



UNIVERSIDAD DEL VALLE
VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIONES
Facultad de Ciencias Naturales y exactas

ELABORACIÓN DE INFORMES FINALES - PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN

23 MAY 2018
Vicedecanatura de Investigaciones
RECIBIDO

Fecha de presentación del Informe: Día 21 Mes 05 Año 2018

UNIVERSIDAD DEL VALLE
Facultad de Ciencias Naturales y exactas
09 JUL 2018
Vicedecanatura de Investigaciones
RECIBIDO

1. Datos generales del Proyecto

Código del proyecto: 71029

Título del proyecto:

Síntesis y caracterización de complejos Foto-catalíticos de Níquel: Sistemas viables en la foto-reducción de protones usando luz artificial

Facultad o Instituto Académico: Ciencias Naturales y Exactas

Departamento o Escuela: Química

Grupo (s) de investigación: Grupo de investigación en ciencias con aplicaciones tecnológicas (GI-CAT)

Entidades: Universidad del Valle, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM)

Palabras claves: fotocatalisis, producción fotocatalítica de H₂, Oxidación fotoquímica del agua

Investigadores ¹	Nombre	Tiempo asignado	Tiempo dedicado
Investigador Principal	Luis Norberto Benítez Vásquez	10	10
Coinvestigadores	Alexander mondragón	20	20
Otros participantes	Iván Castillo	5	5

2. Resumen ejecutivo:

Se espera que describa el proyecto, planteamiento del problema, objetivos, metodología, principales resultados obtenidos y las conclusiones. La extensión debe ser de máximo de 500 palabras (en español y en inglés).

¹ Todas las personas relacionadas en el informe y que participen en el proyecto deben haber suscrito el acta de propiedad intelectual de acuerdo con los formatos establecidos.

En la actualidad, existe un fuerte interés en fuentes alternativas de energía que puedan reemplazar la demanda creciente de combustibles fósiles como el carbón y el petróleo que contribuyen al calentamiento global.² Uno de estos combustibles alternativos es el hidrógeno, sin embargo, este no es una fuente de energía natural, ya que es incompatible con el alto contenido de oxígeno de la atmósfera.³ Además la generación de hidrógeno a partir de hidrocarburos es un proceso que consume grandes cantidades de energía en el cual se liberan gases de efecto invernadero; así la fuente ideal de hidrógeno es el agua, que puede por ejemplo ser sometida a ruptura electrolítica usando fuentes de energía renovables no fósiles.⁴ En la naturaleza en el proceso de fotosíntesis, la ruptura del agua y la liberación de oxígeno y protones se lleva a cabo utilizando como fuente energética la luz solar. Muchos de los microorganismos fotosintéticos también contienen una enzima que puede convertir los protones liberados en hidrógeno, a la cual se le conoce como hidrogenasa.⁵ Estas enzimas facilitan la coordinación y posterior oxidación de hidrógeno a protones de forma reversible con la consecuente liberación de electrones. Por otro lado, la producción de hidrógeno (H_2) por disociación fotoquímica del agua, ofrece una forma viable de capturar la energía solar y generar energía "verde".⁶ En este contexto, los catalizadores son un elemento crucial para la producción de H_2 , y existe gran interés en desarrollar nuevas alternativas a los metales nobles (especialmente Pt) que son capaces de convertir el agua en H_2 cerca del potencial termodinámico. El costo y la limitada disponibilidad de Pt, junto con su baja selectividad y el envenenamiento que sufre por contaminantes ambientales, son restricciones importantes frente a un sistema de producción renovable de H_2 . La electrólisis del agua a escala industrial se realiza con frecuencia entre 80-85 °C en disoluciones fuertemente alcalinas con electrodos de Fe/Ni, pero se requieren potenciales de oxidación muy altos, por lo que el rendimiento es pobre.⁷ Por esta razón, existe un gran interés en los complejos de coordinación capaces de realizar todas las tareas requeridas: *la captura de fotones y producción catalítica de O_2 y H_2* , todo ello integrado dentro de estructuras bien definidas.⁸

En este trabajo se propuso desarrollar complejos de coordinación basados en Ni, con ligantes donadores de azufre y nitrógeno, como potenciales catalizadores en la formación de H_2 a partir de H^+ y e^- , esta reacción sería promovida por foto-sensibilizadores basados en Ru, lo que permitiría la captura de los fotones, integrando así la luz como fuente energética en la producción de H_2 .

Abstract

At present, there is a strong interest in alternative sources of energy that can replace the growing demand for fossil fuels such as coal and oil that contribute to global warming. One of

2 a) Hoffmann, P. (2012). *Tomorrow's Energy*. E.U.: The MIT Press. (b) Sperling, D.; Cannon, J. S. (2004). *The hydrogen Energy Transition*. Estados Unidos: Elsevier Academic Press. San Diego, CA.

3 Robert Coontz, Brooks Hanson. *Not So Simple*. Science, 2004, 305, 957.

4 Pace, R. J. In *Artificial Photosynthesis: From Basic Biology to Industrial Application*; Collings, A. F., Critchley, Ch., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, Germany, 2005; Capítulo 2, p 13.

5 (a) Blankenship, R. E. *Molecular Mechanisms of Photosynthesis*; Blackwell Science Ltd.: Oxford, 2002. (b) Photosystem II, *The Light-Driven Water: Plastoquinone Oxidoreductase*; Wydrzynski, T. J., Satoh, K., Eds.; *Advances in Photosynthesis and Respiration*, Vol 22; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2005. c) Yano, J.; Kern, J.; Sauer, K.; Latimer, M. J.; Pushkar, Y.; Biaseadka, J.; Loll, B.; Saenger, W.; Messinger, J.; Zouni, A.; Yachandra, V. K. *Science* 2006, 314, 821.

6 Lewis, N. S.; Nocera, D. G. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2006, 103, 15729.

7 Holleman, A.; Wiberg, E.; Wiberg, N. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102nd ed.; Walter de Gruyter: Berlin, 2007.

