



FACULTAD DE QUÍMICA Y DE FARMACIA
PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA

**“SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO ELECTROQUÍMICO Y
FOTOFÍSICO DE COMPLEJOS DE Cu(I) PARA SU UTILIZACIÓN
COMO MATERIALES HÍBRIDOS EN LA TRANSFORMACIÓN DE
DIÓXIDO DE CARBONO”**

NATALIA DEL PILAR MARTÍNEZ AHUMADA

**Tesis para optar al Grado
Académico de Doctor en Química**

Director de Tesis : Mauricio Alejandro Isaacs Casanova

Co-Director de Tesis : Juan del Carmen Guerrero Nuñez

Santiago, Mayo 2019

DIRECCION DE INVESTIGACIÓN Y POSTGRADO

**PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE
FACULTAD DE QUÍMICA Y DE FARMACIA
DIRECCIÓN DE INVESTIGACIÓN Y POSTGRADO**

**“SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO ELECTROQUÍMICO Y
FOTOFÍSICO DE COMPLEJOS DE Cu(I) PARA SU UTILIZACIÓN COMO
MATERIALES HÍBRIDOS EN LA TRANSFORMACIÓN DE DIÓXIDO DE
CARBONO”**

**Tesis presentada por:
NATALIA DEL PILAR MARTÍNEZ AHUMADA**

**Para optar al Grado Académico de
Doctor en Química.**

APROBADA POR:

Dr. Juan Costamagna

Prof. Examinador

.....

Dr. José Zagal

Prof. Examinador

.....

Dra. Rodrigo del Río

Prof. Examinador

.....

Dr. Mauricio Isaacs

Prof. Director de Tesis

.....

Dr. Juan Guerrero

Prof. Co-Director de Tesis

.....

MAYO - 2019

DEDICATORIA

Este trabajo va dedicado con mucho amor a dos personas muy importantes en mi vida, Leonardo Puyol y Belén Martínez.

AGRADECIMIENTOS

En estos momentos, donde cierro un ciclo profesional, vienen mi mente todas aquellas personas que me entregaron sus buenas energías para lograr este objetivo llamado Doctorado, me es difícil nombrarlos a todos porque si Usted me conoce bien sabrá de mi mala memoria; por lo que quiero agradecer a cada persona que el destino puso en mi camino doctoral, ya que de lo bueno y de lo malo aprendí mucho, bastante en realidad, así que me llevo muchas cosas positivas.

También quiero agradecer a mi tutor de Tesis, el profesor Mauricio Isaacs, quien me aceptó amablemente en su laboratorio, y me apoyó durante todos estos años en la realización de la tesis, congresos, etc y que me ayudó a crecer mucho como investigadora. A mi co-tutor de tesis, el profesor Juan Guerrero, quien desde el pregrado me instaba a hacer el doctorado, y que durante estos años siempre ha tenido tiempo para esas largas conversaciones de la vida.

Agradecer a los Profesores A. Graham Lappin y Guillermo Ferraudi por la grata experiencia que tuve al realizar mi estadía en University of Notre Dame.

Agradecer a todos mis compañeros de trabajo del Laboratorio LQCE/PUC, del laboratorio de catálisis de la USACH y también al laboratorio de cinética de la PUC (no los nombré a cada uno porque son muchos, pero cada uno sabe ♥).

Y por último agradecer a mi núcleo mas cercano que son mi familia y mis amigos. Muchas gracias por su apoyo en las buenas y en las malas y por sobre todo, la paciencia que me tienen. Son los mejores!!!

AGRADECIMIENTOS

- CONICYT Beca de Doctorado Nacional 21140356.
- CONICYT Beca de Gastos Operacionales 21140356.
- PMI PUC 1203: Convenio de Desempeño de Internacionalización de Doctorado, Project RC 130006.
- CILIS, granted by Fondo de Innovación para la Competitividad, del Ministerio de Economía, Fomento y Turismo, Chile.
- FONDECYT 1141199
- FONDECYT 1181226
- FONDECYT 1140193
- FONDEQUIP-EQM 150020.
- FONDEQUIP-EQM 150106.
- FONDEQUIP-EQM 130032.
- University of Notre Dame

LISTA DE ABREVIACIONES

bpy: 2,2'-bipiridina

dmbpy: 6,6'-di-metil-2,2'-bipiridina

dcbpy: 4,4'-di-ácido carboxílico-2,2'-bipiridina

biq: 2,2'-biquinolina

dcbiq: 4,4'-di-ácido carboxílico-2,2'-biquinolina

dppe: 1,2- bis(difenilfosfino)etano

phen: 1,10-fenantrolina

dmp: 2,9-di-metil-1,10-fenantrolina

pph₃: Trifenilfosfina

D₂O: Agua deuterada

CD₃OD: Metanol deuterado

CD₃CN: Acetonitrilo deuterado

CDCl₃: Cloroformo deuterado

TEA: Trietilamina

TEOH: Trietanolamina

TBAClO₄: Perclorato de tetrabutil amonio

FTO: Fluorine-doped Tin Oxide (óxido de estaño dopado con flúor)

OCP: Potencial de circuito abierto

VC: Voltametría cíclica

LSV: Voltametría de barrido lineal

VPD: Voltametría de pulso diferencial

D: Coeficiente de difusión (cm²/s)

GC: Cromatografía gaseosa

GC-MS: Cromatografía gaseosa acoplado a espectrómetro de masas

IR SEC: Espectro-electroquímica infrarroja

UV/Vis SEC: Espectro-electroquímica UV-Vis

ÍNDICE GENERAL

LISTA DE ABREVIACIONES.....	I
ÍNDICE GENERAL.....	II
ÍNDICE DE TABLAS.....	V
ÍNDICE DE FIGURAS	VI
RESUMEN	XIV
ABSTRACT.....	XV
CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN.....	2
1.1 CALENTAMIENTO GLOBAL – LA PROBLEMÁTICA ACTUAL EN QUE SE HA BASADO ESTA TESIS	2
1.2 QUÍMICA DEL DIÓXIDO DE CARBONO	3
1.3 TRANSFORMACIÓN DEL DIÓXIDO DE CARBONO	3
1.3.1 REDUCCIÓN DE CO ₂	5
1.4 COMPUESTOS DE COORDINACIÓN BASADOS EN Cu(I)	13
1.4.1 QUÍMICA DEL Cu(I)	13
1.4.2 APLICACIONES DE LOS COMPLEJOS DE Cu(I)	18
1.4.3 COMPLEJOS DE Cu(I) Y QUÍMICA SUPRAMOLECULAR	19
1.5 VISIÓN GENERAL	20
1.6 HIPÓTESIS	21
1.7 OBJETIVOS	22
1.7.1 OBJETIVO GENERAL	22
1.7.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	22
CAPÍTULO II: PARTE EXPERIMENTAL	24
2.1 REACTIVOS Y MATERIALES	24
2.1.1 REACTIVOS	24
2.1.2 MATERIAL DE VIDRIO, ACCESORIOS Y OTROS	25
2.2 EQUIPOS	28
2.3 METODOLOGÍAS	31
2.3.1 SÍNTESIS	31
2.3.1.1 Complejo homoléptico [Cu(dmbpy) ₂]ClO ₄	31
2.3.1.2 Complejo homoléptico [Cu(biq) ₂]ClO ₄	32
2.3.1.3 Complejo homoléptico {[Cu(biq) ₂]ClO ₄ -biq}.....	33
2.3.1.4 Complejo homoléptico [Cu(dcbpy) ₂]ClO ₄	34

2.3.1.5 Complejo homoléptico $[\text{Cu}(\text{dcbiq})_2]\text{ClO}_4$	34
2.2.1.6 Complejo homoléptico $[\text{Cu}(\text{dppe})_2]\text{ClO}_4$	35
2.3.1.7 Complejo heteroléptico $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$	36
2.3.2 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	36
2.3.3 ESTUDIOS DE EQUILIBRIO EN SOLUCIÓN PARA $[\text{Cu}(\text{BIQ})(\text{DPPE})]\text{ClO}_4$	39
2.3.4 ESTUDIOS DE EQUILIBRIO EN SOLUCIÓN E INTERACCIONES SUPRAMOLECULARES PARA $[\text{Cu}(\text{BIQ})_2]\text{ClO}_4$ Y $\{[\text{Cu}(\text{BIQ})_2]\text{ClO}_4\text{-BIQ}\}$	39
2.3.5. REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DE CO_2	40
2.3.6. REDUCCIÓN FOTOQUÍMICA DE CO_2	41
2.3.7 REDUCCIÓN FOTOELECTROQUÍMICA DE CO_2 CON UN MATERIAL HÍBRIDO SEMICONDUCTOR/COMPLEJO DE $\text{Cu}(\text{I})$	42

CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... 45

PARTE I: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA Y ELECTROQUÍMICA DE LOS COMPLEJOS DE $\text{Cu}(\text{I})$ 45

3.1 CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA	45
3.1.1 Complejo homoléptico $[\text{Cu}(\text{dmbpy})_2]\text{ClO}_4$	45
3.1.2 Complejo homoléptico $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$	47
3.1.3 Complejo homoléptico $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-Biq}\}$	51
3.1.4 COMPLEJO HOMOLÉPTICO $[\text{Cu}(\text{DCBPY})_2]\text{ClO}_4$	59
3.1.5 Complejo homoléptico $[\text{Cu}(\text{dcbiq})_2]\text{ClO}_4$	60
3.1.6 Complejo homoléptico $[\text{Cu}(\text{dppe})_2]\text{ClO}_4$	63
3.1.7 Complejo heteroléptico $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$	66
3.2 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	68
3.2.1 Complejo homoléptico $[\text{Cu}(\text{dmbpy})_2]\text{ClO}_4$	69
3.2.2 Complejo homoléptico $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$	70
3.2.3 Complejo homoléptico $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-Biq}\}$	71
3.2.4 Complejo homoléptico $[\text{Cu}(\text{dcbiq})(\text{dcbiq}^-)]\text{TEAH}$	72
3.2.5 Complejo homoléptico $[\text{Cu}(\text{dppe})_2]\text{ClO}_4$	74
3.2.6 Complejo heteroléptico $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$	76
CONCLUSIÓN PARTE I:	77

PARTE II: ESTUDIOS DE EQUILIBRIO EN SOLUCIÓN E INTERACCIONES NO-COVALENTES EN LOS COMPLEJOS DE COBRE (I)..... 84

3.3 ESTUDIOS DE EQUILIBRIO EN SOLUCIÓN PARA COMPLEJO $[\text{Cu}(\text{BIQ})(\text{DPPE})]\text{ClO}_4$	86
3.4 ESTUDIOS DE EQUILIBRIO EN SOLUCIÓN E INTERACCIONES NO-COVALENTES PARA LOS COMPLEJOS $[\text{Cu}(\text{BIQ})_2]\text{ClO}_4$ Y $\{[\text{Cu}(\text{BIQ})_2]\text{ClO}_4\text{-BIQ}\}$	91
3.4.1 ESTUDIO EN ESTADO SÓLIDO – DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	91

PARTE III: REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA, FOTOQUÍMICA Y FOTOELECTROQUÍMICA DE CO_2 CON LOS COMPLEJOS DE COBRE (I).....100

3.5 REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DE CO ₂	100
3.6 REDUCCIÓN FOTOQUÍMICA DE CO ₂	101
3.7 ESTUDIOS DEL MECANISMO DE REACCIÓN DE LA REDUCCIÓN DE CO ₂ CON LOS COMPLEJOS [Cu(BIQ) ₂]ClO ₄ Y [Cu(BIQ)(DPPE)]ClO ₄	104
3.8 REDUCCIÓN FOTOELECTROQUÍMICA DE CO ₂ CON UN MATERIAL HÍBRIDO SEMICONDUCTOR/COMPLEJO DE Cu(I).....	113
3.8.1 ELABORACIÓN DE FTO/TiO ₂ /Cu(I).....	113
3.8.2 CARACTERIZACIÓN DE FTO/TiO ₂ /Cu(I).....	114
3.8.4 Experimentos de reducción fotoelectroquímica de CO ₂ con el material híbrido TiO ₂ /Cu(I)	123
<u>CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES</u>	<u>127</u>
<u>BIBLIOGRAFÍA.....</u>	<u>129</u>
<u>ANEXOS</u>	<u>140</u>
<u>PUBLICACIONES</u>	<u>159</u>

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para $\text{Cu}(\text{biq})_2\text{ClO}_4$ _____	49
Tabla 2. Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4 - \text{biq}\}$. _____	52
Tabla 3. Contactos intermoleculares de ligando biquinolina [75]. _____	53
Tabla 4. Resumen de datos cristalográficos y refinamiento estructural para $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ y $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-Biq}\}$. _____	55
Tabla 5. Resumen de distancias de enlace y ángulos seleccionados para las estructuras cristalinas de $[\text{Cu}(\text{dmbpy})_2]\text{ClO}_4$, [70] $[\text{Cu}(\text{dcbiq})(\text{dcbiq}^-)\text{TEAH}]$, [83] $[\text{Cu}(\text{dppe})_2]\text{ClO}_4$, [61] y $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$ [80]. _____	78
Tabla 6. Resumen de ángulos entre los planos ortogonales de los complejos de Cu(I). _____	78
Tabla 7. Resumen de los datos electroquímicos obtenidos para los complejos de Cu(I). _____	82
Tabla 8. Resumen de valores obtenidos mediante UV-Vis y técnicas electroquímicas de los complejos de Cu(I). _____	83
Tabla 9. Resumen de datos electroquímicos obtenidos desde curvas de polarización a sistemas FTO/TiO ₂ y FTO/TiO ₂ /Cu(I), en oscuridad y luz, tanto en atmósfera inerte como en atmósfera saturada con dióxido de carbono. _____	123
Tabla 10. Ángulos periplanares para anillos quinolina dentro de la molécula biquinolina en los complejos $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ y $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-Biq}\}$. _____	143
Tabla 11. Contactos O...O mas relevantes entre átomos de oxígeno y moléculas de agua (W) para $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ (Å). _____	143
Tabla 12. Resumen de los desplazamientos químicos (δ/ppm), integración (I), multiplicidad (s, d, t, q) y constante de acoplamiento (J/ Hz) para todos los complejos de Cu(I) sintetizados en cloroformo deuterado (CDCl_3), metanol deuterado (CD_3OD) y acetonitrilo deuterado (CD_3CN). _____	145

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ejemplos de fijación química de CO ₂ [6].	4
Figura 2. Ejemplos sobre fijación química y transformación del CO ₂ : (i) Síntesis de carbonatos cíclicos ó policarbonatos. (ii) Reacciones de carboxilación. (iii) Reducción de CO ₂ [6,7].	4
Figura 3. Principales potenciales estándar (E° vs NHE) para la reducción de CO ₂ : (1) activación de CO ₂ , (2) formación de monóxido de carbono, (3) formación de ácido fórmico, (4) formación de formaldehído, (5) formación de metanol, (6) formación de metano, y (7) reacción de competencia – evolución de hidrógeno [7].	5
Figura 4. Diagrama de una electrocatálisis con una fuente de electrones (electrodo).	7
Figura 5. Diagrama de reacciones involucradas en la fotoreducción de CO ₂ : (A) Catalizador y fotosensitizador son la misma especie, (B) Catalizador y sensitizador son especies diferentes. En ambos ejemplos el donador de electrones de sacrificio corresponde a trietilamina (Et ₃ N) [15,21].	9
Figura 6. Formación fotoinducida de un par electron-hueco (e ⁻ /h ⁺) en un semiconductor con los posibles paso de desactivación. A= aceptor de electrones, D= donador de electrones [7].	10
Figura 7. (A) Ejes de coordenadas para la geometría pseudo-tetraédrica de un complejo homoléptico de Cu(I), [Cu(phen) ₂] ⁺ . (B) Desviaciones desde la geometría tetraédrica ideal debido a (i) wagging; (ii) rocking and (iii) flattening [31,42].	14
Figura 8. Diagrama de transiciones electrónicas para los complejos de Cu(I). Imagen extraída del trabajo de Balzani y col. [30].	16
Figura 9. Representación de los procesos dinámicos que puede presentar el estado excitado de un complejo de Cu(I), basado en el complejo [Cu(dmp) ₂] ⁺ . Se incluye la interacción con un disolvente coordinante (acetonitrilo). Los protones han sido omitidos para mayor claridad [41].	17
Figura 10. Fórmula de los ligandos utilizados: dmbpy, biq, dcbpy, dcbbiq y dppe.	24
Figura 11. Celdas para estudios electroquímicos: (A) Celda de un compartimiento para medidas generales (10mL), (B) Celda de un compartimiento para amperometría (40mL), (C) Celda de tres compartimientos para electrólisis.	26
Figura 12. Celdas para espectroelectroquímica (A) UV/Vis, (B) Celda para espectroelectroquímica IR.	27
Figura 13. Esquema de síntesis para complejo [Cu(dmbpy) ₂]ClO ₄ .	31
Figura 14. Esquema de síntesis para complejo [Cu(biq) ₂]ClO ₄ .	32
Figura 15. Esquema de síntesis para complejo {[Cu(biq) ₂]ClO ₄ -biq}.	33
Figura 16. Esquema de síntesis para complejo [Cu(dcbpy) ₂]ClO ₄ .	34

Figura 17. Esquema de síntesis para complejo $[\text{Cu}(\text{dcbiq})_2]\text{ClO}_4$	34
Figura 18. Esquema de síntesis para $[\text{Cu}(\text{dppe})_2]\text{ClO}_4$	35
Figura 19. Esquema de síntesis para complejo $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$	36
Figura 20. (A) Esquema para realizar fabricación de electrodos, mediante spin coating. (B) Esquema para modificar superficie del electrodo con complejo de Cu(I) , <i>dip coating</i>	42
Figura 21. (A) Nomenclatura de los protones pertenecientes al ligando dmbpy y espectro RMN- ^1H para el complejo $[\text{Cu}(\text{dmbpy})_2]\text{ClO}_4$. (B) Acoplamientos observados en experimento COSY de $[\text{Cu}(\text{dmbpy})_2]\text{ClO}_4$. Solvente: CDCl_3 a temperatura ambiente.	46
Figura 22. (A) Espectro UV-Vis de $[\text{Cu}(\text{dmbpy})_2]\text{ClO}_4$ $1,75 \times 10^{-5}$ M. (B) Banda TCML de $[\text{Cu}(\text{dmbpy})_2]\text{ClO}_4$ a diferentes concentraciones. Inserto: gráfico de absorbancia ($\lambda_{\text{máx}}$) vs concentración ($\epsilon_{\text{TCML}} = 40496 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Solvente: CH_2Cl_2	46
Figura 23. Estructura cristalográfica y número de átomos principales para $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$	47
Figura 24. (A) Modelo de espacio lleno para el empaquetamiento de $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$. Las moléculas en color verde y celeste corresponden a los cationes $[\text{Cu}(\text{biq})_2]^+$, las moléculas en color rojo corresponden a los aniones perclorato. (B) Empaquetamiento donde se observan puentes de hidrógeno entre el ión ClO_4^- y agua.	48
Figura 25. (A) Nomenclatura de los protones pertenecientes al ligando biq y espectro RMN- ^1H para el complejo $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$. (B) Acoplamientos observados en experimento COSY de $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$. Solvente: CDCl_3 a temperatura ambiente.	50
Figura 26. (A) Espectro UV-Vis de $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ $2,72 \times 10^{-5}$ M. (B) Banda TCML de $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ a diferentes concentraciones. Inserto: gráfico de absorbancia ($\lambda_{\text{máx}}$) vs concentración. Solvente: CH_2Cl_2	50
Figura 27. Estructura cristalográfica y número de átomos principales de $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-Biq}\}$	51
Figura 28. (A) Modelo de espacio lleno para el empaquetamiento de $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4 - \text{biq}\}$ donde se observa las interacciones π - π : las moléculas en color verde y amarillo corresponden a $[\text{Cu}(\text{biq})_2]^+$, las moléculas en color celeste corresponden a biquinolina no coordinada. Los aniones perclorato fueron removidos para claridad de la imagen. (B) Empaquetamiento del complejo $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4 - \text{biq}\}$	54
Figura 29. Nomenclatura de los protones pertenecientes al ligando biquinolina, en el complejo (biq) y ligando libre (biq') en $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-Biq}\}$. Espectro RMN- ^1H de $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-Biq}\}$. Solvente: CDCl_3 a temperatura ambiente.	57
Figura 30. Acoplamientos observados en experimento COSY-RMN para $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-Biq}\}$. Líneas negras corresponden a acoplamientos para sistema $[\text{Cu}(\text{biq})_2]^+$, líneas rojas corresponden a acoplamientos del sistema biq'. Solvente: CDCl_3	57

Figura 31. Acoplamientos observados en experimento NOESY-RMN para $\{[Cu(biq)_2]ClO_4-Biq\}$. Solvente: $CDCl_3$	58
Figura 32. (A) Espectro UV-Vis de $\{[Cu(biq)_2]ClO_4-Biq\}$ $3,99 \times 10^{-5}$ M. (B) Banda TCML de $\{[Cu(biq)_2]ClO_4-Biq\}$ a diferentes concentraciones. Inserto: gráfico de absorbancia ($\lambda_{m\acute{a}x}$) vs concentración. Solvente: CH_2Cl_2	59
Figura 33. Sugerencia para la oxidación del complejo $[Cu(dcbpy)_2]ClO_4$	60
Figura 34. Nomenclatura de los protones pertenecientes al ligando dcbiq en el complejo. Espectro RMN- 1H de $[Cu(dcbiq)(dcbiq^-)]TEA-H$. Solvente: CD_3OD a temperatura ambiente.	62
Figura 35. Espectro RMN-COSY para acoplamientos $^1H-^1H$ en $[Cu(dcbiq)(dcbiq^-)]TEA-H$. Solvente: CD_3OD a temperatura ambiente.	62
Figura 36. (A) Espectro UV-Vis de $[Cu(dcbiq)(dcbiq^-)]TEA-H$ $3,99 \times 10^{-5}$ M. (B) Banda TCML de $[Cu(dcbiq)(dcbiq^-)]TEA-H$ a diferentes concentraciones ($\epsilon_{TCML} = 10128 \text{ M}^{-1}cm^{-1}$). Inserto: gráfico de absorbancia ($\lambda_{m\acute{a}x}$) vs concentración. Solvente: CH_3OH	63
Figura 37. (A) Nomenclatura de los protones pertenecientes al ligando dppe y espectro RMN- 1H para el complejo $[Cu(dppe)_2]ClO_4$. Inserto: RMN- ^{31}P de $[Cu(dppe)_2]ClO_4$. (B) Acoplamientos observados en experimento COSY de $[Cu(dppe)_2]ClO_4$. Solvente: CD_3CN a temperatura ambiente.	65
Figura 38. Espectro UV-Visible de ligando dppe (rojo) y complejo $[Cu(dppe)_2]ClO_4$ (rojo), ambos $2,97 \times 10^{-7}$ M en CH_2Cl_2	65
Figura 39. (A) Nomenclatura de los protones pertenecientes al ligando biq y dppe; espectro RMN- 1H para el complejo $[Cu(biq)(dppe)]ClO_4$. (B) RMN- ^{31}P de $[Cu(biq)(dppe)]ClO_4$. Solvente: CD_3CN a temperatura ambiente.	67
Figura 40. Espectro de RMN-COSY de $[Cu(biq)(dppe)]ClO_4$. (A) para el ligando biq, (B) para el ligando dppe. Solvente: CD_3CN a temperatura ambiente.	67
Figura 41. Voltamograma cíclico para $[Cu(CH_3CN)_4]ClO_4$ en CH_3CN , y ecuaciones propuestas para los procesos redox de éste. Condiciones: $[Complejo] = 1,0 \times 10^{-3}M$, $V_{barrido} = 0,1 \text{ Vs}^{-1}$	68
Figura 42. (A) Voltamograma cíclico para $[Cu(dmbpy)_2]ClO_4$ en CH_2Cl_2 , $V_{barrido} = 0,1 \text{ Vs}^{-1}$, Inserto: Voltamograma cíclico en CH_3CN . (B) Estudio de velocidad de barrido en CH_2Cl_2 para la cupla de oxidación del complejo, Inserto: Gráfico de I_p vs $v^{1/2}$. $[Complejo] = 1,0 \times 10^{-3}M$	70
Figura 43. (A) Voltamograma cíclico para $[Cu(biq)_2]ClO_4$, en CH_2Cl_2 , $V_{barrido} = 0,1 \text{ Vs}^{-1}$. (B) Estudio de velocidad de barrido en CH_2Cl_2 para la cupla de oxidación del complejo, Inserto: Gráfico de I_p vs $v^{1/2}$. $[Complejo] = 1,0 \times 10^{-3}M$	71
Figura 44. (A) Voltamograma cíclico para $\{[Cu(biq)_2]ClO_4-biq\}$ en CH_2Cl_2 , $V_{barrido} = 0,1 \text{ Vs}^{-1}$. (B) Estudio de velocidad de barrido en CH_2Cl_2 para la cupla de oxidación del complejo. Inserto: Gráfico de I_p vs $v^{1/2}$. $[Complejo] = 1,0 \times 10^{-4}M$	72
Figura 45. Voltamograma cíclico para $[Cu(dcbiq)(dcbiq^-)]TEAH$ en Buffer Britton Robinson a pH 7,0. V . de barrido $0,1 \text{ Vs}^{-1}$. $[Complejo] = 1,0 \times 10^{-3}M$. 73	

Figura 46. (A) Voltamograma cíclico para $[\text{Cu}(\text{dppe})_2]\text{ClO}_4$, V. de barrido $0,1 \text{ Vs}^{-1}$. (B) Voltametría de pulso diferencial para $[\text{Cu}(\text{dppe})_2]\text{ClO}_4$, desde $+0,22$ a $+1,6 \text{ V}$ (color rojo) y $+0,22$ a $-1,6 \text{ V}$ (color negro). Condiciones: CH_3CN	75
Figura 47. Equilibrio propuesto para $[\text{Cu}(\text{dppe})_2]\text{I}$ [61].	75
Figura 48. (A) Voltamograma cíclico para $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$. (B) VC para oxidación del complejo y (C) VC para reducción del complejo. Condiciones: CH_3CN con $0,10 \text{ M}$ de TBAClO_4 , Velocidad de barrido = 100 mV/s	76
Figura 49. Orden creciente del ángulo entre los planos ortogonales formado por los ligandos coordinados alrededor del centro metálico, Cu(I) . Los complejos destacados corresponden a las estructuras cristalinas obtenidas en esta tesis.	79
Figura 50. Espectros de RMN- ^1H comparativos para todos los complejos sintetizados.	81
Figura 51. (A) Espectro UV-Visible del complejo $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$, $1,00 \times 10^{-4} \text{ M}$ en CH_2Cl_2 , Inserto: variación de la absorbancia respecto al tiempo a 458 nm (línea negra) y a 553 nm (línea roja). (B) Espectro UV-Vis de $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$ en CH_3CN , (C) Espectro comparativo del complejo en ambos disolventes utilizados.	87
Figura 52. Espectro de masas para el complejo $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$ en CH_3CN	88
Figura 53. Espectros RMN- ^1H comparativos del complejo (A) $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$ a 230 K con (B) $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ a 298 K y (C) $[\text{Cu}(\text{dppe})_2]\text{ClO}_4$ a 298 K en CD_3CN	89
Figura 54. Espectro de RMN- ^{31}P para el complejo $[\text{Cu}(\text{dppe})_2]\text{ClO}_4$ a 298 K (línea roja), y para el complejo $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$ a 298 K (línea verde) y 230 K (línea azul). Inserto: comparación de ^{31}P para $[\text{Cu}(\text{dppe})_2]\text{ClO}_4$ y $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$ a 298 K . Solvente: CD_3CN	90
Figura 55. Equilibrio propuesto para equilibrio dinámico en CH_3CN del complejo $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$	90
Figura 56. Nomenclatura protónica y espectro RMN- ^1H de (A) Complejo $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$ $3,5 \times 10^{-3} \text{ M}$, (B) Complejo $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ $5,0 \times 10^{-5} \text{ M}$ y (C) ligando biquinolina en CDCl_3 a 300 K	92
Figura 57. Espectro RMN- ^1H de $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ y titulación con diferentes cantidades de biquinolina en CD_3Cl . Inserto: Espectro NOESY para cada espectro protónico mostrado.	93
Figura 58. Espectro de RMN- ^1H dependiente de la concentración del complejo $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$ desde $6,97 \times 10^{-3} \text{ M}$ hasta $5,45 \times 10^{-5} \text{ M}$ en CDCl_3 a 300 K	94
Figura 59. Voltamograma cíclico de: (A) $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$ y (B) $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ a 100 mV/s en acetonitrilo.	96
Figura 60. Gráficos de absorbancia vs concentración para un rango similar de concentraciones en CH_2Cl_2 (línea negra) y en CH_3CN (línea roja) para: (A) $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$ y (B) $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$. (C) Espectro UV-Vis de $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$ en CH_2Cl_2 en soluciones desde 40 a $120 \mu\text{M}$	98

Figura 61. Voltametría cíclica de (A) $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ y (B) $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$ en ausencia y presencia de CO_2 . Condiciones: CH_3CN saturado con CO_2 , $[\text{Complejo}] = 1,00 \times 10^{-4} \text{ M}$ con TBAClO_4 $0,10 \text{ M}$	100
Figura 62. Diagrama propuesto para la reducción fotoquímica de CO_2 con el complejo $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$: (A) como sensibilizador y catalizador (S/Cat) y (B) sólo como catalizador (cat).	102
Figura 63. Espectroelectroquímica UV-Vis para $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ ($1,04 \times 10^{-3} \text{ M}$ en CH_3CN). (A) Oxidación del complejo a $+1,0 \text{ V}$, (B) Reversibilidad de la banda TCML, (C) Reducción del complejo a $-1,4 \text{ V}$ vs Pt.	105
Figura 64. Comparación de espectros UV-Vis de $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ ($1,00 \times 10^{-4} \text{ M}$) saturado con CO_2 a OCP (negro) y luego de electrólisis a $-1,4 \text{ V}$ (rojo). Solvente: CH_3CN	106
Figura 65. Espectroelectroquímica IR de $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ ($1,00 \times 10^{-4} \text{ M}$) en CD_3CN . (A) en ausencia y presencia de N_2 a OCP (PCA) (línea negra) y luego de 10 min. de electrólisis ($-1,4 \text{ V}$ vs Pt) (línea roja). (B) en ausencia y presencia de CO_2 a OCP (línea negra) y luego de 10 min. de electrólisis ($-1,4 \text{ V}$ vs Pt) (línea roja).	107
Figura 66. Mecanismo de reacción propuesto para el complejo $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ en (A) ambiente de N_2 y (B) de CO_2	108
Figura 67. Voltametría cíclica de $[\text{Cu}(\text{dppe})_2]\text{ClO}_4$ en atmósfera saturada con N_2 (línea negra) y CO_2 (línea roja). Condiciones: CH_3CN , complejo $1,00 \times 10^{-4} \text{ M}$ con TBAClO_4 $0,10 \text{ M}$	110
Figura 68. Mecanismo de reacción propuesto para el complejo $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ en ambiente de N_2 y de CO_2	111
Figura 69. Posibles modos de activación de CO_2 por complejos de metales de transición [5].	112
Figura 70. (A) Esquema representativo del material híbrido $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{Cu(I)}$ e imagen de los electrodos preparados.	113
Figura 71. Imágenes SEM de corte transversal para $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{Cu(I)}$	115
Figura 72. Análisis de EDS de (A) FTO/TiO_2 y (B) $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{Cu(I)}$, (C) Mapeo para Cu en $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{Cu(I)}$	116
Figura 73. (A) Comparación de espectros Raman de FTO/TiO_2 (color negro) y $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{Cu(I)}$ (color rojo) en la zona de frecuencias asociadas a TiO_2 , (B) Comparación de espectros Raman de complejo de Cu(I) cristalino o libre (espectro superior) y $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{Cu(I)}$ (espectro inferior).	118
Figura 74. (A) Cronoamperograma bajo chopped light de $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{Cu(I)}$ en atmósfera de N_2 (color negro) y atmósfera de CO_2 (color rojo), Inserto: Transiente de fotocorriente en N_2 . (B) Cronoamperograma comparativo bajo chopped light de FTO/TiO_2 en N_2 (color negro) y CO_2 (color rojo) y $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{Cu(I)}$ en N_2 (color azul) y CO_2 (color verde). Condiciones: CH_3CN , todos medidos a OCP.	120
Figura 75. Curvas de polarización de $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{Cu(I)}$. Inserto: Curvas de polarización de los sistemas FTO y FTO/TiO_2 . Todos en atmósfera de N_2 (en presencia de luz y oscuridad) y atmósfera de CO_2 (en presencia de luz y	

oscuridad). Condiciones: 0.05 V/s velocidad de barrido, en CH ₃ CN con 0,10 M de TBAClO ₄ .	122
Figura 76. Diagrama propuesto para la reducción fotoelectroquímica de CO ₂ con el material FTO/TiO ₂ /Cu(I).	124
Figura 77. Espectro IR para todos los complejos estudiados. Nomenclatura desde abajo hacia arriba: [Cu(dmbpy) ₂]ClO ₄ , [Cu(biq) ₂]ClO ₄ , {[Cu(biq) ₂]ClO ₄ -biq}, [Cu(dcbiq)(dcbiq-)]TEA-H, [Cu(biq)(dppe)]ClO ₄ y [Cu(dppe) ₂]ClO ₄ .	141
Figura 78. Espectro de masas para los complejos: (A) [Cu(dmbpy) ₂]ClO ₄ , (B) [Cu(biq) ₂]ClO ₄ y (C) {[Cu(biq) ₂]ClO ₄ -biq}.	142
Figura 79. Voltametría cíclica de [Cu(dcbiq)(dcbiq-)]TEAH a diferentes valores de pH (A) desde pH 4-8, (B) desde pH 9-12. Condiciones: Buffer Britton-Robinson, V. barrido= 0,1 Vs ⁻¹ , Ventana electroquímica desde -1,0 V a +1,0 V vs Ag/AgCl.	144
Figura 80. Espectro de masas para los peaks encontrados en la fragmentación de [Cu(biq)(dppe)]ClO ₄ en CH ₃ CN. (A) Complejo homoléptico [Cu(biq) ₂]ClO ₄ , (B) Complejo homoléptico [Cu(dppe) ₂]ClO ₄ , (C) Complejo [Cu(biq)(dppe)]ClO ₄ ó [Cu ₂ (biq) ₂ (μ-dppe) ₂](ClO ₄) ₂ .	147
Figura 81. Espectro RMN comparativo del complejo [Cu(biq)(dppe)]ClO ₄ a 298K (línea roja) y 230 K (línea azul) en CD ₃ CN: (A) RMN- ¹ H, (B) RMN- ³¹ P.	148
Figura 82. Grafico de concentración vs Δδ para los protones de: (A) unidad [Cu(biq) ₂] ⁺ y (B) unidad biq en el complejo {[Cu(biq) ₂]ClO ₄ -biq}. Δδ = δ _i - δ ₀ , donde δ _i corresponde al desplazamiento observado a cualquier concentración y δ ₀ corresponde al desplazamiento de la concentración más baja medida.	148
Figura 83. Estudio de RMN- ¹ H del complejo {[Cu(biq) ₂]ClO ₄ -biq} a temperatura variable (A) en CD ₃ Cl (300 – 320 K), (B) en CD ₃ CN (298 – 345 K).	149
Figura 84. RMN- ¹ H para [Cu(biq) ₂]ClO ₄ medidos en CD ₃ CN a temperatura ambiente durante un tiempo de 8 horas.	149
Figura 85. Espectro UV-Vis a diferentes concentraciones de (I) Complejo {[Cu(biq) ₂]ClO ₄ -biq} y (II) [Cu ^I (biq) ₂]ClO ₄ en diferentes disolventes: (A) en CH ₂ Cl ₂ , (B) en CH ₃ CN. Inserto: gráfico de absorbancia vs concentration para el rango de concentraciones mostrado en la Figura.	150
Figura 86. Imágenes obtenidas durante la EEQ UV-Vis de [Cu(biq) ₂]ClO ₄ . (A) Solución inicial/CO ₂ /OCP, (B) Solución final, luego del proceso de electrólisis, (C) Formación nuevamente de una coloración, atribuida a la formación de complejo.	151
Figura 87. (A) Cromatograma y (B) espectro de masas a catolito obtenido de la reducción de CO ₂ con el complejo [Cu(biq)(dppe)]ClO ₄ .	151
Figura 88. Resultados de la fotólisis de CO ₂ con [Cu(biq) ₂]ClO ₄ . (A) Cromatogramas comparativos de la solución fotolizada (f) con: (a) biq/CH ₃ CN, (b) CH ₃ CN, (c) Cu(I)/CH ₃ CN/TEA, (d) Cu(I)/CH ₃ CN y (g) biq/CH ₃ CN/TEA. (B) Espectro de masas para el peak encontrado en (f). Condiciones:	

[Cu(biq) ₂]ClO ₄ = 4,44 x 10 ⁻⁴ M, solvente = CH ₃ CN, [TEA] = 4,44 x 10 ⁻³ M, λ _{irrad.} = 549 nm, t _{fotólisis} = 1h.....	152
Figura 89. Resultados de la fotólisis de CO ₂ con [Cu(biq) ₂]ClO ₄ y [Ru(bpy) ₃]Cl ₂ x 4H ₂ O. (A) Cromatogramas para la solución fotolizada (c y d) y comparación con (a) Ru ²⁺ TEA, (b) Cu ¹⁺ TEA. (B) Espectro de masas para el peak encontrado en (c y d). Condiciones: [Ru ²⁺] = 4,72 x 10 ⁻⁴ M, [Cu ¹⁺] = 3,50 x 10 ⁻⁴ M, solvente = CH ₃ CN, [TEA] = 4,73 x 10 ⁻³ M, λ _{irrad.} = 308 nm, t _{fotólisis} = 2h.....	153
Figura 90. Resultados de la fotólisis de CO ₂ con [Cu(biq) ₂]ClO ₄ y [Ru(bpy) ₃]Cl ₂ x 4H ₂ O. (A) Cromatogramas para la solución fotolizada (c y d) y comparación con (a) Ru ²⁺ TEA, (b) Cu ¹⁺ TEA. (B) Espectro de masas para el peak encontrado en (c y d). Condiciones: [Ru ²⁺] = 4,72 x 10 ⁻⁴ M, [Cu ¹⁺] = 3,50 x 10 ⁻⁴ M, solvente = CH ₃ CN, [TEA] = 4,73 x 10 ⁻³ M, [H ₂ O] = 1,4 x 10 ⁻⁴ M, λ _{irrad.} = 308 nm, t _{fotólisis} = 2h.....	153
Figura 91. Resultados de la fotólisis de CO ₂ con [Cu(biq) ₂]ClO ₄ y [Ru(bpy) ₃]Cl ₂ x 4H ₂ O. (A) Cromatogramas para la solución fotolizada (b) y comparación con (a) Cu ¹⁺ /TEOH, (c) Ru ²⁺ , (d) Ru ²⁺ /Cu ¹⁺ , (e) Ru ²⁺ /Cu ¹⁺ /TEOH, (f) Ru ²⁺ /Cu ¹⁺ /TEOH/H ₂ O y (g) Ru ²⁺ /TEOH. (B) Espectro de masas para el peak encontrado en (b). Condiciones: [Ru ²⁺] = 4,72 x 10 ⁻⁴ M, [Cu ¹⁺] = 3,50 x 10 ⁻⁴ M, solvente = CH ₃ CN, [TEA] = 4,73 x 10 ⁻³ M, λ _{irrad.} = 308 nm, t _{fotólisis} = 2h.....	154
Figura 92. Espectro UV Visible del complejo [Ru(bpy) ₃]Cl ₂ (rojo) y [Cu(biq) ₂]ClO ₄ (negro) y sus respectivas transiciones electrónicas (celda 0,1 cm paso óptico).....	154
Figura 93. Espectro UV-Visible de (A) [Cu(dcbiq)(dcbiq-)]TEAH en metanol antes y después de adsorción sobre FTO/TiO ₂ , (B) dcbiq obtenida de la desorción del complejo [Cu(dcbiq)(dcbiq-)]TEAH en KOH 0,10 M.....	155
Figura 94. Imágenes SEM de (A) FTO, (B) FTO/TiO ₂ , (C) FTO/TiO ₂ /Cu(I).....	155
Figura 95. Análisis EDS de FTO/TiO ₂ : (A) Zona en estudio, (B) Mapeo con todos los elementos encontrados, (C) Mapeo de Oxígeno y (D) Mapeo de Titanio.	155
Figura 96. Análisis EDS de FTO/TiO ₂ /Cu(I): (A) Zona en estudio, (B) Mapeo con todos los elementos encontrados, (C) Mapeo por separado de los elementos: Oxígeno (rojo), Titanio (verde), Cobre (amarillo), Nitrógeno (celeste) y Carbono (rosado).....	156
Figura 97. Diferentes modos de coordinación del grupo carboxilato (COO ⁻): (A) Mediante fisisorción y (B) Mediante quimisorción[105].....	156
Figura 98. Voltamograma de pulso diferencial para FTO/TiO ₂ /Cu(I) donde se observan los procesos redox del complejo de Cu(I) adsorbido. Condiciones: CH ₃ CN con TBAClO ₄ 0,1M.	157
Figura 99. Cromatogramas para: (A) gas directamente obtenido de la celda, 1 (t _{electrólisis} = 30 min.) y 2 (t _{electrólisis} = 2.30 h.); (B) gas obtenido del head space de soluciones de catolito calentadas a 60° C medidas por triplicado (C1-C3). Volumen de gas inyectado: 40μL.....	157

Figura 100. Cromatograma para diferentes gases. Lo que está marcado con
arterisco (*) corresponde a aire (mezcla de O_2 y N_2 respectivamente).158

RESUMEN

Se ha demostrado que la concentración de dióxido de carbono (CO_2) en la atmósfera ha aumentado drásticamente desde que se estableció la denominada Revolución Industrial. Este incremento, ha afectado la temperatura en la Tierra, fenómeno conocido como calentamiento global. Utilizar CO_2 como un material de inicio para generar productos de interés industrial es atractivo y sostenible, ya que de esta forma el CO_2 puede ser reciclado. Activar químicamente a la molécula de CO_2 y posteriormente transformarla en productos conlleva un alto costo energético, el cuál podría ser disminuido con la asistencia de un catalizador. Compuestos de coordinación de varios metales de transición se han utilizado como catalizadores en la reducción electroquímica y fotoquímica de CO_2 llevándola a cabo a un menor sobrepotencial.

Esta tesis propone el uso de complejos de Cu(I) como alternativa de catalizador para la transformación de CO_2 . Para ello, se sintetizó un set de 7 complejos de Cu(I) con ligandos polipiridínicos (NN) y fosfínicos (PP), los cuales se utilizaron como electrocatalizadores y fotocatalizadores en la transformación de CO_2 , tanto de forma homogénea como heterogénea. Monóxido de carbono (CO), metanol (CH_3OH) y reacciones paralelas de inserción de CO_2 , se encontraron como productos de la transformación de CO_2 . Además, se estudió los equilibrios químicos en solución que presentaron algunos de los complejos de Cu(I) utilizados, y la capacidad que mostraron de generar complejos estables a través de interacciones supramoleculares, cuya presencia ocasionó la modificación de las propiedades electroquímicas y espectroscópicas respecto al complejo inicial.

ABSTRACT

The concentration of carbon dioxide (CO_2) in the atmosphere has increased since the establishment of the Industrial Revolution. This increase has contributed to climate change, and as consequence, the temperature of the Earth. This phenomenon is known as global warming. In this sense, the use of CO_2 as a raw material for the generation of industrial products is very attractive because the CO_2 will be recycled. The chemistry activation of the CO_2 molecule and subsequent transformation into products, a large amount of energy is necessary, for this reason, the use of a catalyst is proposed. Diverses transition metals coordination compounds have been used as the catalyst in the electrochemical and photochemical reduction of CO_2 with lower energies.

This thesis proposes the use of Cu(I) complexes as catalysts for carbon dioxide reduction. A set of six Cu(I) complexes with the polypyridyl (NN) and phosphine (PP) ligands were synthesized and characterized. They were used as electrocatalysts and photocatalysts in the CO_2 transformation, in a homogeneous and heterogeneous fashion. Carbon monoxide, methanol and parallel reactions of CO_2 insertion were identified as products of the CO_2 transformation. In addition, the chemical equilibria that some complexes exhibited were studied in this work, for example, the supramolecular interactions between complexes that showed changes in the electrochemical and spectroscopic properties in comparison with analogous compounds.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

1.1 CALENTAMIENTO GLOBAL – LA PROBLEMÁTICA ACTUAL EN QUE SE HA BASADO ESTA TESIS

Cuando el efecto invernadero- fenómeno natural y necesario para la vida terrestre, genera efectos en la temperatura mas allá de lo proyectado, ocurre lo que se conoce como calentamiento global, al cuál se puede referir como “El aumento gradual, observado o proyectado en la temperatura de la superficie global, como una de las consecuencias del forzamiento radiativo causada por emisiones antropogénicas” [1]. Según un reporte del Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (**IPCC**) el año 2014, el aumento de la temperatura en la tierra se encuentra acorde con el aumento del gas dióxido de carbono en la atmósfera. Este gas, ha aumentado drásticamente en las últimas décadas (270 ppm en la era preindustrial [2] vs 409,23 ppm en Diciembre de 2018 [3]), lo cuál se ha atribuido principalmente a la actividad antropogénica.

Para disminuir la generación de CO₂, se ha instado a la producción de energías más limpias, mediante el uso de energías renovables, limitando el consumo de combustibles fósiles- principal fuente de gases de efecto invernadero (vapor de agua, CO₂, CH₄, entre otros). La investigación científica se ha enfocado en encontrar opciones para mitigar el aumento del CO₂ en la atmósfera; para ello se ha instaurado la fijación química y transformación del CO₂, es decir, utilizar el CO₂ emitido como materia prima para su fijación en otros compuestos químicos, ó su transformación para producir productos de interés industrial, como por ejemplo combustibles o reactivos intermediarios en síntesis química.

1.2 QUÍMICA DEL DIÓXIDO DE CARBONO

El dióxido de carbono, CO_2 , es una molécula triatómica compuesta por un átomo de carbono y dos átomos de oxígeno cuya distancia de enlace ($\text{C}=\text{O}$) es de 1,1615 Å. El CO_2 presenta una geometría molecular lineal ($D_{\infty h}$) y corresponde a una molécula altamente estable (energía mínima calculada, 230 MJmol^{-1} [4]). Los enlaces $\text{C}=\text{O}$ en CO_2 son polares dado la diferencia de electronegatividades (EN) entre los átomos de oxígeno y carbono, esto permite que el CO_2 pueda actuar como un ácido o base de Lewis. Sin embargo, la geometría lineal y los momentos dipolares opuestos hacen de la molécula de CO_2 una molécula apolar [4, 5].

1.3 TRANSFORMACIÓN DEL DIÓXIDO DE CARBONO

Diversas son las alternativas que se encuentran para transformar CO_2 y de esta forma usarlo como materia prima en la industria, generando beneficios ambientales y económicos. Entre las alternativas para fijación química y transformación del CO_2 se encuentran: (i) Síntesis de carbonatos cíclicos ó policarbonatos, (ii) Reacciones de carboxilación con CO_2 y (iii) Reducción de CO_2 , (Figura 1) [6]. Esta última alternativa, corresponde a la principal motivación de esta tesis.

En la Figura 2, se muestran ejemplos de las reacciones de activación de CO_2 , en (i) las reacciones genéricas para la obtención de carbonatos cíclicos y policarbonatos a partir de CO_2 y epóxidos, en donde la función del catalizador es activar el epóxido mediante coordinación, luego mediante un co-catalizador se abre el anillo del epóxido dando curso a los productos. En (ii) la carboxilación de un cloruro de arilo (expandible a bromuro, tosilato y triflato de arilo), a temperatura ambiente para generar el acoplamiento C-C. En (iii) la reducción de CO_2 mediante un electrón, en donde se necesita gran energía

debido a las restricciones cinéticas impuestas por la diferencia estructural de CO_2 lineal hacia un $\text{CO}_2^\bullet$ angular.

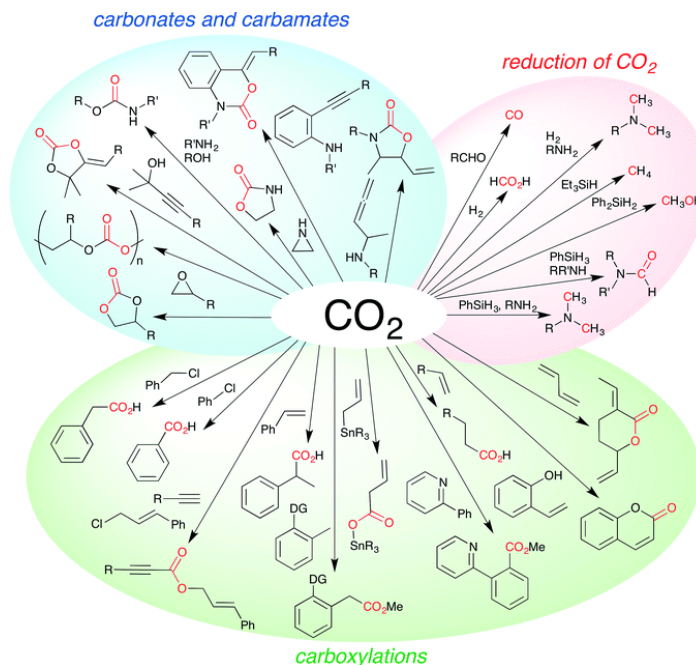


Figura 1. Ejemplos de fijación química de CO₂ [6].

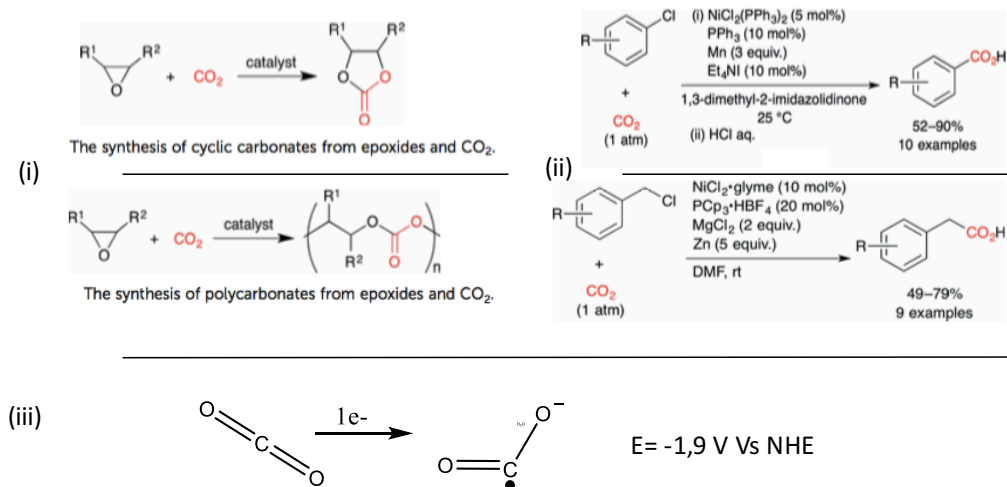


Figura 2. Ejemplos sobre fijación química y transformación del CO₂: (i) Síntesis de carbonatos cíclicos ó policarbonatos. (ii) Reacciones de carboxilación. (iii) Reducción de CO₂ [6,7].

1.3.1 Reducción de CO₂

Como la molécula de CO₂ es altamente estable, la reducción de CO₂ es dificultosa, tal cómo se observa en la reacción (1) de la Figura 3. Por lo tanto, para activar químicamente al CO₂ se necesita una gran cantidad de energía (E°= -1.90 V NHE). Una alternativa termodinámicamente más favorable, es la reducción de CO₂ mediante transferencia electrónica asistida por protones (Proton Coupled Electron Transfer - **PCET**), la cual, dependiendo del número de protones y electrones transferidos en la reacción, podría generar distintos productos a un menor gasto de energía, Figura 3 (2-6). No obstante, en estas reacciones químicas existen barreras cinéticas asociadas, generando reacciones inversas, disminuyendo el rendimiento de la reacción. Es por esto, que la mayoría de los productos obtenidos desde la reducción de CO₂, son generalmente monóxido de carbono (CO) y el ión formiato (HCOO⁻). También ocurre la obtención de productos como metano (CH₄) ó metanol (CH₃OH) pero en menor medida y con bajas eficiencias.

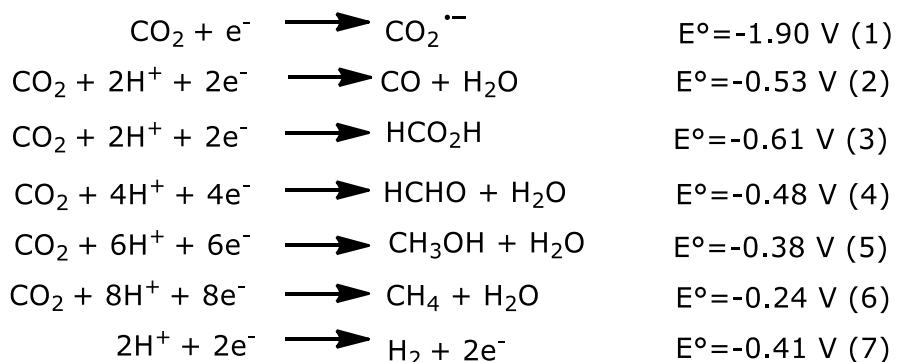


Figura 3. Principales potenciales estándar (E° vs NHE) para la reducción de CO₂: (1) activación de CO₂, (2) formación de monóxido de carbono, (3) formación de ácido fórmico, (4) formación de formaldehído, (5) formación de metanol, (6) formación de metano, y (7) reacción de competencia – evolución de hidrógeno [7].

Los reportes sobre reducción electroquímica, fotoquímica y fotoelectroquímica de CO_2 han aumentado en las últimas décadas, basadas especialmente en el diseño y mejoramiento de catalizadores moleculares, para así, superar las barreras cinéticas y termodinámicas comentadas anteriormente. El catalizador, puede disminuir el sobrepotencial estabilizando el estado de transición entre el CO_2 lineal y el potencial producto. Generalmente estos catalizadores corresponden a compuestos de coordinación [6,8–11], donde el metal puede actuar como un agente de transferencia de electrones de esfera interna para activar el CO_2 para su posterior transformación. Parámetros como eficiencia faradéica (FE), sobrepotencial (η), TurnOver number (TON), selectividad catalítica (CS) ó TurnOver frequency (TOF) son utilizados para medir el perfil de un catalizador.

La reducción electroquímica de CO_2 con compuestos de coordinación como catalizadores puede ser de forma homogénea ó heterogénea [8]. El efecto de la electrocatálisis, puede observarse con la existencia de mayores corrientes faradéicas-parámetro directo de un aumento en la constante de velocidad de la reacción en el electrodo, ó con la disminución del sobrepotencial aplicado-indicando el uso de menor energía para el proceso. En electrocatálisis homogénea, el catalizador y el sustrato se encuentran en la misma fase, comúnmente disueltas en el seno de la solución, mientras que en la electrocatálisis heterogénea, el catalizador es inmovilizado sobre el electrodo, o en su defecto, el electrodo en sí mismo cumple el rol de catalizador, de esta forma, el catalizador y el sustrato se encuentran en fases diferentes (Figura 4).

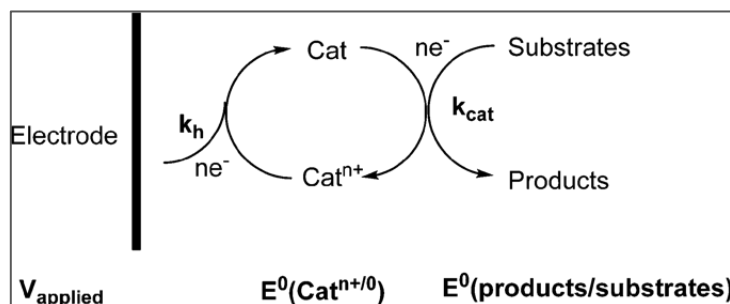


Figura 4. Diagrama de una electrocatálisis con una fuente de electrones (electrodo).

Meyer y col. han estudiado ampliamente la reducción electroquímica de CO_2 , utilizando complejos de rodio e iridio, con 2,2'-bipiridina (bpy) como ligando, de la forma $[Rh(bpy)_2X_2]^+$, donde X corresponde al ión cloruro (Cl^-), y al ión triflato (Otf^- , $CF_3SO_3^-$). Estos complejos actúan como electrocatalizadores disminuyendo el sobrepotencial de reducción para el CO_2 a -1,55 V vs SCE (-1,31 vs NHE) con un electrodo de platino como electrodo de trabajo, generando el ión formiato como producto mayoritario. También han investigado complejos de osmio y rutenio del tipo $[M(bpy)(CO)H]^+$ observando monóxido de carbono como producto de reacción [12,13]. Hasta la fecha, con el trabajo reportado por Jaramillo y col., se han encontrado hasta 16 productos de la reducción electroquímica de CO_2 , desde ión formiato hasta productos como 1-propanol [14].

Existen varios métodos para la reducción fotoquímica y fotoelectroquímica de CO_2 con la asistencia de energía solar. Se pueden encontrar tres grandes grupos: (i) La fotoreducción homogénea con un catalizador molecular, generalmente compuestos de coordinación [7,15–19]; (ii) La reducción fotoelectroquímica por un semiconductor y (iii) La reducción electroquímica por un electrolizador alimentado por dispositivos comerciales fotovoltaicos (PV).

Lenh, fue uno de los primeros investigadores en reportar sobre fotoreducción de CO₂. Utilizó un complejo de Renio, fac-Re(bpy)(CO)₃Cl como catalizador generando selectivamente CO cuando iluminó la reacción con luz de $\lambda > 400$ nm [16]. En este trabajo, el catalizador absorbió luz en la región del UV, no obstante, para el uso mas provechoso de la energía solar, es necesario que el catalizador pueda absorber en un rango de menor energía como la zona del Visible en el espectro electromagnético. En este sentido, un avance importante ha sido la utilización de un sensibilizador ó complejo antena-que corresponde a una molécula que absorbe radiación y que luego transfiere a la molécula catalizadora mediante transferencia de carga o energía, logrando utilizar un mayor rango de la radiación UV-Visible. Bian y col., por ejemplo, reportaron un complejo binuclear de Ru(II)-Re(I) con propiedades bifuncionales, es decir, que actúa como sensibilizador y catalizador. El sensibilizador correspondió a una zona de la molécula, compuesta por el complejo de rutenio el que está unido a través de puentes alquílicos al complejo de renio (zona catalizadora de la molécula). Esta entidad redujo fotoquímicamente CO₂ generando CO como producto [16, 20,21].

Con los reportes mencionados anteriormente, queda ejemplificado que la fotoreducción homogénea se puede llevar a cabo mediante dos formas: (i) El catalizador y fotosensibilizador puede ser la misma molécula (**Pcat**) y (ii) El catalizador (**cat**) y el fotosensibilizador (**P**) pueden corresponder a moléculas diferentes. Para ambos casos, el mecanismo de acción es similar. En la Figura 5-A, se muestra el caso (i) donde el catalizador y fotosensibilizador son la misma molécula (**Pcat**), lo primero que debe ocurrir es la absorción de radiación UV ó Visible por parte de Pcat, donde ocurre una transición electrónica llevando a Pcat a un estado excitado, **Pcat***, (reacción 1). Luego, **Pcat*** es reducido por un donador de electrones de sacrificio (generalmente aminas terciarias) para generar la especie activa frente a CO₂, **Pcat⁻**, (reacción 2). Posteriormente, **Pcat⁻** reacciona con el sustrato generando diversos productos de reacción

(reacción 3). Las reacciones 4 y 5 corresponden a reacciones paralelas que presenta la especie donadora de electrones para volver a generar **Pcat⁻**.

En el caso donde el catalizador y fotosensitizador corresponden a moléculas diferentes, a las reacciones mencionadas anteriormente, se debe agregar una reacción redox al mecanismo de acción, el cual contempla la reducción del catalizador por parte del sensitizador (reacción 3 en Figura 5-B) y de esta forma activar al CO₂ [15,21].

