



Universidad del País Vasco
Euskal Herriko Unibertsitatea

KIMIKA ZIENTZIEN FAKULTATEA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea

Facultad de Ciencias Químicas/Kimika Zientzien Fakultatea

Grado en Química

TRABAJO FIN DE GRADO

**Diseño, síntesis y caracterización de nuevos complejos luminiscentes
de Cu(I) con ligandos tipo fosfina y bipyridina**

Autora: Goretti Galarraga Larreta

Dirigido por: Zoraida Freixa
Eider San Sebastian

Donostia-San Sebastián, Julio de 2017



Contenido

ABREVIATURAS.....	5
1.- RESUMEN	6
2.- INTRODUCCIÓN.....	7
3.- OBJETIVOS.....	11
4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	13
4.1.- Síntesis y caracterización.	13
4.2.- Estudios de propiedades luminiscentes.....	27
4.2.1.-Estudio experimental:.....	27
4.2.2.-Estudio teórico (TD-DFT):.....	32
5.-CONCLUSIONES.....	36
6.-PARTE EXPERIMENTAL Y METODOLOGIA:	40
6.1-Materiales	40
6.2-Técnicas experimentales.....	40
6.3-Resonancia Magnética Nuclear (^1H -RMN)	40
6.4-Análisis elemental	40
6.5-Masa exacta	40
6.6-Cálculo teórico de espectros UV-Vis de absorción y emisión	41
6.7-Obtención experimental de espectros de absorción y emisión en el rango UV-Vis.....	41
7.-SÍNTESIS	42
8.-BIBLIOGRAFÍA.....	57



ABREVIATURAS.

Abreviatura	Significado
bipiridina	2,2'-bipiridina
B3LYP	Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr
CAM- B3LYP	Coulomb-attenuating method-B3LyP
COSY	COrrrelation SpectroscopY
DFT	Density Functional Theory
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LANL2DZ	Los Alamos National Laboratory effective core potentials
LEC	Light emitting cell
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MLCT	Metal to ligand charge transfer
OLEC	Organic light emitting electrochemical cell
OLED	Organic light emitting device
PLED	Polimer light emitting device
RGB	Red-Green-Blue
RMN	Resonancia magnética nuclear
TD-DFT	Time Dependent-Density Functional Theory
UV-Vis	Ultravioleta visible



1.- RESUMEN.

En el presente trabajo, se han sintetizado cuatro complejos de Cu(I) con diferentes ligandos tipo bipyridina y fosfina, en concreto $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(2,2'\text{-bipyridina})]$, $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(4,4'\text{-dibromo-2,2'\text{-bipyridina})}]$, $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(6,6'\text{-dibromo-2,2'\text{-bipyridina})}]$, $[\text{Cu}(\text{Xantphos})(6,6'\text{-dibromo-2,2'\text{-bipyridina})}]$, como **C1**, **C2**, **C3** y **C4**, respectivamente. Estos complejos muestran propiedades luminiscentes muy interesantes y se han caracterizado mediante técnicas experimentales. Una vez caracterizados, se estudiaron sus propiedades luminiscentes tanto experimental como teóricamente y se trataron de hallar correlaciones entre parámetros geométricos y electrónicos de los mismos.

ABSTRACT:

In the present work, four Cu (I) complexes have been synthesized with different bipyridine and phosphine ligands, in fact $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(2,2'\text{-bipyridina})]$, $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(4,4'\text{-dibromo-2,2'\text{-bipyridina})}]$, $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(6,6'\text{-dibromo-2,2'\text{-bipyridina})}]$, $[\text{Cu}(\text{Xantphos})(6,6'\text{-dibromo-2,2'\text{-bipyridina})}]$, named **C1**, **C2**, **C3** and **C4**, respectively. These complexes show very interesting luminescent properties and have been characterized by experimental techniques. Once characterized, their luminescence properties were studied both experimentally and theoretically and attempts were made to find correlations between geometric and electronic parameters of the same.



2.- INTRODUCCIÓN.

La química organometálica, dentro de la química inorgánica, abarca diferentes campos de estudio. En los últimos años, el área de los compuestos organometálicos de todo tipo han evolucionado a pasos agigantados en todos los ámbitos debido a la demanda social que existe por sus múltiples aplicaciones sobre todo en el ámbito de las nuevas tecnologías.¹ Un tipo especial de estos compuestos son aquellos que presentan propiedades luminiscentes. Una de las aplicaciones más prometedoras de este tipo de compuestos organometálicos es como dopantes fosforescentes en la construcción de células electroquímicas emisoras de luz (LECS).¹ Además de ésta, hay otras aplicaciones potenciales, como por ejemplo; sensibilizadores para la generación de hidrógeno fotocatalítico, compuestos de marcaje para la formación de imágenes luminiscentes en biomateriales para aplicaciones bioanalíticas o sensores para oxígeno, aniones, aminoácidos, cationes alcalinos o cationes de metales de transición pesados, etc.¹

El estudio de las propiedades fotoquímicas y fotofísicas de los compuestos organometálicos luminiscentes empezó a recibir mucha atención en 1960.² A lo largo de cuatro décadas, la familia de complejos más investigada fue la del Ru(II)² seguida por Ir(III) y Pt(II), hasta que se descubrieron unos compuestos de Cu(I) que sorprendentemente mostraron propiedades ópticas muy interesantes.³

El interés en los complejos luminiscentes basados en Cu(I) ha ganado un impulso significativo en los últimos años, debido a sus potenciales aplicaciones prácticas⁴. Por ello, se están dedicando muchos esfuerzos en investigaciones para explorar los complejos de Cu(I) como una alternativa a los bien conocidos y carísimos complejos de Ir(III). En este sentido, se ha observado que, los complejos de coordinación de Cu(I) que llevan ligandos arilfosfina y derivados de bipyridina o fenantrolina presentan propiedades



luminiscentes interesantes y están adquiriendo un enorme interés como materiales activos fosforescentes para dispositivos emisores de luz orgánicos (OLEDs), dispositivos emisores de luz poliméricos (PLEDs) y celdas electroquímicas orgánicas emisoras de luz (OLEC).³

El interés principal en esta familia de compuestos se basa en varios aspectos, como son: (i) en el uso de iones metálicos con configuración electrónica d^{10} , que elimina la presencia de estados excitados centrados en metal (MC) que es la razón típica de degradación para complejos de Ir(III), (ii) en los altos rendimientos de fotoluminiscencia, (iii) en la gran variedad de geometrías de coordinación, y (iv) en la producción de bajo coste relacionada con el uso del cobre.⁵

Sin embargo, todavía hay que superar algunos obstáculos para que el cobre entre en el mercado OLED: en particular, las emisiones deben cubrir toda la gama de colores RGB (Red-Green-Blue) y los materiales activos deben demostrar ser estables en condiciones de funcionamiento.

Mientras que las reglas que gobiernan la emisión en los metales pesados como el Ir(III) y el Pt(II) están muy estudiadas, para los compuestos de Cu(I) no se ha podido establecer normas que relacionen su estructura/composición con sus actividades ópticas.³ En este sentido, varios grupos han comenzado a demostrar que tanto un protocolo de síntesis optimizado como un diseño de ligando adecuado son aspectos clave para optimizar las propiedades fotoluminiscentes.⁵

Los complejos de Cu(I) luminiscentes estudiados hasta la fecha presentan una estructura de entorno tetraédrico (Figura 1) en su estado fundamental.^{4,6,7} La configuración d^{10} del centro metálico y la presencia de orbitales π^* (antienlazantes) energéticamente accesibles de los ligandos permiten que tengan lugar transiciones de MLCT (metal to ligand charge

transfer) que se reflejan en los espectros de absorción y emisión de estos sistemas.⁸ En este sentido, los ligandos utilizados para estudiar estos complejo de Cu(I) suelen ser de tipo bipyridina o fenantrolina en el caso de ligandos bidentados N-dadores y dos ligandos tipo trifenilfosfina o uno tipo difosfina en el caso de ligandos P-dadores^{3,4,5,6,9}.

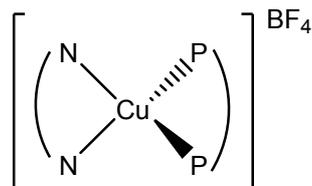


Figura 1. Estructura general de complejos de Cu(I) en estado fundamental

Es sabido que las propiedades de emisión se ven afectadas por la relajación de la estructura molecular en su estado excitado.⁴ Si éste presenta capacidad de relajarse vibracionalmente, volverá al estado fundamental por medio de vías no luminiscentes.³ En este sentido, complejos de Cu(I) con geometría tetraédrica en su estado fundamental, adquieren preferiblemente una geometría plano cuadrada derivada de la oxidación del metal a Cu(II) en el estado excitado.^{4,7} Los cambios estructurales que ocurren en el estado excitado son confirmados por los desplazamientos de Stokes relativamente grandes observados en los complejos de Cu(I), excediendo a menudo un intervalo de 150 nm entre los máximos de emisión y absorción.³ Por otro lado, una geometría plano cuadrada en el estado excitado, favorece un posible ataque (coordinación) de una molécula de disolvente al centro metálico, formando un complejo pentacoordinado, e inhibiendo así la emisión luminiscente.²

De todo esto se deduce que un diseño apropiado de los ligandos coordinados a Cu(I) que impidan o limiten la relajación vibracional del estado excitado podría mejorar la intensidad de la emisión de los compuestos.³ En particular, la inclusión de ligandos tipo quelato/bidentados, en contraposición con ligandos monodentados, que



fijen un ángulo de quelatación determinado tanto en el estado fundamental como en el excitado, podría favorecer la presencia de procesos luminiscentes de relajación.

De esta manera, se sabe que los ligandos de tipo fosfina juegan un papel crucial en asegurar la estabilidad de los complejos.³ Los ligandos difosfina de ángulos de quelatación relativamente grandes (100–120°), como en el caso de Xantphos (utilizado en el presente trabajo; ver más adelante), estabilizan la geometría de coordinación tetraédrica de los complejos de cobre mientras que en el caso de los ligandos trifenilfosfina no hay ángulo de quelatación y la estructura puede reorganizarse libremente. Del mismo modo, ligandos quelato del tipo 2,2'-bipiridina imprimen restricciones geométricas al complejo.

Otra estrategia para restringir el cambio de conformación del estado excitado, es la de incluir en los ligandos grupos voluminosos que, por efectos estéricos, limiten el número de geometrías accesibles. En este sentido, se estudió el efecto de la inclusión de sustituyentes en las posiciones 6 y 6' del ligando 2,2'-bipiridina que pudieran, así mismo, favorecer los procesos radiativos frente a los no radiativos (Figura 2). Una consecuencia importante del impedimento estérico de los sustituyentes voluminosos en los ligandos de este tipo, es que pueden evitar el cambio del Cu(I) pseudotetraédrico a ser plano cuadrado en el estado excitado y prolongar así la vida útil del fotoproceso.⁷ Así, el rendimiento de la fotoluminiscencia se puede mejorar significativamente uniendo grupos voluminosos en la posición 6 y 6' del ligando bipiridina, ya que la bipiridina controla las características de luminiscencia de este tipo de complejos.⁵

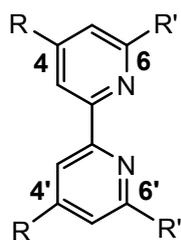


Figura 2. Estructura general del ligando 2,2'-bipiridina.



En cuanto al color de la emisión, éste puede modularse variando la estabilidad relativa de los orbitales moleculares implicados en las transiciones electrónicas responsables de la misma. En este sentido, la sustitución de distintas posiciones de los anillos tipo bipyridina, tendrá, además de los ya mencionados efectos estéricos, efectos electrónicos sobre los complejos. La inclusión de grupos electrón-dadores podría modular la energía relativa de los orbitales frontera de los complejos y modular por tanto sus propiedades de emisión.

Por tanto la sustitución de las posiciones 6 y 6' del anillo bipyridínico, como se ha mencionado anteriormente, tendrá efectos estéricos además de electrónicos, mientras que la sustitución de las posiciones 4 y 4' se presupone que será puramente electrónico³ (ver Figura 2). El efecto electrónico que producen estos sustituyentes en posiciones 4 y 4' del anillo se pueden comparar gracias al parámetro de Hammett (σ). Éste, es un parámetro que permite cuantificar comparativamente el efecto electrónico de un sustituyente, es decir, la capacidad de donación o atracción de electrones sobre las velocidades y equilibrios en reacciones orgánicas, entre otros.⁵ En el presente trabajo, se tratará de hallar una correlación entre dicho parámetro y la longitud de onda de emisión de los complejos estudiados. Esta escala utiliza el grupo H como referencia, al que se le asigna arbitrariamente un parámetro de Hammett de cero.^{10,11}

3.- OBJETIVOS.

El objetivo del presente trabajo es sintetizar una familia de complejos tetracoordinados de Cu(I) con ligandos tipo bipyridina y con ligandos que contienen grupos P-dadores, que difieren en el ángulo de quelatación y/o las propiedades electrónicas del anillo de bipyridina, obteniendo de esta forma complejos tetraédricos. Otro de los objetivos es el de estudiar las propiedades luminiscentes de los complejos obtenidos tanto experimental

como teóricamente (por medio de cálculos TD-DFT). Para ello se han escogido diferentes ligandos de tipo biperidina y tipo fosfina. Los ligandos de tipo biperidina que se utilizaron se pueden ver en la Figura 3. Estos ligandos fueron seleccionados para estudiar cómo afecta la presencia de grupos electrón-atractores (bromo) en el ligando biperidina en las propiedades de los compuestos.

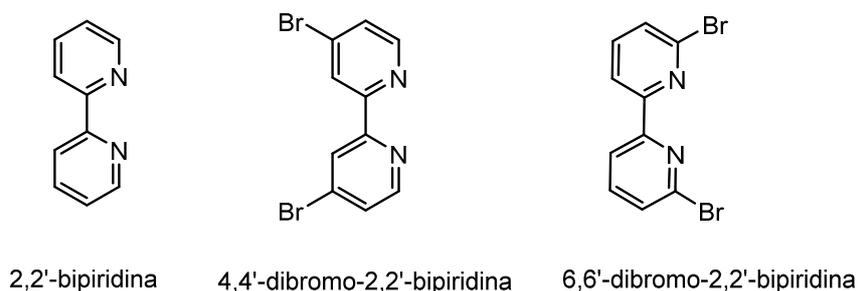


Figura 3. Ligandos tipo biperidina

Los ligandos tipo fosfina que se utilizaron se pueden ver en la Figura 4. Estos ligandos se escogieron para estudiar la influencia del efecto quelato y el ángulo natural de quelatación tanto en la estabilidad de los complejos como en las propiedades ópticas de los mismos. El ligando Xantphos tiene un ángulo natural de quelatación de 110° mientras que el de 1,2-bis(difenilfosfina)etano (que de ahora en adelante denominaremos dppe) es de 90° .¹²

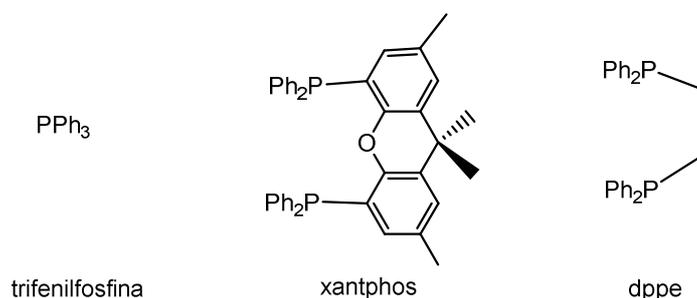


Figura 4. Ligandos tipo fosfina

4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1.- Síntesis y caracterización.

Se llevó a cabo la síntesis de cinco complejos de Cu(I), **C1-C5** (Figuras 5 y 6), siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía para el compuesto **C1**.³ Los otros compuestos no se encuentran descritos anteriormente. Para esta síntesis se hace reaccionar el precursor de cobre denominado cobre(I)tetrakisacetronitrilo tetrafluoroborato o $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ con los ligandos correspondientes en cada caso, utilizando diclorometano como disolvente. En todos los casos, los complejos se han obtenido como sales de BF_4 (ver Figura 7).

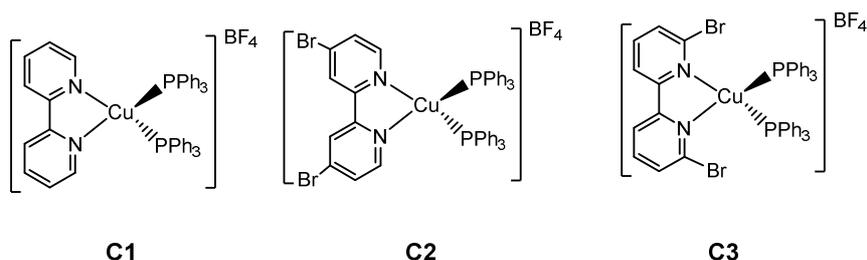


Figura 5. Complejos de Cu (I) sintetizados, por una parte con tres ligandos bipyridina diferentes y con dos trifenilfosfinas

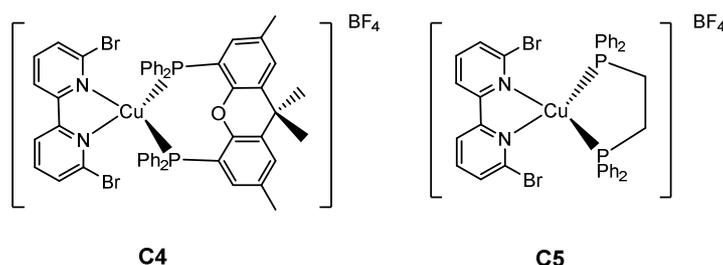


Figura 6. Complejos de Cu (I) sintetizados con el ligando 6,6'-dibromo-2,2'-bipyridina y las difosfinas Xantphos (C4) y dppe (C5)

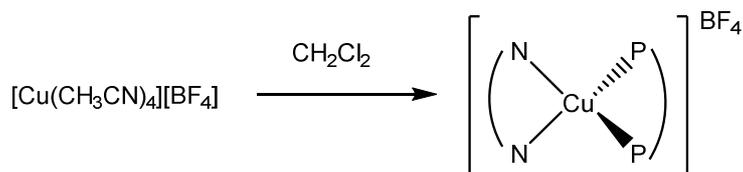


Figura 7. Reacción general para sintetizar complejos de Cu(I)



Para la síntesis de **C1**, **C2** y **C3** se hizo reaccionar el precursor de cobre con 2 equivalentes de trifenilfosfina y 1 de la bipyridina correspondiente en cada caso. La estructura molecular prevista para estos complejos se presenta en la Figura 5.

En el caso de **C4** y **C5** se hizo reaccionar el precursor de cobre, la bipyridina y el ligando xantphos o dppe en proporciones equimoleculares. La estructura esperada de estos compuestos se muestra en la Figura 6.

En todos los casos, tras 15h de reacción, se filtra la muestra, se evapora el disolvente y después, el sólido obtenido se disuelve en CH_2Cl_2 y se precipita con éter.

Caracterización del complejo C1:

El complejo **C1** se obtiene como un sólido de color amarillo y con un rendimiento del 89%. En la Figura 8 se puede ver el espectro de ^1H -RMN del complejo **C1**. Se aprecian un doblete ancho y dos tripletes anchos en la zona de 7.0-7.5 ppm. El doblete sobre 7.1 ppm y el triplete sobre 7.25 ppm corresponden a los fenilos de la trifenilfosfina coordinada, mientras que el triplete que se encuentra a 7.4 ppm, corresponde a la superposición de señales de un hidrógeno del fenilo de la trifenilfosfina coordinada y por otra parte a un hidrógeno de la bipyridina. Esta asignación se hizo de acuerdo con el espectro COSY (ver Síntesis). A campos más bajos, se aprecia otro triplete sobre 8.15 ppm y otros dos dobletes sobre 8.35 y 8.6 ppm que corresponden al anillo bipyridínico. Como se ha mencionado anteriormente, este compuesto estaba descrito en la bibliografía y las señales espectroscópicas obtenidas coinciden con las publicadas.

