

UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS



**SÍNTESIS, FOTOFÍSICA Y FOTOELECTROQUÍMICA  
DE COMPLEJOS HOMOLÉPTICOS DE COBRE (I)  
CON LIGANDOS VOLUMINOSOS EN LAS  
POSICIONES 2 Y 9, DE LA 1,10-FENANTROLINA.**

Tesis presentada a la Universidad de Chile para optar al grado de  
Magíster en Química área de Especialización en Química Medicinal

CHRISTIAN IVÁN SILVA GARCÍA

Director(es) de Tesis: Germán Günther Sapunar

: Edwin Pérez Hernández

Santiago – Chile

2022

**UNIVERSIDAD DE CHILE**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS**

**INFORME DE APROBACIÓN DE TESIS DE MAGISTER**

Se informa a la Dirección de la Escuela de Graduados de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas que la Tesis de Magíster presentada por el candidato

**CHRISTIAN IVÁN SILVA GARCÍA**

Ha sido aprobada por la Comisión de Evaluadora de Tesis como requisito para optar al grado de Magíster en Química, Área de Especialización: Química Medicinal, en el examen público rendido el día

Director de Tesis:



Dr. Germán Günther Sapunar \_\_\_\_\_



Dr. Edwin Pérez Hernández \_\_\_\_\_

**Comisión Evaluadora de Tesis:**

**Dr. Pablo Fuentealba Castro** \_\_\_\_\_

**Dra. Nancy Pizarro Urzua** \_\_\_\_\_

**Dr. Javier Romero Parra** \_\_\_\_\_

A mis padres,  
que me han ayudado a ser quien soy.

## Agradecimientos

En primer lugar, quisiera agradecer al profesor Vicente Castro, quien confió en mi desde un principio, y tuvo la confianza para dejarme trabajar en su laboratorio. A pesar de compartir poco tiempo, aprendí mucho de él, y siempre lo tengo en mi memoria como una gran persona y un ejemplo a seguir.

Al profesor Germán Günther, por ser una gran persona y gran amigo. Por darme la confianza de poder trabajar en su laboratorio, y tener la libertad para expresar mi intuición química en la investigación.

Al profesor Edwin Pérez, por alentarme y permitirme trabajar con él en los momentos complejos de este trabajo, y por las salidas a comer al restaurant peruano.

A la larga lista de compañeros del laboratorio del profe Vicente. En especial a Javier, Jorge, Omar, Hector, Catalina, y Karla, y al tiempo que pasamos juntos entre el lab y el telepollo.

A mis compañeros en el Lab de Cinética. A Cata, Horacio, Matias, Ari, Ignacio, Eduardo, a la Profe Xime. Al profe Javier, y a Analia y a Carlos.

A mis compañeros en el lab del profe Edwin en la UC. En especial a Oriel y a Diego, porque con ellos aprendí de Salsa y de café.

A mis padres por apoyarme siempre en este camino. A mi hermana que me escuchó y ayudó, y que me dio la felicidad de ser tío. A mi yaya Tila, por su amor de madre. A mis Tatas de la Rio, por cuidarme y darme tomate con cebolla. Y a mí Tata Nelson, que lo extraño siempre.

A mi Catita, por permitirme conocerte y ser mi pareja. Por amarme y tenerme paciencia en los momentos difíciles, y por hacerme feliz.

A mis amigos, en especial a Martín y Beto, con quienes compartí estos años en la U, y me apoyaron en este camino. A Eduardo, por brindarme su amistad y ayudarme en momentos difíciles. A la Cata Vieja, por presionarme a terminar, por preocuparse de mi futuro y ayudarme con los NMRs en la UC. A Diego, porque a pesar de la distancia, sigue siendo mi mejor amigo, y nos ayudamos. A Romina, por darme su amistad fiel y cariñosa.

A la mucha gente que conocí en la U. Y a quienes no mencioné.

# Índice

Agradecimientos.....	iv
Índice de Figuras.....	ix
Índice de Tablas.....	x
Glosario de Términos y Abreviaturas .....	xi
Resumen.....	xii
Summary .....	xiv
1. Introducción. ....	1
1.1. Hipótesis.....	5
1.2. Objetivos.....	5
1.2.1.    Objetivos Generales. ....	5
1.2.2.    Objetivos Específicos. ....	5
2. Marco Teórico. ....	7
2.1. Cobre y sus Propiedades Físicas.....	7
2.2. Complejos de Cobre (I) basados en la 1,10-fenantrolina. ....	8
2.2.1. Estructura de los complejos de cobre (I) .....	9
2.2.2. Fotofísica de los complejos de Cu (I). ....	10
2.2.3. Aspectos Generales de los Mecanismos de Transferencia de Carga y Energía. ....	13
2.2.4. Propiedades redox de los complejos de Cu (I) en estado basal y excitado.	15
3. Materiales y Reactivos .....	18
3.1. Solventes .....	18
3.2. Reactivos.....	18
4. Instrumentación .....	19
4.1. Resonancia Magnética Nuclear de Protones .....	19
4.2. Absorción Ultravioleta-Visible.....	19
4.3. Espectros de Emisión .....	19

4.4. Mediciones Resueltas en el Tiempo .....	19
4.4. Medidas Electroquímicas .....	20
4.5. Difracción de Rayos X .....	20
5. Metodologías .....	21
5.1. Esquema de Síntesis de los Ligandos y de los Complejos .....	21
5.2. Síntesis General de los Ligandos.....	21
5.2.1. Síntesis del 2,9-bis((E)-estiril)-1,10-fenantrolina (FENVINPH).....	22
5.2.2. Síntesis del 2,9-bis((E)-2-(naftalen-1-il)vinil)-1,10-fenantrolina (FENVINNAF).....	22
5.2.3. Síntesis del 2,9-bis((E)-2-(antracen-9-il)vinil)-1,10-fenantrolina (FENVINANT) .....	22
5.3. Síntesis general de los complejos de cobre (I).....	23
5.3.1. Síntesis del complejo de cobre (C1).....	23
5.3.2. Síntesis del complejo de cobre (C2).....	23
5.3.3. Síntesis del complejo de cobre (C3).....	24
5.4. Espectros de absorción y coeficientes de absorción molar. ....	24
5.5. Espectros de emisión y luminiscencia. ....	24
5.6. Fotoestabilidad. ....	25
5.7. Consumo por fotosensibilización. ....	25
5.8. Tiempos de vida fluorescencia o luminiscencia. ....	26
5.9. Generación de Oxígeno Molecular Singulete.....	26
5.10. Voltametría Cíclica. ....	27
6. Resultados y Discusión.....	28
6.1. Caracterización Fotofísica y Fotoquímica.....	28
6.2. Fotofísica y Fotoquímica de los Ligandos.....	28
6.3. Caracterización en estado sólido de los complejos .....	35
6.4. Fotofísica de los Complejos.....	37
6.5. Caracterización Foto y electroquímica de los Complejos.....	44



7. Conclusiones.....	47
8. Bibliografía.....	50
9. Anexos.....	54

# Índice de Figuras

<b>Figura 1.</b> Complejos de Cobre (I) basado en la 1,10- fenantrolina con sustituciones en las posiciones 2 y 9, con grupos fenilos ( <b>C1</b> ), 1-naftilos ( <b>C2</b> ), y 9-antrilos ( <b>C3</b> )... 4	4
<b>Figura 2.</b> Orientación de los ligandos en el plano cartesiano. Movimientos asociados a los ángulos, $\Theta_x$ : flattening. $\Theta_y$ : wagging. $\Theta_z$ : rocking..... 10	10
<b>Figura 3.</b> Diagrama de Jablonski-Perrin de los complejos de Cu (I) con ligandos de 1,10-fenantrolina [35]..... 11	11
<b>Figura 4.</b> Ligandos y complejos de Cu (I) utilizados como fotocatalizadores. .... 13	13
<b>Figura 5.</b> Esquema general para los procesos fotofísicos y electroquímicos del complejo de Cu (I). .... 17	17
<b>Figura 6.</b> Ruta sintética para la síntesis de los complejos propuestos en este trabajo. .... 21	21
<b>Figura 7.</b> Espectros de absorción normalizados de los ligandos en distintos solventes representativos de la escala de polaridad. .... 29	29
<b>Figura 8.</b> Espectros de emisión de los ligandos en solventes representativos de la escala de polaridad. .... 32	32
<b>Figura 9.</b> Estudio de fotoestabilidad de los ligandos en distintos solventes..... 33	33
<b>Figura 10.</b> Reactividad de FENVINPH con oxígeno molecular singulete en etanol, usando nuevo azul de metileno como fotosensibilizador. .... 35	35
<b>Figura 11.</b> Estructura obtenida de la difracción de rayos X de <b>C1</b> ..... 36	36
<b>Figura 12.</b> Espectros de absorción normalizados en distintos solventes representativos de la escala de polaridad. .... 38	38
<b>Figura 13.</b> Espectros de emisión de los complejos en distintos solventes representativos de la escala de polaridad. .... 41	41
<b>Figura 14.</b> Tiempos de vida de luminiscencia de los complejos, en distintos solventes representativos de la escala de polaridad. .... 42	42
<b>Figura 15.</b> Voltamogramas realizados en soluciones de DMF de los complejos C1-3 en TBAPF <sub>6</sub> como electrolito soporte, a una velocidad de barrido de 0.1 V/s. Se utilizó una configuración de tres electrodos (electrodo de trabajo de platino, electrodo de referencia de Ag/AgCl y un cable de Pt como contraelectrodo. .... 44	44

## Índice de Tablas

<b>Tabla 1.</b> Longitudes de onda máximas de absorción y coeficientes de absorción molar de los ligandos en diferentes solventes. ....	30
<b>Tabla 2.</b> Tiempos de vida del primer estado singulete excitado de los ligandos en algunos solventes. ....	31
<b>Tabla 3.</b> Porcentaje de Fotoconsumo de los ligandos en ACN y EtOH. ....	34
<b>Tabla 4.</b> Datos obtenidos del difractograma de rayos X de C1. ....	37
<b>Tabla 5.</b> Máximos de absorción y coeficientes de absorción molar. ....	39
<b>Tabla 6.</b> Parámetros fotofísicos de los complejos de cobre en distintos solventes representativos de la escala de polaridad. ....	43
<b>Tabla 7.</b> Potenciales de oxidación en el estado excitado de los complejos C1-3 en soluciones de DMF. ....	45

## Glosario de Términos y Abreviaturas

ACN: acetonitrilo

CHCl<sub>3</sub>: cloroformo

DMF: dimetilformadida

EtOH: etanol

DCM: diclorometano

MLCT: Metal to Ligand Charge Transfer

ISC: Intersystem Crossing

## Resumen

El uso de complejos metálicos de Cu (I) para su uso en reacciones foto-redox, se ha incrementado desde el descubrimiento de McMillin. Aquellos con ligandos derivados de la 1,10-fenantrolina, en especial, los que poseen sustituyentes voluminosos en las posiciones 2 y 9 de la 1,10-fenantrolina, han demostrado ser fotocatalizadores que presentan propiedades fotofísicas y fotoelectroquímicas adecuadas para su uso en reacciones fotoredox. En específico, sus estados excitados presentan tiempos de vida relativamente largos y altos potenciales de reducción.

Algunos ligandos de especial interés son los arilvinil derivados de la 2,9-bismetil-1,10-fenantrolina (neocuproina), estos compuestos son sintéticamente más accesibles que los descritos en literatura. Sobre estos ligandos existe información con respecto a su fotofísica y propiedades electroquímicas. Existe sólo un trabajo que da cuenta de la fotofísica de los complejos de cobre (I) con estos ligandos, pero no habla sobre los tiempos de vida del estado triplete, ni de los potenciales electroquímicos en estado excitado, si no que más bien de procesos más rápidos como es el cruce entre sistemas (ISC, Intersystem crossing) entre el estado  $S_1$  al  $T_1$  para tres complejos.

En este trabajo, se diseñaron y sintetizaron tres complejos homolépticos, con ligandos derivados de la 1,10-fenantrolina, con grupos voluminosos en las posiciones 2 y 9, específicamente: fenil (C1), 1-naftil(C2) y 9-antril (C3) unidos por un puente vinílico. El complejo C1 (fenil), en estado sólido presentó una geometría “pseudo tetraédrica”. Por otra parte, los complejos obtenidos presentan máximos de absorción que dependientes del solvente, lo que da cuenta del carácter MLCT de la transición. Los complejos C1 y C2 presentaron rendimientos cuánticos de luminiscencia cercanos a 0.3 en DMF, mientras que C3 prácticamente no mostró luminiscencia. Los tiempos de vida

de los estados excitados de estos complejos no exhibieron relación con la capacidad nucleofílica del solvente, excepto en C3. Finalmente, los potenciales de oxidación de los complejos en solución de DMF, mostraron correlación entre el desplazamiento anódico de la señal y el impedimento estérico del ligando. Mientras que los potenciales de reducción en estado excitado, mostraron valores cercanos a los -2,0 V vs Ag/AgCl, siendo C1 aquel con el potencial más reductor (**-2,378 V vs Ag/AgCl**).

## Summary

### **Synthesis, Photophysics and Photoelectrochemistry of Homoleptic complexes of Cu (I) with bulky ligands in positions 2 and 9, of 1,10-phenanthroline.**

The use of Cu (I) metal complexes in photo-redox reactions has increased since McMillin's reports. Ligands derived from 1,10-phenanthroline, especially those with bulky substituents at positions 2 and 9 of 1,10-phenanthroline, have proven to be suitable photo-catalysts. These complexes have photo-physical and photo-electrochemical properties suitable for use in photo-redox reactions. Specifically, their excited states have relatively long lifetimes and high reduction potentials.

Ligands of special interest are the arylvinyl derivatives of 2,9-bismethyl-1,10-phenanthroline (neocuproine), these compounds are synthetically more accessible than those described in the literature. Regarding these ligands, only photophysical and electrochemical properties are available. There is only one work that accounts for the photo-physics of Cu (I) complexes with these ligands, but it does not report the lifetimes of the triplet state, nor about the electrochemical potentials in the excited state, but rather about processes faster as is the crossing between systems (ISC, intersystem crossings) between the state  $S_1$  to  $T_1$  for three complexes.

In this work, three homoleptic complexes were designed and synthesized, with ligands derived from 1,10-phenanthrolines, with bulky groups at positions 2 and 9, specifically: phenyl, 1-naphthyl and 9-antryl, linked by a vinyl bridge. One of the complexes (C1), in its solid state, presented a "pseudo tetrahedral" geometry. On the other hand, the obtained complexes presented absorption and emission maxima that do not depend on the polarity of the solvent. Complexes C1 and C2 presented luminescence quantum

yields close to 0.3 in DMF, while C3 practically does not presented luminescence. The lifetimes of the excited states of these complexes are not related to the nucleophilic capacity of the solvent, except for C3. Finally, the oxidation potentials of the complexes in DMF solutions showed a correlation between an anodic shift of the signal and the steric hindrance of the ligand. While the reduction potentials in the excited state, showed values close to -2.0 V vs Ag/AgCl, being C1 the one with the most reducing potential (-2.378 V vs Ag/AgCl).