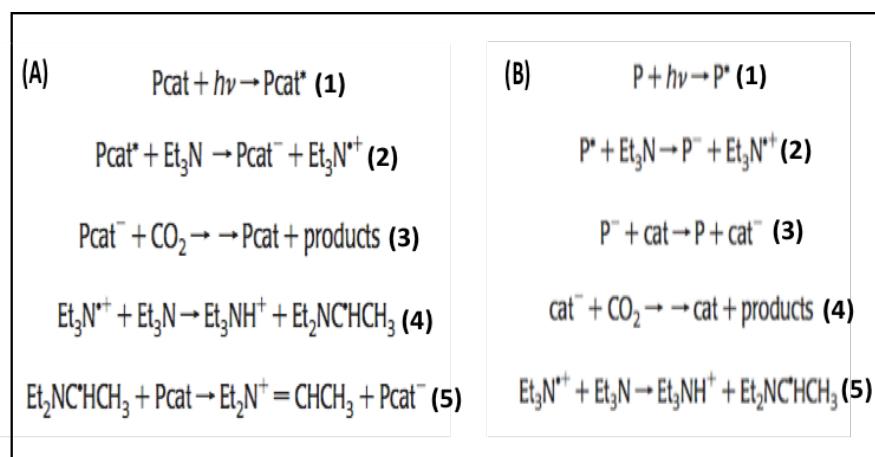


Figura 5. Diagrama de reacciones involucradas en la fotoreducción de CO₂: (A) Catalizador y fotosensitizador son la misma especie, (B) Catalizador y sensitizador son especies diferentes. En ambos ejemplos el donador de electrones de sacrificio corresponde a trietilamina (Et₃N) [15,21].

Una estrategia para aprovechar las ventajas de la catalísis heterogénea en la fotoreducción homogénea, es unir el catalizador molecular a una superficie mediante enlaces covalentes, generando un material híbrido semiconductor/catalizador molecular. Esto trae ventajas como lograr un control sobre los sitios activos en la superficie, prevenir la agregación ó polimerización del catalizador molecular, hacer mas eficiente la transferencia de carga, estabilizar de mejor manera el catalizador, entre otras. Generalmente se utiliza

un semiconductor como supeficie. Un semiconductor se caracteriza por tener una banda de valencia (**VB** - del inglés valence band) y una banda de conducción (**CB** - del inglés conduction band). La diferencia de energía entre ambos niveles se denomina brecha de energía. Como se observa en la Figura 6, cuando un fotón de energía $h\nu$ es de igual o mayor energía que el band gap del semiconductor, un electrón de la VB es excitado llevándolo a la CB, quedando una carga positiva en la VB denominada hueco (h^+), generando un par electrón-hueco (e^-/h^+). Luego de la generación e^-/h^+ en el estado excitado, existen diversas vías de desactivación, donde es importante que predomine la transferencia de carga para que de esta forma ocurra una reducción u oxidación (paso 1 y 2 – Figura 6).

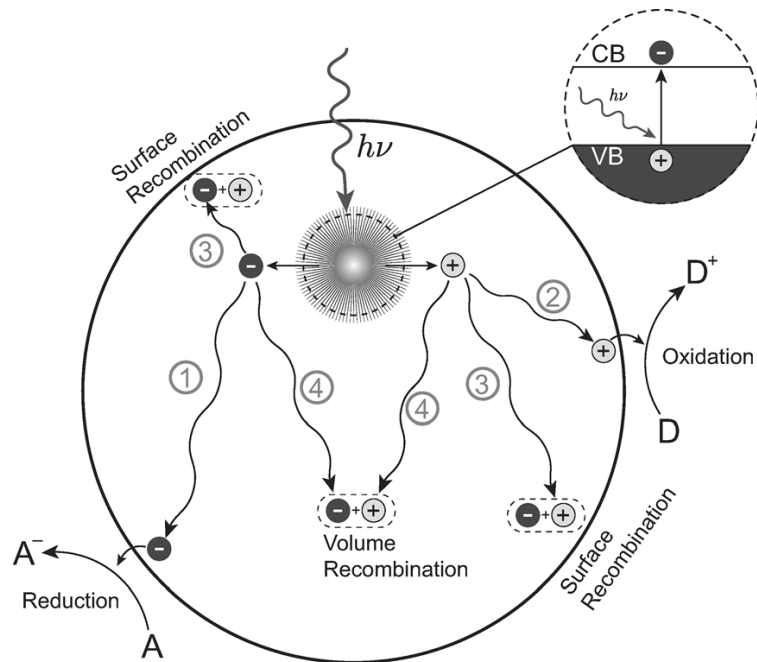


Figura 6. Formación fotoinducida de un par electron-hueco (e^-/h^+) en un semiconductor con los posibles paso de desactivación. A= aceptor de electrones, D= donador de electrones [7].

En la reducción fotoelectroquímica (**PEC** - del inglés photoelectrochemical) por un fotocátodo semiconductor, Brennecke y col. reportaron la actividad catalítica de una película de TiO_2 nanoestructurado sobre GCE (electrodo de carbón vítreo) en la reducción de CO_2 , siendo Ti^{3+} el sitio catalítico, el cuál activa al CO_2 a un sobrepotencial de -0,95 V vs NHE en CH_3CN generando metanol como producto principal [22]. Sin embargo, semiconductores de bajo costo, no tóxicos, basados en materiales abundantes con buena estabilidad bajo irradiación en solución como ZnO y TiO_2 absorben en la región UV debido a su alto band gap (3,30 eV para el primero y 3,20 eV para el segundo) y para aplicaciones fotoquímicas o fotoelectroquímicas con buen aprovechamiento de la energía solar es necesario un sensibilizador, esto se satisface con la unión semiconductor/catalizador molecular [7]. Un ítem importante al diseñar este tipo de unión, es el tipo de enlace covalente que se formará entre el catalizador y la superficie del semiconductor. O'Regan y Grätzel reportaron TiO_2 nanoestructurado con $\text{Ru}(4,4'\text{-diácidocarboxílico-bpy})_2(\mu(\text{CN})\text{Ru}(\text{CN})\text{bpy})_2$ como sensibilizador ($\lambda_{\text{absorción}} = 526 \text{ nm}$) para la conversión de energía solar en electricidad.

Una zona del complejo, actuó como antena- $[\mu(\text{CN})\text{Ru}(\text{CN})\text{bpy}_2]$, cediendo la energía absorbida hacia la otra zona del complejo que actuó como donador. La característica de esta zona fue la presencia de sustituyentes ácidos carboxílicos ($-\text{COOH}$), lo que generó un enlace covalente entre el semiconductor y el complejo, inyectando de forma eficiente el electrón fotogenerado al TiO_2 [23]. Recientemente, el trabajo de Huanwang Jing sobre la reducción PEC de CO_2 con un material híbrido, TiO_2 /multicomponentes, bajo luz blanca y un potencial aplicado entre -0,5V, -0,8 V vs SCE, generó metanol como producto principal, etanol y acetona también fueron identificados, mediante técnicas de resonancia magnética nuclear de protones (^1H -RMN) y cromatografía gaseosa (**GC**) [24].

Dentro de los compuestos de coordinación utilizados para la reducción fotoquímica y electroquímica de CO₂ están los basados en metales nobles que generalmente son de alto costo. Algunos metales de mayor acceso como níquel, cobalto, hierro también se han reportado como electrocatalizadores en la reducción de CO₂ [11]. Isaacs y col., reportaron una porfirina tetrarutenada en la cual coordinaron distintos metales en su cavidad central, Mn(III), Zn(II) y Ni(III), utilizándola como catalizador en la reducción electroquímica y fotoelectroquímica de CO₂, la cual ocurrió a un potencial de E = -0,75V vs Ag/AgCl en oscuridad y a E = -0,60V vs Ag/AgCl en presencia de luz ($\lambda_{\text{irradiación}} = 440 \text{ nm}$). Los productos generados en oscuridad fueron ácido fórmico, monóxido de carbono y metanol, mientras que en presencia de luz se obtuvo una distribución distinta de los productos antes mencionados además de formaldehído, lo que indica que la reducción de CO₂ ocurre por mecanismos distintos [25].

Complejos basados en Cu(I) han sido menos estudiado en aplicaciones de reducción de CO₂, no obstante en los últimos años, se ha puesto en auge debido a la diversidad de propiedades que han exhibido y por sobre todo, a su menor costo respecto a otros metales, en especial en el campo de conversión de energía. Entre los reportes de reducción electroquímica ó fotoquímica de CO₂ utilizando complejos de Cu(I), destacan Yu Z-T y Zou Z-G y col., con la fotoreducción homogénea de CO₂ con un material híbrido- complejo de Cu(I)/TiO₂, donde Cu(I) = [Cu(L)₂]PF₆ con L = 4,4'-di[p-(ácido-cianoacril)fenil]-6,6'-dimetil-2,2'-bipiridina y utilizaron luz de $\lambda_{\text{irradiación}} < 420 \text{ nm}$ y vapor de agua como especie donadora de electrones y de protones, obteniendo selectivamente metano [26]. Angamuthu y col. con un complejo bimetalico de Cu(I), [Cu₂(L)₂](BF₄)₂, con L = N-(2-mercaptopropil)-N,N-bis(2-piridilmetil)amina (ligando tetradentado) es capaz de capturar el CO₂ espontáneamente desde el aire formando un tetrámero de Cu(II) con puentes oxalato, [Cu(II)₂(L-L)(μ -oxalato-k⁴O¹,O²:O³,O⁴)]₂(BF₄)₄, el cuál al reducir electroquímicamente a

$E = -0,03 \text{ V}$ vs. NHE en presencia de LiClO_4 , regenera el catalizador de Cu(I) y precipita oxalato de litio [27]. Haines y Kubiak con un complejo bimetalico de $\text{Cu(I)} = [\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$ donde $\text{L} = 6\text{-(difenilfosfino)-2,2'-bipiridil}$, como electrocatalizador en la reducción de CO_2 para generar CO en medio orgánico a un potencial de $E = -1,7 \text{ V}$ vs Ag/AgCl . Este último reporte concluye que la reducción de CO_2 es centrada en los ligandos, es decir, que los ligandos en su estado reducido ($\text{L}^\bullet$) son los que inician el proceso catalítico, y principalmente se debe a que los ligandos utilizados actuaron como un reservorio de electrones [28].

1.4 COMPUESTOS DE COORDINACIÓN BASADOS EN Cu(I)

1.4.1 Química del Cu(I)

La química de los complejos de cobre ha sido un campo activo en la investigación, especialmente por sus propiedades estructurales, reactividad y actividad catalítica, entre otras. El cobre en solución presenta dos estados de oxidación (**EDO**): 1^+ y 2^+ . El Cu(I) es considerado un átomo blando por ello tiende a coordinarse a átomos blandos como P que es fácilmente polarizable y posee una electronegatividad menor, y a su vez también puede coordinarse con átomos duros como el N , que es poco polarizable y de elevada electronegatividad [29]. De ahí que la mayoría de los complejos de Cu(I) reportados, estén basados en ligandos bidentados di-imínicos (NN) y di-fosfínicos (PP).

Con un índice de coordinación 4, la geometría de coordinación de los complejos de cobre está directamente relacionada con su configuración electrónica. El Cu(I) tiene una configuración electrónica d^{10} (hibridación sp^3), la cuál favorece una disposición tetraédrica de los ligandos alrededor del metal (D_{2d}) donde, $\theta_x = \theta_y = \theta_z = 90^\circ$ (Figura 7-A). Por otro lado, el Cu(II) tiene una

configuración electrónica d^9 (hibridación dsp^2), donde la geometría preferente es cuadrada plana (D_2 , donde: $\theta_x = \theta_y = 90^\circ$ y $\theta_z = 0^\circ$), aunque también pueden adoptar una geometría distorsionada por efecto Jahn-Teller (con un índice de coordinación 6) [30,31].

La manera en que los ligandos modulan las propiedades de los complejos de Cu(I) dependen de factores estéricos, electrónicos y conformacionales. McMillin y col., [31–41] estudiaron detalladamente diversos complejos de Cu(I), estableciendo que distorsiones intra e intermoleculares en complejos de Cu(I) pueden llevar a la estructura hacia una geometría D_2 , ocasionando la oxidación del centro metálico. Esta distorsión de aplanamiento ó flattening ocurre cuando el ángulo dihedro entre los planos de los ligandos disminuye de 90° (θ_z). También pueden ocurrir variaciones en el ángulo θ_x ó θ_z que pueden derivar en balanceo ó rocking y en torsiones ó wagging (Figura 7-B).

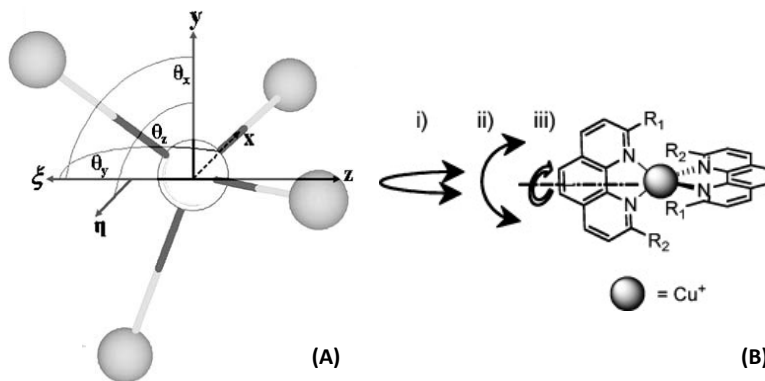


Figura 7. (A) Ejes de coordenadas para la geometría pseudo-tetraédrica de un complejo homoléptico de Cu(I), $[Cu(phen)_2]^+$. (B) Desviaciones desde la geometría tetraédrica ideal debido a (i) wagging; (ii) rocking and (iii) flattening [31,42].

Dada la variedad de movimientos estructurales que pueden presentar los complejos de Cu(I), el desafío es evitar que este tipo de movimientos derive en la oxidación del complejo. Por ejemplo, se ha demostrado que sustituciones

en las posiciones orto de los ligandos tiene un efecto estabilizador en el estado Cu(I) donde los ligandos se encuentran en planos aproximadamente ortogonales. Tras la oxidación a Cu(II), el complejo tiende hacia una geometría cuadrada plana que forzaría a ambos ligandos a estar en el mismo plano, esto, sería impedido por la orto-sustitución, evitando la oxidación irreversible del complejo [42].

En cuanto a las transiciones electrónicas de los complejos de cobre, dado que el Cu(I) presenta su nivel d lleno (d^{10}), las transiciones electrónicas que involucran al metal corresponden a una transferencia de carga desde el metal hacia al ligando (TCML) con ligandos que poseen orbitales π^* de baja energía. De esta forma, se espera que el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO – del inglés Highest Occupied Molecular Orbital) esté centrado principalmente en el metal, mientras que el orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO - del inglés Lowest Unoccupied Molecular Orbital) estará principalmente centrado en los ligandos, (Figura 8) [30]. En los complejos de Cu(I), la energía del HOMO puede ser asociada al potencial de oxidación del complejo, mientras que la energía del LUMO puede ser asociada con el potencial de reducción del complejo. Una notable característica de los complejos de Cu(I) es su absorción en el rango UV-Vis y su emisión en el rojo. Dado esta característica, diversos estudios han comparado a este tipo de complejos con uno de los compuestos de coordinación más utilizados, el $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ [43].

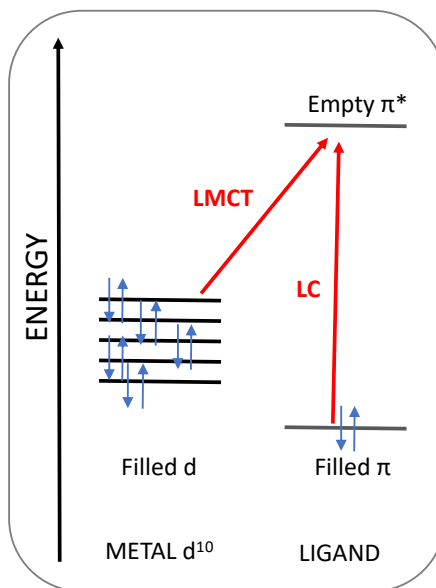


Figura 8. Diagrama de transiciones electrónicas para los complejos de Cu(I). Imagen extraída del trabajo de Balzani y col. [30].

Los procesos fotofísicos para los complejos de Cu(I) han sido bastante estudiados para $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$, en donde dmp =2,9-dimetil-1,10-fenantrolina y el mecanismo ha sido extrapolado a otros complejos de cobre (I) con ligandos NN. Las interesantes propiedades fotofísicas han sido asociadas con las restricciones estéricas aportados por las sustituciones en las posiciones 2,9 del ligando. Comparativamente, el complejo $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$, donde phen corresponde a 1,10-fenantrolina, presenta baja emisión y un corto tiempo de vida del estado excitado (<200ps).

El mecanismo consiste en que cuando un electrón es excitado desde el centro Cu(I) a un ligando di-imina, se forma una especie transiente de Cu(II) en el estado excitado. Este estado, experimenta una reorganización estructural debido a que el complejo cambia desde una configuración electrónica d^{10} a una d^9 . La transición ocurre desde $S_0 \leftarrow S_2$, la cual, luego decae a su estado S_1 , donde a través de un cruce entre sistemas (ISC) decae a su estado triplete.

Todos estos procesos ocurren en el transiente de Cu(II) el cual está sujeto además a la distorsión Jahn Teller y a coordinaciones de disolvente, luego decae por procesos radiativos a su estado basal, el diagrama de la Figura 9, ejemplifica lo anteriormente mencionado [30,41,44].

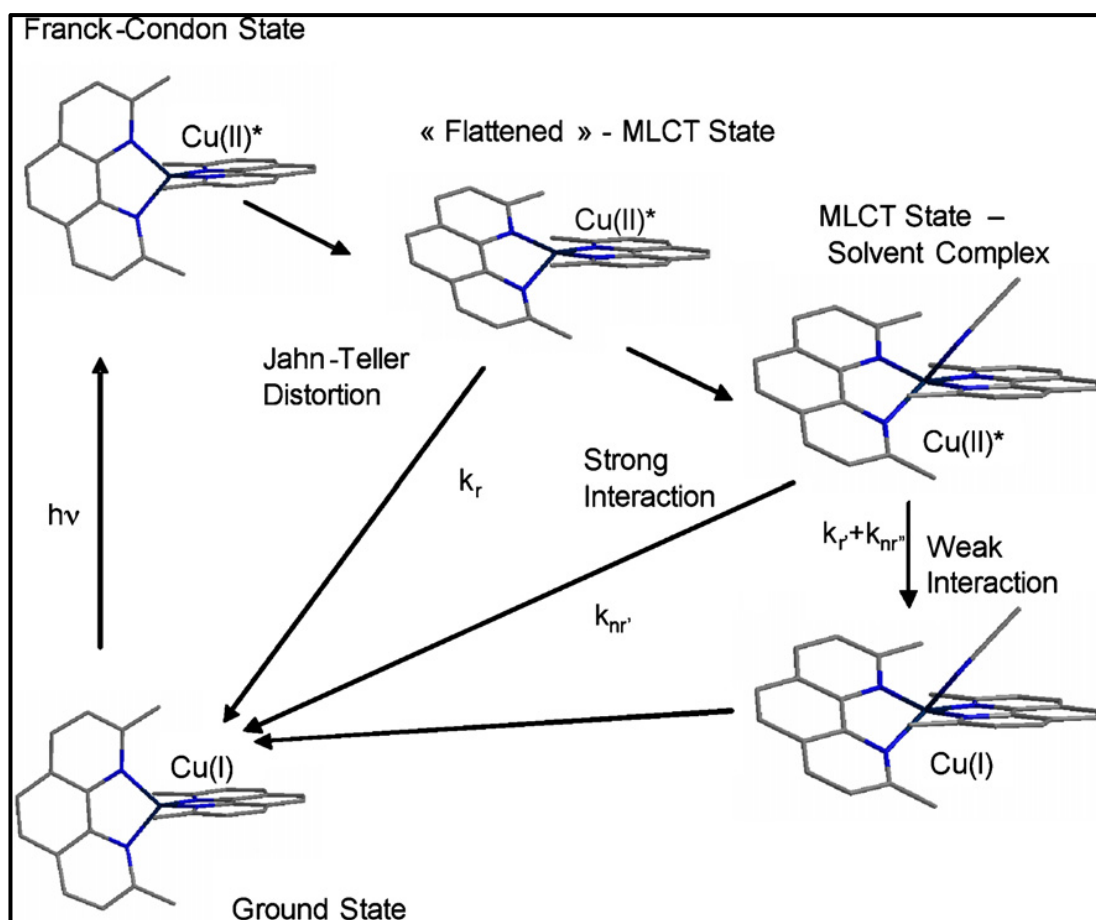


Figura 9. Representación de los procesos dinámicos que puede presentar el estado excitado de un complejo de Cu(I), basado en el complejo $[\text{Cu(dmp)}_2]^+$. Se incluye la interacción con un disolvente coordinante (acetonitrilo). Los protones han sido omitidos para mayor claridad [41].

1.4.2 Aplicaciones de los complejos de Cu(I)

Los complejos de cobre (I) se pueden obtener con gran variedad de estructuras y propiedades en función del tipo de ligando escogido. En literatura se han encontrado una gran variedad de complejos neutros, aniónicos y catiónicos de Cu(I), complejos conformados por sólo un tipo de ligando $[\text{Cu}(\text{L})_2]^+$ llamados complejos homolépticos; por 2 tipos de ligandos $[\text{Cu}(\text{L})(\text{L}')^+]$ llamados complejos heterolépticos y los complejos mixtos que son los que presentan 3 e incluso 4 tipos de ligandos diferentes.

La gran versatilidad estructural de los complejos de Cu(I) los ha hecho adecuados para procesos de transferencia de carga y/o energía, o como nuevos materiales aplicables a procesos industriales de tipo energético, ambiental y catalítico [45–47]. Los complejos de Cu(I) más estudiados, han sido los que presentan ligandos bidentados N-donador (complejos di-imínicos), los que se caracterizan por ser complejos de fácil preparación, con comportamiento electroquímico reversible, con absorción en el espectro visible, por presentar flexibilidad estructural en torno al centro metálico, y a la versatilidad en la construcción de variadas arquitecturas supramoleculares, junto a una larga vida del estado excitado de TCML e intensa luminiscencia. Dentro de las aplicaciones para los complejos di-imínicos de Cu(I), destacan la conversión de energía solar. Por ejemplo como fotosensitizadores en celdas solares, como fotocatalizadores homogéneos o heterogéneos enlazados a semiconductores [48].

Otra buena característica de los complejos de Cu(I) es su gran abundancia, por ejemplo la abundancia de cobre versus rutenio (Cu/Ru) es 60 ppm vs 0,001 ppm [44], además de su baja toxicidad, y bajo costo respecto a otros metales de transición, por ejemplo, el precio por tonelada (US\$/Ton) es 6.117 para el cobre vs 12.840 para Ni, 15.455 para Fe, 27.6190.476 para Pd y 392.945.326 para Pt. [42,49–51].

1.4.3 Complejos de Cu(I) y química supramolecular

La química supramolecular, ha sido una de las áreas de la química donde los complejos de Cu(I) han tenido gran participación [51]. Según Jean-Marie Lehn, la química supramolecular corresponde a “la química más allá de la molécula”. Donde entidades complejas organizadas resultan desde la asociación de dos ó más entidades químicas que se mantienen unidas mediante fuerzas intermoleculares [52]. Varias interacciones no-covalentes de diferentes energías, pueden resultar en la obtención de arquitecturas moleculares altamente estructuradas, bastante diferentes a las estructuras posibles de obtener a partir de enlaces covalentes [53–55].

La versatilidad estructural del cobre (I) en conjunto con el reordenamiento tetragonal que presentan los complejos son condiciones requeridas para el ensamblaje de estructuras supramoleculares [51,56]. Este tipo de organización ocurre de forma espontánea y ha generado un sinnúmero de nuevos materiales, por ejemplo, catenanos, rotaxanos, knots, helicanos, dendrímeros, entre otros. No obstante, sólo unos pocos ejemplos de compuestos de coordinación con arquitectura supramolecular y con suficiente estabilidad para ser estudiados en solución han sido reportados [57]. Más escasos aún, son los reportes de compuestos de coordinación que al formar una arquitectura supramolecular modifiquen sus propiedades físicas ó químicas. Guerrero J. y col. [58], reportaron la primera evidencia de una asociación en sólido y en solución con un complejo mixto de Cu(I): $[\text{Cu}\{\text{N}-(4\text{-nitrofenil})\text{piridina-2-ylmetanimina}\}\text{PPh}_3]\text{Br}$, PPh_3 = trifenilfosfina. Técnicas como difracción de rayos X y RMN 1D y 2D (NOESY) fueron claves para evidenciar la interacción $\text{C-H}\cdots\text{Br}$ entre ligandos pertenecientes a distintas entidades complejas, estableciendo que el complejo se comporta en solución como dímero a través de interacciones π - π stacking y puentes de hidrógeno.

1.5 VISIÓN GENERAL

Dada la relevancia de la transformación del CO_2 , principalmente por las consecuencias que ha llevado en parte al cambio climático, las reacciones de fijación y transformación de CO_2 , toman un rol fundamental desde el punto de vista químico. Para reducir el CO_2 es necesario el uso de un catalizador y de esta forma disminuir las barreras termodinámicas y cinéticas de estos procesos. Dichos catalizadores deben desarrollarse hacia el futuro en materiales de fácil acceso, menos contaminantes y de menor costo que los utilizados hoy en día. En ese sentido, la búsqueda de nuevas alternativas como el cobre es factible e interesante de explorar.

Por ello, resulta atractivo el uso de complejos de cobre (I) como catalizador en la reducción electroquímica y fotoquímica de CO_2 ; y dado que los reportes científicos para este tipo de sistemas aún son escasos, se tiene una oportunidad para explorar diversos sistemas. De esta forma, y gracias a la versatilidad estructural que han presentado los complejos de Cu(I) , se pueden generar sistemas homogéneos, heterogéneos e híbridos con el objetivo de buscar el mejor desempeño de los complejos de Cu(I) para esta reacción.

1.6 HIPÓTESIS

Complejos homolépticos ó heterolépticos de Cu(I) con ligandos polipiridínicos (NN) ó fosfínicos (PP) podrán estabilizar al centro metálico obteniendo complejos estables, los cuáles podrán ser utilizados como catalizadores en la reducción electroquímica y/o fotoquímica de CO₂. Se espera que estos complejos, puedan aumentar la velocidad de reacción y/o disminuir el sobrepotencial aplicado durante la reducción electroquímica de CO₂ en medio orgánico; también que la aromaticidad de los ligandos NN utilizados estabilice la carga adquirida por el complejo cuando éste es reducido en el proceso electrocatalítico; y que los complejos obtenidos absorban radiación en el rango UV-Visible para activar químicamente a la molécula de CO₂ mediante transferencia de carga o energía a través de la absorción de luz. Por otra parte, el uso de sustituyentes anclas en un ligando NN, permitirá al complejo de cobre adherirse covalentemente a una superficie semiconductor generanda un material híbrido que podrá actuar como catalizador en la reducción fotoelectroquímica de CO₂, generando un mayor aprovechamiento de la radiación.

1.7 OBJETIVOS

1.7.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar espectroscópicamente complejos de Cu(I) con ligandos polipiridínicos (NN) y fosfínicos (PP). Estudiar sus propiedades electroquímicas y fotofísicas para su evaluación como electrocatalizadores, fotocatalizadores o sensitizadores en la reducción de dióxido de carbono.

1.7.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar y caracterizar mediante técnicas espectroscópicas los complejos de Cobre (I) de tipo homoléptico y heteroléptico con ligandos NN y PP.
2. Caracterizar electroquímicamente los complejos de Cu(I) y evaluar su actividad electrocatalítica en la reducción de CO₂. Realizar electrocatálisis de CO₂ con los sistemas propuestos e identificar los productos de reacción.
3. Caracterizar fotofísicamente los complejos de cobre (I) y evaluar su actividad fotocatalítica frente a CO₂. Realizar fotocátalisis e identificar productos de reacción.
4. Modificar y caracterizar electrodos de FTO con TiO₂ y sistema FTO/TiO₂ con complejo de Cu(I) y evaluar su actividad fotocatalítica y/o sensitizadora frente a CO₂.

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

CAPÍTULO II: PARTE EXPERIMENTAL

2.1 REACTIVOS Y MATERIALES

2.1.1 Reactivos

❖ Síntesis: Perclorato de tetra-acetonitrilo de cobre (I), $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$, fue preparado previamente según literatura [59]. Ligandos: 4,4'-di-ácido carboxílico-2,2'-bipiridina (**dcbpy**), 6,6'-di-metil-2,2'-bipiridina (**dmbpy**), 2,2'-biquinolina (**biq**), 4,4'-di-ácido carboxílico-2,2'-biquinolina (**dcbiq**), 1,2-bis(difenilfosfino)etano (**dppe**) ALDRICH con calidad p.a., (Figura 10). Disolventes: diclorometano (CH_2Cl_2), acetonitrilo (CH_3CN), cloroformo (CHCl_3), dietiléter $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}]$ MERCK con calidad p.a. Disolventes deuterados: agua (D_2O), metanol (CD_3OD), acetonitrilo (CD_3CN) y cloroformo (CDCl_3) MERCK.

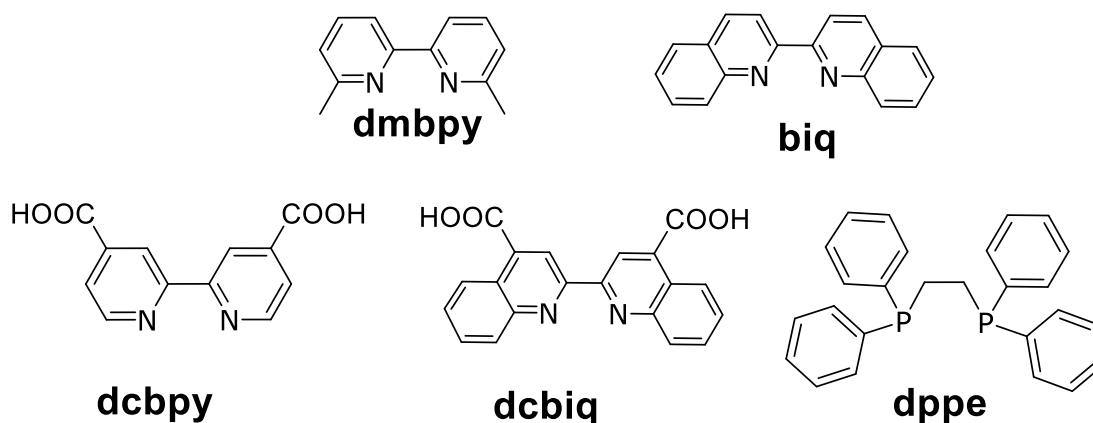


Figura 10. Fórmula de los ligandos utilizados: dmbpy, biq, dcbpy, dcbiq y dppe.

❖ Estudios electroquímicos: Perclorato de tetra-butil amonio $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{ClO}_4)]$ Aldrich, acetonitrilo seco (CH_3CN , SeccoSolv®,

máx. 0,005 % H₂O), diclorometano (CH₂Cl₂), metanol (CH₃OH) Merck con calidad p.a. Alúmina 0,1 y 0,3 µM, pasta de diamante 0,25 µM Struers.

❖ Estudios fotoquímicos: Cloruro de tris-bipiridina de rutenio (II) hexahidratado, [Ru(bpy)₃]Cl₂ x 6H₂O, CH₃CN, CH₂Cl₂, trietilamina (TEA), [(C₂H₅)₃N] y trietanolamina (TEOA), [(HOCH₂CH₂)₃N Aldrich.

❖ Elaboración de electrodos con TiO₂: TiO₂ nanoparticulado Aeroxide® P25 y Tritón™ X100 desde Aldrich, acetilacetona (CH₃COCH₂COCH₃) desde Merck (p.a.), FTO (70-90 ohms, grosor 80nm, sobre vidrio 1.1mm) SOLEMS.

❖ Gases utilizados: Dióxido de carbono (CO₂) extra puro grado 3.0, Argón (Ar) extra puro y Monóxido de carbono (CO) grado 2, mezcla de gases estándar primario (H₂- N₂-CO₂-CH₄) INDURA. Nitrógeno (N₂) 5.0 analítico PRAXAIR

2.1.2 Material de vidrio, accesorios y otros

❖ General: Vasos de precipitado de 5, 10, 50 y 100 mL, matraces de aforo de 1, 2, 10, 25 y 100 mL, pipetas volumétricas de 1 y 2 mL, probeta de 100 mL, celdas UV de cuarzo, viales de 10 mL, baguetas, cristalizadores, desecadoras, viales headspace de 10 mL, tapas de viales headspace, vidrio reloj, micropipetas (0,5-10; 2,0-20; 10-100; 100-1000 µL), pinzas de acero inoxidable, agitadores magnéticos, cronómetro, papel aluminio, pipetas Pasteur de vidrio y plástica, bomba de vacío, papel para masar, mangueras de teflón, pinzas, nueces, soportes universales, paños de pulido, septas de silicona, jeringas de 1,00 mL.

❖ Síntesis: Balones de 3 bocas de fondo redondo (100 mL), embudo de adición de 100 mL, tapas, balón de una boca 100 mL, cristalizadores de 100 mL, tubos de resonancia magnética nuclear (RMN) 400 MHz.

❖ Estudios electroquímicos:

(i) Celdas: Celda de 1 compartimiento de 10,0 mL y 40,0 mL. Celda de tres compartimientos, donde el cátodo y ánodo están separadas mediante una frita (Figura 11).

(ii) Electrodos: Electrodo de disco de platino (área geométrica 0.126 cm^2). Electrodo de malla de platino y electrodo de placa de platino (área geométrica $1,00 \text{ cm}^2$). Electrodo de Ag/AgCl y Ag/AgCl modificado para solventes orgánicos. Alambre de platino como electrodo auxiliar.

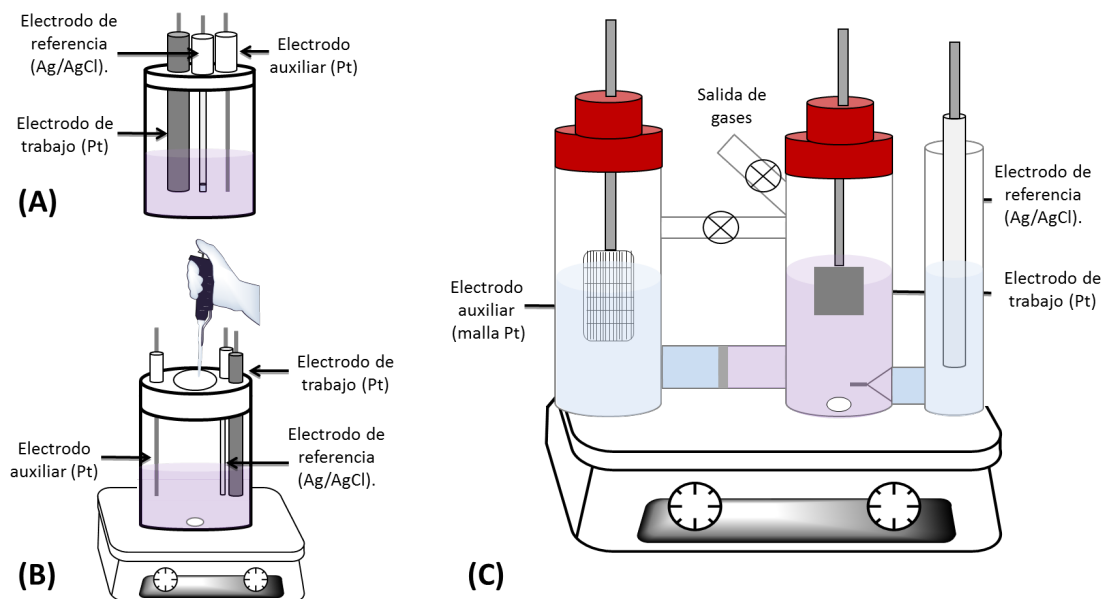


Figura 11. Celdas para estudios electroquímicos: (A) Celda de un compartimiento para medidas generales (10mL), (B) Celda de un compartimiento para amperometría (40mL), (C) Celda de tres compartimientos para electrólisis.

(iii) Espectroelectroquímica (SEC) UV/Visible e IR: Para UV/Vis-SEC se utilizaron dos celdas como se muestra en la Figura 12-A, donde para estudios en medio orgánico se utilizó un electrodo de platino como pseudo referencia. Como electrodo de trabajo se utilizó una malla de platino transparente para estudios en solución. Como electrodo auxiliar se utilizó un alambre de platino. Para IR-SEC se utilizó la celda del equipo, tal cómo se muestra en la Figura 12-B.

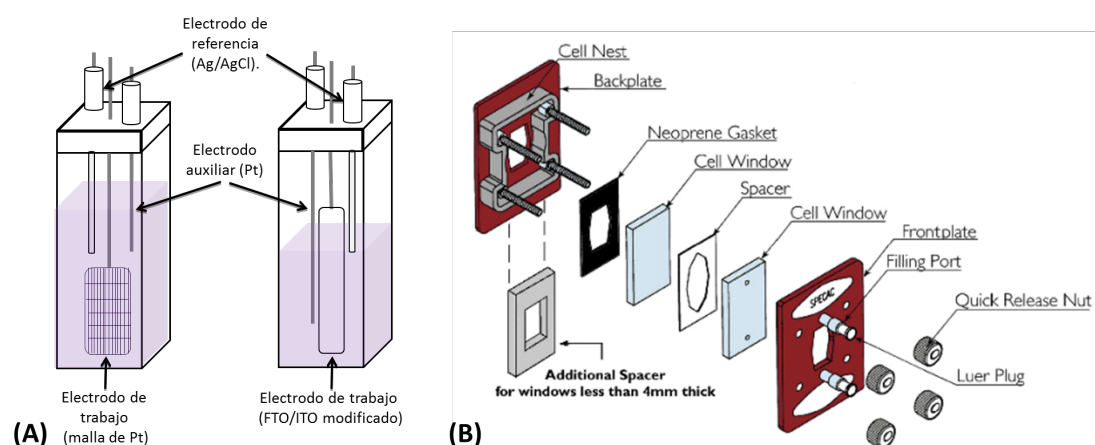


Figura 12. Celdas para espectroelectroquímica (A) UV/Vis, (B) Celda para espectroelectroquímica IR.

❖ Estudios fotoquímicos: Celda de vidrio de dos compartimientos con salida lateral, celdas de cuarzo de 1cm^2 y de 0.20 cm^2 de camino óptico y frascos head space (10 mL).

2.2 EQUIPOS

❖ **Resonancia magnética nuclear:** Experimentos 1D y 2D, RMN- ^1H , COSY- ^1H - ^1H , NOESY- ^1H - ^1H , ^{13}C y ^{31}P se realizaron en un espectrómetro Bruker Avance 400 MHz (400.133 MHz para ^1H). En solvente deuterado, los desplazamientos químicos (δ/ppm) fueron calibrados con respecto a la señal residual del solvente: cloroformo [CDCl_3 ; $\delta=7,26(\text{s})$ ppm], acetonitrilo [CD_3CN ; 1,94(q) ppm], metanol [MeOD ; 3,31(q) ppm] y agua [D_2O ; 4,79(s) ppm] a 300 K. Las medidas de temperatura variable se realizaron entre 243 y 345 K dependiendo del punto de congelación y ebullición del solvente utilizado. Nomenclatura: s= singlete, d= doblete, t= triplete, c= cuarteto, q= quintuplete.

❖ **Espectroscopía UV-Visible:** Los espectros de UV-Vis fueron medidos en un espectrofotómetro Shimadzu Multispec-1501 con lámparas de deuterio (D_2) y halógeno (WI), controlado por el software Shimadzu HYPER UV. Celdas de cuarzo 1,00 cm de paso óptico.

❖ **Espectroscopía IR:** Los espectros de IR en sólido (pastilla de KBr), fueron medidos en un FT-IR Bruker VECTOR22 y en un FT-IR Nicolet iS10 con ATR. En este último, también fueron medidas muestras en solución. Nomenclatura: s= strong, m= medium, w= weak, b= broad, sh= shoulder.

❖ **Análisis elemental:** Fueron realizados en MIDWEST MICROLAB, Indiana, Estados Unidos.

❖ **Difracción de rayos X:** Las estructuras cristalinas se obtuvieron con la colaboración del Dr. Allen Oliver de University of Notre Dame.

❖ **Espectrometría de masas:** Los complejos solubles en: acetonitrilo, metanol o diclorometano fueron caracterizados con un espectrómetro de masas AB SCIEX Triple QUAD 4500.

❖ **Medidas electroquímicas:** Potenciostato CH instruments 620B, bipotenciostato CH Instruments 760C.

❖ **Microscopía Electrónica de Barrido:** Para las imágenes se utilizó un FE-SEM, marca Quanta 250 FEI. Para imágenes y análisis de EDS un SEM, marca TESCAN modelo Vega3, equipo del año 2014; EDS: porcentaje en peso realizado por sonda Bruker modelo Quantax, serie 400^a, equipo del año 2014.

❖ **Cromatografía gaseosa (GC):** DANI Master con detector de conductividad térmica (μ TCD) y un detector de ionización de flama (FID). Las columnas utilizadas fueron: i) columna capilar de sílica Supelco con tamices moleculares 5A; tamaño 30 m largo x 0,53 mm de diámetro. ii) columna capilar de sílica Supelcowax 10, tamaño 30 metros de largo x 0,32 diámetro x 0,35 μ M el grosor de la cubierta.

❖ **Cromatografía gaseosa acoplado a espectrómetro de masas (GC-MS):** GC Perkin Elmer Clarus 680 con columna Phenomenex ZB-5MS 30 m largo x 0,25 mm de diámetro x 0,25 μ M el grosor de la cubierta (-60°C – 325/350°C) y MS Perkin Elmer Clarus SQ *T.

❖ **Cromatografía líquida de alta eficacia acoplada espectrómetro de masas (HPLC-MS):** HPLC Ultimate 3000 DIONEX con MS Micro TOF-QII Bruker.

❖ **Espectroelectroquímica UV/Vis e IR:** A los equipos de UV-Visible e IR se les acopla un potencióstato Bank Electronics MP81. Para cada técnica se usa una celda especialmente diseñada para cada experimento.

❖ **Espectroscopía Raman:** Raman-AFM Alpha 300 RA, Witec. Láser ocupado 532 nm. Rango estudiado desde 0-3500 cm^{-1} .

2.3 METODOLOGÍAS

PARTE I: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA Y ELECTROQUÍMICA DE LOS COMPLEJOS DE COBRE (I)

2.3.1 SÍNTESIS

2.3.1.1 Complejo homoléptico $[\text{Cu}(\text{dmbpy})_2]\text{ClO}_4$: 0,220 g (0,680 mmol) de $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ en CH_2Cl_2 (15,0 mL) con 0,250 g (1,35 mmol) de dmbpy en CH_2Cl_2 (25,0 mL). Reacción por 8 horas a temperatura ambiente y atmósfera inerte (N_2). La solución, de color rojo, se concentró con un evaporador rotatorio. La purificación del complejo se realizó por evaporación lenta de una solución concentrada del complejo en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ 1:1 (v:v), (Figura 13).

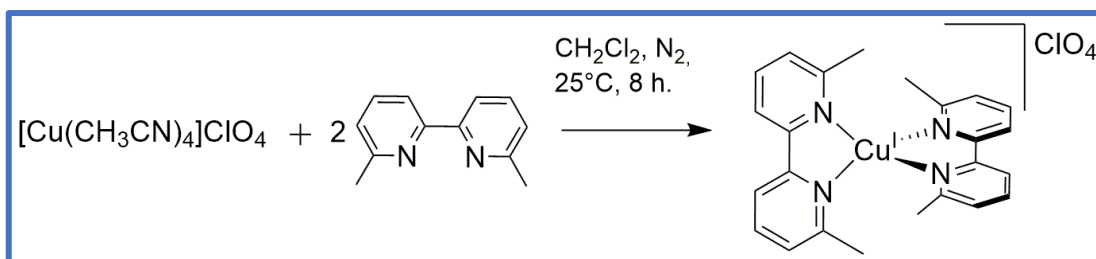


Figura 13. Esquema de síntesis para complejo $[\text{Cu}(\text{dmbpy})_2]\text{ClO}_4$.

Rendimiento: 88,60%. Análisis elemental: Calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{ClCuN}_4\text{O}_4$: C=54,24; H=4,55; N=10,54; encontrado: C=53,4; H=4,62; N=10,36. MS^+ : 430.9 para $[\text{Cu}(\text{dmbpy})_2]^+$. RMN- ^1H (CDCl_3) δ / ppm: 8,25 (H^3 ; I=2; d; J_{3-4} =8,03 Hz), 8,02 (H^4 ; I=2, t, J_{4-5} =7.45 Hz), 7,45 (H^5 ; I=2; d) y 2,23 (H^a ; I=6; s). Nomenclatura RMN- ^1H ver *Capítulo III-Parte I*. UV-Vis (CH_2Cl_2), λ / nm: 458 TCML (ϵ = 40496 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 304 para $\pi \rightarrow \pi^*$. Principales bandas de vibración en

el infrarrojo IR (KBr), ν/cm^{-1} : 640 y 1092 (ClO_4 , s) [60]; 1459 (C=N, stretching, m); 1590 (C=C, stretching, m).

2.3.1.2 Complejo homoléptico $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$: 0,630 g (1,92 mmol) de $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ en CH_2Cl_2 (15,0 mL) con 1,01 g (3,95 mmol) de biq en CH_2Cl_2 (25,0 mL). Reacción por 8 horas a temperatura ambiente y atmósfera inerte (N_2). La solución, de color morado, se concentró con un evaporador rotatorio y el producto crudo se lava con metanol repetidas veces. La purificación del complejo se realizó por evaporación lenta de una solución concentrada del complejo en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ 1:1 (v:v), (Figura 14).

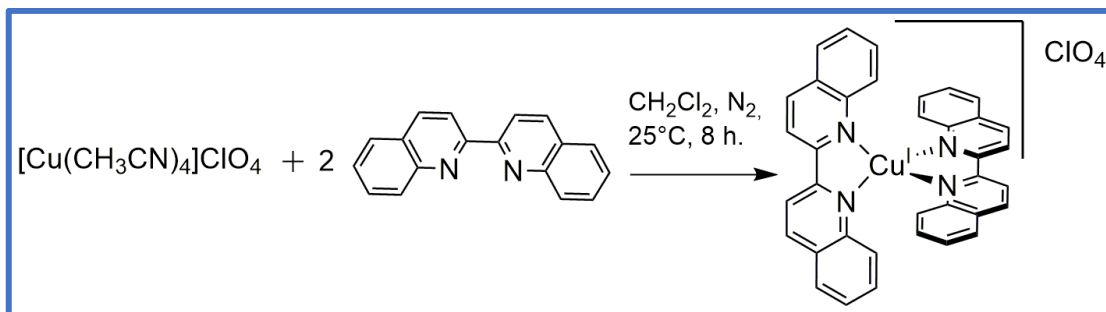


Figura 14. Esquema de síntesis para complejo $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$.

Rendimiento: 89,67%. Análisis elemental (%): Calculado para $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{ClCuN}_4\text{O}_4 \times (\text{H}_2\text{O})_2$: C= 60,8; H= 3,97; N= 7,87; encontrado: C= 60,6; H=3,78; N= 7,86. MS^+ : 575,0 para $[\text{Cu}(\text{biq})_2]^+$. RMN- ^1H (CDCl_3) δ/ppm : 8,95 (H^3 ; 4H; d; $J_{3-4}=8,87$ Hz), 8,80 (H^4 ; 4H; d), 7,95 (H^8 ; 4H; d; $J_{8-7}=7,66$ Hz), 7,68 (H^5 ; 4H; d; $J_{5-6}=7,47$ Hz), 7,48 (H^7 ; 4H; t; $J_{7-6}=7,39$ Hz), 7,34 (H^6 ; 4H; t). Nomenclatura RMN- ^1H ver *Capítulo III-Parte I*. UV-Vis (CH_2Cl_2), λ/nm : 549.0 TCML ($\epsilon= 4925\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), bandas intraligando: 208, 259, 285(s), 298, 314, 327, 339, 357 ($\pi \rightarrow \pi^*$). Principales bandas de vibración IR (KBr), ν/cm^{-1} : 640 y 1092 (ClO_4 , s) [60]; 1459 (C=N, stretching, m); 1590 (C=C, stretching, m).

2.3.1.3 Complejo homoléptico $\{[Cu(biq)_2]ClO_4-biq\}$: 0,25 g (0,76 mmol) de $[Cu(CH_3CN)_4]ClO_4$ en CH_2Cl_2 (15,0 mL) con 0,59 g (2,29 mmol) de biq en CH_2Cl_2 (25,0 mL). Reacción por 8 horas a temperatura ambiente y atmósfera inerte (N_2). La solución, de color rojo, se concentró con un evaporador rotatorio y el producto crudo se lava con metanol repetidas veces. La purificación del complejo se realizó por evaporación lenta de una solución concentrada del complejo en CH_2Cl_2/CH_3CN 1:1 (v:v), (Figura 15).

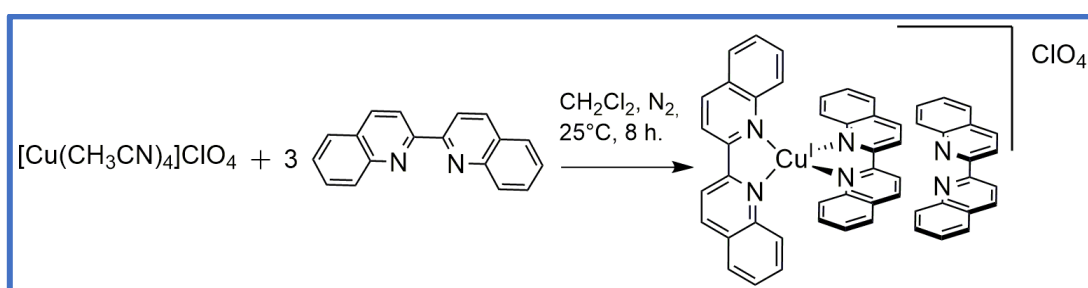


Figura 15. Esquema de síntesis para complejo $\{[Cu(biq)_2]ClO_4-biq\}$.

Rendimiento: 70%. Análisis elemental (%): Calculado para $C_{54}H_{36}ClCuN_6O_4 \times H_2O$: C= 68,3; H= 4,03; N= 8,85; encontrado: C= 68,3; H= 4,23; N= 8,69. MS⁺: 575,0 para $[Cu(biq)_2]^+$. RMN-¹H ($CDCl_3$) δ /ppm: 8,93 (H^3 ; 4H; d; $J_{3-4}=8,86$ Hz), 8,90 (H^4 ; 4H; d), 7,98 (H^8 ; 4H; d; $J_{8-7}=7,71$ Hz), 7,68 (H^5 ; 4H; d; $J_{5-6}=7,52$ Hz), 7,52 (H^7 ; 4H; t; $J_{7-6}=7,41$ Hz), 7,35 (H^6 ; 4H; t), 8,85 ($H^{3'}$; 2H; d; $J_{3'-4'}=8,70$ Hz), 8,34 ($H^{4'}$; 2H; d), 8,24 ($H^{8'}$; 2H; d; $J_{8'-7'}=8,02$ Hz), 7,90 ($H^{5'}$; 2H; d; $J_{5'-6'}=7,72$ Hz), 7,77 ($H^{7'}$; 2H; t; $J_{7'-6'}=7,66$ Hz), 7,59 ($H^{6'}$; 2H; t). Nomenclatura RMN-¹H ver *Capítulo III-Parte I*. UV-Vis (CH_2Cl_2), λ /nm: 549,0 TCML ($\epsilon = 5900$ M⁻¹cm⁻¹), bandas intraligando: 207, 225, 258, 338, 325, 313, 300(s) ($\pi \rightarrow \pi^*$). Principales bandas de vibración IR (KBr), ν / cm⁻¹: 640 y 1092 (ClO_4 , s) [60]; 1459 (C=N, stretching, m); 1590 (C=C, stretching, m).

2.3.1.4 Complejo homoléptico [Cu(dcbpy)₂](ClO₄): 0,34 g (1,05 mmol) de [Cu(CH₃CN)₄](ClO₄) en CH₂Cl₂. 0,52 g (2,13 mmol) de dmdcbpy en CH₂Cl₂ (25,00mL) con 0,56 mL (4,1 mmol) de TEA (para solubilizar el ligando en el disolvente). Reacción por 8 horas a temperatura ambiente y atmósfera inerte (N₂). La solución, de color naranja, se concentró con un evaporador rotatorio (Figura 16).

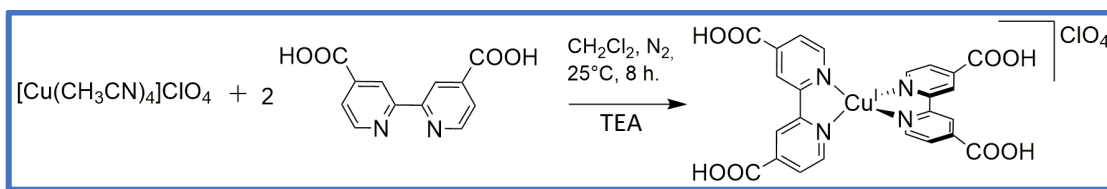


Figura 16. Esquema de síntesis para complejo [Cu(dcbpy)₂](ClO₄).

2.3.1.5 Complejo homoléptico [Cu(dcbiq)₂](ClO₄): 0,360 g (1,09 mmol) de [Cu(CH₃CN)₄](ClO₄) en CH₂Cl₂. 0,75g (2,19 mmol) de dcbiq en 25,0 mL de CH₂Cl₂ con 1,20 mL (8,80 mmol) de TEA (para solubilizar el ligando en el disolvente). Reacción por 24 horas a temperatura ambiente y atmósfera inerte (N₂). La solución, de color morado, se concentró con un evaporador rotatorio y el producto obtenido se purifica mediante extracción por solvente (Figura 17).

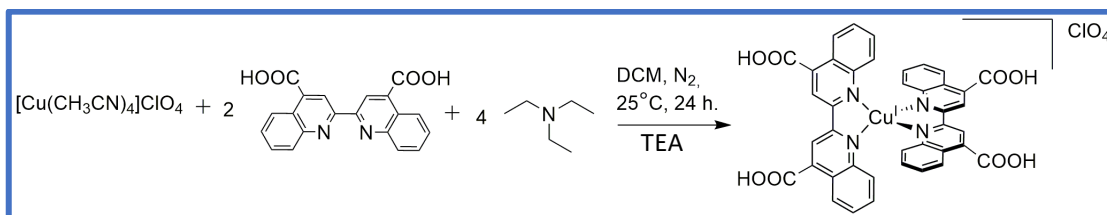


Figura 17. Esquema de síntesis para complejo [Cu(dcbiq)₂](ClO₄).

Caracterización para [Cu(dcbiq)(dcbiq⁻)]TEA-H: Rendimiento: 75%. RMN-¹H (CD₃OD) δ/ppm: 9,15 (H³; 4H; d); 8,66 (H⁸; 4H; d; J₈₋₇=7,94 Hz); 7,77 (H⁵; 4H; d; J₅₋₆=7,55 Hz); 7,54 (H⁷; 4H; t; J₇₋₆=7,42 Hz), 7,35 (H⁶; 4H; t); 3,17 (H^α; 8H; c;

$J_{a-b}=1,91$ Hz); $1,27$ (H^{β} ; $12H$; t). Nomenclatura RMN- 1H ver *Capítulo III-Parte I*. UV-Vis (CH_3OH), λ/nm : $565,0$ TCML ($\epsilon=10128$ $M^{-1}cm^{-1}$), bandas intraligando: 260 y 359 ($\pi \rightarrow \pi^*$). Principales bandas de vibración IR (KBr), ν/cm^{-1} : 1159 (C-N, stretching, m), 1105 (C=C, stretching, m), 1596 (C=O, stretching, s), 2989 (N-H, stretching, w), 3436 (O-H, stretching, s).

2.2.1.6 Complejo homoléptico $[Cu(dppe)_2]ClO_4$: Síntesis basado en literatura [61,62]. $0,17$ g ($0,52$ mmol) de $[Cu(CH_3CN)_4]ClO_4$ en CH_2Cl_2 ($15,0$ mL) con $0,42$ g ($1,06$ mmol) de dppe en CH_2Cl_2 ($25,0$ mL). Reacción por 4 horas a temperatura ambiente en atmósfera inerte (N_2). La solución incolora se concentró con un evaporador rotatorio y se enfría a $0^\circ C$ hasta precipitación de compuesto color blanco. El compuesto se purificó mediante difusión lenta de di-etil éter en una solución concentrada del producto crudo en $CHCl_3$ (Figura 18).

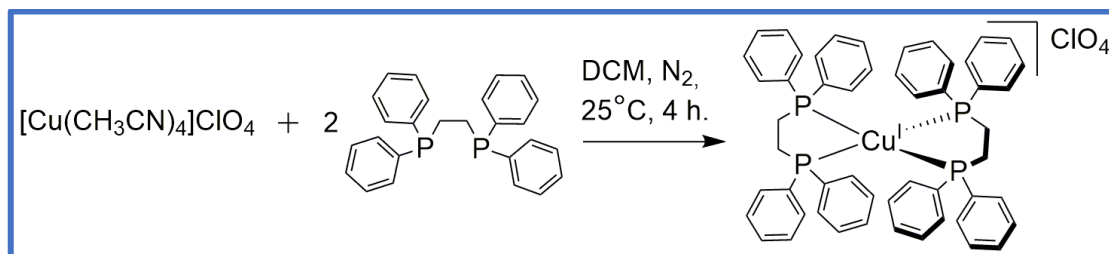


Figura 18. Esquema de síntesis para $[Cu(dppe)_2]ClO_4$.

Rendimiento: 75%. RMN- 1H (CD_3CN) δ/ppm : $7,34$ (H^{γ} ; $8H$; t; $J_{\gamma-\beta}=7,29$ Hz), $7,27$ (H^{α} ; $16H$; d(ancho); $J_{\alpha-\beta}=7,20$ Hz), $7,21$ (H^{β} ; $16H$; t), $2,47$ (H^a ; $8H$; t). Nomenclatura RMN- 1H ver *Capítulo III-Parte I*. UV-Vis (CH_2Cl_2), λ/nm : 409 TCML, bandas intraligando: 223 , 229 , 277 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$). Principales bandas de vibración IR (KBr), ν/cm^{-1} : 743 y 1073 (ClO_4 , s) [60]; 1430 ($P=C_{aromático}$), 1481 ($C_{aromático}=C_{aromático}$, stretching, m) [61].

2.3.1.7 Complejo heteroléptico [Cu(biq)(dppe)]ClO₄: 0,05 g (0,15 mmol) de [Cu(CH₃CN)₄]ClO₄ en CH₂Cl₂ con 0,24 g (0,60 mmol) de dppe en 25,0 mL de CH₂Cl₂. Luego se añaden 0,04 g (0,15 mmol) de biq en 10,0 mL de CH₂Cl₂. Reacción por 4 horas a temperatura ambiente y atmósfera inerte (N₂). La solución, de color naranja, se filtra sobre celulosa en polvo y concentrada con un evaporador rotatorio hasta obtención de 2,00 mL de solución. La solución resultante se enfría a 4°C seguido de la adición de dietiléter obteniendo cristales del complejo (Figura 19).

