

Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea
Facultad de Ciencias Químicas/Kimika Zientzien Fakultatea

Grado en Química

TRABAJO FIN DE GRADO

Síntesis y caracterización de complejos de cobre(I). Aplicación como fotosensibilizadores en la reducción catalítica del agua

Autor/a: Mikel Sanz Ramos

Dirigido por: Zoraida Freixa Fernández
Eder Tomás González de Mendivil

Donostia-San Sebastián, Julio de 2018



Universidad del País Vasco Euskal Herriko Unibertsitatea

KIMIKA ZIENTZIEN FAKULTATEA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



ÍNDICE

| | |
|---|---------|
| ABREVIATURAS | 5 |
| RESUMEN | 6-7 |
| INTRODUCCIÓN | 8-17 |
| OBJETIVOS | 18-19 |
| RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 20-75 |
| Síntesis y caracterización | 20-42 |
| Estudio de las propiedades de absorción y emisión | 42-57 |
| Estudio de fotoisomerización del compuesto J | 58-68 |
| Estudio fotocatalítico de reducción de agua | 68-75 |
| CONCLUSIONES | 76-79 |
| PARTE EXPERIMENTAL | 80-156 |
| Reactivos y ligandos | 80 |
| Técnicas experimentales | 80-81 |
| Cálculos experimentales | 81-82 |
| Síntesis y caracterización | 82-135 |
| BIBLIOGRAFÍA | 136-137 |



Universidad del País Vasco Euskal Herriko Unibertsitatea

KIMIKA ZIENTZIEN FAKULTATEA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



0. ABREVIATURAS

| Abreviatura | Significado |
|-------------------------|---|
| bcp | Batocuproina |
| bipiridina | 2,2'-bipiridina |
| COSY | COrrelation SpectroscopY |
| HOMO | Highest Occupied Molecular Orbital |
| HSQC | Heteronuclear Single Quantum Coherence spectroscopy |
| IL | Intraligand |
| LC | Ligand Centered |
| LEC | Light Emission Cell |
| LED | Light Emission Diode |
| ln | Logaritmo neperiano |
| LUMO | Lowest Unoccupied Molecular Orbital |
| MALDI | Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization |
| MC | Metal Centered |
| MLCT | Metal to Ligand Charge Transfer |
| (N[^]N) | Diimina |
| (P[^]P) | Difosfina |
| PS | PhotoSensitizer |
| RMN | Resonancia Magnética Nuclear |
| SR | Sacrificial Reagent |
| TEA | Trietilamina |
| THF | Tetrahidrofurano |
| TOF | Turn Over Frecuency |
| UV | UltraVioleta |
| UV-Vis | UltraVioleta-Visible |
| WRC | Water Reduction Catalyst |

1. RESUMEN

En el trabajo que se presenta a continuación, se llevó a cabo la síntesis y caracterización de cinco complejos de Cu(I) como sales BF_4 , más concretamente $[\text{Cu}(4,4'\text{-dibromo-2,2'\text{-bipiridina})(\text{Me}_2\text{Xantphos})]\text{BF}_4$, $[\text{Cu}(6,6'\text{-dibromo-2,2'\text{-bipiridina})(\text{Spanphos})]\text{BF}_4$, $[\text{Cu}(4,4'\text{-dibromo-2,2'\text{-bipiridina})(\text{Spanphos})]\text{BF}_4$, $[\text{Cu}(4,4'\text{-diazobenceno-2,2'\text{-bipiridina})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ y $[\text{Cu}(4,4'\text{-diazobenceno-2,2'\text{-bipiridina})(\text{Me}_2\text{Xantphos})]\text{BF}_4$, a los que denominaremos **E**, **F**, **G**, **H** e **I**, respectivamente. Además se realizó la caracterización de un complejo ya sintetizado, $[\text{Cu}(2,2'\text{-bipiridina})(\text{tris-azobencenofosfina})_2]\text{BF}_4$, que se le denominará **J**. Este tipo de complejos podrían presentar propiedades luminiscentes muy prometedoras por lo que una vez sintetizados y caracterizados, en una primera parte, se estudiaron las propiedades de absorción y emisión de todos los complejos, además de otros cuatro complejos de estructuras análogas, a los que se le denominaran **A**, **B**, **C** y **D**, que ya se encontraban sintetizados. En una segunda parte se estudió la fotoisomerización del compuesto **J**. Finalmente, se estudiaron las propiedades fotocatalíticas de los compuestos **B**, **D** y **F**, que se comparó con un compuesto (**K**) previamente sintetizados en el grupo.



1. ABSTRACT

In the work that follows, the synthesis and characterization of five Cu(I) complexes as the BF_4 salts was carried out, more specifically $[\text{Cu}(4,4'\text{-dibromo-2,2'\text{-bipyridine}})(\text{Me}_2\text{Xantphos})]\text{BF}_4$, $[\text{Cu}(6,6'\text{-dibromo-2,2'\text{-bipyridine}})(\text{Spanphos})]\text{BF}_4$, $[\text{Cu}(4,4'\text{-dibromo-2,2'\text{-bipyridine}})(\text{Spanphos})]\text{BF}_4$, $[\text{Cu}(4,4'\text{-diazobenzene-2,2'\text{-bipyridine}})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ y $[\text{Cu}(4,4'\text{-diazobenzene-2,2'\text{-bipyridine}})(\text{Me}_2\text{Xantphos})]\text{BF}_4$, which we will refer to as **E**, **F**, **G**, **H** and **I**, respectively. Furthermore, the characterization of an already synthesized complex was carried out, $[\text{Cu}(2,2'\text{-bipyridine})(\text{triazobenzenephosphine})_2]\text{BF}_4$, which we will refer to as **J**. This type of complexes could present very promising luminescent properties, so once synthesized and characterized these, in a first part, absorption and emission's properties of all complexes were studied, in addition to four other complexes, which we will refer to as **A**, **B**, **C** and **D**, that already were synthesized. In a second part, the photoisomerization of compound **J** was studied. Finally, the photocatalytic properties of **B**, **D** and **F** compounds were studied, in comparison to one compound (**K**) synthesized before in our group.

2. INTRODUCCIÓN

Un fotón es una partícula portadora de radiación electromagnética que puede ser absorbida por ciertas moléculas provocando así la formación de estados electrónicamente excitados. Dichos estados excitados tienen un tiempo de vida media corto. Pierden su exceso de energía a través de varios procesos de desactivación (p. ej., conversión interna, entrecruzamiento entre sistemas, absorción, fluorescencia y fosforescencia) para volver a su estado fundamental. Si la molécula excitada regresa a su estado fundamental original, mediante un proceso disipativo, es decir, cuando se emite calor y se pierde energía, es considerado un proceso físico de relajación.

Las propiedades de los estados excitados y sus procesos de relajación son convencionalmente representadas en los diagramas de Jablonski (ver Figura 1).

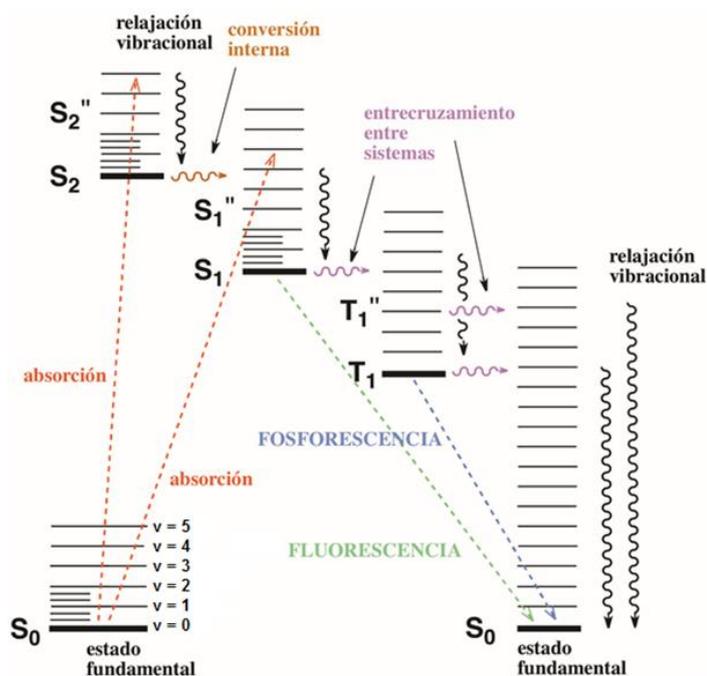


Figura 1. Diagrama de Jablonski de una molécula orgánica. Ilustración de los procesos fotofísicos del estado excitado.

Los diagramas de Jablonski muestran lo siguiente:

- Los estados electrónicos de una molécula y sus energías relativas. En la Figura 1. se observan los estados singlete (S_0 , S_1 y S_2) y triplete (T_1 y T_2).
- Niveles vibracionales asociados a cada estado indicados como $v = 0$, $v = 1$, $v = 2$, etc. (en la Figura 1 sólo se indica el estado fundamental de esta forma) en orden creciente de energía.
- Transiciones radiativas (absorción, fluorescencia y fosforescencia) y en ausencia de radiación (conversión interna y entrecruzamiento entre sistemas).
- La formación de un estado electrónico excitado de una molécula que experimenta, posteriormente, una relajación vibracional dentro del nivel de energía excitado regresando al estado fundamental.
- Procesos en ausencia de radiación entre los estados electrónicos, que son procesos isoenergéticos que tienen lugar desde el nivel $v = 0$ del estado inicial hasta un nivel excitado ($v > 0$) del estado final.

En los procesos de absorción de las moléculas por medio de la luz, un fotón que contiene una energía igual a la diferencia energética entre dos estados electrónicos utiliza dicha energía para transferir un electrón de un nivel de energía más bajo a un estado excitado. Las moléculas también pueden sufrir transiciones radiativas debidas a procesos de emisión que puede tener lugar de dos formas distintas. Por una parte, la fluorescencia, que tiene lugar entre estados con la misma multiplicidad desde el estado excitado, S_1 , al estado fundamental, y, por otro lado, la fosforescencia, que al contrario que la fluorescencia, tiene lugar entre estados de distinta multiplicidad, desde el estado triplete excitado hasta el fundamental. Por último, pueden sufrir una conversión interna que tiene lugar entre estados vibracionales de misma energía y de misma multiplicidad (transición desde el estado S_2 al S_1) y un entrecruzamiento entre sistemas debido a estados isoenergéticos de distinta multiplicidad (transición desde el estado S_1 al T_1).¹

En los últimos años la comunidad científica está estudiando estas propiedades en complejos de Cu(I) que combinan ligandos tipo diimina (N^N) y difosfina (P^P), $[Cu(N^N)(P^P)]^+$ (ver Figura 2). El área de las tecnologías luminiscentes tiene como reto actual la fabricación de fuentes luminosas que sean eficientes (bajo consumo), estables al aire y baratas, y para ello se están realizando esfuerzos en investigar dichos complejos de Cu (I) como una alternativa a los bien conocidos y más caros complejos de Ir(III) y Ru(II) (ver Figura 3).^{2,3}

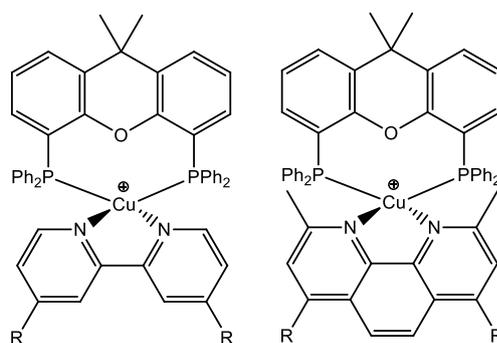


Figura 2. Modelos de complejos de Cu(I) empleados para estudios luminiscentes.^{2,3}

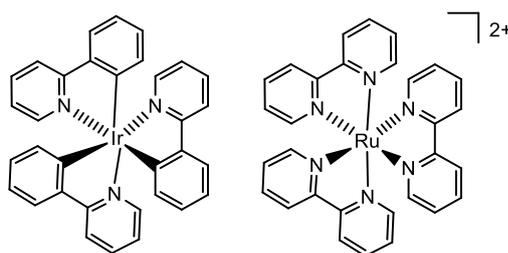


Figura 3. Modelos de complejos de Ir(III) y Ru(II) empleados para estudios fotoluminiscentes.⁴

El interés principal en esta familia de compuestos de cobre se basa en los siguientes aspectos: (i) El uso de iones metálicos con una configuración electrónica d^{10} que elimina la presencia de estados excitados centrados en metal (MC), presentes en los complejos de Ir(III) y responsable de fotodegradación, (ii) Los altos rendimientos cuánticos fotoluminiscentes, (iii) La larga variedad de geometrías de coordinación y (iv) el bajo coste relacionado con el uso de cobre.²

Se ha demostrado que la unión de ligandos adecuados al centro metálico puede maximizar las características fotoluminiscentes.² Los complejos con los ligandos (N[^]N), entre los que se incluyen la fenantrolina, la bipyridina (ver Figura 4) y sus derivados, y (P[^]P) indicados son los que mayor interés han despertado recientemente debido a su elevada fosforescencia, atribuida a la transición de transferencia de carga metal-ligando (MLCT). Su utilización en dispositivos electroluminiscentes ha demostrado una gran eficiencia y rendimiento.⁵

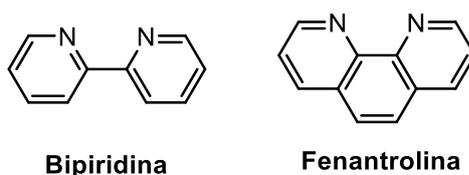


Figura 4. Ligandos tipo (N[^]N) empleados para los estudios luminiscentes de los complejos de Cu(I).

Los complejos de Cu(I) que se han indicado presentan una configuración electrónica d^{10} y una geometría tetraédrica distorsionada en su estado fundamental, tal y como se puede observar en la Figura 2.⁶ Estos tipos de complejos pueden presentar estados excitados MLCT, observables mediante espectroscopia UV-Vis, con emisiones que presentan tiempos de vida media cortos. Los estados excitados MLCT originan el achatamiento estructural que sufre la geometría tetraédrica fundamental a uno plano cuadrada o biperámide trigonal. Este achatamiento es favorecido por la distorsión de Jahn Teller (ver Figura 5) que conlleva la oxidación del centro metálico de Cu(I) a Cu(II), un ion de configuración electrónica d^9 , en el estado excitado.⁷ En este caso, el nuevo centro metálico de Cu(II) se encontraría coordinado al ligando (N[^]N) en su forma reducida. El cambio geométrico que se produce por inducción de luz favorece la accesibilidad de ligandos de coordinación o disolvente al centro metálico de Cu(II) más deficiente en electrones porque se produce la inhibición de la fosforescencia como consecuencia de la disminución drástica del tiempo de vida media del estado excitado.⁶

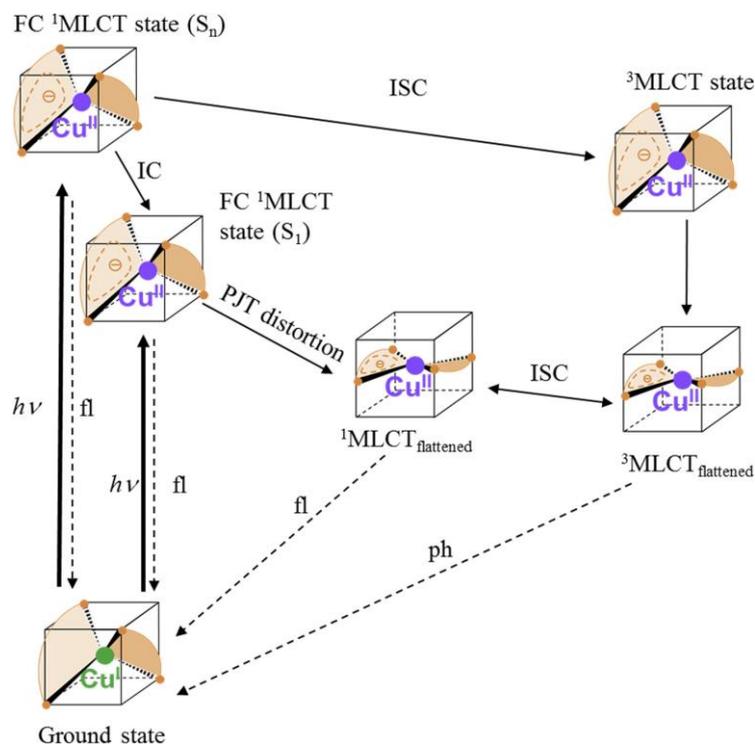


Figura 5. Cambios geométricos típicos de complejos de Cu(I) por excitación en las bandas de absorción MLCT. Los procesos de fluorescencia (fl) y fosforescencia (ph) se muestran como líneas discontinuas y los procesos en ausencia radiativa como líneas continuas (figura extraída de la referencia 8).

Para el caso de los complejos que presentan ligandos tipo fenantrolina, la adición de sustituyentes voluminosos a las posiciones 2' y 9' de dicho ligando inhibe la distorsión que ocurre en el estado excitado, favoreciendo la emisión fosforescente, así como el tiempo de vida media del estado excitado.⁷ Los cambios estructurales que puede sufrir el estado excitado se confirman por medio de los desplazamientos Stokes, indicativos de la presencia de bandas a longitudes de onda mayores en los espectros de emisión en comparación a los de absorción. Dichos desplazamientos son relativamente grandes en los complejos de Cu(I), que suelen exceder un intervalo de 150 nm entre los máximos de absorción y emisión.⁹

Las propiedades de estos complejos de Cu(I) pueden ser modificados con un diseño adecuado de los ligandos (P[^]P) y (N[^]N) que se coordinan al centro metálico. Un ligando

(P[^]P) que ha sido seleccionado para estos estudios es xantphos (ver Figura 6), ya que su ángulo de quelatación estabiliza la geometría de coordinación tetraédrica.²

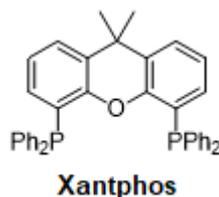


Figura 6. Ligando Xantphos.

El ligando difosfina, predominantemente, asegura la ocupación máxima de los sitios de coordinación y protege al sistema de ataques de moléculas o ligandos en el estado excitado. Una de las ventajas del empleo de estos ligandos tipo difosfina, voluminosas y rígidas, con ángulos de quelatación grandes es la obtención de propiedades fotofísicas como los tiempos de vida media más largos de los estados excitados triplete y un mayor rendimiento.¹⁰

Por otro lado, los estudios espectroscópicos revelan que la actividad fotofísica sólo se origina en el ligando (N[^]N) con coeficientes de extinción molares bajos.¹⁰ Los ligandos bipyridina sustituidos, por ejemplo, son capaces de controlar las propiedades luminiscentes de los complejos [Cu(N[^]N)(P[^]P)]⁺.² Cuando la sustitución de sustituyentes tipo metilo en la bipyridina tiene lugar en las posiciones 6 y 6' (ortosustitución), dichos grupos provocan un impedimento estérico que mejora la protección del núcleo de Cu y las propiedades de emisión de los complejos.⁹ La introducción de los sustituyentes con propiedades electrónicas diferentes al ligando de bipyridina hace posible la modificación de las propiedades fotoluminiscentes (rendimiento, color de emisión, tiempo de vida media del estado excitado...) de los complejos de Cu(I) que pueden ser analizados cuantitativamente por medio del parámetro de Hammet (σ_p).²

Las propiedades de absorción y de emisión que se han explicado con anterioridad, son una característica fundamental que han de presentar los complejos de Cu(I) para su empleo en estudios fotoluminiscentes.

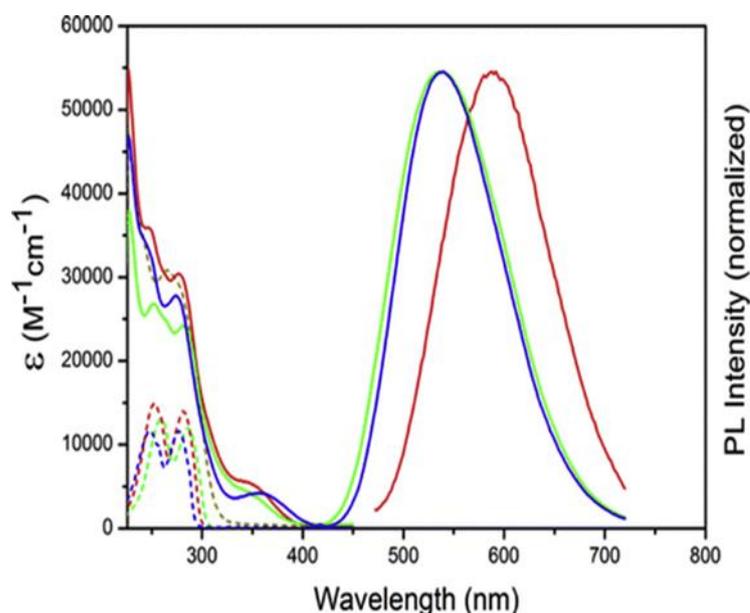


Figura 7. Espectros típicos de absorción (izquierda) y emisión (derecha) de los complejos de Cu(I) (figura extraída de la referencia 9).

Las características de absorción abarcan una banda intensa que se localiza en el rango de 275-330 nm, en las regiones de mayor energía, seguida de otra banda mucho menos intensa y más ancha centrada en torno a 380 nm, región de menor energía, en la mayoría de los casos. La banda de mayor energía corresponde a las transiciones electrónicas intraligando (IL) del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ y la de menor energía a la MLCT (ver Figura 7).²

En comparación a la absorción, el comportamiento de emisión de los complejos de Cu(I) que involucra a un estado excitado presenta un desplazamiento batocrómico en el máximo de emisión. Las propiedades de emisión de los complejos de Cu(I) pueden ser estudiados tanto en estado sólido, como en disolución. En este último caso se utilizan disolventes orgánicos desgasados, ya que en presencia de oxígeno puede inhibir las propiedades fotoluminiscentes de los compuestos de Cu(I). Dichas propiedades pueden ser estudiadas

tanto a temperatura ambiente, donde los complejos de Cu(I) no suelen ser fosforescentes en disolución, como a temperaturas bajas (77 K). Si los complejos presentan fosforescencia en disolución se confirma la presencia de una estructura tetraédrica rígida.^{2,8}

Todas estas propiedades detalladas de los compuestos de coordinación de Cu(I) han contribuido a su empleo y desarrollo en distintas aplicaciones:

Una de las áreas tecnológicas en las que se están empezando a emplear los complejos de Cu(I) fosforescentes que se han descrito, en detrimento de los de Ir(III), son los sensores ópticos de oxígeno. En la práctica, la intensidad de emisión del color disminuye a medida que aumenta la concentración de oxígeno a través de la inhibición del estado triplete T_1 . Sin embargo, solamente unos pocos ejemplos de Cu(I) han sido descritos hasta estas fechas y todos muestran un rendimiento mucho más pobre a los sensores basados en complejos del grupo metálico de platino, rodio e iridio.¹¹

Otra de las aplicaciones en las que la comunidad científica está realizando grandes esfuerzos en la rama de las tecnologías lumínicas son las celdas electroquímicas de emisión de luz (LECs). Son dispositivos de iluminación que contienen una película delgada en los que los complejos de Cu(I) son los componentes activos de manera que controlen el proceso de emisión de estos dispositivos.^{2,12,13}

Estos complejos de Cu(I) están también relacionados con la búsqueda de alternativas a los combustibles fósiles. Se calcula que la energía que llega a la tierra a partir de la luz solar sería más que suficiente (10000 veces superior, de hecho) a la necesaria para cubrir todas las necesidades del planeta. Sin embargo, es necesario desarrollar una tecnología para “capturarla”. A eso se le puede llamar fotosíntesis artificial. Hay dos maneras de hacerlo, de forma que la energía se use “al momento” (celdas solares) que solo funcionan “de día” o que se acumule a través de un sistema de almacenamiento de energía y se pueda usar de “noche”. Una de estas últimas es la reducción de agua inducida por luz para generar H_2 .¹³

La presencia de bandas de absorción intensas en el espectro visible es una propiedad valiosa en vista al uso de estos complejos para aplicaciones prácticas de la conversión de energía solar, tal y como se ha detallado con anterioridad. El desarrollo de los sensores basados en Cu aplicados para las celdas solares como sensores de color requiere buenas propiedades de absorción en el visible. Para lograr esta meta, hay estudios que se han realizado siguiendo una estrategia de síntesis de complejos heterolépticos estables que incorporan el ligando de bipyridina, ya que éste presenta una extensa conjugación π en la esfera de coordinación del metal.⁷

El uso de un combustible de hidrógeno que sea económico, en detrimento a los derivados del petróleo, ha sido un reto desde que se sugirió que el hidrógeno derivado de la ruptura del agua podría ser usado como combustible de transporte. Aunque la infraestructura para un sistema de energía de hidrógeno aún se encuentra en desarrollo, es previsible que, para que el hidrógeno tenga éxito como vector energético, éste sea producido de manera adecuada, económica y respetuosa respecto al medio ambiente, para lo cual es posible realizar una fotosíntesis artificial de manera que se pueda almacenar energía solar en forma de enlaces químicos de moléculas altamente energéticas, que son conocidas como combustibles solares.¹⁴

Uno de los métodos para la generación de hidrógeno, mediante la ruptura del agua, consiste en promover la reducción de sus protones de manera homogénea empleando sistemas de tres componentes que contienen fotosensibilizadores (PS) que pueden ser excitados por luz visible a través de la MLCT, catalizadores de reducción de agua (WRC) y un reductor de sacrificio (SR) que actúa como donador de electrones. Desde el comienzo de este campo de estudio en los años 70, la aplicación potencial de los complejos de Cu(I) (ver Figura 8) con ligandos tipo bipyridina como PSs ha sido menos estudiado en comparación a los complejos de Ir(III) y Ru(II) (ver Figura 3), a pesar de sus conocidas propiedades foto- y electroquímicas.¹³

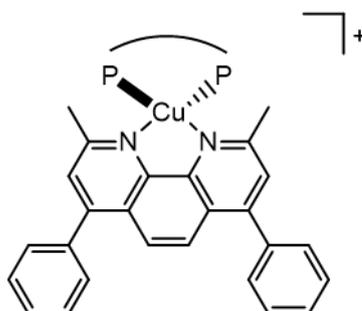


Figura 8. Modelo de los complejos de Cu(I) empleados como fotosensibilizadores.

En estudios recientes, se ha publicado la utilización con éxito de complejos heterolépticos de Cu(I) como PSs en sistemas fotocatalíticos de reducción de protones. Gracias al uso de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ como WRC, es posible reducir los protones del agua para la liberación de hidrógeno gaseoso. Estos sistemas han reducido eficientemente los protones provenientes del agua con mezclas de $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}/\text{TEA}$ donde TEA actúa como SR (ver Figura 9). Además, los complejos de Cu(I) han mostrado una correlación entre los tiempos de vida media del estado excitado MLCT y su eficiencia como fotosensibilizadores en estos sistemas.

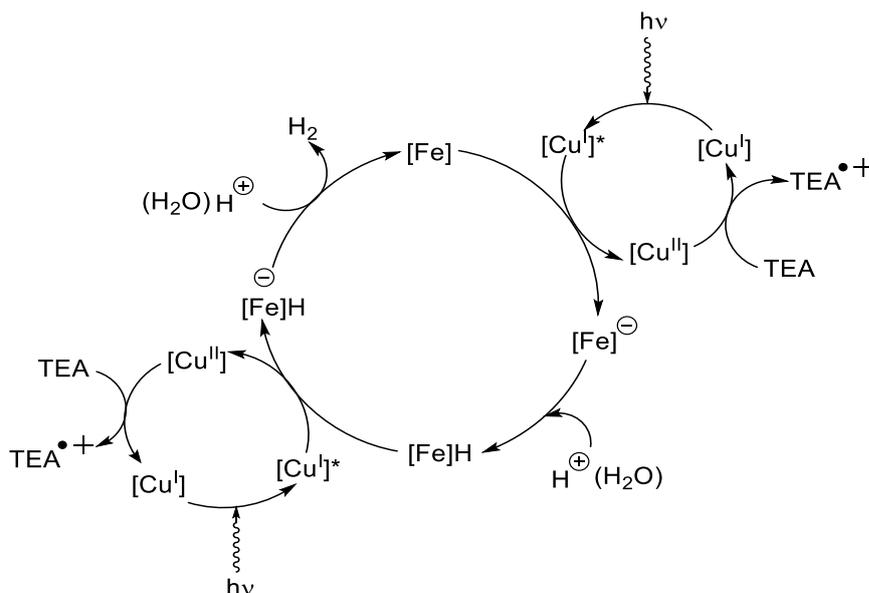


Figura 9. Ciclo catalítico de la reducción del agua por $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ y fotosensibilizadores de Cu(I).

3. OBJETIVOS

El trabajo presenta una serie de objetivos. El primero de ellos fue realizar la síntesis de varios complejos de Cu(I) tetracoordinados con ligandos tipo (N[^]N) (ver Figura 10) y (P[^]P) (ver Figura 11.) de manera de que se obtengan compuestos de geometría tetraédrica.

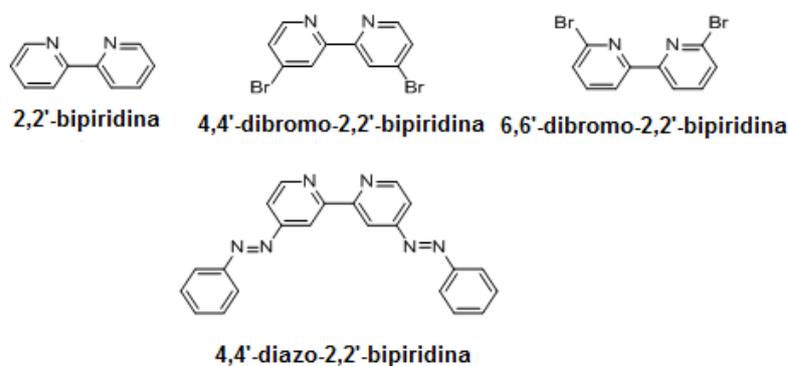


Figura 10. Ligandos tipo (N[^]N) empleados en este estudio.

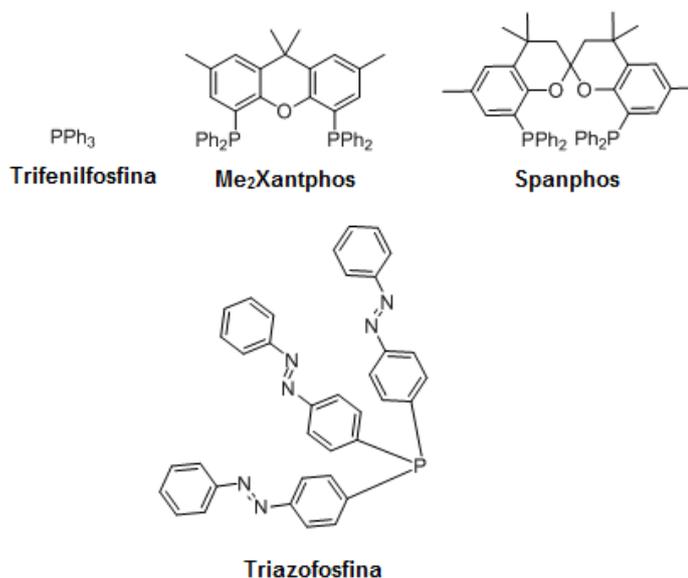


Figura 11. Ligandos tipo (P[^]P) empleados en este estudio.



Otro de los objetivos de este trabajo es el de estudiar experimentalmente las propiedades luminiscentes, de los complejos sintetizados, comparándolos con otros compuestos ya sintetizados, y determinar la influencia de los ligandos indicados en dichas propiedades. Un último objetivo es la aplicación de los compuestos en la reducción fotocatalítica del agua.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Síntesis y caracterización

Para este estudio se llevó a cabo la síntesis y caracterización de 5 compuestos (ver Figura 12) más la caracterización de un compuesto adicional que ya había disponible (ver Figura 13). Los compuestos se sintetizaron, siguiendo la metodología general descrita en la bibliografía para este tipo de compuesto⁹, partiendo del precursor de cobre conocido como tetrafluoroborato de tetrakis(acetonitrilo)cobre(I), $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$, que se hizo reaccionar con los ligandos tipo (N^N) (ver Figura 10) y (P^P) (ver Figura 11) que correspondan en cada caso. El disolvente empleado para la síntesis de los compuestos fue diclorometano (CH_2Cl_2) y los productos finales se obtuvieron de la forma de sales de BF_4 (ver Figura 14).

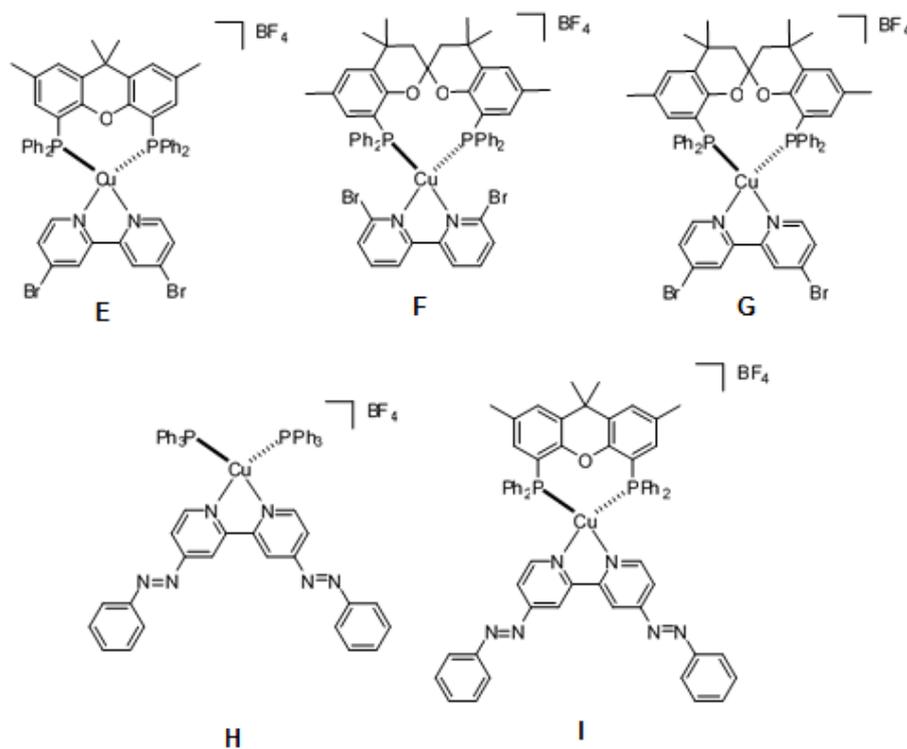


Figura 12. Compuestos sintetizados y caracterizados en este estudio.

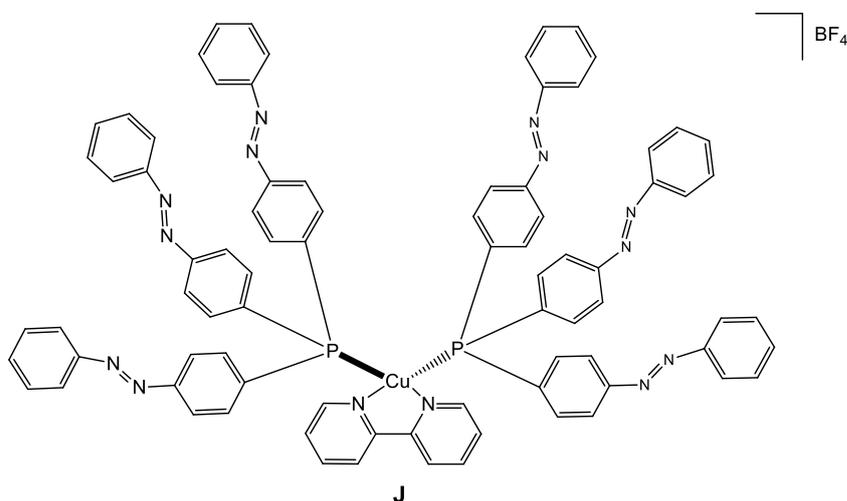


Figura 13. Compuesto adicional caracterizado en este estudio.

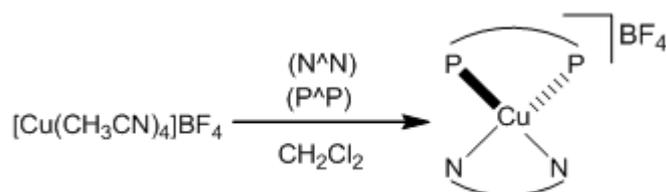


Figura 14. Síntesis general de los compuestos sintetizados.

Los compuestos **E**, **F**, **G** e **I** se sintetizaron partiendo del precursor de cobre con un equivalente de los ligandos (N^N) y (P^P) que correspondan para cada caso. La única diferencia que hubo durante la síntesis de estos compuestos fue el tiempo que se tardó en añadir el ligando tipo (N^N). En los compuestos **I** y **F**, ya que fueron los primeros que se sintetizaron, cronológicamente hablando, el ligando tipo (N^N) se hizo reaccionar directamente con el ligando tipo (P^P) en diclorometano, primero, para después añadir la mezcla, prácticamente, al instante a la disolución que se preparó del precursor de cobre. En el caso del compuesto **F** se encontró un problema durante su purificación, que se detalla más adelante, por lo que, revisando la literatura, se decidió modificar el momento de la adición del ligando tipo (N^N). Por ello, para los compuestos **E** y **G** se hizo reaccionar primero el precursor de cobre con el ligando tipo (P^P) durante 2 horas para después añadir el ligando tipo (N^N), tal y como se indica en la bibliografía.¹⁶ En el estudio que se detalla en la refe-

rencia 16 el tiempo de adición del ligando (N^N) se realizó a la media hora de haber puesto a reaccionar el ligando tipo (P^P) con el precursor de cobre correspondiente, pero para estos casos se decidió realizar la adición a las 2 horas para intentar asegurarnos una mejor estabilización del ligando tipo (P^P) al centro de cobre.

El compuesto **H** fue sintetizado de una forma similar a las anteriores, sólo que en este caso se emplearon dos equivalentes del ligando PPh₃ en vez de uno. Este compuesto fue de los primeros que se sintetizaron, por lo que se preparó una disolución del ligando (N^N), 4,4'-diazobenceno-2,2'-bipiridina con los dos equivalentes de PPh₃ en CH₂Cl₂ y después ésta se adicionó sobre una disolución del precursor de cobre también en CH₂Cl₂.

Para todos los casos, la reacción se dejó en agitación durante una noche y posteriormente se evaporó el disolvente para después, el sólido obtenido, purificarlo disolviéndolo en CH₂Cl₂ y precipitarlo con dietil éter (Et₂O).

A continuación, se detalla la caracterización de todos los compuestos sintetizados (más el adicional que se disponía), en orden cronológico:

Caracterización del compuesto I:

El compuesto **I** se obtuvo como un sólido de color marrón y con un rendimiento del 52%.

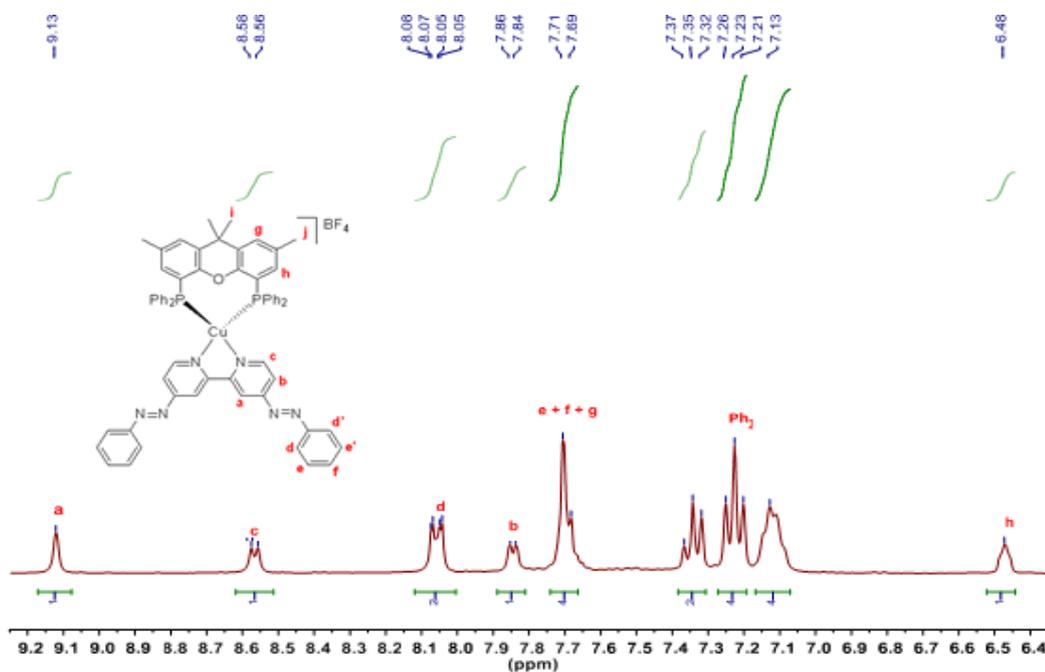


Figura 15. Zona aromática del espectro ^1H -RMN del compuesto I (300 MHz, acetona- d_6).

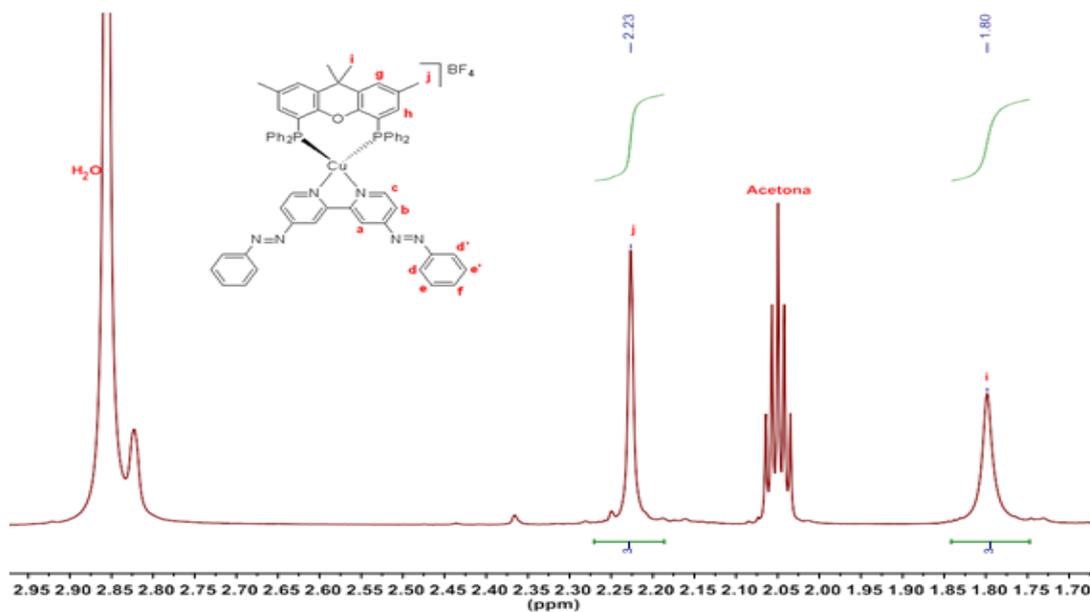


Figura 16. Zona alifática del espectro ^1H -RMN del compuesto I (300 MHz, acetona- d_6).

En la Figura 15. se puede apreciar que a campos más bajos se observan las señales de los protones correspondientes al anillo de la bipyridina, que aparecen como un singlete y dos dobletes. El singlete se sitúa a 9.13 ppm y los dobletes a 8.57 y 7.85 ppm, que se pudieron asignar gracias al COSY-RMN (véase parte experimental) de este compuesto. Entre estos dobletes se sitúa una señal de dos de los protones del anillo del azobenceno, que es un doblete localizado a 8.06 ppm. Los otros tres protones del azobenceno dan conjuntamente un multiplete como señal, que además están superpuestos con uno de los protones del anillo de Me₂Xantphos, que se sitúa en el rango 7.71-7.69 ppm. La señal del protón restante de Me₂Xantphos se puede encontrar en zonas de campo más altos (dentro de la zona aromática) a 6.48 ppm. Las señales más características se observan en el rango 7.37-7.13 ppm, donde se encuentran dos tripletes a 7.35 y 7.23 ppm y un multiplete en el rango 7.13-7.12 ppm, que corresponden a los protones de los fenilos de Me₂Xantphos, que también pudieron ser asignados gracias al COSY-RMN del compuesto.

En la Figura 16. se puede observar la zona alifática del espectro del compuesto I. Si se observa la estructura molecular del compuesto (ver Figura 13.), los únicos protones alifáticos que contiene la molécula son los correspondientes a los dos metilos del ligando Me₂Xantphos, siendo el metilo enlazado al átomo de carbono aromático el que se sitúa en zonas de campo más bajas. Ambas señales integran como un singlete.

Además, fue posible observar la estructura molecular de este compuesto gracias a los resultados que se obtuvieron en la difracción de rayos X, gracias a que se obtuvieron cristales para este compuesto por difusión de Et₂O en una disolución saturada del compuesto en CH₂Cl₂.

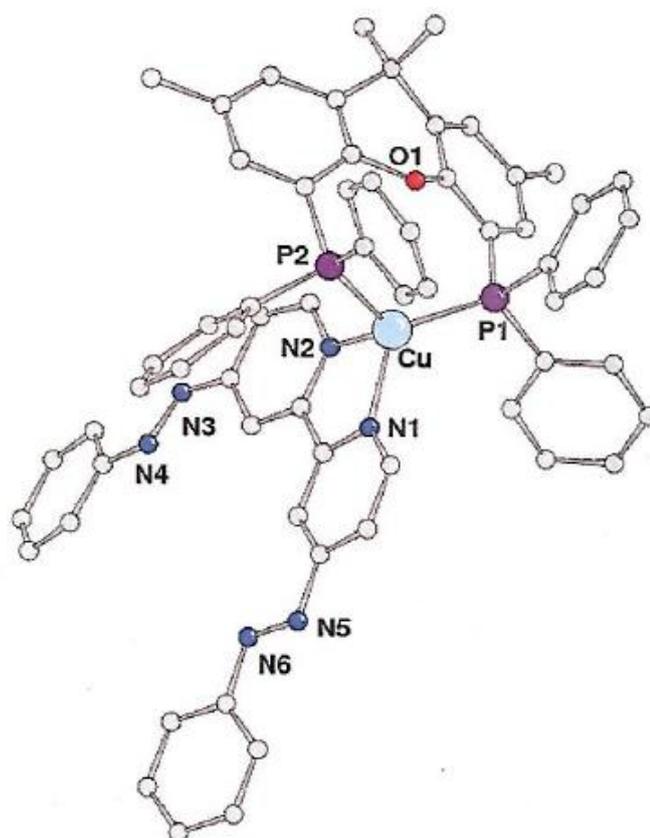


Figura 17. Representación estructural del compuesto **I** resuelta por difracción de Rayos X. En azul claro se indica el átomo de Cu, en azul oscuro los de N, en rojo el de O y en morado los de P. Los átomos de H y el anión BF_4 no se observan con claridad.

A la vista de la figura 17. se puede deducir que el compuesto sintetizado adopta una estructura tetraédrica distorsionada alrededor del átomo de Cu.

Caracterización del compuesto H:

El compuesto **H** se obtuvo como un sólido marrón-rojizo con un rendimiento del 48.6%.