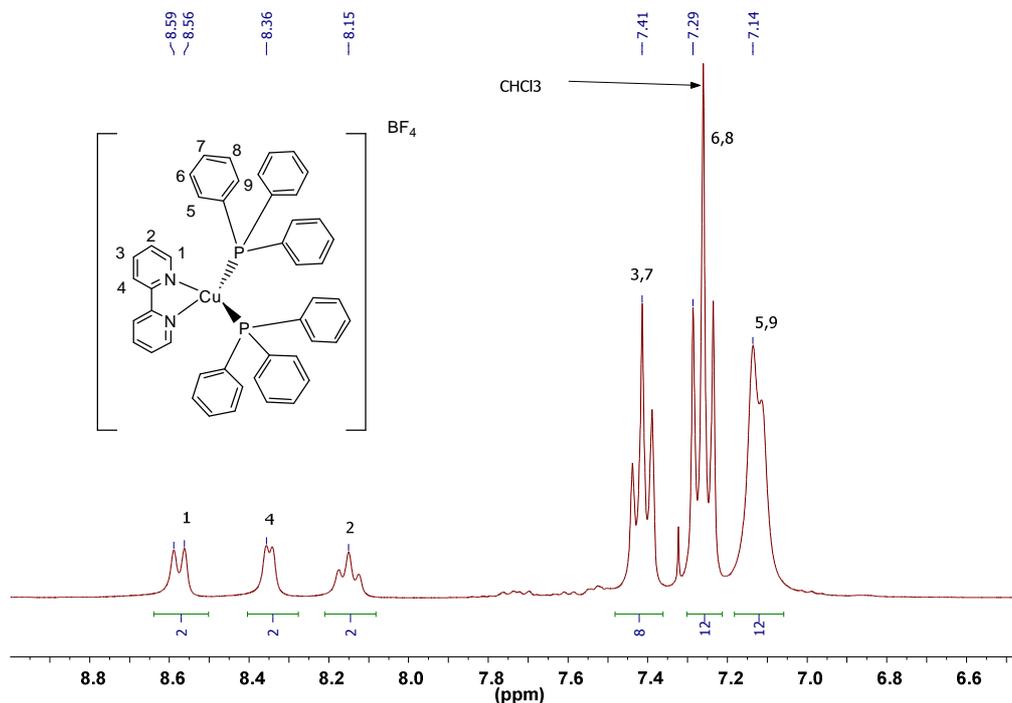


Figura 5. Zona aromática del espectro de $^1\text{H-RMN}$ del complejo **C1** (300 MHz, CDCl_3)

Caracterización del complejo **C2**:

El complejo **C2** se obtiene como un sólido de color naranja y con un rendimiento del 65%. En el espectro de $^1\text{H-RMN}$ del complejo **C2** (ver Figura 9) se aprecian tres señales significativas en la zona de aromáticos, un doblete ancho y dos tripletes anchos entre 7.0-7.5 ppm. El doblete sobre 7.1 ppm, el triplete sobre 7.25 ppm y el otro triplete que se encuentra a 7.35 ppm corresponden a los fenilos de los ligandos trifenilfosfina. Por otro lado, se distingue otra zona con otras tres señales significativas que son, un doblete ancho a 7.6 ppm, lo cual indica que este protón interactúa, por un lado con el protón próximo al átomo de nitrógeno de la biperidina y por otro lado con el bromo del carbono contiguo a él. Por último, se observan otros dos dobletes sobre 8.25 y 8.35 ppm que corresponden también a los hidrógenos del anillo biperidínico. Este último se encuentra desdoblado por acoplamiento con el átomo de bromo en el carbono contiguo.

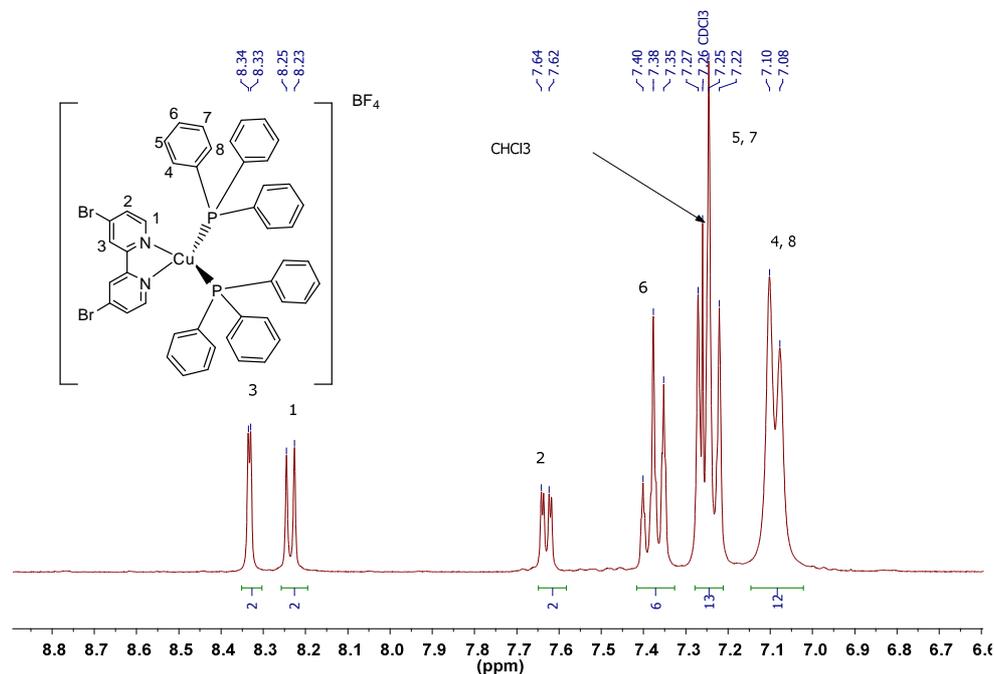


Figura 6. Zona aromática del espectro de $^1\text{H-RMN}$ del complejo **C2** (300 MHz, CDCl_3)

Además, en el caso de este compuesto se obtuvieron cristales por difusión de éter sobre una disolución saturada del complejo en diclorometano y se enviaron para resolver mediante difracción de rayos X. De esta manera se resolvió la estructura del complejo.

La estructura cristalina de este complejo muestra el entorno tetraédrico ligeramente distorsionado alrededor del metal y los valores seleccionados de las distancias y los ángulos se pueden ver en la Tabla 1, mientras que en la Figura 10 se puede ver la estructura obtenida.

Es importante destacar el ángulo P–Cu–P de 132.18° , que es superior al esperado en un entorno tetraédrico ideal ($109,5^\circ$). Además esta desviación del ángulo tetraédrico ideal es también observada por medio de cálculos TD-DFT (ver más adelante).

Tabla 1. Selección de distancias(Å) y ángulos(°) de la estructura del complejo **C2**. Datos derivados de la estructura obtenida por rayos-X y por medio de cálculos TD-DFT(ver más adelante).

	Rayos-X	TD-DFT
Distancias (Å)		
Cu1–N1	2.074(11)	2.122
Cu1–N2	2.053(11)	2.115
Cu1–P1	2.224(5)	2.292
Cu1–P2	2.241(9)	2.295
Ángulos (°)		
N1–Cu1–N2	80.16(4)	77.84
P1–Cu1–P2	132.18(14)	125.89
N1–Cu1–P1	109.47(4)	109.95
N2–Cu1–P2	106.61(4)	111.21
N1–Cu1–P2	103.10(4)	110.38
N2–Cu1–P1	112.60(4)	111.29

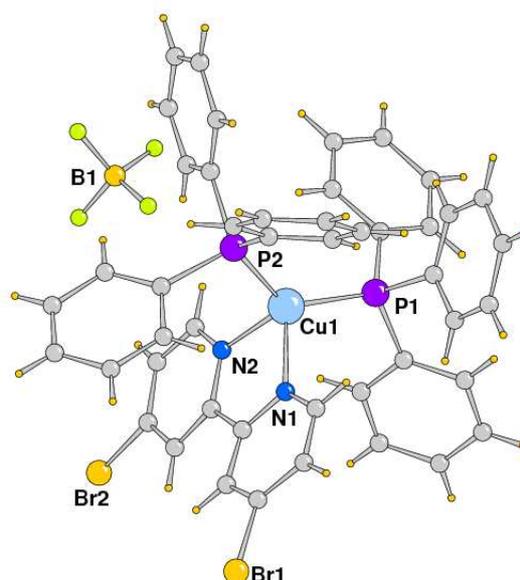


Figura 7. Representación de la estructura del complejo **C2**, obtenida por difracción de rayos X. En azul claro el Cu(I), en azul oscuro N, en morado P, en amarillo Br, en gris C.

Cuando se llevó a cabo el mismo procedimiento sintético para los complejos **C3**, **C4** y **C5** los resultados no fueron los esperados.

Siguiendo un procedimiento sintético análogo al descrito para los complejos **C1** y **C2**, en el caso de **C3** se obtuvo un sólido de color naranja con un rendimiento del 34% que fue caracterizado mediante ^1H -RMN y COSY (ver Síntesis). En la Figura 11 se muestra el espectro de ^1H -RMN del complejo **C3**. Se distinguen tres juegos de señales, entre ellas la primera, en la zona de 7.1-7.5 ppm, donde se aprecian un triplete sobre 7.25 ppm que se asigna a los fenilos de los ligandos trifenilfosfina y un doblete sobre 7.4 ppm que se asigna a la superposición de los hidrógenos del fenilo y un hidrógeno de la bipyridina (esta asignación se confirma mediante los espectros COSY y HSQC). La señal que está sobre 7.95 ppm es un triplete y corresponde al hidrógeno del anillo bipyridínico. Y por último se puede ver la señal del protón que está más cerca del Br, en la parte de la bipyridina, que pertenece a la señal que está sobre 8.65 ppm como un doblete.

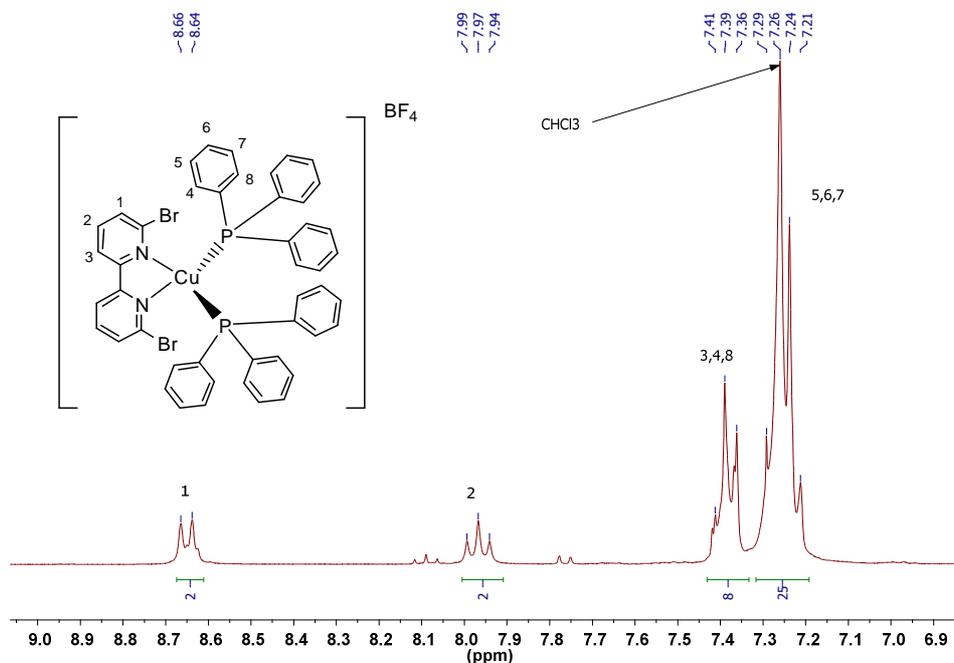


Figura 8. Zona aromática del espectro de ^1H -RMN del complejo **C3** (300 MHz, CDCl_3)

Sin embargo en el espectro de ^1H -RMN se puede observar la presencia de un juego de señales con la multiplicidad característica del ligando bipiridina, de menor intensidad, que indica la presencia de una impureza en la muestra. Para descartar que la impureza fuese ligando 6,6'-dibromo-2,2'-bipiridina sin reaccionar se comparó este espectro con el del ligando libre, confirmando que no se trataba de ligando libre (ver Figura 12).

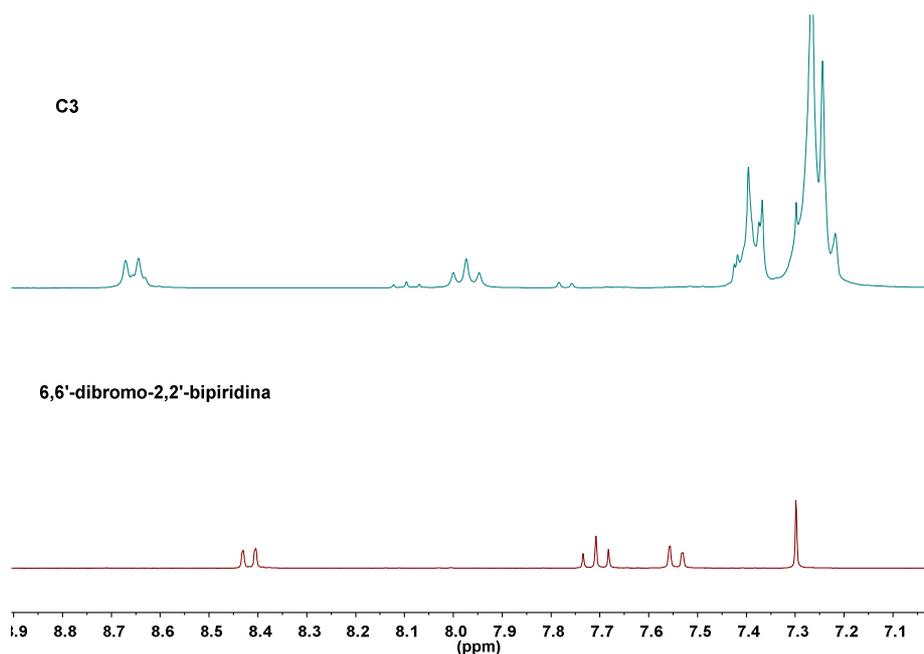


Figura12. Zona aromática del espectro de ^1H -RMN del complejo **C3** (arriba) y del ligando 6,6'-dibromo-2,2'-bipiridina (abajo) (300 MHz, CDCl_3)

Al igual que en el caso del complejo **C2**, también en este caso se obtuvieron cristales de color rojo mediante difusión de éter sobre una disolución saturada del complejo en diclorometano que fueron resueltos mediante difracción de rayos X. En la Figura 13 se puede observar la estructura obtenida que consta de un complejo de Cu(I) con dos ligandos 6,6'-dibromo-2,2'-bipiridina coordinados al centro metálico y un contraión de BF_4^- , al que llamaremos **C6**. Como se puede apreciar no hay ningún ligando trifenilfosfina.

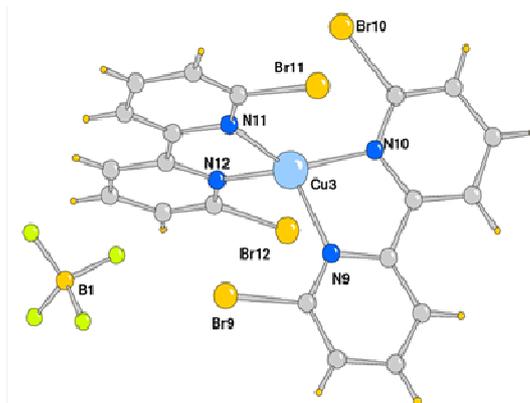
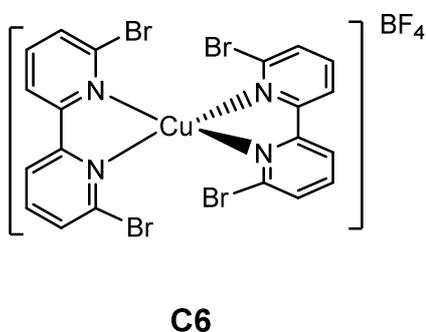


Figura 13. Representación de la estructura del complejo obtenido de la síntesis de **C3**, por difracción de rayos X. En azul claro el Cu(I), en azul oscuro N, en amarillo Br, en gris C.

Estos resultados fueron bastante sorprendentes, y nos hicieron plantearnos que tal vez este compuesto fuese en realidad la impureza que habíamos detectado por RMN. Para confirmar esto, se llevó a cabo la síntesis del compuesto **C6**, haciendo reaccionar el precursor de cobre ($[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$) con dos equivalentes del ligando 6,6'-dibromo-2,2'-bipiridina, utilizando diclorometano como disolvente. Durante la reacción se observó la inmediata precipitación del producto en forma de un sólido rojo cristalino, que se aisló por filtración con un rendimiento del 60%. El análisis comparativo del espectro de ^1H -RMN de este compuesto con el del complejo **C3** confirma que efectivamente se trata de la impureza que observábamos en la síntesis de **C3**.

Sin embargo, durante el proceso de redacción de este manuscrito, nuevos estudios con estos compuestos han permitido confirmar que el complejo **C6**, con dos ligandos 6,6'-dibromo-2,2'-bipiridina, es muy poco soluble en CDCl_3 , lo que podría hacer que los espectros obtenidos en este disolvente no fuesen completamente fiables, ya que es posible que se encontrase presente en la muestra de **C3** en mayor proporción de la que nos indicaba el espectro de ^1H -RMN en CDCl_3 . Además ha podido observar que su solubilidad es mucho mayor en acetona- d_6 , por lo que se ha repetido el análisis de pureza de los compuestos en este disolvente.

De esta manera, se llegó a la conclusión de que si se hacían todos los RMNs en acetona se podría observar si el producto era puro o tenía impurezas, ya que se observarían todas las señales. Al hacer el espectro en acetona del producto **C3** se observó que, en realidad, contenía un 8% del compuesto **C6** como impureza.

Dada la baja solubilidad de **C6** en CH_2Cl_2 o CDCl_3 , para purificar **C3**, se añadió un mínimo volumen de CH_2Cl_2 como disolvente y se añadió Et_2O hasta observar que se iniciaba la precipitación de un sólido rojo (**C6**). Se separó la parte soluble de la mezcla y tras la evaporación del disolvente, se obtuvo el compuesto **C3** puro (ver Figura 14) como un sólido de color amarillo que muestra intensa fosforescencia al irradiarlo con luz a 365 nm, como se discutirá más adelante.

