

Reducció electroquímica de CO₂ amb catalitzadors organometàl·lics de tricarbonil de manganès(I)

Electrochemical CO₂ reduction with manganese(I) tricarbonyl organometallic catalysts

Sergio Fernández

Barcelona Institute of Science and Technology (BIST). Institut Català d'Investigació Química (ICIQ)
Universitat Rovira i Virgili (URV). Facultat de Química. Departament de Química Física i Inorgànica

Resum: En aquest article revisarem diferents catalitzadors de tricarbonil de Mn(I) i la seva activitat catalítica en la reducció electroquímica de CO₂ a CO. Repassarem alguns dels catalitzadors més representatius quant a l'estudi dels mecanismes de reacció i com aquest coneixement ha portat a la millora de l'activitat catalítica i a canvis en la selectivitat del procés, i ha donat lloc a la producció de format com a producte majoritari de reducció catalítica de CO₂.

Paraules clau: Reducció de CO₂, electroquímica, catàlisi, manganès.

Abstract: In this paper, we review different Mn(I)-tricarbonyl catalysts and their catalytic activity in electrochemical CO₂ reduction to CO and we look at some of the most representative catalysts from the standpoint of mechanistic investigations. We also discuss how this knowledge has given rise to an improvement of catalytic activity and to changes in process selectivity leading to production of formate as the major CO₂ reduction product.

Keywords: CO₂ reduction, electrochemistry, catalysis, manganese.

Introducció

Encara que el CO no és un hidrocarbur, es tracta d'un precursor C₁ molt rellevant i àmpliament utilitzat en processos industrials com la síntesi d'hidrocarburs de Fischer-Tropsch o les diverses reaccions orgàniques de carbonilació [1]. El disseny i la millora dels catalitzadors per a la producció de CO a través de la reducció electroquímica de CO₂ és essencial per tal que el procés sigui eficient i basat en fonts d'energia sostenibles [2]. L'estudi mecanístic dels processos catalítics és una manera molt efectiva per entendre quins són els factors cinètics i termodinàmics que governen la reducció catalítica de CO₂ [3]. La motivació per entendre els mecanismes de reacció ha promogut el desenvolupament d'una gran varietat de sistemes catalítics moleculars homogenis i heterogenis basats en metalls de transició de la primera, segona i tercera sèrie [4]. Aquests sistemes estan basats en una gran varietat de lligands: macrocíclics, besants en lligands piridina i organometàl·lics (CO, fosfina, carbè), entre d'altres. Els catalitzadors moleculars més representatius per a la reducció electroquímica de CO₂ a CO es

mostren cronològicament a la figura 1 [5]. Aquests exemples pioners estableixen les bases per a l'estudi dels mecanismes de reacció i la modificació racional dels catalitzadors amb l'objectiu d'identificar els factors que governen la reactivitat. Partint del coneixement sobre els diferents intermedis del cicle catalític es poden dissenyar estratègies per millorar l'activitat i la selectivitat dels catalitzadors.

Malgrat la gran varietat de catalitzadors, la majoria comparteixen intermedis comuns com espècies reduïdes de baixa valència, intermedis metall-carboxilat i metall-carbonil, entre d'altres [6]. En aquest article, presentarem els exemples més rellevants de catalitzadors moleculars basats en complexos organometàl·lics Mn(I), així com els possibles mecanismes de reacció i les diferents estratègies per a l'estudi i el desenvolupament racional de nous sistemes catalítics més eficients.

Compostos de Re(I) i Mn(I) per a la reducció de CO₂

El fac-[M(bpy)(CO)₃(L)] (M = Re, Mn; L = Br⁻, Cl⁻) és una de les famílies de catalitzadors més estudiades per a la reducció selectiva de CO₂ a CO. El treball pioner de Lehn i col·laboradors sobre la reducció electroquímica de CO₂ catalitzada per fac-[Re(bpy)(CO)₃Cl] (Re-1) data de 1984 [5a]. No va ser fins al 2011 que Deronzier, Chardon-Noblat i col·laboradors van

Correspondència: Sergio Fernández
Barcelona Institute of Science and Technology (BIST). Institut Català d'Investigació Química (ICIQ)
Av. dels Països Catalans, 16. 43007 Tarragona
Tel.: +34 977 920 200
A/e: sfernandez@iciq.es