8 Kanan, M. W.; Surendranath, Y.; Nocera, D. G. *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 109.

these alternative fuels is hydrogen, however, this is not a source of natural energy, as it is incompatible with the high oxygen content in the atmosphere. In addition, the generation of hydrogen from hydrocarbons is a process that consumes large amounts of energy in which greenhouse gases are released; thus the ideal source of hydrogen is water, which for example, it can be subjected to electrolytic rupture using non-fossil renewable energy sources. In nature in the process of photosynthesis, the rupture of water and the release of oxygen and protons is carried out using sunlight as an energy source. Many of the photosynthetic microorganisms also contain an enzyme that can convert released protons to hydrogen, which is known as hydrogenase. These enzymes facilitate the coordination and subsequent oxidation of hydrogen to protons in a reversible manner with the consequent release of electrons. On the other hand, the production of hydrogen (H_2) by photochemical dissociation of water offers a viable way to capture solar energy and generate "green" energy. In this context, catalysts are a crucial element for the production of H_2 , and there is great interest in developing new alternatives to noble metals (especially Pt) that are capable of converting water into H_2 near the thermodynamic potential.

The cost and limited availability of Pt, together with its low selectivity and the poisoning it suffers from environmental pollutants, are important restrictions against a system of renewable H_2 production. Water electrolysis on an industrial scale is often carried out between 80-85 ° C in strongly alkaline solutions with Fe / Ni electrodes, but very high oxidation potentials are required, so the yield is poor. For this reason, there is great interest in coordination complexes capable of performing all the required tasks: photon capture and catalytic production of O_2 and H_2 , all integrated within well-defined structures. In this work, it was proposed to develop coordination complexes based on Ni, with sulphur and nitrogen donor binders, as potential catalysts in H_2 formation from H^+ and e^- , this reaction would be promoted by photo-sensitizers based on Ru, that would allow the capture of photons, thus integrating light as an energy source in the production of H_2 .

3. Síntesis del proyecto:

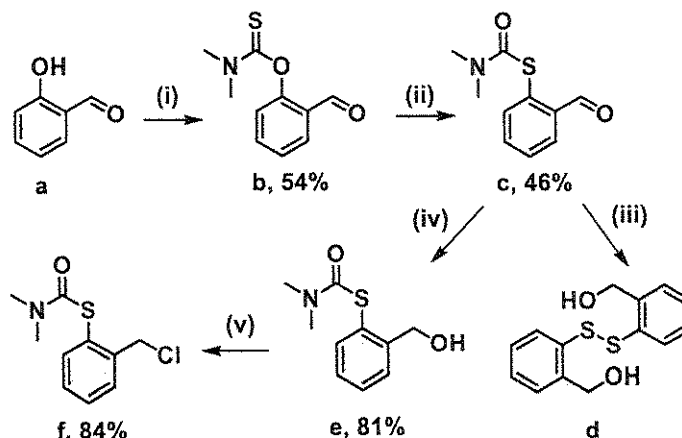
Introducción

El ritmo creciente de las ciudades e industrias va en paralelo con la demanda de los combustibles fósiles como el petróleo y gas natural, hasta el punto que se prevé que estas fuentes energéticas no renovables se consumirán completamente en un futuro no muy lejano.¹⁻⁴ Lo anterior no sólo ha conllevado al desarrollo de la economía y el avance de la humanidad, sino que ha generado efectos negativos al medio ambiente, como el aumento de la cantidad de CO_2 en la atmósfera, lo cual contribuye al calentamiento global.^{2,5} Estas problemáticas que afronta el mundo ha impulsado dramáticamente el uso de combustibles alternativos y sostenibles, principalmente los que pueden aprovechar la luz solar como fuente energética abundante tal como lo hacen los sistemas fotosintéticos.^{1,6-8} Una forma eficiente y estable de almacenar dicha energía es a través del hidrógeno, catalogado como el "combustible del futuro",^{1,2} por lo que hoy día es un reto optimizar su producción de manera "limpia". Con base n lo

anterior, se ha descubierto que algunos microorganismos asociados con pro esos fotosintéticos contienen enzimas tipo hidrogenasa [NiFe], [FeFe], [Fe], las cuales efectúan la reducción de protones a hidrógeno.⁹ Estudios han demostrado que estas enzimas se caracterizan por tener ambientes ricos en azufre, que brindan flexibilidad redox al centro metálico.⁹ Debido a lo anterior, la síntesis de ligantes que contienen átomos de azufre para formar complejos de Ni(II) ha sido de gran interés en los últimos años, ya que estos podrían emular la actividad catalítica del sitio activo de las hidrogenasas tipo [NiFe].^{1,9-16} Adicionalmente, dichos complejos pueden ser acoplados a un sistema inorgánico fotosensibilizador que capture la luz solar, favoreciendo el flujo de electrones desde un agente de sacrificio y promoviendo así la fotoreducción de un sustrato como los protones (H^+); esto se convertiría en una vía prometedora hacia la generación limpia de hidrógeno.¹⁷⁻²⁰ En este contexto se presenta una ruta sintética para la obtención de ligantes tipo pinza de la forma $Ar'N(ArSTioc)_2$, que pueden ser usados en la preparación de complejos de níquel(II) inspirados en la hidrogenasa [NiFe].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis del bloque constructor. El primer paso para obtener los ligantes multidentados tipo pinza $Ar'N(ArSTioc)_2$ es sintetizar un bloque constructor, con el cual se da estructura al ligante. Para esto, en atmosfera inerte se desprotonó el grupo-OH del aldehído salicílico comercial a (Esquema 1), en presencia de la 4-dimetilaminopiridina, usando 1,2-dimetoxietano (DME) anhidro como solvente. La solución presentó una leve coloración amarilla atribuida a la estructura resonante del ion fenolato generado *in situ*. Al adicionar cloruro de dimetiltiocarbamoilo (DMCC) se formó una turbidez, indicando la formación del O-ariltiocarbamato aldehído **b**. Luego de 7 días a 85°C con agitación constante se detuvo la reacción y el producto **b** fue aislado por evaporación lenta en una mezcla AcOEt/MeOH, obteniendo cristales incoloros con un rendimiento del 54%. El bajo rendimiento de esta reacción puede atribuirse a la descomposición del DMCC en óxidos como NOx, SOx, CO y CO₂.^{21,22} La caracterización se realizó por medio de RMN ¹H y ¹³C{¹H} (Figura S3 y S4) confirmándose la identidad de **b**.²³



Esquema 1. Síntesis de Bloques constructores (i) DMAP, Cl(CS)NMe₂, DME, 7 d, 85°C; (ii) NMP, 50 min, 208-210°C; (i) NaBH₄, THF, 24 h, 65°C; (iv) NaBH(OAc)₃, THF, 3 d, 65°C; (v) SOCl₂, CH₂Cl₂, 5 h, temperatura ambiente.