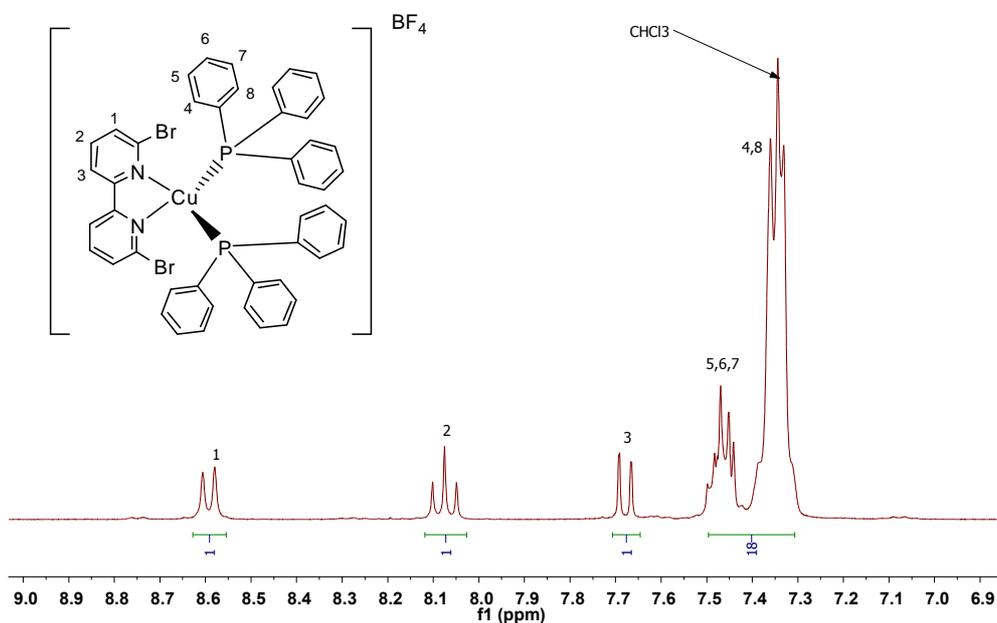


Figura 14. Zona aromática del espectro de ^1H -RMN del complejo **C3** (300MHz, Acetona- d_6)

En la Figura 15 se muestra el análisis comparativo de los espectros obtenidos en acetona- d_6 . En ella se muestran por un lado, los espectros de

los complejos **C3** (azul) y **C6** (rojo) puros y por otro lado, se observa que la impureza que se aprecia en el espectro verde, pertenece al **C6** ya que las señales coinciden totalmente. Así mismo, se aprecia que después de recrystalizar el producto **C3**, se pudieron quitar los restos de las impurezas del **C6** y obtener el complejo **C3** purificado del todo.

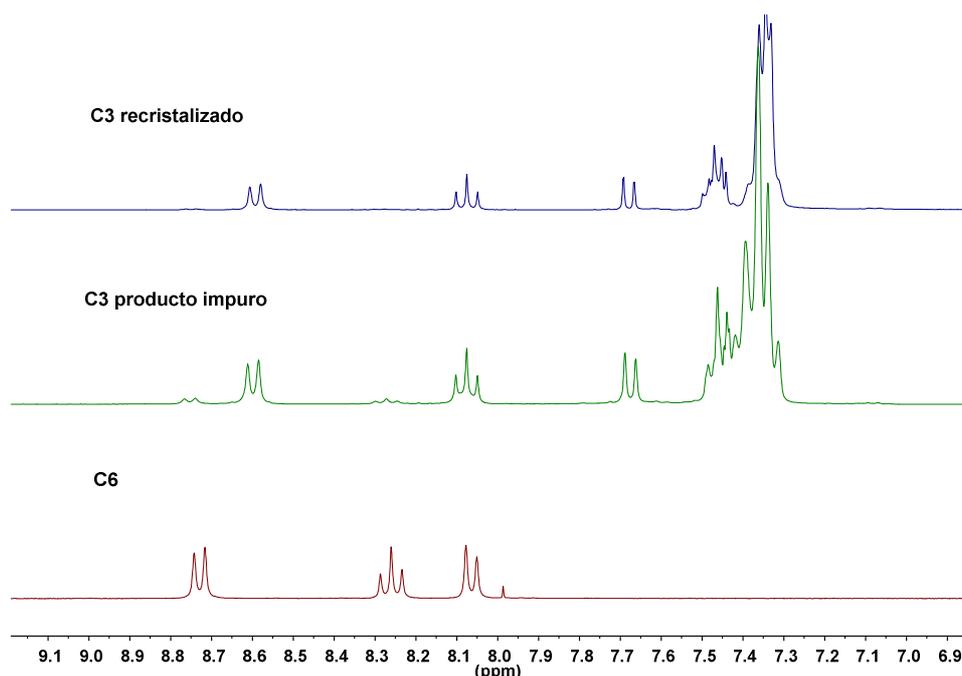


Figura 15. Espectros de ^1H -RMN del compuesto **C3** antes y después de su recrystalización y del compuesto **C6** en actona- d_6 (300 MHz).

En el caso del complejo **C4**, siguiendo el procedimiento sintético estándar, se obtuvo un sólido de color amarillo anaranjado con un rendimiento de 60%. Como en el caso anterior, éste se obtuvo mezclado con otro sólido de color rojo (que ahora podemos asignar al compuesto **C6**) que aparecía como una impureza del 7% (en base a su espectro de ^1H -RMN en acetona- d_6). Ambos se pudieron separar mediante recrystalización gracias a que al añadir éter sobre la disolución saturada del complejo, en CH_2Cl_2 , primero se precipitaba el sólido rojo (**C6**), separando el producto en forma de un sólido amarillo de las aguas madres.

En la Figura 16 se puede observar el espectro de ^1H -RMN del producto **C4** tras su recristalización, donde en la región aromática (Figura 17) además de las señales características del ligando 6,6'-dibromo-2,2'-bipiridina coordinado, se observan las señales características de los fenilos de la fosfina, y dos señales correspondientes a los dos protones aromáticos del esqueleto. En la zona alifática del espectro se pueden identificar además las señales correspondientes a los grupos metilo del esqueleto de Xantphos.

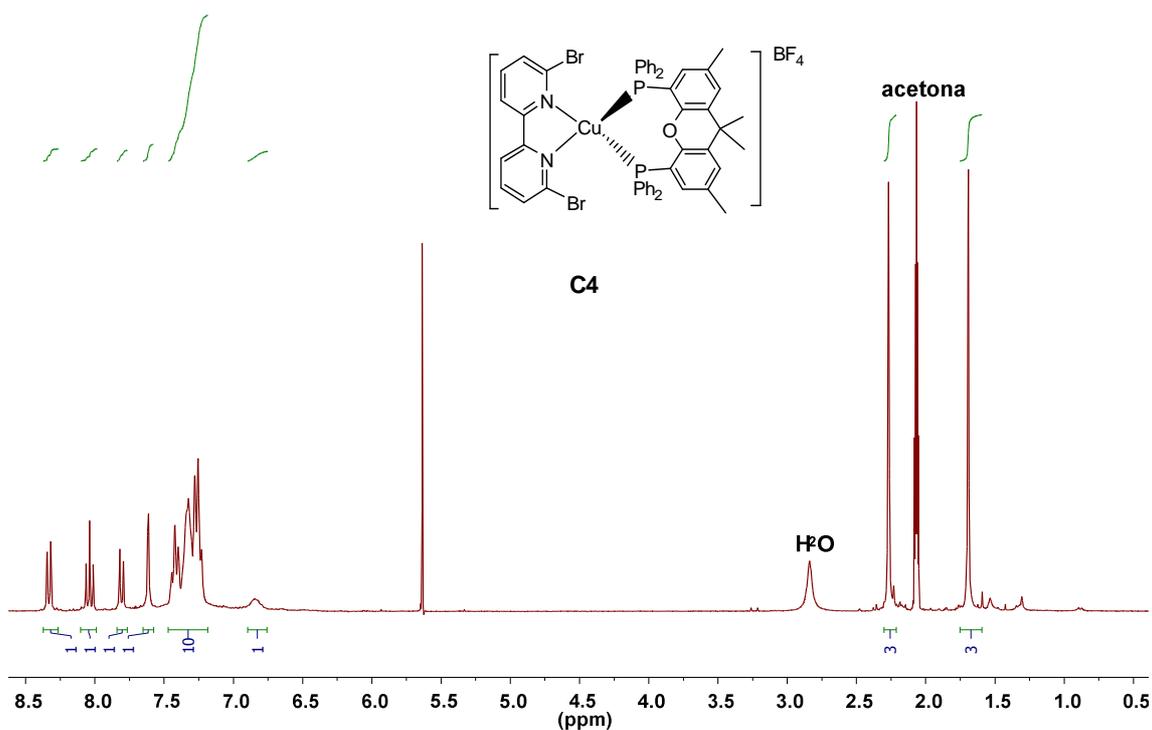


Figura 16. Espectro de ^1H -RMN del compuesto **C4** en actona- d_6 (300 MHz).

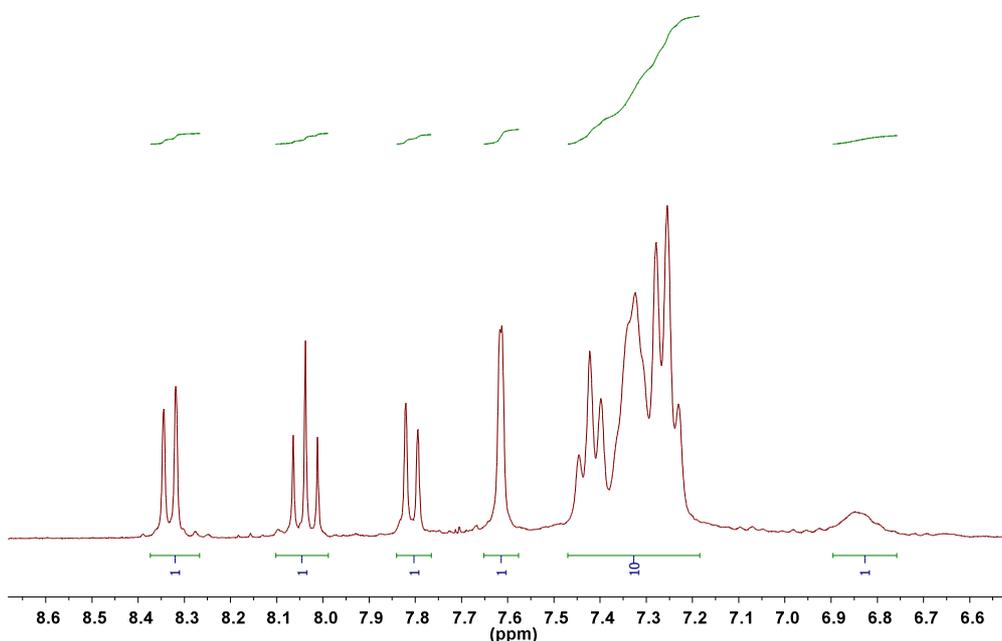


Figura 17. Zona aromática del espectro de ^1H -RMN del complejo **C4** (300MHz, Acetona- d_6)

En el caso de complejo **C5**, siguiendo el procedimiento sintético estándar, se obtuvo un sólido de color naranja mezclado también con un sólido de color rojo (**C6**), siendo en este caso éste el producto mayoritario tras una primera recristalización. Hicieron falta dos recristalizaciones sucesivas para obtener el producto **C5** con cierta pureza (aunque con bajísimo rendimiento) (Figura 18). Como se puede observar, el producto mayoritario de esta reacción es **C6**.

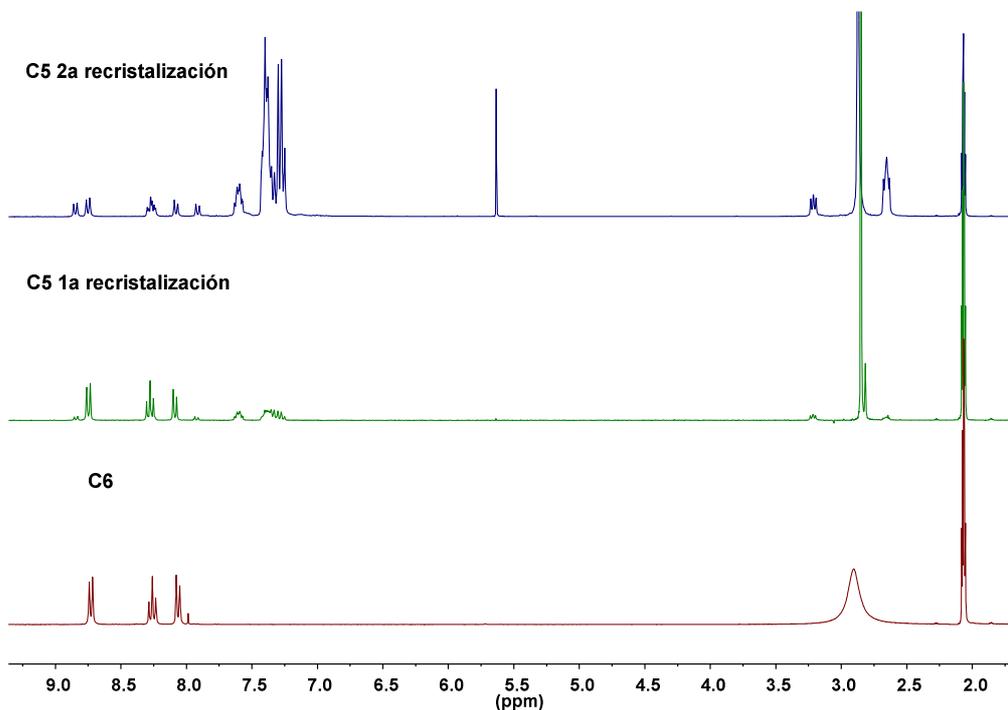


Figura 18. Espectros de ^1H -RMN del compuesto **C5** después de su 1ª y 2ª recristalización y del compuesto **C6** en actona- d_6 (300 MHz).

De hecho, sólo se obtuvo el producto suficiente **C5** relativamente puro como para llevar a cabo un espectro de ^1H -RMN, que se muestra en la Figura 19. Como se puede observar el análisis de este espectro es complicado, ya que atendiendo al número de señales debidas a la bipyridina coordinada (que son el doble de las esperadas), no podemos determinar si está impurificado con él un 25% de **C6** o en realidad se trata de un producto asimétrico. Teniendo en cuenta la integración de las señales debidas al ligando dppe, podría en realidad tratarse de una especie en la que la difosfina actuase como ligando monodentado. Sin embargo, serían necesarios más estudios para demostrar esta hipótesis.

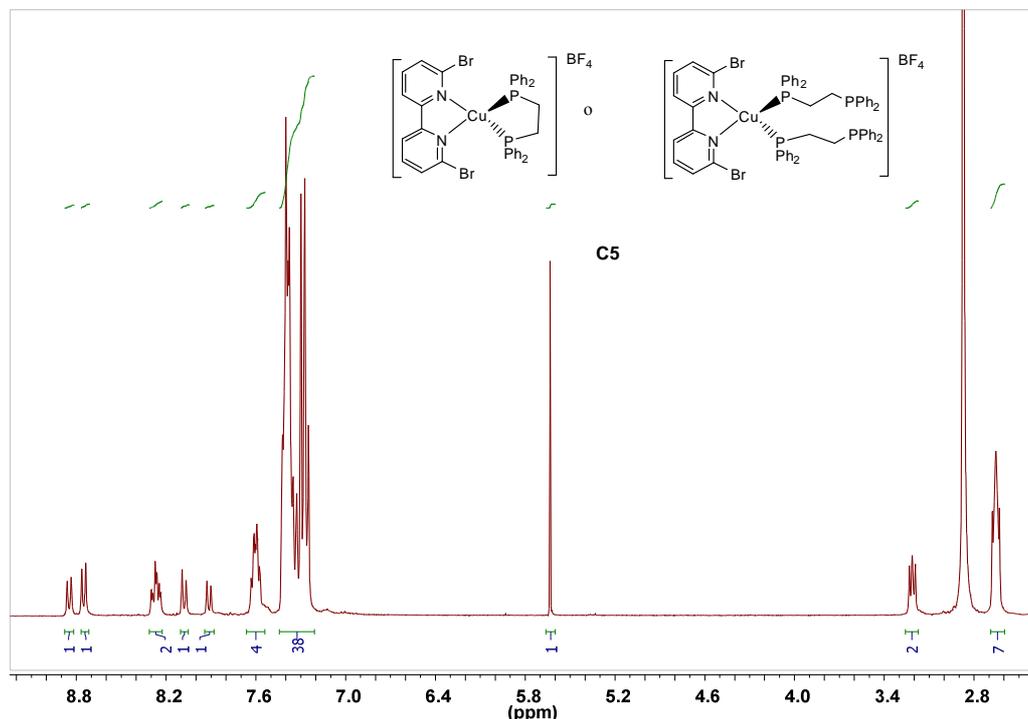


Figura 19. Espectro de ^1H -RMN del compuesto **C5** en actona- d_6 (300 MHz).

A modo de conclusión de estos resultados experimentales podemos decir que pese a que es relativamente sencillo obtener complejos de Cu(I) con los ligandos 2,2'-bipiridina y 4,4'-dibromo-2,2'-bipiridina, la síntesis de derivados con el ligando 6,6'-dibromo-2,2'-bipiridina es mucho más complicada. Éstos siempre aparecen impurificados con el compuesto $[\text{Cu}(6,6'\text{-dibromo-2,2'-bipiridina})_2]\text{BF}_4$ (**C6**), que también ha sido sintetizado con fines comparativos.

Respecto a los ligandos fosforados, pudieron obtenerse los compuestos puros con los ligandos trifenilfosfina (**C3**) y Xantphos (**C4**). En el caso del ligando dppe, fue posible obtener una cantidad mínima de un producto relativamente puro (**C5**), aunque no podemos concluir si se trata del producto deseado o de un compuesto con dos ligandos fosfina monocoordinados. Estos resultados ponen de manifiesto la importancia del ángulo quelato de la difosfina en la estabilidad de los productos.



4.2.- Estudios de propiedades luminiscentes.

Es importante mencionar que como el método de purificación de estos productos se ha optimizado durante el período de redacción de este manuscrito, tanto los estudios de fluorescencia así como las caracterizaciones completas de los productos se llevaron a cabo con muestras impuras (**C6** como impureza), aunque en el caso de los resultados de luminiscencia, esto no influye porque se ha podido confirmar que el complejo **C6** no tiene propiedades luminiscentes.

Se hicieron ensayos luminiscentes a todos los complejos obtenidos, es decir, al **C1**, **C2**, **C3** y **C4**. En todos los casos, se analizó la fotoluminiscencia tanto teórica (cálculos TD-DFT) como experimentalmente. Los resultados obtenidos se analizan a continuación.

4.2.1.-Estudio experimental:

Se midieron mediante espectroscopia UV-Vis los espectros de absorción (en disolución de CH_2Cl_2) de los compuestos **C1-C4**, para determinar sus máximos de absorción experimental. A continuación, se midieron también los correspondientes espectros de emisión, en este caso en estado sólido. En todos los casos, se recogieron tres espectros diferentes de fluorescencia excitando cada muestra a 280 nm, 350 nm y 380 nm, respectivamente. Puesto que se observó que la longitud de onda de excitación no hacía variar la longitud de onda a la que se observaba la emisión (ver Parte experimental y metodología), se mostrarán únicamente los espectros de emisión obtenidos excitando las muestras a 350 nm (Figura 20).