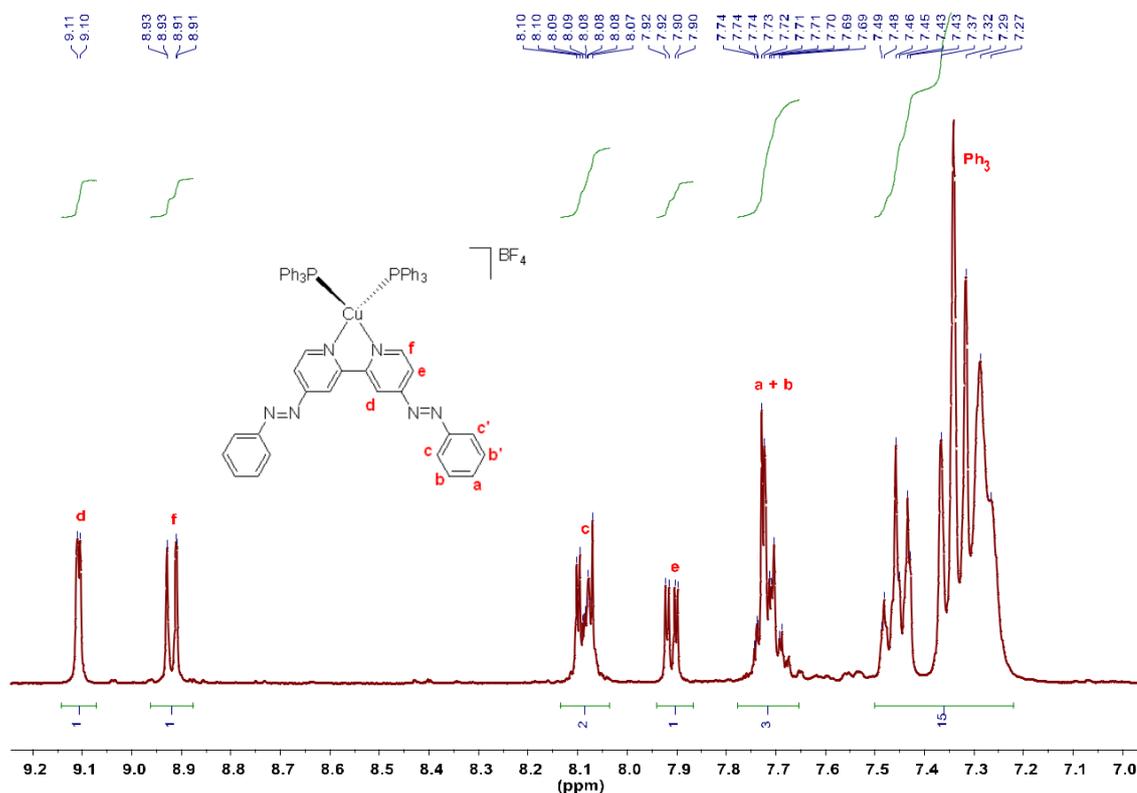


Figura 18. Zona aromática del espectro ^1H -RMN del compuesto **H** (300 MHz, acetona- d_6).

Como se puede observar en la Figura 18., en las zonas de campo más bajos se encuentran dos señales, un doblete y un doble doblete, a 9.11 ppm y 8.92 ppm, respectivamente, correspondientes a dos de los protones del anillo de la bipyridina, mientras que el tercero se observa como un doble doblete a 7.91 ppm. Entre los dos dobles dobletes de los protones de la bipyridina se sitúa un multiplete en el rango 8.10-8.07 ppm, correspondiente a dos protones del azobenceno. Los otros 3 protones dan lugar, conjuntamente, a una señal intensa en forma de multiplete en el rango 7.74-7.69 ppm. Las señales más características e intensas se localizan en el rango 7.49-7.27 ppm, que se corresponden con todos los protones de los tres fenilos de la trifenilfosfina

Al igual que el anterior compuesto, este compuesto también fue posible caracterizar las diferentes señales gracias al COSY-RMN (Véase parte experimental).

Caracterización del compuesto J:

Este compuesto ya se encontraba sintetizado (en la parte experimental puede verse como se sintetizó) pero fue necesario caracterizarlo para confirmar su identidad y pureza.

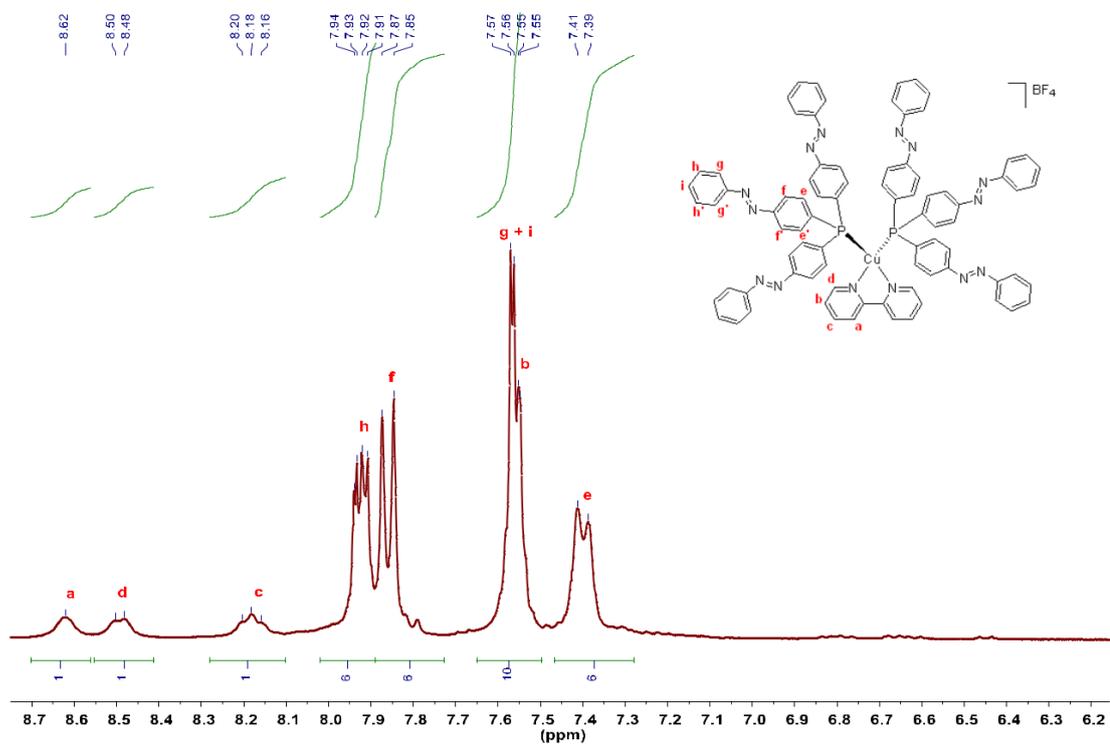


Figura 19. Zona aromática del espectro ^1H -RMN del compuesto J (300 MHz, CD_2Cl_2).

Como se puede ver en la Figura19., en las zonas de campo bajo se encuentran tres señales que corresponden a 3 de los 4 protones del anillo de la bipyridina. Se sitúa un singlete a 8.62 ppm, un doblete a 8.49 ppm y un triplete a 8.18 ppm. La otra señal del protón de la bipyridina se sitúa, a 7.55 ppm, superpuesta con dos de los protones del anillo más externo del azobenceno. Los protones del anillo del azobenceno enlazado al átomo de P se pueden localizar como sendos dobletes a 7.86 y 7.40 ppm. Los protones del anillo situados en la parte exterior de la molécula se observan como multipletes. Las señales de tres de los protones son los que se encuentran superpuestos con la del protón de la bipyridina que se indi-

cado anteriormente, en el rango de 7.57-7.55 ppm, y la de los dos protones restantes se encuentra 7.94-7.91 ppm.

Mediante el COSY-RMN fue también posible caracterizar con más precisión el compuesto, pero para hacerlo se analizaron por separado, los dos juegos de señales que se localizan prácticamente en conjunto en las zonas de campo más altas y las señales del anillo de la biperidina que se localizan en las zonas de campo más bajas (ver parte experimental).

A la vista del espectro ^1H -RMN se puede determinar que la estructura molecular del compuesto es la correcta.

Caracterización del compuesto F:

El compuesto **F** se obtuvo como un sólido naranja-rojizo con un rendimiento del 32.8%.

Se intentó la caracterización de este compuesto en acetona- d_6 , pero la muestra resultó ser completamente insoluble en este disolvente. Por esta razón se decidió analizar la pureza de este producto por RMN en CDCl_3 (ver Figura 20).

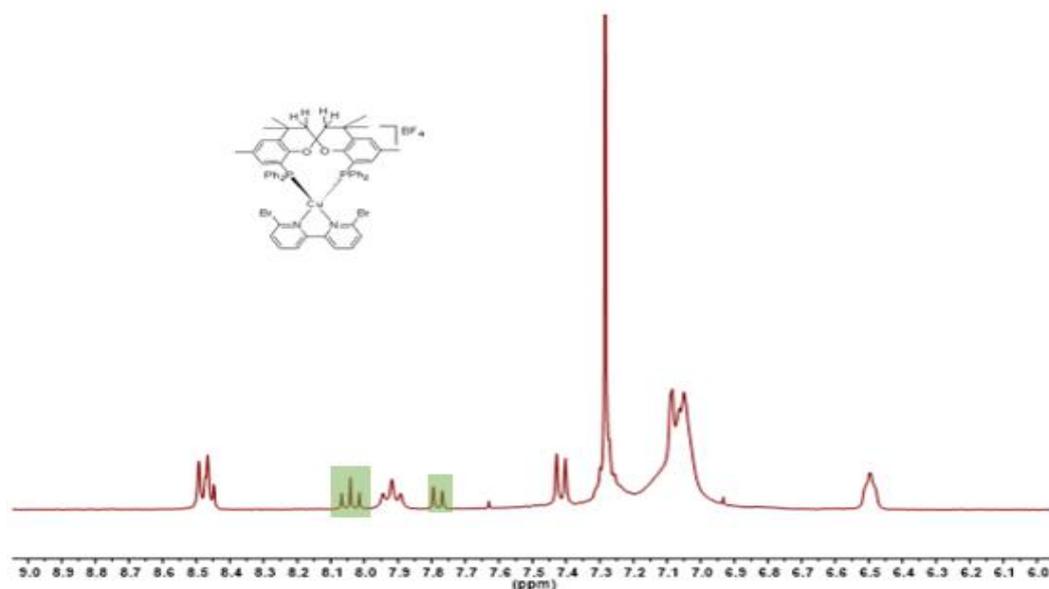


Figura 20. Zona aromática del espectro ¹H-RMN del compuesto **F** (300 MHz, CDCl₃). En verde, las señales debidas a la impureza.

A la vista del número de señales que aparecen en el espectro (más de las esperadas), se creyó que no teníamos el compuesto puro, y que tal vez el ligando 6,6'-dibromo,2,2'-bipiridina no había reaccionado completamente y que se encontraba presente como ligando libre. Sin embargo, al comparar este espectro con el del ligando libre, (ver Figura 21) se vio que las señales no coincidían exactamente con las de ligando libre, por lo que se llegó a la conclusión de que la muestra no presentaba ligando libre. Además, estudios anteriores con complejos que presentaban este ligando (Trabajo Fin de Grado de Goretta Galarraga Larreta) nos permitió concluir que en realidad la impureza presente se debe al complejo homoléptico de Cu(I) con dos ligandos bipiridina (ver Figura 22):

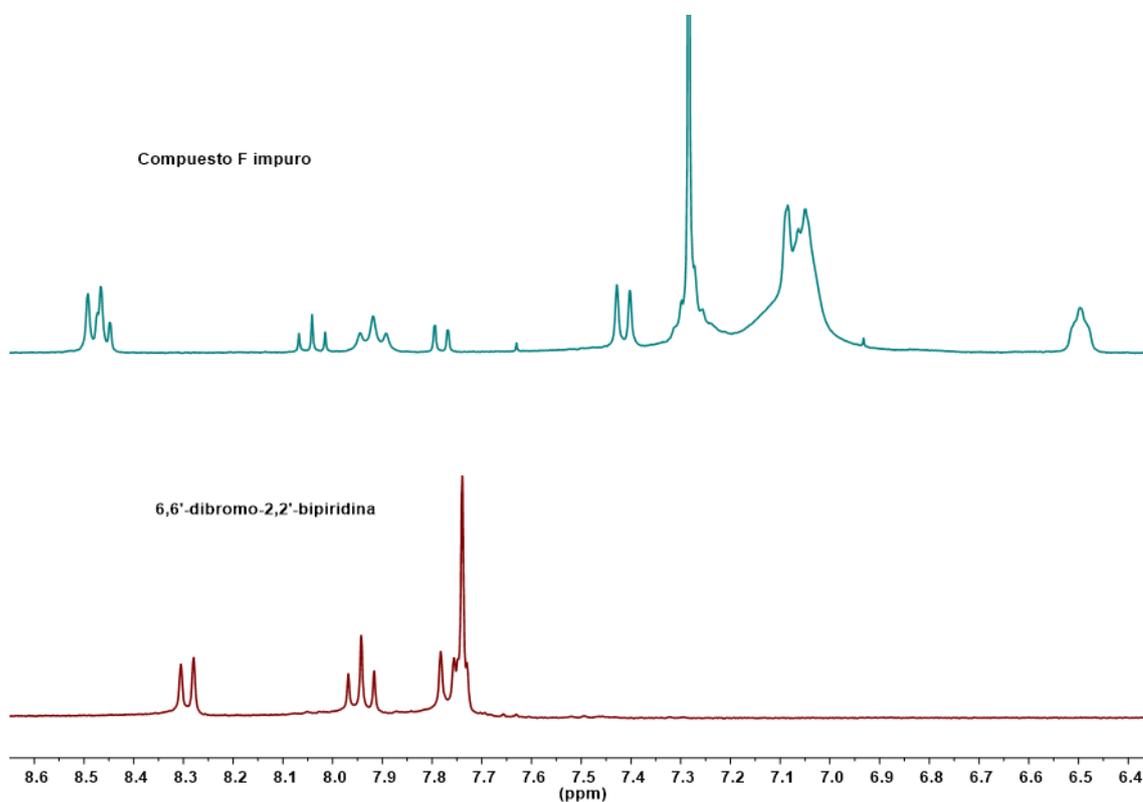


Figura 21. Zona aromática de los espectros ^1H -RMN del compuesto **F** impuro (azul) (300 MHz, CDCl_3) y ligando libre (rojo) (300 MHz, DMSO). Las señales marcadas en verde indican la impureza.

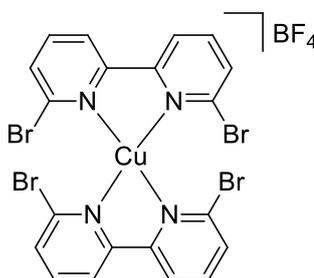


Figura 22. Complejo homoléptico de $[\text{Cu}(6,6\text{-dibromo-}2,2'\text{-bipiridina})_2]\text{BF}_4$.

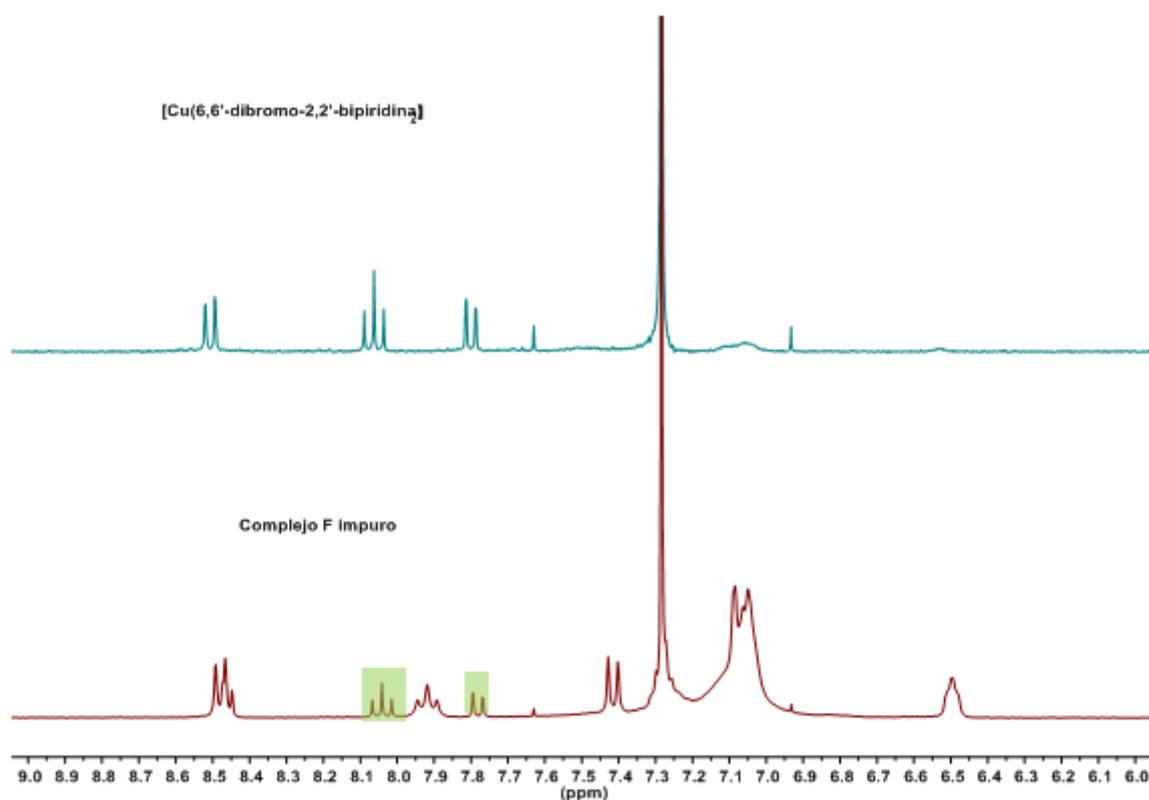


Figura 23. Zona aromática de los espectros ^1H -RMN del complejo homoléptico de $[\text{Cu}(6,6\text{-dibromo-}2,2'\text{-bipiridina})_2]\text{BF}_4$ (azul) y compuesto **F** impuro (rojo) (300 MHz, CDCl_3). Las señales en verde indican la impureza.

Como se observa en la Figura 23., las señales del complejo homoléptico coinciden con las del espectro del compuesto.

Por ello, se decidió purificar nuevamente el compuesto disolviéndolo con la mínima cantidad de CH_2Cl_2 y precipitándolo con Et_2O . Su espectro de RMN se muestra en la Figura 24.:

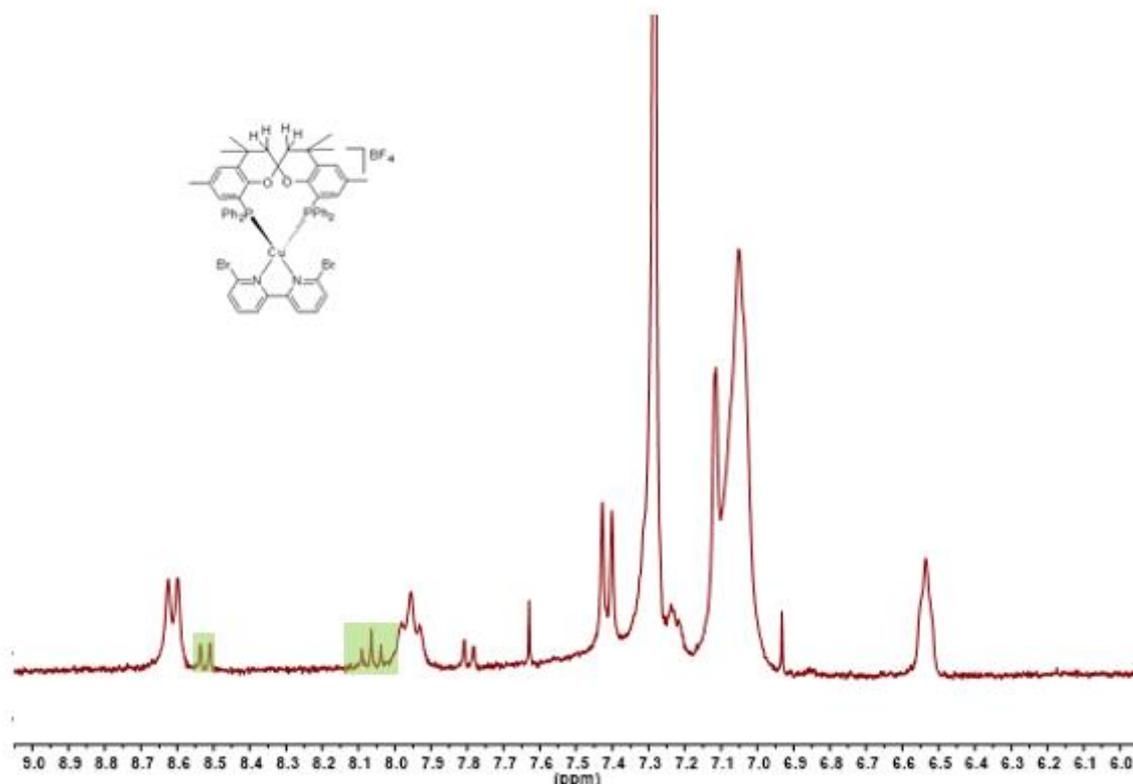


Figura 24. Zona aromática del espectro ^1H -RMN del compuesto **J** tras la repurificación (300 MHz, CDCl_3). En verde, las señales que indican la impureza.

Nuevamente, se volvió a obtener el compuesto con las impurezas del complejo homoléptico de Cu(I). Se decidió modificar el disolvente del análisis (ya que el compuesto no era muy soluble en CDCl_3 y eso podría hacer que los espectros no fuesen fiables en cuanto a la proporción de la impureza, tal y como se observó en el trabajo fin de grado de Goretta Galarraga). Por ello se decidió utilizar CD_2Cl_2 . Con este disolvente se obtuvo el espectro de la Figura 25. En este espectro también se observan las señales debidas a la impureza del compuesto homoléptico, aunque en una proporción mucho menor. A pesar de que en ese momento no se lograba entender por qué la muestra contenía impurezas de este compuesto, una búsqueda en la literatura permitió concluir que en disolución puede ocurrir una reacción de intercambio de ligando.¹⁶

Puesto que este era el mejor espectro del que disponíamos, es el que se utilizó para la caracterización del compuesto **F**.

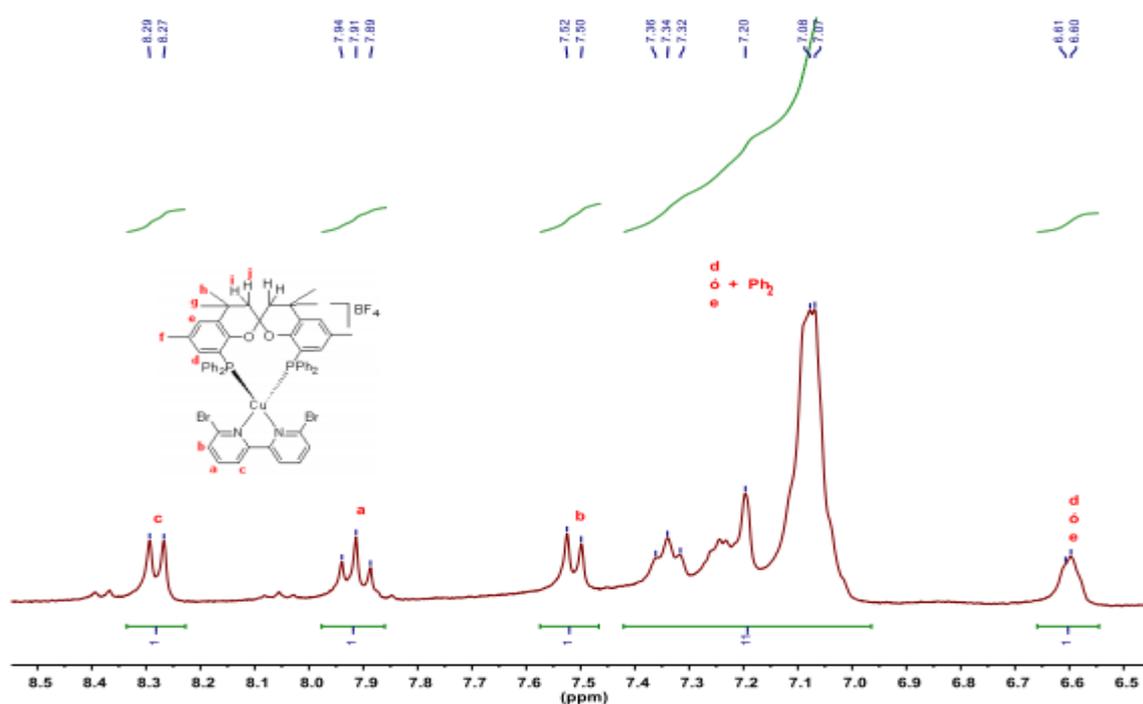


Figura 25. Zona aromática del espectro $^1\text{H-NMR}$ del compuesto **F** (300 MHz, CD_2Cl_2).

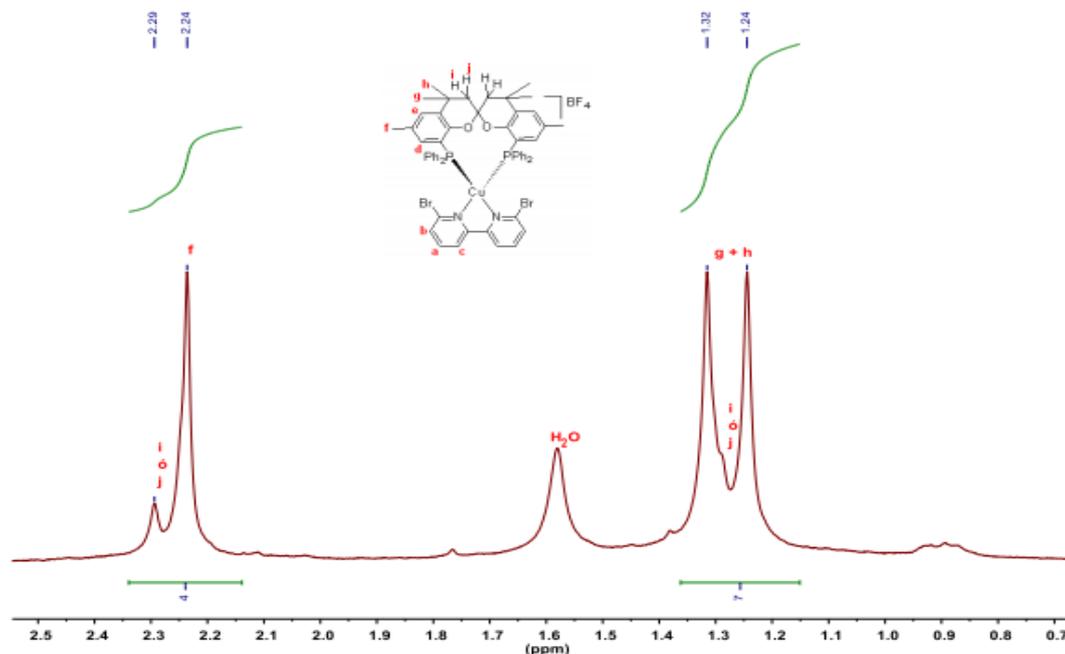


Figura 26. Zona alifática del espectro ^1H -RMN del compuesto **F** (300 MHz, CD_2Cl_2).

Como se puede ver en la Figura 25. en las zonas de campo más bajo se encuentran las tres señales que corresponden a los tres protones del anillo de la bipyridina. Dichas señales aparecen como dos dobletes, a 8.28 ppm y 7.51 ppm, y un triplete a 7.91 ppm. Después se puede apreciar un juego de tres señales, siendo la última de estas la más intensas, correspondiendo a los protones de los fenilos de spanphos y a uno de los protones, correspondiente también al ligando, aunque no se puede asignar con exactitud a cuál de los dos corresponde. El protón restante del ligando se localiza en las zonas de campo más alto, en la zona aromática del espectro, como un singlete a 6.61 ppm.

En cuanto a la parte alifática, lo más característico que se puede observar es que los dos protones correspondientes al átomo de carbono secundario, señalados como **i** y **j**, dan dos señales, tal y como se puede observar en el COSY-RMN del compuesto. Esto se debe a que dichos dos protones son diastereotópicos, por lo que los hace distinguibles en ^1H -RMN. Una de las señales, situada a 2.29 ppm como una señal poco intensa, se encuentra superpuesta con la señal de los protones del metilo enlazado al átomo de carbono aromático del

ligando, mientras que la otra se encuentra, igualmente superpuesta, pero en esta ocasión con la de los dos metilos de la parte alifática del ligando. Al encontrarse dichas dos señales superpuestas con el resto de las señales de los protones alifáticos, se asignan como multipletes.

Caracterización del compuesto E:

El compuesto **E** fue obtenido como un sólido marrón rojizo con un rendimiento del 54.9%.

Durante la síntesis de este compuesto encontramos un problema que hasta el día de hoy no nos ha sido posible resolver. Durante la reacción del compuesto, se formó un precipitado de color verde (cuando habitualmente estos compuestos permanecen en disolución durante el proceso de síntesis). Se decidió filtrar la disolución de manera de que se separara el sólido verde de la mezcla de reacción. La fase líquida separada del sólido se evaporó y tanto ésta como el sólido de color verde se analizaron mediante ^1H -RMN en CDCl_3 .

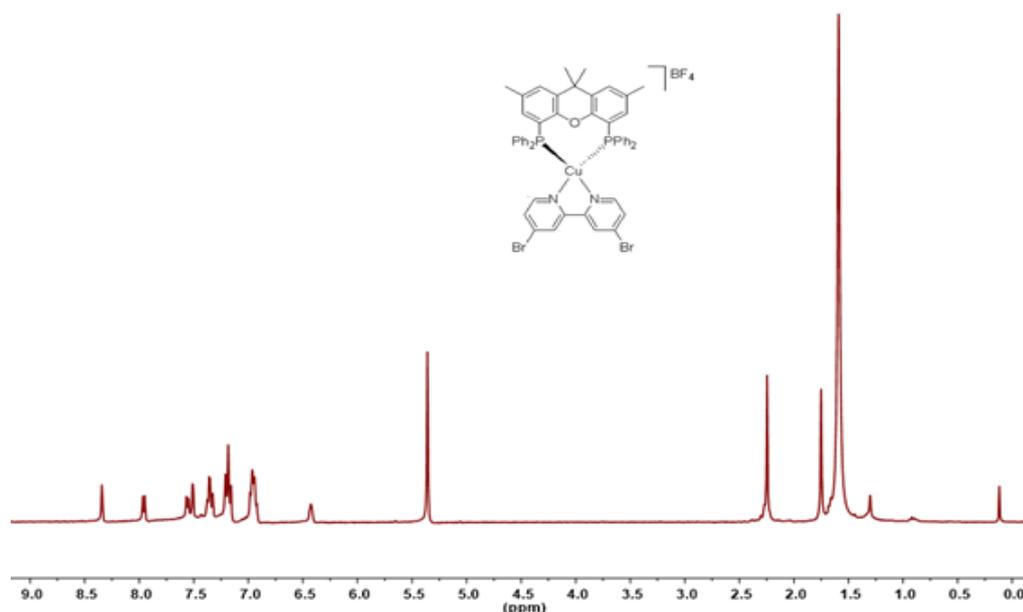


Figura 27. Espectro ^1H -RMN del compuesto **E** tras la nueva separación de éste de la fase sólida verde (300 MHz, CDCl_3).

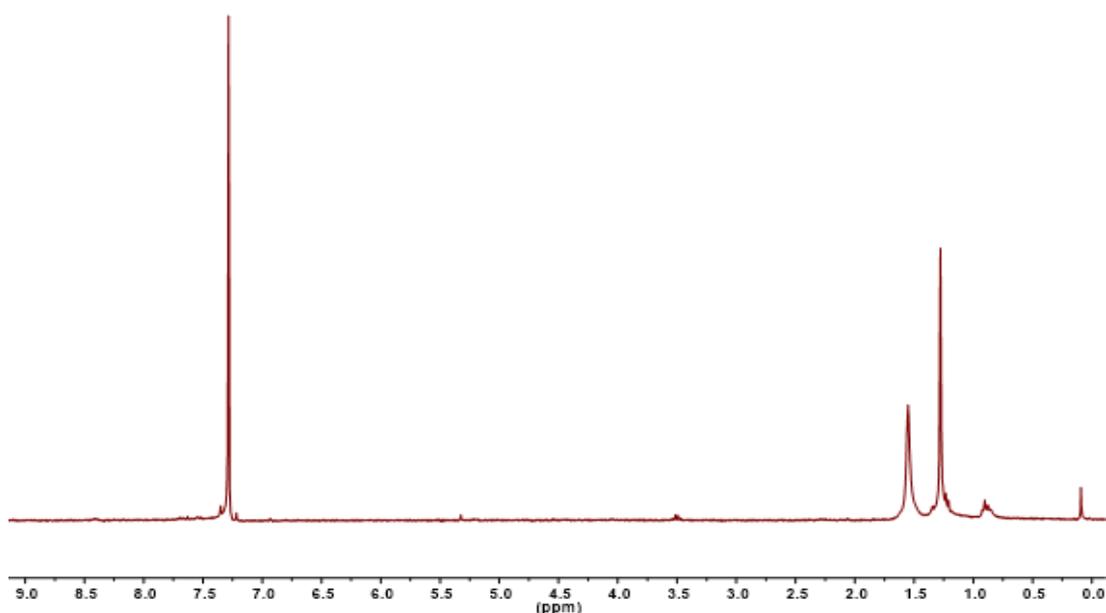


Figura 28. Espectro ^1H -RMN de la fase sólida verde (300 MHz, CDCl_3).

Si se observa el espectro de la Figura 27. (fase líquida), se puede pensar que el compuesto obtenido es el correcto. Por otro lado, el espectro del sólido verde obtenido muestra que se trata de un producto completamente insoluble en cloroformo.

El color verdoso de este sólido nos llevó a pensar que el centro metálico presente en la muestra en vez de corresponder a Cu(I) podía encontrarse oxidado a Cu(II) (muchas sales de Cu(II) presentan una tonalidad verdosa). Por esta razón se revisó el precursor de cobre empleado para ver si se encontraba oxidado y se observó que tenía un aspecto de color azul-verdoso, que podía ser debido a su oxidación.

Llegado un precursor nuevo se volvió a realizar la síntesis de la muestra de la misma manera, tal y como se ha detallado con anterioridad. En esta ocasión no pareció formarse el sólido de color verde, pero cuando se evaporó la disolución de la mezcla de reacción, y se analizó una muestra en CDCl_3 mediante ^1H -RMN (ver Figura 29.) al recoger el tubo se observó la formación del precipitado de color verde.

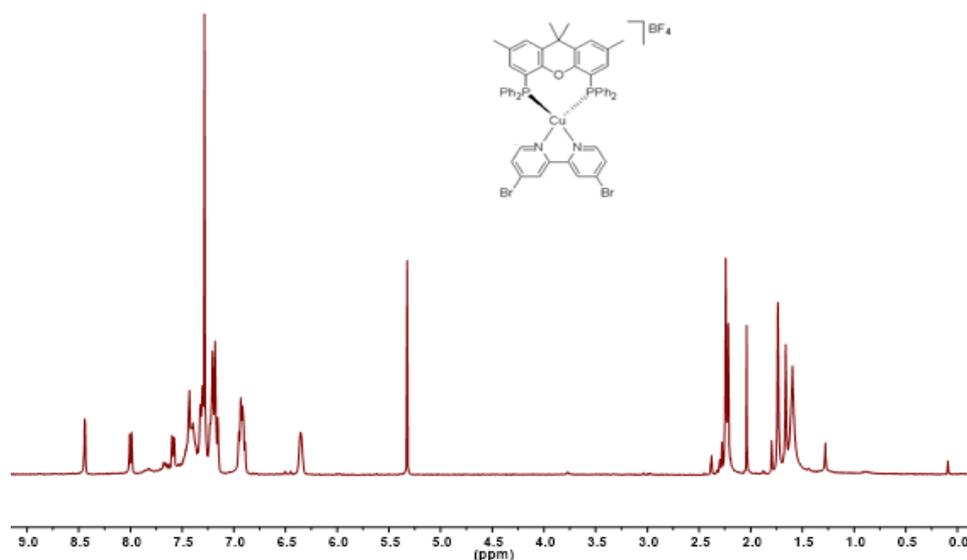


Figura 29. Espectro ^1H -RMN del compuesto **E** sintetizado a partir del nuevo precursor de cobre (300 MHz, CDCl_3).

Por lo tanto, al encontrar el mismo problema, incluso con el nuevo precursor, se decidió purificar el sólido obtenido y dar por válido el compuesto, ya que por ^1H -RMN parece observarse el compuesto correcto. Una vez purificado el compuesto se realizó un nuevo espectro ^1H -RMN (ver Figura 30.), pero en esta ocasión en CD_2Cl_2 debido a los problemas que ocasionaba el cloroformo. Hasta el día del proceso de redacción de este manuscrito, se están esperando a obtener resultados de la difracción de rayos X y de masa exacta - m/z con los cuales podría ser posible deducir si el compuesto sintetizado presenta un centro metálico de Cu(I) o de Cu(II) .

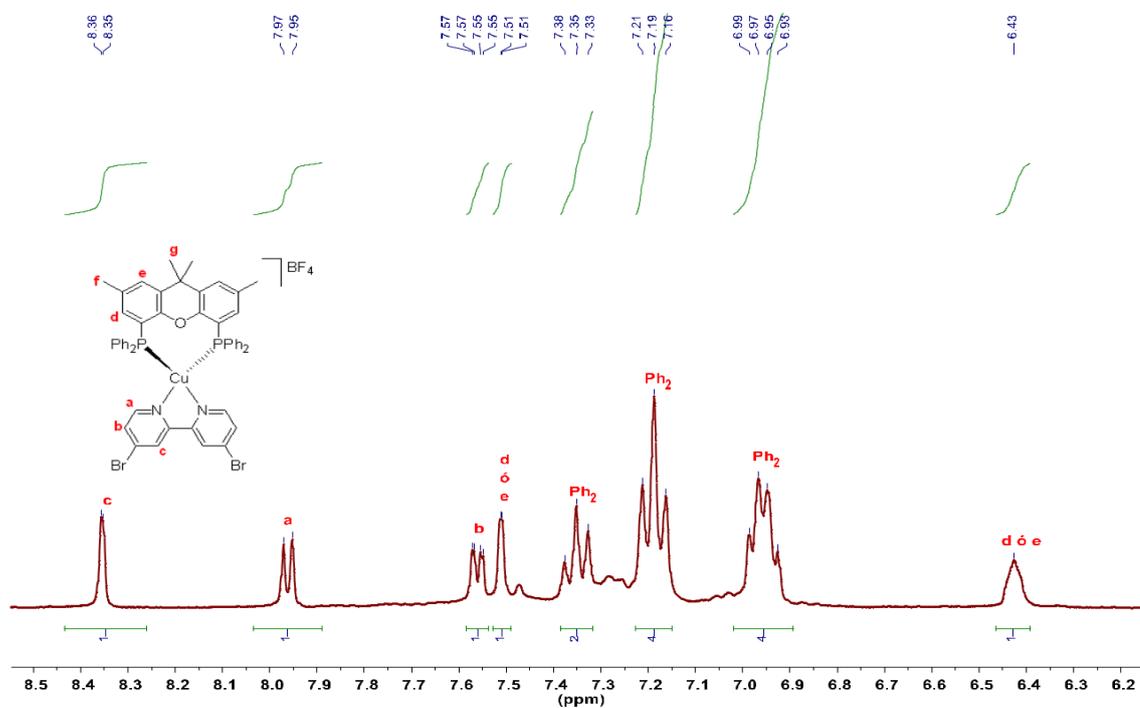


Figura 30. Zona aromática del espectro ^1H -RMN del compuesto E (300 MHz, CD_2Cl_2).

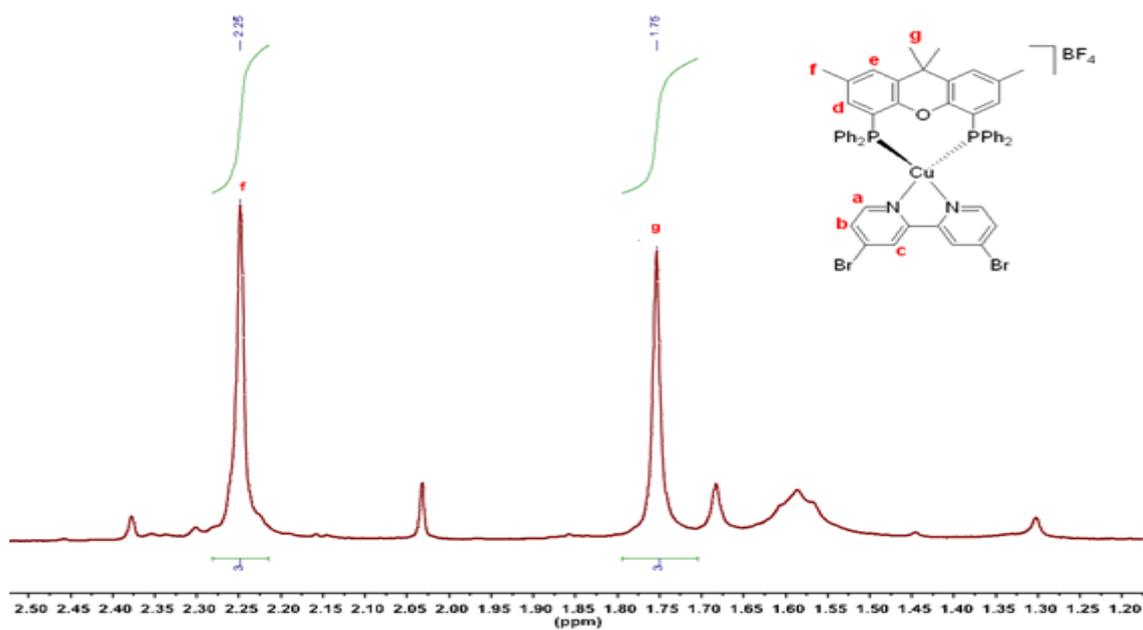


Figura 31. Zona alifática del espectro ^1H -RMN del compuesto E (300 MHz, CD_2Cl_2).

A la vista de la Figura 30. se puede observar como en las zonas de campo más bajo se localizan las tres señales de los protones correspondientes al anillo de la biperidina. El primero de ellos se localiza a 8.36 ppm como un singlete, el segundo a 7.96 ppm como un doblete y el tercero a 7.56 ppm como un doblete. Justo al lado, a 7.51 ppm, de esta última señal del protón de la biperidina se localiza un singlete debido a uno de los protones del anillo del ligando Me₂Xantphos, mientras que la otra señal aparece en la zona de campo más alto de la zona aromática como un singlete ancho a 6.43 ppm. Dichas señales no pueden asignarse con exactitud con el protón correspondiente. Finalmente, en el rango de 7.51-6.96 ppm se observan las señales más características correspondientes a los protones de los dos fenilos. Se obtienen tres señales como tripletes, a 7.35, 7.19 y 6.96 ppm.

En la zona alifática se encuentran las dos señales singletes de los protones de los dos metilos de Me₂Xanphos, siendo la señal enlazada al carbono aromática la que se sitúa en zonas de campo más bajos.

Caracterización del compuesto G:

El compuesto **G** fue obtenido como un sólido de color marrón-rojizo y con un rendimiento del 60.6%.

Como se muestra en la Figura 32., en las zonas más bajas de campo se observan las señales correspondientes a los protones del anillo de la biperidina. La primera señal de todas corresponde a un singlete situado a 8.39 ppm, seguido de un doblete situado a 7.82 ppm y finalmente, a 7.34 ppm, un doblete. Cerca de esta última señal aparece un triplete a 7.27 ppm debido a cuatro de los protones de los fenilos del ligando spanphos. Después se observa un singlete a 7.15 ppm, correspondiente a uno de los protones del anillo de spanphos seguido de un multiplete en el rango 7.08-7.04 ppm correspondiente al resto de protones de los fenilos del ligando. Por último, a 6.41 ppm, en la zona de campo más alto de la región aromática, se observa la señal singlete derivada del segundo protón del anillo de spanphos.

En cuanto a la zona alifática, se encuentran a 2.31 y 1.35 ppm las señales debidas a los protones diastereotópicos presentes en el carbono secundario de spanphos. El resto de las señales corresponden a los protones de los dos metilos del ligando. Dichas señales aparecen a 2.18, para los protones del metilo enlazado al carbono aromático y 1.30 ppm, para los protones de los dos metilos enlazados al carbono alifático del ligando. Nótese que esta última señal integra por el doble de protones correspondientes, posiblemente a una contaminación de Hexano en el tubo de RMN.

Al igual que en el compuesto **E**, en este compuesto, tras la recogida del tubo y su análisis por ^1H -RMN, se observó que también presentaba la fase sólida verde, aunque lo curioso en esta ocasión es que el análisis de ^1H -RMN se hizo con CD_2Cl_2 . Como en el anterior caso, se sigue esperando resultados de la difracción de rayos X y masa exacta - m/z para comprobar el estado de oxidación del centro metálico. Mientras tanto se da como bueno el producto sintetizado.

A modo de conclusión, se puede señalar que la dificultad de la síntesis de los complejos de Cu(I) se modifica en función del ligando tipo ($\text{N}^{\wedge}\text{N}$). Los compuestos sintetizados con el ligando 4,4'-diazobenceno-2,2'-biperidina son relativamente sencillos, el sintetizado a

partir del 6,6'-dibromo-2,2'-bipiridina no es que se pueda considerar difícil, pero implica tener en cuenta la situación que tiene el compuesto en disolución, y que los sintetizados a partir del 4,4'-bromo-2,2'-bipiridina son mucho más difíciles, e incluso que todavía no se ha podido demostrar el problema, por la formación de la fase sólida de color verde.

Los ligandos tipo (P[^]P), en cambio, no parece que den problema alguno en la síntesis.

4.2. Estudio de las propiedades de emisión y absorción

Es importante resaltar que el estudio de los compuestos **E** y **G** se realizan considerando que los compuestos obtenidos presentan la estructura molecular deseada, a la espera de obtener los estudios que dictaminarán la estructura real.

Se estudiaron las propiedades tanto de absorción, como de emisión de 10 compuestos (**A-J**), que son los cinco compuestos sintetizados en este trabajo, el compuesto adicional caracterizado, y cuatro compuestos (ver Figura 34.) que fueron sintetizados por Goretti Galarraga, para su trabajo de fin de grado, que presentaban todos los ligandos tipo (N[^]N) y tipo (P[^]P) que se han detallado durante este manuscrito. Todos los compuestos fueron medidos en estado sólido en los estudios de emisión y en disolución en los estudios de absorción, y en función de los resultados que se obtuvieron en el primero de ellos se procedió al estudio de emisión en disolución de algunos compuestos disponibles.

