

# SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE COMPLEJOS DE Cu(I) DERIVADOS DE POLIPIRIDINAS

Tomás, Federico M. A., Peyrot, Analía M., Fagalde, Florencia

INQUINOA-CONICET-UNT-Cátedra de Química Inorgánica II, Instituto de Química Inorgánica, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Ayacucho 471-(T4000INI) San Miguel de Tucumán, Argentina.

Email: federicomatomas@gmail.com

## Introducción

Para estabilizar la configuración  $d^{10}$  en los complejos de Cu(I), se requieren ligandos con grupos voluminosos en posiciones claves. En este trabajo se abordó la síntesis y caracterización fisicoquímica de complejos de Cu(I) derivados de polipiridinas utilizando 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (**dmb-1**), 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina (**dmp-2**), 3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina (**tmb-3**) y 1,10-fenantrolina (**phen-4**) como ligandos. Con el fin de plantear perspectivas de su uso como sensibilizantes en DSSC, se realizaron cálculos del tipo DFT sobre complejos teóricos  $CN^-$  sustituidos.

## Síntesis

CuCl + 2 phen	$[Cu(CN)_4]PF_6 + 2L$	Calculado/Experimental			
		Comp	%C	%H	%N
1) $CH_2Cl_2$ , Ar, 30 min 2) Red. a 1-2 mL, $Et_2O$	1) $CH_2Cl_2$ , Ar, 4 h 2) Red. a 1-2 mL, $Et_2O$	<b>1</b>	47,0/46,7	4,6/4,1	9,1/8,8
		<b>2</b>	50,9/51,5	4,3/3,9	8,5/8,3
		<b>3</b>	53,6/54,1	5,1/4,9	7,8/7,6
		<b>4</b>	46,3/47,0	4,0/4,5	8,6/8,4

## Resultados y discusiones

### Espectroscopía FT-IR

Tabla 1. Asignación de frecuencias vibracionales relevantes ( $\nu$  en  $cm^{-1}$ ) en los complejos 1-4.

1	2	3	4	Asignación
3080	3080	3084;3038	3051;2993	$\nu_{C_{sp^2}H}$
2926;2854	2941;2871	2926;2868	-	$\nu_{C_{sp^3}H}$
1616;1558	1605;1520	1618;1524	1698;1583	$\nu_{C_{sp^2}C_{sp^2}}; \nu_{C_{sp^2}N}$
1490;1416	1481;1429	1428;1388	1428;1337	$\delta_{anillo}; \delta_{Met}^a$
846;558	846;558	842;558	-	$\nu_{PF_6^-}; \delta_{PF_6^-}$
			840 <sup>b</sup> ;780 <sup>b</sup>	$\nu_{ClO_2^-}; \nu_{ClO_2^-}$