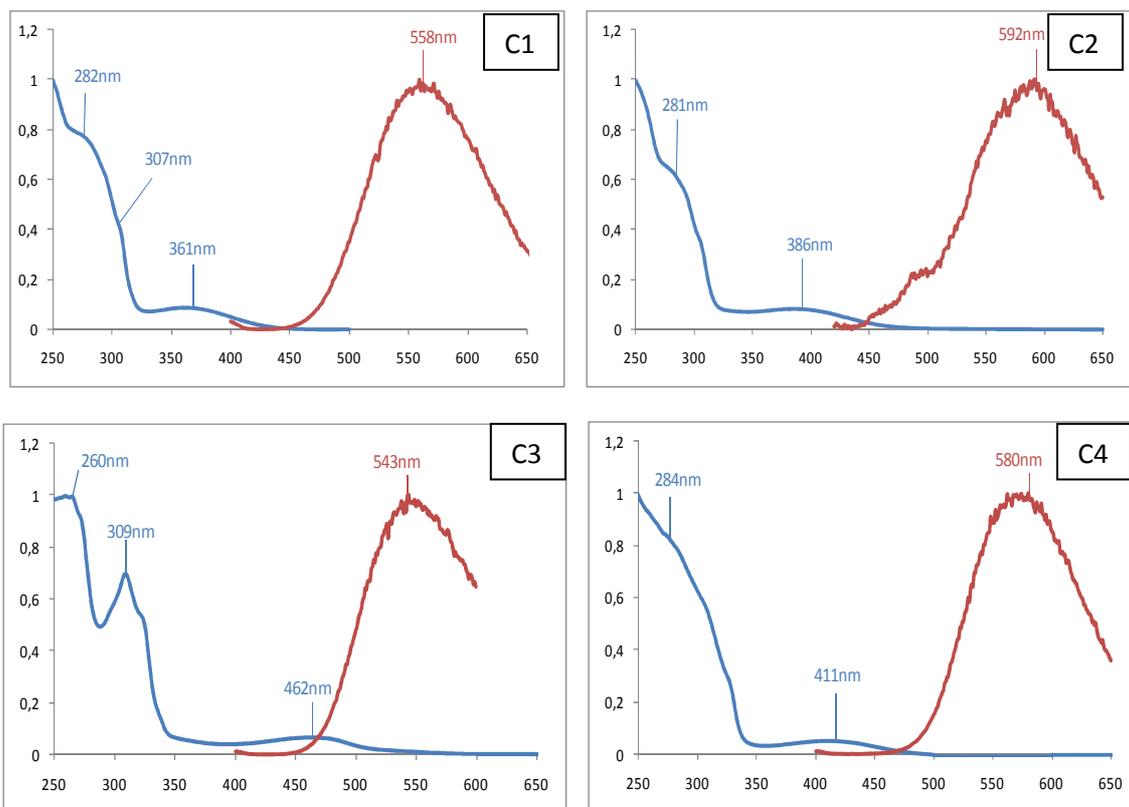


Figura20. Espectros experimentales normalizados de absorción (azul) y emisión (rojo) de los complejos **C1–C4**. Los espectros de absorción se midieron en disoluciones de diclorometano $4.8 \cdot 10^{-5} M$ (en el caso de **C4**, $1.2 \cdot 10^{-4} M$). Los espectros de emisión se midieron en sólido.

Como se puede observar en los espectros de absorción, en los complejos **C1** y **C3** se aprecian tres bandas significativas mientras que en los complejos **C2** y **C4** se observan dos. Como se ha mencionado anteriormente, todos los compuestos se han excitado a 350 nm y las bandas observadas en la emisión están centradas a 558 nm, 592 nm, 543 nm y 580 nm, para los complejos **C1**, **C2**, **C3** y **C4**, respectivamente.

La Figura 21 muestra la emisión de los cristales del complejo **C1**, **C2** y **C3** siendo excitados a 365 nm con la lámpara UV-Vis. Como se puede apreciar en el caso del complejo **C1**, este emite un color amarillo, el complejo **C2** emite un color naranja, en complejo **C3**, emite un color amarillo muy

llamativo y además el más intenso y por último el complejo **C4** emite un color amarillo anaranjado más bien naranja.

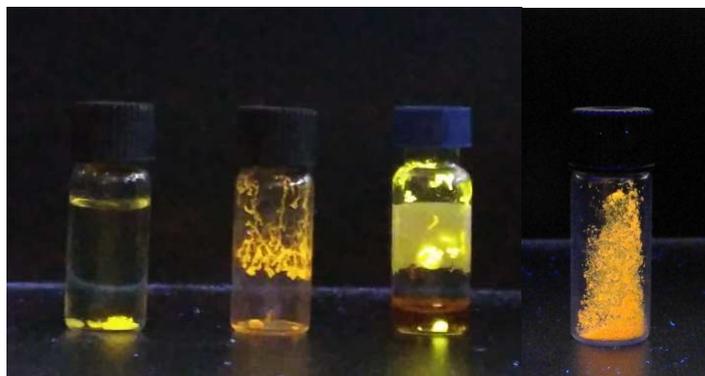


Figura 21. Fotografías de la emisión de los complejos **C1–C4** de izquierda a derecha, excitando las muestras a 365 nm con una lámpara UV.

Una estimación de la intensidad de emisión (inspección ocular) en cada caso, resaltó que ésta aumenta de la siguiente manera: $C2 < C1 < C4 < C3$. Por otro lado, si bien el color de emisión cae en el rango de los amarillos en todos los casos (longitud de onda entre 570-590nm), la emisión de los compuestos **C1** y **C3** es amarillo puro, mientras que para los compuestos **C2** y **C4** el color muestra cierta proporción de tonos naranjas (longitud de onda entre 590-620nm) (ver Figura 22). En ausencia de una medición de tiempos de vida media de la emisión, una inspección ocular de la misma induce a pensar que, en todos los casos, los compuestos obtenidos son fluorescentes y no fosforescentes. Además, los cálculos teóricos revelaron que todas las transiciones son entre estados singlete (ver más adelante), lo que refuerza dicha observación.

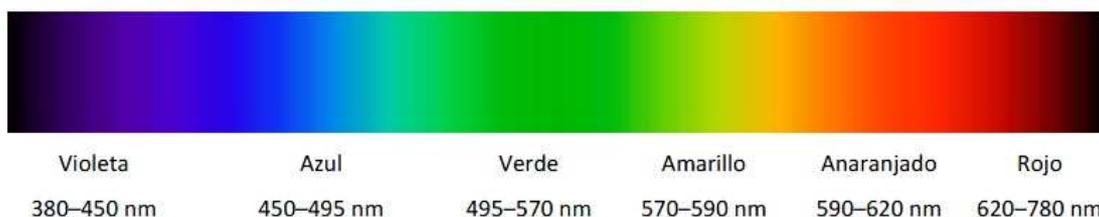


Figura 22. Espectro visible de luz

La posición relativa de los máximos de emisión experimentales de los complejos **C1** y **C2**, se analizó en función de los parámetros de Hammett publicados para los sustituyentes en posición 4,4' del anillo de la 2,2'-bipiridina⁴. En la Tabla 2 se muestran los valores de dichos parámetros, publicados para varios sustituyentes. Es de resaltar, que compuestos con sustituyentes en posición 4 y 4' de la bipiridina con mayor valor de parámetro de Hammett, muestran un mayor efecto batocrómico en su emisión (ver Figura 23). En este sentido, los compuestos **C1** (R=H) y **C2** (R=Br), muestran la tendencia esperada, estando el máximo de emisión de éste último desplazado batocrómicamente unos 50 nm.

Tabla 2. Parámetros de Hammett y máximos de emisión.

R	OMe	Me	H	Br	NO ₂
σ_p	-0.27	-0.17	0.00	+0.23	+0.78
λ_{em} (nm) ^a	545	570	600	-	-
λ_{em} (nm) ^b	-	-	558	592	-

^a referencia 4 ^b este trabajo

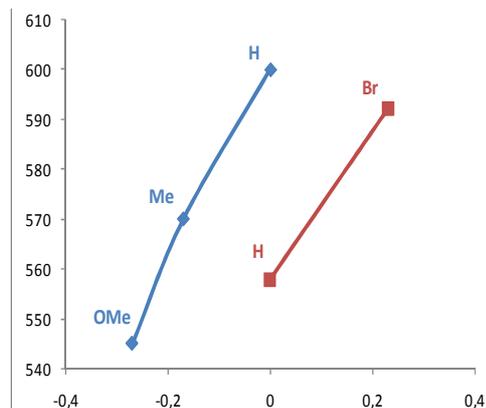


Figura 23. En azul datos bibliográficos de la referencia 4, y en rojo datos obtenidos en este trabajo.

Por otro lado, y a pesar de que no existen parámetros de Hammett para sustituyentes en posición 6 y 6' del anillo de bipiridina, es de resaltar que la emisión del complejo **C3** sufre un desplazamiento hacia el azul, en relación al complejo **C1**.

A modo de conclusión de los resultados experimentales de luminiscencia que se han obtenido se puede decir que, por un lado, el efecto electrónico del grupo electrón atractor, en este caso el bromo, varía según su posición en el anillo bipiridínico. En este sentido, se ha observado que los bromos en



las posiciones 4 y 4' del anillo bupiridínico, producen un efecto batocrómico, y llevan la emisión hacia el rojo mientras que en las posiciones 6 y 6' el efecto producido es hipsocrómico, empujando de esta manera la emisión hacia longitudes de onda más pequeños, hacia el azul.

Por otro lado, se ha observado que la posición del grupo sustituyente influye también en la intensidad de la emisión. Si bien se trata únicamente de un análisis aproximado, se ha observado que en el caso donde las posiciones 6 y 6' estaban sustituidos por los bromos, la intensidad de la luminiscencia era la más intensa mientras que en el caso de las posiciones 4 y 4' se observaba una intensidad menor.

En cuanto a los efectos geométricos del ángulo de quelatación, se ha observado que en el caso (el ligando bupiridina era la misma en los dos complejos observados) donde había dos trifenilfosfinas en la parte de los ligandos fosforados (C3), la intensidad de la emisión ha sido más elevada en comparación con el complejo que contiene el ligando Xantphos (C4). En este sentido, es importante resaltar que, estos resultados no son los esperados, ya que, efectivamente, el ángulo quelato del ligando xantphos es tal que favorece una mayor restricción conformacional al complejo que lo contiene en comparación con el resto de fosfinas estudiadas. Siendo esto así, se hubiera esperado que el complejo C4 fuera el que mostrara una mayor intensidad en la emisión. La divergencia entre los resultados obtenidos y los esperados, puede deberse a varios factores, entre ellos a que i) los estudios de luminiscencia se llevaron a cabo con muestras impuras y que ii) xantphos difiere del resto de las fosfinas empleadas tanto en el ángulo de quelatación como en propiedades adicionales, que podrían así mismo modificar la intensidad de la emisión.

4.2.2.-Estudio teórico (TD-DFT):

Para tratar de profundizar en las propiedades ópticas de los complejos estudiados, se llevaron a cabo cálculos de TD-DFT. La ventaja de la absorción teórica es que además de saber en qué región absorbe más la molécula, también nos indica cuáles son los orbitales moleculares involucrados en cada transición, así como la geometría del estado en el que se encuentra.

La Figura 24 muestra una superposición de los espectros normalizados de absorción experimental (línea roja) y teórica (línea azul) para los complejos **C1-C4**.

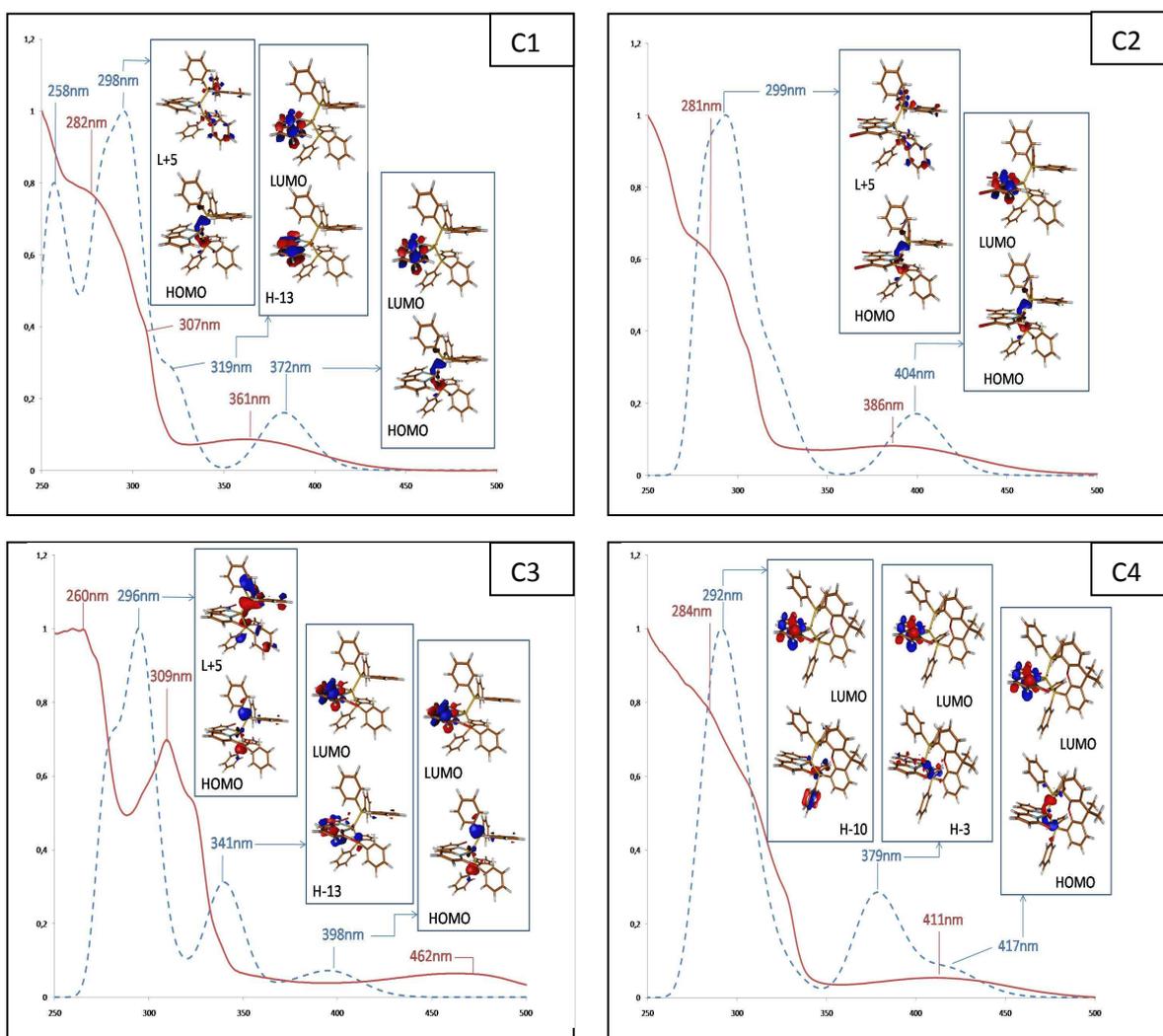


Figura 24. Espectros de absorción teórica y experimental de los complejos **C1-C4**, donde se representan, además, orbitales moleculares involucrados en cada transición.



En todos los casos excepto en el complejo **C2** y **C4**, se observan tres bandas significativas (Tabla 3, ver datos de fuerza de oscilador) de absorción centradas aproximadamente en torno a los 280 nm, 320 nm y 400 nm, respectivamente (ver Tabla 3). La representación de los orbitales moleculares de cada complejo en estado fundamental, revela que las bandas resultantes de las transiciones electrónicas entre orbitales frontera aparecen a 360 nm para **C1**, 390 nm para **C2**, 460 nm para **C3** y 410 nm para **C4**, respectivamente. Es de resaltar, que mientras para los complejos **C1**, **C2** y **C4** el orbital HOMO está centrado en el metal, en el complejo **C3**, éste, muestra una contribución significativa de los átomos de fósforo de los grupos fosfina. En cualquier caso, el orbital LUMO (de naturaleza π antienlazante) está en todos los casos centrado en el anillo aromático de la bipyridina.

Tabla 3. Resumen de los aspectos más relevantes de los espectros de absorción teórica y experimental del compuesto **C1–C4**.

	Absorción			
C1	DFT	Experimental	Transición	Fuerza de oscilador
λ_1 (nm)	298	282	H \rightarrow L+5	0,1988
λ_2 (nm)	319	307	H-13 \rightarrow L	0,1386
λ_3 (nm)	372	361	H \rightarrow L	0,0824
C2	DFT	Experimental	Transición	Fuerza de oscilador
λ_1 (nm)	299	281	H \rightarrow L+5	0,1491
λ_2 (nm)	404	386	H \rightarrow L	0,0606
C3	DFT	Experimental	Transición	Fuerza de oscilador
λ_1 (nm)	296	260	H \rightarrow L+5	0,2227
λ_2 (nm)	341	309	H-13 \rightarrow L	0,1851
λ_3 (nm)	398	462	H \rightarrow L	0,039
C4	DFT	Experimental	Transición	Fuerza de oscilador
λ_1 (nm)	292	284	H-10 \rightarrow L	0,1172
λ_2 (nm)	379	--	H-3 \rightarrow L	0,1327
λ_3 (nm)	417	411	H \rightarrow L	0,0498

Por otro lado, la Figura 25 muestra una superposición de los espectros normalizados de emisión experimental (línea de colores) y teórico (línea azul) para los complejos **C1–C4** recogida en el rango 400-800 nm, siendo $\lambda_{ex}=350$ nm en los espectros experimentales y la emisión derivada de las excitaciones HOMO-LUMO en los espectros teóricos, estando los datos más relevantes recogidos en la Tabla 4.

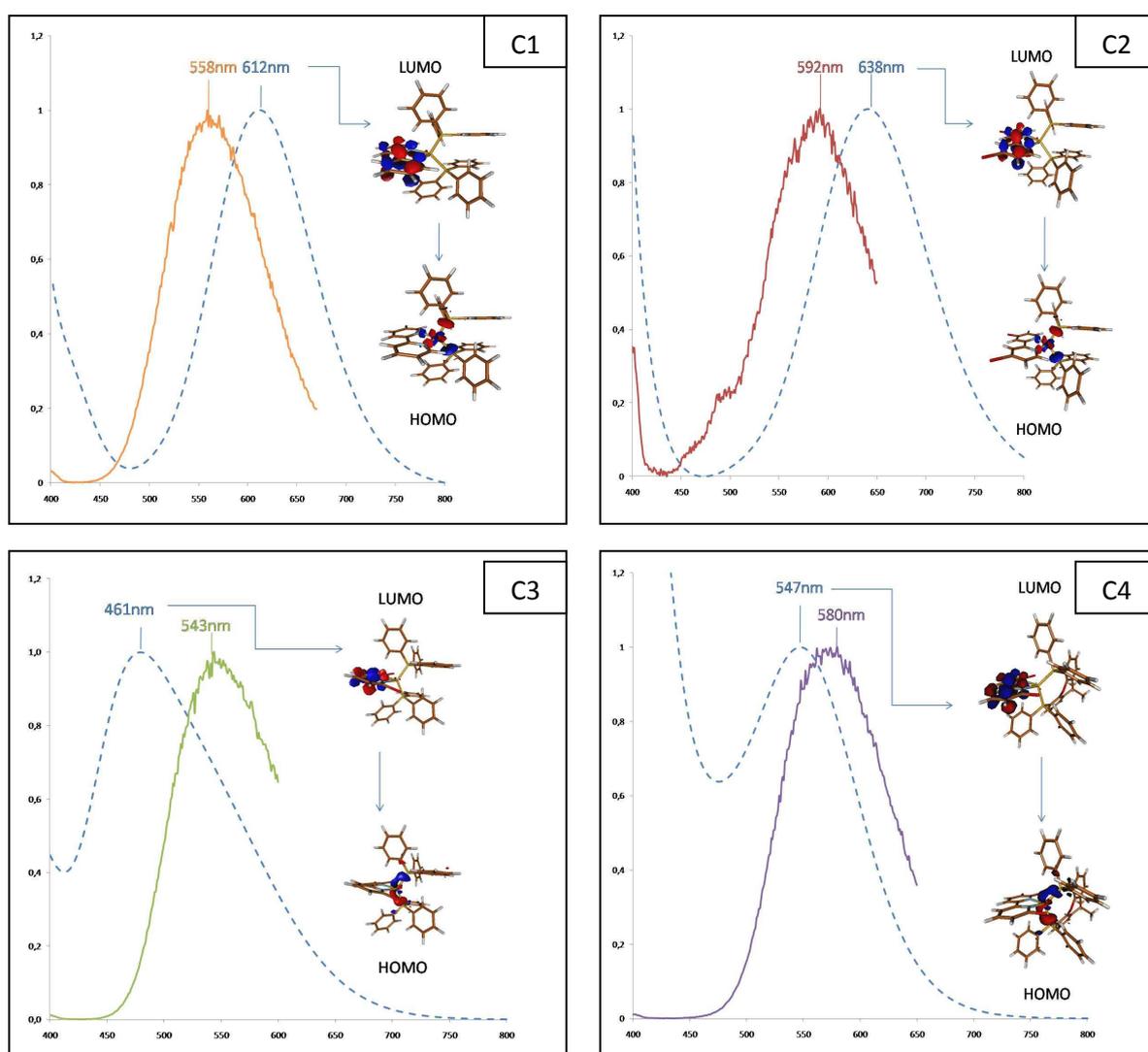


Figura 25. Espectros de emisión teórico (línea azul cortada) y experimental (línea de colores) de los complejos C1–C4.