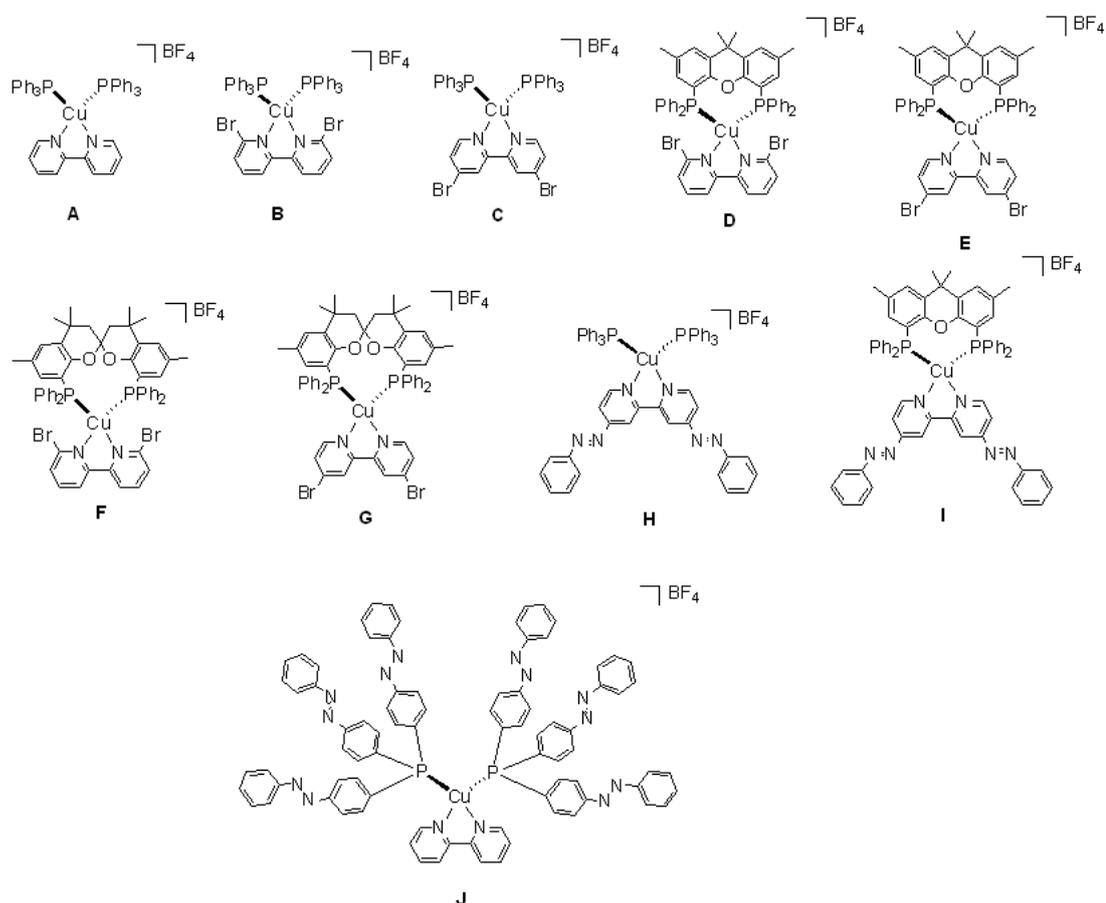


Figura 34. Compuestos analizados en los estudios de absorción y emisión

Estudio experimental:

En primer lugar, se midieron los espectros de emisión de todos los compuestos en estado sólido. Para ello, se hizo una primera revisión de la literatura para comprobar cuál es la longitud de onda aproximada a la que emitían los compuestos con los ligandos tipo presentes, por la cual se determinó que emitían a valores cercanos a 550 nm^{2,5,8,9,12,14}. Por ello, para todos los compuestos se realizaron primero los espectros de excitación correspondientes fijando la emisión a una longitud de onda de 550 nm. En general, se obtuvieron excitaciones a 275, 325, 350 y 405 nm, los cuales fueron aplicados como longitudes de onda de excitación para la medida de la emisión de los sólidos. En todos los casos, se obtenían la emisión a los valores de ondas próximos al esperado, pero se detallarán los obtenidos en la

excitación a 350 nm ya que fue la longitud de onda con la que se obtuvieron mejores resultados de emisión. Después se midieron en disolución los espectros de absorción de todos los compuestos, y los de emisión de los complejos que se obtuvieron resultados satisfactorios de emisión en estado sólido, empleando CH_2Cl_2 como disolvente, con una concentración de $2.5 \cdot 10^{-5}$ M para todos los casos. Para el caso de la medida de la emisión de los complejos las longitudes de onda las dictaminaron los máximos de absorbancia de los espectros UV-Vis obtenidos. Todos los resultados, en conjunto, pueden observarse en la Figura 35.:

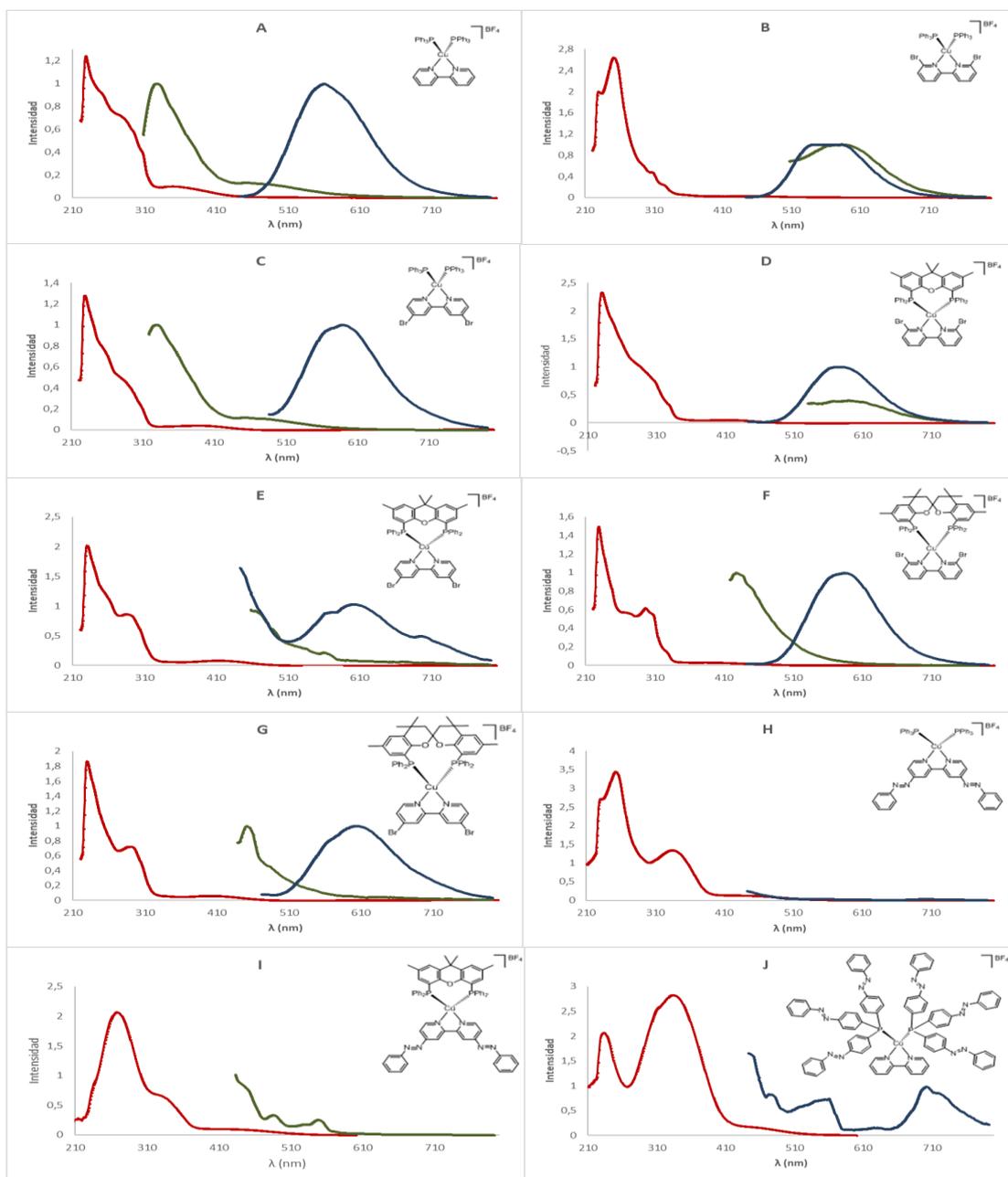


Figura 35. Espectros de absorción y emisión de los compuestos A-J. En rojo y verde, respectivamente, los espectros de absorción y emisión en disolución de CH_2Cl_2 ($2.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$). En azul los espectros de emisión en estado sólido.



A continuación, se detallan los resultados que obtuvimos para todos los compuestos:

Tabla 1.: Resultados obtenidos en las medidas estudiadas.

| Compuesto | Absorción (nm) [$\epsilon \cdot 10^5 \text{ M} \cdot \text{cm}^{-1}$] ^a | λ_{em} sólido (nm) [λ_{exc} (nm)] ^b (Intensidad, a.u.) ^c | λ_{em} disolución (nm) [λ_{exc} (nm)] ^{a,b} (Intensidad, a.u.) ^c |
|-----------|---|---|---|
| A | 228 [0.4972], 275 [0.2904], 349 [0.0408] | 561 [350] (232) | 451 [275] (126) |
| B | 229 [0.8012], 252 [1.0568], 307 [0.1932], 456 [0.0148] | 561 [350] (>1000) | 583 [294] (52) |
| C | 228 [0.5116], 277 [0.2028], 387 [0.0172] | 589 [350] (37) | 452 [277] (100) |
| D | 230 [0.9324], 271 [0.464], 308 [0.2928], 411 [0.024] | 573 [350] (182) | 588 [411] (4) 465 [411] (9) |
| E | 229 [0.8028], 284 [0.3544], 413 [0.0328] | 602 [350] (5) | 560 [413] (1) |
| F | 228 [0.5984], 296 [0.2476], 383 [0.0132] | 584 [350] (136) | 428 [383] (36) |
| G | 229 [0.7472], 290 [0.2892], 401 [0.0244] | 605 [350] (19) | 452 [401] (11) |
| H | 252 [1.3784], 334 [0.5348], 441 [0.0524] | 549 [350] (1) | - |
| I | 267 [0.8284], 332 [0.2596], 430 [0.0388] | - | - |
| J | 233 [0.8288], 332 [1.1308], 440 [0.0728] | 561 [350] (1) | - |

- Muestras desgasadas de disoluciones $2.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ en CH_2Cl_2 .
- Los espectros de emisión se han registrado con las rendijas a 5 nm y un voltaje de 500 V para los sólidos y con las rendijas a 5 nm y un voltaje a 800 V para las disoluciones.
- au: "Absorption units"

A la vista de la Figura 35. y los resultados indicados en la Tabla 1. se puede ver como todos los complejos presentan tres bandas significativas de absorción (los complejos **B** y **D** dan 4 bandas). De dichas bandas es importante destacar la menos intensa de todas, que se

sitúa en el rango visible, que corresponde a transiciones de tipo MLCT. Las que se observan en las zonas cercanas a la región UV, tienen que ver con las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ debidas a la presencia de los enlaces π que se localizan en los anillos aromáticos de los ligandos. En cuanto a los espectros de emisión en estado sólido obtenidos, todos los compuestos, salvo los que presentan el grupo azobenceno, emiten a longitudes de onda en el rango de 549-605 nm, que se consideran resultados positivos, indicando una emisión de los compuestos en los colores amarillos-anaranjados (ver Figura 36.). En cuanto a los espectros de emisión en disolución, se analizaron los compuestos **A-G**, el único resultado prometedor obtenido fue con el compuesto **B**, en cuanto a intensidad y longitud de onda de la emisión se refiere, ya que en el compuesto **D** se observa una mínima emisión de en la longitud de onda deseada. En el resto de los compuestos se puede observar como hay emisión residual a longitudes de onda inferiores que se atribuyen al disolvente.



Figura 36. Espectro visible de luz.

A partir de los valores de la banda de absorción situada en la región visible y los espectros de emisión obtenidos en estado sólido, fue posible calcular la diferencia singlete-triplete (S_0-T_1) y la variación Stokes de los complejos:

Tabla 2. Valores de la variación de Stokes y diferencia singlete-triplete calculadas según la banda de absorción de la zona visible y el espectro de emisión de los complejos en estado sólido.

| Compuesto | Absorción (nm) | λ_{em} sólido (nm) | Variación Stokes (eV) | Diferencia singlete-triplete (eV) |
|-----------|----------------|----------------------------|-----------------------|-----------------------------------|
| A | 349 | 561 | 1.3425 | 0.22707 |
| B | 456 | 561 | 0.50889 | 0.31307 |
| C | 387 | 589 | 1.09874 | 0.26701 |
| D | 411 | 573 | 0.85288 | 0.02837 |
| E | 413 | 602 | 0.9425 | 0.25365 |
| F | 383 | 584 | 1.11417 | 0.34181 |
| G | 401 | 605 | 0.96732 | 0.34774 |
| H | 441 | 549 | 0.55307 | 0.23898 |
| I | 430 | - | - | - |
| J | 440 | 561 | 0.60776 | 0.15913 |

Para el caso de los compuestos **A, B, C y D** es posible realizar una comparación de los resultados con los que obtuvo Goretta Galarraga:

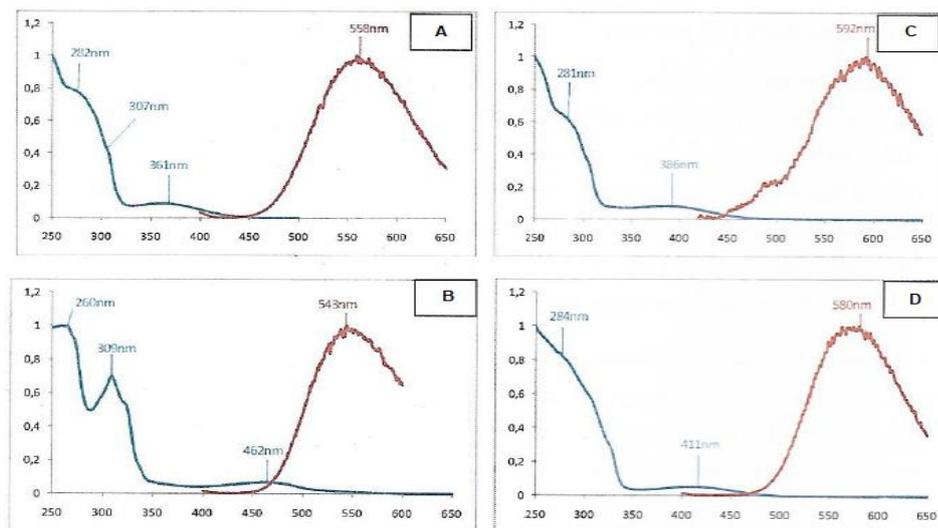


Figura 37. Espectros de absorción en disolución de CH_2Cl_2 (azul) y emisión en estado sólido (rojo) obtenidos por Goretta Galarraga para los compuestos **A-D** ($4.8 \cdot 10^{-5}$ M para A-C y $1.2 \cdot 10^{-5}$ M en el caso de D).

En cuanto al espectro de absorción, los resultados que se obtienen son prácticamente idénticos, salvo que en el caso del complejo **A** que, en mi caso, se obtiene una banda menos y del complejo **D** donde se obtiene una banda más (Nótese que en los espectros de absorción que se observan en la Figura 37. no se aprecian las bandas que, en mi caso, se obtienen a 228-230 nm debido a que dichos espectros se cortan a 250 nm). Los resultados de emisión en estado sólido de los complejos se encuentran en el mismo rango que los que se han obtenido para este estudio, y se obtienen resultados prácticamente idénticos.

A continuación, se analizan los resultados obtenidos en los diferentes estudios, por separado:

Estudio de emisión en estado sólido:

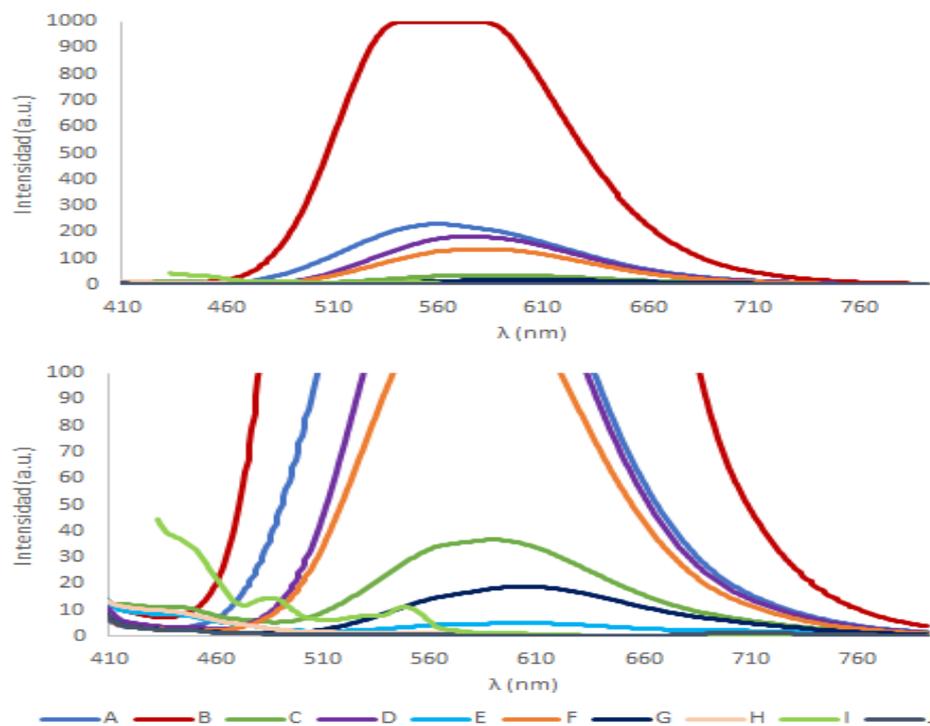


Figura 38. Espectros de emisión en estado sólido de los compuestos **A-J** sin normalizar (medidas realizadas con las rendijas a 5 nm y 500 V). En la parte inferior se muestra una ampliación para distinguir el orden relativo de los compuestos menos luminiscentes.

De esta figura podemos deducir que la intensidad de emisión sigue el orden **B >> A > D > F > C > G > E > H, I y J** (estos últimos tres no emiten en sólido).

A continuación, se muestra una comparativa de los espectros de emisión en sólido normalizada para apreciar de forma visual la longitud de onda de emisión de cada compuesto:

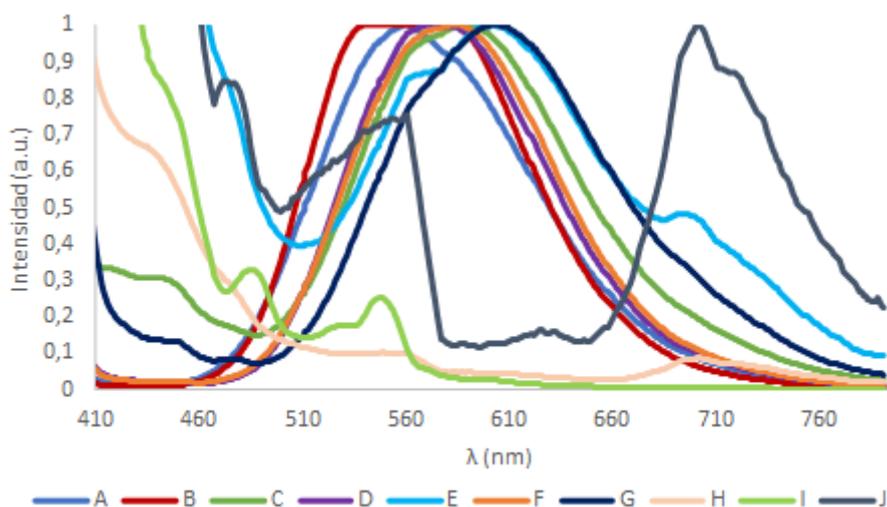


Figura 39. Espectros de emisión en estado sólido de los compuestos A-J normalizados

Viendo este espectro queda claro que **H, I y J** no emiten y que lo que estamos viendo es “ruido”. Por eso, y para una mayor simplicidad de la figura, se eliminan los espectros correspondientes a estos compuestos:

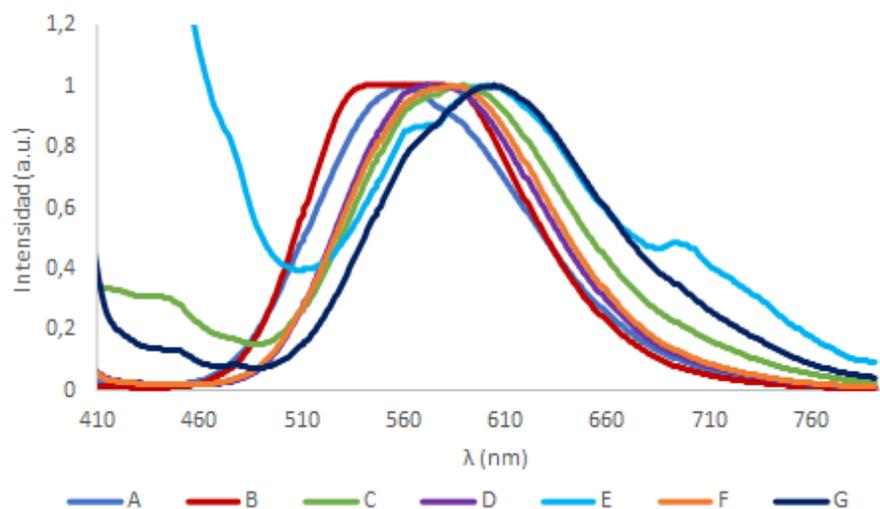


Figura 40. Espectros de emisión en estado sólido de los compuestos **A–G** normalizados

De los valores de la posición del máximo de emisión podemos deducir el siguiente orden relativo:

G (605 nm) > **E** (602 nm) > **C** (589 nm) > **F** (584 nm) > **D** (573 nm) > **B = A** (561 nm).

Analizando estos resultados podemos concluir que:

- La presencia del ligando 4,4'-diazobenceno-2,2'-bipiridina o tris(azobenceno)fosfina inhibe la emisión en estado sólido como consecuencia de la presencia del grupo azobenceno.
- Si se comparan los compuestos que contienen la misma fosfina se puede ver que la intensidad de la emisión sigue la siguiente pauta: (**B** > **A** > **C**; **D** > **E**; **F** > **G**). Esto nos permite concluir que la presencia de grupos bromo en las posiciones 6,6' de la bipiridina produce un aumento en la intensidad de la emisión. Probablemente esto se deba a que estos grupos evitan la desactivación del estado triplete excitado mediante un bloqueo de la geometría tetraédrica, similar a la del compuesto en su estado fundamental.

- Haciendo el mismo tipo de comparación para la posición de la emisión (energía) es posible observar la siguiente pauta: **B = A > C; D > E; F > G**. Estos datos nos permiten concluir que la presencia de grupos bromo en las posiciones 6,6' de la bipyridina produce un aumento en la distancia HOMO-LUMO, que se refleja en un aumento en la energía de la irradiación.
- Si se intenta hacer la misma comparativa para los compuestos que tienen la misma bipyridina y estudiar, así, el efecto de la fosfina se puede ver que no hay una tendencia clara. Tanto la intensidad como la energía de la emisión sigue el siguiente orden (**B > D > F; C > G > E**). No se tiene una explicación clara para interpretar estos resultados, pero parece que la influencia de la fosfina en la intensidad y energía de la emisión depende de la bipyridina coordinada al metal. En cualquier caso, parece que los derivados que emiten con mayor intensidad y longitud de onda son los que contienen ligando trifenilfosfina.

Estudio de la emisión en disolución:

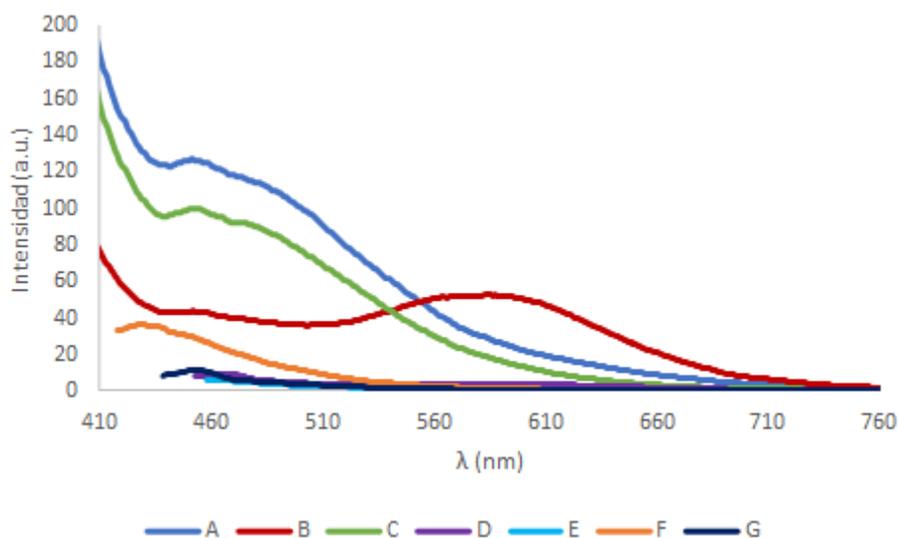


Figura 41. Espectros de emisión en disolución ($2.5 \cdot 10^{-5}$ M en CH_2Cl_2 desgasado) de los compuestos A-G (Medidas registradas con las rendijas a 5 nm y una potencia de 800 V).

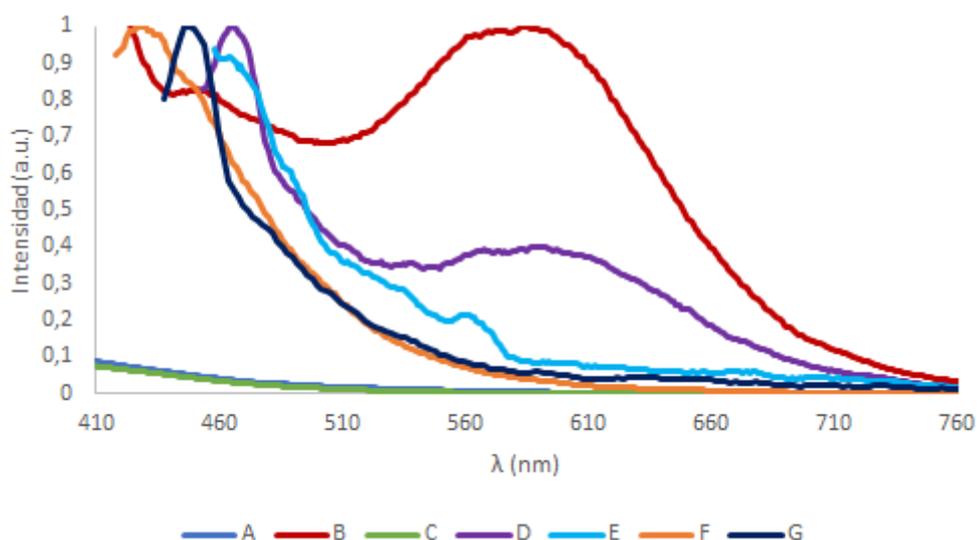


Figura 42. Espectros normalizados de emisión en disolución ($2.5 \cdot 10^{-5}$ M en CH_2Cl_2 desgasado) de los compuestos **A-G** (Medidas registradas con las rendijas a 5 nm y una potencia de 800 V).

Viendo estos espectros de emisión en disolución podemos decir que **B** y **D** parecen los únicos dos compuestos que emiten en disolución. Como se ha mencionado antes, la “emisión” que se observa a longitudes de onda inferiores, podría atribuirse a ‘scattering’ por el disolvente, es decir, una dispersión de la radiación.

Estudio de los espectros de absorción (UV-Vis):

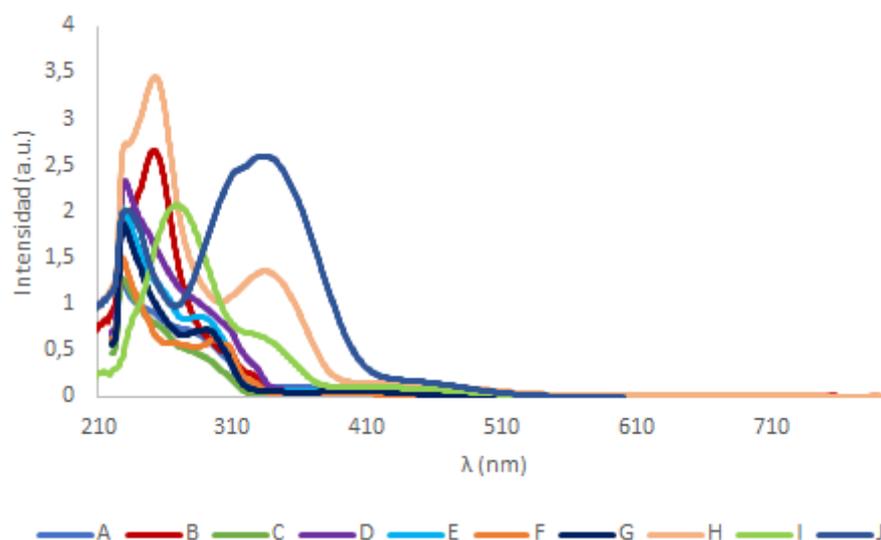


Figura 43. Espectros de absorción en disolución ($2.5 \cdot 10^{-5}$ M en CH_2Cl_2 desgasado) de los compuestos **A-J**.

Viendo estos espectros, parece evidente que en el caso de los compuestos **H**, **I** y **J** (con grupos azobenceno del ligando 4,4'-diazó-2,2'-bipridina) la absorción principal es precisamente la de este grupo siendo la más intensa la $\pi \rightarrow \pi^*$ y la menos intensa la de menor energía $n \rightarrow \pi^*$ (IL), tal y como se ha indicado anteriormente, que enmascaran otras bandas de absorción propias del compuesto. Para facilitar la comparación, en la Figura 44. se muestra la comparativa de estos tres compuestos:

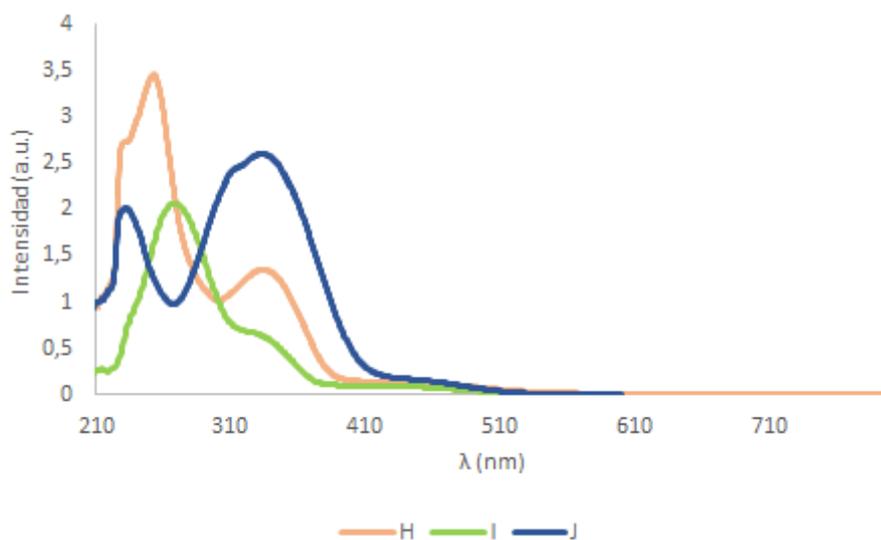


Figura 44. Espectros de absorción en disolución ($2.5 \cdot 10^{-5}$ M en CH_2Cl_2 desgasado) de los compuestos **H-J**.

En la Figura 45. se muestra, esta vez, una comparativa de los espectros de los compuestos **A-G**:

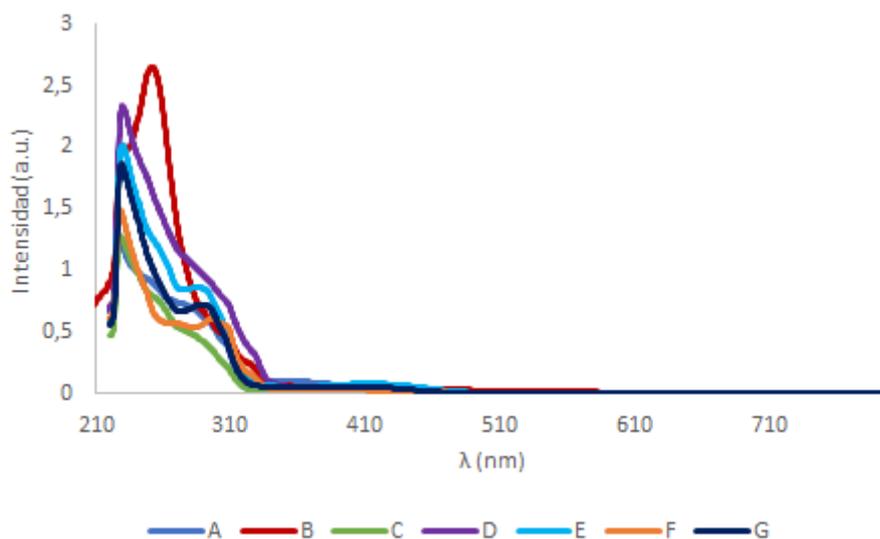


Figura 45. Espectros de absorción en disolución ($2.5 \cdot 10^{-5}$ M en CH_2Cl_2 desgasado) de los compuestos **A-G**.

Se puede observar que todos ellos presentan espectros similares con absorciones intensas en la región 210–320 nm normalmente atribuidas a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ del ligando bipyridina (LC), y a menor energía transiciones mucho menos intensas generalmente debidas a MLCT (del HOMO generalmente centrado en el metal al LUMO con una fuerte componente de la bipyridina) y responsables de la emisión. Para localizar mejor estas transiciones se presenta una vista ampliada de esta zona en la Figura 46.:

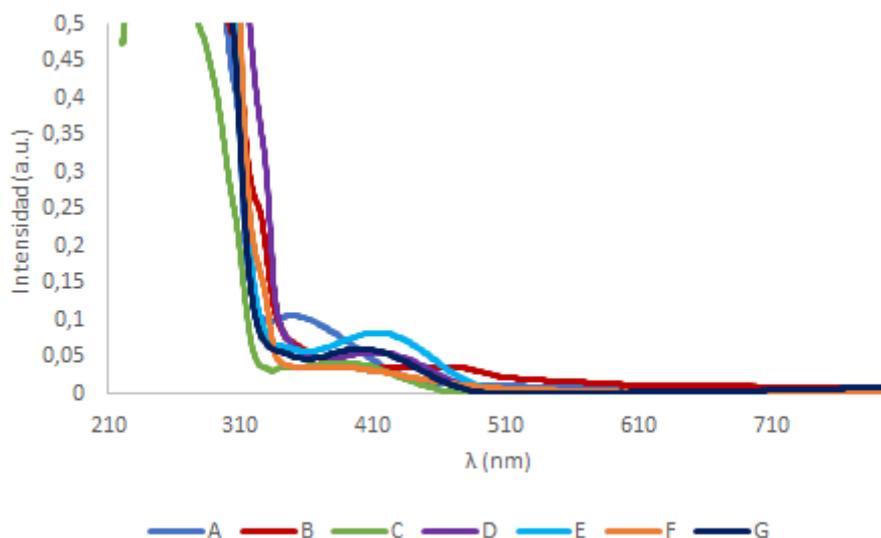


Figura 46. Vista ampliada de los espectros de absorción en disolución ($2.5 \cdot 10^{-5}$ M en CH_2Cl_2 desgasado) sólido de los compuestos **A-G**.

Gracias a esta última ampliación ha podido ser posible calcular el valor de la diferencia HOMO-LUMO, además de los compuestos **H-I** (ver Figura 47.)

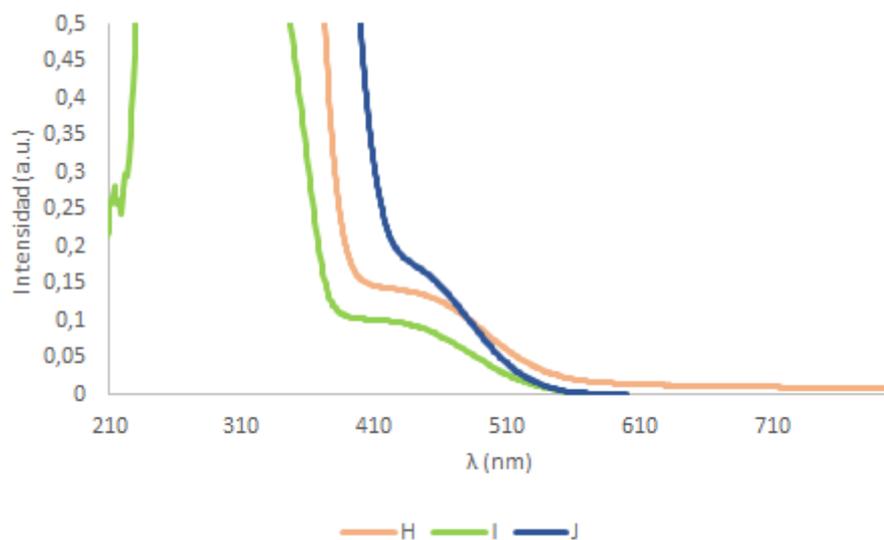


Figura 47. Vista ampliada de los espectros de absorción en disolución ($2.5 \cdot 10^{-5}$ M en CH_2Cl_2 desgasado) sólido de los compuestos **H-I**.

Tabla 3. Diferencias HOMO-LUMO obtenidas para los compuestos **A-J**

| Compuesto | Absorción (nm) de la transición MLCT | Diferencia HOMO-LUMO (eV) |
|-----------|--------------------------------------|---------------------------|
| A | 349 | 2.952 |
| B | 456 | 2.50473 |
| C | 387 | 2.85021 |
| D | 411 | 2.66633 |
| E | 413 | 2.63796 |
| F | 383 | 2.952 |
| G | 401 | 2.7552 |
| H | 441 | 2.55638 |
| I | 430 | 2.61019 |
| J | 440 | 2.45513 |

4.3. Estudio de la fotoisomerización del compuesto J

El principal interés de este compuesto se debe a la presencia de 6 grupos azobencenos en su estructura molecular, razón por la cual se decidió incluir este compuesto ya sintetizado para este estudio, ya que el azobenceno (ver Figura 48) es considerado un grupo fotocromático, esto es, un grupo capaz de intercambiar reversiblemente entre dos estados distintos y que poseen propiedades distintas inducidas por medio de irradiación lumínica.^{17,18} En este caso se realizó el estudio de la fotoisomerización de los grupos azobencenos (ver Figura 49), es decir, observar la isomerización de dichos grupos cuando se le irradia luz UV a 365 nm, de manera que:

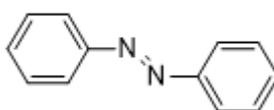


Figura 48. Grupo azobenceno.

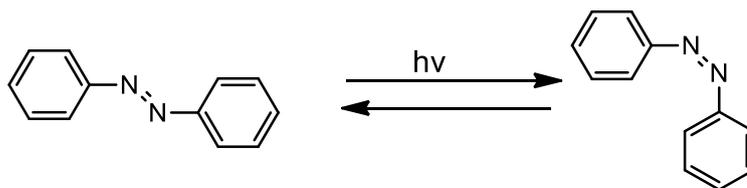


Figura 49. Reacción de fotoisomerización del grupo azobenceno.

Como puede observarse en la Figura 49. cuando se le irradia luz UV, en este caso, el grupo azobenceno isomeriza variando del isómero *trans* al *cis* ($Z \rightarrow E$). Y como se puede ver, esta reacción puede ocurrir también, de manera reversible, que también ha sido analizado en este estudio. Por ello una vez que se demostró la completa isomerización del grupo en el complejo, se dejó de irradiar la luz UV al compuesto y se procedió a visualizar el tiempo que tarda el grupo en regresar al estado original.

La fotoisomerización del complejo fue analizada de dos formas distintas:

Estudio de la fotoisomerización por espectroscopía de absorción (UV-Vis):

En un primer paso, se empleó una lámpara UV como fuente de irradiación. Para ello se irradió la muestra, en disolución ($2.5 \cdot 10^{-5}$ M) de CH_2Cl_2 a 365 nm. En la Figura 50., se observa el transcurso del espectro de absorción del complejo hasta alcanzar el estado fotoestacionario:

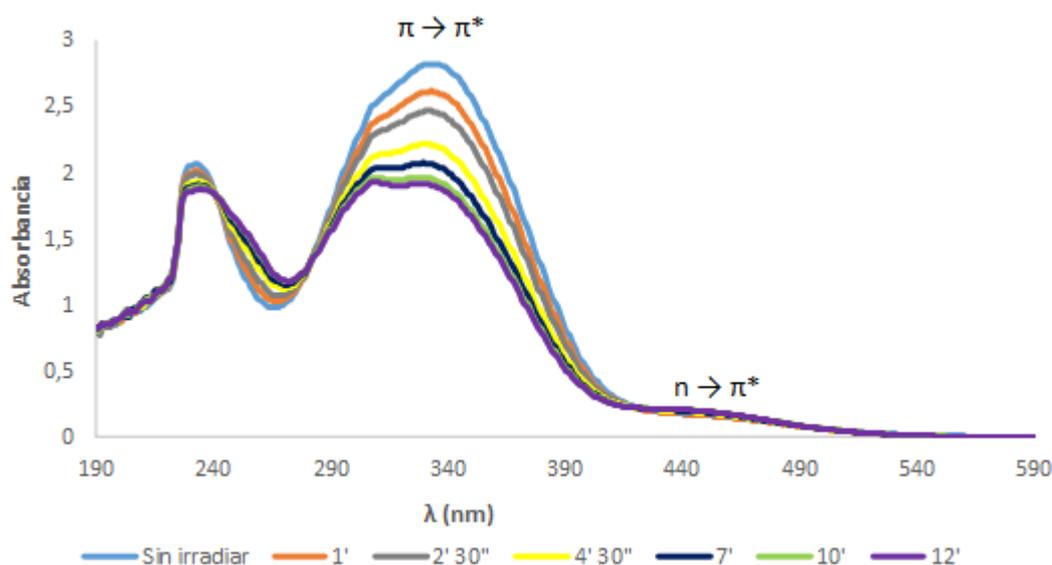


Figura 50. Proceso de isomerización del compuesto J por irradiación UV a 365 nm ($2.5 \cdot 10^{-5}$ M, CH_2Cl_2).

Como se puede observar, la muestra tardó en isomerizar un tiempo de 12 minutos. Como se ha explicado anteriormente, el espectro de absorción presenta dos bandas significativas, la de la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ (332 nm) y la de $n \rightarrow \pi^*$ (440 nm). El espectro que presenta la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ más intensa es la que corresponde al complejo original, es decir, el que presenta el grupo azobenceno en la forma *trans*, y a medida que se va irradiando luz UV al complejo, se puede observar cómo va isomerizando de forma muy evidente, ya que la banda de absorción de dicha transición va disminuyendo su intensidad, lo que da lugar a la isome-

rización del complejo en su forma *cis*. También es posible observar que la banda de la transición $n \rightarrow \pi^*$ aumenta un poco de intensidad.

También se decidió estudiar la fotoisomerización del complejo por irradiación de una lámpara LED, empleando luz a 395 nm en las mismas condiciones de disolución que en caso de la irradiación por la luz UV, pero se observó no era tan efectiva.

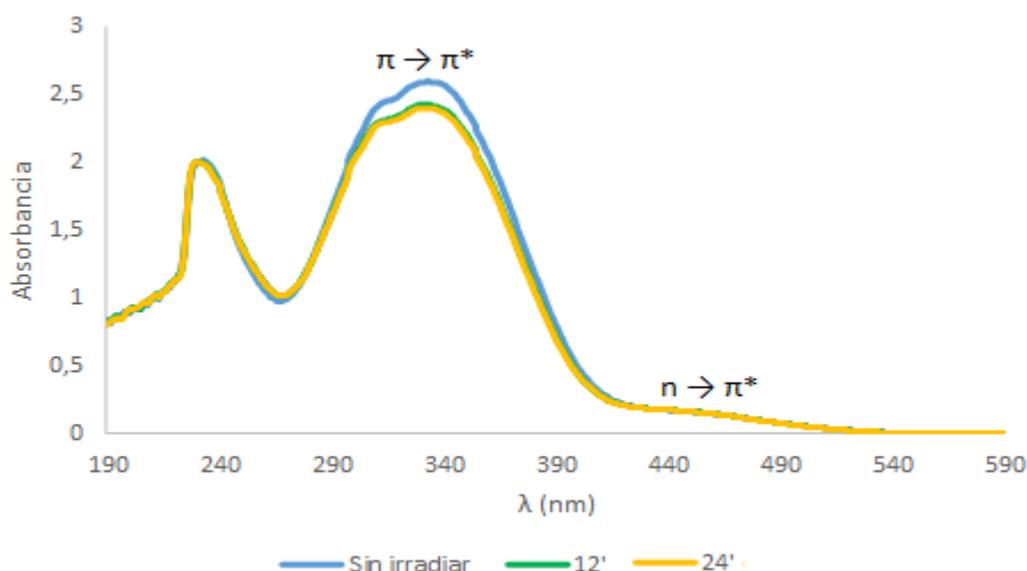


Figura 51. Proceso de fotoisomerización del compuesto **J** por irradiación LED a 395 nm ($2.5 \cdot 10^{-5}$ M, CH_2Cl_2).

A la vista de estos resultados se llegó a la conclusión de que la irradiación a una longitud de onda de 395 nm no era óptima, en comparación a la irradiación que se realizó a 365 nm.

Por lo tanto, a la vista de los resultados que se obtuvieron, se volvió a isomerizar por irradiación UV a 365 nm una muestra del complejo en disolución hasta el alcance de su estado estacionario, que ocurre cuando la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ alcanza los mínimos de intensidad de absorción a los 12 minutos. Una vez isomerizado, se dejó que la muestra retornara hacia el isómero *trans*. Para observar dicho retorno, se analizaron espectros de absorción a tiem-

pos regulares (1 hora) durante 6 días. Los diferentes espectros obtenidos vienen representados en la Figura 52.:

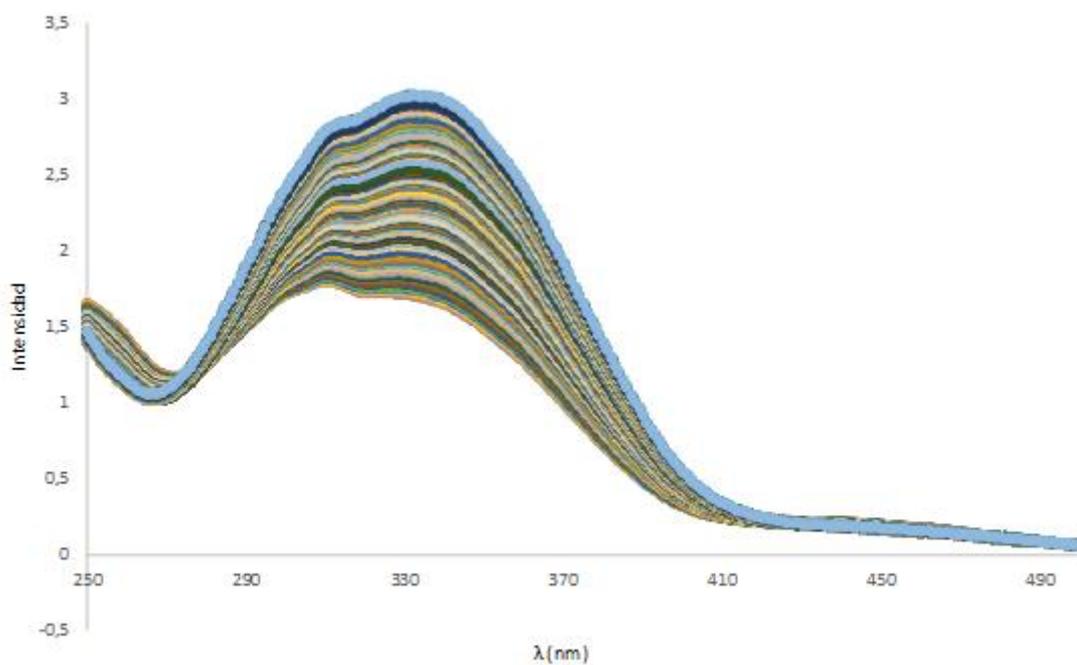


Figura 52. Espectros de absorción del proceso de retorno del complejo J ($2.5 \cdot 10^{-5}$ M, CH_2Cl_2 , 6 días)

A la vista de la Figura 52. se puede apreciar como el complejo va volviendo, poco a poco, a su estado inicial, en la forma *trans*.