<sup>a</sup> Ausente en 4, <sup>b</sup> Muestra concentrada

### Espectroscopía UV-Visible y electroquímica

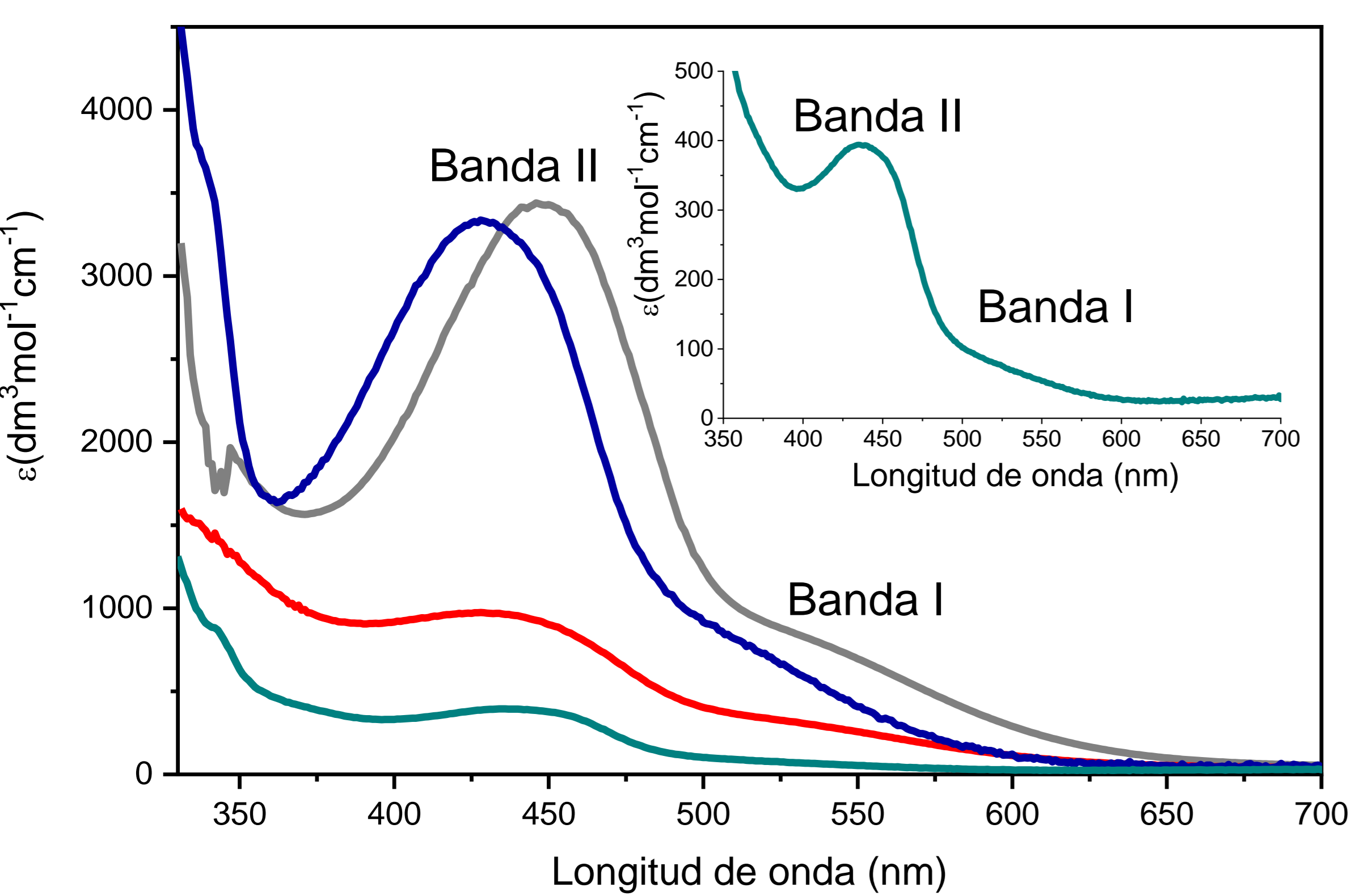


Fig 1. Espectros UV-Vis en  $CH_3CN$  a temperatura ambiente para la región visible del espectro en los cuales se señalan las bandas II y I. para los complejos 1-4

