



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**Complejos de Manganeso con Calix[8]areno como  
potenciales electroreductores de CO<sub>2</sub>**

**TESIS**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. ARMANDO BERLANGA VAZQUEZ

Dr. IVAN CASTILLO PEREZ

INSTITUTO DE QUÍMICA

CIUDAD DE MÉXICO, ABRIL 2018



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## **Agradecimientos**

A la **Universidad Nacional Autónoma de México**.

A **CONACyT** por otorgarme la beca **595648**.

Al **Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas** de la UNAM.

Al **Instituto de Química** de la UNAM por darme la oportunidad de llevar a cabo el proyecto.

Al **Dr. Ivan Castillo Pérez** por su tutoría en este proyecto.

Al **personal académico y administrativo del Instituto de Química** por su labor.

A la **M. en C. Virginia Gómez Vidales** por la obtención de los espectros de resonancia paramagnética electrónica.

A la **Q.F.B. María del Rocío Patiño Maya** por los análisis mediante espectroscopía infrarroja.

Al **I. Q. Luis Velasco Ibarra** y la **Dra. María del Carmen García González** por los análisis de espectrometría de masas por los métodos FAB y DART.

A la **Q. María de la Paz Orta Pérez** por el análisis elemental mediante combustión.

A mis **compañeros** del laboratorio 4-C.

**A mi familia**

Este trabajo se realizó en el Laboratorio 4-C de Química Inorgánica y Supramolecular del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la asesoría del Dr. Ivan Castillo Pérez.

## Presentación en Congresos

- 8° ENCUENTRO DE QUIMICA INORGANICA (EQI-2017). Modalidad cartel: Complejos de Manganeso con Calix[8]areno como potenciales electroreductores de CO<sub>2</sub>
- POLYMAT 2017. Modalidad cartel: Manganese complexes with calix[8]arene as potential electrocatalyst for CO<sub>2</sub> reduction

## Miembros del jurado

Presidente	Dr. Juventino José Garcia Alejandre	Facultad de Química, UNAM
Vocal	Dr. David Morales Morales	Instituto de Química, UNAM
Vocal	Dr. Ernesto Rivera García	Instituto de Investigaciones en Materiales,UNAM
Vocal	Dr. Victor Manuel Ugalde Saldivar	Facultad de Química, UNAM
Secretario	Dra. Itzel Guerrero Ríos	Facultad de Química, UNAM

## Abreviaturas

$^1\text{H}$ RMN	Resonancia Magnética Nuclear de protón
°C	Grado centígrado
Ar	Aromático
C	Concentración
C8fen	1,5-(2,9-dimetil-1,10-fenantroil)- <i>p-ter</i> -butilcalix[8]areno
$\text{CDCl}_3$	Cloroformo deuterado
$\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$	Tetracloroetano deuterado
$\delta$	Desplazamiento químico
DART	Direct Analysis in Real Time (por sus siglas en ingles)
<i>E</i>	Potencial
FAB	Fast Atomic Bombardment (por sus siglas en ingles)
h	Horas
$\eta$	Sobrepotencial
<i>I</i>	Densidad de corriente
$I_{\text{cat}}$	Corriente catalítica
$I_p$	Corriente de pico en ausencia de catálisis
IR	Espectroscopía de infrarrojo
MHz	Megahertz
<i>m/z</i>	Relación masa carga
NBS	N-bromosuccinimida
Neo	Neocuproina
Pc	Pico catódico
ppm	Partes por millón
<i>T</i>	Tesla
TFE	2,2,2-trifluoroetano
V	Voltios

## Resumen

Se sintetizó y caracterizó el complejo  $[\text{Mn}(\text{C8fen})(\text{CO})_3\text{Br}]$  (**MnC8fen**) utilizando el ligante 1,5-(2,9-dimetil-1,10-fenantroil)-*p*-ter-butilcalix[8]areno (**C8fen**) formado mediante la funcionalización regioselectiva de *p*-ter-butilcalix[8]areno con el fragmento quelante 2,9-bis(bromometil)-1,10-fenantrolina. También, se sintetizó el complejo  $[\text{Mn}(\text{Neo})(\text{CO})_3\text{Br}]$  (**MnNeo**, Neo = neocuproina) como un análogo molecular de **MnC8fen**. Por medio de voltamperometría cíclica se determinaron los potenciales de los procesos redox de las especies estudiadas. Asimismo, con esta técnica se evaluó a los complejos de manganeso como electroreductores de  $\text{CO}_2$ . Se determinó que ambos catalizadores requieren de la adición de una fuente de protones externa para llevar a cabo la reacción de reducción. **MnNeo** presentó reducción al trabajar con agua, mientras que con metanol se descompuso. **MnC8fen** presentó mayor estabilidad con ambas sustancias, pero solo con metanol presentó reducción. También se observó que el complejo **MnNeo** prefiere la reducción de  $\text{CO}_2$  sobre la reducción de protones al contrario de **MnC8fen** que reduce en mayor proporción protones.

# Índice

Agradecimientos .....	i
Dedicatoria .....	ii
Lugar donde se realizó el trabajo .....	iii
Presentación en Congresos .....	iv
Miembros del jurado.....	v
Abreviaturas .....	vi
Resumen.....	vii
<b>1. Generalidades .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Calix[n]arenos .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>).....</b>	<b>2</b>
<b>1.3 Reducción electroquímica de CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>3</b>
<b>1.4 Voltamperometría cíclica (CV).....</b>	<b>6</b>
<b>2. Antecedentes.....</b>	<b>8</b>
<b>2.1 Aplicaciones de los calixarenos.....</b>	<b>8</b>
<b>2.2 Reducción electrocatalítica de CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>9</b>
<b>2.2.1 Reducción de CO<sub>2</sub> con complejos de Re y ligantes dinitrogenados.....</b>	<b>9</b>
<b>2.2.2 Reducción de CO<sub>2</sub> con complejos de Mn y ligantes dinitrogenados .....</b>	<b>11</b>
<b>3. Objetivo.....</b>	<b>15</b>
<b>3.1 Objetivos específicos .....</b>	<b>15</b>
<b>3.2 Hipótesis .....</b>	<b>15</b>
<b>4. Parte experimental .....</b>	<b>16</b>
<b>4.1 Aspectos generales .....</b>	<b>16</b>
<b>4.2 Síntesis de <i>p-ter</i>-butilcalix[8]areno.....</b>	<b>17</b>
<b>4.3 Síntesis de 2,9-bis(bromometil)-1,10-fenentrolina (NeoBr).....</b>	<b>17</b>
<b>4.4 Síntesis de 1,5-(2,9-dimetil-1,10-fenantroil)-<i>p-ter</i>-butilcalix[8]areno (C8fen).....</b>	<b>18</b>
<b>4.5 Síntesis de [Mn(C8fen)(CO)<sub>3</sub>Br] (MnC8fen).....</b>	<b>18</b>
<b>4.6 Síntesis de[Mn(Neo)(CO)<sub>3</sub>Br] (MnNeo).....</b>	<b>19</b>
<b>5. Resultados .....</b>	<b>20</b>
<b>5.1. Síntesis y caracterización del complejo MnNeo .....</b>	<b>20</b>
<b>5.2 Síntesis y caracterización de los precursores del ligante 1,5-(2,9-dimetil-1,10-fenantroil)-<i>p-ter</i>-butilcalix[8]areno (C8fen).....</b>	<b>22</b>

5.2.1 Síntesis y caracterización de <i>p-ter</i> -butilcalix[8]areno .....	23
5.2.2 Síntesis y caracterización de 2,9-bis(bromometil)-1,10-fenentrolina (NeoBr <sub>2</sub> ).....	24
5.3 Funcionalización del calix[8]areno con el fragmento 2,9-bis(bromometil)-1,10-fenentrolina.....	26
5.4 Síntesis del complejo MnC8fen .....	28
5.5 Electroquímica .....	30
5.5.1 Caracterización electroquímica de los complejos MnNeo y MnC8fen por medio de voltamperometría cíclica (CV).....	30
5.5.2 Pruebas de agua y metanol como fuente de protones en la reducción electrocatalítica de CO <sub>2</sub> .....	34
5.5.3 Pruebas de reducción de protones con MnNeo y MnC8fen como catalizadores .....	37
6. Conclusiones.....	41
7. Referencias .....	42
8. Anexos .....	45

# 1. Generalidades

## 1.1 Calix[n]arenos

Los calixarenos son oligómeros cíclicos que se forman a través de la condensación de formaldehído con *p*-alquilfenoles bajo condiciones alcalinas. David Gutsche<sup>1</sup> nombró a este tipo de moléculas “calixarenos” debido a la forma que adopta la conformación más estable del oligómero de cuatro unidades (calix[4]areno) que asemeja a una copa o cáliz (figura 1).

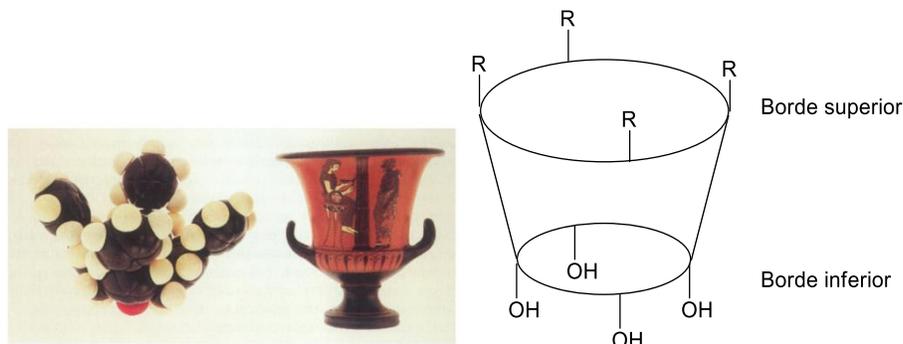


Figura 1. Representación de un calixareno

Los calixarenos presentan una cavidad hidrofóbica constituida por un borde inferior, en el que se encuentran los grupos hidroxilo; y un borde superior más amplio en el que se pueden situar una gran variedad de grupos funcionales, por medio de esta cavidad pueden albergar moléculas o iones pequeños.

Los calixarenos de cuatro, seis y ocho unidades pueden sintetizarse en un solo paso, como se muestra en la figura 2, siguiendo las condiciones de reacción reportadas por Gutsche con rendimientos entre 50 y 60%. Las condiciones de reacción determinan cual calixareno se forma. La cantidad óptima para la formación del tetrámero y el octámero es 0.03 moles de NaOH por cada mol de *ter*-butilfenol, con la diferencia de que el tetrámero requiere de temperaturas mayores (reflujo de difeniléter) que el octámero (reflujo de xileno). Para la formación del hexámero se requieren cantidades de base mayores a 0.04 mol.<sup>2</sup>

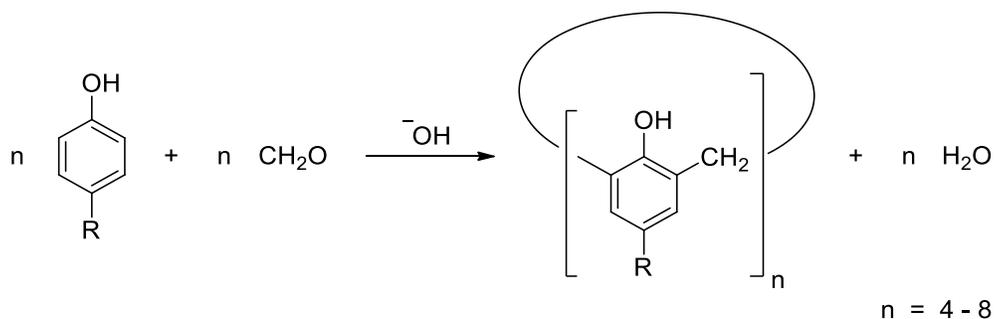


Figura 2. Esquema de síntesis de calixarenos de cuatro, seis y ocho unidades.

Los calixarenos presentan aplicaciones en química de coordinación, como agentes quelantes; en bioquímica, como especies que imitan los sitios activos de enzimas, así como transporte de moléculas,<sup>3</sup> reconocimiento molecular<sup>4</sup> y catálisis.<sup>5</sup> Además, pueden ser modificados químicamente tanto en su borde superior como en el borde inferior (figura 1). Para el borde superior, el grupo *ter*-butilo puede ser removido por medio de una tranquilación catalizada por AlCl<sub>3</sub> en presencia de tolueno o fenol. De esta forma, se pueden obtener diversos calixarenos con diferentes grupos funcionales en la posición *para*, por medio de reacciones de halogenación, acilación, sulfonación, nitración, entre otras.<sup>6,7</sup>

En cuanto al borde inferior, éste puede sufrir reacciones de alquilación y acilación de los grupos OH. Un aspecto interesante es que la conformación que presente el calixareno puede dictar cuales posiciones reaccionan. Por medio de la inclusión de iones como Na<sup>+</sup> o Cs<sup>+</sup>, a manera de plantilla, dentro de la cavidad del calixareno se puede controlar su conformación, dando lugar a la posibilidad de realizar funcionalizaciones de manera regioselectiva.<sup>8</sup>

Gutsche identificó que los calixarenos tienen el potencial de ser usados como receptores o modelos enzimáticos. Al funcionalizar las posiciones fenólicas regioselectivamente con grupos que contengan fragmentos orgánicos con átomos donadores, se puede convertir a un calixareno en un ligante que daría paso a la formación de nuevos complejos metálicos en los que el centro metálico se encuentre rodeado por la cavidad hidrofóbica del calixareno. Estos complejos pueden ser empleados como modelos de sitios activos de metaloenzimas que poseen diferentes átomos donadores como se esquematiza en la figura 3.<sup>2</sup>

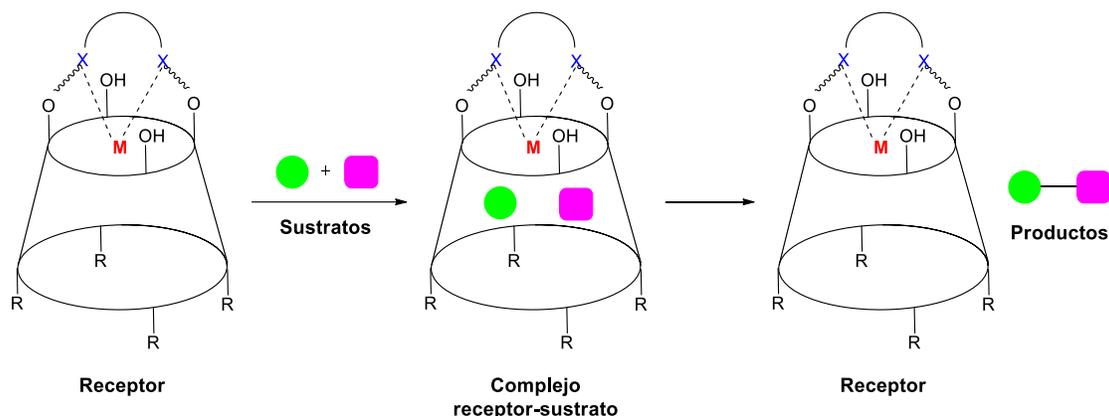


Figura 3. Esquema de un complejo con un calixareno funcionalizado mimetizando a un sitio activo de una enzima.

## 1.2 Dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)

El dióxido de carbono es un gas que se encuentra en la atmósfera cada vez en mayor proporción; es asimilado por las plantas para producir carbohidratos y oxígeno por medio de la fotosíntesis. Se produce a partir de la combustión de carbón e hidrocarburos, la fermentación de líquidos y la respiración de humanos y animales.

El dióxido de carbono está formado por dos átomos de oxígeno unidos covalentemente a un átomo de carbono, formando un ángulo O-C-O de 180°. Es muy estable, por lo que no se conoce que participe en otro proceso natural salvo el de fotosíntesis capaz de reducir

CO<sub>2</sub> a carbohidratos, generando a su vez oxígeno. El CO<sub>2</sub> es una molécula de 16e<sup>-</sup> con una geometría lineal y un grupo de simetría puntual D<sub>∞h</sub>. Algunos métodos para tratar de reducir al CO<sub>2</sub> son la fotosíntesis artificial<sup>9</sup> y la reducción por métodos electroquímicos y fotoquímicos utilizando metales de transición tempranos<sup>10</sup> y tardíos.<sup>11</sup> Por medio de la reducción electroquímica, se pueden obtener productos químicos de como CO, HCOH, HCOOH, MeOH y CH<sub>4</sub> que pueden utilizarse como combustibles verdes<sup>12</sup> y productos químicos con valor agregado.<sup>13</sup>

### 1.3 Reducción electroquímica de CO<sub>2</sub>

La reducción de CO<sub>2</sub> a los productos previamente mencionados generalmente se lleva a cabo por medio de reacciones multielectrónicas asistidas por protones, este tipo de reacciones requiere de menor energía en términos del potencial aplicado en comparación con la reducción por un solo electrón de CO<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub><sup>•-</sup> como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Potenciales estándar de reducción de CO<sub>2</sub> referenciados a un electrodo normal de hidrógeno (NHE), en disolución acuosa y pH = 7.

Semi-reacciones de reducción						E° (V)	
CO <sub>2</sub>	+	2H <sup>+</sup>	+	2e <sup>-</sup>	⇌	CO(g) + H <sub>2</sub> O	-0.53
CO <sub>2</sub>	+	2H <sup>+</sup>	+	2e <sup>-</sup>	⇌	HCO <sub>2</sub> H	-0.61
CO <sub>2</sub>	+	4H <sup>+</sup>	+	4e <sup>-</sup>	⇌	HCHO + H <sub>2</sub> O	-0.48
CO <sub>2</sub>	+	6H <sup>+</sup>	+	6e <sup>-</sup>	⇌	CH <sub>3</sub> OH + H <sub>2</sub> O	-0.38
CO <sub>2</sub>	+	8H <sup>+</sup>	+	8e <sup>-</sup>	⇌	CH <sub>4</sub> + 2 H <sub>2</sub> O	-0.24
2CO <sub>2</sub>	+	12H <sup>+</sup>	+	12e <sup>-</sup>	⇌	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 4 H <sub>2</sub> O	-0.34
		CO <sub>2</sub>	+	e <sup>-</sup>	⇌	CO <sub>2</sub> <sup>•-</sup>	-1.90

La reducción de CO<sub>2</sub> con catalizadores metálicos homogéneos normalmente se lleva a cabo en disolventes orgánicos, lo que brinda una ventana más amplia del potencial que se pueda aplicar y mayor solubilidad del CO<sub>2</sub>, por ejemplo, la solubilidad de CO<sub>2</sub> en CH<sub>3</sub>CN es de 0.28 mol L<sup>-1</sup> mientras que para agua es solo de 0.04 M.<sup>14</sup> Como se observa en la Tabla 1, la presencia de protones es necesaria que la reducción se realice, por lo que normalmente se agregan cantidades pequeñas y bien definidos de donadores de protones como agua o alcoholes al medio de reacción. El electrocatalizador actúa como agente de transferencia de electrones, facilitando y acelerando la reducción de CO<sub>2</sub>, como se esquematiza en la figura 4. La reducción catalítica de CO<sub>2</sub> depende de la reducción electroquímica del catalizador para formar la especie activa que entra en el ciclo catalítico.

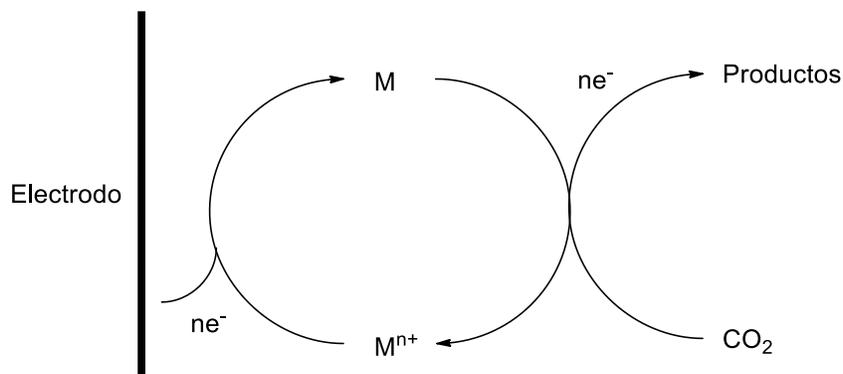


Figura 4. Esquema de la reducción electroquímica homogénea de CO<sub>2</sub>.

Se busca que la transferencia cinética de electrones por parte del catalizador sea rápida y reversible, en el mejor de los casos. Termodinámicamente, se busca que el potencial de reducción del catalizador  $E^{\circ}_{cat}$  se encuentre en un intervalo entre el potencial de reducción de CO<sub>2</sub>  $E^{\circ}(CO_2/P)$  (P = productos de reducción de CO<sub>2</sub>) y el potencial en el que se comienza a reducir directamente sobre la superficie del electrodo  $E_{onset}$  (figura 5).<sup>15</sup>

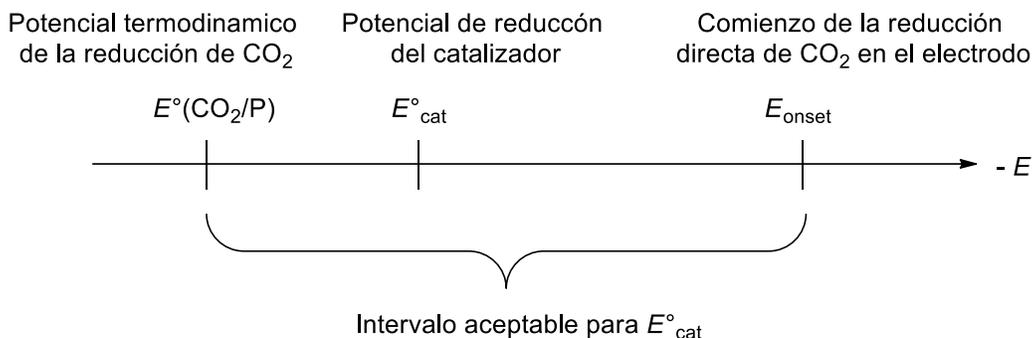


Figura 5. Intervalo preferido para el potencial  $E^{\circ}_{cat}$ .