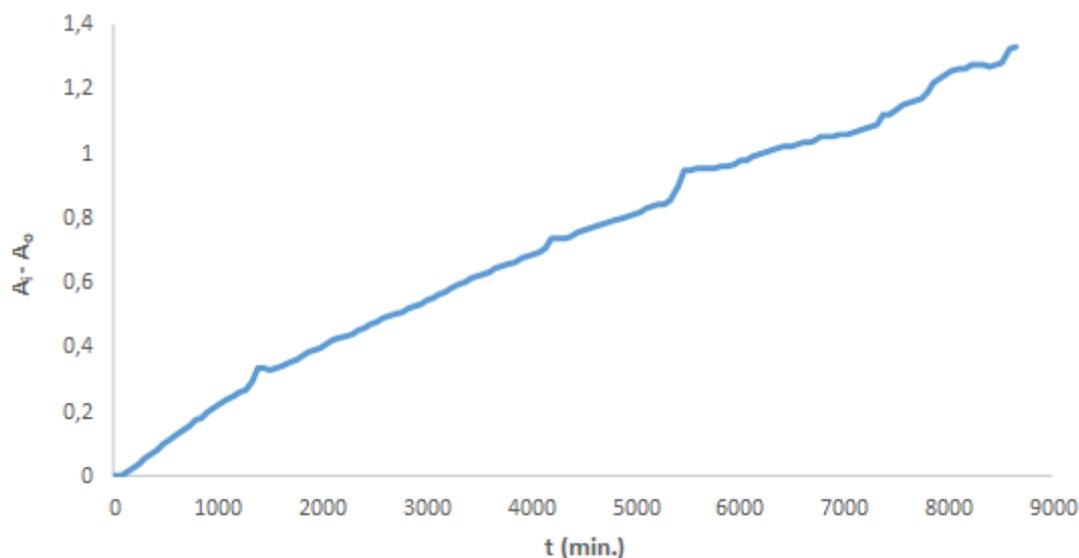


Figura 53. Variación de la intensidad de la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ con el tiempo durante el proceso de retorno del compuesto J a su origen ($2.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, CH_2Cl_2).

En la Figura 53. es posible observar cómo, la variación de la intensidad de la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ sigue una curva exponencial, aunque poco marcada. Para confirmar esta variación exponencial, los valores se ajustan a una cinética de primer orden y se calcula la correspondiente velocidad de isomerización *cis*→*trans* (*E*→*Z*) a uno, dos y tres tiempos de vida media.

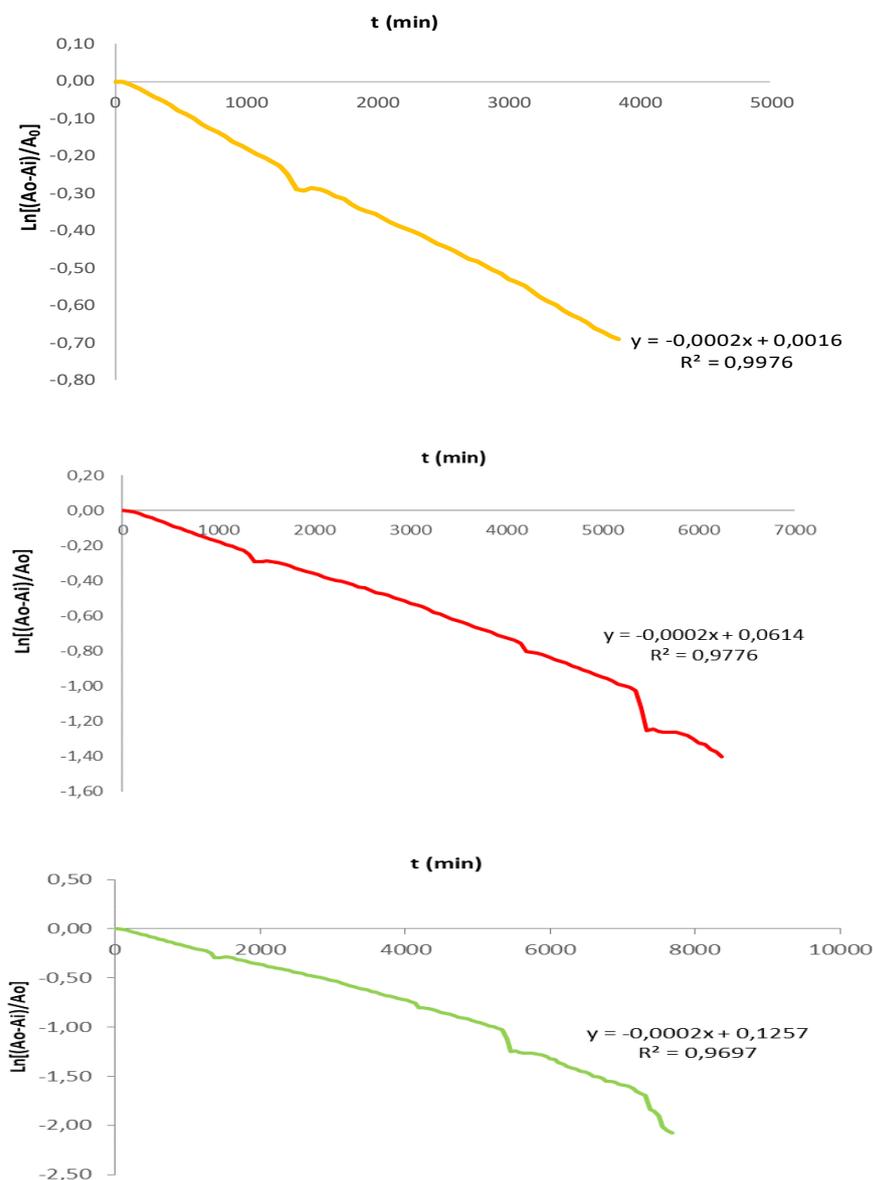


Figura 54. Representación de $\ln\left[\frac{A_0 - A_i}{A_0}\right]$ frente a tiempo a uno (amarillo), dos (rojo) y tres (verde) tiempos de vida media, siendo A_i la intensidad de la banda asignada a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ de la especie trans.

Como puede verse el ajuste es más preciso a un tiempo de vida media, (como es habitual para este tipo de cinéticas) pero en cualquier caso es evidente que se trata de un proceso de primer orden. Mediante este cálculo gráfico se obtiene un valor de la constante ciné-

tica, $k = 0.0002 \text{ min}^{-1}$, un valor relativamente bajo, por lo que se puede comprobar que este compuesto en la forma *cis* es estable.

Para el caso del primer tiempo de vida media, con la aplicación computacional 'TableCurve' se realizó un ajuste automático de la gráfica obtenida a una relación exponencial, obteniendo también, que $k = 0.0002 \text{ min}^{-1}$, confirmando los cálculos gráficos anteriores y, de nuevo, que se trata de un proceso de primer orden.

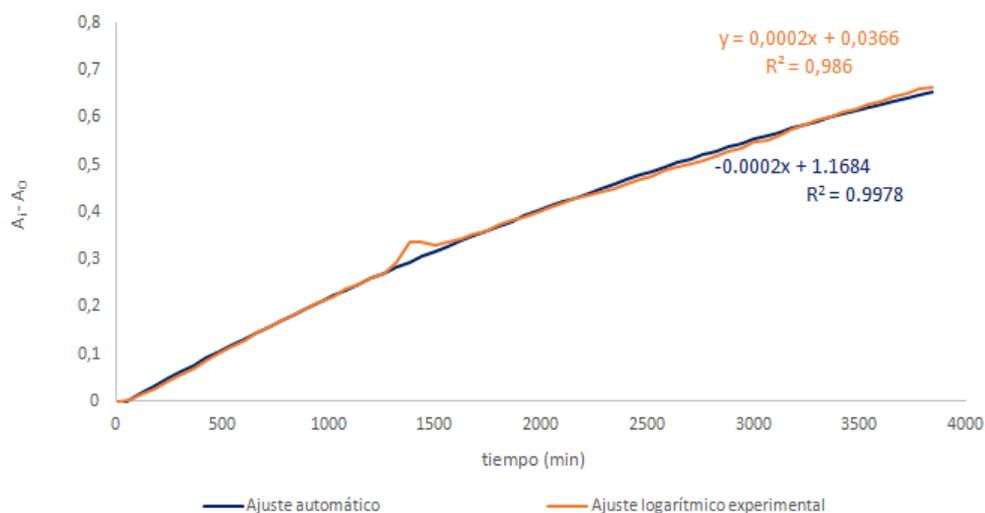


Figura 55. Superposición de relación exponencial automática obtenida con la logarítmica experimental en un tiempo de vida media. La ecuación que se observa más arriba corresponde al ajuste logarítmico, mientras que la de más abajo a la automática utilizando TableCurve.

Estudio de la fotoisomerización por ^1H -RMN:

Para cuantificar la isomerización realizada por UV-Vis, se decidió realizar fotoisomerización estudiándolo por ^1H -RMN. Para ello, se fue irradiando luz UV, en intervalos de tiempo constante, a la muestra que se traspasó a un tubo de cuarzo con CD_2Cl_2 . Para cuantificar la proporción del complejo en la forma *trans* y *cis* se utilizó la integración relativa de algunas de las señales del espectro. La muestra fue irradiada hasta, hasta alcanzar el estado fotoestacionario. En la Figura 56. se muestran los espectros obtenidos a lo largo del proceso de fotoisomerización, así como las señales utilizadas para la cuantificación.

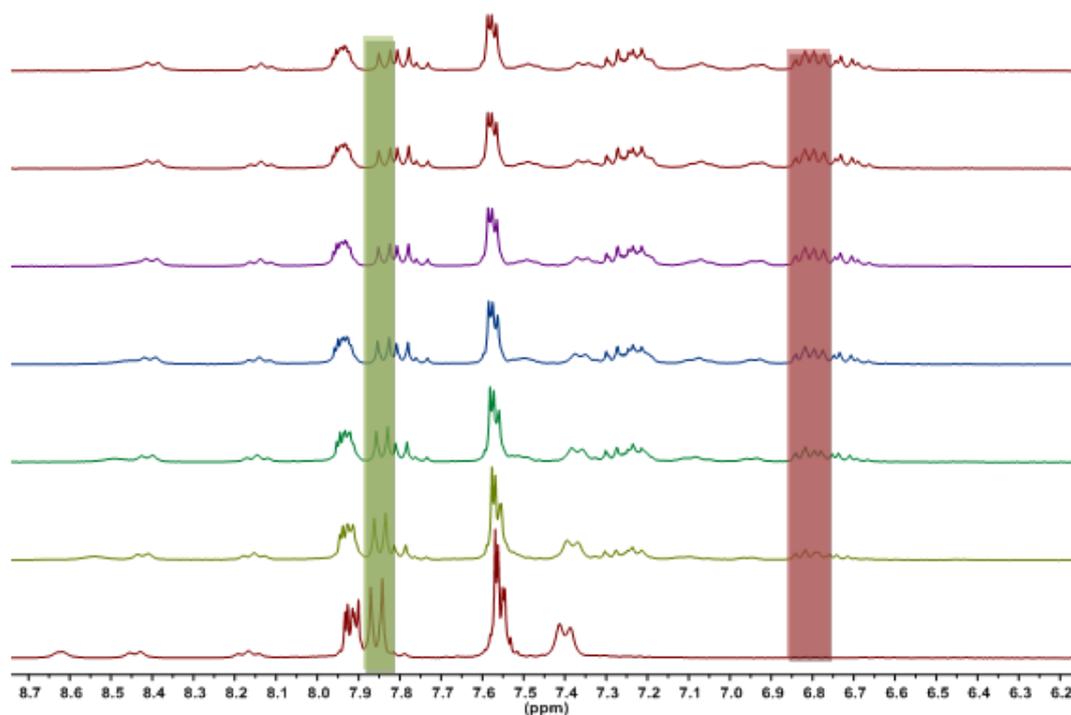


Figura 56. Espectros ^1H -RMN del compuesto **J** irradiados cada 10 minutos con luz UV (300 MHz, CD_2Cl_2). Abajo, muestra sin irradiar. Arriba, muestra irradiada a los 60 minutos. En verde, la señal *trans*. En rojo, la señal *cis*.

Mediante la integración de estas señales seleccionadas se construye un perfil de la evolución de isómeros con la irradiación, que se muestra en la Figura 57.:

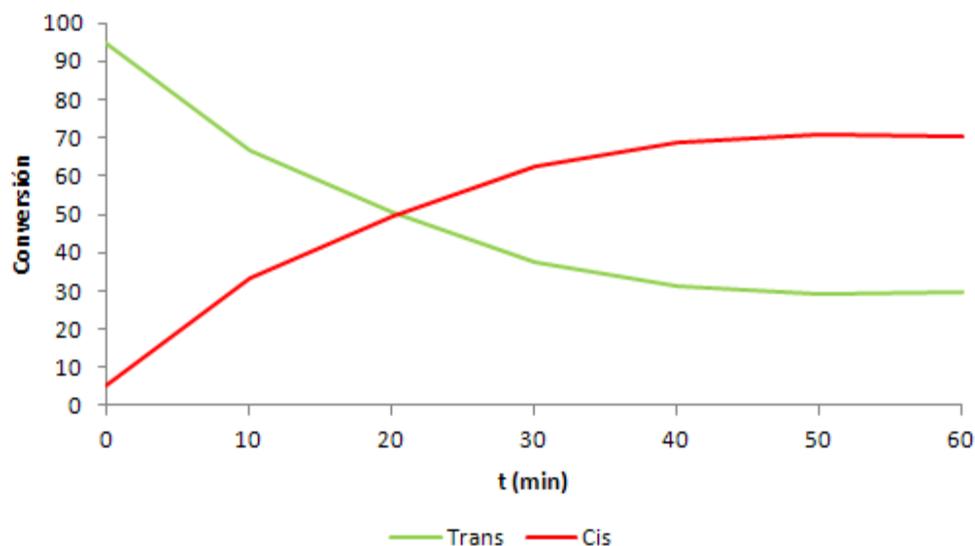


Figura 57. Conversión del grupo azobenceno del complejo J en la forma trans a la forma cis.

Como se puede apreciar, la muestra en un inicio presenta el grupo azobenceno, mayoritariamente, en la forma *trans*, que en el espectro $^1\text{H-RMN}$ presenta una intensa señal a 7.86 ppm (ver Figura 56.) y que a medida que se le irradia luz UV en intervalos de 10 minutos, el complejo va adquiriendo, cada vez, la forma *cis*, como se puede apreciar en el espectro $^1\text{H-RMN}$ que se va aumentando la intensidad de la señal marcada en rojo. En los primeros 10 minutos, la conversión del complejo a la forma *cis*, señal observable a 6.81 ppm (ver Figura 56.) se hace muy notoria, y cada 10 minutos se va adquiriendo una mayor conversión de la forma *cis*, hasta alcanzar el estado fotoestacionario (aprox. 70% *E*) tras una hora de irradiación.

Al igual que como se realizó por espectroscopia de absorción, una vez de haber isomerizado la muestra, se procedió a adquirir varios espectros $^1\text{H-RMN}$ en intervalos de 1 hora durante 1 día completo y a continuación cada 24 horas para seguir el proceso reverso. En la Figura 58. se muestran los espectros obtenidos y se indican las señales utilizadas para la cuantificación.

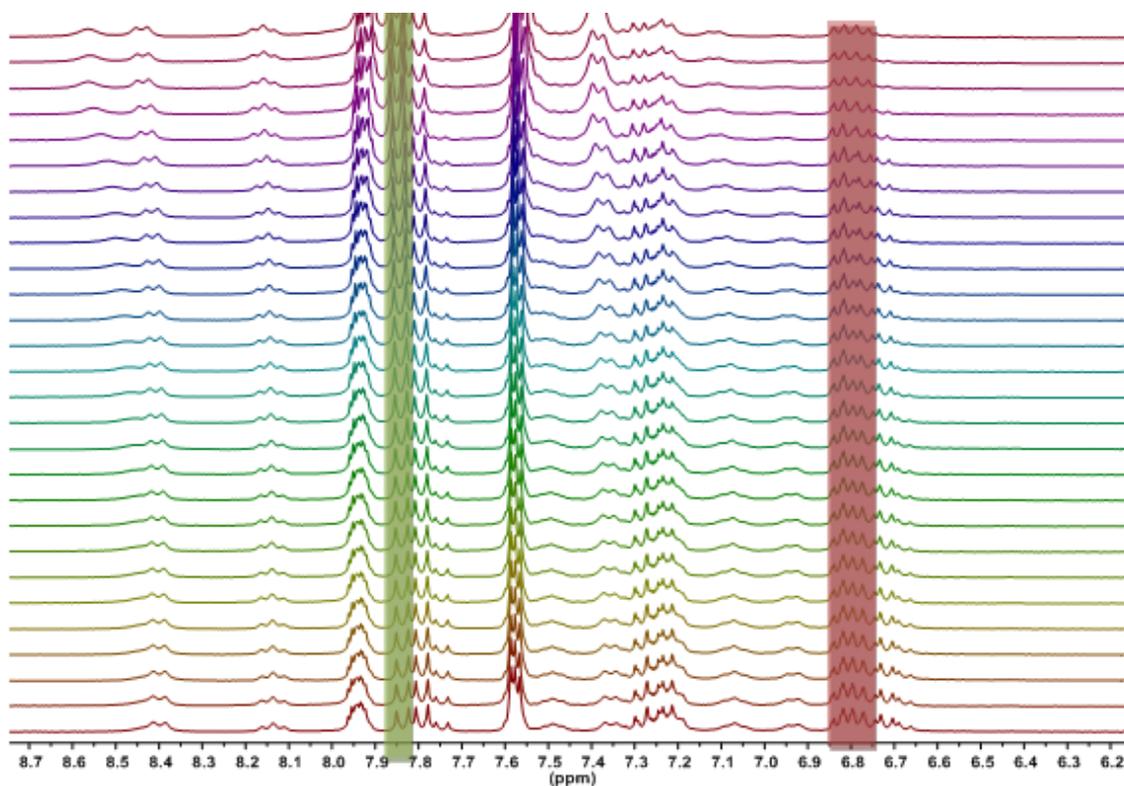


Figura 58. Espectros ^1H -RMN obtenidos del compuesto **J** cada hora en su proceso de vuelta (300 MHz, CD_2Cl_2). Abajo, muestra en su forma fotoestacionaria. Arriba, muestra a los 4 días del comienzo del retorno. En verde, la señal *trans*. En rojo, la señal *cis*.

De nuevo, utilizando los valores de las integrales seleccionadas se construye un perfil del proceso de isomerización $E \rightarrow Z$, que se muestra en la Figura 59.:

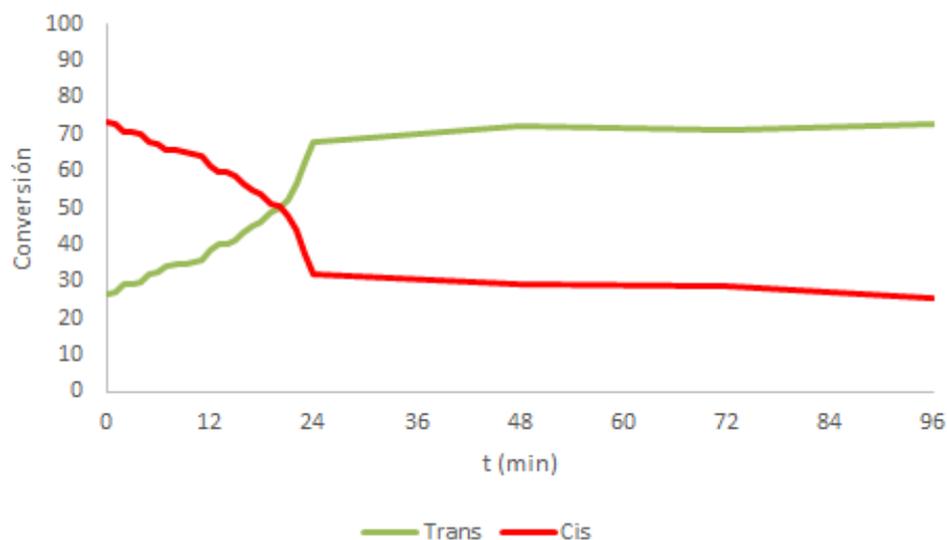


Figura 59. Tendencia de conversión del isómero cis al trans en el proceso de retorno del complejo **J**. (4 días).

Como se puede ver en la Figura 59., la muestra tiende a disminuir durante un día su proporción *cis* inicial del 73% en aproximadamente un 40%. En los próximos tres días, en cambio, mantiene prácticamente una proporción constante. Por ¹H-RMN se ha podido cuantificar que la muestra es estable en su forma *cis*, por lo que los resultados obtenidos en la espectroscopía UV-Vis son ciertos. Además, si se echan un vistazo a los espectros de las Figuras 56 y 58, en el primero de ellos se puede observar como apenas presenta el compuesto forma *cis*, cuando en este último aun habiendo pasado 4 días presenta un 25% *E*.

4.4. Estudio fotocatalítico de reducción del agua

Se probaron varios complejos de Cu(I) del tipo [Cu(P[^]P)(N[^]N)]⁺ para estudiar la actividad de éstos para generar hidrógeno cuando actúan como PSs para este fin.

Se decidió estudiar la actividad de los complejos **B**, **D** y **F** debido a las buenas propiedades de emisión obtenidas. Además, se estudió también un complejo que fue sintetizado previamente en el grupo (**K**) (ver Figura 60.). El complejo **K** se sintetizó ya que tanto Be-

ller como sus colaboradores descubrieron que dicho complejo era un fotosensibilizador eficiente en estudios de producción de hidrógeno por medio de la reducción de agua.¹⁴

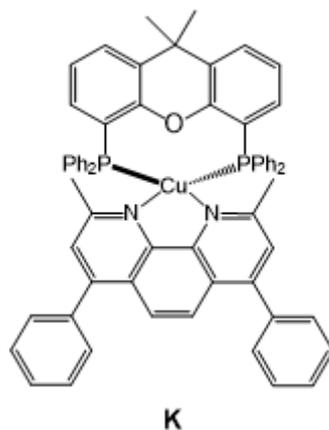


Figura 60. Complejo de Cu(I) con ligando *bcp* adicional estudiado en la reducción fotocatalítica del agua.

Este estudio se realizó llevando a cabo el procedimiento descrito por Beller. Primero, se añade el complejo de Cu(I) a un reactor de Pyrex conectado a un transductor de presión que permite medir la presión de gas generada dentro del mismo. Dicho reactor se sumerge en un baño termostaticado a 20 °C y con agitación magnética. A dicho reactor se introduce atmósfera de N₂, antes de añadir disolvente (THF). Después se añade Fe₃(CO)₁₂, el catalizador de la reacción, disuelto en una mínima cantidad de THF. Finalmente se adiciona el reductor de sacrificio, TEA, y agua destilada al reactor y se estudia la actividad del sistema catalítico con el uso de una lámpara de mercurio (Hg) como fuente de irradiación.

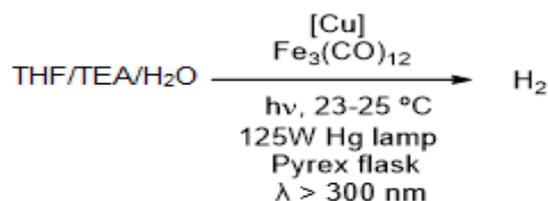


Figura 61. Reacción general del estudio de los complejos de Cu(I) como PSs en la reducción fotocatalítica de agua.

El motivo del uso del reactor de Pyrex, para este estudio es porque es capaz de evitar que TEA se descomponga en una variedad de gases cuando se irradia la lámpara de Hg de 125W de potencia. La causa por la que el reactor evita dicha descomposición es porque es transparente a longitudes de onda mayores a 300 nm. De esta manera la luz UV de alta energía es absorbida y la luz de menor energía excita los complejos de Cu(I).

Las condiciones generales utilizadas para este tipo de reacción son las siguientes:

- Empleo de una lámpara de Hg de 125W como fuente de irradiación de luz.
- Temperatura del baño del reactor Pyrex a 20 °C (23-25 °C al irradiarle luz).
- THF/TEA/H₂O: 3 mL/1 mL/1 mL
- [Cu] (PS): 0.0035 mmol
- Fe₃(CO)₁₂ (catalizador): 0.0058 mmol
- Atmósfera de la reacción: N₂
- Volumen del reactor 25.4 mL

Se analizaron los cinco compuestos que se han indicado antes, de los cuales el complejo **K**, el complejo estudiado por Beller para este análisis, fue estudiado en cuatro condiciones de reacción distintas.^{14,19} En una de ellas se añadió el complejo ya sintetizado, en primer lugar, a la reacción¹⁴, mientras que en los demás tres casos se realizaron adiciones *in situ* de los ligandos y del precursor empleado para la síntesis del PS y del catalizador en distinto orden¹⁹:

- Adición *in situ* (a): bcp (1), [Cu(CH₃CN)₄]BF₄ (2), [Fe] (3), XantPhos (4)
- Adición *in situ* (b): bcp (1), [Fe] (2), XantPhos (3), [Cu(CH₃CN)₄]BF₄ (4)
- Adición *in situ* (c): [Cu(CH₃CN)₄]BF₄ (1), XantPhos (2), bcp (3), [Fe] (4)

El complejo **D** fue estudiado en dos ocasiones para verificar la reproducibilidad del sistema.

La actividad catalítica de estos complejos para generar H₂ se estudia a partir de perfiles de reacción (Ver Figura 62.):

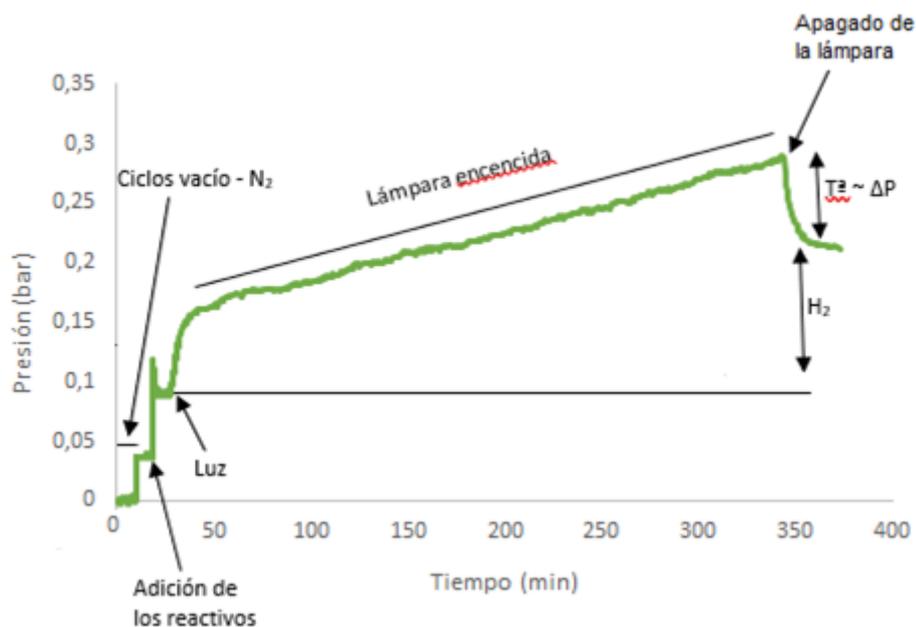


Figura 62. Perfil de reacción crudo de la generación de H₂.

A continuación, se muestran los perfiles de reacción de generación de H₂ generado que se obtuvieron para todos los complejos:

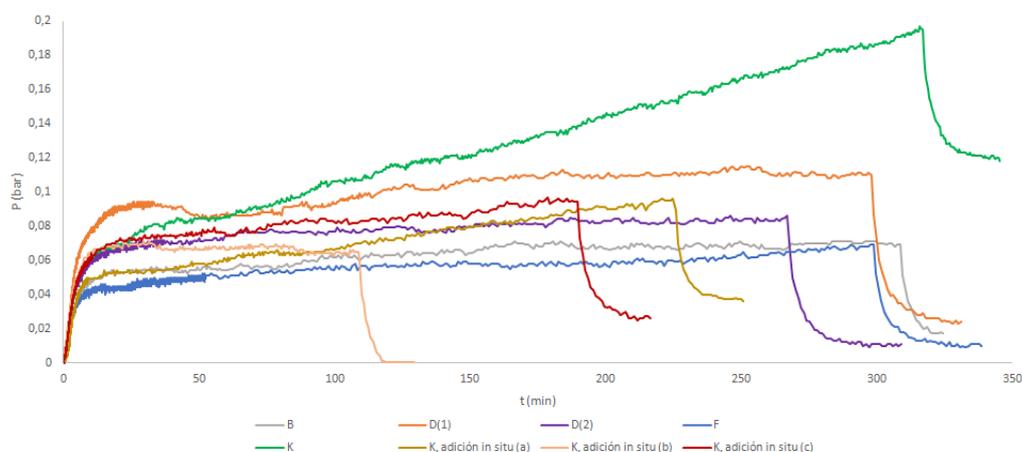


Figura 63. Perfiles de reacción obtenidas a lo largo del tiempo en los complejos de Cu(I) estudiados.

El aumento de la presión que ocurre al inicio de la reacción se debe a que cuando se pone en marcha la lámpara de Hg se produce el aumento de la temperatura en el reactor. Este aumento de la temperatura lleva consigo un aumento de la presión que acaba por estabilizarse cuando el reactor alcanza una temperatura constante. Cuando se apaga la lámpara de Hg, es decir, al interrumpir la irradiación se produce una disminución de la temperatura y de la presión.

A simple vista se puede observar cómo el complejo que más actividad muestra fue el **K**, descrito por Beller.

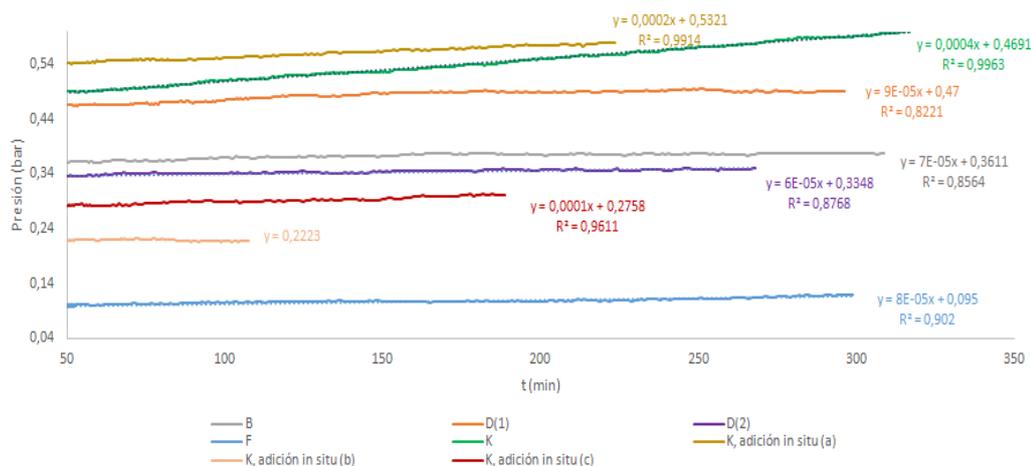


Figura 64. Vista ampliada de los perfiles de reacción obtenidas a lo largo del tiempo en los complejos de Cu(I) estudiados.

En la Figura 64. se muestra la zona ampliada de los perfiles de reacción a partir de que el incremento de la presión presenta una pendiente constante (generalmente a partir del minuto 50 del encendido de la lámpara). En este caso también es posible ver con claridad la mayor actividad del complejo de Beller. A partir de las pendientes de las tendencias continuas de la presión, es posible calcular la actividad (TOF) del complejo de Cu(I) y del catalizador de Fe en el ciclo de reacción. En catálisis, el valor de TOF es el número de ciclos que la especie activa completa por unidad de tiempo. Para medir el valor de TOF se dividen los “moles de hidrógeno generado por unidad de tiempo” entre los moles de catalizador.



$$TOF = \frac{(mol H_2 \cdot h^{-1})}{mol \text{ de catalizador o PS}}$$

Para calcular los moles de hidrógeno generado por unidad de tiempo se emplean las pendientes obtenidas. Estas pendientes se obtienen en unidades de bar/min y se transforman en unidades de moles generados por unidad de tiempo empleando la ley de los gases ideales ($P \cdot V = n \cdot R \cdot T$):

- $V = 20.4 \cdot 10^{-3}$ L (Volumen del reactor al que se le resta el volumen de THF/NEt₃/H₂O)
- n = moles de H₂ generados
- $R = 0.082$ bar·L·mol⁻¹·K⁻¹
- $T = 297.15$ K

La ecuación utilizada es:

$$TOF = \frac{\left(\frac{P \cdot V}{R \cdot T}\right) / t}{mol \text{ catalizador}} = \frac{\left(\frac{pendiente \cdot V}{R \cdot T}\right)}{mol \text{ catalizador}}$$

Es importante considerar que el complejo de Cu(I) actúa durante el ciclo en dos ocasiones, por lo que el resultado que se obtenga de TOF para los complejos de Cu(I) son el doble de lo que se obtiene (Ver Figura 9.).

Los valores de TOF obtenidos se muestran en la Tabla 4.:

Tabla 4. Valores de pendiente y TOF obtenidos para cada complejo de Cu(I) y el catalizador de Fe(0), y según sus condiciones de reacción.

| Compuesto | Pendiente (bar/min) | $TOF_{Fe}^{H_2}$ (h ⁻¹) | $TOF_{Cu}^{H_2}$ (h ⁻¹) |
|-------------------------------|---------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| B | $7 \cdot 10^{-5}$ | 0.78 | 2.58 |
| D(1) | $9 \cdot 10^{-5}$ | 0.61 | 2.01 |
| D(2) | $6 \cdot 10^{-5}$ | 0.51 | 1.72 |
| F | $8 \cdot 10^{-5}$ | 0.69 | 2.30 |
| K | $4 \cdot 10^{-4}$ | 3.47 | 11.48 |
| K, adición in situ (a) | $2 \cdot 10^{-4}$ | 1.73 | 5.74 |
| K, adición in situ (b) | 0 | 0 | 0 |
| K, adición in situ (c) | $1 \cdot 10^{-4}$ | 0.86 | 2.87 |

Como se puede observar en la Tabla 4., la preparación in situ (b) del complejo K no muestra actividad. Además, comparando los valores de TOF obtenidos de las dos medidas del compuesto **D** se concluye que el sistema es bastante reproducible ($DTOF_{Cu}^{H_2} = 0.3 \text{ h}^{-1}$).

Como se ha indicado en la Tabla 4., los valores de TOF del complejo de Beller han sido de 3.47 y 11.48 para el catalizador y el PS, respectivamente. Si se compara la actividad de este complejo para generar H₂ se puede deducir que las preparaciones *in situ* de este complejo a esta reacción de catálisis disminuyen, en el caso de (a) y (c) o anulan, caso (b), la generación de H₂.

Para el caso de los complejos **B**, **D** y **F** se puede observar como la actividad disminuye notoriamente.

Por lo tanto, se llega a la conclusión de que los complejos estudiados ninguno en capaz de superar la actividad del complejo de Beller. Si se comparan los complejos en función de los ligandos presentes, se puede deducir que el ligando tipo (N^N) es el ligando que más influye en la actividad de generación de H₂, y que los complejos con *bcp*, entre los que se encuentra el complejo de Beller, muestran una mayor actividad. Los complejos del ligando



6,6'-dibromo-2,2'-bipiridina, en cambio, no muestran una buena actividad catalítica ya que su sustitución en los ligandos tipo bipiridina acorta el tiempo de vida media del estado excitado, tal y como se ha descrito recientemente, lo que conlleva a que no se trate de un complejo idóneo para este tipo de estudio.²⁰

5. Conclusiones

A continuación, se resumen las conclusiones del trabajo:

Se llevó a cabo la síntesis y caracterización de cinco complejos, junto a la caracterización de otro complejo ya sintetizado en el grupo. De estos resultados, vale la pena mencionar que:

- La síntesis de complejos de Cu(I) que emplean el ligando tipo (N^N) varían en función del tipo de ligando. La síntesis de los complejos con 4,4'-diazobenceno-2,2'-bipiridina ha sido sencillo. Sin embargo, en los complejos preparados a partir del 6,6'-dibromo-2,2'-bipiridina y 4,4'-dibromo-2,2'-bipiridina han resultado complicados. En el primero de ellos, la síntesis no se puede considerar complicada, sólo que consideramos la baja estabilidad del compuesto en disolución. En el otro caso, sin embargo, la síntesis de los complejos es más difícil debido a la formación de un precipitado verde que no puede hacernos afirmar si los complejos sintetizados son los correctos.
- El análisis por medio de ¹H-RMN muestra que los compuestos sintetizados son los correctos. Además, la estructura molecular del compuesto **I** fue claramente caracterizado por medio de difracción de rayos X, que muestran una geometría tetraédrica distorsionada alrededor del centro metálico.

El estudio de las propiedades luminiscentes de los complejos nos permitió concluir que:

- En el caso de los estudios de emisión en estado sólido, resaltamos que la influencia del ligando tipo (N^N) es alta, ya que el ligando tipo (P^P) tiene una pequeña influencia. A pesar de esto, los complejos con ligandos PPh₃ emiten con una alta intensidad y son localizadas a longitudes de onda (menor energía) en comparación a otros ligandos tipo (P^P).



Para los ligandos tipo ($N^{\wedge}N$), la presencia del ligando 4,4'-diazobenceno-2,2'-bipiridina inhibe la luminiscencia como consecuencia de la presencia del grupo azobenceno. En términos de energía e intensidad de emisión, hemos observado que la sustitución del grupo bromo en las posiciones 6 y 6' de la bipiridina traen consigo algunas propiedades luminiscentes que resaltar. Por un lado, son los complejos que mayor intensidad de emisión presentan, evitando la desactivación del estado triplete excitado cuando se produce un bloqueo de la geometría tetraédrica. Por otra parte, contribuyen en aumentar la energía de irradiación y consecuentemente incrementa la distancia HOMO-LUMO.

Los complejos mostraban una emisión en torno al color amarillo-anaranjado.

- A diferencia que, en el estado sólido, los complejos, en general, no muestran una alta emisión en disolución. Además, la emisión del disolvente es mucho más alta.
- En los espectros de absorción, hemos podido observar dos bandas características de estos complejos. En las posiciones energéticas más altas se localiza la banda $\pi \rightarrow \pi^*$ del ligando bipiridina, y en las posiciones de menor energía se observan las bandas debidas a la MLCT, que representan las distancias HOMO-LUMO.
- Durante el estudio del compuesto **J**, hemos notado que el grupo azobenceno inhibe las propiedades de emisión, pero hemos observado que este mismo grupo posee propiedades fotocromicas. Además, hemos podido demostrar su estabilizado en el estado fotoestacionario.
- Cuando hemos estudiado la reducción fotocatalítica del agua para generar hidrógeno, hemos encontrado que la actividad catalítica de los complejos con el ligando (6,6'-dibromo-2,2'-bipiridina) es mucho menor que la actividad del complejo con el ligando *bcp*. De hecho, el *bcp* sigue siendo uno de los ligandos más eficientes en la transformación catalítica.

5. Conclusions

The conclusions of the work are summarized below:

The synthesis and characterization of five complexes were carried out, together with the characterization of another complex already synthesized in the group. From these results it is worth mentioning that:

- The synthesis of Cu(I) complexes employing ($N^{\wedge}N$) ligand varies according to type of ligand. The synthesis of the complexes with 4,4'-diazo-2,2'-bipyridine is straightforward. However, the complexes prepared with 6,6'-dibromo-2,2'-bipyridine y 4,4'-dibromo-2,2'-bipyridine is rather challenging. In the first case, although the synthesis is not as difficult as in other cases, we have to consider the low stability of the complex in solution. In the other case, however, the synthesis of the complexes is more difficult due to the formation of a green precipitate, which does not allow us to claim that both complexes are the correct ones.
- The analysis by means of 1H -NMR shows that the synthesized complexes are the right ones. In addition, the molecular structure of compound **I** was unambiguously characterized by means of single crystal X-ray diffractometry, which showed a distorted tetrahedral geometry around the metal center.

The study of the luminescent properties of the complexes allows us to conclude that:

- In the case of the emission studies in the solid state, we highlight that the influence of the ($N^{\wedge}N$) ligand is strong, while the ($P^{\wedge}P$) has little effect. However, the complexes with PPh_3 ligands emit with higher intensity which are localized at higher wavelengths (lower energy) in comparison to the other ($P^{\wedge}P$) ligands.

For ($N^{\wedge}N$) ligands, the presence of 4,4'-diazo-2,2'-bipyridine inhibits the luminescence as a result of the presence of the azobenzene group. In terms of energy and in-



tensity emission, we have observed that the substitution of the bromine group in 6 and 6' positions of bipyridine brings some properties to highlight. On one hand, they are the complexes that most emission intensity present, avoiding the excited triplet state deactivation by blocking the tetrahedral geometry. On the other hand, they contribute to increase the irradiation energy and consequently increase the HOMO-LUMO gap.

The complexes show an emission color in the range of orange and yellow.

- In contrast to the emission in the solid state, the complexes, in general, do not show strong emission in solution. In fact, the emission of the solvent is usually stronger.
- In the absorption spectra, we can observe two characteristic bands for these compounds. At higher energy levels the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition band of the bipyridine ligand is located, and the MLCT bands are observed at lower energy levels, which are representative of the HOMO-LUMO gaps.
- During the study of compound **J**, we noticed that the azobenzene group inhibited the emission properties, but we observed that such group possess photochromic properties. Furthermore, we have proven the stability in the photostationary state.
- When we study the water photocatalytic reduction for hydrogen generation, we found that the catalytic activity of the complexes bearing 6,6'-dibromo-2,2'-bipyridine ligand is much lower than the activity of the complex with *bcp* ligand. Indeed, *bcp* remains as one of the most efficient ligands for this catalytic transformation.

6. PARTE EXPERIMENTAL

A continuación, se describen la metodología experimental aplicada en este trabajo y la síntesis y caracterización completa de los complejos utilizados en este trabajo:

6.1. Reactivos y ligandos

El $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ y los ligandos PPh_3 y 4,4'-dibromo-2,2'-bipiridina se obtuvieron a partir de fuentes comerciales. Los ligandos $\text{Me}_2\text{Xantphos}$, Spanphos , 6,6'-dibromo-2,2'-bipiridina y 4,4'-diazó-2,2'-bipiridina, en cambio, fueron sintetizados en nuestro laboratorio. La síntesis del ligando 6,6'-dibromo-2,2'-bipiridina se realizó siguiendo el procedimiento descrito en la literatura²¹.

6.2. Técnicas experimentales

Las técnicas experimentales empleadas para la caracterización de los compuestos fueron los próximos:

^1H -RMN:

Los espectros ^1H -RMN fueron reistrados instintivamente en el espectrómetro Bruker Advance DPX de 300 MHz. Los disolventes empleados para el análisis se secaron y purificaron mediante conocidos procedimientos y se destilaron bajo nitrógeno empleando agentes secantes adecuados.

Masa exacta -m/z:

Las muestras se analizaron en modo detección de iones positivos, a resoluciones espaciales entre 100 y 150 μm , utilizando el analizador MALDI-LQT-ORBITRAP

Espectroscopía UV-Vis:

Los espectros de absorción experimentales fueron obtenidos con el espectrofotómetro de matriz de diodos Agilent 8453 utilizando cubetas de cuarzo de 1 cm. Se prepararon, para todas las muestras estudiadas, disoluciones $2.5 \cdot 10^{-5}\text{M}$ en CH_2Cl_2 .

Espectroscopia de emisión:

Los espectros experimentales de emisión fueron realizados en un fluorímetro Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer, Agilent Technologies, tanto en estado sólido como en disolución ($2.5 \cdot 10^{-5} \text{M}$) en CH_2Cl_2 de los complejos analizados para este estudio. En los sólidos se seleccionó una longitud de onda de excitación a 350 nm por el cual se obtuvieron diferentes espectros de emisiones en una misma zona del espectro, y en disolución se eligieron los máximos de las absorción obtenidos en la espectroscopía UV-Vis.

6.3. Cálculos experimentales

Durante el estudio de todos los complejos se llevaron a cabo diferentes cálculos:

Variación de Stokes (eV):

Es la diferencia existente entre los máximos de emisión y absorción en un compuesto.

Diferencia Singlete-triplete (eV):

Es la diferencia existente entre los puntos donde la recta tangente corta en el eje x (longitud de onda) a partir de las bandas de emisión y absorción MLCT.

Diferencia HOMO-LUMO (eV):

Es el punto donde la recta tangente corta en el eje x (longitud de onda) a partir de la banda MLCT de los espectros de absorción.

Obtención automática de la curva exponencial del primer tiempo de vida media en el estudio de fotoisomerización del complejo I:

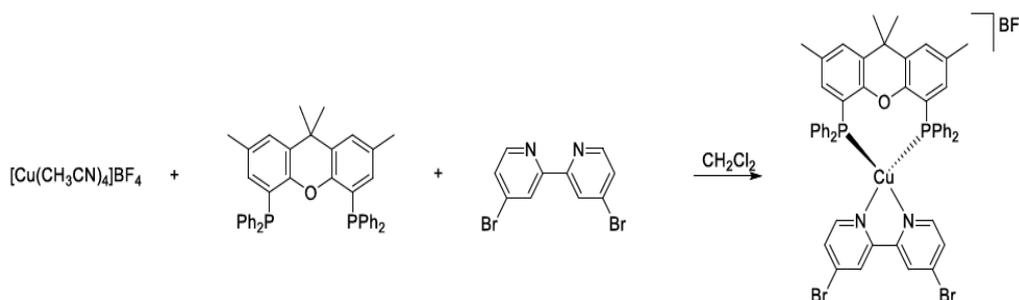
Para el ajuste automático de la curva exponencial se empleó el software TableCurve 2D v5.01.01, por el cual se pudo ajustar los datos de las absorbancias obtenidas durante el retorno de la muestra desde su estado fotoestacionario a su estado original a una cinética de orden 1.

Obtención de las curvas de actividad de generación de H₂:

Las curvas de actividad fueron obtenidas Utilizando el equipo cinético Manonthe-moon X102, creado por la Universidad de Zaragoza, que permite la medida digital de la presión generada durante el proceso.

6.4. Síntesis y caracterización:

[Cu(4,4'-dibromo-2,2'-bipiridina)(Me₂Xantphos)]BF₄:



Síntesis:

Sobre una disolución de [Cu(CH₃CN)₄]BF₄ (50 mg, 0.159 mmol) en 4 mL de CH₂Cl₂ se añade gota a gota una disolución de xantphos (96.43 mg, 0.159 mmol) en 3ml de CH₂Cl₂ con agitación constante. Tras 2 horas de reacción se añade una disolución de 4,4'-dibromo-N,N'-bipiridina (49.6 mg, 0.159 mmol) en 3 mL de CH₂Cl₂ formando una disolución de color rojo-marrón. Tras un día de reacción se evapora el disolvente obteniendo un residuo sólido de color marrón-rojizo. El producto deseado se obtiene como un sólido marrón-rojizo obteniendo un rendimiento del 54.9%.

UV-Vis ($2.5 \cdot 10^{-5}$ M, CH_2Cl_2):

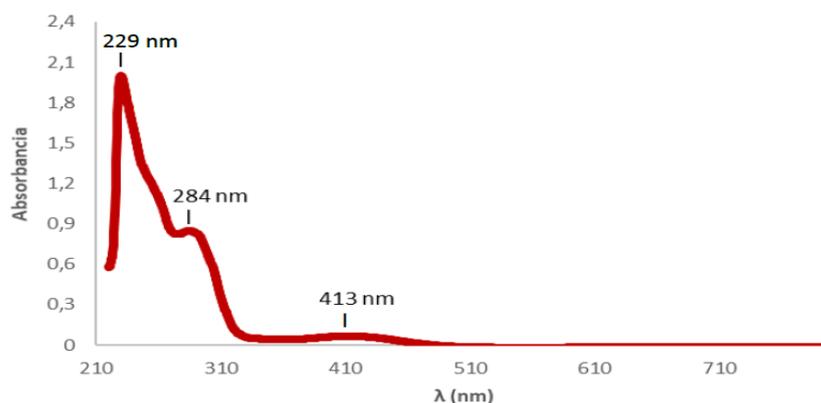


Figura P.E1. Espectro UV-Vis de $[\text{Cu}(4,4'\text{-dibromo-2,2}'\text{-bipiridina})(\text{Me}_2\text{Xantphos})]\text{BF}_4$ ($2.5 \cdot 10^{-5}$ M, CH_2Cl_2).