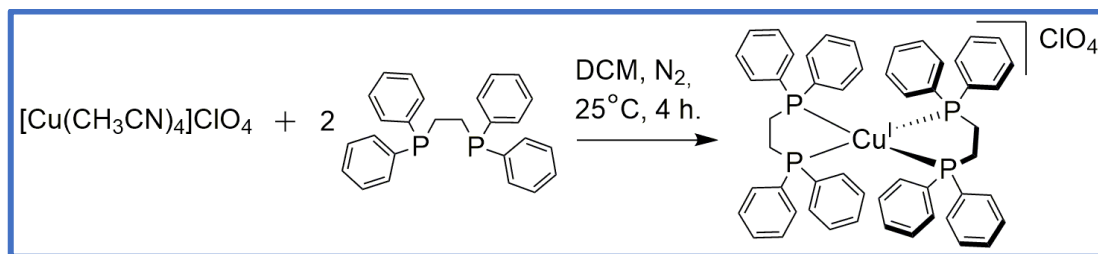


Figura 19. Esquema de síntesis para complejo [Cu(biq)(dppe)]ClO₄.

Reportada para CHCl₃: Rendimiento: 75%. Conductividad (acetona): 102,2 S cm²/mol. Punto de fusión: 183°C (dec.). Análisis elemental: Calculado para CuC₄₄H₃₆ N₂O₄P₂Cl: C= 64,6; N=3,43; H= 4,44; encontrado: C= 64,9; N= 3,37; H= 4,77. MS: m/z = 717,2. ³¹P NMR (CDCl₃): -10,10 ppm.

2.3.2 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

Todos los complejos de Cu(I) se estudiaron por experimentos de voltametría cíclica (CV) y/o por voltametría de pulso diferencial (VPD). Para cada sistema se determinó el potencial de circuito abierto (OCP del inglés Open Circuit Potential), que corresponde al potencial del electrodo de trabajo en relación al electrodo de referencia cuando no se aplica ningún potencial o corriente a la

celda [62]. Las medidas se realizaron desde OCP hacia valores positivos de potencial para producir la oxidación del complejo (evidenciando la energía del HOMO), y desde OCP hacia valores negativos de potencial, para generar la reducción de éste (que generalmente corresponde a la energía del LUMO).

La celda de un compartimiento utilizada contuvo un volumen total de 10 mL de solución (CH_2Cl_2 , CH_3CN ó Buffer Britton Robinson). Para los solventes orgánicos, la concentración de electrolito soporte fue 0,10 M (TBAClO_4) y de analito $1,0 \times 10^{-4}$ M. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente en atmósfera inerte (N_2). Todos los potenciales están referenciados vs el electrodo de Ag/AgCl ($\text{Fc}^+/\text{Fc} = 0,51$ V en CH_2Cl_2 y 0,47 V en CH_3CN).

❖ Secado de solventes: Los solventes orgánicos utilizados (CH_2Cl_2 y CH_3CN) se secaron según técnicas descritas en bibliografía [63] y guardados en recipientes que contenían tamiz molecular de 4,0 Å, tapados con septa y con atmósfera inerte.

❖ Limpieza de electrodo de platino: Antes de cada experimento, el electrodo se pulió con pasta de diamante (1,0 μM) y con alúmina (0,1 μM) sobre una felpa. Entre cada procedimiento de pulido el electrodo se lavó con agua Milli-Q. Finalmente el electrodo se sonicó por 1,0 minuto en metanol.

❖ Electrolito soporte: TBAClO_4 seco (24 h. $T = 70^\circ\text{C}$ en alto vacío).

❖ Área electroactiva del electrodo de trabajo: El área electroactiva del electrodo de platino se calculó mediante la adsorción de hidrógeno sobre el electrodo en una solución de H_2SO_4 0.5M [64] donde el área experimental fue 0,10 cm^2 .

❖ Determinación del coeficiente de difusión: Se realizó un gráfico de corriente de pico ($I/\mu\text{A}$) vs la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ($v^{1/2}/\text{V s}^{-1}$) para el proceso redox de oxidación $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$, con la ecuación de Randles-Sevcik [65] (ecuación 6).

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} c V^{1/2}$$

Ecuación 1

donde: I_p = corriente para el proceso de oxidación o reducción (A), n = número de electrones transferidos (en este caso, $n=1$), A = área electroactiva del electrodo (cm^2), D = coeficiente de difusión (cm^2/s), c = concentración del complejo (mol/cm^3), V = velocidad de barrido (V/s).

PARTE II : ESTUDIOS DE EQUILIBRIO EN SOLUCIÓN E INTERACCIONES NO COVALENTES EN LOS COMPLEJOS DE Cu(I)

2.3.3 ESTUDIOS DE EQUILIBRIO EN SOLUCIÓN PARA [Cu(biq)(dppe)]ClO₄

❖ Espectroscopía UV-Visible: Se preparó una solución 1×10^{-4} M de [Cu(biq)(dppe)]ClO₄ en CH₂Cl₂ y se tomaron espectros continuos cada 10 s por un tiempo de 2000 s, en el rango entre 200 y 700 nm, a temperatura ambiente (298 K).

❖ Espectrometría de Masas: Se preparó una solución diluida del complejo en CH₃CN y se inyectó directamente en el equipo.

❖ Estudios electroquímicas: El complejo en estudio se midió por VC en solución de CH₂Cl₂ en muestras recién preparadas y luego de 2 horas de reposo (cuando se estima que la solución llegó a un equilibrio químico).

❖ RMN-¹H Y ³¹P a baja temperatura: Las medidas se realizaron a 298 y 240 K en CH₃CN.

2.3.4 ESTUDIOS DE EQUILIBRIO EN SOLUCIÓN E INTERACCIONES SUPRAMOLECULARES PARA [Cu(biq)₂]ClO₄ Y {[Cu(biq)₂]ClO₄-biq}

❖ RMN-¹H a temperatura variable: Se realizó en CD₃CN entre 209 y 345 K.

❖ RMN-¹H con concentracion variable: Se realizó en CDCl₃ en soluciones desde $6,97 \times 10^{-3}$ a $5,45 \times 10^{-5}$ M del complejo. El número de scans se incrementó a medida que se disminuía la concentración de la solución.

PARTE III: REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA, FOTOQUÍMICA Y FOTOELECTROQUÍMICA DE CO₂ CON LOS COMPLEJOS DE COBRE (I)

2.3.5. REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DE CO₂

Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente, en atmósfera inerte (N₂) y de dióxido de carbono (CO₂) según corresponda. El dióxido de carbono se trató previamente para evitar que tuviese humedad, de esta forma, el gas se pasó a través de una columna desecante antes de cada uso. Las soluciones de trabajo estaban compuestas por complejo de Cu(I) (1,0 mM) y electrolito soporte (0,10 M). Las solubilidades del sustrato consideradas en los solventes utilizados fueron: 0,3 M (CH₃CN) y 0,03 M (CH₂Cl₂) [66].

❖ Actividad catalítica de los complejos de Cu(I): Se evaluó mediante LSV y CV. En celdas de un compartimiento (V_T = 10 mL), donde la solución se saturó con CO₂ por un tiempo de 20 minutos. Electrodo de platino como E. de trabajo, Electrodo de Ag/AgCl (adecuado para solvente orgánico) como E. de referencia y un alambre de platino como E. auxiliar.

❖ Electrólisis a potencial controlado: Realizadas en atmósfera de CO₂ en una celda de tres compartimientos. Las electrólisis se detuvieron cuando la corriente disminuyó al 5% de su valor inicial, o de lo contrario al cabo de 3 horas de reacción.

❖ Detección de productos de reacción con cromatografía gaseosa (GC): Se extrajeron 10 µL directamente desde la celda de electrólisis o fotólisis y se inyectaron directamente en el GC. Para identificar productos solubles en el solvente de trabajo, tales como, metanol, formaldehído, ácido fórmico, etc. Alícuotas de 1,00 mL de catolito fueron precalentadas a 60° C en de un vial head space con septa. Donde se extrajeron 10 µL del gas generado y se

inyectaron directamente en el GC. La jeringa utilizada, se limpió con purga de N_2 (20 min.) entre cada muestra analizada. La cantidad de analito obtenida se calculó por método directo de comparación de áreas, utilizando como estándar gases puros.

2.3.6. REDUCCIÓN FOTOQUÍMICA DE CO_2

Para la reducción fotoquímica de CO_2 , se utilizó una lámpara de Hg-Xe de 1000W de potencia, marca Oriel, a una longitud de onda fija. La elección de la longitud de onda irradiada (λ), corresponde al máximo de absorción en la banda de TCML en los complejos de Cu(I). Para $[Cu(dmbpy)_2]ClO_4$ $\lambda = 449$ nm y $[Cu(biq)_2]ClO_4$ $\lambda = 549$ nm.

❖ Preparación de la muestra: Para fotólisis simples, la solución de trabajo estuvo compuesta por 1×10^{-3} M del complejo a utilizar en acetonitrilo (10mL) con TEA ó TEOA como electrón donador en una concentración 1×10^{-2} M. Para fotólisis mediante transferencia electrónica, la solución de trabajo estuvo compuesta por 1×10^{-3} M del complejo a utilizar en acetonitrilo (10mL) con TEA ó TEOA como electrón donador en una concentración 1×10^{-2} M y con $[Ru(bpy)_3]Cl_2 \times 4H_2O$ en una concentración 1×10^{-3} M como cromóforo. En ambos casos, para la saturación de la solución de trabajo con CO_2 se utilizó un sistema de vacío.

❖ Detección de productos de reacción: Para la detección de productos gaseosos, se realizó una extracción con vacío de todo el gas presente en la celda de fotólisis hacia una celda especialmente diseñada para ajustarse al inyector del cromatógrafo de gases. Por otro lado, a la solución fotolizada, luego de enfriar a temperatura ambiente, se tomaron alícuotas de 1,00 mL por duplicado y se analizaron mediante HPLC-MS (volumen de inyección= 20 μ L).

2.3.7 REDUCCIÓN FOTOELECTROQUÍMICA DE CO₂ CON UN MATERIAL HÍBRIDO SEMICONDUCTOR/COMPLEJO DE Cu(I)

❖ Elaboración de electrodo FTO/TiO₂ Y FTO/TiO₂/Cu(I)

La elaboración de los electrodos de FTO con dióxido de titanio: FTO/TiO₂ y FTO/TiO₂ con el complejo de cobre (I): FTO/TiO₂/Cu(I), se basó en un método reportado por O'Regan y Grätzel [24,67-69] donde 1,00 g de TiO₂ nanoparticulado se disolvió en 0,50 mL de H₂O milli-Q, con 40,0 µL de acetilacetona y 10,0 µL de surfactante Tritón X100. La mezcla resultante se depositó sobre el vidrio conductor (FTO) y se dispersó homogéneamente mediante *spin coating* (15000 rpm por 10 minutos), luego se dejó secar la película de TiO₂ temperatura ambiente y finalmente los electrodos secos se sinterizaron por 30 min a 450° C (Figura 20-A).

Para FTO/TiO₂/Cu(I), la adsorción del complejo de Cu(I) sobre la superficie del TiO₂, se realizó mediante *dip coating* [69]: consistió en sumergir el electrodo TiO₂ en una solución concentrada de [Cu(dcbiq)(dcbiq-)]TEA-H (4,05 x 10⁻⁴ M) durante 1 hora, Figura 20-B). Luego se secó en atmósfera de N₂, y posteriormente se lavó con agua Milli-Q.

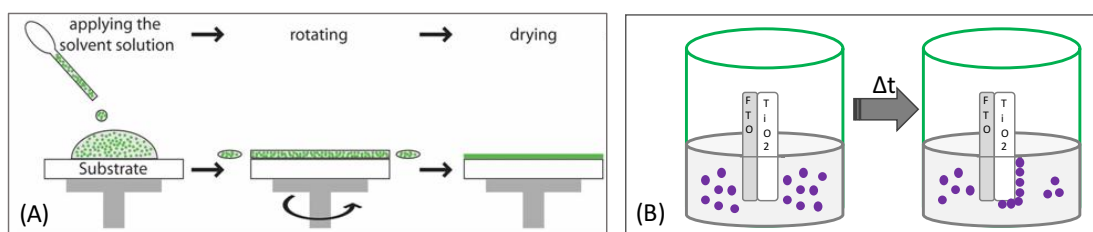


Figura 20. (A) Esquema para realizar fabricación de electrodos, mediante spin coating. (B) Esquema para modificar superficie del electrodo con complejo de Cu(I), *dip coating*.

❖ Caracterización de electrodo FTO/TiO₂ Y FTO/TiO₂/Cu(I)

La caracterización de FTO/TiO₂/Cu(I) se realizó con Microscopía Electrónica de Barrido (SEM y FE-SEM) y espectroscopía Raman. La caracterización electroquímica se realizó a temperatura ambiente bajo atmósfera inerte (N₂) y en presencia de CO₂. Se utilizó CH₃CN 0,1M con TBAClO₄ 0,1M como electrolito soporte. La fotocorriente se midió en una celda fotoelectroquímica con luz blanca, obtenida desde un módulo Modulight con línea óptica, realizando una intermitencia manual de la luz, en ciclos de 20 segundos durante un tiempo de experimentación de 10 minutos.

❖ Aplicación del material híbrido en la reducción de CO₂

La evaluación de la actividad catalítica se realizó en CH₃CN con TBAClO₄ 0,1M por voltametría de barrido lineal desde potencial de circuito abierto hasta -0,8 V vs Ag/AgCl. Estas fueron realizadas en oscuridad como en presencia de luz blanca.

La electrólisis a potencial controlado con asistencia de luz se realizó en CH₃CN con TBAClO₄ 0,1 M en atmósfera de CO₂ en una celda de tres compartimientos. La electrólisis se detuvo cuando la corriente disminuyó al 5% de su valor inicial. Se aplicó un potencial de -0,8 V vs Ag/AgCl con irradiación continua de luz blanca. La detección de productos de reacción se realizó mediante GC.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

PARTE I: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA Y ELECTROQUÍMICA DE LOS COMPLEJOS DE Cu(I)

3.1 CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA

3.1.1 Complejo homoléptico [Cu(dmbpy)₂][ClO₄]

El complejo se obtuvo como un sólido semi-cristalino color naranja. La estructura cristalina para este complejo se encuentra reportada previamente por Guang-Hua Cui y col. [70]. Una selección de distancias de enlace y ángulos más importantes para este complejo se encuentra en la Tabla 5. Mediante RMN-¹H en CDCl₃ se caracterizó estructuralmente al complejo (Figura 21-A). En el espectro protónico se observan 4 señales, esto indica que la molécula tiene un alto grado de simetría (H³, H⁴, H⁵ y H^a en Figura 21), siendo los anillos aromáticos de ambos ligandos en el complejo químicamente equivalentes. En la zona aromática se encuentran, δ / ppm: 8,25 (H³); 8,02 (H⁴) y 7,45 (H⁵) y hacia alto campo, los protones del grupo metilo, δ / ppm: 2,23 (H^a). Con RMN-COSY se corroboró el sistema aromático de H³-H⁴-H⁵ (Figura 21-B). En los espectros RMN-NOESY no se observaron interacciones ¹H-¹H que sugieran asociaciones de mayor nuclearidad.

La Figura 22, corresponde al espectro UV-Visible del complejo en CH₂Cl₂ (solución de color naranja), se asignó la banda de transferencia de carga metal-ligando (TCML) a λ = 458,0 nm (ϵ = 40496 M⁻¹cm⁻¹) y una banda ancha correspondiente a una transición intraligando tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ a λ = 304 nm. Mediante espectroscopía IR se identificaron las principales bandas de vibración, ν /cm⁻¹: 640 y 1092 (s) [60] para el ión perclorato, y 1459 (C-N, stretching, m); 1590 (C=C, stretching, m) para el ligando dmbpy (Anexos, Figura 77). Todos los

resultados espectroscópicos obtenidos para $[\text{Cu}(\text{dmbpy})_2]\text{ClO}_4$ están acorde a lo reportado [71].

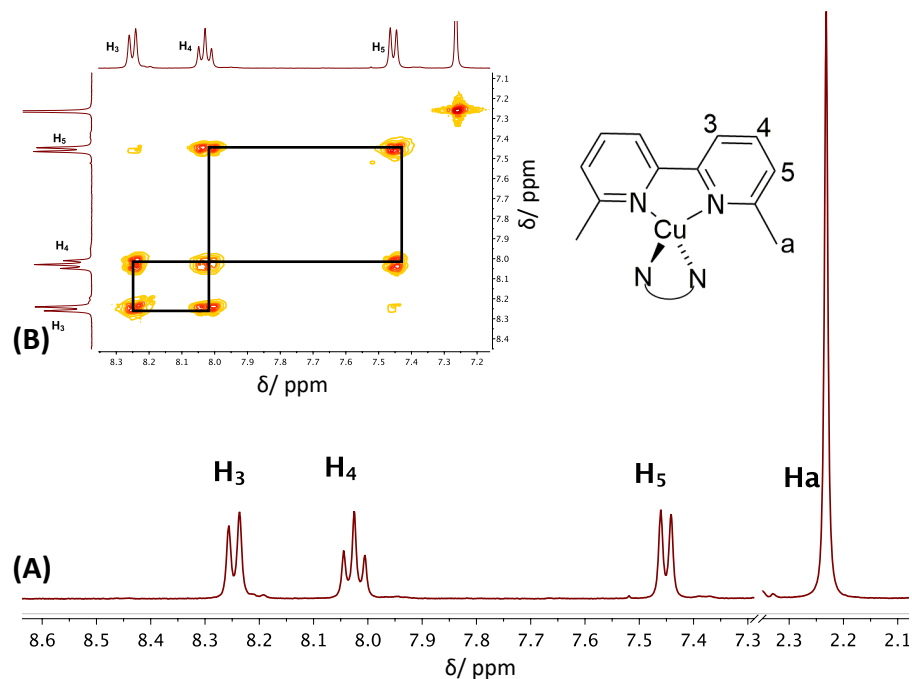


Figura 21. (A) Nomenclatura de los protones pertenecientes al ligando dmbpy y espectro RMN- ^1H para el complejo $[\text{Cu}(\text{dmbpy})_2]\text{ClO}_4$. (B) Acoplamientos observados en experimento COSY de $[\text{Cu}(\text{dmbpy})_2]\text{ClO}_4$. Solvente: CDCl_3 a temperatura ambiente.

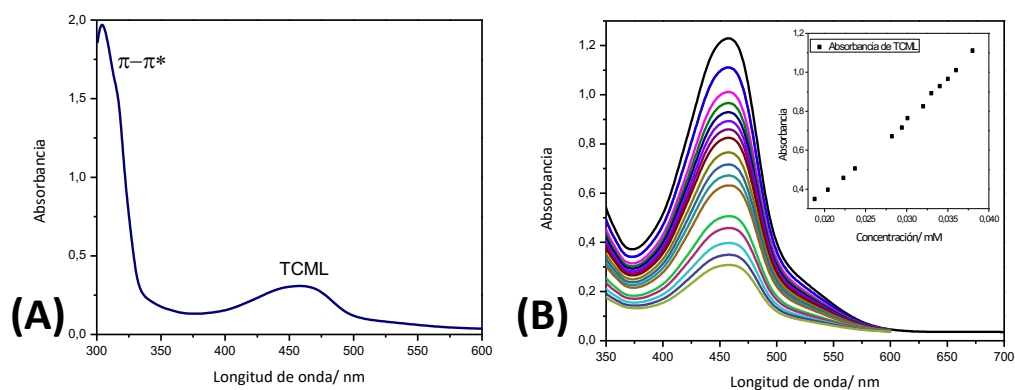


Figura 22. (A) Espectro UV-Vis de $[\text{Cu}(\text{dmbpy})_2]\text{ClO}_4$ $1.75 \times 10^{-5} \text{ M}$. (B) Banda TCML de $[\text{Cu}(\text{dmbpy})_2]\text{ClO}_4$ a diferentes concentraciones. Inserto: gráfico de absorbancia ($\lambda_{\text{máx}}$) vs concentración ($\epsilon_{\text{TCML}} = 40496 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Solvente: CH_2Cl_2 .

3.1.2 Complejo homoléptico $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$

Se obtuvieron cristales color morado los cuales mediante difracción de Rayos X se obtuvo la estructura cristalina para $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$. En ella se observa que la celda unitaria está compuesta por dos cationes cristalográficamente independientes, dos aniones perclorato y 5 moléculas de agua de cristalización, esto indicaría que el complejo $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ corresponde a una molécula quiral (Figura 23).

En la celda unitaria, ambos centros de cobre adoptan una geometría tetraédrica distorsionada con diferentes valores de τ_4 : 0,71 y 0,68 para Cu1 y Cu2 respectivamente, indicando una alta distorsión desde la geometría de coordinación tetraédrica ideal [72]. Los ligandos biq, se desvían ligeramente del reordenamiento ortogonal (90°), que corresponde al ángulo formado por los dos planos de biquinolina (5 átomos) con ángulos para $[\text{Cu}-\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{N}-(\text{Cu})]$ de $84.79(10)^\circ$ y $82.87(11)^\circ$ para Cu1 y Cu2 respectivamente. En la tabla 1, se muestran los principales ángulos y enlaces para $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$.

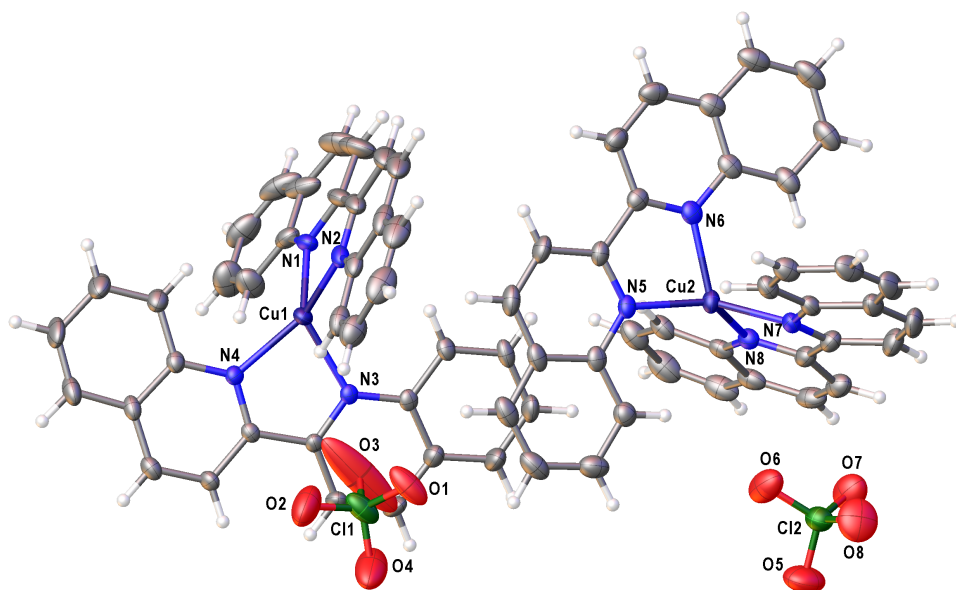


Figura 23. Estructura cristallográfica y número de átomos principales para $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$.

Se puede observar además, que en cada ligando biquinolina los anillos quinolina presentan un ligero giro (ver Anexos, Tabla 10), el cuál induce una pequeña naturaleza helicoidal al Cu(I), esto queda de manifiesto al observar el empaquetamiento de la molécula (Figura 24-A), donde se observa que cada anillo fenilo terminal de un ligando biq se solapa con su anillo fenilo vecino, este apilamiento π pareciera tener un rol importante en la extensión del empaquetamiento de las moléculas. Algunas distancias razonables para formar puentes de hidrógeno se han encontrado para las moléculas de agua presentes en la celda y átomos de oxígeno del ión perclorato (Figura 24-B y Anexos, Tabla 11).

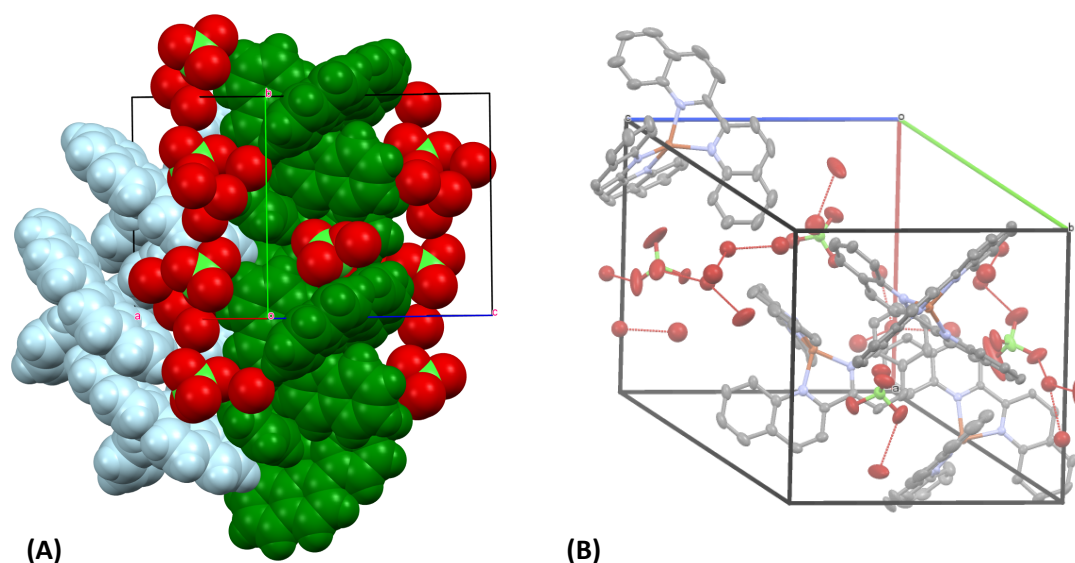


Figura 24. (A) Modelo de espacio lleno para el empaquetamiento de [Cu(biq)₂]ClO₄. Las moléculas en color verde y celeste corresponden a los cationes [Cu(biq)₂]⁺, las moléculas en color rojo corresponden a los aniones perclorato. (B) Empaquetamiento donde se observan puentes de hidrógeno entre el ión ClO₄⁻ y agua.

Tabla 1. Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para Cu(biq)₂]ClO₄

Cu(1)-N(4)	2.007(3)	Cu(1)-N(2)	2.016(4)
Cu(1)-N(3)	2.033(3)	Cu(1)-N(1)	2.033(4)
N(4)-Cu(1)-N(2)	134.24(14)	N(4)-Cu(1)-N(3)	80.75(13)
N(2)-Cu(1)-N(3)	117.33(14)	N(4)-Cu(1)-N(1)	126.07(14)
N(2)-Cu(1)-N(1)	80.83(16)	N(3)-Cu(1)-N(1)	123.44(14)

Mediante RMN-¹H en CDCl₃, se observa un patrón de 6 señales correspondientes a los 6 protones de biq, indicando un alto grado de simetría del complejo, las señales se encuentran desplazadas hacia bajo campo respecto a biquinolina libre por efecto desapantallante de la coordinación al centro metálico (Figura 25-A). Con RMN-COSY se identificó el sistema aromático H³-H⁴ y H⁵-H⁶-H⁷-H⁸ de los anillos quinolina del ligando (Figura 25-B), y no se observan interacciones NOESY que sugieran asociaciones de mayor nuclearidad. La tabla 12 presenta un resumen de los desplazamientos químicos, duplicidad e integración.

En la Figura 26, se muestra el espectro UV-Visible del complejo en CH₂Cl₂ (solución morada) donde se identificaron las bandas intraligando atribuidas a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ (207,5; 259; 285(s); 298,3; 313,5; 326,5; 338,5 y 357nm) y la banda de transferencia metal-ligando centrada en los $\lambda = 549,0$ nm ($\epsilon = 4925$ M⁻¹cm⁻¹). Mediante espectroscopia infrarroja, se identificaron las bandas más características para el contraión (ClO₄⁻) ν/cm^{-1} : 610 y 1095 (ClO₄⁻, s) y para el ligando biquinolina ν/cm^{-1} : 1504 (C-N, stretching, m); 1591 (C=C, stretching, m), (Anexos, Figura 77). La caracterización espectroscópica del complejo [Cu(biq)₂]ClO₄ se encuentra acorde a lo reportado [73].

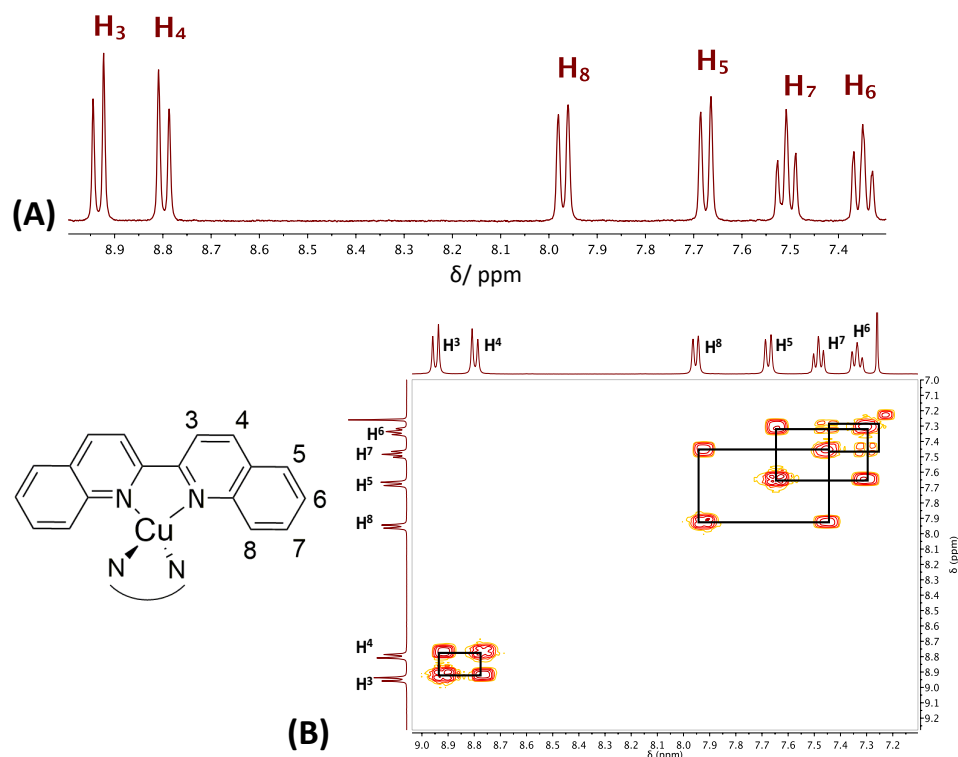


Figura 25. (A) Nomenclatura de los protones pertenecientes al ligando biq y espectro RMN- ^1H para el complejo $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$. (B) Acoplamientos observados en experimento COSY de $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$. Solvente: CDCl_3 a temperatura ambiente.

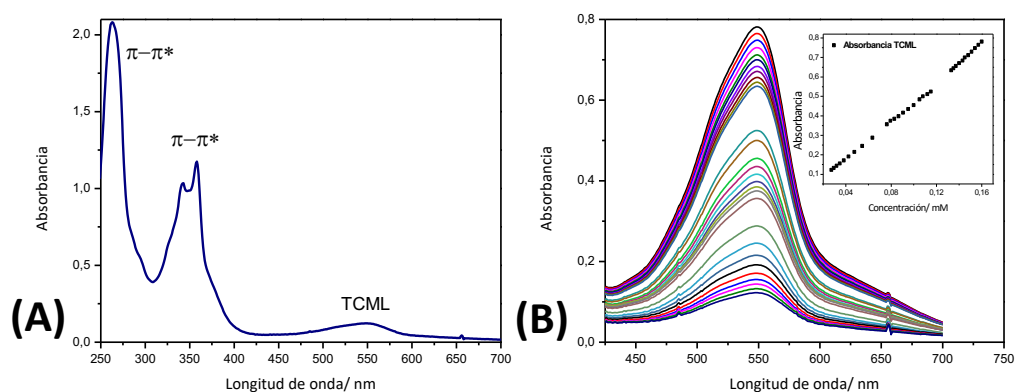


Figura 26. (A) Espectro UV-Vis de $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ 2.72×10^{-5} M. (B) Banda TCML de $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ a diferentes concentraciones. Inserto: gráfico de absorbancia ($\lambda_{\text{máx}}$) vs concentración. Solvente: CH_2Cl_2 .

3.1.3 Complejo homoléptico {[Cu(biq)₂]ClO₄-Biq}

Para este complejo se obtuvieron cristales color rojo los cuales se estudiaron mediante difracción de Rayos X. Se obtuvo la estructura cristalina para {[Cu(biq)₂]ClO₄-Biq, donde se observa que el complejo está formado por dos entidades: un complejo [Cu(biq)₂]ClO₄ y un ligando biquinolina que permanecen unidos entre sí por una asociación intermolecular (Figura 27). En literatura se ha encontrado sólo un compuesto isomorfo a {[Cu(biq)₂]ClO₄-Biq con contraión BF₄⁻ reportado por Ali y col. [74].

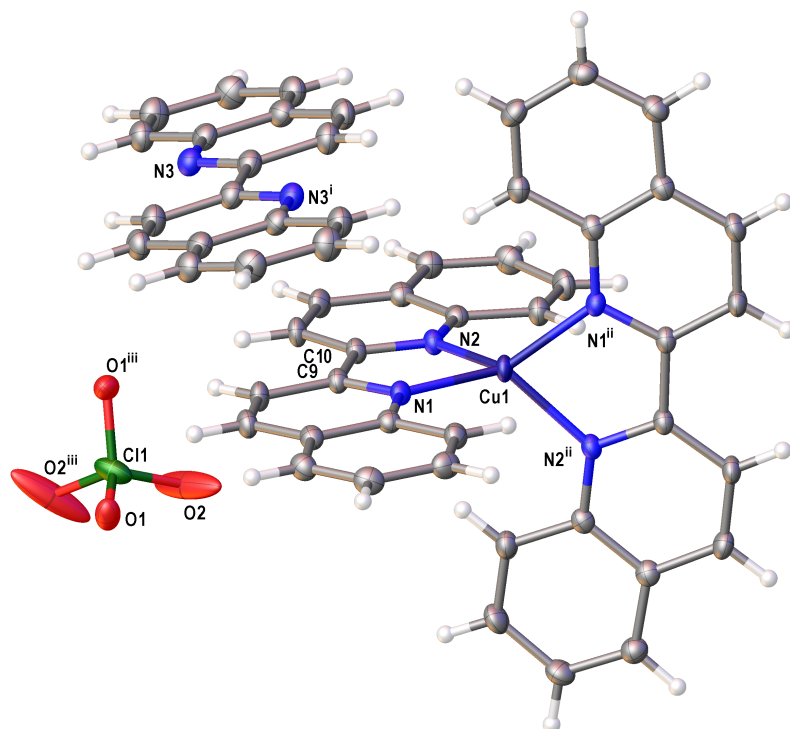


Figura 27. Estructura cristalográfica y número de átomos principales de {[Cu(biq)₂]ClO₄-Biq}.

La celda unitaria para $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-Biq}$ muestra dos moléculas de $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]^+$, dos aniones perclorato y dos moléculas de biq libres. La tabla 2, presenta un resumen de las principales distancias y ángulos de enlace.

Tabla 2. Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4 - \text{biq}\}$.

Cu(1)-N(1)	1.9847(14)	Cu(1)-N(2)	2.0013(14)
Cu(1)-N(1)#1	1.9847(14)	Cu(1)-N(2)#1	2.0013(14)
Cl(1)-O(2)#3	1.4144(19)	Cl(1)-O(2)	1.4145(19)
Cl(1)-O(1)#3	1.4248(13)	Cl(1)-O(1)	1.4248(13)
N(1)#1-Cu(1)-N(1)	131.02(8)	N(1)#1-Cu(1)-N(2)	125.82(6)
N(1)-Cu(1)-N(2)	81.59(6)	N(1)#1-Cu(1)- N(2)#1	81.59(6)
N(1)-Cu(1)-N(2)#1	125.82(6)	N(2)-Cu(1)-N(2)#1	116.05(8)

El valor de τ_4 para este complejo fue de 0,73 siendo una estructura ligeramente más tetraédrica que el complejo de $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ mencionado anteriormente. Los dos ligandos biquinolina coordinados se aproximan a la ortogonalidad, con un ángulo $[\text{Cu1-N1-C9-C10-N2-(Cu1)}]$ de $87.28(4)^\circ$. Los anillos quinolina de cada ligando biq son coplanares (ver Anexos, Tabla 10). Además se observa que la biquinolina libre asociada cristaliza sobre un centro de inversión, es decir, los nitrógenos se encuentran en una conformación anti. Cómo se observa en la Figura 28, la biquinolina libre se encuentra localizada en un espacio entre las biquinolinas coordinadas de dos complejos diferentes. Este ordenamiento genera contactos intermoleculares entre la biq no coordinada (biq') y las biquinolinas coordinadas (biq) a través de interacciones

π - π , la distancia desde centroide a centroide (biq'a biq) es de 3.6Å (ver Tabla 3). Información general sobre las estructuras cristalinas de $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ y $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-Biq}\}$ se puede encontrar en la tabla 4.

Tabla 3. Contactos intermoleculares de ligando biquinolina [75].

$\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$			
$\text{C}_g(\text{A})$	$\text{C}_g(\text{B})$	$\text{C}_g(\text{A})\dots\text{C}_g(\text{B})$ (Å)	$\text{C}_g(\text{A})\dots\text{perp}(\text{B})$ (Å)
Cg3	Cg5 ^v	3,9084(2)	3,3679
Cg3	Cg9 ^{vi}	3,6619(2)	3,1758
Cg3	Cg10 ^{vi}	3,8274(2)	3,4044
Cg4	Cg9 ^{vii}	3,6368(2)	3,3874
Cg5	Cg5 ^v	3,7044(2)	3,3921

$\text{C}_g(\text{A})$: Centro de gravedad de anillo (A/B). $\text{C}_g(\text{A})\dots\text{perp}(\text{B})$ es el contacto perpendicular mas cercano desde el anillo A a B. Cg3: N1-C1-C6-C7-C8-C9-(N1); Cg4: N2-C10-C11-C12-C13-C18-(N2); Cg5: C1-C2-C3-C4-C5-C6-(C1); Cg9: N3-C19-C24-C25-C26-C27-(N3); Cg10: C19-C20-C21-C22-C23-C24-(C19). Códigos de simetría:(v) $-x+1, -y+1, -z$; (vi): $-x+1/2, y, -z+1/2$; (vii) $x+1/2, -y+1, z+1/2$.

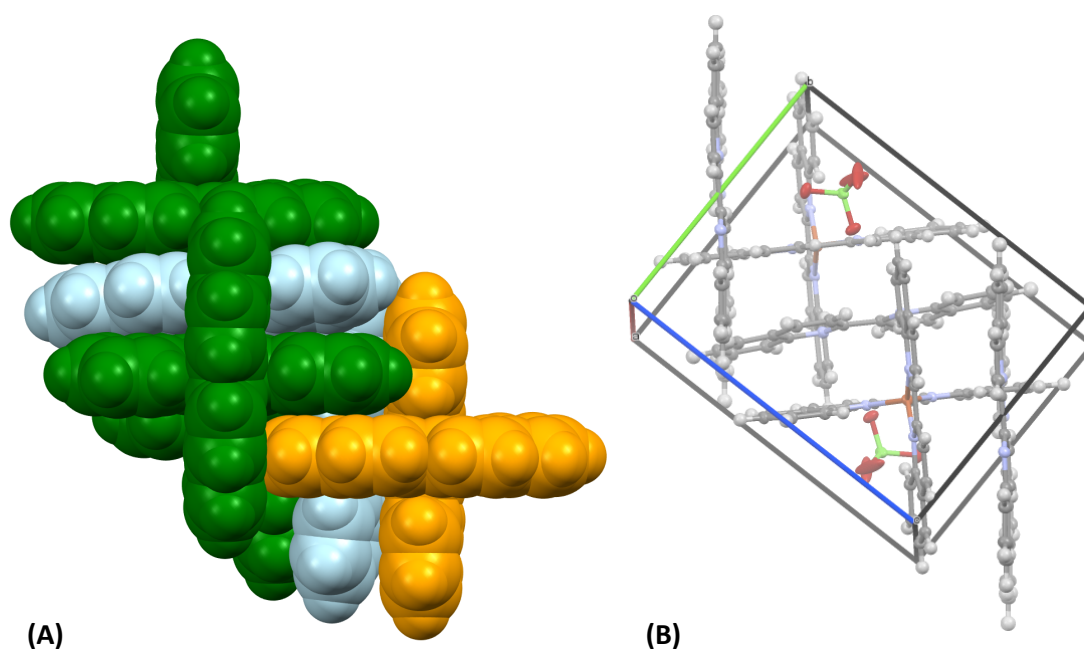


Figura 28. (A) Modelo de espacio lleno para el empaquetamiento de $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4 - \text{biq}\}$ donde se observa las interacciones π - π : las moléculas en color verde y amarillo corresponden a $[\text{Cu}(\text{biq})_2]^+$, las moléculas en color celeste corresponden a biquinolina no coordinada. Los aniones perclorato fueron removidos para claridad de la imagen. (B) Empaquetamiento del complejo $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4 - \text{biq}\}$.

Tabla 4. Resumen de datos cristalográficos y refinamiento estructural para $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ y $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-Biq}\}$.

Fórmula empírica	$\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{ClCuN}_4\text{O}_{5,25}$ $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$		$\text{C}_{54}\text{H}_{36}\text{ClCuN}_6\text{O}_4$ $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-Biq}\}$	
Masa fórmula	700,62		931,88	
Temperatura	120(2) K		120(2) K	
Longitud de onda	0,71073 Å		0,71073 Å	
Sistema del cristal	Monoclínico		Monoclínico	
Grupo espacial	P21		P2/n	
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 14,1241(11)$ Å	$\alpha = 90^\circ$	$a = 13,7519(7)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 14,4166(11)$ Å	$\beta = 103,41(3)^\circ$	$b = 10,7132(6)$ Å	$\beta = 97,732(2)^\circ$
	$c = 15,9927(13)$ Å	$\gamma = 90^\circ$	$c = 14,1096(7)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	3167,6(4) Å ³		2059,82(19) Å ³	
Z	4		2	
Densidad (calculada)	1,469 g cm ⁻³		1,502 g cm ⁻³	
Coeficiente de absorción (μ)	0,826 mm ⁻¹		0,655 mm ⁻¹	
F(000)	1444		960	
Color del cristal	naranja		rojo	
Tamaño del cristal	0,496 × 0,236 × 0,215 mm ³		0,238 × 0,142 × 0,110 mm ³	
θ rango para colección de datos	1,309 to 27,254°		1,901 to 28,372°	
Rangos de índice	$-18 \leq h \leq 13$, $-18 \leq k \leq 18$, $-19 \leq l \leq 20$		$-18 \leq h \leq 18$, $-14 \leq k \leq 14$, $-13 \leq l \leq 18$	
Reflexiones recogidas	50516		23184	
Reflexiones independientes	14098 [$R_{\text{int}} = 0,0265$]		5155 [$R_{\text{int}} = 0,0333$]	
Completo a $\theta = 25,242^\circ$	99,9 %		100,0 %	
Corrección de absorción	Numérico		Numérico	
Max. y min. de transmisión	0,9075 y 0,7884		0,9778 y 0,9002	
Método de refinamiento	Matrices de mínimos cuadrados F^2		Matrices de mínimos cuadrados F^2	
Datos/restricciones/parámetros	14098 / 1 / 854		5155 / 0 / 299	
Ajuste F^2	1,023		1,019	
Índice R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0397$; $wR_2 = 0,1114$		$R_1 = 0,0371$; $wR_2 = 0,0862$	
Índices R (todos los datos)	$R_1 = 0,0455$; $wR_2 = 0,1151$		$R_1 = 0,0531$; $wR_2 = 0,0929$	

Con RMN- ^1H es posible observar que espectro protónico presenta dos patrones de señales, con una relación de integración de 2:1 entre ellas. Esto indica que además de las 6 señales esperadas para biq, aparecen otras 6 señales adicionales que integran para la mitad del número de protones. Esto sugiere que las señales observadas corresponden a dos tipos de biq diferentes (Figura 29). Se ha asignado que las señales más intensas corresponden a los protones de los 2 ligandos biq en $[\text{Cu}(\text{biq})_2]^+$ (biquinolina coordinada) y que serían químicamente equivalentes dado 1 patrón de señales al igual que el complejo $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$. A las señales menos intensas (comparativamente desplazadas hacia alto campo) corresponde a una tercera biq; los desplazamientos químicos de ésta son muy similares a los encontrados en biq libre.

Con RMN-COSY se confirmaron los sistemas aromáticos en ambos patrones de señales, $\text{H}^3\text{-H}^4$ y $\text{H}^5\text{-H}^6\text{-H}^7\text{-H}^8$ en $[\text{Cu}(\text{biq})_2]^+$ y ($\text{H}^{3'}\text{-H}^{4'}$ y $\text{H}^{5'}\text{-H}^{6'}\text{-H}^{7'}\text{-H}^{8'}$) en biq adicional (Figura 30). Con RMN-NOESY se observan correlaciones a larga distancia entre protones pertenecientes a biq coordinada ($[\text{Cu}(\text{biq})_2]^+$) y protones correspondientes a biq adicional: $\text{H}^3\text{-H}^{3'}$, $\text{H}^4\text{-H}^{3'}$, $\text{H}^8\text{-H}^{5'}$, $\text{H}^{6'}\text{-H}^7$ (Figura 31). Estos acoplamientos sugieren que el ligando biq adicional encontrado se encuentra asociado con ($[\text{Cu}(\text{biq})_2]^+$) de manera muy similar que lo observado en la estructura cristalina.

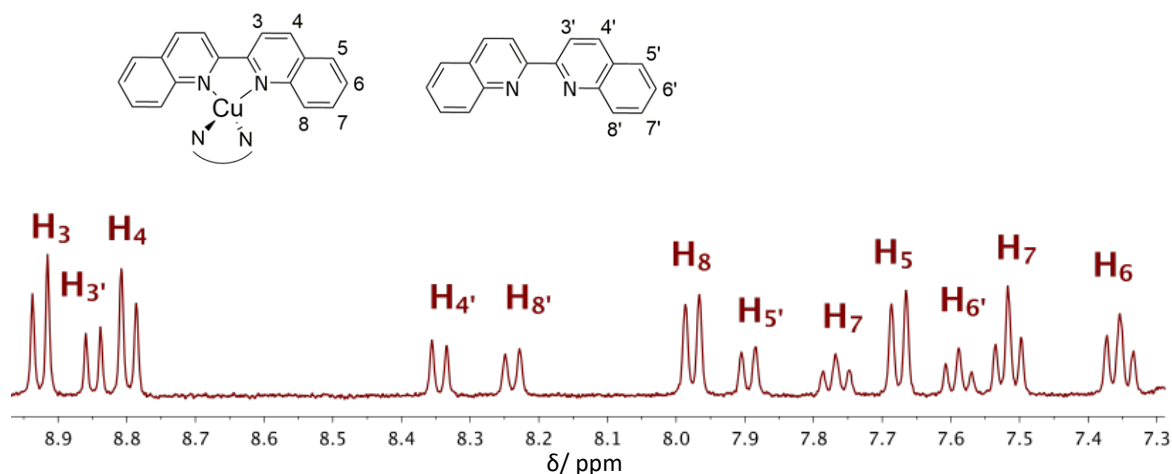


Figura 29. Nomenclatura de los protones pertenecientes al ligando biquinolina, en el complejo (biq) y ligando libre (biq') en $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-Biq}\}$. Espectro RMN- ^1H de $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-Biq}\}$. Solvente: CDCl_3 a temperatura ambiente.

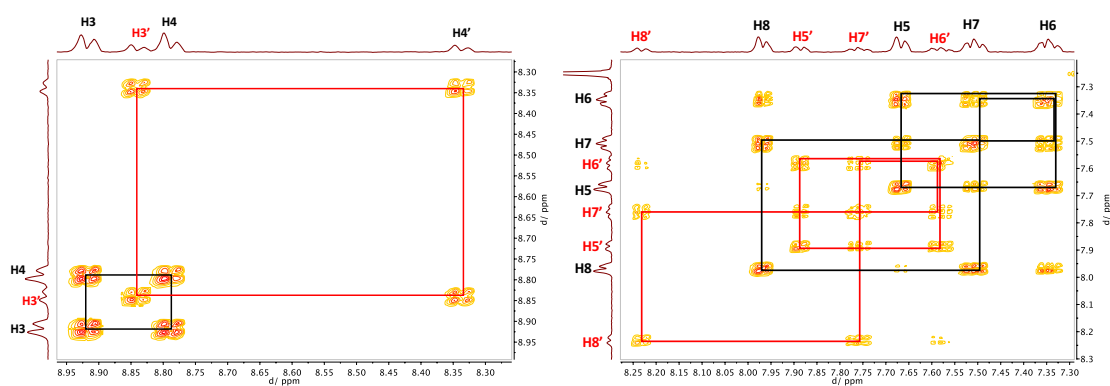


Figura 30. Acoplamientos observados en experimento COSY-RMN para $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-Biq}\}$. Líneas negras corresponden a acoplamientos para sistema $[\text{Cu}(\text{biq})_2]^+$, líneas rojas corresponden a acoplamientos del sistema biq'. Solvente: CDCl_3 .

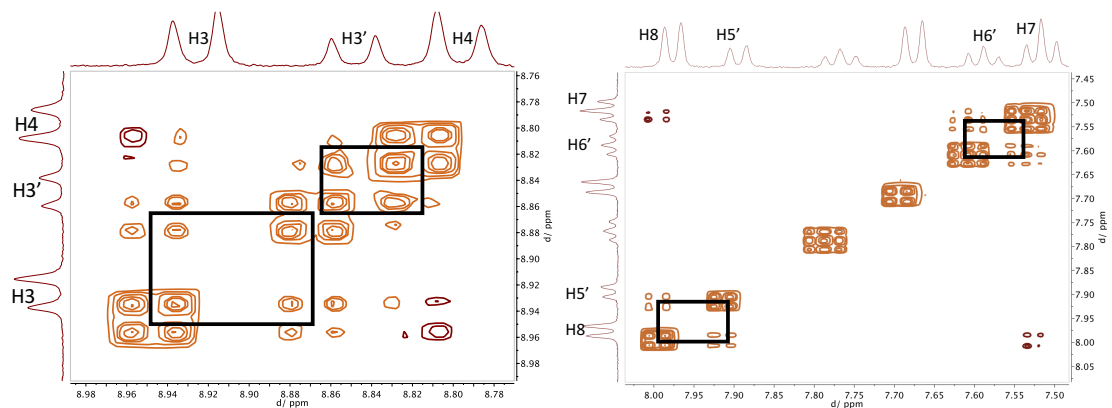


Figura 31. Acoplamientos observados en experimento NOESY-RMN para {[Cu(biq)₂]ClO₄-Biq}. Solvente: CDCl₃

En la Figura 32, se presenta el espectro UV-Visible del complejo en CH₂Cl₂ donde se identificaron las bantras intraligando atribuidas a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ (206,5; 225; 258; 337,5; 325; 313 y 300(s) nm) y la banda de transferencia metal-ligando centrada en los $\lambda = 549,0$ nm ($5900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Una mayor discusión sobre las transiciones UV-Vis de este complejo se encontrará en la Parte II (3.4 *Estudios de equilibrio en solución e interacciones no-covalentes para los complejos [Cu(biq)₂]ClO₄ y {[Cu(biq)₂]ClO₄-biq}*). De igual forma que para el complejo [Cu(biq)₂]ClO₄ mediante espectroscopia infrarroja se identificaron las bandas más características para el contraión (ClO₄⁻) y el ligando biquinolina en {[Cu(biq)₂]ClO₄-Biq} (Anexos, Figura 77).

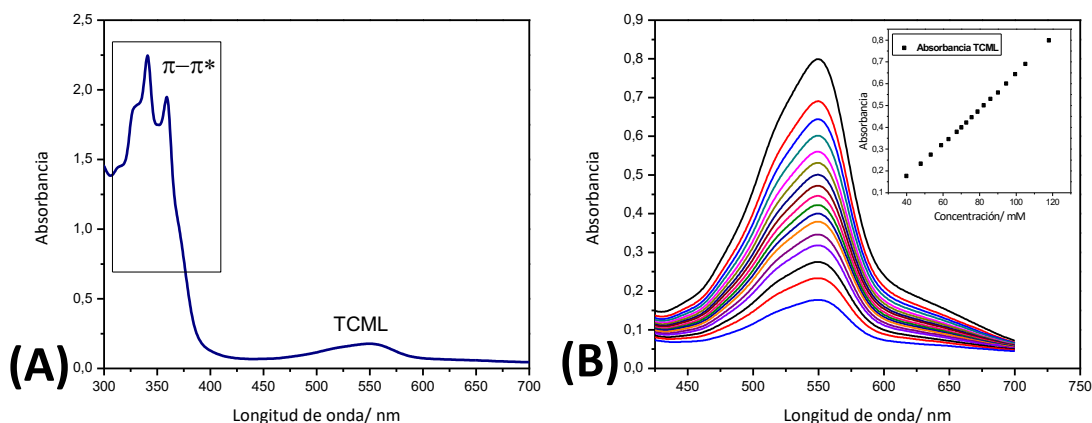


Figura 32. (A) Espectro UV-Vis de $\{[Cu(biq)_2]ClO_4-Biq\}$ $3,99 \times 10^{-5}$ M. (B) Banda TCML de $\{[Cu(biq)_2]ClO_4-Biq\}$ a diferentes concentraciones. Inserto: gráfico de absorbancia ($\lambda_{m\acute{a}x}$) vs concentración. Solvente: CH_2Cl_2 .

3.1.4 Complejo homoléptico $[Cu(dcbpy)_2]ClO_4$

El complejo propuesto $[Cu(dcbpy)_2]ClO_4$, no fue obtenido. Éste correspondería a una especie inestable en estado sólido ya que en solución y en atmósfera inerte (N_2) se observó la presencia de una coloración rojiza que indicaría la presencia de Cu(I) en el sistema, sin embargo, durante la purificación del complejo se observó un cambio de color del sólido, donde ocurriría la oxidación del complejo (desde Cu^{1+} a Cu^{2+}) quedando un sólido de coloración azul. Esto podría ser posible, dado que el ligando dcbpy no presenta grupos sustituyentes en la posición 6, 6' en bpy, el movimiento conformacional del complejo es mayor, es decir, el paso para ir desde una geometría tetraédrica hacia una geometría cuadrada plana se vé favorecida [30]. Además, los sustituyentes ácidos carboxílicos de la posición 4, 4' en bpy ayudarían a un mayor aplanamiento del ligando, generando que la oxidación del complejo sea espontánea como se propone en la Figura 33.

Para futuros trabajos, se sugiere que para la obtención de un complejo derivado de bpy con sustituyentes anclas como -COOH u otros, el complejo presente grupos sustituyentes en la posición 6,6' para de esta forma evitar el movimiento conformacional que genera la oxidación a cobre (II) [30]. Rutas sintéticas para este ligando con sustituyentes en la posición 6,6' se han encontrado en bibliografía [76].

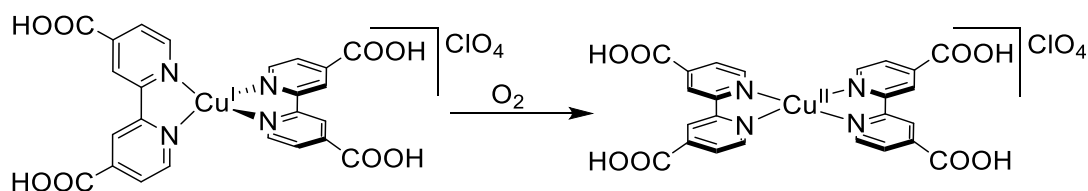


Figura 33. Sugerencia para la oxidación del complejo $[\text{Cu}(\text{dcbpy})_2]\text{ClO}_4$

3.1.5 Complejo homoléptico $[\text{Cu}(\text{dcbiq})_2]\text{ClO}_4$

Para la obtención del complejo $[\text{Cu}(\text{dcbiq})_2]\text{ClO}_4$ se utilizó trietilamina (TEA) como especie donadora de electrones, de esta forma, el ligando dcbiq se desprotona y puede solubilizarse en CH_2Cl_2 . Dada la alta reactividad de TEA, en esta síntesis no se obtuvo el complejo propuesto, $[\text{Cu}(\text{dcbiq})_2]\text{ClO}_4$, sino que se obtuvo un complejo de Cu(I) que presenta un ligando protonado (dcbiq) y un ligando desprotonado (dcbiq^-) formando un compuesto aniónico $[\text{Cu}(\text{dcbiq})(\text{dcbiq}^-)]^-$ cuya compensación de carga ocurre con el contraión $[\text{TEAH}]^+$. También se encontró como producto secundario un complejo con los ligandos dcbiq completamente descarboxilados $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ (caracterizado previamente en 3.1.2), un resumen de la caracterización del subproducto está en Anexos.

❖ Complejo homoléptico [Cu(dcbiq)(dcbiq⁻)]TEAH: Cristales amorfos color morado. Mediante RMN-¹H (Figura 34), se identificaron al sistema protónico similar que para los complejos con ligando biquinolina (5 señales - la señal para protón H⁴ no se encuentra dado que en esa posición se encuentra el sustituyente ácido carboxílico), δ / ppm: 9,15 (H³), 8,66 (H⁸), 7,77 (H⁵), 7,54 (H⁷), 7,35 (H⁶), y las señales para el contraión, que corresponde a la TEA protonada, δ / ppm: 3,17 (H^a) y 1,27 (H^b). Con RMN-COSY se corroboró el sistema H^a-H^b y H⁵-H⁶-H⁷-H⁸ (Figura 35).

Mediante espectroscopía UV-Visible para [Cu(dcbiq)(dcbiq⁻)]TEAH se identificó la banda de transferencia de carga metal-ligando (TCML) a $\lambda = 565$ nm ($\epsilon = 10128 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) y las bandas de transiciones intraligando, tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ a $\lambda = 260$ y 359 nm (Figura 36). Mediante espectroscopía IR se identificaron las principales bandas de vibración, ν / cm^{-1} : 1159 (C-N, stretching, m), 1105 (C=C, stretching, m), 1596 (C=O, stretching, s), 2989 (N-H, stretching, w), 3436 (O-H, stretching, s) para el ligando dcbiq. No se encontraron señales del contraión perclorato (Anexos, Figura 77). Cameron y col. [69] reportaron previamente la síntesis para [Cu(dcbiq)₂]ClO₄, sin embargo, al igual que esta tesis obtienen el complejo [Cu(dcbiq)(dcbiq⁻)]TEA-H y mediante difracción de rayos X, obtuvieron la estructura cristalina. La Tabla 5 muestra una selección de distancias de enlace y ángulos más importantes para [Cu(dcbiq)(dcbiq⁻)]TEA-H.

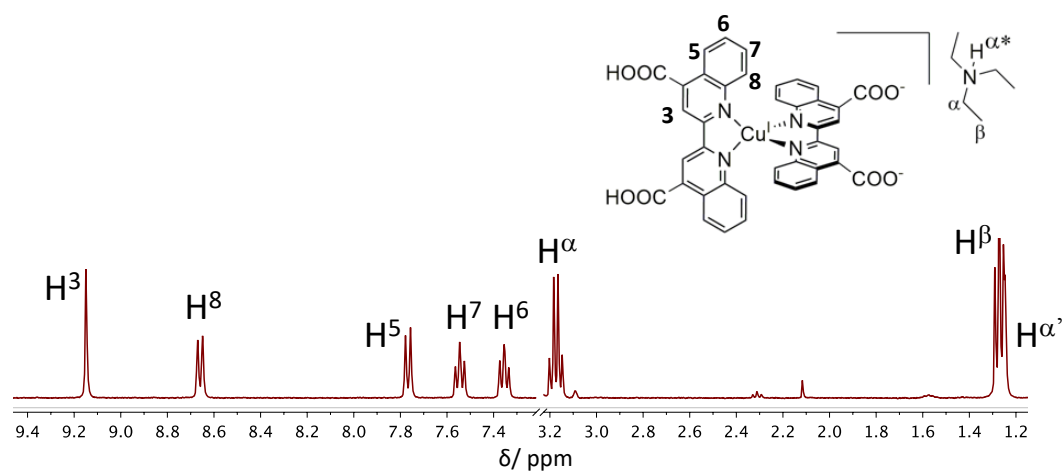


Figura 34. Nomenclatura de los protones pertenecientes al ligando dcbiq en el complejo. Espectro RMN- ^1H de $[\text{Cu}(\text{dcbiq})(\text{dcbiq}^-)]\text{TEA}\cdot\text{H}$. Solvente: CD_3OD a temperatura ambiente.