## 1. Introducción.

La fotocatalisis aplicada a la síntesis orgánica ha experimentado un desarrollo importante en las últimas décadas [1, 2]. Como consecuencia, en un corto plazo de tiempo se han explorado numerosas y novedosas transformaciones sintéticas, que antes resultaban inviables. Los complejos de metales de transición como iridio (Ir) y rutenio (Ru) han resultado ser fotocatalizadores (aquellas moléculas que, en presencia de luz, permiten catalizar una reacción química, por medio de un proceso de transferencia de energía o de carga) adecuados para el desarrollo de esta disciplina, puesto que han facilitado la síntesis de moléculas bloques (building blocks), y moléculas de mayor complejidad [3], como algunos productos naturales [4]. Estos complejos poseen propiedades fotofísicas (como largos tiempos de vida del estado excitado) y electroquímicas (altos potenciales de reducción) adecuadas para su uso como fotocatalizadores [5]. Aunque problemas asociados a su alta toxicidad y elevado costo [6], hacen inviable su uso a gran escala en reacciones convencionales de síntesis orgánica. En el último tiempo, como una alternativa para superar estas dificultades, se ha explorado el uso de complejos de cobre I como fotocatalizadores [7]. Éstos presentan altos potenciales de reducción, pero sus estados excitados poseen tiempos de vida más cortos que los determinados para los complejos de Ir y Ru [8].

Las reacciones fotocatalizadas por complejos de Cu (I) han comenzado a ser reestudiadas en el último tiempo, principalmente aquellas con complejos cuyos ligandos son derivados de la 1,10-fenantrolina [9]. De acuerdo con la literatura, estos complejos presentan altos potenciales de reducción, pero los tiempos de vida de sus estados excitados son relativamente cortos, debido a que en dicho estado tienden a adoptar una conformación cuadrado planar, que facilita que contraiones o moléculas de

solvente, con capacidad nucleofílica, los desactiven [8]. Tomando en cuenta lo anterior, es que se han desarrollado ligandos derivados de la 1,10-fenantrolina que poseen sustituciones voluminosas en las posiciones 2 y 9 [10], capaces de impedir el proceso de desactivación antes mencionado, llevando finalmente a mejoras de las propiedades fotofísicas de las especies excitadas involucradas.

Entre las principales modificaciones realizadas a la estructura base de la 1,10-fenantrolina, está la incorporación de sustituyentes alquilos en las posiciones 2 y 9, tales como: metilos, isopropilos, sec-butilos, terc-butilos, etc [9, 11] . Los complejos de cobre (I) formados por estos ligandos, han presentado largos tiempos de vida de sus estados excitados, y elevados potenciales de reducción en el mismo estado excitado. No obstante, estos complejos son relativamente inestables, y los ligandos pueden ser intercambiados fácilmente, debido a la cercanía de los grupos voluminosos [10]. Por otra parte, también se han incorporado derivados de arilos en las posiciones 2 y 9, tales como: fenilos, 4-metoxifenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, entre otros [12, 13]. Los complejos homolépticos de cobre (I) formados por estos ligandos, presentan tiempos de vida de sus estados excitados un poco más cortos que los vistos para derivados alquilos, pero sus propiedades electroquímicas se conservan. Estos complejos presentan una mayor estabilidad que los reportados para derivados alquílicos, debido a una interacción  $\pi$ -stacking entre un anillo fenílico de un ligando con los anillos de la fenantrolina contraria [14].

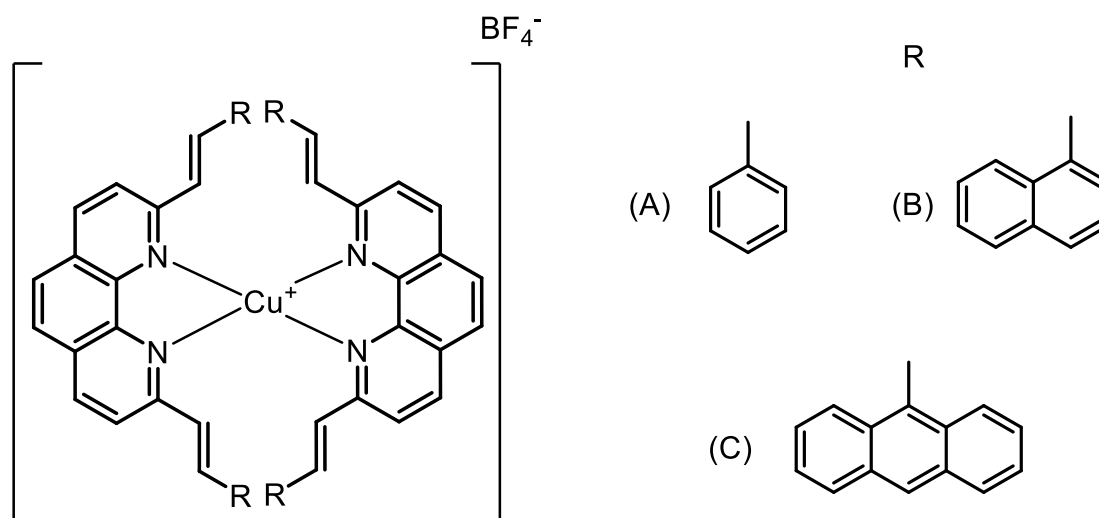
Otras notables contribuciones, involucran la incorporación de las dos ideas anteriores en un mismo ligando, es decir que en una posición se encuentre un grupo alquílico voluminoso, y en la otra un grupo arilo estabilizante, formando así una fenantrolina no simétrica [15]. Estos experimentos muestran que el efecto estérico de los grupos alquílicos, predomina por sobre el efecto estabilizador de los grupos arilos. Por otra

parte, se ha estudiado la incorporación de grupos metilo en las posiciones 3, 8, y 4, 7 de la 1,10-fenantrolina [16]. Estos complejos muestran un aumento considerable en los tiempos de vida de los estados excitados con respecto a la 2,9-bismetil-1,10-fenantrolina, debido al bloqueo que realizan los grupos metilos para llegar a una conformación cuadrada planar, favoreciendo una geometría tetraédrica distorsionada, geometría ideal para evitar la desactivación por solvente o por moléculas con capacidad nucleofílica. Recientemente, se ha publicado un trabajo en donde se incorporan grupos ciclopentilos y ciclohexilos en las posiciones 2 y 9 de la 3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina. Los complejos de cobre (I) sintetizados a partir de estos ligandos, exhibieron los tiempos de vida del estado excitado más largos reportados [17] (2,6  $\mu$ s en DCM desgasado).

Algunos ligandos de especial interés son los arilvinil derivados de la 2,9-bismetil-1,10-fenantrolina (neocuproina). Estos compuestos, a diferencia de los antes mencionados, son sintéticamente más accesibles, puesto que la ruta involucra tan solo una etapa de síntesis. Sobre estos ligandos existen pocos trabajos, los cuales detallan la síntesis y su caracterización físicoquímica, al igual que algunos parámetros fotofísicos básicos [18, 19]. Existe sólo un trabajo que da cuenta de la fotofísica de los complejos de cobre (I), pero no habla sobre los tiempos de vida del estado triplete, ni de los potenciales electroquímicos en estado excitado, si no que más bien de procesos más rápidos como es el cruce entre sistemas (ISC, Intersystem crossing) entre el estado S1 al T1 para tres complejos [20].

Debido al impedimento estérico que presentan los ligandos antes mencionados, a la accesibilidad en la síntesis, y al creciente interés por obtener complejos de cobre (I) con diversas propiedades físicoquímicas, es que en este proyecto se pretende sintetizar una serie de tres ligandos, basados en la 1,10-fenantrolina unida a grupos fenil, 1-naftil

y 9-antril, por medio de un puente vinílico. Estos ligandos, se utilizarán para la formación de complejos homolépticos de cobre (I), fig. 1, con el fin de estudiar su fotofísica, particularmente determinando los tiempos de vida del estado triplete excitado de cada uno de ellos, además de sus propiedades electroquímicas.



**Figura 1.** Complejos de Cobre (I) basado en la 1,10- fenantrolina con sustituciones en las posiciones 2 y 9, con grupos fenilos (**C1**), 1-naftilos (**C2**), y 9-antrilos (**C3**).

## **1.1. Hipótesis.**

La presencia de sustituyentes de volumen creciente en las posiciones 2 y 9 de la 1,10-fenantrolina, en complejos homolépticos de cobre (I), provocará cambios en su geometría, que se verán reflejados en un incremento del potencial de oxidación del complejo y modificará los tiempos de vida de sus estados excitados.

## **1.2. Objetivos.**

### **1.2.1. Objetivos Generales.**

El propósito de este trabajo es sintetizar y caracterizar espectroscópicamente y electroquímicamente una serie de complejos homolépticos de cobre (I) con ligandos de 1,10-fenantrolina, sustituidos en la posición 2 y 9 con los grupos fenilestiril, 1-naftilestiril, y 9-antrilestiril.

### **1.2.2. Objetivos Específicos.**

- Sintetizar y caracterizar ( $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ ) los complejos homolépticos de cobre (I) con ligandos derivados de la 1,10-fenantrolina, sustituidos en las posiciones -2, -9.
- Determinar los espectros de absorción y emisión de los ligandos y de los complejos de Cu (I), en distintos solventes representativos de la escala de polaridad, y caracterizar sus estados excitados evaluando rendimientos cuánticos de luminiscencia, y tiempos de vida.
- Determinar los potenciales de oxidación y reducción en estado basal y excitado de los complejos en distintos solventes.

- Determinar la estructura de los complejos por medio de difracción de Rayos-X.

## 2. Marco Teórico.

En 1912, Giacomo Ciamician en una editorial de la revista Nature, habló por primera vez de un cambio de paradigma energético [21]. La antigua sociedad proveniente de la revolución industrial, que se basaba en el carbón, resultaba ser contaminante y poco sustentable, de modo que Ciamician promovió una fuente de energía sustentable, nada contaminante e inagotable, como lo era la luz del sol. Desde entonces se han desarrollado distintas tecnologías que utilizan como fuente energética la luz, imitando los procesos fotosintéticos de las plantas, llevando al desarrollo y empleo de paneles solares [22].

Por otra parte, la luz solar se ha empleado para explorar nuevas reactividades químicas a través de la fotoquímica y de la catálisis fotoredox [23]. Para esta última, distintos complejos metálicos han demostrado ser fotocatalizadores apropiados. Entre estos metales, el cobre, y en específico los complejos de cobre (I), presentan propiedades apropiadas para su uso en síntesis fotoredox [24], producción de hidrógeno desde agua [25], o su aplicación en componentes activos de OLEDs [26].

### 2.1. Cobre y sus Propiedades Físicas.

El cobre (Cu) es un metal de transición que posee un número atómico de 29. El Cu posee dos isótopos estables:  $^{63}\text{Cu}$  y  $^{65}\text{Cu}$ , siendo más abundante el  $^{63}\text{Cu}$ , (69% del cobre natural). Posee una estructura cristalina cúbica basada en sus caras, y en su estado puro presenta un color anaranjado-rojizo. Este se caracteriza por ser maleable, dúctil y un excelente conductor de la electricidad [27].

Por otra parte, el cobre metálico posee una configuración electrónica  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$ . Además, se puede encontrar en cuatro estados de oxidación: 0, +1, +2 y +3 [28]. El cobre (I) es la única especie de este metal que posee una configuración de “capa cerrada”. Las sales y complejos de cobre (I) poseen geometría tetrahédrica, mientras que los complejos de cobre (II) con ligandos bidentados presentan geometría cuadrada planar [29].

El cobre se encuentra presente en la corteza terrestre, con una concentración de 50 ppm, y puede encontrarse en su forma natural o bien en sales (forma oxidada). Principalmente se encuentran como: sulfuros, carbonatos y óxidos. Las principales reservas de cobre se encuentran en Chile, Perú y Australia. Siendo Chile, el primer productor a nivel mundial de este metal, y el que posee la mina más grande de cobre en el mundo (Escondida) [30]. Para nuestro país, el cobre constituye lo que popularmente se conoce como “el sueldo de Chile”, puesto que corresponde al 11,5% del PIB (Producto Interno Bruto) en el 2020 [31]. De modo que este metal y sus posibles aplicaciones, constituyen un activo del país, que permitirían su desarrollo y progreso.

## **2.2. Complejos de Cobre (I) basados en la 1,10-fenantrolina.**

Los complejos de cobre (I) más estudiados son los basados en la 1,10-fenantrolina. McMillin estudió complejos de cobre (I) con ligandos derivados de fenantrolina, observando que estos complejos poseían altos potenciales de reducción en el estado excitado y tiempos de vida ajustables para sus estados excitados [12]. Posteriormente, Sauvage utilizó uno de los complejos reportado por McMillin en la reacción de acoplamiento C-C entre dos equivalentes de 4-nitro-1-bromobencilo [32]. Desde estos



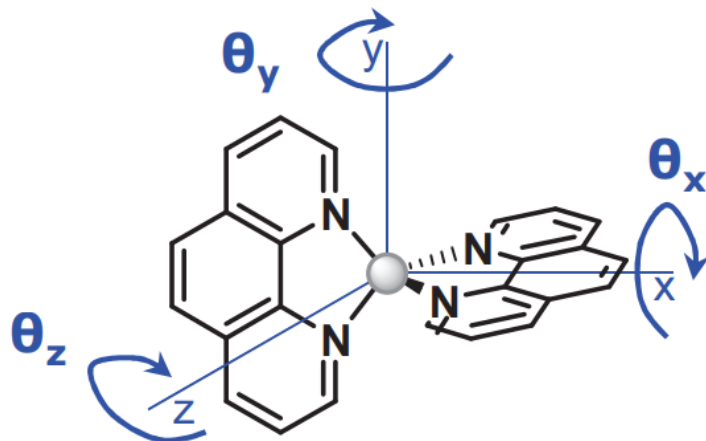
estudios, es que se ha intentado buscar complejos de cobre con tiempos de vida de sus estados excitados más largos, y que posean una alta capacidad reductora para ser utilizados en fotocátalisis y en celdas solares.

### 2.2.1. Estructura de los complejos de cobre (I)

Los complejos basados en el cobre (I) presentan una estructura tetraédrica distorsionada en su estado basal, debido a la configuración de capa cerrada consecuencia de su distribución electrónica. Esto permite una distribución electrónica homogénea en el metal. Los complejos con fenantrolina presentan por lo general un ángulo de mordida de alrededor de  $82^\circ$ , y una distancia de Cu-N de  $2.0 \text{ \AA}$  [33]. En un esquema general, los complejos con dos ligandos de fenantrolina tienen tres ángulos asociados, que resultan de la distribución espacial que adoptan los ligandos, fig. 2. Estos ángulos describen el aplanamiento (flattening), el desplazamiento (wagging) y el balanceo (rocking) de los ligandos centrados en el metal.

$$\xi_{CD} = \frac{(\theta_x + 90^\circ) + (\theta_y + 90^\circ) + (\theta_z + 90^\circ)}{180^3} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Cuando los ángulos descritos son de  $90^\circ$ , se dice que el complejo es perfectamente tetraédrico, mientras que una variación de estos valores lleva a una distorsión de la geometría, denominada “tetraedro distorsionado”. Con el fin de dar cuenta de esta distorsión, se definió un “parámetro de distorsión (CD)” [34], que incluye los tres movimientos permitidos, anteriormente mencionados, Ec. 1.