Tabla 4. Datos más relevantes de los espectros de emisión teórica y experimental de los compuestos **C1-C4**.

	Experimental λ_{em} (nm)	DFT λ_{em} (nm)	Transición	Osc. Str.	spin	Color emisión
C1	558	612	L → H	0,0189	1/2	Amarillo ácido
C2	592	638	L → H	0,0254	1/2	Naranja
C3	543	461	L → H	0,0298	1/2	Amarillo
C4	580	547	L → H	0,245	1/2	Anaranjado

El análisis de los datos teóricos, permitió profundizar en el origen de la fluorescencia observada experimentalmente. En este sentido, es de resaltar que los datos calculados para los complejos **C1**, **C2** y **C4** revelan la existencia de un máximo de emisión cercano al observado experimentalmente (Figura 25 y Tabla 4). Sin embargo, la divergencia entre los datos experimentales y teóricos obtenidos para el complejo **C3** es significativamente elevada, ya que la posición de los máximos difiere en cerca de 80nm. El estudio teórico de las propiedades ópticas del **C3** necesita, por tanto, un trabajo adicional en un futuro.

En cualquier caso, un análisis de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones electrónicas responsables de la fluorescencia observada reveló, en todos los casos, que ésta tiene lugar entre el orbital LUMO con carácter π^* antienlazante centrado en la bipyridina al orbital HOMO centrado en el metal (ver Tabla 4).



5.-CONCLUSIONES.

Los principales logros y conclusiones del presente trabajo de investigación se resumen a continuación:

Se han sintetizado y caracterizado hasta 6 complejos de Cu(I) basados en ligandos tipo 2,2'-bipiridina y ligandos tipo (di)fosfina. En este sentido, es de resaltar que:

- a) La obtención de complejos de Cu(I) con ligandos 2,2'-bipiridina (**C1**) y 4,4'-dibromo-2,2'-bipiridina (**C2**) ha sido mucho menos complicado que obtener complejos de Cu(I) con 6,6'-dibromo-2,2'-bipiridina (**C3**, **C4** y **C5**) reforzando el efecto estérico, además del electrónico, de los sustituyentes en esta posición.
- b) El ángulo quelato de los ligandos difosfina, también influye en la estabilidad del complejo, ya que no se ha podido obtener en buenos rendimientos el complejo de Cu(I) con el ligando dppe (**C5**).
- c) La caracterización de los complejos **C2** y **C3** ha podido completarse por cristalografía de rayos X. En este sentido, se ha podido concluir que la estructura obtenida mediante los resultados de rayos X en el caso de **C2**, es la esperada mientras que la estructura resuelta para el complejo **C3**, es un complejo de Cu(I) con dos ligandos 6,6'-dibromo-2,2'-bipiridina (**C6**), que también se ha podido identificar en los casos de **C4** y **C5**.

En cuanto a los estudios de luminiscencia, se ha estudiado la luminiscencia de 4 compuestos, tanto teórica como experimentalmente:

- a) Por un lado, se han podido caracterizar las propiedades ópticas de los complejos obtenidos experimentalmente. En este sentido, se han obtenido complejos que, en cuanto a sus propiedades de emisión, difieren tanto en la intensidad como el color de la misma. En particular, se ha observado que el complejo **C3** es el que muestra la mayor



intensidad entre todos. Sin embargo, en cuanto al color, se ha visto que los complejos **C1** y **C3** son los que emiten amarillo puro mientras que **C2** y **C4** emiten un color amarillo pero más anaranjado.

b) Los cálculos TD-DFT revelan las transiciones electrónicas responsables de la emisión en cada complejo. En todos los casos, las transiciones responsables de la emisión tienen lugar en los orbitales moleculares LUMO-HOMO. Además, estos cálculos también revelan el carácter de cada orbital. En todos los casos, el orbital LUMO tiene un carácter π^* antienlazante centrado en el anillo aromático de la bipyridina mientras que el orbital HOMO está centrado en el metal.

c) Así mismo, se ha concluido que el complejo **C3** no ha podido ser caracterizado teóricamente, ya que la divergencia entre los datos experimentales y teóricos era significativamente elevada. Al contrario, los mejores resultados teóricos se asignan al **C4**, ya que sus resultados luminiscentes teóricos han sido los más acertados a los experimentales.

Por último, se han estudiado las correlaciones entre efectos electrónicos y estéricos con la intensidad y color de la emisión. Para ello, se ha estudiado el efecto electrónico que tiene el bromo, que es electrón atractor, sobre las propiedades luminiscentes. Como se ha podido comparar mediante resultados experimentales, el efecto del bromo en posición 4,4' y 6,6' es diferente. La sustitución del bromo en las posiciones 6 y 6' de la bipyridina, produce un efecto hipsocrómico, mientras que en las posiciones 4 y 4' el efecto producido es batocrómico en relación al ligando bipyridina sin sustituyentes.



CONCLUSIONS.

The main achievements and conclusions of this research work are summarized below:

6 complexes of Cu (I) based on 2,2'-bipyridine ligands and (di)phosphine ligands have been synthesized and characterized. In this sense, it is underline that:

a) The obtaining of Cu (I) complexes with 2,2'-bipyridine (**C1**) and 4,4'-dibromo-2,2'-bipyridine (**C2**) ligands has been far less complicated than obtaining complexes of Cu (I) with 6,6'-dibromo-2,2'-bipyridine (**C3**, **C4** and **C5**) reinforcing the steric effect, besides electronic, of the substituents in this position.

b) The bite angle of diphosphine ligands, also influences the stability of the complexes, in fact, it has been seen that the Cu(I) complex with dppe ligand (**C5**) could not be obtained in good yields.

c) The characterization of the **C2** and **C3** complexes has been completed by X-rays crystallography. In fact, it has been possible to conclude that the structure obtained by X-rays results, it was the expected one for the **C2** complex while the structure solved for the **C3** complex is a Cu(I) complex coordinated with two ligands 6,6'-dibromo-2,2'-bipyridine (**C6**), which has also been identified in the cases of **C4** and **C5** complexes.

As for the studies of luminescence, we have studied the luminescence of four Cu(I) complexes, both theoretically and experimentally.

a) On the one hand, it has been able to characterize experimentally the optical properties of the complexes obtained. In this sense, complexes have been obtained which, in terms of their emission properties, differ in both the intensity and the color of the same. In particular, it has been observed that **C3** complex is the one that shows the highest intensity



among all. However, in terms of color, it has been seen that the complexes **C1** and **C3** are those that emit pure yellow while **C2** and **C4** emit a yellow color but more orange.

b) The TD-DFT calculations reveal the electronic transitions responsible for the emission in each complex. In all cases, the transitions responsible for the emission take place in the molecular orbitals LUMO-HOMO. Moreover, these calculations reveal the character of each orbital. In all cases, the LUMO orbital has a π^* antibonding character centered on the aromatic ring of the bipyridine while the HOMO orbital is centered on the metal.

c) It was also concluded that the **C3** complex could not be theoretically characterized, since the divergence between the experimental and theoretical data was significantly high. On the contrary, the best theoretical results are assigned to **C4**, since its theoretical luminescent results have been the most successful to the experimental ones.

Finally, we have studied the correlations between electronic and steric effects with the intensity and color of the emission. For this purpose, the electronic effect of bromine, which is an attractor electron, on the luminescent properties has been studied. As can be compared by experimental results, the effect of bromine in the 4,4' and 6,6' position is different. Substitution of the bromine at the 6 and 6' positions of the bipyridine produces a hypsochromic effect, whereas at the 4 and 4' positions the effect produced is bathochromic in relation to the bipyridine ligand without substituents.



6.-PARTE EXPERIMENTAL Y METODOLOGIA:

6.1-Materiales

Los reactivos $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$, -2,2'-bipiridina, -4,4'-dibromo-2,2'-bipiridina, PPh_3 , xantphos y dppe se han obtenido mediante fuentes comerciales. Sin embargo el ligando 6,6'-bibromo-2,2'-bipiridina se sintetizó a partir de la 2,6-dibromopiridina, siguiendo el procedimiento descrito en la literatura¹³.

6.2-Técnicas experimentales

Las técnicas experimentales que se llevaron a cabo para la caracterización de los complejos obtenidos fueron las siguientes:

6.3-Resonancia Magnética Nuclear (^1H -RMN)

Si no se dice lo contrario, los espectros de RMN fueron registrados intuitivamente en los espectrómetros Bruker Advance DPX de 300 o 400 MHz. Los disolventes utilizados, fueron secados y purificados mediante procedimientos conocidos y recién destilados bajo nitrógeno mediante agentes secantes apropiados antes de su uso.

6.4-Análisis elemental

Para determinar el porcentaje de los elementos C, H y N de los compuestos obtenidos se utilizó el microanalizador LECO CHNS-932.

6.5-Masa exacta

Las muestras se analizaron en modo de detección de iones positivos, a resoluciones espaciales entre 100 y 150 μm , utilizando el analizador Orbitrap de un LTQ Orbitrap XL (ThermoFisher, San José, CA, EUA), equipado con un láser N₂ (100 μJ) de potencia máxima, 50 μm de diámetro, frecuencia de repetición de 60 Hz).



6.6-Cálculo teórico de espectros UV-Vis de absorción y emisión

La optimización de la geometría de los compuestos C1-C4 se llevó a cabo por medio de cálculos DFT, usando para ello el software Gaussian 9.0 [14] con el funcional B3LYP [15,16,17,18] y la base 6-31+G* para todos los átomos excepto para el metal, para el que se utilizó el pseudopotencial LanL2DZ [19]. A ese mismo nivel de teoría, se realizaron cálculos de modos normales de vibración para comprobar que las estructuras optimizadas eran un mínimo en la superficie de energía potencial. Los espectros teóricos de absorción y emisión de los compuestos optimizados se obtuvieron de forma análoga por medio de cálculos TD-DFT, pero utilizando las funciones de base CAM-B3LYP [20]. Los resultados derivados de estos cálculos fueron analizados con el paquete Gausssum 3.0 [21] y los orbitales moleculares representados por medio del paquete gMolden [22].

6.7-Obtención experimental de espectros de absorción y emisión en el rango UV-Vis

Los espectros de absorción experimentales se llevaron a cabo con el espectrofotómetro de matriz de diodos Agilent 8453 utilizando cubetas de cuarzo de un 1 cm. Las concentraciones de las disoluciones medidas han sido de $4.8 \cdot 10^{-5}$ M, excepto en el caso del C4, que la concentración era de $1.2 \cdot 10^{-4}$ M. Por su parte, los espectros experimentales de emisión se realizaron con un fluorímetro Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer, Agilent Technologies, a partir de las muestras en polvo, y seleccionando una longitud de excitación (350nm) que, sin ser necesariamente la más intensa para cada compuesto, representa una excitación a la que todos los complejos estudiados mostraron bandas de emisión significativas, favoreciendo de este modo la comparación directa de los resultados obtenidos para uno y otro compuesto. En este sentido se observó (datos no mostrados) que las longitudes de onda a las que se excitaron las muestras (280 y 350 nm, respectivamente) dan lugar a

espectros de emisión equivalentes, motivo por el cual se muestran figuras que contienen únicamente uno de ellos cada vez (el que se excita a 350 nm). Los espectros de absorción experimentales están cortadas desde 250 nm ya que se midieron en disoluciones de dicloro y el dicloro absorbe intensamente a 227nm Figura 26 (ver SI).

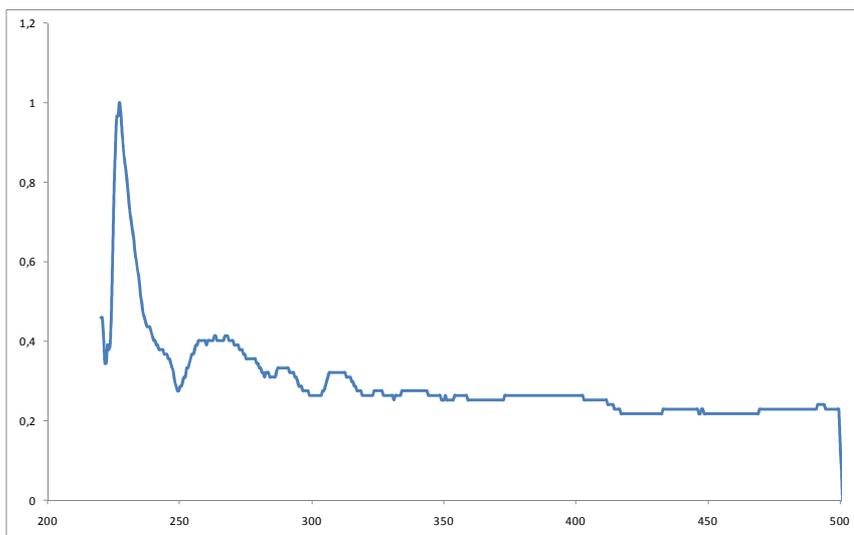
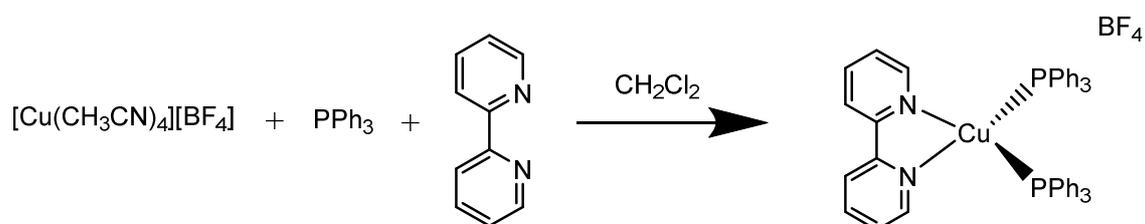


Figura 26. Espectro de absorción de CH_2Cl_2 .

7.-SÍNTESIS

$[\text{Cu}(2,2'\text{-bipiridina})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$



Síntesis:

Se prepara una disolución de $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ (0.157 g, 0.5 mmol) en 5 mL de CH_2Cl_2 , y otra de PPh_3 (0.262 g, 1.0 mmol) y 2,2'-bipiridina (0.078 g, 0.5 mmol) en 5



mL de CH_2Cl_2 . Se añade la disolución de ligandos, gota a gota, sobre la disolución de precursor de cobre. Al instante se aprecia que la mezcla de reacción, inicialmente incolora toma una tonalidad amarilla/verde. Se deja reaccionar durante 15h. Pasado este tiempo se filtra la disolución para quitar las posibles impurezas no solubles y se evapora el disolvente. El residuo sólido obtenido se disuelve con CH_2Cl_2 y se precipita con éter dietílico. De esta forma se obtienen 0.373 g del producto deseado como un sólido de color amarillo intenso con un rendimiento de 89%.

Análisis elemental: Calculado para $(\text{C}_{46}\text{H}_{38}\text{BCuF}_4\text{N}_2\text{P}_2)$: C, 66.48; H, 4.61; N, 3.37. Encontrado: C, 66.37; H, 4.85; N, 2.80.

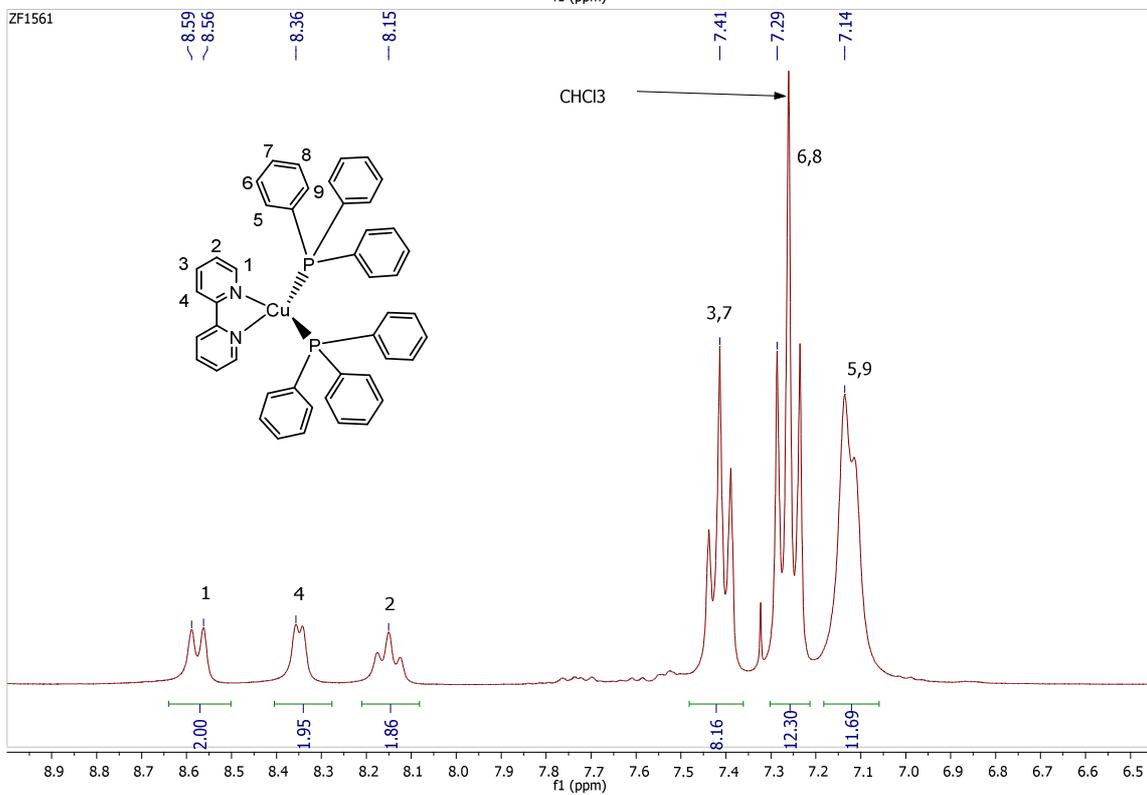
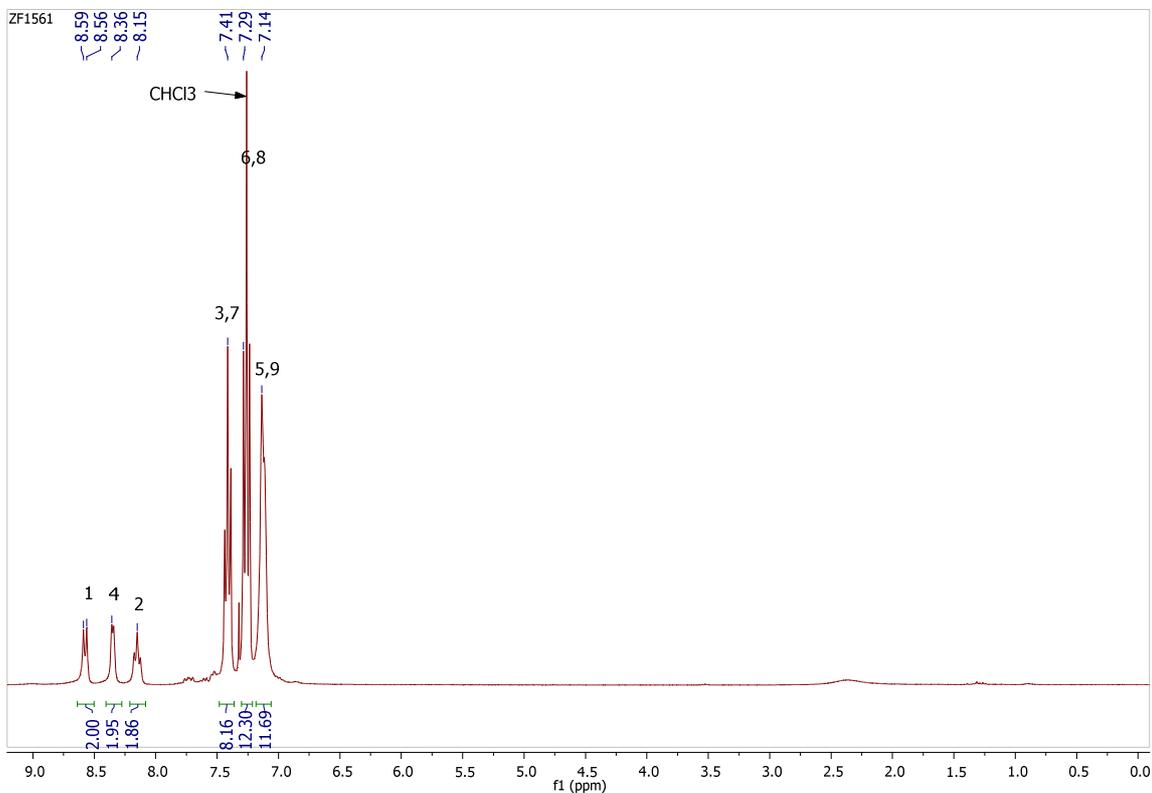
Masa exacta (MALDI) - m/z: Calculado para $[\text{C}_{46}\text{H}_{38}\text{CuN}_2\text{P}_2]^+$: 713.1806. Encontrado : -

