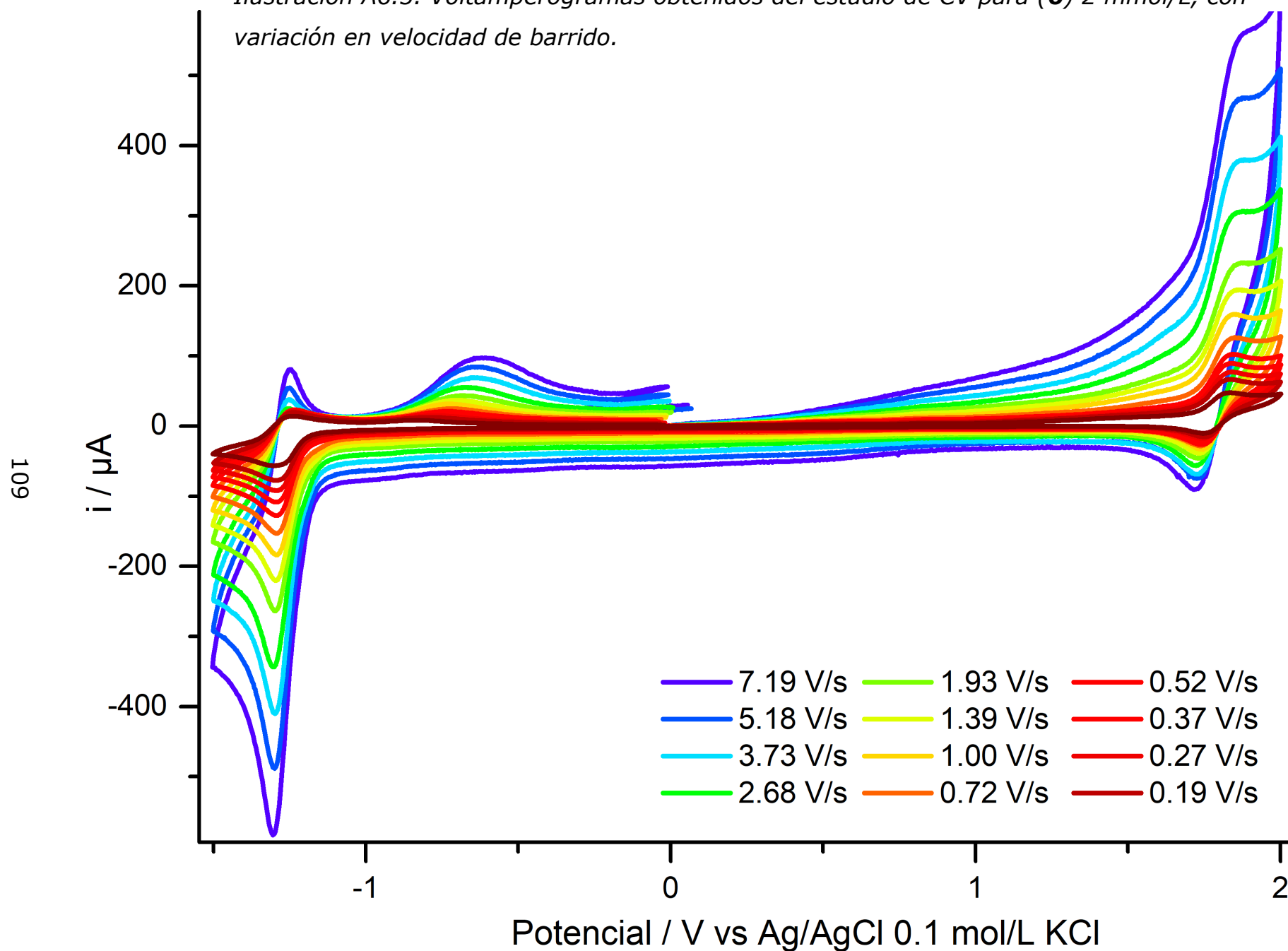


Ilustración A6.3. Voltamperogramas obtenidos del estudio de CV para (6) 2 mmol/L, con variación en velocidad de barrido.



ANEXO B: RESULTADOS DE ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.