^1H -RMN (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.36 (s, 1H, CH_c , 4,4'-dibromo- $\text{N,N}'$ -bipiridina), 7.96 (d, 1H, $J = 5.5$, CH_a , 4,4'-dibromo- $\text{N,N}'$ -bipiridina), 7.56 (dd, 1H, $J_1 = 5.5$ $J_2 = 1.4$, CH_b , 4,4'-dibromo- $\text{N,N}'$ -bipiridina), 7.51 (s, 1H, CH_d o CH_e , $\text{Me}_2\text{Xantphos}$) 7.35 (t, 2H, $J = 7.4$, CH, Ph), 7.19 (t, 4H, $J = 7.5$, CH, Ph), 6.99-6.93 (m, 4H, CH, Ph), 6.43 (s, 1H, CH_d o, $\text{Me}_2\text{Xantphos}$) 2.25 (s, 3H, CH_f , $\text{Me}_2\text{Xantphos}$) 1.75 (s, 3H, CH_g , $\text{Me}_2\text{Xantphos}$).

APT ^{13}C -RMN (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 149.47 (1C, C_a , 4,4'-dibromo- $\text{N,N}'$ -bipiridina), 135.45 (1C, C_q), 134.69 (1C, C_q), 133.81 (1C, C_q), 132.69 (2C, C_{Ph}), 131.04 (1C, C_d o C_e , $\text{Me}_2\text{Xantphos}$) 130.07 (1C, C_{Ph}), 129.91 (1C, C_b , 4,4'-dibromo CH_e - $\text{N,N}'$ -bipiridina), 128.80 (2C, C_{Ph}), 128.23 (1C, C_d o C_e , $\text{Me}_2\text{Xantphos}$), 126.08 (1C, C_c , 4,4'-dibromo- $\text{N,N}'$ -bipiridina), 36.03 (1C, C_q), 27.92 (1C, C_g , $\text{Me}_2\text{Xantphos}$), 20.94 (1C, C_f , $\text{Me}_2\text{Xantphos}$).



^1H -RMN (300 MHz, CD_2Cl_2):

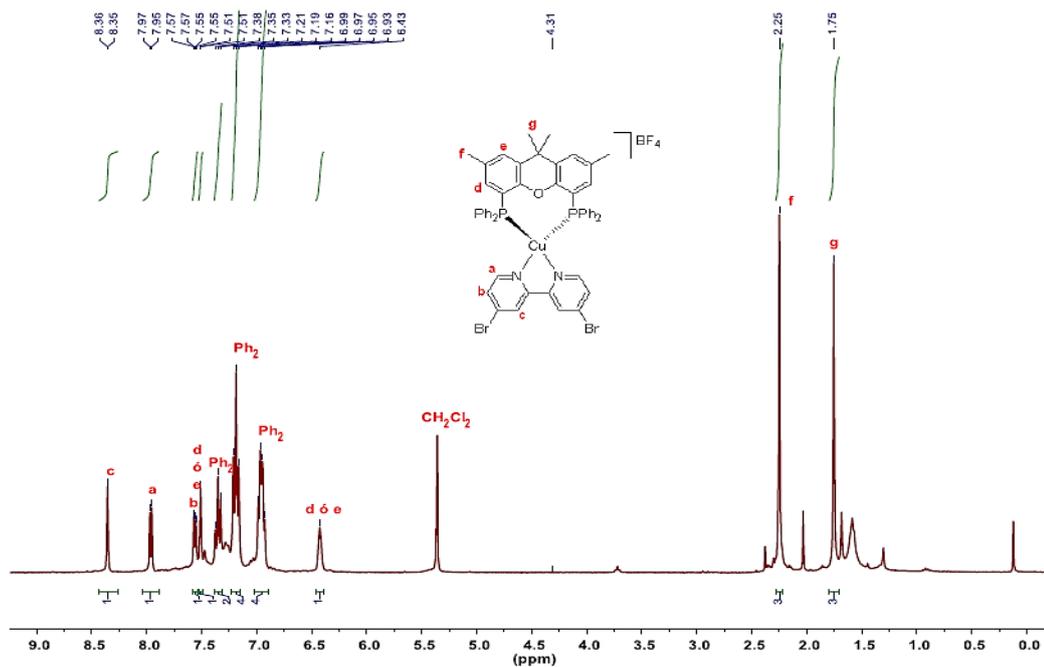


Figura P.E2. Espectro ^1H -RMN del $[\text{Cu}(4,4'\text{-dibromo-2,2'}\text{-bipiridina})(\text{Me}_2\text{Xantphos})]\text{BF}_4$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz).

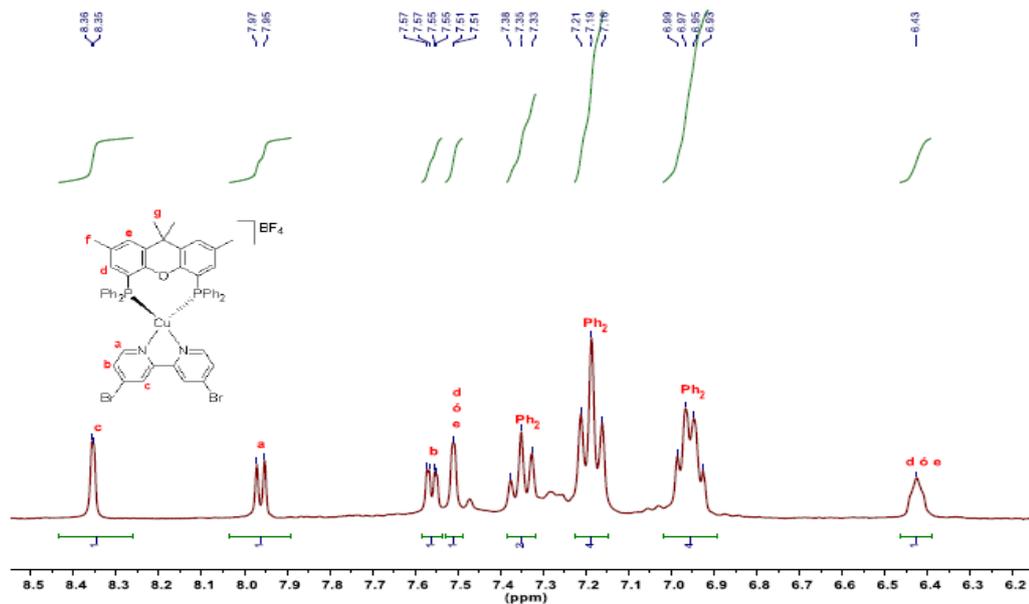


Figura P.E3. Espectro ^1H -RMN de la zona aromática del $[\text{Cu}(4,4'\text{-dibromo-2,2}'\text{-bipiridina})(\text{xantphos})]\text{BF}_4$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz).

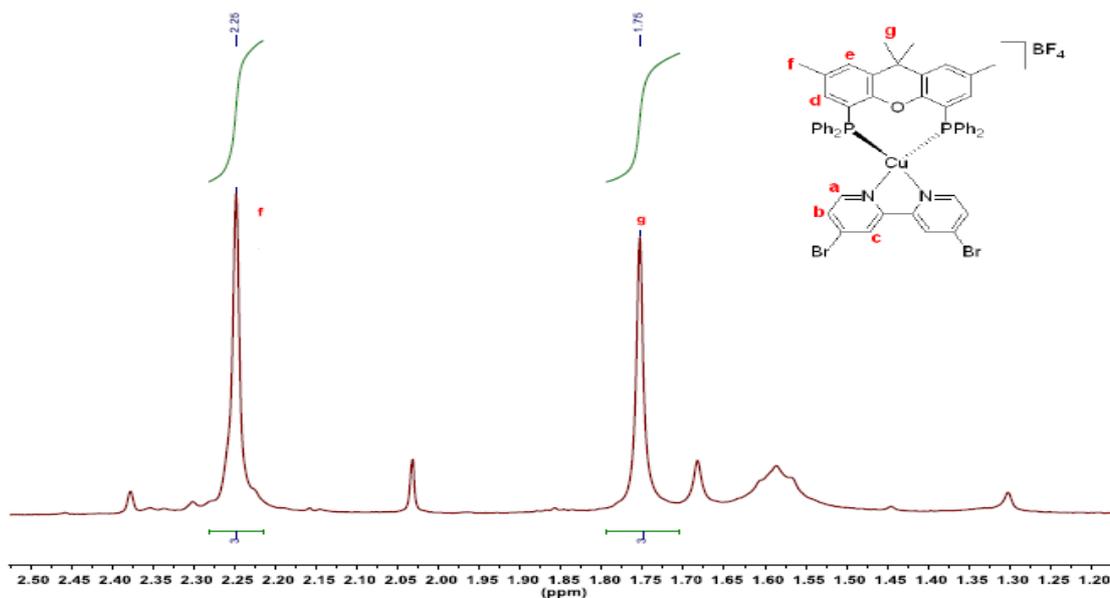


Figura P.E4. Espectro ^1H -RMN de la zona alifática de $[\text{Cu}(4,4'\text{-dibromo-2,2}'\text{-bipiridina})(\text{Me}_2\text{Xantphos})]\text{BF}_4$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz).

APT ^{13}C -RMN (75 MHz, CD_2Cl_2):

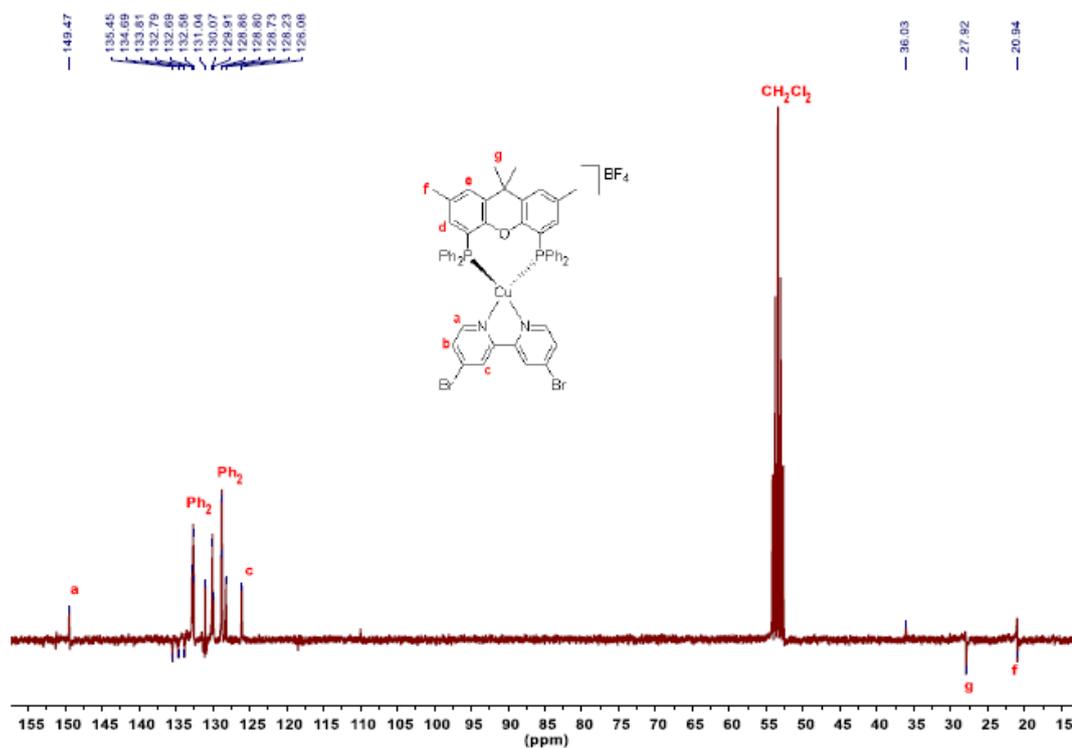


Figura P.E5. Espectro APT ^{13}C -RMN de $[\text{Cu}(4,4'\text{-dibromo-2,2}'\text{-bipiridina})(\text{Me}_2\text{Xantphos})]\text{BF}_4$
 (CD_2Cl_2 , 75 MHz).

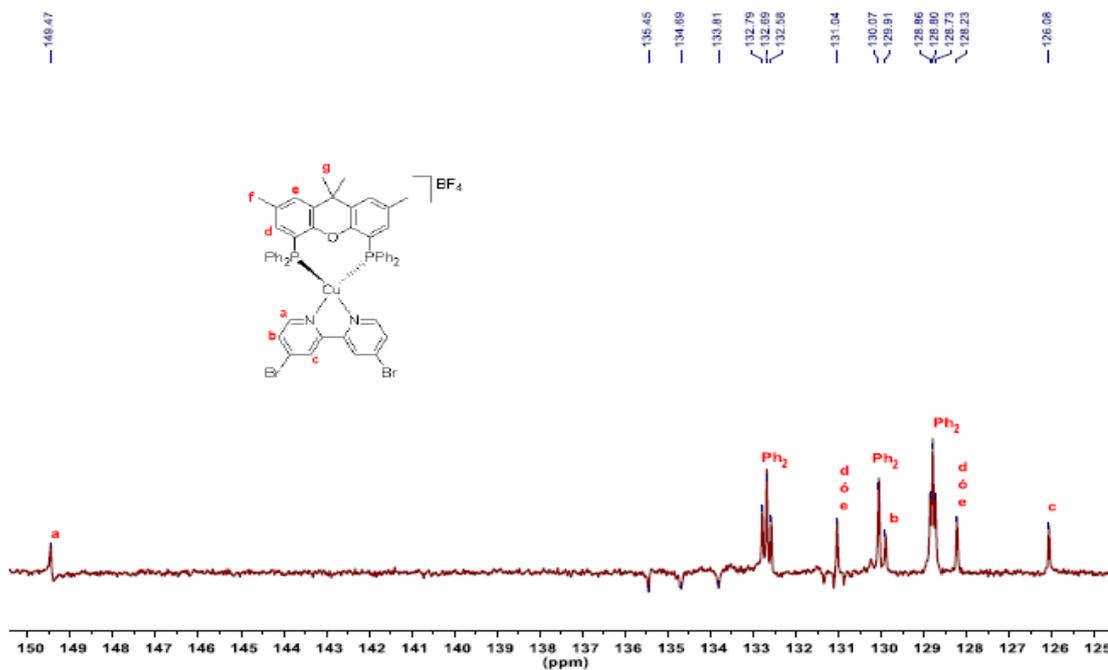


Figura P.E6. Espectro APT ^{13}C -RMN de la zona aromática de $[\text{Cu}(4,4'\text{-dibromo-2,2}'\text{-bipiridina})(\text{Me}_2\text{Xantphos})]\text{BF}_4$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz).

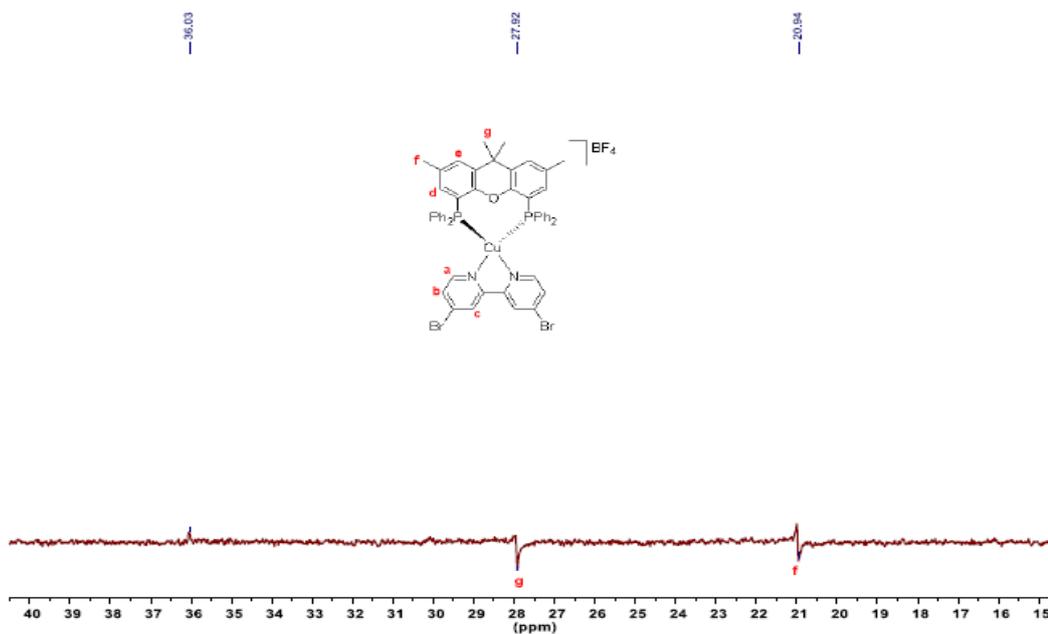


Figura P.E7. Espectro APT ^{13}C -RMN de la zona alifática de $[\text{Cu}(4,4'\text{-dibromo-2,2}'\text{-bipiridina})(\text{Me}_2\text{Xantphos})]\text{BF}_4$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz).

HSQC-RMN:

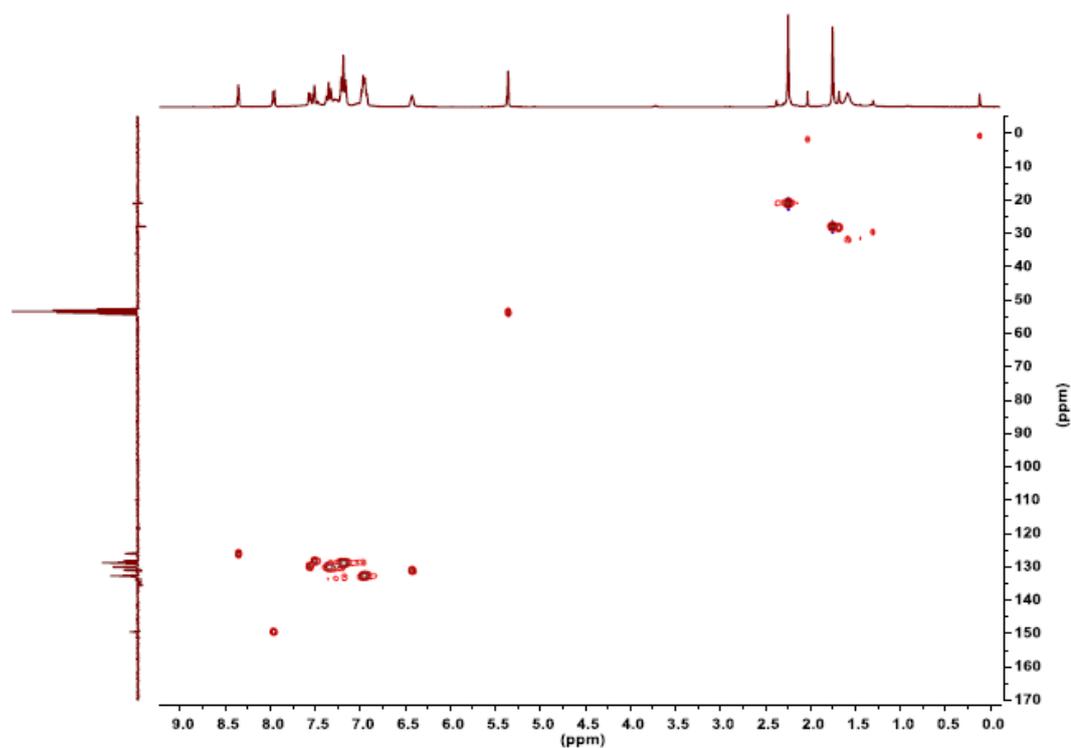


Figura P.E8. Espectro HSQC-RMN de $[\text{Cu}(4,4'\text{-dibromo-2,2'}\text{-bipiridina})(\text{Me}_2\text{Xantphos})]\text{BF}_4$ en CD_2Cl_2 .

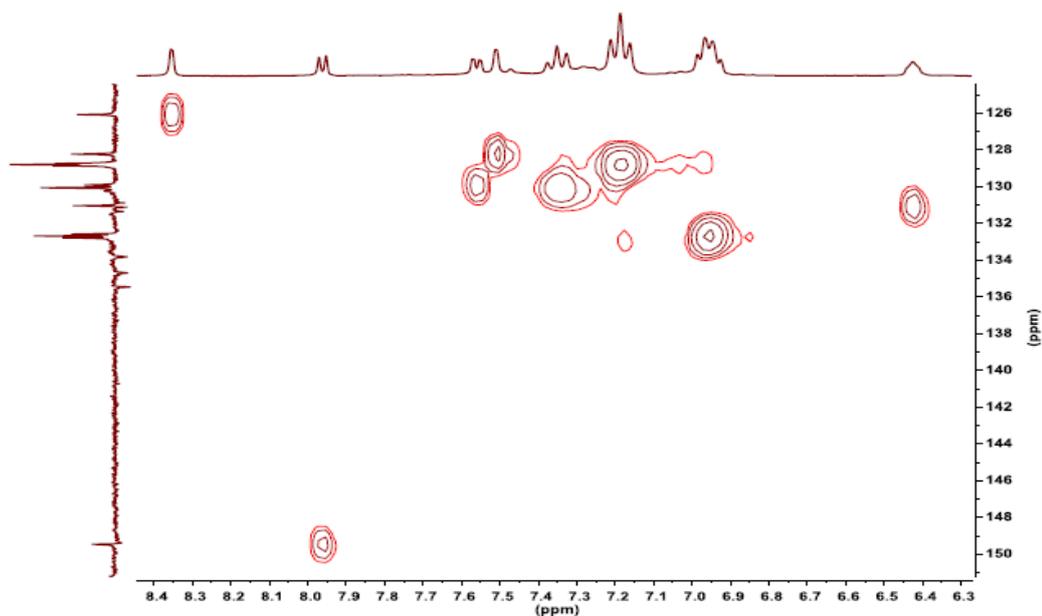


Figura P.E9. Espectro HSQC-RMN de la zona aromática de $[\text{Cu}(4,4'\text{-dibromo-2,2}'\text{-bipiridina})(\text{Me}_2\text{Xantphos})]\text{BF}_4$ en CD_2Cl_2 .

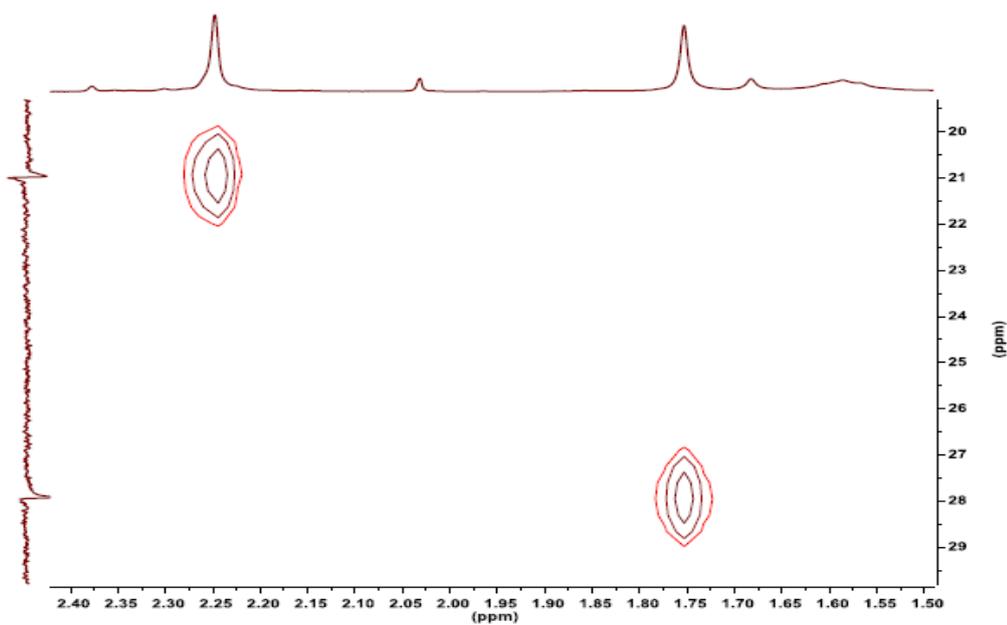


Figura P.E10. Espectro HSQC-RMN de la zona alifática de $[\text{Cu}(4,4'\text{-dibromo-2,2}'\text{-bipiridina})(\text{Me}_2\text{Xantphos})]\text{BF}_4$.

COSY-RMN:

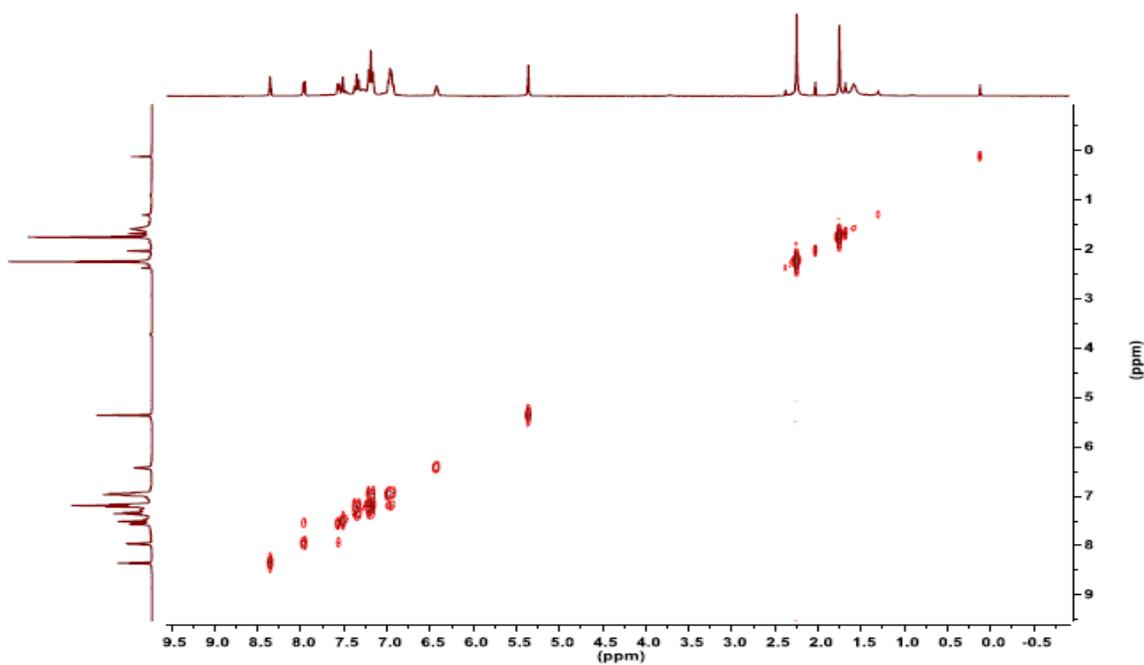


Figura P.E11. Espectro COSY-RMN de $[\text{Cu}(4,4'\text{-dibromo-2,2'}\text{-bipiridina})(\text{Me}_2\text{Xantphos})]\text{BF}_4$ en CD_2Cl_2 .

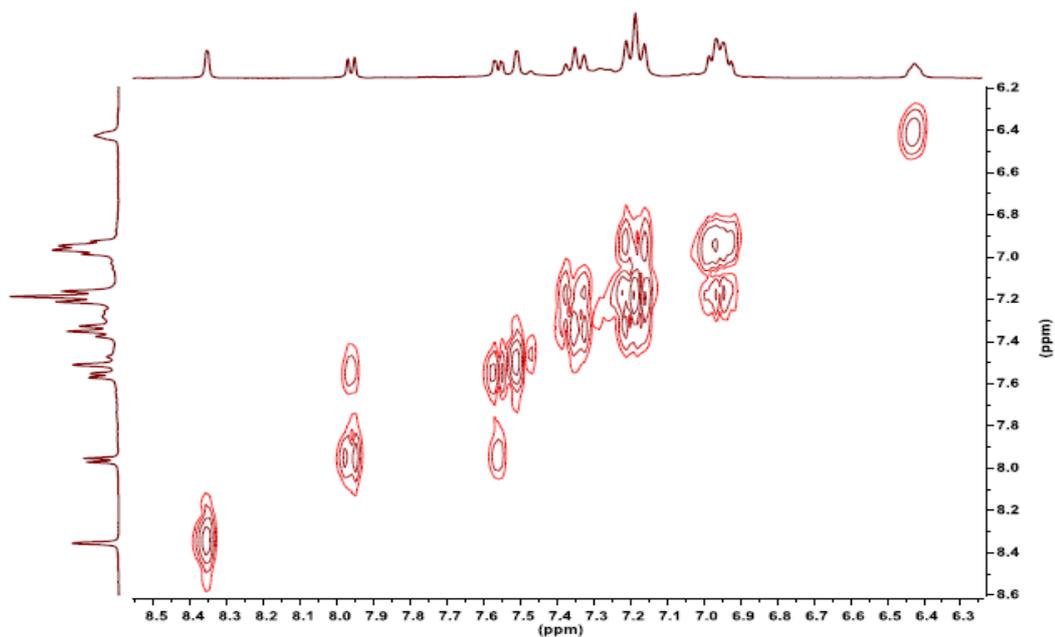


Figura P.E12. Espectro COSY-RMN de la zona alifática de [Cu(4,4'-dibromo-2,2'-bipiridina)(Me₂Xantphos)]BF₄ en CD₂Cl₂.

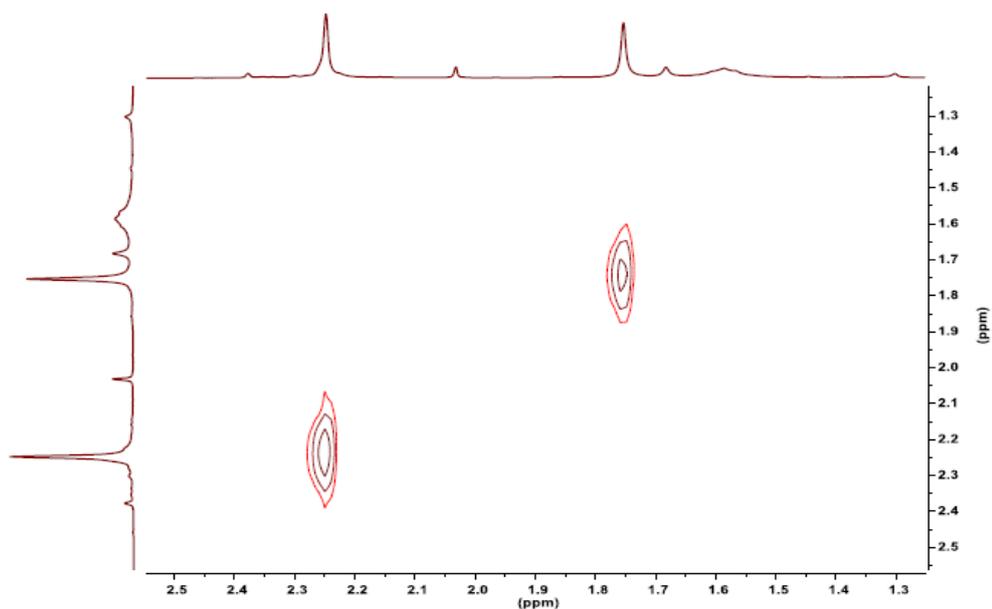
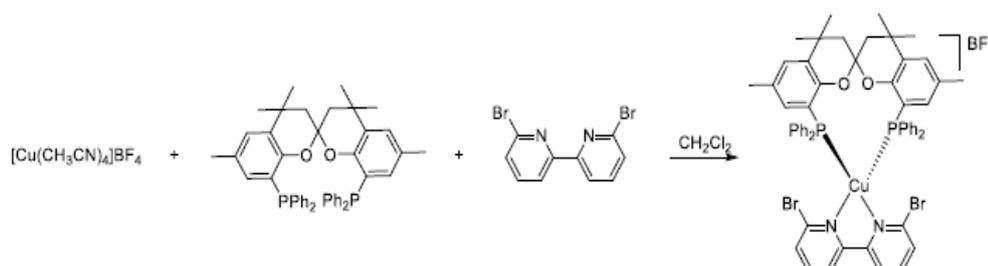


Figura P.E13. Espectro COSY-RMN de la zona alifática de [Cu(4,4'-dibromo-2,2'-bipiridina)(Me₂Xantphos)]BF₄ en CD₂Cl₂.

[Cu(6,6'-dibromo-2,2'-bipiridina)(Spanphos)]BF₄:



Síntesis:

Sobre una disolución de [Cu(CH₃CN)₄]BF₄ (50 mg, 0.159 mmol) en 4 mL de CH₂Cl₂ se añade gota a gota una disolución de 6,6'-dibromo-N,N'-bipiridina (49.6 mg, 0.159 mmol) y spanphos (111.3 mg, 0.159 mmol) en 6 mL de CH₂Cl₂ con agitación constante, formando una disolución de color rojo intenso. Tras un día de reacción se evapora el disolvente obteniendo un residuo sólido de color naranja. El producto deseado se obtiene como un sólido naranja-rojizo tras su purificación mediante recristalización en CH₂Cl₂/Et₂O obteniendo un rendimiento del 32.8%.

UV-Vis (2.5·10⁻⁵ M, CH₂Cl₂):

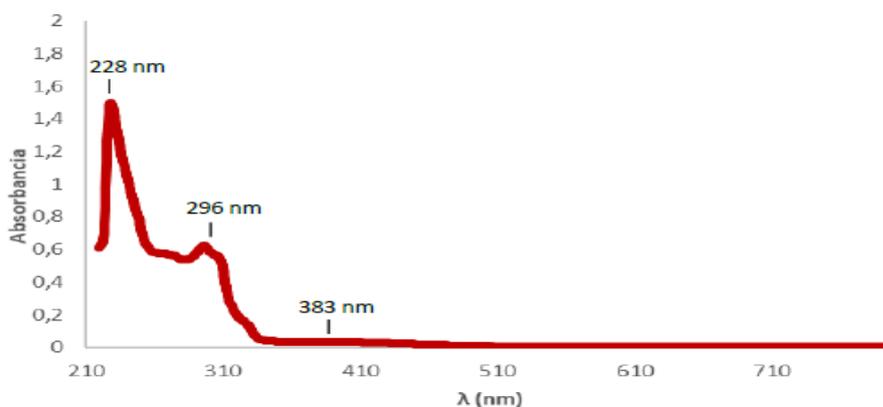


Figura P.E14. Espectro UV-Vis de [Cu(6,6'-dibromo-2,2'-bipiridina)(Spanphos)]BF₄ (2.5·10⁻⁵ M, CH₂Cl₂).

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.28 (d, 1H, $J = 7.9$, CH_c , 6,6-dibromo- $\text{N,N}'$ -bipiridina), 7.91 (t, 1H, $J = 7.9$, CH_a , 6,6'-dibromo- $\text{N,N}'$ -bipiridina), 7.51 (d, 1H, $J = 7.9$, CH_b , 6,6'-dibromo- $\text{N,N}'$ -bipiridina), 7.36-7.07 (m, 11H, CH_d o CH_e + CH , spanphos + Ph_2) + 6.61 (s, 1H, CH_d o CH_e , spanphos), 2.29-2.24 (m, 4H, CH_f + CH_i o CH_j , spanphos) 1.28 (m, CH_i o CH_j + CH_g + CH_h).

$\text{APT } ^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 152.62 (1C, C_q), 143.20 (1C, C_q), 140.71 (1C, C_a , 6,6-dibromo- $\text{N,N}'$ -bipiridina) 133.80 (2C, C_{Ph}), 131.02 (1C, C_b , 6,6-dibromo- $\text{N,N}'$ -bipiridina), 130.19 (1C, C_d o C_e , spanphos), 129.57 (1C, C_d o C_e o C_{Ph} , spanphos o Ph), 129.25 (1C, C_d o C_e o C_{Ph} , spanphos o Ph), 127.85 (2C, C_{Ph}), 127.20 (1C, C_d o C_e o C_{Ph} , spanphos o Ph), 122.05 (1C, C_c , 6,6-dibromo- $\text{N,N}'$ -bipiridina), 103.35 (1C, C_q) 48.07 (1C, $\text{C}_{i,j}$, spanphos), 31.62 (1C, C_f , spanphos), 28.87 (2C, C_g + C_h , spanphos), 20.83 (1C, C_q).

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CD_2Cl_2):

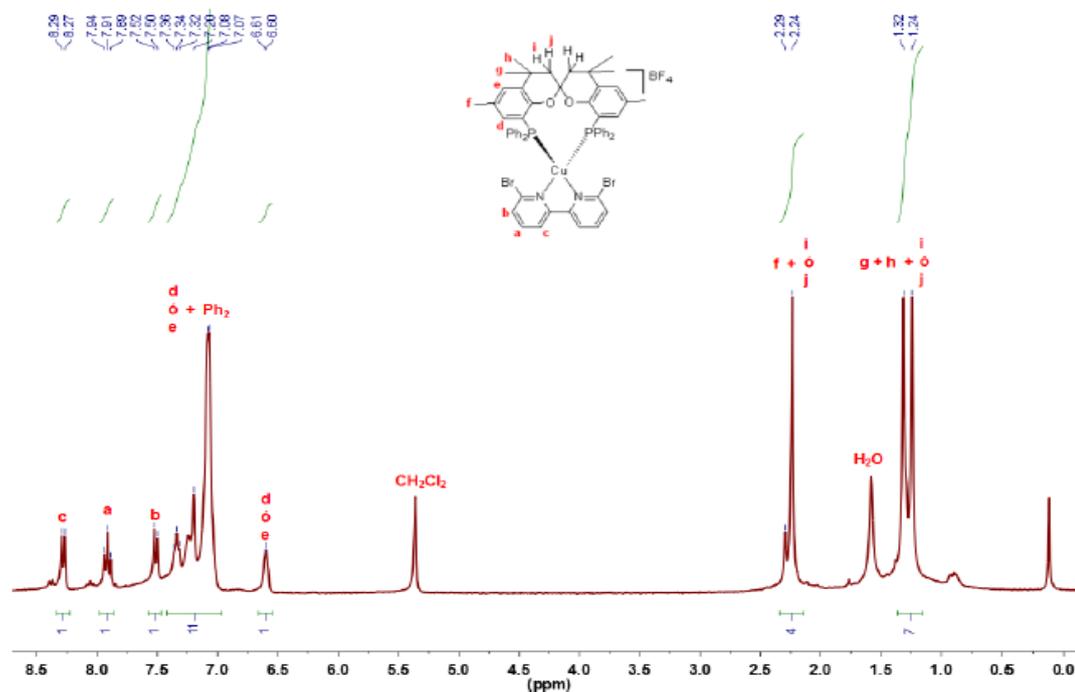


Figura P.E15. Espectro $^1\text{H-RMN}$ de $[\text{Cu}(\text{6,6}'\text{-dibromo-2,2}'\text{-bipiridina})(\text{Spanphos})]\text{BF}_4$ (300 MHz, CD_2Cl_2).

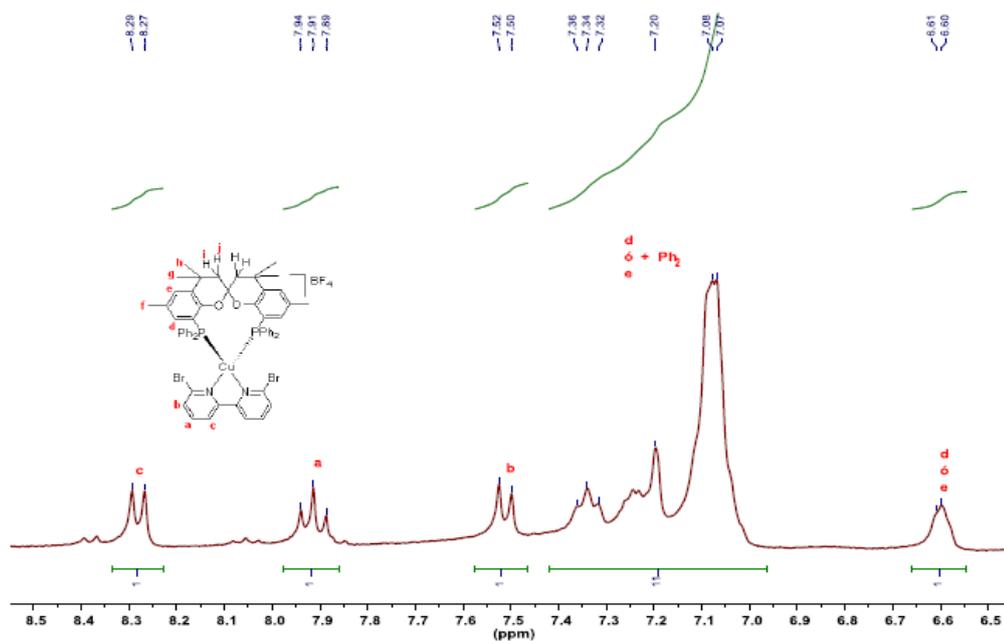


Figura P.E16. Espectro ^1H -RMN de la zona aromática de $[\text{Cu}(\text{6,6'-dibromo-2,2'-bipiridina})(\text{spanphos})]\text{BF}_4$ (300 MHz, CD_2Cl_2).

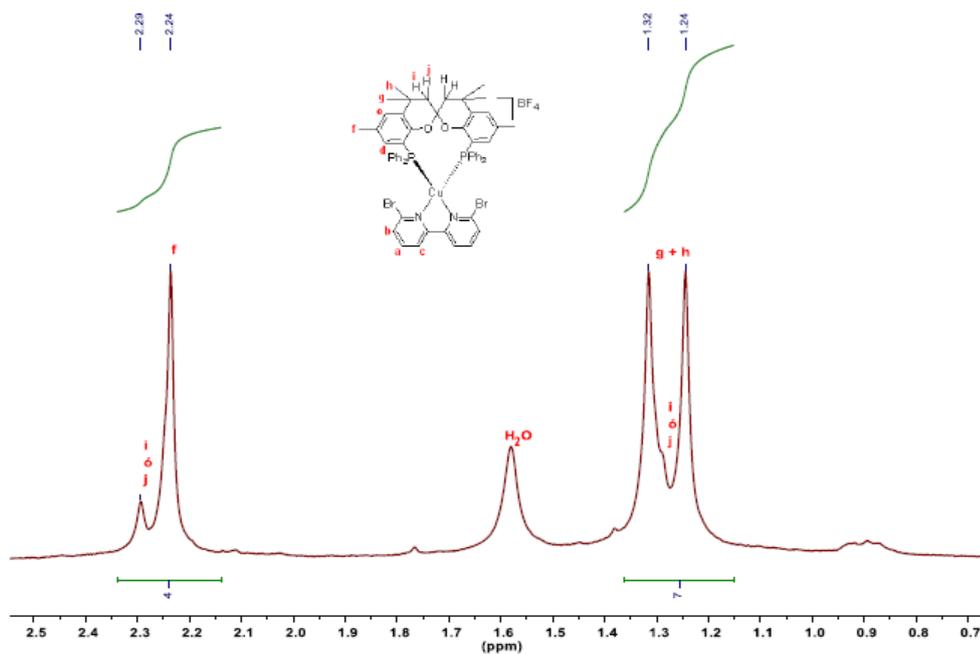


Figura P.E17. Espectro ^1H -RMN de la zona alifática de $[\text{Cu}(\text{6,6'-dibromo-2,2'-bipiridina})(\text{spanphos})]\text{BF}_4$ (300 MHz, CD_2Cl_2).



APT ^{13}C -RMN (75 MHz, CD_2Cl_2):

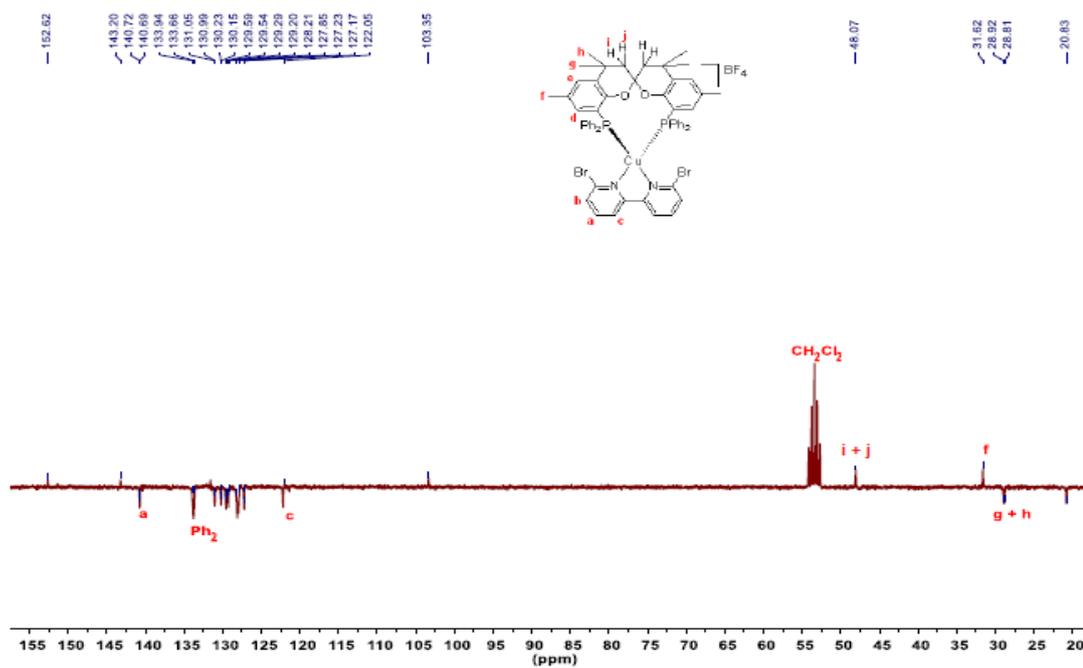


Figura P.E18. Espectro APT ^{13}C -RMN de $[\text{Cu}(6,6'\text{-dibromo-2,2'}\text{-bipiridina})(\text{Spanphos})]\text{BF}_4$ (75 MHz, CD_2Cl_2).

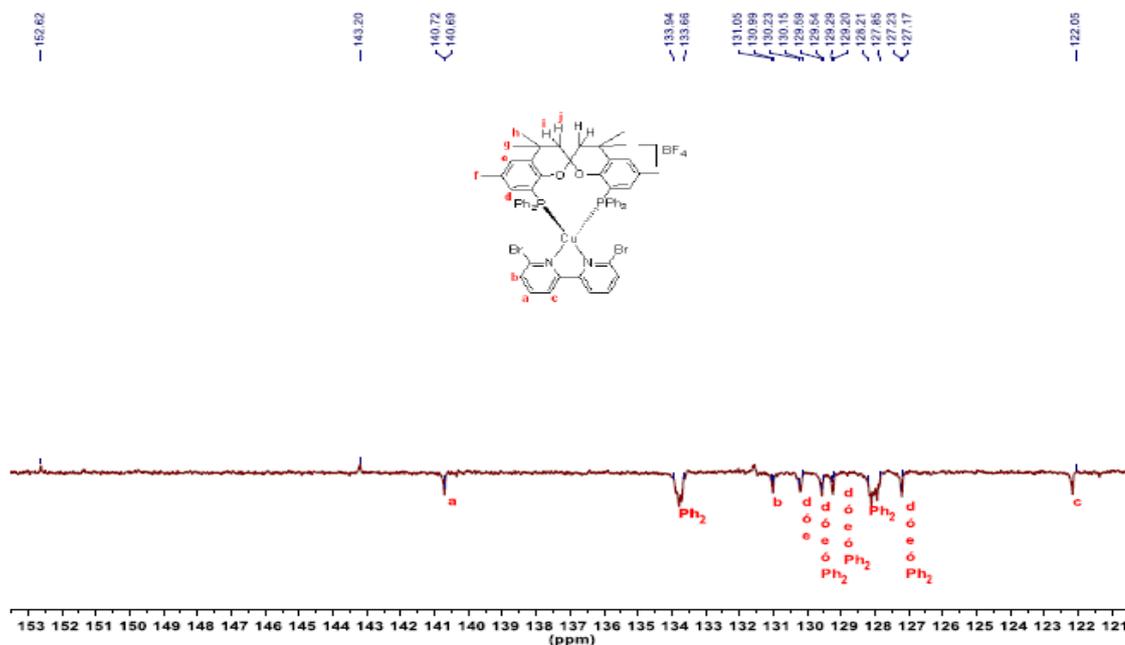


Figura P.E19. Espectro APT ^{13}C -RMN de la zona aromática de $[\text{Cu}(6,6'\text{-dibromo-2,2}'\text{-bipiridina})(\text{Spanphos})]\text{BF}_4$ (75 MHz, CD_2Cl_2).