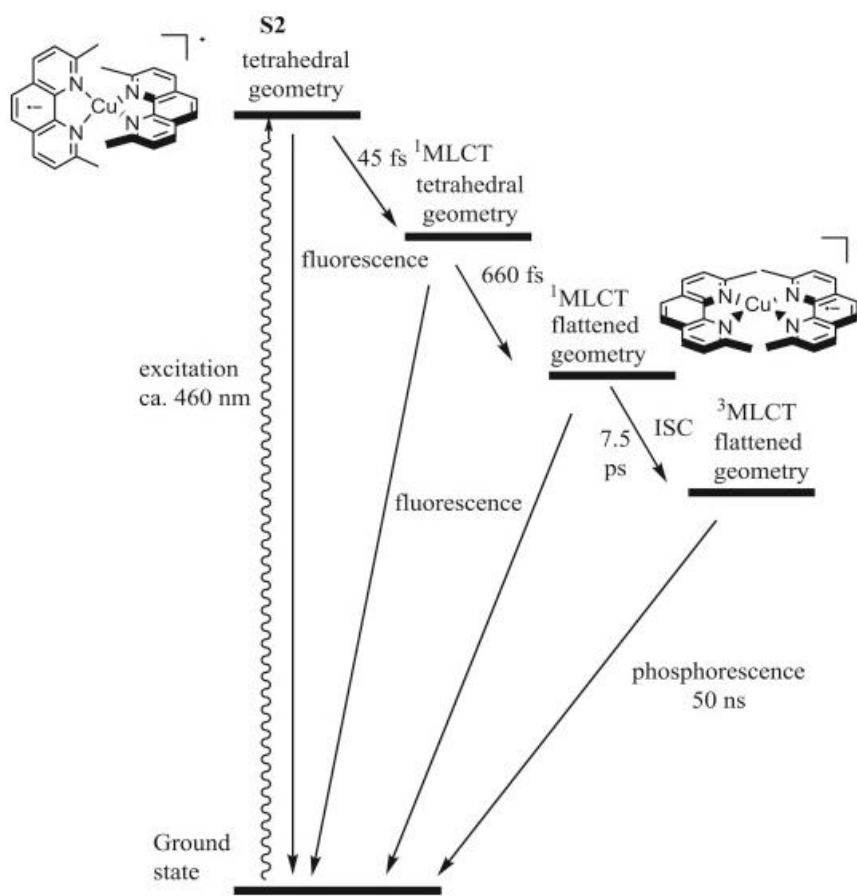
**Figura 2.** Orientación de los ligandos en el plano cartesiano. Movimientos asociados a los ángulos,  $\Theta_x$ : flattening.  $\Theta_y$ : wagging.  $\Theta_z$ : rocking.

Este parámetro que describe la distorsión de la molécula en estado basal, está estrechamente relacionado con las propiedades fotofísicas de su estado excitado, por ejemplo, el tiempo de vida de su estado triplete.

### 2.2.2. Fotofísica de los complejos de cobre (I).

En la década de los 80's, MacMillin caracterizó por primera vez el comportamiento fotofísico de complejos de cobre (I) con ligandos derivados de la 1,10-fenantrolina [12]. Estos complejos presentaron una geometría tetraédrica con una configuración  $d^{10}$  y se determinó que al irradiarlos, se promovía un electrón del orbital  $t_2$ , al orbital de menor energía  $\pi^*$ , centrado en el ligando. Fenómeno conocido como transferencia de carga desde el metal al ligando (MLCT = Metal to Ligand Charge Transfer, por sus siglas en inglés), para posteriormente desde el singulete del estado MLCT, por un mecanismo de cruce entre sistema (ISC), pasar a un estado triplete excitado del MLCT, fig. 3. Desde este estado, y debido a los altos potenciales

de reducción de los complejos de Cu (I), es posible observar procesos de transferencia de electrones a diferentes sustratos orgánicos.

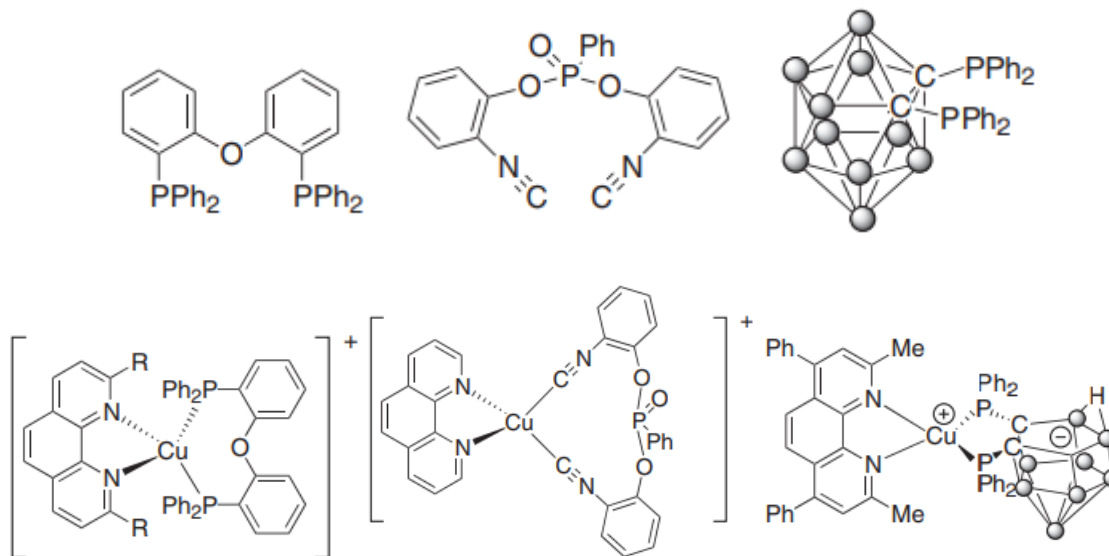


**Figura 3.** Diagrama de Jablonski-Perrin de los complejos de Cu (I) con ligandos de 1,10-fenantrolina [35].

Los tiempos de vida y las posibles vías de desactivación de los estados excitados de los complejos de Cu(I) con los ligandos derivados de 1,10-fenantrolina tienen directa relación con la geometría que adoptan los complejos en sus diferentes estados [35]. En el estado basal estos complejos generalmente presentan geometría tetraédrica, mientras que en el estado excitado adoptan una geometría cuadrada planar, en la

cual la posición de ambos ligandos deja al cobre expuesto a ataques nucleofílicos por parte del mismo contraión de la sal de cobre, o por parte de moléculas de solvente, lo que lleva a su desactivación. De modo que, para prolongar los tiempos de vida del estado excitado, se busca que el contraión posea bajo poder nucleofílico, y sea químicamente inerte. Junto con ello, el uso de ligandos impedidos estéricamente, también permitiría obtener complejos con mayor tiempo de vida del estado excitado, puesto que los grupos voluminosos impiden el acercamiento de contraiones y moléculas de solvente, a la esfera del cobre [10].

Para extender los tiempos de vida del estado triplete se han preparado complejos heterolépticos de Cu (I), en donde se cambia un ligando de 1,10-fenantrolina por uno derivado de fósforo, específicamente el ligando POP (bis [2-(difenilfosfino)fenil] éter), introduciendo una nueva clase de complejos  $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{POP})]^+$  [36]. Estos complejos heterolépticos presentan tiempos de vida del triplete en la escala de los microsegundos (como los complejos de Ir y Ru), mientras que, en ausencia de POP, se encuentran en la escala de los nanosegundos. Junto con estos ligandos, se han propuesto ligandos de isonitrilo [37], y ligandos mono-aniónicos derivados de carboranos-nido unidos a fosfinas [38], que favorecen incluso las propiedades redox de los complejos, fig 4. Si bien los complejos de cobre han presentado tiempos de vida de sus estados excitados más largos en presencia de los ligandos descritos, estos son fáciles de intercambiar por moléculas de solvente u otros ligandos [10]. No obstante, este problema representa cierta ventaja, puesto que las propiedades fotofísicas de los complejos dependen en gran medida de sus ligandos, y al ser estos fácilmente modificables, se pueden obtener una gran variedad complejos de Cu con diversas propiedades.



**Figura 4.** Ligandos y complejos de Cu (I) utilizados como fotocatalizadores.

### 2.2.3. Aspectos Generales de los Mecanismos de Transferencia de Carga y Energía.

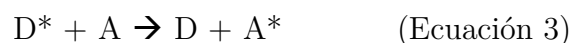
La reactividad del estado excitado de los complejos de Cu (I) puede clasificarse en procesos de transferencia de carga (redox) o de energía. De modo que los complejos pueden tener un carácter de electro dador, electro aceptor o donador de energía respectivamente. Para los complejos de Cu (I), por lo general, el complejo en estado excitado tiende a ser un excelente agente reductor, por lo que presenta un carácter de electrodonador.



Para el primer caso, en un proceso de transferencia electrónica, no se forman, ni se rompen enlaces, Ec. 2, simplemente un electrón se transfiere, en lo que se conoce como transferencia de electrón de esfera externa. Para un proceso bimolecular, por lo general la distancia y la orientación de los sustratos juegan un papel importante, pero al

simplificar el modelo de estudio, la transferencia electrónica queda definida por lo descrito en la teoría de Marcus [39]. Los parámetros que rigen la ecuación descrita por Marcus, son en general aquellos referidos a la “fuerza motriz” de la transferencia electrónica ( $\Delta G^\circ$ : la cual queda definida por los potenciales redox de los sustratos), el acoplamiento entre el dador y aceptor, y la fuerza de reorganización. Es decir, al cambio estructural en torno a los reactantes y productos y las moléculas de solvente que los rodean.

Por otra parte, los mecanismos de transferencia de energía corresponden aquellos en donde una molécula con cierta cantidad de energía (dador), la transfiere a otra molécula (aceptor). En procesos fotoquímicos, ese exceso de energía proviene de la absorción de un fotón, formación de una molécula electrónicamente excitada, Ec. 3, con la consecuente formación del estado excitado del aceptor, y la desactivación del dador a su estado basal.



Existen dos mecanismos generales de transferencia de energía, conocidos como: Forster y Dexter. Ambos mecanismos llevan al mismo producto, tan solo se diferencian en el origen físico de estos [40]. La transferencia de energía de resonancia Forster, es un mecanismo dipolar que ocurre a distancia, a través del espacio: es decir, el momento dipolar de transición del dador se acopla no radiativamente con el momento dipolar de transición del aceptor. Por lo mismo, no se necesita un acoplamiento de orbitales entre el aceptor y el dador, de modo que este mecanismo es operativo a largas distancias, de 1 a 10 nm [41]. Por lo general, un recubrimiento entre el espectro de emisión del dador y el espectro de absorción del aceptor es necesario para que la transferencia de energía ocurra, por lo que este tipo de mecanismo se conoce como FRET (Fluorescence Resonance Energy Transfer).

Por otra parte, el mecanismo de transferencia de energía Dexter [42], es una especie de dos reacciones de transferencia de electrones. Generalmente, las transferencias de electrones no ocurren por medio de enlaces, de modo que, para este mecanismo es necesario el acoplamiento orbital entre el dador y el aceptor. Esto inmediatamente limita el mecanismo a distancias cortas. Por ejemplo, en procesos bimoleculares, este mecanismo requiere que, el dador y el aceptor tengan contacto físico entre ellos. En este caso, a diferencia del mecanismo anterior, no es necesario un solapamiento de los espectros de absorción y emisión tanto del aceptor como del dador.

#### **2.2.4. Propiedades redox de los complejos de Cu (I) en estado basal y excitado.**

Las propiedades electroquímicas de los complejos de Cu (I) están estrechamente relacionadas con los cambios estructurales del par redox Cu (I) / Cu (II). Por lo general, en complejos con ligandos derivados de fenantrolina, se observa un pico a potenciales catódicos bajos, el cual se asocia principalmente a la transferencia de carga al ligando. Por otra parte, se observan a potenciales anódicos el paso de Cu (I) a Cu (II) [43]. Este proceso está influenciado notablemente por el ligando presente, de modo que, si el ligando posee un alto impedimento estérico, como es el caso de los derivados de la 1,10-fenantrolina en las posiciones 2 y 9, la señal observada se verá desplazada a potenciales más positivos.

La señal asociada al par redox Cu (I)/ Cu (II) dado que conlleva un reordenamiento de los ligandos en torno al centro metálico, se dice que corresponde a una señal “quasi reversible” [44]. Por lo general, se observa el pico de oxidación con mayor intensidad que el del proceso de reducción, dado que, si el ligando es muy voluminoso, el complejo se encuentra inestable, y tiende rápidamente a tomar la

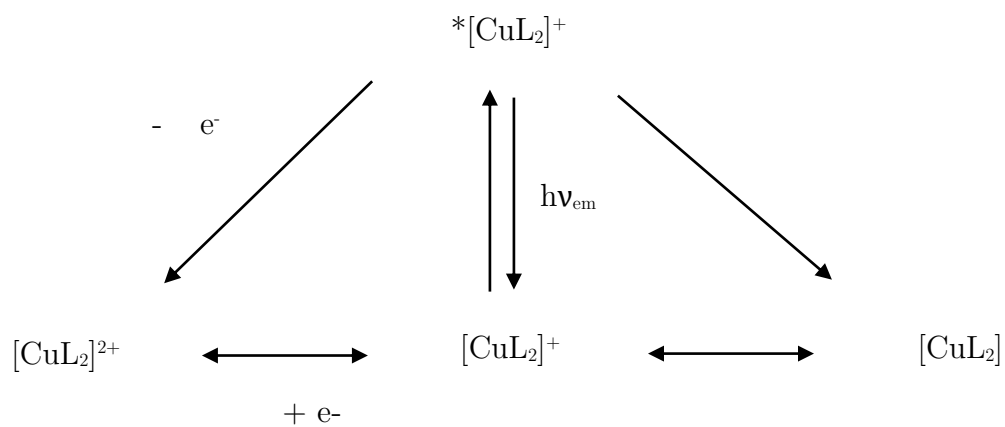
configuración “pseudo tetraédrica”. De modo que, por lo general estas señales tienen una diferencia mayor a 100 mV entre el pico de oxidación y reducción.

Una de las características de los complejos de Cu (I) son sus altos potenciales de reducción en el estado excitado, más no así sus potenciales de oxidación [45]. En los primeros, estos potenciales se ven afectados tanto por la dificultad de la transferencia electrónica en el par Cu (I) / Cu (II), como por las propiedades emisivas del complejo. Para determinar los potenciales de reducción en estado excitado, se utiliza la aproximación de Rehm-Weller [46], Ec. 4, que relaciona los potenciales de onda media del par redox en estado basal, con la longitud de onda asociada al solapamiento del espectro de absorción y emisión del complejo, o también, con el máximo de emisión, la que se conoce como energía de cero-cero ( $E_{0-0}$ ).

$$E_{1/2}(C^*) = E_{1/2}(C) - E_{0-0} \quad (\text{Ecuación 4})$$

Esta aproximación permite predecir los potenciales de reducción en estado excitado, Fig. 5. Los potenciales de oxidación, como se comentó anteriormente, no son relevantes para los complejos de Cu (I). Los valores de los potenciales de reducción de los fotocatalizadores más utilizados y estudiados son, por ejemplo: **[Cu(dap)<sub>2</sub>]Cl** (dap: 2,9-bis(p-anisil)-1,10-fenantrolina) **-1,43 V vs SCE [12]**, **[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>** (bpy: 2,2'-bipiridil) **-0,81 vs SCE [47]**. Lo que demuestra el potencial reductor del Cu (I) por sobre **[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>**, siendo este último uno de los más utilizados y comercializados.





