

## 20. Química

### **Influencia de factores estéricos y geométricos en la conformación, reactividad y propiedades electrónicas de una serie de complejos de cobre (I)**

Llanos, Leonel; [leonel.llanos@usach.com](mailto:leonel.llanos@usach.com) ; Aravena, Daniel; Lemus, Luis; Vega, Andrés

Universidad de Santiago de Chile

#### **Resumen**

La capacidad de modulación del par redox Cu(I)/Cu(II) juega un rol central en diversos procesos biológicos y en aplicaciones catalíticas. El potencial de reducción del par Cu(I)/Cu(II) es influenciado principalmente por el entorno coordinativo del centro metálico, donde la naturaleza electrónica de los átomos coordinantes y la estructura que adoptan los ligandos entorno al átomo de cobre definen las propiedades electrónicas del complejo o sitio activo.

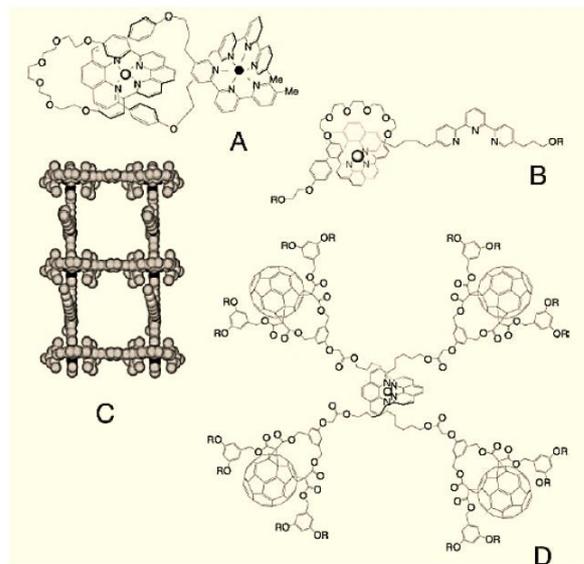
En este trabajo se presenta el estudio de una serie de complejos de Cu(I) con ligandos derivados de piridina y base de Schiff, cuya única diferencia es el número de carbonos en el espaciador que interconecta los fragmentos coordinantes. Estos sistemas presentan equilibrios en solución entre especies mono y bimetálicas cuya conformación fue determinada mediante técnicas espectroscópicas (resonancia magnética nuclear y UV-Visible). Los complejos bimetálicos poseen estructura helicoidal o de tipo meso cuya preferencia está determinada por la longitud del espaciador de los fragmentos coordinantes y las interacciones intramoleculares que se establecen entre estos. Las características espectroscópicas y termodinámicas de estos complejos fueron racionalizadas mediante cálculos teóricos. Por el contrario, los complejos monometálicos presentan marcadas diferencias espectrales. A través de la teoría del funcional de la densidad se logró explicar el comportamiento espectroscópico en función de la geometría de cada complejo. Además, se estudió la relación estructura-reactividad de la serie de complejos mediante voltametría cíclica y espectroscopia UV-Visible resuelta en el tiempo con tetracloroetano como oxidante.

**Palabras clave:** supramolecular, cobre, reactividad, helicanos

## Introducción

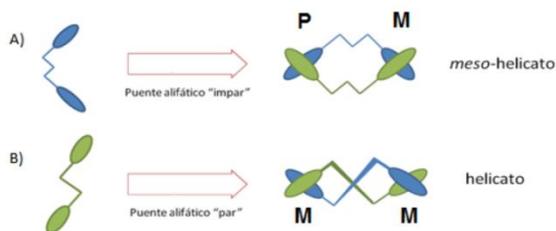
La química de coordinación de los complejos de cobre ha sido extensamente estudiada en los últimos 30 años debido principalmente a su amplia diversidad estructural y las variadas propiedades fisicoquímicas que ésta le confiere. Así, se destaca la preferencia por una geometría de coordinación cuadrado-planar para los complejos de cobre (II), y una tetraédrica o pseudo-tetraédrica para los complejos de cobre (I).[1]