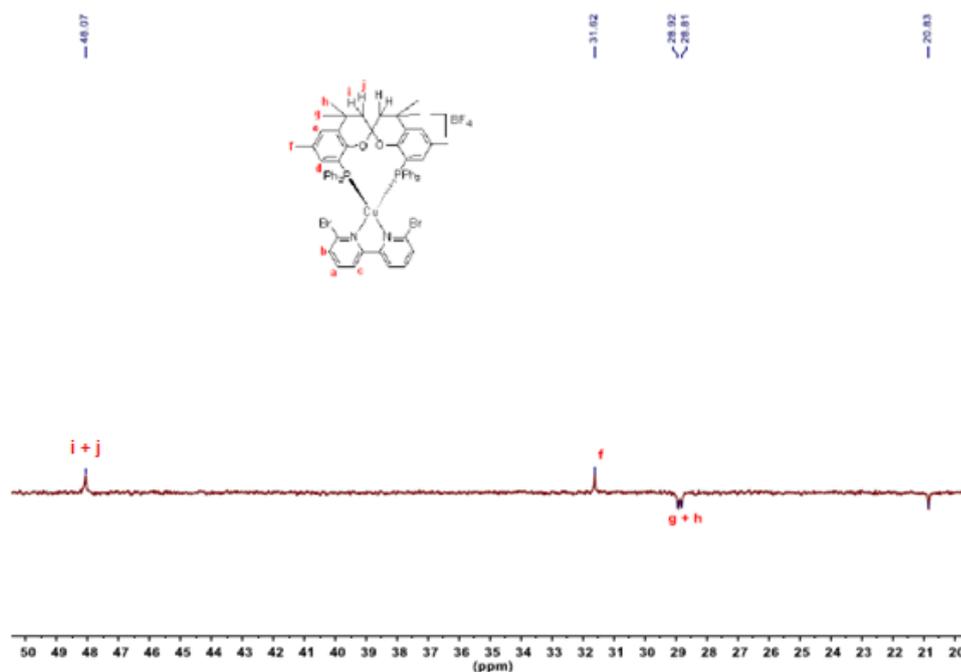


Figura P.E20. Espectro APT ^{13}C -RMN de la zona alifática de $[\text{Cu}(6,6'\text{-dibromo-2,2}'\text{-bipiridina})(\text{Spanphos})]\text{BF}_4$ (75 MHz, CD_2Cl_2)

HSQC-RMN:

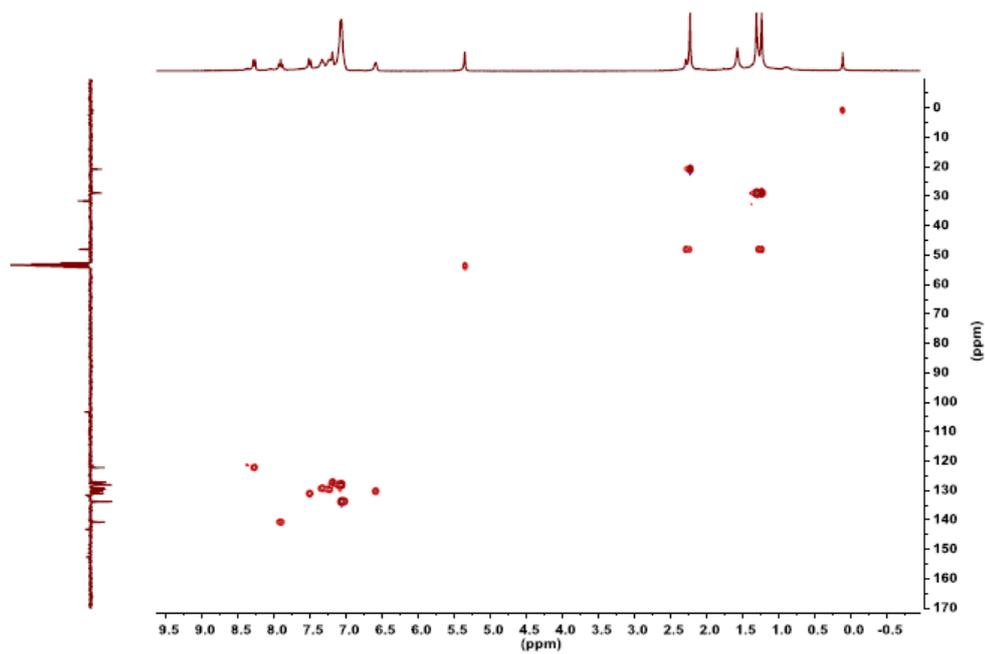
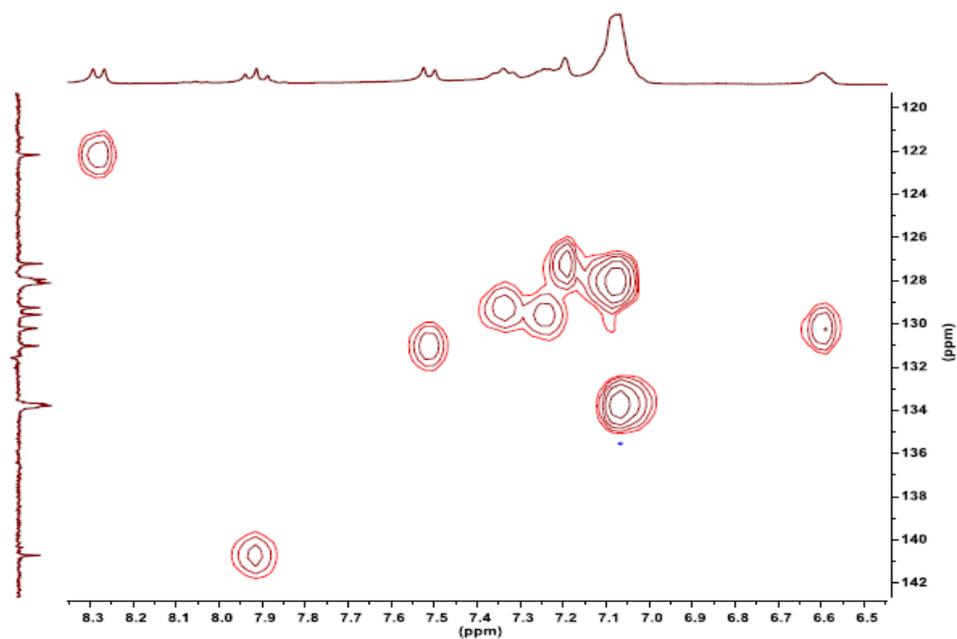


Figura P.E21. Espectro HSQC-RMN de $[\text{Cu}(6,6'\text{-dibromo-2,2'\text{-bipiridina)}(\text{Spanphos})]\text{BF}_4$ en CD_2Cl_2 .



Espectro P.E22. Espectro HSQC-RMN de la zona aromática de $[\text{Cu}(6,6'\text{-dibromo-2,2}'\text{-bipiridina})(\text{Spanphos})]\text{BF}_4$ en CD_2Cl_2 .

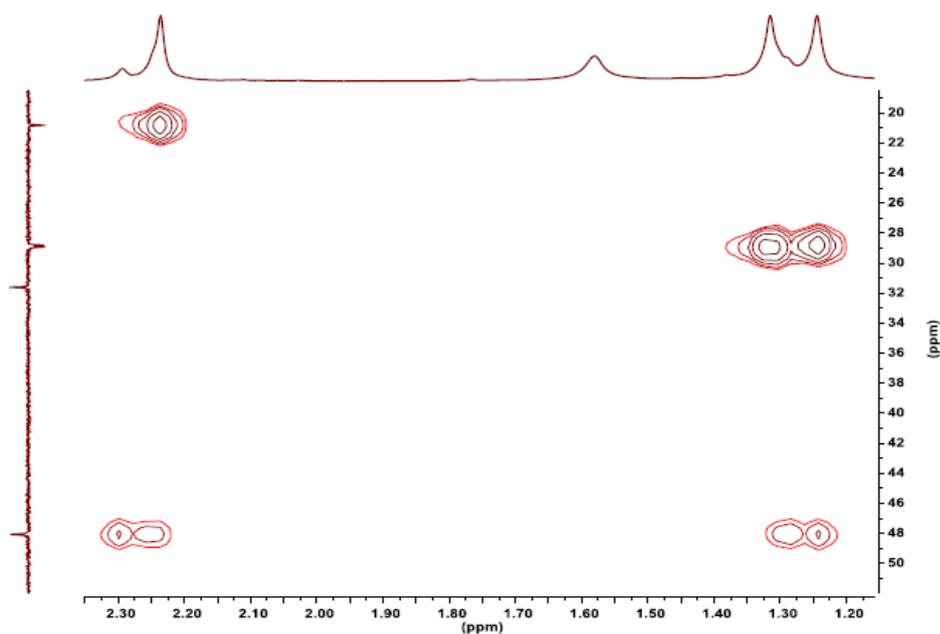


Figura P.E23. Espectro HSQC-RMN de la zona alifática de $[\text{Cu}(6,6'\text{-dibromo-2,2}'\text{-bipiridina})(\text{Spanphos})]\text{BF}_4$ en CD_2Cl_2

COSY-RMN:

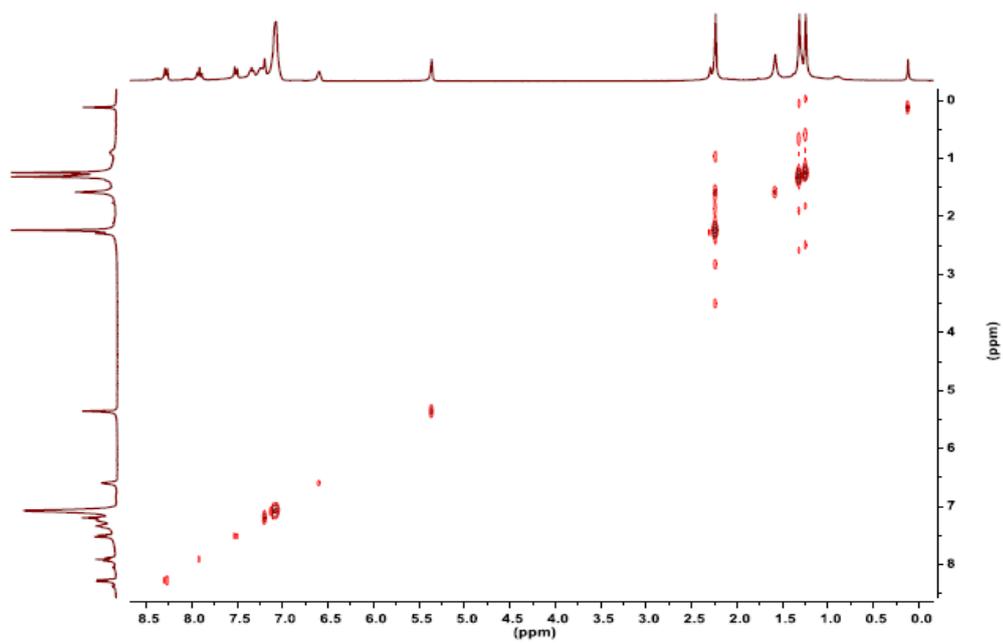


Figura P.E24. Espectro COSY-RMN de $[\text{Cu}(6,6'\text{-dibromo-2,2'\text{-bipiridina})(\text{Spanphos})]\text{BF}_4$ en CD_2Cl_2 .

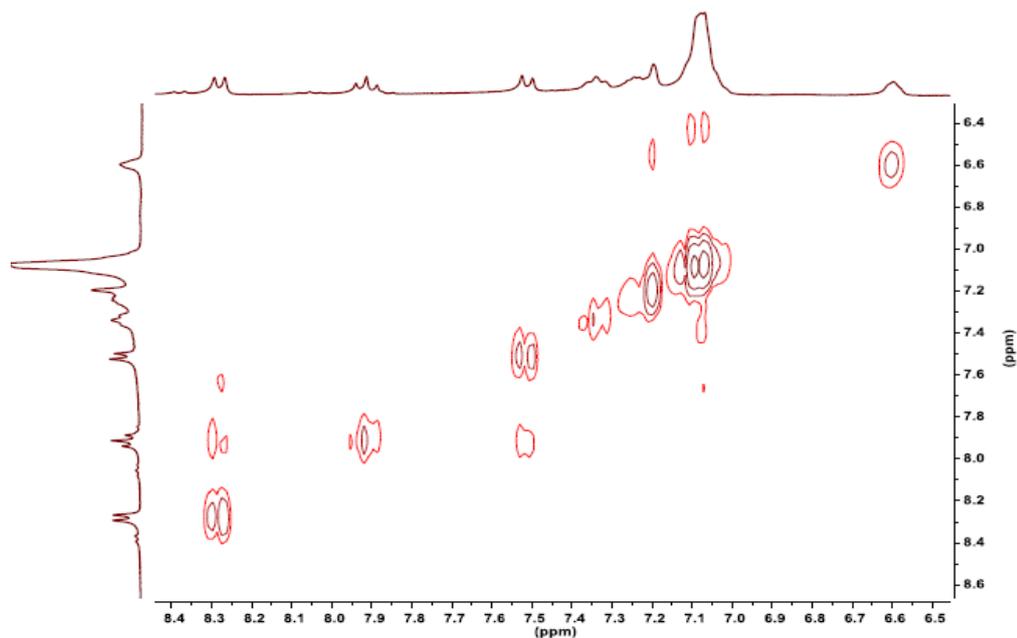


Figura P.E25. Espectro COSY-RMN de la zona aromática de $[\text{Cu}(6,6'\text{-dibromo-2,2}'\text{-bipiridina})(\text{Spanphos})]\text{BF}_4$ en CD_2Cl_2 .

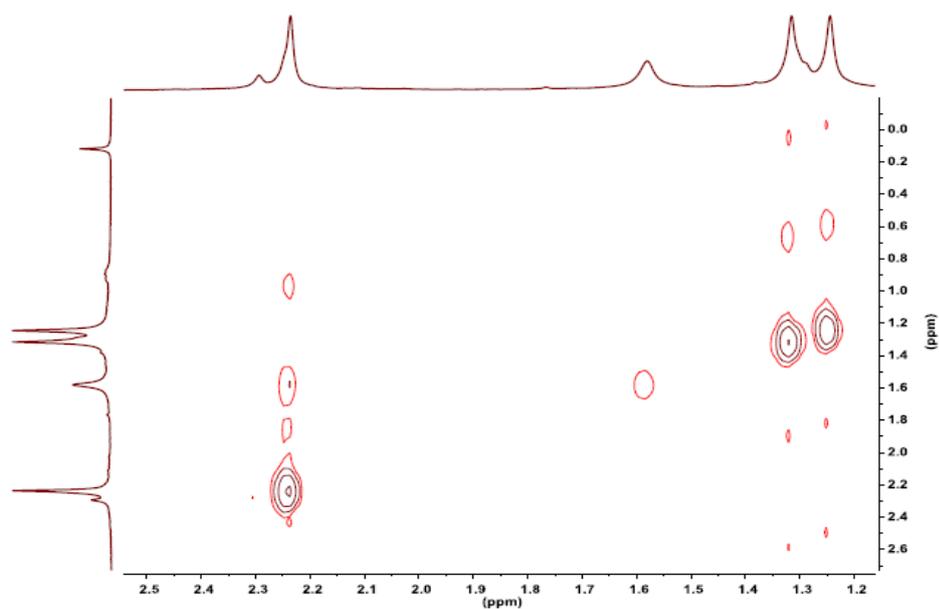
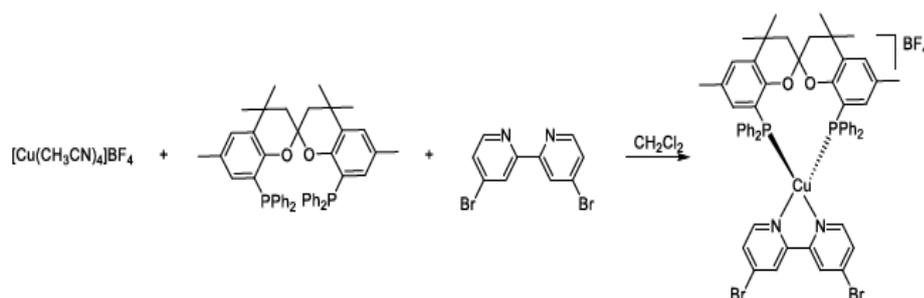


Figura P.E26. Espectro COSY-RMN de la zona alifática de $[\text{Cu}(6,6'\text{-dibromo-2,2}'\text{-bipiridina})(\text{Spanphos})]\text{BF}_4$ en CD_2Cl_2 .



[Cu(4,4'-dibromo-2,2'-bipiridina)(Spantphos)]BF₄:



Síntesis:

Sobre una disolución de [Cu(CH₃CN)₄]BF₄ (50 mg, 0.159 mmol) en 4 mL de CH₂Cl₂ se añade gota a gota una disolución de spanphos (111.3 mg, 0.159 mmol) en 3 ml de CH₂Cl₂ con agitación constante durante 2 horas. Tras dos horas de reacción se añade una disolución de 4,4'-dibromo-N,N'-bipiridina (49.6 mg, 0.159 mmol) y en 3 mL de CH₂Cl₂ con agitación constante, formando una disolución de color marrón-rojiza. Tras un día de reacción se evapora el disolvente obteniendo un residuo sólido de color marrón-rojizo. El producto deseado se obtiene como un sólido marrón-rojizo tras su purificación mediante recristalización en CH₂Cl₂/Et₂O obteniendo un rendimiento del 60.6%.



UV-Vis ($2.5 \cdot 10^{-5}$ M, CH_2Cl_2):

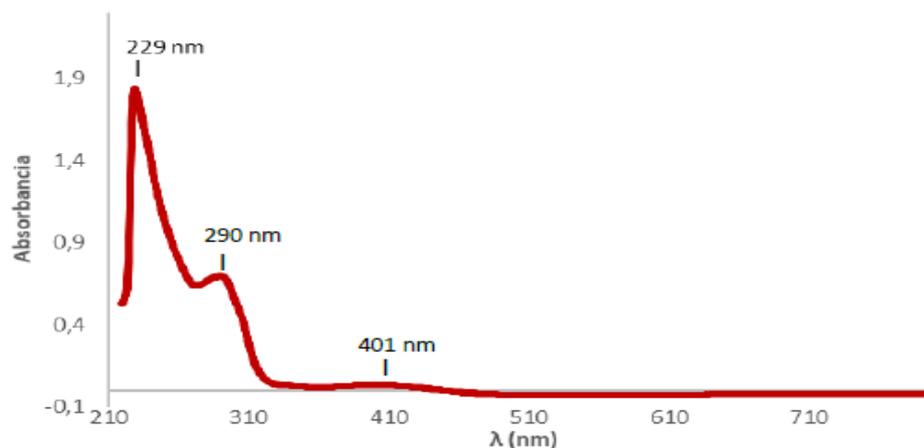


Figura P.E27. Espectro UV-Vis de $[\text{Cu}(4,4'\text{-dibromo-2,2'\text{-bipiridina})(\text{Spanphos})]\text{BF}_4$ ($2.5 \cdot 10^{-5}$ M, CD_2Cl_2)

^1H -RMN (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.39 (s, 1H, CH_c , 4,4'-dibromo- $\text{N,N}'$ -bipiridina), 7.82 (d, 1H, $J = 5.6$, CH_a , 4,4'-dibromo- $\text{N,N}'$ -bipiridina), 7.34 (dd, 1H, $J_1 = 5.5$ $J_2 = 1.7$ CH_b , 4,4'-dibromo- $\text{N,N}'$ -bipiridina), 7.27 (t, 4H, $J = 7.4$, CH, Ph) 7.15 (s, 1H, CH_d ó CH_e , spanphos), 7.08-7.04 (m, 6H, CH, Ph) 6.41 (s, 1H, CH_d ó CH_e , spanphos) 2.31 (s, 1H, CH_i ó CH_j , spanphos) 2.18 (s, 1H, CH_f , spanphos) 1.35-1.30 (m, 1H + 6H, CH_i ó CH_j + CH_g + CH_h , spanphos).

APT ^{13}C -RMN (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 149.84 (1C, C_a , 4,4'-dibromo- $\text{N,N}'$ -bipiridina) 135.26 (1C, C_q) 133.03 (2C, C_{Ph}) 130.07 (2C, C_{Ph}) 129.67 (1C, C_d ó C_e , spanphos) 129.20 (1C, C_b , 4,4'-dibromo- $\text{N,N}'$ -bipiridina) 128.74 (1C, C_{Ph}) 128.08 (1C, C_{Ph}) 127.12 (1C, C_d ó C_e , spanphos) 125.95 (1C, C_c , 4,4'-dibromo- $\text{N,N}'$ -bipiridina) 109.99 (1C, C_q) 103.84 (1C, C_q) 43.32 (1C, $\text{C}_{i,j}$, spanphos) 31.80 (1C, C_q) 28.82 (1C, C_g ó C_h , spanphos) 28.51 (1C, C_g ó C_h , spanphos) 20.72 (1C, C_f , spanphos).

^1H -RMN (300 MHz, CD_2Cl_2):

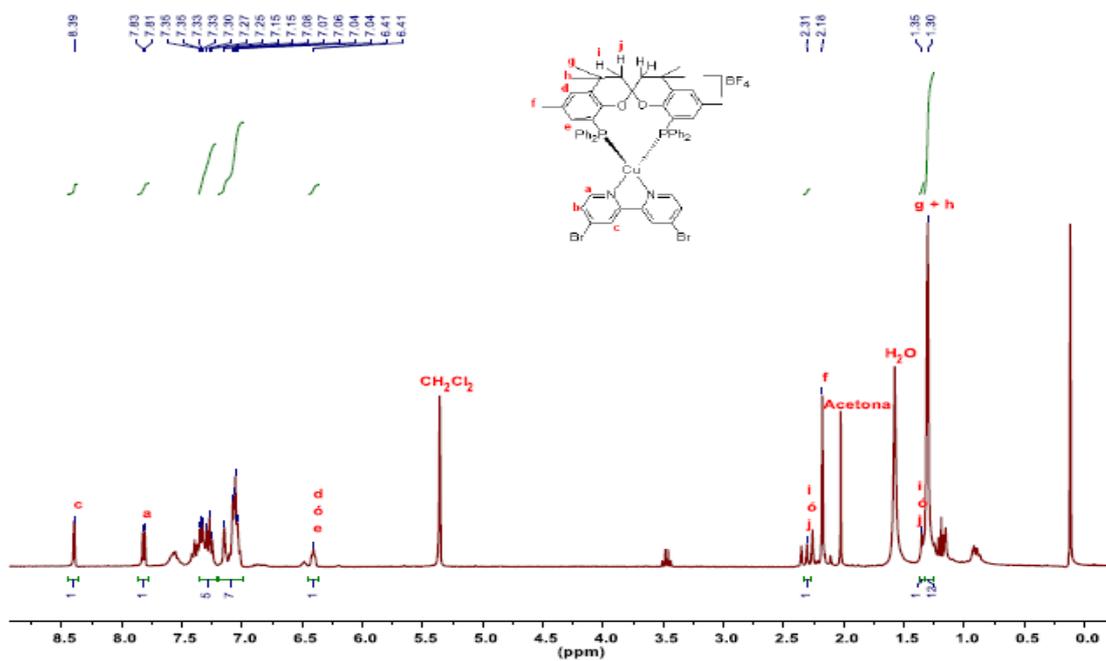


Figura P.E28. Espectro ^1H -RMN de $[\text{Cu}(4,4'\text{-dibromo-2,2}'\text{-bipiridina})(\text{Spantphos})]\text{BF}_4$ (300 MHz, CD_2Cl_2).

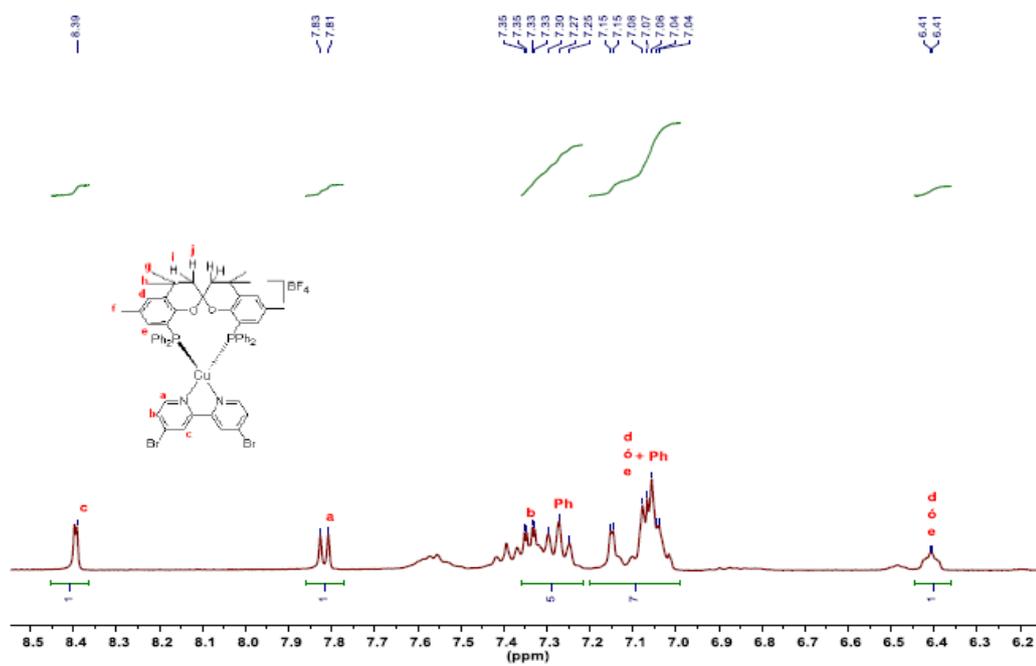


Figura P.E29. Espectro ^1H -RMN de la zona aromática de $[\text{Cu}(4,4'\text{-dibromo-2,2}'\text{-bipiridina})(\text{Spantphos})]\text{BF}_4$ (300 MHz, CD_2Cl_2).

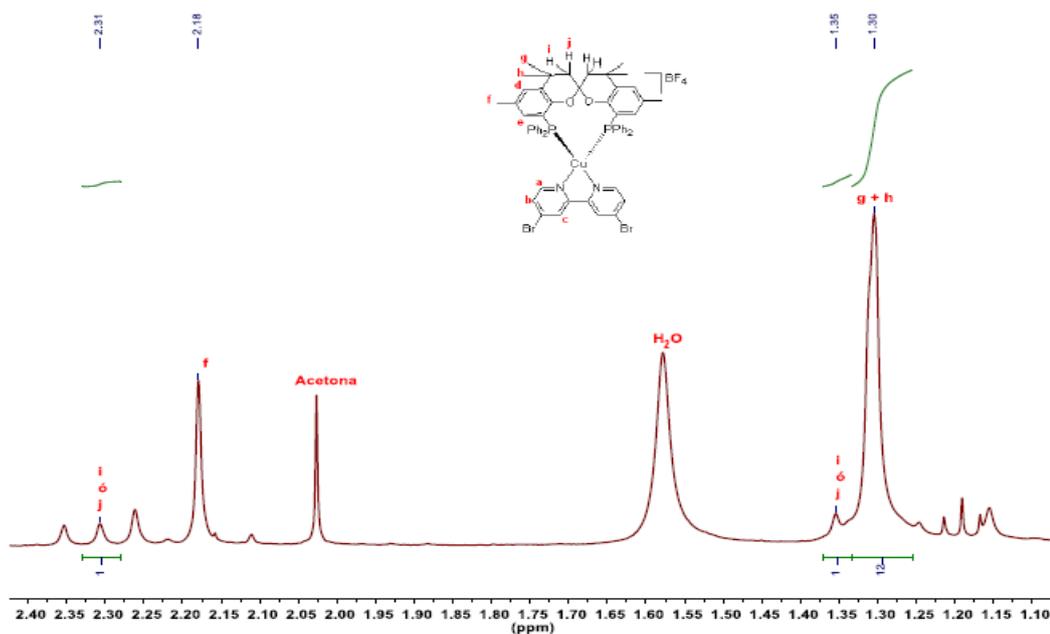


Figura P.E30. Espectro ^1H -RMN de la zona alifática de $[\text{Cu}(4,4'\text{-dibromo-2,2}'\text{-bipiridina})(\text{Spantphos})]\text{BF}_4$ (300 MHz, CD_2Cl_2).



APT ^{13}C -RMN (75 MHz, CD_2Cl_2):

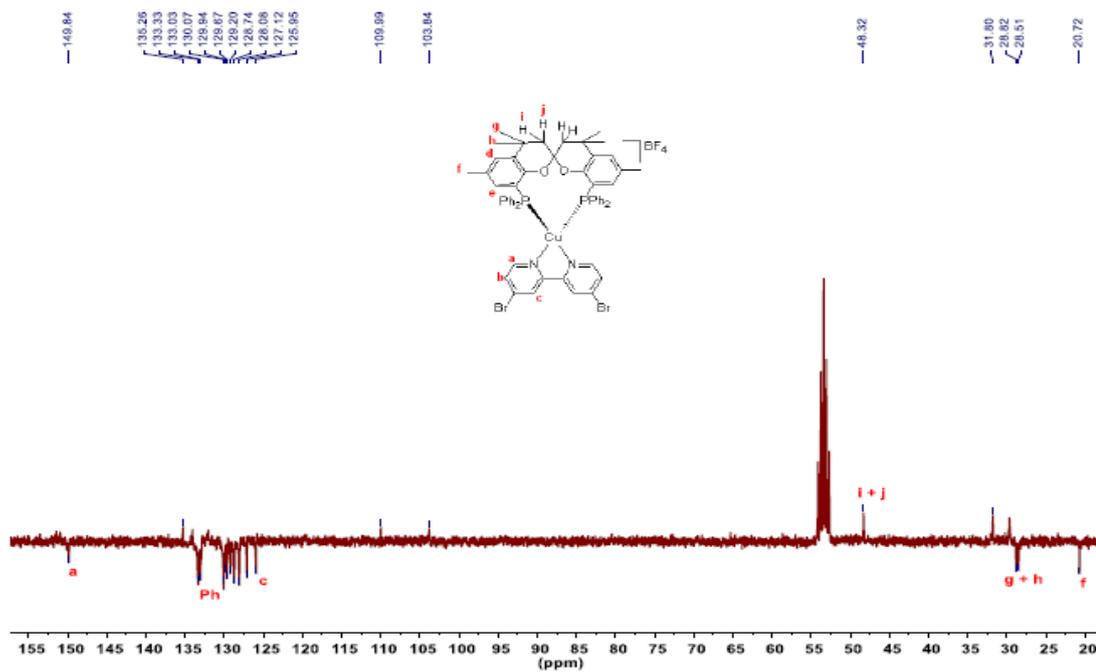


Figura P.E31. Espectro APT ^{13}C -RMN de $[\text{Cu}(\text{4,4}'\text{-dibromo-2,2}'\text{-bipiridina})(\text{Spantphos})]\text{BF}_4$ (75 MHz, CD_2Cl_2).

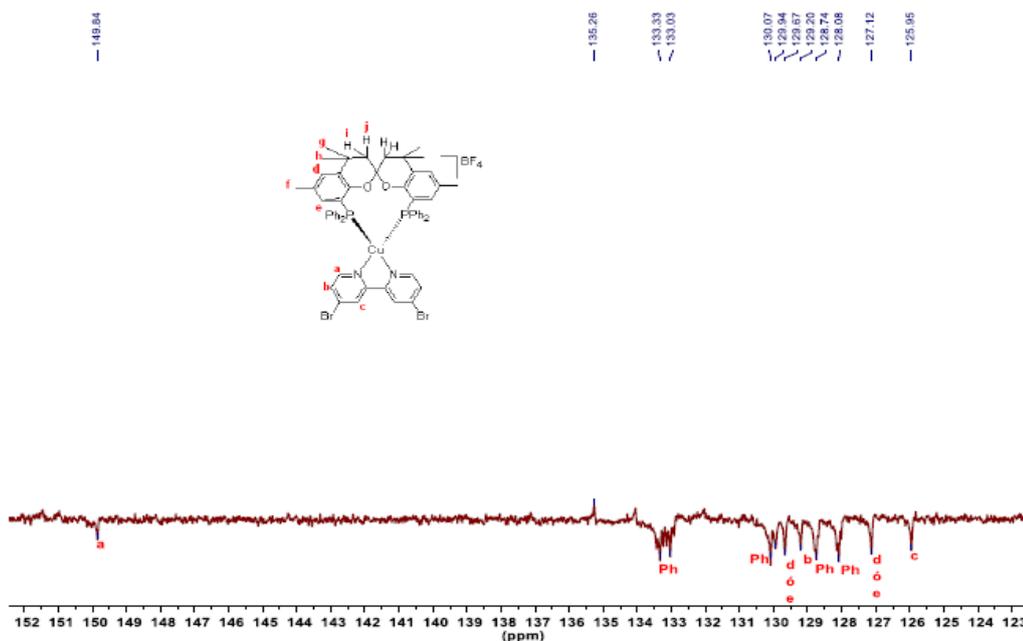


Figura P.E32. Espectro APT ^{13}C -RMN de la zona aromática de $[\text{Cu}(4,4'\text{-dibromo-2,2}'\text{-bipiridina})(\text{Spantphos})]\text{BF}_4$ (75 MHz, CD_2Cl_2).

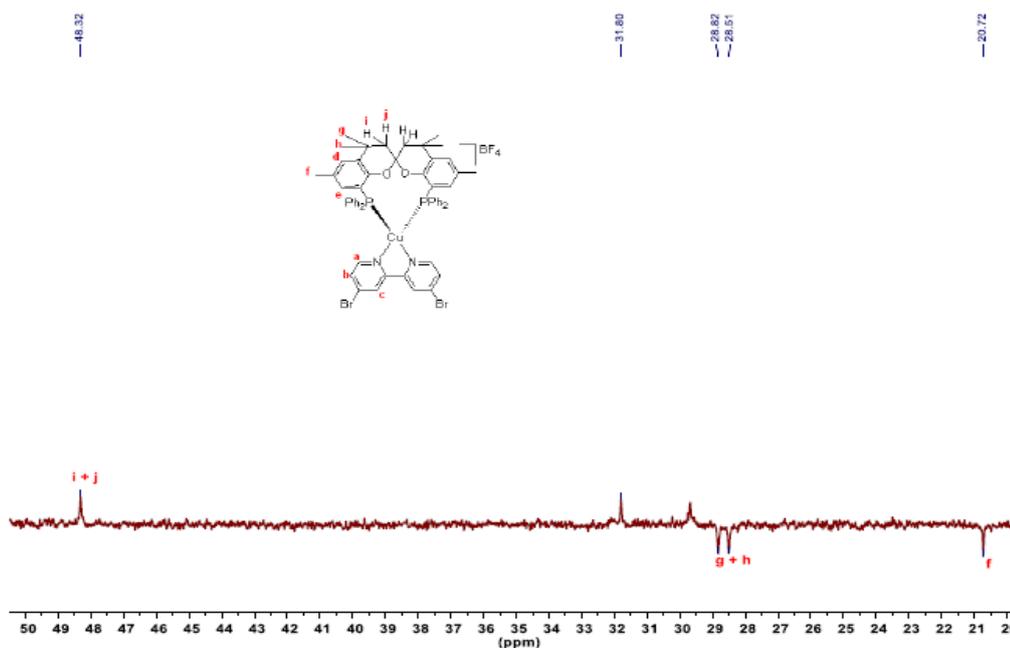


Figura P.E33. Espectro APT ^{13}C -RMN de la zona alifática de $[\text{Cu}(4,4'\text{-dibromo-2,2}'\text{-bipiridina})(\text{spantphos})]\text{BF}_4$ (75 MHz, CD_2Cl_2).

HSQC-RMN:

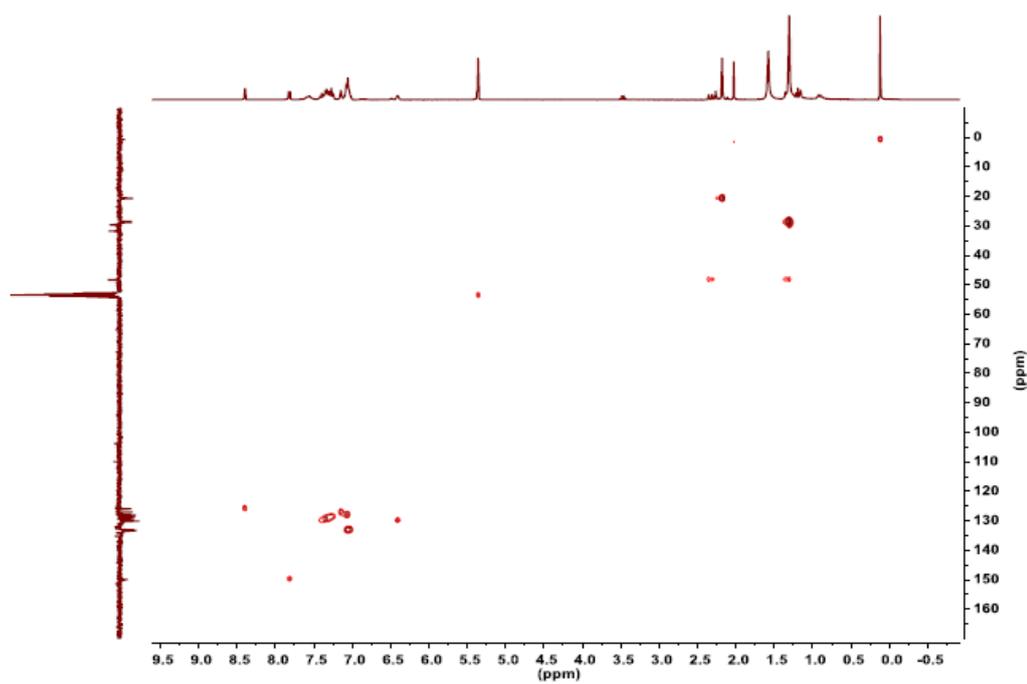


Figura P.E34. Espectro HSQC-RMN de $[\text{Cu}(4,4'\text{-dibromo-2,2'\text{-bipiridina})(\text{Spantphos})]\text{BF}_4$ en CD_2Cl_2 .

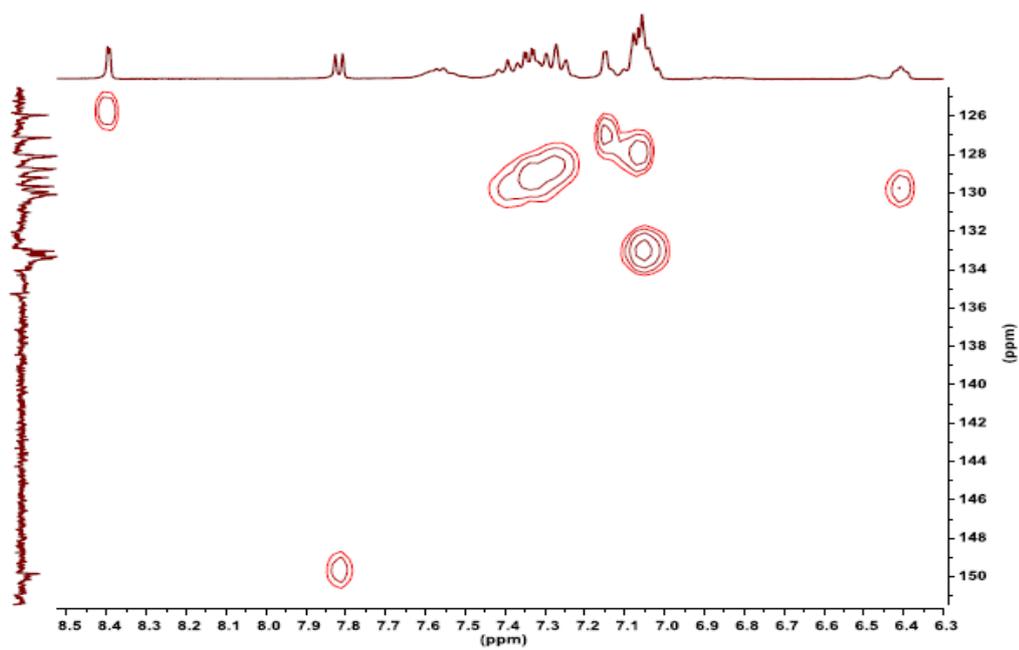


Figura P.E35. Espectro HSQC-RMN de la zona aromática de [Cu(4,4'-dibromo-2,2'-bipiridina)(Spantphos)]BF₄ en CD₂Cl₂.

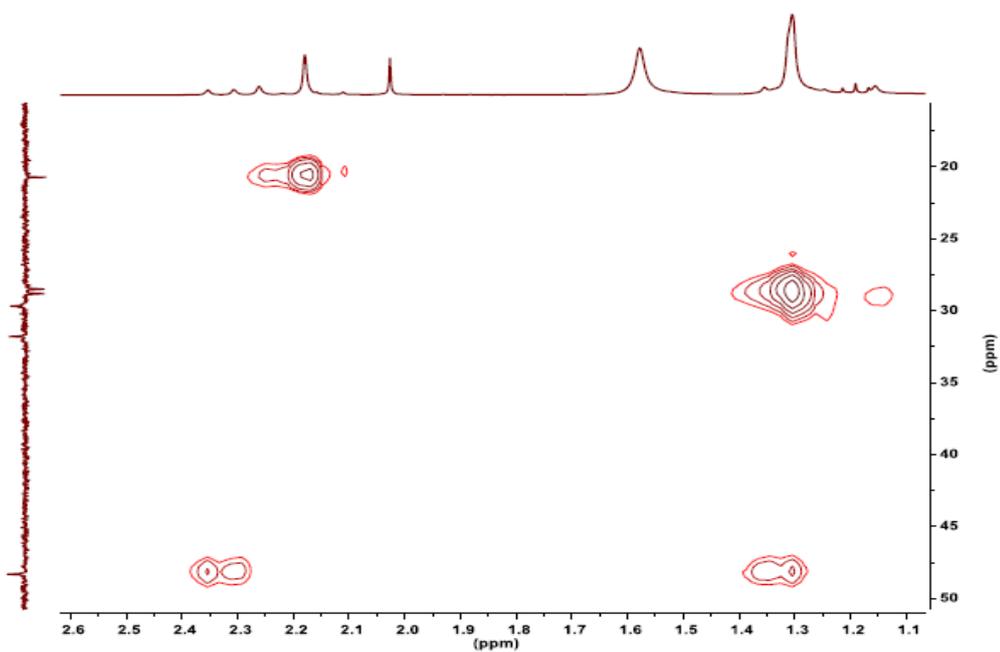


Figura P.E36. Espectro HSQC-RMN de la zona alifática de [Cu(4,4'-dibromo-2,2'-bipiridina)(Spantphos)]BF₄ en CD₂Cl₂.

COSY-RMN:

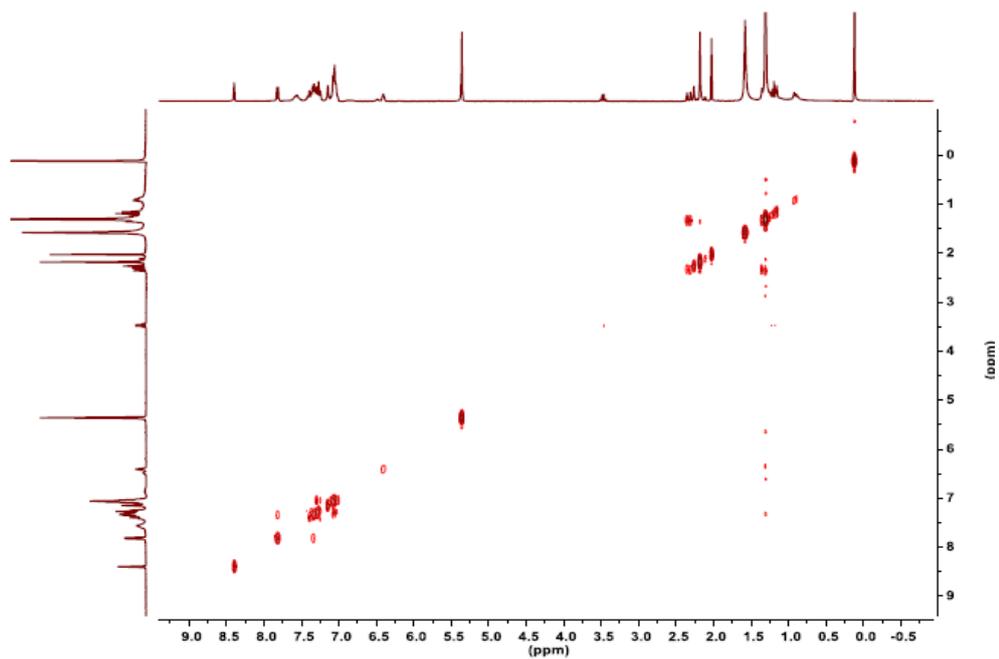


Figura P.E37. Espectro COSY-RMN de $[\text{Cu}(4,4'\text{-dibromo-2,2'\text{-bipiridina})(\text{Spantphos})]\text{BF}_4$ en CD_2Cl_2 .

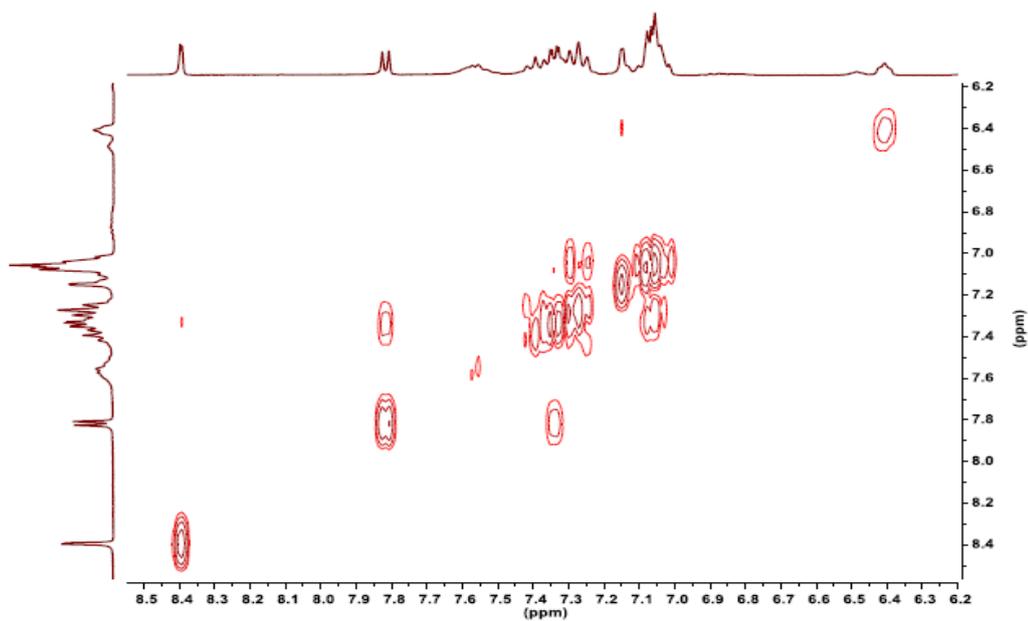


Figura P.E38. Espectro COSY-RMN de la zona aromática [Cu(4,4'-dibromo-2,2'-bipiridina)(Spantphos)]BF₄ en CD₂Cl₂.