El isómero S-ariltiocarbamato **c** se obtuvo a partir del rearrreglo de Newman-Kwart (NKR) de **b**, en el que se produce el intercambio de la posición del átomo de O unido al anillo aromático con el átomo S proveniente del grupo carbamato.²⁴⁻²⁵ Este paso resultó ser el más riguroso y crítico de la ruta sintética, ya que el NKR requiere de condiciones anhidras y altas temperaturas para acceder a un estado de transición donde el átomo de S realiza un ataque nucleofílico al carbono ipso del anillo aromático, obteniendo el producto **c**.²⁴⁻²⁵ El espectro de masas de **b** con ionización por impacto electrónico (MS-IE) a 20 eV (Figura S5) sugiere que hay NKR del compuesto **b** debido a que presenta el pico base a m/z 88 correspondiente a la pérdida del fragmento [Me₂N=C=S]⁺ de **b** y el pico m/z 72 con una intensidad relativa de 99 unidades atribuible al fragmento [Me₂N=C=O]⁺.^{27,28} Teniendo en cuenta lo anterior además de conocer que las temperaturas de la transposición reportadas para O-ariltiocarbamatos se encuentran entre 130 a 235 °C,²⁶ se propusieron las condiciones para la transposición del compuesto **b** usando atmósfera inerte para evitar productos de hidrólisis tales como fenoles y tiofenoles. La reacción fue favorable a una temperatura óptima entre 208-210 °C durante 50 minutos con una concentración fija de 0.060 M de **b**, utilizando como disolvente polar N-metil-2-pirrolidona (NMP) previamente reportada para el NKR de otros compuestos, alcanzando un rendimiento del 46%.^{26,29} Las pruebas permitieron comprobar que el uso de la NMP favorece el mecanismo de la transposición, manteniendo la cinética de primer orden del rearrreglo.^{26,29} Al someter **b** a NKR con las mismas condiciones de temperatura en ausencia del disolvente (NMP), se obtuvieron rendimientos inferiores, debido a la sublimación de **b** y la obtención de otros productos que se atribuyen a un posible cambio del orden de la cinética de la reacción.^{29,30} Las temperaturas requeridas del NKR se pueden obtener por calentamiento convencional o por microondas y no presentan mayores diferencias en su aplicación.^{26,29} Además se pudo evidenciar que el grupo electroattractor formilo (-CHO) ubicado en la posición orto del anillo aromático de **b** disminuye la barrera energética del estado de transición del NKR, en comparación con las temperaturas del NKR del O-

(fenil)dimetiltiocarbamato (280°C) y O-(2-metoxifenil)dimetiltiocarbamato (295°C), los cuales poseen en la posición orto del anillo aromático un grupo electroneutro (H) y electrodonor (MeO) respectivamente.³¹

El S-ariltiocarbamato aldehído **c** se purificó por cromatografía en columna usando SiO₂ (70:230) como fase estacionaria y bencina/AcOEt 8:2 como fase móvil y se caracterizó por RMN ¹H y ¹³C{¹H} (Figura S7 y S8).²³ Los espectros de RMN ¹H reportados para O-ariltiocarbamatos muestran que no existe equivalencia de los protones de los grupos metilos que se encuentran unidos al nitrógeno del grupo carbamato, observando dos singuletes. 28-32 Al ser sometidos a NKR, el espectro de los S-ariltiocarbamatos muestran un singulete debido a la equivalencia de estos protones. Esta diferencia se atribuye a que en solución los O-ariltiocarbamatos presentan una forma resonante estabilizada por el átomo de azufre, generando el enlace rígido C=N en el grupo carbamato, lo que conlleva a que los protones de cada grupo metilo tengan ambientes químicos diferentes y se distingan en el espectro RMN ¹H. Esta resonancia no se presenta en los isómeros S-ariltiocarbamatos, por lo que la libre rotación del enlace C-N no permite la distinción de los protones unidos al grupo metilo del carbamato.^{30,33}

A pesar de lo anterior, el espectro RMN ¹H del S-ariltiocarbamato aldehído **c** sintetizado (Figura S7) no presenta equivalencias en los protones de los metilos del grupo carbamato posiblemente porque el grupo electroatractor formilo le induce una estabilidad a la estructura resonante, resultando en dos singuletes correspondientes a los protones de los metilos del grupo carbamato. Adicionalmente, mediante espectroscopia FT-IR se observó que las bandas de estiramiento del grupo C=S a 1481 y 1458 cm⁻¹ de **b** (Figura S6) se encuentran ausentes en el espectro de **c** (Figura S10) confirmando el NKR de **b**.³⁰ Para la obtención del compuesto **d**, producto de la reducción del grupo formilo de **c**, se utilizó NaBH(OAc)₃ como agente reductor suave, en atmósfera inerte y THF como disolvente, ya que el uso de NaBH₄ conlleva a la reducción del grupo carbamato generando un dialcohol disulfuro (Figura S11, S12, S13 y Tabla S1).^{34,35} La reducción con NaBH(OAc)₃ es suave y selectiva debido a las propiedades electroatrayentes de los grupos acetoxi unidos al átomo de boro que además aportan impedimento estérico;^{36,37} de esta forma se obtuvo **d** con un rendimiento del 81%.

La caracterización de **d** por RMN ¹H (Figura S14) muestra un singulete a 4.74 ppm y un singulete ancho a 3.31 ppm correspondiente a los grupos metileno e hidroxilo respectivamente, señales ausentes en el espectro RMN ¹H de **c** (Figura S7). En el espectro IR (Figura S17) se observa una banda ancha de tensión

a 3404 cm⁻¹ que corresponde al grupo hidroxilo; el espectro de masas por IE muestra el ion molecular a m/z 212, indicando que **d** se protonó en el grupo -OH debido al medio ácido de la solución acuosa utilizada en la extracción; esto se confirmó por el fragmento m/z 194 que se obtiene por la pérdida de una unidad de agua (Figura S16). El producto **d** se sometió a una reacción de cloración usando SOCl₂ por medio de una sustitución nucleofílica, generando como producto mayoritario el S-ariltiocarbamato clorado **e**, con rendimiento del 84%.^{38,39} En el espectro RMN ¹H de **e** (Figura S18) se observa la ausencia de un singulete a 3.31 ppm correspondiente al protón del grupo hidroxilo del precursor (Figura S14); el espectro de masas

por IE de e (Figura S20) muestra el ion molecular m/z 229 con el patrón isotópico correspondiente a la presencia de un átomo de cloro en la molécula.

