

Introducción

Es ampliamente conocido que los derivados de los calix[4]arenos son moléculas particularmente aptas para el diseño racional de electrodos selectivos de iones dado a sus diferentes tamaños de anillos; tienen una cavidad apolar y bordes revestidos con restos polares que los hacen ligeramente solubles en soluciones acuosas. Así, soportados sobre sustratos metálicos, se puede evaluar la adsorción y la selectividad de estas estructuras [1,2]. En este contexto, el objetivo del presente trabajo es llevar a cabo un estudio teórico basado en cálculos de primeros principios del comportamiento de derivados de calix[4]arenos adsorbidos sobre una superficie de Au(100) frente a dos átomos metálicos de interés, Cd y Ni, los cuales presentan un impacto desfavorable en el medioambiente.

Método

Detalles computacionales: Los cálculos de DFT fueron realizados con el código VASP. Los electrones del core se mantuvieron fijos y sustituidos por pseudopotenciales generados por ondas planas aumentadas (PAW). Los electrones de la capa más externa fueron tratados por medio de una base de onda plana en un corte de 500 eV. Se utiliza como funcional la aproximación de gradiente generalizado (GGA) en la versión PBE. Una grilla de (3 x 3 x 1) k-points fue utilizada. La polarización de spin fue considerada en todos los cálculos. **Modelado:** El p-tertbutylcalix[4]areno (TBC4), utilizado como derivado del calix[4]areno, fue soportado sobre una superficie de Au(100). En todos los cálculos se utilizó un vacío de 48 Å. Los estudios de estabilidad del TBC4 sobre la superficie indicaron que el sitio "top" es el más favorable para la adsorción, con un valor de energía de $E_{ads} = -3.92$ eV. Esta estructura – TBC4-Au(100) – optimizada fue utilizada como material de electrodo para investigar la inserción de átomos de Cd y Ni.

Análisis energético

La energía de inserción del metal (M) dentro del cono del TBC4-Au(100) fue calculada según la Ec. 1. La Tabla 1 muestra los valores obtenidos, un valor negativo indica una interacción energética favorable.

$$E_{ins} = E_{M/TBC4-Au(100)} - E_{TBC4-Au(100)} - E_M \quad (1)$$

Tabla 1: Energías de inserción del metal (M) dentro del cono de TBC4-Au(100) y distancia perpendicular del metal a la primera capa de la superficie. En las figuras (vista superior) se observa el sitio de inserción estable, donde las esferas amarillas, grises, blancas, rojas, verde y cian corresponden a Au, C, H, O, Ni y Cd, respectivamente.

Sistema	E_{ins} [eV]	d_{M-Au} [Å]
Ni/TBC4-Au(100)	-7.46	2.17
Cd/TBC4-Au(100)	-2.50	1.25

Como referencia se investigaron los sistemas M/TBC4 en fase gas, y la energía de inserción del metal (M) dentro del cono del TBC4 fue obtenida según la Ec. 2. Los valores de energía correspondientes se presentan en la Tabla 2.

$$E_{ins} = E_{M/TBC4} - E_{TBC4} - E_M \quad (2)$$

Tabla 2: Energías de inserción de M dentro del TBC4 y distancia promedio del metal a los átomos de carbonos más cercanos del TBC4. En las figuras (vista superior) se observa el sitio de inserción estable, donde las esferas grises, blancas, rojas, verde y cian corresponden a C, H, O, Ni y Cd, respectivamente.

Sistema	E_{ins} [eV]	$d_{M-C(TBC4)}$ [Å]
Ni/TBC4	-1.08	2.65
Cd/TBC4	-0.55	4.34

Análisis cinético

Los procesos inserción de Cd y Ni dentro del cono de TBC4-Au(100) y de TBC4 en fase gas fueron evaluados con el método Nudged Elastic Band (NEB) con el fin de encontrar los caminos de mínima energía (Minimum Energy Path, MEP) usando 9 imágenes del sistema en estudio a través de la coordenada de reacción. En este método los estados iniciales y finales son conocidos y una cadena de imágenes es conectada por resortes armónicos ($k = 0.1$ eV/Å) entre los reactivos y productos.