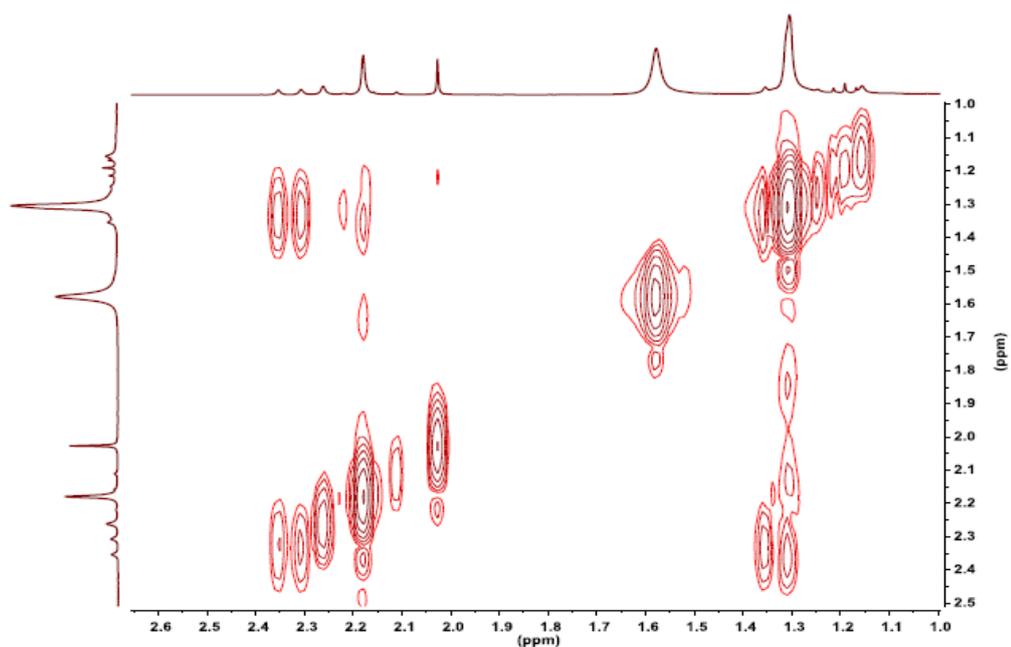
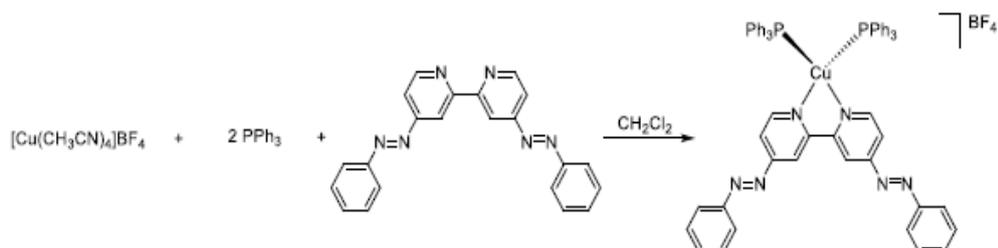


Figura P.E39. Espectro COSY-RMN de la zona alifática de [Cu(4,4'-dibromo-2,2'-bipiridina)(Spantphos)]BF₄ en CD₂Cl₂.



[Cu(4,4'-diazobenceno-2,2'-bipiridina)(PPh₃)₂]BF₄:



Síntesis:

Sobre una disolución de $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ (29.3 mg, 0.093 mmol) en 3 mL de CH_2Cl_2 se añade gota a gota una disolución de diazobencenobipiridina (33.9 mg, 0.093 mmol) y dos equivalentes de PPh_3 (48.8 mg, 0.186 mmol) en 4 mL de CH_2Cl_2 con agitación constante, formando una disolución de color marrón-rojiza. Tras un día de reacción se evapora el disolvente obteniendo un residuo sólido de color marrón. El producto deseado se obtiene como un sólido marrón-rojizo tras su purificación mediante recristalización en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ obteniendo un rendimiento del 48.6%.

Masa exacta (MALDI) - m/z: Calculado para $[\text{C}_{40}\text{H}_{31}\text{CuN}_6\text{P}]^+$ y $(\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_6) [\text{Cu}-\text{PPh}_3]^+$: 689.1638 y 367.1666. Encontrado: 689.1602 y 367.1633.

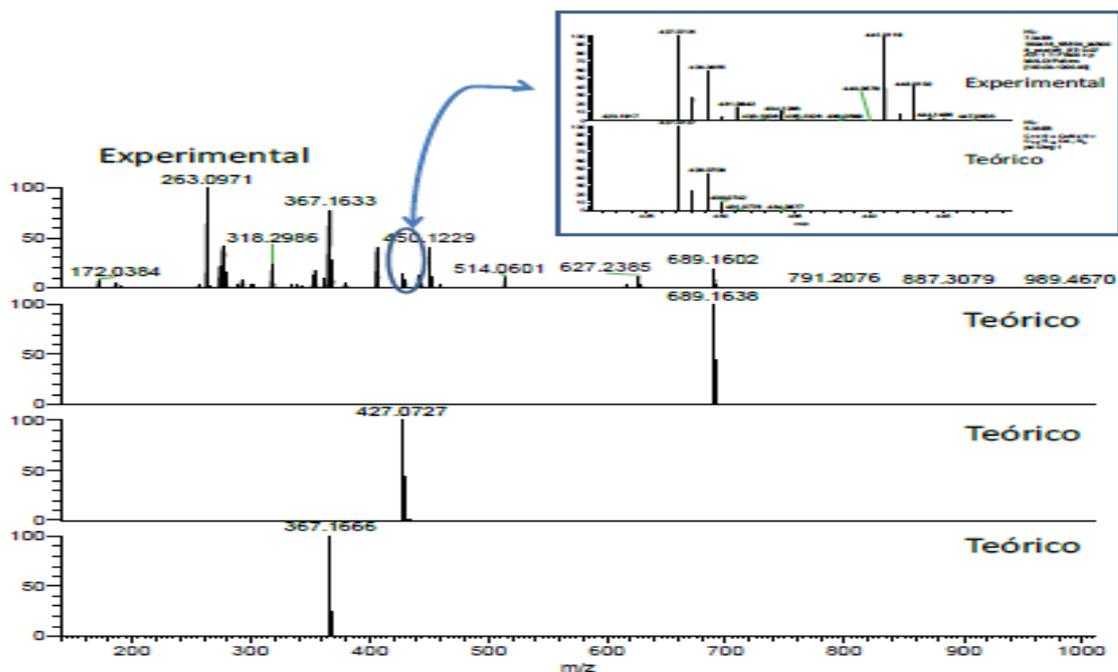


Figura P.E40. Espectro de masas - m/z de $[\text{Cu}(4,4'\text{-diazobenceno-2,2'-bipiridina})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$.

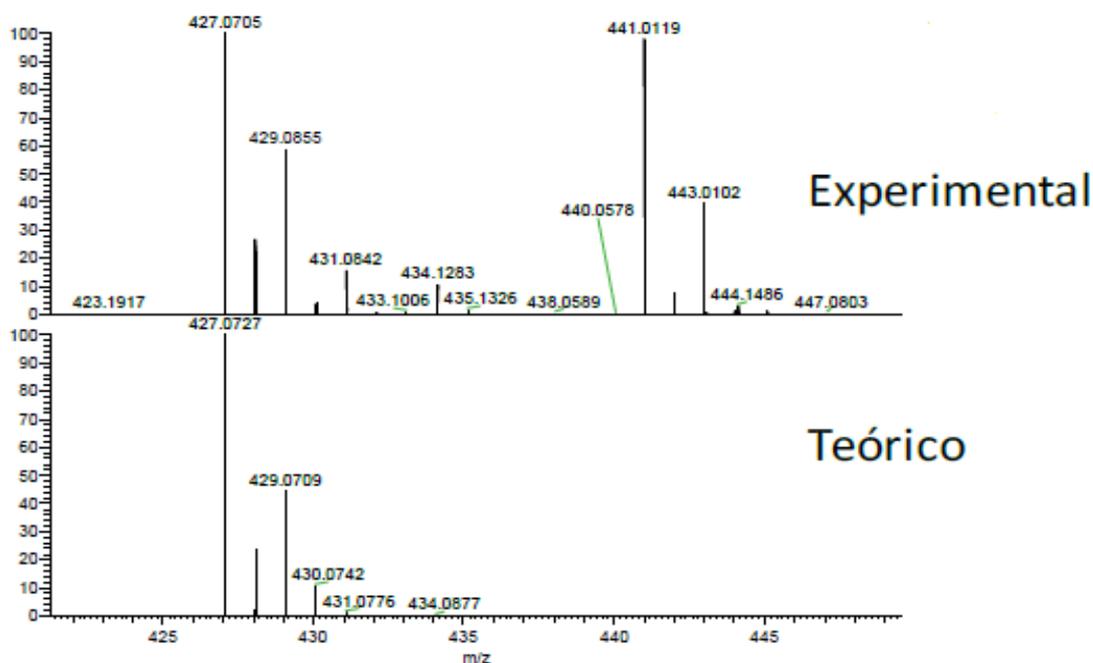


Figura P.E41. Espectro de masas - m/z de $[\text{Cu}(4,4'\text{-diazobenceno-2,2'-bipiridina})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ ampliado en el rango 420-450 m/z.

UV-Vis ($2.5 \cdot 10^{-5}$ M, CH_2Cl_2):

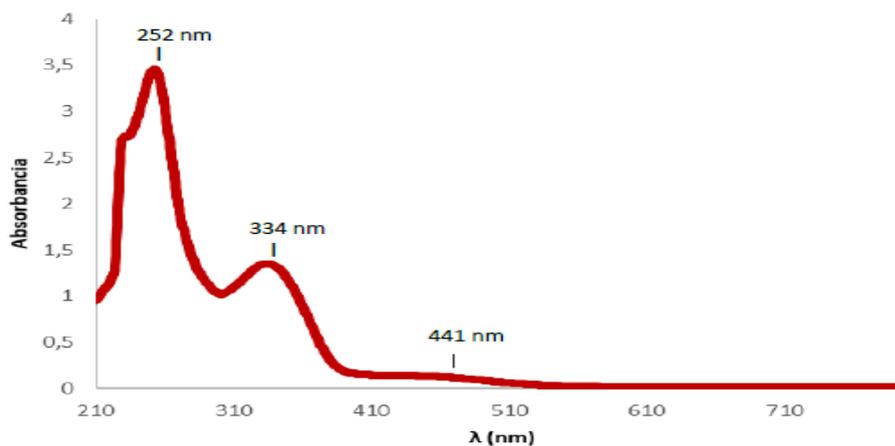


Figura P.E42. Espectro UV-Vis de $[\text{Cu}(4,4'\text{-diazobenceno-2,2'-bipiridina})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ ($2.5 \cdot 10^{-5}$ M, CH_2Cl_2).

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, acetona- d_6): δ 9.11 (d, 1H, $J = 1.4$, CH_d , bipiridina), 8.92 (dd, 1H, $J_1 = 5.5$, $J_2 = 0.5$, CH_f , bipiridina), 8.10-8.07 (m, 2H, CH_c , azobenceno), 7.91 (dd, 1H, $J_1 = 5.5$, $J_2 = 1.80$, CH_e , bipiridina), 7.74-7.69 (m, 3H, $\text{CH}_a + \text{CH}_b$, azobenceno), 7.49-7.27 (m, 15H, CH, Ph_3).

APT $^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, acetona- d_6): δ 159.75 (1C, C_q), 154.65 (1C, C_q), 153.28 (1C, C_q), 152.55 (1C, C_f , bipiridina), 134.49 (1C, C_a , azobenceno), 134.11 (2C, Ph_3) 131.30 (1C, Ph_3), 130.61 (2C, C_b , azobenceno), 129.94 (2C, Ph_3), 124.52 (2C, C_c , azobenceno), 118.97 (1C, C_e , bipiridina), 117.78 (1C, C_d , bipiridina).

^1H -RMN (300 MHz, acetona- d_6):

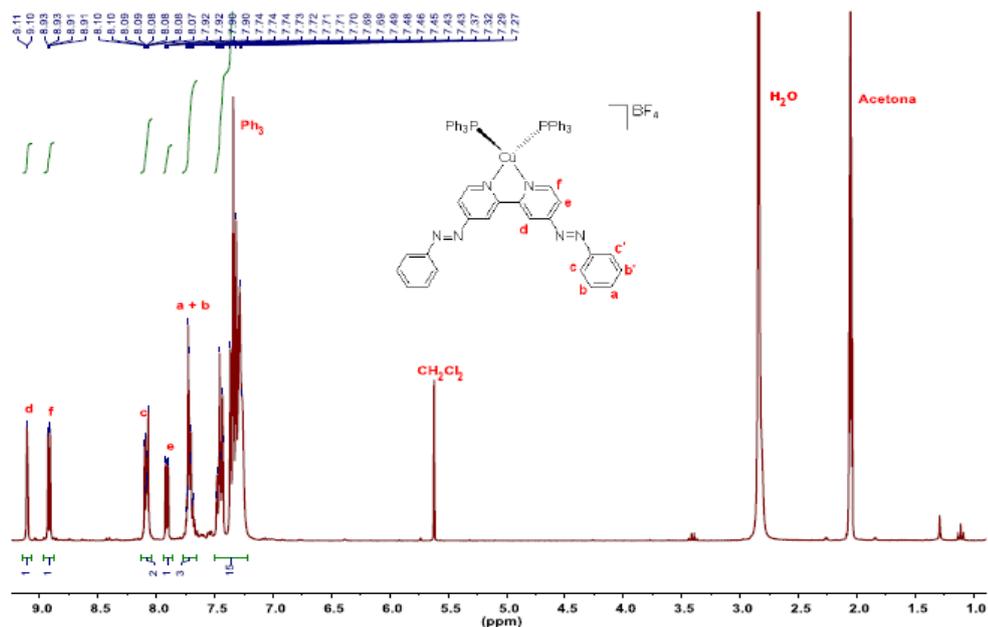


Figura P.E43. Espectro ^1H -RMN de $[\text{Cu}(4,4'\text{-diazobenceno-2,2}'\text{-bipiridina})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ (300 MHz, acetona- d_6).

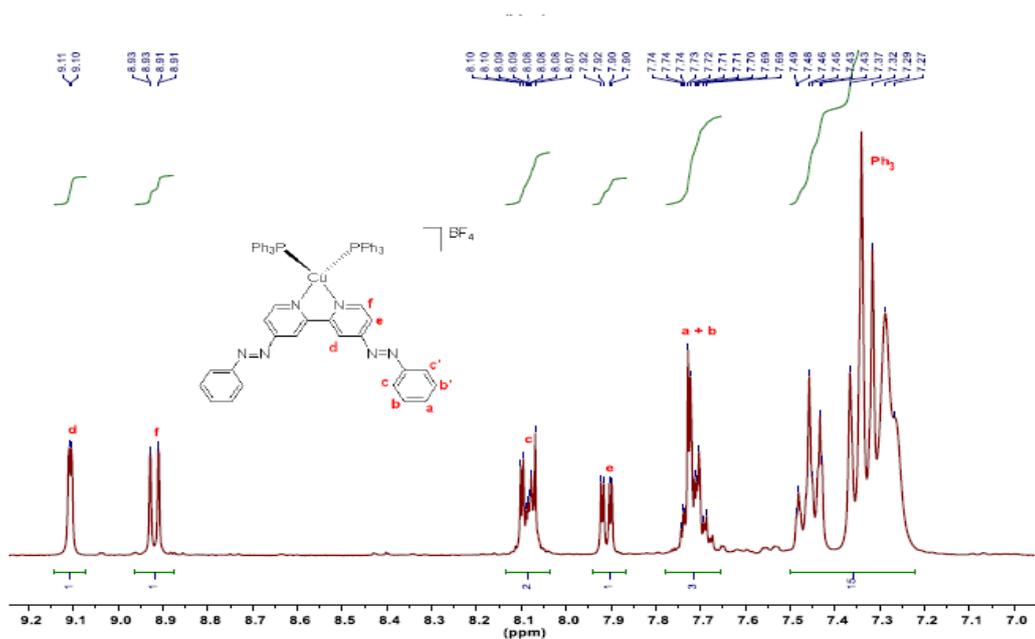


Figura P.E44. Espectro ^1H -RMN de la zona aromática de $[\text{Cu}(4,4'\text{-diazobenceno-2,2}'\text{-bipiridina})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ (300 MHz, acetona- d_6).

APT ^{13}C -RMN (75 MHz):

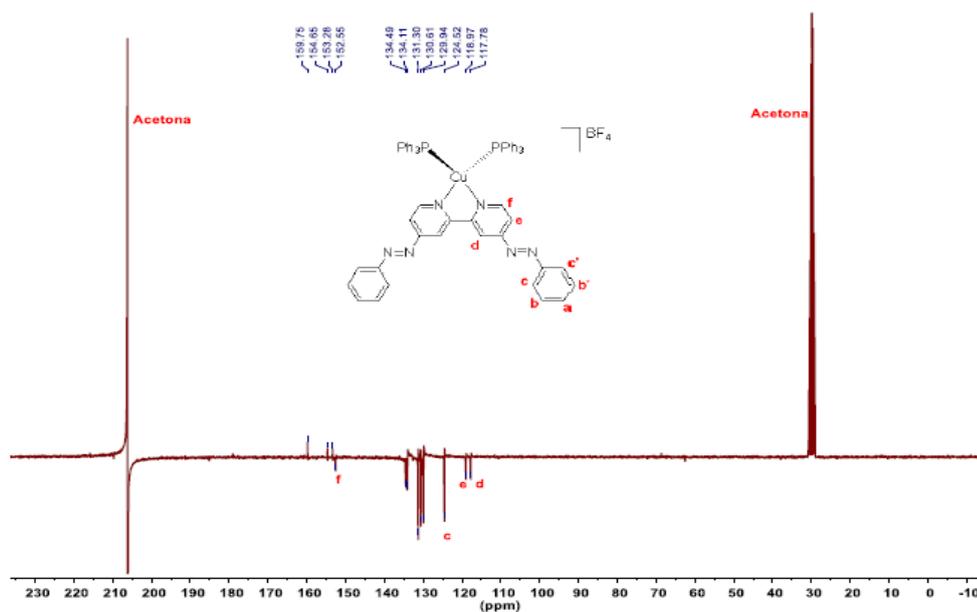


Figura P.E45. Espectro APT ^{13}C -RMN de $[\text{Cu}(4,4'\text{-diazobenceno-2,2}'\text{-bipiridina})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ (75 MHz, acetona- d^6).

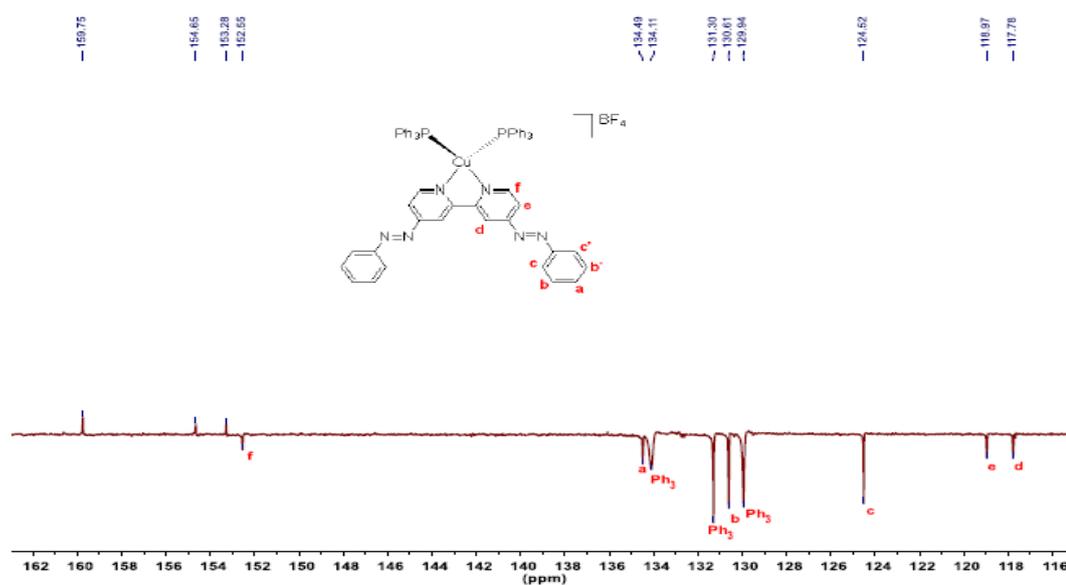


Figura P.E46. Espectro APT ^{13}C -RMN de la zona aromática de $[\text{Cu}(4,4'\text{-diazobenceno-2,2}'\text{-bipiridina})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ (75 MHz, acetona- d^6).

HSQC-RMN:

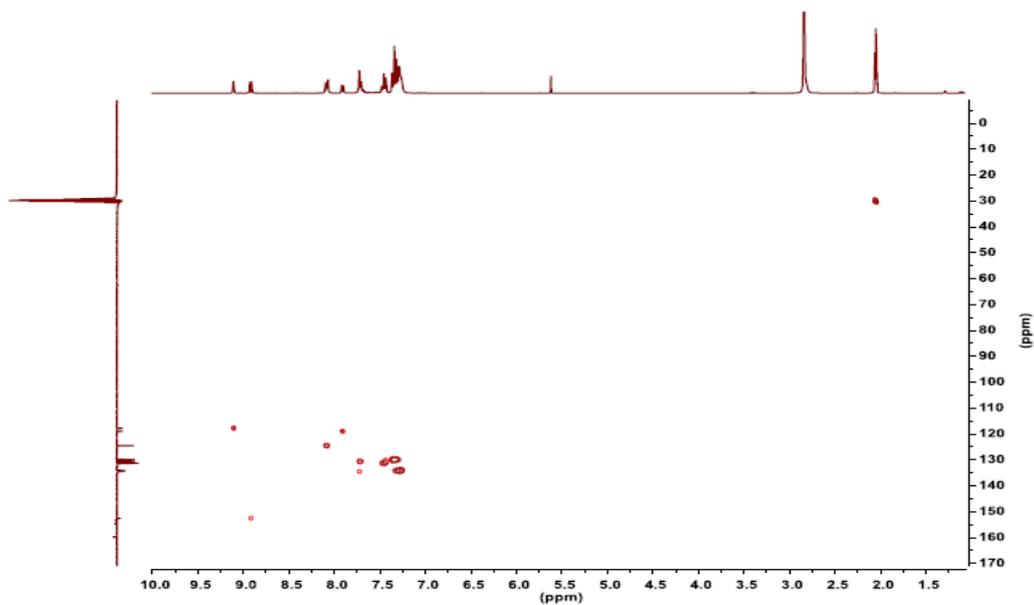


Figura P.E47. Espectro HSQC-RMN de $[\text{Cu}(4,4'\text{-diazobenceno-2,2'}\text{-bipiridina})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ en acetona- d^6 .

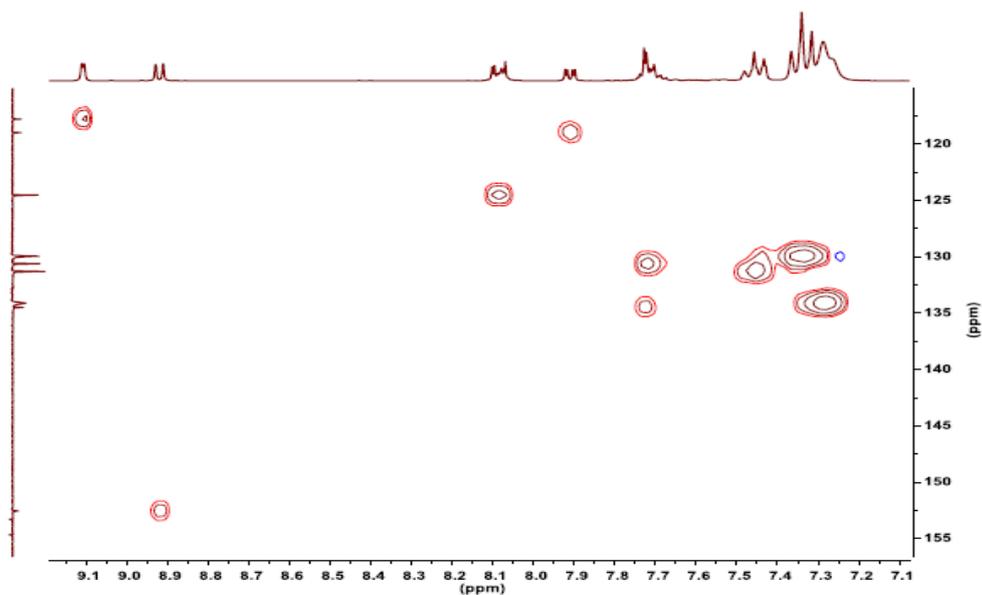


Figura P.E48. Espectro HSQC-RMN de $[\text{Cu}(4,4'\text{-diazobenceno-2,2'}\text{-bipiridina})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ en acetona- d^6 .

COSY-RMN:

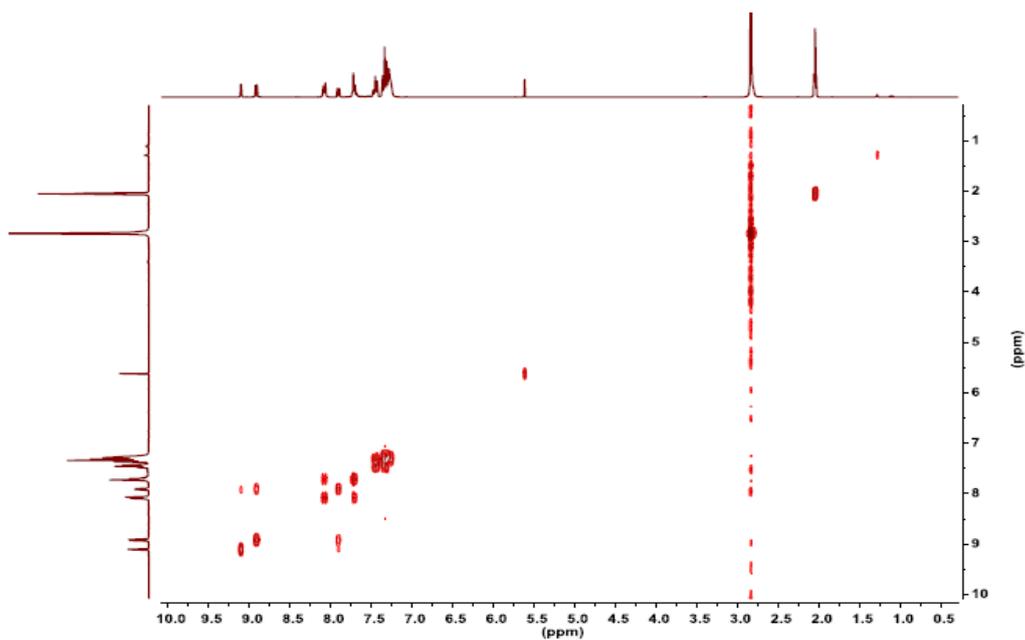


Figura P.E49. Espectro COSY-RMN de $[\text{Cu}(4,4'\text{-diazobenceno-2,2'}\text{-bipiridina})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ en acetona- d^6 .

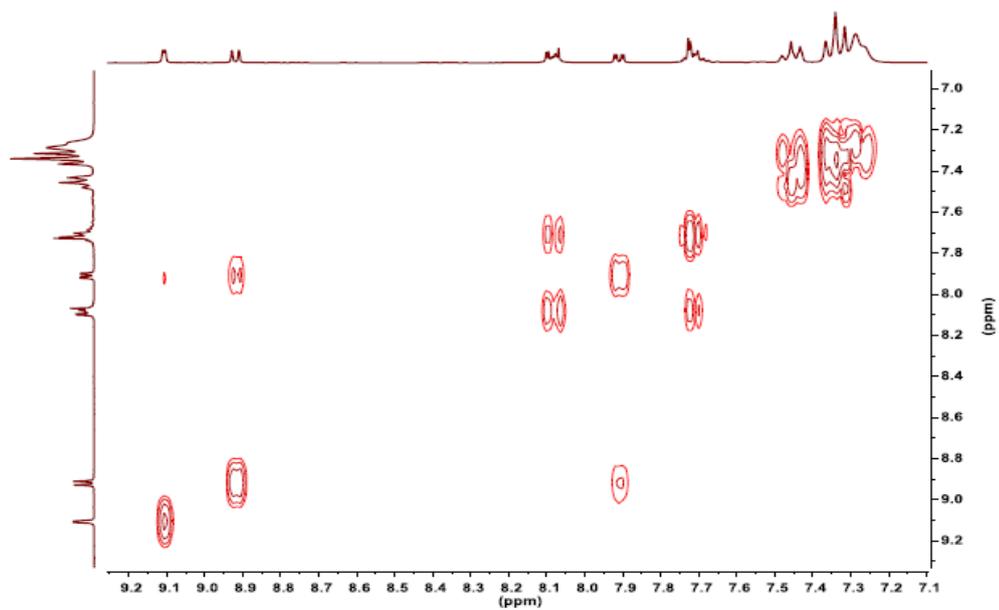
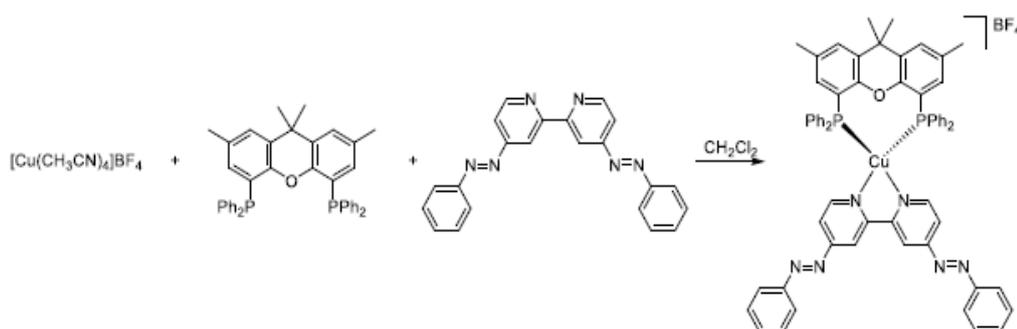


Figura P.E50. Espectro HSQC-RMN de $[\text{Cu}(4,4'\text{-diazobenceno-2,2'}\text{-bipiridina})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ en acetona- d^6 .

[Cu(4,4'-diazobenceno-2,2'-bipiridina)(Me₂Xantphos)]BF₄:



Síntesis:

Sobre una disolución de [Cu(CH₃CN)₄]BF₄ (25.4 mg, 0.082 mmol) en 6 mL de CH₂Cl₂ se añade gota a gota una disolución de diazobencenobipiridina (49.9 mg, 0.082 mmol) y Me₂Xantphos (29.8 mg, 0.082 mmol) en 10 mL de CH₂Cl₂ con agitación constante, formando una disolución de color marrón. Tras dos horas de reacción se evapora el disolvente obteniendo un residuo sólido de color marrón. El producto deseado se obtiene como un sólido marrón tras su purificación mediante recristalización en CH₂Cl₂/Et₂O 52%.

Masa exacta (MALDI) – m/z: Calculado para [C₄₁H₃₆CuOP₂]⁺ y (C₂₂H₁₉N₆): 669.1532 y 367.1666. Encontrado: 669.1512 y 367.1646.

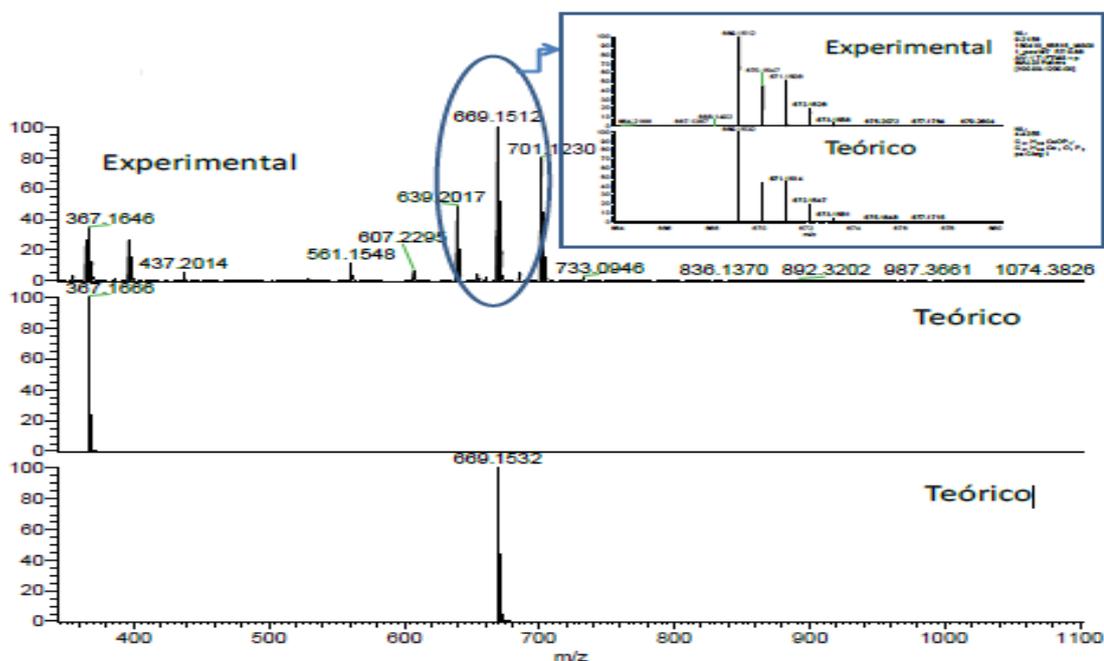


Figura P.E51. Espectro de masas - m/z de [Cu(4,4'-diazobenceno-2,2'-bipiridina)(Me₂Xantphos)]BF₄

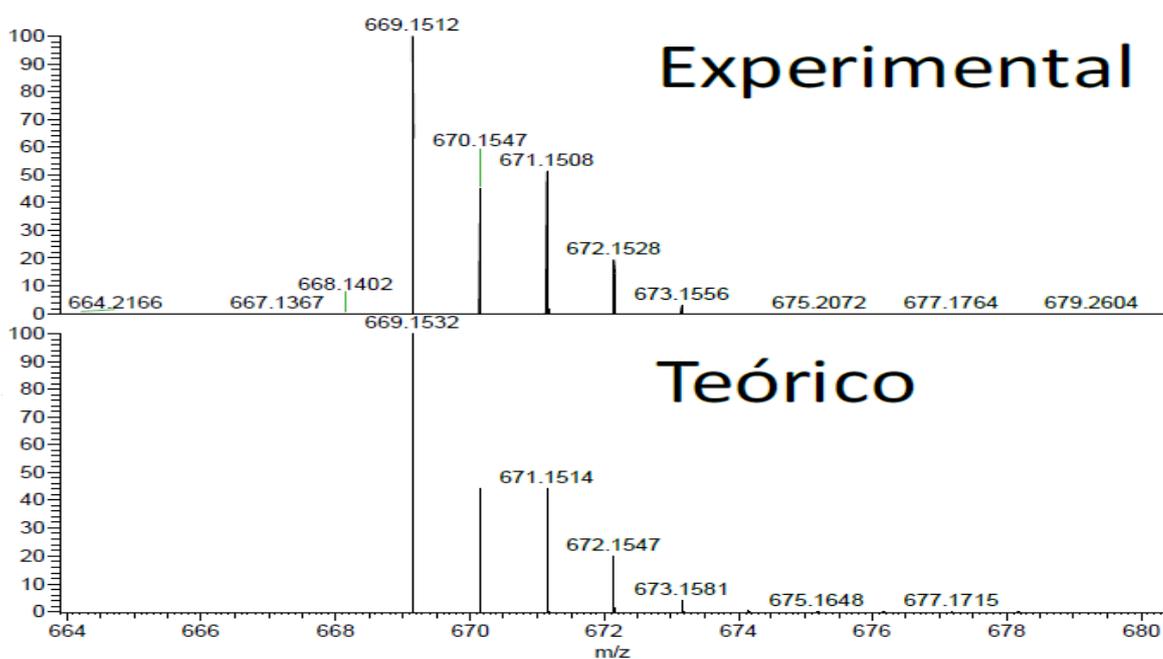


Figura P.E52. Espectro de masas - m/z ampliado de [Cu(4,4'-diazobenceno-2,2'-bipiridina)(Me₂Xantphos)]BF₄ en el rango 664-680 nm.

UV-Vis ($2.5 \cdot 10^{-5}$ M, CH_2Cl_2):

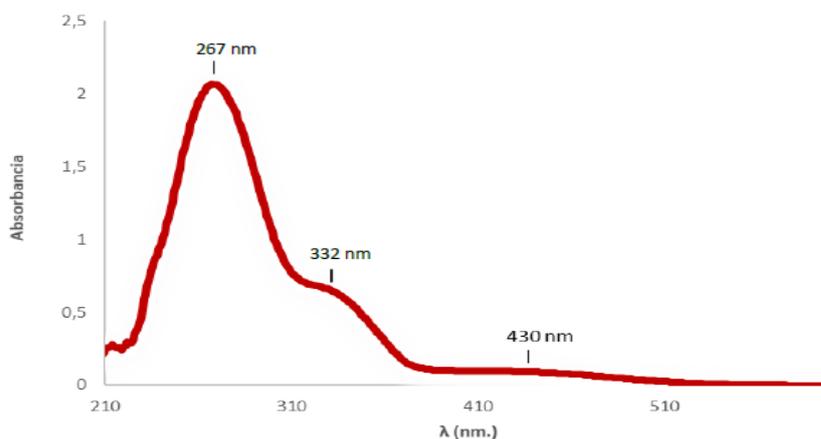


Figura P.E53. Espectro UV-Vis de $[\text{Cu}(4,4'\text{-diazobenceno-2,2}'\text{-bipiridina})(\text{Me}_2\text{Xantphos})]\text{BF}_4$ ($2.5 \cdot 10^{-5}$ M, CH_2Cl_2).

^1H -RMN (300 MHz, acetona- d_6): δ 9.13 (s, 1H, CH_a , bipiridina), 8.57 (d, $J = 5.3$, 1H, CH_c , bipiridina), 8.06 (dd, $J_1 = 7.2$, $J_2 = 1.5$, 2H, CH_d , azobenceno), 7.85 (d, $J = 4.5$, 1H, CH_b , bipiridina), 7.71-7.69 (m, 4H, $\text{CH}_e + \text{CH}_f + \text{CH}_g$, azobenceno + $\text{Me}_2\text{Xantphos}$), 7.35 (t, $J = 7.3$, 2H, CH, Ph), 7.23 (t, $J = 7.4$, 4H, CH, Ph), 7.13-7.12 (m, 4H, CH, Ph), 6.48 (s, 1H, CH_h , xantphos), 2.23 (s, 3H, CH_i , $\text{Me}_2\text{Xantphos}$), 1.80 (s, 3H, CH_i , $\text{Me}_2\text{Xantphos}$).

APT ^{13}C -RMN (75 MHz, acetona- d_6): δ 159.69 (1C, C_q), 154.46 (1C, C_q), 154.01 (1C, C_q), 153.31 (1C, C_q), 151.68 (1C, C_b , bipiridina), 135.48 (1C, C_q), 134.99 (1C, C_q), 134.48 (1C, C_f ó C_g , azobenceno ó $\text{Me}_2\text{Xantphos}$), 133.82 (2C, C_{Ph}), 132.42 (1C, C_q), 131.96 (1C, C_h , $\text{Me}_2\text{xantphos}$), 130.99 (1C, C_{Ph}), 130.62 (2C, CH_e , azobenceno), 129.79 (2C, C_{Ph}), 129.36 (1C, CH_f ó CH_g , azobenceno ó $\text{Me}_2\text{xantphos}$), 124.51 (2C, CH_d , azobenceno), 119.95 (1C, C_q), 118.98 (1C, CH_a , bipiridina), 117.88 (1C, CH_c , bipiridina), 37.03 (1C, C_q), 31.98 (1C, C_q), 28.54 (1C, CH_i , $\text{Me}_2\text{xantphos}$), 21.30 (1C, CH_j , $\text{Me}_2\text{Xantphos}$).

^1H -RMN (300 MHz, acetona- d_6):

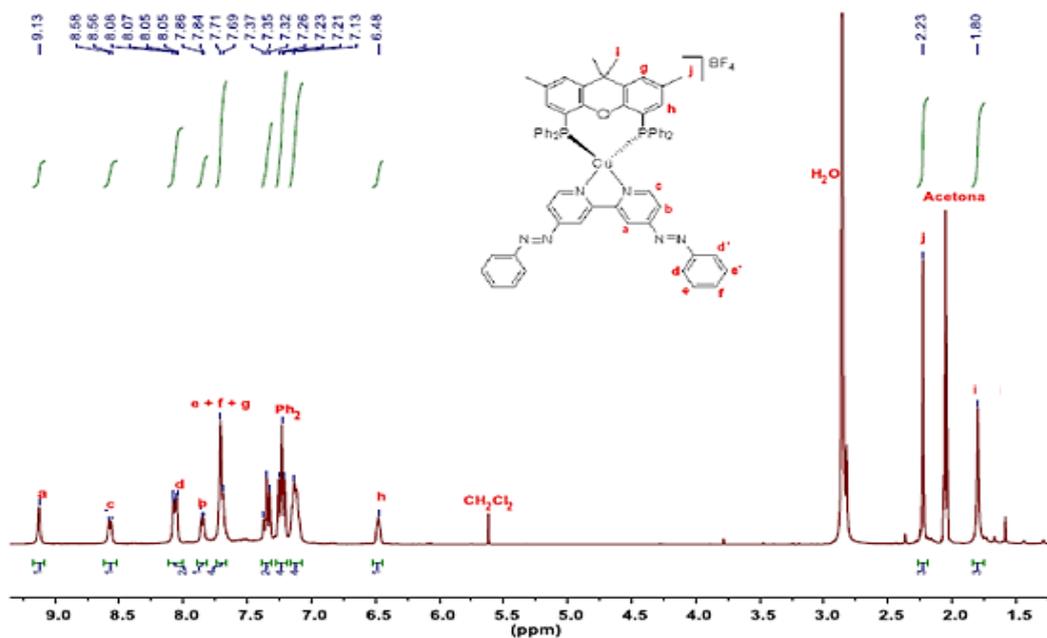


Figura P.E54. Espectro ^1H -RMN de $[\text{Cu}(4,4'\text{-diazobenceno-2,2}'\text{-bipiridina})(\text{Me}_2\text{Xantphos})]\text{BF}_4$ (300 MHz, acetona- d_6).

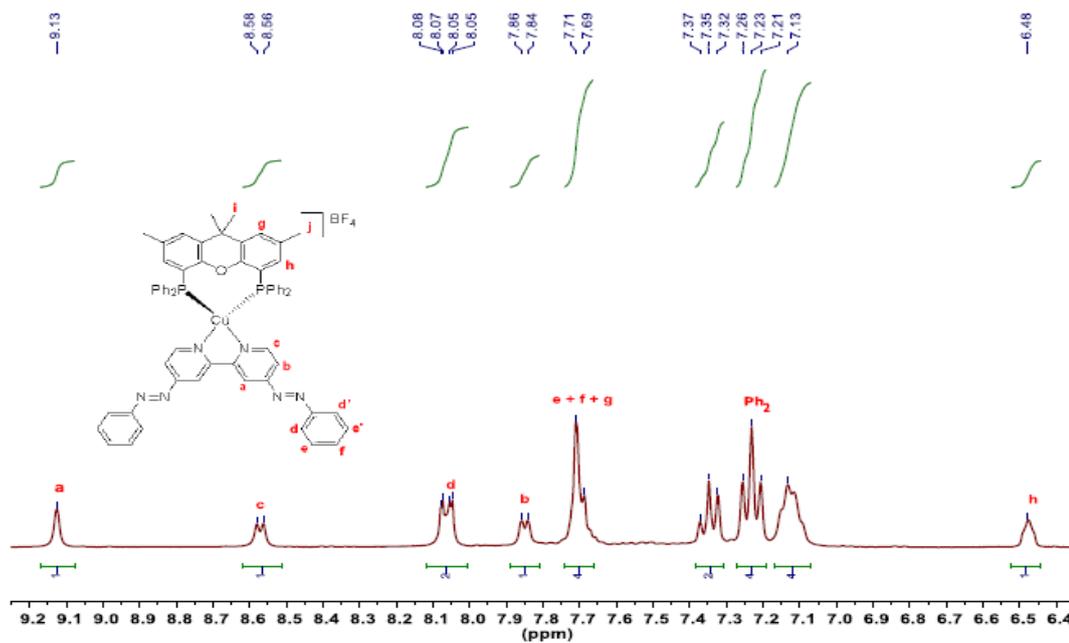


Figura P.E55. Espectro ^1H -RMN de la zona aromática de $[\text{Cu}(4,4'\text{-diazobenceno-2,2}'\text{-bipiridina})(\text{Me}_2\text{Xantphos})]\text{BF}_4$ (300 MHz, acetona- d_6).

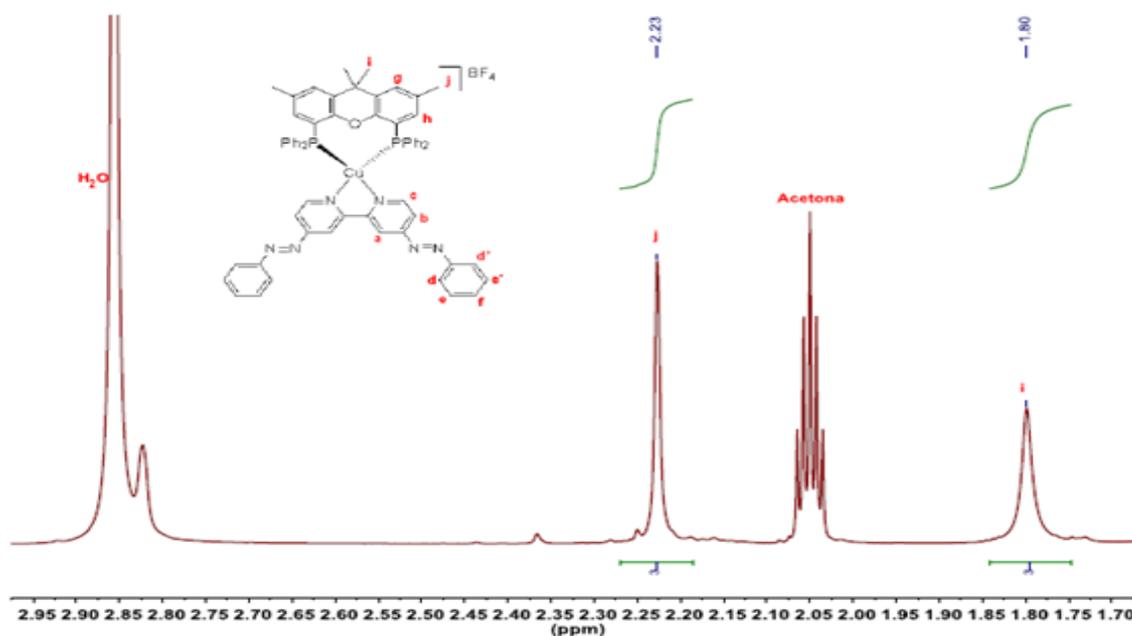


Figura P.E56. Espectro ^1H -RMN de la zona alifática de $[\text{Cu}(4,4'\text{-diazobenceno-2,2}'\text{-bipiridina})(\text{xantphos})]\text{BF}_4$ (300 MHz, acetona- d_6).

APT ^{13}C -RMN (75 MHz, CD_2Cl_2):

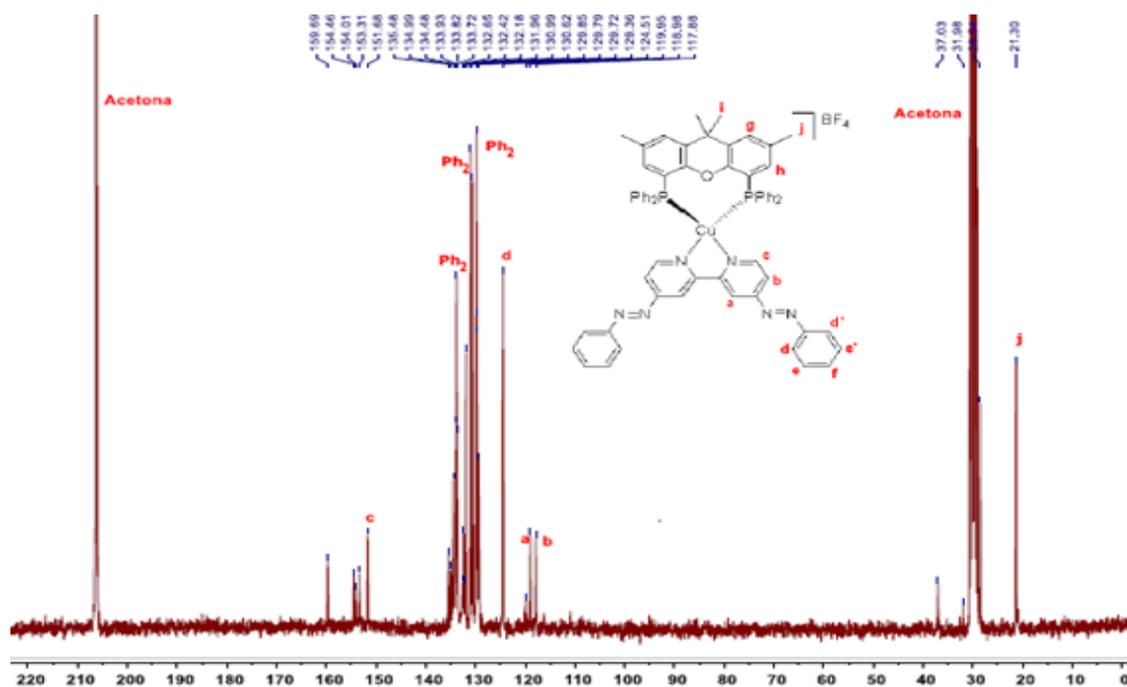


Figura P.E57. Espectro APT ^{13}C -RMN de $[\text{Cu}(4,4'\text{-diazobenceno-2,2'-bipiridina})(\text{Me}_2\text{Xantphos})]\text{BF}_4$ (75 MHz, acetona- d^6).