La reducción electrocatalítica de CO<sub>2</sub> comienza con la interacción entre la especie activa del catalizador y el mismo CO<sub>2</sub>. El dióxido de carbono puede reaccionar por su átomo de carbono que posee carácter electrofílico, los pares libres de electrones en los átomos de oxígeno o la nube de electrones  $\pi$  de los enlaces dobles C–O. El CO<sub>2</sub> normalmente se coordina a un centro metálico por alguno de las tres formas que se muestran en la figura 6. La forma monodentada, por el átomo de carbono  $\eta^1\text{-C}$  se prefiere cuando se emplean metales ricos en densidad electrónica. Para que el CO<sub>2</sub> se encuentre activado, necesita estar enlazado directamente al metal. Se puede unir a un sitio de coordinación vacante del metal o puede insertarse en un enlace M–H.<sup>16</sup>

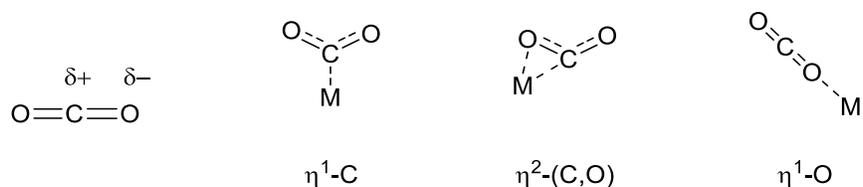


Figura 6. Modos de coordinación de CO<sub>2</sub> hacia un centro metálico

La presencia de protones es esencial para la formación de los productos de reducción de CO<sub>2</sub>. Los estudios realizados por Saveant y colaboradores demuestran que el potencial para transformar CO<sub>2</sub> a sus productos de reducción depende de la concentración de protones según la ecuación de Nernst, como se muestra en el diagrama de Pourbaix de la figura 7.<sup>17</sup>

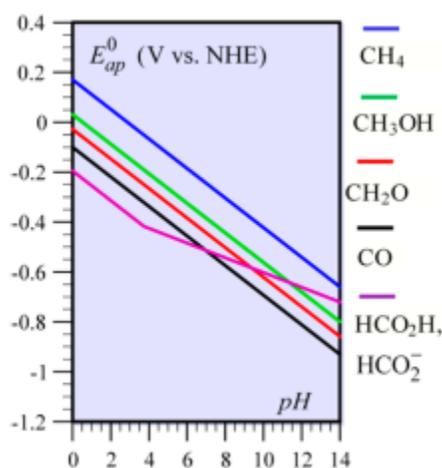
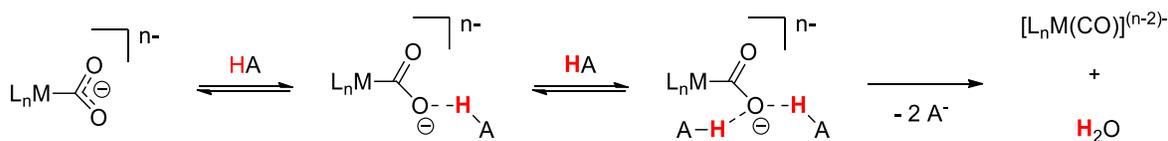


Figura 7. Diagrama de Pourbaix para la reducción de CO<sub>2</sub> en medio acuoso.

En cuanto a la influencia cinética de los protones en la reacción, estos facilitan la activación de CO<sub>2</sub>; se pueden distinguir dos rutas para que esto suceda, esquematizadas en la figura 8. En la Ruta 1, primero se coordina el CO<sub>2</sub> de forma  $\eta^1\text{-C}$  y después interactúa con los protones del medio, mientras el centro metálico transfiere densidad electrónica al CO<sub>2</sub>, los protones ayudan con esta transferencia retirando densidad electrónica (mecanismo *push-pull*)<sup>17</sup> facilitando la ruptura del enlace C–O y liberando agua. En la Ruta 2, primero sucede una protonación hacia el metal en su forma reducida para formar el hidruro M–H

Ruta 1: Activación del intermediario M-CO<sub>2</sub>



Ruta 2: Formación de un hidruro metálico e inserción de CO<sub>2</sub>

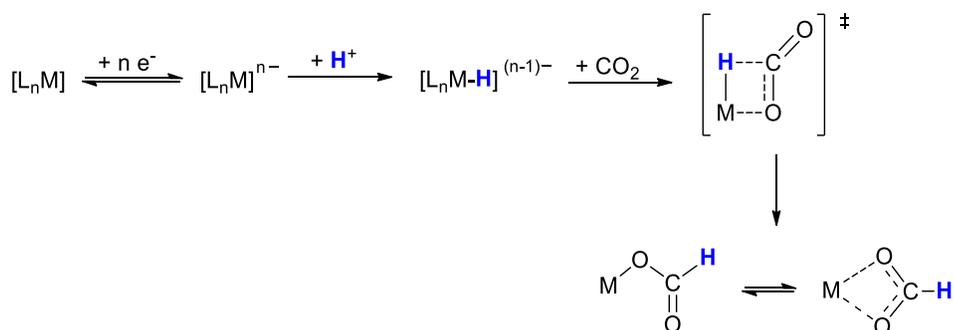


Figura 8. Diferentes rutas para la participación de protones en la activación de CO<sub>2</sub>.

## 1.4 Voltamperometría cíclica (CV)

Una de los métodos más empleadas para el estudio de reacciones que involucran la transferencia de electrones es la voltamperometría cíclica. Para estudiar el proceso de reducción electrocatalítica de CO<sub>2</sub>, primero se recomienda estudiar el comportamiento redox de los catalizadores en ausencia de CO<sub>2</sub>, lo que permite determinar si el catalizador propuesto puede ser reducido dentro del potencial en el que la reacción electrocatalítica pueda ocurrir. Posteriormente, se puede evaluar la eficiencia del proceso catalítico comparando el pico de la intensidad de corriente (I) al potencial de reducción del catalizador en presencia y ausencia de CO<sub>2</sub>. Si la reacción química se da con rapidez, se puede observar un incremento en la corriente, llamado corriente catalítica (I<sub>cat</sub>) como se muestra en la figura 9. Ésta se origina por la reducción de CO<sub>2</sub> por el catalizador, la forma del pico resulta de la competencia entre el CO<sub>2</sub> que se consume y la difusión del mismo al electrodo.<sup>18</sup>

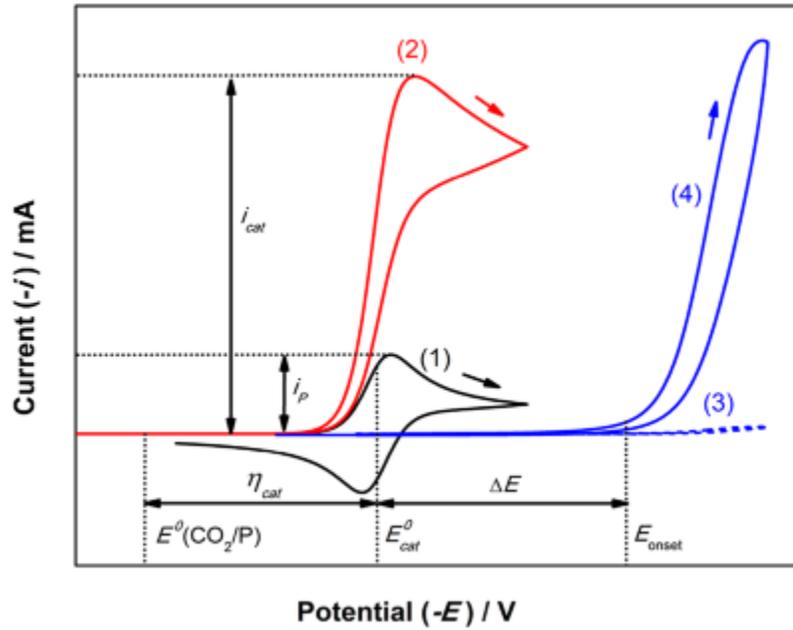


Figura 9. Representación del análisis por voltamperometría cíclica de la reducción de  $CO_2$ .  
 Dónde: voltamperograma del catalizador (1) bajo atmosfera de nitrógeno, (2) bajo atmosfera de  $CO_2$ , electrolito soporte (3) bajo atmosfera de nitrógeno y (4) bajo atmosfera de  $CO_2$ .

## 2. Antecedentes

### 2.1 Aplicaciones de los calixarenos

Los calixarenos han sido ampliamente estudiados debido a sus características estructurales específicas y a la gran variedad de sustituyentes que pueden tener dentro y fuera de su cavidad, lo que les brinda un extenso campo de aplicaciones. A pesar de que existen un gran número de trabajos reportados, aquellos que tratan sobre los calixarenos más grandes son escasos, así como la información estructural encontrada, esto se debe al gran número de grados de libertad presentes en estos macrociclos, lo que hace que la formación de monocristales adecuados para su difracción sea difícil.<sup>19</sup>

Recientemente, nuestro grupo de investigación ha desarrollado métodos para la introducción regioselectiva de heterociclos que contienen grupos nitrogenados en las posiciones fenólicas 1 y 5 del *p*-terbutilcalix[8]areno, usando 2,6-bis(clorometil)piridina<sup>20</sup> y 2,9-bis(bromometil)-1,10-fenantrolina para funcionalizar al macrociclo<sup>21</sup> (figura 10). Esta metodología ha resultado en compuestos capaces de contener uno o dos átomos de cesio dentro de sus cavidades.

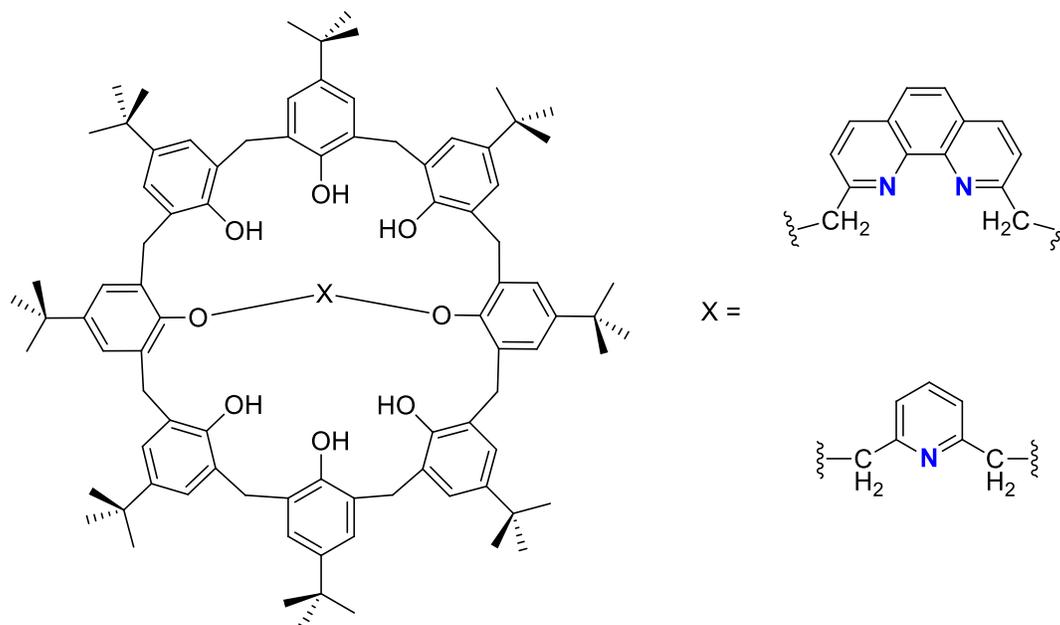


Figura 10. *p*-terbutilcalix[8]areno disustituido en las posiciones 1 y 5.

La presencia de grupos donadores de nitrógeno en los puentes del *p*-terbutilcalix[8]areno puede llevar al desarrollo de nuevos tipos de receptores, con el potencial de enlazar diferentes centros metálicos dentro de la cavidad del calixareno. En este contexto, se reportó la síntesis de un complejo de Cu(I) con calix[8]areno funcionalizado con el fragmento de fenantrolina y se estudió su actividad catalítica en reacciones de acoplamiento C-S tipo Ullmann.<sup>22</sup> Se observó que la presencia del calix[8]areno en este complejo supramolecular modifica la reactividad y la selectividad en este tipo de reacciones, comparado con su análogo molecular, ver figura 11.

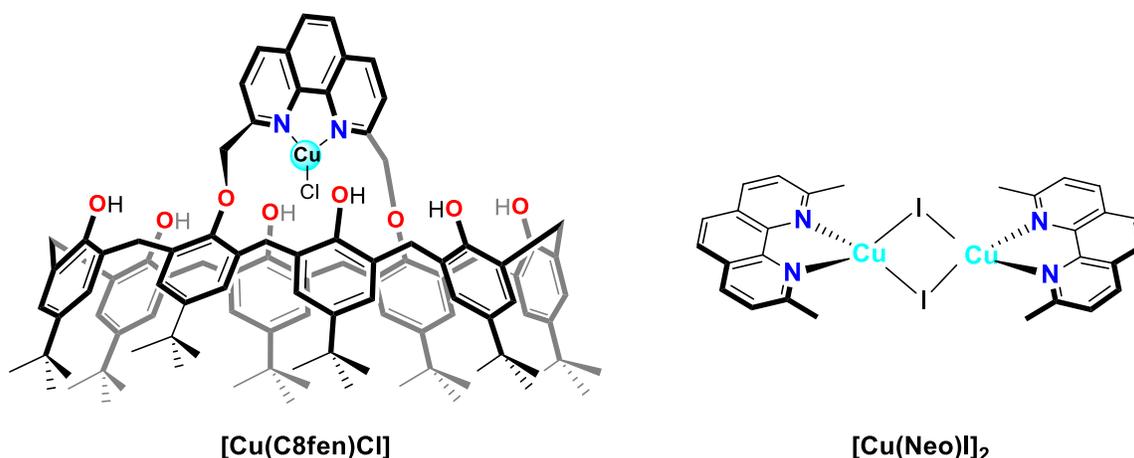


Figura 11. Complejo de Cu(I) con calix[8]areno funcionalizado y su análogo molecular en forma de dímero.

## 2.2 Reducción electrocatalítica de CO<sub>2</sub>

La transformación del CO<sub>2</sub> requiere una gran cantidad de energía debido a que el CO<sub>2</sub> tiene al carbono en su forma más oxidada. Un posible método para llevar a cabo su transformación de manera sostenible es por medio de técnicas electroquímicas. De esta forma, se pueden producir combustibles y compuestos químicos a base de carbono utilizando al CO<sub>2</sub> como una fuente ilimitada, barata y renovable de carbono.<sup>23</sup>

La reacción electroquímica necesaria para esta transformación puede ser llevada a cabo en electrodos metálicos, sin embargo, se necesita aplicar un gran sobrepotencial y el electrodo puede envenenarse, además la selectividad hacia los posibles productos es baja. Estos problemas podrían evitarse si se utiliza un catalizador molecular; los complejos metálicos son buenos candidatos debido a que su reducción generalmente viene acompañada por la aparición de un sitio vacante de coordinación bien definido, quedando disponible para que enlace CO<sub>2</sub>,<sup>24</sup> se active y pueda reducirse dentro de la esfera de coordinación del metal selectivamente.<sup>25</sup>

### 2.2.1 Reducción de CO<sub>2</sub> con complejos de Re y ligantes dinitrogenados

Los primeros estudios de reducción electroquímica de CO<sub>2</sub> con catalizadores metálicos moleculares del tipo M(bpy)(CO)<sub>3</sub>X (M = metal del grupo 7, bpy = 2,2'-bipiridina, X = halogenuro) fueron realizados por Lehn, Ziessel y Hawecker. Ellos reportaron que el compuesto Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl reduce CO<sub>2</sub> a CO en DMF/agua (90:10) con Et<sub>4</sub>NCl como electrolito soporte a -1.25 V vs NHE en un electrodo de carbón vítreo (figura 12). En dicha reacción se cuantificó un 90% de rendimiento farádico para la producción de CO, al aumentar la cantidad de agua en el disolvente la selectividad hacia CO disminuye y se favorece la reducción de H<sup>+</sup> a H<sub>2</sub>. También observaron que la catálisis sucede en la señal de reducción de un electrón en -1.25 V vs NHE, lo que sugiere que la especie activa es el complejo [Re<sup>0</sup>(bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl]<sup>-</sup>.<sup>26</sup>

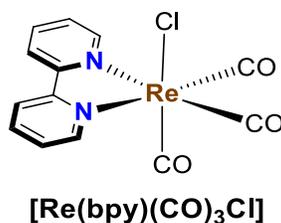


Figura 12. Representación de la estructura del primer complejo de Re(I) utilizado como electroreductor de CO<sub>2</sub>.

Después de este reporte inicial, otros complejos conteniendo bpy del tipo Re(L)(CO)<sub>3</sub>Cl fueron probados como catalizadores para la reducción de CO<sub>2</sub>. Más recientemente, en 2010, Kubiak y colaboradores<sup>27</sup> reportaron un estudio sistemático en el que realizaron variaciones estructurales al ligante bpy para formar los complejos tipo Re(L)(CO)<sub>3</sub>Cl que se muestran en la figura 13. Por medio de voltamperometría cíclica en acetonitrilo y (TBA)OH (hidróxido de tetrabutilamonio) como electrolito soporte estudiaron el efecto de los sustituyentes electrodonadores y electroattractores en las posiciones 4,4' del ligante bpy en la actividad catalítica. Los autores concluyeron que el incremento en la corriente catalítica es mayor cuando se tienen sustituyentes electroattractores. La mejor actividad catalítica la observaron con el complejo Re(*t*Bubpy)(CO)<sub>3</sub>Cl; esto lo atribuyen a los efectos estéricos ocasionados por el sustituyente *t*-Bu, que inhibe la formación del dímero [Re<sup>I</sup>(L<sup>-</sup>)(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> que es inactivo.

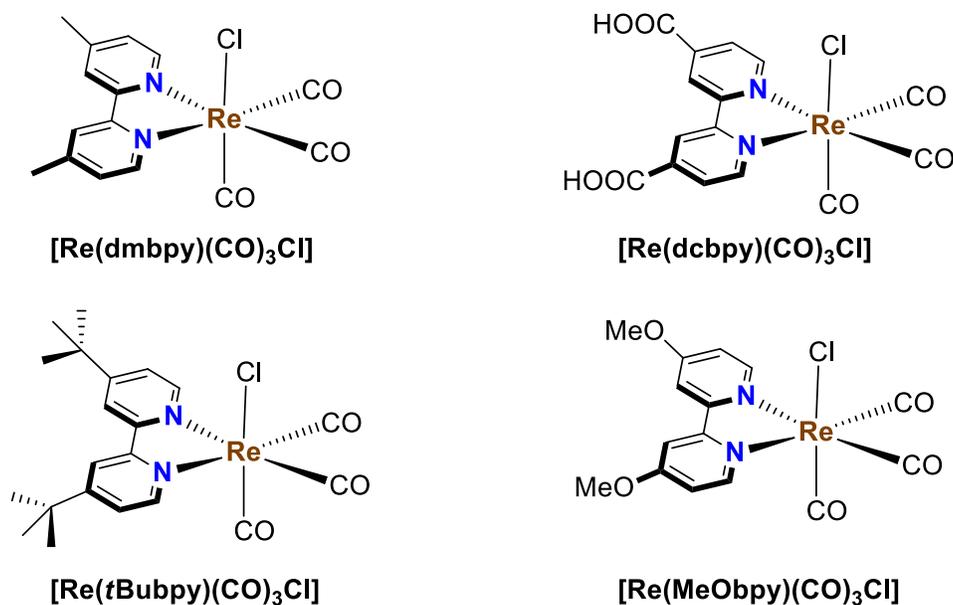


Figura 13. Representación de la estructura de complejos de Re(I) utilizados como catalizadores en la reducción de CO<sub>2</sub>.

### 2.2.2 Reducción de CO<sub>2</sub> con complejos de Mn y ligantes dinitrogenados

El uso de complejos de renio como catalizadores para la reducción electroquímica de CO<sub>2</sub> ha mostrado buenos resultados, sin embargo, el renio es uno de los elementos más raros que se pueden encontrar en la corteza terrestre.<sup>28</sup> La alternativa más viable es utilizar metales de transición más abundantes. En especial el manganeso, que es el tercer metal de transición más abundante de la tierra y al encontrarse en el grupo del renio posee propiedades similares.

No existían reportes del uso de complejos de manganeso con ligantes dinitrogenados para la reducción de CO<sub>2</sub>, hasta que el grupo de Chardon-Noblat y Deronzier<sup>29</sup> reportaron en 2011 que los complejos de manganeso con ligantes bipyridinicos mostrados en la figura 14 son capaces de llevar a cabo la reducción de CO<sub>2</sub> a CO con buena eficiencia, selectividad y estabilidad trabajando a un sobrepotencial moderado. Realizaron estudios de voltamperometría cíclica en acetonitrilo con perclorato de tetrabutilamonio (TBAP) como electrolito soporte. Observaron en los voltamperogramas realizados bajo atmósfera de argón dos señales de reducción en -1.56 y -1.80 V para el complejo [Mn(bpy)(CO)<sub>3</sub>Br] y -1.64 y -1.89 V para [Mn(dmbpy)(CO)<sub>3</sub>Br] (dmbpy = 2,9-dimetilbipiridina) que son atribuidas a la formación del dimer [Mn(L)(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> y a la especie [Mn(L)(CO)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>. Estas especies fueron corroboradas por medio de espectroelectroquímica UV-Vis. Cuando realizaron la voltamperometría en una atmosfera saturada de CO<sub>2</sub> no observaron cambios significativos en los picos de reducción; sin embargo, cuando adicionó 5% de agua observaron un incremento considerable de la corriente catódica en el segundo pico de reducción. Esto indica que la especie [Mn(L)(CO)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> es la involucrada en el proceso electrocatalítico. Concluyendo que para llevar a cabo la reducción de CO<sub>2</sub> es necesario adicionar un ácido de Brønsted débil, como el agua, para estabilizar el intermediario metal-CO<sub>2</sub> a través de su protonación facilitando la ruptura de uno de los enlaces C-O del CO<sub>2</sub>.