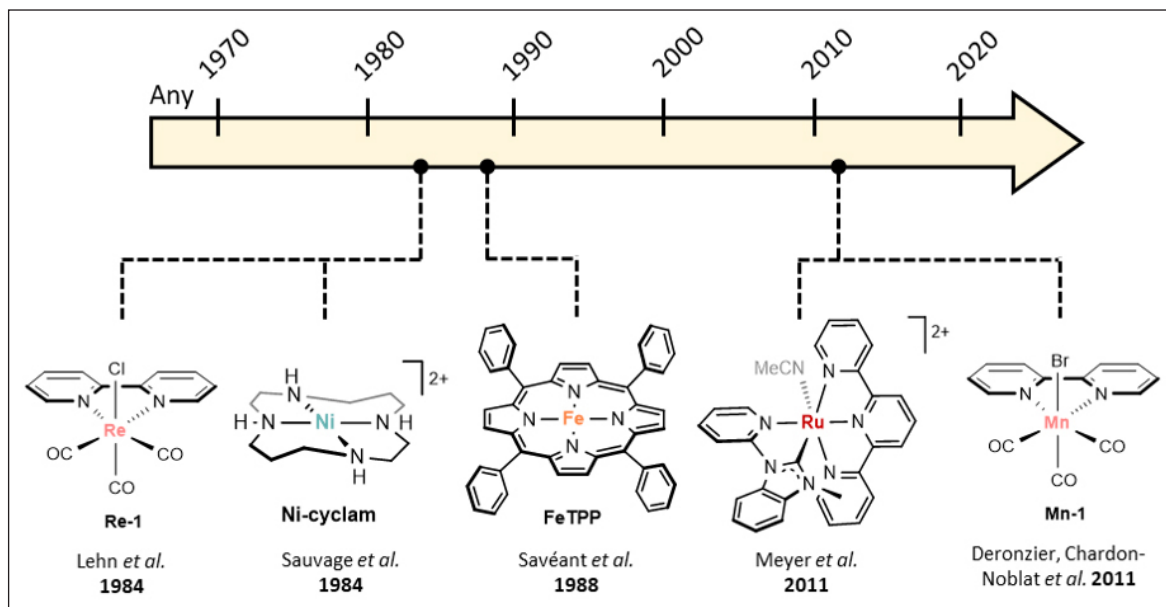


FIGURA 1. Mecanisme general per a la reducció electroquímica de CO₂ a CO amb catalitzadors basats en Mn(I) i Re(I) de tipus fac-Mn'(CO)₃. Elaboració pròpia.

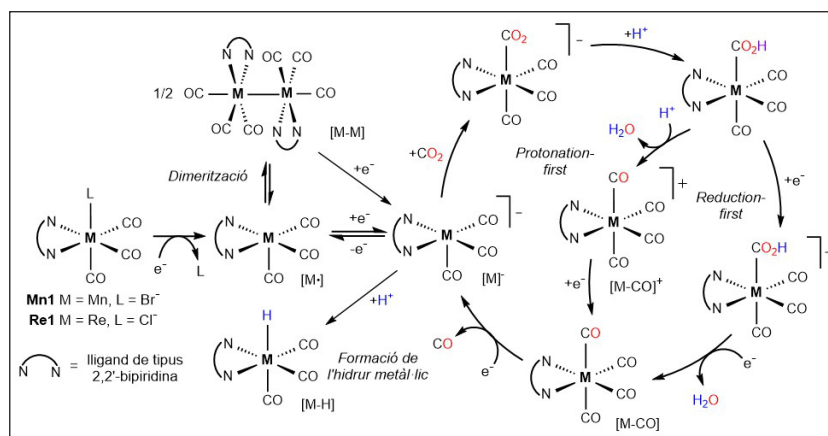
descobrir que el complex fac-[Mn(bpy)(CO)₃Br] (Mn-1) també és un excel·lent catalitzador per a la reducció electroquímica de CO₂ a CO selectivament, que treballa a un sobrepotencial 400 mV menor que el seu homòleg de Re [5e].

Aspectes mecanístics

Des del 2011, diversos grups han treballat en l'estudi mecanístic del cycle catalític de reducció de CO₂ a CO amb catalitzadors de tipus fac-Mn'(CO)₃ i fac-Re'(CO)₃ (vegeu l'esquema 1) [7]. Els diferents intermedis involucrats en el cycle

catalític es poden generar electroquímicament i són fàcils d'identificar degut a la intensa absorció de radiació infraroja (IR, de l'anglès *infrared radiation*) dels lligands carbonil i al patró d'absorció característic dels complexos fac-tricarbonil [8]. Per aquest motiu, l'espectroscòpia infraroja acoblada a tècniques electroquímiques, també anomenada espectroelectroquímica infraroja (IR-SEC), s'ha utilitzat àmpliament per analitzar *in situ* els mecanismes de reacció tant en compostos de Re(I) com en compostos de Mn(I).

Malgrat que els catalitzadors de tipus fac-[M'(CO)₃] de Re i Mn presenten intermedis comuns, hi ha diferències notables



ESQUEMA 1. Mecanisme general per a la reducció electroquímica de CO₂ a CO amb catalitzadors basats en Mn(I) i Re(I) de tipus fac-Mn'(CO)₃. Elaboració pròpia.