**Figura 5.** Esquema general para los procesos fotofísicos y electroquímicos del complejo de Cu (I).

## **3. Materiales y Reactivos**

### **3.1. Solventes**

Los solventes utilizados tanto en la síntesis como en la purificación de todos los compuestos: dimetilformamida y diclorometano, fueron de calidad analítica y/o para síntesis, y se utilizaron tal como se recibieron.

Los solventes empleados en la determinación de las propiedades fotofísicas y electroquímicas de los compuestos sintetizados: hexano, cloroformo, acetonitrilo, etanol, dimetilformamida, fueron de calidad cromatográfica o espectroscópica, y se utilizaron tal como se recibieron.

### **3.2. Reactivos**

Los reactivos utilizados en los diferentes protocolos de síntesis: 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina (AK Scientific), benzaldehído (Sigma Aldrich), 1-naftaldehído (Merck), 9-antralaldehído (Merck), terbutóxido de potasio (Sigma Aldrich), tetrafluoroborato tetrakis (acetonitrilo) de cobre (I) (Sigma Aldrich), se emplearon sin purificación previa.

## **4. Instrumentación**

### **4.1. Resonancia Magnética Nuclear de Protones**

Los espectros de resonancia magnética nuclear de protones monodimensionales,  $^1\text{H}$ -NMR, de los ligandos y de los complejos, se obtuvieron de un equipo Bruker modelo ADX-300. Los desplazamientos químicos se informan usando tetrametilsilano como referencia.

### **4.2. Absorción Ultravioleta-Visible**

Todos los espectros de absorción UV-Vis se obtuvieron en un espectrofotómetro Agilent 8453, controlado por el software Agilent Chemstation.

### **4.3. Espectros de Emisión**

Todos los espectros de emisión se obtuvieron empleando un espectrofluorímetro PC1 (ISS Inc., Champaign, IL) provisto de polarizadores y controlado con el software Vinci.

### **4.4. Mediciones Resueltas en el Tiempo**

Las medidas de fluorescencia resueltas en el tiempo se realizaron en el equipo Fluotime 200 (PicoQuant), que utiliza la técnica de conteo de fotón único correlacionado en el tiempo (TCSPC) empleando una tarjeta multicanal Timeharp 250 (PicoQuant). Como fuente de excitación se utilizaron láseres o LEDs de la longitud de onda apropiada. Los

tiempos de vida de emisión o fluorescencia, se determinaron al hacer un ajuste por deconvolución con el software FluoFit.

Las medidas de fosforescencia resuelta en el tiempo, correspondiente a la emisión infrarroja del oxígeno molecular singulete, se realizaron en el equipo Fluotime 200 (PicoQuant), que utiliza la técnica de conteo de fotón único correlacionado en el tiempo (TCSPC) empleando una tarjeta multicanal NanoHarp 200 (PicoQuant). Como fuente de excitación se utilizó un láser FTSS355-Q3 (Crystal Laser, Berlin, Alemania) a 355 nm, y operando a 1 kHz de repetición. Para la detección a 1270 nm se empleó un equipo NIR PMT H10330A (Hamamatsu). Para la deerminación del tiempo de vida, los datos se ajustaron a una monoexponencial.

#### **4.4. Medidas Electroquímicas**

Las medidas electroquímicas se realizaron en un analizador voltamétrico CHI 440-e, utilizando el sistema computacional BIOANALYTICAL SYSTEM CHI 440-e versión 13.1 para adquisición y tratamiento de datos.

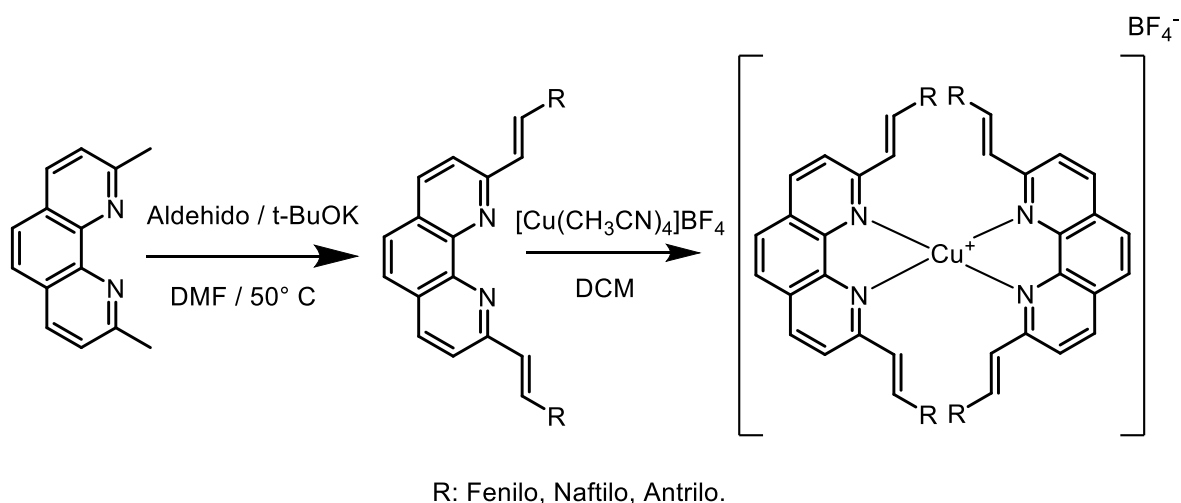
#### **4.5. Difracción de Rayos X**

La estructura cristalina de los complejos fue determinada a temperatura ambiente por difracción de rayos X. Los datos fueron adquiridos de un refractómetro Smart CCD, usando una estrategia de scan- $\omega$ .

## 5. Metodologías

### 5.1. Esquema de Síntesis de los Ligandos y de los Complejos

La ruta de síntesis de los ligandos y de los complejos preparados en este trabajo, se muestran en la Fig. 6.



**Figura 6.** Ruta sintética para la síntesis de los complejos propuestos en este trabajo.

### 5.2. Síntesis General de los Ligandos.

La síntesis de los ligandos se basó en una metodología ya descrita en literatura [48]. A una solución de hemi-hidrato de neocuproina (217,3 mg, 1,0 mmol), y el respectivo benzaldehído (2,2 mmol) en  $\text{DMF}$  seca (5 mL), se le agrega lentamente terbutóxido de potasio (486 mg, 3,5 mmol). La mezcla se agitó a  $50^\circ\text{C}$  durante 12 horas. A la reacción se le agrega 50 ml de agua, y el sólido formado se filtra al vacío, y se lava con abundante agua. El sólido seco, se disuelve en 50 mL de  $\text{DCM}$ , y la fase orgánica se lava con una solución saturada de  $\text{NaHCO}_3$ , y posteriormente, con agua hasta pH neutro. La fase

orgánica se seca con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, y posteriormente se evapora el solvente. El sólido obtenido es purificado por cromatografía en columna.

### 5.2.1. Síntesis del 2,9-bis((E)-estiril)-1,10-fenantrolina (FENVINPH).

Usando el procedimiento previamente descrito, el sólido obtenido en este caso se purificó por cromatografía en columna, usando como fase móvil una mezcla (98/2/0.5 – DCM/MeOH/TEA). Rendimiento: 62%. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 8.47 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 8.12 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 8.01 (d, *J* = 16.4 Hz, 2H), 7.93 (s, 2H), 7.81 (d, *J* = 7.5 Hz, 4H), 7.69 (d, *J* = 16.4 Hz, 2H), 7.46 (t, *J* = 7.4 Hz, 4H), 7.37 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H). HRMS: *m/z* [M+H]<sup>+</sup> Calculado: 385.1704. Obtenido: 385.1721.

### 5.2.2. Síntesis del 2,9-bis((E)-2-(naftalen-1-il)vinil)-1,10-fenantrolina (FENVINNAF).

Usando el procedimiento previamente descrito, el sólido obtenido se purificó por cromatografía en columna, usando como fase móvil una mezcla (97/3/0.5 – DCM/MeOH/TEA). Rendimiento: 55%. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 8.87 (d, *J* = 16.0 Hz, 2H), 8.51 (m, 4H), 8.32 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 8.10 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H), 7.99 (m, 6H), 7.74 (d, *J* = 16.0 Hz, 2H), 7.62 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.53 – 7.42 (m, 4H). HRMS: *m/z* [M+H]<sup>+</sup> Calculado: 485.2017. Obtenido: 485.2031.

### 5.2.3. Síntesis del 2,9-bis((E)-2-(antracén-9-il)vinil)-1,10-fenantrolina (FENVINANT)

Usando el procedimiento previamente descrito, el sólido obtenido se purificó por cromatografía en columna, usando como fase móvil una mezcla (96/4/0.5 – DCM/MeOH/TEA). Rendimiento: 16%. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, Cloroformo-*d*) δ 8.78 (d, *J* = 16.5 Hz, 2H), 8.47 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H), 8.43 – 8.33 (m, 4H), 8.07 (d, *J* = 8.3

Hz, 2H), 8.03 – 7.94 (m, 4H), 7.86 (s, 2H), 7.52 (d,  $J = 16.4$  Hz, 2H), 7.46 – 7.36 (m, 8H). HRMS:  $m/z$   $[M+H]^+$  Calculado: 585.2230. Obtenido: 585.2341.

### 5.3. Síntesis general de los complejos de cobre (I).

En un tubo Schlenk, se agrega 1 mmol de tetrafluoroborato de tetrakisacetronitrilo de cobre (I), y 2 mmol del derivado de fenantrolina. Esta mezcla se purgó con argón, y posteriormente se le agregaron 5 ml de DCM seco. La solución se dejó agitando a temperatura ambiente. Luego de dos horas, se evaporó el solvente, y se obtuvo el complejo puro.

#### 5.3.1. Síntesis del complejo de cobre (C1).

Usando la metodología previamente descrita, el sólido se obtuvo con alta pureza. Rendimiento: 85%.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  8.91 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 8.50 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H), 8.39 (s, 2H), 7.82 (d,  $J = 16.7$  Hz, 2H), 7.32 – 7.10 (m, 4H), 7.00 (t,  $J = 7.7$  Hz, 4H), 6.51 (d,  $J = 7.5$  Hz, 4H). HRMS:  $m/z$   $[M+H]^+$  Calculado: 920.266. Obtenido: 920.264.

#### 5.3.2. Síntesis del complejo de cobre (C2).

Usando la metodología previamente descrita, el sólido se obtuvo con alta pureza. Rendimiento: 87%.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  8.90 – 8.71 (m, 4H), 8.62 (d,  $J = 16.1$  Hz, 2H), 8.25 (s, 2H), 8.02 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H), 7.79 (dd,  $J = 15.5, 8.2$  Hz, 4H), 7.49 – 7.34 (m, 4H), 7.27 (t,  $J = 7.7$  Hz, 2H), 6.95 (t,  $J = 7.7$  Hz, 2H), 6.37 (d,  $J = 7.3$  Hz, 2H). HRMS:  $m/z$   $[M+H]^+$  Calculado: 1119.328. Obtenido: 1119.329.

### 5.3.3. Síntesis del complejo de cobre (C3).

Usando la metodología previamente descrita, el sólido se obtuvo puro, luego de precipitarlo con éter etílico. Rendimiento: 55%.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  8.61 (d,  $J = 16.5$  Hz, 2H), 8.28 (d,  $J = 10.7$  Hz, 4H), 8.08 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 7.87 (d,  $J = 8.5$  Hz, 4H), 7.74 (d,  $J = 8.9$  Hz, 4H), 7.40 (s, 2H), 7.30 (t,  $J = 7.4$  Hz, 4H), 7.16 (d,  $J = 16.4$  Hz, 2H), 6.91 (t,  $J = 7.6$  Hz, 4H). HRMS:  $m/z$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  Calculado: 1319.391. Obtenido: 1319.388.

### 5.4. Espectros de absorción y coeficientes de absorción molar.

Se midieron los espectros de absorción de los ligandos y los complejos en un conjunto de solventes: hexano, cloroformo, etanol, metanol y dimetilformamida. Los coeficientes de extinción molar se determinaron en los solventes antes mencionados, utilizando la pendiente del ajuste lineal obtenida de la ecuación de Lambert-Beer, en función de la concentración de sustrato.

### 5.5. Espectros de emisión y luminiscencia.

Se midieron los espectros de emisión de los ligandos y los de luminiscencia de los complejos, excitando la muestra a la longitud de onda máxima obtenida de los espectros de absorción. Los rendimientos cuánticos de luminiscencia se obtuvieron en solventes representativos de la escala de polaridad, utilizando la metodología propuesta por Eaton y Demas [49], usando 9,10-difenilantraceno en  $\text{CHCl}_3$  como actinómetro ( $\Phi_{\text{F}} = 1,0$ ). Para calcular los rendimientos cuánticos de fluorescencia se utiliza la ecuación 5, que relaciona las pendientes obtenidas de un gráfico de las medidas de fluorescencia



(intensidad de fluorescencia integrada) vs absorción, y los índices de refracción de los solventes para el actinómetro y la muestra.

$$\Phi_x = \Phi_{ST} \frac{\text{Pendiente}_x \eta_x^2}{\text{Pendiente}_{ST} \eta_{ST}^2} \quad (\text{Ecuación 5})$$

Donde  $\Phi_{ST}$ : Rendimiento cuántico del estándar.  $\eta_{ST}$ : índice de refracción del estándar.

$\eta_x$ : Índice de refracción de la muestra.  $\Phi_x$ : Rendimiento cuántico del estándar.

## 5.6. Fotoestabilidad.

Se determinó la fotoestabilidad de los ligandos irradiando con una luz LED de 365 nm, con un flujo de fotones de  $8,438 \times 10^{-6}$  E/s, durante 1 hora. El flujo de fotones fue determinado utilizando aber chrome como actinómetro, a 365 nm. El porcentaje de fotoconsumo se determinó a través de la razón entre la absorbancia de la muestra luego de la irradiación sobre la absorbancia a tiempo cero.

## 5.7. Consumo por fotosensibilización.

Se determinó el consumo por fotosensibilización de los ligandos y complejos usando nuevo azul de metileno como fotosensibilizador. La concentración del fotosensibilizador se ajustó de tal forma que su absorbancia fuese aproximadamente 0,25 en el máximo de absorción. La concentración de la muestra se ajustó aproximadamente a 0,4 de absorbancia en el máximo de absorción. Se irradió durante 1 hora aproximadamente.

## 5.8. Tiempos de vida fluorescencia o luminiscencia.

Las medidas de fluorescencia se realizaron en una celda termostatzada a 25°C, usando como fuente de excitación un láser de 375 nm operando a una frecuencia de 10 MHz. Para determinar el tiempo de vida de fluorescencia de los ligandos y complejos, se midió la emisión en función del tiempo después del pulso de excitación, esto se determinó utilizando el polarizador orientado en el ángulo mágico (54,7°C), con el fin de evitar el efecto de la difusión rotacional sobre la emisión. A partir de un gráfico de la variación de la intensidad en función del tiempo, se obtiene el tiempo de vida de la muestra, ajustando las curvas experimentales a una función exponencial. Cuando el tiempo de vida de las especies que emiten es similar al ancho del pulso de excitación, para el ajuste de los decaimientos es necesario realizar deconvolución. Para las muestras, el decaimiento de la intensidad de emisión se ajustó a un modelo monoexponencial, de acuerdo a la Ec. 6:

$$I(t) = A e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (\text{Ecuación 6})$$

## 5.9. Generación de Oxígeno Molecular Singulete.

Los rendimientos cuánticos de generación de  $^1\text{O}_2$  ( $\Phi_\Delta$ ) se determinaron comparando la intensidad de la señal a tiempo cero de 1270 nm, de soluciones de la muestra ajustadas a la misma absorbancia que la referencia, fenalenona.