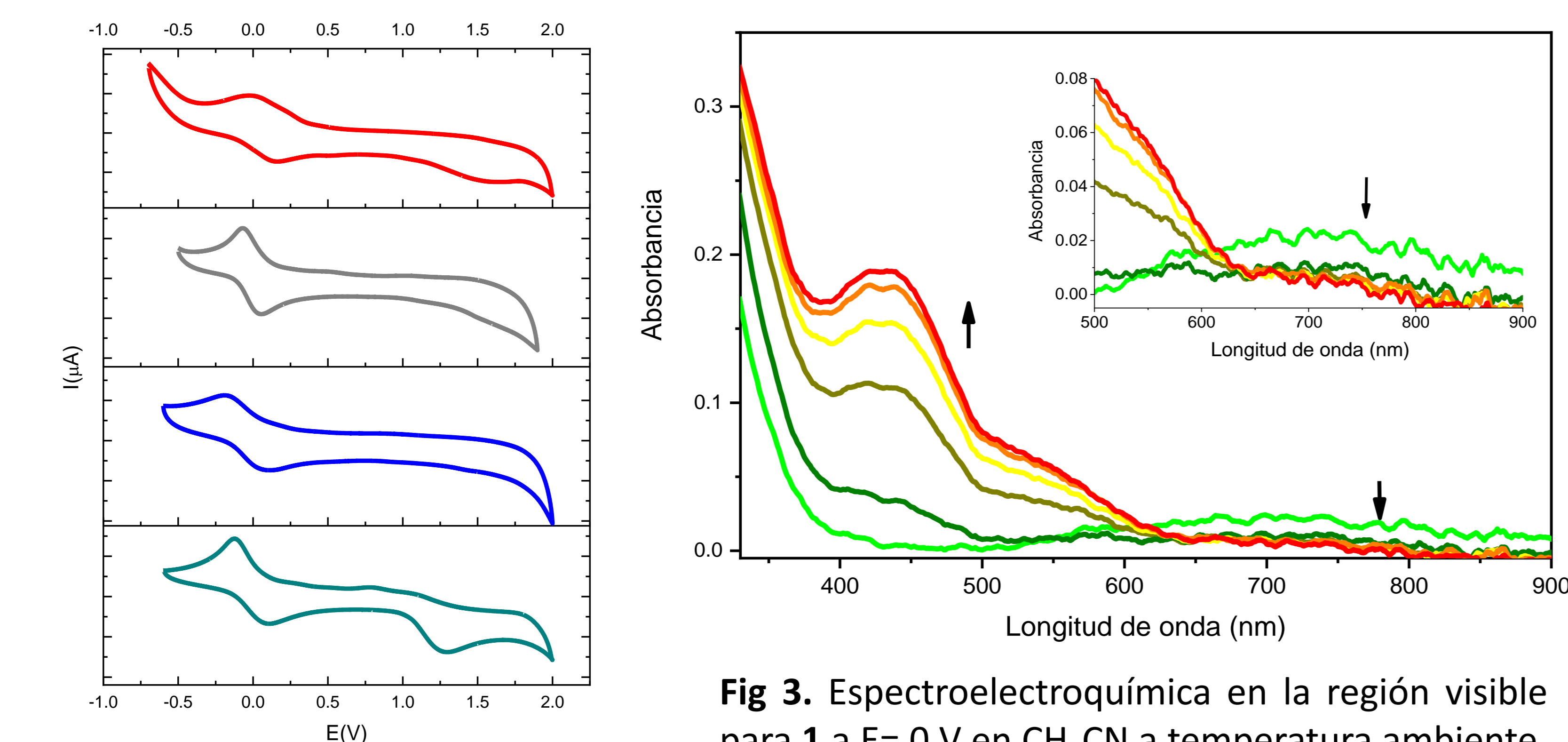


Fig 2. Voltamperogramas cíclicos en  $CH_3CN$  a temperatura ambiente para los complejos 1-4