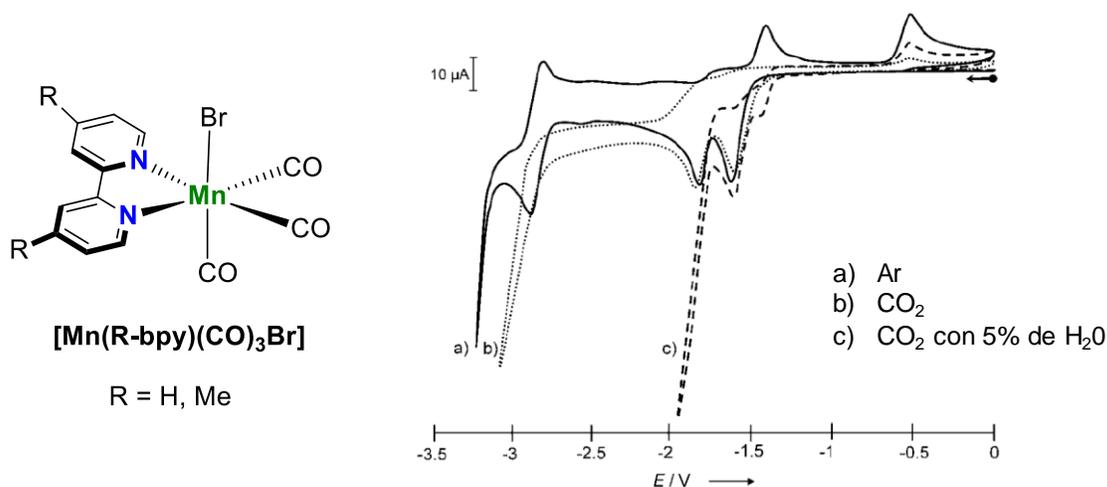


Figura 14. Voltamperograma del complejo [Mn(bpy)(CO)<sub>3</sub>Br].

Después del primer reporte de catalizadores metálicos con manganeso, Kubiak y colaboradores que ya habían trabajado con complejos de renio, reportaron los análogos de estos complejos con manganeso.<sup>30</sup> En sus estudios de voltamperometría cíclica, en acetonitrilo con TBAH (hidróxido de tetrabutilamonio) como electrolito soporte, para el

complejo  $[\text{Mn}(\text{tBubpy})(\text{CO})_3\text{Br}]$  (figura 15) observaron dos señales de reducción irreversibles por un electrón en  $-1.39 \text{ V vs SCE}$  y  $-1.57 \text{ V vs SCE}$  (electrodo saturado de calomel). La segunda reducción da lugar a la especie catalíticamente activa, el anión  $[\text{Mn}(\text{tBubpy})(\text{CO})_3]^-$ . Las pruebas de reducción de  $\text{CO}_2$  las realizaron por medio de voltamperometría lineal en acetonitrilo, bajo atmosfera de  $\text{CO}_2$  y con la adición de tres diferentes ácidos de Brønsted débiles; en la figura 16 se muestran los voltamperogramas del compuesto  $[\text{Mn}(\text{tBubpy})(\text{CO})_3\text{Br}]$  después de la adición de agua, metanol y trifluoroetanol. En los tres casos se vio el crecimiento de la corriente debido a un proceso catalítico.

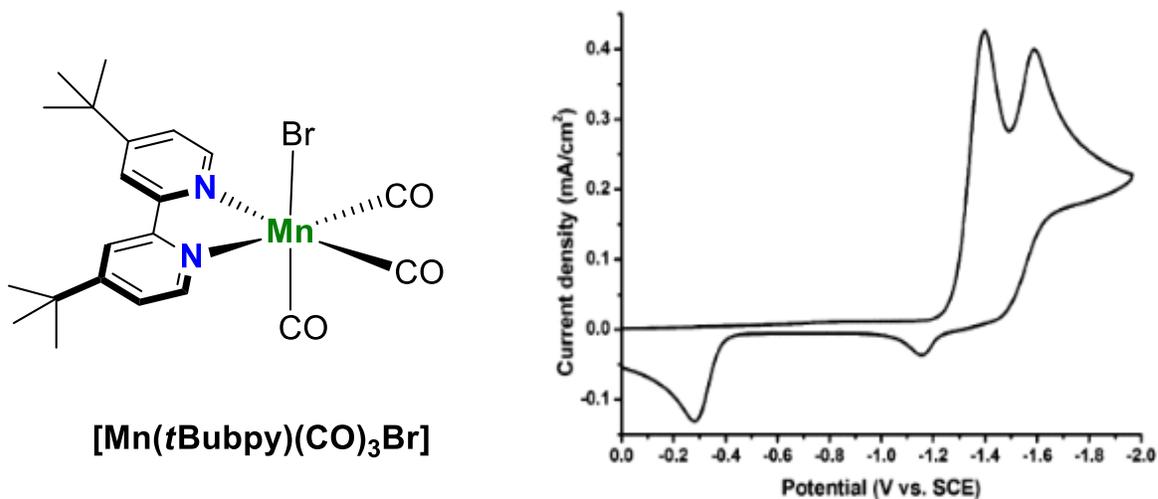


Figura 15. Voltamperograma del complejo  $[\text{Mn}(\text{tBubpy})(\text{CO})_3\text{Br}]$ .

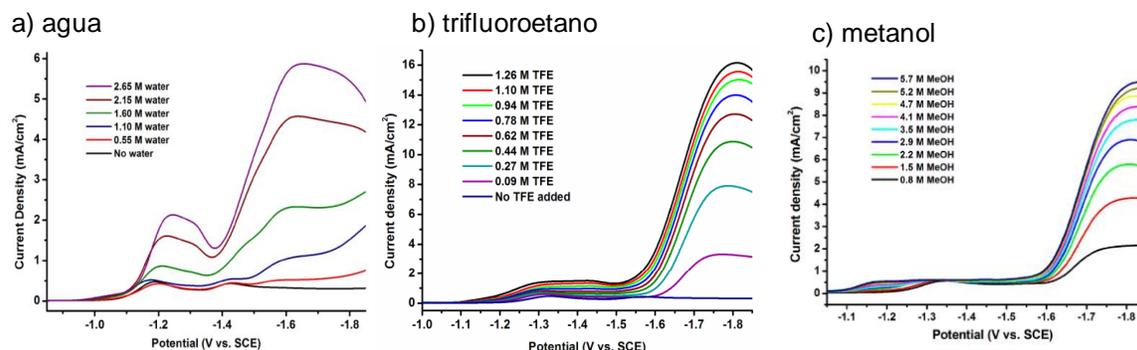


Figura 16. Comparación de los voltamperogramas del complejo  $[\text{Mn}(\text{tBubpy})(\text{CO})_3\text{Br}]$  con diferentes fuentes de protones

Posteriormente, en 2014 Kubiak y colaboradores<sup>31</sup> sintetizaron el complejo  $[\text{Mn}(\text{mesbpy})(\text{CO})_3\text{Br}]$  que se muestra en la figura 17a, el cual posee dos grupos mesitilo en las posiciones 2,9 de la bipyridina. La finalidad de los grupos voluminosos es inhibir la formación de un dímero cuando el complejo es reducido. En la figura 17 se muestra una

comparación de los voltamperogramas de los complejos  $[\text{Mn}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Br}]$  y  $[\text{Mn}(\text{mesbpy})(\text{CO})_3\text{Br}]$ , se puede observar que el complejo con el ligante más voluminoso sólo muestra una señal de reducción, indicando que no se forma el dímero, como se ha observado con el complejo  $[\text{Mn}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Br}]$ . En las pruebas de reducción por voltamperometría cíclica (figura 17b) observaron un incremento en la corriente en  $-2.2\text{ V}$  vs  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  (par redox ferricinio/ferroceno) cuando se realizó bajo atmosfera de  $\text{CO}_2$  con la adición de  $\text{MeOH}$ .

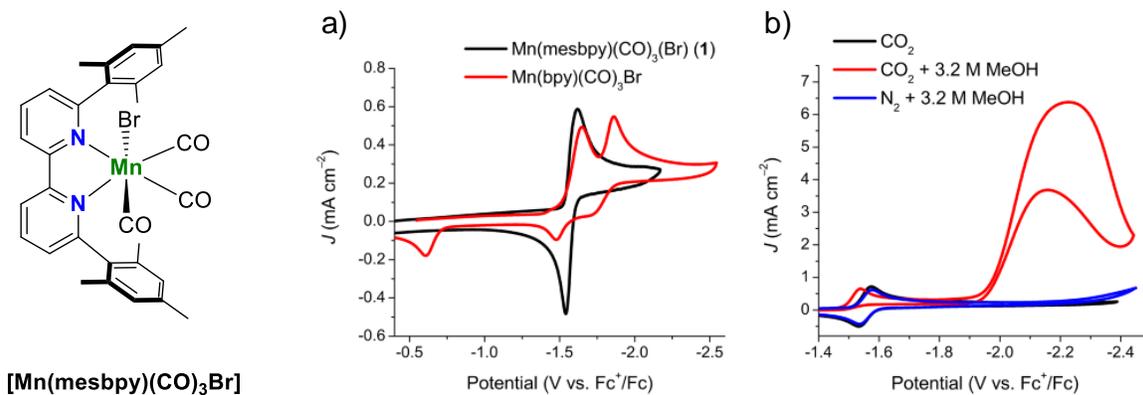
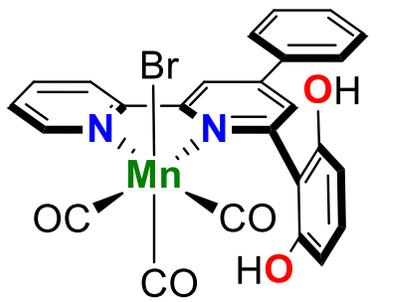


Figura 17. Voltamperogramas del complejo  $[\text{Mn}(\text{mesbpy})(\text{CO})_3\text{Br}]$ ; a) comparación con el complejo  $[\text{Mn}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Br}]$  y b) prueba de reducción de  $\text{CO}_2$  con  $\text{MeOH}$  como fuente de protones.

Como se discutió, la reducción de  $\text{CO}_2$  con complejos de manganeso requiere la adición de una fuente de protones externa para llevarse a cabo. En 2014, Nervi y Gobetto<sup>32</sup> sintetizaron el complejo  $[\text{Mn}(\text{OHbpy})(\text{CO})_3\text{Br}]$  en el que el ligante bipyridinico contiene en su estructura un grupo resorcinol. Esto, con el objetivo de que sus grupos hidroxilo, al estar cerca del centro metálico, sirvan como fuente de protones intramolecular. Como se observa en la figura 18, el voltamperograma realizado bajo atmosfera de  $\text{CO}_2$  y sin la adición de una fuente de protones externa muestra una señal catalítica en  $-2.18\text{ V}$  vs  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ . Sin embargo, en sus estudios de electrólisis observaron la formación de hidrógeno y ácido fórmico como subproductos, por lo que este catalizador no es tan selectivo como los anteriores.



**[Mn(OHbpy)(CO)<sub>3</sub>Br]**

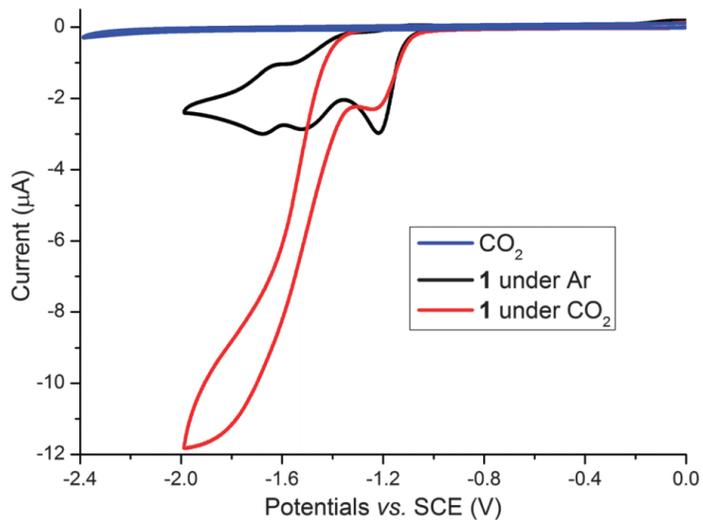


Figura 18. Voltamperograma del complejo [Mn(OHbpy)(CO)<sub>3</sub>Br]

### 3. Objetivo

Estudiar la reactividad del complejo de manganeso(I) con el ligante *p*-ter-butilcalix[8]areno funcionalizado con un fragmento fenantroilo en reacciones de reducción electrocatalítica de CO<sub>2</sub> mediante voltamperometría cíclica.

#### 3.1 Objetivos específicos

- Sintetizar el ligante **C8fen** por medio de la funcionalización del *p*-ter-butilcalix[8]areno con el fragmento bis(bromometil)-1,10-fenantrolina y caracterizarlo por técnicas convencionales.
- Sintetizar y caracterizar el respectivo complejo [Mn(C8fen)(CO)<sub>3</sub>Br] (**MnC8fen**) empleando **C8fen** como ligante.
- Sintetizar y caracterizar el complejo [Mn(Neo)(CO)<sub>3</sub>Br], (**MnNeo**, Neo = neocuproina) como un análogo molecular de **MnC8fen** que sirva para comparar sus características estructurales y electrónicas.
- Estudiar los procesos electroquímicos de los compuestos obtenidos por medio de voltamperometría cíclica.
- Determinar la fuente de protones externa adecuada para realizar pruebas de reducción electroquímica de CO<sub>2</sub> para ambos complejos.
- Estudiar la reducción de protones como una posible reacción de competencia.

#### 3.2 Hipótesis

Los complejos de Mn con el ligante **C8fen** serán capaces de llevar a cabo catálisis electroquímica en los procesos de reducción de CO<sub>2</sub>, modificando la reactividad debido a la presencia de la cavidad hidrofóbica del calix[8]areno y la presencia de grupos ácidos (fenoles) que faciliten la transferencia de protones.

## 4. Parte experimental

### 4.1 Aspectos generales

#### Materiales y reactivos

Todos los reactivos utilizados fueron grado analítico de proveedores comerciales y se utilizaron sin tratamiento previo. Los compuestos sensibles al aire se manejaron mediante técnicas Schlenk en línea de vacío/N<sub>2</sub> y en una caja de guantes MBraun. Los disolventes utilizados se obtuvieron de proveedores comerciales y en los casos necesarios se destilaron por métodos convencionales.

#### Espectroscopia Infrarroja (IR)

Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrofotómetro Bruker Tensor 27 entre 4000 y 400 cm<sup>-1</sup> como pastillas de KBr.

#### Punto de fusión (P. f.)

Los puntos de fusión se determinaron con un aparato Electrothermal Mel-Temp y no fueron corregidos.

#### Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Los espectros de RMN se obtuvieron a 300 MHz con un espectrómetro JEOL Eclipse 300, utilizando tetrametilsilano (TMS) como referencia o empleando los protones residuales del disolvente. (TMS  $\delta = 0.00$ , CDCl<sub>3</sub>  $\delta = 7.26$  y C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>  $\delta = 6.00$ ).

#### Espectrometría de masas

Los espectros de masas FAB se obtuvieron en un espectrómetro de masas JEOL JMS-SX-102A con un voltaje de aceleración de 10 KeV, con una matriz de alcohol nitrobenzílico y átomos de xenón a 6 KeV. Para los espectros de masas DART se empleó un espectrómetro JEOL Te AccuTOF JMS-T100LC.

#### Análisis elemental

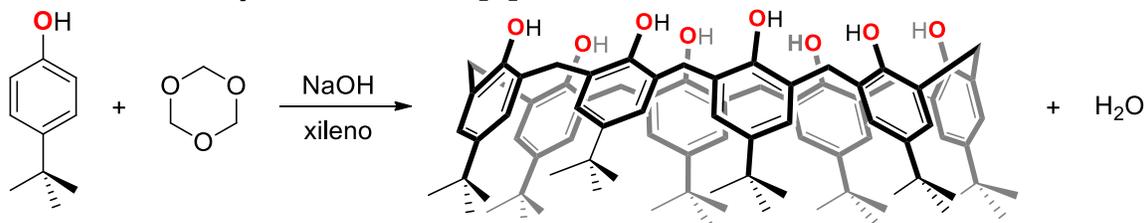
Los estudios de análisis elemental se realizaron en un analizador elemental, marca Thermo Scientific, modelo Flash 2000, con una temperatura del horno de 950 °C.

#### Electroquímica

Todos los voltamperogramas fueron obtenidos utilizando un potenciostato CH instruments 1200b, en una celda de tres electrodos con un electrodo de trabajo de carbón vítreo de 3 mm de diámetro, alambre de platino como contra-electrodo y un electrodo de referencia de Ag<sup>+</sup>/Ag con una disolución de bromuro de tetra-*n*-butilamonio (Bu<sub>4</sub>NBr). El electrolito soporte utilizado en todos los experimentos fue hexafluorofosfato de tetra-*n*-butilamonio (Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>) 0.1 mol L<sup>-1</sup> en 5 mL de THF o mezcla CH<sub>3</sub>CN:THF 95:5 (THF anhidro y CH<sub>3</sub>CN grado Biotech). Los potenciales (E) medidos al electrodo de trabajo para todos los voltamperogramas están reportados con respecto al par ferricinio/ferroceno (Fc<sup>+</sup>/Fc). La medición del potencial del par Fc<sup>+</sup>/Fc se realizó adicionando ferroceno a la disolución de

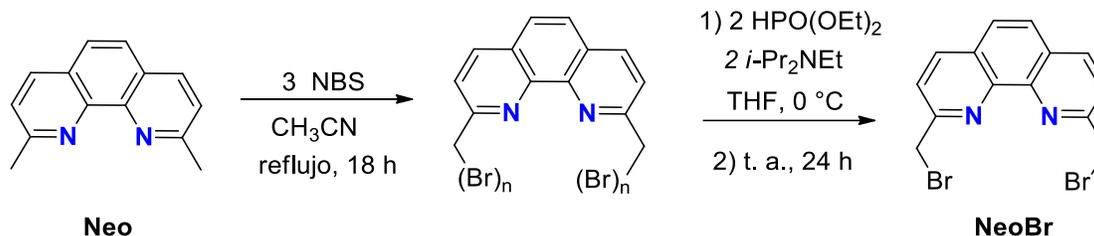
electrolito al término de cada experimento. El oxígeno presente en la disolución de electrolito fue desplazado por medio de burbujeo con un gas inerte ( $N_2$  o argón), hasta observar la desaparición de la señal de reducción del oxígeno en  $\sim -1.4$  V.

#### 4.2 Síntesis de *p*-ter-butilcalix[8]areno



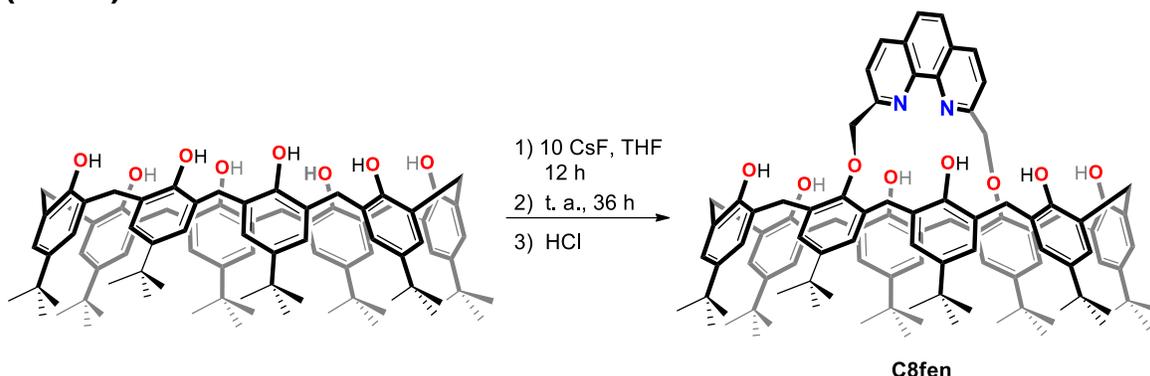
El *p*-ter-butilcalix[8]areno se sintetizó siguiendo el procedimiento reportado por Gutsche.<sup>33</sup> En un matraz bola de 500 mL de tres bocas adaptado con una trampa Dean-Stark se colocaron *p*-terbutilfenol (4 g, 0.026 mol), se adicionaron 100 mL de xileno y se agitó hasta formar una suspensión blanca. Posteriormente, se agregaron NaOH (355 mg, 8.8 mmol) y paraformaldehído (3.6 g, 3.1 mmol) y se calentó la mezcla a reflujo por 24 horas bajo atmosfera de nitrógeno. Pasado el tiempo de reacción, se observó la formación de un precipitado, se filtró a vacío realizando lavados con xileno frío para obtener al producto puro como un sólido cristalino incoloro (3.4 g, rendimiento 80 %). P.f. > 250 °C. RMN  $^1H$  (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$ (ppm) = 9.62 (s, 8 H; OH), 7.17 (m, 16 H Ar), 4.36 (m, 8 H,  $-CH_2-$ ). 3.50 (m, 8 H,  $-CH_2-$ ), 2.3, 2.6 (s, xileno), 1.54, (s,  $H_2O$ ), 1.25 (s, 72 H, *t*Bu).