## 5.10. Voltametría Cíclica.

Las voltametrías cíclicas se realizaron en una solución (1 mM) de cada complejo en DMF, utilizando TBAPF<sub>6</sub> (0,1 M) como electrolito soporte, con una velocidad de barrido de 0,1 V/s. Se utilizó una celda de 5 mL, con tres electrodos: electrodo de trabajo de platino, un electrodo de referencia de Ag/AgCl 0,1 M, y un alambre de platino como contraelectrodo. La solución se purgó durante 10 minutos, y entre cada medida el electrodo de trabajo fue pulido sobre una felpa con una pasta de alumina de 0,3 y 0,05 micras.

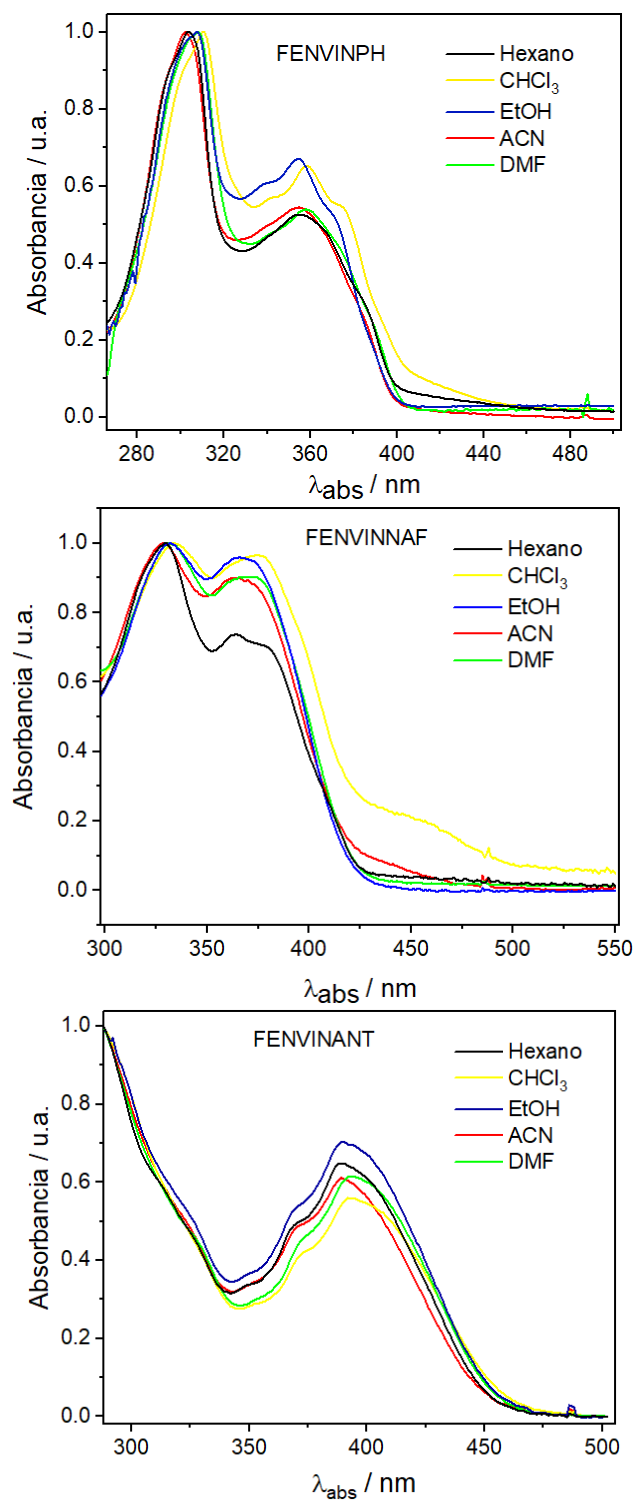
## **6. Resultados y Discusión.**

### **6.1. Caracterización Fotofísica y Fotoquímica**

Los compuestos FENVINPH, FENVINNAF y FENVINANT son diadas conformadas por la 1,10-fenantrolina y un hidrocarburo aromático (fenil, naftil y antril), unidas a través de puentes vinílicos que se encuentran en las posiciones 2 y 9 de la fenantrolina. Estas moléculas tienen la capacidad de coordinarse a diferentes metales por medio del par de nitrógenos de la unidad de fenantrolina. En este estudio en particular, al átomo de cobre (I). Los tres ligandos señalados, dan lugar a los complejos C1, C2 y C3, los cuales poseen grupos voluminosos en torno al átomo de cobre. Estos complejos presentan una geometría tetraédrica en el estado basal, mas no así en sus estados excitados (efecto Jahn-Teller) [8], en donde se ha descrito la existencia de estructuras cuadradas planares. Estas geometrías no favorecen la estabilidad de dichos estados excitados, pues se pueden ver fácilmente afectadas por ataques de nucleófilos o moléculas de solvente, llevando a una desactivación temprana. Los grupos voluminosos de los ligandos permitirían extender el tiempo de vida de los estados excitados de estos complejos, transformando a estas moléculas en excelentes candidatos para ser utilizados como fotocatalizadores en procesos fotoredox.

### **6.2. Fotofísica y Fotoquímica de los Ligandos.**

A los ligandos estudiados en esta tesis se les evaluó su comportamiento fotofísico, en distintos solventes representativos de la escala de polaridad. Los espectros de absorción de los ligandos se muestran a continuación, fig. 7:



**Figura 7.** Espectros de absorción normalizados de los ligandos en distintos solventes representativos de la escala de polaridad.

Además, se determinaron los coeficientes de extinción molar de los ligandos, entregados en la tabla 1, usando la ecuación de Lambert-Beer:

**Tabla 1.** Longitudes de onda máximas de absorción y coeficientes de absorción molar de los ligandos en diferentes solventes.

Solvente	FENVINPH		FENVINNAF		FENVINANT	
	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon$ ( $M^{-1}cm^{-1}$ )	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon$ ( $M^{-1}cm^{-1}$ )	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon$ ( $M^{-1}cm^{-1}$ )
ACN	302 (356)	56567 (30719)	329 (365)	41709 (40789)	372 (390)	11072 (14216)
CHCl <sub>3</sub>	310 (359)	62023 (40000)	334 (376)	39244 (37474)	374 (392)	10266 (13608)
DMF	309 (360)	66168 (36913)	332( 372)	48263 (42839)	374 (393)	11230 (14993)
EtOH	307( 355)	71639 (47124)	332 (367)	44632 (43229)	370 (389)	12706 (16574)
Hexano	304 (354)	78050 (39162)	330 (365)	46270 (33753)	371 (388)	11595 (15046)

Con respecto a los espectros de absorción de los tres ligandos, se observa que no hay una gran dependencia de la posición de los máximos con la polaridad del solvente, además es posible observar dos bandas en todos los espectros, que cambian la proporción de su intensidad en función del aumento de anillos aromáticos. Para el caso del ligando con fenilo, es más predominante la transición de mayor energía ( $\pi - \pi^*$ ) por sobre la de menor energía ( $n - \pi^*$ ), independiente de la polaridad del solvente. Para los ligandos con naftilos, estas dos bandas se encuentran a absorbancias similares, y tan solo en solventes apolares como el hexano, se observa un cambio de más de

10.000 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>. Finalmente, para el caso del ligando con derivado antrilo, se observa lo opuesto al caso del fenilo, siendo la banda de menor energía la que posee mayor absorbancia. También se observa que a medida que aumenta la conjugación, las dos bandas mencionadas tienden a solaparse.

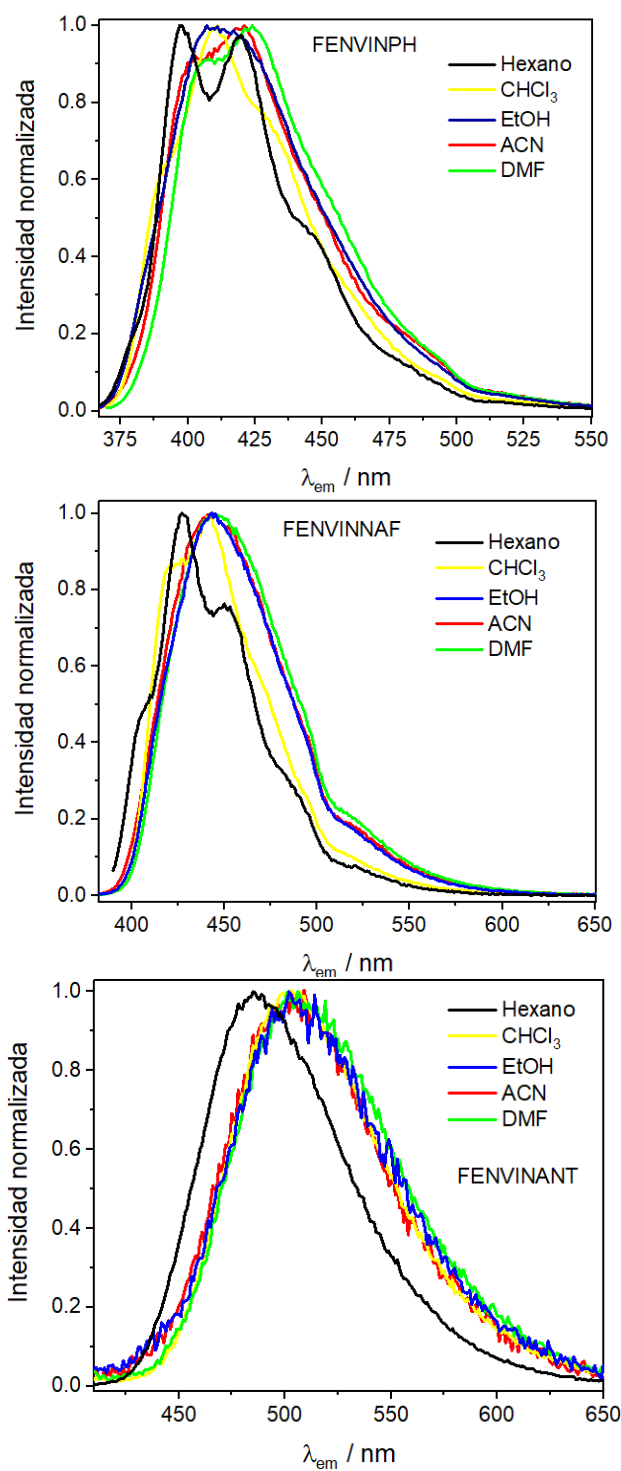
Se determinaron los tiempos de vida del primer estado singulete excitado de los ligandos, tabla 2, en algunos solventes polares.

**Tabla 2.** Tiempos de vida del primer estado singulete excitado de los ligandos en algunos solventes.

Solvente	Tiempos de Vida (ns)		
	FENVINPH	FENVINNAF	FENVINANT
ACN	1,25	1,39	0,45
DMF	1,47	1,93	1,15

Los resultados obtenidos para los tiempos de vida del primer estado singulete excitado, muestran que los valores mayores se asocian al ligando FENVINNAF, mientras que los tiempos más cortos corresponden al ligando FENVINANT. Por otra parte, los resultados muestran tiempos más cortos en acetonitrilo con respecto a dimetilformamida, ambos solventes tienen capacidad nucleofílica, y son higroscópicos, lo que permiten la desactivación más rápida de los estados excitados. No se puede plantear alguna correlación entre polaridad y tiempos de vida del primer estado singulete excitado, debido a que tan solo se midió en un par de solventes, siendo necesario medir en una mayor cantidad de solventes para hacerlo representativo.

Los espectros de emisión de los ligandos en distintos solventes, se muestran en la Fig. 8.

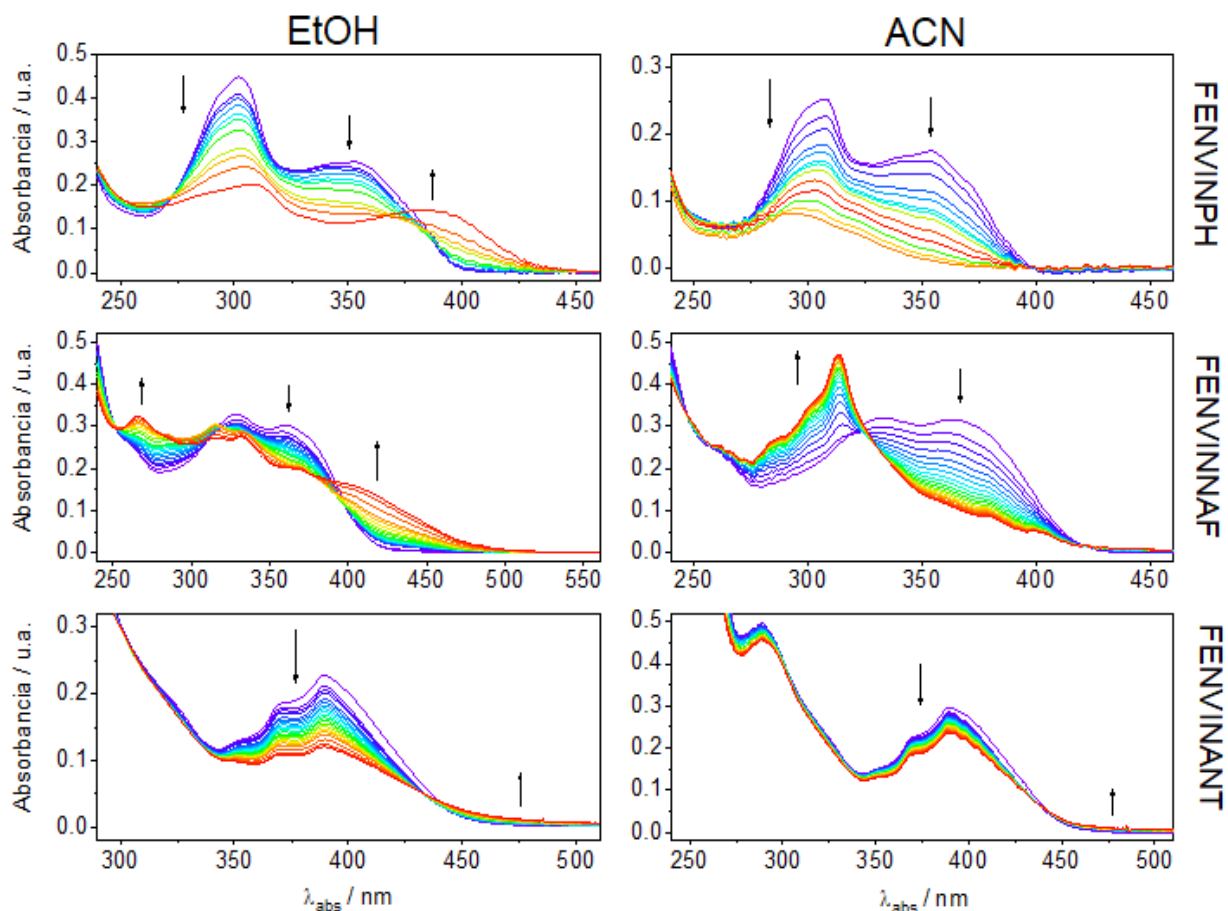


**Figura 8.** Espectros de emisión de los ligandos en solventes representativos de la escala de polaridad.



Con respecto a los espectros de emisión de los tres ligandos, se observa que no hay una gran dependencia entre los máximos de emisión con la polaridad del medio. Además, es posible observar un corrimiento a longitudes de onda más largas a medida que aumenta la conjugación del sistema, de modo que se pasa de máximos centrados en los 400 nm aproximadamente, en el caso del derivado con fenilo, luego a 450 nm aproximadamente con el derivado de naftilo, y finalmente, a 500 nm aproximadamente con el derivado de antrilo.