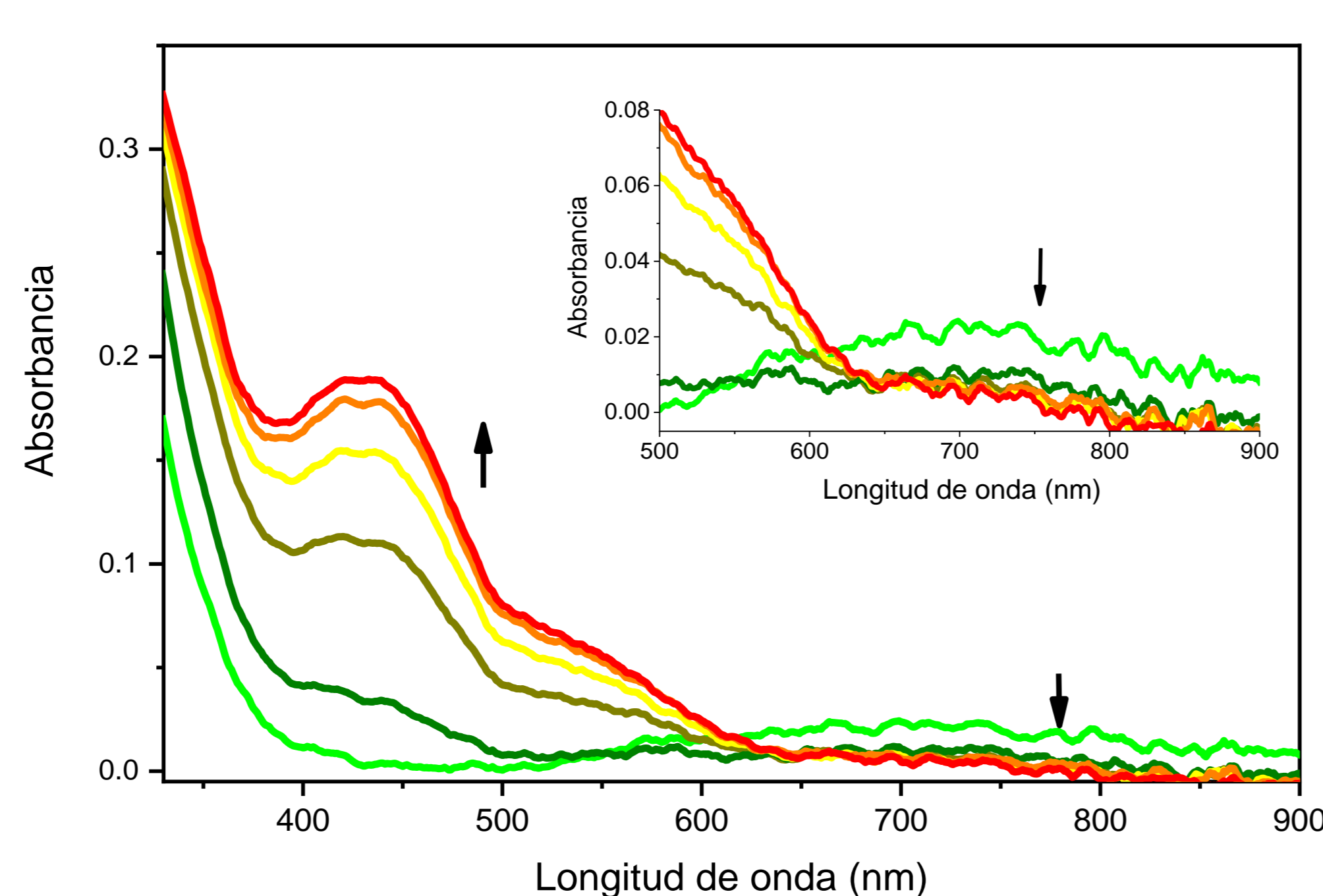


Fig 3. Espectroelectroquímica en la región visible para **1** a  $E = 0$  V en  $CH_3CN$  a temperatura ambiente. El espectro **rojo** ( $t = 5$  min) corresponde a la especie de Cu(I), mientras que el **verde** ( $t = 0$  min) a la de Cu(II).

## Materiales y métodos

**FTIR:** Perkin-Elmer RX-I; **UV-Vis:** Varian Cary 50 UV-Visible; **EQ:** Épsilon Bas EC, TBAH 0,1M en  $CH_3CN$ , **ER:** Ag/AgCl (3M NaCl), **ET:** C Vítreo, **CE:** Pt alambre; **DFT:** Gaussian 03-ClústerTUCU del SCADUNT.

## Referencias

-Wills, K. A., Mandujano-Ramírez, H. J., Merino, G., Mattia, D., Hewat, T., Robertson, N., Oskam, G., Jones, M. D., Lewis, S. E. & Cameron, P. J. *RSC Advances*, **2013**, 3(45), 23361–23369.

Tabla 2. Resumen de datos espectroscópicos y electroquímicos para los complejos 1-4.  $E_{1/2}^{ox1}$  corresponde a la cupla Cu(II)/Cu(I),  $E^{ox2}$  a Cu(III)/Cu(II) y  $E^{red}$  a L/L.

Comp	$E_{1/2}^{ox1}$ (V)	$I_{ox}^{ox}/I_{ox}^{red}$	$\Delta E^{ox}$ (mV)	$E^{ox2}$ (V)	$E^{red}$ (V)	$\lambda$ ( $\epsilon \times 10^3/M^{-1}cm^{-1}$ )	Asignación
<b>1</b>	0,07 <sup>a</sup>	0,55	186	1,61 <sup>a</sup>	-1,37 <sup>a</sup>	239 (36,5)	LC
						281 (31,2)	
						435 (1,0)	MLCT (Banda II)
<b>2</b>	0,02 <sup>b</sup>	0,66	179	-	-1,45 <sup>b</sup>	233 (54,7)	LC
						276 (60,7)	
						445 (3,4)	MLCT (Banda II)
<b>3</b>	-0,03 <sup>a</sup>	0,64	294	-	-1,38 <sup>a</sup>	237 (59,3)	LC
						275 (75,0)	
						428 (3,3)	MLCT (Banda II)
<b>4</b>	-0,03 <sup>a</sup>	0,75	181	1,30 <sup>a</sup>	-1,44 <sup>a</sup>	224 (40,7)	LC
						268 (34,0)	
						440 (0,3)	MLCT (Banda II)