Síntesis de ligantes. El producto e es el precursor clave para obtener una familia amplia de ligantes multidentados tipo pinza, esto al hacerse reaccionar con diferentes aminas primarias.⁴⁰ Es conveniente la elección de aminas primarias que contengan grupos funcionales que puedan ser anclados sobre la superficie de un semiconductor.⁴¹ Inicialmente la 4-aminopiridina se sometió a reacción con e pero debido a la tendencia que presentan los compuestos derivados de la piridina a oxidarse a N-óxidos no se logró aislar el ligante correspondiente.⁴² Por lo anterior se seleccionó el 4-aminobenzoato de etilo conocida como benzocaína (BZC), ya que esta amina presenta un grupo éster que al ser llevado a ácido carboxílico puede actuar como grupo de anclaje.⁴¹ Además la BZC es estable en condiciones ambientales, es componente activo de algunos analgésicos y se obtiene fácilmente a nivel comercial.⁴³ La BZC se sometió posteriormente a reacción con el bloque constructor e (Esquema 2), para obtener el ligante f. Debido a que el grupo amino de la BZC está unido directamente al anillo aromático, el cual ejerce un efecto resonante que podría retardar el ataque nucleofílico en e, se realizó previamente un intercambio de halógeno *in situ* usando NaI mediante la reacción de Finkelstein que permite la alquilación total de la amina;⁴⁴ además se usó K_2CO_3 como base para desprotonarla, permitiéndole actuar con una mayor nucleofilidad. La presencia de estos reactivos disminuye los tiempos de calentamiento y evitan una posible degradación de los componentes en reacción.



Esquema 2. Síntesis del preligante multidentado BZC-N(ArSTiOC)₂ (i) NaI, K_2CO_3 , THF, 5 días, 65°C.

Posteriormente se separó el ligante BZC-N(ArSTiOC)₂ f como un sólido incoloro en una mezcla éter dietílico/ $CHCl_3$ 8:2 frío con un rendimiento del 70%. En el espectro RMN 1H de f (Figura S22) se observan dos dobletes a 7.78 y 6.68 ppm correspondientes a los protones aromáticos; a campo alto 4.32 y 1.36 ppm se muestran un cuartete y un triplete, señales propias de la BZC y ausentes en el espectro de e (Figura S18). El espectro de MS-IE (Figura S24) muestra a m/z 552 el ion molecular que corresponde al peso de f, presentando patrones de fragmentación característicos como el pico base a m/z 72 debido al fragmento $[Me_2N=C=O]^+$. Finalmente, el análisis elemental (Tabla S4) del producto corresponde al ligante f.

Análisis estructural. Se obtuvieron monocristales incoloros de f óptimos para difracción de rayos X (DRX) por evaporación lenta en una solución concentrada $CHCl_3$ /tolueno 8:2. La estructura

obtenida de ligante **f** (Figura 1) pertenece a un sistema ortorrómbico con un grupo espacial P_{212121} y parámetros de red de $a = 8.38 \text{ \AA}$, $b = 14.06 \text{ \AA}$, $c = 23.59 \text{ \AA}$ con 4 unidades de **f** por celda unitaria y con un volumen de $2779.5 \text{ \AA}^3$ (medido a 130 K). Los parámetros R , WR_2 y S cuyos valores de 0.0427, 0.0868 y 1.074 respectivamente indicaron un buen refinamiento de la estructura cristalográfica de **f**. Los detalles experimentales del refinamiento de **f** se encuentran en la Tabla S5. De acuerdo a la estructura de **f**, los grupos tiocarbamato se ubican opuestos entre sí debido a la libertad espacial que presenta la molécula (Figura 1). Las longitudes de enlace de los átomos, así como los ángulos formados entre ellos en los grupos carbamato de **f** (Tabla 1) se compararon con los valores dados de los respectivos grupos carbamatos presentes en compuestos reportados,^{30,40} evidenciando una gran similitud (Tabla S6 y S7).

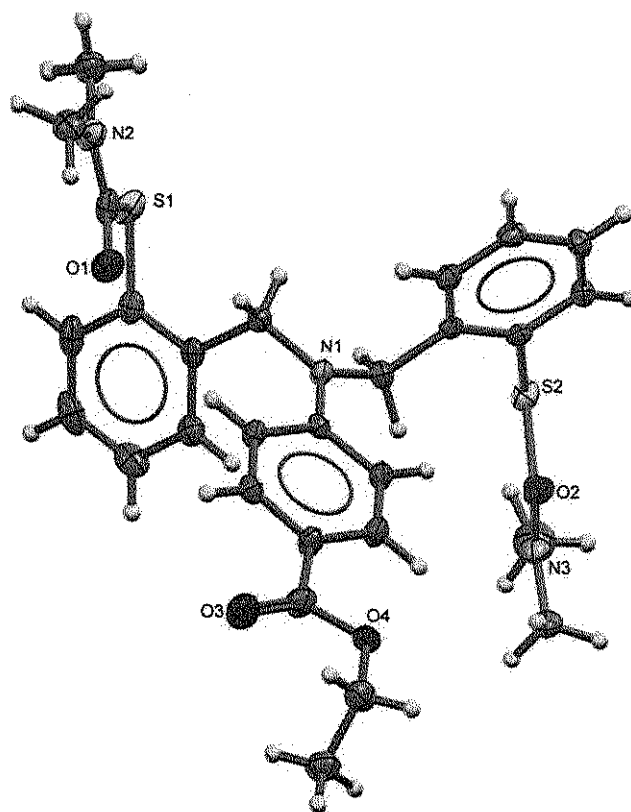
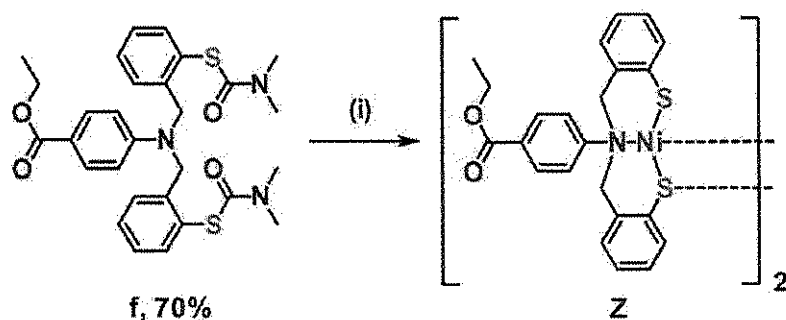


Figura 1. Estructura de estado sólido (DRX) del ligante multidentado BZC-N(ArSTioc)₂ **f**. Se omiten los átomos de hidrógeno para mayor claridad.