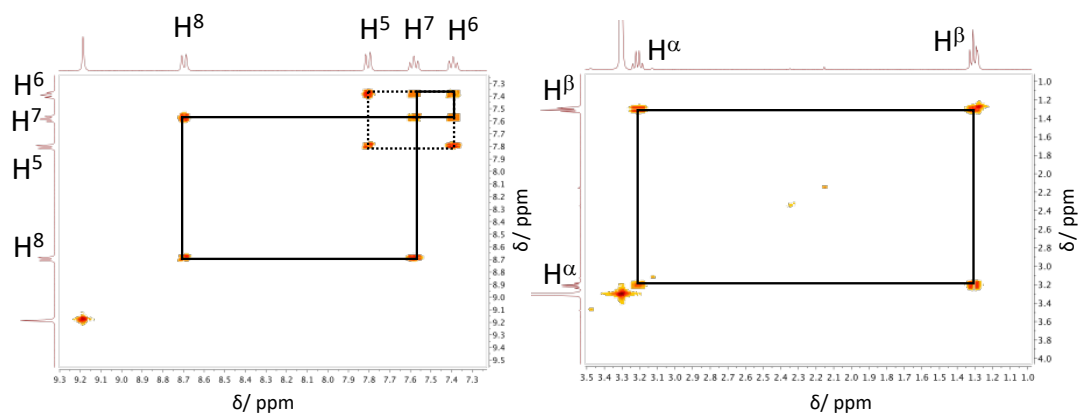


Figura 35. Espectro RMN-COSY para acoplamientos ^1H - ^1H en $[\text{Cu}(\text{dcbiq})(\text{dcbiq}^-)]\text{TEA}\cdot\text{H}$. Solvente: CD_3OD a temperatura ambiente.

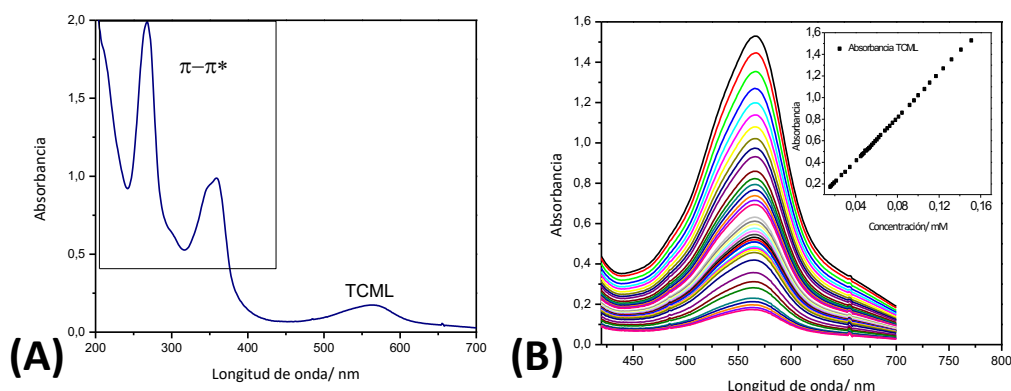


Figura 36. (A) Espectro UV-Vis de [Cu(dcbiq)(dcbiq⁻)]TEA-H $3,99 \times 10^{-5}$ M. (B) Banda TCML de [Cu(dcbiq)(dcbiq⁻)]TEA-H a diferentes concentraciones ($\epsilon_{\text{TCML}} = 10128 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Inserto: gráfico de absorbancia ($\lambda_{\text{máx}}$) vs concentración. Solvente: CH₃OH.

3.1.6 Complejo homoléptico [Cu(dppe)₂]ClO₄

Se obtuvieron cristales color blanco. Comba y col. [61] reportaron la estructura cristalina para [Cu(dppe)₂]ClO₄, en la Tabla 5 se encuentra una selección de distancias de enlace y ángulos más importantes. Mediante 1D RMN-¹H en CD₃CN (Figura 37-A), se identificaron los protones de los anillos aromáticos del ligando dppe, ubicados en la zona aromática, δ / ppm: 7,34 (H^γ); 7,27 (H^α); 7,21 (H^β) y con RMN-COSY se corroboró el sistema aromático H^α, H^β, H^γ (Figura 37-B). La señal para el protón H^a, δ = 2,47 ppm, del puente etano se observa como un triplete, pero esta señal debería observarse como un singlete. Esto indica la existencia de un acoplamiento de H^a con dos los átomos de fósforo presentes en el ligando, dado que H y P tienen un spin nuclear de 1/2. Además sugiere que ambos átomos de fósforo deben ser ligeramente diferentes en cuanto a su naturaleza química, ya que de no ser así, la multiplicidad de H^a debería corresponder a un doblete. Esto mismo se observa

en el espectro de RMN- ^{31}P (inserto en Figura 37-A), donde se observa una señal ancha a 6,08 ppm ($\Delta\nu_{1/2} = 2258$ Hz), evidenciando dos pequeños hombros (9,26 y 3,85 ppm) lo que podría indicar movimientos conformacionales de los ligandos dppe alrededor del centro metálico a 298 K haciendo que ambos ligandos dppe no sean equivalentes. Comba y col. reportan la misma observación previa para este complejo, y realizan RMN a baja temperatura en CD_2Cl_2 , donde disminuyen el ancho de la señal ^{31}P , confirmando la existencia de una única especie en solución de diclorometano [61].

Con UV-Visible se obtuvo el espectro de absorción del complejo $[\text{Cu}(\text{dppe})_2]\text{ClO}_4$ (Figura 38). La asignación de la banda TCML para el complejo fue dificultosa, puesto que el complejo es de color blanco y presenta intensidades muy altas para las transiciones intraligando de dppe. Por comparación con el espectro de absorción del ligando se asoció la banda con $\lambda = 406,0$ nm a la transición TCML. Además, se encuentran las transiciones intraligando a $\lambda = 223, 229, 277$ nm. Con espectroscopía IR se identificaron las señales típicas para el contraión perclorato y el complejo (Anexos, Figura 77). Los resultados obtenidos están acorde a la bibliografía consultada [61,77–79].

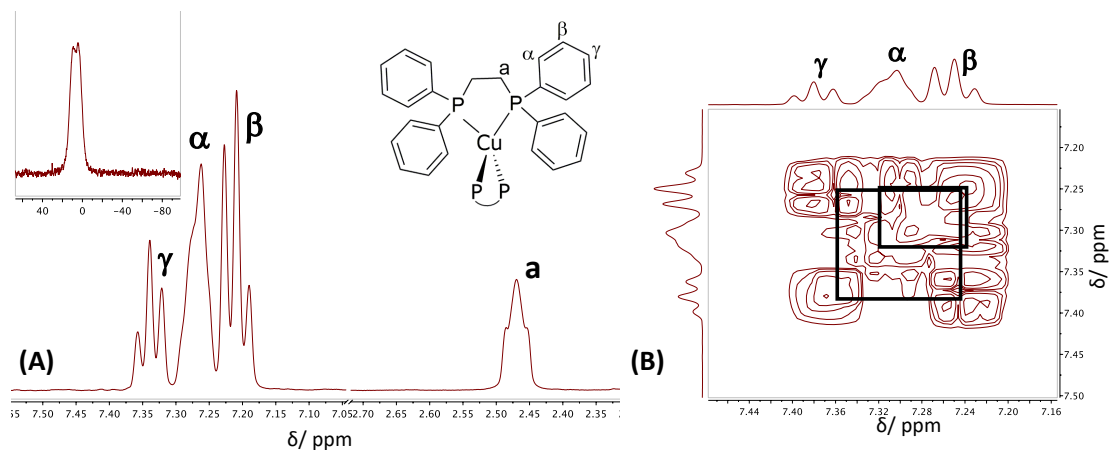


Figura 37. (A) Nomenclatura de los protones pertenecientes al ligando dppe y espectro RMN- ^1H para el complejo $[\text{Cu}(\text{dppe})_2]\text{ClO}_4$, Inserto: RMN- ^{31}P de $[\text{Cu}(\text{dppe})_2]\text{ClO}_4$. (B) Acoplamientos observados en experimento COSY de $[\text{Cu}(\text{dppe})_2]\text{ClO}_4$. Solvente: CD_3CN a temperatura ambiente.

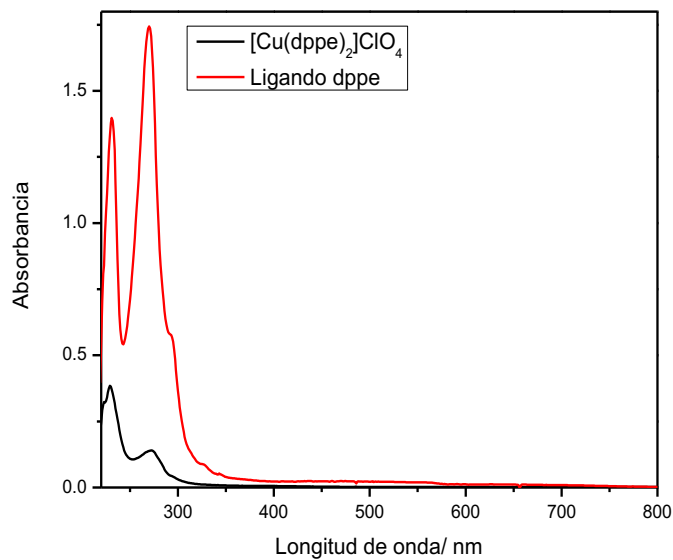


Figura 38. Espectro UV-Visible de ligando dppe (rojo) y complejo $[\text{Cu}(\text{dppe})_2]\text{ClO}_4$ (rojo), ambos $2,97 \times 10^{-7}$ M en CH_2Cl_2 .

3.1.7 Complejo heteroléptico [Cu(biq)(dppe)]ClO₄

El complejo se obtuvo como un sólido color naranja-rojizo. Guerrero y col., reportaron la estructura cristalina para [Cu(biq)(dppe)]ClO₄, en la Tabla 5, se encuentra una selección de distancias de enlace y ángulos más importantes.

El espectro de RMN-¹H para [Cu(biq)(dppe)]ClO₄ en CD₃CN, presentó diferentes patrones de señales no esperados para la existencia de una única especie. Se identificaron a los protones pertenecientes a los ligandos biq y dppe en [Cu(biq)(dppe)]ClO₄, y además, señales adicionales que corresponderían a los ligandos biq' y dppe' cuyos desplazamientos químicos son diferentes (desplazados hacia bajo campo), Figura 39. Cabe mencionar que el espectro protónico es diferente al reportado en CD₃Cl [80], lo que sugiere que el complejo heteroléptico es sensible a generar equilibrios dinámicos en solución en un ambiente altamente coordinante, como CD₃CN.

En CD₃CN y con RMN-COSY se identificaron los protones para el sistema aromático de biq y biq' (H₃-H₄ y H₅-H₆-H₇-H₈) y para dppe y dppe' (H_α, H_β, H_γ), (Figura 40). Estos resultados indican que además de [Cu(biq)(dppe)]ClO₄, existen complejos derivados de biq' y dppe' por separado. Con RMN-DEPT¹³⁵ se identificaron a los protones del puente alifático de dppe en el complejo. En el espectro de RMN-³¹P, se observan dos señales para fósforo: una señal bien definida y de alta intensidad y la otra muy ancha y de baja intensidad (inserto en Figura 39). Esta evidencia sugiere la existencia de dos átomos de ³¹P con diferente naturaleza química y es consistente con un equilibrio dinámico en acetonitrilo. Lo que confirma la existencia de un derivado de dppe'. Este estudio del equilibrio en solución se verá en detalle en la Parte II de éste capítulo.

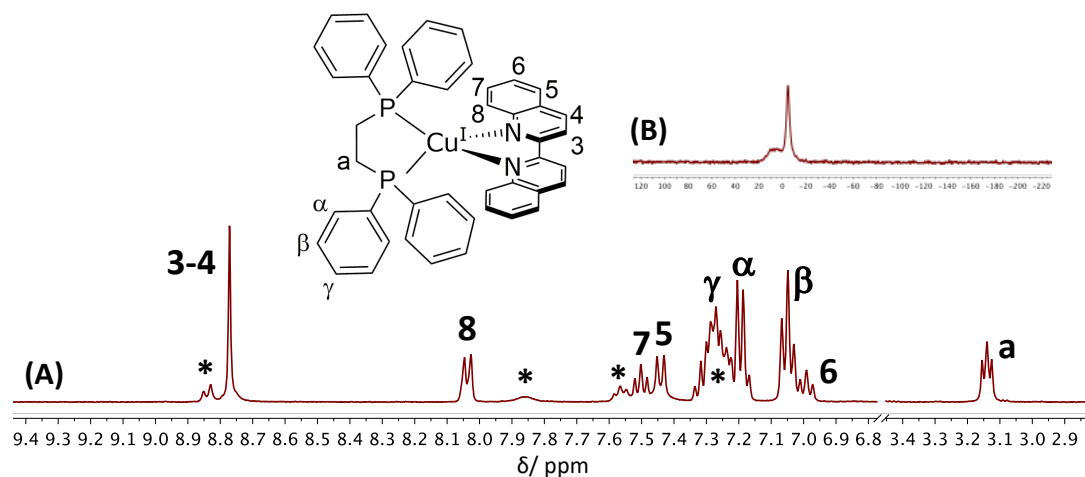


Figura 39. (A) Nomenclatura de los protones pertenecientes al ligando biq y dppe; espectro RMN- ^1H para el complejo $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$. (B) RMN- ^{31}P de $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$. Solvente: CD_3CN a temperatura ambiente.

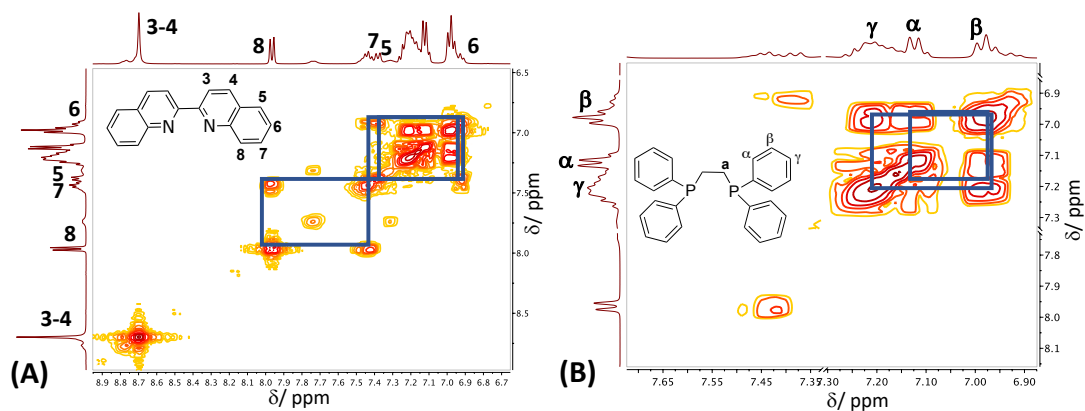


Figura 40. Espectro de RMN-COSY de $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$. (A) para el ligando biq, (B) para el ligando dppe. Solvente: CD_3CN a temperatura ambiente.

3.2 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

Para ejemplificar los procesos redox de los complejos de cobre (I), se utilizó el compuesto precursor de los complejos sintetizados, $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$. Éste fue caracterizado en CH_3CN , donde se observa la oxidación quasi-reversible del complejo, $E_{1/2} = +1,07 \text{ V}$ ($\Delta E_p = 194 \text{ mV}$) y la reducción quasi-reversible del complejo, $E_{1/2} = +0,167 \text{ V}$ ($\Delta E_p = 187 \text{ mV}$) según se muestra en la Figura 41.

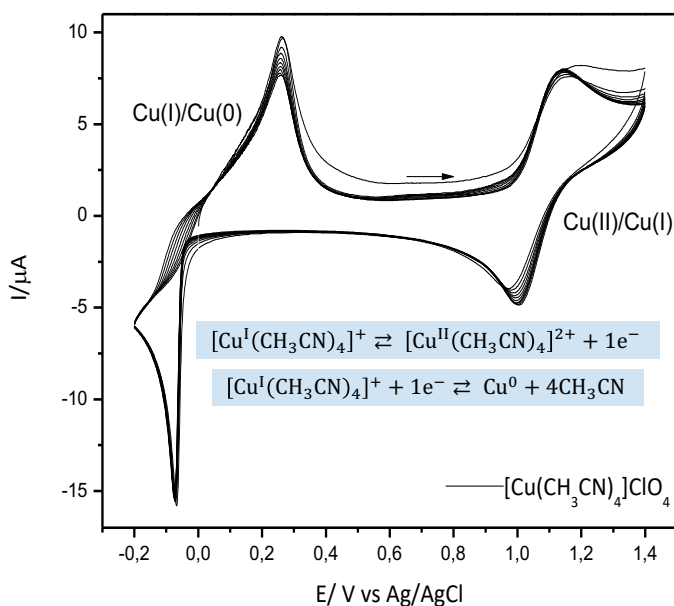


Figura 41. Voltamograma cíclico para $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ en CH_3CN , y ecuaciones propuestas para los procesos redox de éste. Condiciones: $[\text{Complejo}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$, $V_{\text{barrido}} = 0,1 \text{ Vs}^{-1}$.

Se puede concluir que el orbital ocupado de mayor energía (HOMO) está centrado en el metal, ya que Cu(I) es un d^{10} . Para este caso, dado que el solvente está actuando como ligante y que no puede estabilizar un electrón, el electrón entregado durante la reducción se dirige hacia el centro metálico, observando el proceso $\text{Cu(I)}/\text{Cu(0)}$. No obstante, cuando se utilizan ligandos

que pueden estabilizar el electrón, el complejo presenta su nivel desocupado de menor energía (LUMO) estará centrado en los ligandos [26].

3.2.1 Complejo homoléptico [Cu(dmbpy)₂]ClO₄

El perfil voltamétrico de [Cu(dmbpy)₂]ClO₄ en CH₂Cl₂, Figura 42-A, muestra un único proceso redox a potenciales positivos, asociado a la oxidación del complejo. Esta oxidación se asigna al centro metálico, desde Cu(I) a Cu(II) vía 1 electrón, $E_{1/2} = +0,92$ V ($\Delta E_p = 102$ mV). Éste puede considerarse un proceso reversible dado que $I_p \propto v^{1/2}$ y los valores para $I_{pa}/I_{pc} \approx 1$ para todas las velocidades de barrido estudiadas (10 a 1000 mVs⁻¹) [62]. Con este proceso redox fue posible calcular el coeficiente de difusión de la especie oxidada que corresponde a $D = 6,64 \times 10^{-7}$ cm²s⁻¹ (Figura 42-B).

En CH₃CN, se observa un perfil voltamétrico para el complejo ligeramente diferente al observado en CH₂Cl₂ (Inserto Figura 42-A). El proceso redox de oxidación ocurre a menor valor de potencial, $E_{1/2} = +0,76$ V ($\Delta E_p = 70$ mV, $I_{pa}/I_{pc} = 1,3$). Además, se observa un peak pronunciado a $E_{pa} = -0,23$ V relacionado con stripping metálico, atribuible a la presencia de Cu⁰. Es de presumir que la geometría del complejo [Cu(dmbpy)₂]ClO₄ en un solvente coordinante se desestabiliza, y por eso la oxidación del complejo necesita una menor energía.

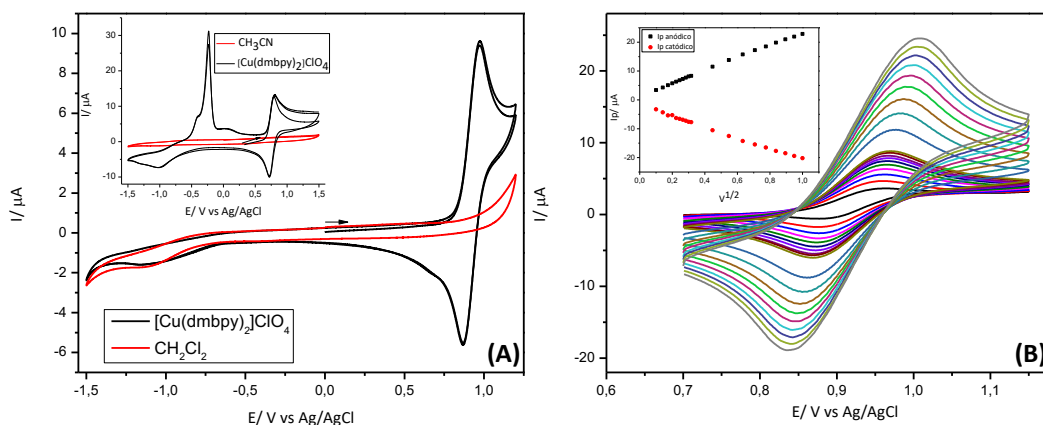


Figura 42. (A) Voltamograma cíclico para $[\text{Cu}(\text{dmbpy})_2]\text{ClO}_4$ en CH_2Cl_2 , $V_{\text{barrido}} = 0,1 \text{ Vs}^{-1}$, Inserto: Voltamograma cíclico en CH_3CN . (B) Estudio de velocidad de barrido en CH_2Cl_2 para la cupla de oxidación del complejo, Inserto: Gráfico de I_p vs $v^{1/2}$. $[\text{Complejo}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$.

3.2.2 Complejo homoléptico $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$

El ligando biquinolina, fue estudiado en CH_3CN donde se observa una reducción irreversible a $E_{1/2} = -1,73 \text{ V}$ ($\Delta E_p = 120 \text{ mV}$, $I_{pc}/I_{pa} \neq 1$) atribuida a la reducción vía 1 electrón hacia $\text{Biq}^{\bullet-}$. No se observaron procesos de oxidación para el ligando en la ventana voltamétrica permitida por el solvente.

El complejo $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ en CH_2Cl_2 presenta tres procesos redox quasi-reversibles, Figura 43-A. A potenciales positivos, el proceso redox $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$, $E_{1/2} = +0,96 \text{ V}$ ($\Delta E_p = 99,0 \text{ mV}$). A potenciales negativos dos procesos redox, cada uno de ellos vía 1 electrón, que han sido asignados a $(\text{biq}^{\bullet-}/\text{biq})$ y $(\text{biq}^{\bullet 2-}/\text{biq}^{\bullet-})$ de los ligandos coordinados [81], a $E_{1/2} = -1,10$ y $-1,40 \text{ V}$ ($\Delta E_p = 91,0$ y 100 mV respectivamente). Un gráfico de I_p vs $v^{1/2}$ muestra un comportamiento lineal, de esta forma, fue posible calcular el coeficiente de difusión de la especie oxidada CH_2Cl_2 , que corresponde a $D = 4,67 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ (Figura 43-B). Al igual que para el complejo anterior, el perfil voltamétrico de

$[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ en CH_3CN es diferente al observado en el solvente no coordinante. El potencial de oxidación ocurre a un menor potencial, $E_{1/2} = +0,78$ V ($\Delta E_p = 72$) y también se observa un peak de stripping cercano a $E_{pa} = +0,2$ V.

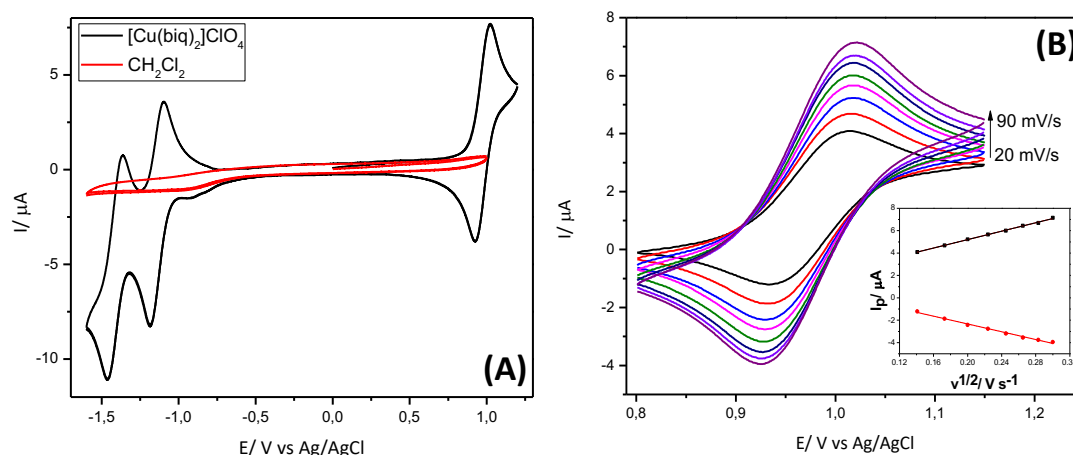


Figura 43. (A) Voltamograma cíclico para $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$, en CH_2Cl_2 , $V_{\text{barrido}} = 0,1 \text{ Vs}^{-1}$. (B) Estudio de velocidad de barrido en CH_2Cl_2 para la cupla de oxidación del complejo, Inserto: Gráfico de I_p vs $v^{1/2}$. $[\text{Complejo}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$.

3.2.3 Complejo homoléptico $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-Biq}\}$

El complejo $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-Biq}\}$ en CH_2Cl_2 presenta dos procesos redox (Figura 44-A). A potenciales positivos, $E_{1/2} = +0,80$ V ($\Delta E_p = 79 \text{ mV}$) ocurre el proceso redox quasi-reversible $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$ y a potenciales negativos una reducción irreversible a $E_{pa} = -1,70$ V. Para la cupla de oxidación se realizó un estudio de velocidad de barrido, donde mediante un gráfico de I_p vs $v^{1/2}$ se observa un comportamiento lineal, con lo cual se determinó el coeficiente de difusión de la especie oxidada, $D = 5,45 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ (Figura 44-B). El perfil voltamétrico del complejo $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$ en CH_3CN , de igual forma que

los complejos anteriores es diferente al observado en el solvente no coordinante.

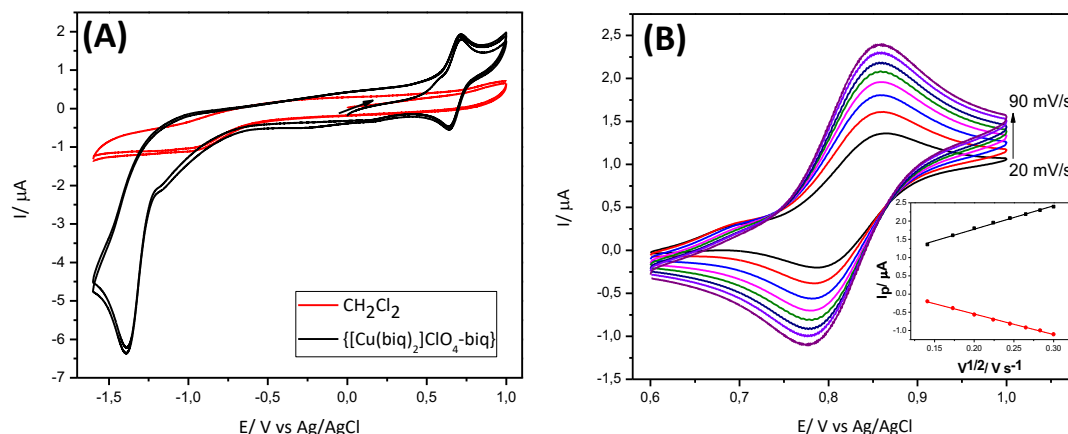


Figura 44. (A) Voltamograma cíclico para $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}$ en CH_2Cl_2 , $V_{\text{barrido}} = 0,1 \text{ Vs}^{-1}$. (B) Estudio de velocidad de barrido en CH_2Cl_2 para la cupla de oxidación del complejo. Inserto: Gráfico de I_p vs $v^{1/2}$. $[\text{Complejo}] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$.

3.2.4 Complejo homoléptico $[\text{Cu}(\text{dcbiq})(\text{dcbiq}^-)]\text{TEAH}$

El perfil electroquímico del complejo $[\text{Cu}(\text{dcbiq})(\text{dcbiq}^-)]\text{TEAH}$ se estudió en medio acuoso debido a la insolubilidad de éste en los disolventes de trabajo (CH_2Cl_2 ó CH_3CN). La caracterización electroquímica se realizó en el rango de pH permitido por el Buffer Britton-Robinson desde pH 2,0 a 12, sin embargo el menor valor de pH estudiado fue hasta 4,0; ya que a un menor valor de pH el complejo precipita. Este efecto en solución, indicaría el valor aproximado para pK_a4 ya que bajo esos valores de pH los sustituyentes ácidos carboxílicos se encontrarían protonados y como consecuencia, el complejo es insoluble en agua.

En la Figura 45, se presenta el voltamograma cíclico del complejo a pH neutro donde se observa un proceso irreversible a potenciales positivos asociado a la oxidación del complejo, $E_{pa} = +0,51$ V. En potenciales cercanos a $E_{pc} = -0,01$ V, es posible ver un proceso de oxidación que no ha podido ser asignado, probablemente este proceso corresponda al mismo fenómeno observado para los demás complejos de Cu(I) en acetonitrilo (peak de stripping). En este valor de pH, no es posible identificar algún proceso de reducción del complejo.

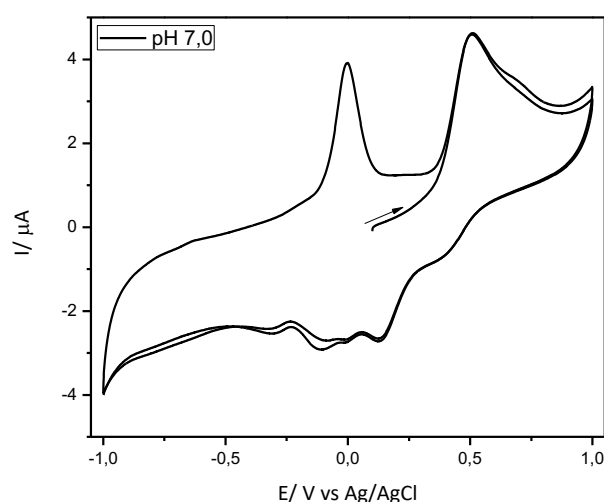


Figura 45. Voltamograma cíclico para $[Cu(dcbiq)(dcbiq^-)]TEAH$ en Buffer Britton Robinson a pH 7,0. V. de barrido $0,1 \text{ Vs}^{-1}$. $[Complejo] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$.

En Anexos, Figura 79, se puede encontrar el perfil electroquímico del complejo $[Cu(dcbiq)(dcbiq^-)]TEAH$ para todos los valores de pH estudiados. Se observa que a medida que se disminuye el valor de pH, el valor de E_{pa} para la cupla de oxidación del complejo se mantiene estable. Por el contrario, cuando aumenta el valor de pH se observó que E_{pa} disminuye y a su vez, aparece un nuevo proceso de oxidación a mayor valor de potencial. También se puede observar que en un medio ácido se intensifica la aparición de un proceso oxidativo asociado a stripping, el cuál no se observa en un medio básico. Por otra parte, los procesos asociados a la reducción del ligando se observan de mejor

manera a medida que se acidifica el medio. Cabe mencionar que debido a los sustituyentes anclas que presenta este complejo (-COOH), este material será utilizado para la elaboración del material híbrido semiconductor/Cu(I). De forma preliminar se utilizará el disolvente de trabajo CH₃CN, no obstante como estudio futuro, se deben realizar los estudios para determinar los valores de pK_a, ya que de esta forma se puede obtener una mejor efectividad de anclaje sobre el TiO₂ [82] y/o encontrar otras aplicaciones para este complejo.

3.2.5 Complejo homoléptico [Cu(dppe)₂]ClO₄

El perfil electroquímico del complejo [Cu(dppe)₂]ClO₄ en CH₃CN muestra múltiples procesos irreversibles: a potenciales positivos se observan dos oxidaciones, E_{pa}= +1,03 y +1,25 V, que corresponderían a las oxidaciones del ligando dppe [61]. Con un experimento de VPD se observaron 4 procesos de oxidación: E_{pa}= +0,55; +0,79 y +1,05 V, donde se asignó al proceso de menor valor la oxidación del centro metálico, Cu(II)/Cu(I). Además se observó un nuevo peak no observado previamente por VC, a E_p= +0,92 (*), Figura 46-A. A potenciales negativos, por voltametría cíclica, se observó un proceso de reducción a E_{pc}= -0,03 V, el cual con un experimento de VPD se resuelve de mejor manera, donde finalmente corresponderían a dos reducciones sucesivas (E_{pc} -0,11 V y -0,34 V), (Figura 46-B).

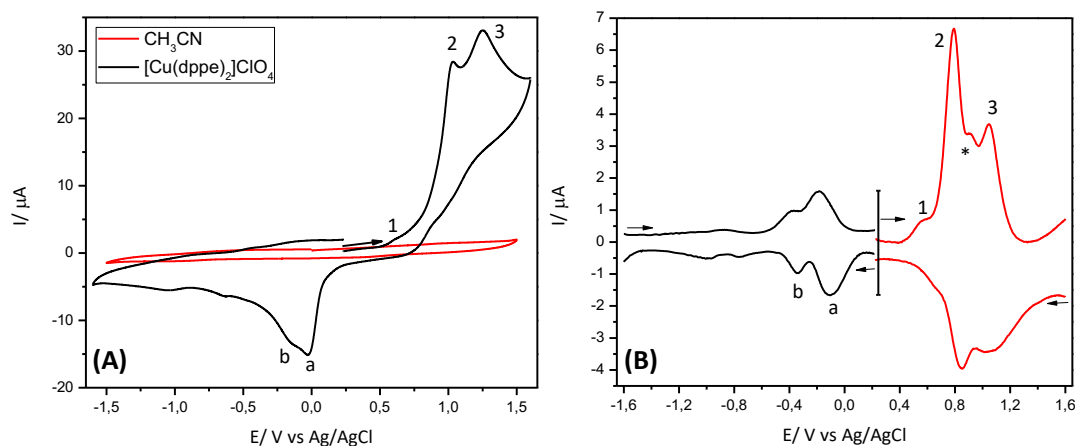


Figura 46. (A) Voltamograma cíclico para $[\text{Cu}(\text{dppe})_2]\text{ClO}_4$, V. de barrido $0,1 \text{ Vs}^{-1}$. (B) Voltametría de pulso diferencial para $[\text{Cu}(\text{dppe})_2]\text{ClO}_4$, desde $+0,22$ a $+1,6 \text{ V}$ (color rojo) y $+0,22$ a $-1,6 \text{ V}$ (color negro). Condiciones: CH_3CN .

Esta observación experimental, daría cuenta de que en un disolvente coordinante, ocurren múltiples equilibrios. Se estudió el perfil del complejo en un solvente no coordinante como CH_2Cl_2 y se observan sólo dos procesos de oxidación. Comba y col. [61] estudiaron un complejo similar a $[\text{Cu}(\text{dppe})_2]\text{ClO}_4$ con contraión yoduro, $[\text{Cu}(\text{dppe})_2]\text{I}$, y postulan la formación de múltiples equilibrios, incluso la formación de especies bimetalicas como se muestra en la Figura 47.

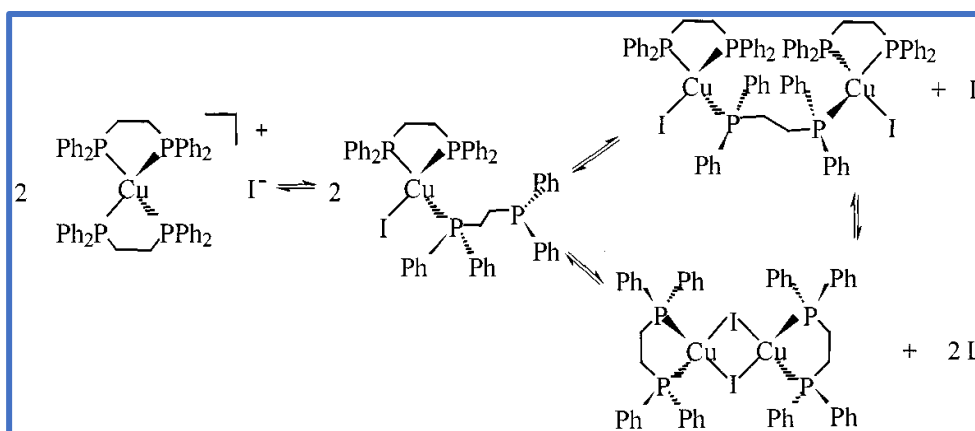


Figura 47. Equilibrio propuesto para $[\text{Cu}(\text{dppe})_2]\text{I}$ [61].

3.2.6 Complejo heteroléptico $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$

Este complejo fue caracterizado electroquímicamente en CH_3CN , donde se ha observado previamente que en un disolvente coordinante existe un equilibrio en solución (ítem 3.1.7). El estudio de este equilibrio se verá posteriormente (*PARTE II*).

En el voltamograma cíclico de $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$ (Figura 48), se observan dos procesos irreversibles que corresponden a procesos de oxidación del complejo: $E_{\text{pa}} = +0,95 \text{ V}$ se asignó al centro metálico $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$, y $E_{\text{pa}} = +1,27 \text{ V}$ a la oxidación del ligando dppe. También se observaron dos procesos quasi-reversibles, que corresponden a procesos de reducción del complejo a $E_{1/2} = -1,18$ y $-1,7 \text{ V}$.

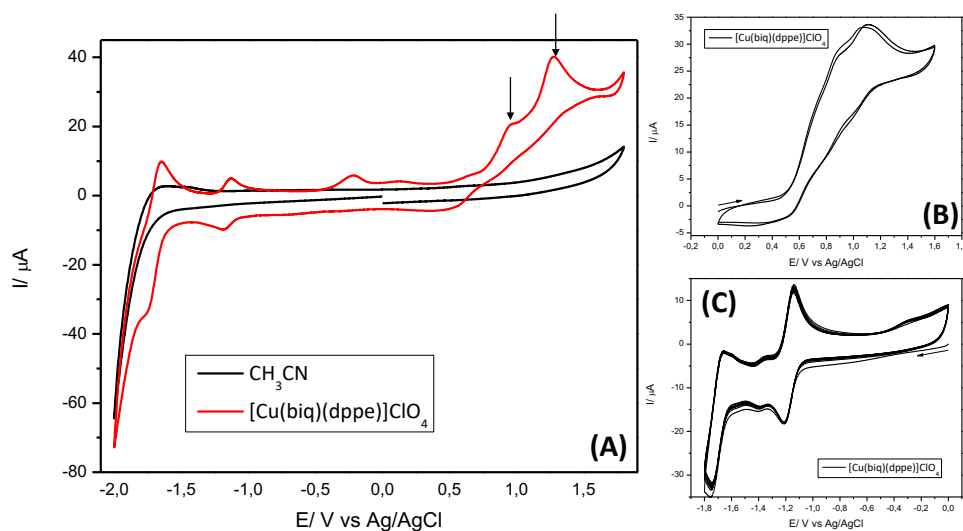


Figura 48. (A) Voltamograma cíclico para $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$. (B) VC para oxidación del complejo y (C) VC para reducción del complejo. Condiciones: CH_3CN con 0,10 M de TBAClO_4 , Velocidad de barrido = 100 mV/s.

CONCLUSIÓN PARTE I:

En la Tabla 5, se muestran las principales distancias y ángulos de enlace para Cu-L (L=ligando) y L-Cu-L respectivamente en los complejos. Las distancias de enlace Cu-L son de alrededor de 2,0 Å, siendo las distancias Cu-N más cortas que las distancias Cu-P acorde con el radio atómico de cada elemento. Con los datos de la tabla 6, se puede observar que todos los complejos de Cu(I) obtenidos presentan una geometría tetraédrica distorsionada, con un menor valor de ángulo que el de una geometría tetraédrica ideal (109,5°).

La Figura 49, muestra un orden creciente de la geometría de las estructuras cristalinas de los complejos de Cu(I) hacia una geometría tetraédrica. Esto se realizó midiendo el ángulo entre los planos ortogonales formado por los ligandos coordinados alrededor del centro metálico, $\text{Cu}^*\text{-L-C-C-L-Cu}^*$. Se puede concluir que el complejo $[\text{Cu}(\text{dcbiq})(\text{dcbiq}^-)\text{TEAH}]$ presenta la mayor distorsión estructural y que el complejo $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$ corresponde a la estructura más tetraédrica. Para los complejos quirales $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ y $[\text{Cu}(\text{dppe})_2]\text{ClO}_4$ se observó que cada enantiómero de la estructura cristalina (Cu1 y Cu2) muestran diferencias en los valores del ángulo formado entre planos ortogonales. En estado sólido, no fue posible encontrar una correlación de la distorsión de la geometría en los complejos obtenidos en función del ligando escogido, ya que en el empaquetamiento cristalino influyen diversos factores, cómo por ejemplo las interacciones intermoleculares con complejos vecinos o el efecto del contraión.

Tabla 5. Resumen de distancias de enlace y ángulos seleccionados para las estructuras cristalinas de [Cu(dmbpy)₂]ClO₄, [70] [Cu(dcbiq)(dcbiq)]TEAH, [83] [Cu(dppe)₂]ClO₄, [61] y [Cu(biq)(dppe)]ClO₄ [80].

[Cu(dmbpy) ₂]ClO ₄		[Cu(dcbiq)(dcbiq)]TEAH		[Cu(dppe) ₂]ClO ₄		[Cu(biq)(dppe)]ClO ₄	
Distancias (Å)							
Cu1–N1	2,054(3)	Cu(1)–N(1)	2.015(4)	Cu(1)–P(1)	2,259(2)	Cu–N1	2,028(2)
Cu1–N2	2,033(3)	Cu(1)–N(2)	2.003(4)	Cu(1)–P(2)	2,301(2)	Cu–N2	2,027(3)
Cu1–N3	2,029(3)	Cu(1)–N(3)	2.002(4)	Cu(1)–P(3)	2,300(2)	Cu–P1	2,46(1)
Cu1–N4	2,055(3)	Cu(1)–N(4)	2.022(4)	Cu(1)–P(4)	2,270(2)	Cu–P2	2,235(1)
						C35–C36	1,473(5)
Ángulos (°)							
N1–Cu1–N2	81,6(1)	N(1)–Cu(1)– N(2)	81.10(15)	P(1)–Cu(1)–P(2)	90,34(7)°	N1–Cu–N2	81,0(1)
N1–Cu1–N3	127,8(1)	N(1)–Cu–N(3)	132.33(16)	P(1)–Cu(1)–P(3)	120,38(8)°	P1–Cu–P2	92,92(3)
N1–Cu1–N4	115,3(1)	N(1)–Cu–N(4)	115.23(15)	P(2)–Cu(1)–P(3)	103,95(8)°	N1–Cu–P1	119,09(6)
N2–Cu1–N3	126,5(1)			P(3)–Cu(1)–P(4)	90,58(7)°	N1–Cu–P2	126,17(7)
N2–Cu1–N4	130,9(1)					N2–Cu–P1	112,22(7)
N3–Cu1–N4	80,9(1)					N2–Cu–P2	127,85(7)

Tabla 6. Resumen de ángulos entre los planos ortogonales de los complejos de Cu(I).

Complejo de Cu(I)	Número de complejo	Planos	Ángulo entre planos (°)
[Cu(dmbpy) ₂]ClO ₄	1	Cu1-N2-C7-C6-N1 Cu1-N4-C18-C19-N3	80,20
[Cu(biq) ₂]ClO ₄	2	Cu1-N1-C9-C10-N2 Cu1-N4-C27-C28-N3 Cu2-N8-C64-C63-N7 Cu2-N5-C45-C46-N6	84,79 y 82,89
{[Cu(biq) ₂]ClO ₄ -Biq}	3	Cu1-N1-C9-C10-N2 Cu1-N2-C10-C9-N1	87,28
[Cu(dcbiq)(dcbiq)]TEAH	4	Cu1-N2-C11-C1-N1 Cu1-N3-C21-C31-N4	78,69
[Cu(dppe) ₂]ClO ₄	5	Cu1-P4-C28-C27-P3 Cu1-P1-C1-C2-P2 Cu2-P6-C54-C53-P5 Cu2-P8-C80-C79-P7	71,64 y 80,43
[Cu(biq)(dppe)]ClO ₄	6	Cu1-N2-C36-C35-N1 Cu1-P1-C25-C26-P2	89,06

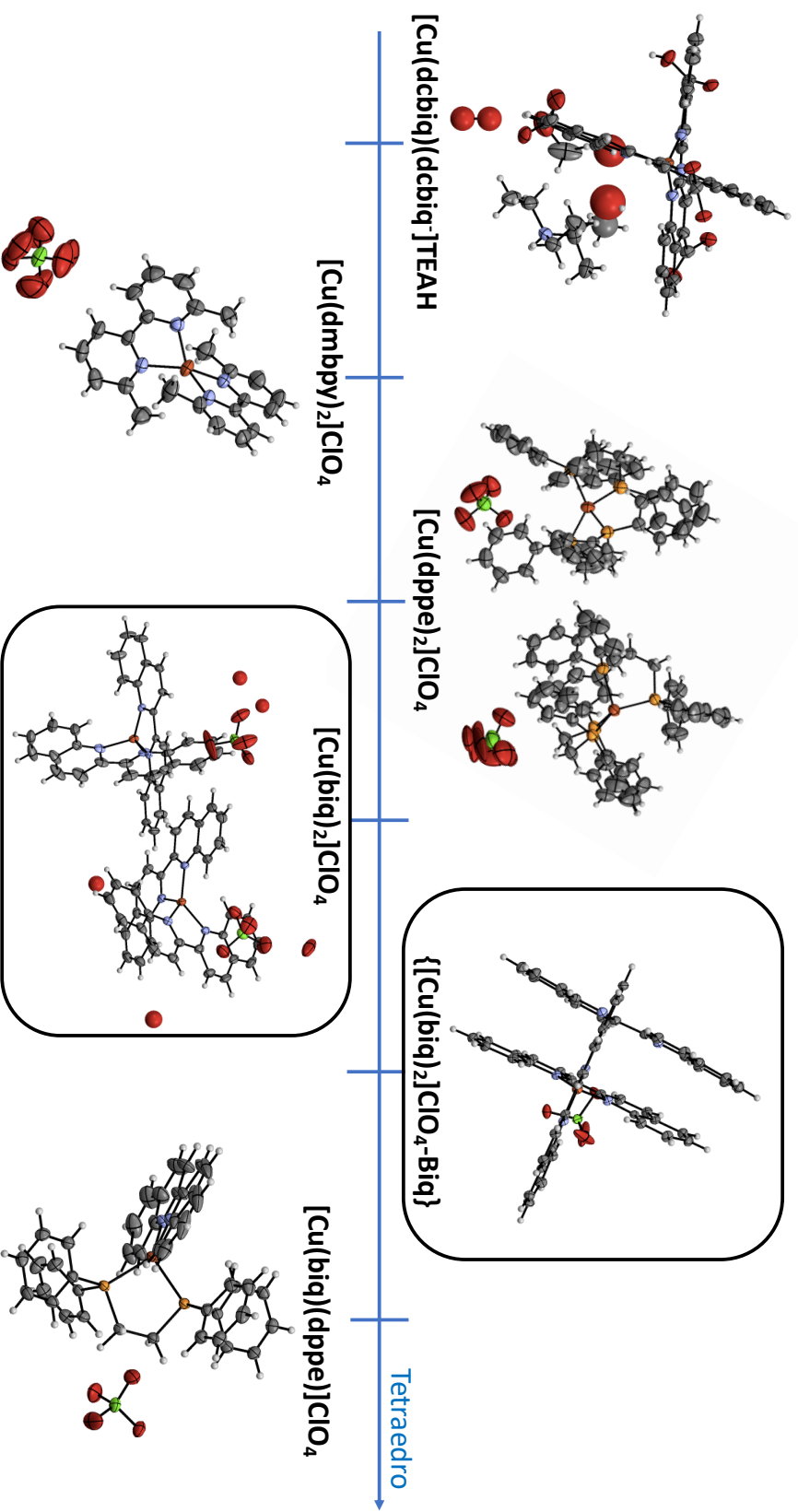


Figura 49. Orden creciente del ángulo entre los planos ortogonales formado por los ligandos coordinados alrededor del centro metálico, Cu(I). Los complejos destacados corresponden a las estructuras cristalinas obtenidas en esta tesis.

En los espectros de RMN de todos los complejos de Cu(I) a excepción de $[\text{Cu}(\text{dppe})_2]\text{ClO}_4$, se observa un fuerte impacto de las estructuras en las frecuencias de resonancia de los protones de los ligandos NN. Como ejemplo, se analiza el protón H^3 el cual corresponde al protón en la posición para respecto de los nitrógenos coordinantes. En la Figura 50, se puede observar que el complejo que presenta el menor apantallamiento del protón H^3 corresponde al complejo $[\text{Cu}(\text{dcbiq})(\text{dcbiq}^-)]\text{TEAH}$, esto se atribuye al sustituyente $-\text{COOH}$ que es un sustituyente electroatractor, por otro lado, el complejo que presenta el mayor apantallamiento corresponde al complejo $[\text{Cu}(\text{dmbpy})_2]\text{ClO}_4$.

Los compuestos en orden ascendente de apantallamiento, es decir, desde campo bajo hacia campo alto para el protón H^3 corresponden a $[\text{Cu}(\text{dcbiq})(\text{dcbiq}^-)]\text{TEAH} < [\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4 < \{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-Biq}\} < [\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4 < [\text{Cu}(\text{dmbpy})_2]\text{ClO}_4$.

Se puede observar, que el aumento de la aromaticidad de los ligandos influye en el desapantallamiento del centro metálico, por ejemplo los complejos basados en biquinolina: $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$, $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-Biq}\}$ y $[\text{Cu}(\text{dcbiq})(\text{dcbiq}^-)]\text{TEAH}$ presentan desplazamientos químicos hacia campo más bajo que el complejo basado en bipyridina, $[\text{Cu}(\text{dmbpy})_2]\text{ClO}_4$. Esta gran variabilidad en los desplazamientos químicos, muestra no solamente el efecto de la aromaticidad de los ligandos y de grupos electroattractores en los ligandos, sino de la influencia de las distorsiones de la simetría del centro metálico [80].

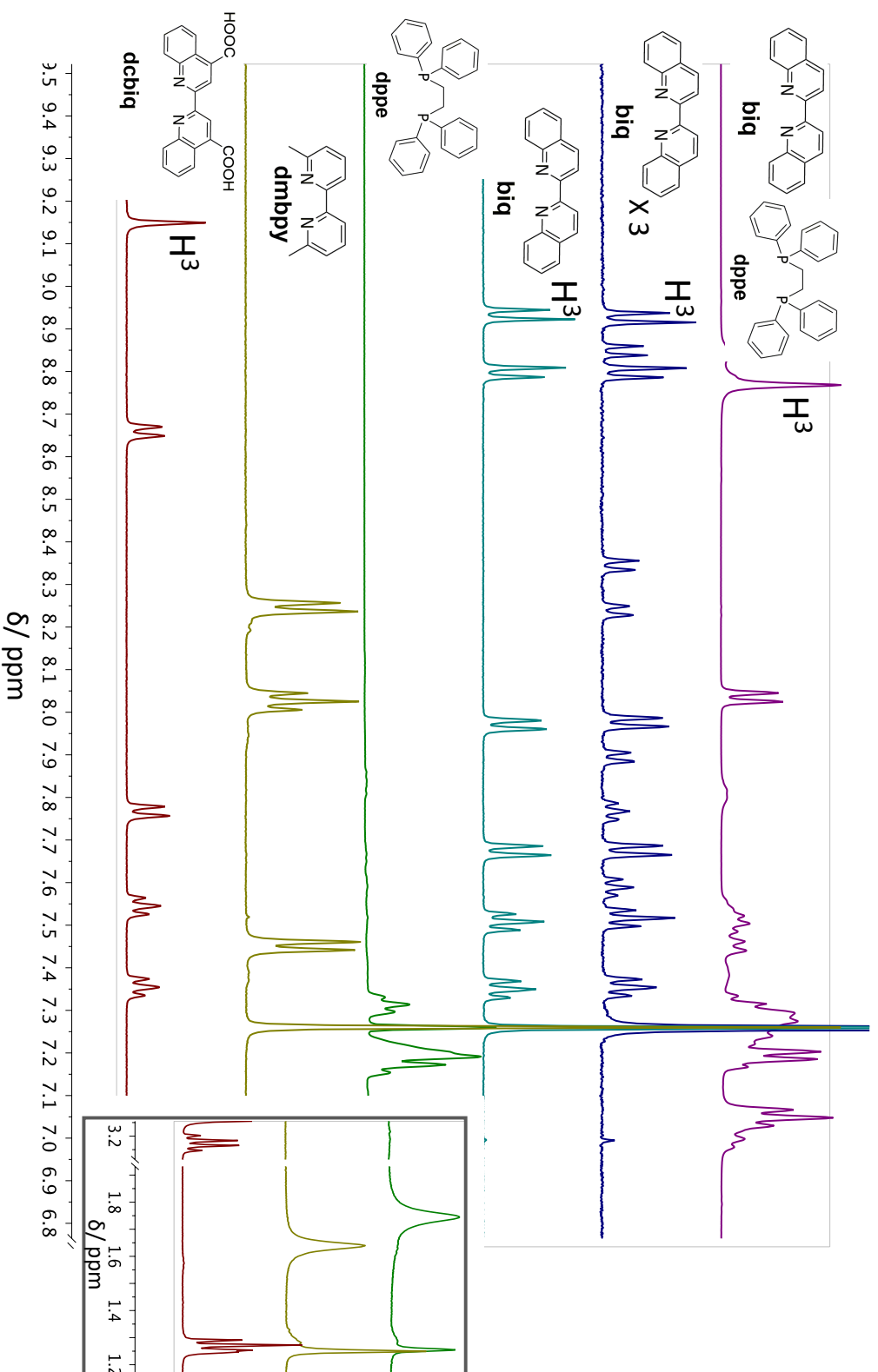


Figura 50. Espectros de RMN- ^1H comparativos para todos los complejos sintetizados.

La caracterización electroquímica de los complejos permitió concluir que las propiedades electroquímicas son altamente dependientes del disolvente estudiado, por ejemplo, cuando se utiliza un medio no coordinante como CH_2Cl_2 los complejos presentan un comportamiento predecible en forma similar a los compuestos de coordinación de otros metales de transición; pero si se estudian en un medio altamente coordinante como CH_3CN , los perfiles voltamétricos de los complejos pueden variar notoriamente. Esta observación experimental, asocia a las interacciones metal-solvente (CH_3CN) pueden llevar a algunos complejos a presentar equilibrios dinámicos en solución.

Tabla 7. Resumen de los datos electroquímicos obtenidos para los complejos de Cu(I).

Complejo de Cu(I)	Voltametría cíclica								
	Oxidación del complejo/ V; ($\text{Cu}^{1+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 1\text{e}$)					Reducción del complejo/ V; ($\text{L}^0 + 1\text{e} \rightarrow \text{L}^{1-}$), ($\text{L}^{1-} + 1\text{e} \rightarrow \text{L}^{2-}$)			
	E_{pa}	E_{pc}	$E_{1/2}$	$\Delta E_p/\text{mV}$	$D/\text{cm}^2\text{s}^{-1}$	E_{pa}	E_{pc}	$E_{1/2}$	ΔE_p
$[\text{Cu}(\text{dmbpy})_2]\text{ClO}_4$	+0,97	+0,87	+0,92 (CH_2Cl_2)	0,10	$6,64 \times 10^{-7}$	-	-	-	-
$[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$	+1,00	+0,91	+0,96 (CH_2Cl_2)	0,09	$4,67 \times 10^{-7}$	-1,10 -1,36	- 1,18 - 1,46	-1,14 -1,41	0,08 0,10
$\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$	+0,86	+0,74	+0,80 (CH_2Cl_2)	0,12	$5,45 \times 10^{-8}$	-	- 1,70	-	-
$[\text{Cu}(\text{dcbiq})(\text{dcbiq}^-)]\text{TEAH}$	+0,51	-	- (acuoso)	-	-	-	-	-	-
$[\text{Cu}(\text{dppe})_2]\text{ClO}_4$	+1,03	-	- (CH_3CN)	-	-	-0,03	-	-	-
$[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$	+1,23 +1,35	-	- (CH_2Cl_2)	-	-	-1,11	- 1,19	-	-

Se conoce que las transiciones de TCML de los complejos pueden ser moduladas con la elección de él ó los ligandos. Por ejemplo, con los datos de la tabla 8, se puede observar que para el complejo $[\text{Cu}(\text{dcbiq})(\text{dcbiq}^-)]\text{TEAH}$, la absorción en el espectro UV-Visible se desplazó hacia el rojo en comparación

con su complejo análogo no sustituido, $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$. El desplazamiento batocrómico se debe principalmente a la naturaleza atractora de electrones de los grupos $-\text{COOH}$ en la posición 4, 4' del ligando dcbiq , que disminuye la energía del orbital π^* del ligando [83]. Un desplazamiento batocrómico ocurre cuando se sustituyen ligandos con orbitales π^* de baja energía por unos de alta energía, por ejemplo, para el complejo homoléptico NN, $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ (ligando NN-orbital π^* de baja energía) sustituido por un ligando PP (orbital π^* de mayor de energía) para dar el complejo heteroleptico $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$, y luego generar un complejo homoléptico con ligandos PP, $[\text{Cu}(\text{dppe})_2]\text{ClO}_4$.

Tabla 8. Resumen de valores obtenidos mediante UV-Vis y técnicas electroquímicas de los complejos de Cu(I).

Complejo de Cu(I)	$\lambda_{\text{máx}}$ TCML/ nm
$[\text{Cu}(\text{dmbpy})_2]\text{ClO}_4$	458 (CH_2Cl_2)
$[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$	549 (CH_2Cl_2)
$\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$	549 (CH_2Cl_2)
$[\text{Cu}(\text{dcbiq})(\text{dcbiq})]\text{TEAH}$	565 (CH_3OH)
$[\text{Cu}(\text{dppe})_2]\text{ClO}_4$	409 (CH_2Cl_2)
$[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$	486 (CH_2Cl_2)

La absorción de la transferencia TCML de los complejos está acorde con el orden encontrado en RMN, es decir, los complejos que necesitan menor energía para llevar un electrón desde el orbital t_2 (Cu^{1+}) hacia el orbital π^* del ligando se encuentran mas desapantallado (desplazamiento hacia campo bajo).

PARTE II: ESTUDIOS DE EQUILIBRIO EN SOLUCIÓN E INTERACCIONES NO-COVALENTES EN LOS COMPLEJOS DE COBRE (I)

Con la caracterización en solución mediante RMN- ^1H realizada anteriormente (Parte I), fue posible concluir que los complejos $[\text{Cu}(\text{dmbpy})_2]\text{ClO}_4$, $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ y $[\text{Cu}(\text{dcbiq})(\text{dcbiq}^-)]\text{TEA-H}$ mantienen su naturaleza monometálica durante todo el tiempo de experimentación ya que no presentaron cambios estructurales en los espectros protónicos, de esta forma, son materiales que podrían ser utilizados en períodos de tiempo prologados. Todos estos complejos, tienen en común ligandos NN que son capaces de estabilizar al complejo.

Por el contrario, los complejos con el ligando dppe como $[\text{Cu}(\text{dppe})_2]\text{ClO}_4$ y $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$, mostraron cambios en las diferentes técnicas de análisis, por ejemplo, cambios en el perfil electroquímico, cambios de color para una misma solución ó cambios en los desplazamientos protónicos en RMN. Estos cambios fueron mas evidentes cuando se utilizó CH_3CN como disolvente y sugieren que algún equilibrio en solución ocurre en el tiempo de experimentación y podrían estar relacionados con la labilidad del ligando dppe.

Es preciso entonces, conocer la dinámica en solución de estos sistemas, para luego asociar de mejor manera la evidencia experimental en presencia de un sustrato por ejemplo frente a CO_2 . En esta tesis se enfocó el estudio en el complejo $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$, ya que $[\text{Cu}(\text{dppe})_2]\text{ClO}_4$ se encuentra previamente estudiado [61].