B.1 Resultados para de análisis por espectroscopía de absorción atómica para los compuestos A: (1); B: (2); C: (3); D: (2); E: (5); F: (6).

Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAII)
Facultad de Química, UNAM. Edificio H "Mario Molina"
Phone: 56.22.38.99 Ext. 84040

A

Date of report	28-May-19 6:08:57PM
User ID	Realizo: M en I. Victor Hugo Lemus Neri
Comments	Muestra: Febpy

Run	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	Created on
8687732239B	2.184	44.22%	2.82%	10.72%	0.38%	28-May-19 3:10:54 PM
8687732239A	2.622	44.18%	2.82%	10.63%	-0.38%	28-May-19 3:04:11 PM
	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	
Average	2.403	44.200	2.820	10.675	0.000	
Variance	0.096	0.001	0.000	0.004	0.289	
Standard Deviation	0.310	0.028	0.000	0.064	0.537	

B

Date of report	28-May-19 6:07:52PM
User ID	Realizo: M en I. Victor Hugo Lemus Neri
Comments	Muestra: Fephen

Run	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	Created on
5762735627B	2.485	48.41%	2.7%	9.73%	-0.51%	28-May-19 2:57:29 PM
5762735627A	2.592	48.39%	2.67%	9.7%	-0.42%	28-May-19 2:50:46 PM
	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	
Average	2.539	48.400	2.685	9.715	-0.465	
Variance	0.006	0.000	0.000	0.000	0.004	
Standard Deviation	0.076	0.014	0.021	0.021	0.064	

C

Date of report	27-May-19 11:55:00AM
User ID	Realizo: M en I. Victor Hugo Lemus Neri
Comments	Muestra: Cobpy Realizo: Nayeli L. Balbiaux

Run	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	Created on
5392739322B	1.849	43.8%	3.01%	10.82%	-0.39%	24-May-19 3:38:16 PM
5392739322A	2.093	43.76%	2.97%	10.7%	-0.25%	24-May-19 3:31:16 PM
	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	
Average	1.971	43.780	2.990	10.760	-0.320	
Variance	0.030	0.001	0.001	0.007	0.010	
Standard Deviation	0.173	0.028	0.028	0.085	0.099	

D

Date of report	27-May-19 11:53:45AM					
User ID	Realizo: M en I. Victor Hugo Lemus Neri					
Comments	Muestra: Cophen Realizo: Nayeli L. Balbiaux					

Run	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	Created on
2491740158B	1.952	48.05%	2.74%	9.62%	-0.35%	24-May-19 3:14:10 PM
2491740158A	2.052	48.08%	2.76%	9.74%	-0.38%	24-May-19 3:07:10 PM
	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	
Average	2.002	48.065	2.750	9.680	-0.365	
Variance	0.005	0.000	0.000	0.007	0.000	
Standard Deviation	0.071	0.021	0.014	0.085	0.021	

E

Date of report	28-May-19 6:11:00PM					
User ID	Realizo: M en I. Victor Hugo Lemus Neri					
Comments	Muestra: Nibpy					

Run	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	Created on
3235748308C	2.929	44%	2.85%	10.51%	-0.29%	28-May-19 2:44:03 PM
3235748308B	1.823	45.01%	3.05%	10.65%	-0.46%	24-May-19 2:35:12 PM
3235748308A	1.734	43.95%	3.01%	10.48%	-0.47%	24-May-19 2:28:12 PM
	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	
Average	2.162	44.320	2.970	10.547	-0.407	
Variance	0.443	0.358	0.011	0.008	0.010	
Standard Deviation	0.666	0.598	0.106	0.091	0.101	

F

Date of report	27-May-19 11:52:30AM					
User ID	Realizo: M en I. Victor Hugo Lemus Neri					
Comments	Muestra: Niphen Realizo: Nayeli L. Balbiaux					

Run	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	Created on
8001748368B	1.949	48.51%	2.75%	9.82%	-0.27%	24-May-19 3:00:09 PM
8001748368A	2.14	48.45%	2.7%	9.87%	0.61%	24-May-19 2:53:09 PM
	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	
Average	2.045	48.480	2.725	9.845	0.170	
Variance	0.018	0.002	0.001	0.001	0.387	
Standard Deviation	0.135	0.042	0.035	0.035	0.622	