entre ells [9]. Per exemple, la reducció en un electró del complex Mn-1 dona lloc a una espècie pentacoordinada de $17e^-$ [Mn^{*}] que dimeritza ràpidament i forma la corresponent espècie bimetal·lica de $17e^-$ [Mn-Mn]. En canvi, el mateix procés de dimerització no està afavorit en el cas de Re-1. Hi ha càlculs computacionals de l'estructura electrònica que suggereixen que la primera reducció d'un electró té un fort caràcter de lligand en el cas de l'espècie de [Re^{*}], mentre que està més centrada en el metall en el cas de [Mn^{*}]. Aquestes dues espècies radicalàries es descriuen millor com a fac-[Re^I(bpy)⁺(CO)₃] i fac-[Mn⁰(bpy)(CO)₃], respectivament. En un segon procés de reducció, es forma el corresponent intermedi aniónic pentacoordinat [M]⁻. En aquest cas, ambdues espècies anióniques de Re i Mn es descriuen millor com a fac-[M⁰(bpy)⁻(CO)₃]. Aquest intermedi aniónic intervé directament en l'activació de la molècula de CO₂ per mitjà de la formació d'un nou enllaç entre l'àtom de carboni i el centre metàl·lic. En aquest sentit, una altra diferència rellevant és que la formació d'aquest carboxilat metàl·lic [M-CO₂]⁻ és exergònica per a Re i endergònica per a Mn. Aquesta diferència en la reactivitat té conseqüències directes en l'activitat catalítica, ja que la reducció de CO₂ a CO catalitzada per Mn-1 requereix l'addició d'un àcid per afavorir la cinètica i la termodinàmica del procés. Un cop s'ha format l'intermedi [M-CO₂H], la reacció pot procedir a través dels mecanismes de primera reducció (*reduction-first*) o primera protonació (*protonation-first*). El catalitzador Mn-1 és conegut pel fet d'operar a través del mecanisme *reduction-first*. En aquest cas, l'intermedi [M-CO₂H] es redueix en un electró i forma [M-CO₂H]⁻, la protonació del qual inicia el trencament de l'enllaç C-O. Aquest últim pas és considerat el pas determinant de la velocitat de reacció i el mecanisme conclou amb la formació d'una nova espècie de tetracarbonil de Mn(0) [Mn-CO], la qual dissocia CO i tanca així el cicle catalític. Aquest mecanisme presenta un inconvenient degut al fet que la reducció de l'intermedi [M-CO₂H] contribueix a l'augment del sobrepotencial del procés catalític [4]. Per promoure el mecanisme *protonation-first* a sobrepotencials més baixos, s'han dissenyat diferents estratègies basades en la modificació de la segona esfera de coordinació del catalitzador. En aquest cas, el trencament de l'enllaç C-O té lloc per mitjà d'una segona protonació consecutiva a la protonació de l'intermedi [M-CO₂]⁻. Per tal d'afavorir la protonació de l'espècie [M-CO₂H] i activar així el mecanisme *protonation-first*, es requereix un entorn més àcidic (*vide infra*). El trencament de l'enllaç C-O dona lloc al respectiu intermedi de tetracarbonil de Mn(I) [Mn-CO]⁺, la reducció

del qual té lloc a un potencial menys negatiu que el de l'espècie de partida [Mn-Br]. Per tant, el mecanisme *protonation-first* opera a potencials menors que el de *reduction-first*.

Estratègies de segona esfera de coordinació

Com a conseqüència dels amplis estudis mecanicistes sobre aquesta família de catalitzadors, algunes estratègies basades en la modificació de l'entorn químic del catalitzador han promogut la millora de l'activitat catalítica i, fins i tot, un canvi en la selectivitat.

Reducció de CO₂ a CO

Una de les primeres modificacions efectives del catalitzador Mn-1 consisteix en la introducció de substituents voluminosos com ara grups mesitilè a les posicions 6 i 6' de la bipyridina (Mn-2) (vegeu la figura 2) [10]. L'efecte estèric induït pels grups voluminosos impedeix la formació de l'espècie dinuclear [Mn-Mn]. Per consegüent, en lloc de dues reduccions d'un electró, el catalitzador de partida es redueix directament a [Mn]⁻ en un procés de dos electrons i, d'aquesta manera, l'activació de CO₂ es produeix a sobrepotencials menors. A més, el procés catalític es pot activar afegint Mg²⁺ com àcid de Lewis. De forma similar, Grills, Ertem, Rochford i col·laboradors proposen la introducció de grups 2,6-dimethoxifenil a les posicions 6 i 6' de la bipyridina (Mn-3) [11]. Aquest nou catalitzador treballa de manera selectiva a través del mecanisme

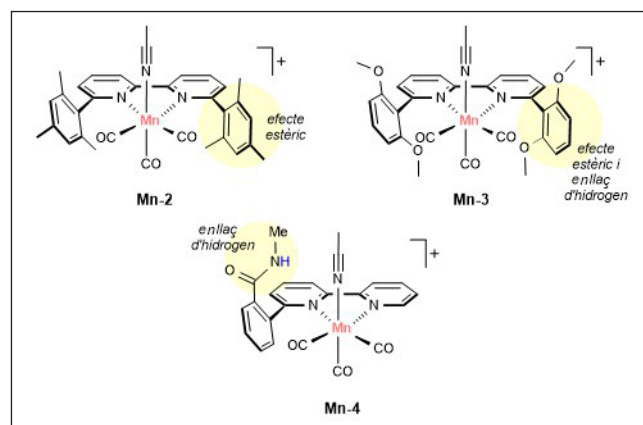


FIGURA 2. Selecció de catalitzadors de tipus fac-Mn^I(CO)₃ per a la reducció electroquímica de CO₂ a CO. Elaboració pròpia.

protonation-first amb una disminució de 0,55 V del sobrepotencial respecte del mecanisme *reduction-first*. Els autors proposen una interacció d'enllaç d'hidrogen al·lostèric entre els grups metoxi i l'àcid de Brønsted afegit que afavoreixi la cinètica de trencament de l'enllaç C–O.