<sup>a</sup> $v = 200$  mVs<sup>-1</sup>, <sup>b</sup> $v = 50$  mVs<sup>-1</sup>

## Cálculos computacionales

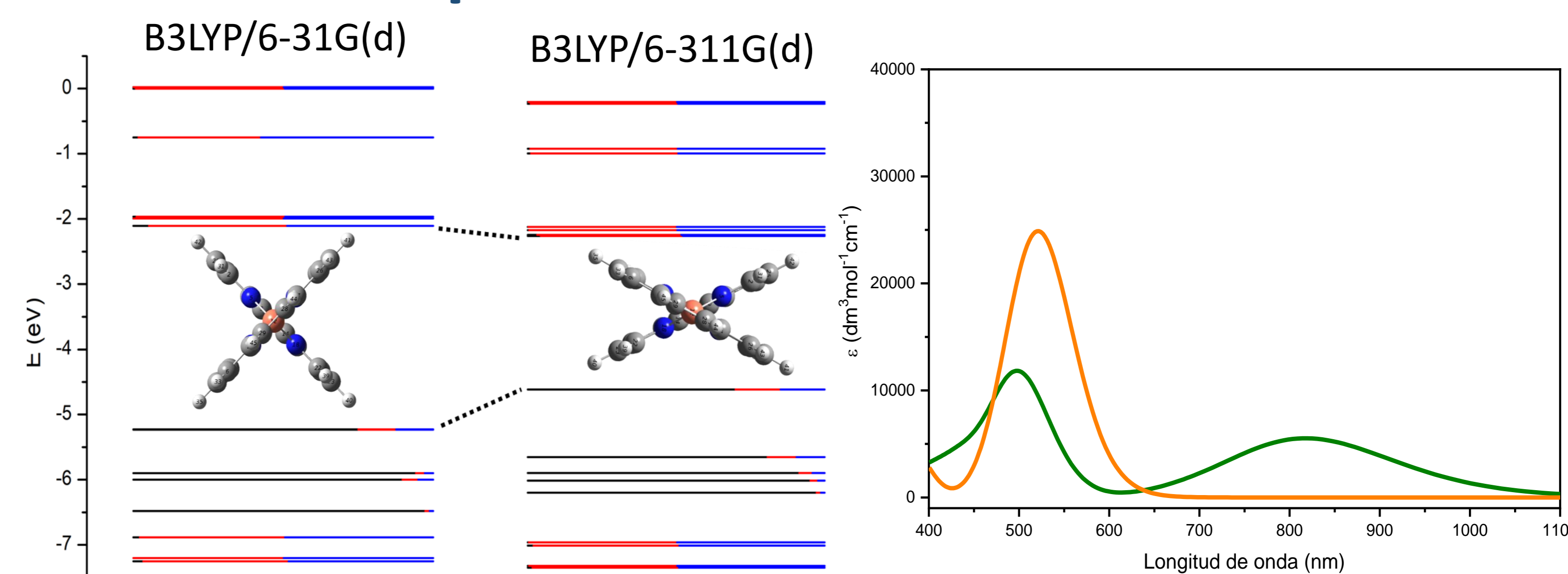


Fig 4. Diagramas de orbitales moleculares y estructuras calculadas para **4** con B3LYP/6-31G(d) (Izquierda) y B3LYP/6-311G(d) (derecha). En **negro** se muestra la contribución del Cu, mientras que en **rojo** y **azul** la de cada ligando al OM.