También se evaluó la fotoestabilidad de los ligandos en soluciones de acetonitrilo y etanol, fig. 9, al ser irradiadas con una luz LED de 365 nm.



**Figura 9.** Estudio de fotoestabilidad de los ligandos en distintos solventes.

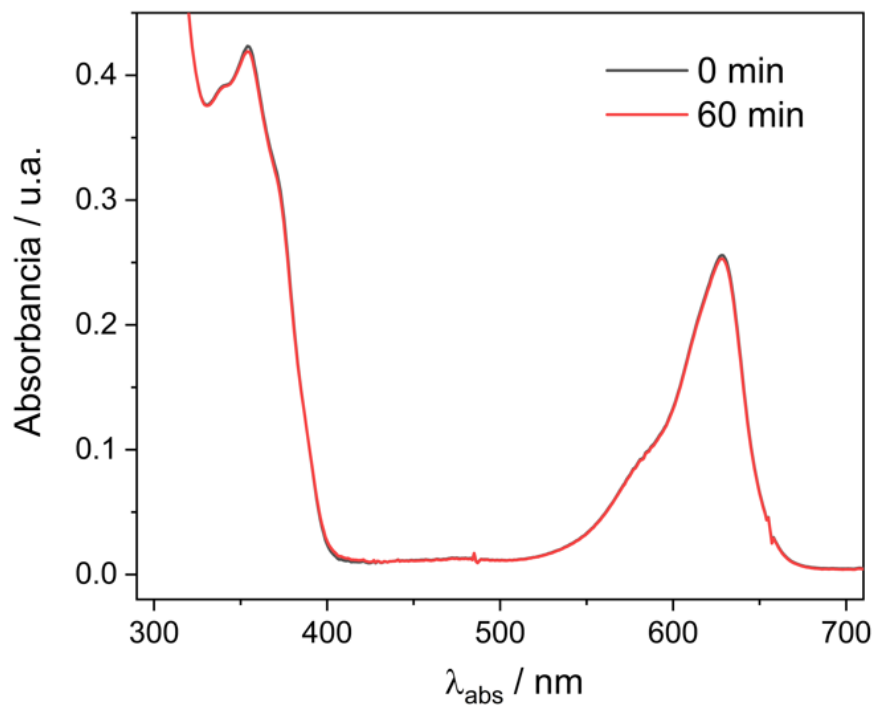
**Tabla 3.** Porcentaje de Fotoconsumo de los ligandos en ACN y EtOH.

Solvente	Fotoconsumo* / %		
	FENVINPH	FENVINNAF	FENVINANT
ACN	45	21	35
EtOH	63	63	12

\* Luz LED 365 nm. Flujo de fotones de  $8.438 \times 10^{-6}$  E/s. 1 hora de irradiación.

Es posible observar distintos comportamientos fotoquímicos dependiendo del solvente. Para los ligandos en presencia de acetonitrilo se observa la formación de un fotoproducto a mayor longitud de onda, lo cual se ve representado en un cambio de coloración en la celda (solamente para FENVINPH y FENVINNAF). En cambio, en etanol, el fotoproducto se observa a longitudes de onda más cortas para los tres ligandos. Los porcentajes de fotoconsumo no presentan algún patrón identificable, solamente es posible observar que los ligandos con menor cantidad de anillos aromáticos, son más fotolábiles en ambos solventes, con respecto al FENVINANT, siendo en acetonitrilo más estables, tabla 3. Los fotoproductos no fueron aislados, y, por lo tanto, no pudieron ser caracterizados. También se evaluó la fotoestabilidad de los compuestos en soluciones purgadas de ambos solventes, pero no se observó un cambio significativo con respecto a las soluciones no purgadas.

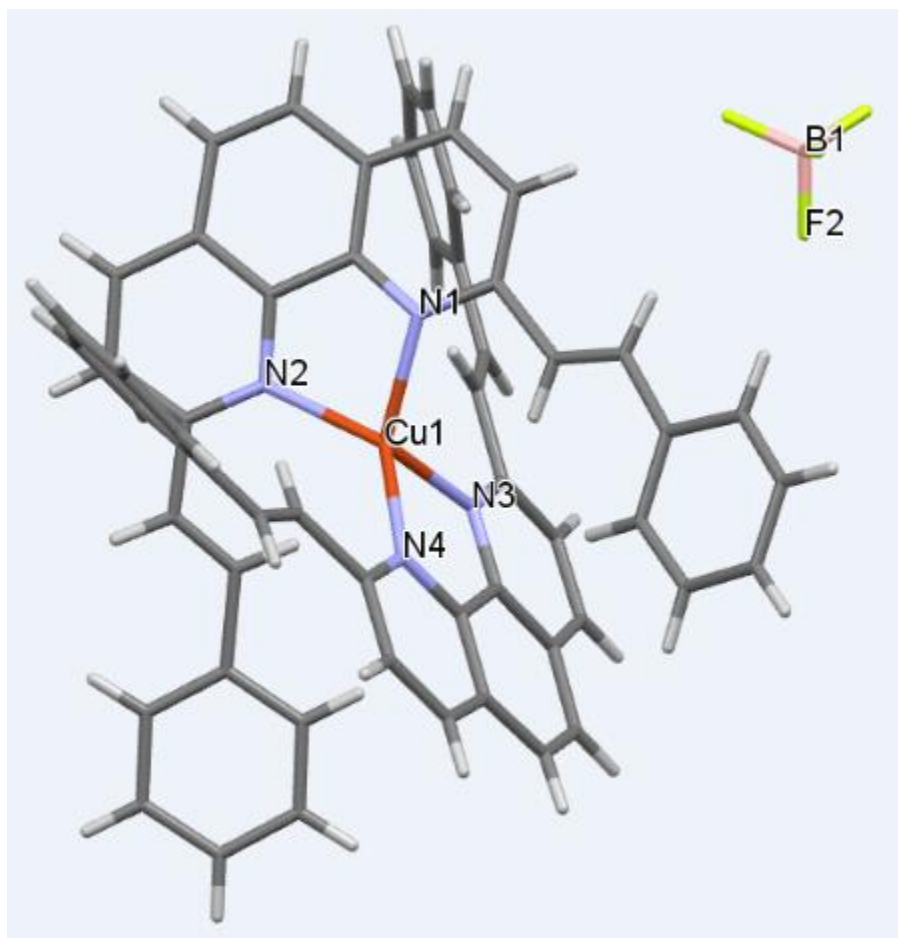
Finalmente, se estudió la reactividad de los ligandos frente a oxígeno molecular singlete, utilizando nuevo azul de metileno como fotosensibilizador, fig. 10. Los resultados muestran que no hay consumo de los ligandos en presencia de oxígeno molecular singlete en soluciones etanólicas. De modo que, el porcentaje de fotoconsumo no se debe a la reacción de  $^1\text{O}_2$  con los ligandos, si no que más bien, a alguna interacción de los ligandos en estado excitado intra o intermolecularmente, o posiblemente con el solvente.



**Figura 10.** Reactividad de FENVINPH con oxígeno molecular singlete en etanol, usando nuevo azul de metileno como fotosensibilizador.

### 6.3. Caracterización en estado sólido de los complejos

Los tres complejos se cristalizaron para estudiar su estructura en estado sólido. Para ello, se procedió a realizar la técnica de difusión de solvente. Para este caso, los tres complejos fueron disueltos en diclorometano, y se les difundió hexano. De este procedimiento se obtuvo tan solo cristales del complejo C1. De estas muestras se obtuvo un difractograma de rayos X, así se consiguió la distribución espacial de los átomos de esta molécula, fig. 11.



**Figura 11.** Estructura obtenida de la difracción de rayos X de **C1**.

La estructura obtenida para C1, indica una geometría “pseudo tetraédrica” o de “tetraedro distorsionado”, donde dos ligandos derivados de la 1,10-fenantrolina sustituidos en la posición 2- y 9- con grupos voluminosos, se encuentran coordinando al Cu (I). La estructura cristalizó en una disposición monoclinica ( $\alpha$ : 90,0°,  $\beta$ : 91,2,  $\gamma$ : 90,0, a: 13,49600 Å, b: 29,16030 Å, c: 11,45680 Å, con un grupo espacial P1). En el cristal los dos ligandos se encuentran perpendicular el uno del otro. La celda contiene el contraión BF<sub>4</sub>.

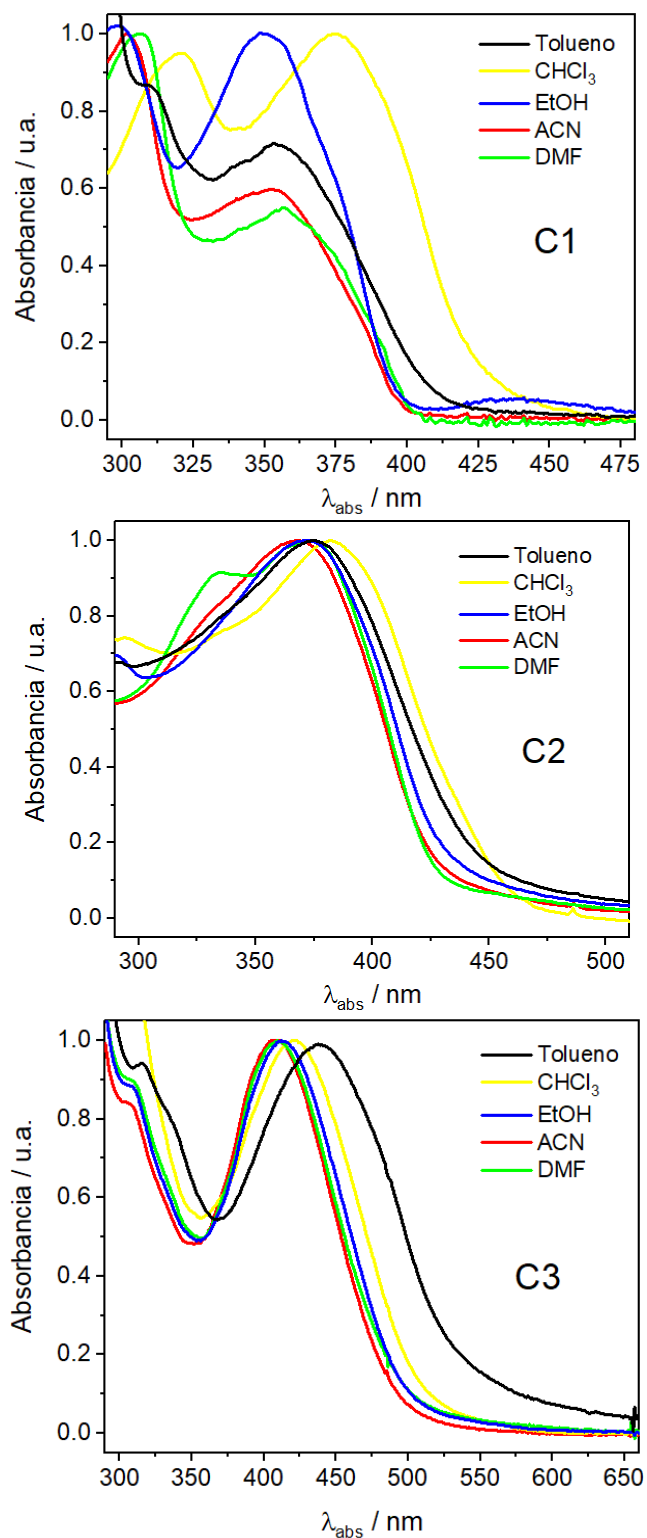
**Tabla 4.** Datos obtenidos del difractograma de rayos X de C1.

	C1
Ángulo de enlace / °	
N1-Cu-N2	82,5
N3-Cu-N4	81,8
Ángulo diedro / °	
N1-Cu-N2 / N3-Cu-N4	81,2
Longitud de Enlace / Å	
Cu-N1	2,040
Cu-N2	2,050
Cu-N3	2,053
Cu-N4	2,054

Con respecto a los ángulos y distancias de enlace, tabla 4, los valores comparados entre los ligandos dan cuenta del carácter homoléptico del complejo, esto puesto que los valores observados para ambos son prácticamente los mismos. Por otra parte, los ángulos de enlace, ángulo dihédrico y distancias de enlace son similares a los observados para complejos con derivados de 1,10-fenantrolinas [34].

#### **6.4. Fotofísica de los Complejos.**

A los complejos estudiados en esta tesis, se les estudió su comportamiento fotofísico en solventes representativos de la escala de polaridad. Los espectros de absorción de los complejos se muestran a continuación, Fig. 12:



**Figura 12.** Espectros de absorción normalizados en distintos solventes representativos de la escala de polaridad.

Además, se determinaron los coeficientes de extinción molar de los complejos, tabla 5, usando la ecuación de Lambert-Beer:

**Tabla 5.** Máximos de absorción y coeficientes de absorción molar.

Solvente	C1		C2		C3	
	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon$ ( $M^{-1}cm^{-1}$ )	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon$ ( $M^{-1}cm^{-1}$ )	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon$ ( $M^{-1}cm^{-1}$ )
ACN	353	76307	368	89076	408	53525
CHCl <sub>3</sub>	375	75691	382	88712	422	34694
DMF	356	70561	374	89830	411	58087
EtOH	349	85822	374	92902	413	34426
Tolueno	353	82245	375	77019	439	34378

Los espectros de absorción de los tres complejos presentan un comportamiento similar a los observados para casos similares [20]. En estos complejos, se observa un leve desplazamiento batocrómico cuando se compara el ligando y el complejo, observándose la transición del complejo a menor energía. El máximo de absorción de los complejos presenta una pequeña dependencia con la polaridad, lo que podría indicar que esa transición correspondería a una del tipo MLCT. En los ligandos la banda MLCT se encuentra apantallada por la banda de transferencia de carga del ligando. Para poder dar cuenta con mayor exactitud la asignación de bandas, es recomendable realizar cálculos teóricos.