Posteriorment, s'ha demostrat que la introducció de grups que poden establir enllaços d'hidrogen en complexos de tipus fac-[Mn(bpy-R)(CO)₃Br] és una estratègia eficaç per a la millora de l'activitat catalítica en termes de corrent catalític i sobrepotencial. Aquest és el cas del catalitzador Mn-4, en el qual s'ha introduït un grup amida al lligand bipiridina [12]. Les interaccions d'enllaç d'hidrogen entre el grup -NH de l'amida i un àcid de Brønsted feble com l'aigua disminueixen la barrera d'escissió de l'enllaç C–O i afavoreixen el mecanisme *protonation-first* a sobrepotencials baixos. Altres modificacions han resultat en un canvi de selectivitat que ha minvat la producció de CO i ha augmentat l'eficiència per a la producció de format, tal com s'exposa al subapartat següent.

Reducció de CO₂ a format

Les estratègies més efectives per induir una millora en la selectivitat de CO₂ a format consisteixen en la modificació del lligand bipiridina amb grups fenol o amina que poden actuar en processos intramoleculars de protonació (vegeu la figura 3). Aquests faciliten la formació de l'intermedi d'hidrur de Mn(I) [Mn–H] que, al seu torn, és l'intermedi que pot donar lloc a la producció de HCO₂⁻ o H₂.

Per exemple, la substitució de la bipiridina amb grups fenol (Mn-5) facilita la protonació de l'intermedi aniónic per donar

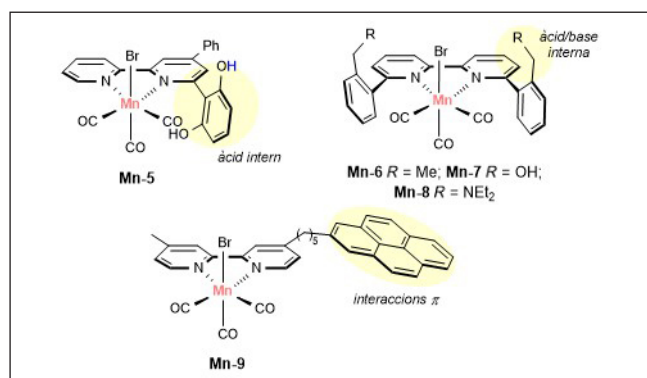
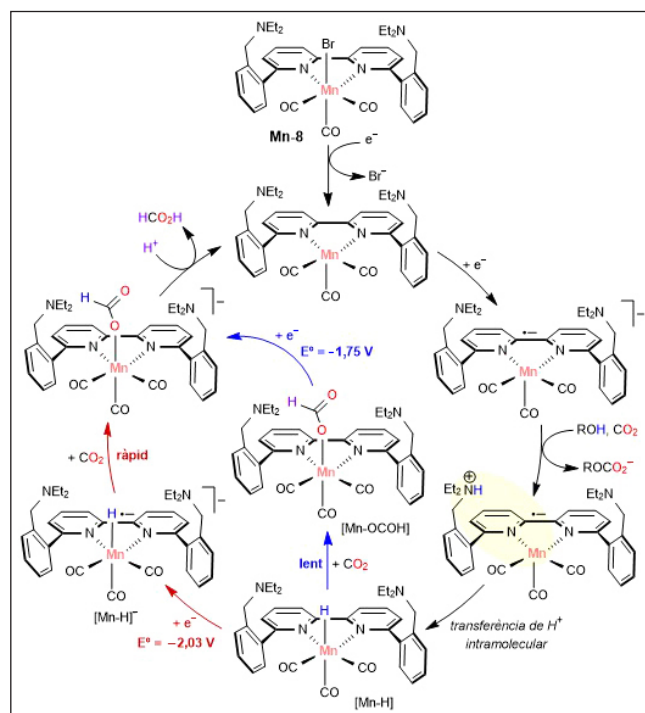


FIGURA 3. Selecció de catalitzadors de tipus fac-Mn(CO)₃ per a la reducció electroquímica de CO₂ a format. Elaboració pròpia.

l'espècie [Mn–H] que produeix format i H₂ al 39% i al 21% d'eficiència faradaica, respectivament [13]. Recentment, Daasbjerg, Skrydstrup, Baik i col·laboradors proposen la introducció de grups amina en la sèrie de catalitzadors Mn-6, Mn-7 i Mn-8. Mentre que la substitució del lligand bipiridina amb un grup alquil (Mn-6) o OH (Mn-7) promou la producció de CO, la substitució amb una base amina (Mn-8) afavoreix la producció de format amb rendiments faradaics per sobre del 70% [14]. Els autors proposen que la forma àcida de l'amina assisteix la protonació del metall per formar [Mn–H]. A partir d'aquí, la transferència de l'hidrur per formar l'intermedi format pot tenir lloc de forma directa o a través de la reducció de l'intermedi [Mn–H]. Aquest segon camí de reacció és més ràpid però implica un augment del sobrepotencial del procés catalític (vegeu l'esquema 2).