#### 4.3 Síntesis de 2,9-bis(bromometil)-1,10-fenentrolina (NeoBr)



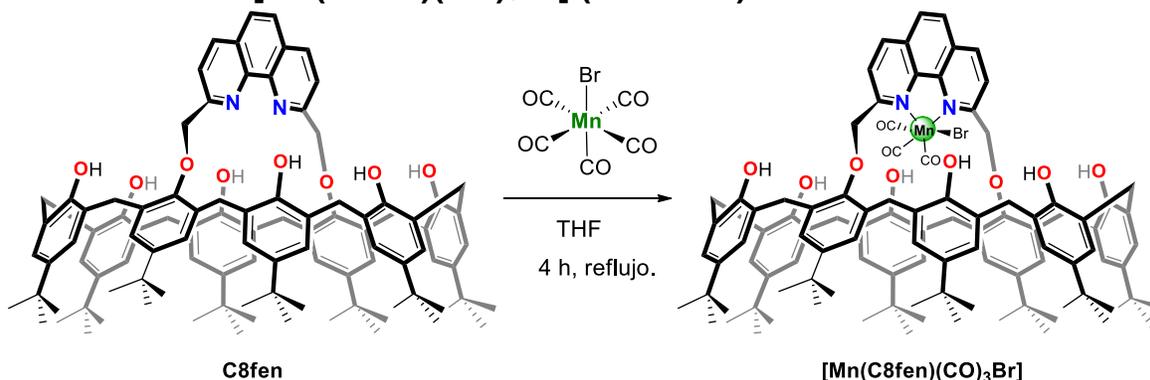
En un matraz bola de tres bocas se disolvió neocuproina (1.5 g, 0.0075 mmol) en 150 mL de acetonitrilo y se agregaron tres equivalentes de NBS (4 g, 0.02 mmol) previamente recristalizada. La mezcla se colocó a reflujo bajo atmosfera de nitrógeno observando cambio de coloración de la disolución amarilla hasta negro. Después de 18 horas de reacción, el disolvente se evapora a presión reducida; la mezcla se disuelve en dietiléter y se filtra a vacío para separar la succinimida del producto polibromado, después el sólido se neutralizó con una solución saturada de  $NaHCO_3$ . Para el proceso de debromación, la neocuproina polibromada se disolvió en THF y se llevó a 0°C utilizando un baño de hielo, se adicionaron dos equivalentes tanto de  $HPO(OEt)_2$  como de  $i-Pr_2NEt$ , la mezcla se llevó a temperatura ambiente y se agitó durante 24 horas. Finalmente, se evapora el disolvente a presión reducida y el producto puro se obtiene por medio de una columna cromatografica utilizando  $CH_2Cl_2$  como eluyente, siendo éste el primero en eluir, se obtuvieron 800 mg con un rendimiento de 30%.  $^1H$  RMN (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$ (ppm) 8.28 (d,  $J = 8.33$  Hz, 2H, Hc), 7.92 (d,  $J = 8.33$  Hz, 2H, Hb), 7.82 (s, 2H, Hd), 4.9 (s, 4H, Ha). DART-MS ( $m/z$ ) = 367 [ $NeoBr+H$ ] $^+$ .

#### 4.4 Síntesis de 1,5-(2,9-dimetil-1,10-fenantroil)-*p-ter*-butilcalix[8]areno (C8fen).



Calix[8]areno (1.00 g, 0.76 mmol) y CsF (1.17 g, 7.6 mmol) se colocaron en un matraz de 250 mL y se secaron durante dos horas a 120 °C. Posteriormente, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se adicionó THF hasta formar una suspensión incolora, la cual se calentó a 50 °C por una noche hasta pasar a ser una disolución color amarillo. A temperatura ambiente se agregó **FenBr** (350 mg, 0.92 mmol) y se agitó durante 36 horas. Transcurrido el tiempo de reacción, el disolvente se evaporó bajo presión reducida quedando un sólido amarillo, este se disolvió en una mezcla 8:1 de CHCl<sub>3</sub>/tolueno y se dejó evaporar lentamente hasta obtener un sólido cristalino. Posteriormente, se realizaron lavados para retirar el cesio, con 50 mL de HCl (0.1 M) y 30 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Finalmente se neutralizó con 50 mL de una disolución saturada de NaHCO<sub>3</sub>. Se obtuvieron 800 mg del producto con un rendimiento del 86 %. P. f. > 250 °C. IR (KBr):  $\nu = 3230$  (OH), 1594 (C=N). <sup>1</sup>H RMN (300 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>):  $\delta$ (ppm) 9.52 (s, 8H, OH), 8.39 (d, J = 8.25 Hz, 2H, H<sub>c<sub>fen</sub></sub>), 7.89 (m, 2H, H<sub>b<sub>fen</sub></sub>), 7.25 (s, 2H, H<sub>d<sub>fen</sub></sub>), 7.20 (d, J = 7.48, 2H, H<sub>a<sub>calix</sub></sub>), 7.10 (d, J = 5.4, 2H, H<sub>b<sub>calix</sub></sub>), 5.33 (s, 4H, CH<sub>2<sub>fen</sub></sub>), 4.39 (d, J = 13.8, 8H, CH<sub>2<sub>exo</sub></sub>), 3.57 (d, J = 13.8, 8H, CH<sub>2<sub>endo</sub></sub>), 1.33 (m, 72H, *t*Bu). FAB-MS (*m/z*) = 1502 [**C8fen**+H]<sup>+</sup>.

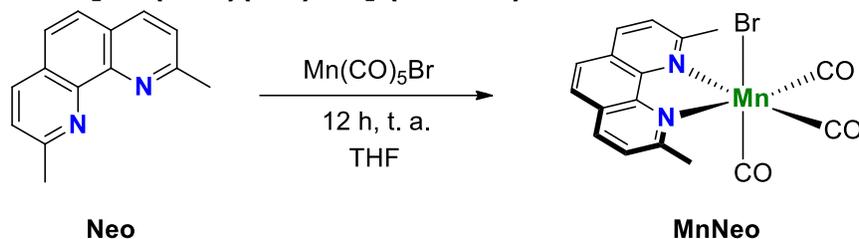
#### 4.5 Síntesis de [Mn(C8fen)(CO)<sub>3</sub>Br] (MnC8fen)



En un matraz bola se colocaron **C8fen** (50 mg, 0.03 mmol) y se disolvieron en THF, se agregaron Mn(CO)<sub>5</sub>Br (8 mg, 0.03 mmol) y la mezcla se llevó a reflujo por 4 horas. Posteriormente, se evaporó el disolvente a presión reducida y se lavó con hexano (rendimiento 40%). P. f. = > 250 °C. IR (KBr):  $\nu = 3317$  (OH), 2021, 1923 (CO), 1596 (C=N).

$^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$ (ppm) 9.52 (s, 8H, OH), 7.21 (s, 22H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 5.35 (s, 4H,  $\text{CH}_{2\text{fen}}$ ), 4.39 (m, 8H,  $\text{CH}_{2\text{exo}}$ ), 3.58 (m, 8H,  $\text{CH}_{2\text{endo}}$ ), 1.31 (m, 72H,  $t\text{Bu}$ ). FAB-MS ( $m/z$ ) = 1720  $[\text{Mn}(\text{C8fen})(\text{CO})_3\text{Br}+\text{H}]^+$ , 1555  $[\text{Mn}(\text{C8fen})+\text{H}]^+$ , 1502  $[\text{C8fen}]^+$ . Análisis elemental: para  $\text{C}_{105}\text{H}_{120}\text{BrMnN}_2\text{O}_{11}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$  calculado: C, 70.50; H, 6.81; Br, 4.42; Cl, 3.93; Mn, 3.04; N, 1.55; O, 9.75, experimental: C, 70.66, H, 7.07, N, 2.04.

#### 4.6 Síntesis de $[\text{Mn}(\text{Neo})(\text{CO})_3\text{Br}]$ (**MnNeo**)



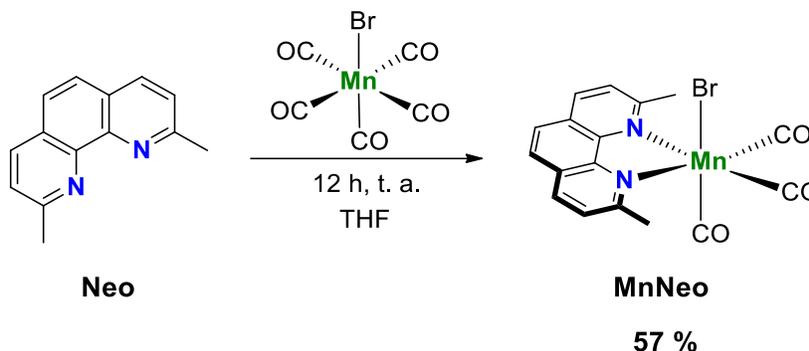
En un matraz bola de 50 mL se colocaron **Neo** (38 mg, 0.16 mmol) y  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$  (45 mg, 0.16 mmol) y se disolvieron en 10 mL de THF, la mezcla se agitó a temperatura de reflujo por doce horas. Pasado el tiempo de reacción, se observó la formación de un precipitado color negro, se separó por filtración y a la disolución se le evaporó el disolvente a presión reducida hasta obtener el producto puro, después de ser lavado con éter, como un sólido café. (40 mg) Rendimiento: 57 %. Punto de descomposición =  $175^\circ\text{C}$ . IR (KBr):  $\nu$  = 1594 (N=C), 1912, 2020 (CO). RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ (ppm) 8.25 (s, 2H, Hc), 7.80 (s, 2H, Hb) 7.67 (s, 2H, Hd), 3.40 (s, 6H, Ha). DART-MS ( $m/z$ ) = 347  $[\text{MnNeo}-\text{Br}]^+$ , 319  $[\text{MnNeo}-\text{Br}-\text{CO}]^+$ , 295  $[\text{MnNeo}-\text{Br}-3\text{CO}+\text{MeOH}]^+$ , 209  $[\text{Neo}+\text{H}]^+$ .

## 5. Resultados

### 5.1. Síntesis y caracterización del complejo MnNeo

Se sintetizó el complejo  $[\text{Mn}(\text{Neo})(\text{CO})_3\text{Br}]$  (**MnNeo**, Neo = neocuproina), como un análogo molecular del complejo supramolecular a estudiar:  $[\text{Mn}(\text{C8fen})(\text{CO})_3\text{Br}]$  (**[MnC8fen]**, **C8fen** = 1,5-(2,9-dimetil-1,10-fenantroil)-*p-ter*-butilcalix[8]areno]. La finalidad es estudiar las características estructurales y los procesos electroquímicos que pueda presentar tanto el centro metálico como el fragmento de fenantrolina, para ser comparados y ayudar a la asignación de estos procesos en el complejo **MnC8fen**; asimismo se plantea la evaluación del comportamiento catalítico ante la reducción de  $\text{CO}_2$  del complejo **MnNeo** que no cuenta con el impedimento estérico, la cavidad y los grupos fenólicos que proporciona el calix[8]areno.

La reacción para la obtención de **MnNeo** se muestra en la Esquema 1: cantidades equimolares de neocuproina y bromuro de pentacarbonil manganeso se mezclan en THF con agitación por doce horas a temperatura ambiente. El complejo **MnNeo** se obtuvo tras la evaporación del disolvente, seguido de lavados con éter, como un sólido color café.



Esquema 1. Síntesis de **MnNeo**.

Como parte de la caracterización del complejo **MnNeo**, en la figura 19 se muestra su espectro de  $^1\text{H}$  RMN en el que se observan las asignaciones de las cuatro señales que corresponden a los seis hidrógenos aromáticos y los seis hidrógenos metílicos. La aparición de cuatro señales con integrales de 2, 2, 2 y 6 indica que el complejo posee un plano de reflexión que bisecta el ángulo formado por el centro metálico y los nitrógenos de la neocuproina que se coordina de forma bidentada. Por medio de EPR, se determinó que el manganeso se encuentra en estado de oxidación  $\text{Mn}^{\text{I}}$ , con los seis electrones *d* apareados en el nivel  $t_{2g}$  en un sistema pseudooctaédrico de spin bajo; con estas características se espera que el  $\text{Mn}^{\text{I}}$  sea silencioso en esta técnica. El espectro de EPR correspondiente se muestra en la figura A1.

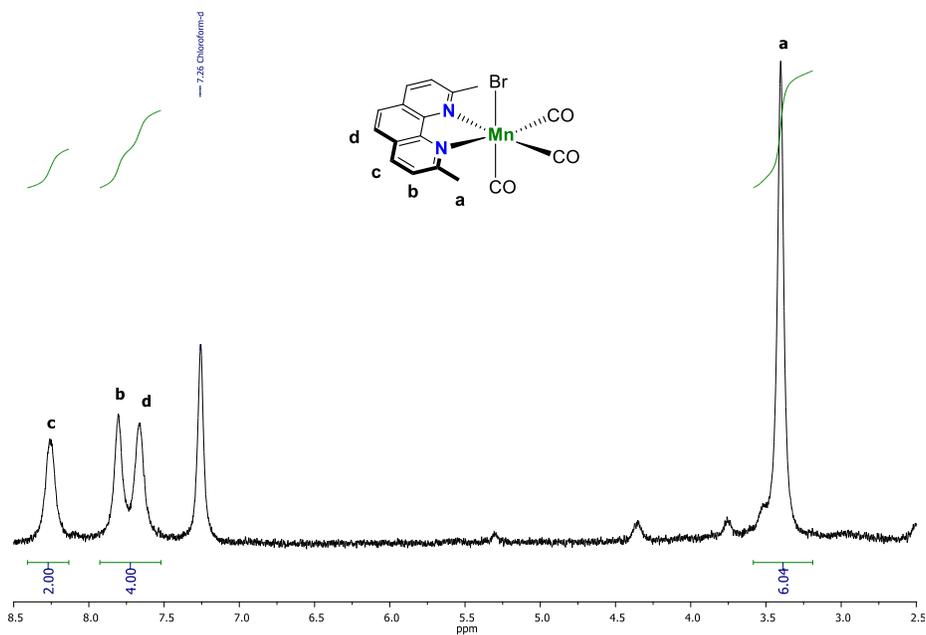


Figura 19. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de **MnNeo** en  $\text{CDCl}_3$  a  $25^\circ\text{C}$  y 300 MHz.

Se realizó el estudio de espectrometría de masas DART (figura 20), en el que se observa un pico correspondiente al fragmento  $[\text{Mn}(\text{Neo})\text{CO}_3]^+$  en  $m/z = 347$  y adicionalmente picos correspondientes a la pérdida sucesiva de grupos carbonilo en  $m/z = 319$  y 291. También se observan picos correspondientes a la especie  $[\text{Mn}(\text{Neo})(\text{CH}_3\text{OH})]^+$  en  $m/z$  295 y el ligante neocproina en  $m/z$  209.

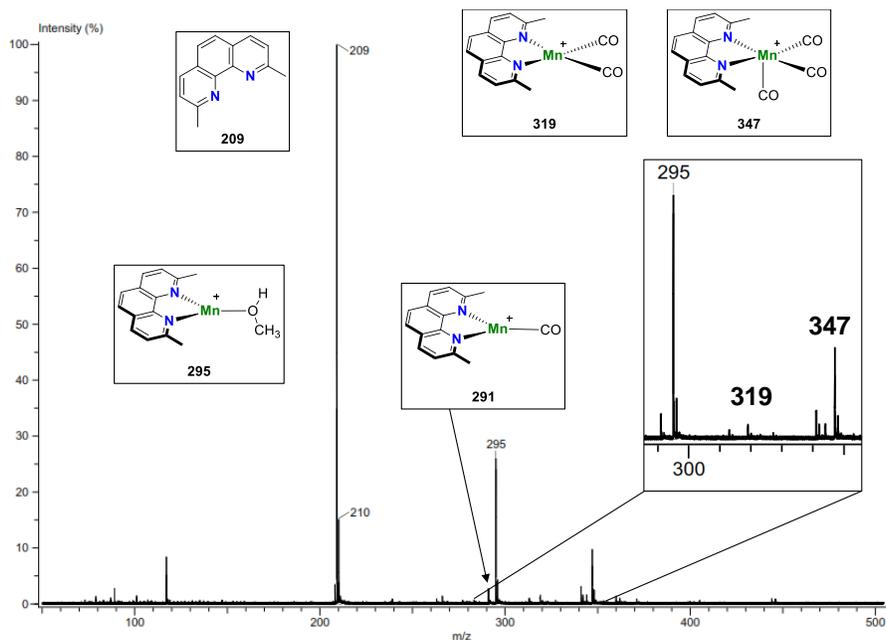


Figura 20. Espectro de masas DART de **MnNeo**.

Una vez establecida la composición de **MnNeo**, se espera que los ligantes en torno al manganeso se encuentren con una disposición octaédrica y los grupos carbonilo se encuentren en un arreglo facial.<sup>34</sup> Esto determinaría que la molécula pertenece al grupo de simetría puntual  $C_s$  caracterizado por poseer como elemento de simetría característico un plano de reflexión; en el caso de **MnNeo** dicho plano bisecta la neocuproina de forma perpendicular, además del manganeso, un grupo carbonilo y el bromo, reflejando los dos carbonilos restantes.

Por medio de espectroscopia infrarroja, se pudo confirmar la conformación facial que presentan los carbonilos. Como se muestra en el espectro de la figura 21 se observan dos bandas de vibración de grupos carbonilo en 1912 y 2020  $\text{cm}^{-1}$  que indican la presencia de dos tipos de carbonilos en un arreglo facial.<sup>34</sup>

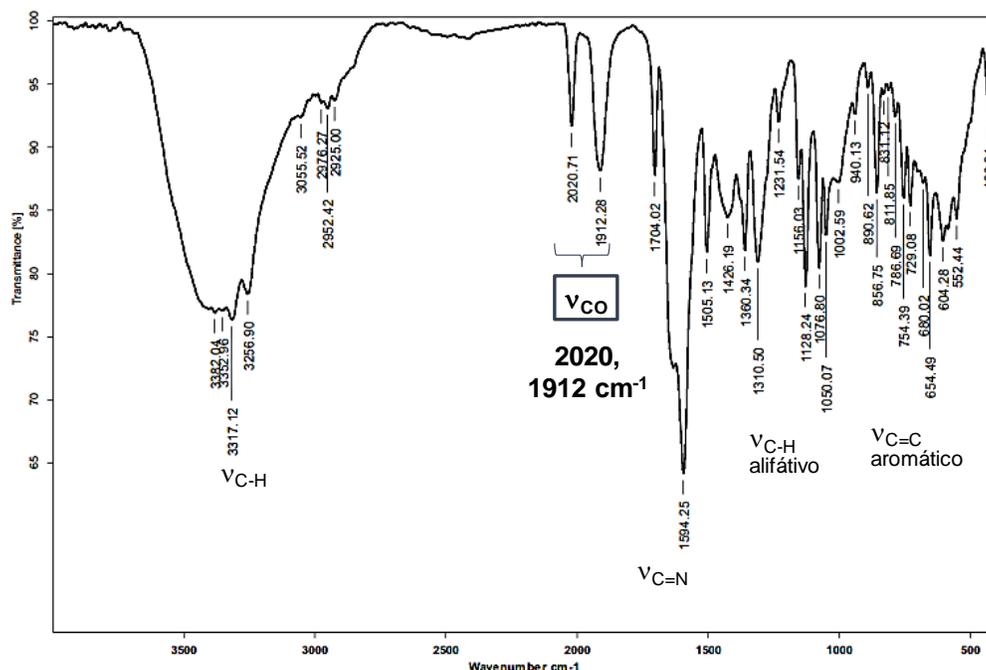


Figura 21. Espectro de IR de **MnNeo** en KBr.

## 5.2 Síntesis y caracterización de los precursores del ligante 1,5-(2,9-dimetil-1,10-fenantroil)-*p-ter*-butilcalix[8]areno (**C8fen**)

Para la formación del catalizador supramolecular de manganeso que contenga dentro de sus características estructurales la cavidad que proporciona el calix[8]areno y un fragmento quelante tipo fenantrolina, fue necesario sintetizar los precursores calix[8]areno y neocuproina bromada en las posiciones metílicas. Posteriormente, se realiza la reacción de sustitución para enlazar el fragmento de neocuproina a dos grupos fenólicos del calix[8]areno. En el Esquema 2 se muestra la ruta de síntesis del ligante (**C8fen**) y a continuación se describen sus procesos de síntesis y su caracterización estructural por diferentes técnicas.



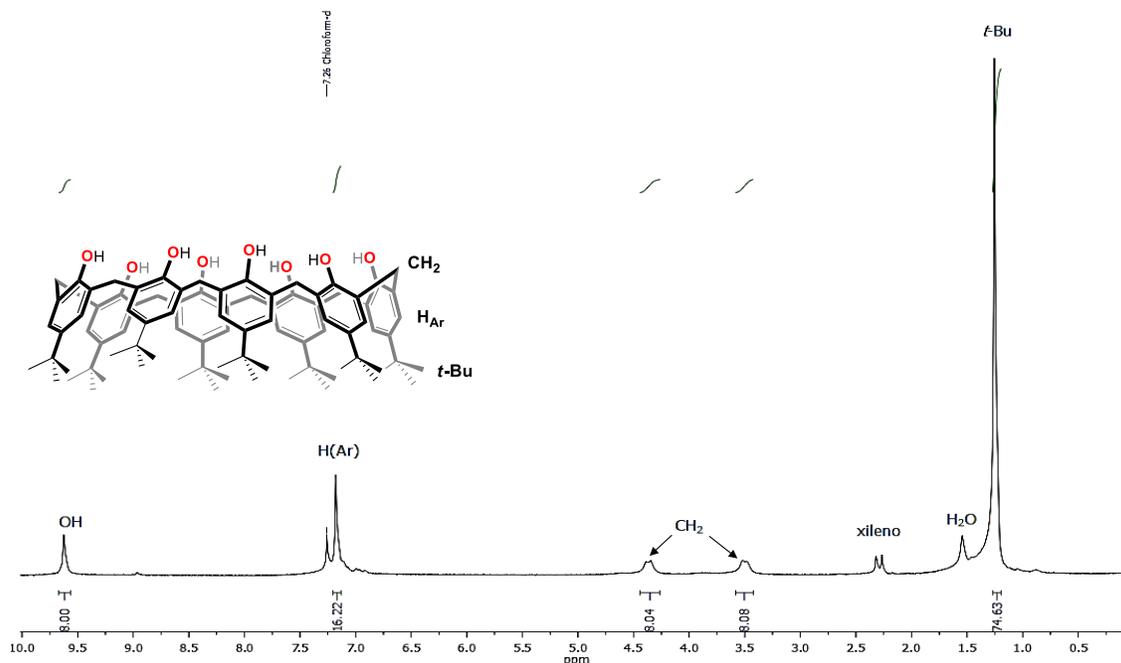
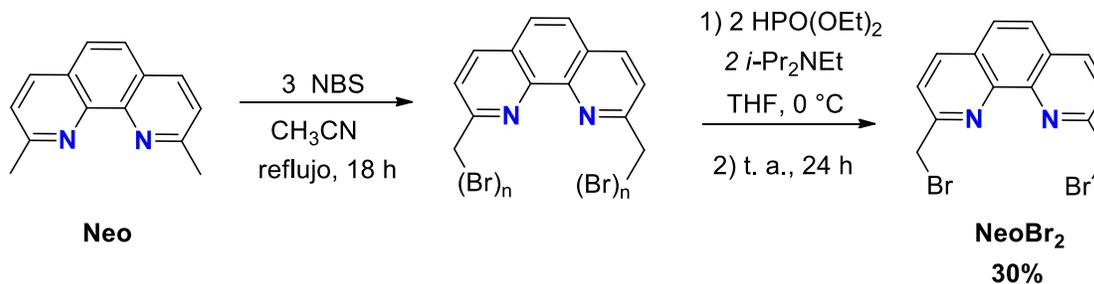


Figura 22. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de calix[8]areno en  $\text{CDCl}_3$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  y 300 MHz.

### 5.2.2 Síntesis y caracterización de 2,9-bis(bromometil)-1,10-fenentrolina (NeoBr<sub>2</sub>)

El heterociclo nitrogenado que se utiliza como reactivo para la funcionalización del calix[8]areno fue sintetizado por medio de una reacción via radicales libres como se muestra en el Esquema 4. Se utilizaron tres equivalentes de NBS para asegurar la bromación de los grupos metilo de la neocuproina calentando a reflujo en acetonitrilo por 18 horas. El producto polibromado fue tratado con dos equivalentes de  $\text{HPO}(\text{OEt})_2$  e  $i\text{-Pr}_2\text{NEt}$  respectivamente, para llevar a cabo la debromación y poder obtener el producto bis-monosustituido **NeoBr<sub>2</sub>**. Este se purificó por columna cromatográfica, utilizando  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  como eluyente, siendo **NeoBr<sub>2</sub>** el primer producto en el iur. Esta reacción no es selectiva por lo que solo se obtiene en rendimientos del 30%.



Esquema 4. Síntesis de 2,9-bis(bromometil)-1,10-fenentrolina (NeoBr<sub>2</sub>).

La identidad de **NeoBr<sub>2</sub>** fue corroborada mediante espectrometría de masas y resonancia magnética nuclear de protón. El espectro de masas que se muestra en la figura 23 presenta un pico en  $m/z = 367$  correspondiente a la especie [**NeoBr<sub>2</sub>+H**]<sup>+</sup> y un pico en  $m/z = 303$  correspondiente al producto de hidrólisis de uno de los bromuros [**NeoBr<sub>2</sub>-Br+OH+H**]<sup>+</sup> generado posiblemente en la columna cromatográfica, debido a los grupos ácidos que posee la silica, o en la cámara de ionización.

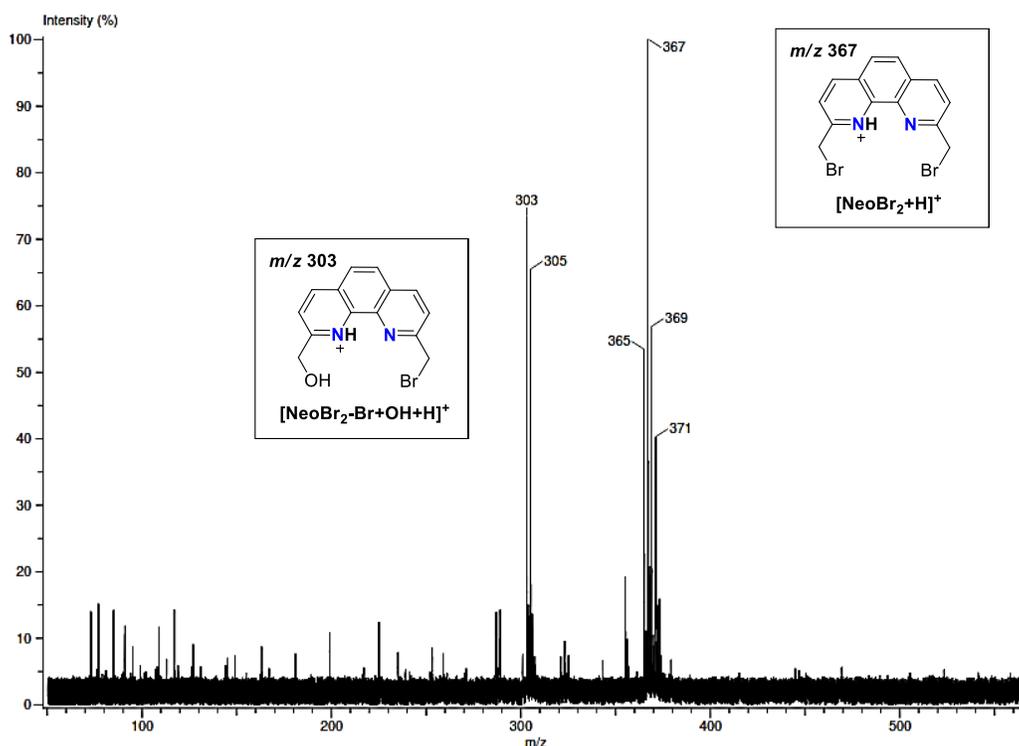


Figura 23. Espectro de masas DART de **NeoBr<sub>2</sub>**.

Por medio de RMN <sup>1</sup>H se confirmó que **NeoBr<sub>2</sub>** se obtuvo puro. En la figura 24 se muestra su espectro de protón en CDCl<sub>3</sub> y su comparación con el espectro de protón de neocuproina. Se destaca que a señal asignada como “a” perteneciente a los hidrógenos del metilo en **Neo** y del carbono enlazado a bromo en **NeoBr<sub>2</sub>**, presenta integrales con valores de 4 y 6 respectivamente, además se observa cambio en su desplazamiento químico hacia frecuencias más altas por efecto de desprotección electrónica ocasionada por el átomo de bromo. El desplazamiento químico de los hidrógenos aromáticos en el espectro de **NeoBr<sub>2</sub>** se ve modificado, la señal etiquetada como “b” se recorre a frecuencias más altas.

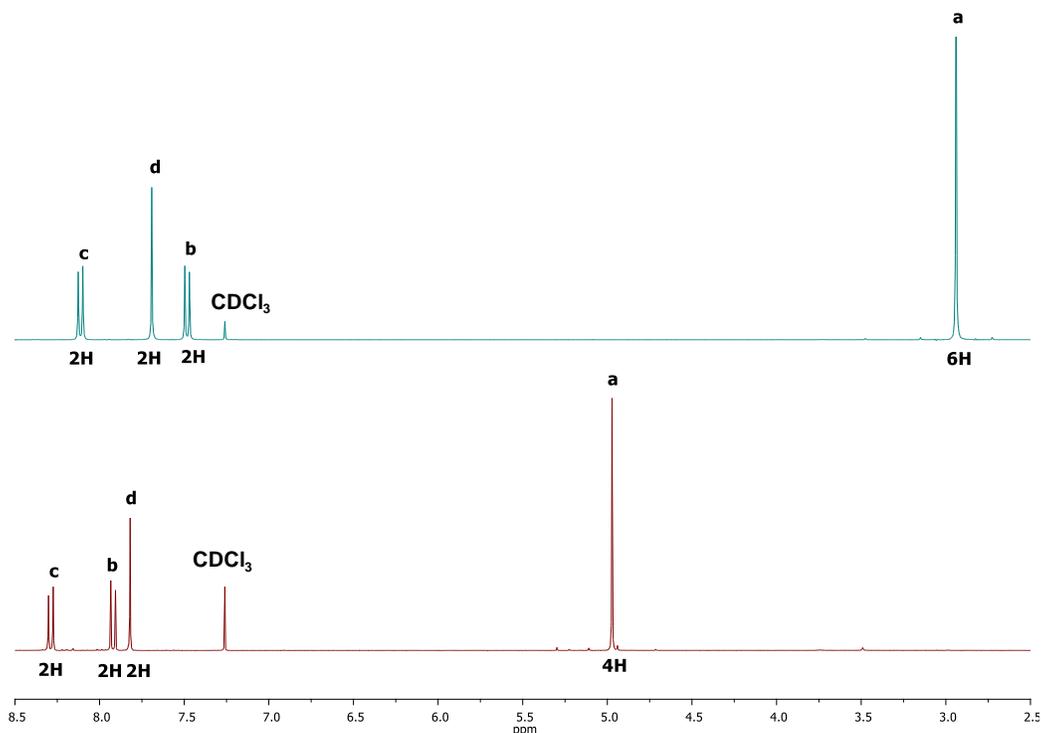
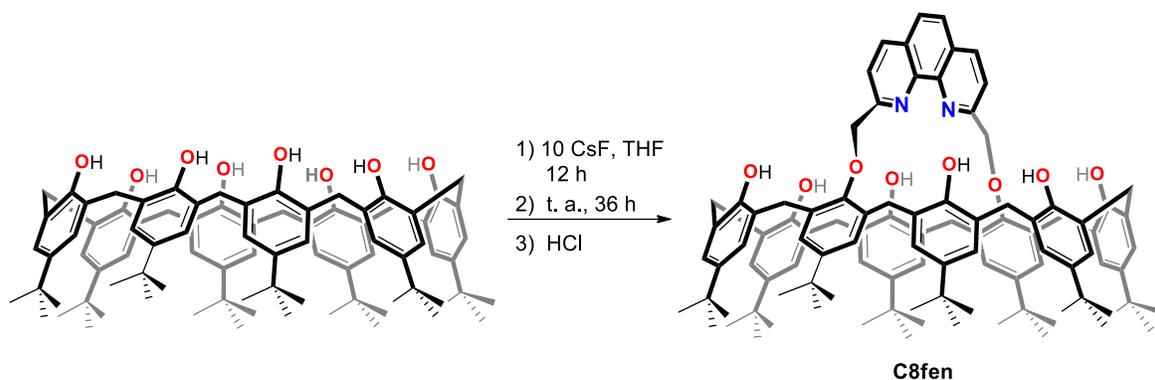


Figura 24. Comparación de los espectros de  $^1\text{H}$  RMN de **Neo** (arriba;) y **NeoBr<sub>2</sub>** (abajo)  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C y 300 MHz.

### 5.3 Funcionalización del calix[8]areno con el fragmento 2,9-bis(bromometil)-1,10-fenentrolina

La alquilación del calix[8]areno con el fragmento 2,9-bis(bromometil)-1,10-fenentrolina se llevó a cabo de forma regioselectiva. Por medio de una reacción entre calix[8]areno y  $\text{CsF}$  (en exceso) en THF a temperatura de reflujo por 12 horas se logra introducir cationes  $\text{Cs}^+$  dentro de la cavidad del calixareno permitiendo que, en una reacción posterior, **NeoBr<sub>2</sub>** reaccione con los fenolatos de las posiciones relativas 1 y 5. De esta forma, se obtiene al ligante **C8fen** formando el complejo  $[(\text{C8fen-H})^- \text{Cs}^+]$ . El ligante puro se obtiene retirando el catión  $\text{Cs}^+$  cavidad por medio de lavados con  $\text{HCl}$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  (Esquema 5). El ligante **C8fen** fue caracterizado por medio de técnicas como RMN  $^1\text{H}$ , IR (figura A2) y espectrometría de masas  $\text{FAB}^+$ .



Esquema 5. Síntesis de **C8fen**

Por medio del espectro de RMN  $^1\text{H}$  de **C8fen**, se puede confirmar que se realizó de forma regioselectiva la alquilación de los grupos fenólicos de las posiciones 1 y 5 del calixareno. **C8fen** posee un plano de simetría que pasa a través del fragmento fenantrolina y los *ter*-butilfenoles de las posiciones 1 y 5, por este motivo los hidrógenos de los metilenos puente  $\text{CH}_{2\text{neo}}$  son equivalentes y solo muestran una señal sencilla en  $\delta = 5.3$  ppm. También, se diferencian tres tipos de hidrógenos para los *ter*-butilos, en comparación con el espectro de calix[8]areno sin funcionalizar (figura 25), se observan tres singuletes en relación 2:1:1.

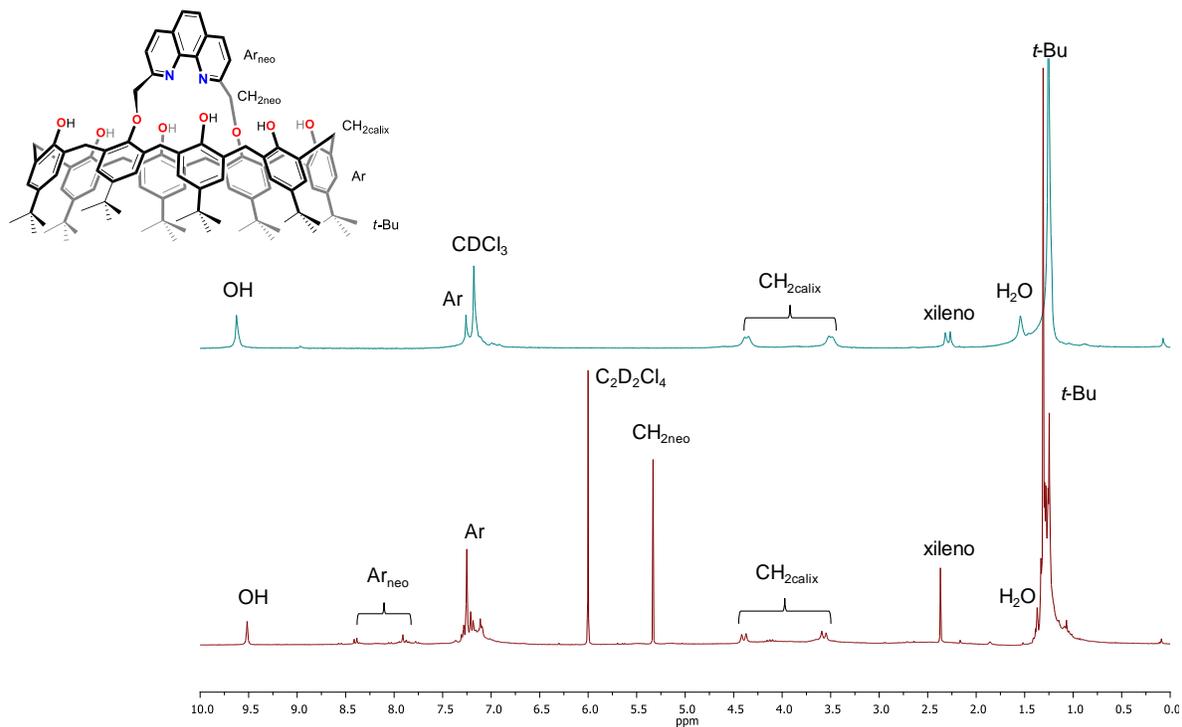


Figura 25. Comparación de los espectros de  $^1\text{H}$  RMN de calix[8]areno en  $\text{CDCl}_3$  (arriba) y **C8fen** en  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  (abajo) a 25 °C y 300 MHz.

En la figura 26 se muestra el espectro de masas FAB<sup>+</sup>. El pico correspondiente a la especie [C8fen+H]<sup>+</sup> fue observado en  $m/z = 1501$ , también se observa un pico en  $m/z = 1523$  correspondiente a la especie [C8fen+Na]<sup>+</sup> que pudo haberse formado dentro de la cámara de ionización.

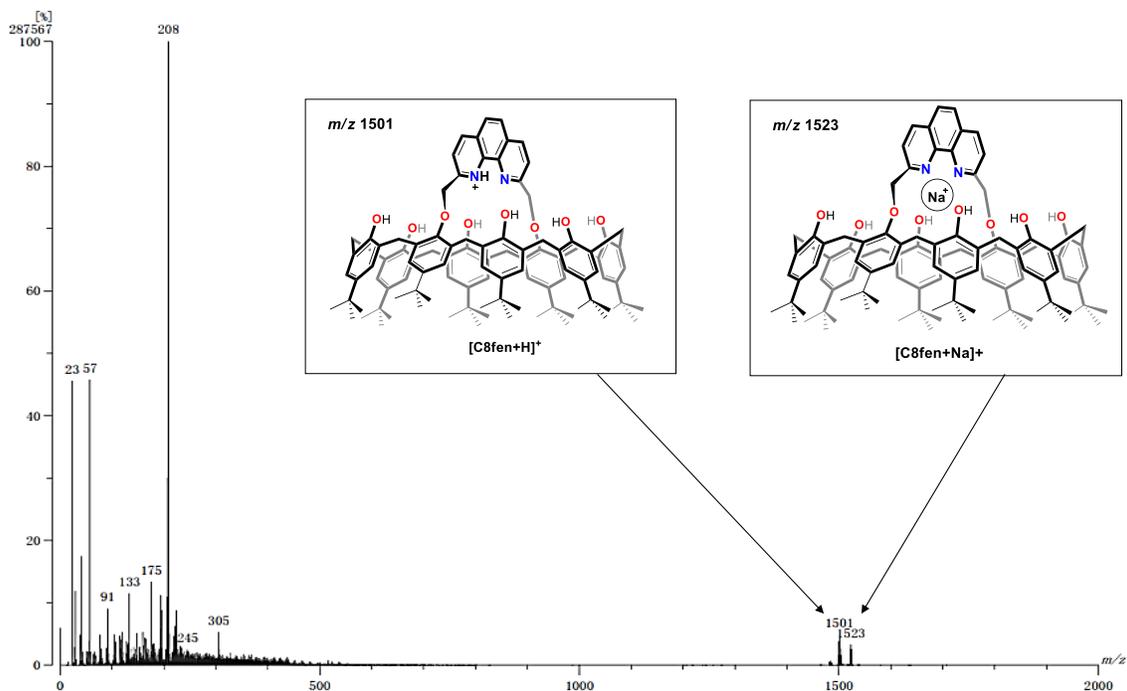
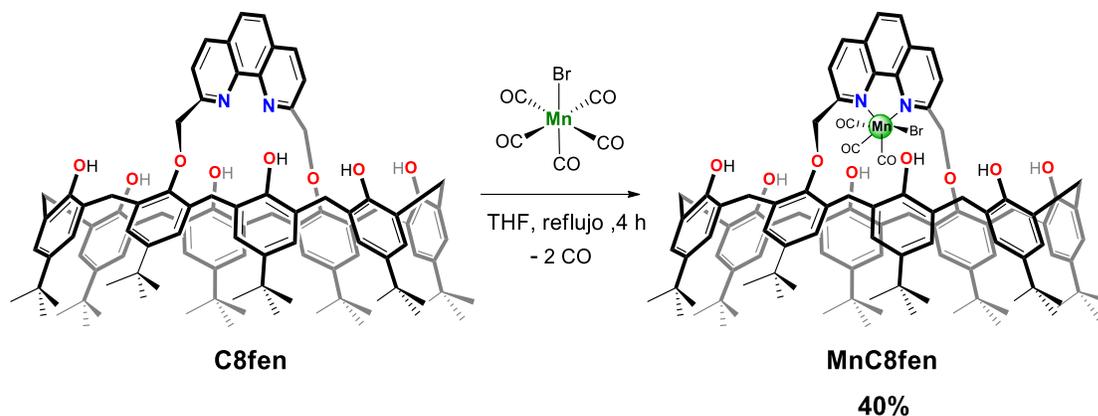


Figura 26. Espectro de masas FAB<sup>+</sup> de C8fen.

#### 5.4 Síntesis del complejo MnC8fen

El complejo **MnC8fen** fue sintetizado mediante la reacción entre el ligante **C8fen** y bromuro de pentacarbonilmanganoso en THF a temperatura de reflujo por 4 horas, como se muestra en el Esquema 6. **MnC8fen** se obtiene evaporando el disolvente y se purifica lavando con hexano, con rendimientos aceptables (40%). La composición de **MnC8fen** fue determinada por medio de un estudio de análisis elemental, obteniendo valores de C, 70.66 y H, 7.07, para [Mn(C8fen)(CO)<sub>3</sub>Br]·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> comparados con el valor calculado de C, 70.50 y H, 6.81. Se corroboró la presencia de trazas de diclorometano por medio de estudios de RMN <sup>1</sup>H en DMSO como se muestra en la figura A3; la molécula de disolvente probablemente se aloja dentro de la cavidad del calixareno. Al igual que su complejo análogo (**MnNeo**), **MnC8fen** es silencioso en EPR (figura A4), por lo que se confirma que el estado de oxidación Mn<sup>I</sup> y sus seis electrones *d* apareados en el nivel *t<sub>2g</sub>* de un sistema pseudooctaédrico de spin bajo.



Esquema 6. Síntesis de **MnC8fen**.

El espectro de masas FAB<sup>+</sup> de **MnC8fen** se muestra en la figura 27. El pico perteneciente al ion molecular **[MnC8fen+H]<sup>+</sup>** se observa en  $m/z = 1720$  y las fragmentaciones **[MnC8fen-3CO-Br+H]<sup>+</sup>** en  $m/z = 1555$  y **[C8fen+H]<sup>+</sup>** en  $m/z = 1502$ .

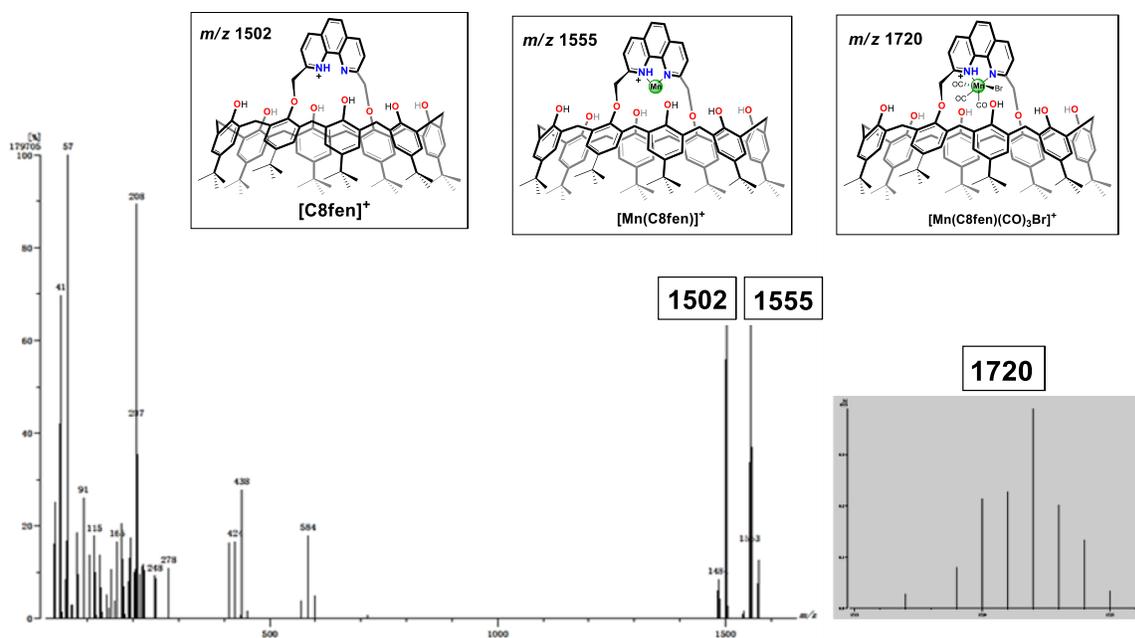


Figura 27. Espectro de masas FAB<sup>+</sup> de **MnC8fen**.