Por otra parte, la estructura cristalina del complejo $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$, revela la presencia de una tercera biquinolina que no se encuentra coordinada al metal, pero que se mantiene unida al fragmento $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ mediante enlaces no-covalentes. Este tipo de complejos no es usual, y dado la novedad del tipo de estructura obtenida, en esta tesis se decidió estudiar su estabilidad

en solución y/o los equilibrios que puede presentar, así como si esta interacción no-covalente podría causar algún efecto en las propiedades electrónicas ó electroquímicas del complejo en comparación con $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$, el cuál presenta la misma estructura central.

3.3 ESTUDIOS DE EQUILIBRIO EN SOLUCIÓN PARA COMPLEJO [Cu(biq)(dppe)]ClO₄

La solución del complejo [Cu(biq)(dppe)]ClO₄ en CD₃CN presentó un espectro de RMN-¹H diferente al reportado en CDCl₃ (ítem 3.1.7). Además, cuando una solución de [Cu(biq)(dppe)]ClO₄ fue preparada en CH₂Cl₂ se observó un cambio de coloración de la misma a medida que transcurría el tiempo de preparación (desde color naranja a color rojo). Estas observaciones experimentales fueron indicativo de que el complejo presentaba un equilibrio dinámico en solución.

Con espectroscopía UV/Vis se estudió el cambio de coloración en la solución. A una solución recién preparada en CH₂Cl₂ ($t_i = 0$), se registraron espectros sucesivos por un período de tiempo ($t_f = 2000$ s). En la Figura 51-A, se observa que la intensidad de la banda de TCML del complejo ($\lambda = 486$ nm) disminuye, a la vez que aparece una nueva banda $\lambda = \sim 555$ nm (este efecto se observa de mejor manera en CH₃Cl). Un gráfico de absorbancia vs. tiempo (inserto en Figura 51-A), muestra que ambas especies llegan a un equilibrio ($t_{eq} = 15$ min.). Por el contrario, cuando la solución fue preparada en CH₃CN, la coloración de la solución inmediatamente se torna roja y no se observan cambios espectrales en el tiempo que duró el experimento ($t_f = 2000$ s), tal como se muestra en el espectro UV-Vis (Figura 51-B), donde se observa sólo una banda ancha a $\lambda = 475$ nm, ($\Delta\lambda = 200$ nm).

En el apartado (C) de la Figura 51, se comparan los espectros UV/Vis del complejo en ambos disolventes a $t_i = 0$ s, donde se puede apreciar el gran ancho de banda de TCML para el complejo en CH₃CN donde estaría incluida la contribución de la banda a 550 nm. Con estos antecedentes se puede inferir que en disolventes coordinantes, el equilibrio químico ocurre de forma más rápida que en un disolvente no coordinante.

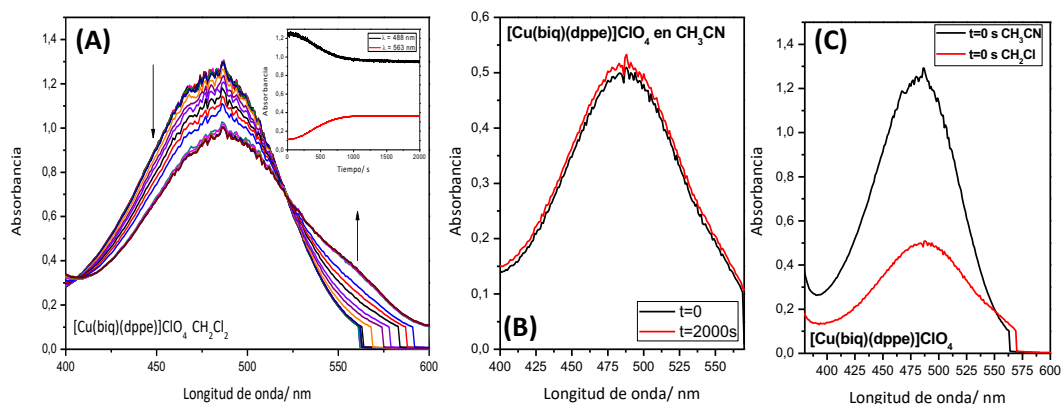
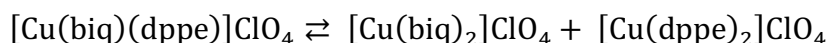
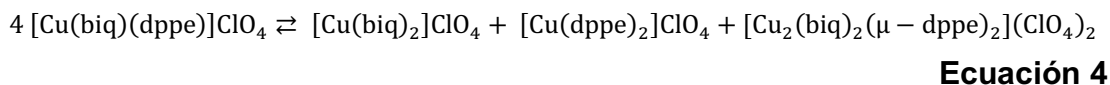
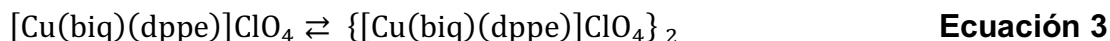


Figura 51. (A) Espectro UV-Visible del complejo $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$, $1,00 \times 10^{-4}\text{M}$ en CH_2Cl_2 , Inserto: variación de la absorbancia respecto al tiempo a 458 nm (línea negra) y a 553 nm (línea roja). (B) Espectro UV-Vis de $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$ en CH_3CN , (C) Espectro comparativo del complejo en ambos disolventes utilizados.

En bibliografía se ha establecido que complejos con ligandos lábiles como los derivados de fosfinas pueden sufrir equilibrios químicos en solución y pueden ser estudiados mediante técnicas espectroscópicas como UV/Vis y RMN [61,78,79]. Cabe destacar el trabajo realizado por Nierengarte y col. [84], donde estudian el equilibrio dinámico del complejo de Cu(I) con el ligando dppe y fenantrolina, $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$, concluyendo que el equilibrio observado corresponde a complejo heteroléptico/homoléptico. En esa misma línea, los equilibrios propuestos para $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$ son: (i) la formación las especies homolépticas derivadas de biquinolina y de bis-difenilfosfina-etano (ec. 2), (ii) un equilibrio asociativo o de autodimerización, en donde se formaría una especie de mayor nuclearidad como por ejemplo, un complejo bimetalico (ec. 3) ó (i) y (ii) mencionadas anteriormente (ec. 4).



Ecuación 2



Con espectrometría de masas, se encontró 3 fragmentos para $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$ en CH_3CN : $m/z = 574,9$; $716,8$; y $858,9$ (Figura 52). Esto confirma la existencia de, a lo menos 3 especies diferentes en solución de CH_3CN . Para $m/z = 574,9$ y $858,9$ se pueden asignar los complejos homolépticos de biq y dppe respectivamente según ec. 2., (espectros de masas para cada peak encontrado está en Anexos, Figura 80). No obstante queda la incertidumbre si $m/z = 716,8$ corresponde a $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$ ó $[\text{Cu}_2(\text{biq})_2(\mu\text{-dppe})_2](\text{ClO}_4)_2$ dado que en espectrometría de masas tendrían el mismo ión molecular y en RMN- ^1H presentarían desplazamientos químicos muy similares.

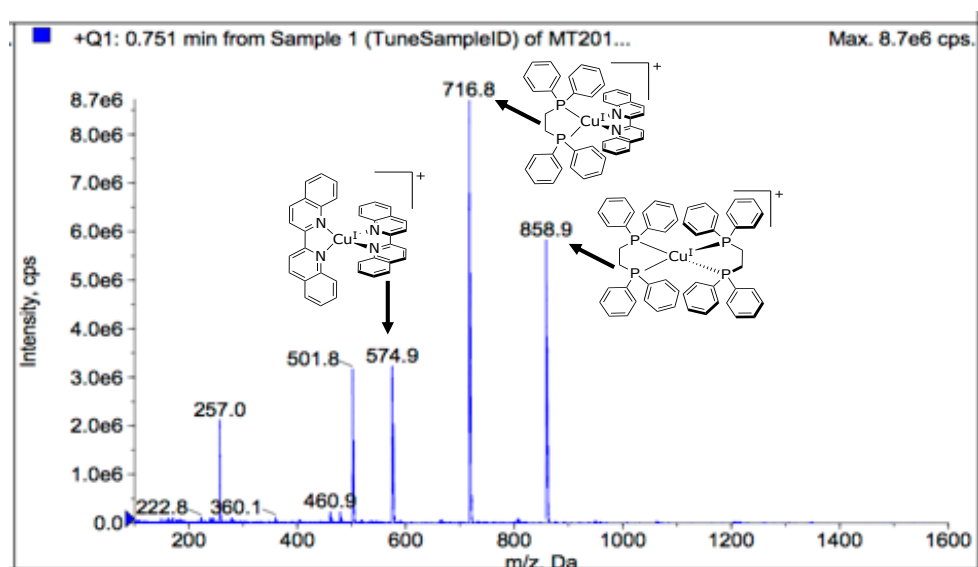


Figura 52. Espectro de masas para el complejo $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$ en CH_3CN .

Con medidas de RMN- ^1H y COSY a baja temperatura en CH_3CN se resolvió de mejor manera las señales protónicas permitiendo identificar a los complejos heteroléptico y homolépticos. En la Figura 53, se muestra los espectros de RMN- ^1H comparativos de todas las especies mencionadas anteriormente.

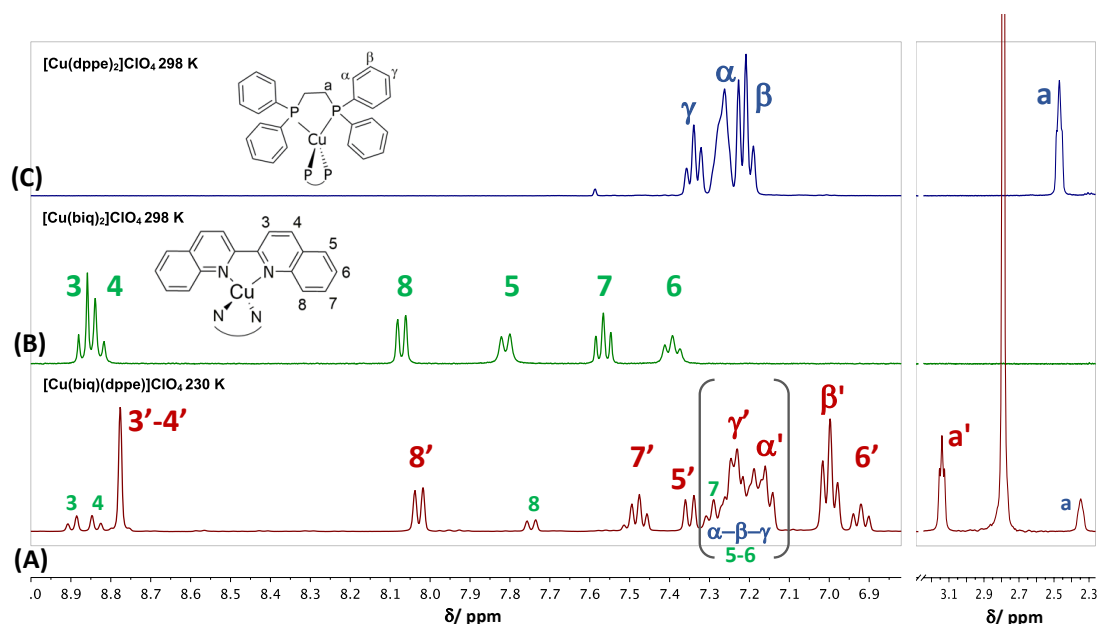


Figura 53. Espectros RMN- ^1H comparativos del complejo (A) $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$ a 230 K con (B) $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ a 298K y (C) $[\text{Cu}(\text{dppe})_2]\text{ClO}_4$ a 298K en CD_3CN .

En la Figura 54, se muestran los espectros de fósforo comparativos de $[\text{Cu}(\text{dppe})_2]\text{ClO}_4$ con $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$ donde se concluye que la señal mas intensa de fósforo corresponde al complejo $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$, y que la señal menos intensa a $[\text{Cu}(\text{dppe})_2]\text{ClO}_4$. Como la relación de integración para ^{31}P fue de 1:0,33 se puede asumir que el complejo $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$ se encuentra al menos en un 75% en CH_3CN .

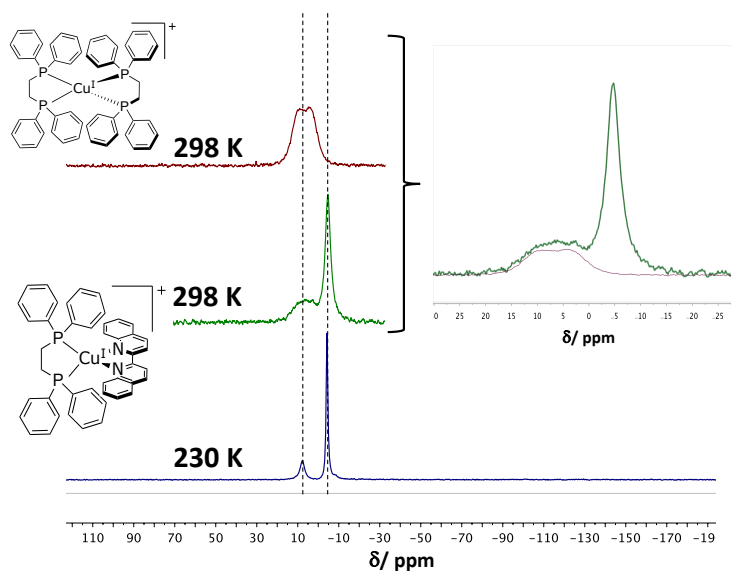


Figura 54. Espectro de RMN- ^{31}P para el complejo $[\text{Cu}(\text{dppe})_2]\text{ClO}_4$ a 298K (línea roja), y para el complejo $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$ a 298K (línea verde) y 230 K (línea azul). Inserto: comparación de ^{31}P para $[\text{Cu}(\text{dppe})_2]\text{ClO}_4$ y $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$ a 298K. Solvente: CD_3CN .

Cabe mencionar que la existencia de un complejo bimetalico no puede ser descartada. No obstante, los hechos experimentales (ver *PARTE III* de éste capítulo) y lo consultado en bibliografía, direccionan hacia que en CH_3CN el complejo $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$ presenta un equilibrio con las respectivas especies homolépticas (Figura 55).

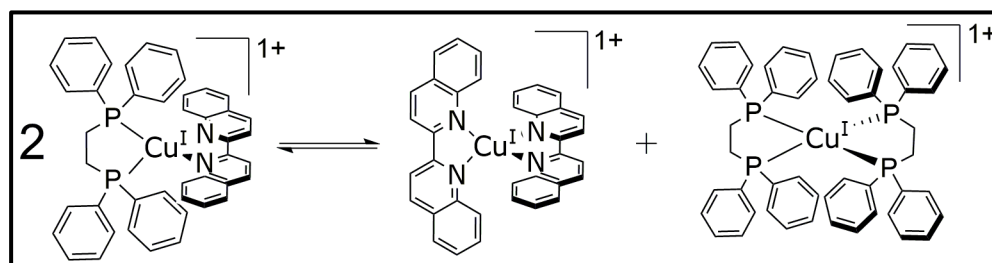


Figura 55. Equilibrio propuesto para equilibrio dinámico en CH_3CN del complejo $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$.

3.4 ESTUDIOS DE EQUILIBRIO EN SOLUCIÓN E INTERACCIONES NO-COVALENTES PARA LOS COMPLEJOS $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ y $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$

3.4.1 Estudio en estado sólido – Difracción de Rayos X

La primera diferencia que se observó al comparar las estructuras cristalinas de $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ y $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$ (Figura 23 y Figura 27) fue el valor de τ -4, siendo $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$ de una geometría más tetraédrica que $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ (0,73 vs 0,71 y 0,68). Se puede inferir que en $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$, la biquinolina adicional (biq') influye notoriamente en la disposición de los ligandos coordinados (biq) y también sobre la disposición de los átomos propios del ligando, ya que ambos fragmentos quinolínicos de biq se vuelven coplanares, lo que debería reflejarse en una mayor conjugación del ligando (ver ángulos periplanares en Anexos, Tabla 13).

3.4.2 Estudio en solución – RMN 1D y 2D

Dada la gran similitud en los espectros de RMN- ^1H en CDCl_3 de $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$, $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ y biquinolina (A, B y C respectivamente en la Figura 56), se podría asumir que la interacción no-covalente en $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$ es interrumpida en solución. Sin embargo, es posible observar ligeras diferencias en los desplazamientos químicos de biq. En $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$, los protones de biq están desplazados a campo alto respecto a los protones de biq en $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ (Figura 56 y Anexos Tabla 12). Este efecto es posible sólo si la biquinolina no coordinada (biq') genera un efecto electrónico sobre los protones de biq en $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$.

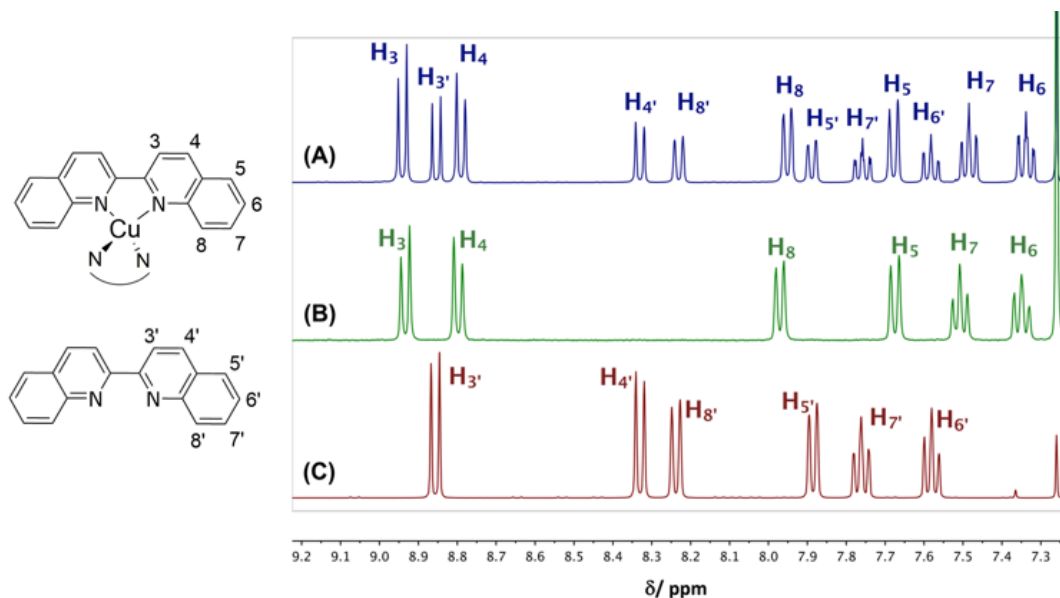


Figura 56. Nomenclatura protónica y espectro RMN- ^1H de (A) Complejo $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$ $3,5 \times 10^{-3}$ M, (B) Complejo $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ $5,0 \times 10^{-5}$ M y (C) ligando biquinolina en CDCl_3 a 300 K.

También se encontraron interacciones NOESY que refuerzan la hipótesis de que $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}$ corresponde a un aducto supramolecular en solución (ver Figura 31). Además se observó que una solución de $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ con presencia de pequeños excesos de biquinolina, genera $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$ (Figura 57). Estas dos evidencias experimentales, sustentan que $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$ tiene un alto grado de permanencia en solución, atribuible a las interacciones $\pi\text{-}\pi$ stacking, tal cómo se observó con difracción de Rayos X, y además indicaría un alto valor para la constante de asociación del complejo (K_a).

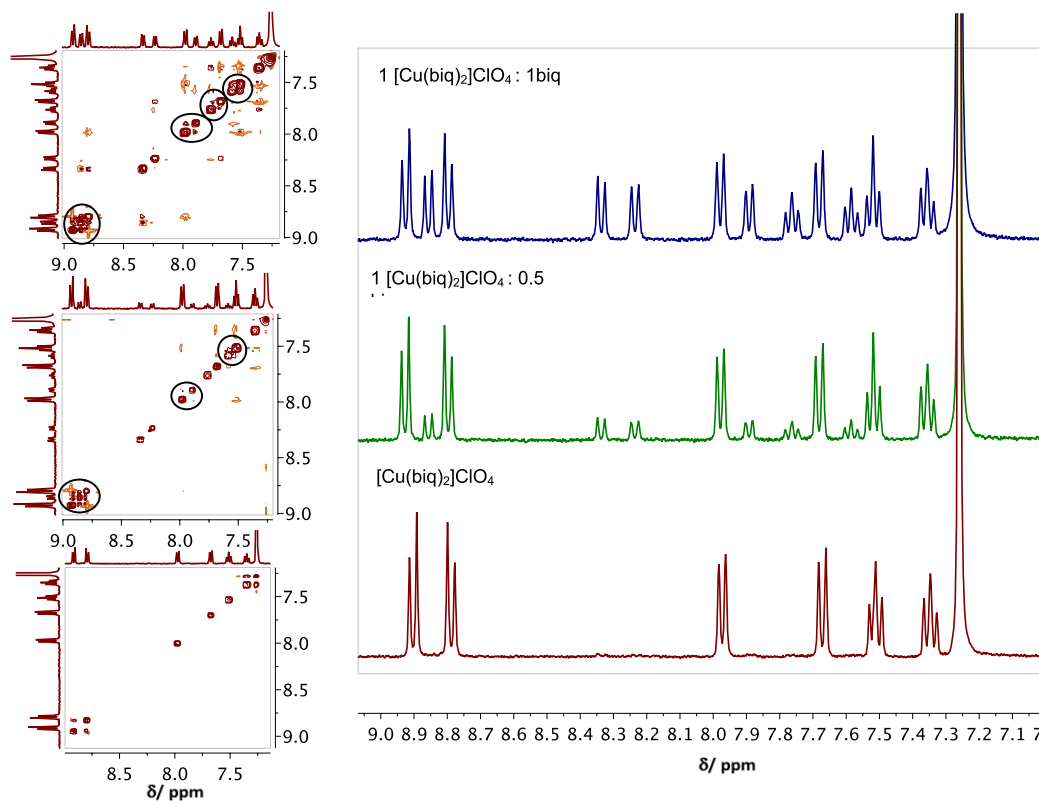
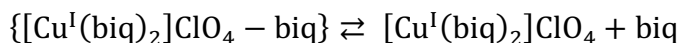


Figura 57. Espectro RMN- ^1H de $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ y titulación con diferentes cantidades de biquinolina en CD_3Cl . Inserto: Espectro NOESY para cada espectro protónico mostrado.

Con el fin de calcular un valor de constante de disociación del complejo $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$, K_d , se realizó un experimento RMN- ^1H dependiente de la concentración. Se prepararon 9 soluciones del complejo en CDCl_3 , de concentraciones desde 10^{-3} a 10^{-5} M. Como se observa en la Figura 58, el espectro protónico muestra ligeros cambios en los desplazamientos químicos. La ausencia de cambios notorios en el espectro de RMN, tiene relación con que $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$ presenta un gran valor de K_a , cuyo equilibrio disociativo (ecuación 5) podría observarse sólo a concentraciones muy diluidas, sin embargo, dado la baja sensibilidad de la técnica de RMN para ese

valor de concentración no se pudo determinar una constante de disociación (K_d).



Ecuación 5

Al graficar $\Delta\delta$ vs concentración de $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4 - \text{biq}\}$, se observada una tendencia que sugiere que el complejo tiende a formar ensambles de mayor asociación [85] (Anexos, Figura 82). También se realizó RMN- ^1H dependiente de la temperatura, donde no se observaron cambios en los desplazamientos químicos del complejo (Anexos, Figura 83-A), por lo que el cálculo de K_D no fue exitoso.

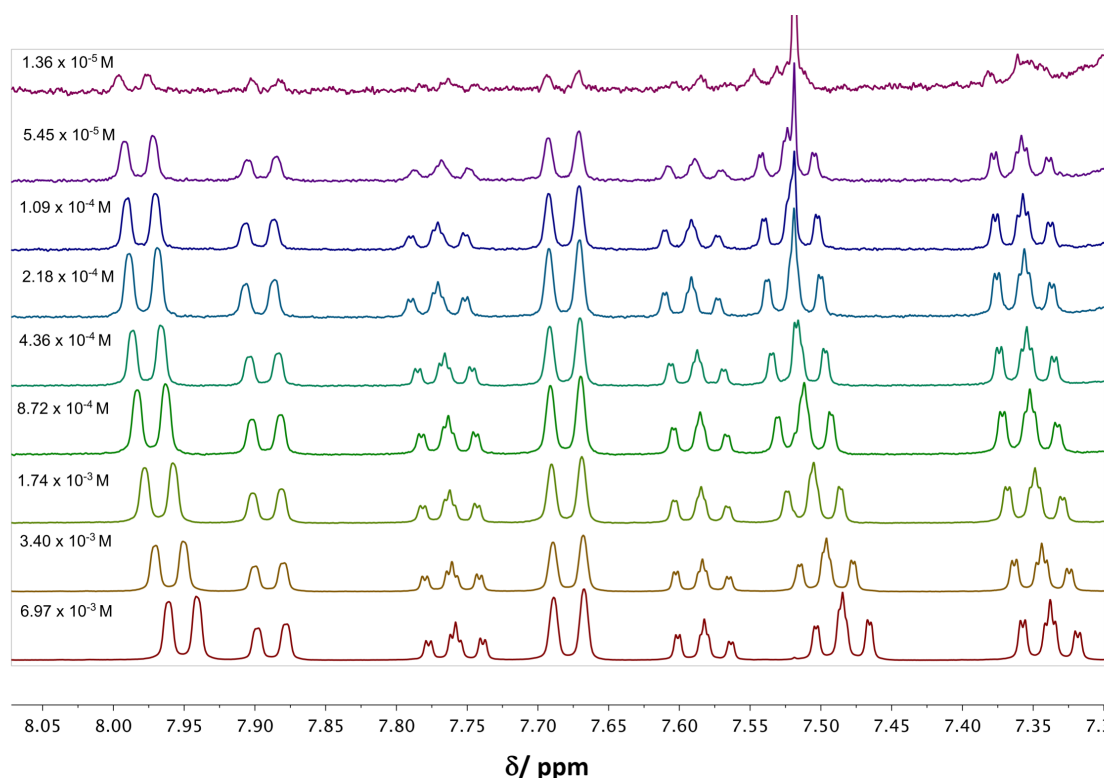
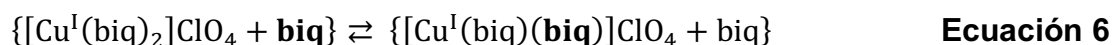


Figura 58. Espectro de RMN- ^1H dependiente de la concentración del complejo $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4 - \text{biq}\}$ desde $6,97 \times 10^{-3} \text{ M}$ hasta $5,45 \times 10^{-5} \text{ M}$ en CDCl_3 a 300 K.

El espectro protónico de $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$ en CD_3CN , a diferencia de lo observado en CD_3Cl , muestra 6 señales: 8,85 (H^3 , d); 8,68 (H^4 , d); 8,04 (H^8 , d); 7,94 (H^5 , d); 7,59 (H^7 , t) y 7,54 ppm (H^6). Dentro de las cuales, H^4 , H^5 y H^6 son muy anchas. Esta observación muestra que las 3 biquinolinas presentes en $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$ son químicamente equivalentes y el ancho de señal sugiere la presencia de reacción de intercambio en una velocidad cercana al tiempo de medida del espectrómetro como se propone en la ecuación 6. Con el aumento de la temperatura, se resuelven de mejor manera las señales anchas, dado que se incrementa la velocidad de intercambio (Anexos, Figura 83-B). Cabe mencionar, que esta reacción de intercambio no fue observada en el complejo $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\}$ cuando fue estudiado en el tiempo (Anexos, Figura 84).



3.4.3 Estudio en solución - Propiedades electroquímicas

Los coeficientes de difusión (D) para las especies $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$ y $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ fueron calculados en CH_2Cl_2 , donde $D_{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4} > D_{\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}}$, (ver Figura 43 y 44). Esto indica que el complejo supramolecular difunde a una velocidad más lenta que el complejo $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$. Lo que es coherente con que $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$ permanece en solución como un aducto supramolecular, esto ocurre aún en un medio altamente iónico, como las condiciones experimentales de VC (en TBAClO_4 0,1M) las que no serían capaces de interrumpir dichas interacciones no-covalentes.

Además, cómo se mencionó anteriormente los perfiles electroquímicos de ambos complejos son dependientes del solvente:

❖ Estudio en CH₂Cl₂: [Cu(biq)₂]ClO₄ presenta 3 procesos redox (ítem 3.2.2), mientras que {[Cu(biq)₂]ClO₄-biq} la interacción no-covalente pareciera interrumpir el proceso de reducción ya que se observa sólo una reducción irreversible (ítem 3.2.3). Se observa además, que la oxidación Cu(II)/Cu(I) en {[Cu(biq)₂]ClO₄-biq} ocurre a un menor valor de potencial que en [Cu(biq)₂]ClO₄ ($E_{1/2}$ {[Cu(biq)₂]ClO₄-biq} < $E_{1/2}$ [Cu(biq)₂]ClO₄). Esta desestabilización del HOMO, puede ser explicada por un incremento en la distorsión tetraédrica del complejo [39,84,86,87], y que se atribuye al efecto generado por las interacciones π - π stacking. Esto difiere a lo encontrado en estado sólido, pero es posible asumir que la distorsión es aumentada en solución [87,88].

❖ Estudio en CH₃CN: En el perfil voltamétrico del complejo {[Cu(biq)₂]ClO₄-biq} en CH₃CN (Figura 59-A), se puede observar el proceso Cu(II)/Cu(I) a $E_{1/2}$ = +0,79 V, el cuál presenta un valor similar a [Cu(biq)₂]ClO₄ en CH₃CN (ver discusión posterior). También se observan dos procesos de reducción irreversibles a E_{pc} = -1,28 V y E_{pc} = -1,73 V. Estos resultados darían cuenta que la biquinolina extra pareciera evitar los procesos de demetalación observados en [Cu(biq)₂]ClO₄ (ver discusión posterior).

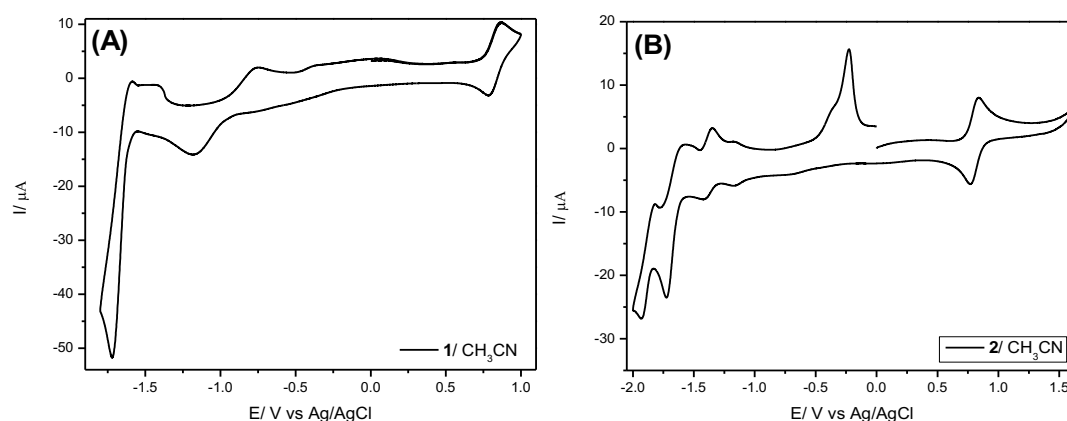
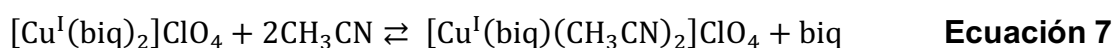
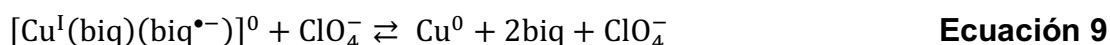
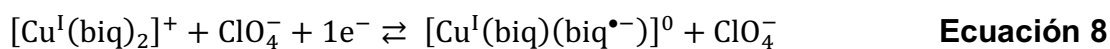


Figura 59. Voltamograma cíclico de: (A) {[Cu(biq)₂]ClO₄-biq} y (B) [Cu(biq)₂]ClO₄ a 100 mV/s en acetonitrilo.

El complejo $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ (Figura 59-B), muestra múltiples procesos redox: los mismos 3 procesos descritos para CH_2Cl_2 además de un proceso de reducción adicional y un proceso anódico de stripping. Obtener una adecuada interpretación de este perfil voltamétrico es dificultosa, sin embargo, la evidencia experimental sugiere que en CH_3CN existe un equilibrio químico con un complejo heteroléptico intermediario, $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$, formado por interacción con el solvente en bajas concentraciones como se propone en la ecuación 7.



Para el equilibrio propuesto anteriormente, la especie reducida, $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{biq}^{\bullet-})]^\circ$, puede presentar un reordenamiento de carga y como resultado la presencia del stripping anódico observado en el voltamograma. Este comportamiento se proponen en las ecuaciones 8 y 9. Esta hipótesis fue verificada con experimentos de espectroelectroquímica IR (ver discusión posterior), donde se observaron cambios vibracionales a $\nu/\text{cm}^{-1} = 1600$, asignados a C-C o C-N sugiriendo la existencia de la especie intermediaria.



3.4.4 Estudio en solución – UV/Visible

Considerando que mediante las técnicas de RMN y VC se estableció que el complejo $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$ permanece como un aducto supramolecular en solución de CH_2Cl_2 , y que dependiendo del medio (disolvente no coordinante o coordinante) presenta diferencias en algunas propiedades electroquímicas respecto al complejo $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$. Se utilizó espectroscopía UV-Visible para

evaluar el efecto de las interacciones no-covalentes sobre las propiedades electrónicas del complejo. Para ello se utilizaron condiciones similares a las utilizadas en voltametría cíclica, es decir, CH_2Cl_2 ó CH_3CN como disolvente, y se agregó electrolito soporte a la solución.

En el espectro UV-Vis para ambos complejos se observa una banda ancha alrededor de los 550 nm asociada a TCML, por lo que no es posible evidenciar si existe algún efecto de las interacciones no covalentes en las transiciones electrónicas de $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$. Con un gráfico de absorbancia vs concentración en los dos medios estudiados se observa un comportamiento lineal siendo sugerente de sólo una especie absorbente (Figura 60), se puede inferir que el coeficiente de extinción molar para $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$ podría ser ligeramente mayor que para $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$, no obstante no pudo ser exactamente calculado.

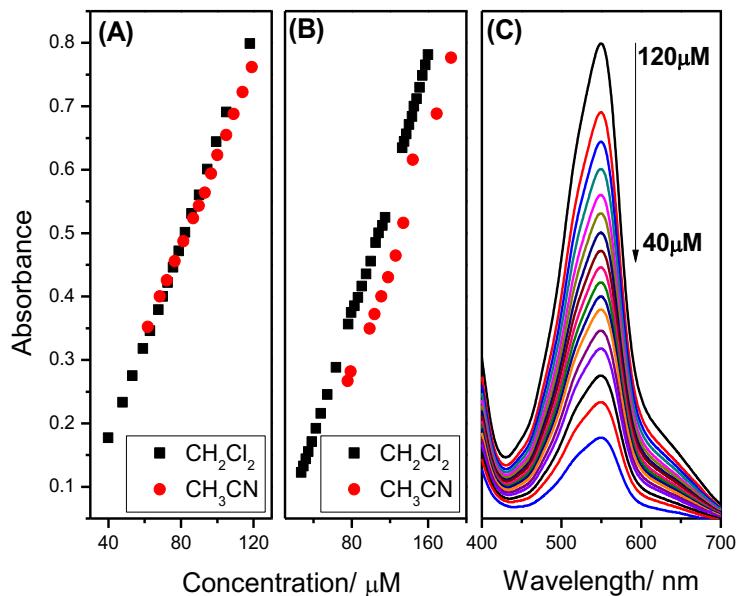


Figura 60. Gráficos de absorbancia vs concentración para un rango similar de concentraciones en CH_2Cl_2 (línea negra) y en CH_3CN (línea roja) para: (A) $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$ y (B) $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$. (C) Espectro UV-Vis de $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$ en CH_2Cl_2 en soluciones desde 40 a 120 μM.

CONCLUSIÓN PARTE II:

El complejo $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$ en solución de acetonitrilo, presentó un equilibrio con las especies homolépticas derivadas de biq y dppe: $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ y $[\text{Cu}(\text{dppe})_2]\text{ClO}_4$. La técnica de resonancia magnética nuclear (RMN- ^1H) fue de utilidad para la elucidación de estas especies, y con la integración de las señales de RMN- ^{31}P fue posible establecer una relación aproximada para $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4:[\text{Cu}(\text{dppe})_2]\text{ClO}_4$ de 1: 0,33. Esto daría cuenta de un valor bajo para la constante de disociación de $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$.

El complejo $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-Biq}$ en estado sólido presentó interacciones no covalentes de tipo apilamiento $\pi\text{-}\pi$. Se estudió su estabilidad en solución y las propiedades observadas se compararon con las propiedades de $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$. Se observó que el comportamiento de ambos complejos, en solución son dependientes del disolvente, por ejemplo, para el complejo $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-Biq}\}$ en CDCl_3 existe una disociación a muy baja concentración mientras que en CD_3CN ocurre un equilibrio de intercambio por una combinación de solvólisis y ligación [89–95]. Se observó que el potencial de oxidación y de reducción para $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$ varió en comparación con el de $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ en CH_2Cl_2 , lo que evidencia cambios de energía del HOMO y del LUMO en $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$. Todos estos cambios observados respecto a $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ son atribuidos a la interacción no-covalente presente en $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$, y a diferencia de $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$, se observa que la interacción no-covalente evitó la demetalación en $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$ cuando se somete a un potencial eléctrico.

PARTE III: REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA, FOTOQUÍMICA Y FOTOELECTROQUÍMICA DE CO₂ CON LOS COMPLEJOS DE COBRE (I)

3.5 REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DE CO₂

Los complejos $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ y $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$ se estudiaron por voltametría cíclica desde OCP hacia potenciales negativos en presencia de N₂ y CO₂ en CH₃CN. En ambos voltamogramas, fue posible observar un aumento de la corriente en el perfil de los complejos en presencia de CO₂ en potenciales cercanos a $E_{\text{pc}} = -1.44 \text{ V}$ vs Ag/AgCl (Figura 61). Este efecto en la corriente significa que la reducción de CO₂ está siendo catalizada [96,97].

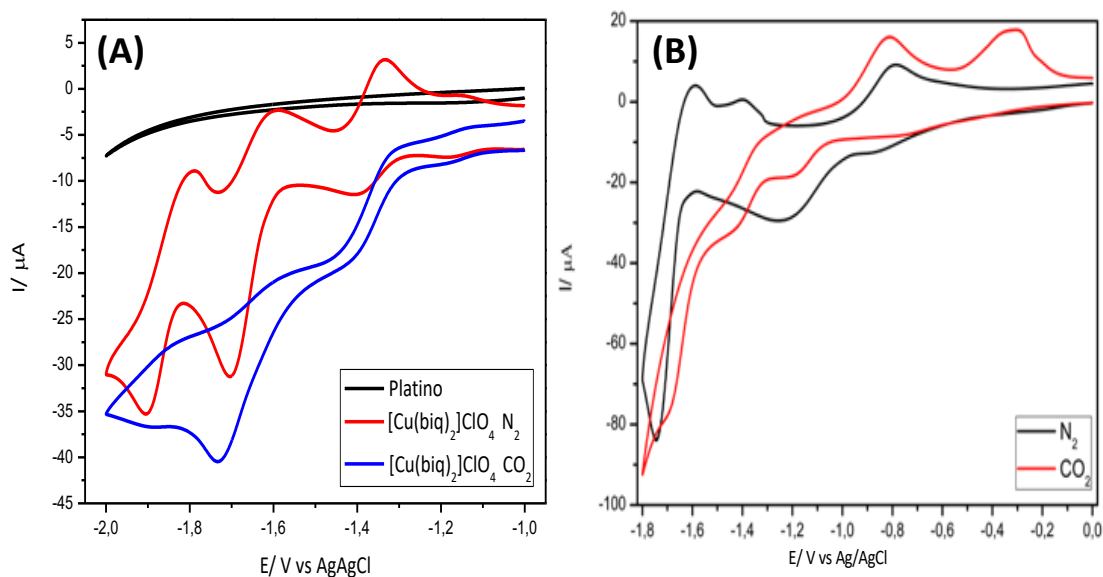


Figura 61. Voltametría cíclica de (A) $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ y (B) $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$ en ausencia y presencia de CO₂. Condiciones: CH₃CN saturado con CO₂, [Complejo] = $1,00 \times 10^{-4} \text{ M}$ con TBAClO₄ 0,10 M.

Utilizando estos complejos como electrocatalizadores, se realizaron las electrólisis de CO₂ a un potencial fijo de $E_{\text{elec.}} = -1,50 \text{ V}$ vs Ag/AgCl en CH₃CN

anhidro por un tiempo de 3 horas. Durante el experimento, para $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$, se observaron cambios de color en la solución de trabajo resultando una solución incolora, y se observó un recubrimiento rojizo sobre la superficie del electrodo de trabajo (ver discusión posterior). Cabe mencionar que inmediatamente después de finalizar la aplicación de potencial a la solución de trabajo (incolora), se observa que la solución nuevamente se torna coloreada (Anexos, Figura 86). A diferencia de $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$, en el experimento con el complejo $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$ no se observaron cambios en la solución de trabajo.

En el análisis por cromatografía gaseosa de los gases generados en la celda, así como los gases generados por la solución de catolito (mediante head space), no se identificaron productos de reacción para la electrólisis con el complejo $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$. Para el complejo $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$ se detectó MeOH. Esto fue corroborado además con GC-MS. (Anexos, Figura 87).

3.6 REDUCCIÓN FOTOQUÍMICA DE CO_2

En la reducción fotoquímica de CO_2 se utilizaron los complejos $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ y $[\text{Cu}(\text{bpy})_2]\text{ClO}_4$ en CH_3CN como disolvente y TEA como electrón donador. Como se observó en la caracterización UV-Vis (Tabla 8), estos complejos absorben a $\lambda = 550$ y 450 nm respectivamente correspondiendo al máximo de absorción para la TCML. La longitud de onda con que fueron irradiadas los complejos corresponden a la máxima potencia de la lámpara utilizada, $\lambda_{\text{irrad.}} = 549$ nm y 449 nm respectivamente. Ambos complejos se utilizaron de dos formas: (i) como sensibilizador y catalizador (S/Cat) y (ii) como catalizador (cat) tal como se explicó en la Figura 5 y cómo se muestra a modo de ejemplo para el complejo $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ (Figura 62).

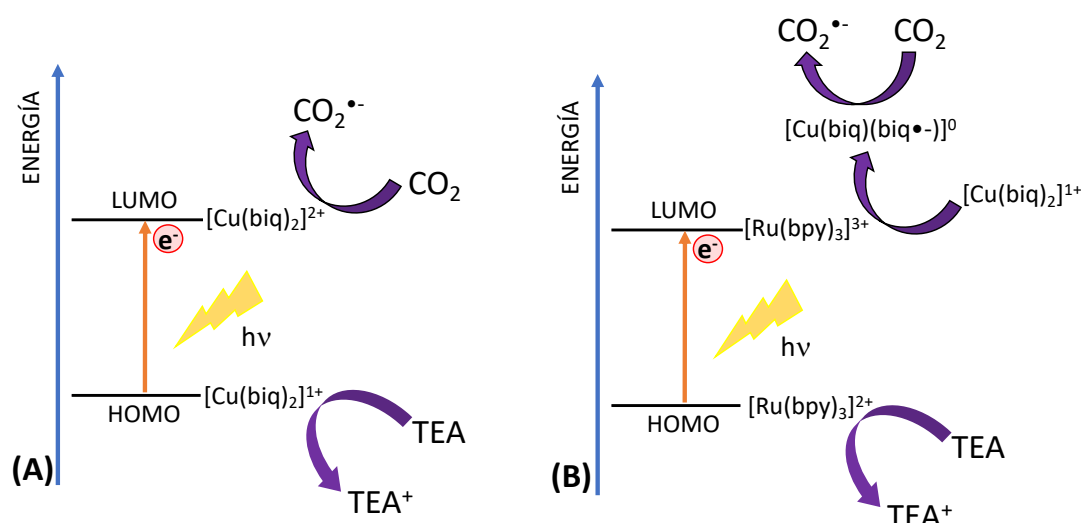


Figura 62. Diagrama propuesto para la reducción fotoquímica de CO₂ con el complejo [Cu(biq)₂]ClO₄: (A) como sensibilizador y catalizador (S/Cat) y (B) sólo como catalizador (cat).

Estudios de UV-Visible a la solución de trabajo con [Cu(biq)₂]ClO₄ previo a la fotólisis de CO₂ mostró un aumento en la intensidad de la banda de TCML cuando la solución fue saturada con CO₂. Esta evidencia experimental, sugiere la formación de un aducto entre el complejo y CO₂. Cabe mencionar que este efecto en la absorbancia ocurre sólo al complejo, ya que estudios realizados al ligando en presencia CO₂ no presenta cambios. A diferencia de [Cu(biq)₂]ClO₄, en las medidas con el complejo [Cu(bpy)₂]ClO₄ no se observaron cambios al saturar con CO₂.

Luego de realizar las fotólisis correspondientes, t_{irrad}=1 - 2 h., se analizaron los gases generados en la celda mediante GC con detector TCD y la solución fotolizada mediante LC-MS. En el experimento con el complejo [Cu(biq)₂]ClO₄, no se detectaron productos gaseosos, con LC-MS se encontró un peak de MS(+)= 185,1082 y MS(-)= 401,8852. El aducto positivo, correspondería a un fragmento de biq con TEA (Anexos, Figura 88). El fragmento negativo podría

corresponder a derivados de ClO_4^- . En el experimento con el complejo $[\text{Cu}(\text{bpy})_2]\text{ClO}_4$ no se encontraron productos de reacción.

También se realizó la reducción fotoquímica de CO_2 utilizando los complejos de Cu(I) sólo como catalizador y como sensibilizador se utilizó $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ cuyas transiciones electrónicas son a $\lambda = 450 \text{ nm}$ (asociado a una banda de TCML), $\lambda = 287$ y 245 nm (asociadas a bandas intraligando). En estos experimentos, también llamadas reacciones de transferencia electrónica, se utilizó TEA, TEA/ H_2O y TEOH como especies donadoras de electrones con un tiempo de fotólisis de $t_{\text{irrad}} = 2 \text{ h.}$, la longitud de onda de irradiación para $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \times 4 \text{ H}_2\text{O}$ fue $\lambda_{\text{irrad}} = 449 \text{ nm}$ (máxima potencia de la lámpara) en CH_3CN . En el análisis por GC con detector TCD, no se encontraron productos de reacción gaseosos. Mediante LC-MS se encontraron fragmentos que indicarían una posible inserción de CO_2 en la estructura de $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ (Anexos, Figuras 89-91), esto daría cuenta el porqué no se encuentran productos de reacción gaseosos u de otro tipo, ya que el CO_2 estaría inserta en el complejo de Cu(I).

3.7 ESTUDIOS DEL MECANISMO DE REACCIÓN DE LA REDUCCIÓN DE CO₂ CON LOS COMPLEJOS [Cu(biq)₂]ClO₄ y [Cu(biq)(dppe)]ClO₄

3.7.1 Catalizador [Cu(biq)₂]ClO₄

Con la discusión previa sobre los equilibrios químicos en solución que puede presentar [Cu(biq)₂]ClO₄ en un disolvente coordinante (3.4.3 Estudio en solución - Propiedades electroquímicas), además de los fenómenos observados durante la electrólisis de CO₂ como (i) los cambios de color en la solución, (ii) la observación del aumento de la absorbancia del complejo en presencia de CO₂ ó (iii) la formación de un aducto encontrado en la fotólisis de CO₂ mediante reacción de transferencia electrónica, es posible suponer que el catalizador presenta dos tipos de cambios: a OCP y durante la electrólisis.

Se utilizó la técnica de espectro electroquímica UV-Visible (UV/VIS-SEC) para estudiar cambios en las bandas de absorción del complejo, cuando se aplica un potencial eléctrico tanto en N₂ como CO₂. En N₂ se observó que al oxidar el complejo ($E_{\text{electrólisis}} = +1,0 \text{ V vs Pt}$) la banda de TCML ($\lambda = 550 \text{ nm}$) presenta una disminución de la absorbancia en el espectro UV-Vis, lo que concuerda con la oxidación de Cu(I) a Cu(II), debido a que los complejos de Cu(II) no presentan bandas de TCML, sólo bandas d-d que son de baja intensidad y cercano hacia el rojo. Al revertir el proceso, es decir, reducir Cu(II) a Cu(I) se observó la aparición de la banda de TCML asociado a Cu(I). Con estos resultados se puede concluir que el proceso Cu(II)/Cu(I) es químicamente y electroquímicamente reversible.

Cuando el complejo se reduce en N₂ a $E_{\text{electrólisis}} = -1,4 \text{ V vs Pt}$, se observa que la banda de TCML disminuye en intensidad y a su vez, la absorbancia de la banda $\pi\pi^*$ aumenta. Este cambio no llega a un punto final, sino que se mantiene constante. Durante este proceso, se observaron cambios de color

en la solución de igual manera que se observaron durante la electrólisis. Esta evidencia experimental sustenta la hipótesis obtenida en la caracterización electroquímica $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ (ítem 3.2.2): la existencia de un complejo reducido (pequeña banda TCML) en equilibrio con Cu^0 (recubrimiento de electrodo) y biquinolina (mayor intensidad de las bandas $\pi\pi^*$). Al dejar de aplicar el potencial, la solución de trabajo vuelve a su condición original (Figura 63).

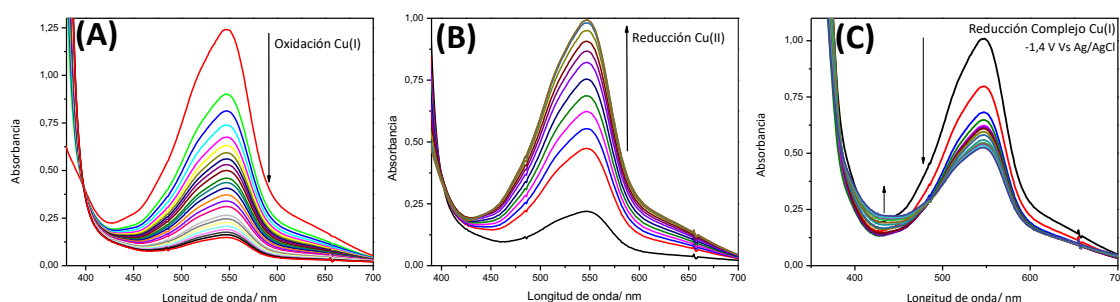


Figura 63. Espectroelectroquímica UV-Vis para $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ ($1,04 \times 10^{-3} \text{ M}$ en CH_3CN). (A) Oxidación del complejo a +1.0 V, (B) Reversibilidad de la banda TCML, (C) Reducción del complejo a -1,4 V vs Pt.

El mismo experimento de UV/VIS-SEC se realizó en presencia de CO_2 . La primera observación es que a OCP la intensidad de la banda de TCML aumenta. Cuando el complejo se reduce en CO_2 a $E_{\text{electrólisis}} = -1,4 \text{ V vs Pt}$, se observaron los mismos cambios en las intensidades de la banda TCML y $\pi\pi^*$, pero además se observó un desplazamiento hipsocrómico de la banda TCML. Finalmente, al dejar de aplicar el potencial, nuevamente la solución se colorea, indicando la formación de un complejo. Estos resultados permiten aseverar que al aplicar un potencial eléctrico, ocurre de igual forma que N_2 , pero esta vez con el complejo formando un aducto con CO_2 . Luego, a OCP el complejo

que se forma presentaría CO_2 en su estructura y por ello el máximo de absorción se corre hacia el azul, ($\lambda = 495 \text{ nm}$), (Figura 64).

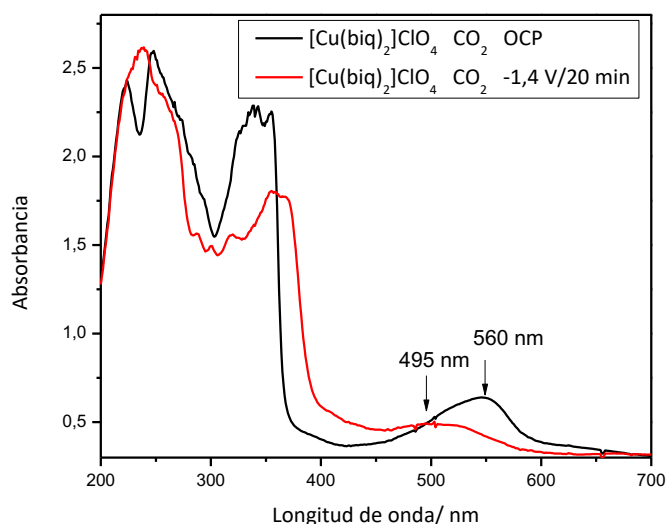


Figura 64. Comparación de espectros UV-Vis de $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ ($1,00 \times 10^{-4} \text{ M}$) saturado con CO_2 a OCP (negro) y luego de electrólisis a $-1,4 \text{ V}$ (rojo). Solvente: CH_3CN .

Se realizó también, espectro electroquímica infrarroja (IR-SEC) para estudiar posibles cambios en las vibraciones IR en los enlaces del complejo cuando se aplica un potencial eléctrico tanto en ambiente de N_2 como CO_2 (Figura 65). En N_2/OCP se observó una disminución de la intensidad de vibración en las bandas a 1633 cm^{-1} y 1681 cm^{-1} . Esto sugiere que un enlace C-C ó C-N en el complejo estaría siendo perturbada cuando el complejo es disuelto en acetonitrilo. El mismo efecto se obtuvo al reducir al complejo ($E_{\text{electrólisis}} = -1,4 \text{ V}$ vs Pt).

IR-SEC en CO₂/OCP muestra un aumento de intensidad (absorbancia positiva en el espectro IR) en la banda a 1633 cm⁻¹. Esto sugiere que en ambiente de CO₂, se evitaría el rompimiento del complejo (por la formación de aducto). Cuando se aplica un potencial para provocar la reducción del complejo (E_{electrólisis} = -1,4 V vs Pt) la banda a 1633 cm⁻¹ presenta una gran disminución de la intensidad de vibración, sugiriendo que podría ser un rompimiento de enlace en concordancia con lo observado en UV/VIS-SEC, donde el complejo presenta un reordenamiento de carga.

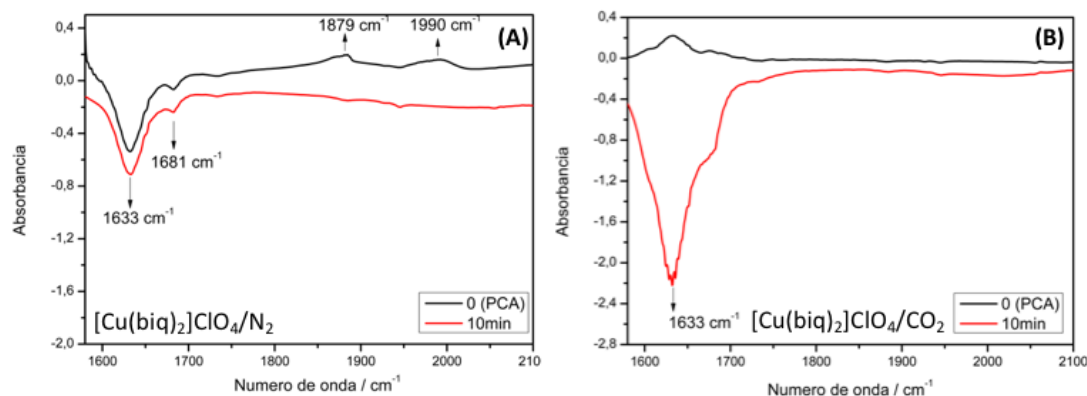


Figura 65. Espectroelectroquímica IR de [Cu(biq)₂]ClO₄ (1,00 x 10⁻⁴ M) en CD₃CN. (A) en ausencia y presencia de N₂ a OCP (PCA) (línea negra) y luego de 10 min. de electrólisis (-1,4 V vs Pt) (línea roja). (B) en ausencia y presencia de CO₂ a OCP (línea negra) y luego de 10 min. de electrólisis (-1,4 V vs Pt) (línea roja).

Toda la evidencia experimental obtenida, permiten proponer la dinámica en solución para $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ en atmósfera de N_2 y de CO_2 en un disolvente coordinante, a continuación en la Figura 66.

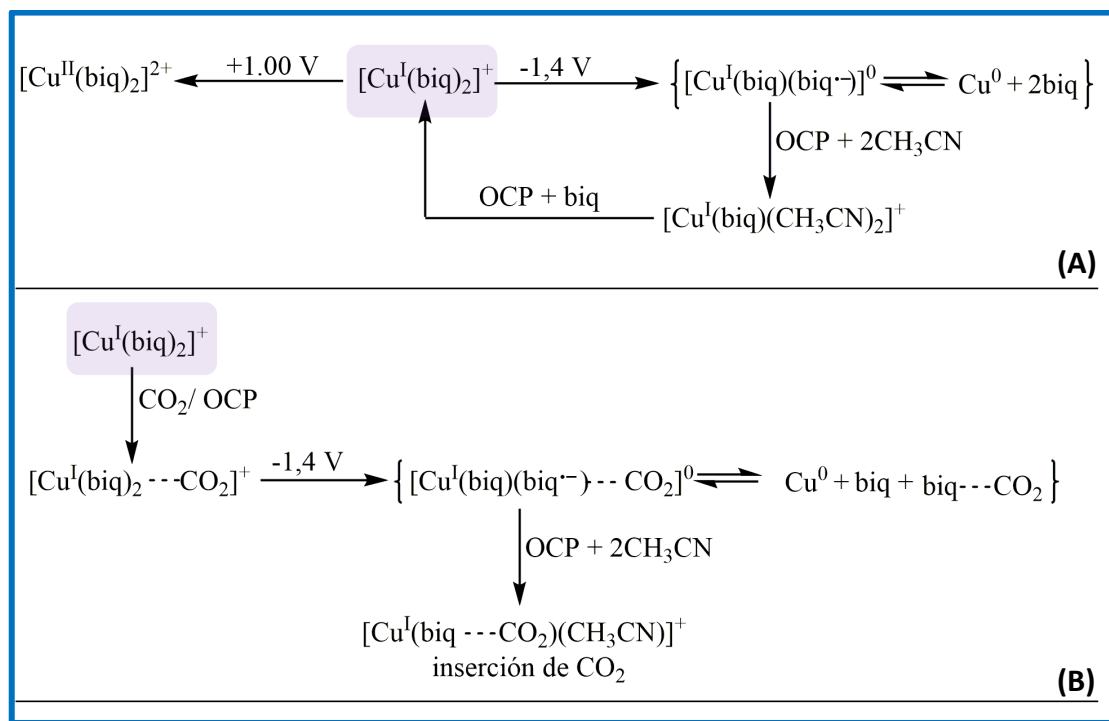


Figura 66. Mecanismo de reacción propuesto para el complejo $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ en (A) ambiente de N_2 y (B) de CO_2 .

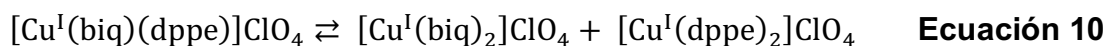
Para la reducción de CO_2 , este tipo de reacciones adicionales tales como, inserción o adición de CO_2 , desproporciónación reductiva de CO_2 a CO , formación de complejos con enlaces M-CO y M-OCHO , han sido reportadas previamente [98]. Proponer un mecanismo fotoquímico es dificultoso ya que deben ser considerados diversos procesos adicionales, tales como la cinética y mecanismo de la reacción de reducción de CO_2 , los factores que controlan el proceso fotoquímico y catalítico incluyendo la fotoexcitación y desactivación

del sensibilizador, transferencia de carga y transferencia de energía, interacción con CO₂, regeneración del catalizador, entre otros [98].