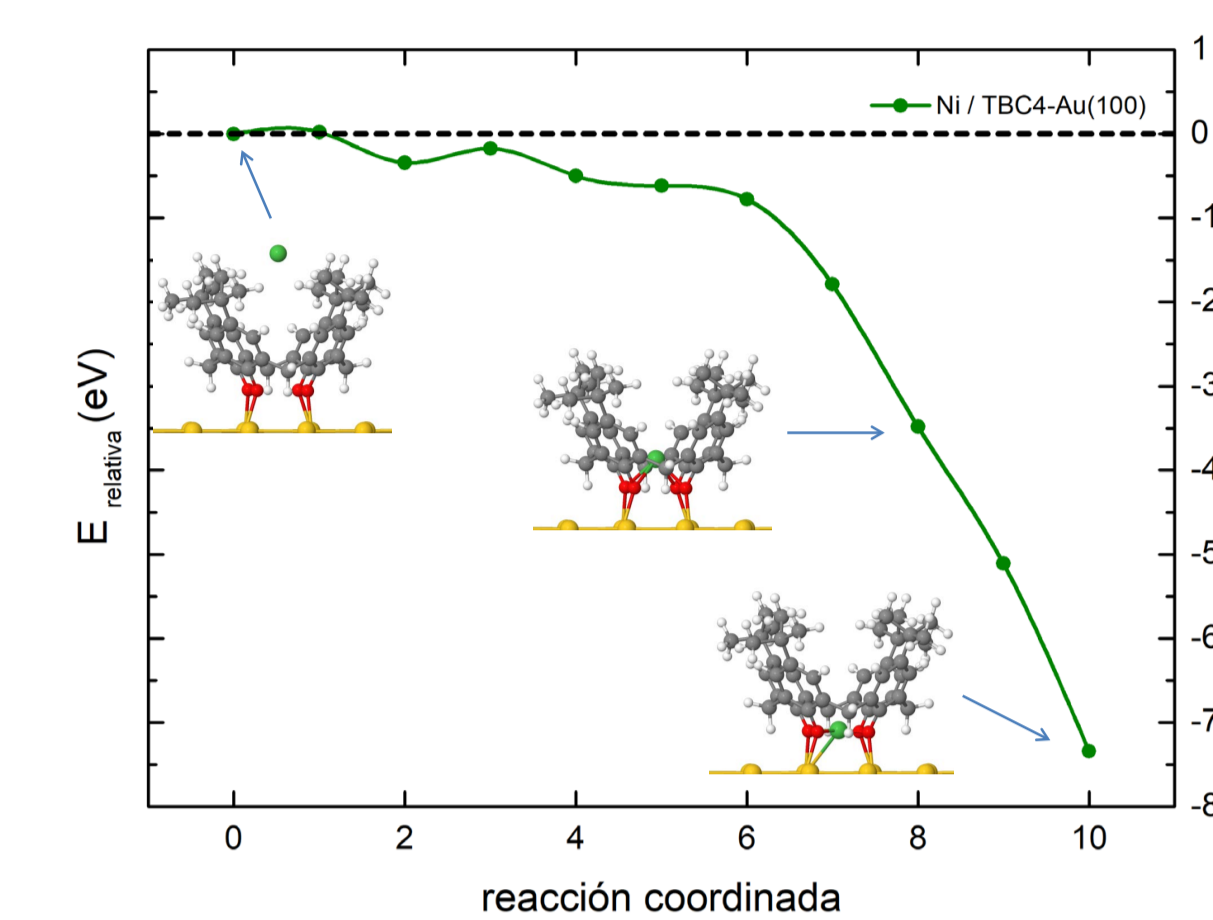


Figure 1: Camino de reacción para la inserción de Ni dentro de TBC4-Au(100). Las esferas amarillas, grises, blancas, rojas y verde corresponden a Au, C, H, O y Ni, respectivamente.