Tabla 1. Distancias de enlace seleccionadas (Å) y ángulos de enlace (°) para la estructura de *f*

<i>f</i>			
Si-C7	1.777(3)	C7-Si-C8	100.88(13)
Si-C8	1.817(3)	Si-C8-O1	121.4(2)
O1-C8	1.223(3)	Si-C8-N2	112.6(2)
N2-C8	1.344(4)	N2-C8-O1	125.9(3)
N2-C9	1.459(4)	C8-N2-C9	119.2(3)
N1-C21	1.381(3)	C21-N1-C11	120.6(2)

Síntesis del complejo de Ni(II). Se utilizó el ligante multidentado *f* en la síntesis del complejo de Ni(II) (Esquema 3) siendo necesario eliminar previamente y en atmosfera inerte los grupos carbamatos para obtener el grupo bistiolato *in situ*, ya que al hacerlo a condiciones ambientales se generaría el disulfuro correspondiente.



Esquema 3. Síntesis del complejo de Ni(II) a partir del ligante multidentado BZC-N(ArSTioc)₂: (i) MeONa, THF/MeOH, 7 días, 65°C; NiCl₂·6H₂O, 9 h, temperatura ambiente.

La desprotección de los grupos carbamatos de *f* se logró mediante una metanólisis básica con MeONa en una mezcla THF/MeOH anhidra en atmosfera inerte,⁴⁵ y se siguió por MS-IE, ya que estos grupos son lábiles y fácilmente detectados por esta técnica.²⁷ El pico base a *m/z* 72 (fragmento [Me₂N=C=O]⁺) que se encuentra presente en *f* (Figura S28), disminuye en intensidad según avanza la reacción, indicando la formación *in situ* del bistiolato (Figura S25). Luego de 7 días en reflujo y en atmosfera inerte se obtuvo la desprotección completa de *f*. Posteriormente se agregó a temperatura ambiente y en atmosfera inerte, NiCl₂·6H₂O lo que provocó un cambio de color en la solución de amarillo a un café oscuro, indicando la posible formación del complejo Z

(Esquema 3). El producto mayoritario del crudo de esta reacción no se logró aislar mediante cristalización por evaporación lenta y se comprobó que utilizar alcoholes tales como metanol, etanol y alcohol isopropílico llevaba a su descomposición. Al usar la cromatografía de columna se consiguió eliminar la mayoría de impurezas, pero una vez obtenido el producto se observó tendencia de descomposición en solución. La caracterización por RMN ^1H del producto (Figura S29) no dio información de la presencia de **Z**. Por ello, se realizó espectrometría MS-IE a 70 eV del producto (Figura S30) la cual dio lugar a una fragmentación compleja por la alta ionización. Debido a esto se acudió a la espectrometría de masas por bombardero de átomos rápidos (MS-FAB) generando un espectro que muestra el ion molecular a m/z 460 (Figura S31) que no corresponde al peso de la unidad monomérica del complejo **Z** (m/z 466) ni a la del correspondiente producto de la sustitución del grupo etoxi por metoxi en el carboxilato de la amina durante la metanólisis (m/z 452); igualmente no se observó el peso (m/z 932) de la unidad dimérica del complejo **Z**, tendencia que se ha reportado para complejos análogos de Ni(II).⁴⁵

Estudio espectroscópico UV-Vis. El resultado por espectrometría de masas no dio certeza de la formación de **Z** posiblemente debido a su inestabilidad en la cámara de ionización. El producto mayoritario **Z** se sometió a estudios de espectroscopia UV-Vis con el fin de buscar la presencia del enlace tiolato-metal.^{45,46} Para realizar este estudio se tuvo en cuenta la naturaleza del ligante tiolato el cual tiene tres orbitales 3p de valencia; uno de estos no contribuye significativamente al enlace tiolatometal ya que está implicado en el enlace σ C-S que lo estabiliza energéticamente. Los dos orbitales 3p restantes del ligante que se encuentran perpendiculares al enlace C-S, controlan la interacción del tiolato con el centro metálico; el orbital 3p que está fuera del plano al enlace C-S-M está implicado en el enlace π , mientras que el orbital 3p que está en el plano presenta una unión con carácter pseudo- σ con el ion metálico. Estas interacciones dependen específicamente del ion metálico con el cual el tiolato interacciona.⁴⁶ De acuerdo al espectro obtenido (Figura 2) y comparando con los espectros UV-Vis reportados de complejos de Ni(II) con ligantes tiolato^{45,46} se puede mostrar que S-X es un complejo de Ni(II) que contiene S, probablemente **Z**. Por tal razón se pueden atribuir las siguientes bandas encontradas en el espectro: a 231 ($\epsilon = 17453 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, intra $\text{L} \rightarrow \text{L}$), 307 ($\epsilon = 16325 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\text{Sp}\pi \rightarrow \text{Ni}$), 443 ($\epsilon = 2491 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ $\text{Sp}\sigma \rightarrow \text{Ni}$), 545 ($\epsilon = 887 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\text{S}^* \rightarrow \text{Ni}$) y 794 nm ($\epsilon = 245 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, banda $\text{d} \rightarrow \text{d}$); según las transiciones indicadas.

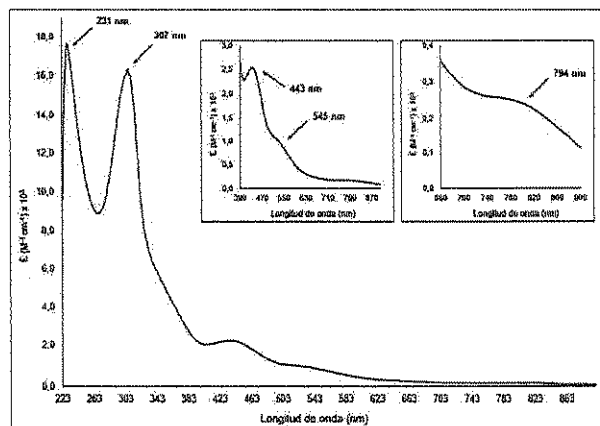


Figura 2. Espectro UV-Vis de S-X 0.04 mM adquirido en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente.

