



**Congreso Argentino de Fisicoquímica y  
Química Inorgánica - La Plata 2021**



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

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

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

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

**Email: [federicomatomas@gmail.com](mailto:federicomatomas@gmail.com)**

#### Introducción:

Los compuestos de coordinación derivados de metales de transición pueden ser usados como sensibilizadores de celdas solares, catalizadores para fotooxidación de agua o fijadores de CO<sub>2</sub>. Entre ellos, el Cu se presenta como un metal abundante, eco-amigable y de bajo costo; características ideales a la hora de producir a gran escala diversos dispositivos fotoeléctricos. Para estabilizar la configuración d<sup>10</sup> en dicho metal, se requieren ligandos con grupos voluminosos, los cuales mediante impedimento estérico evitarían los procesos de reorganización estructural involucrados en la oxidación del Cu(I) a Cu(II).

#### Resultados y Conclusiones:

En este trabajo se abordó la síntesis y caracterización fisicoquímica de cuatro complejos homolépticos de Cu(I) de fórmula [Cu(L)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (con L=1,10-fenantrolina; 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina; 3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina y 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina). Dichos compuestos fueron caracterizados por análisis químicos y mediante técnicas espectroscópicas (UV-visible e infrarroja), electroquímicas (voltamperometría cíclica, VC) y mediante espectroelectroquímica UV-visible.

Los espectros IR en pastillas de KBr, evidenciaron la presencia de sales de PF<sub>6</sub><sup>-</sup> en tres de los complejos sintetizados y de ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> en solo uno de ellos como contraión. En los ligandos con grupos metilos como sustituyentes se observaron los conjuntos de señales para los modos simétricos y antisimétricos νC<sub>sp2</sub>-H y νC<sub>sp3</sub>-H, y las correspondientes a los ligandos bipiridínicos y fenantrolínicos. Mediante espectroscopia UV-Visible en solución de CH<sub>3</sub>CN se asignaron los principales procesos de transferencia electrónica, encontrándose intensas bandas centradas en los ligandos en la región UV y transiciones de transferencia de carga de dos procesos superpuestos metal-a-ligando en la región visible, correspondientes a las bandas I y II reportadas por la bibliografía, debido al efecto Jahn-Teller, lo que posiciona a los complejos en un estado intermedio entre las simetrías D<sub>2d</sub> y D<sub>2</sub>. Medidas de espectroelectroquímica permitieron racionalizar el efecto de la oxidación sobre los espectros UV-Vis.

Por VC en CH<sub>3</sub>CN se observaron los potenciales de oxidación para las cuplas Cu(II)/Cu(I) y Cu(III)/Cu(II), así como los potenciales de reducción para los ligandos coordinados y para Cu(I)/Cu(0), con la consecuente formación de un depósito metálico. Los potenciales cercanos a E= 0 V para la primera oxidación permitieron explicar su inestabilidad en solución.

Cálculos mecano-cuánticos del tipo DFT y TD-DFT utilizando los conjuntos de funciones base B3LYP/6-31G(d) y B3LYP/6-311G(d), mostraron una buena concordancia con los valores experimentales. Por otra parte cálculos teóricos realizados sobre los mismos complejos sustituyendo un metilo por CN<sup>-</sup> en uno de los ligandos mostraron resultados alentadores en su posible uso en celdas solares sensibilizadas por colorantes.

En **conclusión** se sintetizaron 4 nuevos complejos de Cu(I) con ligandos poco impedidos los cuales podrían servir de anclaje en celdas solares sensibilizadas por colorantes después de su mono-funcionalización con un grupo nitrilo.

#### Referencias:

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