Para [Cu(biq)₂]ClO₄ con estudios de Flash Photolysis, se intentó medir alguno de estos parámetros, sin embargo estos procesos demostraron ser más rápidos que el detector disponible, el cuál correspondía a micro-segundo. Sin embargo, se puede concluir que la transferencia electrónica entre [Cu(biq)₂]ClO₄ y [Ru(bpy)₃]Cl₂ x 4H₂O ocurre de forma positiva confirmado por la formación del aducto. Recientemente, Poater y col., han publicado un estudio teórico de diferentes complejos con metales de transición para la formación de aductos de CO₂ en el enlace Metal-C, y concluyen que el Cu(I) fue el mejor fijador de CO₂, con una barrera energética de 20,8 kcal mol⁻¹ [99].

3.7.2 Catalizador [Cu(biq)(dppe)]ClO₄

Para proponer un mecanismo de reacción de este sistema, se debe considerar en primera instancia el equilibrio químico discutido previamente para el complejo [Cu(biq)(dppe)]ClO₄ (3.3 Estudios de equilibrio en solución para complejo [Cu(biq)(dppe)]ClO₄). Se debe identificar cuál de las especies en equilibrio (ec. 10) corresponde a la especie activa que genera CH₃OH.



El complejo [Cu(biq)₂]ClO₄ fue estudiado previamente y éste ocasionaría una reacción paralela de inserción de CO₂. Para la evaluación de [Cu(dppe)₂]ClO₄ frente a CO₂, se debió sintetizar y caracterizar al complejo (ver ítem 3.1.6 y 3.2.5). Con experimentos de LSV y VC en atmósfera saturada de N₂ y CO₂ en CH₃CN se estudió la actividad electroquímica frente a CO₂, donde no se

observaron cambios respecto a la corriente, por lo que podría considerarse que $[\text{Cu}(\text{dppe})_2]\text{ClO}_4$ no es activo frente a CO_2 (Figura 67).

Con el estudio de cada una de las especies en el equilibrio para $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$ en CH_3CN , se propone que el complejo activo frente a CO_2 correspondería al complejo heteroléptico $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$ y según lo observado mediante RMN el porcentaje que se encuentra disociado es bajo, permaneciendo al menos en un 75%. En la Figura 68, se esquematiza un mecanismo propuesto para la dinámica en solución de $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$ en ambiente de N_2 y de CO_2 .

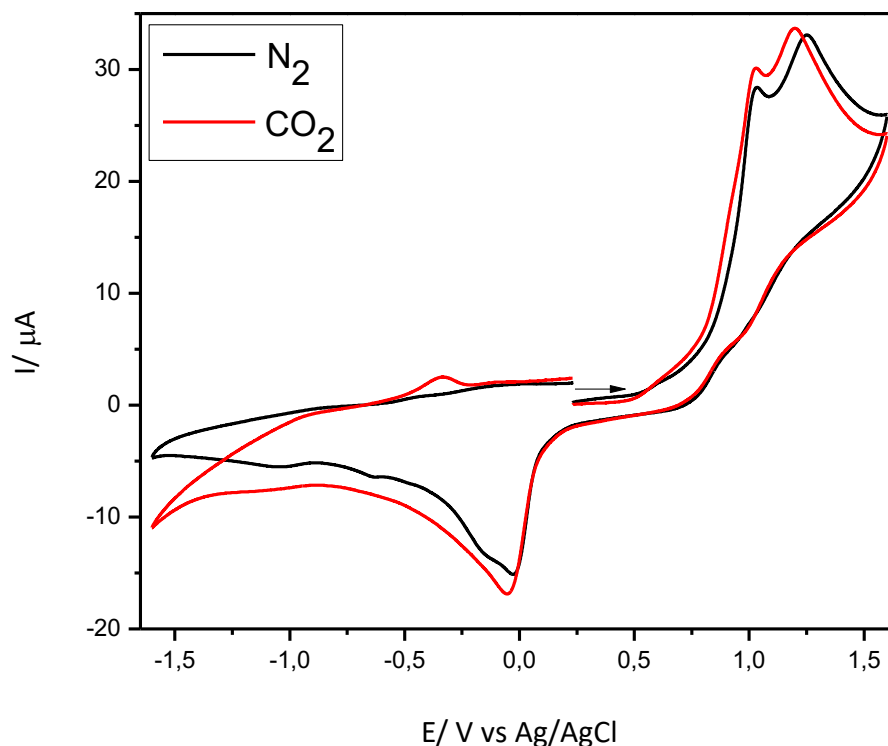


Figura 67. Voltametría cíclica de $[\text{Cu}(\text{dppe})_2]\text{ClO}_4$ en atmósfera saturada con N_2 (línea negra) y CO_2 (línea roja). Condiciones: CH_3CN , complejo $1,00 \times 10^{-4}$ M con TBAClO_4 0,10 M.

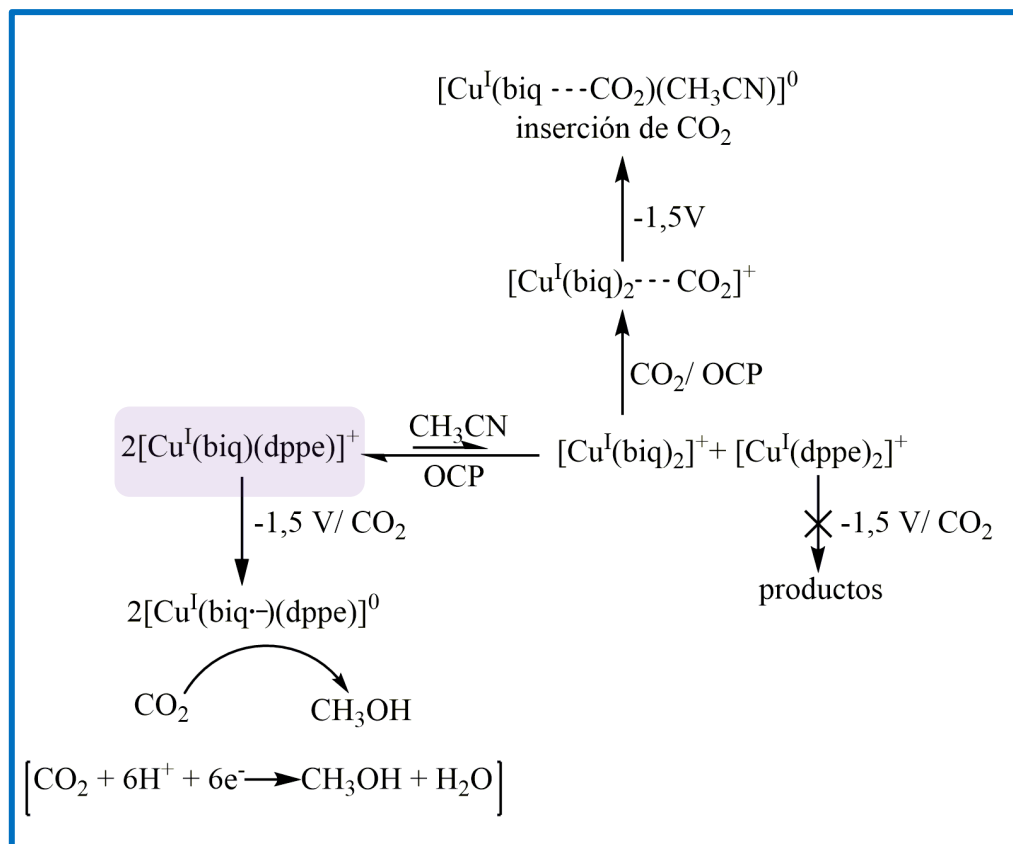


Figura 68. Mecanismo de reacción propuesto para el complejo $[Cu(biq)_2]ClO_4$ en ambiente de N_2 y de CO_2 .

En bibliografía, se ha propuesto que el principal producto de reacción de CO_2 en solventes orgánicos corresponde a monóxido de carbono (CO) y al ión oxalato ($C_2O_4^{2-}$) [21]. Para la obtención de metanol, los mecanismos de reacción reportados, indican necesariamente una fuente donadora de protones al medio, cómo el agua [14, 100-101]. Dado que el CH_3CN utilizado para esta electrólisis fue secado mediante técnicas de laboratorio, podría considerarse que contenía la cantidad suficiente para generar una cantidad pequeña de producto. En el complejo $[Cu(biq)(dppe)]ClO_4$, el ligando PP es más lábil que el ligando NN, por lo que podría ser que uno o los dos átomo de

fósforo sea el responsable de generar el sitio activo para el CO₂. En la Figura 69, se muestran los diversos modos de activación para el centro metálico [5].

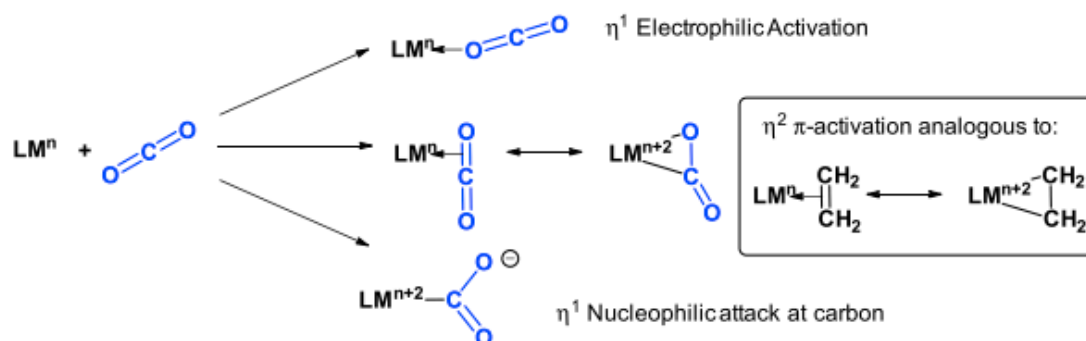


Figura 69. Posibles modos de activación de CO₂ por complejos de metales de transición [5].

3.8 REDUCCIÓN FOTOELECTROQUÍMICA DE CO₂ CON UN MATERIAL HÍBRIDO SEMICONDUCTOR/COMPLEJO DE Cu(I)

3.8.1 Elaboración de FTO/TiO₂/Cu(I)

Se utilizó un vidrio conductor, FTO, el cuál se cubrió con TiO₂, según descrito en metodología. A este sistema se denominó FTO/TiO₂. El área geométrica modificada fue de 1,00 cm², en donde el área sin modificar, se utiliza como contacto eléctrico. El complejo [Cu(dcbiq)(dcbiq⁻)]TEAH fue utilizado como molécula sensibilizadora, debido a la absorción en el rango visible que presenta ($\lambda = 565$ nm) y a los sustituyentes ácidos carboxílicos (-COOH) que posee el ligando dcbiq, con los cuáles se espera ocurra (i) una unión simple, mediante fisisorción mediante puentes de hidrógeno ó (ii) una unión covalente mediante una coordinación mono o bidentada del grupo carboxilato (COO⁻) hacia TiO₂ [102,103]. La modificación de FTO/TiO₂ con el complejo de Cu(I), se realizó según lo descrito en metodología, dando origen al material híbrido que se utilizará en la reducción de CO₂, FTO/TiO₂/Cu(I), Figura70.

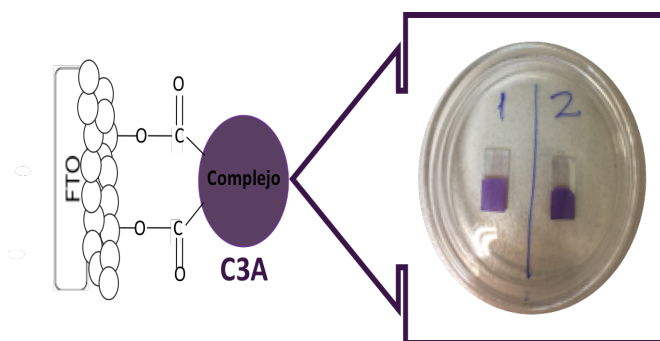


Figura 70. (A) Esquema representativo del material híbrido FTO/TiO₂/Cu(I) e imagen de los electrodos preparados.

El electrodo FTO/TiO₂/Cu(I) obtenido muestra estabilidad al aire y a disolventes orgánicos como CH₃CN. FTO/TiO₂/Cu(I) fue caracterizado mediante técnicas espectroscópicas y electroquímicas. La cantidad de complejo de Cu(I) adsorbida sobre TiO₂ fue calculada mediante dos formas: La primera, por medición de la absorbancia de la solución 1,00 mM del complejo utilizada para modificar FTO/TiO₂ antes y después de la modificación. Sin embargo, la cantidad adsorbida es baja, por lo que no es posible observar cambios en el espectro UV/Vis (Anexos, Figura 93-A). La segunda forma, consistió en replicar lo realizado por el grupo de Cameron y col. [69], donde el electrodo modificado se desorbe, dejando el electrodo inmerso en una solución de KOH 1,00 M por un tiempo de 45 minutos. De esta forma, el complejo es descompuesto resultando una solución incolora de ligando dcbiq. Mediante UV-Visible a la solución y aplicando la ley de Lambert Beer, es posible obtener la cantidad de ligando en solución ($\lambda_{\text{abs/dcbiq}} = 332 \text{ nm}$; $\epsilon_{\text{dcbiq}} = 26100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) y de esta forma, la cantidad de complejo (sabiendo que la relación en moles de dcbiq a complejo Cu(I) es 2:1). La cantidad de complejo de Cu(I) obtenida para los electrodos fue de $\Gamma = 2,22 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2$, (Anexos, Figura 93-B).

3.8.2 Caracterización de FTO/TiO₂/Cu(I)

Mediante Microscopía electrónica de barrido (SEM), se caracterizó FTO, FTO/TiO₂ y FTO/TiO₂/Cu(I) morfológicamente (FTO se encuentra en Anexos, Figura 94). Para FTO/TiO₂, se puede observar que el recubrimiento con TiO₂ es homogéneo (Figura 71-A). Cuando se sumerge FTO/TiO₂ en la solución de complejo de cobre (I), la superficie adopta el color del complejo, dando indicios de una modificación satisfactoria. Mediante un corte transversal al electrodo, se midió el grosor de la capa compuesta por TiO₂/Cu(I), siendo de 16,70 μm (Figura 71-B).

Con un análisis de EDS sobre la superficie de FTO/TiO₂/Cu(I) se pudo identificar a los diferentes elementos presentes en esta. En la Figura 72, se muestran dos gráficos de análisis de EDS, donde A corresponde a FTO/TiO₂ y B a FTO/TiO₂/Cu(I). En B, se puede confirmar la presencia de Cu, N y C los cuáles provienen del complejo de Cu(I). Los cuáles no se encuentran presentes en FTO/TiO₂ (A). Con este mismo análisis, fue posible generar un mapeo de la superficie y evidenciar cómo se encuentran los átomos dispuestos en la superficie, en la Figura 71-C, se muestra en específico para cobre donde se observa una distribución homogénea. Un mapeo por cada elemento presente en FTO/TiO₂ y FTO/TiO₂/Cu(I) se encuentran en Anexos (Figura 95 y 96 respectivamente).

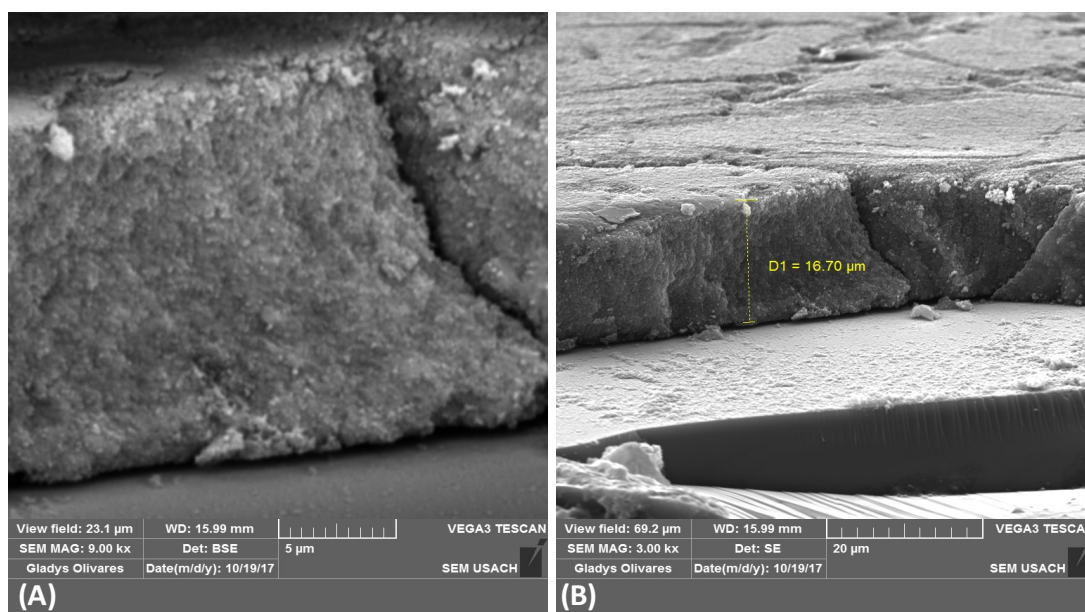


Figura 71. Imágenes SEM de corte transversal para FTO/TiO₂/Cu(I).

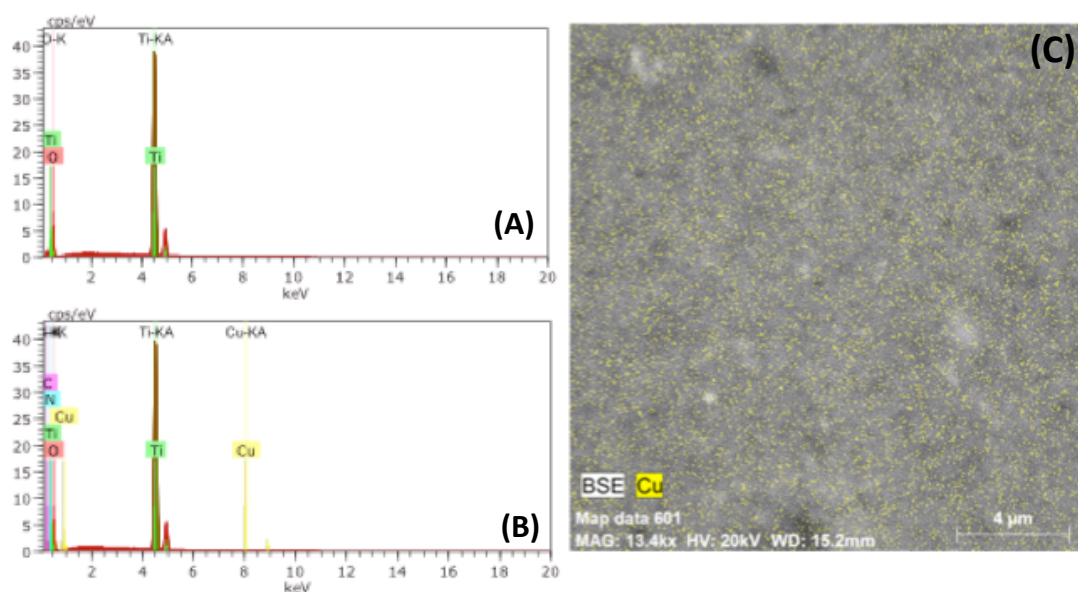


Figura 72. Análisis de EDS de (A) FTO/TiO₂ y (B) FTO/TiO₂/Cu(I), (C) Mapeo para Cu en FTO/TiO₂/Cu(I).

Con espectroscopía Raman se caracterizó la superficie de FTO/TiO₂/Cu(I) y se comparó con el espectro Raman de FTO/TiO₂ y el complejo cristalino por separado. En el espectro Raman de FTO/TiO₂/Cu(I) es posible diferenciar dos zonas: entre 100 y 700 cm⁻¹ vibraciones atribuidas al TiO₂ y entre 800 y 1800 cm⁻¹ vibraciones atribuidas al complejo de Cu(I). En la Figura 73-A, se observan las vibraciones esperadas para la anatasa [104] en FTO/TiO₂ (espectro color negro), ν/cm^{-1} : 139,9 (E_g), 194,3 (E_g), 395,9 (B₁), 482,7(A_{1g}), 513,8 (B₁) 638,3 (E_g) las cuáles sólo algunas de ellas presentan cambios pequeños en la intensidad de vibración cuando se modifican con el complejo de Cu(I), (espectro color rojo), ν/cm^{-1} : 140,1 (E_g), 191,2 (E_g), 516,7 (B₁) y 636,5 (E_g). También se observó que las vibraciones en FTO/TiO₂ a 139,9 (E_g) y 482,7(A_{1g}) cm⁻¹ disminuyen en intensidad cuando están con Cu(I), medidos a una misma intensidad del láser.

Al comparar las vibraciones del complejo de Cu(I) cristalino con las vibraciones del complejo sobre el semiconductor, FTO/TiO₂/Cu(I), se observan cambios significativos en su energía y en su intensidad (Figura 73-B, espectro superior e inferior respectivamente), lo que indicaría que la naturaleza química del complejo cambia cuando éste se adsorbe sobre TiO₂. En el complejo libre, se observan a 1338, 1380, 1459 cm⁻¹ las vibraciones asignadas a C-C, a 1541 y 1597 cm⁻¹ las vibraciones asignadas a C-N de *dcbiq* y a 1238 cm⁻¹ es posible identificar a la vibración simétrica del grupo COO⁻. Al comparar con FTO/TiO₂/Cu(I), se observa que las vibraciones asociadas a C-N se desplazan a menores frecuencias (1524 y 1587 cm⁻¹ respectivamente), también se observa una coalescencia a 1363 cm⁻¹ que correspondería a las señales C-C (1338, 1380 cm⁻¹ en el complejo libre). También es posible observar que la banda asignada a COO⁻, se resuelven de mejor manera sobre el semiconductor (1203 y 1235 cm⁻¹ respectivamente). En el complejo libre se encuentran vibraciones a 788, 1095 y 1110 cm⁻¹ que no han sido posible asignar de forma exacta, no obstante, también presenta cambios vibracionales, cuando se adsorbe sobre TiO₂. Finalmente, en FTO/TiO₂/Cu(I) es posible distinguir dos nuevos enlaces a 1625 y 1748 cm⁻¹ que pueden ser atribuidos a enlaces éster.

Todos estos cambios vibracionales indican que la modificación con Cu(I) ha ocurrido satisfactoriamente e indicarían que la modificación de Cu(I) sobre TiO₂ es mediante quimisorción. Las diferentes formas de enlace se muestran en Anexos, Figura 97.

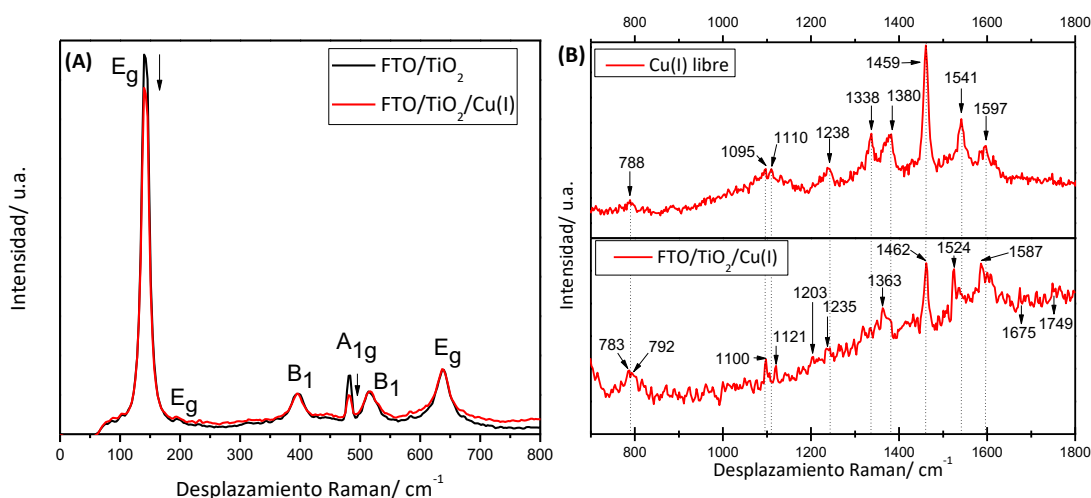


Figura 73. (A) Comparación de espectros Raman de FTO/TiO₂ (color negro) y FTO/TiO₂/Cu(I) (color rojo) en la zona de frecuencias asociadas a TiO₂, (B) Comparación de espectros Raman de complejo de Cu(I) cristalino o libre (espectro superior) y FTO/TiO₂/Cu(I) (espectro inferior).

Se realizó un experimento de voltametría de pulso diferencial a FTO/TiO₂/Cu(I) en CH₃CN (Anexos, Figura 98), donde se identificó el proceso de oxidación del complejo a $E_{pa} = +0,60$ V; $E_{pc} = +0,12$ V. Estos datos están en acorde con el único reporte encontrado en literatura para el complejo adsorbido sobre TiO₂ [69]. Por otra parte, se puede observar que el valor de los potenciales del complejo de Cu(I) en FTO/TiO₂/Cu(I) se desplazan hacia valores más positivos respecto al complejo libre en solución (ver ítem 3.2.4. de Caracterización Electroquímica). Esto daría cuenta de que el complejo sufre un reordenamiento estructural cuando es adsorbido sobre el semiconductor, optando por una geometría más tetraédrica respecto a su geometría en solución. Estos cambios, están en línea con los cambios de frecuencia observados con espectroscopía Raman.

Para evaluar si el material híbrido FTO/TiO₂/Cu(I) funciona satisfactoriamente produciendo corriente mediante la absorción de luz por parte de

[Cu(dcbiq)(dcbiq⁻)]TEAH. Se realizó un cronoamperograma corriente-tiempo, el cuál consistió en medir la corriente producida por el electrodo de trabajo, FTO/TiO₂/Cu(I), en presencia y ausencia de luz en períodos de tiempo (t) en atmósfera de N₂. En la Figura 74, se muestra el cronoamperograma para el electrodo de trabajo, medidos en ciclos de 20 segundos, por un tiempo de 10 minutos a OCP. Se puede observar que bajo oscuridad no se observan cambios en el valor de corriente, sin embargo, en presencia de luz blanca, se observa un aumento en el valor de corriente (línea azul). Este efecto, daría cuenta de que el complejo de Cu(I) absorbe luz blanca generando una especie excitada (Cu²⁺) la que luego inyecta el electrón en la banda de conducción del TiO₂ generando un flujo de electrones. Se puede observar que el valor de la fotocorriente generada por FTO/TiO₂/Cu(I) está muy por encima del valor de la fotocorriente generada por FTO/TiO₂ (línea negra), esto demuestra que con el uso de sensitizadores sobre semiconductores con un gran band gap como TiO₂ ($\lambda_{\text{abs TiO}_2} = 340 \text{ nm}$) realizan una mayor absorción de la luz visible.

El mismo experimento de fotocorriente se realizó en atmósfera de CO₂. Con FTO/TiO₂/Cu(I) se observa una mayor valor de fotocorriente respecto a N₂ (línea verde y azul respectivamente). Esta observación, indicaría que el sistema en presencia de CO₂, presenta algún tipo de interacción con el sustrato, que hace que la fotocorriente sea mayor. Adicionalmente, para FTO/TiO₂/Cu(I) en N₂, se observa que el valor de fotocorriente es relativamente constante (entre 0,10 y 0,15 μA), mientras que en presencia de CO₂ la cantidad de fotocorriente obtenida disminuye en función del tiempo. Esto podría indicar que bajo atmósfera inerte la cantidad de complejo adsorbida sobre el semiconductor se mantiene constante y no sufre fotodegradación en cambio, bajo atmósfera de CO₂ la fotocorriente generada estaría actuando sobre el sustrato de la doble capa.

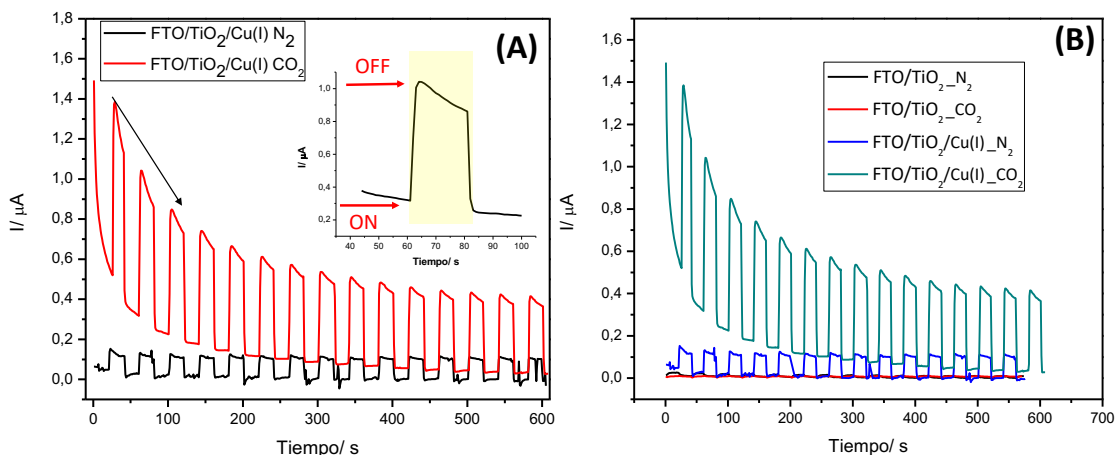


Figura 74. (A) Cronoamperograma bajo chopped ligth de FTO/TiO₂/Cu(I) en atmósfera de N₂ (color negro) y atmósfera de CO₂ (color rojo), Inserto: Transiente de fotocorriente en N₂. (B) Cronoamperograma comparativo bajo chopped ligth de FTO/TiO₂ en N₂ (color negro) y CO₂ (color rojo) y FTO/TiO₂/Cu(I) en N₂ (color azul) y CO₂ (color verde). Condiciones: CH₃CN, todos medidos a OCP.

Cómo se observa en el inserto de la Figura 74-A, el valor de fotocorriente inicial y final no son las mismas para un ciclo de medida, esta observación informaría sobre las limitaciones para el flujo de cargas en el sistema [105]. Dalchiele, Córdova y col. [106], proponen la ecuación 11 para observar el valor de recombinación de carga en el semiconductor. Donde, (I_{ph-st}) corresponde al estado estacionario de fotocorriente, (I_{ph-on}) corresponde al máximo de fotocorriente logrado en el tiempo cero o tiempo inicial del pulso y (I_{ph-R}) corresponde a la corriente asociada con los procesos de recombinación.

$$I_{ph-st} = I_{ph-on} - I_{ph-R}$$

Ecuación 11

Donde la razón del transiente, $R = I_{ph-st}/I_{ph-on}$, es 1 cuando la recombinación tiende a cero como se muestra a continuación:

$$\left[\frac{I_{ph-st}}{I_{ph-on}} \right] = 1 - \frac{I_R}{I_{ph-on}}$$

Ecuación 12

En el sistema FTO/TiO₂/Cu(I) en ambiente de N₂ se obtiene un valor de R de 0,85 y 0,82 en ambiente de CO₂, en ambos casos, se mejoran los valores de recombinación con el uso del complejo de Cu(I) al comparar con FTO/TiO₂.

3.8.3 Electroquímica del material híbrido TiO₂/Cu(I)

Teniendo en cuenta que el sistema FTO/TiO₂/Cu(I) transformó la luz irradiada en electricidad al potencial de equilibrio superficie/electrolito, se realizaron experimentos de curvas de polarización (LSV) a FTO, FTO/TiO₂ y FTO/TiO₂/Cu(I) bajo N₂ y CO₂, tanto en oscuridad y en presencia de luz blanca, para observar el efecto sobre la superficie a medida que se realiza el barrido de potencial. En la Figura 72, se puede observar que el FTO no muestra cambios en el perfil voltamétrico en todo el rango de potencial estudiado (desde OCP hasta -1,0 V) en cualquiera de las opciones de medida (N₂, CO₂, oscuridad, luz).

En atmósfera inerte, FTO/TiO₂ tanto en oscuridad como en luz, presenta un perfil voltamétrico similar para el rango de potencial estudiado. En atmósfera de CO₂ (desde OCP_{oscuridad} hasta -1,0 V), es posible encontrar un proceso de reducción tanto en oscuridad como en luz: -0,76 V y -0,83 V respectivamente, atribuido a la reducción de CO₂. Cuando se estudia FTO/TiO₂/Cu(I) en atmósfera inerte tanto ya sea en oscuridad ó luz, se observa un proceso de reducción a E_{pc}= -1,0 V y -0,96 V respectivamente, este proceso se atribuye a la reducción del complejo. Cuando el sistema se estudia en atmósfera de CO₂ (desde OCP_{oscuridad} hasta -1,0 V), los procesos mencionados anteriormente

ocurren a un menor potencial, $E_{pc} = -0,50$ V en oscuridad y $-0,66$ V en luz, estos procesos fueron atribuidos a la reducción de CO_2 .

Para todos los sistemas estudiados de FTO/ TiO_2 y FTO/ TiO_2 /Cu(I) se encontró que en presencia de luz, el valor de la corriente fue más positiva que en oscuridad. La tabla 9, muestra un resumen de los valores para el onset potencial de cada una de las curvas de polarización realizadas.

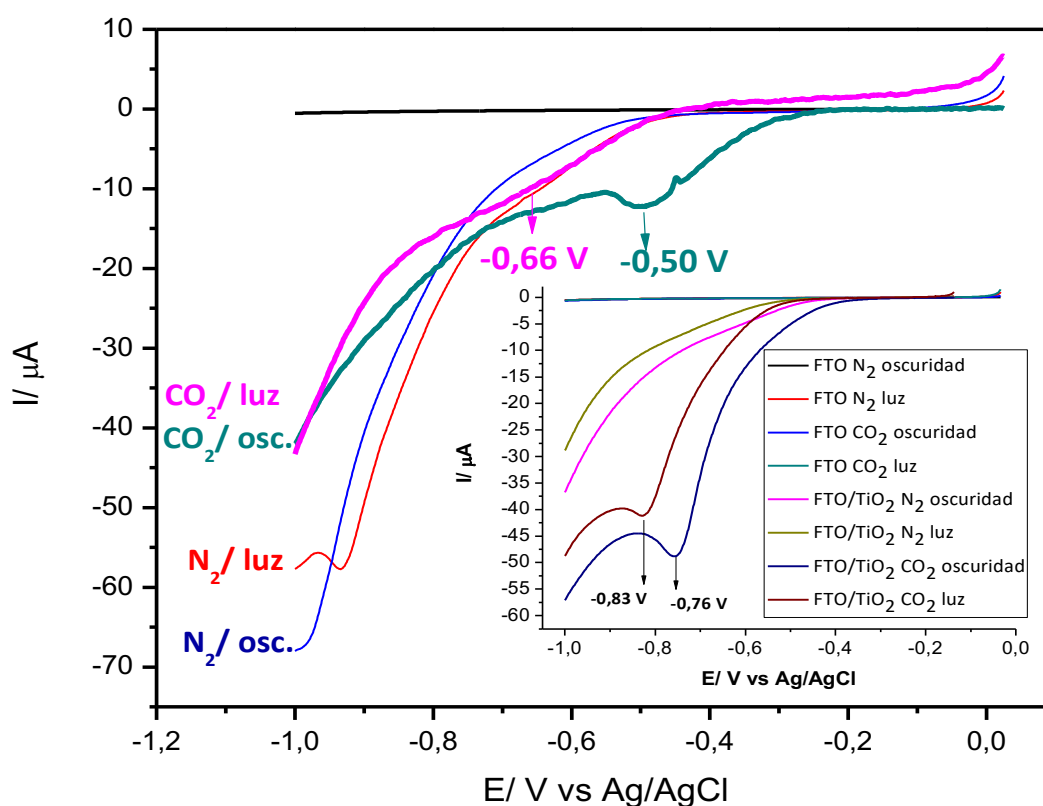


Figura 75. Curvas de polarización de FTO/ TiO_2 /Cu(I). Inserto: Curvas de polarización de los sistemas FTO y FTO/ TiO_2 . Todos en atmósfera de N_2 (en presencia de luz y oscuridad) y atmósfera de CO_2 (en presencia de luz y oscuridad). Condiciones: 0.05 V/s velocidad de barrido, en CH_3CN con 0,10 M de TBAClO_4 .

Tabla 9. Resumen de datos electroquímicos obtenidos desde curvas de polarización a sistemas FTO/TiO₂ y FTO/TiO₂/Cu(I), en oscuridad y luz, tanto en atmósfera inerte como en atmósfera saturada con dióxido de carbono.

Sistema		Onset potential (V vs Ag/AgCl)		Potencial de reducción de CO ₂ (V vs Ag/AgCl)
		N ₂	CO ₂	
FTO/TiO ₂	oscuridad	-0,46	-0,42	-0,83
	luz	-0,53	-0,53	-0,76
FTO/TiO ₂ /Cu(I)	oscuridad	-0,49	-0,29	-0,50
	luz	-0,51	-0,44	-0,66

*El valor de OCP utilizado tanto para FTO/TiO₂ y FTO/TiO₂/Cu(I) utilizado fue el medido en oscuridad.

3.8.4 Experimentos de reducción fotoelectroquímica de CO₂ con el material híbrido TiO₂/Cu(I)

Se realizó una electrólisis a potencial controlado, $E_{\text{electrólisis}} = -0,8 \text{ V vs Ag/AgCl}$ en CH₃CN con irradiación continua de luz blanca (lámpara Oriell). Durante el experimento, en el cátodo se observó la aparición de burbujas, por lo que se extrajo una muestra gaseosa de la celda ($t_{\text{electrólisis}} = 30 \text{ min.}$), observando un peak asociado a CO. Al final de la electrólisis ($t_{\text{electrólisis}} = 2,30 \text{ h.}$) se realizó el mismo experimento, observando nuevamente un peak para CO (Anexos, Figura 99-A). Esto fue confirmado, cuando se analizó por triplicado el gas head space de soluciones de catolito (1,0 mL), y se observó nuevamente un peak para CO (Anexos, Figura 99-B).

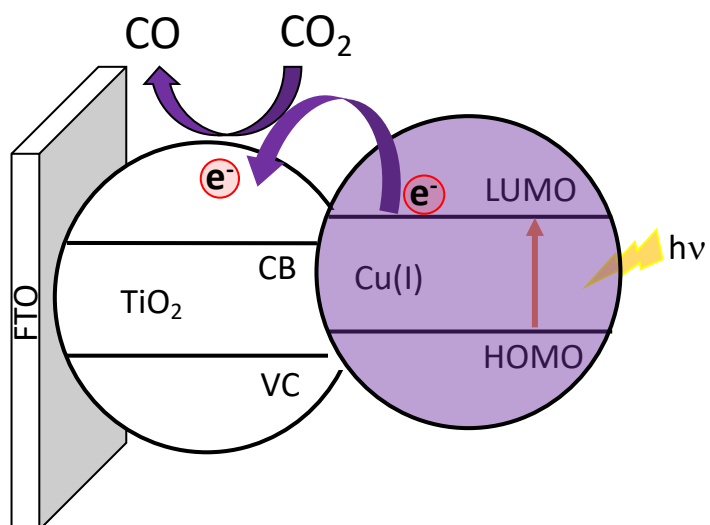
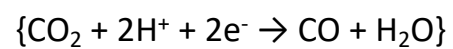


Figura 76. Diagrama propuesto para la reducción fotoelectroquímica de CO₂ con el material FTO/TiO₂/Cu(I).

CONCLUSIÓN PARTE III:

De los resultados obtenidos con la reducción electroquímica y fotoquímica de CO_2 con $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$, se puede concluir que el complejo forma un aducto de forma espontánea con CO_2 , el cuál al reducir electroquímicamente, ocurre una inserción de CO_2 en el complejo (observado mediante análisis LC-MS a los productos obtenidos mediante una reacción de transferencia electrónica fotoinducida), esta especie sería altamente estable, por lo que no se obtienen productos de reacción gaseosos o líquidos.

El complejo $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$ en solución, presenta un equilibrio con las especies homolépticas $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ y $[\text{Cu}(\text{dppe})_2]\text{ClO}_4$, siendo la especie mayoritaria $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$. Cuando este complejo se utilizó como catalizador en la reducción electroquímica de CO_2 se obtuvo CH_3OH como producto.

Al elaborar el material híbrido $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{Cu(I)}$, se observó que al irradiar con luz blanca, el sistema generó fotocorriente en mayor cantidad que el semiconductor por sí solo, demostrando la capacidad del complejo de transformar luz en electricidad. Cuando se realizó el mismo experimento en presencia de CO_2 , la fotocorriente generada fue mayor. Con este material, se realizó una electrólisis de CO_2 asistida con luz encontrando como producto CO en medio orgánico.

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES

CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES

Basada en ligandos polipiridínicos (NN) y fosfínicos (PP), utilizando diferentes relaciones estequiométricas Cu(I):L, 1:2 y 1:3, se sintetizó 6 complejos de Cu(I): [Cu(dmbpy)₂](ClO₄) (1), [Cu(biq)₂](ClO₄) (2), {[Cu(biq)₂](ClO₄-Biq)} (3), [Cu(dcbiq)(dcbiq)]TEAH (4), [Cu(dppe)₂](ClO₄) (5) y [Cu(biq)(dppe)](ClO₄) (6). Todos se obtuvieron con buen rendimiento y pureza. Se ha obtenido y reportado la estructura cristalina para (2) y (3).

Se realizó la caracterización espectroscópica y electroquímica a los complejos obtenidos. En estado sólido, todos los complejos presentan una geometría tetraédrica distorsionada. Se ha establecido que la variación de ligandos NN según aromaticidad y sustituyentes con grupo electroattractores, inducen notoriamente en la absorción HOMO-LUMO y en la desprotección electrónica del centro metálico (complejos 1 a 4). Los complejos con ligandos PP tienden a generar equilibrios químicos en solución con mayor tendencia en disolventes coordinantes (complejos 5 y 6).

El complejo 3, {[Cu(biq)₂](ClO₄-Biq)} corresponde a un compuesto supramolecular no reportado anteriormente, cuya estabilidad está basada por interacciones $\pi-\pi$ stacking entre un ligando coordinado y un ligando no coordinado. Esta interacción supramolecular induce un reordenamiento conformacional alrededor del metal central lo que generó cambios en las propiedades electroquímicas y espectroscópicas en comparación con 2.

Se evaluó la actividad catalítica de los complejos de Cu(I) en la reducción de CO₂, donde se utilizó como electrocatalizadores a los complejos 2 y 6, generando reacciones de inserción de CO₂ para 2 y metanol para 6. Se ha propuesto el mecanismo de reacción para estos complejos, sin embargo se sugiere un estudio mayor con énfasis en el complejo 6, donde se estableció la

generación de equilibrios químicos en el medio utilizado (generando las especies 2 y 5). Se realizó la fotoreducción de CO_2 , con los complejos 1 y 2, donde se encontró efectos de la especie donadora de electrones para 1 y reacciones de inserción de CO_2 para 2.

Utilizando TiO_2 nanoparticulado y el complejo 4 se elaboró un material híbrido FTO/ TiO_2 /Cu(I), el cuál en presencia de luz blanca generó fotocorriente en mayor cantidad que el semiconductor por sí solo, demostrando la capacidad del complejo de transformar luz en electricidad. Se realizó una prueba preliminar de reducción fotoelectroquímica de CO_2 con este material, encontrando como producto CO en medio orgánico.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] R.K. Pachauri, Climate Change 2014 Synthesis Report, 2014.
- [2] M. Aresta, A. Dibenedetto, Utilisation of CO₂ as a chemical feedstock: opportunities and challenges., *Dalton Trans.* (2007) 2975–2992.
- [3] <https://www.ipcc.ch/>, Panel Intergubernamental sobre el cambio climático, Último ingreso: 20 de Mayo, 2019.
- [4] A. Paparo, J. Okuda, Carbon dioxide complexes: Bonding modes and synthetic methods, *Coord. Chem. Rev.* 334 (2017) 136–149.
- [5] K.A. Grice, Carbon dioxide reduction with homogenous early transition metal complexes: Opportunities and challenges for developing CO₂ catalysis, *Coord. Chem. Rev.* 336 (2017) 78–95.
- [6] C. Maeda, Y. Miyazaki, T. Ema, Recent progress in catalytic conversions of carbon dioxide, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 1482-1497.
- [7] S.N. Habisreutinger, L. Schmidt-Mende, J.K. Stolarczyk, Photocatalytic reduction of CO₂ on TiO₂ and other semiconductors, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 52 (2013) 7372–7408.
- [8] E.E. Benson, C.P. Kubiak, A.J. Sathrum, J.M. Smieja, Electrocatalytic and homogeneous approaches to conversion of CO₂ to liquid fuels., *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 89–99.
- [9] T. Fan, X. Chen, Z. Lin, Theoretical studies of reactions of carbon dioxide mediated and catalysed by transition metal complexes, *Chem. Commun.* 48 (2012) 10808-10828.
- [10] J. Albo, M. Alvarez-Guerra, P. Castaño, A. Irabien, Towards the electrochemical conversion of carbon dioxide into methanol, *Green Chem.* 17 (2015) 2304–2324.

- [11] J. Qiao, Y. Liu, F. Hong, J. Zhang, A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels., *Chem. Soc. Rev.*, 43 (2014) 631-675.
- [12] M.R.M. Bruce, E. Megehee, B.P. Sullivan, H. Thorp, T.R. O'Toole, A. Downard, T.J. Meyer, Electrocatalytic reduction of carbon dioxide by associative activation, *Organometallics*. 7 (1988) 238–240.
- [13] C.M. Bolinger, N. Story, B.P. Sullivan, T.J. Meyer, Electrocatalytic reduction of carbon dioxide by 2,2'-bipyridine complexes of rhodium and iridium, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 4582–4587.
- [14] K.P. Kuhl, E.R. Cave, D.N. Abram, T.F. Jaramillo, New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 7050–7059.
- [15] A.J. Morris, G.J. Meyer, E. Fujita, Molecular approaches to the photocatalytic reduction of carbon dioxide for solar fuels, *Acc. Chem. Res.* 42 (2009) 1983–1994.
- [16] J. Hawecker, J. Lehn, R. Ziessel, Photochemical and Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Carbon Monoxide Mediated by (2,2'-Bipyridine) tricarbonylchlororhenium (I) and Related Complexes as Homogeneous Catalysts, *Helv. Chim. Acta* 69 (1986) 1990-2012.
- [17] C.D. Windle, R.N. Perutz, Advances in molecular photocatalytic and electrocatalytic CO₂ reduction, *Coord. Chem. Rev.* 256 (2012) 2562–2570.
- [18] C. K. Prier, D. A. Rankic, and D.W. C. MacMillan, Visible Light Photoredox Catalysis with Transition Metal Complexes: Applications in Organic Synthesis, *Chem Rev.* 113 (2013) 5322–5363.
- [19] C.D. Windle, R.N. Perutz, Advances in molecular photocatalytic and electrocatalytic CO₂ reduction, *Coord. Chem. Rev.* 256 (2012) 2562–2570.
- [20] Z.Y. Bian, S.M. Chi, L. Li, W. Fu, Conjugation effect of the bridging ligand on the CO₂ reduction properties in difunctional photocatalysts, *Dalton Trans.* 39 (2010) 7884–7887.

- [21] B. Kumar, M. Llorente, J. Froehlich, T. Dang, A. Sathrum, C.P. Kubiak, Photochemical and photoelectrochemical reduction of CO₂., *Annu. Rev. Phys. Chem.* 63 (2012) 541–69.
- [22] G.K. Ramesha, J.F. Brennecke, P. V Kamat, Origin of Catalytic Effect in the Reduction of CO₂ at Nanostructured TiO₂ Films, *ACS Catal.* 4 (2014) 3249–3254.
- [23] B. Oregan, M. Gratzel, a Low-Cost, High-Efficiency Solar-Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films, *Nature.* 353 (1991) 737–740.
- [24] J. Wang, Y. Zhang, Z. Zhu, H. Jing, R. Nie, Y. Xu, Y. Jia, Photoelectrocatalytic reduction of CO₂ to methanol over the multi-functionalized TiO₂ photocathodes, *Appl. Catal. B Environ.* 205 (2016) 254–261.
- [25] M. García, M.J. Aguirre, G. Canzi, C.P. Kubiak, M. Ohlbaum, M. Isaacs, Electro and photoelectrochemical reduction of carbon dioxide on multimetallic porphyrins/polyoxotungstate modified electrodes, *Electrochim. Acta.* 115 (2014) 146–154.
- [26] Y.-J. Yuan, Z.-T. Yu, J.-Y. Zhang, Z.-G. Zou, A copper(I) dye-sensitised TiO₂-based system for efficient light harvesting and photoconversion of CO₂ into hydrocarbon fuel, *Dalton Trans.* 41 (2012) 9594-9597.
- [27] R. Angamuthu, P. Byers, M. Lutz, A.L. Spek, E. Bouwman, Electrocatalytic CO₂ conversion to oxalate by a copper complex., *Science.* 327 (2010) 313–315.
- [28] R.J. Haines, R.E. Wittrig, C.P. Kubiak, Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide by the Binuclear Copper Complex [Cu₂(6-(diphenylphosphino)-2,2'-bipyridyl)₂(MeCN)₂][PF₆]₂., *Inorg. Chem.* 33 (1994) 4723–4728.
- [29] D.A.T. Gary L. Miessler, *Inorganic Chemistry*, 4^a ed., Prentice Hall (2010).
- [30] C. Balzani, S. Campagna, N. Armaroli, G. Accorsi, F. Cardinali, A. Listorti, Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds, (2007) 69–115.

- [31] A. Del Paggio, D.R. Mcmillin, Substituent Effects and the Photoluminescence of $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{NN})^+$ Systems 22 (1983) 691–692.
- [32] D.R. McMillin, M.T. Buckner, B.T. Ahn, A Light-Induced Redox Reaction of Bis(2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline)copper(I), *Inorg. Chem.* 16 (1977) 943–945.
- [33] D.R. McMillin, J.R. Kirchhoff, K. V Goodwin, Exciplex Quenching of Photo-Excited Copper Complexes, *Coord. Chem. Rev.* 64 (1985) 83–92.
- [34] A.K. Ichinaga, J.R. Kirchhoff, D.R. McMillin, C.O. Dietrich-Buchecker, P.A. Marnot, J.P. Sauvage, Charge-transfer absorption and emission of $\text{Cu}(\text{NN})_2^+$ systems, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 4290–4292.
- [35] C.E.A. Palmer, D.R. McMillin, C. Kirmaier, D. Holten, Flash photolysis and quenching studies of copper(I) systems in the presence of Lewis bases: inorganic exciplexes?, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 3167–3170.
- [36] B.-T. Ahn, D.R. McMillin, Studies of photoinduced electron transfer from bis(2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline)copper(I), *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2253–2258.
- [37] M.W. Blaskie, D.R. McMillin, Photostudies of copper(I) systems. Room-temperature emission and quenching studies of bis(2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline)copper(I), *Inorg. Chem.* 19 (1980) 3519–3522.
- [38] R.M. Everly, D.R. McMillin, Concentration-dependent lifetimes of $\text{Cu}(\text{NN})_2^+$ systems: exciplex quenching from the ion pair state, *Photochem. Photobiol.* 50 (1989) 711–716.
- [39] M.K. Eggleston, D.R. McMillin, K.S. Koenig, A.J. Pallenberg, Steric Effects in the Ground and Excited States of $\text{Cu}(\text{NN})_2^+$ Systems, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 172–176.
- [40] C.O. Dietrich-Buchecker, P.A. Marnot, J.-P. Sauvage, J.R. Kirchhoff, D.R. McMillin, Bis(2,9-diphenyl-1,10-phenanthroline)copper(I): A copper complex with a long-lived charge-transfer excited state, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* 9 (1983) 513–515.

- [41] A. Lavie-Cambot, M. Cantuel, Y. Leydet, G. Jonusauskas, D.M. Bassani, N.D. McClenaghan, Improving the photophysical properties of copper(I) bis(phenanthroline) complexes, *Coord. Chem. Rev.* 252 (2008) 2572–2584.
- [42] E.C. Riesgo, Y. Hu, R.P. Thummel, D. V Scaltrito, G.J. Meyer, Crowded Cu (I) Complexes Involving Benzo[h]quinoline: π -Stacking Effects and Long-Lived Excited States, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 3413–3422.
- [43] N. Robertson, Cu(I) versus Ru(II): Dye-Sensitized Solar Cells and Beyond, *ChemSusChem*, 1 (2008) 977–979.
- [44] M.W. Mara, K.A. Fransted, L.X. Chen, Interplays of excited state structures and dynamics in copper(I) diimine complexes: Implications and perspectives, *Coord. Chem. Rev.* 282–283 (2015) 2–18.
- [45] G. Attilio Ardizzoia, S. Brenna, F. Castelli, S. Galli, Copper(I)-imine complexes: Synthesis and catalytic activity in olefin cyclopropanation, *Inorganica Chim. Acta.* 362 (2009) 3507–3512.
- [46] D.K. Seth, S. Bhattacharya, Copper(I) complexes of N-(aryl)pyridine-2-aldimines: Spectral, electrochemical and catalytic properties, *Polyhedron.* 30 (2011) 2438–2443.
- [47] N.M. Patil, S.P. Gupte, R. V Chaudhari, Heterogenized copper catalysts for the amination of arylhalide: Synthesis, characterization and catalytic applications, *Appl. Catal. A Gen.* 372 (2010) 73–81.
- [48] M.W. Mara, K.A. Fransted, L.X. Chen, Interplays of excited state structures and dynamics in copper (I) diimine complexes: Implications and perspectives, *Coordination Chemistry Reviews*, 282-283 (2015) 2–18.
- [49] <https://www.lme.com/>, Bolsa de Metales de Londres. Último ingreso: 20 de Mayo, 2019.
- [50] <https://www.kitco.com/>, Kitco Metals, Bolsa de metales. Último ingreso: 20 de Mayo, 2019.

- [51] C.L. Linfoot, P. Richardson, T.E. Hewat, O. Moudam, M.M. Forde, A. Collins, F. White, N. Robertson, Substituted [Cu(I)(POP)(bipyridyl)] and related complexes: Synthesis, structure, properties and applications to dye-sensitised solar cells, *Dalton Trans.* 39 (2010) 8945.
- [52] J.-M. Lehn, Supramolecular Chemistry—Scope and Perspectives Molecules, Supramolecules, and Molecular Devices (Nobel Lecture), *Angew. Chem. Int. Ed.* 27 (1988) 89–112.
- [53] C. Piguet, M. Borkovec, J. Hamacek, K. Zeckert, Strict self-assembly of polymetallic helicates: the concepts behind the semantics, *Coord. Chem. Rev.* 249 (2005) 705–726.
- [54] A. Lützen, Self-assembled molecular capsules - Even more than nano-sized reaction vessels, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 44 (2005) 1000–1002.
- [55] L. Lemus, J. Guerrero, J. Costamagna, R. Lorca, D.H. Jara, G. Ferraudi, A. Oliver, A.G. Lappin, Resolution and characterization of helicate dimer and trimer complexes of 1,3-bis(9-methyl-1,10-phenanthrolin-2-yl)propane with copper(I), *Dalton Trans.* 42 (2013) 11426–11435.
- [56] D.J. Cárdenas, J.-P. Sauvage, Templating and Clipping Coordination Reactions Leading to Heteronuclear Trimetallic Complexes Containing Interlocking Rings, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 2777–2783.
- [57] G.R. Cayley, D.W. Margerum, Effect of stacking interactions in coordination kinetics, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1974) 1002–1004.
- [58] D.H. Jara, L. Lemus, L. Farías, E. Freire, R. Baggio, J. Guerrero, Spectroscopic Evidence in Solid and Solution of a Discrete Copper (I) Tetrahedral Complex Dimer Supported by Supramolecular Interactions, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2012) 1579–1583.
- [59] A.L. Kubas, G. J., Monzyk, B. and Crumbliss, Tetrakis(Acetonitrile)Copper(I) Hexafluorophosphate, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 1979.
- [60] D.L. Lewis, E.D. Estes, D.J. Hodgson, The infrared spectra of coordinated perchlorates, *J. Cryst. Mol. Struct.* 5 (1975) 67–74.

- [61] P. Comba, C. Katsichtis, B. Nuber, H. Pritzkow, Solid-State and Solution Structural Properties of Copper(I) Compounds with Bidentate Phosphane Ligands, *Eur. J. Inorg. Chem.* 1999 (1999) 777–783.
- [62] F. Bard, Allen J., Inzelt, György, Scholz, *Electrochemical Dictionary*, 1^a ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2012).
- [63] Armarego W.L.F., Perrin D.D., *Purification of Laboratory Chemicals*, 4^a ed., (1997).
- [64] J.M.D. Rodríguez, J.A.H. Melián, J.P. Peña, Determination of the Real Surface Area of Pt Electrodes by Hydrogen Adsorption Using Cyclic Voltammetry, *J. Chem. Educ.* 77 (2000) 1195-1197.
- [65] Bard Allen J., Faulkner Larry R. *Electrochemical methods, fundamentals and applications*; 2nd ed, 2001.
- [66] J. Schneider, H. Jia, J.T. Muckerman, E. Fujita, Thermodynamics and kinetics of CO₂, CO, and H⁺ binding to the metal centre of CO₂ reduction catalysts, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 2036-2051.
- [67] T.A. Heimer, S.T. D’Arcangelis, F. Farzad, J.M. Stipkala, G.J. Meyer, An acetylacetonate-based semiconductor-sensitizer linkage, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 5319–5324.
- [68] G.R.A. Kumara, S. Kaneko, A. Konno, M. Okuya, K. Murakami, B. Onwona-agyeman, K. Tennakone, Large area dye-sensitized solar cells: Material aspects of fabrication, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 14 (2006) 643–651.
- [69] K. A. Wills, H.J. Mandujano-Ramírez, G. Merino, D. Mattia, T. Hewat, N. Robertson, G. Oskam, M.D. Jones, S.E. Lewis, P.J. Cameron, Investigation of a copper(I) biquinoline complex for application in dye-sensitized solar cells, *RSC Adv.* 3 (2013) 23361.
- [70] G.H. Cui, J.R. Li, D. Gao, S.W. Ng, Bis(6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridine)copper(I) perchlorate, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online.* 61 (2005) 72–73.

- [71] Z.A. Siddique, Y. Yamamoto, T. Ohno, K. Nozaki, Structure-Dependent Photophysical Properties of Singlet and Triplet Metal-to-Ligand Charge Transfer States in Copper (I) Bis (diimine) Compounds, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 6366–6378.
- [72] L. Yang, D.R. Powell, R.P. Houser, Structural variation in copper(I) complexes with pyridylmethanamide ligands: structural analysis with a new four-coordinate geometry index, τ_4 , *Dalton Trans.* (2007) 955–964.
- [73] J. Yurngdong, H. John, K. David, R. Elvira, F. Wu, T.R. P, Copper (I) Complexes of 3 , 3 ' -Bridged 2 , 2 ' -Biquinoline : Synthesis , Properties , and Structure, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 5390–5395.
- [74] B.F. Ali, K. Al-Sou'od, N. Al-Ja'ar, A. Nassar, M.H. Zaghal, Z. Judeh, R. Al-Far, M. Al-Refai, M. Ibrahim, K. Mansi, K.H. Al-Obaidi, Interconversion of copper(II) to copper(I): Synthesis, characterization of copper(II) and copper(I) 2,2'-biquinoline complexes and their microbiological activity, *J. Coord. Chem.* 59 (2006) 229–241.
- [75] A.L. Spek, Structure validation in chemical crystallography, *Acta Crystallogr. Sect. D.* 65 (2009) 148–155.
- [76] V-M Mukkala, J.J. Kankare, New 2,2'-Bipyridine Derivatives and Their Luminescence Properties with Europium (III) and Terbium (III) Ions, *Helv. Chim. Acta* 75 (1992) 1578-1592.
- [77] S.J. Berners-price, R.K. Johnson, C.K. Mirabelli, L.F. Faucette, F.L. McCabe, P.J. Sadler, Copper(I) Complexes with Bidentate Tertiary Phosphine Ligands: Solution Chemistry and Antitumor Activity, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 3383–3387.
- [78] J.S. Lewis, J. Zweit, P.J. Blower, Effect of ligand and solvent on chloride ion coordination in anti-tumour copper(I) diphosphine complexes: Synthesis of $[\text{Cu}(\text{dppe})_2]\text{Cl}$ and analogous complexes (dppe=1,2-bis(diphenylphosphino)ethane), *Polyhedron*. 17 (1998) 513–517.
- [79] E. Szlyk, R. Kucharek, I. Szymańska, Variable-temperature ^{31}P and ^{63}Cu NMR and mass spectroscopic characterisation of new copper(I) perfluorinated carboxylate complexes with 1,2-bis(diphenylphosphine)ethane, *J. Coord. Chem.* 53 (2001) 55–67.