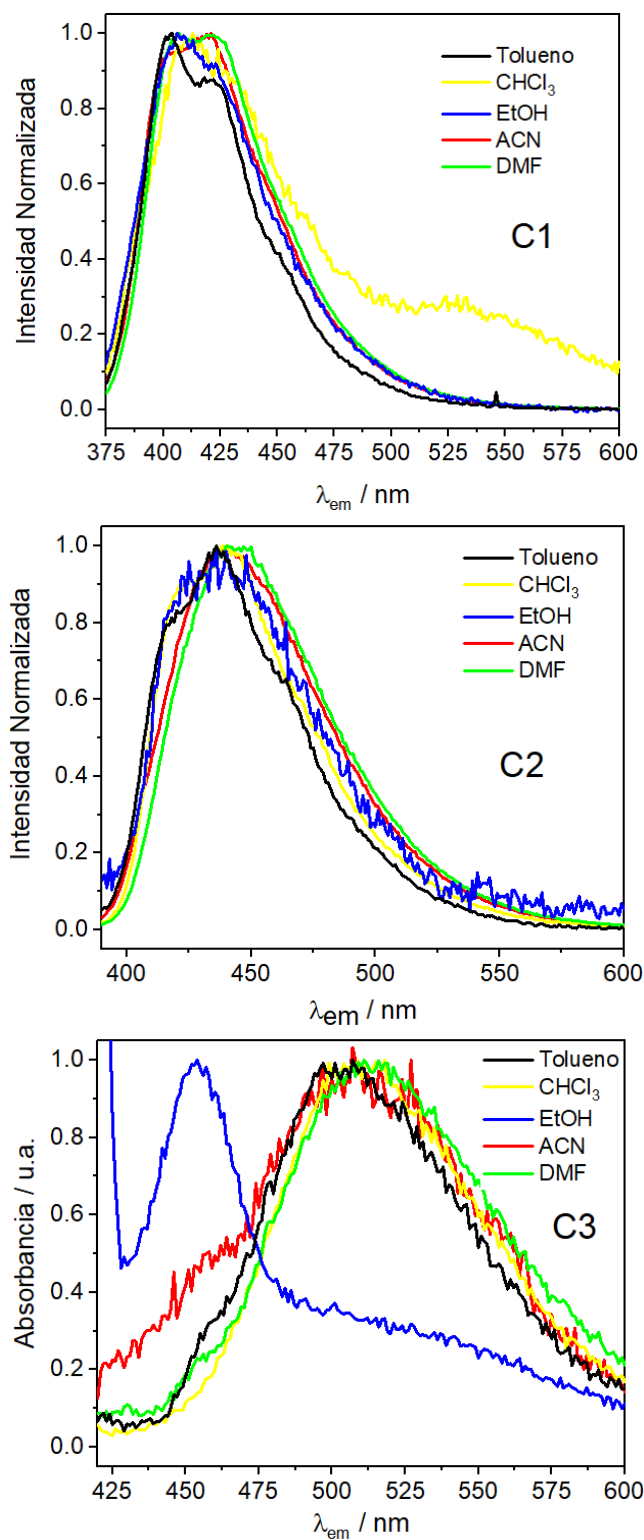
Por otra parte, es posible observar que el máximo de absorción de los complejos va disminuyendo en energía a medida que nos movemos de C1 a C3, tal y como se observó

en los ligandos. Con respecto a los coeficientes de extinción molar, tabla 5, es posible observar que estos aumentaron en comparación con los obtenidos para los ligandos libres, esto indica que la transición es más permitida en el caso de los complejos.

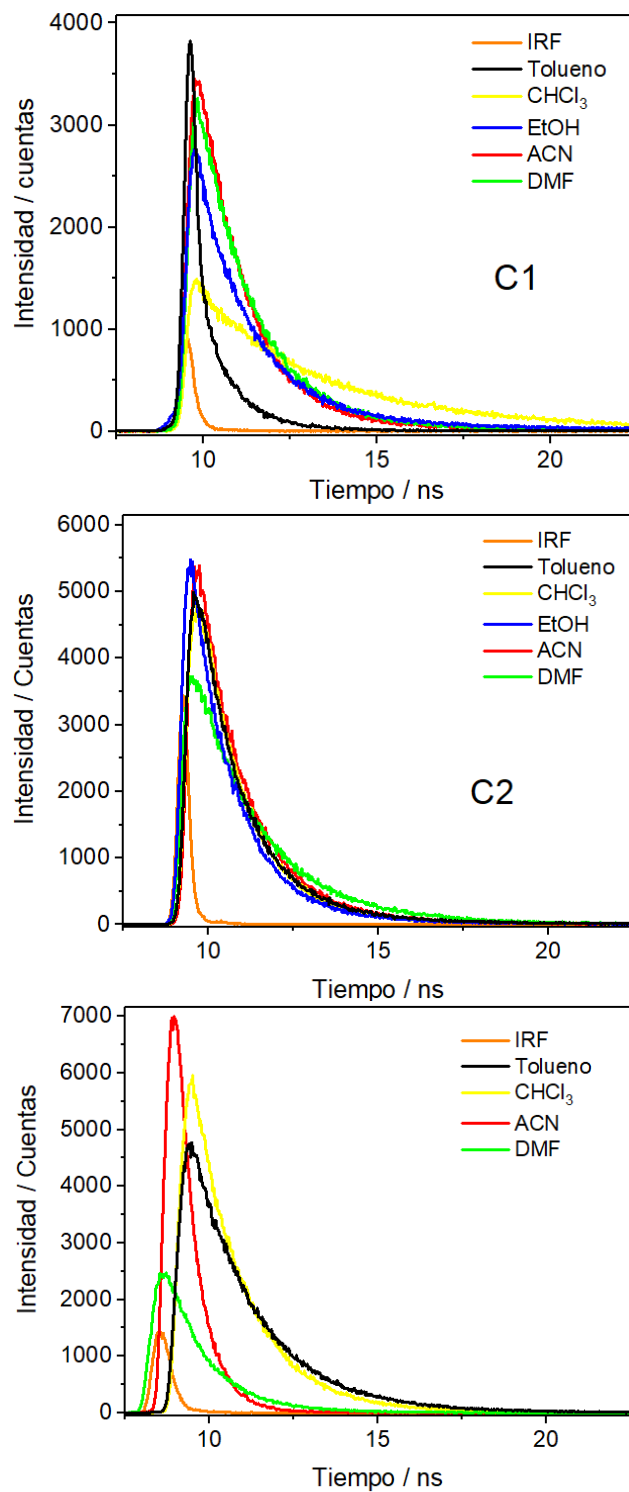
Los espectros de emisión de los complejos muestran que no hay una gran dependencia del máximo de emisión con la polaridad del solvente, Fig. 13. También se observa el desplazamiento de los máximos hacia el rojo a medida que el ligando posee una mayor conjugación. Por otra parte, los rendimientos cuánticos de luminiscencia muestran diferencia dependiendo del solvente, siendo notable el caso de etanol, en donde en los tres complejos se observaron rendimientos bajo los 0,01, tabla 6. En solventes como acetonitrilo, cloroformo y dimetilformamida, se observan rendimientos de 0.2 aproximadamente excepto en C3 en donde prácticamente no se observa luminiscencia. En general, estos complejos no son moléculas luminiscentes, indicando tal vez una desactivación no radiativa o bien indicando un paso a triplete, para luego decaer por fosforescencia. Este último fenómeno no se pudo estudiar debido al tiempo disponible. Con respecto a los corrimientos de Stokes, se puede observar que en promedio este valor ronda los  $3500\text{ cm}^{-1}$ , indicando una pequeña variación en el momento dipolar de la molécula entre su estado basal y el excitado.

Con estos resultados, fue posible determinar los tiempos de vida de estos estados excitados en distintos solventes, fig. 14. Los valores obtenidos no muestran una gran dependencia con el solvente. En algunos casos, es posible observar ajustes biexponenciales, de modo que los dos valores obtenidos fueron reportados.





**Figura 13.** Espectros de emisión de los complejos en distintos solventes representativos de la escala de polaridad.



**Figura 14.** Tiempos de vida de luminiscencia de los complejos, en distintos solventes representativos de la escala de polaridad.

**Tabla 6.** Parámetros fotofísicos de los complejos de cobre en distintos solventes representativos de la escala de polaridad.

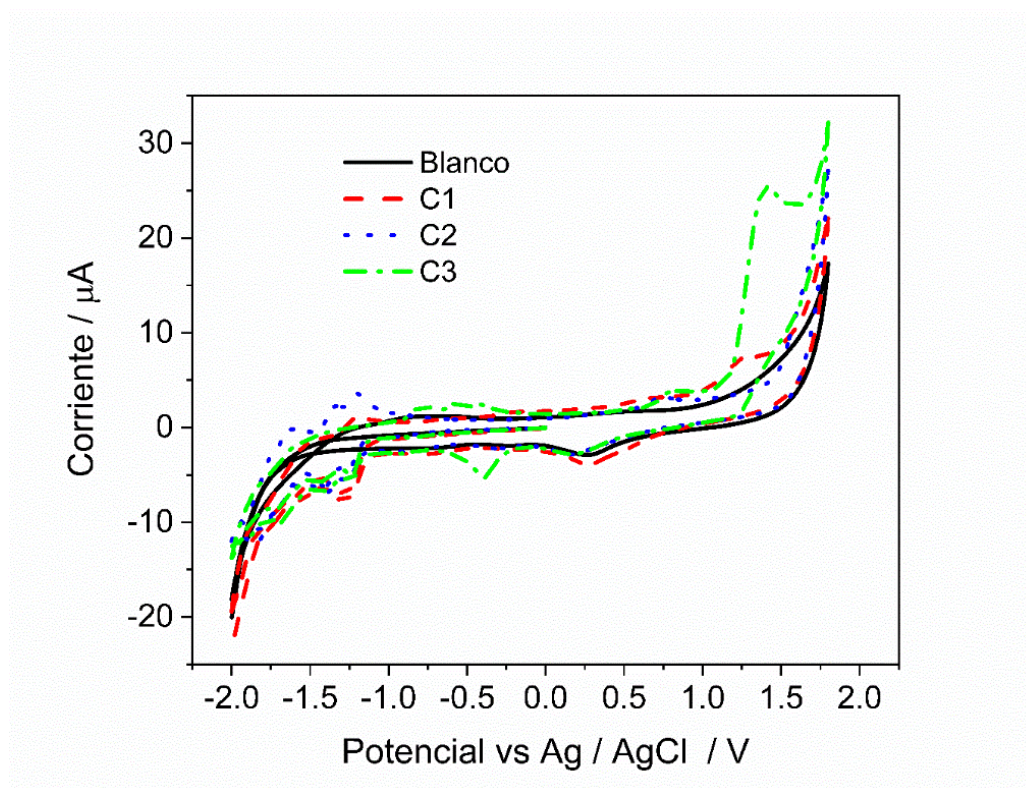
	C1				C2				C3			
	$\lambda_{em}$ / nm	$\phi_L$	$\Delta\nu$ / $cm^{-1}$	$\tau_L$ / ns	$\lambda_{em}$ / nm	$\phi_L$	$\Delta\nu$ / $cm^{-1}$	$\tau_L$ / ns	$\lambda_{em}$ / nm	$\phi_L$	$\Delta\nu$ / $cm^{-1}$	$\tau_L$ / ns
ACN	421	0,185	4576	1,20 (6,44)	439	0,206	4395	1,43	527	0,022	5534	0,61
CHCl <sub>3</sub>	413	0,026	2454	4,13	439	0,133	3399	1,24 (6,60)	509	S.R.	4050	1,55
DMF	407	0,302	3520	1,43 (7,21)	440	0,351	4010	1,79 (3,86)	511	0,079	4761	1,25
EtOH	406	0,008	4023	1,43 (7,26)	436	0,005	3802	1,24 (5,27)	454	S.R.	2187	S.R.
Tolueno	404	0,082	3576	0,95	436	0,098	3731	1,27 (5,12)	507	0,076	3055	1,92

- Excitación a 355, 370 y 400 nm para C1, C2 y C3 respectivamente.
- En paréntesis los tiempos de vida con una contribución menor o igual al 5%.
- S.R. : Bajo el límite de detección

Para el caso de C1, los tiempos de vida más cortos se observan en tolueno, y en CHCl<sub>3</sub> los más largos. En solventes con capacidad nucleofílica como: ACN, DMF y EtOH, los tiempos se encuentran en un rango de entre los 1,20 a 1,43 ns. En el caso de C2, el tiempo más largo se observa en DMF, mientras que los tiempos más cortos se observan en CHCl<sub>3</sub> y EtOH, de modo que al igual que en C1, no es posible observar un patrón entre los tiempos de vida y la capacidad nucleofílica. Ya para el caso de C3, debido a la baja emisión no se logró determinar el tiempo para EtOH, pero si se logró observar la correlación que no se vio en los dos casos anteriores. Los tiempos más extensos son aquellos reportados para solventes apolares y sin capacidad nucleofílica, como tolueno y CHCl<sub>3</sub>, en cambio el de menor tiempo es ACN y DMF, ambos nucleófilos.

Una explicación a la imposibilidad de observar un patrón claro en los valores, es que los procesos de desactivación no radiativa por el solvente no son operativos en la magnitud de tiempo observada en los resultados, por lo mismo, resulta imposible observar un patrón de conducta entre la capacidad coordinante del solvente y los tiempos de vida de los estados excitados.

### 6.5. Caracterización Foto y electroquímica de los Complejos.



**Figura 15.** Voltamogramas realizados en soluciones de DMF de los complejos C1-3 en TBAPF<sub>6</sub> como electrolito soporte, a una velocidad de barrido de 0.1 V/s. Se utilizó una configuración de tres electrodos (electrodo de trabajo de platino, electrodo de referencia de Ag/AgCl y un cable de Pt como contraelectrodo).

Los voltamogramas de los tres complejos, fig. 15, fueron obtenidos en DMF, y en ellos se observaron potenciales asociables tanto a procesos de reducción como de oxidación. En potenciales negativos ( -1,0 V ~ -1,5 V), es posible advertir la reducción de los ligandos de cada uno de los complejos y los procesos consiguientes. Mientras que a potenciales positivos (+ 0,6 V ~ 0,9 V), se observó la oxidación del cobre (I) a cobre (II). Estos últimos potenciales se utilizaron para determinar los potenciales de reducción en estado excitado.

**Tabla 7.** Potenciales de oxidación en el estado excitado de los complejos C1-3 en soluciones de DMF.

Complejo	$\lambda_{em} / \text{nm}$	$E_{1/2} / \text{V}$	$[\text{Cu}^{\text{I}}]^*/[\text{Cu}^{\text{II}}] / \text{V}$
C1	407	0,668	-2,378
C2	440	0,738	-2,080
C3	511	0,810	-1,616
$[\text{Cu}(\text{dap})_2]\text{Cl}^*$	670	0,620	-1,430

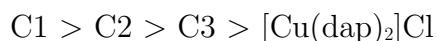
\*Medido en una solución de DCM.

De acuerdo a los valores obtenidos, tabla 7, es posible advertir que a medida que aumenta el volumen del ligando, los potenciales de oxidación son mayores. Esto debido a que la transferencia electrónica asociada al proceso de oxidación, está mayormente impedida en los ligandos voluminosos, debido a la geometría que adquiere el complejo en estado de oxidación +2. Por otra parte, se observó que los tres picos asociados al proceso de oxidación, no cumplen con las características de una señal “reversible”, puesto que el delta de voltaje es mayor a los 100 mV, por lo que estas clasifican como una señal “quasi-reversible”, También se observó, que la señal asociada al proceso de reducción para este proceso “quasi-reversible” es pequeña, esto puesto que, parte de la población de las moléculas del complejo que llegan al estado +2, vuelven a su estado

+1 antes de ser pesquisadas por el equipo, debido nuevamente al efecto estérico de los ligandos. Esto no permitió determinar potenciales de onda media, de modo que se reportaron los potenciales de pico máximo asociados a los procesos de oxidación.

Por otra parte, el complejo C1, muestra una señal débil “quasi-reversible” cerca de los 0,67 V, para luego observar procesos asociados al blanco. El complejo C2, muestra una señal “quasi-reversible” cerca de los 0,73 V, para luego al igual que C1, mostrar una señal del blanco. Mientras que C3, muestra una señal “quasi-reversible” similar a la de C2, cercana a los 0,81 V, para luego presentar una nueva señal intensa e irreversible a 1,4 V.