Posteriormente, **Z** se caracterizó por espectroscopia IR por pastilla KBr. Comparando el espectro IR de la región orgánica (Figura S32) con respecto al del ligante **f** (Figura S26), solo se observa la aparición de una banda ancha de tensión atribuida al grupo hidroxilo a 3442 cm^{-1} indicando hidratación del compuesto **Z**. La región inorgánica del espectro IR de **Z** (Figura S33) muestra bandas a 297, 266, 245 y 233 cm^{-1} , frecuencias en las cuales aparecen las vibraciones de estiramiento de los enlaces S-Ni y N-Ni,^{47,48} por lo que fue imposible asignar cada banda de acuerdo al tipo de enlace M-L. Estos últimos resultados confirman que el complejo de Ni(II) **Z** se logró sintetizar, pero no fue posible aislarlo debido a su inestabilidad lo que puede ser explicado por factores que se detallan a continuación. Se comparó la distancia de enlace entre el nitrógeno y el carbono proveniente de la amina ($C_{\text{Amina-NAmina}}$) y la distancia de enlace entre el carbono y el azufre unido al anillo aromático, según los resultados de DRX arrojados para el ligante **f** (Figura 1) y la información cristalográfica de un ligante con un diseño similar (LS) (Figura S35).⁴⁰ Se encontró que la longitud de enlace entre C7-S1 en **f** (Figura 1) es de 1.78 Å , que concuerda con la distancia reportada para LS (1.79 Å). Con respecto al enlace $C_{\text{Amina-NAmina}}$, (C21-N1 en Figura 1), la distancia para **f** es de 1.38 Å , más corta que en LS (1.47 Å) diferencia que se atribuye a la naturaleza de la amina, donde en **f** es de carácter aromática y en LS es de carácter alifática. Por otra parte, el ambiente químico del nitrógeno amino de **f**, se ve afectado por la capacidad electroattractora que ejerce el grupo carboxilato ubicado en el extremo opuesto del anillo aromático de la BZC, caso contrario se presenta en el nitrógeno alifático del ligante LS donde el grupo isobutilo actúa como donador de carga, lo que le proporciona al nitrógeno una mayor capacidad de coordinación con el metal. De lo anterior se plantea una posible debilidad del enlace coordinado covalente entre el par de electrones del N de la amina en **f**, que conllevo a una baja estabilidad de **Z**. Otro posible planteamiento surge al analizar el ambiente que rodea los átomos de S del ligante **f**; al compararlo con respecto a LS, se puede observar que este último contiene grupos adicionales en el anillo aromático que permite darle impedimento estérico del tipo protector, lo cual además puede limitar la libertad espacial de los átomos de S. A partir de esta diferencia estructural se puede predecir que la falta de impedimento estérico en **f** no conllevo a la estabilidad y obtención total de **Z** sino que también dio lugar a otros posibles compuestos tales como disulfuros intra o intermoleculares, polímeros y clúster metálicos de difícil

caracterización.^{28,40,49} Esto explicaría la presencia de otro producto sólido de color negro aislado en la metalación de **f** que fue insoluble en solventes orgánicos indicando que probablemente se trate de un polímero. Este último planteamiento se basa también en lo reportado en la literatura donde el uso de un ligante que contiene S y N (2-piridina tior) que no presenta impedimento estérico suficiente en su estructura, conlleva a dificultades en la síntesis y aislamiento del complejo de Ni(II) esperado por los autores debido a problemas de polimerización.⁵⁰

Conclusiones

La ruta sintética expuesta en este trabajo permite obtener una familia amplia de nuevos ligantes multidentados tipo pinza mediante la condensación de una amina primaria con un bloque constructor **e**. El uso de la benzocaína como fuente de nitrógeno permitió obtener el ligante **f** con un rendimiento del 70% que podría ser pontencialmente inmovilizado sobre la superficie de un semiconductor. La reacción del ligante **f** con Ni(II) produce el complejo **Z** con baja estabilidad probablemente por la falta de impedimento estérico o por la naturaleza del grupo amino del ligante. No obstante análisis previos nos permiten concluir la formación de un complejo dimerico, el cual necesita estudios adicionales para evaluar los procesos redox en el centro metálico

Referencias Bibliográficas

- (1) Holladay, J. D.; Hu, J.; King, D. L.; Wang, Y. *Catalysis Today*. 2009, 139, 244-260.
- (2) Friedlingstein, P.; Andrew, R. M.; Rogelj, J.; Peters, G. P.; Canadell, J. G.; Knutti, R.; Luderer, G.; Raupach, M. R.; Schaeffer, M.; van Vuuren, D. P.; Le Quéré, C. *Nat. Geosci.* 2014, 7, 709-715.
- (3) Asafu-Adjaye, J.; Byrne, D.; Alvarez, M. *Data Brief* 2017, 10, 17-19.
- (4) Arutyunov, V. S.; Lisichkin, G. V. *Russ. Chem. Rev.* 2017, 86, 777-804.
- (5) Montoya, J. H.; Seitz, L. C.; Chakthranont, P.; Vojvodic, A.; Jaramillo, T.F.; Nørskov, J. K. *Nat. Mater.* 2016, 16, 70-81.
- (6) Crespo-Quesada, M.; Reisner, E. *Energy Environ. Sci.* 2017, 10, 1116-1127.
- (7) Nocera, D. G. *Acc. Chem. Res.* 2017, 50, 616-619.
- (8) Woo, H. M. *Curr. Opin. Biotechnol.* 2017, 45, 1-7.
- (9) Heinekey, D. M. *J. Organomet. Chem.* 2009, 694, 2671-2680.
- (10) Kumar, M.; Colpas, G. J.; Day, R. O.; Maroney, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 8323-8325.
- (11) Sellmann, D.; Geipel, F.; Moll, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, 39, 561-563.
- (12) Barton, B. E.; Whaley, C. M.; Rauchfuss, T. B.; Gray, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 6942-6943.
- (13) Canaguier, S.; Field, M.; Oudart, Y.; Pécaut, J.; Fontecave, M.; Artero, V. *Chem. Commun.* 2010, 46, 5876-5878.
- (14) Han, Z.; McNamara, W. R.; Eum, M. S.; Holland, P. L.; Eisenberg, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 1667-1670.
- (15) Stewart, M. P.; Ho, M. H.; Wiese, S.; Lindstrom, M. L.; Thogerson, C. E.; Raugei, S.; Bullock, R. M.; Helm, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 6033-6046.
- (16) Koch, F.; Berkefeld, A.; Schubert, H.; Grauer, C. *Chem. Eur. J.* 2016, 22, 14640-14647.
- (17) Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L. *Acc. Chem. Res.* 2009, 42, 1890-1898.
- (18) El-Khouly, M. E.; El-Mohsawy, E.; Fukuzumi, S. *J. Photochem. Photobiol., C* 2017, 31, 36-83.
- (19) Niu, F.; Dong, C. L.; Zhu, C.; Huang, Y. C.; Wang, M.; Maier, J.; Yu, Y.; Shen, S. *J. Catal.* 2017, 352, 35-41.
- (20) Burian, M.; Syrgiannis, Z.; La Ganga, G.; Puntoriero, F.; Natali, M.; Scandola, F.; Campagna, S.; Prato, M.; Bonchio, M.; Amenitsch, H.; Sartorel, A. *Inorg. Chim. Acta*. 2017, 454, 171-175.
- (21) Cloruro de dimetilcarbamoilo; CAS No. 9 16420-13-6. Alfa Aesar, Thermo Fisher Scientific Inc. US. Mayo 16, 2016. <https://www.alfa.com/es/content/msds/SouthAmerican/H60104.pdf> (Acceso diciembre 04, 2016).

- (22) Kreutzberger, C. B.; Olofson, R. A. Dimethylcarbamoyl Chloride. e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis; John Wiley and Sons, Inc. 2001, 1-3
- (23) Gjoka, B.; Romano, F.; Zonta, C.; Licini, G. Eur. J. Org. Chem. 2011, 28, 5636-5640.
- (24) Kwart, H.; Evans, E. R. J. Org. Chem. 1966, 31, 410-413.
- (25) Newman, M. S.; Karnes, H. A. J. Org. Chem. 1966, 31, 3980-3984.
- (26) Lloyd-Jones, G. C.; Moseley, J. D.; Rennyaa, J. S. Synthesis 2008, 5, 661-689. (27) Prabhakar, S.; Kar, P.; Mirza, S. P.; Lakshmi, V. V. S.; Nagaiah, K.; Vairamani, M. Rapid Commun. Mass Spectrom. 2001, 15, 2127-2134.
- (28) Mondragón, A.; Monsalvo, I.; Regla, I.; Castillo, I. Tetrahedron Lett. 2010, 51, 767-770.
- (29) Gilday, J. P.; Lenden, P.; Moseley, J. D. Cox, B. G. J. Org. Chem. 2008, 73, 3130-3134.
- (30) Flores-Figueroa, A.; Arista-M., V.; Talancón-Sánchez, D.; Castillo, I. J. Braz. Chem. Soc. 2005, 16, 397-403.
- (31) Moseley, J.D.; Sankey, R.F.; Tang, O. N.M; Gilday, J.P. Tetrahedron 2006, 62, 4685-4689.
- (32) Higgs, T. C.; Carrano, C. J.; Eur. J. Org. Chem. 2002, 21, 3632-3645.
- (33) Neuman, R. C.; Roark, D. N.; Jonas, V. J. Am. Chem. Soc. 1967, 89, 3412-3416.
- (34) Gribble, G. W. Chem. Soc. Rev. 1998, 27, 395-404.
- (35) Bartolozzi, A.; Foudoulakis, H. M.; Cole, B. M. Synthesis 2008, 13, 2023-2032.
- (36) Gribble, G. W.; Abdel-Magid, A. F. Sodium Triacetoxyborohydride. e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis; John Wiley and Sons, Inc. 2007, 1-11.
- (37) Gribble, G. W.; Ferguson, D. C. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1975, 0, 535-536.
- (38) Wirth, D. D. Thionyl Chloride. Thionyl Chloride. e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis; John Wiley and Sons, Inc. 2001, 1-4.
- (39) Xu, Y.; Zhang, Q.; Xiao, Y.; Wu, P.; Chen, W.; Song, Z.; Xiao, X.; Meng, L.; Zeng, J.; Wan, Q. Tetrahedron Lett. 2017, 58, 2381-2384.
- (40) Mondragón, A.; Monsalvo, I.; Regla, I.; Flores-Alamo, M.; Castillo, I. Tetrahedron 2013, 69, 9499-9506.
- (41) Zhang, L.; Cole, J. M. ACS Appl. Mater. Interfaces 2015, 7, 3427-3455.

4. Impactos actual o potencial:

Haga una descripción y/o relacione los impactos que tenga el proyecto en los diferentes ámbitos:

Académico (aportes a la docencia, aportes a la formación de recursos humanos)

Investigativo (divulgación de resultados)

Desarrollos futuros

Si posee información acerca de los impactos actuales o potenciales de la investigación, preséntela en máximo una página. Se refiere a los aportes que ofrece en el campo de investigación al que corresponde. Incluye las tecnologías y resultados de IDi que puedan transferirse a los sectores productivos y de servicios, tanto nacionales como internacionales.

5. Productos:

Tabla No. 1. Cantidad y tipo de productos pactados en el *Acta de Trabajo y Compromiso* y productos finalmente presentados



TIPO DE PRODUCTOS	No. de PRODUCTOS PACTADOS				No. de PRODUCTOS PRESENTADOS			
Productos de nuevos conocimientos								
Artículo en revista ISI-SCOPUS:	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4
Artículo completo publicado en revistas indexadas	A1	A2	B	C	A1	A2	B	C
	1				1			
Libros de autor que publiquen resultados de investigación								
Capítulos en libros que publican resultados de investigación								
Productos o procesos tecnológicos patentados o registrados								
• Prototipos y patentes								
• Software								
Productos o procesos tecnológicos usualmente no patentables o protegidos por secreto industrial								
Normas basadas en resultados de investigación								
Formación de recursos humanos	No. de estudiantes vinculados	No. de tesis			No. De estudiantes Vinculados	No. De tesis		
Estudiantes de pregrado	2				2			
Semillero de Investigación	1				1			
Estudiantes de maestría	1				1			
Estudiantes de doctorado								
Joven investigador								



TIPO DE PRODUCTOS	No. de PRODUCTOS PACTADOS		No. de PRODUCTOS PRESENTADOS	
Productos de divulgación				
Publicaciones en revistas no indexadas				
Ponencias presentadas en eventos (congresos, seminarios, coloquios, foros)	No. de ponencias nacionales	No. de ponencias internacionales	No. de ponencias nacionales	No. de ponencias internacionales
Propuesta de investigación	1	1	1	2
Propuestas presentadas en convocatorias externas para búsqueda de financiación.	1			

Tabla No. 2. Detalle de productos

Para cada uno de los productos obtenidos y relacionados en la tabla anterior, indique la información solicitada para cada uno, anexando copia de las respectivas constancias. Como anexo a este formato encontrará el instructivo para la revisión de informes finales y productos

Tipo de producto:	Artículo
Nombre General:	<i>J. Braz. Chem. Soc.</i> , Vol. 00, No. 00, 1-10, 2018
Nombre Particular:	Silver Complex of an <i>N</i> -Heterocyclic Carbene Ligand with Bulky Thiocarbamate Groups
Ciudad y Fecha:	
Participantes:	Elvis Robles-Marín, Alexander Mondragón, Marcos Flores-Alamoc and Ivan Castillo
Sitio de información:	Biblioteca Mario Carvajal
Formas organizativas:	GICAT



Tipo de producto:	Memorias
Nombre General:	Si el producto obtenido se encuentra en el marco de un documento o evento, indicar este nombre. Ejemplo: Revista Anales del Jardín Botánico de Madrid. (Año 2000). Vol: 1. Núm: 58. Págs: 186 - 188
Nombre Particular:	Escribir el nombre del producto generado. Ejemplo: Artículo Rorippa curvisiliqua (Cruciferae), nueva en Europa
Ciudad y fechas:	Ciudad y fecha de publicación o presentación del resultado.
Participantes:	Relacionar los autores del producto.
Sitio de información:	Mencionar el sitio en el cual quedará disponible el documento con los resultados del proyecto en extenso. Ejemplo: Biblioteca Central, Centro de Documentación, etc.
Formas organizativas:	Grupos, centros, institutos o laboratorio al cual se adscriben los autores del proyecto.
Tipo de producto:	Artículo, Software, Capítulo de libro, Memorias, Tesis, Prototipo Industrial, Diseño Industrial, Software, Patente
Nombre General:	Si el producto obtenido se encuentra en el marco de un documento o evento, indicar este nombre. Ejemplo: Revista Anales del Jardín Botánico de Madrid. (Año 2000). Vol: 1. Núm: 58. Págs: 186 - 188
Nombre Particular:	Escribir el nombre del producto generado. Ejemplo: Artículo Rorippa curvisiliqua (Cruciferae), nueva en Europa
Ciudad y fechas:	Ciudad y fecha de publicación o presentación del resultado.
Participantes:	Relacionar los autores del producto.
Sitio de información:	Mencionar el sitio en el cual quedará disponible el documento con los resultados del proyecto en extenso. Ejemplo: Biblioteca Central, Centro de Documentación, etc.
Formas organizativas:	Grupos, centros, institutos o laboratorio al cual se adscriben los autores del proyecto.
Tipo de producto:	Artículo, Software, Capítulo de libro, Memorias, Tesis, Prototipo Industrial, Diseño Industrial, Software, Patente
Nombre General:	Si el producto obtenido se encuentra en el marco de un documento o evento, indicar este nombre. Ejemplo: Revista Anales del Jardín Botánico de Madrid. (Año 2000). Vol: 1. Núm: 58. Págs: 186 - 188
Nombre Particular:	Escribir el nombre del producto generado. Ejemplo: Artículo Rorippa curvisiliqua (Cruciferae), nueva en Europa
Ciudad y fechas:	Ciudad y fecha de publicación o presentación del resultado.
Participantes:	Relacionar los autores del producto.



Sitio de información:	Mencionar el sitio en el cual quedará disponible el documento con los resultados del proyecto en extenso. Ejemplo: Biblioteca Central, Centro de Documentación, etc.
Formas organizativas:	Grupos, centros, institutos o laboratorio al cual se adscriben los autores del proyecto.
Tipo de producto:	Artículo, Software, Capítulo de libro, Memorias, Tesis, Prototipo Industrial, Diseño Industrial, Software, Patente
Nombre General:	Si el producto obtenido se encuentra en el marco de un documento o evento, indicar este nombre. Ejemplo: Revista Anales del Jardín Botánico de Madrid. (Año 2000). Vol: 1. Núm: 58. Págs: 186 - 188
Nombre Particular:	Escribir el nombre del producto generado. Ejemplo: Artículo Rorippa curvisiliqua (Cruciferae), nueva en Europa
Ciudad y fechas:	Ciudad y fecha de publicación o presentación del resultado.
Participantes:	Relacionar los autores del producto.
Sitio de información:	Mencionar el sitio en el cual quedará disponible el documento con los resultados del proyecto en extenso. Ejemplo: Biblioteca Central, Centro de Documentación, etc.
Formas organizativas:	Grupos, centros, institutos o laboratorio al cual se adscriben los autores del proyecto.
Tipo de producto:	Artículo, Software, Capítulo de libro, Memorias, Tesis, Prototipo Industrial, Diseño Industrial, Software, Patente
Nombre General:	Si el producto obtenido se encuentra en el marco de un documento o evento, indicar este nombre. Ejemplo: Revista Anales del Jardín Botánico de Madrid. (Año 2000). Vol: 1. Núm: 58. Págs: 186 - 188
Nombre Particular:	Escribir el nombre del producto generado. Ejemplo: Artículo Rorippa curvisiliqua (Cruciferae), nueva en Europa
Ciudad y fechas:	Ciudad y fecha de publicación o presentación del resultado.
Participantes:	Relacionar los autores del producto.
Sitio de información:	Mencionar el sitio en el cual quedará disponible el documento con los resultados del proyecto en extenso. Ejemplo: Biblioteca Central, Centro de Documentación, etc.
Formas organizativas:	Grupos, centros, institutos o laboratorio al cual se adscriben los autores del proyecto.

La presente versión del informe contiene las observaciones de los evaluadores:

Firma del investigador principal

VoBo. Vicedecano de Investigaciones



Por favor presente su informe impreso y en formato digital en hoja tamaño carta, letra arial 11, con espacios de 1 1/2