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 8.57 (d, $J = 8.2$, 2H bipy), 8.35 (d, $J = 2.9$, 2H bipy), 8.15 (t, $J = 7.1$, 2H bipy), 7.41 (br t, $J = 6.2$, 2H bipy, 6H arom), 7.29 (br t, 12H arom), 7.13 (br d, $J = 5.9$, 12H arom)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 151.82 (2C, C5), 149.14 (2C, C4), 139.32 (2C, C2), 133.05 (12C, C6, C10), 131.99 (2C, C11), 130.22 (6C, C8), 128.86 (12C, C7, C9), 126.08 (2C, C3), 123.46 (2C, C1) ppm.

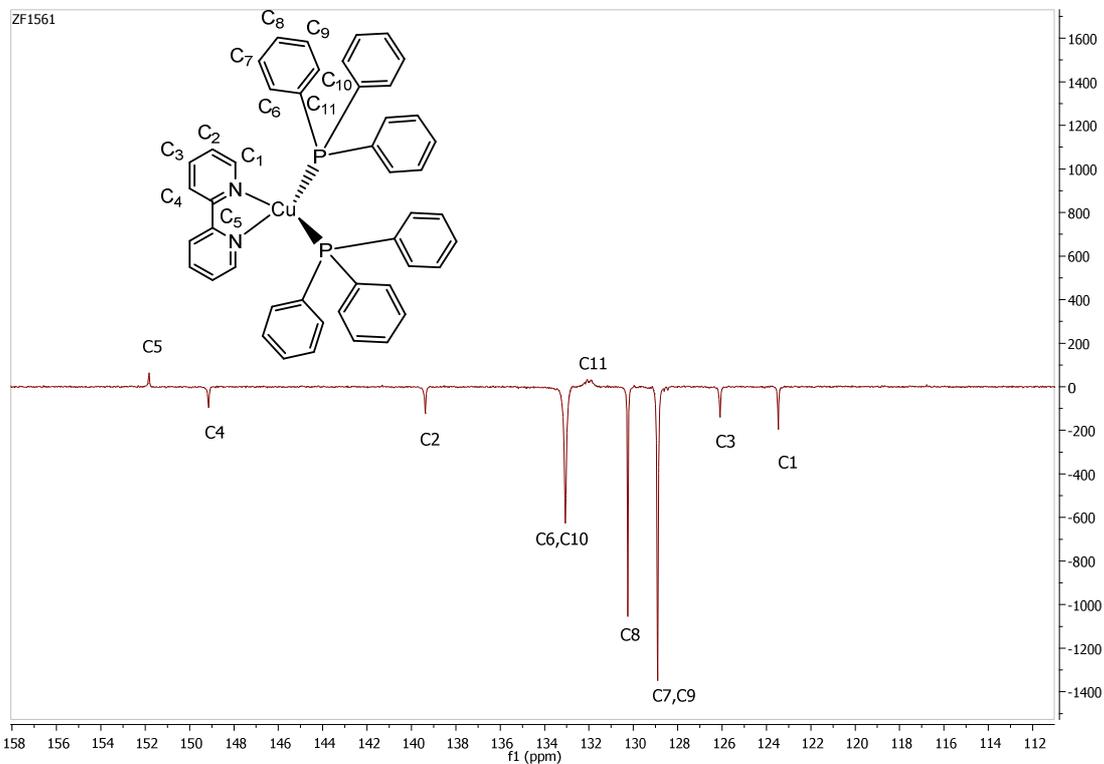


^1H NMR (300 MHz, CDCl_3):

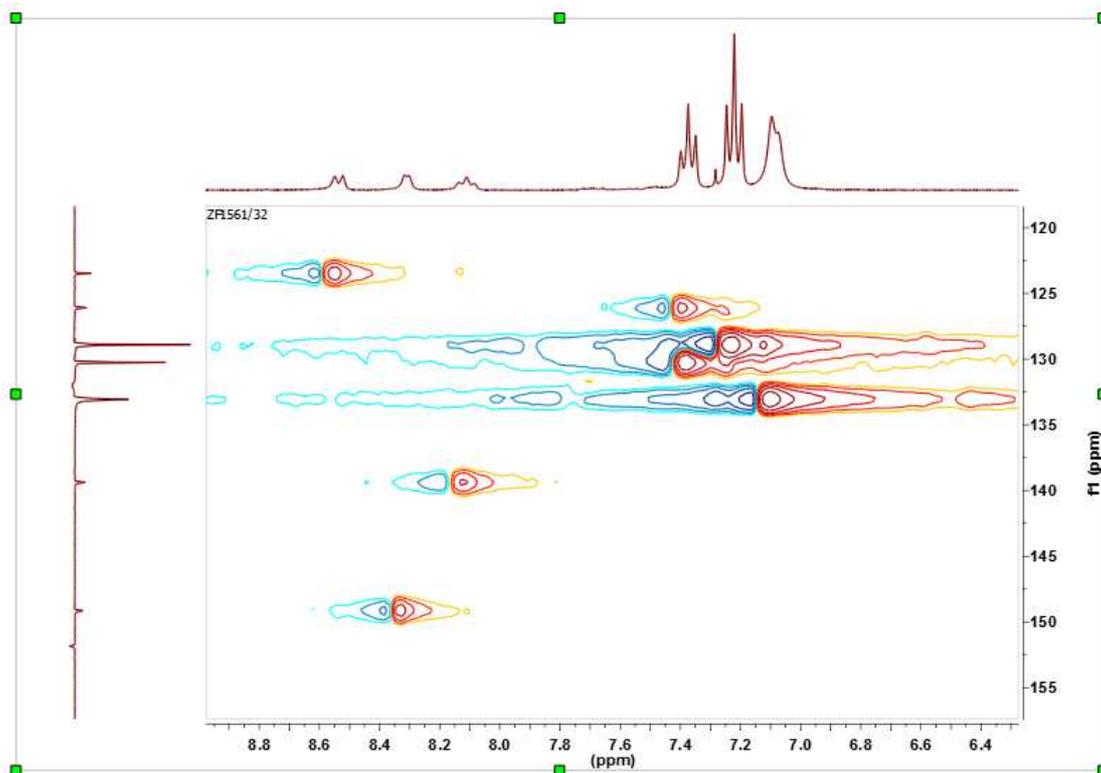




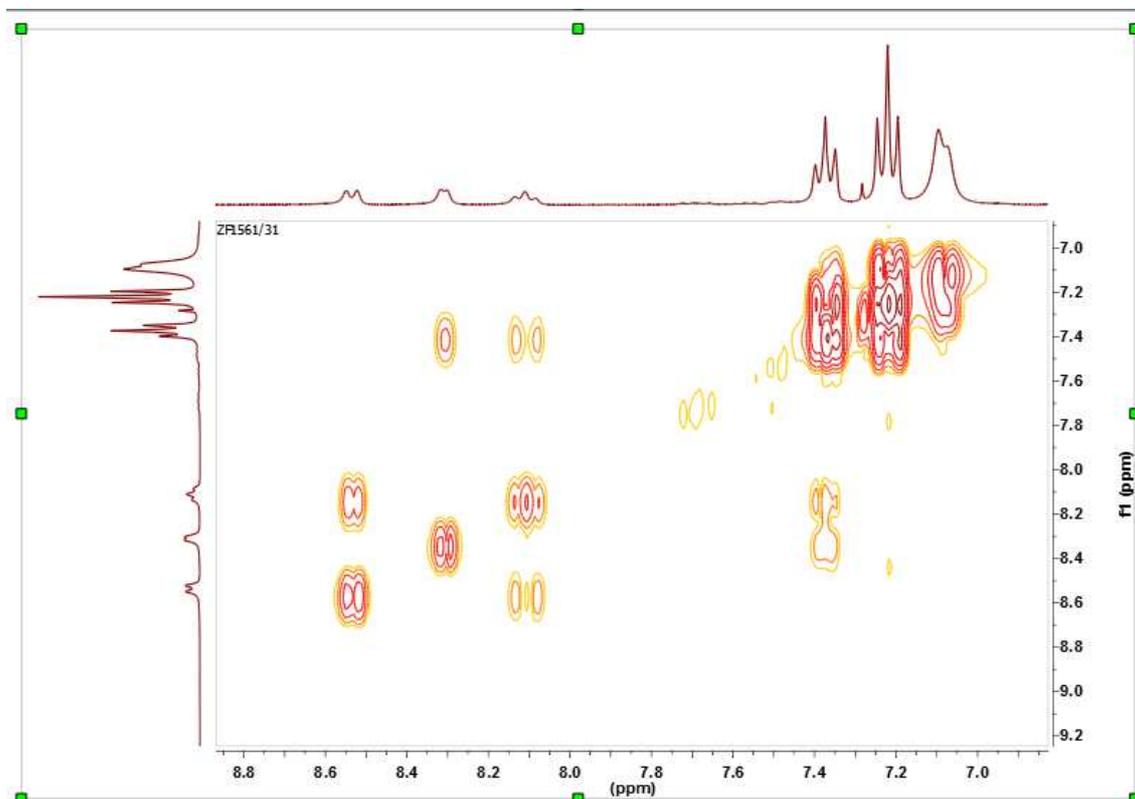
^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3):



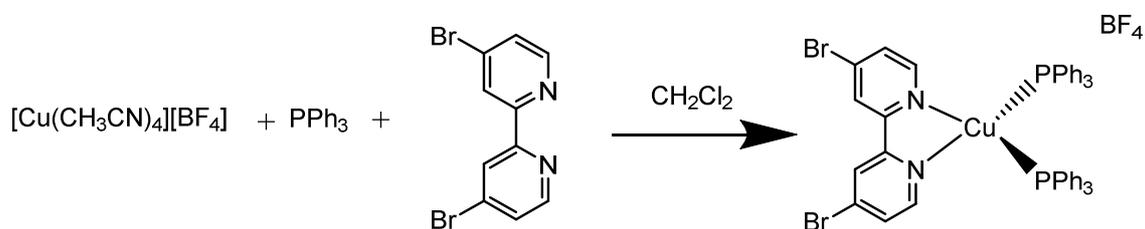
HSQC-NMR:



COSY.NMR:



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



Síntesis:

Se prepara una disolución de $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ (0.157 g, 0.5 mmol) en 10 mL de CH_2Cl_2 , y otra de PPh_3 (0.262 g, 1.0 mmol) y 4,4'-dibromo-2,2'-bipiridina (0.157g, 0.5 mmol) en 5 mL de CH_2Cl_2 . Se añade la disolución de ligandos, gota a gota, sobre la disolución de precursor de cobre. Al instante se aprecia que la mezcla de reacción,



inicialmente incolora toma una tonalidad naranja. Se deja reaccionar durante 15h. Pasado este tiempo se filtra la disolución para quitar las posibles impurezas no solubles y se evapora el disolvente. El residuo sólido obtenido se disuelve con CH_2Cl_2 y se precipita con éter dietílico. De esta forma se obtienen 0.321 g del producto deseado como un sólido de color naranja intenso con un rendimiento de 65%.

Análisis elemental: Calculado para $(\text{C}_{46}\text{H}_{36}\text{BBr}_2\text{CuF}_4\text{N}_2\text{P}_2)$: C, 55.87; H, 3.67; N, 2.83. Encontrado: C, 55.86; H, 3.76; N, 2.32.

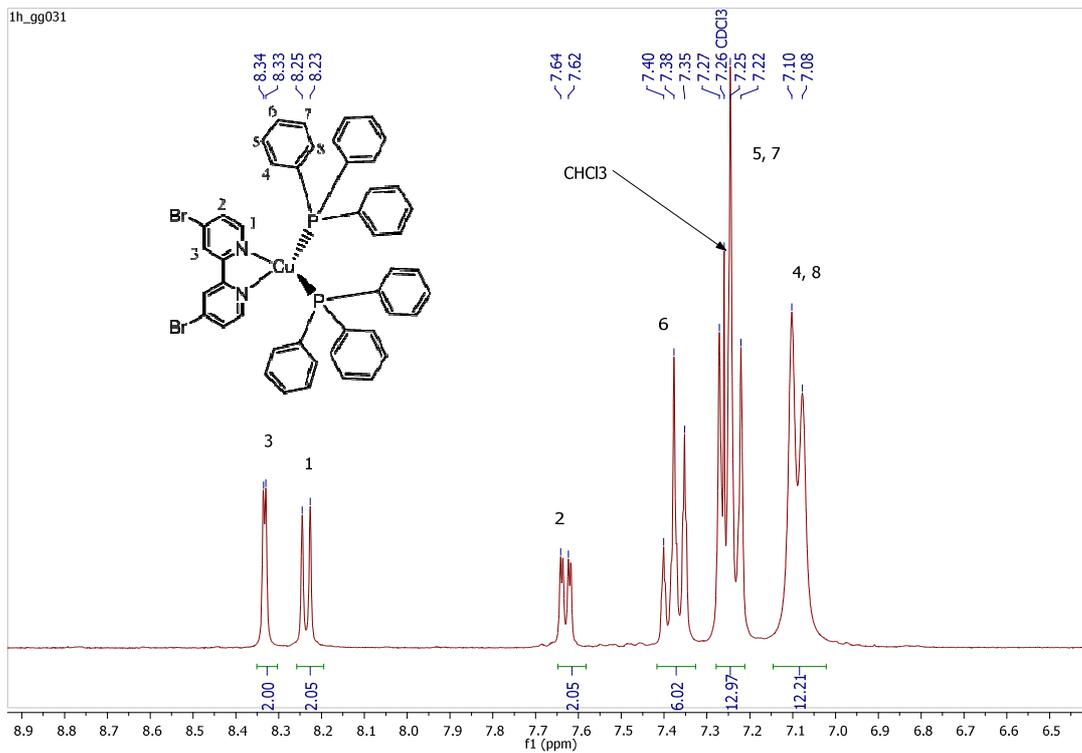
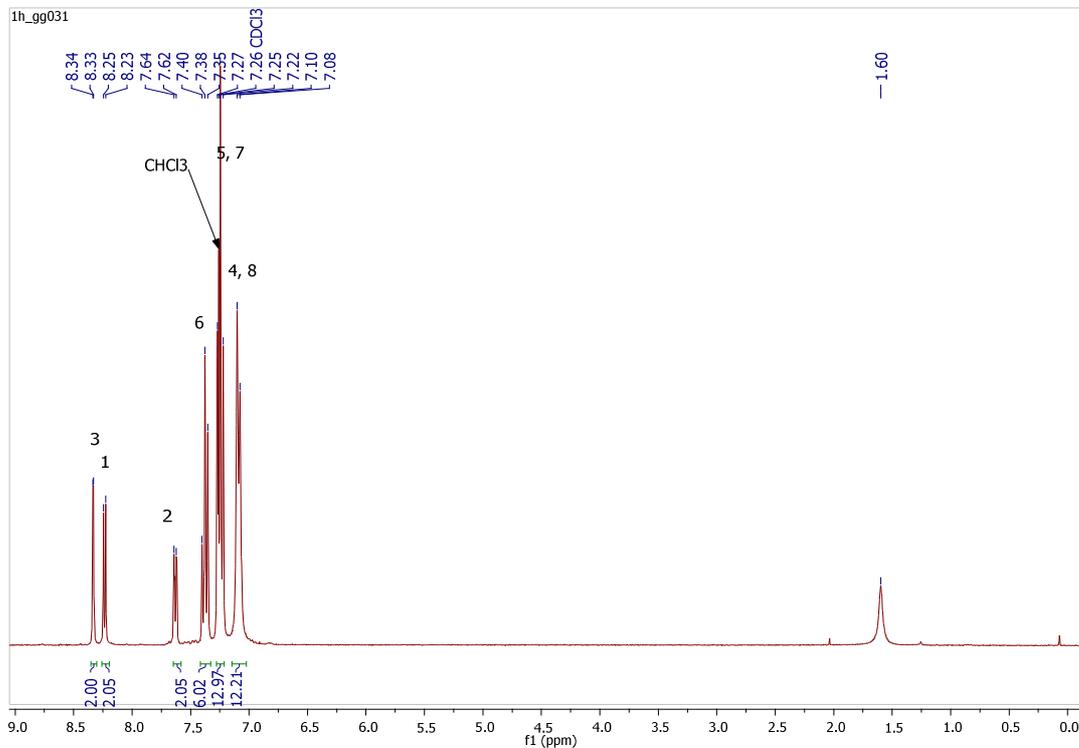
Masa exacta (MALDI) - m/z: Calculado para $[\text{C}_{46}\text{H}_{36}\text{Br}_2\text{CuN}_2\text{P}_2]^+$: 899.0016. Encontrado: 899.0008

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 8.34 (d, $J = 1.6$, 2H bipy), 8.24(d, $J = 5.6$, 2H bipy), 7.63 (dd, $J = 5.6$, 1.6, 2H bipy), 7.38 (br t, $J = 7.31$, 6Harom), 7.25 (br t, 12H arom), 7.09 (br d, $J = 7.19$, 12H arom)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 151.52 (2C, C3), 150.30 (2C, C1), 135.86 (2C, C5), 132.98(12C, C6,C10), 131.49 (2C, C11), 130.45 (6C, C8), 130.12 (2C, C2), 129.08 (12C, C7,C9), 126.16 (2C, C4)ppm.