Los complejos de Cu(I) tienen potenciales aplicaciones en áreas como catálisis[2], o en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos como los diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs)[3-5], celdas electroquímicas emisoras de luz[6], sensores de oxígeno radiométricos[7] y marcadores luminiscentes en bioquímica.[8] Por otro lado, la labilidad coordinativa y conformacional del Cu(I) permite la síntesis de diversas arquitecturas supramoleculares como las mostradas en la figura 1, que corresponden a ejemplos de catenanos, rotaxanos, dendrímeros y estructuras del tipo grilla.



**Figura 1.** Ejemplos de distintas arquitecturas supramoleculares formadas a partir de cobre (I) y ligandos fenantrolínicos.

Un ejemplo de estructura supramolecular que ha llamado bastante la atención son los helicatos, debido a la similitud entre su conformación helicoidal y biomoléculas como el ADN y  $\alpha$ -hélices.[9] Dependiendo del número de coordinación y carga del centro metálico, además del diseño del ligando, la conformación helicoidal puede ser estabilizada con respecto a su isómero de conformación meso conocido como mesocato. Uno de los trabajos pioneros en el campo realizado por Albrecht y colaboradores [10] establece que el número de carbonos en el espaciador determina la conformación del complejo bimetalico, siendo helicato los con número par y mesocato los con número impar (Fig. 2). Lo anterior se conoce como la regla de Albrecht

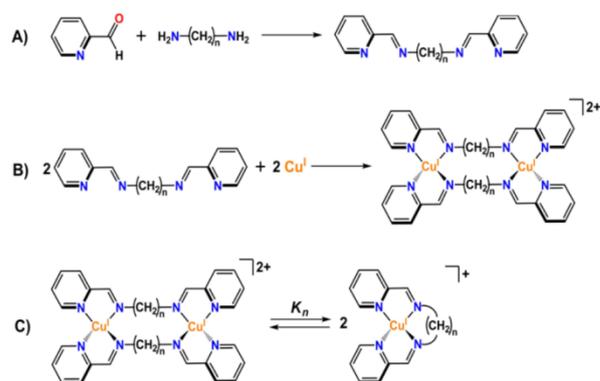


**Figura 2.** Efecto del número de carbonos en espaciadores alifático sobre la formación de helicato o mesocato.

Los helicatos de Cu(I) han sido ampliamente estudiados por Lehn y colaboradores, siendo fundamentales para explicar procesos de auto-reconocimiento y auto-ensamblaje donde participan otras especies de diferente nuclearidad y conformación. [11] Estos sistemas constituyen importantes modelos para entender los efectos de interacciones del tipo no covalentes en la estructura o conformación de un compuesto. Un ejemplo de versatilidad estructural de este tipo de sistemas es el reportado por Lange y colaboradores, [12] donde la reducción de un complejo monometálico de cobre(II) produce un complejo bimetálico helicoidal de cobre(I) actuando como un *switch* redox. El estudio del mecanismo de este proceso indica que tras la reducción se forma un complejo monometálico de Cu(I) con una geometría de coordinación cercana al plano cuadrado, que es inestable para este centro metálico. Este complejo entra en equilibrio con una especie bimetálico, “enrrollándose” formando el helicato correspondiente cuya estructura está soportada por

interacciones intramoleculares del tipo “ $\pi$ -stacking”.

En este trabajo se consideran las proposiciones realizadas en los trabajos anteriormente descritos, comparando las constantes de equilibrio de disociación de seis complejos bimetálicos homolépticos de Cu(I), con ligandos bis-base de Schiff y piridina cuyo espaciador varía de dos a siete unidades metileno (-CH<sub>2</sub>-) (Esquema 1). Además se estudian en detalle las interacciones no covalentes en los complejos bimetálicos y las propiedades electrónicas de los complejos monometálicos, quienes determinan la reactividad frente a la oxidación del sistema.



**Esquema 1.** Representación esquemática de: A) Síntesis de ligandos L<sub>n</sub>. B) Síntesis de los complejos bimetálicos homolépticos [Cu(L<sub>n</sub>)<sub>n</sub>]<sup>2+</sup>. C) Equilibrio de disociación, donde K<sub>n</sub> es la constante de equilibrio con n=2-7.

## Objetivos

- Sintetizar los seis complejos bimetálicos  $[\text{Cu}(\text{L}_n)]_n^{2+}$  ( $n=2-7$ ) y estudiar su equilibrio mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) y Uv-visible.
- Estudiar la conformación de la especie bimetálica mediante la adición de un contraión quirál.
- Realizar estudios de reactividad frente a la oxidación de cada sistema y relacionarlo con la conformación y estructura del complejo reaccionante.

## Materiales y Métodos

Los reactivos necesarios para la síntesis de los ligandos y complejos fueron utilizados sin previo tratamiento y corresponden a reactivos grado síntesis: 2-Piridincarboxaldehído 99% (Sigma-Aldrich), 1,3-Diaminopropano  $\geq 99\%$  (Sigma-Aldrich), 1,4-Diaminobutano  $\geq 99\%$  (Sigma-Aldrich), 1,5-Diaminopentano  $\geq 99\%$  (Sigma-Aldrich), 1,6-Diaminohexano  $\geq 99\%$  (Sigma-Aldrich), 1,7-Diaminoheptano  $\geq 99\%$  (Sigma-Aldrich), perclorato de tetrabutilamonio  $\geq 99\%$  (Sigma-Aldrich). El complejo precursor de cobre(I) fue  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$  sintetizado de acuerdo a procedimientos descritos en literatura.

Los complejos fueron sintetizados a partir de la siguiente metodología:

Los ligandos  $\text{L}_n$  ( $n=3-7$ ) fueron sintetizados mediante la condensación de 2-piridincarboxaldehído con su respectiva diamina en relación molar 2:1 en metanol anhidro. La reacción fue refluja por 24 horas formando la base de Schiff correspondiente. La solución fue rotavaporada obteniéndose el compuesto en forma de aceite.

Los complejos se sintetizan mezclando en cantidades equimolares el ligando  $\text{L}_n$  y la sal  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$  en diclorometano. La reacción fue llevada a cabo a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno por tres horas. El producto de la reacción es purificado mediante cromatografía en una columna de alúmina utilizando acetonitrilo como eluyente. La solución obtenida es rotavaporada y el producto obtenido es lavado con dietil-éter.

Experimentos de RMN fueron llevados a cabo a 300 K en un espectrómetro Bruker Avance 400 operando a 400,13 MHz para  $^1\text{H}$ . Espectros electrónicos fueron obtenidos en un espectrofotómetro Esquire 4000 ESI-IT (Bruker Daltonik GmbH, Alemania). Los experimentos de electroquímica se realizaron usando un potenciostato CH Instrumentos modelo 620E.

Cálculos computacionales de estructura electrónica fueron llevados a cabo

mediante el software Orca 4.0.0.2.

Utilizando la teoría del funcional de la densidad con la base orbital Def2-TZVP se llevaron a cabo las optimizaciones de geometría, evaluación de energía y cálculo de transiciones electrónicas de los complejos, con los funcionales indicados en el texto.

## Resultados y Discusión

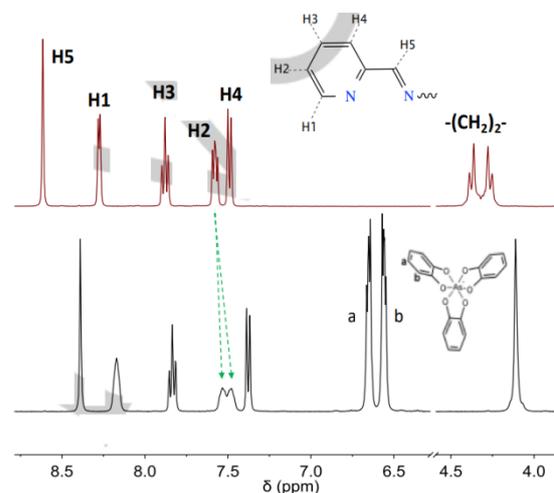
### Conformación helicato vs mesocato

Una familia de seis complejos homolépticos de Cu(I) fue preparada para aprender como factores estéricos y electrónicos afectan las propiedades de estos sistemas. La estequiometría 1:1 entre ligando y Cu(I) fue verificada para cada complejo mediante espectrometría de masas. Los seis complejos son estables en soluciones de acetonitrilo, excepto el derivado de L<sub>3</sub> que tiende a oxidarse a un complejo de Cu(II).

La estructura resuelta mediante cristalografía de rayos x de los complejos [Cu(L<sub>n</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (n=2,4) ha sido descrita en literatura[12,13] mostrando que ambos compuestos son del tipo helicato, siendo consistente con los estudios de Albrecht y colaboradores teniendo espaciador par. Se observa en ellos una interacción de apilamiento π entre dos fragmentos piridínicos de los ligandos que se atribuye

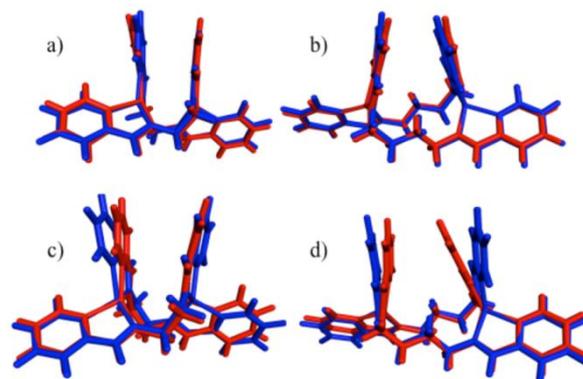
a un aumento en la estabilización por esta conformación en comparación a la meso.

La conformación de cada complejo en solución puede ser estudiada mediante la adición de un contraión quiral que al interactuar con otra especie quiral como sería un helicato, debería producir un desdoblamiento en las señales de <sup>1</sup>H-RMN atribuido a diferentes interacciones del contraión con cada enantiómero quiral del helicato. Al añadir (Δ)[As<sup>V</sup>(cat)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> enantioméricamente puro a soluciones de cada complejo se observa un desdoblamiento de señales solo para el complejo [Cu(L<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, que además presenta solo un patrón de señales (Figura 3) a diferencia del resto de los complejos que presentan dos patrones de señales atribuidos a complejos mono y bimetalícos en equilibrio.



**Figura 3.** Espectros <sup>1</sup>H-NMR del complejo [Cu(L<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (rojo) y (Δ,Λ)-[Cu(L<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]{(Δ)[As(Cat)<sub>3</sub>]}<sub>2</sub> (negro) en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a 298K.

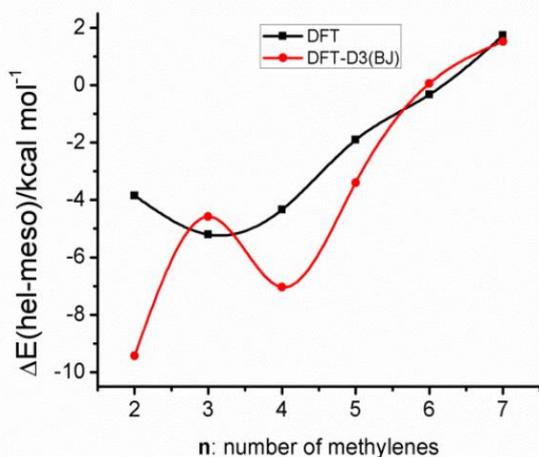
Mientras que la regla de Albrecht sugiere una preferencia geométrica por una conformación helicato o mesocato dependiente solo en el número de metilenos en el espaciador, existen otros factores que influyen en la conformación del complejo como las interacciones de apilamiento  $\pi$  intramoleculares observadas en las estructuras cristalinas de los complejos  $[\text{Cu}(\text{L}_2)]_2^{2+}$  y  $[\text{Cu}(\text{L}_4)]_2^{2+}$ . Para analizar las preferencias por una conformación u otra se realizaron cálculos mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT, del inglés). Utilizando las coordenadas obtenidas mediante cristalografía de rayos X de los complejos derivados de  $\text{L}_2$  y  $\text{L}_4$  se realizaron optimizaciones de geometría con el funcional BP86. Las optimizaciones fueron llevadas a cabo con y sin la corrección de dispersión D3(BJ). Las geometrías optimizadas con D3(BJ) describen bien la estructura determinada por difracción de rayos X (Figura 4). Al no incluir la corrección de dispersión en la optimización, se observa una mayor desviación de la geometría calculada con la experimental. Lo anterior refleja la importancia de las interacciones no covalentes en la estructura de estos complejos.



**Figura 4.** Superposición de estructuras moleculares calculadas (azul) y determinadas por difracción de rayos X (rojo) de los complejos  $[\text{Cu}(\text{L}_2)]_2^{2+}$  y  $[\text{Cu}(\text{L}_4)]_2^{2+}$ . a) y b) corresponden a optimizaciones incluyendo la corrección de dispersión, mientras que c) y d) no la incluyen.

Se optimizaron las geometrías de los seis complejos en las conformaciones helicato y mesocato (DFT/Def2-TZVP/BP86) y se evaluó la energía de cada conformero con el funcional B2PLYP. El mismo procedimiento fue llevado a cabo incluyendo la corrección de dispersión. En la figura 5 se observa como la inclusión de las interacciones de dispersión juega un rol clave en la tendencia de estabilidad helicato-mesocato para cada complejo. En los compuestos de puente par ( $n=2,4$ ) se observa que la conformación helicato está estabilizada con respecto al mesocato, en comparación a los complejos con puente impar siendo consistente con la regla de Albrecht. Esto no ocurre con el complejo derivado de  $\text{L}_6$ , lo cual se explica debido a que la interacción que estabiliza los helicatos se atribuye al apilamiento  $\pi$  de

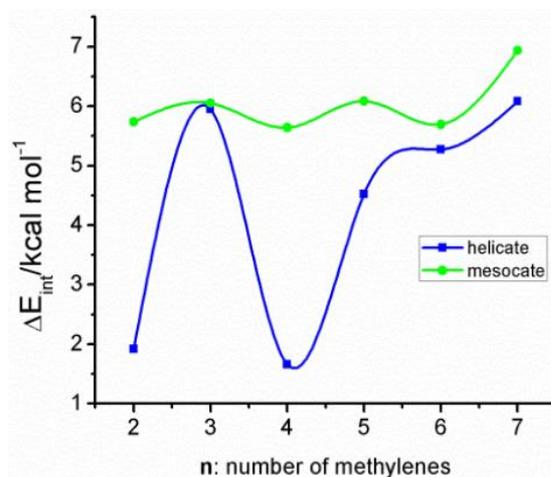
los fragmentos piridínicos de ambos ligandos. Esta interacción es muy débil en el complejo  $[\text{Cu}(\text{L}_6)]_2^{2+}$  debido a la mayor distancia entre los fragmentos piridínicos disminuyendo la estabilización de la conformación helicato. Esta tendencia no se observa al no incluir la corrección de dispersión en los cálculos.



**Figura 5.** Energía relativa de las conformaciones helicato y mesocato de los complejos  $[\text{Cu}(\text{L}_n)]_2^{2+}$  ( $n=2-7$ ) (kcal/mol).

Como además de la regla de Albrecht dependiente del número de carbonos en el espaciador se observa que la estabilización de un conformero sobre el otro está mediada por interacciones intramoleculares (apilamiento- $\pi$ ), se calcularon las energías de interacción entre ambos ligandos en ambas conformaciones considerando la corrección de Counterpoise. Para definir dos fragmentos interactuantes los átomos de cobre que interconectan los ligandos fueron removidos. Debido a lo anterior las energías de interacción entre ambos

fragmentos tiene valores positivos, pero en este caso se discuten las tendencias encontradas. Para evaluar la energía se utilizó el funcional B2PLYP. Los mesocatos no presentan una dependencia considerable indicando el número de carbonos en el espaciador no es crítico para la energía de interacción. En contraste, los helicatos presentan una marcada estabilización para los espaciadores pares con 2 y 3 metileno.

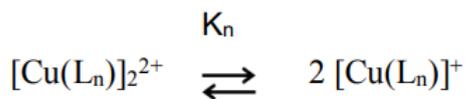


**Figura 6.** Energías de interacción (kcal/mol) entre los pares de ligandos  $\text{L}_n$  en las conformaciones helicato y mesocato.

### Efecto de la conformación en el equilibrio de disociación de los complejos bimetálicos

A excepción del complejo  $[\text{Cu}(\text{L}_2)]_2^{2+}$ , los espectros de  $^1\text{H}$  RMN presentan dos patrones de señales cuya intensidad relativa es dependiente de la concentración inicial de complejo. Este efecto se atribuye a un equilibrio disociativo de los complejos bimetálicos

en complejos monometálicos. Lo anterior se expresa en la siguiente ecuación:

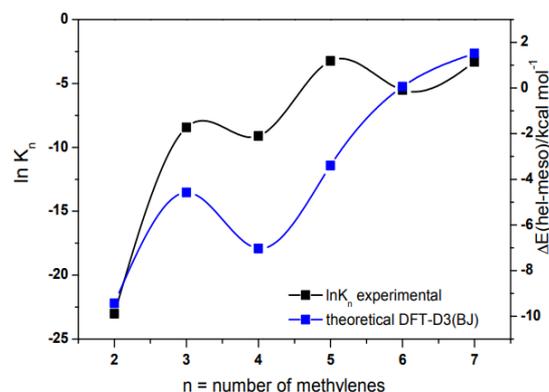


Donde  $K_n$  corresponde a la constante de equilibrio del proceso para cada complejo. Se realizaron experimentos de RMN a diferentes concentraciones para complejo donde las integraciones de las áreas de la señal de el mismo protón aromático de cada complejo y las concentraciones fueron medidas. El ajuste lineal de los datos a la siguiente ecuación

$$\frac{(I_{bim} + I_{mono})I_{bim}}{(2I_{mono})^2} = \frac{[Bim]_0}{K_n}$$

Permite obtener los valores de  $K_n$ . Integrando la región del espectro del complejo derivado de  $L_2$  donde debería aparecer el complejo monometálico se pudo estimar una constante de disociación. En la figura 7 se muestran los valores de dichas constantes expresadas como  $\ln K_n$ . Aunque no hay una relación lineal entre  $K_n$  y el número de metilenos, se observa un incremento en los valores de  $K_n$  al aumentar el tamaño del puente. Esto se atribuye al aumento de la estabilidad en el producto de disociación, los complejos monometálicos, al tener un espaciador más largo que permite adoptar más fácilmente una geometría de coordinación tetraédrica, en contraste con los de espaciador corto cuya geometría debe estar más cercana a una geometría cuadrado planar inestable para complejos

de Cu(I). Además se observa una similitud entre los valores de  $\ln K_n$  y las energías relativas entre helicatos y mesocato calculadas computacionalmente. Esto muestra como la estabilidad por un conformero influye en la tendencia del sistema a disociar. La mayor estabilidad de los helicatos a disociar se atribuye a las interacciones de apilamiento  $\pi$  que hacen más difícil los procesos de descoordinación necesarios para que ocurra la reacción.