En dos treballs independents, Saouma i col·laboradors i Daasbjerg i col·laboradors conclouen que els catalitzadors Mn-2 i Mn-1 poden donar HCO₂⁻ com a producte majoritari (ca. 70% d'eficiència faradaica) en presència d'una amina (com trietilamina o morfolina) i un àcid de Brønsted feble (isopropanol o fenol), respectivament [15]. Els autors proposen que aquesta combinació d'additius proporciona el pH adequat per a la formació de l'intermedi [Mn–H] i minimitza la producció de H₂.



ESQUEMA 2. Proposta mecànica per a la reducció electroquímica de CO₂ a HCO₂⁻ catalitzada per Mn-8. Elaboració pròpia.

La immobilització d'unitats moleculars de fac-Mn(CO)_3 sobre nanotubs de carboni a la superfície d'èlectrodes ha emergit com una possible alternativa per al disseny de nous sistemes catalítics més estables i que puguin treballar amb aigua com a dissolvent. Amb aquest objectiu, Reisner i col·laboradors han introduït un hidrocarbur policíclic aromàtic com el pirè al lligand bipyridina (**Mn-9**), que pot ser immobilitzat a sobre de nanotubs de carboni per mitjà d'interaccions π [16]. En aquest cas, el catalitzador majoritàriament produeix CO i H_2 , encara que també produeix petites quantitats de formiat (ca. 8% d'eficiència faradaica). Recentment, el nostre grup ha investigat la incorporació d'aquestes unitats catalítiques de fac-Mn(CO)_3 en un COF (de l'anglès *covalent organic framework*) basat en lligands bipyridina (vegeu la figura 4) [17]. Aquest catalitzador (**Mn-10**) presenta activitat catalítica en aigua per la reducció de CO_2 a CO i HCO_2^- amb un 50% i un 20% d'eficiència faradaica, respectivament. A més, el catalitzador funciona a 140 mV, un sobrepotencial menor que **Mn-1**, i presenta millor estabilitat. Estudis d'espectroelectroquímica en estat sòlid mostren que les unitats de fac-Mn(CO)_3 es troben immobilitzades dintre del material reticular, la qual cosa té implicacions mecanístiques, ja que el procés de dimerització per donar l'intermedi $[\text{Mn-Mn}]$ es veu desfavorit.

Modificació de la primera esfera de coordinació

El nostre grup, conjuntament amb el grup de la professora Beatriz Royo, ha proposat la substitució del lligand bipyridina per un lligand bidentat (bis-NHC) basat en carbens *N*-heterocíclics (**Mn-11**) [18]. El fet que aquest lligand tingui caràcter redox innocent i que presenti un fort caràcter σ -donador provoca que la primera reducció del complex **Mn-11** tingui lloc a potencials més negatius ($-2,3$ V vs. ferroceni/ferrocè), en comparació amb el lligands de tipus bipyridina. Això implica un augment del caràcter nucleòfil per part de l'intermedi aniónic $[\text{Mn}]^-$. A més, que el lligand bis-NHC no sigui pla dificulta la formació de l'espècie dinuclear $[\text{Mn-Mn}]$. En presència de CO_2 , el catalitzador **Mn-11** exhibeix una resposta catalítica molt pronunciada i selectiva per a la producció de CO, fins i tot en absència d'àcids de Brønsted. En afegir aigua al medi, l'activitat catalítica d'aquest augmenta de forma significativa, i és el catalitzador molecular de Mn més ràpid reportat fins al moment, amb una freqüència catalítica màxima ($\text{TOF}_{\text{màx}}$) de $320\,000\text{ s}^{-1}$ en presència de $0,55\text{ M H}_2\text{O}$. En aquest cas, la detecció de l'intermedi $[\text{Mn-CO}]^+$ per mitjà d'espectroelectroquímica *in situ* evidencia que aquest nou catalitzador funciona a través del mecanisme *protonation-first* (vegeu l'esquema 3).