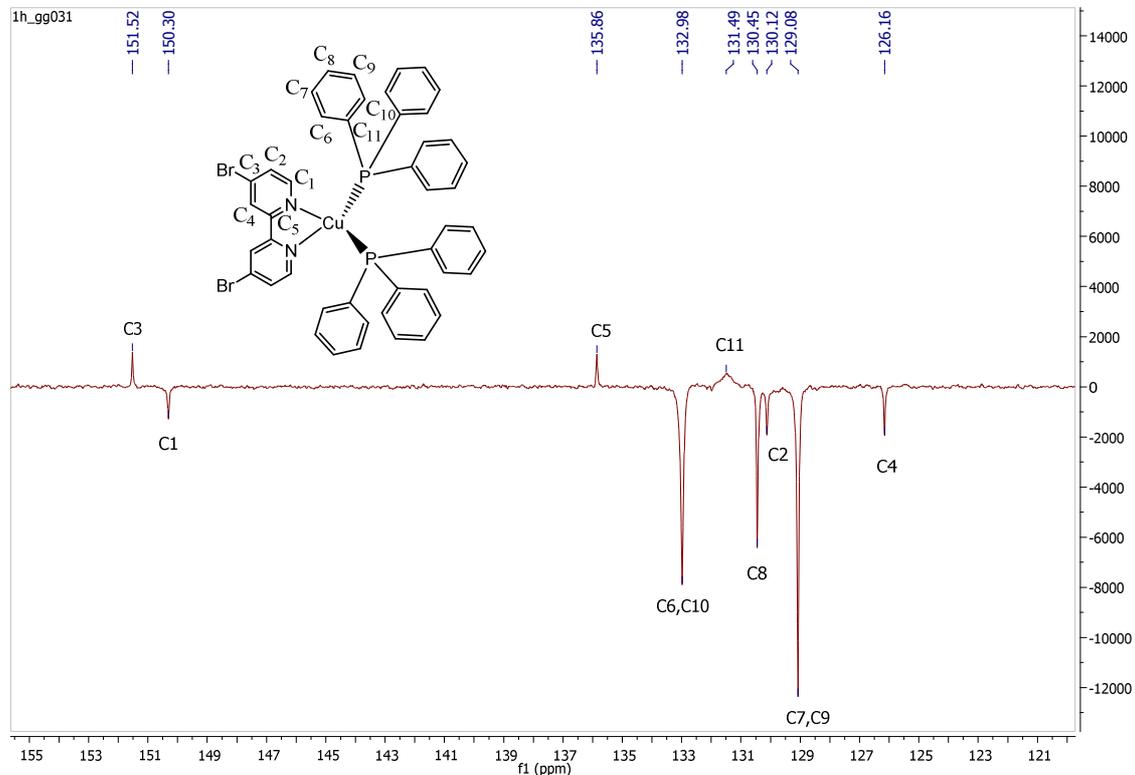


^1H NMR (300 MHz, CDCl_3):

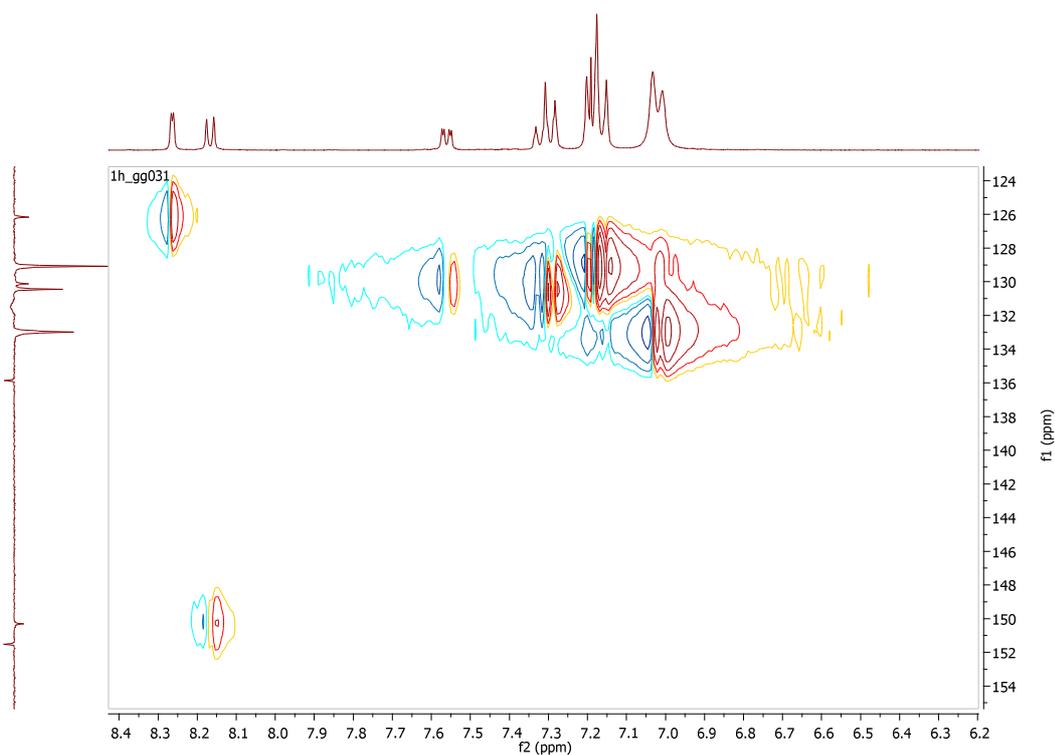




^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3):

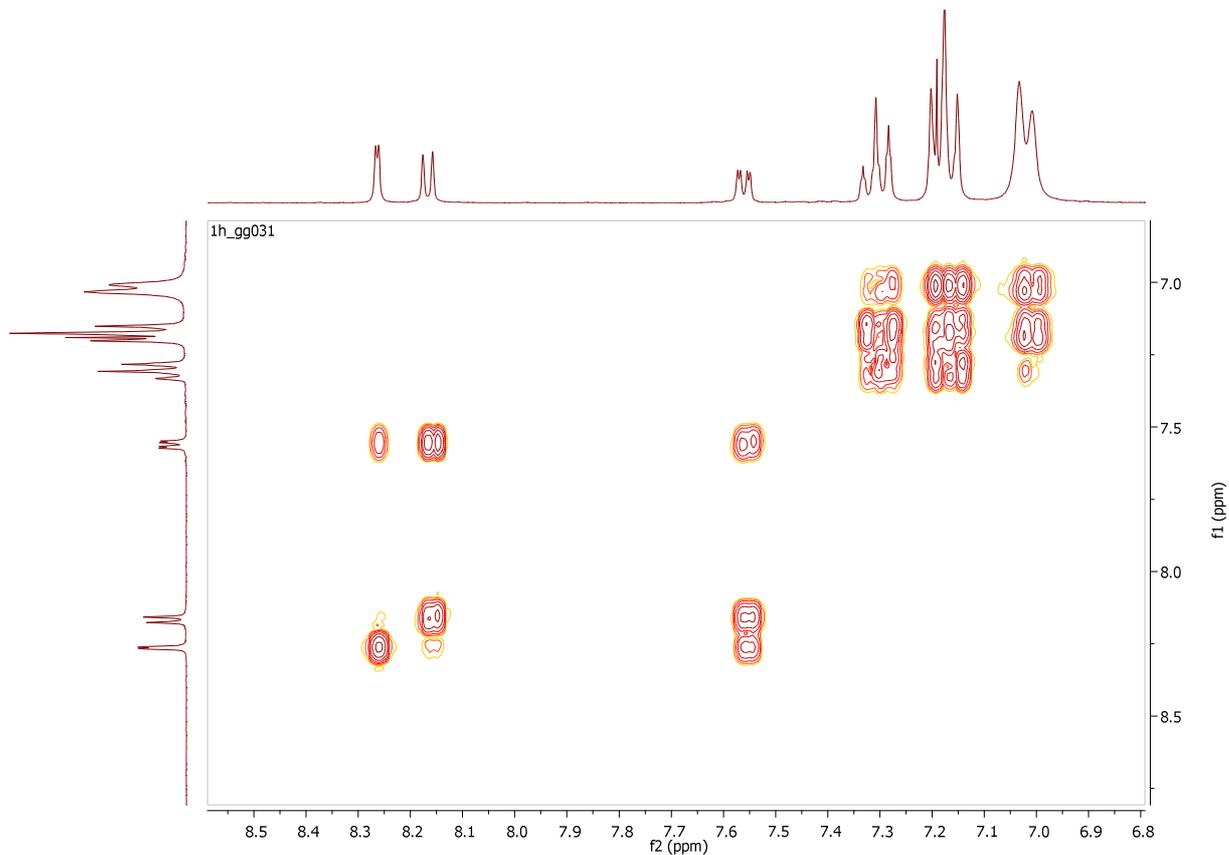


HSQC-NMR:

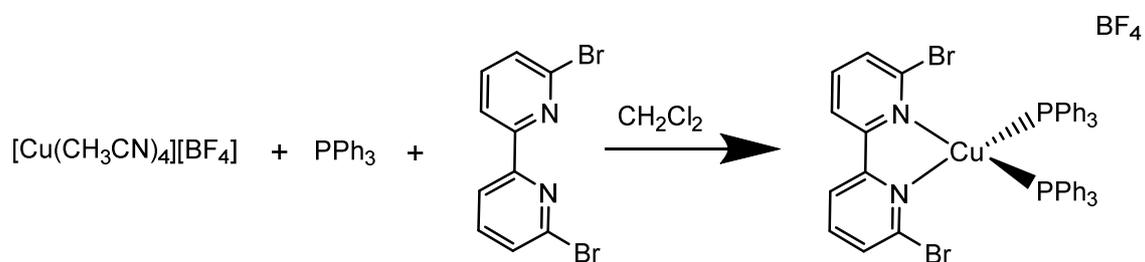




COSY.NMR:



[Cu(6,6'-dibromo-2,2'-bipiridina)(PPh₃)₂][BF₄]



Síntesis:

Se prepara una disolución de $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ (0.157 g, 0.5 mmol) en 10 mL de CH_2Cl_2 , y otra de PPh_3 (0.262 g, 1.0 mmol) y 6,6'-dibromo-2,2'-bipiridina (0.157 g, 0.5 mmol) en 5 mL de CH_2Cl_2 . Se añade la disolución de ligandos, gota a gota,



sobre la disolución de precursor de cobre. Al instante se aprecia que la mezcla de reacción, inicialmente incolora toma una tonalidad naranja/rosa "fosforescente". Se deja reaccionar durante 15h. Pasado este tiempo se filtra la disolución para quitar las posibles impurezas no solubles y se evapora el disolvente. Se disuelve en el mínimo volumen de CH_2Cl_2 y se precipita con éter dietílico apareciendo unos cristales de color naranja. De esta forma se obtienen 0.169 g del producto deseado como un sólido de color naranja intenso con un rendimiento de 34%.

Análisis Elemental: Calculado para $(\text{C}_{46}\text{H}_{36}\text{BBr}_2\text{CuF}_4\text{N}_2\text{P}_2) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$: C, 52.57; H, 3.57; N, 2.61. Encontrado: C, 52.86; H, 3.69; N, 2.64.

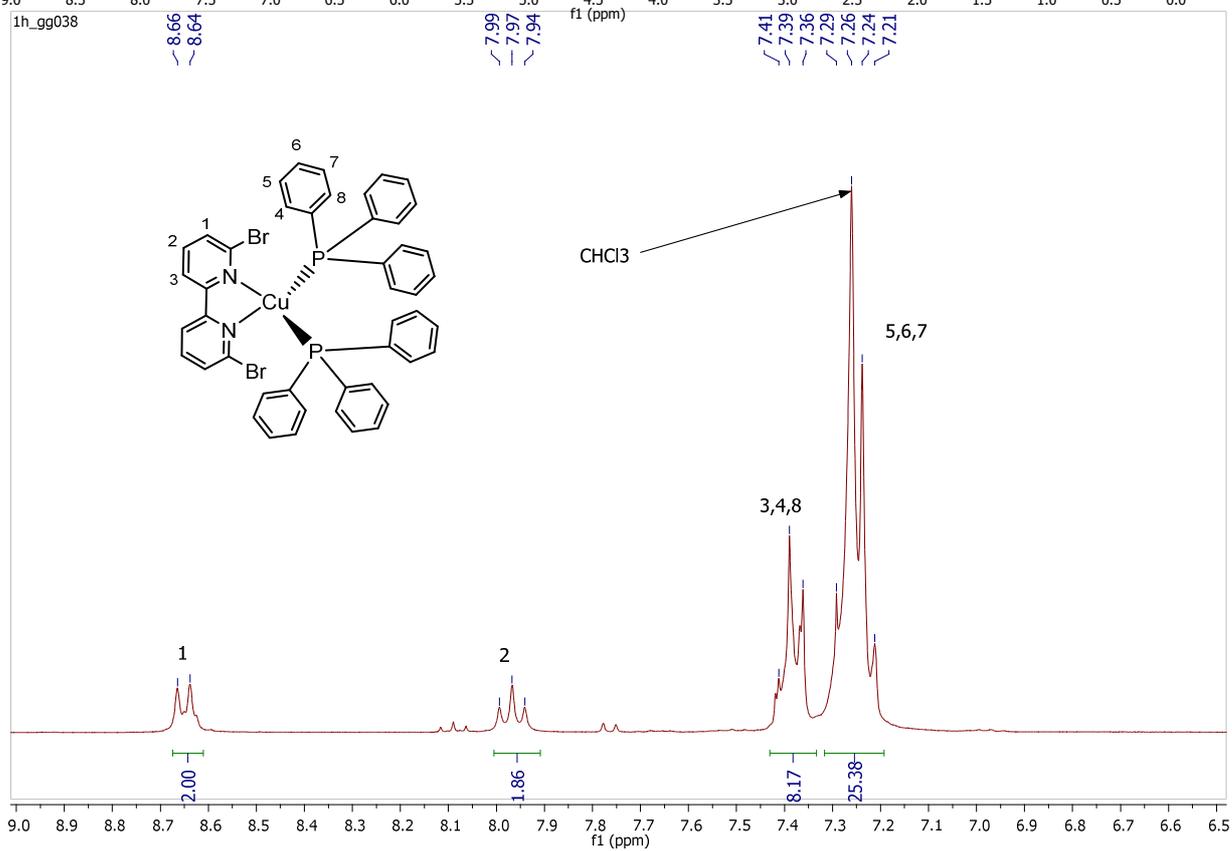
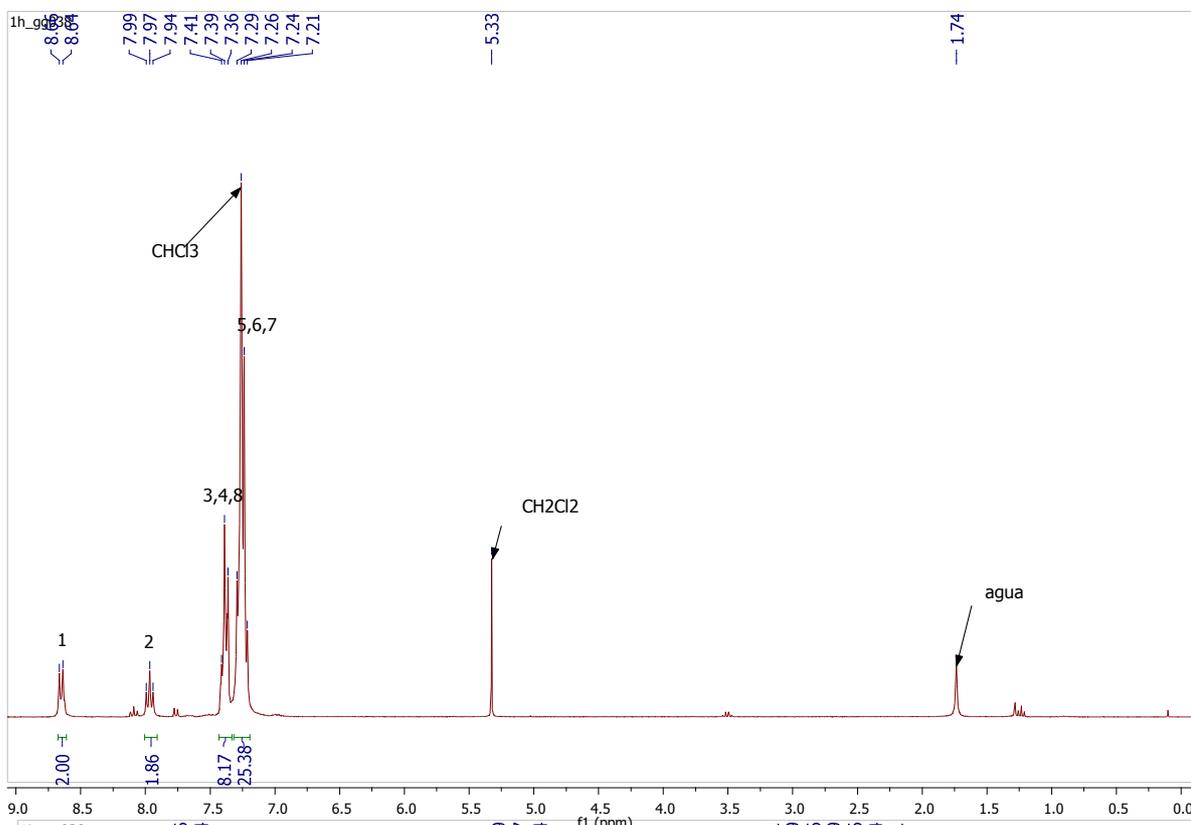
Masa exacta (MALDI) - m/z: Calculado para $[\text{C}_{46}\text{H}_{36}\text{Br}_2\text{CuN}_2\text{P}_2]^+$: 899.0016. Encontrado: --

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 8.65 (d, $J = 8.1$, 2H bipy), 7.97 (t, $J = 7.03$, 2H bipy), 7.39 (m, $J = 5.6$, 1.6, 2H bipy, 6H arom), 7.24 (br t, $J = 7.31$, 24H arom)ppm.

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 152.30 (2C, C1), 141.71 (2C, C5), 141.14 (2C, C3), 133.09(6C, C8), 131.31 (6C, C11), 130.45 (2C, C4), 129.84 (12C, C6,C10), 128.20 (12C, C7,C9), 122.97 (2C, C2)ppm.