- [80] J. Guerrero, L. Cortez, L. Lemus, L. Farías, J. Costamagna, C. Pettinari, M. Rossi, F. Caruso, Spectroscopic and electrochemical properties of heteroleptic cationic copper complexes bis-(diphenylphosphino)alkane-(2,2'-biquinoline)copper(I). Crystal structure of bis(diphenylphosphino)ethane-(2,2'-biquinoline) copper(I) perchlorate, *Inorganica Chim. Acta.* 363 (2010) 3809–3816.
- [81] J. Guerrero, L. Farías, L. Lemus, A. Quintanilla, A. Mena, L. Cortez, R.F. Baggio, M.T. Garland, The new Ru(NBD)Cl₂(substituted-2,2'-biquinoline) complexes. Synthesis and characterization, *Polyhedron.* 25 (2006) 9–16.
- [82] M.K. Nazeeruddin, S.M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Jirousek, P. Liska, N. Vlachopoulos, V. Shklover, C.-H. Fischer, M. Grätzel, Acid–Base Equilibria of (2,2'-Bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid)ruthenium(II) Complexes and the Effect of Protonation on Charge-Transfer Sensitization of Nanocrystalline Titania, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 6298–6305
- [83] K.A. Wills, H.J. Mandujano-Ramirez, G. Merino, D. Mattia, T. Hewat, N. Robertson, G. Oskam, M.D. Jones, S.E. Lewis, P.J. Cameron, Investigation of a copper(I) biquinoline complex for application in dye-sensitized solar cells, *RSC Adv.* 3 (2013) 23361–23369.
- [84] A. 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, Heteroleptic Copper(I) Complexes Prepared from Phenanthroline and Bis-Phosphine Ligands, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 12140–12151.
- [85] L. Fielding, Determination of association constants (K(a)) from solution NMR data, *Tetrahedron.* 56 (2000) 6151–6170.
- [86] E.C. Riesgo, Y.-Z. Hu, F. Bouvier, R.P. Thummel, D. V Scaltrito, G.J. Meyer, Crowded Cu (I) complexes involving benzo [h] quinoline: π -stacking effects and long-lived excited states, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 3413–3422.
- [87] M.T. Miller, P.K. Gantzel, T.B. Karpishin, L. Jolla, Effects of Sterics and Electronic Delocalization on the Photophysical, Structural, and Electrochemical Properties of 2,9-Disubstituted 1,10-Phenanthroline Copper(I) Complexes., *Inorg. Chem.* 38 (1999) 3414–3422.

- [88] L.X. Chen, G.B. Shaw, I. Novozhilova, T. Liu, G. Jennings, K. Attenkofer, G.J. Meyer, P. Coppens, MLCT State Structure and Dynamics of a Copper(I) Diimine Complex Characterized by Pump-Probe X-ray and Laser Spectroscopies and DFT Calculations, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 7022–7034.
- [89] S. Balt, J. Meuldijk, Effect of Solvent, Leaving and Entering Ligand on Substitution Rates of Square Planar Complexes of Palladium (II) with 1-(2-Hydroxyphenyl)-3,5-diphenylformazan., *Zeitschrift für Naturforschung B*, 34 (1979) 843–849.
- [90] C.F. Weber, R. Van Eldik, Influence of solvent on ligand-substitution reactions of Pt(II) complexes as function of the π -acceptor properties of the spectator chelate, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2005) 4755–4761.
- [91] J.P. Kuczynski, B.H. Milosavljevic, A.G. Lappin, J.K. Thomas, Ion-pair complexes of methyl viologen and anionic solutes, *Chem. Phys. Lett.* 104 (1984) 149–152.
- [92] R.G. Wilkins, *Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*, 2^a ed., VCH, Weinheim (1991).
- [93] U.M. Frei, G. Geier, Kinetics and Mechanisms of Ligand-Substitution Reactions at Tetrahedral Bis(diimine)copper(I) Complexes in Acetone and Methanol, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 187–190.
- [94] L. Lemus, J. Guerrero, J. Costamagna, G. Estiu, G. Ferraudi, A.G. Lappin, A. Oliver, B.C. Noll, Unfolding of the $[\text{Cu}_2(1,3\text{-bis}(9\text{-methyl-}1,10\text{-phenanthrolin-2-yl)propane})_2]^{2+}$ Helicate. Coupling of the chlorocarbon dehalogenation to the unfolding process, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 4023–4035.
- [95] A.G. Lappin, J.M. Winfield, Reduction of the copper (II) cation in acetonitrile by trimethyl phosphite. Evidence for an intermediate copper (II) complex, *Polyhedron* 1 (1982) 467–470.
- [96] J.-M. Savéant, Molecular Catalysis of Electrochemical Reactions. Mechanistic Aspects, *Chem. Rev.* 108 (2008) 2348–2378.
- [97] C. Costentin, G. Passard, J.-M. Savéant, Benchmarking of Homogeneous Electrocatalysts: Overpotential, Turnover Frequency, Limiting Turnover Number, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 5461–5467.

- [98] E. Fujita, Photochemical carbon dioxide reduction with metal complexes, *Coord. Chem. Rev.* 185–186 (1999) 373–384.
- [99] S.V.C. Vummaleti, G. Talarico, S.P. Nolan, L. Cavallo, A. Poater, How easy is CO₂ fixation by M-C bond containing complexes (M = Cu, Ni, Co, Rh, Ir), *Org. Chem. Front.* 3 (2016) 19–23.
- [100] N. Elgrishi, M.B. Chambers, X. Wang, M. Fontecave, Molecular polypyridine-based metal complexes as catalysts for the reduction of CO₂, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 761–796.
- [101] D.J. Boston, Y.M.F. Pachón, R.O. Lezna, N.R. de Tacconi, F.M. MacDonnell, Electrocatalytic and Photocatalytic Conversion of CO₂ to Methanol using Ruthenium Complexes with Internal Pyridyl Cocatalysts, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 6544–6553.
- [102] G.B. Deacon, R.J. Phillips, Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination, *Coord. Chem. Rev.* 33 (1980) 227–250.
- [103] C. Pe, L. Kador, B. Peng, M. Thelakkat, Characterization of the Adsorption of Ru-bpy Dyes on Mesoporous TiO₂ Films with UV-Vis, Raman, and FTIR Spectroscopies, (2006) 8723–8730.
- [104] H.-F. Wang, L.-Y. Chen, W.-N. Su, J.-C. Chung, B.-J. Hwang, Effect of the Compact TiO₂ Layer on Charge Transfer between N₃ Dyes and TiO₂ Investigated by Raman Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 3185–3189.
- [105] J.G. Velasco, *Fotoelectroquímica de semiconductores*, 1^a ed., Editorial Reverté, (2010).
- [106] F. V Herrera, P. Grez, R. Schrebler, L.A. Ballesteros, E. Muñoz, R. Córdova, H. Altamirano, E.A. Dalchiale, Preparation and Photoelectrochemical Characterization of Porphyrin-Sensitized Fe₂O₃ Thin Films, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) 302–308.

ANEXOS

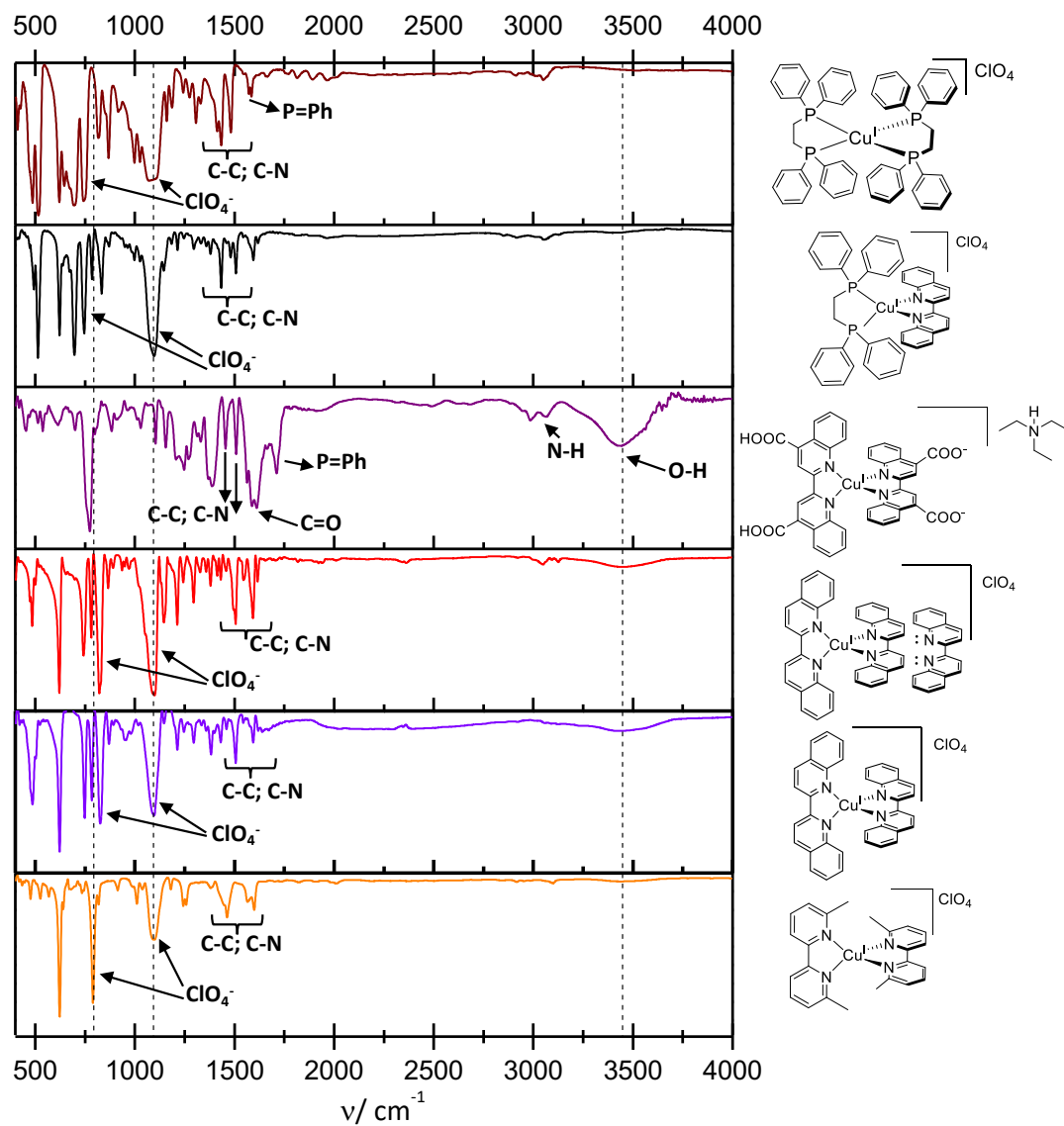


Figura 77. Espectro IR para todos los complejos estudiados. Nomenclatura desde abajo hacia arriba: $[\text{Cu}(\text{dmbpy})_2]\text{ClO}_4$, $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$, $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$, $[\text{Cu}(\text{dcbiq})(\text{dcbiq}^-)]\text{TEA-H}$, $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$ y $[\text{Cu}(\text{dppe})_2]\text{ClO}_4$.

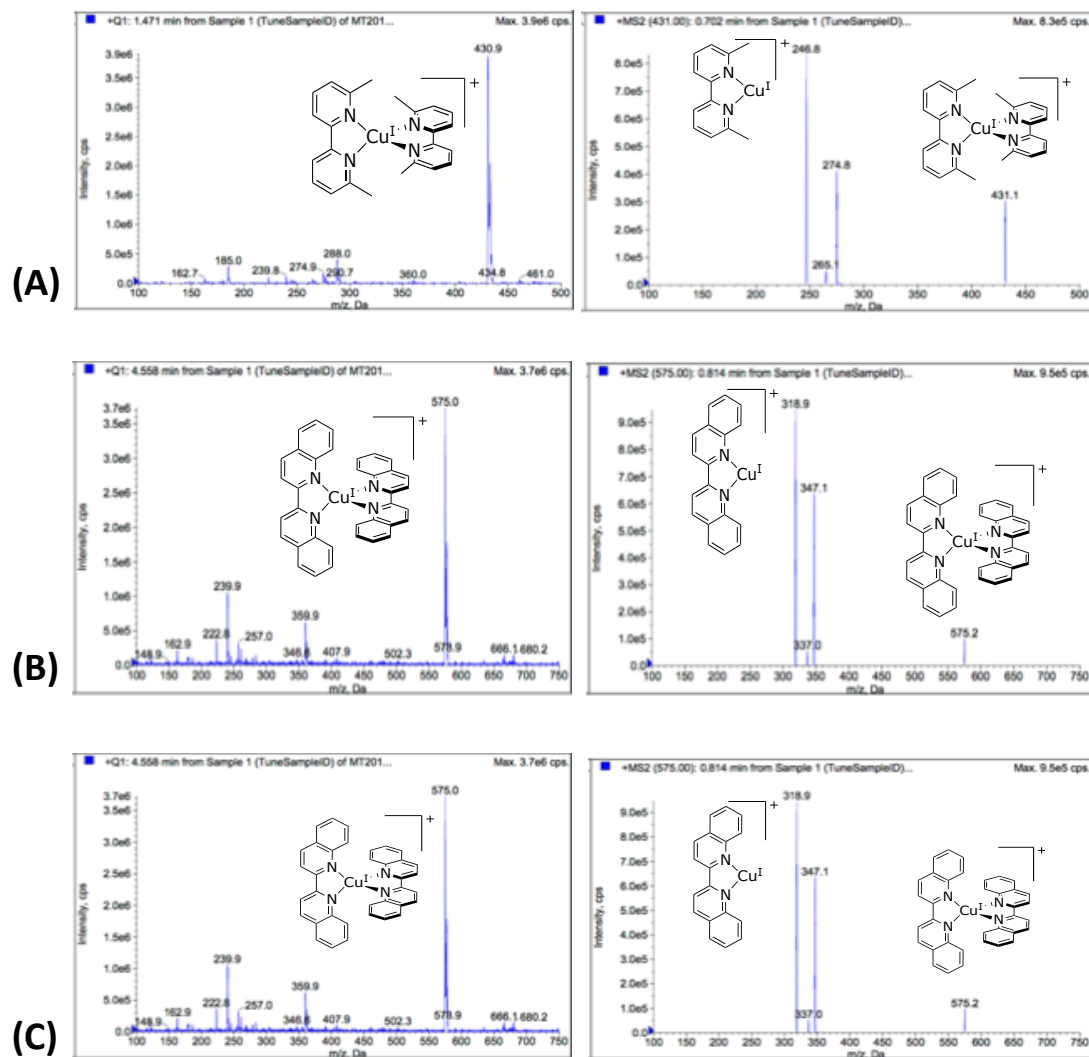


Figura 78. Espectro de masas para los complejos: (A) $[\text{Cu}(\text{dmbpy})_2]\text{ClO}_4$, (B) $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ y (C) $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$.

Tabla 10. Ángulos periplanares para anillos quinolina dentro de la molécula biquinolina en los complejos $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ y $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-Biq}\}$.

Anillo 1	Anillo 2	Ángulo periplanar (°)
$[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$		
N1-C9	N2-C18	8.85(19)
N3-C27	N4-C36	12.05(16)
N5-C45	N6-C54	2.10(19)
N7-C63	N8-C72	16.62(16)
$\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$		
N1-C9	N1 ⁱ -C9 ⁱ	3.36(6)
N2-C18	N2 ⁱⁱ -C18 ⁱⁱ	0.00(5)

Códigos de simetría: (i) $-x+3/2, y, -z+1/2$, (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$.

Tabla 11. Contactos O...O mas relevantes entre átomos de oxígeno y moléculas de agua (W) para $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ (Å).

O1W	O8	2.918(8)
O2W	O2	2.874(11)
O2W	O4 ^{iv}	2.896(12)
O2W	O4W	2.68(2)
O3W	O1 ^{iv}	3.310(15)
O3W	O4W	2.76(2)
O4W	O5W	2.59(3)

Códigos de simetría (iv) $-x+1, y+1/2, -z$

Caracterización espectroscópica de $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ obtenida en síntesis

2.3.1.5: Complejo soluble en cloroformo y acetona. RMN- ^1H en cloroformo, δ (ppm): 8,94 (H^3 ; $I=2$; d; $J_{3-4}=8,80$ Hz), 8,80 (H^4 ; $I=2$; d), 7,96 (H^8 ; $I=2$; d; $J_{8-7}=7,50$ Hz), 7,68 (H^5 ; $I=2$; d; $J_{5-6}=7,34$ Hz), 7,50 (H^7 ; $I=2$; t; $J_{7-6}=7,34$ Hz), 7,35 (H^6 ; $I=2$; t). Espectroscopía IR: vibraciones asociadas al ión perclorato (626 y 1105 cm^{-1}), $\text{MS}^+= 575$.

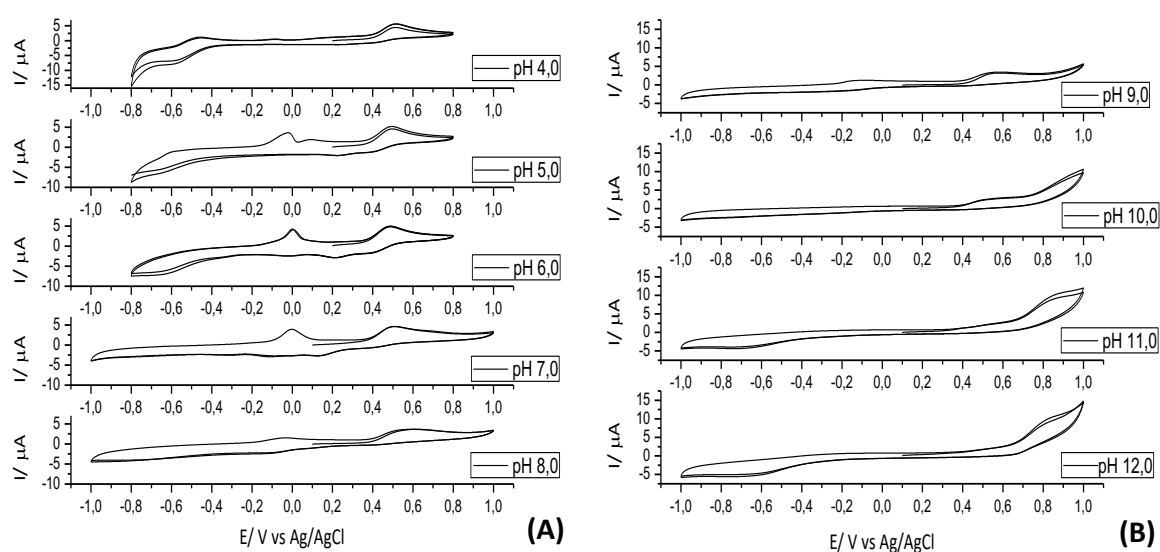


Figura 79. Voltametría cíclica de $[\text{Cu}(\text{dcbiq})(\text{dcbiq})]\text{TEAH}$ a diferentes valores de pH (A) desde pH 4-8, (B) desde pH 9-12. Condiciones: Buffer Britton-Robinson, $V_{\text{barrido}} = 0,1\text{ Vs}^{-1}$, Ventana electroquímica desde $-1,0\text{ V}$ a $+1,0\text{ V}$ vs Ag/AgCl .

Tabla 12. Resumen de los desplazamientos químicos (δ /ppm), integración (I), multiplicidad (s, d, t, q) y constante de acoplamiento (J/ Hz) para todos los complejos de Cu(I) sintetizados en cloroformo deuterado (CDCl_3), metanol deuterado (CD_3OD) y acetonitrilo deuterado (CD_3CN).

CDCl3																
Proton	H3'	H4'	H5'	H6'	H7'	H8'	H3	H4	H5	H6	H7	H8	Ha	Ha	Hb	Hg
Biq libre	–	–	–	–	–	–	8,86	8,33	7,89	7,58	7,76	8,24	–	–	–	–
	–	–	–	–	–	–	I=2 (d)	I=2 (d)	I=2 (d)	I=2 (t)	I=2 (t)	I=2 (d)	–	–	–	–
[Cu(dmbpy) ₂](ClO ₄)	–	–	–	–	–	–	8,25	8,02	7,45	–	–	–	2,23	–	–	–
	–	–	–	–	–	–	I=2 (d)	I=2 (t)	I=2 (d)	–	–	–	I=6 (s)	–	–	–
	–	–	–	–	–	–	J _{3,4} =8,03 Hz	J _{4,5} =7,45 Hz		–	–	–	–	–	–	–
[Cu(biq) ₂](ClO ₄)	–	–	–	–	–	–	8,95	8,8	7,68	7,34	7,48	7,95	–	–	–	–
	–	–	–	–	–	–	I=2 (d)	I=2 (d)	I=2 (d)	I=2 (t)	I=2 (t)	I=2 (d)	–	–	–	–
	–	–	–	–	–	–	J _{3,4} =8,87 Hz		J _{5,6} =7,47 Hz		J _{7,6} =7,39 Hz	J _{8,7} =7,66 Hz	–	–	–	–
{[Cu(biq) ₂](ClO ₄ -biq)}	8,85	8,34	7,9	7,59	7,77	8,24	8,93	8,9	7,68	7,35	7,52	7,98	–	–	–	–
	I=2 (d)	I=2 (d)	I=2 (d)	I=2 (t)	I=2 (t)	I=2 (d)	I=2 (d)	I=2 (d)	I=2 (d)	I=2 (t)	I=2 (t)	I=2 (d)	–	–	–	–
	J _{3,4} =8,70 Hz		J _{5,6} =7,72 Hz		J _{7,6} =7,66 Hz	J _{8,7} =8,02 Hz	J _{3,4} =8,86 Hz		J _{5,6} =7,52Hz		J _{7,6} =7,41 Hz	J _{8,7} =7,71 Hz	–	–	–	–
CD3OD																
Proton	H3'	H4'	H5'	H6'	H7'	H8'	H3	H4	H5	H6	H7	H8	Ha	Ha	Hb	Hg
[Cu(dcbiq)(dcbiq)]TEAH	–	–	–	–	–	–	9,15	–	7,77	7,35	7,54	8,66	–	3,17	1,27	–
	–	–	–	–	–	–	I=4 (s)	–	I=4 (d)	I=4 (t)	I=4 (t)	I=4 (d)	–	I=8 (c)	I=12 (d)	
	–	–	–	–	–	–	–	–	J _{5,6} =7,55Hz		J _{7,6} =7,42 Hz	J _{8,7} =7,94 Hz	–	J _{a,b} =1,91 Hz	–	–

CD3CN																
Procton	H3'	H4'	H5'	H6'	H7'	H8'	H3	H4	H5	H6	H7	H8	Ha	Ha	Hb	Hg
[Cu(biq) ₂](ClO ₄)	–	–	–	–	–	–	8.87	8.83	7.81	7.39 (t)	7.57	8.07	–	–	–	–
	–	–	–	–	–	–	I=2 (d)	I=2 (d)	I=2 (d)	I=2 (t)	I=2 (t)	I=2 (d)	–	–	–	–
{[Cu(biq) ₂](ClO ₄ -biq)}	–	–	–	–	–	–	8.85	8.68	7.94		7.59	8.04	–	–	–	–
	–	–	–	–	–	–	I=2 (d)	I=2 (d) broad	I=2 (d) broad		I=2 (t)	I=2 (d)	–	–	–	–
Cu(dppe) ₂](ClO ₄)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	2.47	7.27	7.21	7.34
	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	I=8(t)	I=1.6 (d)	I=1.6 (t)	I=8 (t)
	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	I _{a,b} =7.20 Hz			I _{a,b} =7.29 Hz
[Cu(biq)(dppe)](ClO ₄)	–	–	–	–	–	–										
	–	–	–	–	–	–										
	–	–	–	–	–	–										

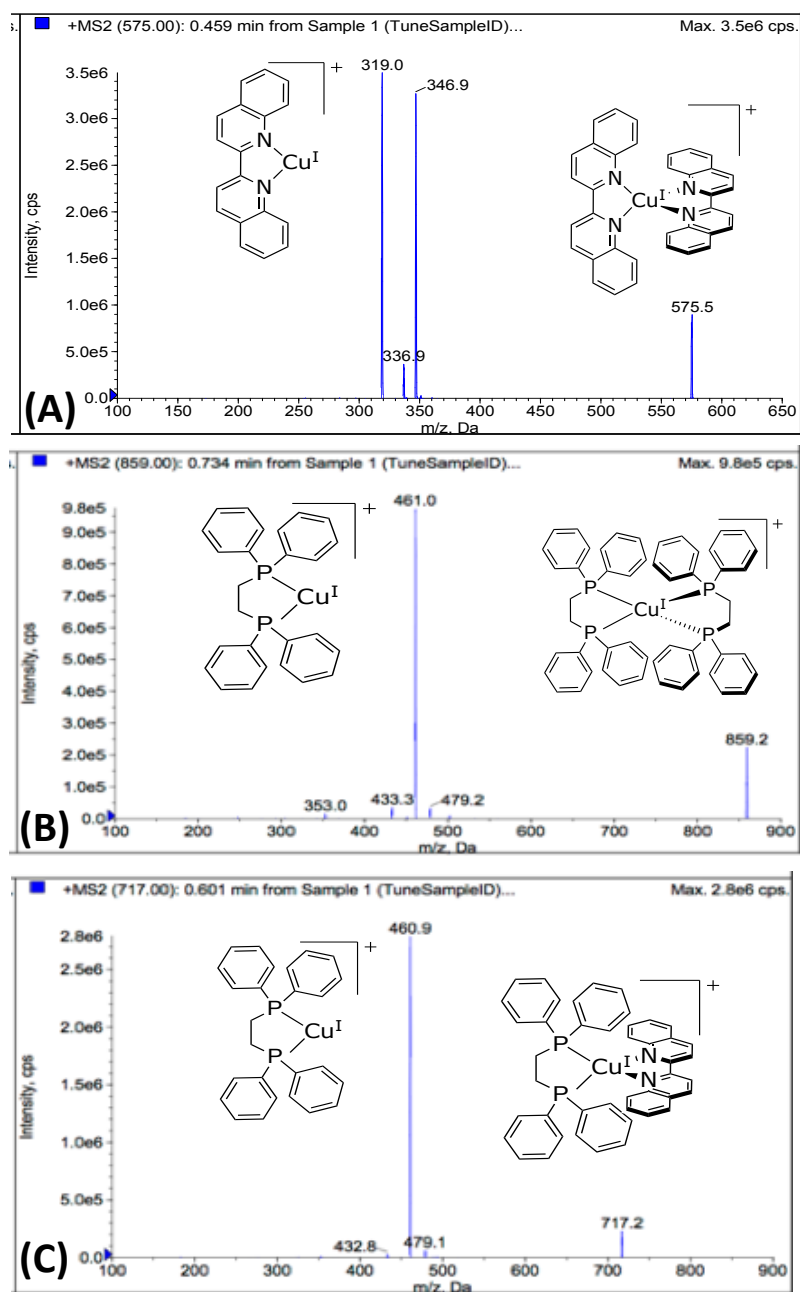


Figura 80. Espectro de masas para los peaks encontrados en la fragmentación de $[Cu(biq)(dppe)]ClO_4$ en CH_3CN . (A) Complejo homoléptico $[Cu(biq)_2]ClO_4$, (B) Complejo homoléptico $[Cu(dppe)_2]ClO_4$, (C) Complejo $[Cu(biq)(dppe)]ClO_4$ ó $[Cu_2(biq)_2(\mu-dppe)_2](ClO_4)_2$.

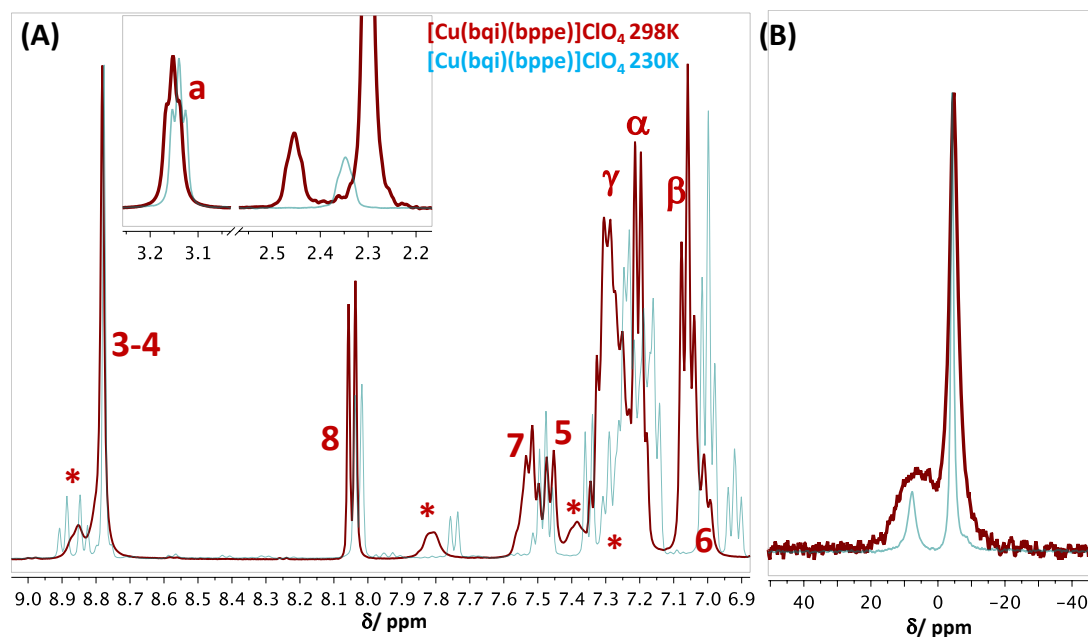


Figura 81. Espectro RMN comparativo del complejo $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$ a 298K (línea roja) y 230 K (línea azul) en CD_3CN : (A) RMN- ^1H , (B) RMN- ^{31}P .

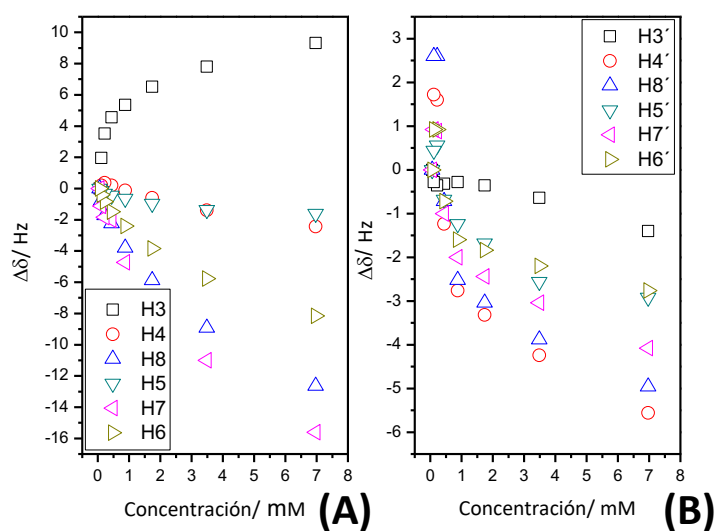


Figura 82. Grafico de concentración vs $\Delta\delta$ para los protones de: (A) unidad $[\text{Cu}(\text{biq})_2]^+$ y (B) unidad biq en el complejo $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$. $\Delta\delta = \delta_i - \delta_0$, donde δ_i corresponde al desplazamiento observado a cualquier concentración y δ_0 corresponde al desplazamiento de la concentración más baja medida.

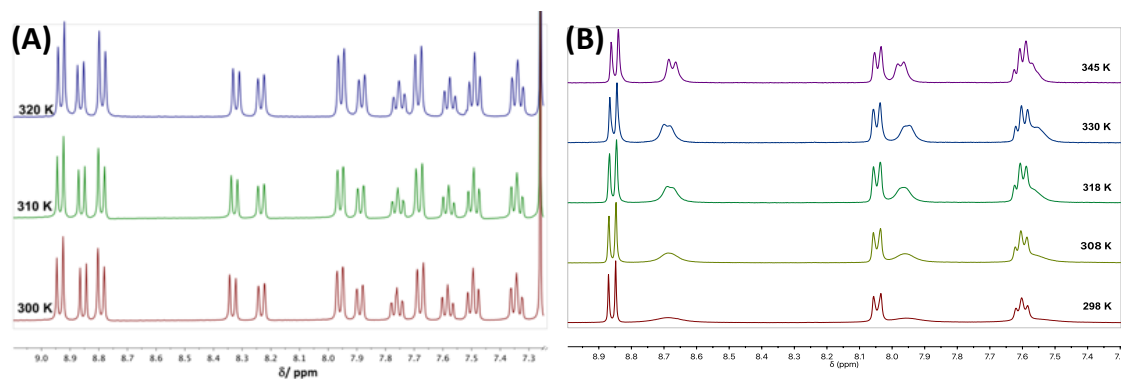


Figura 83. Estudio de RMN- ^1H del complejo $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}$ a temperatura variable (A) en CD_3Cl (300 – 320 K), (B) en CD_3CN (298 – 345 K).

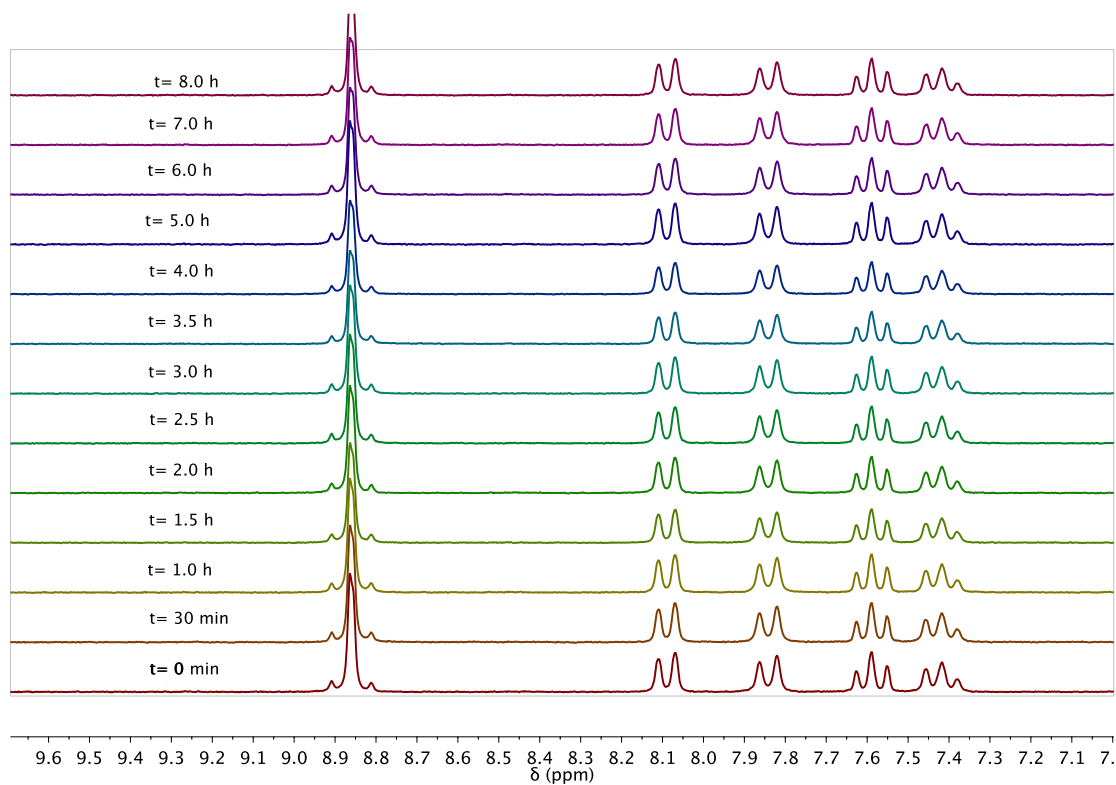


Figura 84. RMN- ^1H para $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ medidos en CD_3CN a temperatura ambiente durante un tiempo de 8 horas.

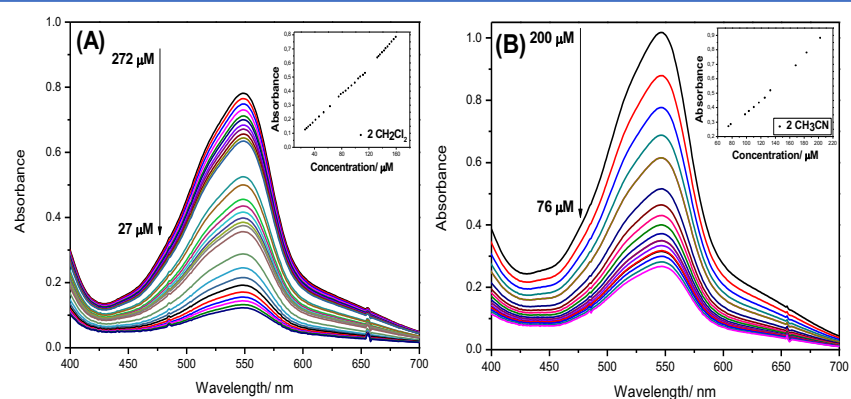
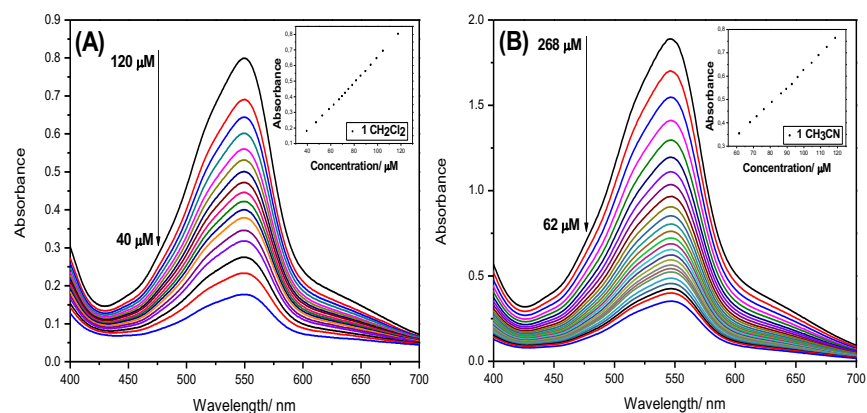


Figura 85. Espectro UV-Vis a diferentes concentraciones de (I) Complejo $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$ y (II) $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ en diferentes disolventes: (A) en CH_2Cl_2 , (B) en CH_3CN . Inserto: gráfico de absorbancia vs concentración para el rango de concentraciones mostrado en la Figura.

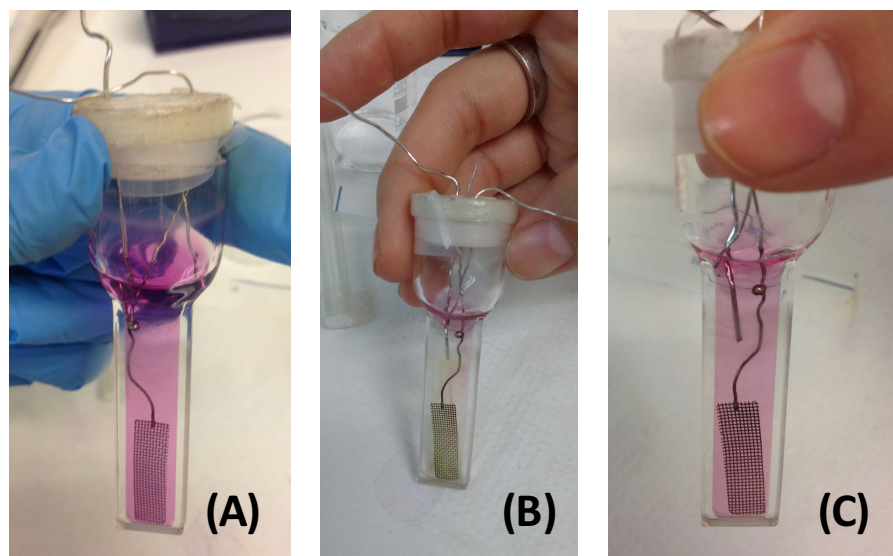


Figura 86. Imágenes obtenidas durante la EEQ UV-Vis de $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$. (A) Solución inicial/ CO_2 /OCP, (B) Solución final, luego del proceso de electrólisis, (C) Formación nuevamente de una coloración, atribuida a la formación de complejo.

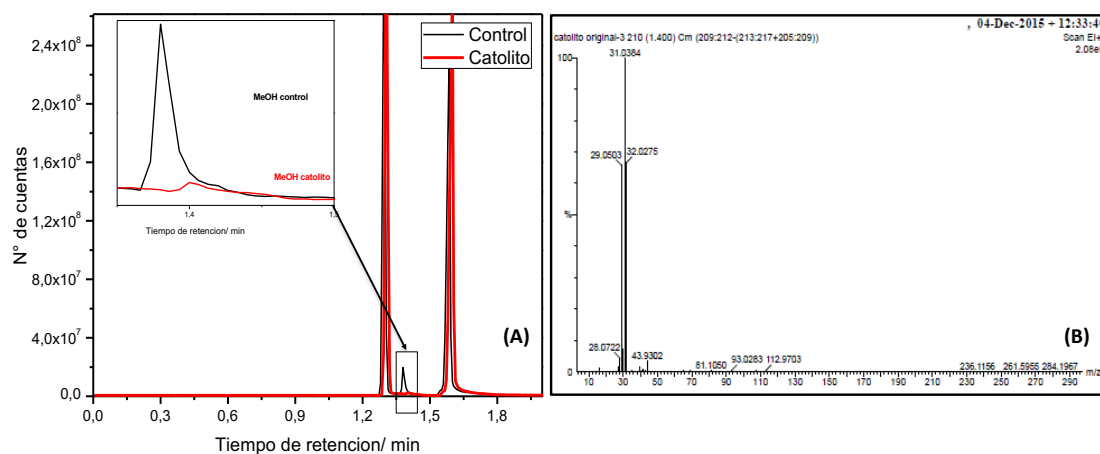


Figura 87. (A) Cromatograma y (B) espectro de masas a catolito obtenido de la reducción de CO_2 con el complejo $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$.

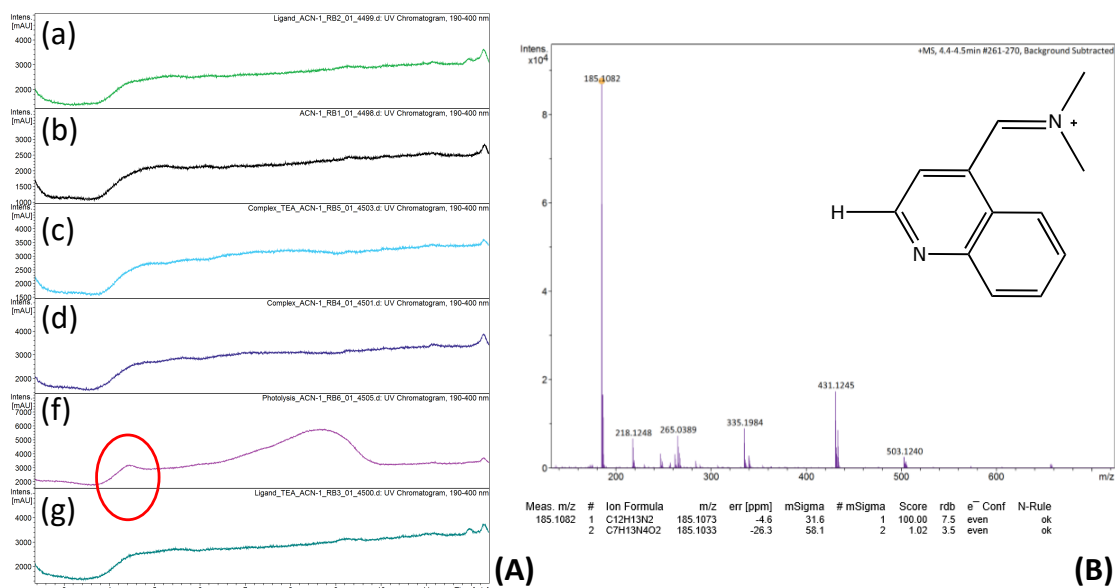


Figura 88. Resultados de la fotólisis de CO₂ con [Cu(biq)₂]ClO₄. (A) Cromatogramas comparativos de la solución fotolizada (f) con: (a) biq/CH₃CN, (b) CH₃CN, (c) Cu(I)/CH₃CN/TEA, (d) Cu(I)/CH₃CN y (g) biq/CH₃CN/TEA. (B) Espectro de masas para el peak encontrado en (f). Condiciones: [Cu(biq)₂]ClO₄ = 4,44 x 10⁻⁴ M, solvente = CH₃CN, [TEA] = 4,44 x 10⁻³ M, λ_{irrad.} = 549 nm, t_{fotólisis} = 1h.

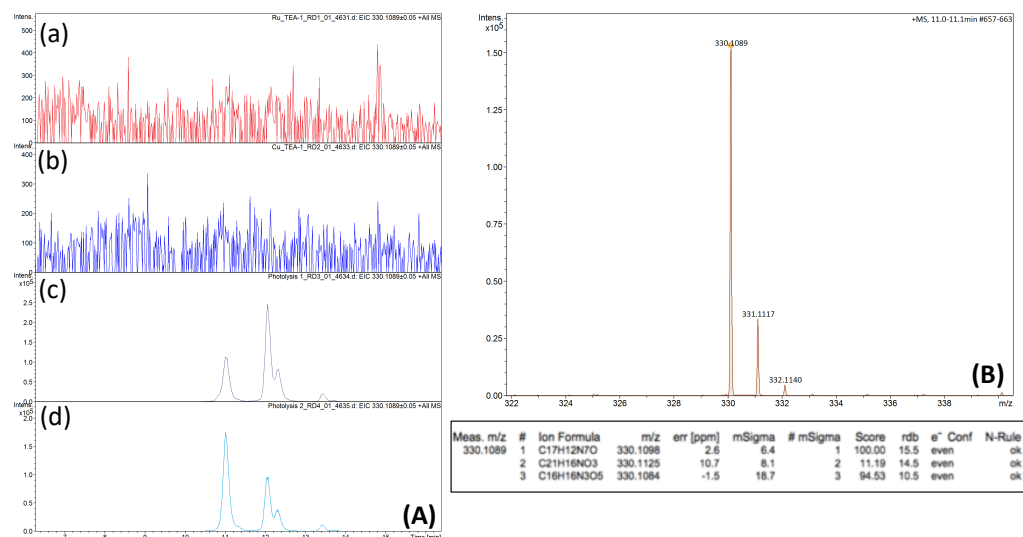


Figura 89. Resultados de la fotólisis de CO₂ con [Cu(biq)₂]ClO₄ y [Ru(bpy)₃]Cl₂ x 4H₂O. (A) Cromatogramas para la solución fotolizada (c y d) y comparación con (a) Ru²⁺ TEA, (b) Cu¹⁺ TEA. (B) Espectro de masas para el peak encontrado en (c y d). Condiciones: [Ru²⁺] = 4,72 x 10⁻⁴ M, [Cu¹⁺] = 3,50 x 10⁻⁴ M, solvente = CH₃CN, [TEA] = 4,73 x 10⁻³ M, λ_{irrad.} = 308 nm, t_{fotólisis} = 2h.

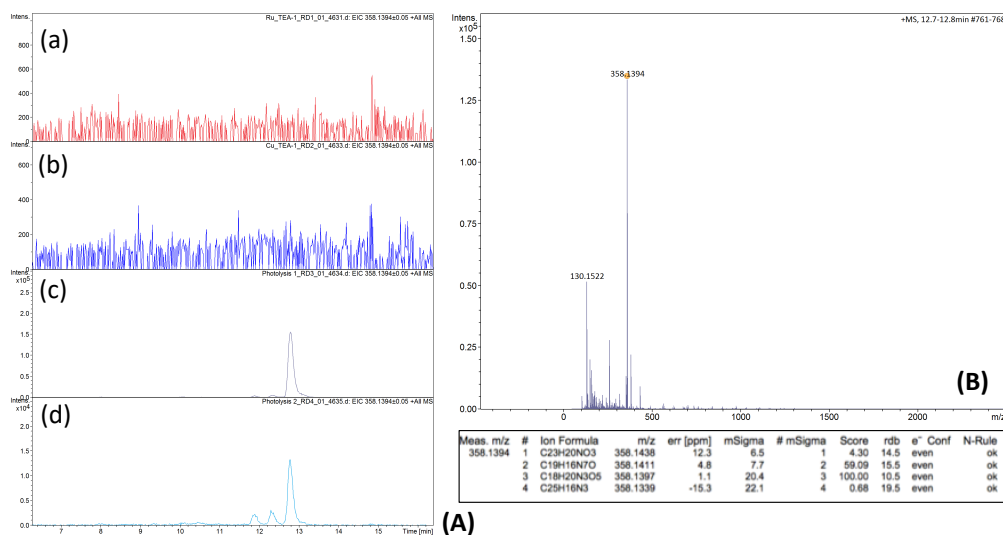


Figura 90. Resultados de la fotólisis de CO₂ con [Cu(biq)₂]ClO₄ y [Ru(bpy)₃]Cl₂ x 4H₂O. (A) Cromatogramas para la solución fotolizada (c y d) y comparación con (a) Ru²⁺ TEA, (b) Cu¹⁺ TEA. (B) Espectro de masas para el peak encontrado en (c y d). Condiciones: [Ru²⁺] = 4,72 x 10⁻⁴ M, [Cu¹⁺] = 3,50 x 10⁻⁴ M, solvente = CH₃CN, [TEA] = 4,73 x 10⁻³ M, [H₂O] = 1,4 x 10⁻⁴ M, λ_{irrad.} = 308 nm, t_{fotólisis} = 2h.

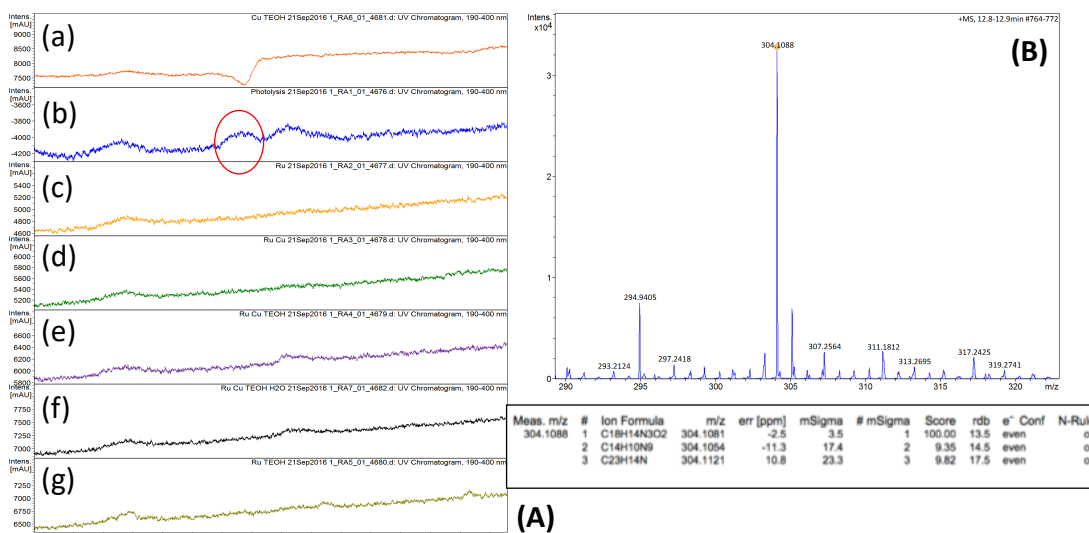


Figura 91. Resultados de la fotólisis de CO₂ con [Cu(biq)₂]ClO₄ y [Ru(bpy)₃]Cl₂ x 4H₂O. (A) Cromatogramas para la solución fotolizada (b) y comparación con (a) Cu¹⁺/TEOH, (c) Ru²⁺, (d) Ru²⁺/Cu¹⁺, (e) Ru²⁺/Cu¹⁺/TEOH, (f) Ru²⁺/Cu¹⁺/TEOH/H₂O y (g) Ru²⁺/TEOH. (B) Espectro de masas para el peak encontrado en (b). Condiciones: [Ru²⁺] = 4,72 x 10⁻⁴ M, [Cu¹⁺] = 3,50 x 10⁻⁴ M, solvente = CH₃CN, [TEA] = 4,73 x 10⁻³ M, λ_{irrad.} = 308 nm, t_{fotólisis} = 2 h.

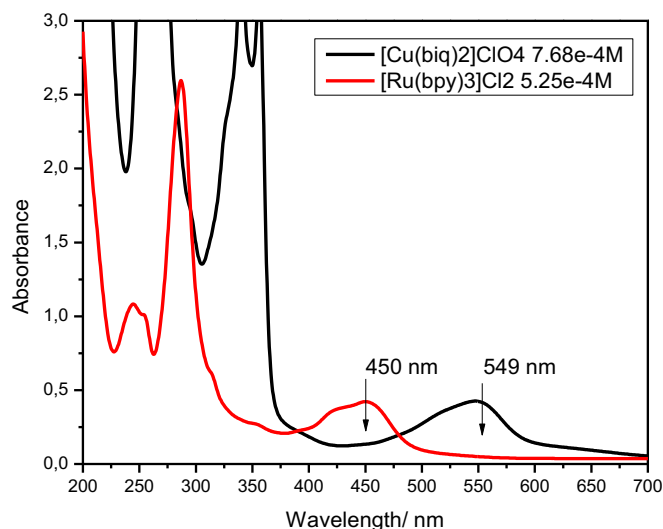


Figura 92. Espectro UV Visible del complejo [Ru(bpy)₃]Cl₂ (rojo) y [Cu(biq)₂]ClO₄ (negro) y sus respectivas transiciones electrónicas (celda 0,1 cm paso óptico).

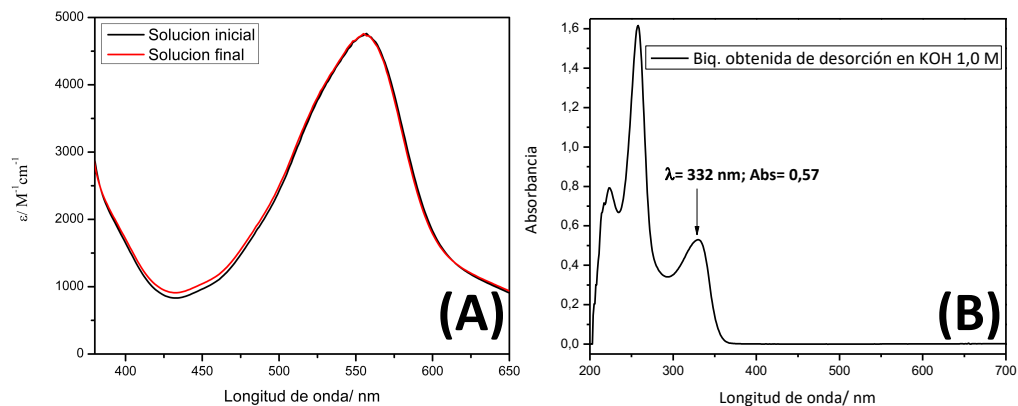


Figura 93. Espectro UV-Visible de (A) $[\text{Cu}(\text{dcbiq})(\text{dcbiq-})]\text{TEAH}$ en metanol antes y después de adsorción sobre FTO/TiO_2 , (B) dcbiq obtenida de la desorción del complejo $[\text{Cu}(\text{dcbiq})(\text{dcbiq-})]\text{TEAH}$ en KOH 0,10 M.

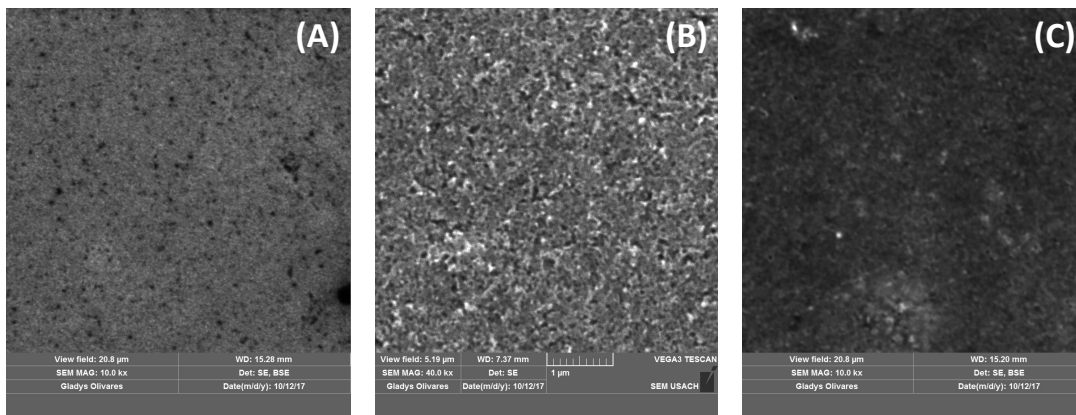


Figura 94. Imágenes SEM de (A) FTO, (B) FTO/TiO_2 , (C) $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{Cu(I)}$.

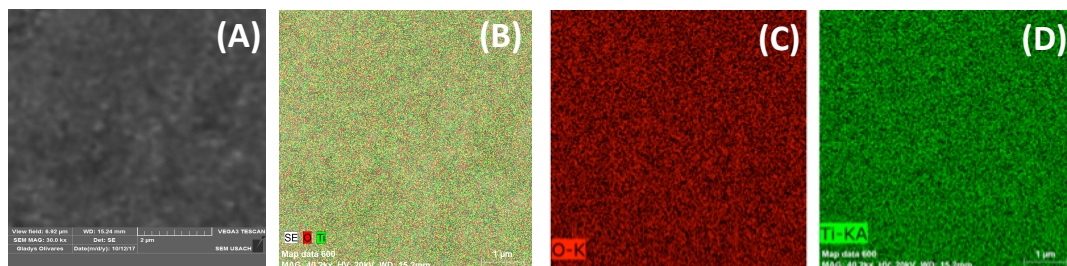


Figura 95. Análisis EDS de FTO/TiO_2 : (A) Zona en estudio, (B) Mapeo con todos los elementos encontrados, (C) Mapeo de Oxígeno y (D) Mapeo de Titanio.

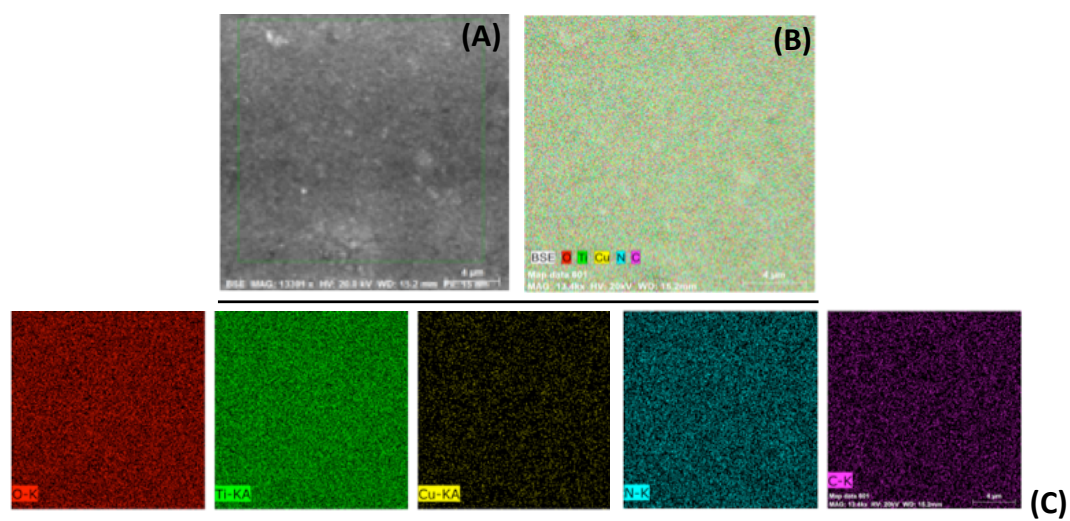


Figura 96. Análisis EDS de FTO/TiO₂/Cu(I): (A) Zona en estudio, (B) Mapeo con todos los elementos encontrados, (C) Mapeo por separado de los elementos: Oxígeno (rojo), Titanio (verde), Cobre (amarillo), Nitrógeno (celeste) y Carbono (rosado).