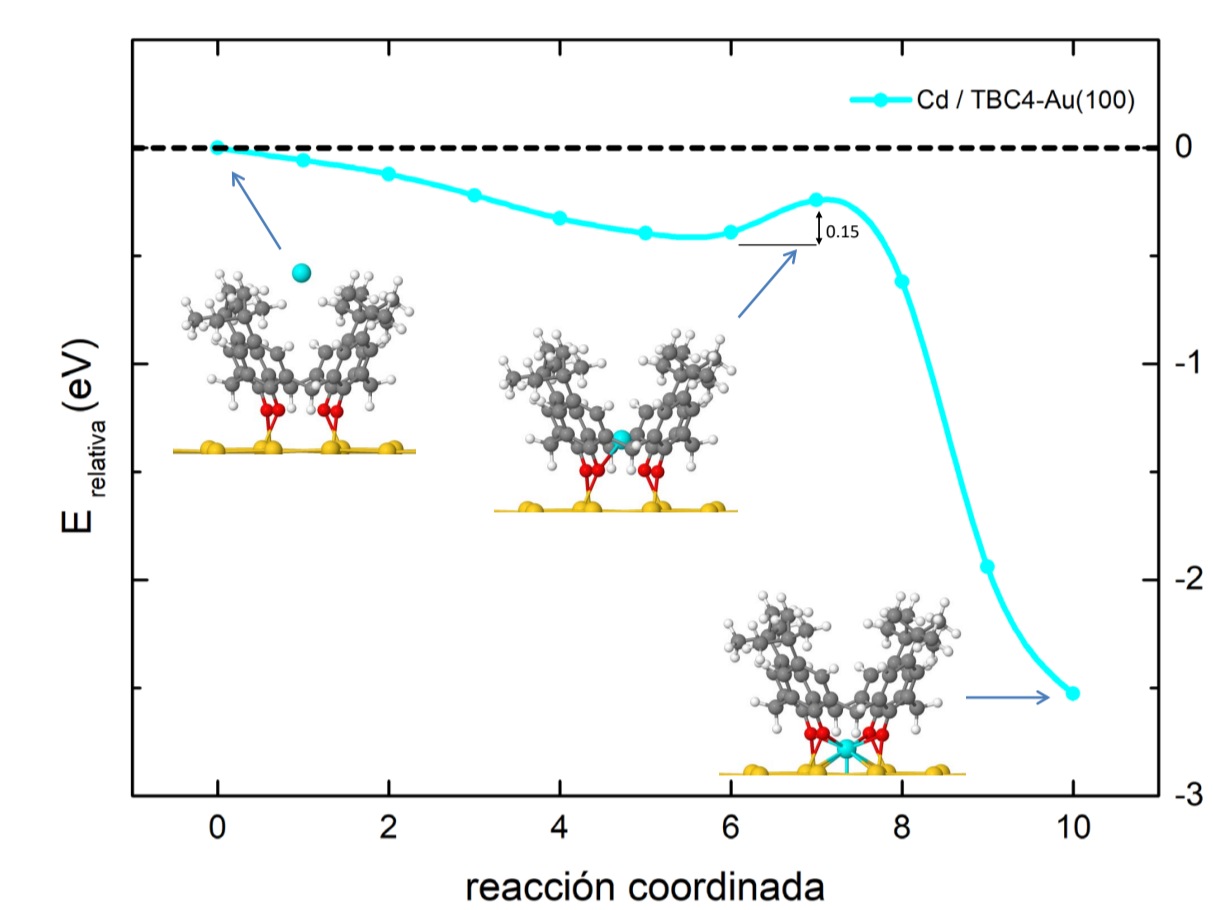


Figure 2: Camino de reacción para la inserción de Cd dentro de TBC4-Au(100). Las esferas amarillas, grises, blancas, rojas y cian corresponden a Au, C, H, O y Cd, respectivamente.

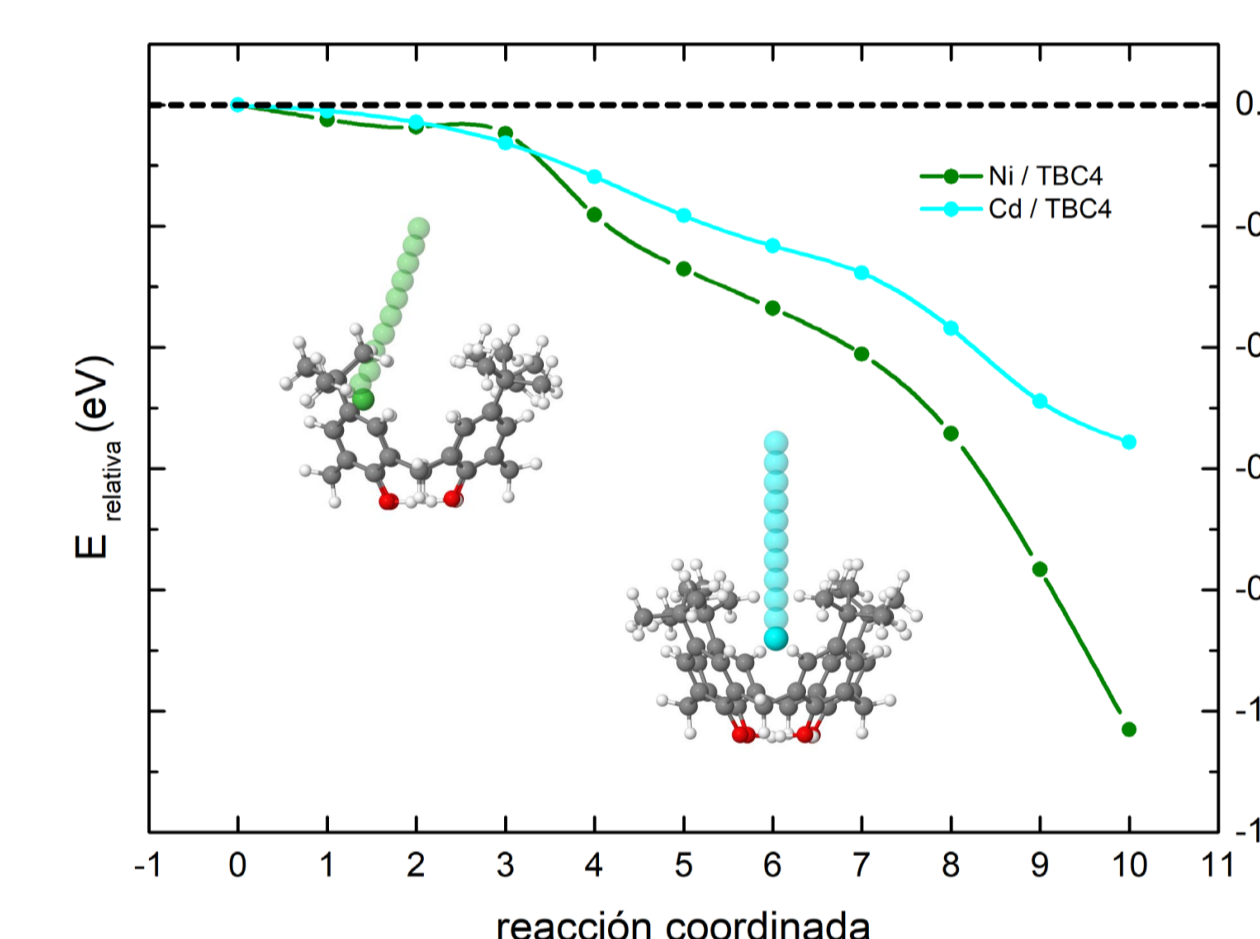


Figure 3: Caminos de reacción para la inserción de Ni y Cd en fase gas en el cono de TBC4. Las esferas amarillas, grises, blancas, rojas, verde y cian corresponden a Au, C, H, O, Ni y Cd, respectivamente.

Conclusiones

- 1- Todos los sistemas estudiados son estables ($E_{ins} < 0$), tanto los sistemas soportados como aquellos en fase gas.
- 2- La superficie de Au funcionalizada con moléculas de TBC4 captura favorablemente los iones de Ni y Cd, los cuales presentan una distancia de adsorción sobre la superficie metálica ≈ 2.17 y ≈ 1.25 Å, respectivamente.
- 3- Se observa que en el caso de la fase gaseosa la interacción del Cd con el cono del TBC4 es del tipo física, sin enlazarse a las paredes del TBC4.
- 4- En el caso del Ni en fase gas, se da una coordinación entre dos grupos fenólicos ocasionando una deformación estructural en las paredes del cono y una fuerte interacción metal- π [3].
- 5- El análisis de los caminos de reacción muestra, para todos los casos, procesos sin barreras energéticas (Fig. 1 y Fig. 3) o prácticamente despreciables (Fig. 2), favoreciendo la inserción de ambos metales dentro del calixareno funcionalizado.
- 6- Nuestros resultados indican que este tipo de compuestos (TBC4) presentaría selectividad entre el Ni y Cd en fase gas, ya que no se observa una interacción fuerte (enlace químico) para el caso de Cd.

Bibliografía

- [1] G. Valluru, S. Rahman, P. E. Georghiou, L. N. Dawe, A. N. Alodhayb y L. Y. Beaulieu, *New Journal of Chemistry*, **38**, 5868–5872 (2014).
- [2] X. Zeng, J. Ma, L. Luo, L. Yang, X. Cao, D. Tian y H. Li, *Organic letters*, **17**, 2976–2979 (2015).
- [3] N. Sharma, R. Kakkar, P. Bansal, A. Singh, H. Ojha, D. P. Pathak y R. K. Sharma, *Inorganica Chimica Acta*, **484**, 111–124 (2019).