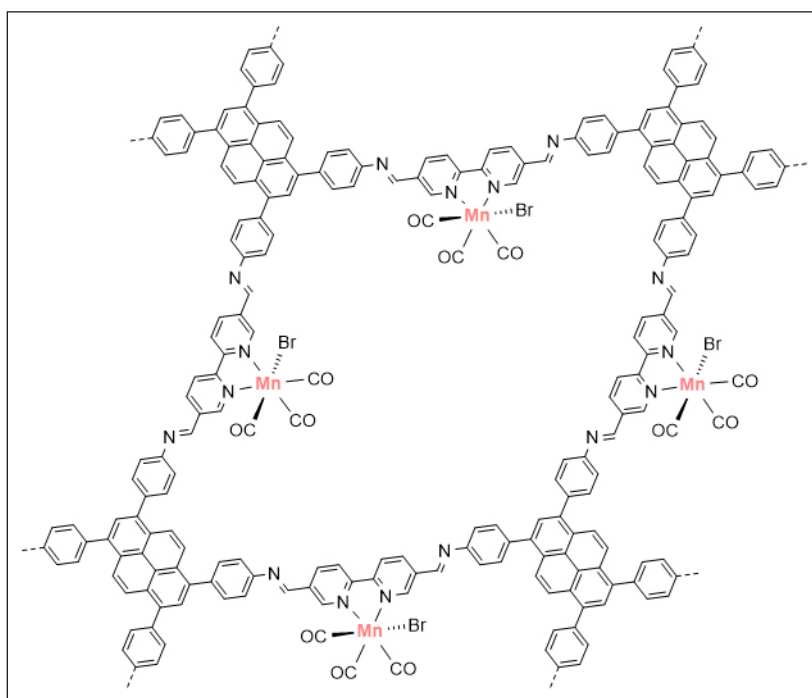
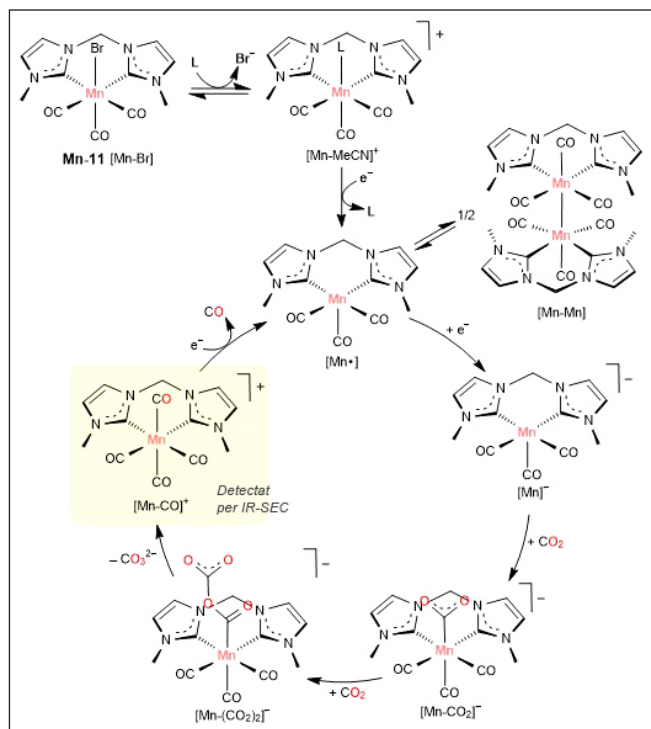


FIGURA 4. Estructura del catalitzador Mn-10. Elaboració pròpia.



ESQUEMA 3. Cicle catalític proposat per a la reducció electroquímica de CO_2 a CO catalitzada per Mn-11 en absència d'àcids de Brønsted. Elaboració pròpia.

Actualment, al nostre laboratori estem aprofundint en l'estudi mecanístic d'aquest sistema catalític per a la reducció electroquímica de CO_2 . Fins ara, hem aconseguit identificar *in situ* quatre intermedis crucials que porten tant a la formació de CO, $[\text{Mn}]^-$ i $[\text{Mn}-\text{CO}]^+$, com a la producció de formiat, $[\text{Mn}-\text{H}]$ i $[\text{Mn}-\text{OCOH}]$. En concret, els complexos $[\text{Mn}-\text{CO}]^+$ i $[\text{Mn}-\text{H}]$ han estat aïllats, cristal·litzats i caracteritzats. Malgrat que aquest sistema catalític produeix majoritàriament CO, s'ha pogut obtenir un 15% d'eficiència per a HCO_2^- en presència de fenol, la qual cosa suggereix que es pot optimitzar el sistema catalític per a la producció electrocatalítica de formiat.

Conclusions

Per concloure, l'estudi exhaustiu dels mecanismes per mitjà de tècniques electroquímiques, espectroscòpiques i de càlculs computacionals ha proporcionat una gran quantitat de coneixement sobre la reacció de reducció de CO_2 . Tant és així que s'han desenvolupat diverses estratègies basades en la modificació racional de catalitzadors moleculars que han donat lloc, de forma exitosa, a la millora de l'activitat catalítica i a canvis remarcables en la selectivitat del procés. Es preveu que el co-

neixement sobre els diferents intermedis involucrats permetrà l'obtenció de productes de reducció de CO_2 en més de dos electrons, com per exemple formaldehid, metanol, metà o altres hidrocarburs amb enllaços C-C.

Agraïments

L'autor agraeix al Ministeri d'Universitats del Govern espanyol el contracte per a la formació del professorat universitari (FPU16/04234). També agraeix als seus directors de tesi, els professors Julio Lloret Fillol i Josep M. Luis, la seva ajuda, consell i suport durant la tesi doctoral i en l'escriptura d'aquesta, i al doctor Federico Franco la seva ajuda en el desenvolupament dels diferents projectes de tesi.