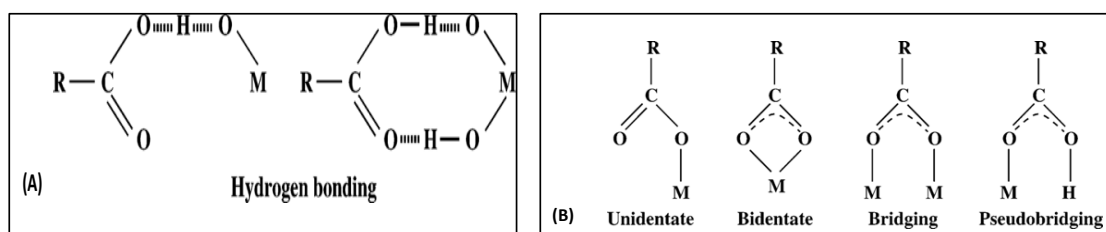


Figura 97. Diferentes modos de coordinación del grupo carboxilato (COO⁻): (A) Mediante fisisorción y (B) Mediante quimisorción[104].

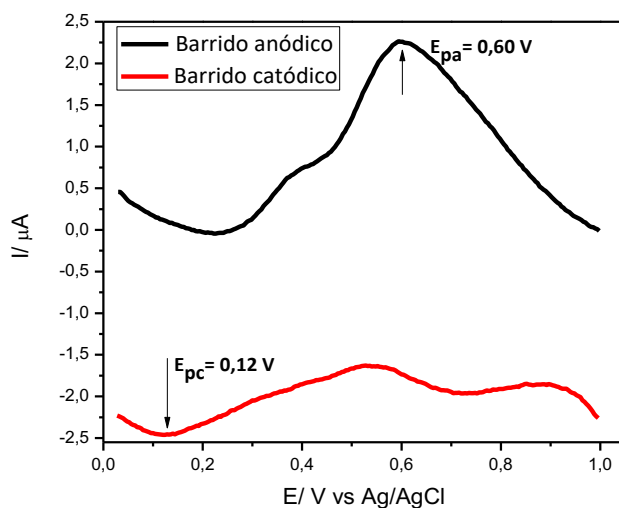


Figura 98. Voltamograma de pulso diferencial para FTO/TiO₂/Cu(I) donde se observan los procesos redox del complejo de Cu(I) adsorbido. Condiciones: CH₃CN con TBAClO₄ 0,1M.

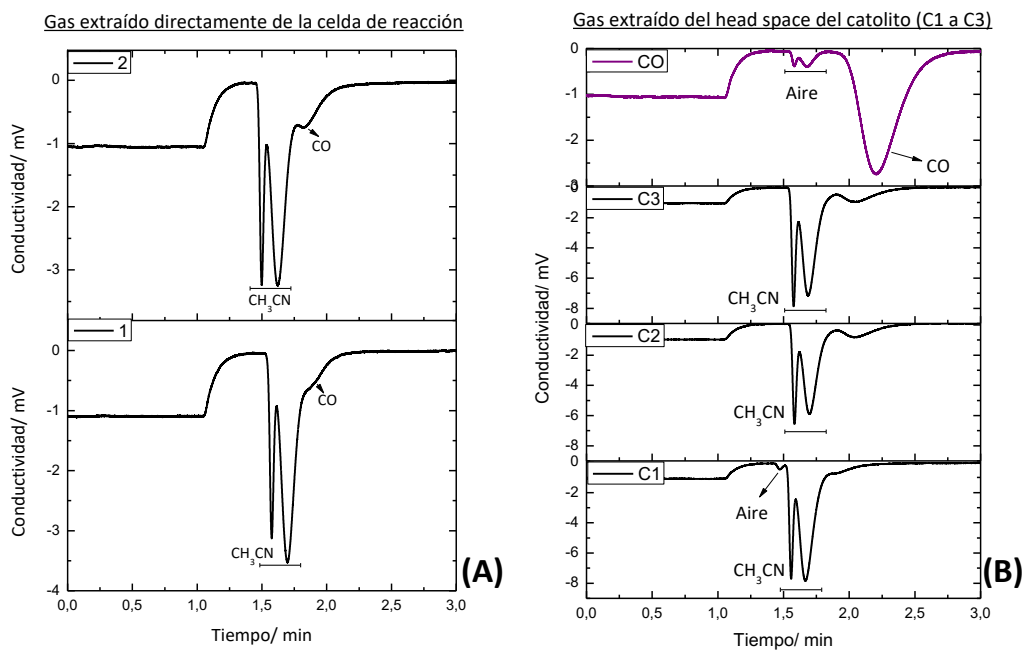


Figura 99. Cromatogramas para: (A) gas directamente obtenido de la celda, 1 ($t_{\text{electrólisis}} = 30 \text{ min.}$) y 2 ($t_{\text{electrólisis}} = 2.30 \text{ h.}$); (B) gas obtenido del head space de soluciones de catolito calentadas a 60° C medidas por triplicado (C1-C3). Volumen de gas inyectado: 40μL.

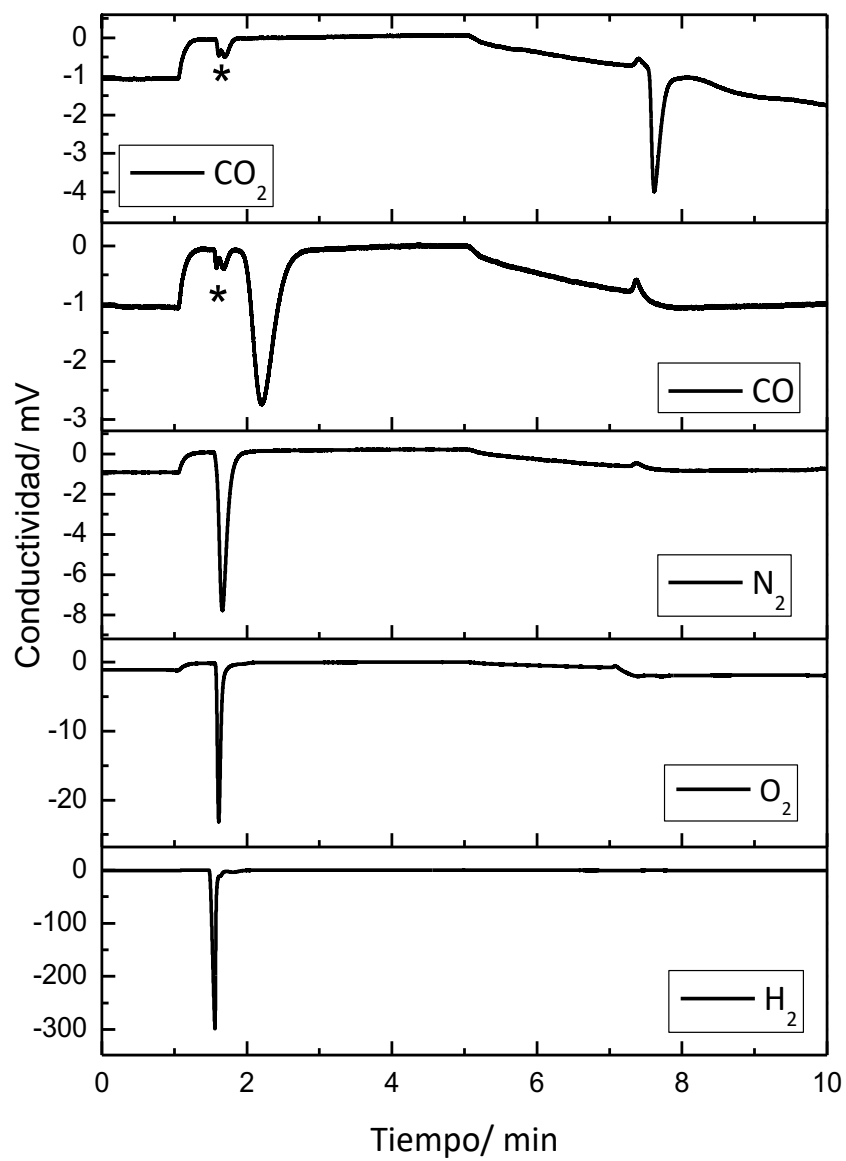


Figura 100. Cromatograma para diferentes gases. Lo que está marcado con asterisco (*) corresponde a aire (mezcla de O_2 y N_2 respectivamente).

PUBLICACIONES



Cite this: *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 13171

Effects of non-covalent interactions on the electronic and electrochemical properties of Cu(I) biquinoline complexes†

Natalia P. Martínez,^a Mauricio Isaacs,^{a,b,c} Allen G. Oliver,^d G. Ferraudi,^{d,e} A. Graham Lappin^{id}*^d and Juan Guerrero^{id}*^f

A Cu(I) complex $\{[Cu^I(biq)_2]ClO_4 \cdot biq\}$ with $biq = 2,2'$ -biquinoline was prepared, fully characterized and its properties compared with those of the well-known $[Cu^I(biq)_2]ClO_4$ complex. The crystal structures were obtained for both complexes (crystal structure for $[Cu^I(biq)_2]ClO_4$ has not been previously reported). Complex $[Cu^I(biq)_2]ClO_4$ crystallizes as a racemate where each enantiomer has a different τ_4 value while compound $\{[Cu^I(biq)_2]ClO_4 \cdot biq\}$ crystallizes as a non-chiral supramolecular aggregate with an uncoordinated biq molecule forming a π - π stacking interaction with a coordinated biq . 1H -NMR spectroscopy in non-coordinating solvents reveals that structures in solution are similar to those in the solid phase, confirming the presence of a supramolecular arrangement for compound $\{[Cu^I(biq)_2]ClO_4 \cdot biq\}$. The stability of the non-covalent aggregate in solution of $\{[Cu^I(biq)_2]ClO_4 \cdot biq\}$ causes significant differences between the spectroscopic and electrochemical properties of $\{[Cu^I(biq)_2]ClO_4 \cdot biq\}$ and $[Cu^I(biq)_2]ClO_4$.

Received 4th July 2018,
Accepted 16th August 2018

DOI: 10.1039/c8dt02722f

rsc.li/dalton

Introduction

Supramolecular motifs formed by aggregates of two or more complex units held together by non-covalent interactions are interesting systems because of their intrinsic chemical and physical properties.^{1,2} Various non-covalent interactions of differing energies may result in the reversible production of highly structured molecular architectures, quite different from those possible with conventional covalent bonds.^{3–5} In the last few decades, there has been a significant increase in the publications describing the preparation and properties of supramolecular materials such as catenanes, rotaxanes, knots, helicates, dendrimers, racks, grids, boxes, and macrocycles.^{6–13} Most result from the self-assembly of molecules that act as building units through self-recognition elements. In metal

complexes, these elements correspond to particular features of the ligands and metals, which act synergistically as preorganizers of the supramolecular arrangements.^{14,15}

Copper(I) complexes have played an important role in the development of supramolecular chemistry.¹⁶ The characteristic lability of copper(I) together with an accommodating tetrahedral symmetry is consistent with the conditions required for the assembly of supramolecular structures.^{10,17} Consequently, a large number of copper(I) complexes showing the presence of structural assemblies governed by non-covalent interactions have been documented.^{10,17} In complexes with a large π system in their ligands, such as 2,2'-biquinoline, the stacking stability in the solid phase is principally provided by π - π interactions.^{18–21} It has been proposed that the physical and chemical properties of materials based on coordination complexes can be supramolecularly tunable, however, most examples refer to the effects of non-covalent intramolecular interactions on the properties of the complexes themselves.^{20,22,23}

However, only a few examples of metal complexes presenting a supramolecular assembly that is sufficiently stable for the study in solution have been reported, although such effects in reaction kinetics have been explored.²⁴ In the previous work we have shown that the mixed complex $[Cu(N\text{-}\{4\text{-nitrophenyl}\}pyridine\text{-}2\text{-yl-methanimine})(PPh_3)_2]Br$ retains a supramolecular dimeric structure in solution, supported in π - π and $Br \cdots H$ non-covalent interactions, that is similar to the structure observed in the crystalline state.²⁵ In this study, we report a new $\{[Cu(biq)_2]ClO_4 \cdot biq\}$ complex which crystallizes in a supramolecular assembly with one additional, uncoordi-

^aFacultad de Química, Pontificia Universidad Católica de Chile, Vicuña Mackenna 4860, 7820436 Macul, Santiago, Chile

^bCentro de Investigación en Nanotecnología y Materiales Avanzados CIEN-UC, Pontificia Universidad Católica de Chile, Chile

^cUC-Energy Research Center, Pontificia Universidad Católica de Chile, Chile

^dDepartment of Chemistry & Biochemistry, University of Notre Dame, Notre Dame, IN 46556-5670, USA. E-mail: alexander.g.lappin.1@nd.edu

^eRadiation Laboratory, University of Notre Dame, Notre Dame, IN 46556-5670, USA

^fFacultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile, Libertador Bernardo O'Higgins 3363, Estación central, Santiago, Chile.

E-mail: juan.guerrero@usach.cl

†Electronic supplementary information (ESI) available. CCDC 1588824 and 1588825. For the ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c8dt02722f

nated ligand. We have used 1D and 2D NMR techniques to examine the structural behaviour in solution and compared the optical and electrochemical properties with those shown by the analogous $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ complex. Although complex $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ has been known for more than 50 years, its crystal structure has not been reported, and so we also report its structure determined by single-crystal X-ray diffraction.

Results and discussion

Crystallographic structures

A summary of the crystal data and structure refinement for complexes $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$ and $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ is presented in Table S1.† The structure of compound $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$ reveals that the copper cation, perchlorate anion and free biquinoline molecule all crystallize about symmetry elements (Fig. 1A). This complex is the structural isomorph of the BF_4 salt previously reported by Ali *et al.*,²⁶ however, that work was done in the solid state without studies in solution. The copper complex and perchlorate crystallize on independent two-fold axes (at $[0.75, y, 0.25]$ and $[0.25, y, 0.25]$, respectively) and the free biquinoline molecule about an inversion center at $[0.5, 0.5, 0.5]$. The Cu center adopts a four-coordinate,

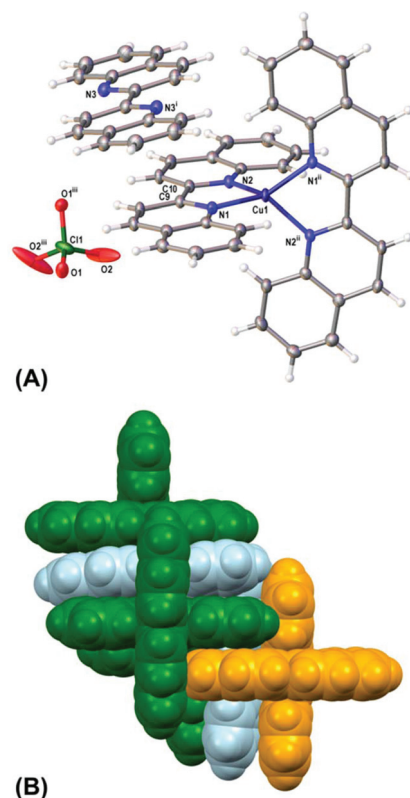


Table 3 Biquinoline intermolecular contacts²⁸

$\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\cdot\text{biq}\}$			
$\text{C}_g(\text{A})$	$\text{C}_g(\text{B})$	$\text{C}_g(\text{A})\cdots\text{C}_g(\text{B})$ (Å)	$\text{C}_g(\text{A})\cdots\text{perp}(\text{B})$ (Å)
C_g3	C_g5^{v}	3.9084(2)	3.3679
C_g3	C_g9^{vi}	3.6619(2)	3.1758
C_g3	C_g10^{vi}	3.8274(2)	3.4044
C_g4	C_g9^{vii}	3.6368(2)	3.3874
C_g5	C_g5^{v}	3.7044(2)	3.3921
$\text{C}_g(\text{A})$: Centre of gravity of the ring (A/B). $\text{C}_g(\text{A})\cdots\text{perp}(\text{B})$ is the closest perpendicular contact from ring A to B. C_g3 : N1–C1–C6–C7–C8–C9–(N1); C_g4 : N2–C10–C11–C12–C13–C18–(N2); C_g5 : C1–C2–C3–C4–C5–C6–(C1); C_g9 : N3–C19–C24–C25–C26–C27–(N3); C_g10 : C19–C20–C21–C22–C23–C24–(C19). Symmetry codes: (v) $-x+1, -y+1$, and $-z$; (vi): $-x+1/2, y$, and $-z+1/2$; (vii) $x+1/2, -y+1$, and $z+1/2$.			
$[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$			
$\text{C}_g(\text{A})$	$\text{C}_g(\text{B})$	$\text{C}_g(\text{A})\cdots\text{C}_g(\text{B})$ (Å)	$\text{C}_g(\text{A})\cdots\text{perp}(\text{B})$ (Å)
C_g4	$\text{C}_g18^{\text{viii}}$	3.6051(3)	3.5448
C_g6	C_g18^{ix}	3.6814(3)	3.4594
C_g7	C_g10^{x}	3.7064(3)	3.4915
C_g9	C_g17^{xi}	3.6579(3)	3.5419
C_g4 : N2–C10–C11–C12–C13–C18–(N2); C_g6 : N4–C28–C29–C30–C31–C36–(N4); C_g7 : C1–C2–C3–C4–C5–C6–(C1); C_g9 : C19–C20–C21–C22–C23–C24–(C19); C_g10 : C31–C32–C33–C34–C35–C36–(C31); C_g17 : C37–C38–C39–C40–C41–C42–(C37); C_g18 : C49–C50–C51–C52–C53–C54–(C49). Symmetry codes: (viii) $x-1, y, z$; (ix): $-x+1, y-1/2, z+2$; (x): $-x, y-1/2, z+2$; (xi): $-x+1, y-1/2, -z+1$.			

line between the coordinated biquinoline ligands. There is a further π -stacking overlap of the terminal phenyl moiety of each coordinated quinoline ring forming a π -stacked layer with another phenyl moiety on an adjacent cation.

The structure of compound $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ reveals that there are two crystallographically independent cations, associated anions and five water molecules of crystallization within the lattice (Fig. 2A). Similar to compound $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\cdot\text{biq}\}$, the copper centers in compound $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ adopt distorted tetrahedral geometries, with similar τ_4 values (0.71 and 0.68 for Cu1 and Cu2, respectively; see Table 1 for details). The geometry about each Cu center, while similar to that of $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\cdot\text{biq}\}$ shows that the cations reside in general positions within the lattice. In contrast with compound $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\cdot\text{biq}\}$, the coordinating biquinoline ligands deviate from an orthogonal arrangement with angles formed by the $[\text{Cu}-\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{N}(\text{Cu})]$ rings of $84.79(10)^\circ$ and $82.87(11)^\circ$ for Cu1 and Cu2, respectively.

Inspection of the biquinoline ligands reveals a slight twist of the quinoline rings (see Table 2 for periplanar angles). This slight twist induces a small amount of helical nature to the cation that is reflected in the spontaneous resolution of compound $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ (space group $P2_1$). As with $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\cdot\text{biq}\}$, π -stacking appears to play a role in the extended packing of these molecules. The terminal phenyl rings of the biquinoline ligands overlap with the neighboring phenyl moieties. While the contacts are not as close as $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\cdot\text{biq}\}$ above, there is an obvious amount of sterically directed organization of the molecules within the lattice. The water

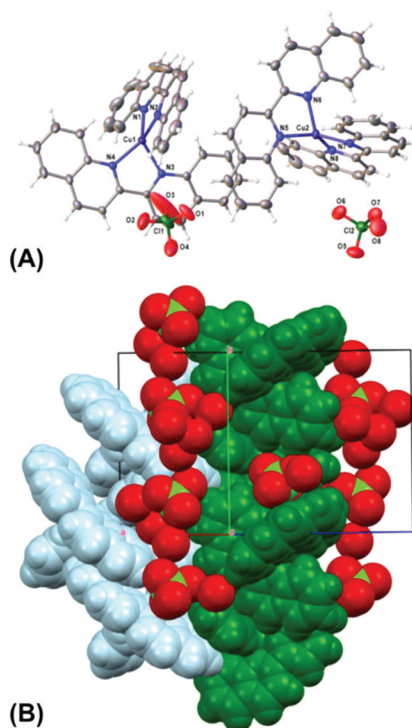


Fig. 2 (A) Crystallographic atom labels for compound $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$; (B) space-filling packing of compound $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ showing the hydrogen-bonded channel.

molecules and perchlorate anions occupy interstitial sites. The water molecules are disordered, with only one of the sites having a full occupancy of the water molecule and the remaining four sites partially occupied with water. Although the hydrogen atoms could not be located for these water molecules, they are at reasonable distances from other water molecules and perchlorate oxygen atoms to form hydrogen bonds (Table S2†). One perchlorate (Cl1) and the four partial occupancy water molecules form a chain within the lattice parallel to the crystallographic b -axis, while Cl2 and the fully occupied water molecule form a discrete hydrogen-bonded pair in a pocket with no contacts to the external chain, Fig. 2B.

To the best of our knowledge, there is only one other related reported structure $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\cdot\text{biq}\}$ complexes: $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\cdot\text{biq}\}$ above, and Ali's BF_4 salt,²⁶ both of which crystallize with biquinoline present in the lattice. Two effects on the $[\text{Cu}(\text{biq})_2]^+$ complex are caused by the non-covalent assembly of the third biq in $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\cdot\text{biq}\}$: one effect in the coordination environment of ions and the other effect on the coplanarity of the biquinoline halves relative to complex $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$. As expected, it is these differences that can influence the properties of the complex.

Characterization and stability of solution structures by NMR spectroscopy

The behaviour of the crystalline samples $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\cdot\text{biq}\}$ and $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ was investigated using 1D and 2D ^1H -NMR

techniques in the solution phase of the complexes using CDCl_3 and CD_3CN as the solvents. The objective was the acquisition of structural information in solution with a view to evaluating any effect on the structural change on the UV-Visible spectroscopy and cyclic voltammetry properties. The proton labels were based on those already reported in the literature for the biq ligand and confirmed by COSY and NOESY.^{29–32} Fig. 3 and Fig. S1† provide the numbering of the protons and the ^1H chemical shifts (δ/ppm) of the ligands in both complexes. A summary is given in the Experimental section and Table S3.† The characteristic proton spectrum of bi-coordinated biq was observed for $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ in CDCl_3 showing six aromatic resonances distributed in two doublets [8.95 (H^3) and 8.80 ppm (H^4)] corresponding to the hetero-aromatic ring. In addition, a spin system formed for the protons of the fused aromatic ring appears as two doublets 7.95 (H^8) and 7.68 ppm (H^5), and two triplets 7.48 (H^7) and 7.34 ppm (H^6), Fig. 3, spectrum B.

The same pattern of proton signals was observed in CD_3CN where no substitution of the biq by the solvent took place in an extended time scale (8 h) (Fig. S2†). In contrast to $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$, the ^1H -NMR spectrum of $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\}\text{-biq}$ in CDCl_3 exhibits two different signal systems for biq in a 2 : 1 integration ratio, spectrum A in Fig. 3. These assignments were confirmed by the 2D COSY spectra, Fig. S3 and S4.† The more intense pattern signals are assigned to the $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]^+$ unit in the complex, with signals: 8.93 (H^3 ; d) and 8.90 ppm (H^4 ; d), for the hetero-ring, and 7.98 (H^8 ; d), 7.68 (H^5 ; d), 7.52 (H^7 ; t) and 7.35 ppm (H^6 ; t) for the remaining aromatic system. This assignment is in accordance with the high degree of symmetry of the two ligands coordinated to Cu(I) in a manner similar to that in the spectra of $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$. Relative to this pattern, a second pattern of signals appears at higher fields; this belonging to the uncoordinated biq unit in the complex $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\}\text{-biq}$. It bears a strong resemblance to the proton spectrum of the free biq.

On the basis of the strong similarity among the ^1H -NMR spectra of $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\}\text{-biq}$ and the corresponding $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]^+$ in $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ and biq spectra (A, B, and C in Fig. 3, respectively), it could be concluded that the $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\}\text{-biq}$ interaction observed in the crystal is lost in the solu-

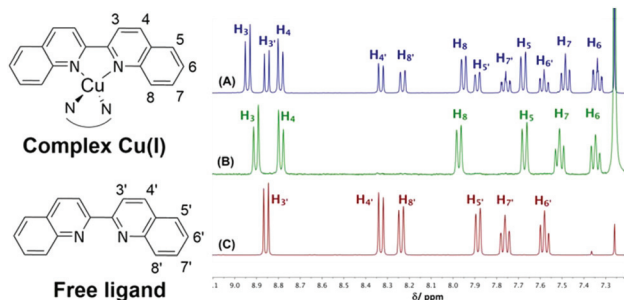


Fig. 3 ^1H -NMR spectra of (A) complex $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\}\text{-biq}$ (3.5×10^{-3} M), (B) complex $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ (5.0×10^{-5} M) and (C) biquinoline ligand in CDCl_3 at 300 K.

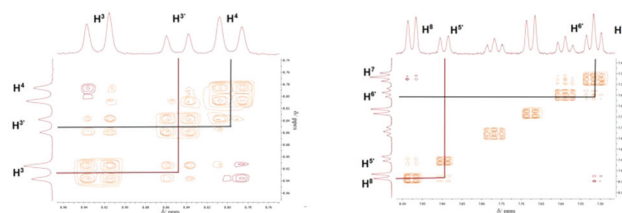


Fig. 4 2D-NOESY interaction spectra of $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\}\text{-biq}$. All measures in CDCl_3 at 300 K.

tion phase. However, the pattern of signals of coordinated biq in $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\}\text{-biq}$ is slightly displaced towards lower fields relative to the same signals in complex $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$. Moreover, the 2D NOESY spectra reveal the correlation between the protons $\text{H}^3\text{-H}^{3'}$, $\text{H}^4\text{-H}^{4'}$, $\text{H}^8\text{-H}^{5'}$, and $\text{H}^6\text{-H}^{7'}$ which is only possible if some type of non-covalent assembly between one unit of $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]^+$ and one biq is retained in the solution phase, Fig. 4. These NOESY correlations in $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\}\text{-biq}$ can be attributed to a supramolecular interaction that involves $\pi\text{-}\pi$ stacking in a structure similar to those observed by the X-ray technique, which is sufficiently strong to maintain the association even in a wide range of concentrations of the complex $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\}\text{-biq}$ in CDCl_3 . These NOESY correlations were observed when low concentrations of biq were added to $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ in accordance with a high association constant (Fig. S5†). Thus, small changes have been observed in the chemical shifts of the biq signals in highly diluted CDCl_3 solution of complex $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\}\text{-biq}$ (around 1.36×10^{-5} M), (Fig. 5A). These can be attributed to a dissociative equilibrium of $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\}\text{-biq}$ to yield $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ and free biq, *i.e.*, as is shown in eqn (1). This suggests high stability of the non-covalent assembly of $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\}\text{-biq}$ in the CDCl_3 solvent; however, the low sensitivity of the NMR technique does not permit the determination of a reliable equilibrium constant K_D for a dissociative process.



Small changes in resonance frequencies were observed with concentration increases. When $\Delta\delta$ is plotted against $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\}\text{-biq}$ concentration, the behaviour (Fig. 5B) observed suggests the tendency of the complex to form self-assembled species of higher associations.^{33,34}

The stability of $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\}\text{-biq}$ was also evaluated in the coordinating solvent, CD_3CN . In contrast to the observations made in CDCl_3 , the ^1H -NMR spectrum of $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\}\text{-biq}$ shows a unique signal pattern, Fig. S6† (spectrum at 298 K). The chemical shifts observed are 8.85 (H^3 ; d), 8.68 (H^4 ; d), 8.04 (H^8 ; d), 7.94 (H^5 ; d), 7.59 (H^7 ; t) and 7.54 ppm (H^6).

The line shapes of some protons are very broad (H^4 , H^5 , and H^6) suggesting an intermediate rate for the biq exchange relative to the NMR time scale (eqn (2)). This observation shows that the three biqs are chemically equivalent which is evidence for the ligand exchange in the complex $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\}\text{-biq}$.

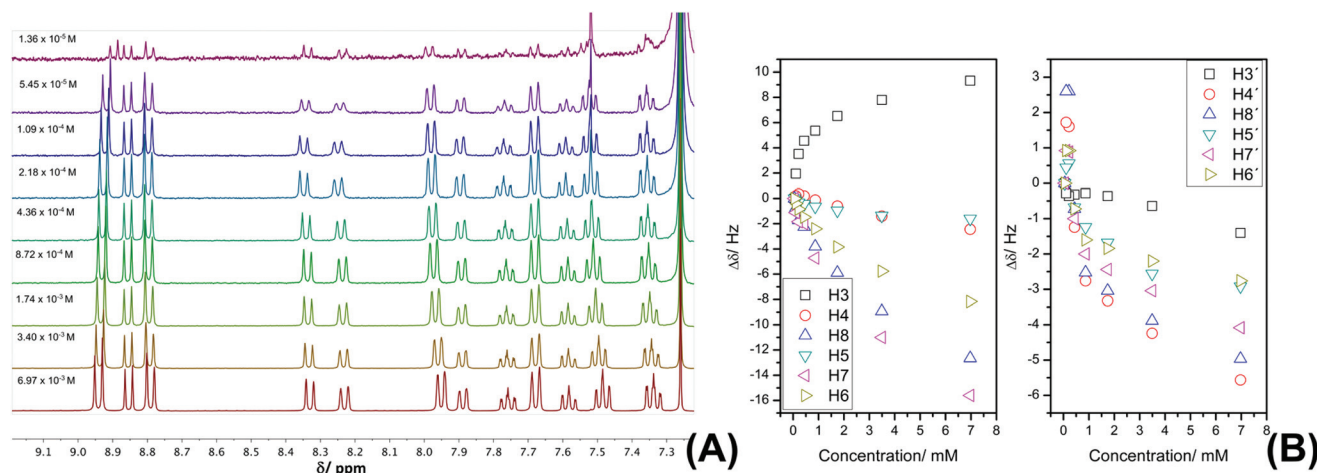
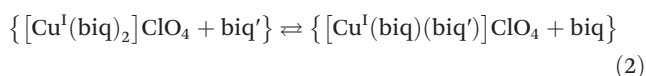


Fig. 5 (A) Concentration-dependence ^1H -NMR spectra of complex $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$ from 6.97×10^{-3} M to 5.45×10^{-5} M in CDCl_3 at 300 K. (B) Concentration versus $\Delta\delta$ for protons of the $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]^+$ unit (left) and the biquinoline ligand (right) in complex $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$. $\Delta\delta = \delta_i - \delta_0$, where δ_i corresponds to δ observed at any concentration and δ_0 corresponds to the lowest concentration measured.

$\text{ClO}_4\text{-biq}\}$. At higher temperatures, the spectral definition improves in accordance with a faster exchange rate, Fig. S6.†



In conclusion, in CDCl_3 solvent dissociation of the stacking interaction in $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$ occurs at very low concentrations, in CD_3CN a coordinative exchange between the three biqs exist. This suggests that CD_3CN participates in this exchange equilibrium by a combination of solvolysis and ligation.^{35–41} However, for $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ the ^1H -NMR spectrum did not show spectral evidence of biq substitution by CD_3CN .

Electrochemical properties

In order to evaluate whether the structural effect caused by the non-covalent assembly with the additional biq in $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$, which was revealed by X-ray crystallography and 1D/2D NMR techniques in CH_2Cl_2 (see above), might influence the electrochemical and electronic properties, we investigated the electrochemical behaviour of both complexes $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$ and $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$, in similar solvents to those that were used in the NMR studies.

A summary of the mid-point potential values: $E_{1/2} = (E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}})/2$ vs. Ag/AgCl for solutions of $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$, and $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ is presented in Table 4. Cyclic voltammograms of the complexes in dry CH_3CN or CH_2Cl_2 reveal that mass transfer processes are diffusion controlled in both solvents and that redox responses are solvent dependent as was observed in the NMR results. The free ligand, biq in CH_3CN , undergoes an irreversible, $\Delta E = 120$ mV and $I_{\text{pc}}/I_{\text{pa}} \neq 1$, a single reduction step at $E_{1/2} = -1.73$ V. No oxidation waves for biq were observed within the potential window allowed by the solvent.

The complex $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$, in CH_2Cl_2 shows three quasi reversible redox processes, Fig. 6C., the $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$ redox

Table 4 Summary of the cyclic voltammetry data, $E_{1/2}^{\circ}$ (V) [ΔE_{p} (mV)]

Solvent	Metal centered $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$; $\Delta E/\text{V}$	Ligand centered; $\Delta E/\text{V}$
$\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$		
CH_2Cl_2	0.80; 0.079	−1.4
ACN	0.79; 0.081	−1.7
$[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$		
CH_2Cl_2	0.96; 0.099	−1.1; 0.091 −1.4; 0.010
ACN	0.78; 0.072	−1.7; 0.011

$\text{Fc}^+/\text{Fc} = 0.47$ V vs. Ag/AgCl in CH_3CN . $\text{Fc}^+/\text{Fc} = 0.51$ V vs. Ag/AgCl in CH_2Cl_2 . $\Delta E = E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}$.

process occurs at the positive potentials. At the negative potential, two redox couples, each *via* one-electron, were assigned to the $(\text{biq}/\text{biq}^{\cdot-})$ and $(\text{biq}^{\cdot-}/\text{biq}^{2-})$ processes of the coordinated ligands.³¹ On the other hand, in complex $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$, the presence of the non-covalent interaction appears to disrupt this reduction pattern and only one irreversible process is observed, Fig. 6A.

The $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$ oxidation process for $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$ occurs at a less positive potential ($E_{1/2} \{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\} < E_{1/2} [\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$), and this suggests the presence of π - π stacking in $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$. The HOMO destabilization can be explained by an increment in the distortion from the tetrahedral structure of the copper(I) complex,^{20,42–44} induced by the presence of π - π stacking between the coordinated and non-coordinated biqs in the $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$ adduct. Although both complexes show only small differences in the τ_4 value (see the Crystallographic structure section), it is possible to assume that the tetrahedral distortion is increased in solution.^{44,45}

The diffusion coefficient value for both complexes was calculated through current ($I/\mu\text{A}$) vs. square root of the scan rate ($V^{1/2}/\text{V s}^{-1}$) plot for the $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$ oxidation process in CH_2Cl_2 (see the Experimental section and Fig. 6B/D). These values

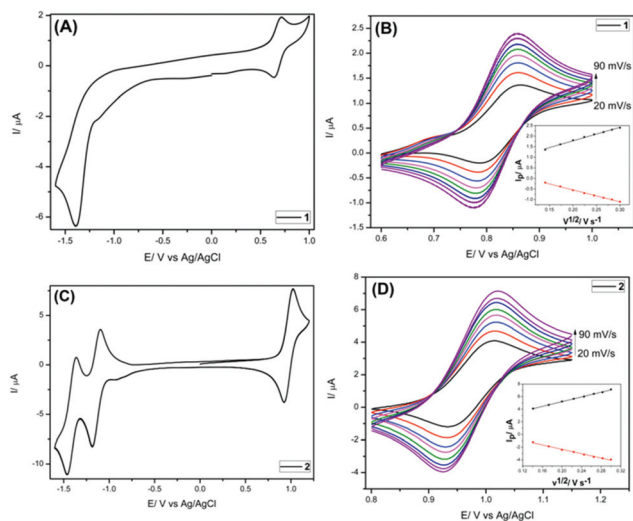
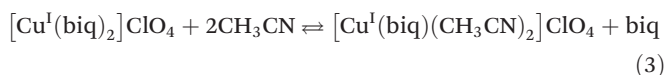


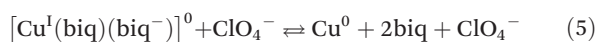
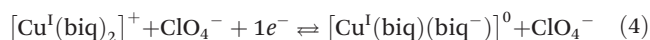
Fig. 6 Cyclic voltammetry of copper(I) complexes at 50 mV s^{-1} (A) $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$ and (C) $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$. $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ couple for $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$ (B) and $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ (D) at different scan velocities. Insert: I_p vs. $V^{1/2}$ in CH_2Cl_2 .

were $5.45 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ for complex $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$ and $4.67 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ for complex $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$. $D_2 > D_1$; this indicates that the oxidized complex: $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$, diffuses slower than the oxidized complex $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$, and can be concluded that the non-covalent interaction is retained in $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$.

On the other hand, when we studied the complexes in a coordinating solvent such as CH_3CN their behaviour is different to that observed in the CH_2Cl_2 solvent. The compound $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ in CH_3CN shows multiple redox processes: the same processes described in CH_2Cl_2 and one reduction process and one anodic stripping peak (Fig. S9†). An adequate interpretation of this behaviour is difficult, however, as the results suggest that in the coordinating solvent such as CH_3CN , an equilibrium with the heteroleptic intermediary $[\text{Cu}(\text{biq})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ can be generated in low concentration as follows (eqn (3)).



From the equilibrium described above (eqn (3)), the reduced complex $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})(\text{biq}^-)]^0$ can undertake a charge rearrangement (and for resulting in the presence of the anodic stripping peak). The behaviour is presented in eqn (4) and (5). The same effect would be obtained from an intermediary complex (eqn (4)). The IR-SEC experiments showed vibrational changes at $(\nu/\text{cm}^{-1}-1600)$, probably assigned to $\text{C}=\text{C}$ or $\text{N}=\text{N}$, suggesting the formation of the $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ species (Fig. S10†).



On the other hand, $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$ in CH_3CN is different from those in eqn (2) and (4) proposed previously for

$[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$. The additional biq appears to disrupt these processes. Compound $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$ in CH_3CN shows only two irreversible reduction processes at $E_{\text{pa}} = -1.28 \text{ V}$ and $E_{\text{pa}} = -1.73 \text{ V}$. In the same way, the $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ process values in CH_3CN , $E_{1/2} = 0.79 \text{ V}$ for $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$ and 0.78 V for $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ are similar to those in accordance to eqn (2).

As shown above, both complexes are solvent dependent. In a non-coordinating solvent it is possible to obtain evidence for the existence of the adduct $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$ even in a high ionic strength environment (0.1 M TBAClO_4) as used in cyclic voltammetry measurements.

UV-Vis spectroscopy

Considering that both complexes have different NMR structural and electrochemical behaviour in solution and show solvent dependence, we have carried out a UV-Vis study under similar conditions to those used in cyclic voltammetry studies (CH_2Cl_2 and TBAClO_4) in order to evaluate both the stacking assembly effect and the impact of the supporting electrolyte on the electronic properties of $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$. A very broad MLCT band with a similar spectral profile is observed for both complexes in solution in both the CH_2Cl_2 and CH_3CN solvents with the λ_{max} values close to 550 nm (Fig. 7 and Fig. S11 and S12†). Thus, no discernible differences between the spectra are observed. The molar extinction coefficient values (ϵ) for $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ in both solvents used are relatively similar to each other (Table S4†). The ϵ values of $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$ are slightly greater than the value exhibited by $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ but cannot be determined accurately. On the other hand, a good linear regression ($R^2 > 0.99$) was obtained from absorbance vs. concentration plots in all cases (Fig. 7). Although this might suggest the presence of only one species absorbing in each case, the similarity in the ϵ values and the presence of ion pairing effects do not discount contributions of species in lower concentrations as those proposed

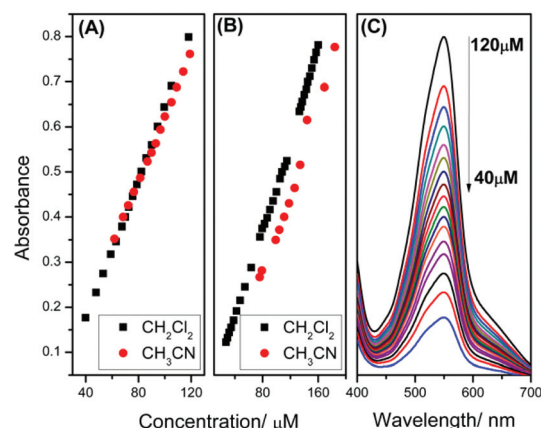


Fig. 7 Plots of the absorbance vs. concentration for a similar range of concentrations in CH_2Cl_2 (black line) and CH_3CN (red line) for (A) $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$ and (B) $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$. (C) UV-Vis spectra of $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$ in CH_2Cl_2 solutions at different concentrations ($120 \mu\text{M}$ to $40 \mu\text{M}$).

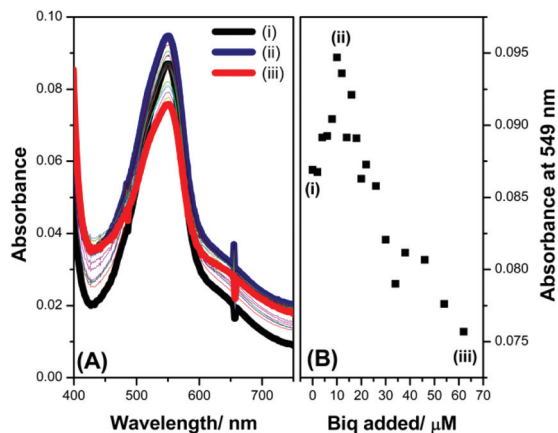


Fig. 8 (A) UV-Vis spectra of MLCT recorded with solutions of $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ of 1×10^{-5} M in the presence of several biq concentrations in the CH_2Cl_2 solvent with 0.1 M TBAClO_4 ; (B) plot of the absorbance at 549 nm (MLCT band) vs. biq concentration. (i) Corresponds to the initial point, $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ only; (ii) corresponds to the 1 : 1 relation between $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ and biq; (iii) corresponds to the final point, biq excess.

in eqn (1) and (3) from both NMR and electrochemical discussion.

However, these data suggest that $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$ is mainly retained as a non-covalent assembly between one complex unit and one biq in non-coordinative solvents, *i.e.* in CH_2Cl_2 and CHCl_3 . However, this is not necessarily obvious in the high ionic strength as used in the cyclic voltammetry. With a focus on clarifying this last point, a plot of absorbance at 549 nm vs. an increasing amount of biq added to $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ solution in CH_2Cl_2 , in the presence of the supporting electrolyte was carried out (Fig. 8 and S13,† respectively). An initial increase in the absorbance is observed at low added $[\text{biq}]$ reaching a maximum when the $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4/\text{biq}$ ratio is close to 1 : 1 (Fig. 8B). This provides further evidence of the tendency toward the formation of non-covalent adducts predominating in concentration even in high ionic strength.

At higher $[\text{biq}]$, above the 1 : 1 molar ratio, the absorption of the MLCT decreases. This is attributed to species of greater association between $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$ and biq, for example $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-(biq)}_n\}$. A tendency toward higher order associations of this complex was observed in the NMR studies in CDCl_3 (see before). In an attempt to clarify this behavior, we titrated a solution of $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$, 1×10^{-5} M (A solution) with a mixture of $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$, 1×10^{-5} M and biq 1×10^{-4} M (B solution). This system always provides an excess of biq in the titrated solution. The plot of absorbance vs. B solution concentration shows that the absorbance at 550 decreases in the same way as in the previous experiment, (Fig. S14†).

Experimental

Materials

2,2'-Biquinoline (biq) from Sigma-Aldrich was used as received. Acetonitrile (CH_3CN), dichloromethane (CH_2Cl_2) and chloro-

form (CHCl_3) and deuterated solvents were obtained from Merck and used as received. CH_3CN and CH_2Cl_2 were specially treated for use in electrochemical studies.

$\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$ syntheses

The precursor of the complexes, $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$, was prepared according to literature reports.⁴⁶ Complex $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ was prepared following a literature protocol.¹⁹ Two types of crystals were obtained from a concentrated solution of $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ in 1 : 1 (v : v) $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ when the solvent was slowly evaporated. Small amounts of compound $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$ appeared as red colored crystals while compound $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ was formed as purple colored crystals. To obtain pure $\{[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$, biq was added to a concentrated solution of $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ in equivalent quantities (Fig. S15†).

Complex $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$, Elemental analysis: Found: C = 68.33, H = 4.23, N = 8.69, calc. for $\text{C}_{54}\text{H}_{36}\text{ClCuN}_6\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$: C = 68.28, H = 4.03, N = 8.85%. Yield: 70%. $^1\text{H-NMR}$ $\delta(\text{CDCl}_3, 300 \text{ K})/\text{ppm}$: 8.93 (H^3 ; 4H; d; $J_{3-4} = 8.86 \text{ Hz}$), 8.90 (H^4 ; 4H; d), 7.98 (H^8 ; 4H; d; $J_{8-7} = 7.71 \text{ Hz}$), 7.68 (H^5 ; 4H; d; $J_{5-6} = 7.52 \text{ Hz}$), 7.52 (H^7 ; 4H; t; $J_{7-6} = 7.41 \text{ Hz}$), 7.35 (H^6 ; 4H; t), 8.85 ($\text{H}^{3'}$; 2H; d; $J_{3'-4'} = 8.70 \text{ Hz}$), 8.34 ($\text{H}^{4'}$; 2H; d), 8.24 ($\text{H}^{8'}$; 2H; d; $J_{8'-7'} = 8.02 \text{ Hz}$), 7.90 ($\text{H}^{5'}$; 2H; d; $J_{5'-6'} = 7.72 \text{ Hz}$), 7.77 ($\text{H}^{7'}$; 2H; t; $J_{7'-6'} = 7.66 \text{ Hz}$), 7.59 ($\text{H}^{6'}$; 2H; t). UV-Vis: $\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 549.0 (5900), 206.5, 225, 258, 337.5, 325, 313, 300(s).

Complex $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$, Elemental analysis: Found: C = 60.55, H = 3.78, N = 7.86, calc. for $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{ClCuN}_4\text{O}_4\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$: C = 60.76, H = 3.97, N = 7.87. Yield: 89.67%. $^1\text{H-NMR}$ $\delta(\text{CDCl}_3, 300 \text{ K})/\text{ppm}$: 8.95 (H^3 ; 4H; d; $J_{3-4} = 8.87 \text{ Hz}$), 8.80 (H^4 ; 4H; d), 7.95 (H^8 ; 4H; d; $J_{8-7} = 7.66 \text{ Hz}$), 7.68 (H^5 ; 4H; d; $J_{5-6} = 7.47 \text{ Hz}$), 7.48 (H^7 ; 4H; t; $J_{7-6} = 7.39 \text{ Hz}$), 7.34 (H^6 ; 4H; t). UV-Vis: $\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 549.0 (4925), 207.5, 259, 285(s), 298.25, 313.5, 326.5, 338.5, 357.

IR more characteristic frequencies $[\text{KBr}, (\nu/\text{cm}^{-1})]$: 610 and 1095 (ClO_4 , strong), 1504 ($\text{C}=\text{N}$ stretching, medium), and 1591 ($\text{C}=\text{C}$ stretching, medium) for complexes $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$ and $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ (Fig. S16†). Mass analysis (m/z) = 575.0 for $[\text{Cu}(\text{biq})_2]^+$ in both compounds ($\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}\}$ and $[\text{Cu}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$) because a very dilute solution is necessary for this kind of experiment (Fig. S17†).

Materials and methods

NMR spectroscopy: $^1\text{H-NMR}$, $^1\text{H}-^1\text{H}$ 2D-COSY, and $^1\text{H}-^1\text{H}$ 2D-NOESY spectra were recorded using a Bruker Avance 400 MHz spectrometer (400.133 MHz for ^1H) equipped with a 5 mm multinuclear broad-band dual probe head, incorporating a z-gradient coil. The measurements were carried out in CDCl_3 and CD_3CN at 300 K. The $^1\text{H-NMR-VT}$ experiments were carried out in CD_3CN at temperatures between 243–345 K. The chemical shifts (δ/ppm) were calibrated with respect to the solvent signals ($\delta = 7.26$, CDCl_3 and 1.94, CD_3CN) and reported relative to TMS. **UV-Visible spectroscopy:** The UV-Visible spectra were obtained using a Shimadzu Multispec 1501 spectrophotometer using quartz cells of 1.00 cm of the path length in

CH₂Cl₂ and ACN solvents with a complex concentration of 1.00×10^{-4} M. Elemental analysis: MIDWEST MICROLAB, Indianapolis, United States. *Electrochemistry*: All measurements were carried out using a Basi Epsilon potentiostat (Bioanalytical Systems Inc.). The electrochemical cell used consists of a glass chamber, provided with a platinum disk electrode as the working electrode, Ag/AgCl as the reference electrode, adequate for organic solvents, and platinum wire as the auxiliary electrode. The supporting electrolyte tetrabutylammonium perchlorate, (TBA)ClO₄, was dried for 24 h. under vacuum before it was incorporated into the solutions. The working electrode was cleaned with a polishing diamond 1.0 μm and polishing alumina 0.1 μm and then rinsed with water and methanol. The cyclic voltammetry measurements were performed at room temperature under N₂, using solutions containing concentrations 1 mM of the complexes and 0.1 M (TBA)ClO₄ in either dry ACN or CH₂Cl₂.^{47–49} The electroactive area of the working electrode was calculated from the absorption of hydrogen in the platinum electrode when immersed in 0.5 M H₂SO₄.⁵⁰ The calculated experimental area was 0.10 cm² and the geometric area is 0.126 cm². The diffusion coefficients of the complexes were calculated with the Randles–Sevcik equation:⁵¹ $I_p = (2.69 \times 10^5)n^{3/2}AD^{1/2}cV^{1/2}$, where: I_p = current for the process, n = the number of electrons transferred, A = electrode electroactive area, D = diffusion coefficient, c = concentration of the compound, and V = scan velocity. *X-Ray crystallography*: Arbitrary spheres of the data were collected on a red block-like crystal for (1) and orange plate-like crystal for (2), having the respective dimensions of 0.238 × 0.142 × 0.110 mm (1) and 0.496 × 0.236 × 0.215 mm (2), with a Bruker Kappa X8-APEX-II diffractometer using a combination of ω - and φ -scans of 0.5°. ⁵² The data were corrected for absorption and polarization effects and analysed for space group determination. The structure was solved by intrinsic phasing methods and expanded routinely.⁵³ The model was refined by full-matrix least-squares analysis of F^2 against all reflections.⁵⁴ All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic atomic displacement parameters. Unless otherwise noted, the hydrogen atoms were included in the calculated positions. The atomic displacement parameters for the hydrogens were tied to the equivalent isotropic displacement parameter of the atom to which they are bonded ($U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(C)$ for methyl and $1.2U_{eq}(C)$ for all others). A summary of both crystal data is presented in Table S1.†

Conclusions

Two complexes of Cu(I) were obtained by using two stoichiometric Cu(I) : biq ratios, 1 : 2 and 1 : 3, in their synthesis. The first, [Cu^I(biq)₂]ClO₄, corresponds to a classic homoleptic complex while the second, {[Cu^I(biq)₂]ClO₄-biq}, is a supramolecular compound. The stability of the supramolecular assembly is provided by a π - π stacking interaction of an uncoordinated biq with a coordinated biq ligand. The solution behaviour of both complexes is strongly solvent dependent. In

the coordinating solvent CH₃CN, dissociation of a biq ligand is observed and a rapid ligand exchange is noted by NMR and coherently, not influencing the HOMO energy. In non-coordinating solvents such as CH₃Cl and CH₂Cl₂, there is evidence for a π -stacking interaction similar to the one found in the solid state. This supramolecular assembly in {[Cu^I(biq)₂]ClO₄-biq} induces the conformational rearrangement around the metal centre and destabilizes the HOMO relative to the homoleptic complex. Such non-covalent interactions open new expectations to the design of Cu(I) compounds with unusual and improved properties.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

The authors' acknowledgment to "PMI PUC 1203: Convenio de Desempeño de Internacionalización de Doctorado", Project RC 130006, CILIS, granted by Fondo de Innovación para la Competitividad, del Ministerio de Economía, Fomento y Turismo, Chile. FONDECYT 1181226, FONDECYT 1140193, and CONICYT Doctoral Fellowships 21140356. FONDEQUIP-EQM 150106. FONDEQUIP-EQM 130032. The Luksburg Foundation Collaboration Grants program for support. Part of this work was also carried out in the Notre Dame Radiation Laboratory (NDRL). The NDRL is supported by the Division of Chemical Sciences, Geosciences and Biosciences, Basic Energy Sciences, and Office of Science, the United States Department of Energy through grant number DE-FC02-04ER15533. This is contribution number NDRL 5215. The authors' acknowledge Diego Alonzo Quezada (Laboratorio de electroquímica y fisicoquímica de sólidos, Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile – *diego.quezada.s@usach.cl*) for the FT-IR spectroelectrochemical measurements of the complex. The authors acknowledge Nicolas Veloso for the design of the graphical abstract.

Notes and references

- 1 A. Pastor and E. Martínez-Viviente, *Coord. Chem. Rev.*, 2008, **252**, 2314–2345.
- 2 A. Joosten, Y. Trolez, J.-P. Collin, V. Heitz and J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 1802–1809.
- 3 L. Lemus, J. Guerrero, J. Costamagna, R. Lorca, D. H. Jara, G. Ferraudi, A. Oliver and A. G. Lappin, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 11426–11435.
- 4 C. Piguet, M. Borkovec, J. Hamacek and K. Zeckert, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 705–726.
- 5 A. Lützen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 1000–1002.
- 6 R. S. Forgan, J.-P. Sauvage and J. F. Stoddart, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 5434–5464.

- 7 C. O. Dietrich-Buchecker, J.-F. Nierengarten and J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.*, 1992, **33**, 3625–3628.
- 8 R. F. Carina, C. Dietrich-Buchecker and J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 9110–9116.
- 9 G. Rapenne, C. Dietrich-Buchecker and J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 10932–10933.
- 10 D. J. Cárdenas and J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 2777–2783.
- 11 T. Jørgensen, J. Becher, J. C. Chambron and J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.*, 1994, **35**, 4339–4342.
- 12 M. Meyer, A. M. Albrecht-Gary, C. O. Dietrich-Buchecker and J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 4599–4607.
- 13 D. J. Cárdenas, A. Livoreil and J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 11980–11981.
- 14 J.-M. Lehn, *Supramolecular chemistry*, Vch, Weinheim, 1995, vol. 1.
- 15 M. Albrecht, *Chem. Rev.*, 2001, **101**, 3457–3498.
- 16 J. M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier and D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 1987, **84**, 2565–2569.
- 17 C. L. Linfoot, P. Richardson, T. E. Hewat, O. Moudam, M. M. Forde, A. Collins, F. White and N. Robertson, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 8945.
- 18 K. A. Wills, H. J. Mandujano-Ramírez, G. Merino, D. Mattia, T. Hewat, N. Robertson, G. Oskam, M. D. Jones, S. E. Lewis and P. J. Cameron, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 23361–23369.
- 19 Y. Jahng, J. Hazelrigg, D. Kimball, E. Riesgo, F. Wu and R. P. Thummel, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 5390–5395.
- 20 E. C. Riesgo, Y.-Z. Hu, F. Bouvier, R. P. Thummel, D. V. Scaltrito and G. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 3413–3422.
- 21 T. C. W. Mak, X. C. Wang and H. N. C. Wong, *Tetrahedron Lett.*, 1987, **28**, 5833–5836.
- 22 J. Vallejos, I. Brito, A. Cárdenas, M. Bolte, S. Conejeros, P. Alemany and J. Llanos, *Polymer*, 2016, **8**, 46.
- 23 P. O. Oguadinma, A. Rodrigue-Witchel, C. Reber and F. Schaper, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 8759.
- 24 G. R. Cayley and D. W. Margerum, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1974, 1002–1004.
- 25 D. H. Jara, L. Lemus, L. Farías, E. Freire, R. Baggio and J. Guerrero, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, 1579–1583.
- 26 B. F. Ali, K. Al-Sou'od, N. Al-Ja'ar, A. Nassar, M. H. Zaghal, Z. Judeh, R. Al-Far, M. Al-Refai, M. Ibrahim, K. Mansi and K. H. Al-Obaidi, *J. Coord. Chem.*, 2006, **59**, 229–241.
- 27 L. Yang, D. R. Powell and R. P. Houser, *Dalton Trans.*, 2007, 955–964.
- 28 A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. D: Biol. Crystallogr.*, 2009, **65**, 148–155.
- 29 S. A. Moya, J. Guerrero, R. Pastene, R. Schmidt, R. Sariego, R. Sartori, J. Sanz-Aparicio, I. Fonseca and M. Martínez-Ripoll, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 2341–2346.
- 30 R. P. Thummel and F. Lefoulon, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 675–680.
- 31 J. Guerrero, L. Farías, L. Lemus, A. Quintanilla, A. Mena, L. Cortez, R. F. Baggio and M. T. Garland, *Polyhedron*, 2006, **25**, 9–16.
- 32 S. A. Moya, J. Guerrero, F. J. Rodríguez-Nieto, E. Wolcan, M. R. Félix, R. F. Baggio and M. T. Garland, *Helv. Chim. Acta*, 2005, **88**, 2842–2860.
- 33 L. Fielding, *Tetrahedron*, 2000, **56**, 6151–6170.
- 34 R. B. Martin, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 3043–3064.
- 35 S. Bait and J. Meuldijk, *Zeitschrift für Naturforschung B*, 1979, 843–849.
- 36 C. F. Weber and R. Van Eldik, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, 4755–4761.
- 37 J. P. Kuczynski, B. H. Milosavljevic, A. G. Lappin and J. K. Thomas, *Chem. Phys. Lett.*, 1984, **104**, 149–152.
- 38 R. G. Wilkins, *Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*, 2nd edn, VCH, Weinheim, 1991.
- 39 U. M. Frei and G. Geier, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 187–190.
- 40 J. H. Cameron, A. Graham, J. M. Winfield and A. McAuley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1981, 2172–2175.
- 41 L. Lemus, J. Guerrero, J. Costamagna, G. Estiu, G. Ferraudi, A. G. Lappin, A. Oliver and B. C. Noll, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 4023–4035.
- 42 J. Guerrero, L. Cortez, L. Lemus, L. Farías, J. Costamagna, C. Pettinari, M. Rossi and F. Caruso, *Inorg. Chim. Acta*, 2010, **363**, 3809–3816.
- 43 M. K. Eggleston, D. R. McMillin, K. S. Koenig and A. J. Pallenberg, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 172–176.
- 44 M. T. Miller, P. K. Gantzel, T. B. Karpishin and L. Jolla, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 3414–3422.
- 45 L. X. Chen, G. B. Shaw, I. Novozhilova, T. Liu, G. Jennings, K. Attenkofer, G. J. Meyer and P. Coppens, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 7022–7034.
- 46 A. L. Kubas, G. J. Monzyk and B. Crumbliss, *Tetrakis (Acetonitrile)Copper(I) Hexafluorophosphate*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 1979.
- 47 W. L. F. Armarego, *Purification of laboratory chemical (Eighth Ed.)*, Butterworth-Heinemann, Amsterdam, 2017, pp. 1–70.
- 48 W. L. F. Armarego, *Purification of laboratory chemical (Eighth Ed.)*, Butterworth-Heinemann, Amsterdam, 2017, pp. 95–634.
- 49 W. L. F. Armarego, *Purification of laboratory chemical (Eighth Ed.)*, Butterworth-Heinemann, Amsterdam, 2017, pp. 71–94.
- 50 J. M. Doña Rodríguez, J. A. Herrera Melián and J. Pérez Peña, *J. Chem. Educ.*, 2000, **77**, 1195.
- 51 A. J. Bard, L. R. Faulkner, J. Leddy and C. G. Zoski, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, Wiley New York, 1980, vol. 2.
- 52 Bruker AXS, APEX-2, Bruker-Nonius AXS, Madison, Wisconsin, USA, 2014.
- 53 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 2015, **71**, 3–8.
- 54 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, 2015, **71**, 3–8.