EL espectro de infrarrojo de **MnC8fen** se muestra en la figura 28. Al igual que se observó con el análogo molecular **MnNeo**, la aparición de dos bandas de estiramiento C-O de los grupos carbonilo en  $1923$  y  $2021$   $\text{cm}^{-1}$ , indica que dichos ligandos presentan un arreglo facial.<sup>34</sup>

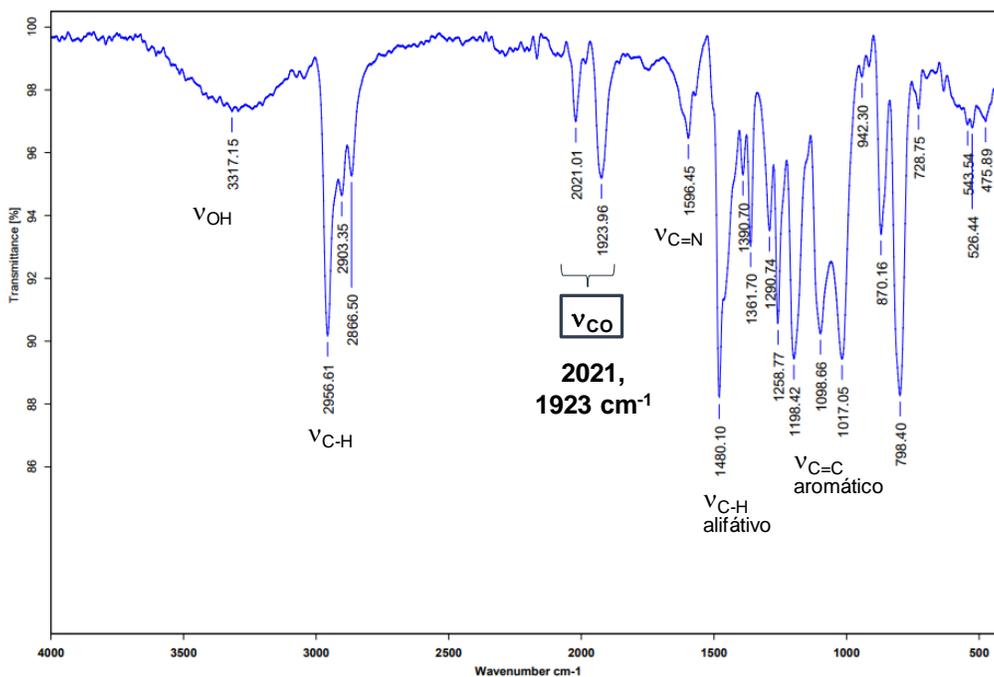


Figura 28. Espectro de IR de **MnC8fen** en KBr.

## 5.5 Electroquímica

### 5.5.1 Caracterización electroquímica de los complejos **MnNeo** y **MnC8fen** por medio de voltamperometría cíclica (CV)

Previo a las pruebas de reducción de  $\text{CO}_2$ , es necesario conocer si los potenciales de reducción del centro metálico en los complejos **MnNeo** y **MnC8fen** se encuentran en el rango adecuado para realizar la reducción electrocatalítica de  $\text{CO}_2$ , el cual se indica en la figura 5 de la sección generalidades. Para asignar los procesos redox de los complejos de manganeso, primero se realizó la caracterización electroquímica de los precursores por medio de voltamperometría cíclica. En la figura 29 se muestra el voltamperograma del bromuro de pentacarbonil manganeso en THF en sentido catódico; en este se observa una señal de reducción irreversible en un potencial de pico catódico de  $-1.93\text{ V}$  con respecto al par ferricinio/ferroceno ( $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ), asignada al proceso de reducción por un electrón de  $\text{Mn}^{\text{I}}$  a  $\text{Mn}^0$ .

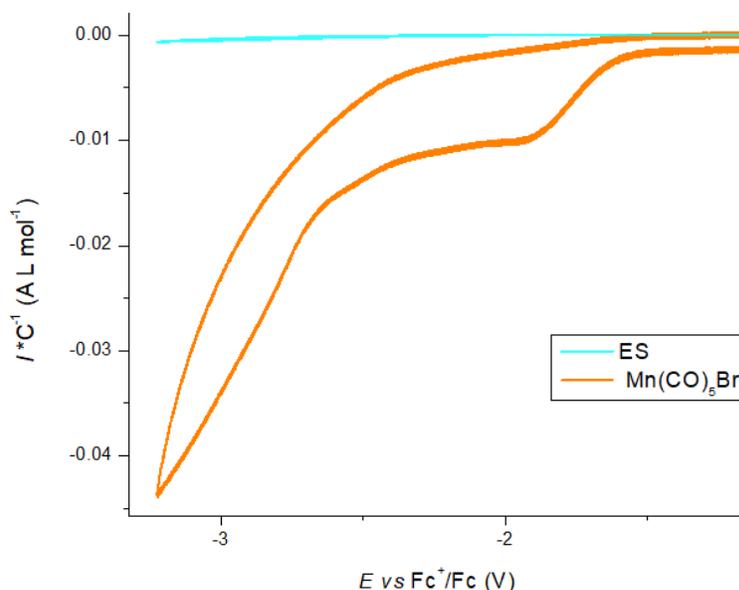
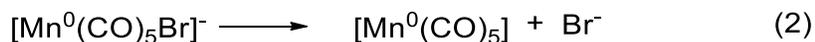


Figura 29. Voltamperograma en sentido catódico de  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$   $0.1 \text{ mmol L}^{-1}$  en THF bajo atmosfera de nitrógeno.

La naturaleza irreversible de esta señal de reducción se atribuye a un cambio químico en la estructura del bromuro de pentacarbonilmanganeso, la reducción viene acompañada de la pérdida de bromuro como se describe en las ecuaciones 1 y 2. En la parte anódica del voltamperograma (figura A5) se observan señales de oxidación en potenciales de  $0.5 \text{ V}$ , que pueden asignarse posiblemente a el bromuro libre en el medio, aunque se observa como la señal característica que presenta el bromuro (figura A6).



El voltamperograma de neocuproina se muestra en la figura 30. Se observa una señal de reducción cuasi-reversible en un potencial de pico catódico  $-2.52 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$ , asignada a la reducción de Neo a  $\text{Neo}^-$  y otra señal de reducción en  $-2.77 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$  con el doble de intensidad, indicando la entrada de dos electrones en la estructura de  $\text{Neo}^{2-}$ , esto podría ser posible, ya que como se muestra el voltamperograma con una ventana de potencial más amplia en la figura A7 de la sección de anexos, hay tres señales de oxidación.

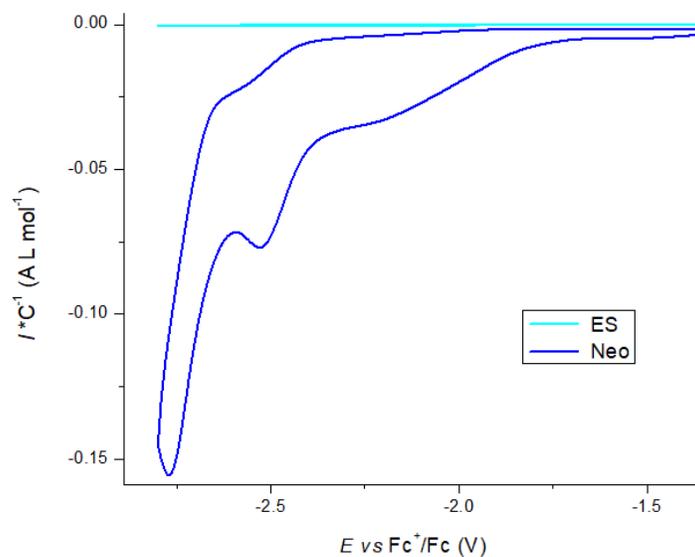


Figura 30. Voltamperograma en sentido catódico de **Neo** 0.1 mmol L<sup>-1</sup> en THF bajo atmosfera de nitrógeno.

El complejo **MnNeo** también fue caracterizado por voltamperometría cíclica, su voltamperograma se muestra en la figura 31. **MnNeo** presenta cuatro señales de reducción en potenciales de pico catódico de -1.77, -2.18, -2.55 y -2.75 V vs Fc<sup>+</sup>/Fc. Se observan algunas señales de oxidación que podrían ser del bromuro libre (figura A8).

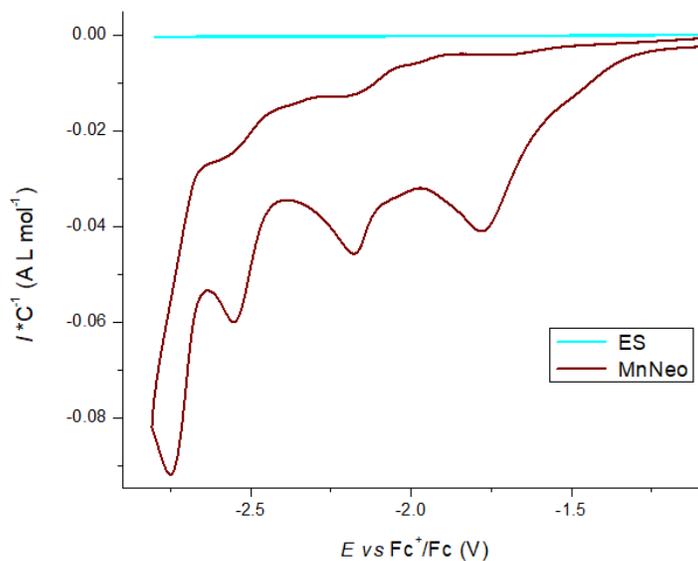
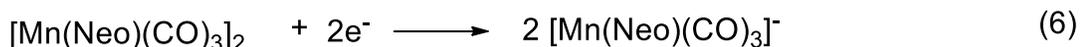
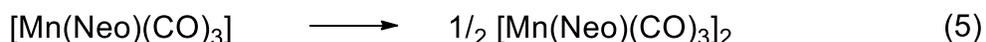


Figura 31. Voltamperograma en sentido catódico de **MnNeo** 0.1 mmol L<sup>-1</sup> en CH<sub>3</sub>CN bajo atmosfera de nitrógeno.

Las reducciones de los picos catódicos en -2.55 y -2.75 V vs Fc<sup>+</sup>/Fc se atribuyen reducciones que suceden en el ligante **Neo**. Las primeras dos reducciones en -1.77 y -2.18

V, se atribuyen a procesos centrados en el metal. Como se ha descrito para este tipo de complejos,<sup>29,30</sup> tras la primera reducción el bromuro sale de la esfera de coordinación y la especie resultante de Mn<sup>0</sup> tiende a formar el dmero [Mn(Neo)(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>. El dmero se reduce nuevamente para generar la especie catalíticamente activa: [Mn(Neo)(CO)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>. Estos procesos se describen en las ecuaciones 3 a 6.



El complejo supramolecular **MnC8fen** presenta algunas diferencias en su comportamiento electroquímico, estudiado por voltamperometría cíclica, ocasionadas en gran parte por el efecto estérico impuesto por el calix[8]areno. El ligante **C8fen** solo muestra una señal de reducción en -2.57 V vs Fc<sup>+</sup>/Fc (figura 32). Esta señal se asignó al proceso de reducción del fragmento neocuproina ya que se observa en potenciales similares, con una variación de solo 0.05 V.

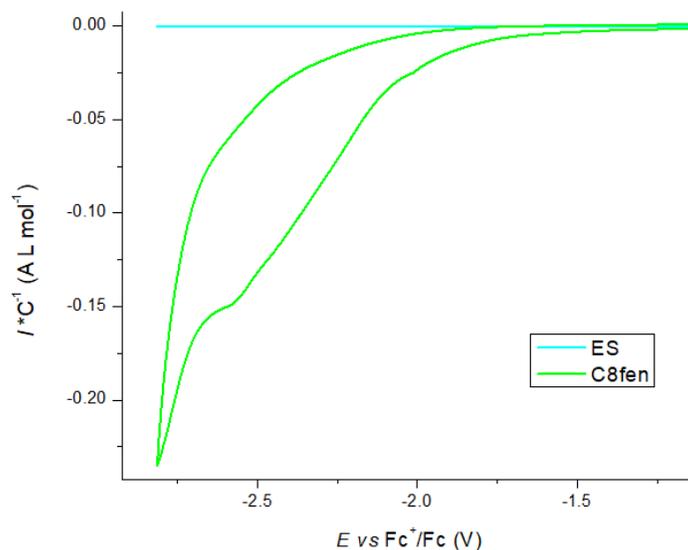


Figura 32. Voltamperograma en sentido catódico de **C8fen** 0.1 mmol L<sup>-1</sup> en THF bajo atmosfera de nitrógeno.

El voltamperograma de **MnC8fen** se muestra en la figura 33. Se observan dos señales de reducción irreversibles en -1.94 y -2.69 V vs Fc<sup>+</sup>/Fc. Al igual que en el ligante **C8fen**, solo se observa una señal de reducción para el fragmento neocuproina. En el complejo **MnC8fen**, el centro metálico solo presenta una reducción irreversible en valores de potencial de -1.94 V, este valor de potencial se encuentra entre los valores encontrados

para el complejo molecular análogo **MnNeo**. El hecho de que solo se vea una señal de reducción nos indica que el calixareno inhibe la formación de un posible dímero y se llega a la especie catalíticamente activa  $[\text{Mn}(\text{C8fen})(\text{CO})_3]^-$  en potenciales más positivos con una ganancia de aproximadamente 400 mV, lo que se vería reflejado en la aplicación de un menor sobrepotencial para la reducción de  $\text{CO}_2$ .

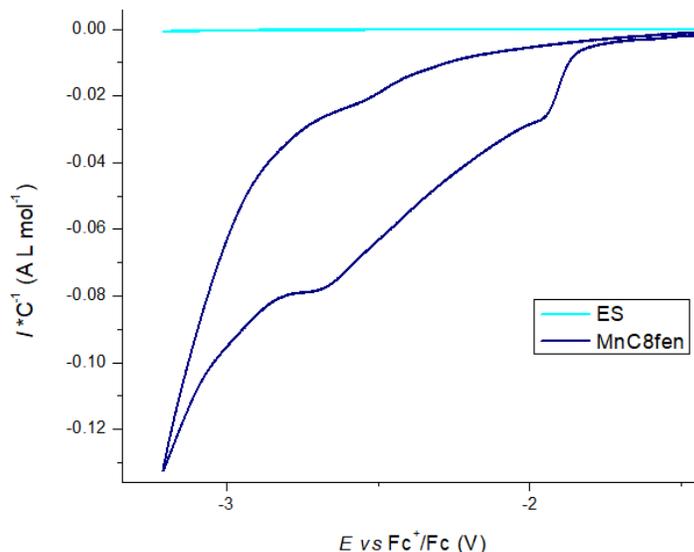


Figura 33. Voltamperograma en sentido catódico de **MnC8fen**  $0.1 \text{ mmol L}^{-1}$  en THF bajo atmósfera de nitrógeno.

### 5.5.2 Pruebas de agua y metanol como fuente de protones en la reducción electrocatalítica de $\text{CO}_2$

Las pruebas de reducción se realizaron en una celda de tres electrodos (como se describe en la parte experimental). El dióxido de carbono fue burbujeado directamente hacia la solución de catalizador y electrolito soporte dentro de la celda hasta desplazar totalmente el oxígeno presente y para garantizar una atmósfera constante de  $\text{CO}_2$  también se colocó flujo continuo de éste gas en el espacio restante de la celda. Este proceso de saturación de la celda electroquímica con  $\text{CO}_2$  se realizó previo a cada medición.

Como fue revisado en la sección de antecedentes, la participación de protones es necesaria para llevar a cabo la reducción electrocatalítica de  $\text{CO}_2$  por  $n\text{H}^+$  y  $ne^-$  ( $n = 2, 4, 6, 8$ ). Por esta razón, es necesario adicionar a la celda electroquímica una cantidad definida de un donador de protones. En este trabajo se decidió utilizar como fuentes de protones agua y metanol. Los voltamperogramas de ambas sustancias se muestran en la figura 34. Este estudio se realizó para determinar si las fuentes de protones utilizadas son electroactivas dentro de la ventana de potencial en el que se trabajó y la contribución en corriente que aportan.

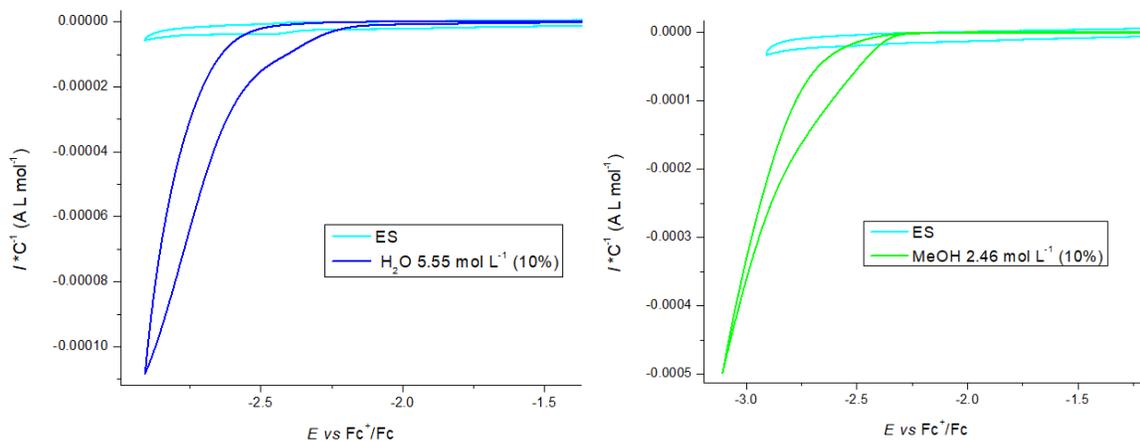


Figura 34. Voltamperogramas de  $\text{H}_2\text{O}$   $5.55 \text{ mol L}^{-1}$  (izquierda) y metanol  $2.46 \text{ mol L}^{-1}$  (derecha) en  $\text{CH}_3\text{CN}$  con  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  como electrolito soporte.

Primero se evaluó **MnNeo** con agua como fuente de protones, los resultados de esta prueba se muestran en los voltamperogramas de la figura 35. **MnNeo** no presentó evidencia de reducción de  $\text{CO}_2$  sin la presencia de fuente de protones, sin embargo, se observa una señal de reducción cercana a  $-1.5 \text{ V}$  que puede indicar el momento en que el  $\text{CO}_2$  se coordina al manganeso, como se ha observado con complejos similares<sup>35</sup>. Cuando se adicionó 1% de agua ( $0.56 \text{ mol L}^{-1}$ ) se observó un incremento en la corriente de reducción en potenciales cercanos a  $2 \text{ V}$ . Posteriormente se adicionó hasta 5% de agua ( $2.78 \text{ mol L}^{-1}$ ) y se observó que la corriente crece aún más al haber mayor concentración de protones en el medio.

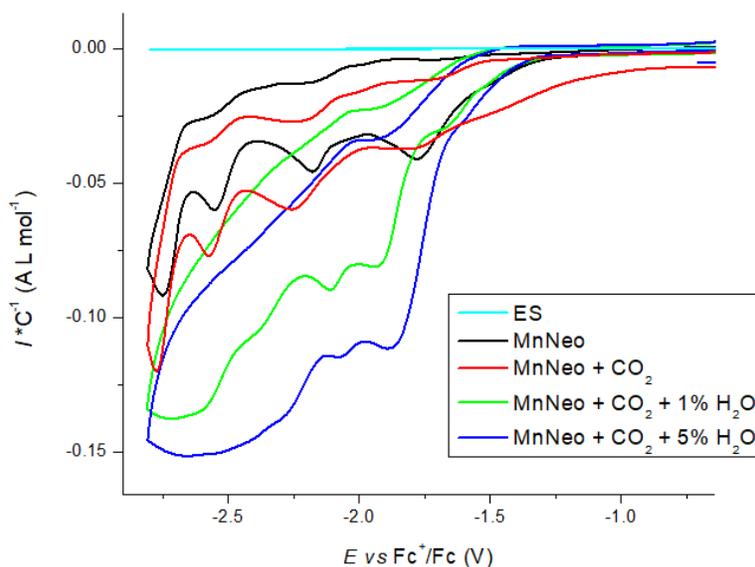


Figura 35. Voltamperogramas de la prueba de reducción de  $\text{CO}_2$  con **MnNeo**  $0.1 \text{ mmol L}^{-1}$  en  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{THF}$   $90:10 \text{ (v:v)}$  y agua como fuente de protones externa.

Cabe mencionar que se realizaron pruebas de reducción de  $\text{CO}_2$  con **MnNeo** como catalizador utilizando metanol como fuente de protones, sin embargo, no se logró obtener resultados debido a que durante el experimento la disolución de **MnNeo** presentó un cambio de color de forma muy notoria, así como la desaparición de señales en los voltamperogramas que se intentaron medir. Esto se atribuye a baja estabilidad del complejo al tiempo en que se realizó el experimento bajo las condiciones descritas.

Por sí solo, el catalizador supramolecular no lleva a cabo reducción electrocatalítica de  $\text{CO}_2$  (ver los voltamperogramas presentados más adelante), a pesar de poseer grupos donadores de protones intramoleculares, por lo que las pruebas de reducción de  $\text{CO}_2$  utilizando **MnC8fen** como catalizador se realizaron de manera similar a las descritas para **MnNeo**, con agua y metanol como fuentes externas de protones. Los voltamperogramas de las pruebas de reducción de  $\text{CO}_2$  con **MnC8fen** y agua como fuente de protones se muestra en la figura 36. No se observó el crecimiento de ninguna señal de reducción que indique la reducción de  $\text{CO}_2$ , incluso con la adición de hasta 10% de agua ( $5.55 \text{ mol L}^{-1}$ ).

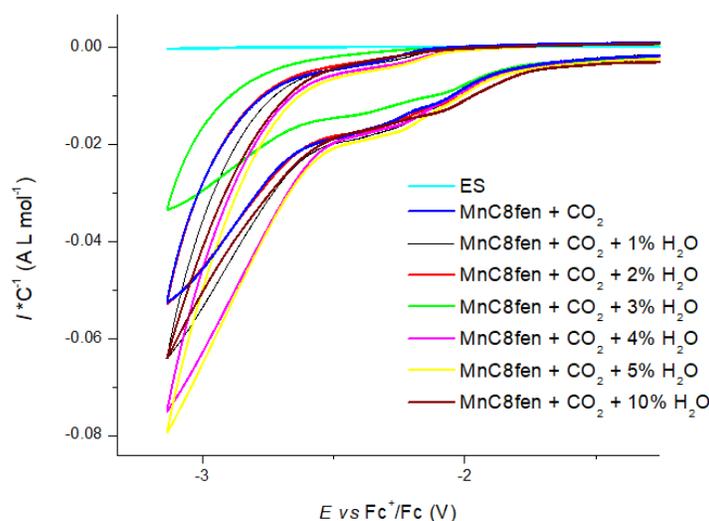


Figura 36. Voltamperogramas de la prueba de reducción de  $\text{CO}_2$  con **MnC8fen**  $0.1 \text{ mmol L}^{-1}$  en  $\text{CH}_3\text{CN/THF}$  90:10 (v:v) y agua como fuente de protones externa.

Cuando se estudió a **MnC8fen** con metanol como fuente de protones en presencia de  $\text{CO}_2$ , sí se observó un incremento en la señal de reducción en potenciales cercanos a  $-2.1 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$ , como se muestra en la figura 37. Se adicionó hasta 10% de metanol ( $2.46 \text{ mol L}^{-1}$ ) y al igual que **MnNeo** con agua, también se observó que la corriente continúa creciendo conforme se incrementa el porcentaje de metanol agregado. Estas pruebas indican que la cavidad hidrofóbica del catalizador supramolecular **MnC8fen** puede favorecer que sólo ciertas fuentes de protones sean compatibles con la reducción de  $\text{CO}_2$ , pero brinda mayor estabilidad con respecto al su análogo molecular **MnNeo**.

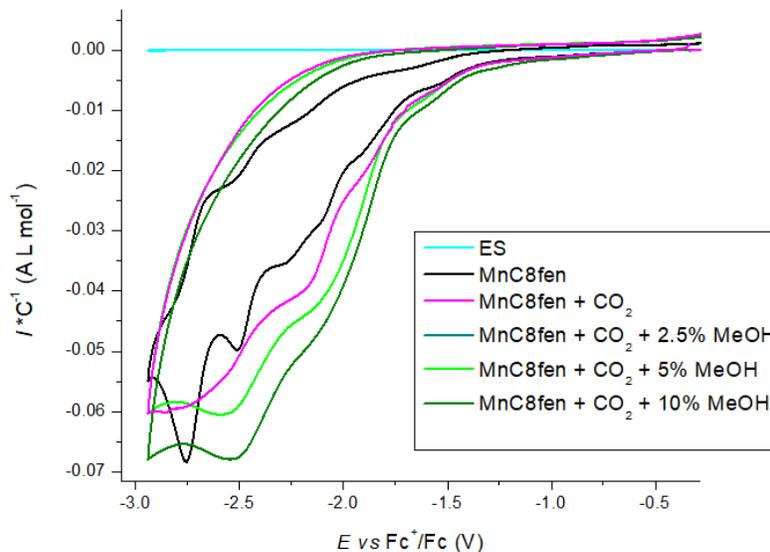


Figura 37. Voltamperogramas de la prueba de reducción de  $\text{CO}_2$  con **MnC8fen**  $0.1 \text{ mmol L}^{-1}$  en  $\text{CH}_3\text{CN/THF}$  90:10 (v:v) y metanol como fuente de protones externa

### 5.5.3 Pruebas de reducción de protones con MnNeo y MnC8fen como catalizadores

La reducción de protones es un proceso que sucede a potenciales muy similares a los de la reducción de  $\text{CO}_2$  por lo que estas reacciones se encuentran en competencia, por lo que dependerá del catalizador si es selectivo hacia alguno de estos dos procesos. Para estudiar la selectividad de **MnNeo** y **MnC8fen** se realizaron pruebas de reducción de protones como se describe a continuación.

Los voltamperogramas de la reducción de protones con **MnNeo** se muestran en la figura 38. Se adicionó hasta 10% de agua ( $5.55 \text{ mol L}^{-1}$ ) y se observó un incremento en las señales de reducción en potenciales entre  $-1.73$  y  $-1.96 \text{ V}$ , cercanos a los reportados para la formación electrocatalítica de  $\text{H}_2$ , por lo que se concluye que el complejo **MnNeo** cataliza también la reducción electroquímica de protones para la formación de  $\text{H}_2$ .

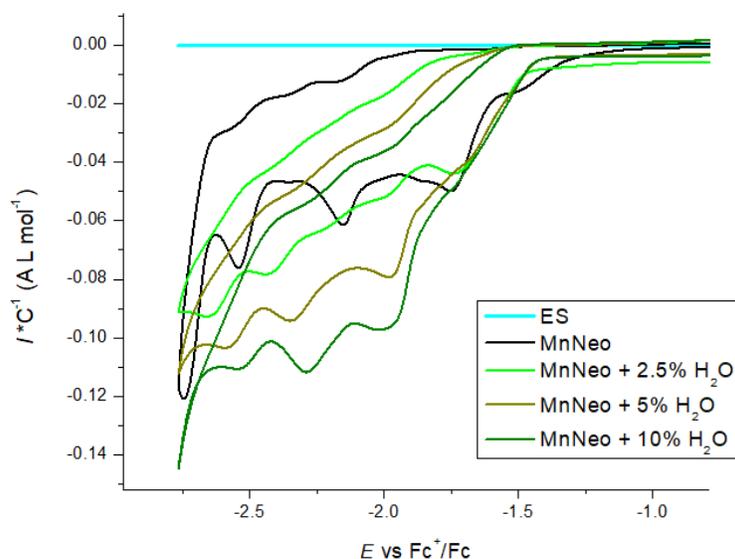


Figura 38. Voltamperogramas de la prueba de reducción de  $H^+$  con **MnNeo**  $0.1 \text{ mmol L}^{-1}$  en  $CH_3CN/THF$  (90:10 v:v), bajo atmósfera de nitrógeno y con agua como fuente externa de protones.

Para determinar si el catalizador **MnNeo** se inclina por la reducción de  $CO_2$  o de protones, se graficaron los voltamperogramas de ambas pruebas junto con los de  $CO_2$ , agua y **MnNeo** como se muestra en la figura 39. Se observa que las contribuciones de  $CO_2$  y agua por sí mismas no son significativas y el incremento en la corriente puede atribuirse a un proceso de catálisis. Es evidente que la reducción de  $CO_2$  es favorecida con respecto a la reducción de protones al presentar un mayor incremento de corriente.

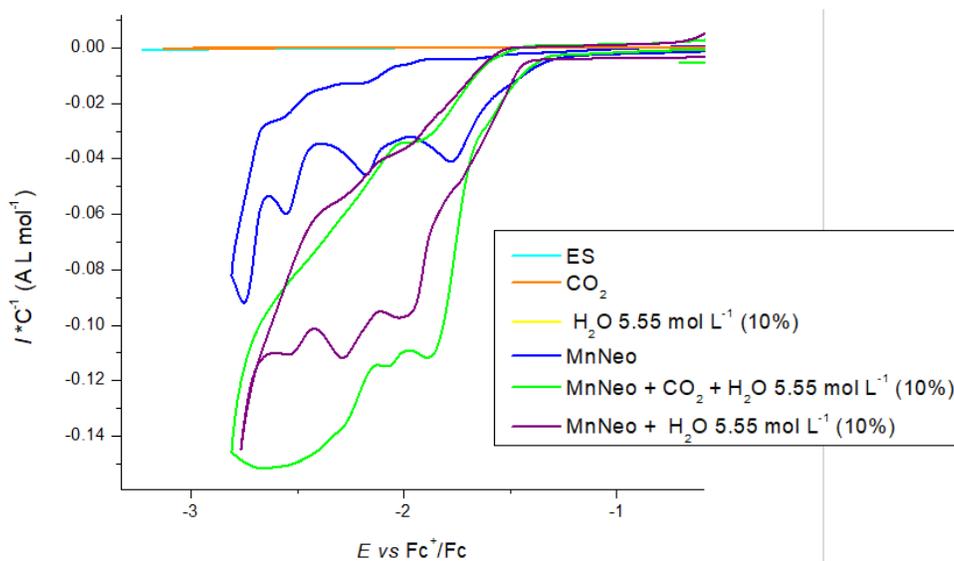


Figura 39. Comparación de los voltamperogramas de  $CO_2$ , agua, **MnNeo** y las pruebas de reducción de  $CO_2$  y de protones.

La prueba de reducción de protones utilizando **MnC8fen** como catalizador y metanol como fuente de protones se muestra en la figura 40. Con la adición de hasta 10% de metanol, se observa un crecimiento de la corriente en potenciales cercanos a 2 V, lo que puede indicar la reducción de protones, tanto del propio complejo (grupos OH fenólicos) como los aportados por el metanol.

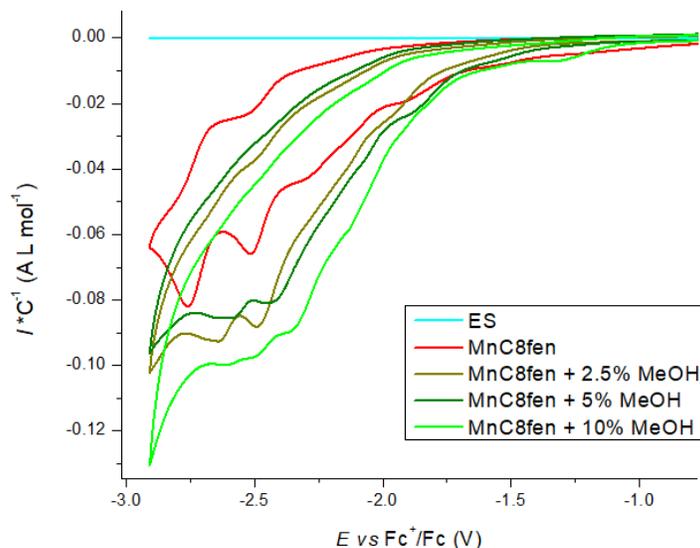


Figura 40. Voltamperogramas de la prueba de reducción de  $H^+$  con **MnC8fen**  $0.1 \text{ mmol L}^{-1}$  en  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{THF}$  (90:10 v:v), bajo atmosfera de nitrógeno y metanol como fuente externa de protones.

Al igual que con el complejo **MnNeo**, se graficaron los voltamperogramas de las pruebas de reducción de  $\text{CO}_2$  y de protones con los de **MnC8fen**,  $\text{CO}_2$ , y metanol (figura 41).

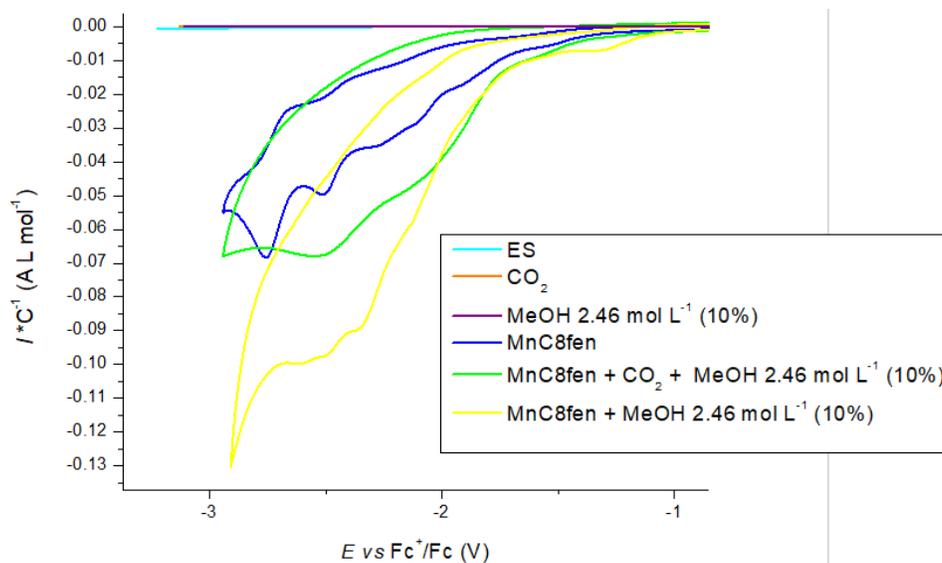


Figura 41. Comparación de los voltamperogramas de  $\text{CO}_2$ , metanol, **MnC8fen** y las pruebas de reducción de  $\text{CO}_2$  y de protones.

El complejo **MnC8fen** es capaz de catalizar la reducción de CO<sub>2</sub> y de protones, sin embargo, el incremento de corriente en la reducción de protones es mayor, por lo que **MnC8fen** cataliza mejor este proceso, al tener protones más disponibles cercanos al centro metálico debido a la presencia de 6 grupos fenólicos.

## 6. Conclusiones

Se optimizó la funcionalización regioselectiva del calix[8]areno con el fragmento bis(bromometil)-1,10-fenantrolina para obtener el ligante **C8fen** y se caracterizó por técnicas espectroscópicas. Se sintetizaron y caracterizaron los complejos de manganeso(I) **MnC8fen** con el ligante **C8fen** y **MnNeo** como el análogo molecular con neocuproina como ligante. Por medio de voltamperometría cíclica se caracterizaron los procesos redox que presentan los complejos de manganeso, así como los ligantes empleados y sus precursores.

Los complejos **MnNeo** y **MnC8fen** mostraron procesos de reducción catalítica, observándose las señales catalíticas en -1.9 y -2.1 V vs Fc<sup>+</sup>/Fc respectivamente. Para ambos catalizadores fue necesario adicionar una fuente de protones externa para que la reducción catalítica se lleve a cabo. Los efectos de la cavidad del complejo supramolecular **MnC8fen** proporcionados por el fragmento calix[8]areno, comparado con su análogo molecular **MnNeo**, se vieron reflejados en dos aspectos. Primero, en la estabilidad del catalizador: Con **MnNeo** se obtuvieron buenos resultados con agua, al utilizar metanol el complejo se descompuso. Con **MnC8fen** se pudo trabajar tanto con agua como metanol, aunque cuando se utilizó agua no se observó incremento en la corriente, lo cual implica que tampoco se logra la reducción de protones bajo dichas condiciones. Por otra parte, cuando se utilizó metanol, sí se presentó aumento de corriente. Segundo, en la reactividad: los grupos fenólicos que rodean al centro metálico en **MnC8fen** condujeron a que la reducción de protones predomine sobre la reducción de CO<sub>2</sub>; mientras que el complejo **MnNeo** mostró preferencia por la reducción de CO<sub>2</sub>.

## 7. Referencias

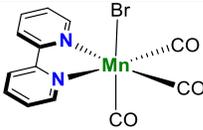
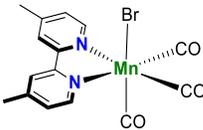
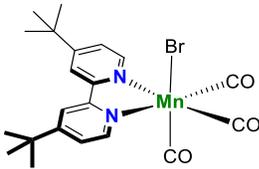
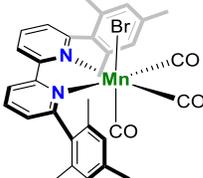
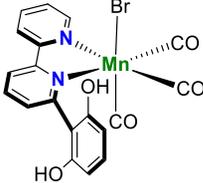
- (1) Mullins, S. Calixarenes By C. David Gutsche, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1989, Pp. 210. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2007**, 50 (2), 293–294.
- (2) Gutsche, C. D. From Resinous Tar to Molecular Baskets. In *Calixarenes Revisited*; Gutsche, C. D., Ed.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1998; pp 1–9.
- (3) Kim, D. S.; Sessler, J. L. Calix[4]pyrroles: Versatile Molecular Containers with Ion Transport, Recognition, and Molecular Switching Functions. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44 (2), 532–546.
- (4) Zhang, F.; Sun, Y.; Tian, D.; Shin, W. S.; Kim, J. S.; Li, H. Selective Molecular Recognition on Calixarene-Functionalized 3D Surfaces. *Chem. Commun.* **2016**, 52 (86), 12685–12693.
- (5) Monnereau, L.; Sémeril, D.; Matt, D.; Toupet, L. Cavity-Shaped Ligands: Calix[4]arene-Based Monophosphanes for Fast Suzuki-Miyaura Cross-Coupling. *Chem. Eur. J.* **2010**, 16 (30), 9237–9247.
- (6) Gutsche, C. D.; Pagoria, P. F. Calixarenes. 16. Functionalized Calixarenes: The Direct Substitution Route. *J. Org. Chem.* **1985**, 50 (26), 5795–5802.
- (7) Gutsche, C. D.; Levine, J. A.; Sujeeth, P. K. Calixarenes. 17. Functionalized Calixarenes: The Claisen Rearrangement Route. *J. Org. Chem.* **1985**, 50 (26), 5802–5806.
- (8) Böhmer, V. Calixarenes, Macrocycles with(Almost) Unlimited Possibilities. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34 (7), 713–745.
- (9) Concepcion, J. J.; House, R. L.; Papanikolas, J. M.; Meyer, T. J. Chemical Approaches to Artificial Photosynthesis. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2012**, 109 (39), 15560–15564.
- (10) Grice, K. A. Carbon Dioxide Reduction with Homogenous Early Transition Metal Complexes: Opportunities and Challenges for Developing CO<sub>2</sub> Catalysis. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 336, 78–95.
- (11) Bonin, J.; Maurin, A.; Robert, M. Molecular Catalysis of the Electrochemical and Photochemical Reduction of CO<sub>2</sub> with Fe and Co Metal Based Complexes. Recent Advances. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 334, 184–198.
- (12) Malik, K.; Singh, S.; Basu, S.; Verma, A. Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> for Synthesis of Green Fuel. *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.* **2017**, 6 (4), 244.
- (13) Qiao, J.; Liu, Y.; Hong, F.; Zhang, J. A Review of Catalysts for the Electroreduction of Carbon Dioxide to Produce Low-Carbon Fuels. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43 (2), 631–675.
- (14) Costentin, C.; Drouet, S.; Robert, M.; Saveant, J.-M. A Local Proton Source Enhances CO<sub>2</sub> Electroreduction to CO by a Molecular Fe Catalyst. *Science* **2012**, 338 (6103), 90–94.
- (15) Benson, E. E.; Kubiak, C. P.; Sathrum, A. J.; Smieja, J. M. Electrocatalytic and

- Homogeneous Approaches to Conversion of CO<sub>2</sub> to Liquid Fuels. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38 (1), 89–99.
- (16) Appel, A. M.; Bercaw, J. E.; Bocarsly, A. B.; Dobbek, H.; DuBois, D. L.; Dupuis, M.; Ferry, J. G.; Fujita, E.; Hille, R.; Kenis, P. J. A.; et al. Frontiers, Opportunities, and Challenges in Biochemical and Chemical Catalysis of CO<sub>2</sub> Fixation. *Chem. Rev.* **2013**, 113 (8), 6621–6658.
- (17) Costentin, C.; Drouet, S.; Passard, G.; Robert, M.; Savéant, J.-M. Proton-Coupled Electron Transfer Cleavage of Heavy-Atom Bonds in Electrocatalytic Processes. Cleavage of a C–O Bond in the Catalyzed Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub>. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135 (24), 9023–9031.
- (18) Francke, R.; Schille, B.; Roemelt, M. Homogeneously Catalyzed Electroreduction of Carbon Dioxide—Methods, Mechanisms, and Catalysts. *Chem. Rev.* **2018**, acs.chemrev.7b00459.
- (19) Hernández, D. J.; Castillo, I. Calix[8]arenes Solid-State Structures: Derivatization and Crystallization Strategies. In *Current Trends in X-Ray Crystallography*; InTech, 2011.
- (20) Hernández, D. J.; Castillo, I. Synthesis of 1,5-(2,6-Dimethylpyridyl)-calix[8]arene: Solid-State Structure of Its Dicesium Complex. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50 (21), 2548–2551.
- (21) Hernández, D. J.; Vázquez-Lima, H.; Guadarrama, P.; Martínez-Otero, D.; Castillo, I. Solution and Solid-State Conformations of 1,5-Pyridine and 1,5-Phenanthroline-Bridged P-Tert-butylcalix[8]arene Derivatives. *Tetrahedron Lett.* **2013**, 54 (36), 4930–4933.
- (22) Guzmán-Percástegui, E.; Hernández, D. J.; Castillo, I. Calix[8]arene Nanoreactor for Cu(I)-Catalysed C–S Coupling. *Chem. Commun.* **2016**, 52 (15), 3111–3114.
- (23) Aresta, M.; Dibenedetto, A. Utilisation of CO<sub>2</sub> as a Chemical Feedstock: Opportunities and Challenges. *Dalton Trans.* **2007**, No. 28, 2975.
- (24) Paparo, A.; Okuda, J. Carbon Dioxide Complexes: Bonding Modes and Synthetic Methods. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 334, 136–149.
- (25) Costentin, C.; Robert, M.; Savéant, J.-M. Catalysis of the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42 (6), 2423–2436.
- (26) Hawecker, J.; Lehn, J.-M.; Ziessel, R. Efficient Photochemical Reduction of CO<sub>2</sub> to CO by Visible Light Irradiation of Systems Containing Re(bipy)(CO)<sub>3</sub>X or Ru(bipy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>–CO<sub>2</sub><sup>+</sup> Combinations as Homogeneous Catalysts. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, (9), 536–538.
- (27) Smieja, J. M.; Kubiak, C. P. Re(bipy-tBu)(CO)<sub>3</sub> Cl-improved Catalytic Activity for Reduction of Carbon Dioxide: IR-Spectroelectrochemical and Mechanistic Studies. *Inorg. Chem.* **2010**, 49 (20), 9283–9289.
- (28) Morgan, J. W.; Lovering, J. F. Rhenium and Osmium Abundances in Some Igneous and Metamorphic Rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.* **1967**, 3, 219–224.
- (29) Bourrez, M.; Molton, F.; Chardon-Noblat, S.; Deronzier, A. [Mn(bipyridyl)(CO)<sub>3</sub>Br]: An Abundant Metal Carbonyl Complex as Efficient Electrocatalyst for CO<sub>2</sub> Reduction. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50 (42), 9903–9906.

- (30) Smieja, J. M.; Sampson, M. D.; Grice, K. A.; Benson, E. E.; Froehlich, J. D.; Kubiak, C. P. Manganese as a Substitute for Rhenium in CO<sub>2</sub> Reduction Catalysts: The Importance of Acids. *Inorg. Chem.* **2013**, 52 (5), 2484–2491.
- (31) Sampson, M. D.; Nguyen, A. D.; Grice, K. A.; Moore, C. E.; Rheingold, A. L.; Kubiak, C. P. Manganese Catalysts with Bulky Bipyridine Ligands for the Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide: Eliminating Dimerization and Altering Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (14), 5460–5471.
- (32) Franco, F.; Cometto, C.; Ferrero Vallana, F.; Sordello, F.; Priola, E.; Minero, C.; Nervi, C.; Gobetto, R. A Local Proton Source in a [Mn(bpy-R)(CO)<sub>3</sub>Br]-Type Redox Catalyst Enables CO<sub>2</sub> Reduction Even in the Absence of Brønsted Acids. *Chem. Commun.* **2014**, 50 (93), 14670–14673.
- (33) Munch, J. H.; Gutsche C. D. *P-Tert-butylcalix[8]arene Synthesis*. *Org. Synth.* 1990, 68, 242.
- (34) Crabtree, R. H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2005.
- (35) Sampson, M. D.; Nguyen, A. D.; Grice, K. A.; Moore, C. E.; Rheingold, A. L.; Kubiak, C. P. Manganese Catalysts with Bulky Bipyridine Ligands for the Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide: Eliminating Dimerization and Altering Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (14), 5460–5471.

## 8. Anexos

Tabla A1. Resultados de la reducción de CO<sub>2</sub> de los catalizadores de manganeso revisados en la literatura.

Electrocatalizador	Estructura	Referencia	Ácido de Brönsted	E (V vs Fc <sup>+</sup> /Fc)	$\rho_{\text{CO}}$ (%)	Otros productos (%)
Mn(bpy)(CO) <sub>3</sub> Br			H <sub>2</sub> O	-1.7	85	H <sub>2</sub> , (15)
Mn(dmbpy)(CO) <sub>3</sub> Br		28	H <sub>2</sub> O	-1.7	100	-
Mn( <sup>t</sup> Bubpy)(CO) <sub>3</sub> Br		29	MeOH	-2.2	100	-
Mn(mesbpy)(CO) <sub>3</sub> Br		30	MeOH	-2.2	98	2
Mn(OHbpy)(CO) <sub>3</sub> Br		31	-	-2.18	70	H <sub>2</sub> , (15) HCOOH (22)

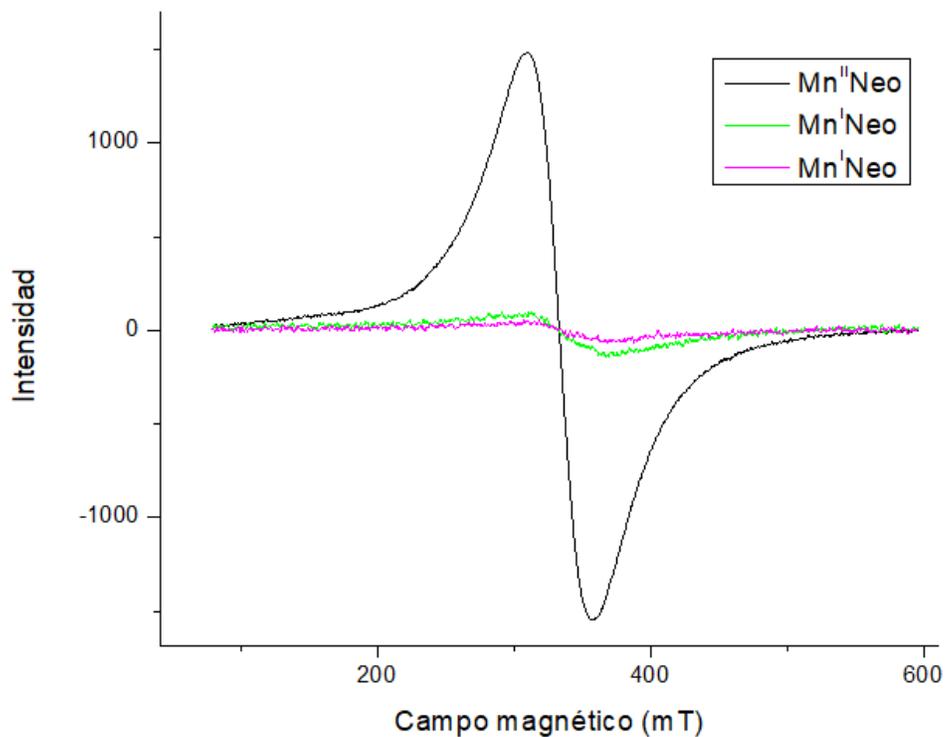


Figura A1. Espectros de EPR de **MnNeo** en estado sólido (línea verde) en EtOH a temperatura ambiente (rosa) y **Mn<sup>II</sup>Neo** [Mn(**Neo**)(OTf)<sub>2</sub>] en estado sólido (negro).

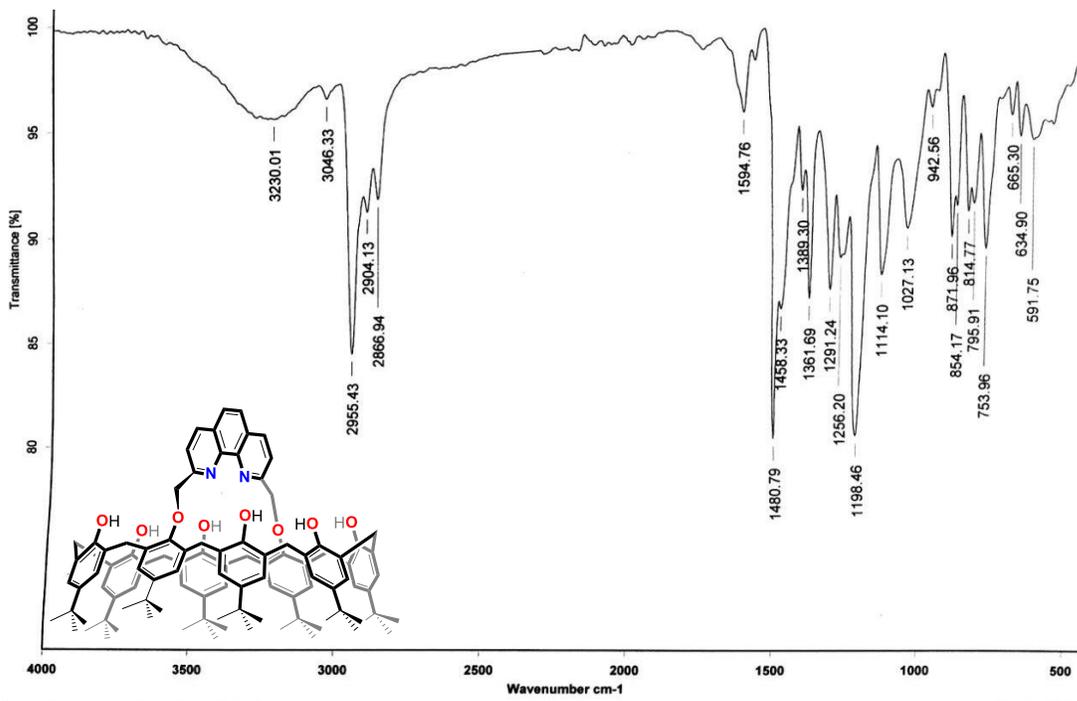


Figura A2. Espectro de IR de **C8fen** en KBr.

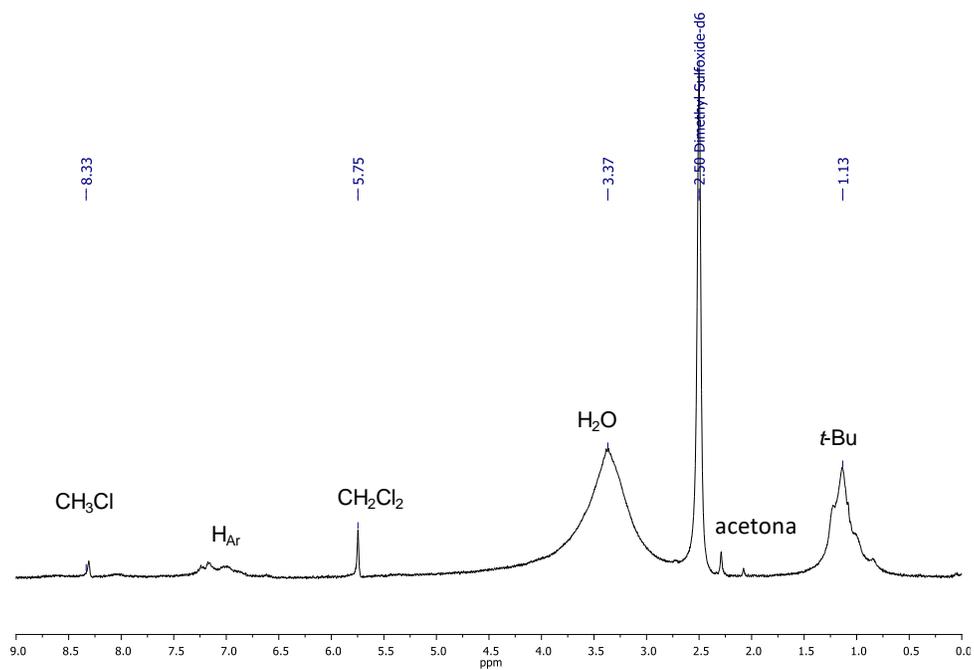


Figura A3. Espectro de <sup>1</sup>H RMN de **MnC8fen** en DMSO-*d*<sub>6</sub> a 25 °C y 300 MHz.

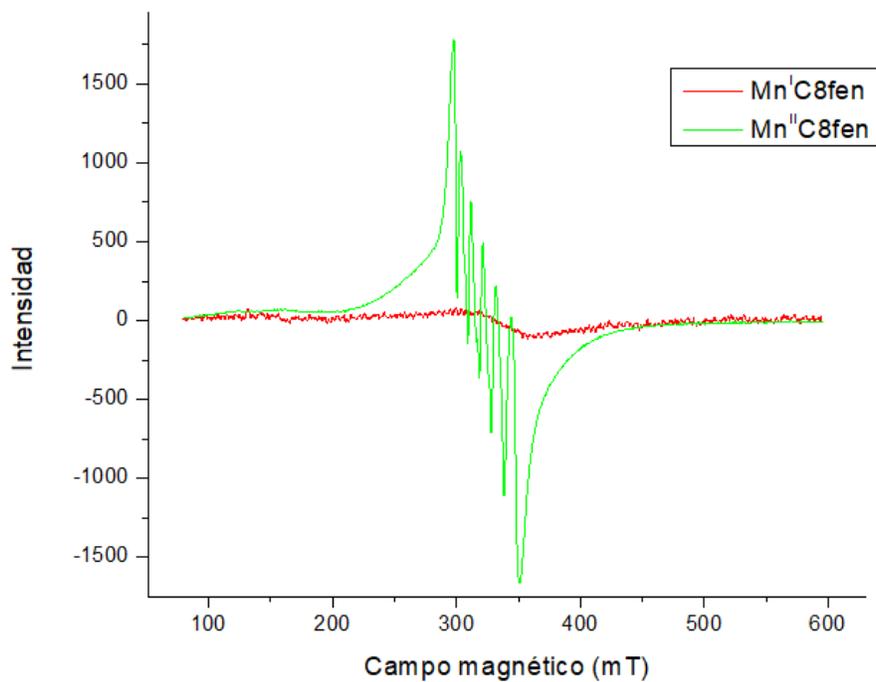
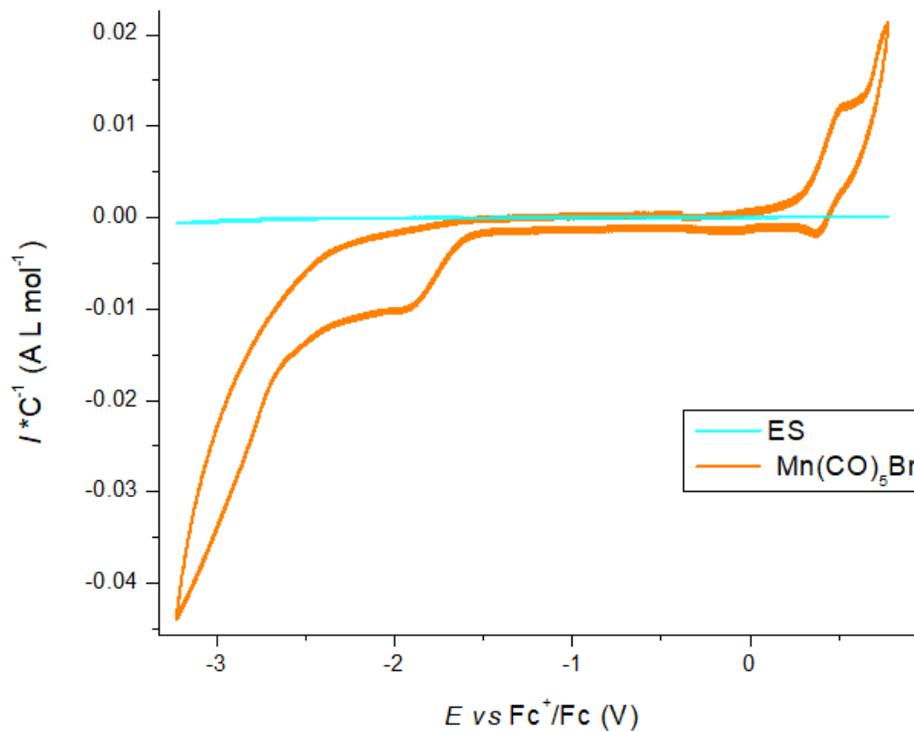
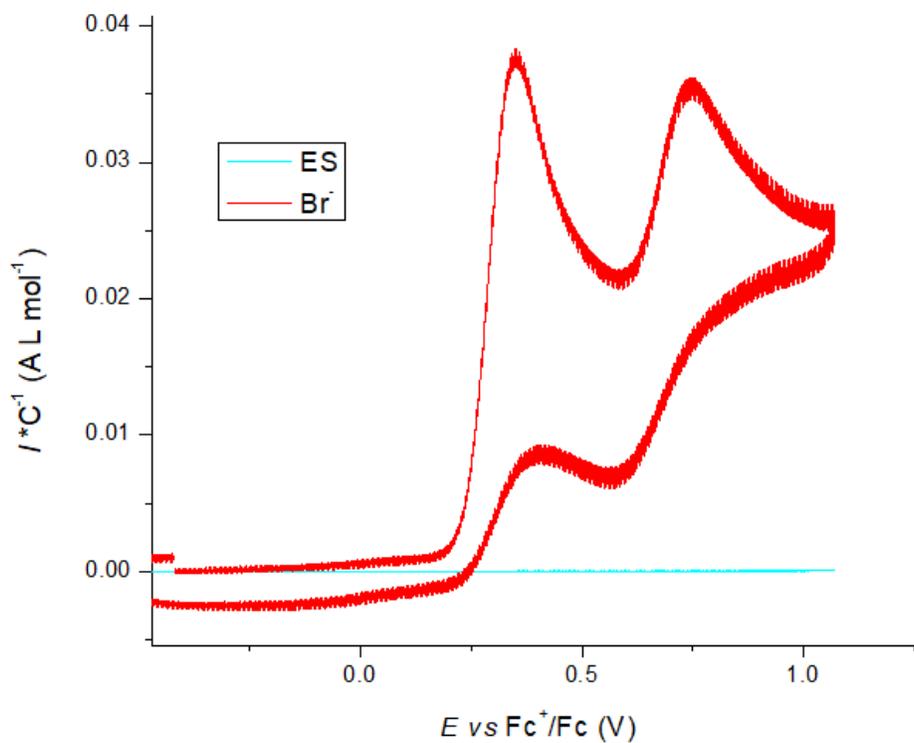


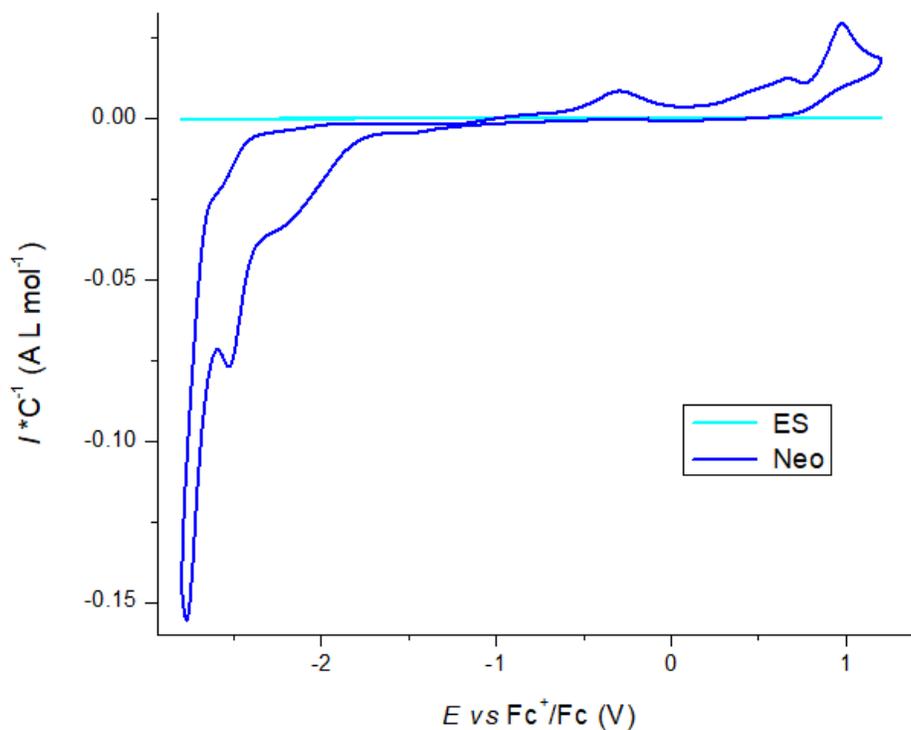
Figura A4. Espectros de EPR de **MnC8fen** (línea roja) y Mn<sup>II</sup>C8fen [Mn(**C8fen**)(OTf)<sub>2</sub>] (verde) en THF a temperatura ambiente.



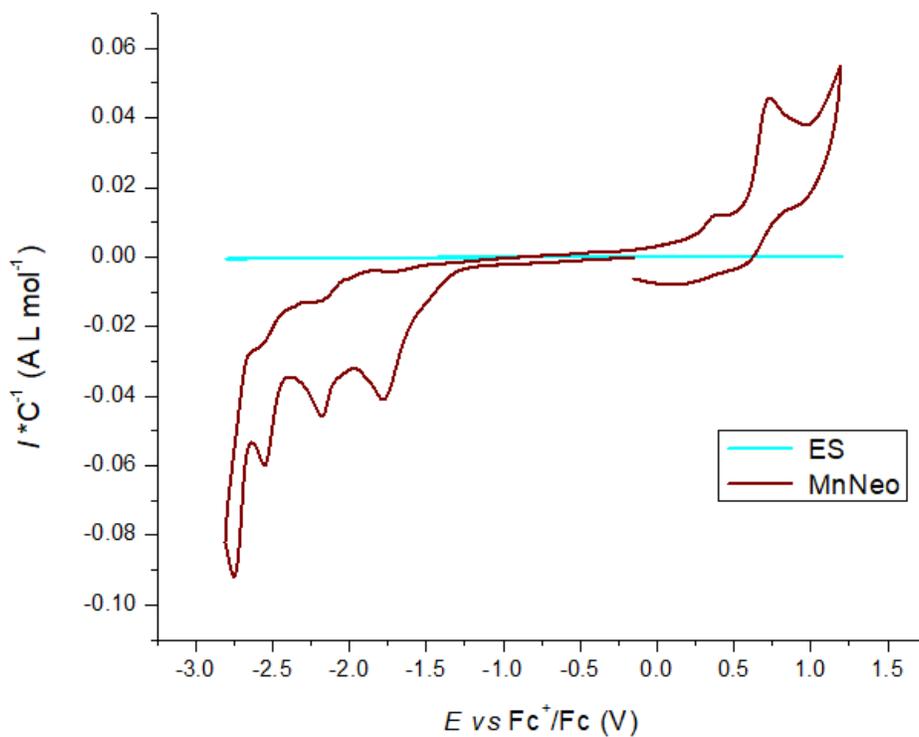
A5. Voltamperograma de  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$  0.1 M en THF bajo atmosfera de nitrógeno y  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  como electrolito soporte.



A6. Voltamperograma de  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  0.1 M en  $\text{CH}_3\text{CN}$  bajo atmosfera de nitrógeno y  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  como electrolito soporte.



A7. Voltamperograma de Neocuproina 0.1 M en THF bajo atmosfera de nitrógeno y  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  como electrolito soporte.



A8. Voltamperograma de **MnNeo** 0.1 M en THF bajo atmosfera de nitrógeno y  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  como electrolito soporte.