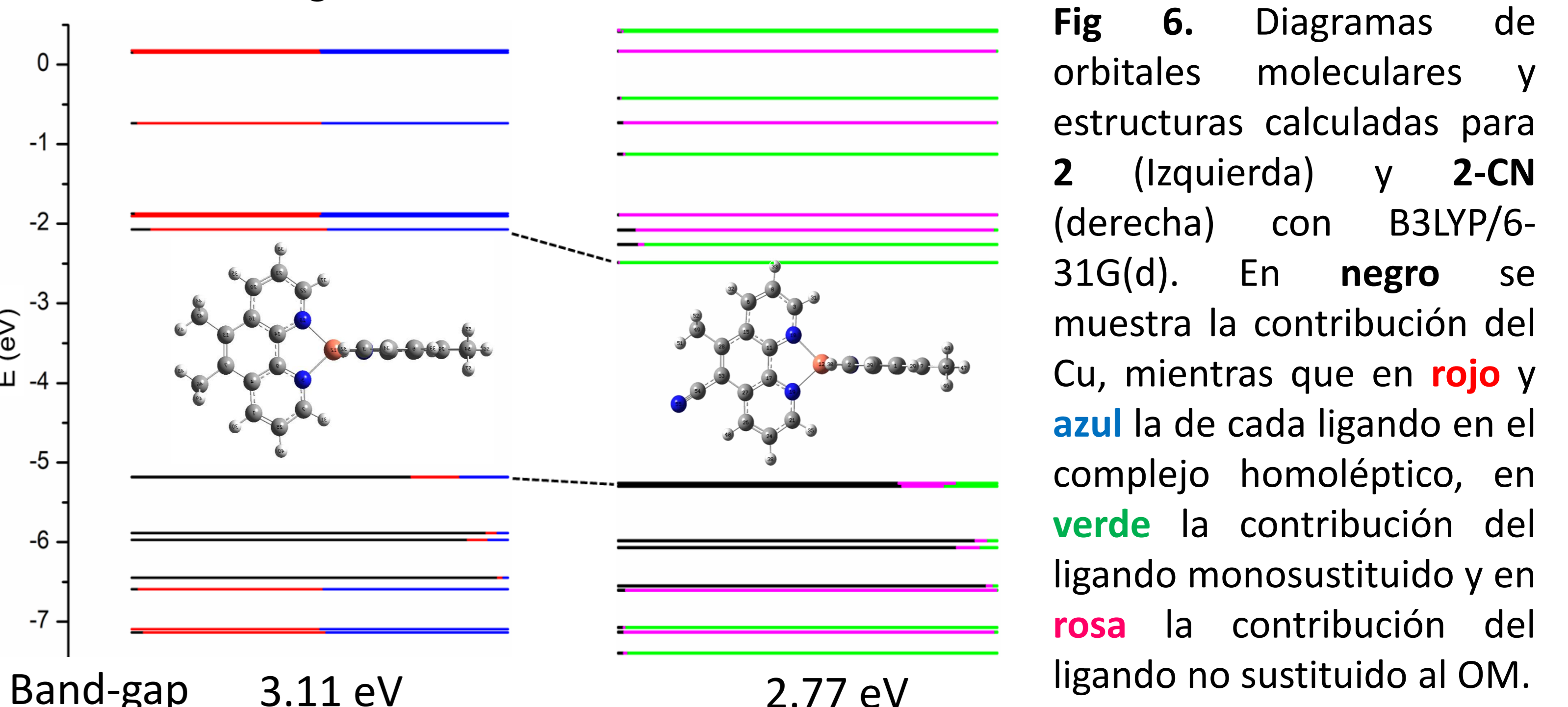


Fig 6. Diagramas de orbitales moleculares y estructuras calculadas para **2** (Izquierda) y **2-CN** (derecha) con B3LYP/6-31G(d). En **negro** se muestra la contribución del Cu, mientras que en **rojo** y **azul** la de cada ligando en el complejo homoléptico, en **verde** la contribución del ligando monosustituido y en **rosa** la contribución del ligando no sustituido al OM.

## Conclusiones

Se sintetizaron y caracterizaron fisicoquímicamente 4 nuevos complejos de Cu(I) con ligandos bipiridínicos poco impedidos los cuales, según los resultados de simulación computacional, podrían actuar como sensibilizadores de celdas solares después de su mono-funcionalización con un grupo nitrilo.

## Agradecimientos

Al CONICET y la UNT por los subsidios recibidos. F.Fagalde es Miembro de la Carrera de Investigador Científico del CONICET. A. M. Peyrot agradece CONICET por la beca doctoral obtenida. F. M. A. Tomás agradece al CIUNT-UNT y a CONICET por las becas obtenidas.