Referències

- [1] JENSEN, M. T.; RØNNE, M. H.; RAVN, A. K.; JUHL, R. W.; NIELSEN, D. U.; HU, X.-M.; PEDERSEN, S. U.; DAASBJERG, K.; SKRYDSTRUP, T. «Scalable carbon dioxide electroreduction coupled to carbon-ylation chemistry». *Nat. Commun.* [en línia], 8 (2017), article 489. <<https://doi.org/10.1038/s41467-017-00559-8>>.
- [2] FRANCO, F.; RETTENMAIER, C.; JEON, H. S.; ROLDAN CUENYA, B. «Transition metal-based catalysts for the electrochemical CO_2 reduction: From atoms and molecules to nanstructured materials». *Chem. Soc. Rev.* [en línia], 49 (19) (2020), p. 6884-6946. <<https://doi.org/10.1039/D0CS00835D>>.
- [3] LEE, K. J.; ELGRISHI, N.; KANDEMIR, B.; DEMPSEY, J. L. «Electrochemical and spectroscopic methods for evaluating molecular electrocatalysts». *Nat. Rev. Chem.* [en línia], 1 (2017), article 39. <<https://doi.org/10.1038/s41570-017-0039->>.
- [4] FRANCO, F.; FERNÁNDEZ, S.; LLORET-FILLOL, J. «Advances in the electrochemical catalytic reduction of CO_2 with metal complexes». *Curr. Opin. Electrochem.* [en línia], 15 (2019), p. 109-117. <<https://doi.org/10.1016/j.coelec.2019.04.002>>.
- [5] a) HAWECKER, J.; LEHN, J.-M.; ZIESSEL, R. «Electrocatalytic reduction of carbon dioxide mediated by $\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_3\text{Cl}$ ($\text{bipy} = 2,2'$ -bipyridine)». *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* [en línia], 6 (1984), p. 328-330. <<https://doi.org/10.1039/C39840000328>>. b) BELEY, M.; COLLIN, J.-P.; RUPPERT, R.; SAUVAGE, J.-P. «Nickel(II)-cyclam: an extremely selective electrocatalyst for reduction of CO_2 in water». *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* [en línia], 19 (1984), p. 1315-1316. <<https://doi.org/10.1039/C39840001315>>. c) HAMMOUCHE, M.; LEXA, D.; SAVÉANT, J. M.; MO-