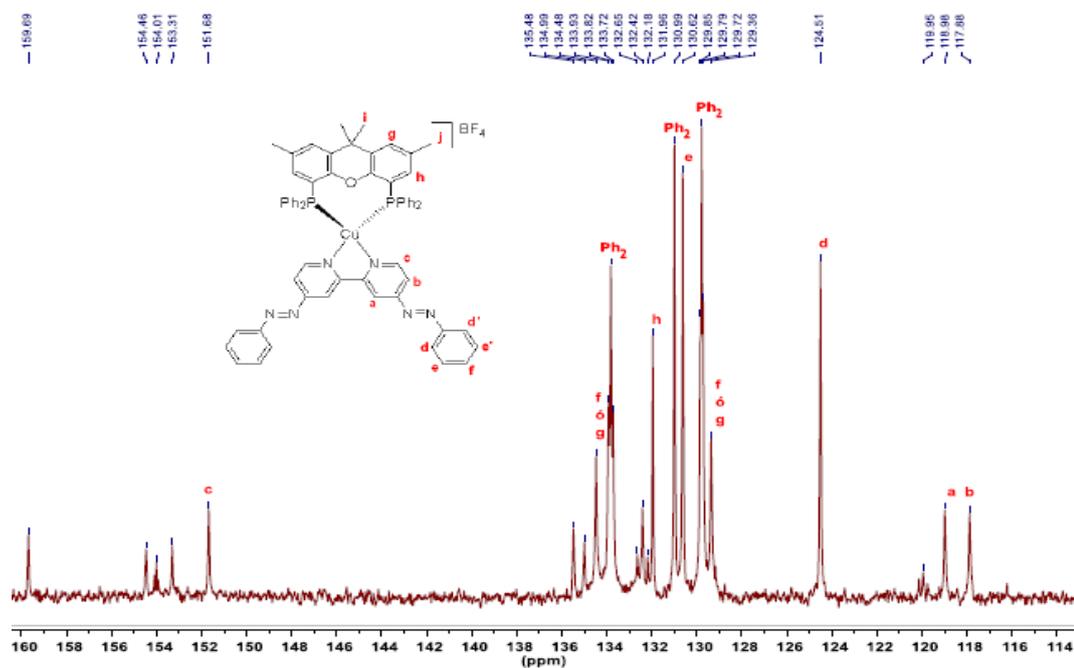


Figura P.E58. Espectro APT ^{13}C -RMN de la zona aromática de $[\text{Cu}(4,4'\text{-diazobenceno-2,2}'\text{-bipiridina})(\text{Me}_2\text{Xantphos})]\text{BF}_4$ (75 MHz, acetona- d^6).

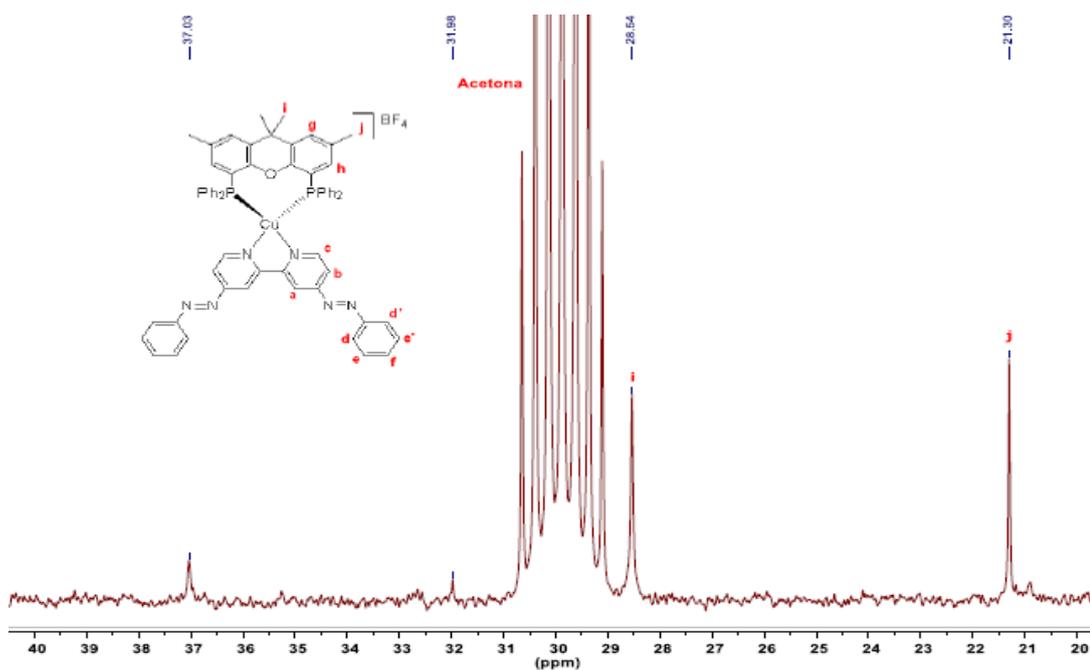


Figura P.E59. Espectro APT ^{13}C -RMN de la zona alifática de $[\text{Cu}(4,4'\text{-diazobenceno-2,2}'\text{-bipiridina})(\text{Me}_2\text{Xantphos})]\text{BF}_4$ (75 MHz, acetona- d^6).

HSQC-RMN:

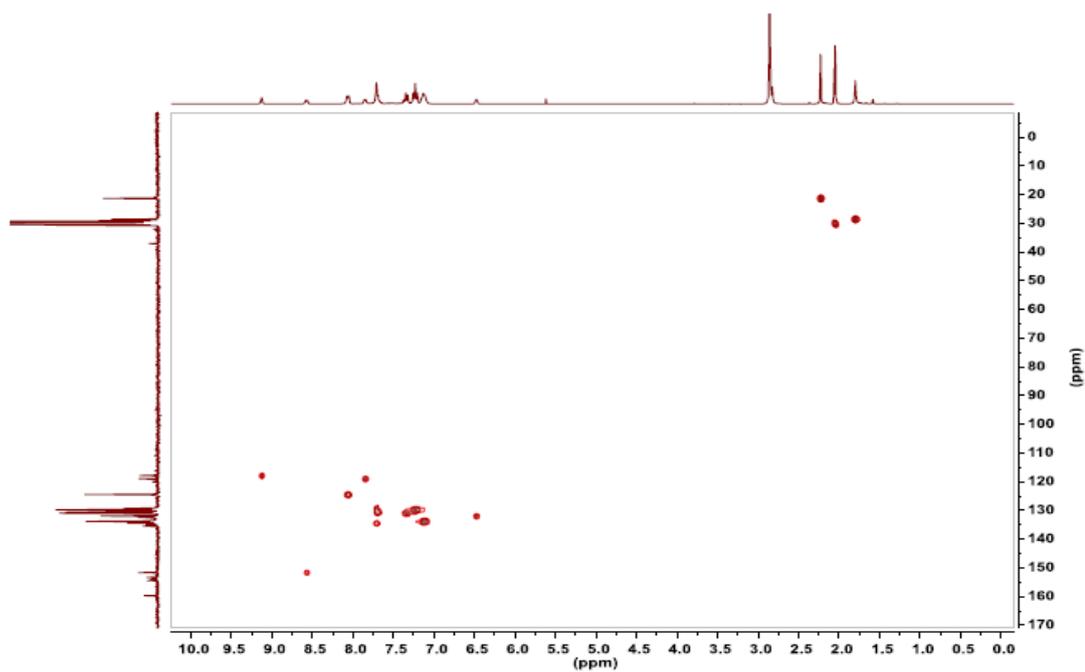


Figura P.E60. Espectro HSQC-RMN de $[\text{Cu}(4,4'\text{-diazobenceno-2,2'-bipiridina})(\text{Me}_2\text{Xantphos})]\text{BF}_4$ en acetona- d^6 .

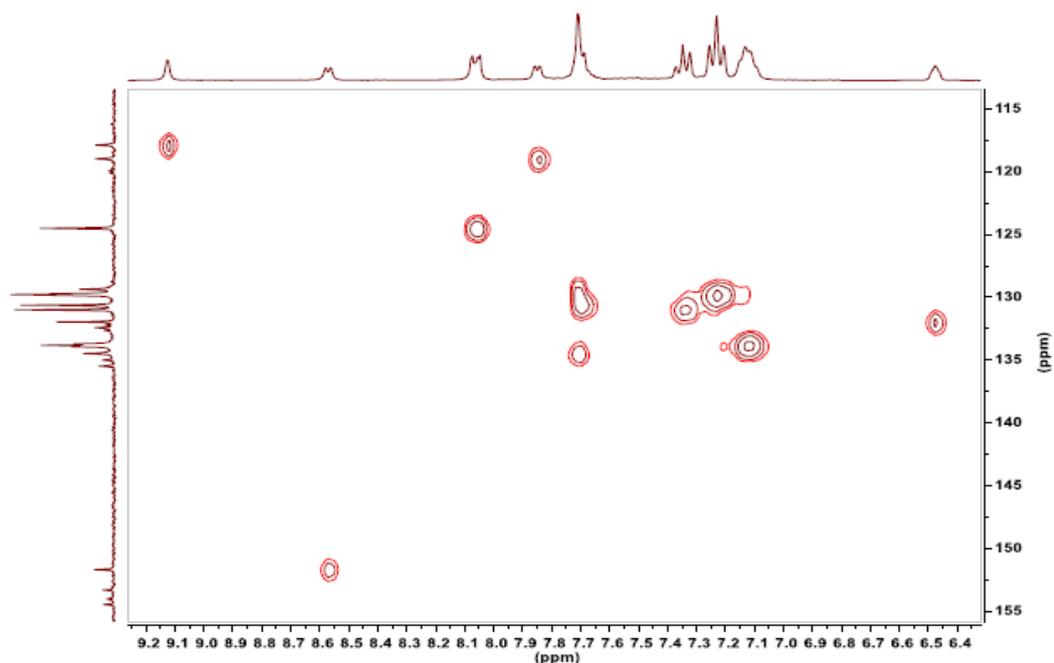


Figura P.E61. Espectro HSQC-RMN de la zona aromática de $[\text{Cu}(4,4'\text{-diazobenceno-2,2'}\text{-bipiridina})(\text{Me}_2\text{Xantphos})]\text{BF}_4$ en acetona- d^6 .

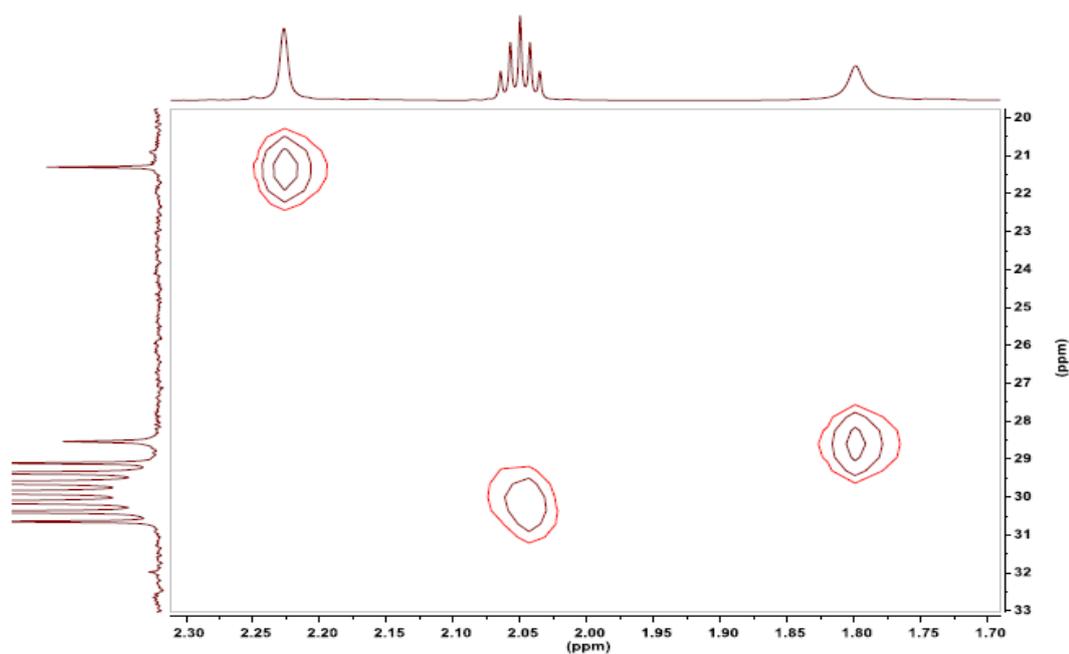


Figura P.E62. Espectro HSQC-RMN de la zona alifática de $[\text{Cu}(4,4'\text{-diazobenceno-2,2'}\text{-bipiridina})(\text{Me}_2\text{Xantphos})]\text{BF}_4$ en acetona- d^6 .

COSY-RMN:

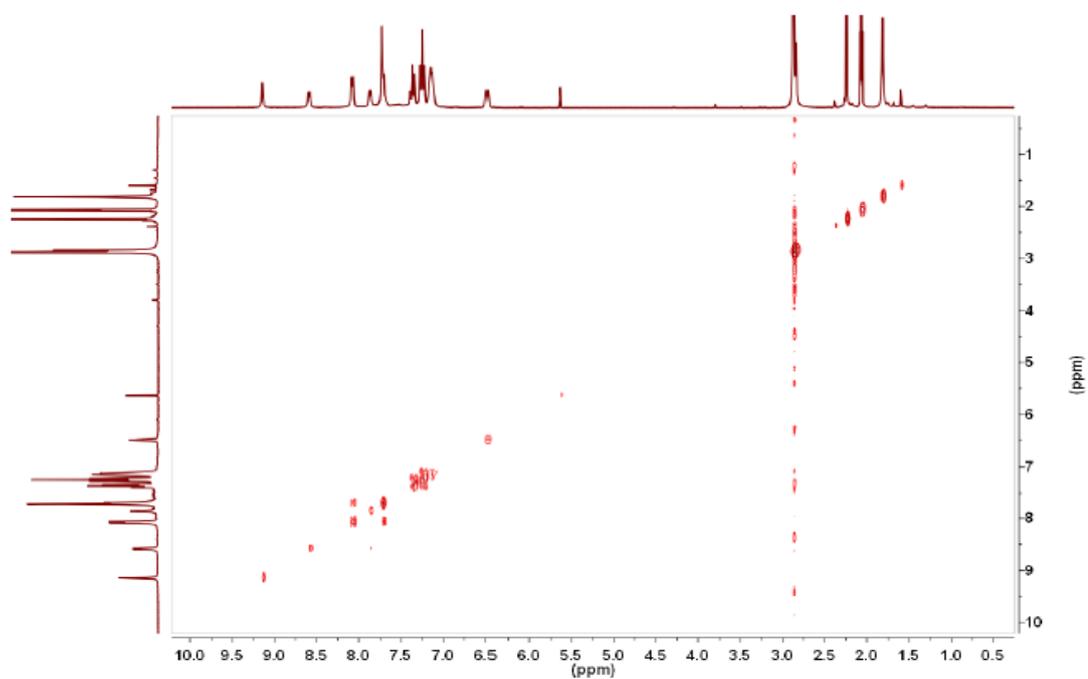


Figura P.E63. Espectro COSY-RMN de $[\text{Cu}(4,4'\text{-diazobenceno-2,2'-bipiridina})(\text{Me}_2\text{Xantphos})]\text{BF}_4$ en acetona- d_6 .

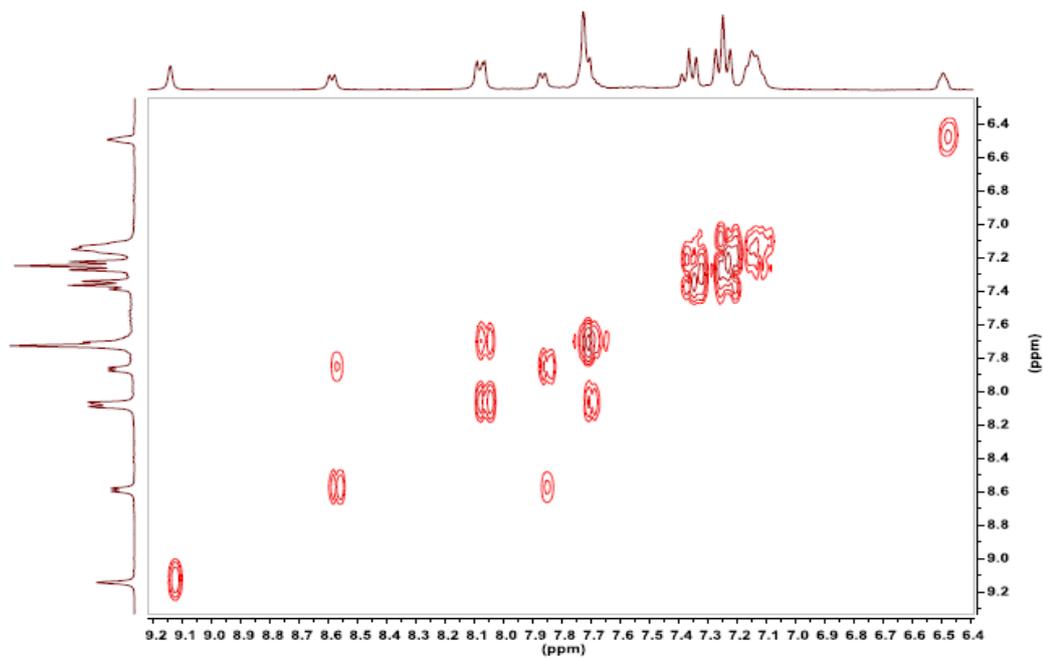


Figura P.E64. Espectro COSY-RMN de la zona aromática de $[\text{Cu}(4,4'\text{-diazobenceno-2,2}'\text{-bipiridina})(\text{Me}_2\text{Xantphos})]\text{BF}_4$ en acetona- d_6 .

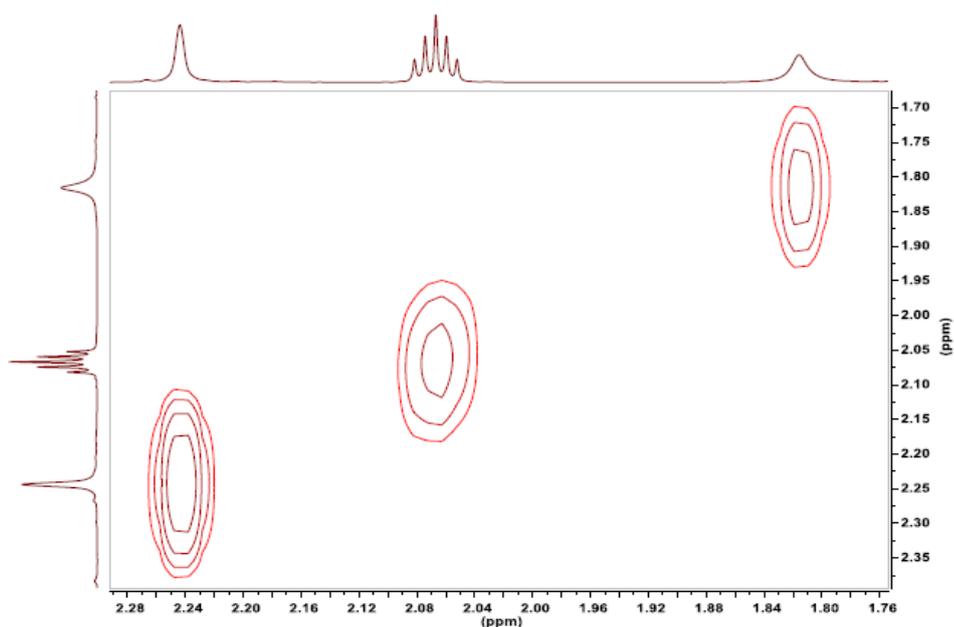
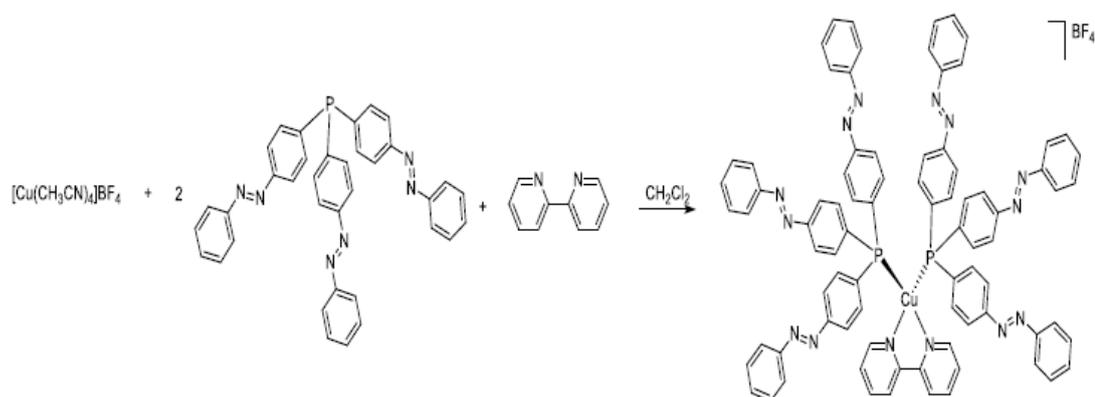


Figura P.E65. Espectro COSY-RMN de la zona alifática de $[\text{Cu}(4,4'\text{-diazobenceno-2,2}'\text{-bipiridina})(\text{Me}_2\text{Xantphos})]\text{BF}_4$ en acetona- d_6 .

Cu[(2,2'-bipiridina)(triazobencenosofina)₂]BF₄:



Síntesis:

Sobre una disolución de $[Cu(CH_3CN)_4]BF_4$ (34 mg, 0.110 mmol) en CH_2Cl_2 se añade gota a gota una disolución de bipyridina (17 mg, 0.110 mmol) y dos equivalentes de triazobencenosofina (125 mg, 0.220 mmol) en 5 mL de CH_2Cl_2 con agitación constante, formando una disolución de color naranja. Tras un día de reacción se evapora el disolvente obteniendo un residuo sólido de color naranja. El producto deseado se obtiene como un sólido naranja-rojizo tras su purificación mediante recristalización en CH_2Cl_2/Et_2O .



UV-Vis ($2.5 \cdot 10^{-5}$ M, CH_2Cl_2):

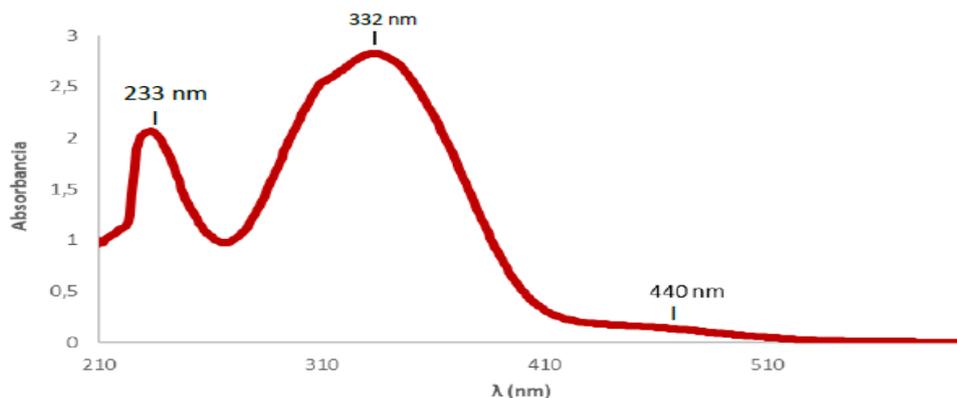


Figura P.E66. Espectro UV-Vis de $\text{Cu}[(2,2'\text{-bipiridina})(\text{triazobencenosofina})_2]\text{BF}_4$ ($2.5 \cdot 10^{-5}$ M, CH_2Cl_2).

^1H -RMN (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.62 (s, 1H, CH_a , bipyridina), 8.49 (d, 1H, $J = 6.4$, CH_d , bipyridina), 8.18 (t, 1H, $J = 6.6$, CH_c , bipyridina), 7.94-7.91 (m, 6H, CH_h , azobenceno), 7.86 (d, 6H, $J = 8.3$, CH_f , azobenceno), 7.57-7.55 (m, 10H, $\text{CH}_g + \text{CH}_i + \text{CH}_b$, azobenceno + bipyridina), 7.40 (d, 6H, $J = 7.5$, CH_e).

APT ^{13}C -RMN (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 153.96 (1C, C_q), 152.69 (1C, C_q), 152.13 (1C, C_q), 149.96 (1C, C_a , bipyridina), 139.85 (1C, C_c , bipyridina), 134.21 (2C, C_e , azobenceno), 132.16 (1C, C_i , azobenceno), 129.49 (2C, C_g , azobenceno), 126.97 (1C, C_b , bipyridina), 123.57 (1C, C_d , bipyridina), 123.31 (4C, $\text{C}_f + \text{C}_h$, azobenceno).

^1H -RMN (300 MHz, CD_2Cl_2):

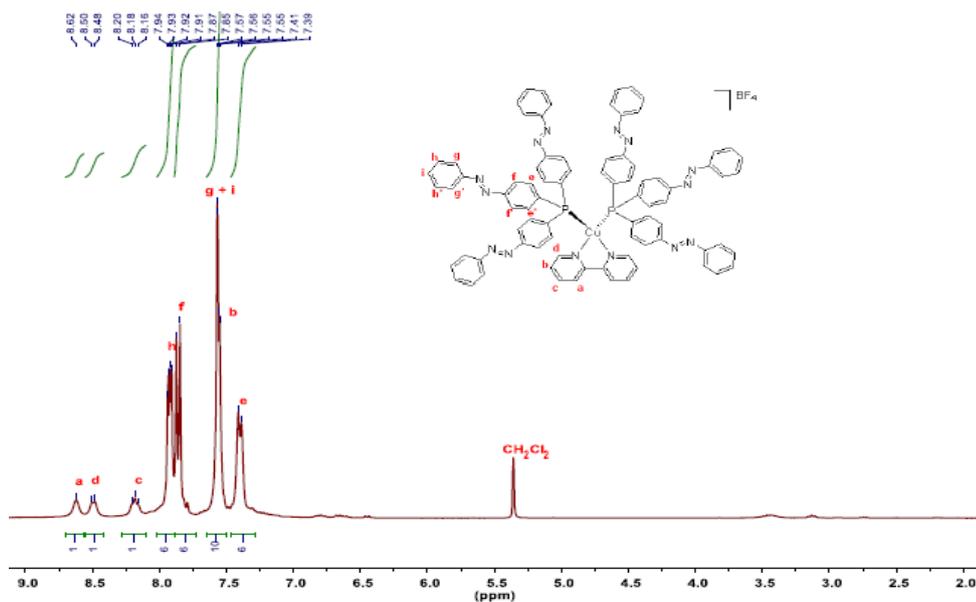


Figura P.E67. Espectro ^1H -RMN de $\text{Cu}[(2,2'\text{-bipiridina})(\text{triazobencenofosfina})_2]\text{BF}_4$ (300 MHz, CD_2Cl_2).

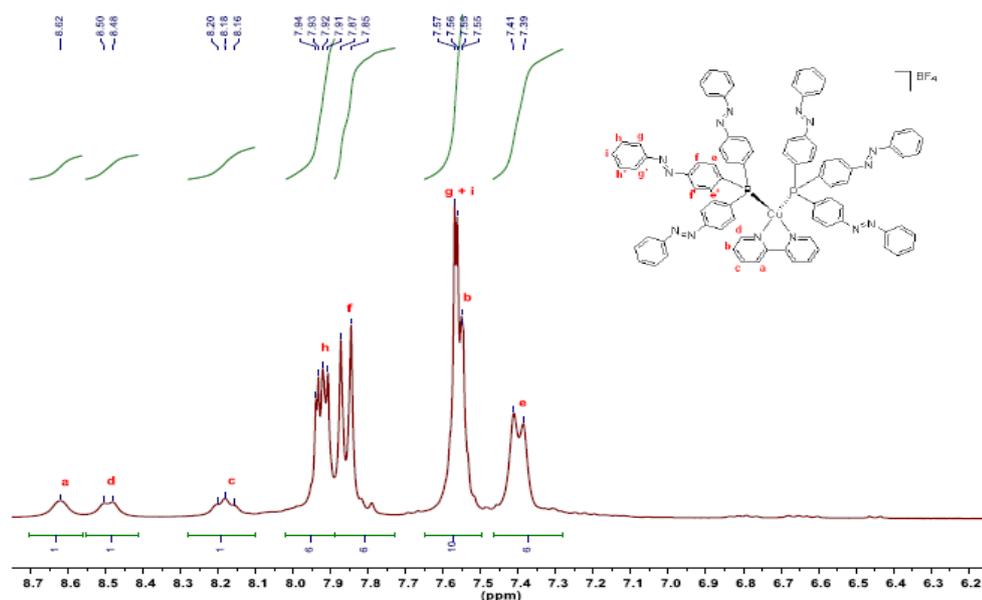


Figura P.E68. Espectro ^1H -RMN de la zona aromática de $\text{Cu}[(2,2'\text{-bipiridina})(\text{triazobencenofosfina})_2]\text{BF}_4$ (300 MHz, CD_2Cl_2).

APT ^{13}C -RMN (75 MHz, CD_2Cl_2):

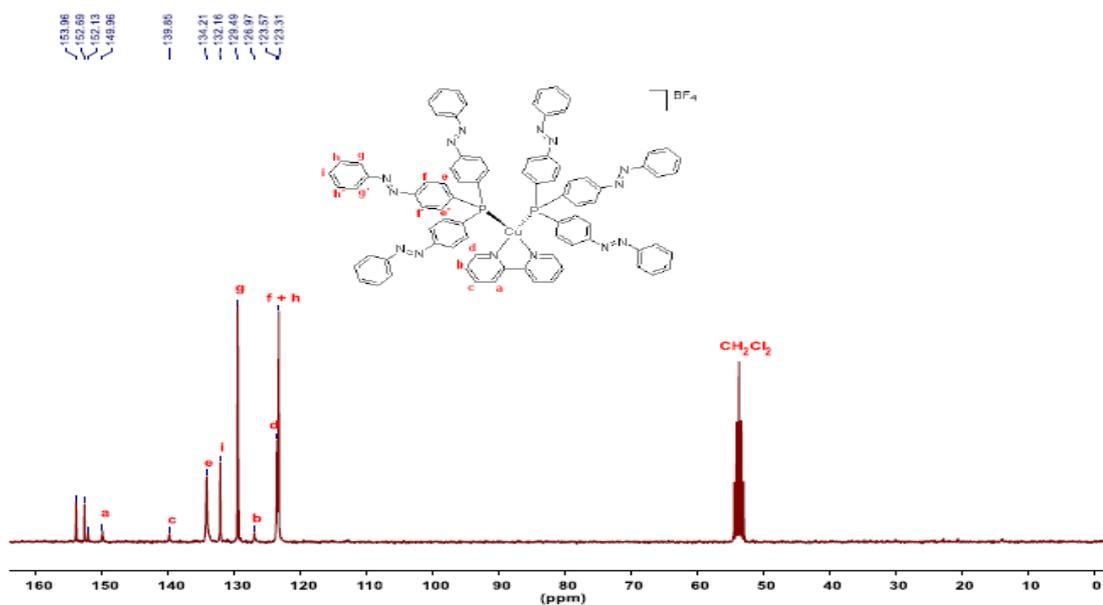


Figura P.E69. Espectro APT ^{13}C -RMN de $\text{Cu}[(2,2'\text{-bipiridina})(\text{triazobencenofosfina})_2]\text{BF}_4$ (75 MHz, CD_2Cl_2).

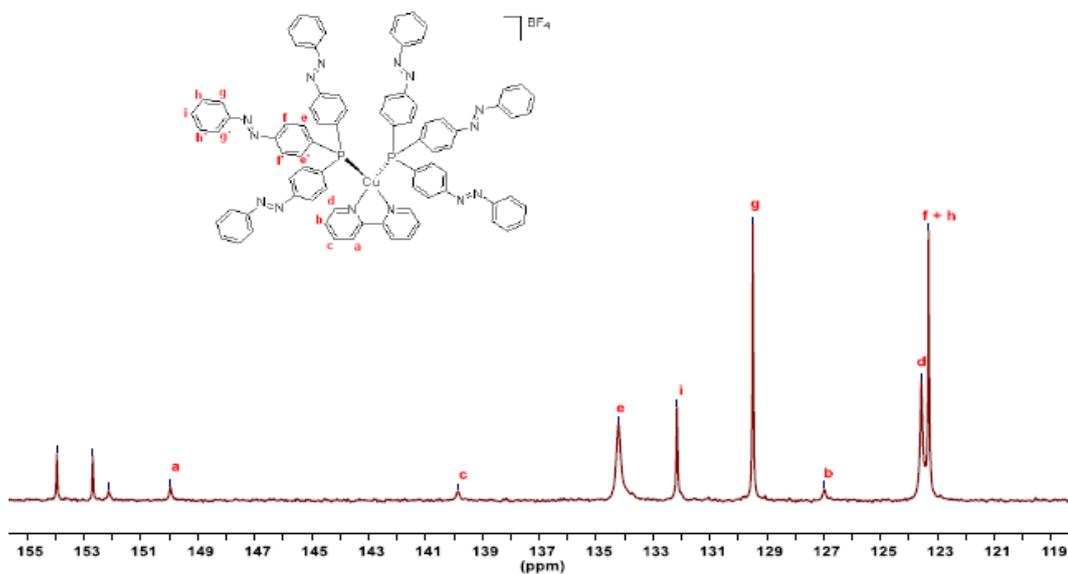


Figura P.E70. Espectro APT ^{13}C -RMN de la zona aromática de $\text{Cu}[(2,2'\text{-bipiridina})(\text{triazobencenofosfina})_2]\text{BF}_4$ (75 MHz, CD_2Cl_2).

HSQC-RMN:

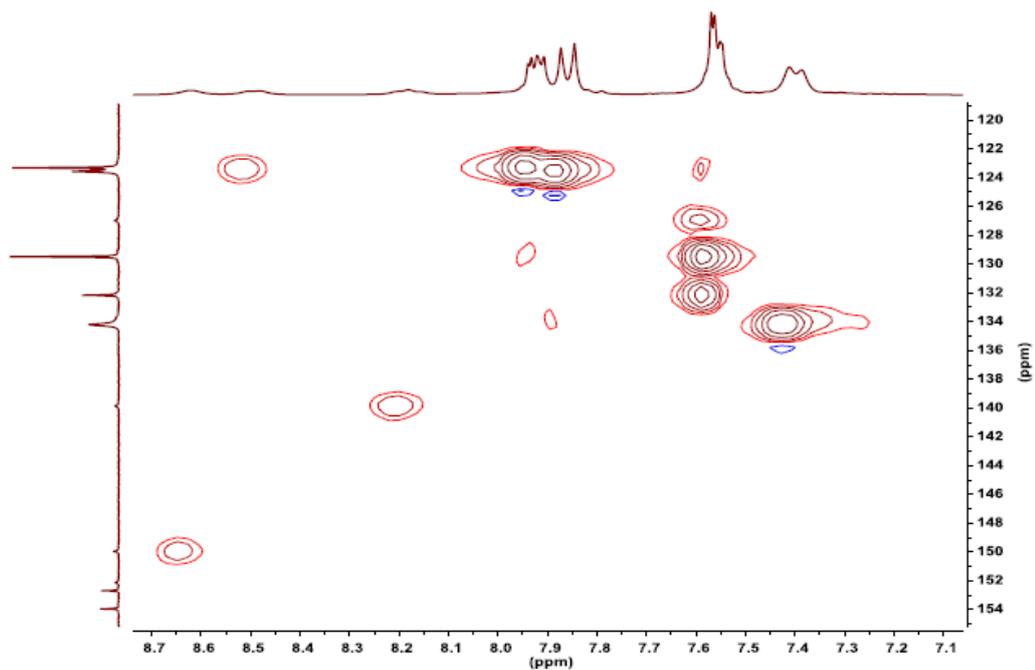


Figura P.E71. Espectro HSQC-RMN de $\text{Cu}[(2,2'\text{-bipiridina})(\text{triazobencenofosfina})_2]\text{BF}_4$ en CD_2Cl_2 .

COSY-RMN:

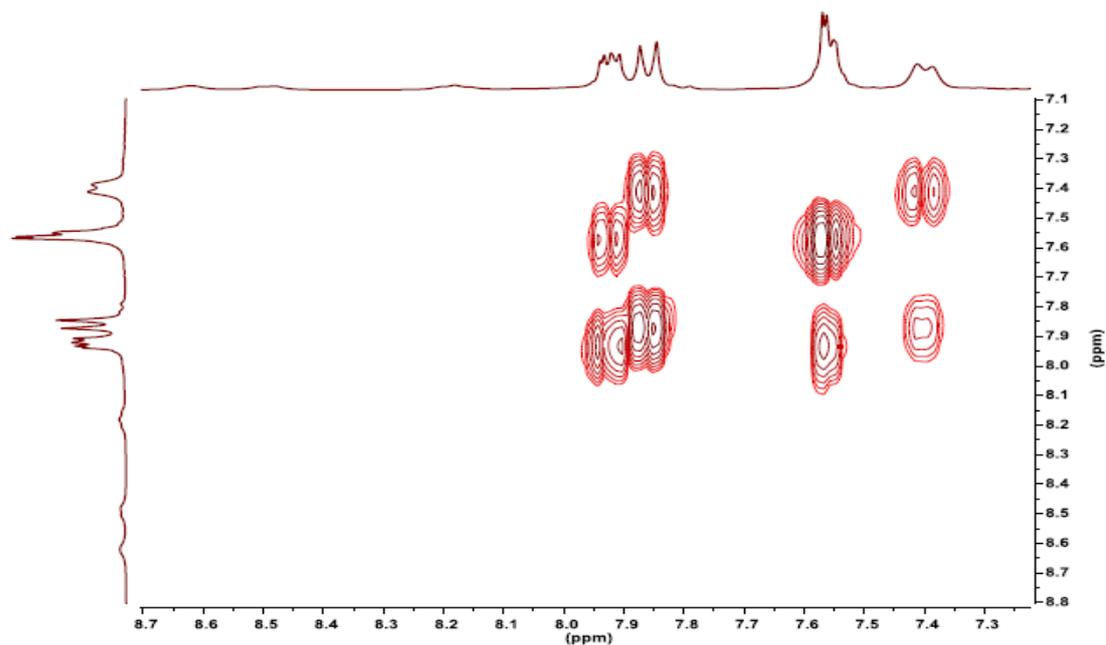


Figura P.E72. Espectro COSY-RMN de $\text{Cu}[(2,2'\text{-bipiridina})(\text{triazobencenosofina})_2]\text{BF}_4$ en CD_2Cl_2 .

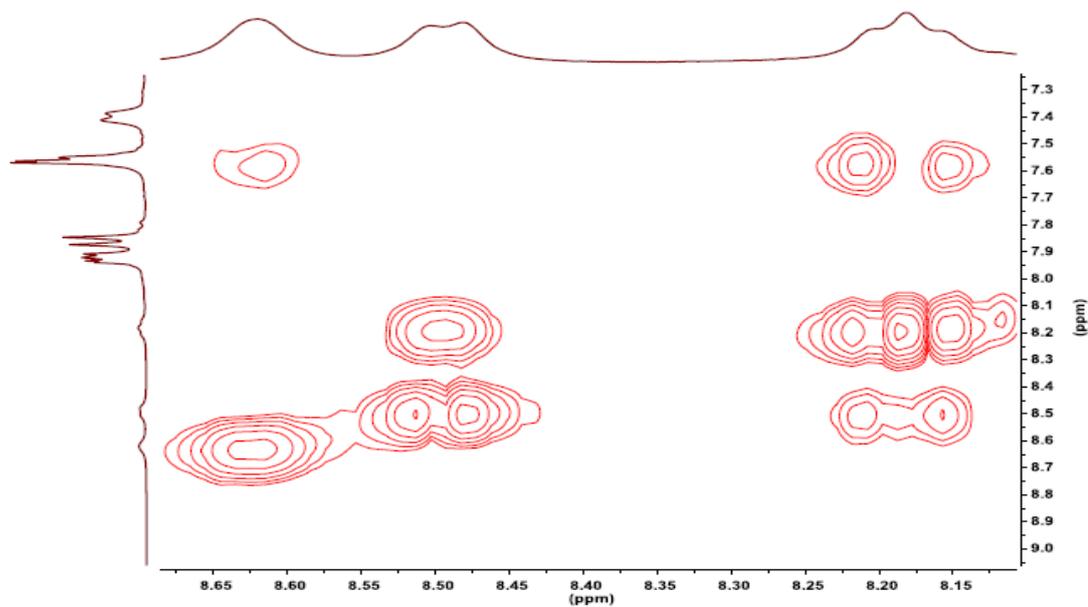


Figura P.E73. Espectro HSQC-RMN de la zona biperidina de $\text{Cu}[(2,2'$ -biperidina)(triazobencenofosfina) $_{2}]\text{BF}_{4}$ en $\text{CD}_{2}\text{Cl}_{2}$.

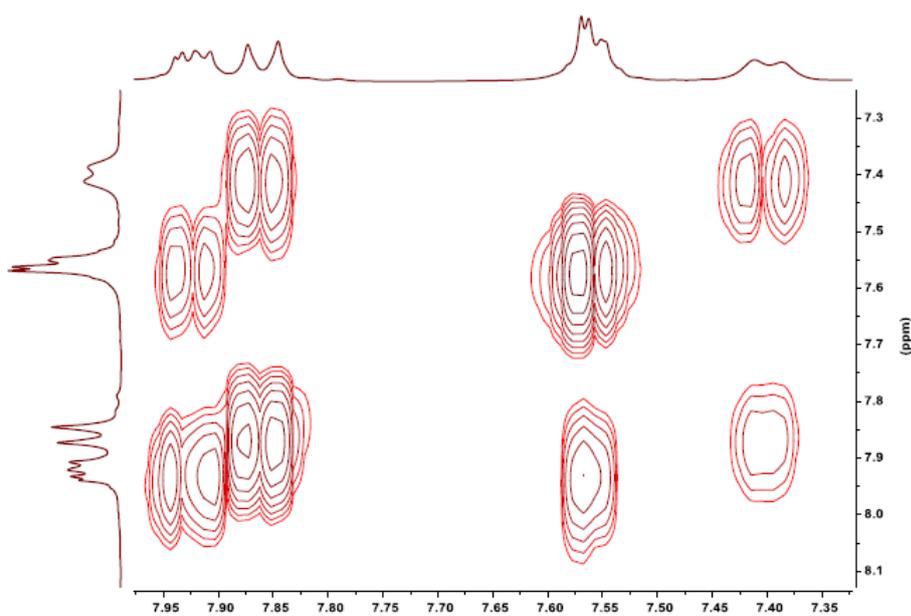


Figura P.E74. Espectro COSY-RMN de la zona azobenceno de $\text{Cu}[(2,2'$ -biperidina)(triazobencenofosfina) $_{2}]\text{BF}_{4}$ en $\text{CD}_{2}\text{Cl}_{2}$.

7. BIBLIOGRAFÍA

- ¹Principles and Applications of Photochemistry, Brian Wardle, Wiley, **2009**.
- ²M. D. Weber, M. Viciano-Chumillas, D. Armentano, J. Cano, R. D. Costa, *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 6312-6323.
- ³Y. Zhang, M. Heberle, M. Wächtler, M. Karnahl, B. Dietzek, *RSC Adv.*, **2016**, 6, 105801-105805
- ⁴Electrochemical Series Of Photocatalysts and Common Organic Compounds, Merck, D. Di-Rocco, **2014**.
- ⁵J. Min, Q. Zhang, W. Sun, Y. Cheng, L. Wang, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 686-693.
- ⁶M. Ruthkosky, C. A. Kelly, F. N. Castellano, G. J. Meyer, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 171, 309-322
- ⁷M. Sandroni, M. Kayanuma, M. Rebarz, H. Akdas-Kilig, Y. Pellegrin, E. Blart, H. Le Bozec, C. Daniel, F. Odobel, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 14628-14638.
- ⁸Y. Zhang, M. Schulz, M. Wächtler, M. Karnahl, B. Dietzek, *Coord. Chem. y Rev.* **2018**, 356, 127-146
- ⁹I. Andrés-Tomé, J. Fyson, F. B. Dias, A. P. Monkman, G. Lacobellis, P. Coppo, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 8669-8674
- ¹⁰R. Giereth, W. Frey, H. Junge, S. Tschierlei, M. Karnahl, *Chem. Eur. J.*, **2017**, 23, 1-7
- ¹¹S. Medina-Rodríguez, F. J. Orriach-Fernández, C. Poole, P. Kumar, A. de la Torre-Vega, J. F. Fernandez-Sánchez, E. Baranoff, A. Fernández-Gutiérrez, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 11401-11404
- ¹²S. P. Luo, E. Mejía, A. Friedrich, A. Pazidis, H. Junge, A. E. Surkus, R. Jackstell, S. Denurra, S. Gladiani, S. Lochbrunner, M. Beller, *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 15972-15978

- ¹³H. Junge, Z. Codola, A. Kammer, N. Rockstroh, M. Karnahl, S. P. Luo, M. M. Pohl, J. Radnik, S. Gatla, S. Wohlrab, J. Lloret, M. Costas, M. Beller, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2014**, 395, 449-456
- ¹⁴E. Mejía, S. P. Luo, M. Karnahl, A. J. Friedrich, S. T., A. E. Surkus, H. Junge, S. Gladiali, S. Lochbrunner, M. Beller, *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 15972-15978
- ¹⁵F. Gärtner, B. Sundararaju, A. E. Surkus, A. Boddien, B. Loges, H. Junge, P. H. Dixneuf, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 9962 -9965
- ¹⁶A. Kaeser, M. Mohankumar, J. Mohanraj, F. Monti, M. Holler, J.J. Cid, O. Moudam, I. Nierengarten, L. Karmazin-Brelot, C. Duhayon, B. Delavaux-Nicot, N. Armaroli, J.F. Nierengarten, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 12140-12151
- ¹⁷ M. Kathan, S. Hecht, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, 46, 5536—5550.
- ¹⁸ L.Wang, Q.Li, *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, 47, 1044—1097.
- ¹⁹A. J.J. Lennox, S. Fischer, M. Jurrat, S.-P. Luo, N. Rockstroh, H. Junge, R. Ludwig, M. Beller*, *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, 1233-1238
- ²⁰S. Keller, A. Prescimone, H. Bolink, M. Sessolo, G. Longo, L. Martínez-Sarti, J. M. Junquera-Hernández, E. C. Constable, E. Ortí, C. E. Housecroft, *Dalton Trans.* **2018**, Advance Article
- ²¹H. Shimada, T. Sakurai, Y. Kitamura, H. Matsuura, T. Ihara, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 16006-16013