Por otra parte, se determinaron los potenciales de estado excitado a través de la ecuación de Rehm-Weller. Los complejos pueden clasificar de acuerdo a su poder reductor de la siguiente forma:



De acuerdo a estos resultados, es posible decir que los complejos estudiados poseen mayor poder reductor en estado excitado que complejos estudiados previamente como el  $[Cu(dap)_2]Cl$ . Aun así, estos complejos en el estado excitado no presentan buenas propiedades como agentes oxidantes.

## 7. Conclusiones

En este trabajo se sintetizaron, y caracterizaron fotofísica y fotoelectroquímicamente una serie de complejos de Cu (I), con ligandos derivados de la 1,10-fenantrolina que poseen sustituyentes en las posiciones 2 y 9, específicamente con grupos fenil, 1-naftil y 9-antril, unidos mediante un puente vinílico.

Los ligandos presentan máximos de absorción UV-Vis cercanos a los 356, 368 y 390 nm respectivamente, sin presentar grandes desplazamientos por la polaridad del solvente. También presentaron máximos de emisión cercanos a los 425, 450 y 500 nm respectivamente, sin dependencia con la polaridad, nuevamente. Los tiempos de vida de los estados excitados rondan los 1,4 ns aproximadamente para los distintos ligandos, sin observarse una dependencia considerable con el solvente. Por otra parte, se evaluó la fotoestabilidad de los ligandos en presencia de luz UV de 365 nm, observándose diferencias en el fotoconsumo, dependiendo del solvente, y porcentajes de fotoconsumo mayores en etanol para los derivados con fenil, naftil, más no así para el derivado con antril, donde es mayor en acetonitrilo. Finalmente, se estudió la reactividad de los ligandos frente a oxígeno molecular singulete, donde no se observó fotoconsumo utilizando nuevo azul de metileno como fotosensibilizador.

En el caso de los complejos, se pudo obtener la difracción de rayos X del complejo C1. La disposición espacial, muestra que en estado sólido dos ligandos de FENVINPH están coordinados al centro metálico, y adoptan una geometría “pseudo tetraédrica”. Los ángulos de enlace, el ángulo diedro y las distancias de enlace, corresponden a las observadas para complejos con ligandos similares. Para el caso de la fotofísica, los máximos de los espectros de absorción de los complejos están cercanos a los 355, 375 y 415 nm, respectivamente, y presentaron una pequeña dependencia con la polaridad

del solvente, indicando un posible carácter MLCT de la banda. En los distintos casos, la señal característica de MLCT no se observa tan claramente como para los complejos similares a los estudiados. Cálculos teóricos podrían dar luz del verdadero carácter de la transición electrónica. Con respecto a sus espectros de emisión, estos presentan máximos cercanos a los 410, 438 y a los 510 nm, respectivamente, los cuales solamente para el caso de C3, presentan cierta dependencia con el solvente. Por otra parte, los rendimientos cuánticos de luminiscencia para C1 y C2 son cercanos a 0,3 en DMF, mientras que van disminuyendo en los otros solventes, hasta en EtOH donde prácticamente no se observa luminiscencia. Para el caso de C3, la mayoría de los rendimientos cuánticos de luminiscencia son cercanos a cero. Los tres complejos muestran bajos corrimientos de Stokes, cercanos a los  $4000\text{ cm}^{-1}$  en la mayoría de los solventes. Finalmente, los tiempos de vida de los estados excitados no muestran una correlación con el carácter nucleofílico del solvente, tan solo en el caso de C3 se observa cierta dependencia, en ACN se observan los tiempos de vida más cortos (0,61 ns) y los más largos en tolueno (1,92 ns). Mientras que, para los otros complejos los tiempos de vida de los estados excitados son de 1,3 – 1,4 ns, en la mayoría de los solventes.

Los experimentos de voltametría cíclica muestran que los potenciales de oxidación de los complejos, son dependientes del ligando que se encuentre en su entorno. De modo que se observaron potenciales de 0,668, 0,738 y 0,810 V, respectivamente. Dando cuenta de la dificultad del paso de Cu (I) a Cu (II), debido al mayor efecto estérico del ligando. Mientras que al utilizar la ecuación de Rehm-Weller, se obtuvieron los potenciales de reducción de la especie excitada, donde se observaron potenciales de -2,378, -2,080 y de -1,616 V, lo que indica un alto potencial de reducción para estas especies al ser comparadas con  $[\text{Cu}(\text{dap})_2]\text{Cl}$ , el cual es uno de los complejos más utilizados en fotocatalisis.



Los resultados obtenidos de este trabajo permitirían utilizar estos complejos para algunas reacciones fotocatalizadas o bien en dispositivos para su uso en celdas solares, debido a los altos potenciales de reducción en el estado excitado que estos presentan. Aunque aún queda por determinar los tiempos de vida de los estados tripletes de estos complejos, utilizando técnicas de flash-fotólisis, y el modelamiento teórico del carácter de las transiciones observadas para estos complejos.

## 8. Bibliografia.

1. Narayanam, J.M.R. and C.R.J. Stephenson, *Visible light photoredox catalysis: applications in organic synthesis*. Chemical Society Reviews, 2011. **40**(1): p. 102-113.
2. Dai, X.J., X.L. Xu, and X.N. Li, *Applications of Visible Light Photoredox Catalysis in Organic Synthesis*. Chinese Journal of Organic Chemistry, 2013. **33**(10): p. 2046-2062.
3. Teegardin, K., et al., *Advances in Photocatalysis: A Microreview of Visible Light Mediated Ruthenium and Iridium Catalyzed Organic Transformations*. Organic Process Research & Development, 2016. **20**(7): p. 1156-1163.
4. Chalotra, N., S. Sultan, and B.A. Shah, *Recent Advances in Photoredox Methods for Ketone Synthesis*. Asian Journal of Organic Chemistry, 2020. **9**(6): p. 863-881.
5. Sauvageot, E., et al., *Iridium(III) dipyridylamine complexes: synthesis, characterization and catalytic activities in photoredox reactions*. Organic Chemistry Frontiers, 2014. **1**(6): p. 639-644.
6. Egorova, K.S. and V.P. Ananikov, *Toxicity of Metal Compounds: Knowledge and Myths*. Organometallics, 2017. **36**(21): p. 4071-4090.
7. Zhong, M.B., et al., *Recent advances in photocatalyzed reactions using well-defined copper(I) complexes*. Beilstein Journal of Organic Chemistry, 2020. **16**: p. 451-481.
8. Armaroli, N., et al., *Photochemistry and photophysics of coordination compounds: Copper*, in *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I*, V. Balzani and S. Campagna, Editors. 2007, Springer-Verlag Berlin: Berlin. p. 69-115.
9. Amini, M., S. Najafi, and J. Janczak, *Copper (I) complex of 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline: Synthesis, structure, and catalytic properties*. Inorganica Chimica Acta, 2018. **482**: p. 333-339.
10. Accorsi, G., et al., *Synthesis and Photophysical Properties of Copper(I) Complexes Obtained from 1,10-Phenanthroline Ligands with Increasingly Bulky 2,9-Substituents*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2010(1): p. 164-173.
11. Eggleston, M.K., et al., *Steric effects in the ground and excited states of Cu(NN)(2)(+) systems*. Inorganic Chemistry, 1997. **36**(2): p. 172-176.
12. McMillin, D.R., M.T. Buckner, and B.T. Ahn, *Light-Induced Redox Reaction of Bis(2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline) Copper (I)*. Inorganic Chemistry, 1977. **16**(4): p. 943-945.

13. Miller, M.T., P.K. Gantzel, and T.B. Karpishin, *Structures of the copper(I) and copper(II) complexes of 2,9-diphenyl-1,10-phenanthroline: Implications for excited-state structural distortion*. Inorganic Chemistry, 1998. **37**(9): p. 2285-2290.
14. Meyer, M., et al., *pi-pi stacking-induced cooperativity in copper(I) complexes with phenanthroline ligands*. Inorganic Chemistry, 1999. **38**(10): p. 2279-2287.
15. Gimeno, L., et al., *Non-Symmetrical Sterically Challenged Phenanthroline Ligands and Their Homoleptic Copper(I) Complexes with Improved Excited-State Properties*. Chemistry-a European Journal, 2020. **26**(51): p. 11887-11899.
16. Cunningham, C.T., et al., *Cooperative substituent effects on the excited states of copper phenanthrolines*. Inorganic Chemistry, 1999. **38**(20): p. 4388-4392.
17. Rosko, M.C., et al., *Next Generation Cuprous Phenanthroline MLCT Photosensitizer Featuring Cyclohexyl Substituents*. Inorganic Chemistry, 2021. **60**(12): p. 8394-8403.
18. Kathirgamanathan, P., et al., *Novel Phenanthroline Derivatives for Electron Transport in Organic Light-emitting Diodes*. Chemistry Letters, 2010. **39**(11): p. 1222-1224.
19. Kathirgamanathan, P., et al., *Arylvinylene phenanthroline derivatives for electron transport in blue organic light emitting diodes*. Organic Electronics, 2011. **12**(4): p. 666-676.
20. Valora, G., et al., *Metal complexes with sterically demanding phenanthroline ligands: A combined spectroscopic study*. Dyes and Pigments, 2021. **187**: p. 12.
21. Ciamician, G., *The Photochemistry of the Future*. 1912. **36**(926): p. 385-394.
22. Moheimani, N.R. and D. Parlevliet, *Sustainable solar energy conversion to chemical and electrical energy*. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2013. **27**: p. 494-504.
23. Romero, N.A. and D.A. Nicewicz, *Organic Photoredox Catalysis*. Chemical Reviews, 2016. **116**(17): p. 10075-10166.
24. Hossain, A., A. Bhattacharyya, and O. Reiser, *Copper's rapid ascent in visible-light photoredox catalysis*. Science, 2019. **364**(6439): p. 450-+.
25. Luo, S.P., et al., *Photocatalytic Water Reduction with Copper-Based Photosensitizers: A Noble-Metal-Free System*. Angewandte Chemie-International Edition, 2013. **52**(1): p. 419-423.
26. Au, V.K.M., *Organic Light-Emitting Diodes Based on Luminescent Self-Assembled Materials of Copper(I)*. Energy & Fuels, 2021. **35**(23): p. 18982-18999.

27. Taubenblat, P.W., W.E. Smith, and A.R. Graviano, *Properties and Applications of High-Strength, High Conductivity Copper and Copper-Alloys*. Journal of Metals, 1983. **35**(12): p. 46-46.
28. Krishnan, V.M., et al., *Structural Characterization of the CuOR (2+) Core*. Journal of the American Chemical Society, 2021. **143**(9): p. 3295-3299.
29. Dockal, E.R., et al., *Structure of 1,4,8,11-Tetrathiacyclotetradecane Copper (I) Perchlorate- Comparative Geometries of Analogous Copper (I) and Copper (II) Complexes*. Journal of the American Chemical Society, 1977. **99**(13): p. 4530-4532.
30. Olivares, G., et al., *Regional dispersion of oxidized sulfur in Central Chile*. Atmospheric Environment, 2002. **36**(23): p. 3819-3828.
31. Chile, B.C.d., *Boletín Estadístico*. 2020, Banco Central.
32. Kern, J.M. and J.P. Sauvage, *Photoassisted C-C Coupling Via Electron-Transfer to Benzylic Halides by a Bis(Di-imine) Copper (I) Complex*. Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, 1987(8): p. 546-548.
33. Lavie-Cambot, A., et al., *Improving the photophysical properties of copper(I) bis(phenanthroline) complexes*. Coordination Chemistry Reviews, 2008. **252**(23-24): p. 2572-2584.
34. Dobson, J.F., et al., *The Stereochemistry of "Bis(Alpha-Alpha-Diimine)-Copper (I) Complexes - The crystal and Molecular-Structures of Bis(2,9-Dimethyl-1,10-Phenanthroline)-Copper (I) Bromide Hydrate, Bis (4,4',6,6'-Tetramethyl-2,2'-Bipyridine) Copper (I) Chloride Dihydrate, and Bis(2,9-Dimethyl-1,10-Phenanthroline) Copper (I) Nitrate Dihydrate (A Redetermination)*. Australian Journal of Chemistry, 1984. **37**(3): p. 649-659.
35. Capano, G., et al., *Photophysics of a copper phenanthroline elucidated by trajectory and wavepacket-based quantum dynamics: a synergetic approach*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017. **19**(30): p. 19590-19600.
36. Cuttell, D.G., et al., *Simple Cu(I) complexes with unprecedented excited-state lifetimes*. Journal of the American Chemical Society, 2002. **124**(1): p. 6-7.
37. Knorn, M., et al., *Copper(phenanthroline)(bisisonitrile)(+)-Complexes for the Visible-Light-Mediated Atom Transfer Radical Addition and Allylation Reactions*. ACS Catalysis, 2015. **5**(9): p. 5186-5193.
38. Wang, B., et al., *Long-Lived Excited States of Zwitterionic Copper(I) Complexes for Photoinduced Cross-Dehydrogenative Coupling Reactions*. Chemistry-a European Journal, 2015. **21**(3): p. 1184-1190.
39. Marcus, R.A., *Electron-Transfer Reactions in Chemistry- Theory and Experiment (Nobel Lecture)*. Angewandte Chemie-International Edition in English, 1993. **32**(8): p. 1111-1121.

40. Arnaut, L., Formosinho, S., Burrows, H., *Chemical Kinetics. From Molecular Structure to Chemical Reactivity*. 2007, Amsterdam: Elsevier.
41. Sahoo, H., *Forster resonance energy transfer - A spectroscopic nanoruler: Principle and applications*. Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews, 2011. **12**(1): p. 20-30.
42. Murphy, C.B., et al., *Probing Forster and Dexter energy-transfer mechanisms in fluorescent conjugated polymer chemosensors*. Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(5): p. 1537-1543.
43. Scaltrito, D.V., et al., *MLCT excited states of cuprous bis-phenanthroline coordination compounds*. Coordination Chemistry Reviews, 2000. **208**: p. 243-266.
44. Hosseini-Yazdi, S.A., et al., *Synthesis, characterization, X-ray structure, spectroscopic and electrochemical studies of copper and zinc complexes with two new polydentate ligands*. Inorganica Chimica Acta, 2014. **414**: p. 115-120.
45. Henriquez, M.A., et al., *Phosphine Evaluation on a New Series of Heteroleptic Copper(I) Photocatalysts with dpa Ligand Cu(dpa)(P,P) BF<sub>4</sub>*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2021. **2021**(38): p. 4020-4029.
46. Alkan-Zambada, M. and X.L. Hu, *Cu Photoredox Catalysts Supported by a 4,6-Disubstituted 2,2'-Bipyridine Ligand: Application in Chlorotrifluoromethylation of Alkenes*. Organometallics, 2018. **37**(21): p. 3928-3935.
47. Kalyanasundaram, K., *Photophysics, Photochemistry and Solar-Energy Conversion with Tris(Bipyridyl)Ruthenium(II) and its Analogs*. Coordination Chemistry Reviews, 1982. **46**(OCT): p. 159-244.
48. Bonaccorso, C., et al., *New Styryl Phenanthroline Derivatives as Model D-pi-A-pi-D Materials for Non-Linear Optics*. Chemphyschem, 2018. **19**(15): p. 1917-1929.
49. Eaton, D.F., *Reference Materials for Fluorescence Measurement*. Pure and Applied Chemistry, 1988. **60**(7): p. 1107-1114.

## 9. Anexos.