- MENTEAU, M. «Catalysis of the electrochemical reduction of carbon dioxide by iron("0") porphyrins». *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* [en línia], 249 (1-2) (1988), p. 347-351. <[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(88\)80372-3](https://doi.org/10.1016/0022-0728(88)80372-3)>. d) CHEN, Z.; CHEN, C.; WEINBERG, D. R.; KANG, P.; CONCEPCION, J. J.; HARRISON, D. P.; BROOKHART, M. S.; MEYER, T. J. «Electrocatalytic reduction of CO₂ to CO by polypyridyl ruthenium complexes». *Chem. Commun.* [en línia], 47 (2011), p. 12607-12609. <<https://doi.org/10.1039/C1CC15071E>>. e) BOURREZ, M.; MOLTON, F.; CHARDON-NOBLAT, S.; DERONZIER, A. «[Mn(bipyridyl)(CO)₃Br]: An abundant metal carbonil complex as efficient electrocatalyst for CO₂ reduction». *Angew. Chem. Int. Ed.* [en línia], 50 (42) (2011), p. 9903-9906. <<https://doi.org/10.1002/anie.201103616>>.
- [6] FERNÁNDEZ, S.; FRANCO, F.; CASADEVALL, C.; MARTIN-DIACONESCU, V.; LUIS, J. M.; LLORET-FILLOL, J. «A unified electro- and photocatalytic CO₂ to CO reduction mechanism with aminopyridine cobalt complexes». *J. Am. Chem. Soc.* [en línia], 142 (1) (2020), p. 120-133. <<https://doi.org/10.1021/jacs.9b06633>>.
- [7] GRILLS, D. C.; ERTEM, M. Z.; MCKINNON, M.; NGO, K. T.; ROCHFORD, J. «Mechanistic aspects of CO₂ reduction catalysis with manganese-based molecular catalysts». *Coord. Chem. Rev.* [en línia], 374 (2018), p. 173-217. <<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.05.022>>.
- [8] MACHAN, C. W. «Recent advances in spectroelectrochemistry related to molecular catalytic processes». *Curr. Opin. Electrochem.* [en línia], 15 (2019), p. 42-49. <<https://doi.org/10.1016/j.coelec.2019.03.010>>.
- [9] RIPLINGER, C.; SAMPSON, M. D.; RITZMANN, A. M.; KUBIAK, C. P.; CARTER, E. A. «Mechanistic contrasts between manganese and rhenium bipyridine electrocatalysts for the reduction of carbon dioxide». *J. Am. Chem. Soc.* [en línia], 136 (46) (2014), p. 16285-16298. <<https://doi.org/10.1021/ja508192y>>.
- [10] SAMPSON, M. D.; KUBIAK, C. P. «Manganese electrocatalysts with bulky bipyridine ligands: utilizing Lewis acids to promote carbon dioxide reduction at low overpotentials». *J. Am. Chem. Soc.* [en línia], 138 (4) (2016), p. 1386-1393. <<https://doi.org/10.1021/jacs.5b12215>>.
- [11] NGO, K. T.; MCKINNON, M.; MAHANTI, B.; NARAYANAN, R.; GRILLS, D. C.; ERTEM, M. Z.; ROCHFORD, J. «Turning on protonation-first pathway for electrocatalytic CO₂ reduction by manganese bipyridyl tricarbonyl complexes». *J. Am. Chem. Soc.* [en línia], 139 (7) (2017), p. 2604-2618. <<https://doi.org/10.1021/jacs.6b08776>>.
- [12] YANG, Y.; ERTEM, M. Z.; DUAN, L. «An amide-based second coordination sphere promotes the dimer pathway of Mn-catalyzed CO₂-to-CO reduction at low overpotential». *Chem. Sci.* [en línia], 12 (13) (2021), p. 4779-4788. <<https://doi.org/10.1039/D0SC05679K>>.
- [13] FRANCO, F.; COMETTO, C.; NENCINI, L.; BAROLO, C.; SORDELLO, F.; MINERO, C.; FIEDLER, J.; ROBERT, M.; GOBETTO, R.; NERVI, C. «Frontispiece: local proton source in electrocatalytic CO₂ reduction with [Mn(bpy-R)(CO)₃Br] complexes». *Chem. Eur. J.* [en línia], 23 (20) (2017), p. 4782-4793. <<https://doi.org/10.1002/chem.201782063>>.
- [14] RØNNE, M. H.; CHO, D.; MADSEN, M. R.; JAKOBSEN, J. B.; EOM, S.; ESCOUDÉ, É.; HAMMERSHØJ, H. C. D.; NIELSEN, D. U.; PEDERSEN, S. U.; BAIK, M.-H.; SKRYDSTRUP, T.; DAASBJERG, K. «Ligand-controlled product selectivity in electrochemical carbon dioxide reduction using manganese bipyridine catalysts». *J. Am. Chem. Soc.* [en línia], 142 (9) (2020), p. 4265-4275. <<https://doi.org/10.1021/jacs.9b11806>>.
- [15] a) BHATTACHARYA, M.; SEBGHATI, S.; VANDERLINDEN, R. T.; SAOUMA, C. T. «Toward combined carbon capture and recycling: addition of an amine alters product selectivity from CO to formic acid in manganese catalyzed reduction of CO₂». *J. Am. Chem. Soc.* [en línia], 142 (41) (2020), p. 17589-17597. <<https://doi.org/10.1021/jacs.0c07763>>. b) MADSEN, M. R.; RØNNE, M. H.; HEUSCHEN, M.; GOLO, D.; AHLQUIST, M. S. G.; SKRYDSTRUP, T.; PEDERSEN, S. U.; DAASBJERG, K. «Promoting selective generation of formic acid from CO₂ using Mn(bpy)(CO)₃Br as electrocatalyst and triethylamine/isopropanol as additives». *J. Am. Chem. Soc.* [en línia], 143 (48) (2021), p. 20491-20500. <<https://doi.org/10.1021/jacs.1c10805>>.
- [16] REUILLARD, B.; LY, K. H.; ROSSER, T. E.; KUEHNEL, M. F.; ZEBGER, I.; REISNER, E. «Tuning product selectivity for aqueous CO₂ reduction with a Mn(bipyridine)-pyrene catalyst immobilized on a carbon nanotube electrode». *J. Am. Chem. Soc.* [en línia], 139 (41) (2017), p. 14425-14435. <<https://doi.org/10.1021/jacs.7b06269>>.
- [17] DUBED BANDOMO, G. C.; MONDAL, S. S.; FRANCO, F.; BUCCI, A.; MARTIN-DIACONESCU, V.; ORTUÑO, M. A.; LANGEVELDE, P. H. VAN; SHAFIR, A.; LÓPEZ, N.; LLORET-FILLOL, J. «Mechanically constrained catalytic Mn(CO)₃Br single sites in a two-dimensional covalent organic framework for CO₂ electroreduction in H₂O». *ACS Catal.* [en línia], 11 (12) (2021), p. 7210-7222. <<https://doi.org/10.1021/acscatal.1c00314>>.
- [18] FRANCO, F.; PINTO, M. F.; ROYO, B.; LLORET-FILLOL, J. «A highly active N-heterocyclic carbene manganese(I) complex for selective electrocatalytic CO₂ reduction to CO». *Angew. Chem. Int. Ed.* [en línia], 57 (17) (2018), p. 4603-4606. <<https://doi.org/10.1002/anie.201800705>>.



S. Fernández

Sergio Fernández ha fet la tesi doctoral a l'Institut Català d'Investigació Química (ICIQ) sota la supervisió dels professors Julio Lloret Fillol (ICIQ, ICREA) i Josep M. Luis (ICIQ, UdG) en l'àmbit de la catàlisi molecular fotoquímica i electroquímica per a la producció d'energia. Es va graduar en química per la UdG l'any 2017. Posteriorment, va cursar el Màster en Catàlisi Avançada i Modelització Molecular a l'Institut de Química Computacional i Catàlisi (IQCC) de la mateixa universitat. En ambdues titulacions va obtenir el premi extraordinari al millor expedient acadèmic. El setembre de 2022 es va incorporar com a investigador postdoctoral al grup del professor Alex Miller a la Universitat de Carolina del Nord a Chapel Hill (EUA).