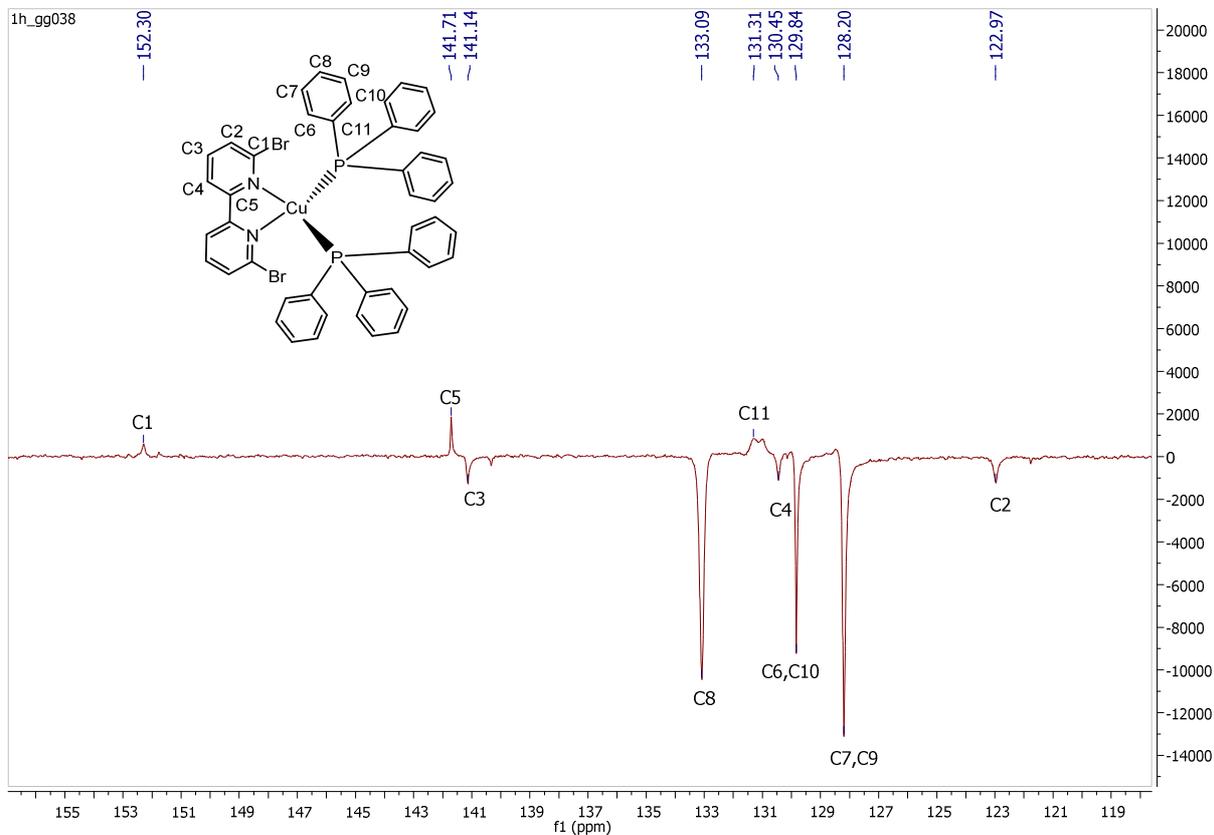


^1H NMR (300 MHz, CDCl_3):

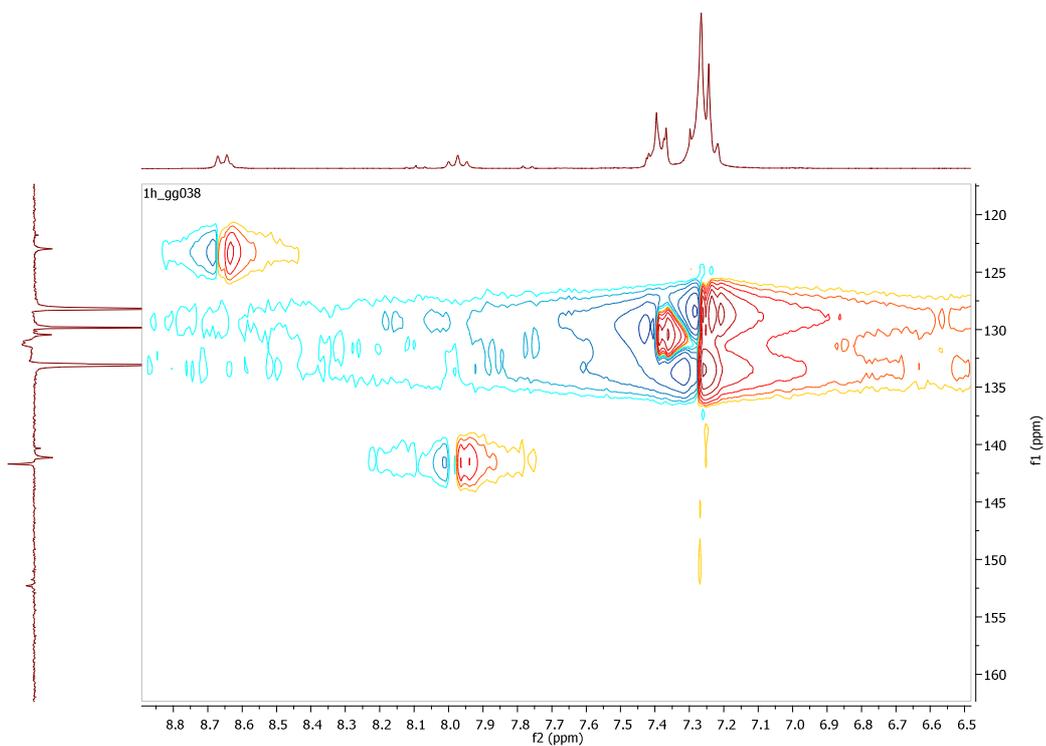




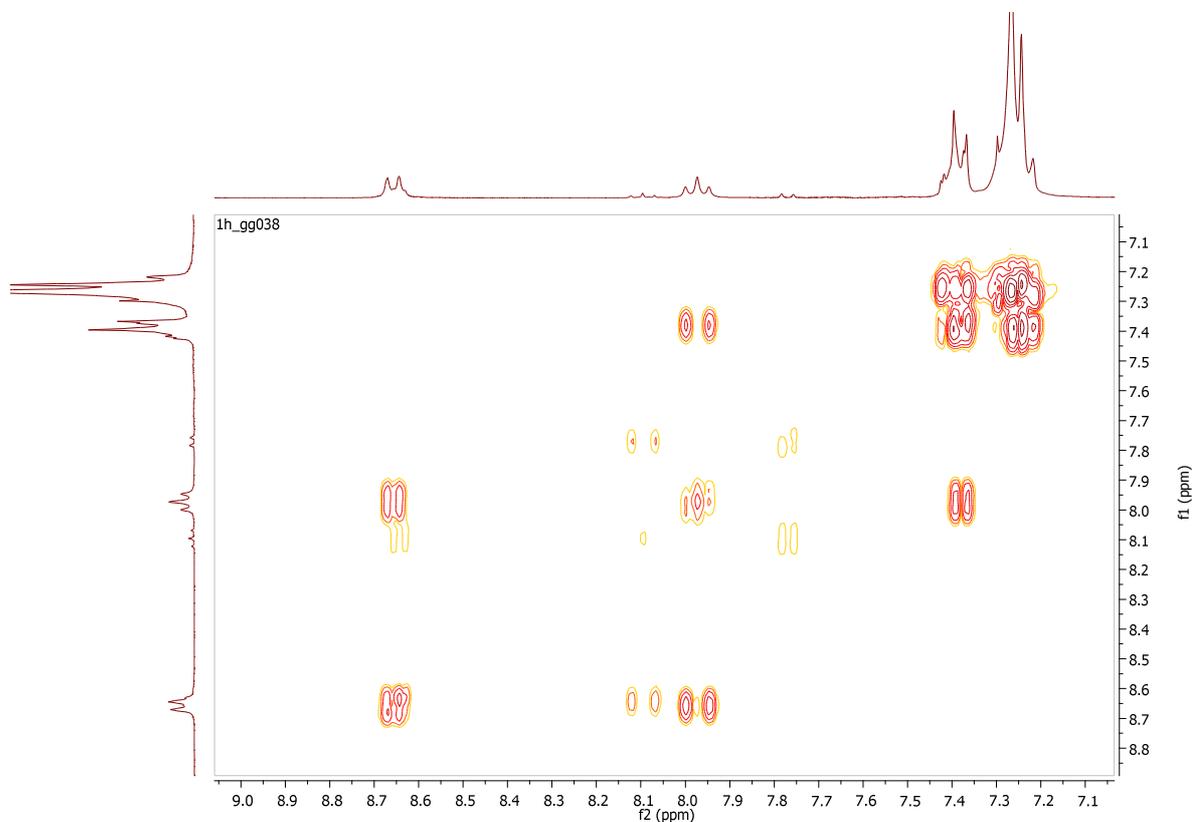
^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3):



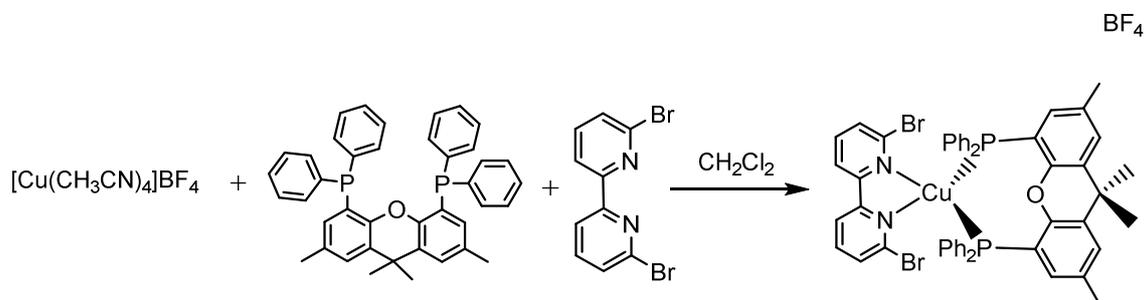
HSQC-NMR:



COSY.NMR:



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



Síntesis:

Se prepara una disolución de [Cu(CH₃CN)₄]BF₄ (0.078 g, 0.25 mmol) en 10 mL de CH₂Cl₂, y otra de XANTphos (0.150 g, 0.25 mmol) y 6,6'-dibromo-2,2'-bipiridina (0.078 g, 0.25 mmol) en 5 mL de CH₂Cl₂. Se añade la disolución de ligandos gota a



gota sobre la disolución de precursor de cobre. Al instante se aprecia que la mezcla de reacción, inicialmente incolora toma una tonalidad naranja/rojo oscuro. Se deja reaccionar durante 15h. Pasado este tiempo se filtra la disolución para quitar las posibles impurezas no solubles y se evapora el disolvente.

Este sólido se disuelve en el mínimo volumen de CH_2Cl_2 y se precipita con éter dietílico, apareciendo un cristal de gran tamaño intensamente amarillo fosforescente al irradiarlo con luz a 365 nm, cuando no toca el disolvente. Se deja secar. Después se cristaliza otra vez con CH_2Cl_2 y éter dietílico y al instante precipita un sólido rojo. (Figura 2). Se separa este sólido de la disolución. Aparecen cristalitas amarillos en la disolución y se deja secar todo el disolvente. (Figura 1)

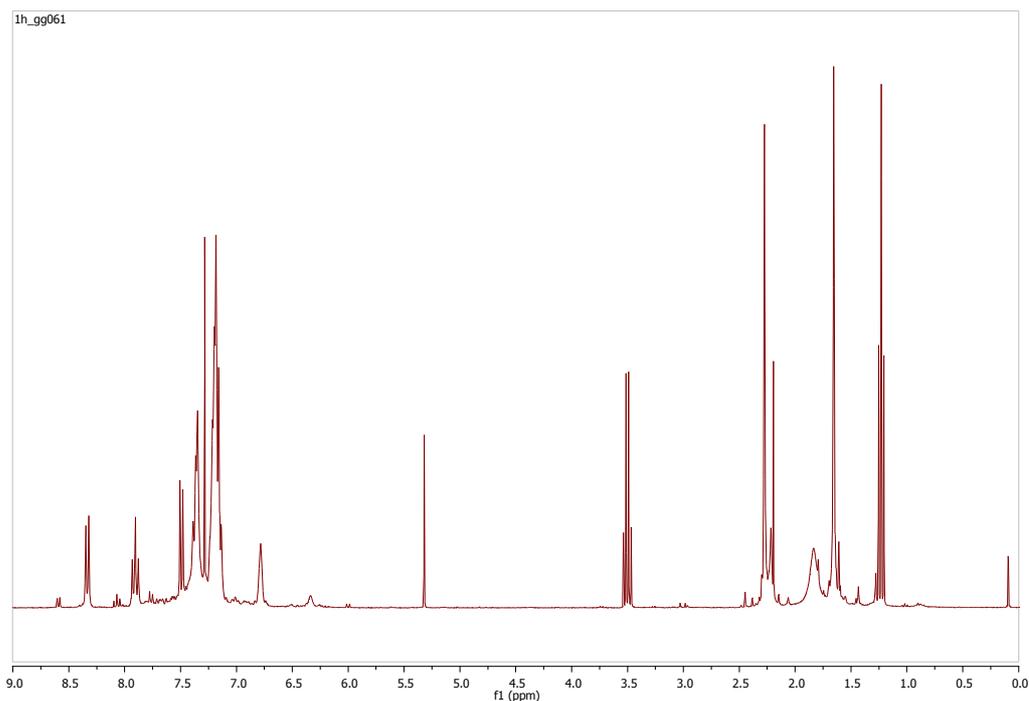
Se obtiene un producto como un sólido de color amarillo intenso con un rendimiento de 60%, que emite amarillo y otro de color rojo con un rendimiento de 6%, que no emite.

Se utilizan otras técnicas diferentes para confirmarlo.

Análisis Elemental: Calculado para $(\text{C}_{51}\text{H}_{42}\text{BBr}_2\text{CuF}_4\text{N}_2\text{OP}_2)$: C, 57.19; H, 3.95; N, 2.62. Encontrado: C, 58.13; H, 4.44; N, 1.66.

Masa exacta (MALDI) - m/z: Calculado para $[\text{C}_{51}\text{H}_{42}\text{BBr}_2\text{CuF}_4\text{N}_2\text{OP}_2]^+$: 981.0435 Encontrado: 981.0447

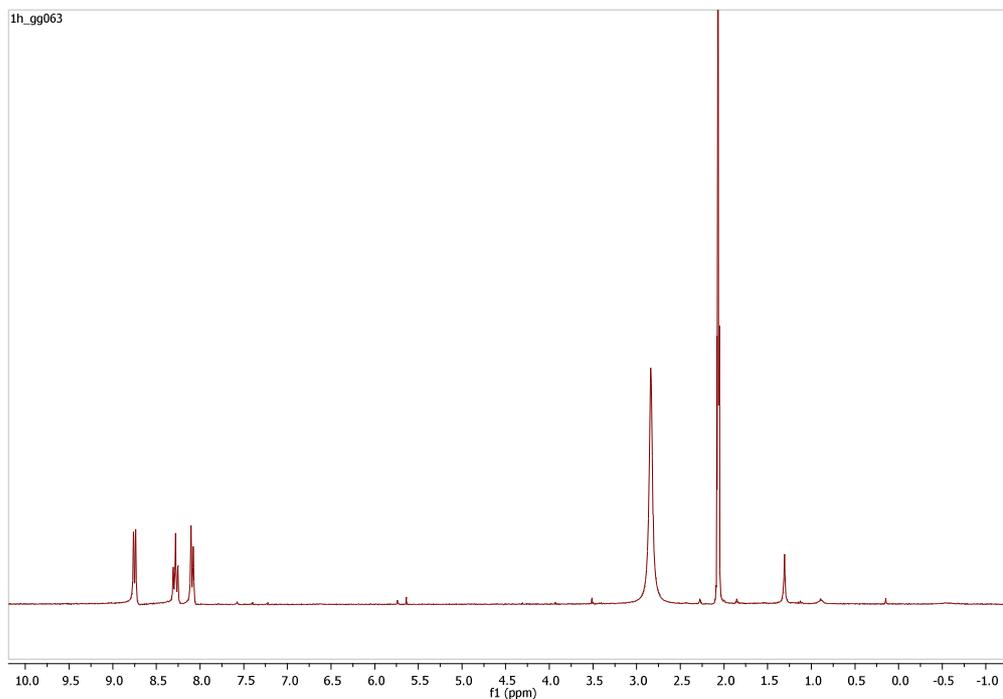
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3):





Análisis Elemental: Calculado para $(C_{20}H_{12}BBr_4CuF_4N_4)$: C, 30.86; H, 1.55; N, 7.62. Encontrado: C, 31.90; H, 2.09; N, 6.26.

Masa exacta (MALDI) - m/z:





8.-BIBLIOGRAFÍA.

- ¹ A.Telleria, J.Perez-Miqueo, A.Altube, E.Garcia-Lecina, A.Cózar, Z.Freixa, *Organometallics*, **2015**, 34 (23), 5513-5529
- ² N.Armadori, review, *Chem. Soc. Rev.*, **2001**, 30, 113-124
- ³ I. Andrés-Tomé, J.Fyson, F. Baiao Dias, A.P. Monkman, G.Iacobellis, P. Coppo, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 6889
- ⁴ G.Accorsi, N.Armadori, B. Delavaux-Nicot, A.Kaeser, M. Holler, J.Nierengarten, A.Degli Esposti, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, **2010**, 962, 7-14
- ⁵ M.D. Weber, M. Viciano-Chumillas, D. Armentano, J. Cano, R.D. Costa, *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 6312
- ⁶ D.G. Cuttell, S.M. Kuang, P.E. Fanwick, D.R. McMillin, R.A. Walton, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 6-7
- ⁷ R. Hou, T. Huang, X.Wang, X. Jiang, Q. Ni, L. Gui, Y. Fan and Y. Tan, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 7551
- ⁸ R.A. Rader, D. R. McMillin, M.T. Buckner, T.G. Matthews, D.J.Casadonte, R.K. Lengel, S.B. Whittaker, L.M. Darmon, F.E. Lytle, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 104, 5906-5912
- ⁹ S.Keller, A.Pertegás, G.Longo, L.Martínez, J.Cerdá, J.M.Junquera-Hernández, A.Prescimone, E.C.Constable, C.E.Housecroft, E.Ortí, H.J.Bolinkb *J. Mater. Chem. C*, **2016**, 4, 3857
- ¹⁰ L.P. Hammett, *J.Am.Chem.Soc.*, **1937**, 59, 96-103
- ¹¹ C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.*, **1991**, 91, 165-195
- ¹² M.Kranenburg, P.C.J. Kamer, P.W. N. M. van Leeuwen, D. Vogtb, W.Keimb, *J. Chem. Soc., chem. Commun.*, **1995**
- ¹³ H.Shimada, T.Sakurai, Y.Kitamura, H.Matsuura, T.Ihara, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 16006
- ¹⁴ Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
- ¹⁵ A.D. Becke, *J.Chem.Phys.* 98 (**1993**) 5648-5652
- ¹⁶ C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (**1988**) 785-789
- ¹⁷ S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 (**1980**) 1200-1211
- ¹⁸ P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch, *J.Phys.Chem.* 98 (**1994**) 11623-11627
- ¹⁹ T. H. Dunning Jr. and P. J. Hay, in *Modern Theoretical Chemistry*, Ed. H. F. Schaefer III, Vol. 3 (Plenum, New York, **1977**) 1-28.
- ²⁰ T. Yanai, D. Tew, and N. Handy, "A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP)," *Chem. Phys. Lett.*, 393 (**2004**) 51-57.
- ²¹ N. M. O'Boyle, A. L. Tenderholt and K. M. Langner. *J. Comp. Chem.*, **2008**, 29, 839-845.
- ²² G.Schaftenaar and J.H. Noordik, "Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures", *J. Comput.-Aided Mol. Design*, 14 (**2000**) 123-134.



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

KIMIKA ZIENTZIEN FAKULTATEA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS