



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**DISEÑO Y ESTUDIO DE CATALIZADORES SUPRAMOLECULARES
DE Ni(II) BASADOS EN LIGANTES DERIVADOS DE
CALIX[8]ARENO**

**TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS**

PRESENTA
M. en C. CARLOS ABRAHAM REYES MATA

TUTOR
Dr. IVAN CASTILLO PÉREZ
INSTITUTO DE QUÍMICA

COMITÉ TUTOR
Dr. JUVENTINO GARCÍA ALEJANDRE
FACULTAD DE QUÍMICA
Dr. ANATOLI IATSIMIRSKI
FACULTAD DE QUÍMICA



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

Presidente	Dr. Juventino García Alejandre	Instituto de Química, UNAM
Vocal	Dr. José Federico del Río Portilla	Instituto de Química, UNAM
Vocal	Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez	Universidad Aut. del Edo. de Hidalgo
Vocal	Dra. Claudia Paola Gómez-Tagle Chávez	Facultad de Química, UNAM
Secretario	Dra. Ana Sofía Varela Gasque	Instituto de Química, UNAM

Sitio donde se desarrolló el trabajo de tesis:

Instituto de Química de la UNAM, bajo la dirección del Dr. Ivan Castillo Pérez.

Tutor: Dr. Ivan Castillo Pérez

Sustentante: M. en C. Carlos Abraham Reyes Mata

AGRADECIMIENTOS

A la **Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM)** y al **Instituto de Química**, por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios de doctorado.

Al **CONACyT** por otorgarme la beca 308307 para realizar mis estudios de doctorado, así como al proyecto **CONACyt A1-S-8682** por el apoyo financiero para realizar la investigación.

Al **Dr. Ivan Castillo Pérez** por brindarme su apoyo y su asesoría en todo momento.

Al **Personal Técnico, Académico y Administrativo** del Instituto de Química, por su labor.

A mis **Compañeros y Amigos** del laboratorio por su apoyo, consejos y confianza.

Al **Jurado Asignado** por sus observaciones que contribuyeron a la mejora del presente trabajo.

*A mis Padres y Hermanos, por el apoyo que me han
brindado en todo momento para lograr este sueño.*

COMITÉ TUTOR

Dr. Ivan Castillo Pérez

Dr. Juventino García Alejandre

Dr. Anatoli Iatsimirski

COMITÉ TUTOR AMPLIADO

Dr. Vojtech Jancik

Dra. Patricia Guadarrama

ARTÍCULO PUBLICADO

Calix[8]arene-based Ni(II) complexes for electrocatalytic CO₂ reduction

Reyes-Mata, C. A., Castillo, I., *Inorganica Chim. Acta*, **2020**, 507, 119607-119612.

Parte de este trabajo se presentó en el congreso “15th International Conference on Calixarenes”, en la modalidad de cartel con el nombre “**Design and study of Ni(II) supramolecular catalysts based on ligands derived from calix[8]arene**” llevado a cabo en Cassis, Francia del 10 al 14 de junio de 2019.

Contenido

LISTA DE ABREVIATURAS.....	9
RESUMEN.....	11
1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES.....	12
1.1 INTRODUCCIÓN.....	13
1.1.1 NÍQUEL.....	14
1.1.2 REDUCCIÓN ELECTROCATALÍTICA DE CO ₂	16
1.1.3 QUÍMICA SUPRAMOLECULAR.....	20
1.1.4 CALIXARENOS.....	24
1.2 ANTECEDENTES.....	27
1.2.1 CALIXARENOS COMO CAVITANDOS.....	27
1.2.2 CALIXARENOS FUNCIONALIZADOS Y SUS COMPLEJOS METÁLICOS.....	29
1.2.3 CALIXARENOS COMO NANORREACTORES.....	32
2. HIPÓTESIS Y OBJETIVO.....	40
2.1 HIPÓTESIS.....	41
2.2 OBJETIVO.....	41
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	42
3.1 MATERIALES Y REACTIVOS.....	43
3.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN.....	43
3.2.1 SÍNTESIS DEL PRECURSOR BROMADO, 2,9-BIS(BROMOMETIL)-1,10-FENANTROLINA (NeoBr).....	44
3.2.2 SÍNTESIS DE 1,5-[2,9-BIS(METILEN)-1,10-FENANTROLINA]-p-TERBUTILCALIX[8]ARENO (L ^{1,5}).....	45
3.2.3 SÍNTESIS DE SÍNTESIS DE 1,5-[2,9-BIS(METILEN)-1,10-FENANTROLINA]-[2,3,4,6,7,8-HEXAMETIL]-p-TERBUTILCALIX[8]ARENO (L ^{1,5} Me).....	46
3.2.4 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS L ^{1,5} NiCl ₂ Y L ^{1,5} Ni(OAc) ₂	47
3.2.5 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS L ^{1,5} MeNiCl ₂ Y L ^{1,5} MeNi(OAc) ₂	48
3.2.6 SÍNTESIS DE COMPLEJOS NeoNiCl ₂ Y NeoNi(OAc) ₂	49
3.3 PRUEBAS CATALÍTICAS.....	50
3.3.1 REDUCCIÓN DE CO ₂	50
3.3.2 ACOPLAMIENTOS CRUZADOS C—N.....	51
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	52
4.1 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.....	53
4.2 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROMETRÍA DE MASAS.....	58

4.3 CARACTERIZACIÓN POR RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^1H	61
4.4 ELECTROQUÍMICA	66
4.4.1 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA DE LOS LIGANTES Neo, $\text{L}^{1,5}$, $\text{L}^{1,5}\text{Me}$	66
4.4.2 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA DE LOS COMPLEJOS LNiX_2 ($\text{L} = \text{Neo}$, $\text{L}^{1,5}$, $\text{L}^{1,5}\text{Me}$; $\text{X} = \text{Cl}$, OAc)	67
4.4.3 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA BAJO ATMÓSFERA DE CO_2	71
4.4.4 ACOPLAMIENTOS CRUZADOS C—N	82
5. CONCLUSIONES	90
ANEXOS	93
BIBLIOGRAFÍA	103

LISTA DE ABREVIATURAS

RMN ¹ H	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
δ	Desplazamiento químico
ppm	Partes por millón
s	Singulete
d	Doblete
m	Multiplete
t-Bu	Ter-butilo
Ar	Aromático
DART	Direct Analysis in Real Time
FAB	Fast Atomic Bombardment
IR	Espectroscopía de infrarrojo
mmol	Milimol
mL	Mililitro
M	Concentración molar

p.f. **Punto de fusión**

°C **Grados Celsius**

E_{1/2} **Potencial de media onda**

THF **Tetrahidrofurano**

MeOH **Metanol**

RESUMEN

Los sistemas supramoleculares basados en calixarenos representan una alternativa como catalizadores, principalmente en procesos de polimerización, sobretodo los calixarenos de 4 y 6 unidades, de los cuales se encuentra un gran número de trabajos reportados en la literatura, no así con el calix[8]areno del cual solo hay algunos trabajos sobre su uso como catalizador, con el centro metálico orientado hacia el exterior de la cavidad.

Durante este trabajo se sintetizaron complejos de Ni(II) con los ligantes basados en calix[8]areno, **L^{1,5}**, **L^{1,5}Me**, así como el análogo molecular, **Neo**. El fragmento de neocuproina con el que se funcionalizó el calix[8]areno permite llevar a cabo la coordinación endo del átomo de níquel, lo que significa que se encuentra confinado dentro de la cavidad del calixareno permitiendo que funcione como un nanorreactor al albergar dentro distintas moléculas que interactúen con el centro metálico.

Se estudió la actividad catalítica de estos complejos hacia la reacción de reducción de CO₂, así como la reacción de acoplamiento C-N. Los complejos con los ligantes calixareno mostraron una actividad marcadamente mayor que sus análogos moleculares, mostrando la influencia positiva de la cavidad y su capacidad de albergar sustratos, permitir su interacción y posterior formación de productos.

1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

1.1 INTRODUCCIÓN

La preocupación de los científicos por lograr procesos químicos que sean más amigables con el medio ambiente, así como poder transformar los gases de efecto invernadero en compuestos químicos con valor agregado, ha conducido a la búsqueda de catalizadores que presenten una actividad catalítica óptima. Dentro de estos intentos, la química supramolecular ha jugado un papel muy importante, específicamente la química anfitrión-huésped. Moléculas que forman una cavidad pueden hospedar en su interior diferentes moléculas permitiendo que estas interactúen entre sí y puedan formar productos, en pocas palabras, funcionan como nanorreactores.

Moléculas como ciclodextrinas, curcubiturilos y los propios calixarenos, han sido ampliamente estudiados con el propósito de explorar sus propiedades estructurales y catalíticas en una gran diversidad de procesos^{1,2,3}. De estos tres, los calixarenos son los que se ha explorado menos su naturaleza, siendo usados principalmente para catalizar reacciones de polimerización y como estabilizadores de nanopartículas. Muchas enzimas y catalizadores presentan al menos un centro metálico que es el responsable de la actividad catalítica de estos compuestos. En cuanto a los calixarenos, la funcionalización de estas moléculas es un tópico importante que permite incrementar la variedad de procesos en los que pueden participar. En la literatura se encuentran reportados estudios con metales como paladio^{4,5}, platino⁵, cobre⁶, zinc⁷ y níquel⁸ coordinados a calixarenos funcionalizados con distintos grupos. En nuestro grupo de investigación se ha trabajado con calix[8]areno funcionalizado con un grupo fenantrolina y coordinado hacia cobre actuando como catalizador en reacciones de acoplamiento C—N, observándose mejor actividad comparada con su análogo molecular y, debido a la cavidad la cual aísla a los sustratos del medio. El proceso arroja rutas de reacción y selectividad distintos a los esperados para la tendencia cuando se llevan a cabo los mismos procesos sin la presencia de un contenedor molecular.

1.1.1 NÍQUEL

El níquel es un metal que se encuentra en pequeñas cantidades en la corteza terrestre, principalmente en minerales y en restos de meteoritos. Ha sido usado desde el siglo IV a.C., sin embargo, fue descubierto como elemento hasta el año 1751 por el químico sueco Baron Axel Frederick Cronstedt al intentar obtener cobre de un mineral que, previamente, había sido descubierto en minas de Alemania y que habían nombrado como kupfernickel (actualmente se le conoce como niquelina); al no poder obtener cobre de este mineral, si no un metal duro, brillante y blanquecino, Cronstedt decide nombrarlo “níquel”. Al inicio los científicos de la época no aceptaban que se tratase de un nuevo elemento, hasta que, en 1775, Torbern Bergman lo demostró al obtener de la niquelina una muestra suficientemente pura del metal. La actividad catalítica del níquel ha sido ampliamente estudiada desde el siglo XIX. Paul Sabatier, químico francés ganador del Premio Nobel de Química en 1912, realizó en 1922 un estudio detallado de la actividad catalítica de este metal, mencionando que su actividad es comparable a un “caballo energético” debido a la dificultad de controlarlo y de que realice un trabajo confiable⁹. Sus trabajos fueron la base para entender a este metal y permitieron el desarrollo de nuevos sistemas catalíticos basados en níquel. En presencia de nucleófilos, como compuestos organometálicos, podemos encontrar muchos estudios reportados en la literatura donde se ha utilizado al níquel como catalizador, por ejemplo: la reacción de Kumada-Corriu¹⁰, la primera reacción de acoplamiento cruzado que fue reportada; así mismo las reacciones de Susuki-Miyaura¹¹, Negishi¹² y Hiyama¹³.

El grupo de Ananikov¹⁴ reportó en 2015 un estudio sobre las propiedades del níquel como catalizador frente a los otros metales del grupo 10, como son paladio y platino, para poder explicar la gran actividad catalítica del níquel para las reacciones de acoplamiento cruzado previamente mencionadas. Ya que involucra la formación y ruptura de un enlace M—C, comparan las energías de disociación del propio enlace C—C (87.34 kcal/mol) con los respectivos enlaces Ni—C (35-51 kcal/mol), Pd—C (48-55 kcal/mol) y Pt—C (60-55 kcal/mol). Así mismo, analizando las barreras de activación de los pasos fundamentales en el ciclo catalítico como lo son la adición

oxidativa y la eliminación reductiva para la formación de nuevos enlaces C—C, encontraron que, en el caso de níquel, hay una barrera de activación menor, incluso también en la formación de enlaces C—O y C—N¹⁵. Toda esta información nos indica la tendencia del níquel para reaccionar y para liberar especies formadas durante el ciclo catalítico explicando así la gran actividad catalítica mencionada anteriormente. Otra de las características importantes de los sistemas de níquel en general, es la accesibilidad hacia diversos estados de oxidación Ni⁰/Ni^I/Ni^{II}/Ni^{III}/Ni^{IV}, lo cual puede representar una ventaja en cuanto a que puede haber ciclos catalíticos novedosos que pueden ser modulados mediante la selección de diferentes ligantes. Sin embargo, esta accesibilidad a los diferentes estados de oxidación puede llevar a tener una contribución paramagnética del centro metálico, lo cual puede dificultar su caracterización por técnicas como resonancia magnética nuclear.

Dentro del campo de los sistemas biológicos, el papel que juega el níquel ha sido ampliamente estudiado. Hasta la fecha se han encontrado ocho enzimas importantes en los ciclos del carbono, nitrógeno y oxígeno, las cuales contienen níquel en su sitio activo¹⁶, siendo la monóxido de carbono deshidrogenasa (CODH) una de las más representativas¹⁷. Esta enzima presenta un sitio activo que consiste en un cúmulo de hierro/azufre, al cual se encuentra unido un átomo de níquel, el cual a su vez es asistido por un átomo de hierro para atrapar CO₂, obteniendo intermediarios como el que se muestra en la Figura 1, llevando finalmente a la síntesis de CO.

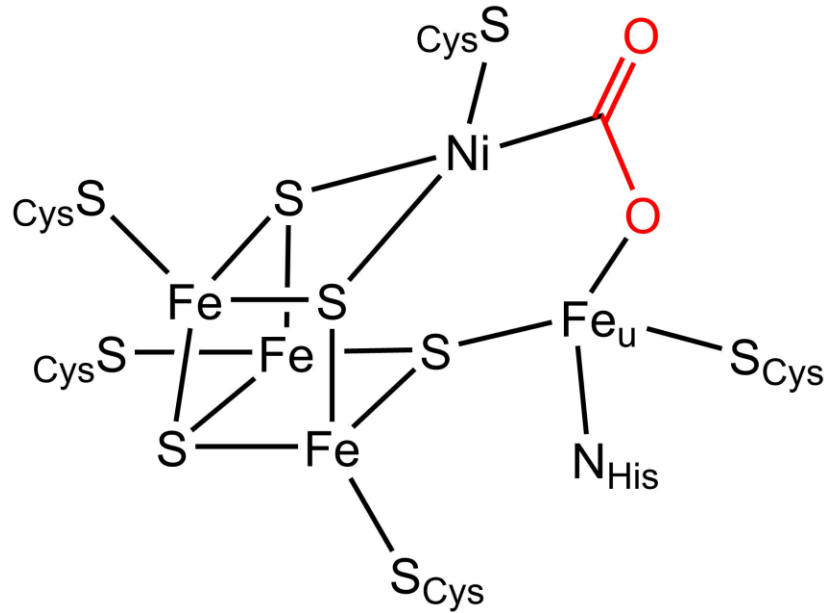


Figura 1. Sitio activo de la enzima CODH; His = histidina, Cys = cisteína.

1.1.2 REDUCCIÓN ELECTROCATALÍTICA DE CO₂

Es de conocimiento general la problemática que atraviesa el planeta en la actualidad debido al calentamiento global, potenciado por el aumento en las concentraciones de gases de invernadero en la atmósfera producto de la contaminación que los humanos hemos generado a lo largo del tiempo. Sin embargo, este problema ha recibido gran atención por parte de la comunidad científica, la cual ha estudiado y desarrollado diversos procesos para tratar de aminorar la concentración de estos gases.

A pesar de que el CO₂ se encuentra naturalmente en la atmósfera, su concentración ha aumentado considerablemente, en los últimos años, debido a las acciones humanas. La concentración de CO₂ reportada para el año 2019 fue de 409.8 ppm, un récord histórico comparado con las concentraciones de años anteriores. La tasa anual de aumento del dióxido de carbono atmosférico durante los últimos 60 años es, aproximadamente, 100 veces más rápida que los aumentos anteriores, incluso más rápida como la que ocurrió al final de la última glaciación hace 11.000-17.000 años. El desafío de la reducción de CO₂ radica en la propia naturaleza de la molécula, la cual es muy estable. Presenta una alta energía de disociación de enlace, aproximadamente 532 kJ/mol, por lo que es difícil poder activar esta

molécula. Sin embargo, como se mencionó en el punto anterior, la naturaleza lo realiza mediante la enzima monóxido carbono deshidrogenasa, la cual contiene níquel en su sitio activo. En el laboratorio, los químicos han desarrollado una amplia variedad de complejos de níquel con diferentes tipos de ligantes, sobre todo nitrogenados, los cuales los han probado como catalizadores para la transformación de CO₂ y así obtener compuestos con valor agregado, como CO, MeOH, ácido fórmico e, incluso, CH₄.

La reducción electroquímica de CO₂ puede producir diversos compuestos dependiendo del número de electrones y protones, que sean administrados al sistema. En la Tabla 1 se muestran algunos de los productos más importantes que se pueden obtener, los electrones y protones requeridos para cada caso, así como los potenciales, referenciados vs ENH, a los cuales ocurren estos procesos¹⁸.

Tabla 1. Productos de la reducción de CO₂ y sus potenciales.

REDUCCIÓN DE CO₂			
H⁺	e⁻	Producto(s)	Potencial vs ENH
2H ⁺	2e ⁻	CO + H ₂ O	-0.53 V
2H ⁺	2e ⁻	HCOOH	-0.61 V
4H ⁺	4e ⁻	HCOH + H ₂ O	-0.48 V
6H ⁺	8e ⁻	CH ₃ OH + H ₂ O	-0.38 V
8H ⁺	8e ⁻	CH ₄ + 2H ₂ O	-0.24 V

Los procesos que requieren menos protones y electrones es la formación de monóxido de carbono y ácido fórmico, aunque este último requiere de un mayor potencial. Por otro lado, la formación de metano, a pesar de ocurrir a un potencial menos negativo, requiere de 8 protones y 8 electrones, haciendo que sea más difícil de ocurrir.

La electroquímica es aquella área de la química que trata sobre la relación entre la energía eléctrica y sistemas químicos. Representa un área de gran importancia debido a sus alcances, permitiéndonos realizar una gran variedad de procesos como el almacenamiento de energía, lo cual puede contribuir a disminuir las

emisiones de CO₂ al ambiente; la electrosíntesis en química orgánica que nos permite llevar a cabo la obtención de compuestos en una celda electroquímica y la electroquímica analítica para estudiar analitos en disolución¹⁹.

Los principios teóricos de la electroquímica se basan en la máxima de que, si algo se oxida, algo se tiene que reducir, garantizando así la neutralidad del sistema, conociéndose individualmente a cada uno de estos procesos como “semirreacciones”, las cuales pueden llevarse a cabo en disolución o en estado sólido. Enfocándonos en el primero, se necesita de una celda electroquímica, las cuales están compuestas de electrodos que, a su vez, están hechos de materiales conductores de electricidad. Estos electrodos son sumergidos en una disolución compuesta de un electrolito soporte como NBu₄PF₆, y el compuesto de interés. Es en la interfase entre la disolución de electrolito y la superficie de los electrodos donde se van a llevar a cabo las semirreacciones. Esta configuración de dos electrodos, que es la más común, nos permite tener dos tipos de celda electroquímica:

- Celda voltaica: En esta celda se genera una energía eléctrica producto de la transformación de la energía química almacenada en los analitos. Esta energía eléctrica puede ser almacenada, siendo este el principio de las baterías.
- Celda electrolítica: Se le suministra corriente eléctrica al sistema para producir el proceso redox. Útil para transformar químicamente las especies.

Ahora bien, dentro de la electroquímica podemos encontrar diferentes técnicas como lo son la coulometría, potenciometría y la voltamperometría. Podemos definir a grandes rasgos cada una de ellas:

- Coulometría: En esta técnica se mide la carga total, expresada en culombios, que es consumida durante la conversión de un analito. Fue muy utilizada en el siglo XX y al día de hoy su principal aplicación es para la determinación de agua mediante el método Karl Fischer.
- Potenciometría: Se basa en la medida de la diferencia de potencial entre un electrodo indicador, el cual cuenta con una membrana selectiva de iones, y un electrodo de referencia, ambos electrodos se sumergen en una solución

y conectados a un voltímetro. El ejemplo más representativo es el medidor de pH, donde el electrodo indicador mide la concentración de iones H^+ .

- Voltamperometría: Se aplica un potencial dependiente del tiempo a una celda electroquímica y se mide la corriente que se genera. Proporcionando información sobre, por ejemplo, los procesos de oxidación-reducción de una muestra. Aquí encontramos la voltamperometría cíclica donde la corriente se mide haciendo un barrido, de positivo a negativo y de negativo a positivo, entre los límites elegidos de potencial. Representa una herramienta muy importante en el campo de la catálisis.

La voltamperometría cíclica utiliza una configuración de celda de tres electrodos:

- Electrodo de trabajo: Es donde se lleva a cabo el proceso a estudiar. A través de este electrodo se aplica el potencial deseado, dependiendo de ello puede actuar como ánodo o cátodo. Se pueden encontrar elaborados de oro, plata, platino, carbón vítreo o gota de mercurio.
- Electrodo de referencia: Tiene un potencial bien definido y se utiliza como punto de referencia para medir el potencial de otros electrodos. Existen diferentes electrodos como el electrodo de calomelanos (SCE), electrodo estándar de hidrógeno (SHE) y el electrodo de Ag/AgCl.
- Contraelectrodo: Alambre de platino. El propósito de este electrodo es cerrar el circuito y permitir que fluya la carga.

Las gráficas obtenidas en esta técnica se denominan voltamperogramas y muestran el potencial aplicado (E), en el eje X, contra la corriente (i) que se produce, en el eje Y. La Figura 2 muestra una representación de un voltamperograma donde la flecha indica el sentido en el que fue medido, en este caso, de acuerdo a la convención de la IUPAC, es en sentido catódico. Esto quiere decir que en la parte de abajo aparecen las reducciones, mientras que, al regreso de la medición, en la parte de arriba se observan los procesos de oxidación. Si el pico anódico (E_{pa}) y el pico catódico (E_{pc}) tienen una separación de alrededor 59 mV, se dice que es un proceso reversible, lo que indica que el compuesto de interés es estable hacia la reducción y puede ser reoxidado a la vuelta de la medición.

Un parámetro muy importante que se puede sacar de estos voltamperogramas es el potencial de media onda ($E_{1/2}$), el cual es característico para cada especie y dependiente del electrolito soporte en el que se lleve a cabo el experimento. Se obtiene tomando varias mediciones a diferentes velocidades de barrido, de cada uno de los voltamperogramas obtenidos se toma el valor medio entre el pico anódico (E_{pa}) y el pico catódico (E_{pc}), como se muestra en la Figura 2. Posteriormente se promedian estos valores para obtener un solo valor de $E_{1/2}$ general^{20,21}.

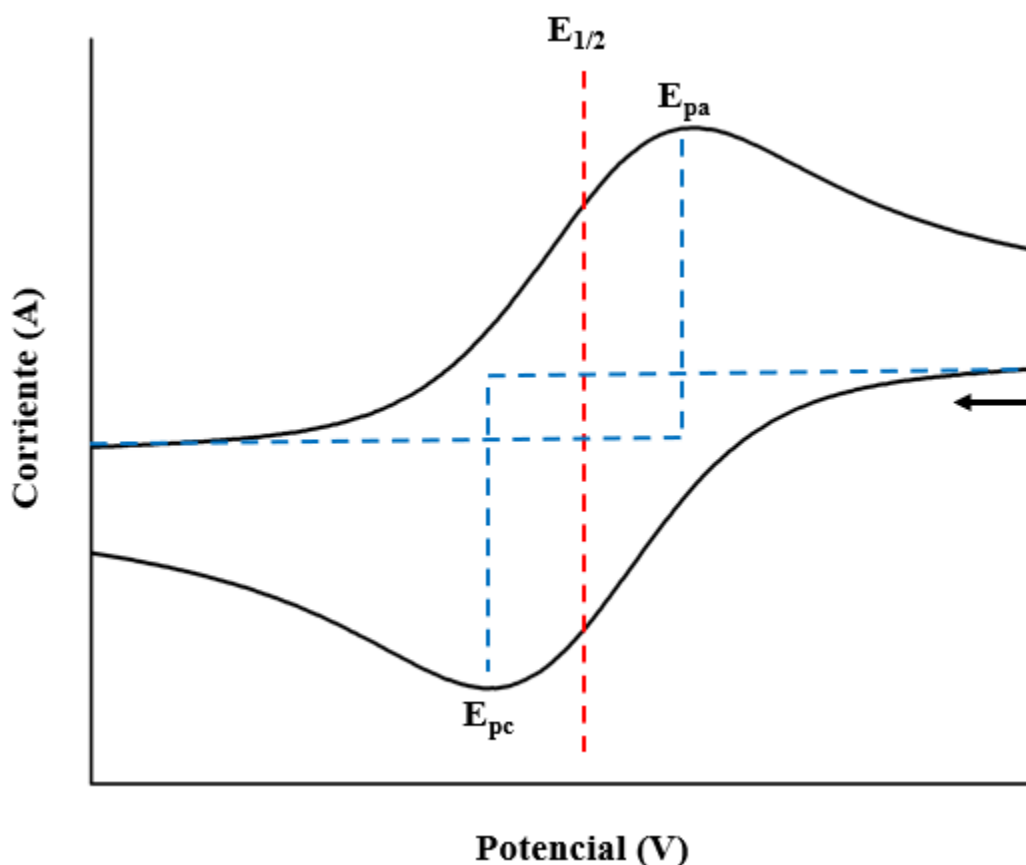


Figura 2. Representación de un proceso redox reversible y la determinación del potencial de media onda $E_{1/2}$ ¹⁴.

1.1.3 QUÍMICA SUPRAMOLECULAR

La química supramolecular es aquella que se enfoca en los sistemas químicos contruidos a partir del ensamble de componentes moleculares a través de interacciones débiles, es decir, no covalentes. Este tipo de interacciones son de

naturaleza electroestática y las más representativas que encontramos son el enlace de hidrógeno, las interacciones iónicas y las fuerzas de Van Der Waals²².

El enlace de hidrógeno ocurre cuando un átomo de hidrógeno que se encuentra unido a un átomo más electronegativo, denominado “átomo donador de enlace de hidrógeno” (D), forma una interacción débil con otro átomo electronegativo que presente un par de electrones libre, denominado “átomo aceptor de enlace de hidrógeno” (A) como se observa en la Figura 3a. Estos átomos electronegativos por lo regular, son oxígeno, nitrógeno o flúor. El ejemplo clásico de este enlace está presente en las moléculas de agua, donde los átomos de hidrógeno que están unidos covalentemente a un átomo de oxígeno, el cual es más electronegativo, forman enlaces de hidrógeno con los átomos de oxígeno de otras moléculas de agua vecinas. Este enlace es el causante del aumento de volumen del agua al congelarse, así de que presente menos densidad que en su estado líquido, esto debido a la coordinación mediante 4 enlaces de hidrógeno de cada molécula de agua, generando una estructura cristalina hexagonal, la cual presenta más espacio entre las moléculas de agua que el que existe en el estado líquido provocando los efectos antes mencionados²³.

Cuando dos átomos presentan una diferencia de electronegatividad alta, los electrones se encuentran alrededor del átomo más electronegativo, conociéndose como una interacción iónica. El ejemplo más representativo es NaCl, donde el átomo de cloro se “lleva” el electrón del sodio quedando con una carga negativa, mientras que el sodio presenta una carga positiva (Figura 3b).

Por otro lado, las fuerzas de Van Der Waals resultan de las fluctuaciones aleatorias en la distribución de los electrones en los átomos, por lo que se genera un dipolo eléctrico. Estas interacciones son las responsables de que moléculas no polares, que no pueden formar enlaces de hidrógeno ni interacciones iónicas presenten cohesión entre ellas. En el caso de moléculas polares también existen las fuerzas de Van Der Waals, sin embargo, su influencia es insignificante en comparación con la influencia que presentan los enlaces de hidrógeno o las interacciones electroestáticas. Ya que los átomos se repelen entre sí si están demasiado cerca, para que se considere que las moléculas presentan una interacción de Van Der

Waals debe haber un equilibrio entre las fuerzas de atracción y de repulsión, definido por el llamado radio de Van Der Waals que representa una medida de la nube electrónica que rodea el átomo. En la Figura 3c se muestra la representación de la interacción de Van Der Waals para la molécula diatómica, indicando el radio de Van Der Waals²⁴.

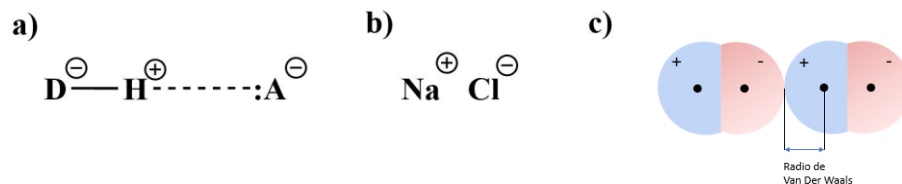


Figura 3. Representaciones de a) enlace de hidrógeno, b) enlace iónico, c) interacción de Van Der Waals.

A nivel biológico, estas interacciones juegan un papel muy importante. Por ejemplo, la molécula de ADN debe su estructura de doble hélice gracias a los enlaces de hidrógeno presentes en su estructura entre sus pares de bases. Otro aspecto a destacar de estas interacciones es que permiten a moléculas más grandes atrapar a moléculas más chicas en su interior, esta unión puede ser específica y reversible siendo esto la base de los procesos dinámicos en la química anfitrión-huésped.

Por supuesto que también encontramos este proceso en la naturaleza. Las enzimas, biomoléculas que actúan como catalizadores, son probablemente el mejor ejemplo de ello. A través del reconocimiento molecular, estas especies son capaces de distinguir una sola molécula entre miles en su sitio activo, generando el complejo enzima-sustrato. Esta excepcional selectividad está influenciada, entre otras cosas, por el ambiente químico que rodea al sitio activo^{25,26}.

En el sitio activo, el sustrato es convertido en productos, los cuales son liberados permitiendo al sitio activo interactuar con otra molécula de sustrato. Esta alta selectividad ha sido el principal objetivo para muchos grupos de investigación que buscan desarrollar catalizadores que se asemejen lo más posible a estos catalizadores naturales tan efectivos. A lo largo de los años, se han desarrollado una serie de compuestos que puedan emular el comportamiento de las enzimas, así como sus características estructurales. Los esfuerzos han llevado a moléculas

que presentan una cavidad, en la cual pueden alojar moléculas más pequeñas generando lo que se conoce como el *complejo anfitrión-huésped*, análogo al complejo enzima-sustrato. Ya que algunas enzimas presentan centros metálicos en sus sitios activos, los esfuerzos se han orientado en la obtención de complejos metálicos utilizando estas moléculas anfitrionas como ligantes, generando lo que se conoce como “nanorreactores”. (Figura 4).



Figura 4. Representación de la interacción de los sustratos dentro de un nanorreactor.

Las moléculas que han sido estudiadas en mayor proporción como nanorreactores son las ciclodextrina¹, curcubiturilos² y los calixarenos³, las estructuras de los dos primeros se muestran en la Figura 5. Las ciclodextrinas son oligosacáridos cíclicos compuestos por unidades de glucopiranosas unidas mediante enlaces α -(1,4). Se distinguen tres principales tipos de ciclodextrinas, designadas por las letras griegas α , β , y γ que corresponden a los ciclos de 6, 7 y 8 unidades de glucopiranosas y representan la familia de moléculas más estudiadas para su aplicación en distintos procesos²⁷. Los curcubiturilos, moléculas sintetizadas pocos años después del aislamiento de la primera ciclodextrina, están conformados por unidades de glicolurilos unidos mediante puentes metileno. Siendo los principales representantes de esta familia de macrociclos los de 5, 6 y 7 unidades de glicolurilos. Entre sus aplicaciones más importantes está como transportadores de fármacos²⁸.

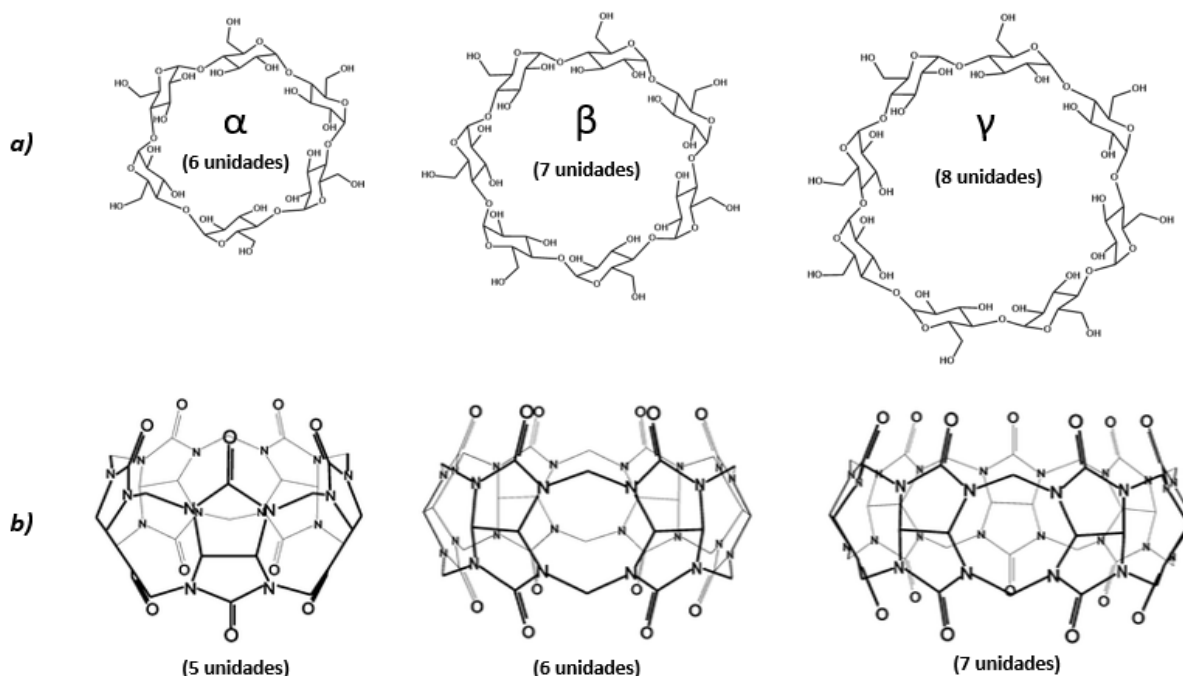


Figura 5. Estructuras de a) ciclodextrinas y b) cucurbiturilos.

Modular el ambiente químico alrededor de la cavidad de estas moléculas puede favorecer las interacciones entre las moléculas huésped y la molécula anfitriona, llevando al mejoramiento de la actividad catalítica. Se pretende que los reactivos entren en la cavidad, reaccionen, y den lugar a los productos para después ser liberados, dejando libre la cavidad para que el proceso se repita. Así, se aprovecha el espacio confinado que proporcionan estas moléculas para favorecer la interacción de los sustratos y estabilizar intermediarios, llevando a caminos de reacción distintos a aquellos observados para los catalizadores análogos moleculares que no cuentan con una cavidad.

1.1.4 CALIXARENOS

Este trabajo se enfoca en los calixarenos, moléculas cíclicas producto de la reacción de condensación entre fenoles *para*-sustituidos y formaldehído. Se pueden obtener calixarenos de diferentes tamaños, indicando el número de unidades fenólicas entre corchetes en medio de la palabra “calixareno”. De esta manera, podemos tener calix[4]areno, calix[5]areno, calix[6]areno, calix[8]areno y algunos otros calixarenos de mayor tamaño. Los más comunes, es decir, de los que más estudios se han

realizado con los calixarenos de 4, 6 y 8 unidades fenólicas, mostrados en la Figura 6.

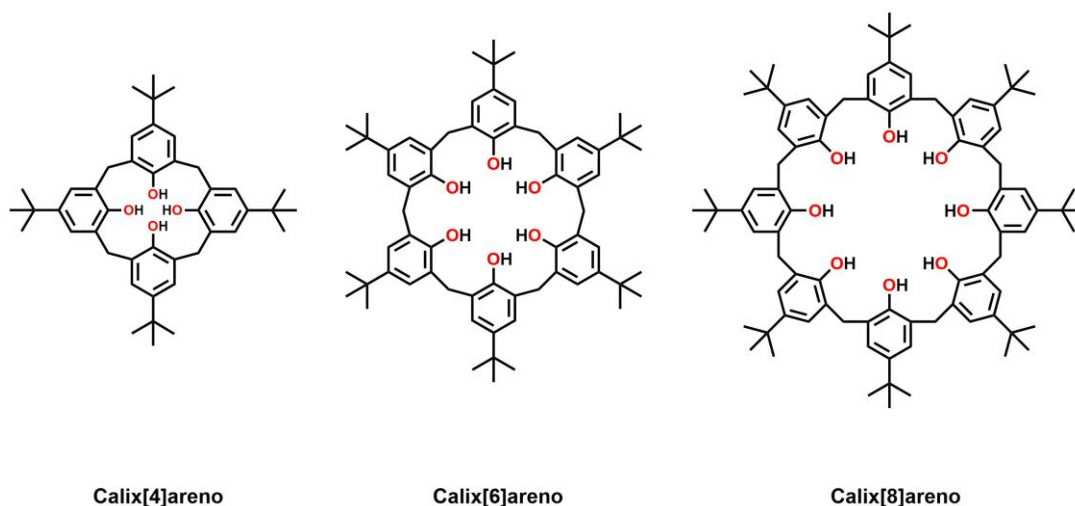


Figura 6. Representaciones de los principales p-ter-butilcalixarenos.

El nombre de estas moléculas se compone de la palabra “calix” debido a la conformación que presenta el miembro más pequeño de esta familia, es decir, el calix[4]areno, la cual se asemeja a la de un cáliz o una copa, como se muestra en la Figura 7; la palabra “areno” en el nombre de estas moléculas indica los anillos aromáticos que las componen²⁹.



Figura 7. La estructura de los calix[4]areno se asemeja a la de una copa.

Los grupos OH interaccionan entre sí mediante enlaces de hidrógeno de manera intraanular, mientras que los grupos hidrofóbicos se direccionan de manera

extraanular. Fue en 1955 que Cornforth³⁰ y colaboradores asignaron las cuatro conformaciones que el calix[4]areno puede presentar, y algunos años después Gutsche les asignó el nombre que llevan hasta ahora. En la Figura 8 se ilustra la representación de estas conformaciones, donde la denominada de “cono” presenta cuatro enlaces de hidrógeno que le confieren mayor estabilidad frente a las demás configuraciones.

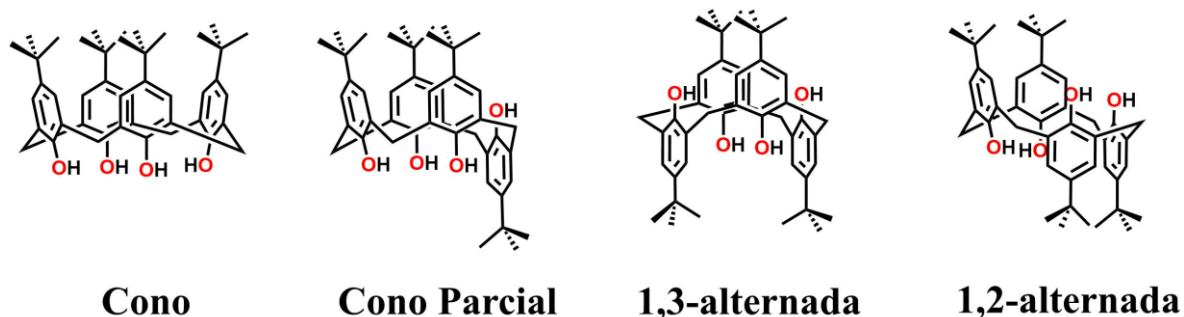


Figura 8. Representaciones de las conformaciones del p-terbutilcalix[4]areno.

Sin embargo, conforme se avanza en el número de unidades fenólicas, y por lo tanto en el tamaño de la cavidad, el número de conformaciones también aumenta debido al incremento en la movilidad de la molécula, así, de cuatro conformaciones para el calix[4]areno, pasamos a 16 conformaciones para el calix[8]areno.

Tridimensionalmente se pueden distinguir un anillo inferior y un anillo superior (Figura 9), los cuales pueden ser funcionalizados con una amplia gama de grupos dependiendo del proceso en el que se quieran emplear, así mismo, esta funcionalización permite que el calixareno mantenga una conformación específica.

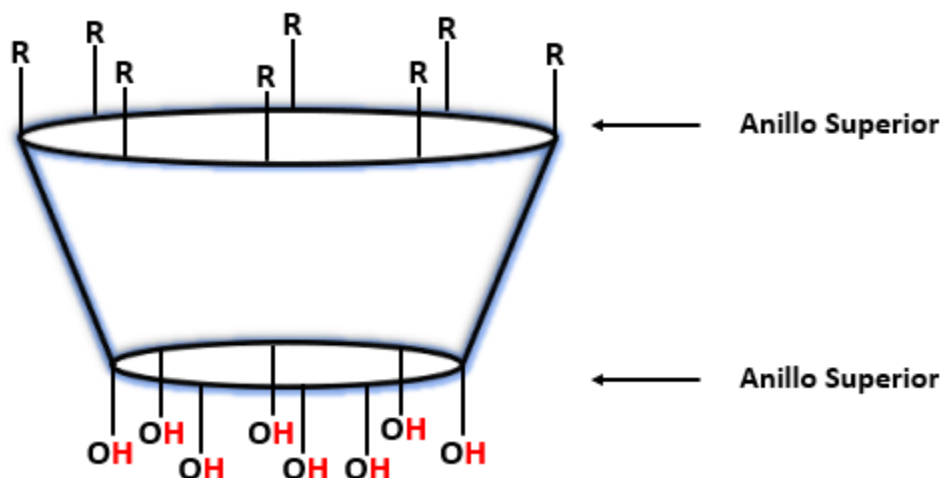


Figura 9. Anillos superior e inferior en la estructura de los calixarenos.

Esta posibilidad de funcionalizar ambos anillos con diferentes grupos ha proporcionado a los calixarenos de una destacable versatilidad y, como se mencionaba en el inciso anterior, los ha colocado cada vez más como protagonistas de múltiples trabajos actuando como ligantes supramoleculares coordinantes hacia diferentes centros metálicos, tratando de explotar su potencial como catalizadores. En la siguiente sección se abundará sobre los trabajos reportados en la literatura basados en complejos metálicos de calixarenos aplicados como catalizadores para diferentes reacciones.

1.2 ANTECEDENTES

Una búsqueda en Scifinder sobre el número de trabajos publicados para los calix[n]arenos más comunes ($n = 4, 6, 8$) arroja una gran diferencia entre la cantidad de artículos publicados que tratan sobre calix[4]areno, la cual triplica la cantidad de artículos del calix[6]areno y calix[8]areno juntos. Entre estos últimos, el calix[6]areno tiene un número de artículos ligeramente mayor respecto a los artículos del calix[8]areno.

1.2.1 CALIXARENOS COMO CAVITANDOS

La obtención de catalizadores metálicos con actividad y selectividad altas con ligantes supramoleculares, también llamados “cavitandos”, está condicionada en gran medida por la naturaleza de dicha cavidad. Dependiendo del tamaño y el

ambiente químico que proporcione, puede favorecer que el centro metálico presente modos y geometrías de coordinación que en otros ambientes serían inusuales, inherentemente se determinará el tamaño y naturaleza de las especies adicionales que podrán entrar en el cavitando y unirse al centro metálico.

En esa búsqueda constante de nuevos compuestos que puedan cumplir con las características que se necesitan para participar en la química de anfitrión-huésped, los calixarenos han sido de gran interés, y una gran cantidad de estudios de estas moléculas se encuentran reportados en la literatura. A pesar de que los primeros experimentos para su síntesis se remontan a finales de los 1800's, no fue hasta la década de 1970 que David C. Gutsche comenzó a sentar las bases, determinando la estructura y asignándoles nombre a estos compuestos³¹. En trabajos reportados a inicios de los años 80, Gutsche hizo mención sobre la capacidad para formar complejos de inclusión de la serie de *p*-ter-butilcalix[*n*]areno (donde *n* = 4, 5, 6, 7, 8). El *p*-ter-butilcalix[4]areno forma complejos con moléculas como cloroformo³², benceno³³, tolueno³⁴; *p*-ter-butilcalix[6]areno forma complejos con cloroformo y metanol³⁵, mientras que el *p*-ter-butilcalix[8]areno forma complejo con el cloroformo³³. Vale la pena remarcar la capacidad de retención en estos complejos de inclusión que reporta Gutsche, la cual varía dependiendo del tamaño de la cavidad, por ejemplo, el calixareno de 8 unidades pierde una molécula de cloroformo, proveniente del disolvente, después de algunos minutos a temperatura ambiente; mientras que los calixarenos de 4 y 6 unidades pierden sus moléculas de disolvente después de varias horas a alto vacío y altas temperaturas³⁵. Al poco tiempo de reportar estos trabajos, otros grupos de investigación se dieron a la tarea de explorar la naturaleza de los calixarenos e incluso ampliando la familia de estas moléculas variando el sustituyente en posición *para* de los anillos aromáticos. A finales de los años 80 se reportaron trabajos con calixarenos *para*-sustituidos, tanto con grupos *tert*butilos como con grupos sulfonatos, para atrapar cationes metálicos. El grupo de Shinkai³⁶ reportó en 1987 el uso de calix[6]areno *para*-sulfonado con el objetivo de atrapar UO_2^{2+} , encontrando que la constante de estabilidad para este complejo es significativamente mayor en comparación con las de otros cationes metálicos como Ni^{2+} , Zn^{2+} y Cu^{2+} , hecho que lo atribuye al esqueleto del calixareno.

Este se adapta a la geometría hexacoordinada para atrapar al fragmento UO^{2+} , mientras que no se adapta para la geometría cuadrada o tetraédrica que requieren los otros cationes. Por otro lado, en 1989 el grupo de Schwing³⁷ reportó el uso de *p*-terbutilcalixareno de 4 y 6 unidades para atrapar Ag^+ y Tl^+ , y determinaron sus constantes de estabilidad, encontrando nuevamente que son altas en comparación a otros cavitandos tales como los éteres corona.

1.2.2 CALIXARENOS FUNCIONALIZADOS Y SUS COMPLEJOS METÁLICOS

En estos primeros trabajos se emplearon calixarenos sin funcionalizar el anillo inferior, es decir, contaban con todos sus grupos OH. No pasó mucho tiempo para que los químicos centraran su atención en la funcionalización del anillo *endo*, sobretodo llevando a cabo una funcionalización completa, es decir todos los hidrógenos del grupo OH siendo reemplazados, en este caso, por derivados carboxílicos como acetatos. Esta funcionalización del anillo *endo* para formar ya sea el éster o éter correspondientes se hace con relativa facilidad, incluso de una manera regioselectiva. Uno de los primeros reportes de funcionalización regioselectiva que se reportó fue la obtención del tribenzoato del calix[4]areno³⁸; al tratarlo con bromuro de alilo, se funcionaliza el grupo OH remanente, el cual seguido de un tratamiento con una disolución etanólica de NaOH desplaza a los grupos benzoatos y produce el correspondiente monoéter del calix[4]areno (Figura 10).

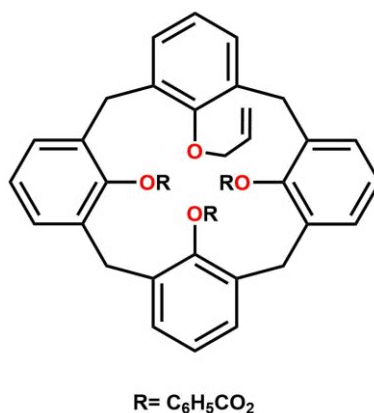


Figura 10. Primer ejemplo reportado sobre funcionalización regioselectiva de un calix[4]areno.

A inicios de los años 90, el grupo de Reinhoudt³⁹ reportó monoalquilaciones directas de calix[4]arenos usando un equivalente de K_2CO_3 o CsF como bases y exceso de alquilante, obteniendo rendimientos de moderados a buenos. Al utilizar dos equivalentes de K_2CO_3 como base para desprotonar los grupos OH, se logró obtener los compuestos difuncionalizados en las posiciones 1,3. Dicha regioselectividad se puede explicar gracias a la presencia de los enlaces de hidrógeno, después de la primera funcionalización, el grupo OH que será desprotonado es el que se encuentra en posición opuesta al primer OH funcionalizado, esto ya que la especie aniónica formada se encuentra estabilizada por los dos grupos OH restantes, como se observa en la Figura 11.

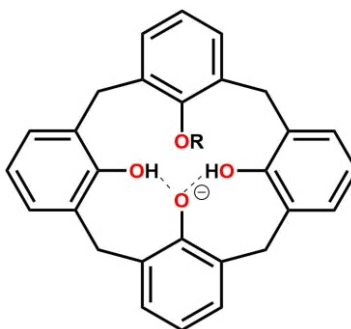


Figura 11. Intermediario de la funcionalización 1,3 del calix[4]areno.

Posteriormente se amplió la cantidad de ligantes para la funcionalización del anillo inferior, lo que llevo a ligantes más complejos, más grandes y, sobre todo, que permitieron la coordinación de distintos centros metálicos. La importancia de contar con uno o varios centros metálicos radica en que los esfuerzos de los químicos se centran en el objetivo de poder emular la actividad biológica de las enzimas, la cual depende en gran medida de la naturaleza del metal. De hecho, se ha llegado a calcular que un tercio de todas las enzimas que se conocen requieren de la presencia de los metales, de ahí que se conocen como metaloenzimas⁴⁰.

Cabe mencionar que el calixareno en sí mismo puede actuar como un ligante multidentado con sus respectivos átomos de oxígeno provenientes de los fenoles, además que los anillos aromáticos pueden funcionar como ligantes pi. El primer ejemplo de un calixareno coordinado a un metal de transición fue reportado por Pedersen y colaboradores, quienes obtuvieron una especie bimetálica de titanio con

un calix[8]areno, donde cada átomo de titanio mantiene un ligante isopropóxido unida a ellos en una orientación *endo*, es decir, dentro de la cavidad⁴¹, como se muestra en la Figura 12.

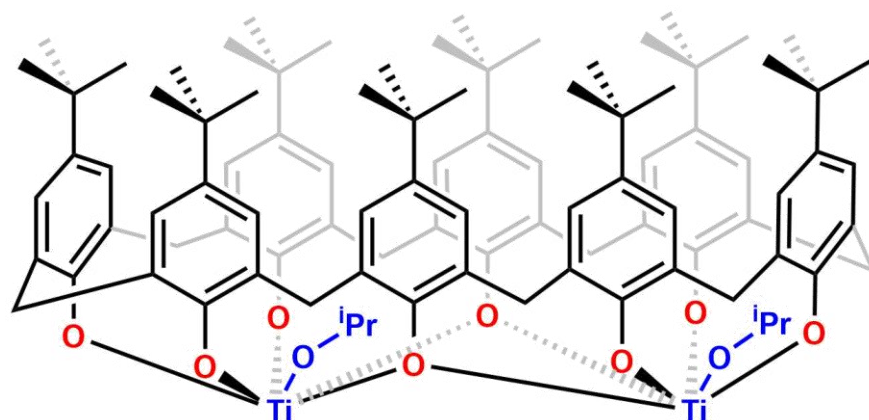


Figura 12. Primer ejemplo reportado de un calixareno coordinado hacia un metal de transición.

Varios ejemplos de este tipo se reportaron en consecuencia, tanto para calix[8]arenos como para calix[4]arenos. Floriani reportó una serie de complejos de calix[4]arenos con diferentes metales de transición como Ti⁴², W⁴³, y Mo⁴⁴. Dichos complejos presentan además fragmentos orgánicos como benzonitrilo y acetato, así como agua, coordinadas a los centros metálicos con orientación *endo*, es decir orientadas dentro de la cavidad del calixareno (Figura 13).

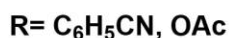
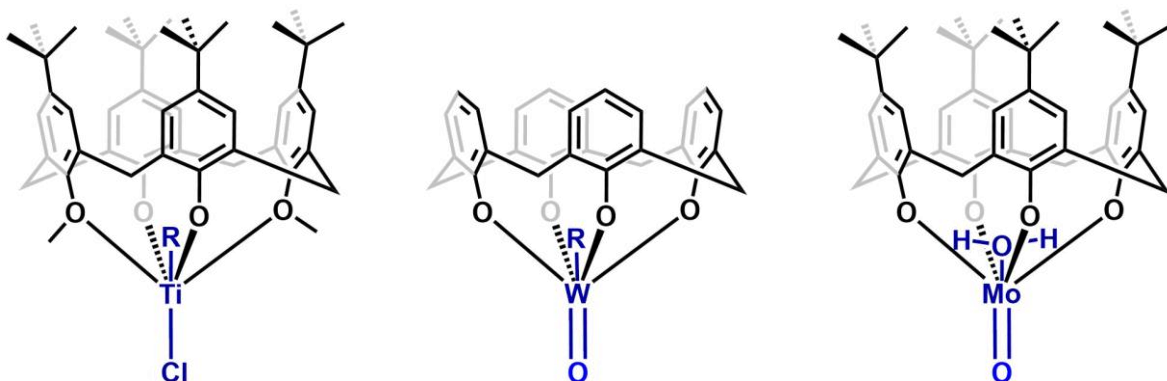
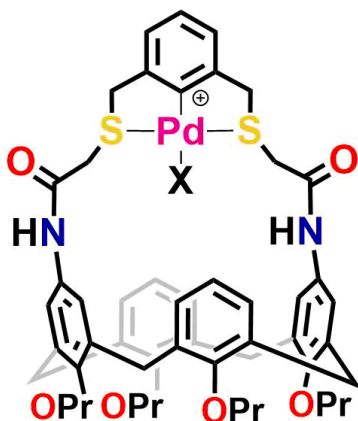


Figura 13. Complejos de calix[4]arenos con Ti, W y Mo.

Loeb y colaboradores fueron los primeros en reportar un complejo donde la posición del metal permite contener otra molécula dentro de la cavidad, pero a diferencia de los ejemplos anteriores, lo obtuvieron funcionalizando el calixareno a través del anillo superior con ligantes sulfurados. Estos compuestos permitieron contener dentro de la cavidad desde un cloruro hasta moléculas orgánicas como acetonitrilo y piridina (Figura 14)⁴⁵.



X= Cl, MeCN, piridina

Figura 14. Complejo de Pd con ligante funcionalizado de calix[4]areno, con el metal orientado hacia la cavidad.

1.2.3 CALIXARENOS COMO NANORREACTORES

Con el objetivo de acercarse a la actividad de las metaloenzimas, Reinaud informó una serie de elementos que se deben considerar para desarrollar sistemas biomiméticos. En su caso trataban de emular la actividad de enzimas mononucleares de cobre, por lo que requerían sistemas que les permitieran tener el cobre en estado de oxidación 1+, la especie activa. Los tres elementos que propone para diseñar un buen modelo biomimético son:

- Un ligante polidentado que permita coordinar el centro metálico, que además reproduzca la geometría y las propiedades químicas del sitio activo de las enzimas.

- Que se proporcione un ambiente adecuado para evitar la formación de especies binucleares.
- Un sitio vacante que permita la coordinación y el intercambio de un ligante externo.

Basado en estos elementos, reportaron la obtención de complejos de cobre usando calix[6]arenos trifuncionalizados en el anillo inferior con grupos nitrogenados como piridinas (Figura 15a) o imidazoles (Figura 15b). Por la naturaleza de estos ligantes, pueden contener el átomo de cobre dentro de la cavidad del calixareno y conservar un sitio vacante de coordinación para una molécula externa. El complejo en su estado de oxidación 2+ es capaz de aceptar moléculas como nitrilos, amidas, alcoholes y agua, mientras que el complejo en estado de oxidación 1+ no reacciona con moléculas donadoras de oxígeno, incluyendo el oxígeno molecular, a pesar de la oxidación rápida que se esperaría en otras condiciones para el Cu(I).

El estudio del comportamiento electroquímico de estos complejos mediante voltamperometría cíclica se realizó en una serie de disolventes, tanto coordinantes como no coordinantes, encontrando que la naturaleza del disolvente es crucial para poder obtener voltamperogramas adecuados, siendo los disolventes coordinantes como acetonitrilo la mejor opción. Esto se debe a que la presencia de una molécula de acetonitrilo unida al cobre e inmersa dentro de la cavidad ayuda a mantener la conformación propia del calixareno que permite que ocurran rearrreglos en su geometría de coordinación durante el proceso redox Cu(II)/Cu(I). El proceso redox es casi reversible, en comparación con lo que ocurre con ligantes menos impedidos estéricamente que permiten una movilidad más amplia del sistema, donde solo se observan señales de reducción irreversibles⁴⁶.

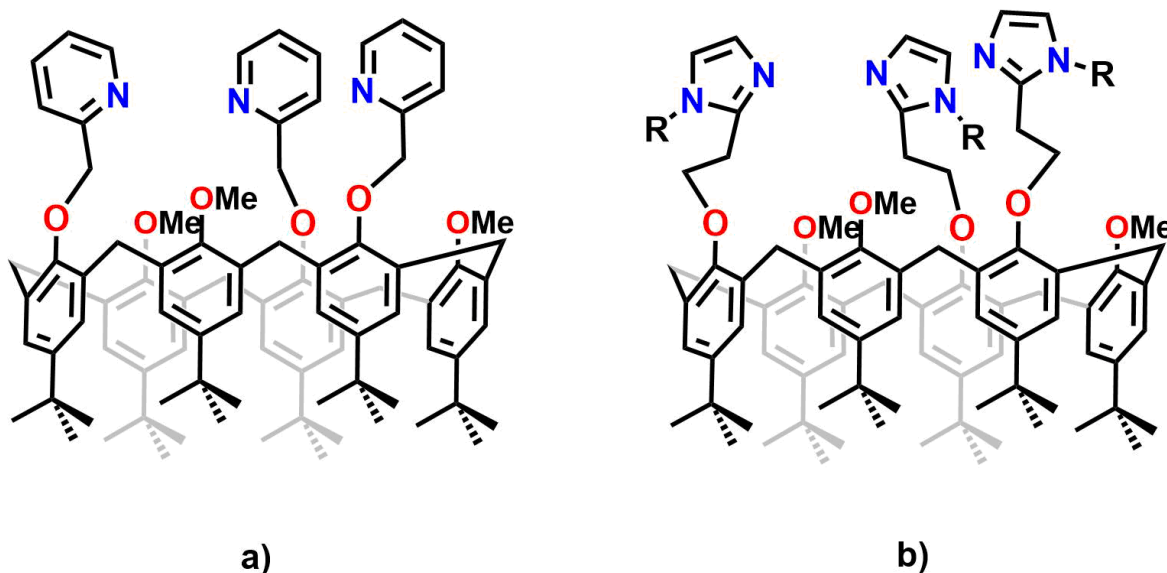


Figura 15. Calix[6]arenos funcionalizados con ligantes nitrogenados.

El mismo grupo de investigación amplió el alcance de su trabajo trasladando el uso de los calix[6]arenos funcionalizados con los fragmentos de imidazoles hacia la coordinación con otros metales como $\text{Co}^{(II)}$ y $\text{Ni}^{(II)}$. Al igual que en el caso con cobre, estos complejos fueron capaces de albergar moléculas orgánicas pequeñas, preferentemente acetonitrilo, unidas al centro metálico y a la vez encapsuladas en el interior de la cavidad del calixareno. Confirmando que estos ligantes son lo suficientemente flexibles para adaptarse a la geometría más estable dependiendo del centro metálico que se coordine. Sin embargo, los estudios de voltamperometría cíclica del complejo de níquel presentan solo una señal de reducción irreversible ya que el níquel en su estado de oxidación 1+ no fue estable con esos ligantes. Por lo que en el caso de Ni y Co estos ligantes derivados del calix[6]areno no fueron capaces de estabilizarlos en un número de oxidación diferente de 2+⁴⁷.

Nuestro grupo tiene particular interés en estudiar el efecto que puede ejercer la cavidad del calixareno sobre los procesos, encapsulando el centro metálico, en los párrafos anteriores se mostraron ejemplos donde la naturaleza del calixareno y de los grupos con los que fueron funcionalizados, ya sea en el anillo inferior o superior, permitieron orientar la coordinación de moléculas externas hacia el interior de la cavidad. En este aspecto, se mantiene la tendencia en cuanto a artículos reportados ya que, la mayoría de ejemplos que encontramos refieren al calix[4]areno y

calix[6]areno siendo los complejos de Reinaud los más representativos donde encontramos el espacio adecuado para llevar a cabo un intercambio de ligandos en el interior de la cavidad y con actividad para la activación de O₂ emulando a las monooxigenasas de Cu.

La cavidad más grande que proporciona el calix[8]areno puede proveer de un ambiente adecuado en el campo de la catálisis ya que, en comparación con los hexámeros, podrían albergar en su interior mayor diversidad de sustratos, favoreciendo su interacción, ampliando así el alcance de los calixarenos como sistemas catalíticos. Los trabajos que se encuentran reportados en este sentido son realmente pocos y se limitan a complejos donde la reactividad se lleva fuera de la cavidad.

Dentro de los pocos ejemplos de complejos metálicos de calix[8]areno usados como catalizadores, encontramos complejos con los elementos de los lantánidos. En 1994, el grupo de Chawla⁴⁸ reportó por primera vez un complejo producto de la reacción entre *p*-terbutilcalix[8]areno con nitrato de amonio cérico para utilizarlo como catalizador en la reacción de hidroxilación regioselectiva de sustratos fenólicos. Mientras que en 2003, el grupo de Shen⁴⁹ reportó el uso de complejos de calix[8]areno con neodimio e itrio como catalizadores en la reacción de apertura de anillo del carbonato de 2,2-dimetiltrimetileno (DTC, Figura 16).

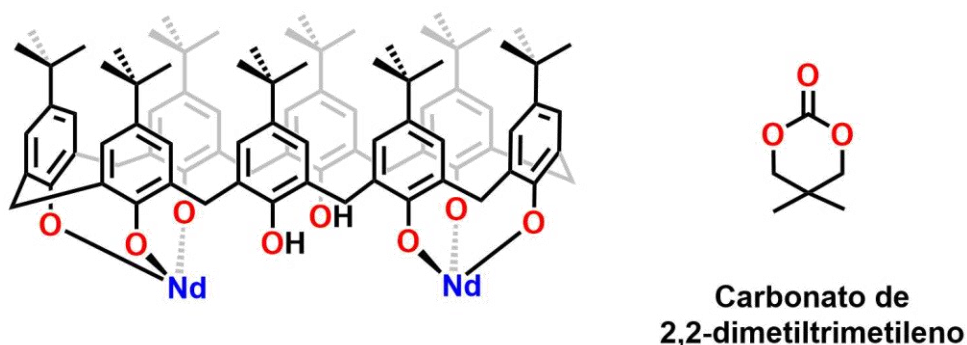


Figura 16. Complejo de Nd para la apertura de anillo del DTC.

Así mismo, se han reportado complejos con metales del bloque *d*. Los grupos de investigación de Redshaw⁵⁰ y Limberg⁵¹, con algunos años de diferencia, trabajaron con complejos de vanadio y calix[8]arenos sin funcionalizar. En el caso de Redshaw,

obtuvieron un complejo binuclear donde el calixareno adoptó una conformación “retorcida”, orientando a los átomos de vanadio de tal manera que la polimerización catalítica de etileno ocurre fuera de la cavidad. Años más tarde, reportaron complejos con niobio y tantalio, los cuales fueron probados en la misma reacción de polimerización de etileno, encontrando incluso que presentaban una actividad catalítica ligeramente mayor que sus análogos de vanadio⁵². En el caso de Limberg, obtuvieron igualmente un complejo binuclear de vanadio con una estructura similar a la observada en el primer caso. En este trabajo el complejo fue probado como catalizador hacia la reacción de oxidación de alcoholes obteniendo buenos resultados.

Desde hace algunos años nuestro grupo de investigación ha incursionado en el campo de los calixarenos. Se ha trabajado con calix[4]arenos funcionalizados con grupos picolilo, los cuales al coordinarse hacia sales de cobre (I) como CuBr o CuI, formaron especies dinucleares al reaccionar en una relación 1:1, o en especies tetranucleares al reaccionar en una relación 1:2, como las que se observan en la Figura 17. Estos complejos presentan la particularidad de que son fluorescentes, emitiendo en el color rojo. Además de que los complejos yodados resultaron ser más estables que los complejos bromados, llegando a fluorescer varios días después de haber sido sintetizados⁵³.

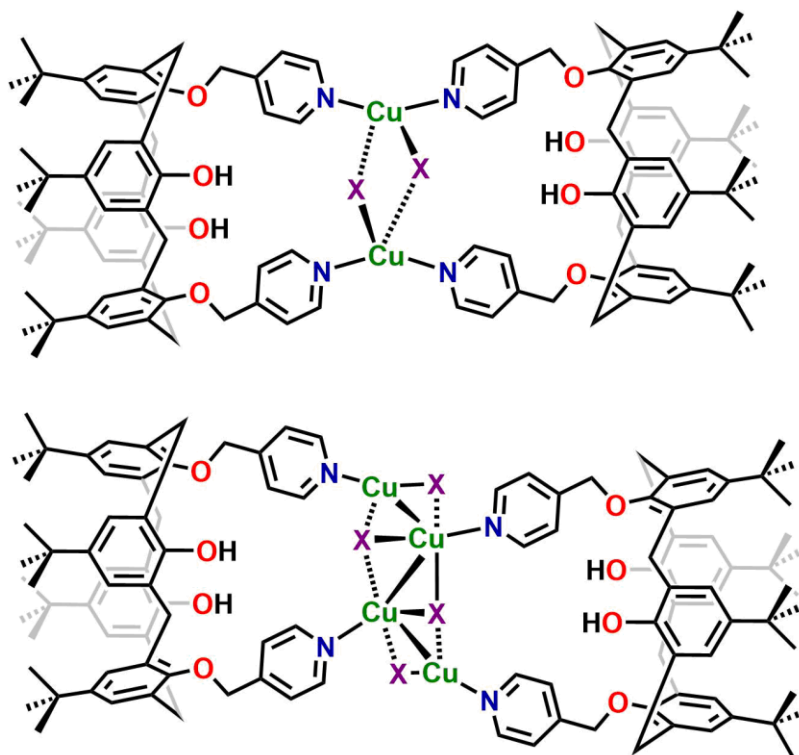


Figura 17. Complejos de Cu con ligantes de derivados de calix[4]areno.

A diferencia de los trabajos con calix[8]areno que se mencionan en los párrafos anteriores, en nuestro laboratorio se ha trabajado funcionalizando el anillo inferior de estos macrociclos con ligantes nitrogenados como piridina y 1,10-fenantrolina⁵⁴ (Figura 18). Esta funcionalización se ha logrado de manera regioselectiva en las posiciones 1,5 del calixareno mediante el uso de cesio, el cual actúa como plantilla para mantener la conformación del calixareno y permitir que reaccione en las posiciones mencionadas. Para los ligantes basados en calix[8]areno funcionalizados con fenantrolina, significaron los primeros ejemplos de compuestos de este tipo donde la naturaleza del grupo nitrogenado permite la orientación *endo* del metal, proveyendo de las condiciones para que se puedan llevar a cabo procesos catalíticos dentro de la cavidad.

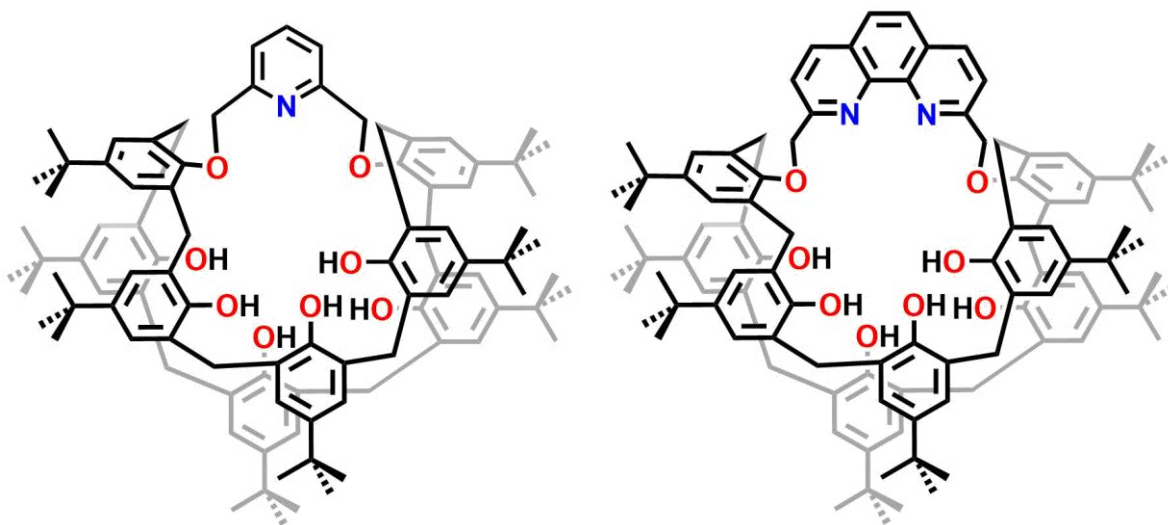


Figura 18. Ligantes de calix[8]areno 1,5 funcionalizados.

Con el ligante que contiene el grupo fenantrolina se obtuvieron los correspondientes complejos de Cu(I) y se estudió su actividad catalítica hacia la reacción de acomplamiento C—S, encontrando que presenta mejor actividad comparado con sus análogos moleculares⁵⁵. De aquí se concluyó que la cavidad aporta propiedades interesantes a estos sistemas ya que se tiene el centro metálico confinado y se evita la formación de especies diméricas que pueden desactivar al catalizador. Una de las características que se debe cuidar al trabajar con cobre en estado de oxidación del Cu(I), que presenta una alta susceptibilidad a la oxidación. Sin embargo, al tenerlo en un ambiente confinado, este se logra mantener en su bajo estado de oxidación por largos periodos de tiempo. En cuanto al proceso catalítico, estos sistemas presentaron una mayor actividad con sustratos bromados, contrario a la tendencia habitual de actividad superior para sustratos yodados, efecto que se atribuye directamente a la influencia de la cavidad al imponer restricciones estéricas que afectan la selectividad de los sustratos.

Esta estrategia para llevar a cabo las reacciones catalizadas por metales de transición confinados en una cavidad supramolecular, convirtiendo al calix[8]areno en un “nanorreactor”, merece continuar siendo explorado y ampliar su alcance hacia otros metales que puedan catalizar otros procesos. Una opción viable es el níquel, el cual se sabe, presenta actividad catalítica hacia una gran variedad de procesos, como la reducción de CO₂^{56,57} obteniendo productos con valor agregado y

reacciones de acoplamiento cruzado para la formación de enlaces C—N^{58,59}. Sin embargo, ejemplos específicos de sistemas que involucren ligantes derivados de calix[8]areno coordinados hacia níquel son realmente escasos, limitándose a trabajos relacionados a la extracción de metales⁶⁰ o estudios estructurales⁶¹. Es importante mencionar que los trabajos citados respecto a la reducción de CO₂ se realizan con ligantes nitrogenados derivados de fenantrolina, sistema que nosotros estudiamos con la diferencia de que se encuentra unido a un calixareno. Es por eso que en este trabajo buscamos continuar con el estudio de estas especies funcionalizadas regioselectivamente, formando sus respectivos complejos metálicos de Ni y evaluar la actividad catalítica que estos puedan presentar, por lo que nos hemos planteado las siguientes hipótesis y objetivos.

2. HIPÓTESIS Y OBJETIVO

2.1 HIPÓTESIS

La estructura del *p*-^tbutilcalix[8]areno combinado con los grupos donadores nitrogenados como la neocuproina, provee de una cavidad capaz de albergar sustratos orgánicos y permitir su interacción, funcionando como un nanorreactor, siendo a su vez una excelente plataforma para el desarrollo de catalizadores supramoleculares de níquel con miras a la reducción de CO₂ y acoplamientos C—N, así como para estabilizar especies activas e impartir restricciones estéricas que podrían conducir a una reactividad diferente de la observada para un catalizador libre.

2.2 OBJETIVO

Desarrollar sistemas supramoleculares a través de la coordinación de los ligandos derivados de *p*-^tbutilcalix[8]areno (**L**^{1,5} y **L**^{1,5}**Me**) hacia níquel, establecer sus condiciones de síntesis y evaluar su posible actividad catalítica en la reducción de CO₂, así como su actividad hacia acoplamientos C—N mediante métodos electroquímicos y químicos, respectivamente. Así mismo, establecer la importancia de la cavidad en el sistema supramolecular al compararlo con la actividad del complejo metálico al encontrarse en un ambiente no confinado.

3. PARTE EXPERIMENTAL

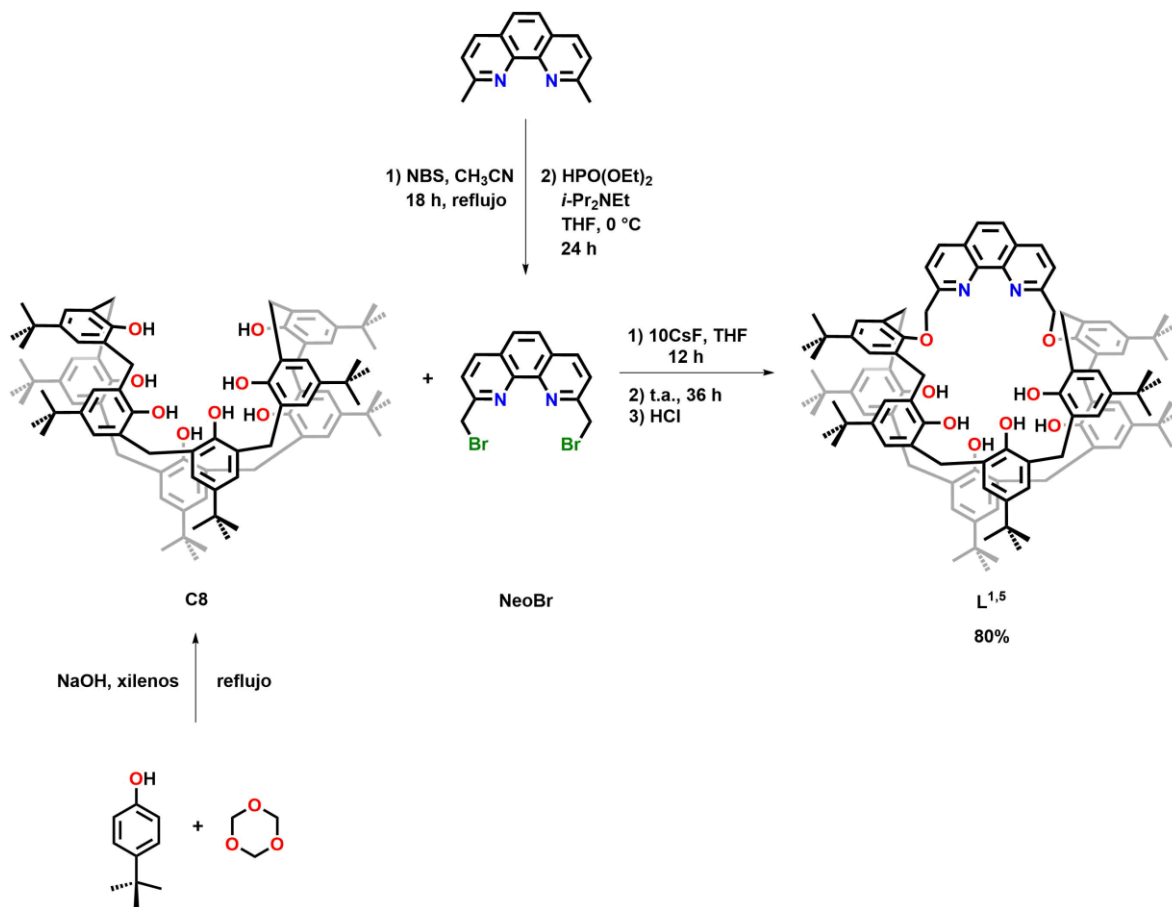
3.1 MATERIALES Y REACTIVOS

Todos los reactivos fueron de grado analítico, se utilizaron sin ninguna otra purificación y se adquirieron de la marca Sigma-Aldrich. Los disolventes fueron secados mediante métodos estándar descritos en la literatura⁶². Las reacciones de acoplamiento se realizaron utilizando técnicas Schlenk estándar bajo atmósfera inerte. Los puntos de fusión se tomaron en un equipo Electrothermal Mel-Temp y son reportados sin corrección. Los espectros de infrarrojo ATR-IR se obtuvieron en un espectrómetro Frontier Perkin Elmer FT-IR en un intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} . Los espectros de ^1H RMN se registraron con un espectrómetro JEOL Eclipse 300 y tetrametilsilano como patrón interno. Los espectros de masas por Positive-ion Fast Atom Bombardment (FAB^+) se midieron en un espectrómetro JEOL JMS-SX-102A, los espectros de masas por Direct Analyses in Real Time (DART) se adquirieron con un espectrómetro JEOL JMS-T100LC. La caracterización electroquímica de los complejos y los estudios de electrorreducción de CO_2 se llevaron a cabo utilizando un potenciostato CH instruments 1200b con una celda de tres electrodos equipada con un electrodo de trabajo de carbono vítreo de 3 mm de diámetro, alambre de platino como contraelectrodo y electrodo de referencia Ag^+/Ag con una disolución de bromuro de tetrabutilamonio (Bu_4NBr). El electrolito soporte utilizado fue hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (Bu_4NPF_6) 0.1 M en 5 mL de THF o 5 mL de $\text{CH}_3\text{CN}:\text{THF}$ (95:5). Los potenciales medidos en el electrodo de trabajo se informan con respecto al par ferroceno/ferroceno (Fc^+/Fc), agregando ferroceno a las soluciones al final de cada experimento. El oxígeno se eliminó burbujeando con nitrógeno.

3.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

La síntesis del ligante comienza con la recristalización de N-Bromosuccinimida en agua caliente. Una vez recristalizada, se utiliza en la bromación de la neocuproina

y obtener el precursor NeoBr. Posteriormente se lleva a cabo la reacción entre NeoBr y *p*-terbutilcalix[8]areno, el cual se obtiene de acuerdo a lo reportado en la literatura por Gutsche⁶³. El Esquema 1 muestra la síntesis total del ligante **L^{1,5}**.



Esquema 1. Síntesis total de **L^{1,5}**.

3.2.1 SÍNTESIS DEL PRECURSOR BROMADO, 2,9-BIS(BROMOMETIL)-1,10-FENANTROLINA (NeoBr)

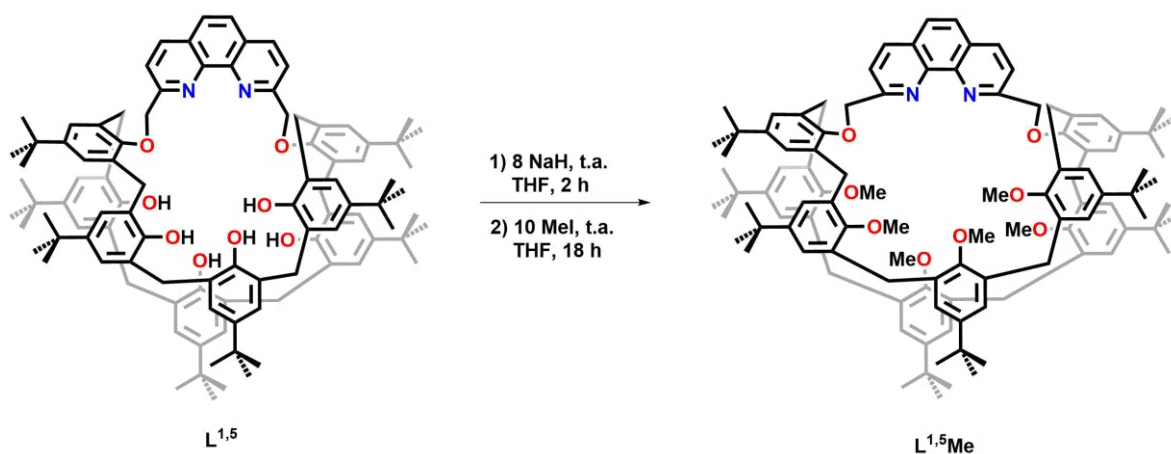
En un matraz Schlenk de 250 mL se disolvió neocuproina (1.00 g, 4.81 mmol) en CH₃CN (100 mL), posteriormente se añadió N-Bromosuccinimida (2.57 g, 14.44 mmol) y la mezcla se calentó a temperatura de reflujo por 18 horas bajo atmósfera inerte; pasado este tiempo se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y el disolvente se evaporó bajo presión reducida quedando un sólido de color café oscuro. Este sólido fue lavado con dietiléter y filtrado para remover la succinimida. Posteriormente se lavó con una disolución saturada de NaHCO₃ (50 mL). El residuo

fue disuelto en THF anhidro (50 mL) y se llevó a una temperatura de 0°C, en seguida se añadió HPO(OEt)₂ (1.20 mL, 9.62 mmol) y i-Pr₂Net (1.60 mL, 9.62 mmol), se llevó a temperatura ambiente y se dejó en agitación por 24 horas bajo atmósfera de nitrógeno. Después se evaporó el disolvente y el sólido resultante fue pasado por columna cromatográfica de sílica gel usando CH₂Cl₂ como eluyente. Después de evaporar el disolvente y el sólido resultante lavarse con hexano, se obtuvo el producto puro NeoBr como un sólido de color amarillo. Rendimiento de 35%. p.f. 110-115°C (dec). ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ 8.26 (d, J = 8.34Hz, 2H, Ar), 7.92 (d, J = 8.33Hz, 2H, Ar), 7.81 (s, 2H, Ar), 4.97 (s, 4H, CH₂Br). DART m/z = 367 [NeoBr₂H]⁺.

3.2.2 SÍNTESIS DE 1,5-[2,9-BIS(METILEN)-1,10-FENANTROLINA]-p-TERBUTILCALIX[8]ARENO (L^{1,5})

p-terbutilcalix[8]areno (1.00 g, 0.77 mmol) y CsF (1.17 g, 7.70 mmol) se colocaron un matraz bola Schlenk de 250 mL y fueron secados por dos horas a una temperatura de 120°C a presión reducida. Después se llevó a temperatura ambiente y se añadió THF anhidro mediante una cánula, se llevó a 50°C y se dejó en agitación durante toda la noche. Pasado ese tiempo, nuevamente se dejó enfriar a temperatura ambiente y se añadió a la mezcla el 2,9-bis(bromometil)-1,10-fenantrolina (350 mg, 0.02 mmol) y se dejó en agitación a temperatura ambiente por 36 horas. Después se evaporó el disolvente a presión reducida quedando un sólido amarillo, el cual se disolvió en una mezcla 8:1 CHCl₃/Tolueno, dejando que se evapore lentamente para producir un sólido blanco cristalino. Este sólido se lavó con 50 mL de HCl (0.1 M) y 30 mL de CH₂Cl₂ para remover el cesio de la cavidad. Finalmente, el producto se lavó con una solución de NaHCO₃ para neutralizar y se obtuvo como un sólido blanco. Rendimiento 86% (800 mg); p.f. 245°C (dec). IR (KBr) ν_{\max} (cm⁻¹): 3230 (OH), 1594 (Csp²—Csp²), 1480 (Csp²—N). ¹H RMN (C₂D₂Cl₄, 300 MHz): δ(ppm)= 9.52 (s, 6H, OH), 8.39 (d, J = 8.26 Hz, 2H, Ar_{fen}), 7.89 (m, 2H, Ar_{fen}), 7.24 (s, 2H, Ar_{fen}), 7.10 (m, 16H, Ar_{calix}), 5.12 (s, 4H, CH₂_{fen}), 4.3 (m, J = 13Hz, 8H, CH₂_{calix}), 3.54 (m, J = 13Hz, 8H, CH₂_{calix}), 1.30 (m, 54H, t-Bu), 1.04 (m, 18H, t-Bu). FAB⁺ m/z: 1502 [L^{1,5}+H]⁺.

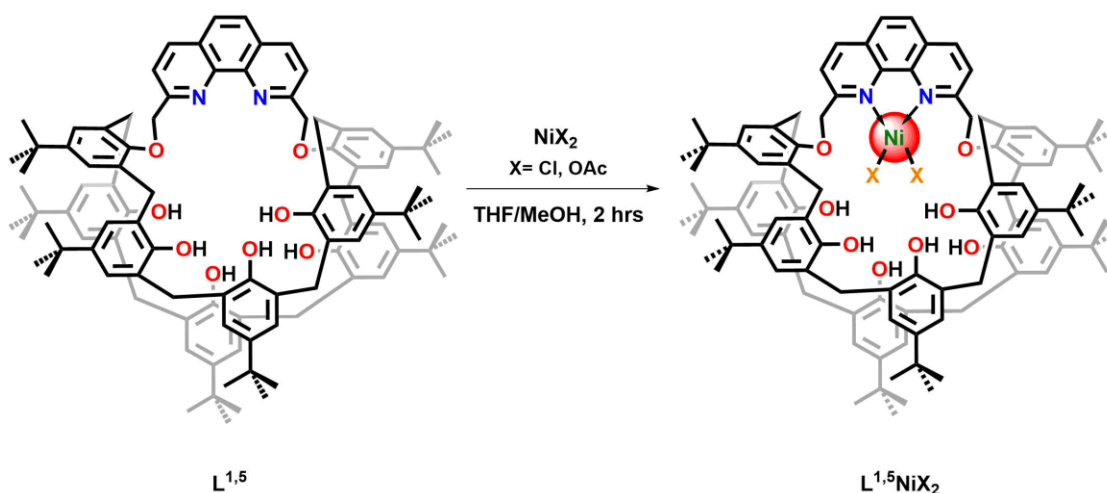
3.2.3 SÍNTESIS DE SÍNTESIS DE 1,5-[2,9-BIS(METILEN)-1,10-FENANTROLINA]-[2,3,4,6,7,8-HEXAMETIL]-p-TERBUTILCALIX[8]ARENO ($L^{1,5}Me$)



Esquema 2. Síntesis de $L^{1,5}Me$.

La síntesis del ligante $L^{1,5}Me$ (Esquema 2) inicia disolviendo $L^{1,5}$ (500 mg, 0.33 mmol) en THF a temperatura ambiente. Una vez disuelto, se añaden 8 equivalentes de hidruro de sodio (63 mg, 2.64 mmol), esta mezcla se deja en agitación por 2 horas. Posteriormente se agregan 10 equivalentes de yoduro de metilo (468.4 mg, 3.3 mmol) y se deja nuevamente en agitación por 18 horas. Pasado este tiempo, se evapora el disolvente a presión reducida y se realizan extracciones con una mezcla diclorometano/agua. La fase orgánica es secada con sulfato de sodio, se evapora el disolvente y se purifica el producto mediante columna cromatográfica utilizando diclorometano como eluyente. El producto se obtiene como un sólido de color amarillo claro. Rendimiento del 80% (418 mg, 0.264 mmol); p.f. > 210°C. Anal. Calc. para $C_{108}H_{132}N_2O_8 \cdot CH_2Cl_2 \cdot H_2O$; C: 77.50, H: 8.12, N: 1.66; Experimental C: 77.24, H: 7.88, N: 1.63. IR (KBr) ν_{max}/cm^{-1} : 1588 (Csp^2-Csp^2), 1481 (Csp^2-N). 1H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm)= 8.32 (d, 2H, Ar_{fen}), 7.75 (s, 2H, Ar_{fen}), 7.31 (s, 2H, Ar_{fen}), 7.19 (s, 4H, Ar_{calix}), 6.82 (s, 2H, Ar_{calix}), 6.73 (s, 2H, Ar_{calix}), 5.29 (s, 4H, CH_{2fen}), 4.56 (d, 4H, CH_{2calix}), 4.23 (d, 4H, CH_{2calix}), 3.76 (d, 4H, CH_{2calix}), 3.51 (d, 4H, CH_{2calix}), 3.49 (s, 6H, OMe), 3.45 (s, 12H, OMe), 1.41 (s, 18H, t-Bu), 1.35 (s, 18H, t-Bu), 1.00 (s, 36H, t-Bu). FAB⁺ m/z: 1587 [$L^{1,5}Me+H$]⁺.

3.2.4 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS $L^{1,5}NiCl_2$ Y $L^{1,5}Ni(OAc)_2$.



Esquema 3. Síntesis de complejos $L^{1,5}NiX_2$.

Los complejos $L^{1,5}NiX_2$ ($X = Cl, OAc$) se obtuvieron a partir de la reacción del ligante $L^{1,5}$ (50 mg, 0.033 mmol) y $NiX_2 \cdot nH_2O$ ($X = Cl, OAc$; $n = 6, 4$) en una mezcla MeOH/THF, agitando por 2 horas a temperatura ambiente. Después se evaporaron los disolventes y el sólido resultante se lavó con hexano para obtener los correspondientes complejos $L^{1,5}NiX_2$ ($X = Cl, OAc$) como sólidos amarillos.

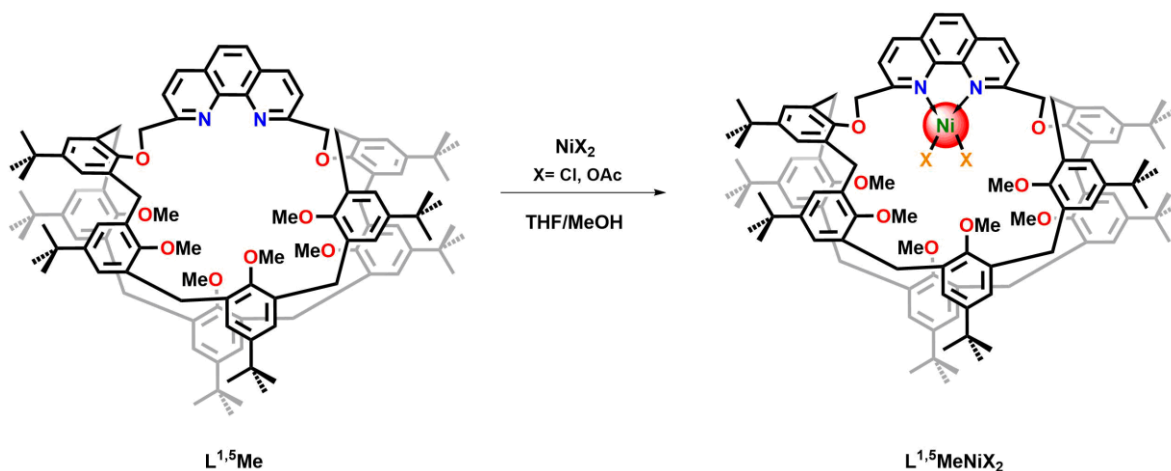
- $L^{1,5}NiCl_2$

$L^{1,5}$ (50 mg, 0.033 mmol), $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (7.80 mg, 0.033 mmol). Rendimiento 90% para $L^{1,5}NiCl_2$ (48 mg, 0.029 mmol); p.f. 270°C (dec). Anal. Calc. para $C_{102}H_{120}Cl_2N_2NiO_8 \cdot 2CH_2Cl_2 \cdot H_2O$; C: 68.65, H: 6.98, N: 1.54; Experimental C: 68.35, H: 6.77, N: 1.26. IR (KBr) ν_{max}/cm^{-1} : 3271 (OH), 1597 (Csp^2-Csp^2), 1481 (Csp^2-N). 1H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm) = 9.7 (s, 6H, OH), 8.3 (s, 2H, Ar_{fen}), 8.15 (s, 2H, Ar_{fen}), 7.8 (s, 2H, Ar_{fen}), 7.3 (m, 16H, Ar_{calix}), 5.2 (s, 4H, CH_{2fen}), 4.45 (s, 8H, CH_{2calix}), 3.5 (s, 8H, CH_{2calix}), 1.3 (m, 72 H, t-Bu). FAB⁺ m/z = 1559 [$L^{1,5}Ni$]⁺.

- $L^{1,5}Ni(OAc)_2$

L^{1,5} (50 mg, 0.033 mmol), Ni(OAc)₂•4H₂O (8.2 mg, 0.033 mmol). Rendimiento de 93% para **L^{1,5}Ni(OAc)₂** (52 mg, 0.031 mmol); p.f. 290°C (dec). Anal. Calc. para C₁₀₆H₁₂₆N₂NiO₁₂•CH₂Cl₂•H₂O; C: 72.13, H: 7.35, N: 1.57; Experimental C: 72.26, H: 7.19, N: 1.47. IR (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3249 (OH), 1598 (Csp²—Csp²), 1479 (Csp²—N), 1573 y 1454 (CH₃COO). ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): $\delta(\text{ppm})$ = 9.63 (s, H, OH), 8.24 (s, 2 H, Ar_{fen}), 7.88 (s, 2H, Ar_{fen}), 7.18 (s, 16H, Ar_{calix}), 4.36 (m, 8H, CH₂_{calix}), 3.34 (m, 8H, CH₂_{calix}), 1.26 (m, 72H, t-Bu). FAB⁺ m/z = 1559 [**L^{1,5}Ni**]⁺.

3.2.5 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS **L^{1,5}MeNiCl₂** Y **L^{1,5}MeNi(OAc)₂**.



Esquema 4. Síntesis de complejos **L^{1,5}MeNi(OAc)₂**.

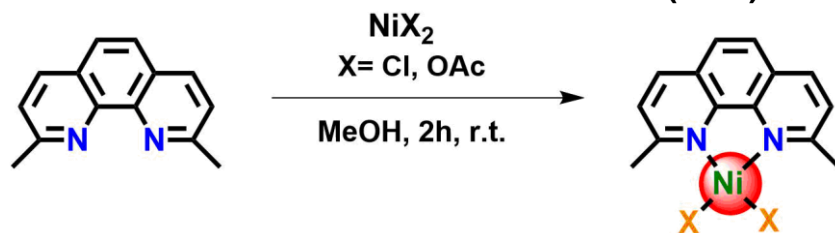
- **L^{1,5}MeNiCl₂**

El complejo **L^{1,5}MeNiCl₂** se obtuvo a partir de la reacción del ligante **L^{1,5}Me** (50 mg, 0.032 mmol) y NiCl₂•6H₂O (7.56 mg, 0.032 mmol) en MeOH como disolvente. Se dejó en agitación por 2 horas a temperatura ambiente. Después de evaporados los disolventes a presión reducida, el sólido obtenido se lavó con hexano para producir el compuesto **L^{1,5}MeNiCl₂** como un sólido verde claro. Rendimiento 92% (51.24 mg, 0.029 mmol). IR (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3360 (H₂O), 1596 (Csp²—Csp²), 1480 (Csp²—N). FAB⁺ m/z = 1680 [**L^{1,5}MeNiCl**]⁺.

- **L^{1,5}MeNi(OAc)₂**

El complejo $L^{1,5}MeNi(OAc)_2$ se obtuvo a partir de la reacción del ligante $L^{1,5}Me$ (50 mg, 0.032 mmol) y $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (7.94 mg, 0.032 mmol) en MeOH como disolvente. Se dejó en agitación por 2 horas a temperatura ambiente. Después de evaporados los disolventes mediante presión reducida, el sólido obtenido se lavó con hexano para producir el compuesto $L^{1,5}MeNi(OAc)_2$ como un sólido verde intenso. Rendimiento de 94% (53.8 mg, 0.03 mmol). IR (KBr) ν_{max}/cm^{-1} : 3312 (H_2O), 1480 (Csp^2-N), 1574 y 1446 (CH_3COO).

3.2.6 SÍNTESIS DE COMPLEJOS $NeoNiCl_2$ Y $NeoNi(OAc)_2$



Esquema 5. Síntesis de complejos $NeoNiX_2$.

- $NeoNiCl_2$

El complejo $NeoNiCl_2$ se sintetizó a partir de la reacción de neocuproina (50 mg, 0.24 mmol) y $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (57 mg, 0.24 mmol) en MeOH, y se agitó durante 2 horas a temperatura ambiente. Después de evaporar el disolvente, el sólido se lavó con hexano para obtener $NeoNiCl_2$ como un sólido de color verde oscuro. Rendimiento de 95% (77 mg); p.f. > 350°C (dec). Anal. Calc. para $C_{14}H_{12}Cl_2N_2Ni \cdot 3H_2O$; C: 42.91, H: 4.63, N: 7.15; Experimental C: 42.34, H: 4.02, N: 6.96. IR (KBr) ν_{max}/cm^{-1} : 3282 (H_2O), 1592 (Csp^2-Csp^2), 1504 (Csp^2-N). 1H RMN (MeOD, 300 MHz): δ (ppm) = 68 (s, 2H, Ar_{fen}), 20 (s, 2H, Ar_{fen}), 18 (s, 2H, Ar_{fen}), -2 (s, 2H, CH_3). DART m/z = 359 [$NeoNiCl_2Na$] $^+$, 301 [$NeoNiCl$] $^+$.

- $NeoNi(OAc)_2$

El complejo $NeoNi(OAc)_2$ se sintetizó a partir de la reacción de neocuproina (50 mg, 0.24 mmol) y $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (60 mg, 0.24 mmol) en MeOH, agitándose por 2 horas a temperatura ambiente. Después de evaporar el disolvente bajo presión reducida, el sólido resultante se lavó con hexano para obtener el complejo $NeoNi(OAc)_2$ como un sólido de color verde claro. Rendimiento del 98% (90 mg); p.f. > 350°C (dec).

Anal. Calc. para $C_{18}H_{18}N_2NiO_4 \cdot H_2O$; C: 53.64, H: 5.00, N: 6.95; Experimental C: 53.81, H: 4.71, N: 6.75. IR (KBr) ν_{max}/cm^{-1} : 3447 (H_2O), 1593 (Csp^2-Csp^2), 1502 (Csp^2-N), 1538 y 1449 (CH_3COO). 1H RMN (MeOD, 300 MHz): δ (ppm) = 53 (s, 8H, Ar_{fen} , CH_3COO), 20 (s, 2H, Ar_{fen}), 17.5 (s, 2H, Ar_{fen}), -9.5 (s, 6H, CH_3). DART m/z = 325 [$NeoNiOAc$] $^+$, 209 [$NeoH$] $^+$.

3.3 PRUEBAS CATALÍTICAS

3.3.1 REDUCCIÓN DE CO_2

Estas pruebas se realizaron mediante voltamperometría cíclica en una celda de tres electrodos, siendo estos: el electrodo de trabajo (carbón vítreo), electrodo de referencia (Ag^+/Ag) y el contraelectrodo (alambre de platino), como se muestra en la Figura 19. El procedimiento consistió en disolver en 5 ml de una mezcla $CH_3CN:THF$ (95:5) el electrolito soporte (Bu_4NPF_6), para una concentración de 0.1 M, y los analitos, para una concentración de 1×10^{-3} M, y se trabajó bajo atmósferas de N_2 y CO_2 .



- **Electrodo de Trabajo (carbón vítreo)**
- **Electrodo de Referencia (Ag^+/Ag)**
- **Contraelectrodo (alambre de platino)**

Figura 19. Celda de tres electrodos utilizada en los estudios de voltamperometría cíclica.

La celda fue saturada de N_2 o CO_2 , dependiendo la prueba que se requería. El agua fue añadida con una micropipeta hasta completar el 10% v/v. Se obtuvieron por triplicado los voltamperogramas para las pruebas de reducción de CO_2 tanto como para las pruebas de reducción de protones. Se llevó a cabo la constante devastación del electrodo de trabajo con la finalidad de evitar la acumulación de depósitos en la superficie del mismo.

3.3.2 ACOPLAMIENTOS CRUZADOS C—N

Las pruebas se llevaron a cabo bajo atmósfera inerte utilizando un matraz Schlenk conectado a una línea de vacío (Figura 20), disolviendo el catalizador en aproximadamente 2-3 ml de tolueno. Posteriormente se agregaron los sustratos y la base, para después calentar la mezcla hasta 110 °C por 36 horas. Pasado el tiempo de reacción, la mezcla se filtra y se lava con éter para posteriormente pasarla por columna cromatográfica utilizando una mezcla 2:1 hexano/diclorometano como eluyente.



Figura 20. Sistema utilizado para las reacciones de acoplamiento.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

El espectro de infrarrojo del ligante **L^{1,5}** muestra la señal para los grupos OH de los fenoles del calixareno en 3230 cm^{-1} , mientras que las señales correspondientes a las vibraciones de los enlaces C—H aparecen en 3046 y 2955 cm^{-1} para los fragmentos aromáticos y los alifáticos respectivamente. Por otro lado, la región de interés en este compuesto comprende entre 1400 - 1600 cm^{-1} debido a que esta región se encuentran las señales correspondientes a las vibraciones de los enlaces $\text{Csp}^2\text{—Csp}^2$ y $\text{Csp}^2\text{—N}$ de los anillos aromáticos. La señal del enlace $\text{Csp}^2\text{—N}$ aparece en 1481 cm^{-1} (Figura 21a), ligeramente desplazada a frecuencias menores respecto a la señal para el mismo enlace en la neocuproina libre, que aparece en 1500 cm^{-1} .

Para el ligante **L^{1,5}Me**, las diferencias más significativas respecto al ligante **L^{1,5}**, son la desaparición de la señal correspondiente a los grupos OH como se esperaría debido a la metilación, así como la aparición de una señal débil entre 2700 y 2800 , la cual se puede asignar a los grupos metoxilo⁶⁴. Entre 3000 y 2800 cm^{-1} aparecen las señales para los enlaces C—H, incluso con el mismo patrón observado en el ligante sin metilar. La señal para el enlace $\text{Csp}^2\text{—N}$ no sufre ningún desplazamiento alguno, apareciendo en 1481 cm^{-1} (Figura 21b).

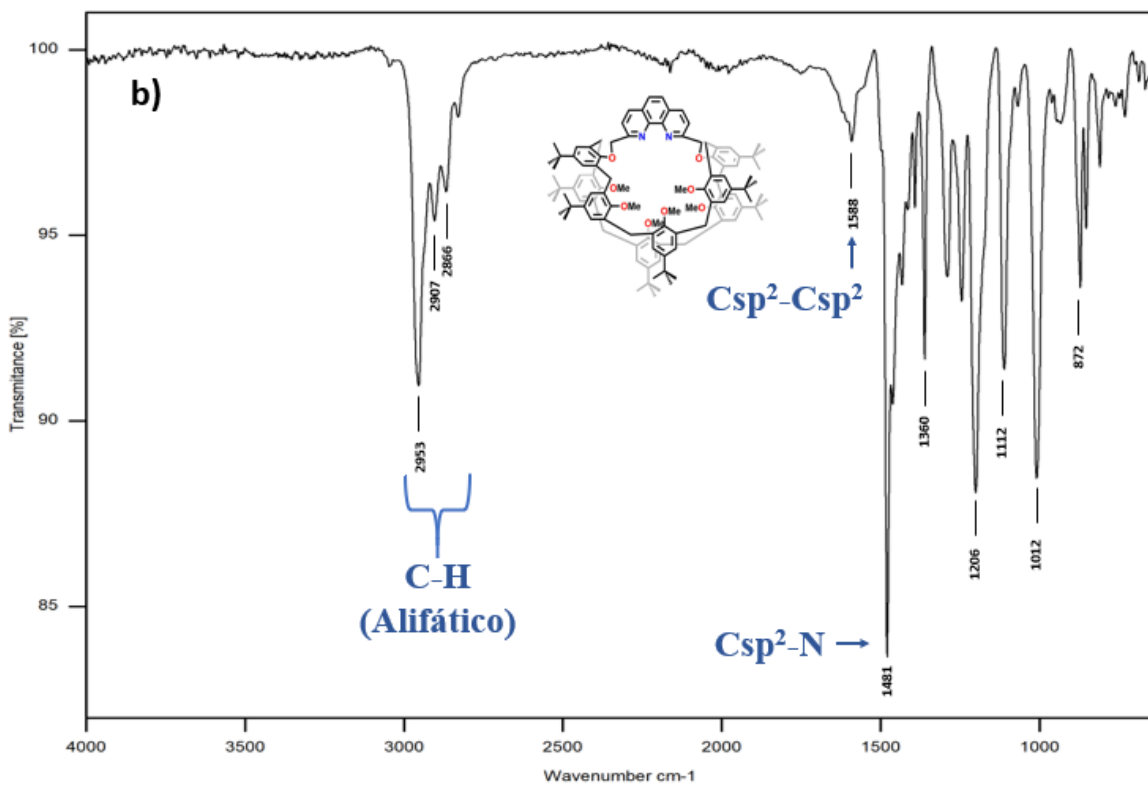
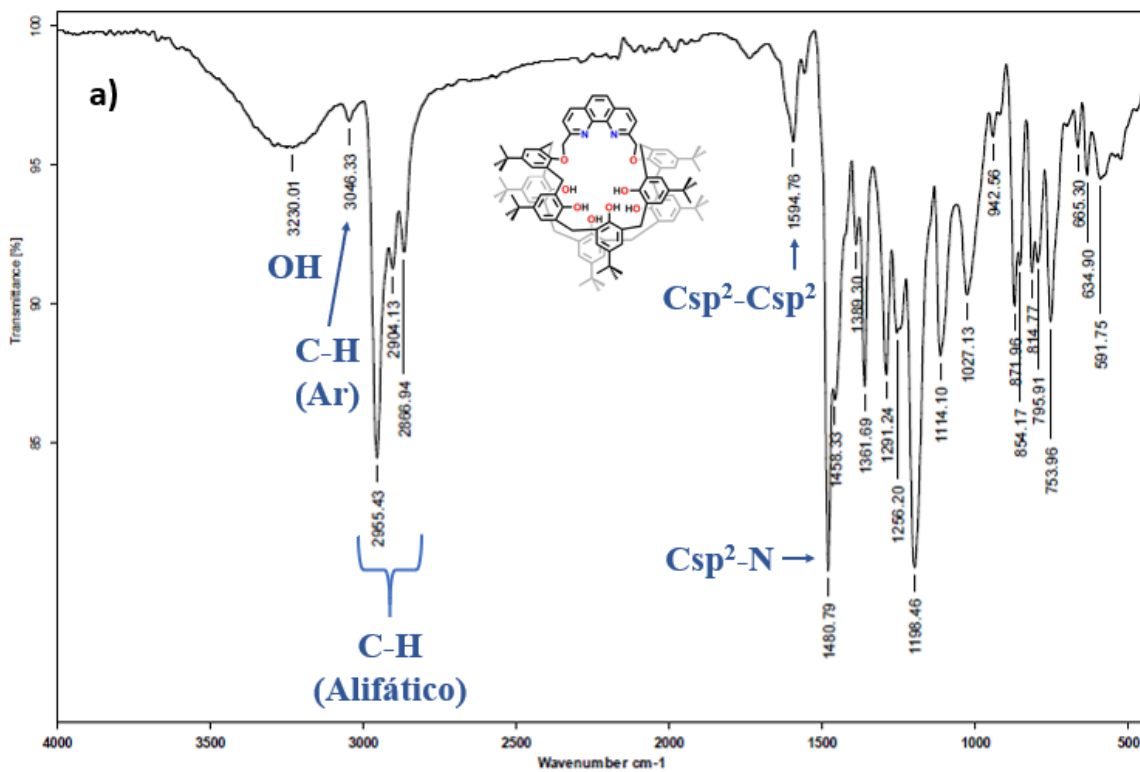


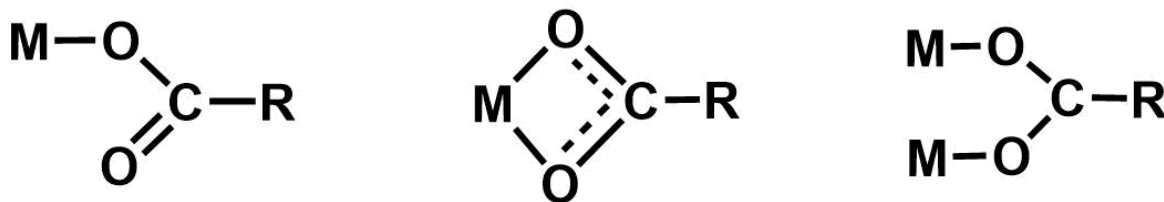
Figura 21. Espectros de IR de los ligantes $L^{1,5}$ (a) y $L^{1,5}Me$ (b).

En cuanto a los complejos $L^{1,5}NiCl_2$ y $L^{1,5}Ni(OAc)_2$, los espectros de infrarrojo son similares entre sí y no varían mucho en cuanto al del ligante libre. Se observa un ligero desplazamiento de la banda de los grupos OH a frecuencias más altas, 3271 y 3249 cm^{-1} respectivamente. Esto puede ser atribuido a la presencia del centro metálico y los ligantes cloro y acetato, debilitando así los enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilo del calixareno pero, a su vez, fortaleciendo el enlace O-H provocando el aumento en la frecuencia de vibración^{65,66}. Las señales del enlace C—N en 1481 y 1479 cm^{-1} ; al comparar estas últimas con la señal para el mismo enlace en el ligante libre se observa que no sufre un cambio significativo en cuanto a desplazamiento. Para el complejo con los ligantes acetato, las bandas observadas en 1573 y 1454 cm^{-1} se asignaron a los estiramientos asimétrico y simétrico de los estiramientos C=O y son similares a valores reportados para complejos análogos⁶⁷. Los complejos con el ligante metilado, $L^{1,5}MeNiCl_2$ y $L^{1,5}MeNi(OAc)_2$, presentan señales arriba de 3300 cm^{-1} que pueden ser asignadas a agua presente en los complejos debido a las sales hidratadas de níquel. Al igual que los complejos del ligante sin metilar, la señal del enlace Csp^2 —N no sufre desplazamiento alguno respecto al ligante libre, encontrándose en 1480 cm^{-1} para ambos complejos. Las señales de los estiramientos del grupo acetato en el complejo $L^{1,5}MeNi(OAc)_2$ aparecen en 1574 y 1446 cm^{-1} .

Los espectros de IR para $NeoNiCl_2$ y $NeoNi(OAc)_2$, muestran las bandas de vibración para los enlaces C—H alrededor de 2900-3000 cm^{-1} , mientras que la señal para el enlace C—N presentó valores cercanos al valor de la neocuproina, encontrándose en 1504 y 1502 cm^{-1} , respectivamente. En cuanto a $NeoNi(OAc)_2$, las bandas de los grupos acetatos fueron observadas en 1538 y 1449 cm^{-1} para los estiramientos asimétricos y simétricos, respectivamente. Todos los espectros de los complejos clorados se muestran en la sección de Anexos.

La separación existente entre las bandas de vibración simétricas (S_s) y asimétricas (S_a) de los ligantes acetato proveen información sobre el modo de coordinación que vamos a encontrar entorno al centro metálico, cabe mencionar que esto no aplica para el caso de los ligantes cloro. Nakamoto⁶⁸ nos ofrece una explicación de cómo obtener esta información a partir de la diferencia entre los valores de las señales.

Hay tres tipos de modo de coordinación mediante los cuales los ligantes acetatos pueden estar coordinados al centro metálico como se muestra en la Figura 22.



Monodentado

Bidentado

Puente

Figura 22. Distintos modos de coordinación del grupo acetato.

Para conocer el modo de coordinación que presenta el compuesto analizado por IR, se obtiene la diferencia entre la señal de vibración asimétrica y la simétrica, $\Delta(S_a - S_s)$ y se compara con un valor de referencia, usualmente obtenido del estudio de acetato de sodio o potasio. Así, el modo de coordinación Monodentado, va a estar presente cuando el valor de la diferencia de las señales de los acetatos sea significativamente mayor al valor de referencia. El modo de coordinación Bidentado, estará presente cuando la diferencia Δ sea significativamente menor al valor del ion acetato. Y, por último, el modo de coordinación Puente, estará presente cuando el valor de la diferencia Δ sea cercano al valor del ion acetato.

Los espectros de IR para los compuestos con los ligantes acetato se muestran en la Figura 23. Como se observa, las diferencias entre las señales de los correspondientes ligantes acetato son de $\Delta = 119$ ($L^{1,5}Ni(OAc)_2$), 128 ($L^{1,5}MeNi(OAc)_2$) y 89 cm^{-1} ($NeoNi(OAc)_2$). Si comparamos dichos valores con el valor de referencia para el ión acetato, obtenido a partir de la sal de sodio, el cual es $\Delta = 164$, se puede notar que estos valores son menores, por lo que se asume que en estado sólido el modo de coordinación de los ligantes acetato en los complejos metálicos aquí estudiados es del tipo bidentado. En la Figura 24 se muestra las estructuras propuestas para estos complejos con el fin ejemplificar el modo de coordinación de los ligantes acetato.

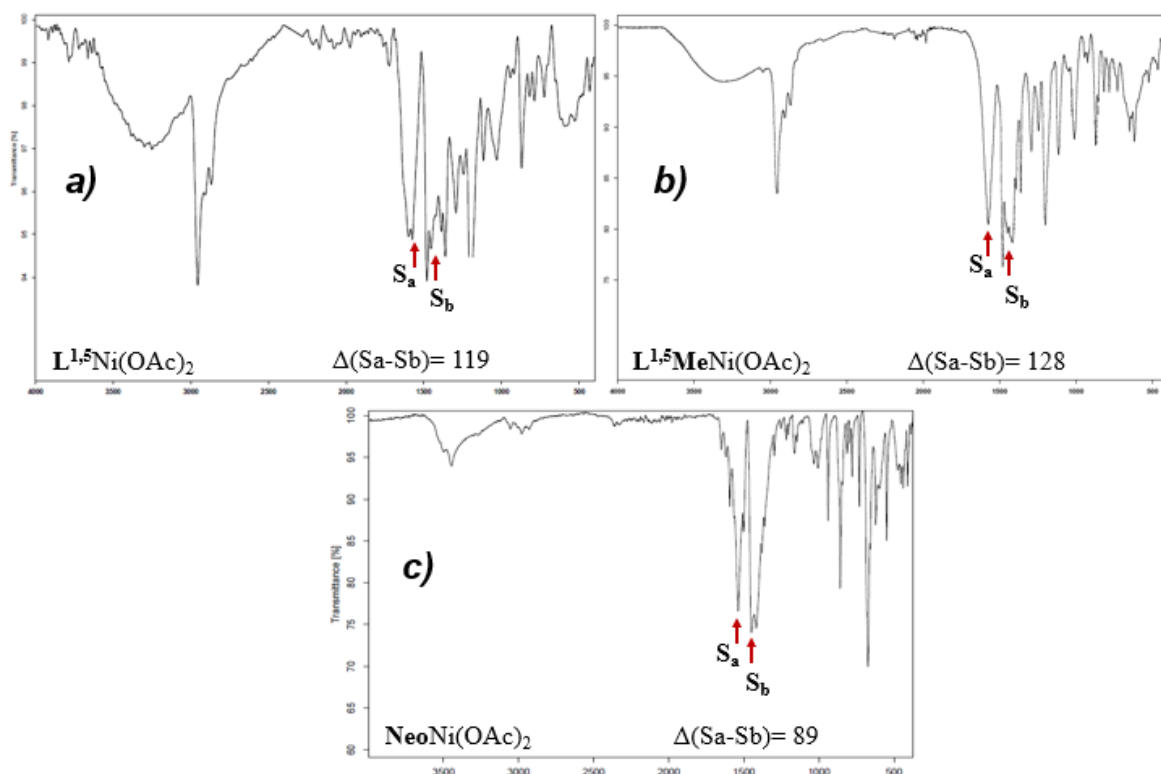


Figura 23. Espectros de IR de los complejos a) $L^{1,5}Ni(OAc)_2$, b) $L^{1,5}MeNi(OAc)_2$ y c) $NeoNi(OAc)_2$.

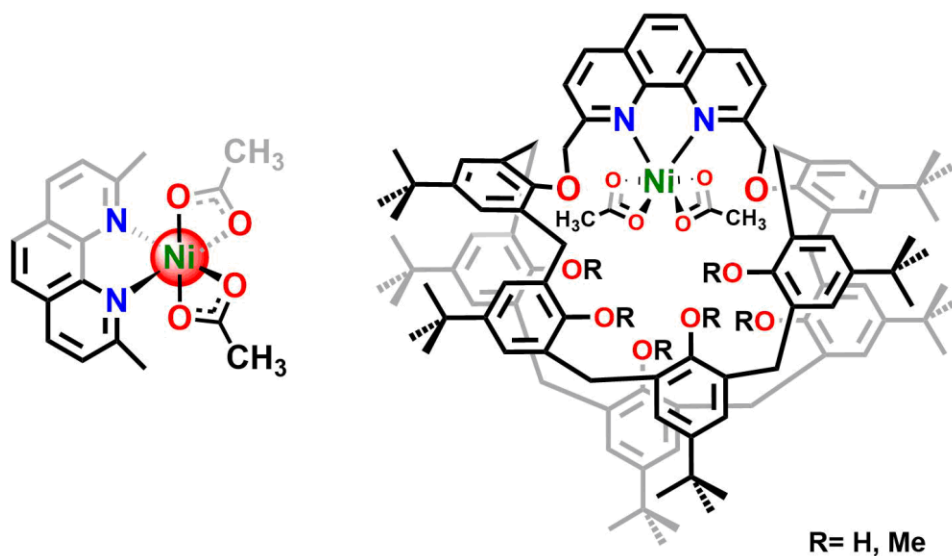


Figura 24. Estructuras propuestas de los complejos $NeoNi(OAc)_2$ y $L^{1,5}Ni(OAc)_2$, $L^{1,5}MeNi(OAc)_2$ basadas en la información obtenida de los espectros de IR.

4.2 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROMETRÍA DE MASAS

La caracterización por espectrometría de masas para los ligantes $L^{1,5}$ y $L^{1,5}Me$, así como de sus respectivos complejos, se realizó mediante la técnica de bombardeo por átomos rápidos en modo positivo (FAB⁺ por sus siglas en inglés). En la Figura 25 se muestran parcialmente los espectros de masas para ambos ligantes; no se observaron señales que indicaran la presencia de alguna otra especie. El espectro del ligante $L^{1,5}$ (Figura 25a) muestra un pico en 1502 que corresponde a la especie protonada, $[L^{1,5}H^+]$, así como un pico de intensidad muy baja que puede asignarse a la especie $[L^{1,5}Na^+]$. Para el ligante metilado (Figura 25b), el espectro de masas muestra un pico en 1587 que corresponde a la especie $[L^{1,5}MeH^+]$, en 1754 aparece un pico de intensidad muy baja que puede atribuirse al ligante metilado con moléculas de diclorometano y hexano, disolventes usados en su purificación.

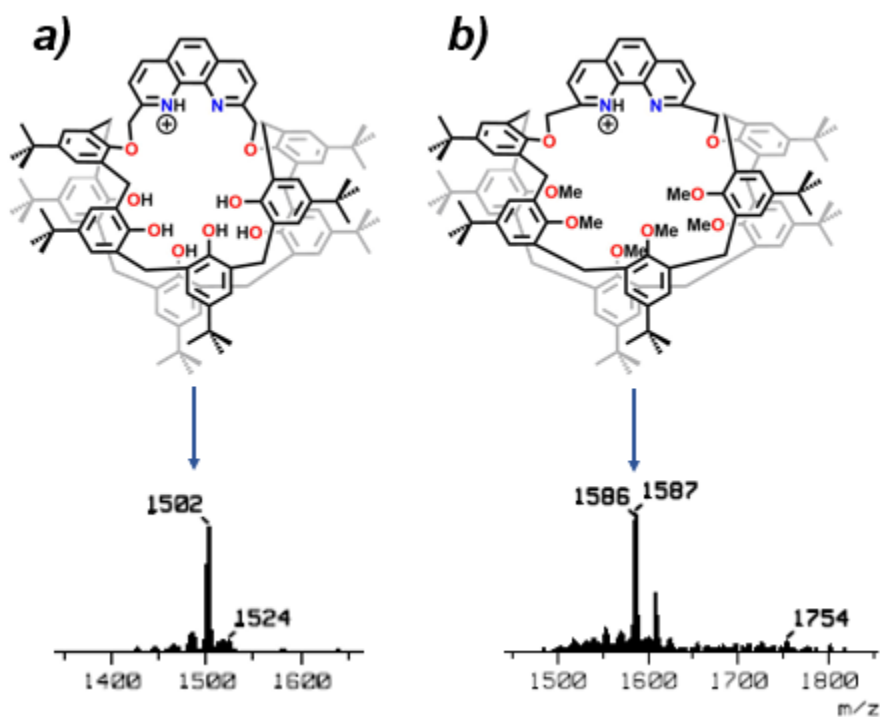


Figura 25. Espectros de masas (FAB⁺) de los ligantes a) $L^{1,5}$ y b) $L^{1,5}Me$.

Para los complejos con $L^{1,5}$, en sus espectros de masas se observa un pico en 1559, el cual puede asignarse a la especie $[(L^{1,5}-H)Ni]^+$ (Figura 26a, b). Esto concuerda con una estructura donde el níquel probablemente se encuentra unido a un grupo

fenólico desprotonado del calixareno para mantener la carga +1 que permite observar la especie catiónica. En ninguno de los dos complejos se observó un pico para alguna especie que contenga los contraiones cloruro o acetato. Para el complejo $L^{1,5}MeNiCl_2$, la caracterización por FAB⁺ fue diferente como se puede observar en la Figura 26c, ya que en este caso sí se logró observar uno de los contraiones unido al níquel. El pico de mayor intensidad observado en 1680 corresponde a la especie $[L^{1,5}MeNiCl]^+$, mientras que el pico en 1643 corresponde a la especie $[L^{1,5}MeNi]^+$, donde el níquel 2+ pudo haber sido reducido en la cámara de ionización como se ha reportado en otros casos⁶⁹. Una observación muy particular ocurrió con el complejo $L^{1,5}MeNi(OAc)_2$ donde los espectros de masas FAB⁺ que se obtuvieron muestran solamente el pico para el ligante protonado. Parece que es una característica con estos sistemas que, bajo las condiciones en las que se realiza esta técnica de caracterización, no se observa el patrón de fragmentación esperado, esto ya que, en los complejos con el ligante protonado, el centro metálico podía perder sus dos ligantes cloruro o acetato, además de que, en el segundo, el centro metálico se descoordinaba obteniendo el pico para el ligante libre, algo que no se observó con el complejo clorado. Con el ligante metilado parece acentuarse más esta característica ya que solo el ligante clorado mostró el pico para la especie catiónica sin un cloro, mientras que en el caso del complejo con acetatos no se observó el pico del complejo, mostrando que en este sistema, bajo las condiciones de la técnica, el centro metálico se descoordina más fácilmente que en el sistema protonado; también podría pensarse que el complejo no llega a formarse, aunque como se ve en IR sí se observa la presencia de las sales de níquel.

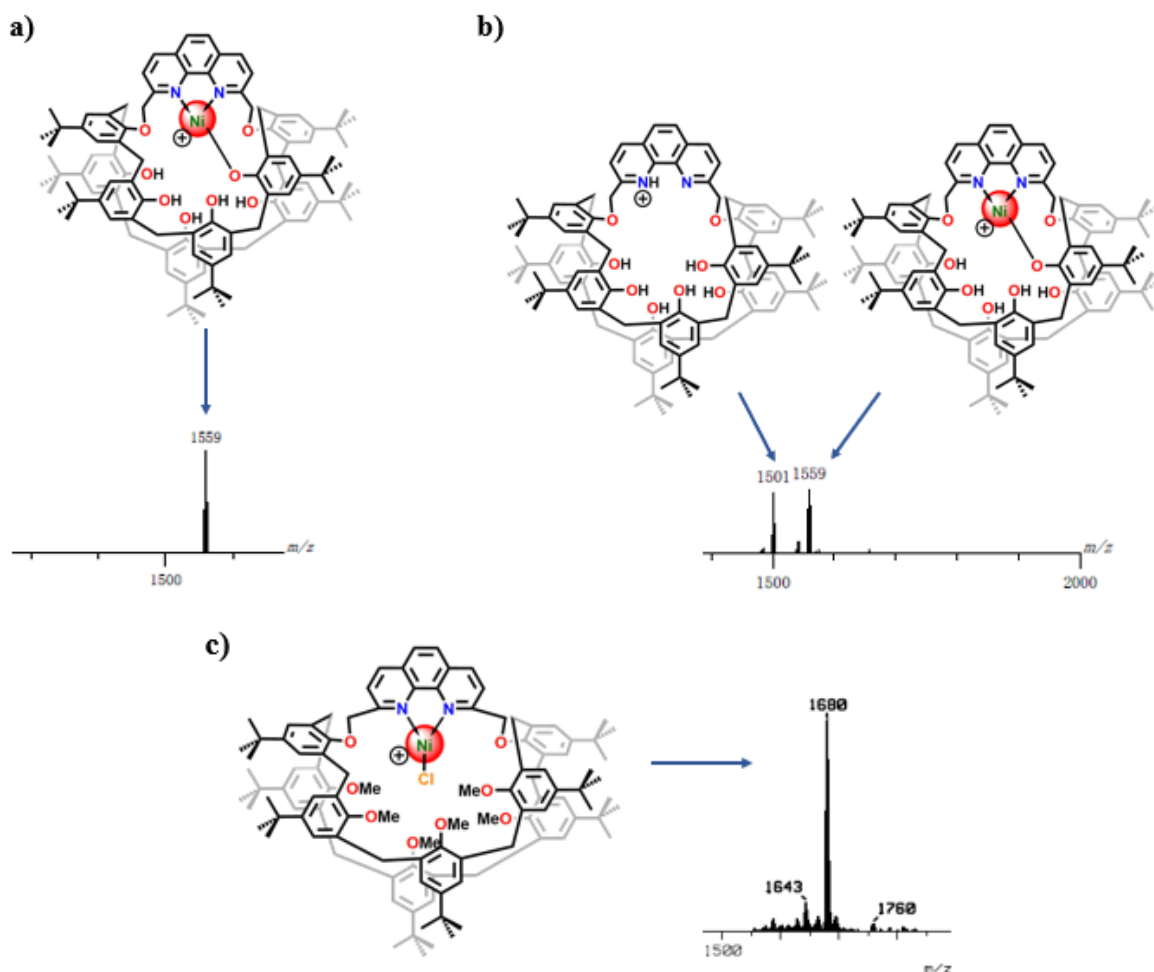


Figura 26. Espectros de masas (FAB⁺) de los complejos a) $L^{1,5}NiCl_2$, b) $L^{1,5}Ni(OAc)_2$ y c) $L^{1,5}MeNiCl_2$.

En cuanto a los complejos $NeoNiCl_2$ y $NeoNi(OAc)_2$, debido a su menor peso molecular se utilizó la técnica de análisis directo en tiempo real (DART por sus siglas en inglés). En los espectros de la Figura 27 se observan las especies producto de la fragmentación de los complejos, que en comparación con los complejos de calixareno, aparecen los contraiones cloruro y acetato. Para el complejo clorado, se observa un pico en $m/z = 359$ que corresponde al complejo $[NeoNiCl_2Na]^+$, en $m/z = 301$ está el pico que corresponde a la especie monocationica del complejo de níquel con un ligante cloruro unido. En $m/z = 209$ se encuentra el pico que corresponde al ligante **Neo** protonado. Para el complejo $NeoNi(OAc)_2$ solo se observaron dos picos, uno en $m/z = 325$ que corresponde a la especie $[NeoNiOAc]^+$, nuevamente se observa la especie catiónica producto de la pérdida de uno de los

ligantes acetato; también aparece el pico en $m/z = 209$ que corresponde a la especie protonada del ligante, $[\text{NeoH}^+]$.

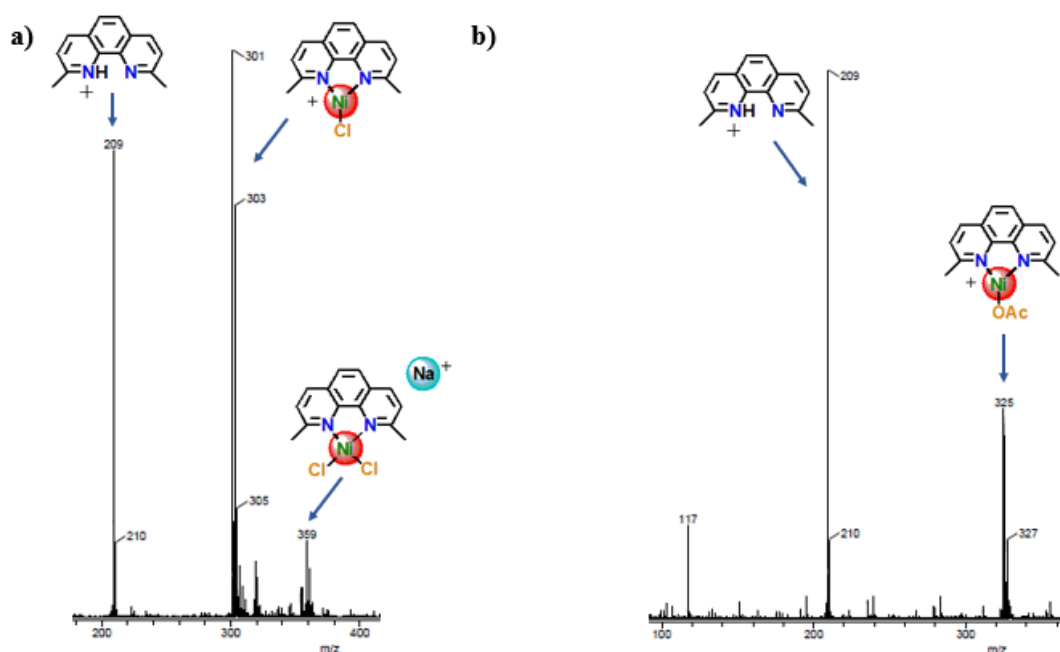


Figura 27. Espectros de masas (DART) de los complejos a) NeoNiCl_2 y b) $\text{NeoNi}(\text{OAc})_2$.

4.3 CARACTERIZACIÓN POR RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^1H

La caracterización por RMN ^1H de este tipo de compuestos puede llegar a ser una tarea complicada debido a la cantidad de señales que se producen en los espectros. Así mismo, complejos paramagnéticos de Ni^{2+} suelen presentar señales anchas o de baja intensidad. En la Figura 28 se muestra el espectro de RMN ^1H del ligante $\text{L}^{1,5}$, donde se observa la señal correspondiente a los grupos OH en 9.5 ppm, mientras que las señales que correspondientes a los hidrógenos del fragmento de la fenantrolina aparecen en un rango entre 7.75 y 8.5 ppm. Por su lado, las señales de los hidrógenos de los anillos aromáticos del esqueleto del calixareno se encuentran entre 7 y 7.5 ppm. A campos más altos, alrededor de 1.35 ppm, aparecen las señales asignadas a los grupos terbutilos en forma de singuletes superpuestos. Las señales de mayor interés son las que corresponden a las de los

hidrógenos de los metilenos puente, tanto del calixareno como del fragmento fenantrolina mediante los cuales se une al calixareno. En 5.25 ppm aparece la señal para los metilenos de la fenantrolina unidos a dos de los oxígenos del calixareno, mientras que en 4.4 y 3.52 aparecen dos dobletes que corresponden a los hidrógenos de los metilenos que unen a cada uno de los anillos aromáticos del calixareno.

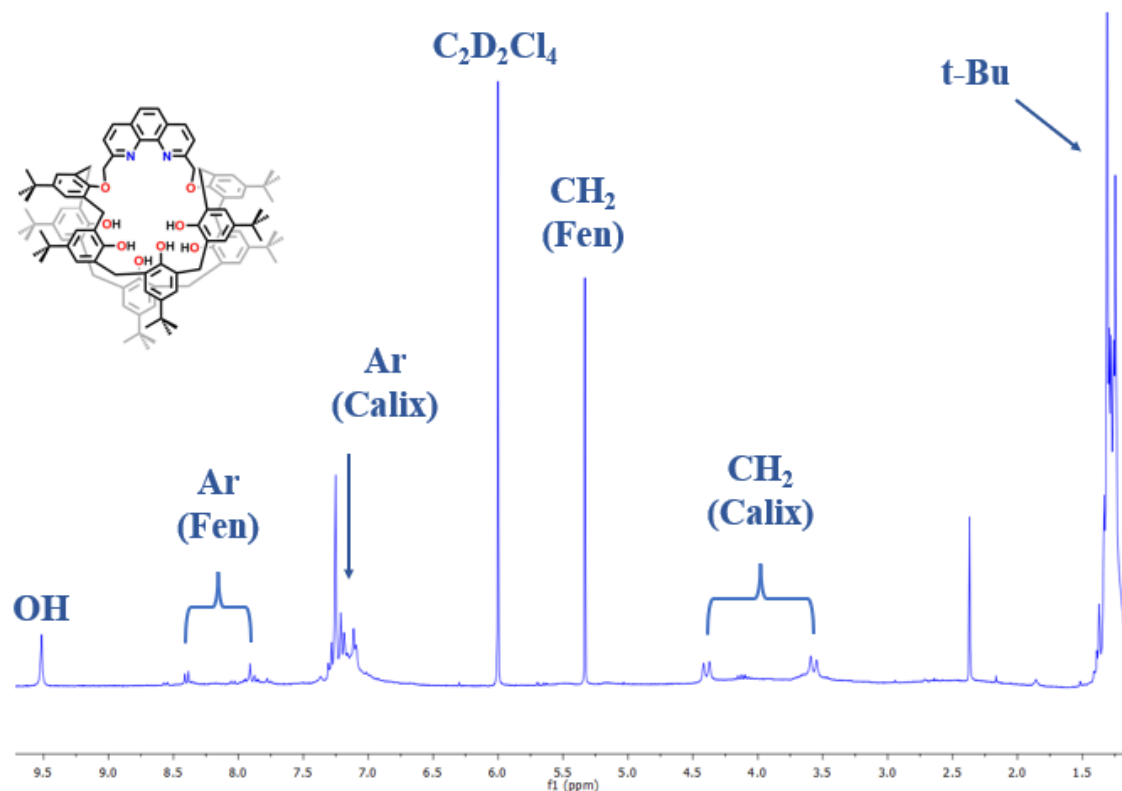


Figura 28. Espectro de RMN ^1H del ligante $L^{1,5}$ en $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ a 25 °C.

Estos dobletes se deben a la rigidez del sistema que adopta debido a los grupos OH, los cuales forman puentes de hidrógeno produciendo una conformación estable y restringida, al menos a temperatura ambiente. Un fenómeno que se observa también con los correspondientes calix[4]arenos; en su caso, los cuatro OH al formar los puentes de hidrógeno provocan que la molécula adopte una conformación de “cono” y de hecho es tan estable que esa conformación la presenta tanto en disolución como en estado sólido. Por su lado, el octámero se comporta muy parecido al tetrámero, ya que en disolución, se forman dos “grupos” de cuatro

OH formando enlaces de hidrógeno, permitiendo que el calix[8]areno adopte una conformación rígida en la cual los dos hidrógenos del metileno pueden diferenciarse uno de otro generando el patrón mencionado anteriormente⁷⁰.

Los espectros correspondientes a los complejos $L^{1,5}NiCl_2$ y $L^{1,5}Ni(OAc)_2$ muestran señales más anchas y menos definidas respecto al espectro del ligante, lo cual puede ser atribuido a la coordinación del centro metálico. Se muestra el espectro del complejo $L^{1,5}NiCl_2$ (Figura 29), donde se puede observar las diferencias mencionadas anteriormente, sin embargo, es posible distinguir la mayoría de señales del compuesto, principalmente las de los grupos metileno que confirman la identidad del complejo. El espectro del complejo $L^{1,5}Ni(OAc)_2$ se encuentra en la sección de Anexos.

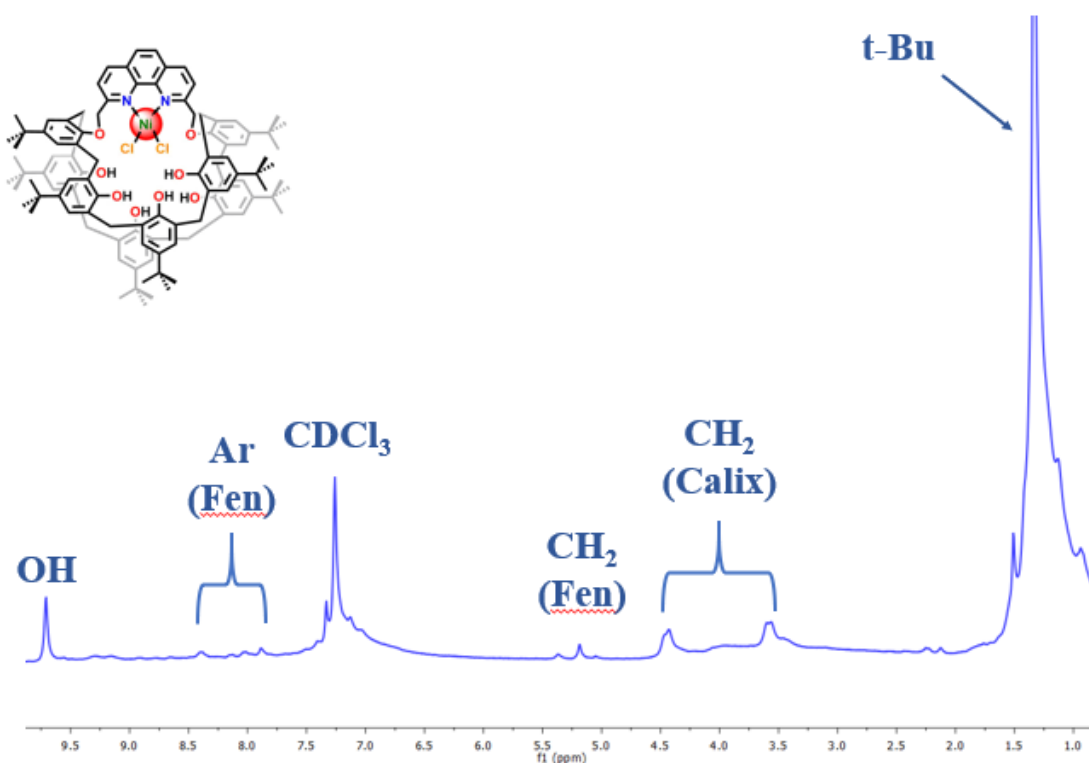


Figura 29. Espectro de RMN 1H del complejo $L^{1,5}NiCl_2$ en $CDCl_3$ a 25 °C.

Al no contar con estructura en estado sólido por difracción de rayos X, la cual nos podría dar información precisa sobre la geometría alrededor del centro metálico, podemos llegar a inferirla por otros medios. Considerando que el Ni^{2+} es un metal d^8 , podríamos asumir que presenta una geometría cuadrada alrededor de él, ya que

es la geometría preferida para los complejos con esta configuración electrónica. Esto podría cumplirse en el caso del compuesto clorado. Sin embargo, para el complejo con contraiones acetato se observó, al menos en estado sólido en IR, que presenta una geometría octaédrica al actuar ambos acetatos como ligantes bidentados. Si consideramos la Teoría del Campo Cristalino, que nos habla sobre las energías de los orbitales d del centro metálico debido a las interacciones repulsivas entre sus electrones y los electrones no enlazantes de los ligantes, para una configuración d^8 en una geometría octaédrica, se tendría una especie paramagnética. Esto provocaría un ensanchamiento considerable en las señales de RMN, incluso llegando a ser imposible distinguirlas, así como provocar desplazamientos químicos considerables por efecto del paramagnetismo. Caso contrario el que se observa para la geometría cuadrada, donde el ordenamiento energético de los orbitales d permite tener un compuesto diamagnético, óptimo para ser observado mediante RMN. Ahora bien, para los complejos de níquel con calixareno se observaron señales que pueden ser asignadas y se encuentran dentro de los desplazamientos típicos para especies diamagnéticas, por lo que se puede asumir que en disolución presentan una geometría cuadrada alrededor del centro de Ni. El ensanchamiento que presentan puede atribuirse al efecto del ligante, el cual mostraba señales con la misma característica en estado libre.

Caso diferente es el que se observó para los complejos **NeoNiCl₂** y **NeoNi(OAc)₂**, los cuales presentaron un comportamiento paramagnético. En un principio, no se observaron las señales de protón correspondientes a estos compuestos en la ventana típica de RMN, por lo que se abrió la ventana del espectro encontrando las señales de estos compuestos en desplazamientos atípicos. Tomando como ejemplo el espectro del complejo **NeoNiCl₂**, el cual fue obtenido en metanol deuterado, se pueden observar los desplazamientos atípicos de las señales de los protones de la neocuproina (Figura 30). La asignación de estas señales se tuvo que llevar a cabo mediante el cálculo de las integrales asignando un valor a una de ellas y corroborando que las demás señales correspondan en sus integrales con el número de protones esperado. De esta manera, la señal que aparece a campo alto en -2.7 ppm, se asigna a los protones de los grupos metilo de la neocuproina; las señales

que aparecen en 18.5 y 20.2 ppm se asignan a los protones que forman parte de los anillos aromáticos en las posiciones “b” y “d”, respectivamente; mientras que a un desplazamiento de 68.2 ppm se encuentra la señal de los protones que corresponden a la posición “c” del esquema.

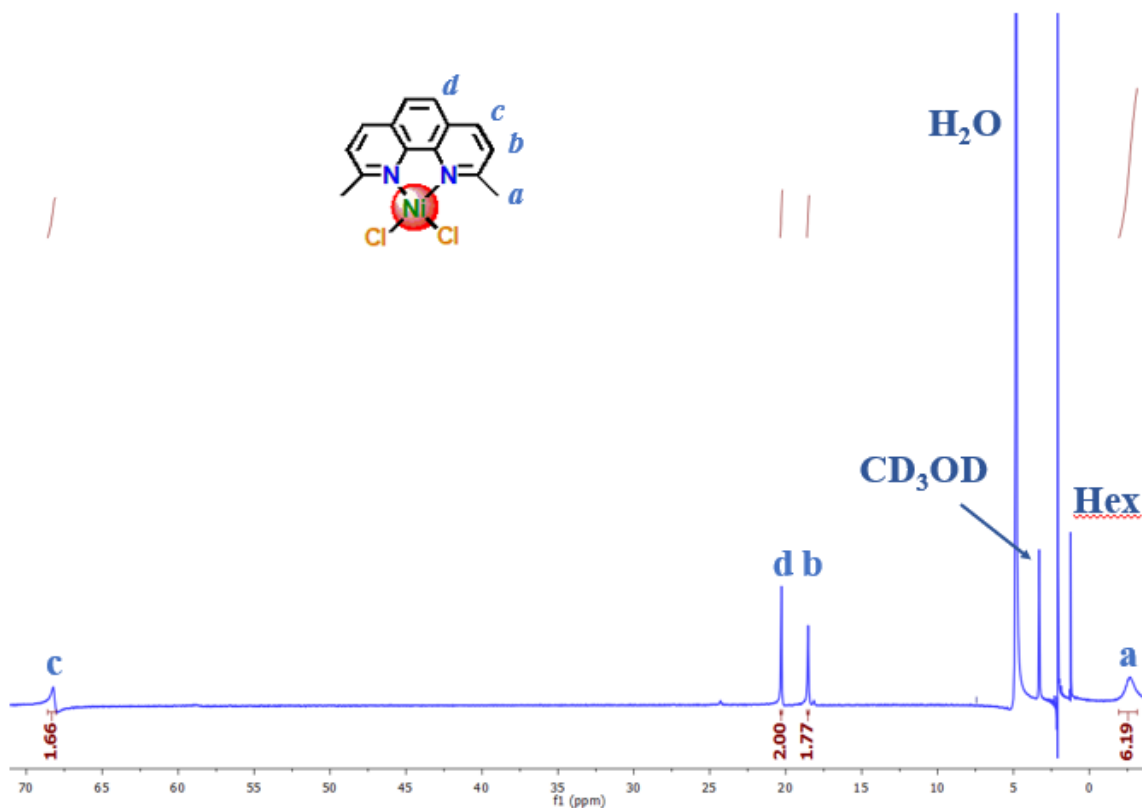


Figura 30. Espectro de RMN ¹H del complejo **NeoNiCl₂** en CD₃OD a 25 °C.

Para el caso del complejo, **NeoNi(OAc)₂**, cuyo espectro se muestra en la sección de Anexos, la asignación fue similar, con la única diferencia que en la señal más desplazada a campo bajo integra para ocho protones. Esto se debe probablemente a que las señales de los protones de la posición “c” y los protones de los grupos acetatos se encuentran solapadas. Como se mencionó anteriormente, este comportamiento nos indica que la geometría alrededor del centro metálico es octaédrica. Es muy probable que la esfera de coordinación se esté completando con moléculas de agua, que pueden provenir de la propia sal de níquel, o de moléculas de metanol deuterado. La diferencia entre ambos grupos de complejos, **L^{1,5}NiX₂** y **NeoNiX₂**, es la cavidad del calixareno. Al ser compuestos diamagnéticos en el caso

de los primeros, es probable que la cavidad esté teniendo un efecto en la geometría del metal al no permitir la introducción de alguna otra molécula, como agua, para que adopte la geometría octaédrica; algo que no pasa en sus análogos moleculares donde hay más libertad para que se coordinen moléculas adicionales.

4.4 ELECTROQUÍMICA

4.4.1 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA DE LOS LIGANTES **Neo**, **L^{1,5}**, **L^{1,5}Me**

Los voltamperogramas en sentido catódico de los ligantes **Neo**, **L^{1,5}** y **L^{1,5}Me** se muestran en la Figura 31, en todos los casos se pueden identificar dos señales de reducción. El ligante **Neo** muestra dichas señales a valores de potencial de -2.53 V y -2.76 V referenciado con respecto al par ferricinio/ferroceno (Fc^+/Fc) como referencia interna. En el caso del ligante **L^{1,5}**, también se pueden distinguir dos reducciones a potenciales de -2.51 V y -2.77 V vs Fc^+/Fc , mientras que el ligante metilado presenta las mismas señales de reducción en potenciales similares, -2.52 y -2.76 V. Estas reducciones pueden atribuirse en el ligante **Neo** a la formación de las especies $Neo^{\bullet-}$ y Neo^{2-} , como se ha observado para el caso de la fenantrolina⁷¹. Por otro lado, ya que los valores de potencial de las reducciones son prácticamente iguales entre los tres ligantes, se puede deducir que el proceso de reducción se lleva a cabo sobre el fragmento de la fenantrolina.

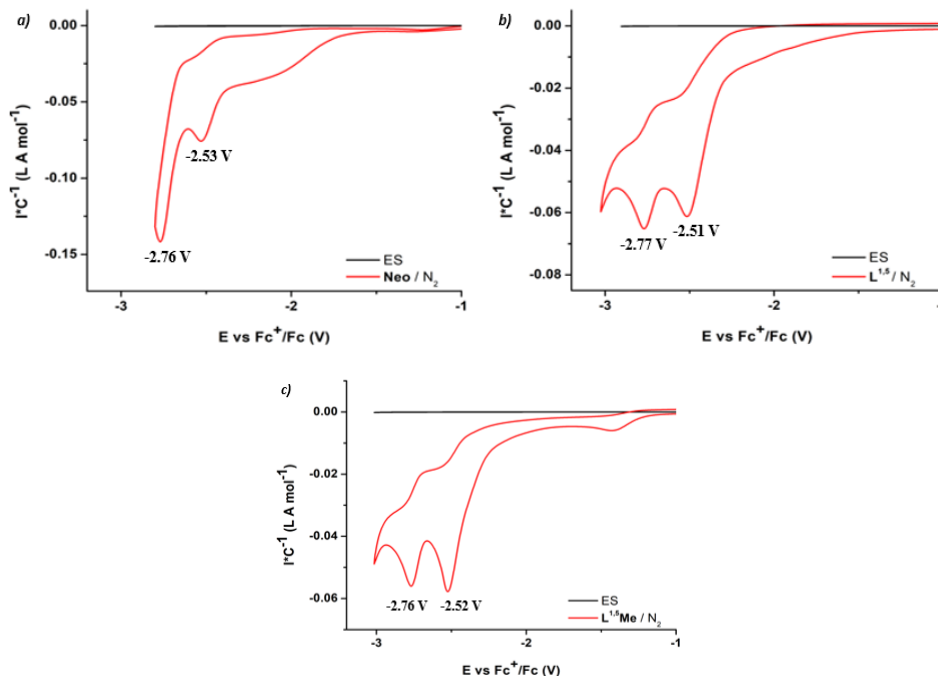


Figura 31. Voltamperogramas cíclicos en sentido catódico de a) **Neo**, b) **L^{1,5}** y c) **L^{1,5}Me**, bajo atmósfera de N₂. Condiciones: Concentración Ligantes 1×10⁻³ M, Concentración Electrolito Soporte Bu₄NPF₆ 0.1 M en CH₃CN:THF (95:5) saturado con N₂ a 100 mV s⁻¹, electrodo de trabajo de carbón vítreo, electrodo de referencia Ag/AgCl, contraelectrodo de alambre de Pt.

4.4.2 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA DE LOS COMPLEJOS LNiX₂ (L = Neo, L^{1,5}, L^{1,5}Me; X = Cl, OAc)

Los complejos **NeoNiX₂**, **L^{1,5}NiX₂** y **L^{1,5}MeNiX₂** (X = Cl, OAc), también fueron estudiados mediante esta técnica y los voltamperogramas correspondientes se muestran en la Figura 32.

La principal diferencia que se observa entre los voltamperogramas de los complejos y de los ligantes, bajo atmósfera de N₂, es que las señales de reducción del fragmento fenantrolina que se observaban en estos últimos desaparecen o se hacen más difíciles de distinguir, sobretodo en el caso de los complejos con ligante calixareno. Así mismo, para estos complejos los voltamperogramas obtenidos no permiten una identificación, y por ende alguna asignación de señales correspondientes al centro metálico, por lo que la presencia del centro metálico para estos complejos se infiere de las técnicas de caracterización como IR, RMN ¹H y

espectrometría de masas FAB⁺. Caso contrario para los complejos con el ligante neocuproina, donde las señales de reducción para el metal pueden identificarse fácilmente, e incluso presentan sus correspondientes oxidaciones, permitiendo obtener lo que se conoce como el potencial de media onda ($E_{1/2}$).

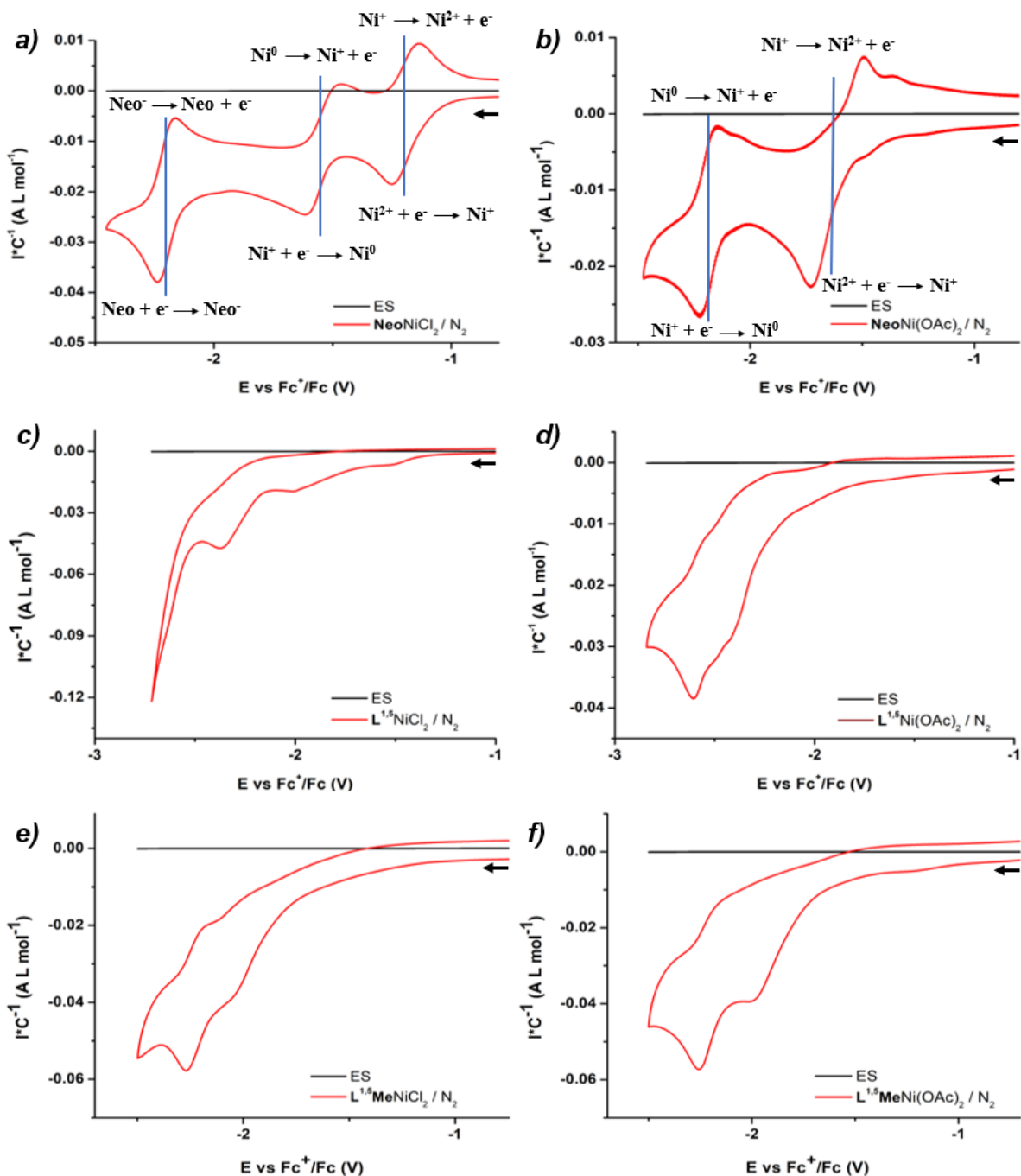


Figura 32. Voltamperogramas cíclicos en sentido catódico de los complejos a) y b) **NeoNiX₂**, c) y d) **L^{1,5}NiX₂**, e) y f) **L^{1,5}MeNiX₂** bajo atmósfera de N₂ en concentración 1×10⁻³ M. Condiciones: Concentración Complejos 1×10⁻³ M, Concentración Electrolito Soporte Bu₄NPF₆ 0.1 M en CH₃CN:THF (95:5) saturado con N₂ a 100 mV s⁻¹, electrodo de trabajo de carbón vítreo, electrodo de referencia Ag/AgCl, contraelectrodo de alambre de Pt.

En la Figura 33 se muestran los voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido para obtener los potenciales de media onda de los procesos de reducción del centro metálico de Ni^(II) en los complejos **NeoNiCl₂** y **NeoNi(OAc)₂**. Para el caso del complejo **NeoNiCl₂**, Figura 33a, se pueden observar tres procesos electroquímicos con la forma característica de los procesos reversibles. El proceso con valor de $E_{1/2} = -1.20$ V se puede asignar al par redox Ni^(II)/Ni^(I) con una diferencia entre el pico anódico y catódico (ΔE_p) de 70 mV, mientras que el proceso con $E_{1/2} = -1.53$ V corresponde al par redox Ni^(I)/Ni⁰ ($\Delta E_p = 80$ mV), ambos referenciados contra el par Fc⁺/Fc. A potencial más negativo, $E_{1/2} = -2.23$ V, se encuentra un tercer proceso centrado en el ligante.

Para el caso del complejo **NeoNi(OAc)₂** (Figura 33b), aunque se observaron dos procesos redox, solo para uno de ellos fue posible determinar $E_{1/2}$. El proceso redox para el par Ni^(II)/Ni^(I) se compone de una señal de reducción en -1.86 y su correspondiente señal de oxidación en -1.38 V vs Fc⁺/Fc. La separación de estos picos es de alrededor 630 mV, además de que la asignación de la señal de reducción se dificulta conforme aumenta la velocidad de barrido, debido a su desplazamiento a valores más negativos y a que se ve afectada por el crecimiento de la segunda señal de reducción. Esto hace prácticamente imposible la determinación del valor de $E_{1/2}$. El segundo proceso redox, correspondiente al par Ni^(I)/Ni⁰, presenta un $E_{1/2} = -2.15$ V, teniendo una separación entre los picos anódicos y catódicos de alrededor de 100 V, lo cual corresponde a un proceso cuasi-reversible, esto implica que la generación de la especie Ni⁰ es "lenta" y, por lo tanto, el equilibrio no se establece rápidamente, en comparación al mismo proceso en el complejo **NeoNiCl₂**, donde es reversible. Esto puede afectar el ciclo catalítico, y por lo tanto, a la actividad catalítica, debido que al no regenerar una de las especies ya que implica que el proceso de generación de la especie Ni⁰ es lento.

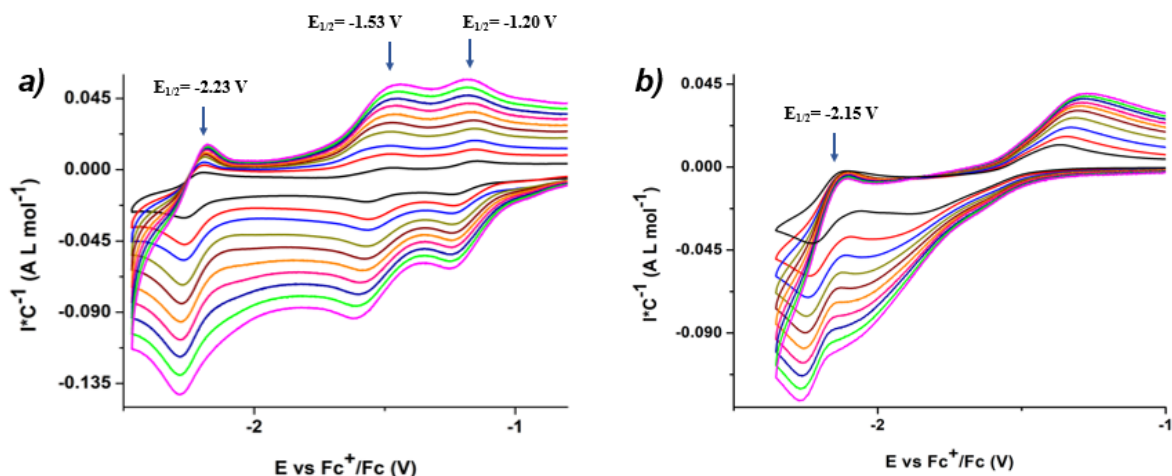


Figura 33. Voltamperogramas cíclicos en sentido catódico de los complejos **a) NeoNiCl₂** y **b) NeoNi(OAc)₂** en concentración 1×10^{-3} M, bajo atmósfera de N₂ a diferentes velocidades de barrido. Condiciones: 0.1 M Bu₄NPF₆ en CH₃CN:THF (95:5) saturado con N₂, electrodo de trabajo de carbón vítreo, electrodo de referencia Ag/AgCl, contraelectrodo de alambre de Pt.

Si comparamos estos valores de potenciales de media onda con los reportados para otros complejos de níquel con ligantes nitrogenados como los reportados con Busch⁷², se observa una diferencia de alrededor 200 y 500 mV para la primera y segunda reducción del níquel, respectivamente, siendo que los complejos estudiados en este trabajo realizaron dichas reducciones a valores de potencial menos negativos.

4.4.3 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA BAJO ATMÓSFERA DE CO₂

Como se mencionó anteriormente, uno de los objetivos de este trabajo es conocer la actividad catalítica de estos compuestos hacia la reducción de CO₂, y la voltamperometría cíclica representa una opción viable para realizar este proceso. Cabe mencionar que la reacción de reducción de CO₂ es un proceso de transferencia de electrones que requiere que exista además una transferencia de protones provenientes de alguna fuente, siendo agua el ejemplo más significativo ya que lo encontramos en un proceso tan importante como la fotosíntesis, en el cual el CO₂ se convierte en azúcar en presencia de agua⁷³.

Regresando a los complejos, en la Figura 34 se muestran los voltamperogramas de los diferentes complejos de Ni, haciendo una comparativa entre ellos al variar la atmósfera de N₂ a atmósfera de CO₂.

El comportamiento electroquímico de cada uno de los complejos bajo atmósfera de CO₂ cambia significativamente (voltamperograma azul). Si observamos los voltamperogramas de los complejos con el ligante neocuproina, se pierden algunos procesos, sobre todo en el complejo con acetato de níquel, donde se pierden aquellos correspondientes a la reducción-oxidación del centro metálico, indicando, probablemente, la coordinación del CO₂ hacia el centro metálico dopándolo y a su vez, impidiendo que se observen estos procesos.

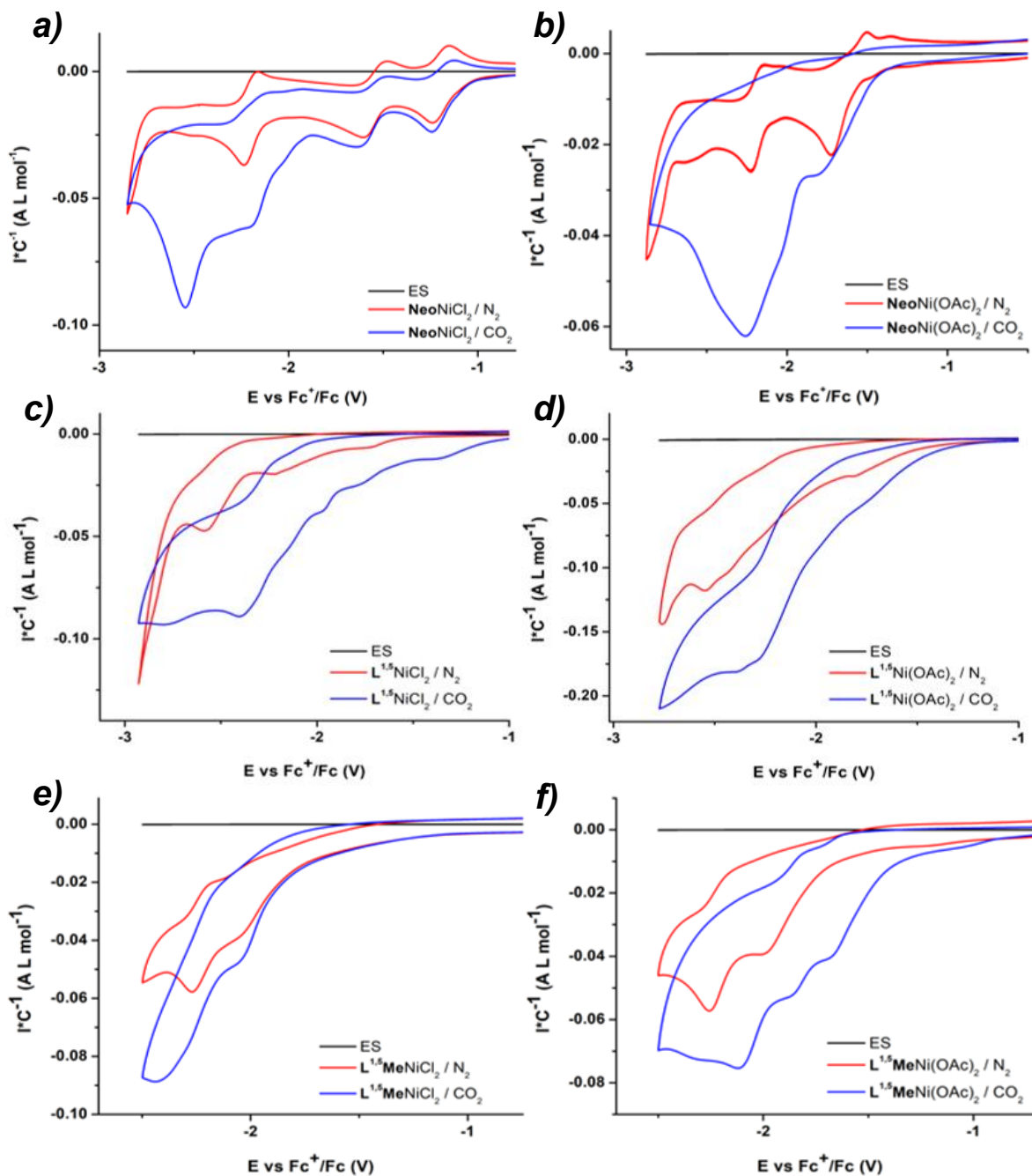


Figura 34. Voltamperogramas cíclicos en sentido catódico de los complejos metálicos en concentración 1×10^{-3} M, bajo atmósfera de N_2 y CO_2 . Condiciones: 0.1 M Bu_4NPF_6 en $CH_3CN:THF$ (95:5) saturado con N_2 (rojo) y CO_2 (azul) a 100 $mV s^{-1}$, electrodo de trabajo de carbón vítreo, electrodo de referencia $Ag/AgCl$, contraelectrodo de alambre de Pt .

Además, para todos los casos la corriente aumenta, siendo el complejo $L^{1,5}Ni(OAc)_2$ el que presenta una mayor intensidad de corriente. Este comportamiento puede atribuirse a actividad catalítica de los complejos hacia la reducción de CO_2 , sobre todo por el complejo antes mencionado. Esto es probablemente potenciado por la cavidad del calixareno, además de los protones intermoleculares provenientes de los fenoles del macrociclo. Esta combinación de características no está presente en los complejos de los ligantes neocuproina o calixareno metilado. Para las pruebas catalíticas de reducción de CO_2 se agregó agua como fuente de protones, en un rango de 1-10% (v/v), obteniendo los siguientes resultados.

Los complejos $NeoNiX_2$ ($X = Cl, OAc$) mostraron actividad catalítica hacia la reducción de CO_2 potenciada por la presencia de agua. En la Figura 35 se muestran los correspondientes voltamperogramas de los complejos bajo atmósfera de CO_2 sin agua (línea azul) y con 10% (v/v) de agua (línea guinda). No se muestran los demás porcentajes de agua debido a propósitos de claridad en los voltamperogramas. Como se observa, la corriente catalítica crece prácticamente en la misma magnitud para ambos complejos. Sin embargo, para el complejo $NeoNiCl_2$ (Figura 35a) se observa que, alrededor de $-2.5 V$, ocurre lo que se denomina como un "crossover". Este efecto está directamente relacionado con la presencia de CO_2 , y también de H_2O . Al llevarse a cabo la reducción, se generan especies, que se pueden adsorber en la superficie del electrodo o bien, mantenerse unidos al centro metálico, como CO y protones. Al cambiar el sentido del voltamperograma de catódico a anódico, estas especies se desorben, provocando los cruces en los voltamperogramas⁷⁴.

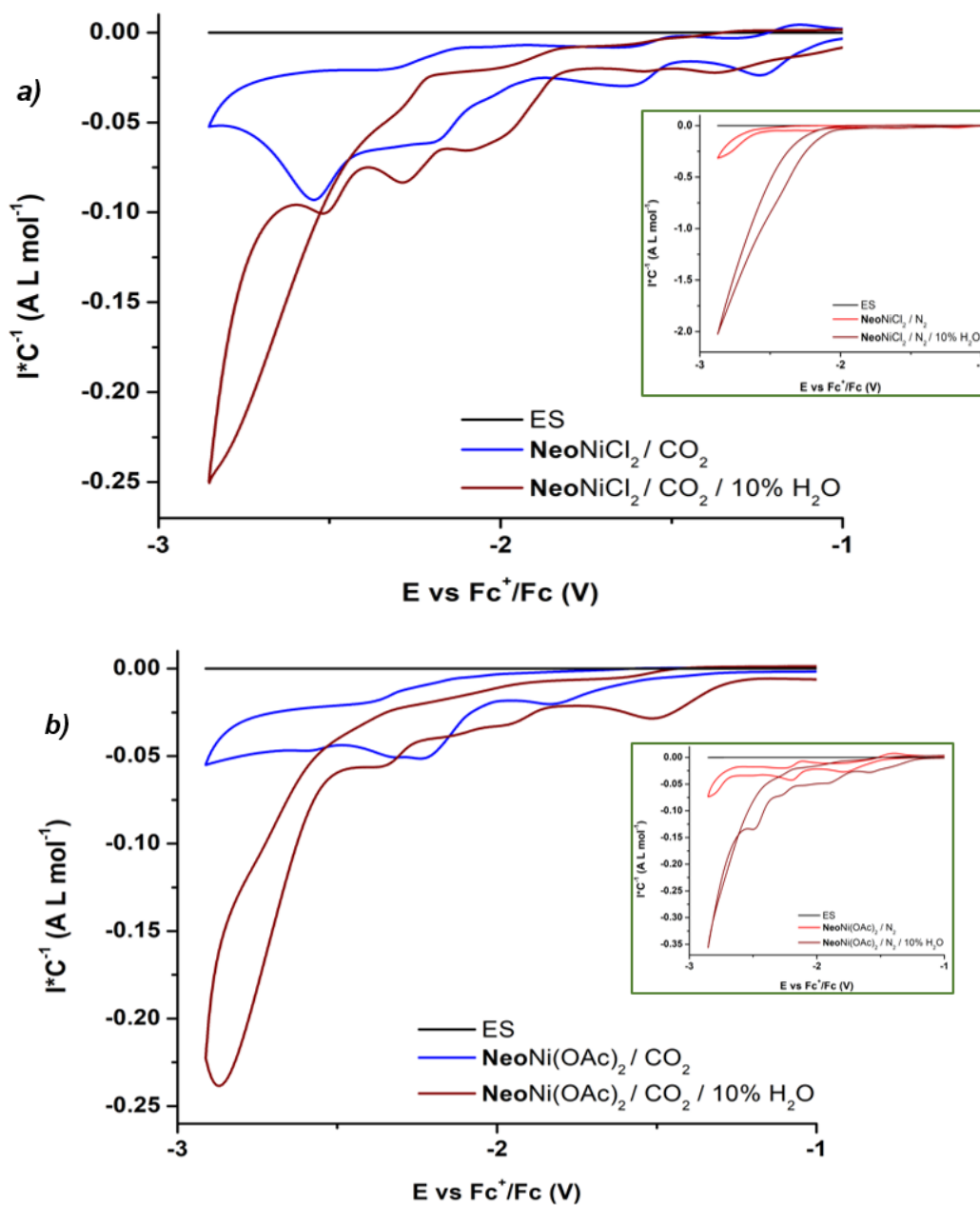


Figura 35. Voltamperogramas cíclicos en sentido catódico de los complejos **a) NeoNiCl₂** y **b) NeoNi(OAc)₂** en concentración 1×10^{-3} M, bajo atmósfera de CO_2 (azul), y con 10% de H_2O (guinda). Condiciones: 0.1 M Bu_4NPF_6 en $CH_3CN:THF$ (95:5) saturado con CO_2 a 100 mV s^{-1} , electrodo de trabajo de carbón vítreo, electrodo de referencia $Ag/AgCl$, contraelectrodo de alambre de Pt.

Debido a la presencia de protones, la reacción de evolución de hidrógeno (HER, por sus siglas en inglés) está en competencia con la reducción de CO_2 . Al analizar este

proceso, añadiendo la fuente de protones en ausencia de CO₂ se hace evidente el efecto de este sobre el sistema. Mientras que al estar presente el CO₂ la caída de la corriente alcanza un máximo de -0.25 en la escala de intensidad dividida entre la concentración, cuando está ausente el dióxido de carbono se alcanza un máximo de -2.0 en la misma escala para el complejo clorado (recuadro Figura 35a). Además, el sobrepotencial es menor comparado con el proceso de reducción de CO₂ ya que la caída de corriente inicia a potenciales menos negativos, lo que es negativo para la actividad hacia la conversión de CO₂. El complejo **NeoNi(OAc)₂** (recuadro Figura 35b) también mostró actividad hacia la reducción de hidrógeno pero en menor grado respecto al complejo clorado. Indicando una menor selectividad hacia esta reacción, por lo que el complejo clorado es mucho mejor catalizador para HER.

La disminución en la corriente al cambiar la atmósfera de N₂ a CO₂, sobre todo en el complejo clorado, puede deberse a la unión del CO₂ en el centro metálico, dopándolo e impidiendo que se lleve a cabo la reducción del agua. Conforme avance la reducción de CO₂ y se vaya formando uno de los posibles productos que es CO, este también envenena el sitio activo permitiendo que se siga llevando la reducción de CO₂ sobre la reducción de agua, tal como se ha sugerido en otros trabajos⁷⁵.

Los complejos con el ligante calixareno también presentan actividad catalítica hacia la reducción de CO₂. Haciendo la comparación entre los voltamperogramas obtenidos (Figura 36), se puede observar que **L^{1,5}NiCl₂** presenta una actividad marcadamente mayor que la del complejo **L^{1,5}Ni(OAc)₂**, con un aumento de corriente casi cuatro veces mayor, así como aproximadamente el doble de la actividad catalítica de los complejos **NeoNiX₂**. En la Tabla 2 se muestran los valores de la intensidad de la corriente dividida por la concentración (1×10^{-3} M) para cada complejo y con 10 % v/v de agua añadido para poder visualizar mejor las diferencias en la actividad catalítica.

Tabla 2. Valores de I^*C^{-1} para la actividad catalítica de los complejos hacia la reducción de CO_2 .

Valores de I^*C^{-1} (A L mol ⁻¹) para la reducción de CO_2 (Entre paréntesis: potenciales dados en volts)						
COMPLEJO	NeoNiCl ₂	NeoNi(OAc) ₂	L ^{1,5} NiCl ₂	L ^{1,5} Ni(OAc) ₂	L ^{1,5} MeNiCl ₂	L ^{1,5} MeNi(OAc) ₂
0% H ₂ O v/v	-0.09 (-2.54)	-0.05 (-2.60)	-0.09 (-2.70)	-0.07 (-2.70)	-0.05 (-2.63)	-0.07 (-2.65)
10% H ₂ O v/v	-0.10 (-2.52)	-0.24 (-2.87)	-0.46 (-2.65)	-0.11 (-2.84)	-0.24 (-2.59)	-0.58 (-2.87)

A pesar de que, como se había mencionado en párrafos anteriores, la corriente generada por el complejo L^{1,5}Ni(OAc)₂ en ausencia de fuente de protones es mayor en comparación con su análogo clorado, ya no se observó la misma tendencia al agregar los diferentes porcentajes de agua, llegando incluso a ser menor que la mostrada por los complejos con el ligante neocuproina.

La actividad de estos compuestos frente a la reacción de reducción de agua (protones a hidrógeno) siguió la tendencia observada en los complejos con neocuproina. Como se observa en los recuadros, el complejo clorado presenta la mayor actividad catalítica, además de que el potencial al que ocurre la reacción también se desplaza a potenciales menos negativos. Nuevamente, el complejo con acetatos presenta una baja actividad hacia ambos procesos, lo que nos indica que los grupos acetatos no permiten que el centro metálico participe tan activamente en ambos procesos de reducción con la misma actividad que presenta con los ligantes cloruro.

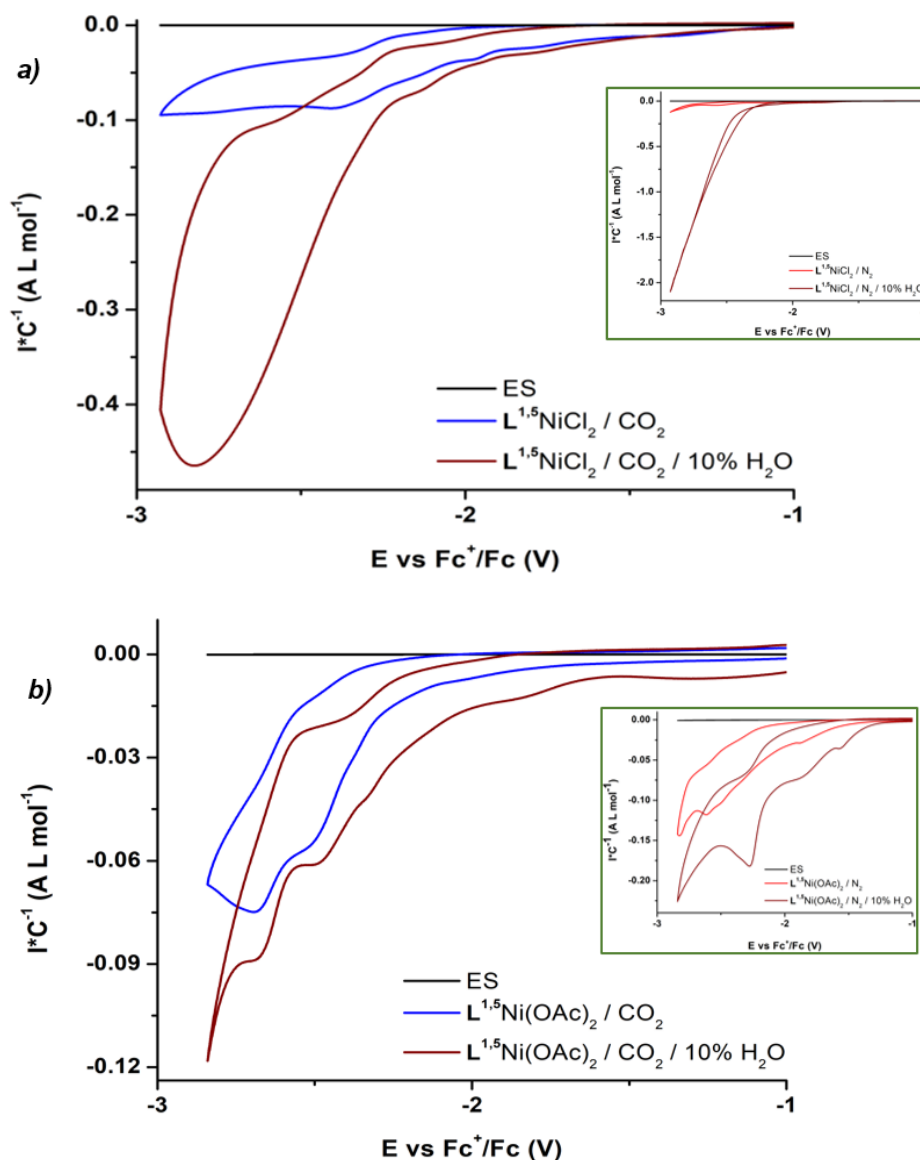
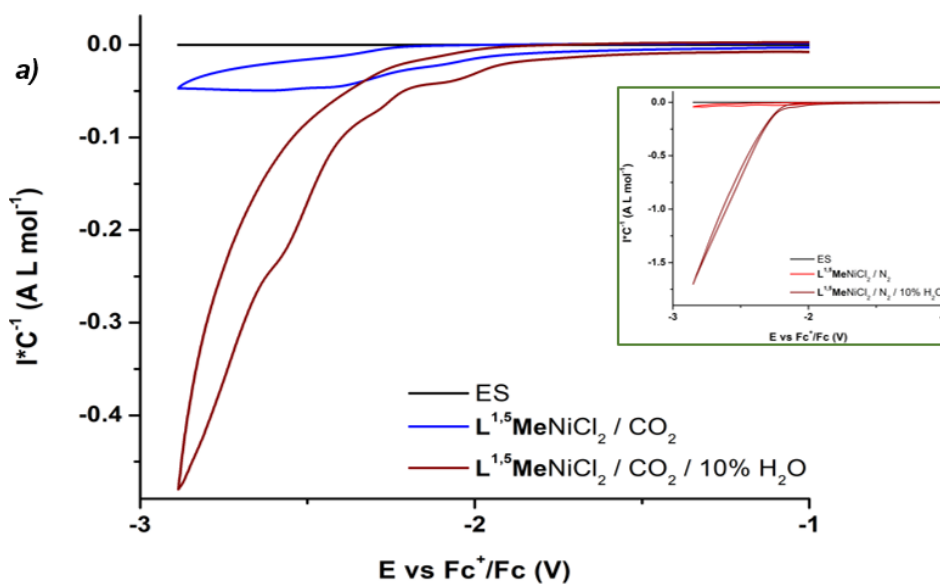


Figura 36. Voltamperogramas cíclicos en sentido catódico de los complejos complejos $L^{1,5}NiCl_2$ (a) y $L^{1,5}Ni(OAc)_2$ (b), bajo atmósfera de CO_2 (azul) y con 10% de H_2O (guinda). Condiciones: 0.1 M Bu_4NPF_6 en $CH_3CN:THF$ (95:5) saturado con CO_2 a 100 mV s^{-1} , electrodo de trabajo de carbón vítreo, electrodo de referencia $Ag/AgCl$, contraelectrodo de alambre de Pt .

De la misma manera, fue evaluada la actividad catalítica de los complejos con el ligante metilado derivado del calixareno. En este caso, al no contar el ligante con los protones intermoleculares que podrían asistir en la reducción de CO_2 debido a la metilación de los oxígenos fenólicos, se esperaría que la actividad catalítica

disminuyera en cierto grado en relación a los complejos con el ligante no metilado. Sin embargo, de acuerdo a los voltamperogramas que se muestran en la Figura 37 y los valores de la Tabla 2, indican que la actividad en estos complejos es considerable. Tanto el complejo clorado como el complejo con ligantes acetato presentan un aumento en la corriente similar, en este caso, siendo el segundo complejo el que ahora presenta mayor crecimiento. Estas observaciones posiblemente estén relacionadas con la interacción entre los grupos O—Me del ligante calixareno y el CO_2 ⁷⁶, favoreciendo el transporte de masa del gas y a su vez, permitiendo que esté más disponible para la electroreducción derivando en el aumento de corriente.



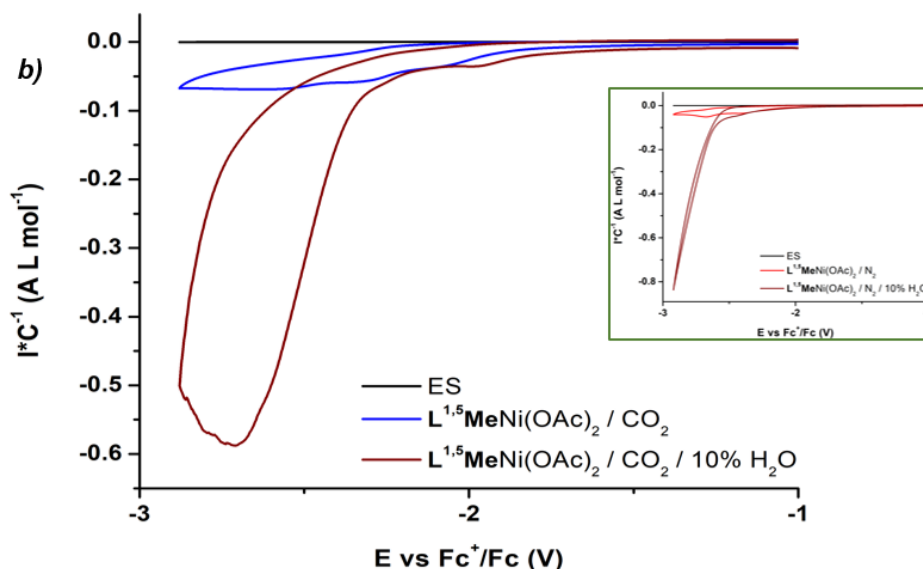


Figura 37. Voltamperogramas cíclicos en sentido catódico de los complejos $L^{1,5}MeNiCl_2$ (a) y $L^{1,5}MeNi(OAc)_2$ (b), bajo atmósfera de CO_2 (azul) y con 10% de H_2O (guinda). Condiciones: 0.1 M Bu_4NPF_6 en $CH_3CN:THF$ (95:5) saturado con CO_2 a 100 mV s^{-1} , electrodo de trabajo de carbón vítreo, electrodo de referencia $Ag/AgCl$, contraelectrodo de alambre de Pt .

Otra observación interesante se extrae de los voltamperogramas para la reducción de agua (recuadros Figura 37), donde el complejo con ligantes acetato es notablemente diferente a los obtenidos para los complejos análogos. En este caso, con el ligante metilado, la caída de corriente al agregar 10% de agua es mayor, algo que no se había observado en su análogo con el ligante sin metilar, indicando que está ocurriendo la hidrólisis del agua.

A pesar de que no nos fue posible caracterizar los productos formados a partir de la reducción de CO_2 , podemos especular que el producto principal es CO , tal como se ha observado en la mayoría de trabajos reportados con níquel. De manera general, según lo reportado en la literatura, se puede proponer el mecanismo de reacción para la reducción de CO_2 , iniciando con la reducción de Ni^{2+} a Ni^{1+} . En este punto el dióxido de carbono se une al centro metálico para posteriormente ser protonado dos veces, formando agua y monóxido de carbono⁷⁷ (Figura 38). Sin embargo, en nuestros complejos, al menos aquellos con el ligante neocuproina que permiten observar los procesos redox del centro metálico, se llevan a cabo las reducciones

del níquel hasta un estado de oxidación cero, donde inicia un aumento en la corriente al utilizar una atmósfera de CO₂, probablemente porque en ese punto este se une al centro metálico.

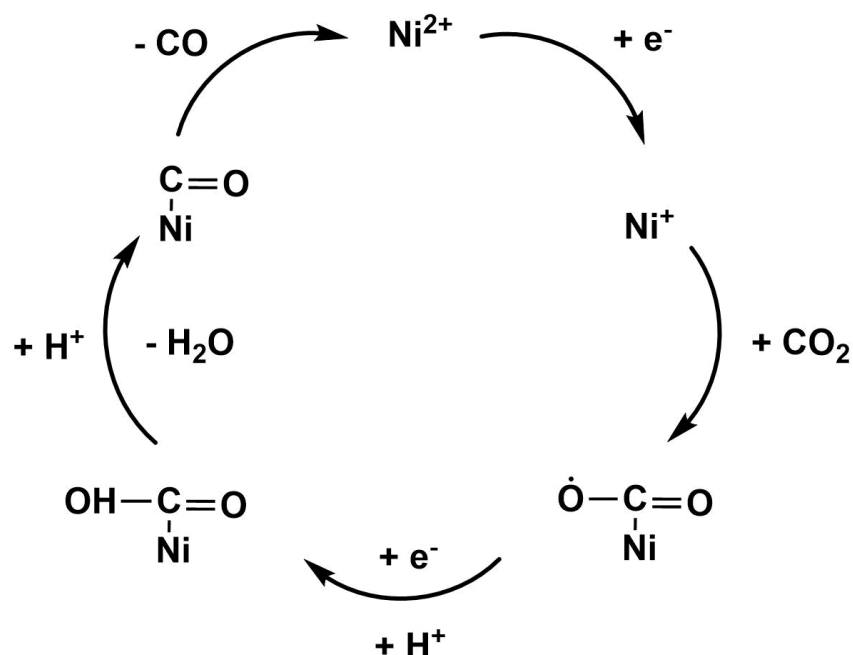


Figura 38. Mecanismo propuesto para la reducción de CO₂.

Por otro lado, para la reacción de reducción de agua, el mecanismo que se ha propuesto (Figura 39) es la reducción en dos electrones del centro metálico, seguido de dos protonaciones consecutivas para producir hidrógeno molecular en un proceso que se ha denominado EECC (E= “proceso electroquímico”; C= “proceso químico”)⁷⁸.

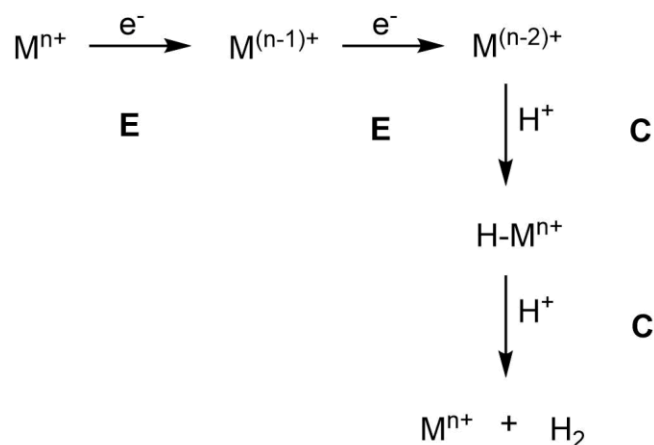
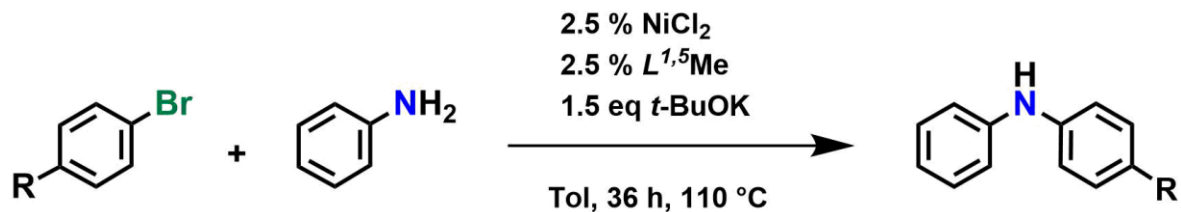


Figura 39. Mecanismo propuesto para la reducción de agua.

Respecto a esta parte del trabajo, la perspectiva inmediata es poder analizar, mediante cromatografía de gases, los productos de la reducción de CO₂ catalizada por los complejos **L^{1,5}NiCl₂** y **L^{1,5}MeNiCl₂** con 10% de agua como fuente de protones, ya que se observaron las mayores corrientes catalíticas siendo de aproximadamente el doble de la corriente que presentó el complejo con el ligante **Neo**. Este resultado se puede atribuir a la influencia de la cavidad del calixareno, la cual se encuentra en los complejos supramoleculares mientras que el complejo análogo molecular no cuenta con ella. Así mismo, conocer los productos de reducción nos permitirá elucidar de manera más detallada el mecanismo por el cual está ocurriendo el proceso.

4.4.4 ACOPLAMIENTOS CRUZADOS C—N

La reacción para la formación de enlaces C—N o, también llamado acoplamiento de Buchwald-Hartwig, se lleva a cabo entre aminas con halogenuros de arilo y es catalizada principalmente por paladio. Sin embargo, factores como el costo y la disponibilidad del paladio han hecho que se busquen metodologías más sostenibles utilizando metales no preciosos, como cobre, níquel e incluso hierro. De todos ellos, el níquel es el candidato más prometedor para sustituir al paladio debido a las condiciones suaves de reacción que permiten los catalizadores basados en este metal. En nuestro grupo de investigación se ha trabajado con los sistemas supramoleculares basados en calix[8]areno, especialmente, el que cuenta con el fragmento fenantrolina y se han obtenido los complejos de Cu(I) para evaluar su actividad catalítica hacia reacciones de acoplamiento cruzado C—S y C—N, encontrando buena actividad y sobre todo, demostrando que la influencia de la cavidad conduce el proceso por caminos de reacción que no se verían favorecidos al utilizar el análogo molecular. Es así que, con el objetivo de ampliar el alcance de estos sistemas supramoleculares se buscó comparar las actividades catalíticas de los complejos de Cu(I) decidimos llevar a cabo la reacción de acoplamiento en las mismas condiciones sustituyendo el complejo de Cu(I) por el complejo de Ni(II) (Esquema 6).



Esquema 6. Reacción de acoplamiento C—N.

En un principio se trató de llevar a cabo esta reacción con los complejos **Neo**NiX₂ y **L**^{1,5}NiX₂ (X = Cl, OAc) obteniéndose rendimientos muy bajos. Con los complejos de neocuproina se obtuvieron rendimientos despreciables mientras que con el ligante calixareno protonado los rendimientos subieron alcanzando como máximo 15% después de purificar los productos mediante columna cromatográfica. En algunos casos no fue necesario realizar la columna ya que, al seguir la reacción por placa cromatográfica, no se observaba la formación de productos. Estos resultados siguen la tendencia que se había obtenido con los complejos de Cu(I), encontrando una mejor actividad al usar el ligante metilado, atribuible a la falta de hidrógenos intramoleculares que puedan llevar a cabo reacciones ácido-base que podrían interferir con las reacciones de acoplamiento. Con esto en mente, los complejos **L**^{1,5}**Me**NiX₂ (X = Cl, OAc) fueron evaluados. La diferencia de actividades se nota desde el hecho de que, al evaluar el complejo con acetatos, se pudo caracterizar el producto obtenido mediante cromatografía de gases acoplada a masas, lo que nos permitió corroborar que el producto mayoritario fue la difenilamina. Sin embargo, también se obtuvo trifenilamina como subproducto de reacción. En la Figura 40 se muestra el cromatograma obtenido para la fracción purificada de esta primera reacción, donde se observa que alrededor de 17 minutos eluye el producto mayoritario, seguido del subproducto a los 20 minutos.

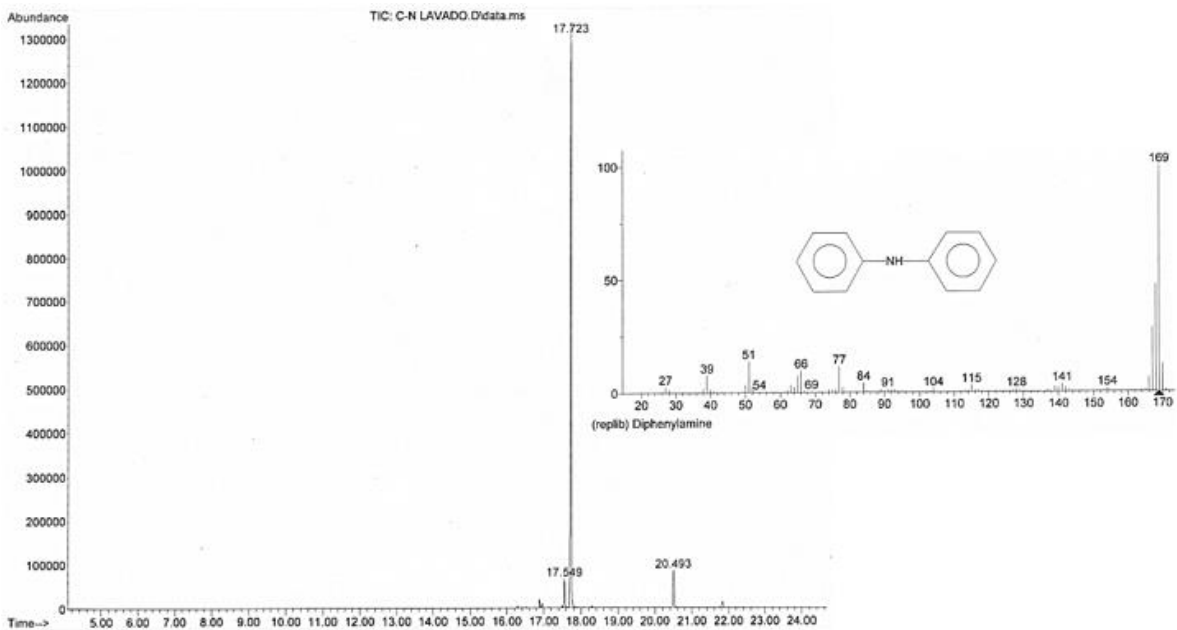


Figura 40. Cromatograma y espectro de masas de la difenilamina.

Esto fue corroborado mediante espectrometría de masas DART (Figura 41), tomando una muestra de la misma fracción de la que se obtuvo previamente el cromatograma, observando picos con valores en $m/z = 170$, correspondiente a la difenilamina protonada, y 246 para la trifenilamina protonada.

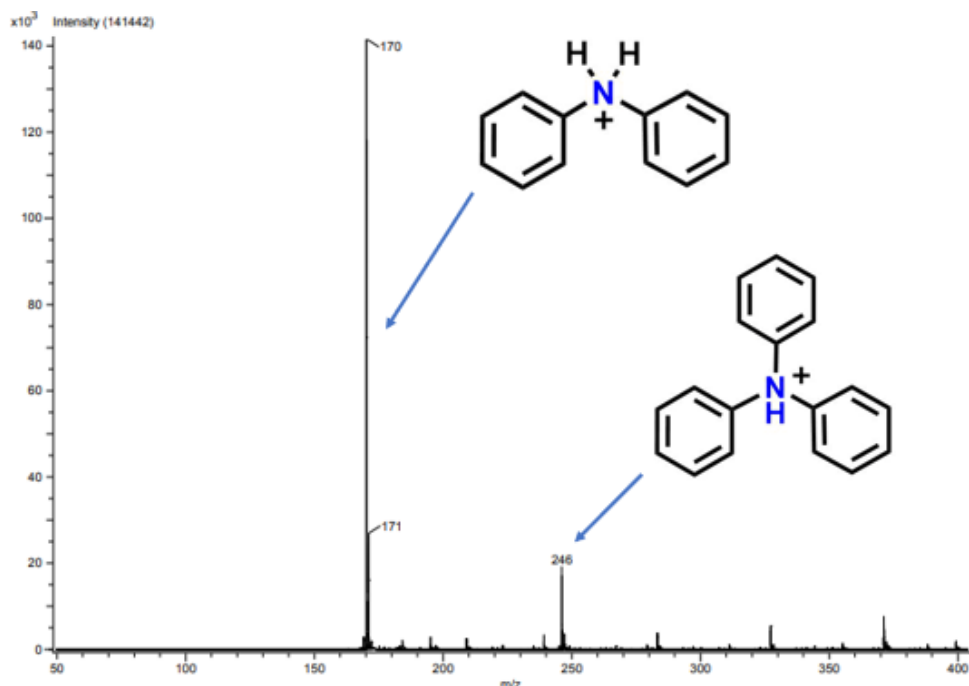


Figura 41. Espectro de masas DART de la reacción de acoplamiento C—N.

Al llevar a cabo la misma reacción utilizando el complejo clorado se obtuvo un rendimiento similar (50%) respecto al obtenido con el complejo de acetatos (aprox. 37%). En este caso, el espectro de masas DART mostró el pico en $m/z = 170$ correspondiente a la difenilamina y también picos en $m/z = 391$ y 560 que no corresponden a algún producto de homoacoplamiento como lo podrían ser el bifenilo o el azobenceno, si no podrían corresponder a especies oligoméricas de la anilina. Dado que en esta prueba se obtuvieron resultados favorables se decidió probar con otros bromuros de arilo *p*-sustituidos con diferentes grupos electroattractores y electrodonadores para evaluar su influencia en los acoplamientos. En total, se probaron seis bromuros de arilo manteniendo la anilina como el donador de nitrógeno en todas las pruebas. El complejo $L^{1,5}MeNiCl_2$ fue el que dio los mejores rendimientos por lo que los resultados mostrados son con este complejo como catalizador. En la Tabla 3 se muestran dichos sustratos, de los cuales el 4-nitrobromobenceno (Entrada 3) y 4-cianobromobenceno (Entrada 4) no se obtuvieron rendimientos que permitieran llevar a cabo una cuantificación ni caracterización.

Tabla 3. Sustratos evaluados en el acoplamiento C—N. Condiciones: 2.5% catalizador ($L^{1,5}MeNiCl_2$), 1.5 eq *t*-BuOK, tolueno como disolvente a 110 °C por 36h.

Entrada	Bromuro de Arilo	Rendimiento (%)	Entrada	Bromuro de Arilo	Rendimiento (%)
<u>1</u>		50	<u>4</u>		-
<u>2</u>		-	<u>5</u>		40
<u>3</u>		-	<u>6</u>		55

Las cantidades con las que se trabajó solían ser pequeñas debido, en parte, a la disponibilidad de los reactivos, así como del mismo catalizador, pero en miras de que en algún momento se pudiera escalar a cantidades mayores. Además del bromobenceno (Entrada 1), el 4-bromotolueno (Entrada 2) también produjo el compuesto deseado, aunque no en rendimientos altos, sí lo suficiente para poder obtener el espectro de masas DART, corroborando la obtención de la 4-metil-N-fenilnilina (Figura 42a) en $m/z = 184$. Por su parte, con el 4-bromoanisol (Entrada 5) y el 4-fluorobromobenceno (Entrada 6) se obtuvieron rendimientos cuantificables. En caso del 4-fluorobromobenceno se logró identificar mediante espectrometría de masas DART el producto de acoplamiento deseado, 4-fluorofenilnilina, sin observarse ningún otro pico (Figura 42b), en $m/z = 188$.

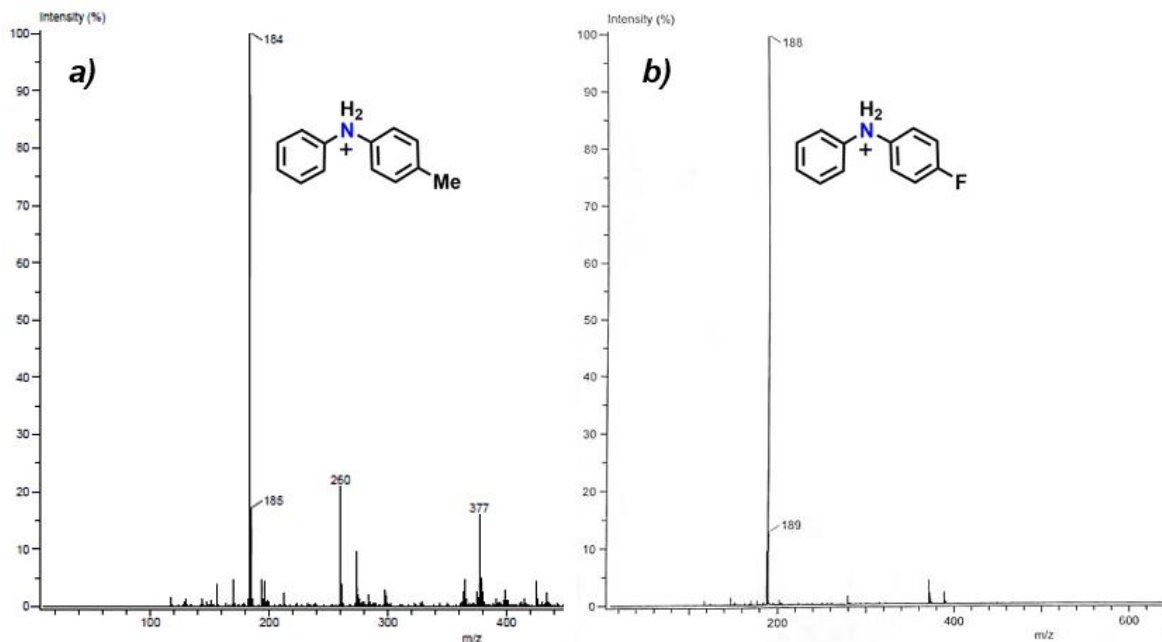


Figura 42. Espectro de masas DART de 4-metil-N-fenilanilina y 4-fluorofenilanilina.

El acoplamiento donde se utilizó el 4-bromoanisol, al seguirlo mediante placa cromatográfica, mostró una mancha diferente a las de los reactivos, por lo que al separarlo mediante columna cromatográfica y caracterizarlo, se esperaba observar el pico correspondiente al producto de acoplamiento. Sin embargo, mediante la caracterización por masas DART no se observa la presencia del producto deseado, analizando los espectros obtenidos a las fracciones se corroboró que se separó parte del reactivo 4-bromoanisol y, como producto principal, azobenceno, debido al homoacoplamiento de la anilina. Ya que en este caso se trabajó con más cantidad, se pudo corroborar mediante RMN ^1H la identidad del azobenceno (Figura 43). La señal para los protones etiquetados como “a” se encuentra desplazada hacia campos más bajos debido a que estos protones se encuentran en posición α respecto al grupo azo por lo que se ven más desprotegidos; por su lado las señales de los hidrógenos “b” y “c”, que se encuentran en posiciones β y γ , están solapadas tal como se comprueba al obtener la integral de esa señal y que corresponde a 4 protones.

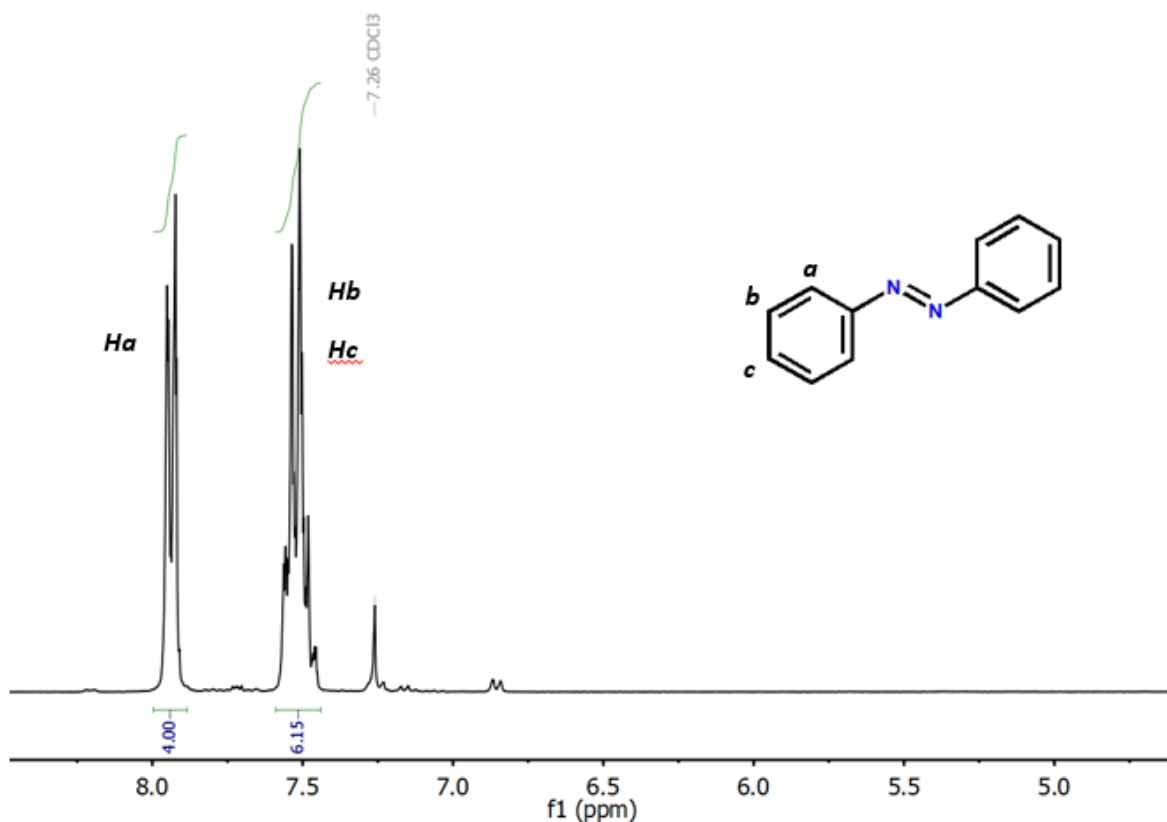


Figura 43. Espectro de RMN ^1H del azobenceno.

Los resultados obtenidos en esta parte pueden deberse a que en los acoplamiento C—N catalizado por níquel se sigue un mecanismo de reacción donde se ha propuesto que la especie activa es Ni(I), pasando por un intermediario de Ni(II)⁷⁹, mientras que en nuestros sistemas usamos Ni(II) buscando que la cavidad supramolecular estabilice especies intermediarias que no serían capaces de estabilizarse con los catalizadores moleculares. A pesar de no estar trabajando en los estados de oxidación que se han reportado como activos hacia este proceso, pudimos obtener en el caso del bromobenceno y 4-fluorobenceno los productos de acoplamiento con aceptables rendimientos. Además de que en los casos donde no se observó la formación del producto deseado, se llegó a separar principalmente trifetilamina. Comparando con los complejos de neocuproina, podemos pensar que la cavidad presente en los sistemas del calixareno metilado está teniendo influencia para que los sustratos reaccionen entre sí, encapsulándolos y permitiendo una mejor interacción, produciendo el compuesto de acoplamiento deseado, trifetilamina o productos de homoacoplamiento como polianilina. El hecho de que

el complejo con contraiones cloruro tenga mejor actividad comparada con el complejo de acetatos se puede atribuir a que existe la posibilidad de que estos últimos se encuentren coordinándose de manera bidentada, reduciendo el espacio para interactuar los sustratos con el centro metálico.

Una alternativa viable para poder potenciar la aplicación de estos compuestos es acoplar la electroquímica con la reacción de acoplamiento C—N. En la literatura se encuentra extensamente estudiado el campo de la electrosíntesis, incluyendo los acoplamientos cruzados. A pesar de que encontramos varios ejemplos de acoplamientos con C—C⁸⁰ y C—S⁸¹, inclusive con catalizadores de níquel, el acoplamiento C—N ha sido poco explorado.

Para poder llevar a cabo este proceso necesitaríamos una celda de mayor volumen que permita trabajar con cantidades más grandes de reactivos, ya que nuestra celda es de 5 mL, y de esta manera poder obtener cantidades que puedan ser cuantificables. Así mismo se debe mantener ya sea una corriente o un potencial constante al cual se pueda llevar a cabo la reacción. De estas dos posibilidades, es más recomendable trabajar a un potencial constante porque así la corriente disminuye conforme disminuya la concentración de reactivos; mientras que al trabajar con corriente constante está nunca disminuye, y suelen ocurrir reacciones secundarias.

5. CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Se obtuvo una serie de complejos supramoleculares de Ni(II) con los ligantes **L^{1,5}** y **L^{1,5}Me**, así como sus correspondientes análogos moleculares con el ligante **Neo**. Dichos complejos fueron caracterizados mediante distintas técnicas como espectroscopía IR, espectrometría de masas y RMN ¹H cuando fue posible. El grupo donador nitrogenado neocuproina por sí solo, así como en combinación con el *p*-^tbutilcalix[8]areno provee de un sistema capaz de coordinarse hacia especies de Ni(II).

El estudio por voltamperometría cíclica de los ligantes reveló que su comportamiento es bastante similar entre ellos, observándose dos señales de reducción, que según lo reportado en la literatura se pueden atribuir a dos reducciones sobre el fragmento nitrogenado. En cuanto a los complejos metálicos, con el ligante neocuproina es factible observar señales de reducción del centro metálico, incluso pudiendo obtener los potenciales de media onda ($E_{1/2}$) en el complejo con cloruros para los procesos Ni^(II)/Ni^(I) y Ni^(I)/Ni⁰ los cuales presentan una naturaleza reversible, mientras que en el caso del complejo con acetatos solo el segundo proceso redox Ni^(I)/Ni⁰ presentó una naturaleza reversible. En cuanto a los sistemas supramoleculares, es notorio el cambio en los voltamperogramas al comparar el ligante libre y el complejo, en estos últimos no es posible observar ningún proceso redox del metal. Al cambiar la atmósfera de nitrógeno por dióxido de carbono, la forma de los voltamperogramas se ve afectada, perdiendo los procesos reversibles del centro metálico en los complejos de neocuproina. Así mismo, la corriente tuvo un ligero aumento en todos los complejos, como indicativo de una posible actividad catalítica.

Observación que fue corroborada principalmente en los complejos con cloruro de níquel, donde se observaron mayores crecimientos de corriente después de añadir la fuente de protones, en comparación con sus análogos de acetato de níquel. Siendo los complejos con el ligante calixareno, **L^{1,5}** y **L^{1,5}Me** los que presentaron la mayor actividad catalítica como se había propuesto, probablemente debido a la influencia de la cavidad, al proveer de un espacio confinado que permite una mayor interacción entre las moléculas.

Aunque se esperaba que la falta de protones intermoleculares tendría un efecto negativo en la actividad catalítica de los complejos con el ligante metilado, lo que se observó fue totalmente diferente. La actividad de estos complejos puede atribuirse a la interacción del CO₂ con los grupos O—Me del fragmento calixareno que se encuentran dentro de la cavidad permitiendo que el dióxido de carbono se encuentre más disponible para participar en el proceso de reducción. Al tener agua como fuente de protones, puede haber competencia entre los procesos de reducción de CO₂ y de H₂O. Los voltamperogramas realizados a los complejos en presencia únicamente de agua, muestran que los tres complejos clorados tienen la mayor actividad hacia la reducción de agua comparado con la actividad, marcadamente menor, de los complejos de acetato de níquel.

A pesar de que no fue posible caracterizar los productos obtenidos de las reducciones, por las condiciones en que se trabajó es posible proponer que se producía monóxido de carbono e hidrógeno molecular como productos principales. Por otro lado, la reducción de agua es conocido que se genera hidrógeno molecular. Los acoplamientos C—N no mostraron los resultados esperados ya que solo algunos sustratos se pudo obtener rendimientos caracterizables de producto, sin embargo, nos proporcionaron indicios de la influencia que tiene la cavidad del calixareno sobre el proceso. Al llevar a cabo las pruebas catalíticas con los complejos **NeoNiX₂** (X = Cl, OAc) se obtuvieron rendimientos despreciables, lo que cambió al utilizar los ligantes basados en calix[8]areno, sobretodo con el ligante **L^{1,5}Me**. Además, al metilar las posiciones fenólicas se evitan posibles reacciones ácido-base que podrían interferir con las reacciones de acoplamiento.

ANEXOS

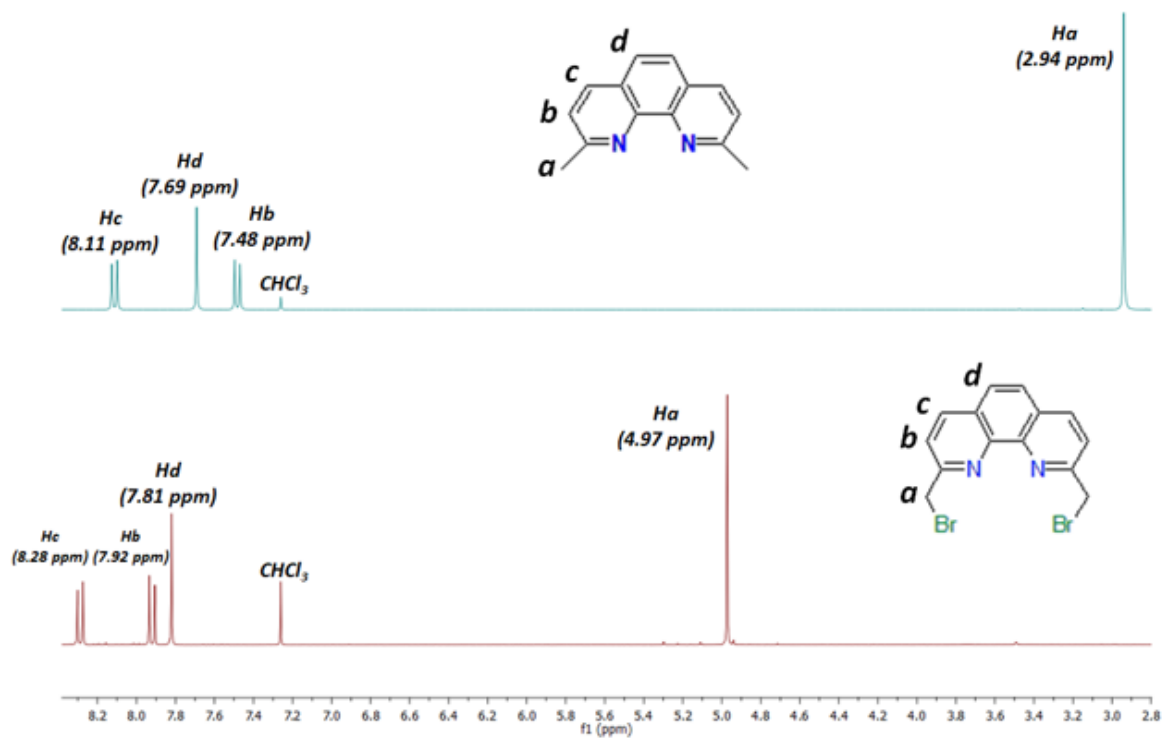


Figura 41. Comparación de espectros de RMN ^1H de 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina (neocuproina) y 2,9-bis(bromometil)-1,10-fenantrolina.

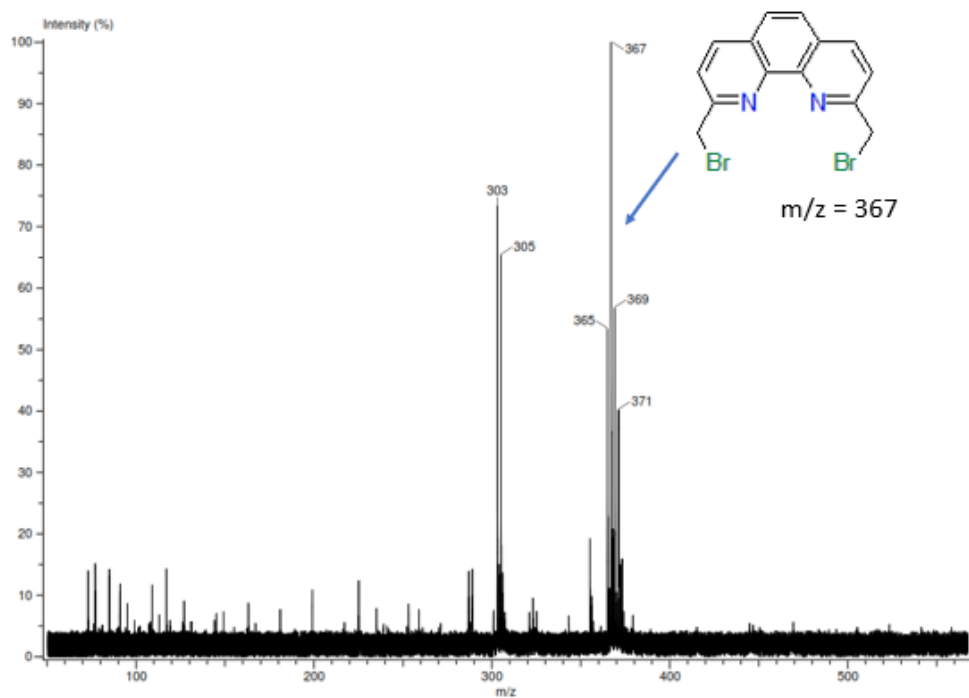


Figura 42. Espectro de masas DART de 2,9-bis(bromometil)-1,10-fenantrolina.

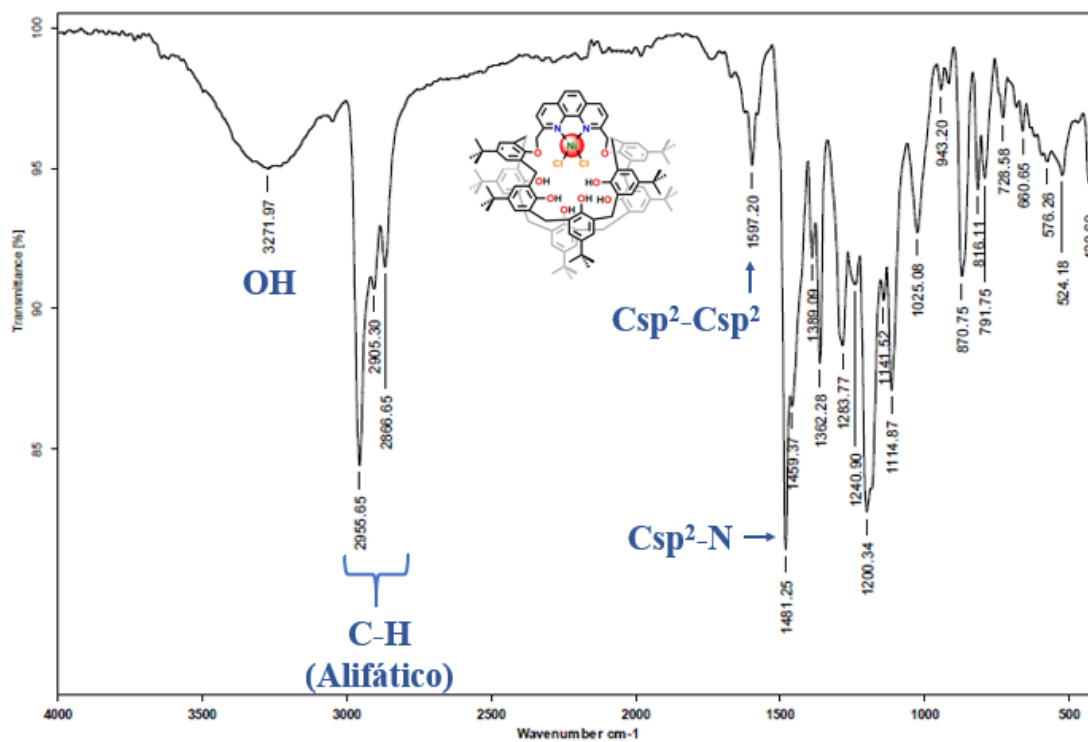


Figura 43. Espectro de IR del complejo $L^{1,5}NiCl_2$.

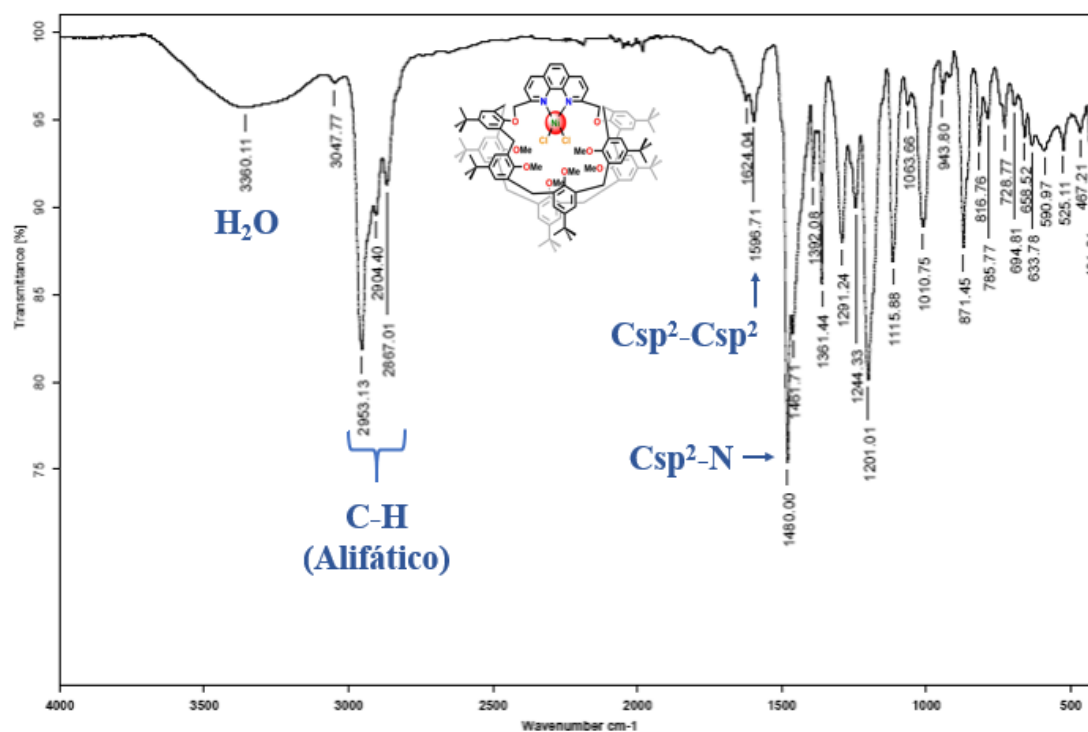


Figura 44. Espectro de IR del complejo $L^{1,5}MeNiCl_2$.

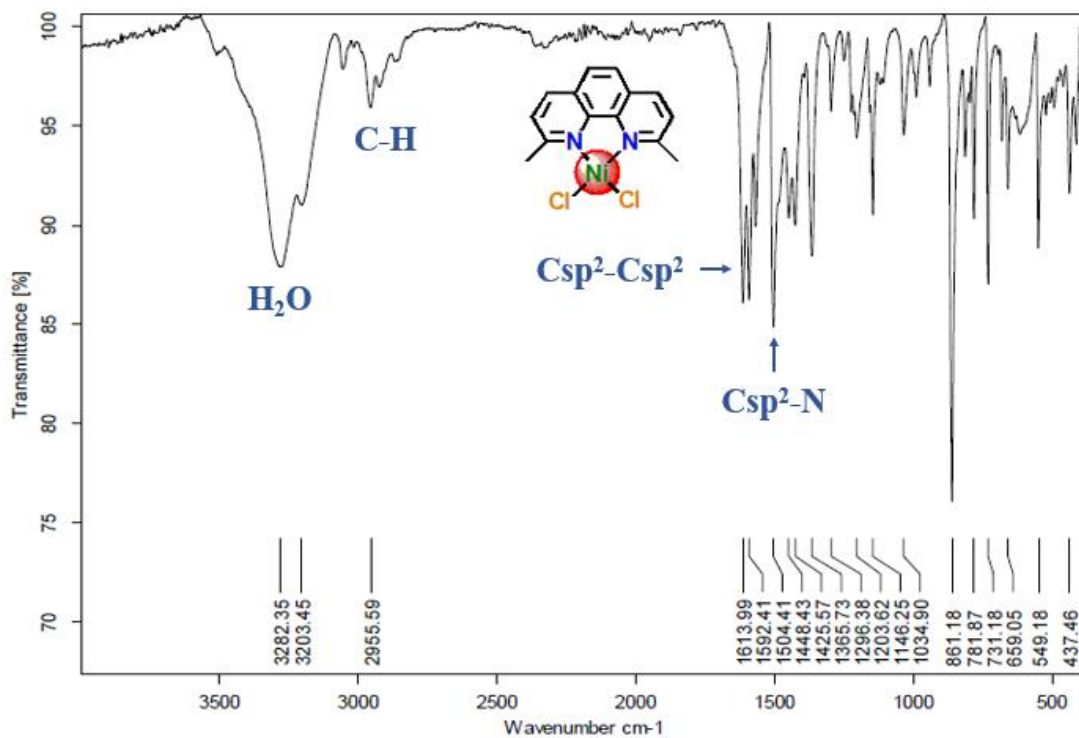


Figura 45. Espectro de IR del complejo NeoNiCl_2 .

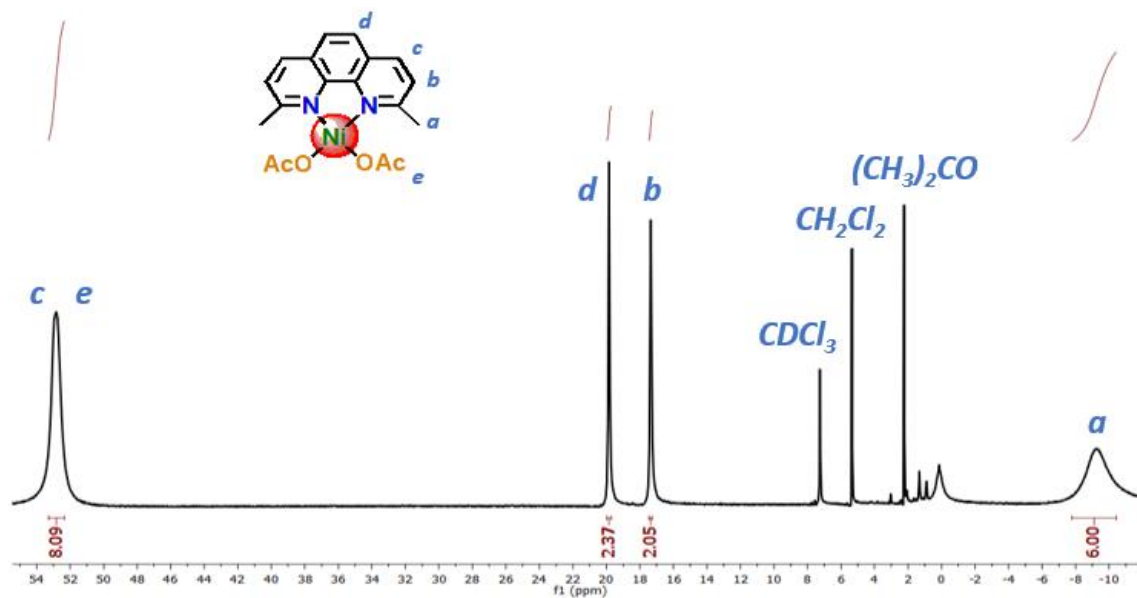


Figura 46. Espectro de RMN ^1H del complejo $\text{NeoNi}(\text{OAc})_2$.

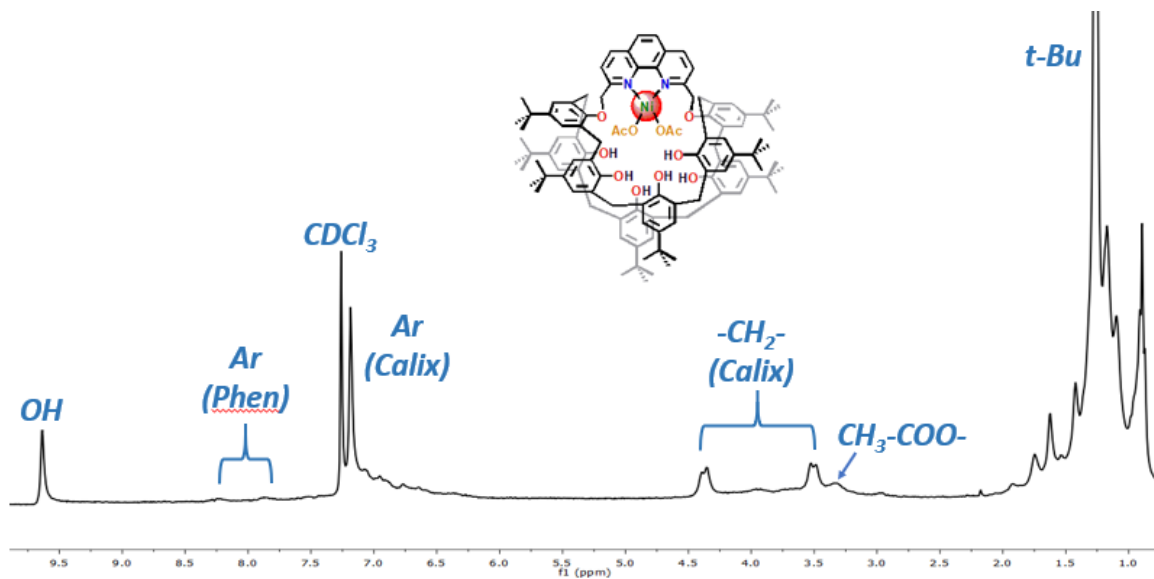


Figura 47. Espectro de RMN ^1H del complejo $\text{L}^{1,5}\text{Ni}(\text{OAc})_2$.



Research paper

Calix[8]arene-based Ni^(II) complexes for electrocatalytic CO₂ reduction

Carlos A. Reyes-Mata, Ivan Castillo*



Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, CU, Ciudad de México 04510, México

ARTICLE INFO

Keywords:
Calixarene
Nickel
Electrochemistry
Carbon dioxide

ABSTRACT

The electrochemical behavior and catalytic activity for the electroreduction of CO₂ of complexes of Ni^(II) containing phenanthroline-based ligands, with or without a calixarene scaffold, were tested. The complexes were characterized by spectroscopic techniques, and their electrocatalytic properties determined by cyclic voltammetry. With water as proton source the complex [0,5-(2,9-dimethyl-1,10-phenanthro)-*p*-*tert*-butylcalix[8]arene] NiCl₂ (1) presented a 4 significant increase in current at E = -2.56 V (relative to Ag/AgCl reference electrode) when reduced under an atmosphere of CO₂, indicating that an electrocatalytic process occurs. Thus, calix[8]arenes that feature a phenanthrolyl moiety as bidentate N-ligands, and an intramolecular proton source in the phenolic -OH groups, afford Ni^(II) electrocatalysts for the reduction of CO₂.

1. Introduction

The great activity of nickel in catalytic systems has been studied extensively [1], such that at the beginning of the 20th century, Paul Sabatier referred to it as a "spirited horse"; this was partly due to the difficulty in controlling its reactivity, which affects the selectivity of a desired chemical transformation [2]. Careful design of ligand scaffolds has allowed the taming of nickel reactivity, with examples in polymerizations (e.g. ethylene) [3], Suzuki-Miyaura couplings [4], C-S bond formation [5], activation of unsaturated molecules [6], and CO₂ reduction. The latter represents a global challenge due to the deleterious effect of CO₂ as a greenhouse gas. The transition metals are good candidates to carry out this transformation due to the ease of access to various oxidation states, allowing the electron/proton transfer; one of the earth-abundant candidates is nickel [7]. This is particularly relevant since CO₂ reduction has been inspired by the reactivity of CO-dehydrogenase, which has a nickel center at its active site [8]. Nevertheless, reductive carboxylation with nitrogen-containing ligands has been widely studied using different organic substrates as alkynes [9], organic (pseudo)halides [10], and esters [11] to produce the corresponding carboxylic acids with CO₂. On the other hand, through electroreduction, specifically with nickel/nitrogen-based catalysts, carbon monoxide [12], formate [13], and oxalate [14] can be produced. Despite the number of nickel-based catalysts with nitrogen-containing motifs, supramolecular catalysts with this metal are scarce.

In this context, calix[8]arenes represent an ideal platform for the binding of metal ions within their large cavities, while functionalization afford the opportunity to introduce different donor groups [15]. We

have thus exploited a calix[8]arene-based copper catalyst in selective and efficient C-S cross-coupling reactions [16]. Calix[8]arene was thus functionalized with a phenanthroline motif to afford the ligand C8Phen (Fig. 1), with its Cu(I) complexes as efficient catalysts for C-S couplings that result in a variety of diaryl sulfides. The selectivity of the substrates was affected by the steric restriction provided by the calixarene cavity, leading to enhanced reactivity of bromoarenes relative to their iodoarene counterparts. Confined environments may thus result in different reactivity and selectivity from that observed at a metal center exposed to bulk solvent, allowing reaction pathways that favor molecular collisions within the cavity, while also enforcing size restrictions. Based on these results, we are interested in expanding the scope of these compounds towards CO₂ reduction. Herein, we report the results of the catalytic electroreduction studies of nickel complexes with C8Phen, and neocuproine (Neo) ligands for CO₂ reduction.

2. Experimental

2.1. Reagents and techniques

All reagents and solvents were obtained from commercial sources. Air-sensitive compounds were handled under an inert atmosphere using standard Schlenk techniques or a nitrogen-filled glovebox. The synthesis of *p*-*tert*-butylcalix[8]arene was carried out according to the literature procedure [16]. IR spectra were acquired with a Perkin Elmer 203-B FT-IR spectrophotometer in the range of 4000-400 cm⁻¹ as KBr pellets. ¹H NMR spectra were recorded with a JEOL Eclipse 300 spectrometer, and tetramethylsilane as internal standard. Positive-ion Fast

* Corresponding author.

E-mail address: jocivian@unam.mx (I. Castillo).<https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119607>

Received 21 November 2019; Received in revised form 17 March 2020; Accepted 18 March 2020

Available online 19 March 2020

0020-1693/© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

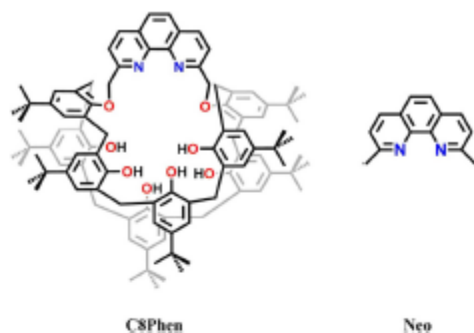


Fig. 1. Schematic representation of C8Phen and Neo.

Atom Bombardment mass spectra (FAB⁺) were measured on a JEOL JMS-SX-102A spectrometer, and direct analyses in real time mass spectra (DART) were acquired with a JEOL JMS-T100LC spectrometer. Combustion analyses were recorded with a Thermo Scientific Flash 2000. Melting points were determined with an Electrothermal Mel-Temp, without corrections.

Catalytic tests were carried out with standard Schlenk techniques, monitored by thin layer chromatography using silica gel GF-254 Merck, and revealed with short wave UV-vis light (254 nm). The products were purified by chromatography column using basic alumina 90 Macherey-Nagel as stationary phase and hexane as eluant.

2.2. Synthetic procedures

2.2.1. Synthesis of *p*-tert-butylcalix[8]arene

The *p*-tert-butylcalix[8]arene was synthesized according to the literature procedure [17], from *p*-tert-butylphenol (4.00 g, 0.026 mol), paraformaldehyde (3.60 g, 0.120 mol), and sodium hydroxide (355 mg, 0.008 mol) in xylene, by heating to reflux for 24 h under inert atmosphere. After cooling to room temperature, the solid formed was filtered and washed with cold xylene. The product was obtained as a white crystalline solid in 80% yield (3.40 g); m.p. > 250 °C (dec). ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 9.62 (s, 8H; OH), 7.17 (m, 16H; Ar), 4.36 (m, 8H; -CH₂-), 3.50 (m, 8H; -CH₂-), 1.25 (s, 72H; *t*-Bu).

2.2.2. Synthesis of 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline (NeoBr₂)

2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline was synthesized from neocuproine (1.50 g, 0.007 mol) and three equivalents of recrystallized *N*-bromosuccinimide (4.00 g, 0.02 mol) in CH₂CN by refluxing for 18 h under inert atmosphere. After cooling to room temperature and evaporation under reduced pressure, the mixture was redissolved in diethylether and vacuum filtered. The solid was neutralized with a saturated solution of NaHCO₃. After, the solid was dissolved in THF and cooled to 0 °C, two equivalents of both HPO(OEt)₂ and *i*-Pr₂NHt were added, the mixture was warmed to room temperature, and stirred for 24 h for debromination. Then the solvent was evaporated under reduced pressure, and the product was purified by column chromatography using CH₂Cl₂ as eluant to obtain NeoBr₂ in 30% yield (800 mg); m.p. 110–115 °C (dec). ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 8.26 (d, *J* = 8.34 Hz, 2H, Ar), 7.92 (d, *J* = 8.33 Hz, 2H, Ar), 7.81 (s, 2H, Ar), 4.97 (s, 4H, CH₂Br). DART-MS *m/z* = 367 [NeoBr₂H]⁺.

2.2.3. Synthesis of 1,5-(2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline)-*p*-tert-butylcalix[8]arene (C8Phen)

The ligand C8Phen was obtained by adapting a literature method [18]. *p*-tert-butylcalix[8]arene (1.00 g, 0.77 mmol) and Gf (1.17 g, 7.70 mmol) were dried for two hours at 120 °C under vacuum. After

cooling to room temperature, THF was added and the mixture was heated to 50 °C overnight. After cooling to room temperature, NeoBr₂ (350 mg, 0.02 mmol) was added to the mixture and stirred for 36 h. The solvent was then evaporated under reduced pressure to afford a yellow solid that was dissolved in a CHCl₃/toluene 8:1 mixture, and after slow evaporation a crystalline solid was obtained. This solid was washed with 50 mL of HCl (0.1 M) and 30 mL of CH₂Cl₂ in order to remove cesium as CsCl. Finally, the product was washed with a saturated solution of NaHCO₃ for neutralization, affording C8Phen in 86% yield (800 mg); m.p. 245 °C (dec). IR (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3230 (OH), 1594 (CN). ¹H NMR (C₂D₂Cl₄, 300 MHz): δ 9.52 (s, 6H, OH), 8.39 (d, *J* = 8.26 Hz, 2H, Ar_{phen}), 7.89 (m, 2H, Ar_{phen}), 7.24 (s, 2H, Ar_{phen}), 7.10 (m, 16H, Ar_{calix}), 5.12 (s, 4H, CH_{2phen}), 4.3 (m, *J* = 13 Hz, 8H, CH_{2calix}), 3.54 (m, *J* = 13 Hz, 8H, CH_{2calix}), 1.30 (m, 54H, *t*-Bu), 1.04 (m, 18H, *t*-Bu). FAB-MS *m/z* = 1502 [C8PhenH]⁺.

2.2.4. Synthesis of complexes

2.2.4.1. Synthesis of C8PhenNiCl₂ (1). The complex C8PhenNiCl₂ was obtained from the reaction of C8Phen (50 mg, 0.033 mmol) and NiCl₂·6H₂O (7.80 mg, 0.033 mmol) in THF and stirring for 2 h at room temperature. Volatiles were evaporated and the solid was washed with diethylether to afford C8PhenNiCl₂ as a pale yellow solid in 90% yield (48 mg); m.p. 270 °C (dec). Anal. Calcd. for C₁₀₂H₁₂₀Cl₂NiO₈·2CH₂Cl₂·H₂O: C: 68.65, H: 6.98, N: 1.54; Found C: 68.35, H: 6.77, N: 1.26. IR (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3271 (OH), 1597 (CN). ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 9.7 (s, 6H, OH), 8.3 (s, 2H, Ar_{phen}), 8.15 (s, 2H, Ar_{phen}), 7.8 (s, 2H, Ar_{phen}), 7.3 (m, 16H, Ar_{calix}), 5.2 (s, 4H, CH_{2phen}), 4.45 (s, 8H, CH_{2calix}), 3.5 (s, 8H, CH_{2calix}), 1.3 (m, 72H, *t*-Bu). FAB-MS *m/z* = 1559 [C8PhenNi]⁺.

2.2.4.2. Synthesis of C8PhenNi(OAc)₂ (2). C8PhenNi(OAc)₂ was obtained from the reaction of C8Phen (50 mg, 0.033 mmol) and Ni(OAc)₂·4H₂O (8.2 mg, 0.033 mmol) in THF and stirring for 2 h at room temperature. Volatiles were evaporated and the solid was washed with diethylether to afford C8PhenNi(OAc)₂ as a yellow solid in 95% yield (53 mg); m.p. 290 °C (dec). Anal. Calcd. for C₁₀₆H₁₂₀N₂NiO₁₂·CH₂Cl₂·H₂O: C: 72.13, H: 7.35, N: 1.57; Found C: 72.26, H: 7.19, N: 1.47. IR (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3249 (OH), 1598 (CN), 1573 and 1479 (CH₃COO). ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 9.63 (s, 6H, OH), 8.24 (s, 2H, Ar_{phen}), 7.88 (s, 2H, Ar_{phen}), 7.18 (s, 16H, Ar_{calix}), 4.36 (m, 8H, CH_{2phen}), 3.34 (m, 8H, CH_{2calix}), 1.26 (m, 72H, *t*-Bu). FAB-MS *m/z* = 1559 [C8PhenNi]⁺.

2.2.4.3. Synthesis of NeoNiCl₂ (3). The complex NeoNiCl₂ was synthesized from the reaction of neocuproine (50 mg, 0.24 mmol) and NiCl₂·6H₂O (57 mg, 0.24 mmol) in MeOH, and stirring for 2 h at room temperature. After evaporation of volatiles, the solid was washed with diethylether to afford NeoNiCl₂ as a dark green solid in 95% yield (77 mg); m.p. > 350 °C (dec). Anal. Calcd. for C₁₄H₁₂Cl₂Ni·3H₂O: C: 42.91, H: 4.63, N: 7.15; Found C: 42.34, H: 4.02, N: 6.96. IR (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3282 (H₂O), 1613–1504 (C–H ar). ¹H NMR (MeOD, 300 MHz): δ (ppm) = 68 (s, 2H, Ar_{phen}), 20 (s, 2H, Ar_{phen}), 18 (s, 2H, Ar_{phen}), -2 (s, 2H, CH₃). DART-MS *m/z* = 359 [NeoNiCl₂Na]⁺, 301 [NeoNiCl]⁺.

2.2.4.4. Synthesis of NeoNi(OAc)₂ (4). The complex NeoNi(OAc)₂ was synthesized from the reaction of neocuproine (50 mg, 0.24 mmol) and Ni(OAc)₂·4H₂O (60 mg, 0.24 mmol) in MeOH, and stirring for 2 h at room temperature. Volatiles were evaporated under reduced pressure and the solid was washed with diethylether to obtain the complex NeoNi(OAc)₂ as a light green solid in 98% yield (90 mg); m.p. > 350 °C (dec). Anal. Calcd. for C₁₈H₁₈N₂NiO₄·H₂O: C: 53.64, H: 5.00, N: 6.95; Found C: 53.81, H: 4.71, N: 6.75. IR (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3447 (H₂O), 1538 and 1449 (CH₃COO). ¹H NMR (MeOD, 300 MHz): δ (ppm) = 53 (s, 8H, Ar_{phen}), 20 (s, 2H, Ar_{phen}), 17.5 (s, 2H, Ar_{phen}), -9.5 (s, 6H, CH₃). DART-MS *m/z* = 325 [NeoNiOAc]⁺, 209 [NeoH]⁺.

2.3. Cyclic voltammetry

Electrochemical characterization of the complexes and CO_2 electroreduction studies were carried out using a CH instruments 1200b potentiostat with a three electrodes cell equipped with a 3 mm diameter glassy carbon working electrode, platinum wire as counter electrode, and Ag^+/Ag reference electrode with a tetrabutylammonium bromide (Bu_4NBr) solution. The supporting electrolyte used was tetrabutylammonium hexafluorophosphate (Bu_4NPF_6) 0.1 M in 5 mL THF or 5 mL $\text{CH}_3\text{CN}:\text{THF}$ (95:5). The measured potentials at the working electrode are reported with respect to the ferrocenium/ferrocene (Fc^+/Fc) couple, by adding ferrocene to the solutions at the end of each experiment. Dioxygen was removed by bubbling with dinitrogen.

3. Results and discussion

3.1. Synthesis and characterization

The first step was the synthesis of *p*-*tert*-butylcalix[8]arene (C8) according to the methodology reported by Gutsche [17], which afforded C8 as a white powder in good yield. The second step was to functionalize the neocuproine through a bromination reaction to obtain NeoBr_2 , while the yield is moderate, characterization confirms its identity for subsequent steps. Finally, the ligand 1,5-(2,9-dimethyl-1,10-phenanthro)-*p*-*tert*-butylcalix[8]arene (C8Phen) was obtained from the initial reaction of C8 and CsF as template for 12 h in THF, followed by addition of NeoBr_2 (Scheme 1). This results in the selective functionalization at the 1,5 positions of the calixarene. C8Phen was purified after eliminating cesium by washing with 0.1 N aqueous HCl by column chromatography with CH_2Cl_2 as eluent, obtaining the ligand in 80% yield.

The complexes of C8Phen with $\text{Ni}^{(II)}$ salts were prepared by mixing the ligand with NiCl_2 and $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ in THF/MeOH and stirring for 2 h; we expected to determine if the different counterions may have an effect on the reactivity. The solids obtained as light yellow powders correspond to C8PhenNiCl_2 (1) and $\text{C8PhenNi}(\text{OAc})_2$ (2) in good yields, 85% and 90%, respectively. In order to compare the influence of the calixarene motif, the corresponding complexes with neocuproine NeoNiCl_2 (3) and $\text{NeoNi}(\text{OAc})_2$ (4) were also synthesized. The reactions were carried out in an analogous fashion, affording the complexes as green solids in 95% yield for the complex 3 and 98% yield for complex 4.

Characterization of C8Phen and the nickel complexes by IR spectroscopy was undertaken, in order to determine the presence of acetate counterions in complexes 2 and 4; the symmetric and asymmetric bands of those groups appear at 1479 and 1573 cm^{-1} for 2, and at 1449 and 1538 cm^{-1} for 4 [19,20]. The separation between the symmetric and asymmetric stretching bands of the acetate groups provide information about their coordination mode. For both 2 and 4, the difference of 94 and 89 cm^{-1} indicates a bidentate coordination mode of the acetates

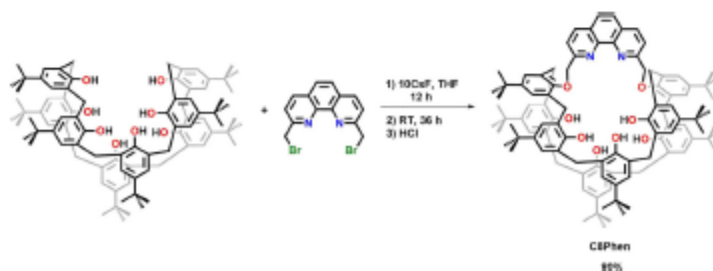
toward the $\text{Ni}^{(II)}$ centers. The IR spectra of all compounds are presented in the ESI Figs. S1–S5.

Positive-ion Fast Atom Bombardment (FAB⁺) mass spectrometry analysis of 1 and 2 reveals in both cases a peak at $m/z = 1559$ that is assigned as $[\text{C8PhenNi}]^+$, which corresponds to a Ni-reduced species that may form in the ionization chamber [21]. Complexes 3 and 4 were characterized by Direct Analysis in Real Time (DART) mass spectrometry. For 3, the spectrum shows a peak at $m/z = 359$, assigned to $[\text{NeoNiCl}_2\text{Na}]^+$, a peak at $m/z = 301$ assigned as $[\text{NeoNiCl}]^+$, and at $m/z = 209$ corresponding to the protonated ligand $[\text{NeoH}]^+$. Analysis of 4 reveals a peak at $m/z = 325$, which was assigned as $[\text{NeoNiOAc}]^+$, as well as the peak corresponding to $[\text{NeoH}]^+$ (ESI Figs. S6–S9).

¹H NMR spectroscopy of C8Phen was recorded in different solvents, with better definition of the signals in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ as shown in Fig. 2. This corresponds to the dicesium salt of doubly deprotonated C8Phen, namely $[\text{C8Phen-2H}]^{2-}\text{Cs}_2$, since the cations appear to provide rigidity that allows assignment of the signals, as previously reported by our group in a variable-temperature study [18]. The protic H atoms are expected to be exchangeable, giving rise to a broad signal at 9.55 and a shoulder near the phenanthrolyl resonances at 8.45 ppm, consistent with the two signals expected based on symmetry considerations. This behavior was further probed by addition of 1 μL of D_2O to a solution of $[\text{C8Phen-2H}]^{2-}\text{Cs}_2$, resulting in disappearance of the broad signals (ESI, Fig. S10).

The ¹H NMR spectra of the complexes were recorded initially in CDCl_3 . The spectrum of 1 (Fig. S11) shows the signals of the methylene groups of the calixarene framework as two doublets between 3.50 and 4.50 ppm as an AX system; the phenantroline- $\text{CH}_2\text{-O}$ protons at 5.2 ppm, and the signal of the OH groups around 9.70 ppm. The signals of the aromatic protons appear between 8 and 8.50 ppm. Complex 2 show a similar spectrum, highlighting the signals of the AX system at 3.34–4.36 ppm and the signal for the OH group at 9.63 ppm (Fig. S12). The complexes are not amenable for characterization by ¹³C NMR spectroscopy, likely due to their flexible nature, and the presence of the $\text{Ni}^{(II)}$ paramagnetic centers that result in broad and poorly resolved signals. Nonetheless, the broadening and paramagnetic shift is not as marked as in the neocuproine complexes, likely due to the distance of the phenolic moieties to the paramagnetic $\text{Ni}^{(II)}$ ions.

In contrast, the ¹H NMR spectra of the neocuproine complexes (3 and 4) showed resonances between 70 and -10 ppm, distinctive of paramagnetic species. In the high field region between -2 and -10 ppm, the signals observed were assigned to the protons of the Neo-methyl groups. The assignment was carried out starting from the integration of the signals for the aromatic protons of Neo between 17 and 21 ppm, corresponding to 2H each. This allowed us to determine that the signal at high field corresponds to the six methyl group protons, while the signals at low field were assigned to the remaining aromatic protons (Figs. S13 and S14). In the case of 4, the intense signal at 53 ppm integrates to 8H, and was thus assigned to the aromatic protons



Scheme 1. Synthesis of C8Phen.

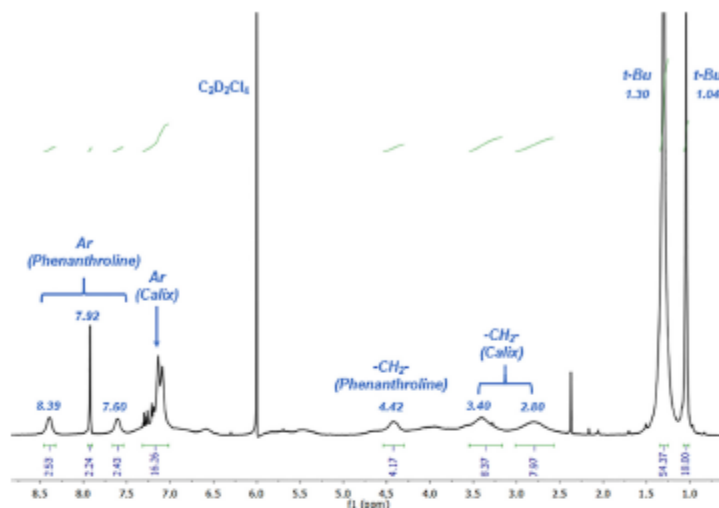


Fig. 2. ^1H NMR spectrum of $[\text{C8Phen-2H}]\text{Os}_2$ in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ at 25°C (chemical shifts and assignments indicated).

of Neo (likely those in *para* position relative to the *N*-donors) overlapping with the signal corresponding to the acetate Me-groups.

3.2. Cyclic voltammetry

3.2.1. Electroanalytical reduction activity

Initially, the behavior of the ligands Neo and C8Phen was interrogated by cyclic voltammetry (Fig. 3). It can be observed that Neo presents two irreversible reduction waves at -2.53 V and -2.76 V vs $\text{Fc}^+//\text{Fc}$. The first reduction can be attributed to the formation of the radical anion $\text{Neo}^{\cdot-}$, and the second reduction wave may be due to the generation of Neo^{2-} , as has been reported previously [22]. C8Phen shows a similar behavior, with two reduction processes at -2.51 V and -2.77 V (Fig. 3). The reduction processes occur at very similar potentials, but they are better defined in the case of C8Phen.

The cyclic voltammogram of **1** presents two reduction waves: the first one at -2.01 V assigned to the $\text{Ni}^{(II)}/\text{Ni}^{(I)}$ redox couple, and at -2.36 V assigned to the $\text{Ni}^{(I)}/\text{Ni}^{(0)}$ reduction (Fig. 4a). Since CO_2 reduction is a Proton Coupled Electron Transfer (PCET) reaction, we tested different proton sources to analyze the behavior of **1** under an atmosphere of CO_2 , with water providing the best results. For this,

1 mM solutions of **1** in a $\text{CH}_3\text{CN}/\text{THF}$ (95:5) mixture were placed in a three-electrode cell, saturated with CO_2 by bubbling between each measurement. Increasing amounts of water were added to the cell to evaluate the influence of the proton source in the reaction. Fig. 4b shows that with 10% (v/v) of water added, the current measured reaches a minimum value. This happens under CO_2 atmosphere only, compared to when the proton source is present under N_2 atmosphere (Fig. S15), indicating that an electrocatalytic process occurs in the presence of CO_2 . With regard to complex **2**, its activity was significantly lower than that of **1**, and therefore we did not pursue its study further. Apparently, the presence of acetate counterions hinders the reactivity of the nickel centers in these systems.

In a preliminary assessment to establish the influence of the intramolecular protons contained in the ligand C8Phen, the electrocatalytic activity towards CO_2 reduction was carried out using $\text{Ni}^{(II)}$ complexes with the methylated ligand C8PhenMe (Fig. 5). The first results show that the presence of the intramolecular protons is necessary for CO_2 reduction to occur, as it has been demonstrated previously in related proton-transfer processes [23].

For comparison purposes, characterization of **3** and **4** that feature the Neo ligand but lack the calixarene moiety was undertaken by cyclic

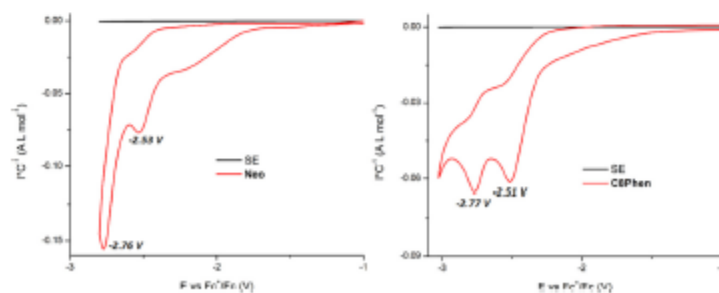


Fig. 3. Cyclic voltammograms of Neo (left), and C8Phen (right) under an atmosphere of N_2 . Conditions: $0.1\text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{THF}$ (95:5) saturated with N_2 at 100 mV s^{-1} , glassy carbon working electrode, Ag/AgCl reference electrode. SE = Supporting Electrolyte.

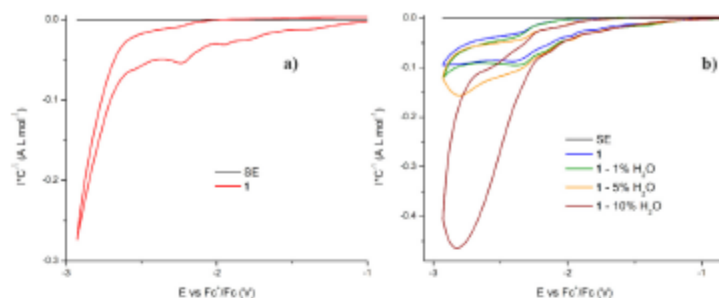


Fig. 4. Cyclic voltammograms of 1: a) under an atmosphere of N_2 ; b) under an atmosphere of CO_2 and different percentages of water. Conditions: 0.1 M Bu_4NPF_6 in CH_3CN/THF at 100 mV s^{-1} .

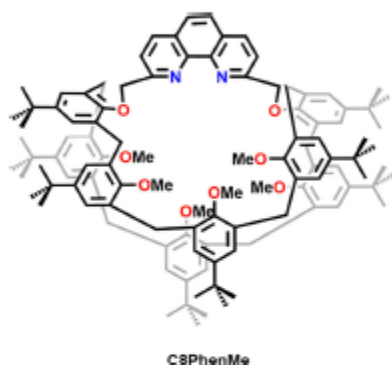


Fig. 5. Schematic representation of C8PhenMe.

voltammetry. Complex 3 showed three redox processes (Fig. 6a), the two first ones assigned as nickel-centered at $E_{1/2} = -1.20$ (Ni^{II}/Ni^{I}) with a difference between the anodic and cathodic peak potentials (ΔE_p) of 70 mV and $E_{1/2} = -1.53$ V (Ni^{II}/Ni^{0}) with $\Delta E_p = 80$ mV, and the one at more negative potential assigned to ligand-centered reduction observed at $E_{1/2} = -2.23$ V ($\Delta E_p = 70$ mV). 4 presents an irreversible reduction at -1.79 V, assigned to the Ni^{II}/Ni^{I} couple, and a S-shape wave reduction of the ligand at less negative potential relative to that of 3 ($E_{1/2} = -2.15$ V; $\Delta E_p = 135$ mV, Fig. 6b). When the atmosphere of dinitrogen is replaced by CO_2 , the S-shape waves of

the complexes disappear, likely due to an electron transfer process followed by a chemical step (ESI Fig. S16). This is consistent with irreversible binding of CO_2 to the reduced Ni^{II} center, as described by Kubiak and coworkers [24]. Based on the current reached, the electrocatalytic activity of these complexes was not significantly better than that observed for the calixarene-based complex, e.g. for 3 vs 1 (compare ESI Fig. S17 with Fig. 4).

4. Conclusions

The electrocatalytic reduction of CO_2 is assisted by an external proton source, and the presence of an intramolecular source provided by C8Phen further facilitates this transformation, as determined based on comparisons with the Neo-based complexes. Characterization of the calixarene-based complex 1 by cyclic voltammetry showed two irreversible waves attributed to the two reduction processes centered on Ni. A better activity towards the reduction of CO_2 was observed when 10% (v/v) water is added, with the current reaching a minimum value relative to that determined under N_2 atmosphere. This indicates that an electrocatalytic process occurs under CO_2 atmosphere. Complexes 3 and 4 did not show significantly electrocatalytic activity, but their behavior in cyclic voltammetry allowed the electrochemical characterization of the nickel centers (Ni^{II}/Ni^{I}) and (Ni^{II}/Ni^{0}) in the case of 3; for 4 only an irreversible reduction wave was observed. Under an atmosphere of CO_2 , the S-shape waves of the Neo-based complexes disappear, which can be attributed to an irreversible binding of the CO_2 to the nickel centers. The selectivity of the CO_2 reduction products by 1 is currently underway.

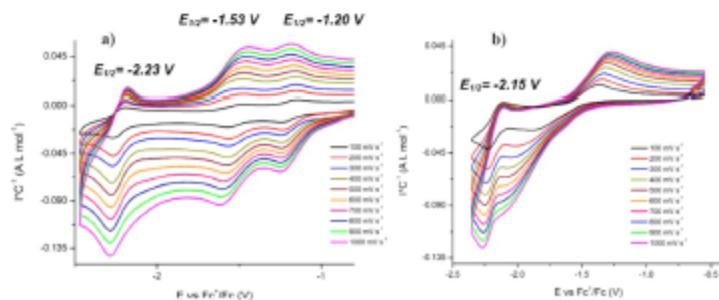


Fig. 6. Cyclic voltammograms of a) 3, and b) 4. Conditions: 0.1 M Bu_4NPF_6 in CH_3CN/THF (95:5) saturated with N_2 at 100 mV s^{-1} .

CRediT authorship contribution statement

Carlos A. Reyes-Mata: Investigation, Writing - original draft. Ivan Castillo: Supervision, Writing - review & editing.

Acknowledgements

The authors thank Luis Velasco for FAB-MS, Javier Pérez for DART-MS, Virginia Gómez-Vidales for EPR measurements, María de la Paz Orta for combustion analysis, Rocío Patiño for IR, Instituto de Química, UNAM, and Conacyt (Beca 308307) for financial support.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119607>.

References

- [1] (a) I.T. Tetas, T. Ziemerstein, F. Schölk, *Chem. Rev.* 114 (2014) 1761–1782; (b) G. Willis, *Angew. Chem. Int. Ed.* 27 (1988) 185–206.
- [2] V.F. Ananikov, *ACS Catal.* 5 (2015) 1964–1971.
- [3] (a) M.A. Znidarski, P. Wehmann, C. Röhr, S. Mecking, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 869–872; (b) L.A. Brown, W.C. Anderson, N.E. Mitchell, K.R. Genieski, *Polymers (Basel)* 10 (2018) 1–9.
- [4] C.A. Malagü, J.R. Boer, C.E. Brigham, M.S. Sanford, *Nature* 563 (2018) 100–104.
- [5] S.C. Lee, H.H. Liu, A. Chetani, *Chem. A Eur. J.* 24 (2018) 3608–3612.
- [6] (a) L. Cheng, M.M. Li, L.J. Xiao, J.H. Xie, Q.L. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 11627–11630; (b) Y. Zhang, X. Xu, S. Zhu, *Nat. Commun.* 10 (2019) 1–9.
- [7] J.W. Wang, W.J. Liu, D.C. Zhong, Y.B. Lu, *Coord. Chem. Rev.* 378 (2019) 237–261.
- [8] (a) T. Fogeron, P. Battalinea, M. Gomez-Mingos, Y. Li, M. Fontecave, *Organometallics* 38 (2019) 1344–1350; (b) T. Fogeron, E.K. Yakovlev, J.P. Pothier, M. Gomez-Mingos, L.M. Chamorro, C. Mellot-Draznieks, Y. Li, M. Fontecave, *ACS Catal.* 8 (2018) 2030–2038.
- [9] X. Wang, M. Nakajima, R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 8924–8927.
- [10] M. Bigosson, Y. Mongas, D. Gallego, R. Martin, *ACS Catal.* 6 (2016) 6739–6749.
- [11] Y. Mongas, J. Gomella, R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 17702–17705.
- [12] B. Fisher, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7361–7363.
- [13] J.P. Collin, A. Josaniti, J.P. Sauvage, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 1986–1990.
- [14] M. Rudolph, S. Dautz, E.G. Jager, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 10821–10830.
- [15] I. Abdellah, P. Kawaga, A. Labatte, R. Guillot, E. Scholz, C. Martin, V. Har, *Dalton Trans.* 47 (2018) 13843–13846.
- [16] E. Guzmán-Pareda, D.J. Hernández, I. Castillo, *Chem. Commun.* 52 (2016) 3111–3114.
- [17] C.E. Brown, C.D. Cook, J. Charles, Merritt, J.E. Rousseau, *Org. Synth.* 31 (1951) 77.
- [18] D.J. Hernández, H. Viquez-Lima, P. Guadarrama, D. Martínez-Otero, I. Castillo, *Tetrahedron Lett.* 54 (2013) 4930–4933.
- [19] R. Baird, *Solubility and structure studies of nickel (II) acetate*, *Masters Thesis, Missouri, 1964*.
- [20] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part B Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, Wiley, New Jersey, 2008.
- [21] J.N. Kyranos, P. Vouras, *Biol. Mass Spectrom.* 19 (1990) 628–634.
- [22] (a) H. Yi, A. Jaisi, A. Lai, *Chem. Commun.* 51 (2015) 545–548; (b) A. Klein, A. Kaiser, B. Sarkar, M. Wanner, J. Fiedler, *Int. J. Inorg. Chem.* (2007) 945–976; (c) D.G. Yakushev, A. Fain, V. Katsay, B. Nishim, S. Gómez-Rodríguez, E. Hey-Hoeklin, S.V. Kravchenko, Y.S. Gerasimovich, V.I. Morozov, O.G. Sinyashin, *J. Organomet. Chem.* 750 (2014) 59–64.
- [23] H. Diebler, F. Sauer, M. Venturini, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 4229–4232.
- [24] A.L. Ostericher, T.M. Bremer, M.H. Reimke, C.P. Kubick, *Dalton Trans.* (2019) 15841–15848.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] E. M. M. Del Valle, *Process Biochem.*, **2004**, 39, 1033-1046.
- [2] K.I. Assaf, W.M. Nau, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 394-418.
- [3] V. Böhmer, *Angew. Chemie Int. Ed. English.*, **1995**, 34, 713-745.
- [4] D. Sémeril, C. Jeunesse, D. Matt, L. Toupet, *Angew. Chemie.*, **2006**, 118, 5942–5946.
- [5] P. Maji, S.S. Krishnamurthy, M. Nethaji, *Polyhedron*, **2008**, 27, 3519-3527.
- [6] G. Izzet, Y.M. Frapart, T. Prangé, K. Provost, A. Michalowicz, O. Reinaud, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 9743–9751.
- [7] B. Colasson, M. Save, P. Milko, J. Roithová, D. Schröder, O. Reinaud, *Org. Lett.*, **2007**, 9, 4987–4990.
- [8] K. Li, K. Li, Z. Zhuang, Z. Zhuang, W. Chen, W. Chen, W. Liao, W. Liao, *Cryst. Growth Des.*, **2020**, 20, 4164–4168.
- [9] P. Sabatier, *Catalysis in Organic Chemistry*, D. Van Nostrand Company, Nueva York, **1922**.
- [10] M.R. Netherton, G.C. Fu, *Adv. Synth. Catal.*, **2004**, 346, 1525–1532.
- [11] A.C. Frisch, M. Beller, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2005**, 44, 674–688.
- [12] F. Glorius, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2008**, 47, 8347–8349.
- [13] X. Hu, *Chem. Sci.*, **2011**, 2, 1867–1886.
- [14] V.P. Ananikov, *ACS Catal.*, **2015**, 5, 1964–1971.
- [15] S.A. Macgregor, G.W. Neave, C. Smith, *Faraday Discuss.*, **2003**, 124, 111–127.
- [16] S.W. Ragsdale, *J. Biol. Chem.*, **2009**, 284, 18571–18575.
- [17] C. Yoo, Y.E. Kim, Y. Lee, *Acc. Chem. Res.*, **2018**, 51, 1144–1152.
- [18] Z. Sun, T. Ma, H. Tao, Q. Fan, B. Han, *Chem.*, **2017**, 3, 560–587.
- [19] H. Allen, O. Hill, *Pure Appl. Chem.*, **1987**, 59, 743–748.
- [20] N. Sato, *Electrochem. Met. Semicond. Electrodes.*, 1998, 213–233.
- [21] N. Elgrishi, K.J. Rountree, B.D. McCarthy, E.S. Rountree, T.T. Eisenhart, J.L. Dempsey, *J. Chem. Educ.* **2018**, 95, 197–206.
- [22] J.W. Steed, D.R. Turner, K.J. Wallace, *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, **2007**.
- [23] F. Cipcigan, V. Sokhan, G. Martyna, J. Crain, *Sci. Rep.*, **2018**, 8, 1-8.

- [24] H. Lodish, A. Berk, S.L. Zipursky, P. Matsudaira, D. Baltimore, J. Darnell, *Molecular Cell Biology*, 4a edición, Freeman & Co., Nueva York, **2000**.
- [25] J.M. Lehn, *Reports Prog. Phys.*, **2004**, 67, 249–265.
- [26] E. Frieden, *J. Chem. Educ.*, **1975**, 52, 754–756.
- [27] A. Matencio, S. Navarro-Orcajada, F. García-Carmona, J.M. López-Nicolás, *Trends Food Sci. Technol.*, **2020**, 104, 132–143.
- [28] D. Das, K. I. Assaf, W. M. Nau, *Front. Chem.*, **2019**, 7.
- [29] C.D. Gutsche, *Calixarenes. An Introduction*, 2a Edición, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2008**.
- [30] J.W. Cornforth, P.D. Hart, G.A. Nicholls, R.J. Rees, J.A. Stock, *Br. J. Pharmacol. Chemother.*, **1955**, 10, 73–88.
- [31] C.D. Gutsche, *Calixarenes*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1989**.
- [32] C.D. Gutsche, B. Dhawan, K. H. No, R. Muthukrishnan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 3782–3792.
- [33] B.M. Coruzzi, A. Pochini, R. Ungaro, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1982**, 2, 1133-1138.
- [34] G.D. Andreetti, R. Ungaro, A. Pochini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 1005-1007.
- [35] L.J. Bauer, C.D. Gutsche, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6063–6069.
- [36] S. Shinkai, H. Koreishi, K. Ueda, T. Arimura, O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6371–6376.
- [37] M. J. Schwing, F. Arnaud, E. Marques, *Pure Appl. Chem.*, **1989**, 61, 1597–1603.
- [38] C.D. Gutsche, L. Lin, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 42, 1633-1640.
- [39] L.C. Groenen, B.H.M. Ruël, A. Casnati, W. Verboom, A. Pochini, R. Ungaro, D.N. Reinhoudt, *Tetrahedron*, **1991**, 47, 8379-8384.
- [40] K.J. Waldron, N.J. Robinson, *Nat. Rev. Microbiol.*, **2009**, 7, 25-35.
- [41] G.E. Hofmeister, F.E. Hahn, S.F. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111 2318–2319.
- [42] A. Zanotti-Gerosa, E. Solari, L. Giannini, C. Floriani, N. Re, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Inorganica Chim. Acta.*, **1998**, 270, 298–311.
- [43] F. Corazza, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 4465–4468.
- [44] F. Corazza, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 640-641.

- [45] B. R. Cameron, S. J. Loeb, G. P. A. Yap, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 5498–5504.
- [46] N. Le Poul, M. Champion, B. Douziech, Y. Rondelez, L. Le Clainche, O. Renaud, Y. Le Mest, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 8801–8810.
- [47] O. Sénèque, M. Champion, M. Giorgi, Y. Le Mest, O. Renaud, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 6, 1817–1826.
- [48] H. M. Chawla, U. Hooda, V. Singh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 617–618.
- [49] J. Ling, Z. Shen, W. Zhu, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2003**, 41, 1390–1399.
- [50] V. C. Gibson, C. Redshaw, M. R. J. Elsegood, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, **2001**, 767–769.
- [51] E. Hoppe, C. Limberg, B. Ziemer, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 8308–8317.
- [52] C. Redshaw, M. Rowan, D.M. Homden, M.R.J. Elsegood, T. Yamato, *Chem. - A Eur. J.*, **2007**, 13, 10129-10139.
- [53] E. G. Percástegui, C. Reyes-Mata, M. Flores-Alamo, B. Quiroz-García, E. Rivera, I. Castillo, *Chem. - An Asian J.* **2018**, 13, 520-527.
- [54] D. J. Hernández, H. Vázquez-Lima, P. Guadarrama, D. Martínez-Otero, I. Castillo, *Tetrahedron Lett.*, **2013**, 54, 4930-4933.
- [55] E. Guzmán-Percástegui, D. J. Hernández, I. Castillo, *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 3111-3114.
- [56] X. Wang, M. Nakajima, R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 8924-8927.
- [57] M. Börjesson, T. Moragas, D. Gallego, R. Martin, *ACS Catal.*, **2016**, 6, 6739-6749.
- [58] C.M. Lavoie, M. Stradiotto, *ACS Catal.*, **2018**, 8, 7228-7250.
- [59] R.Y. Liu, J.M. Dennis, S.L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, 4500-4507.
- [60] I. Qureshi, S. Memon, M. Yilmaz, *Pakistan J. Anal. Environ. Chem.*, **2008**, 9, 96-100.
- [61] G.A. Kostin, A.O. Borodin, V.G. Torgov, N. V. Kuratieva, D.Y. Naumov, S.I. Miroshnichenko, V.I. Kalchenko, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **2007**, 59, 45-52.
- [62] D. Bradley, G. Williams, M. Lawton, *J. Org. Chem.*, **2010**, 75, 8351-8354.
- [63] J. H. Munch, C. D. Gutsche, *Org. Synth.*, **1990**, 68, 243.
- [64] I. A. Degen, *J. Chem. Soc.*, **1968**, 22, 1459–1462.

- [65] L. Mammino, *Theor. Chem. Acc.*, **2019**, 138, 103-115.
- [66] H. Rostkowska, M. J. Nowak, L. Lapinski, L. Adamowicz, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, 3, 3012-3017.
- [67] R. Baird, Solubility and structure studies of nickel (II) acetate, *Masters Theses*, Missouri, **1964**.
- [68] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, Wiley, New Jersey, **2008**.
- [69] J. N. Kyranos, P. Vouros, *Biol. Mass Spectrom.*, **1990**, 19, 628–634.
- [70] C. D. Gutsche, L. J. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 6052–6059.
- [71] H. Yi, A. Jutand, A. Lei, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 545–548.
- [72] F. V. Lovecchio, E. S. Gore, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 3109–3118.
- [73] D. R. Weinberg, C. J. Gagliardi, J. F. Hull, C. F. Murphy, C. A. Kent, B. C. Westlake, A. Paul, D. H. Ess, D. Granville, T. J. Meyer, *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 4016-4093.
- [74] B. Setterfield-Price, *Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide*, Tesis de Doctorado, Universidad de Manchester, **2013**.
- [75] H. Ooka, M. C. Figueiredo, M. T. M. Koper, *Langmuir*, **2017**, 33, 9307–9313.
- [76] H.M. Lee, I.S. Youn, M. Saleh, J.W. Lee, K.S. Kim, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, 17, 10925–10933.
- [77] S. Liu, H. Bin Yang, S. F. Hung, J. Ding, W. Cai, L. Liu, J. Gao, X. Li, X. Ren, Z. Kuang, Y. Huang, T. Zhang, B. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, 798–803.
- [78] J. W. Wang, W. J. Liu, D. C. Zhong, T. B. Lu, *Coord. Chem. Rev.*, **2019**, 378, 237–261.
- [79] T. Inatomi, Y. Fukahori, Y. Yamada, R. Ishikawa, S. Kanegawa, Y. Koga, K. Matsubara, *Catal. Sci. Technol.*, **2019**, 9, 1784–1793.
- [80] J. Luo, B. Hu, W. Wu, M. Hu, T. Liu, *ChemRxiv. Preprint*, **2020**.
- [81] M. Zhu, M. Alami, S. Messaoudi, *Chem. Commun.*, **2020**, 56, 4464-4467.