**Figura 7.** Tendencias en la barrera de energía de disociación expresadas como  $\ln K_n$  y energía relativa de conformaciones helicatos y mesocato como función de la longitud del espaciador.

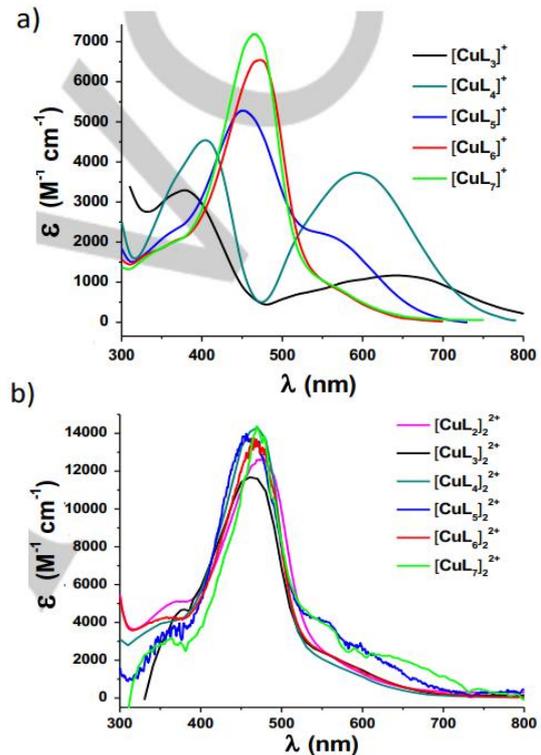
### Spectroscopia electrónica de los complejos mono y bimetalicos

Los espectros electrónicos de las especies mono y bimetalicas fueron determinadas por diluciones consecutivas de los complejos en acetronitrilo desgasado a 298 K. Para determinar los valores de extinción molar de cada

complejo ( $\epsilon$ ), la concentración inicial  $[M]_0$  fue expresada como concentración de complejo monometálico y los valores de  $K_n$  usados fueron los determinados mediante RMN. El ajuste no lineal de estos datos junto a la medida de absorbancia permite obtener los valores de  $\epsilon$  para cada complejo mediante la siguiente ecuación:

$$A(\lambda) = \left( \epsilon_M - \frac{1}{2} \epsilon_B \right) \left( -1 + \sqrt{1 + \frac{8[M]_0}{K}} \right) \frac{K}{4} + \frac{1}{2} \epsilon_B [M]_0$$

En la figura 8 se observan los espectros deconvolucionados de las especies mono y bimetálicas. Los complejos bimetálicos presentan los mismos espectros que son típicos de complejos homolépticos de Cu(I) con ligandos derivados de piridinas en un entorno tetraédrico. Por otro lado, los complejos monometálicos muestran marcadas diferencias espectrales a lo largo de la serie. Esto se atribuye a diferentes entornos coordinativos debido a la tensión de los espaciadores más cortos.

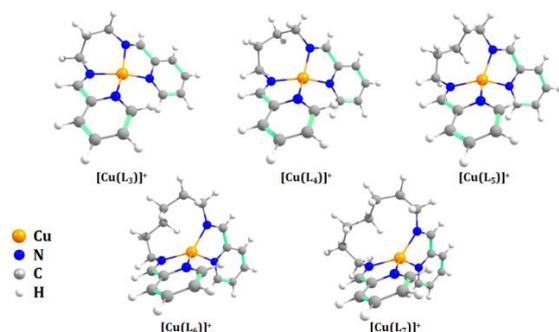


**Figura 8.** Espectros electrónicos de a) complejos monometálicos  $[\text{Cu}(\text{L}_n)]^+$  ( $n=3-7$ ), b) especies bimetálicas  $[\text{Cu}(\text{L}_n)]_2^{2+}$  ( $n=2-7$ ), en acetonitrilo a 298 K.

### Estructura electrónica de los complejos monometálicos.

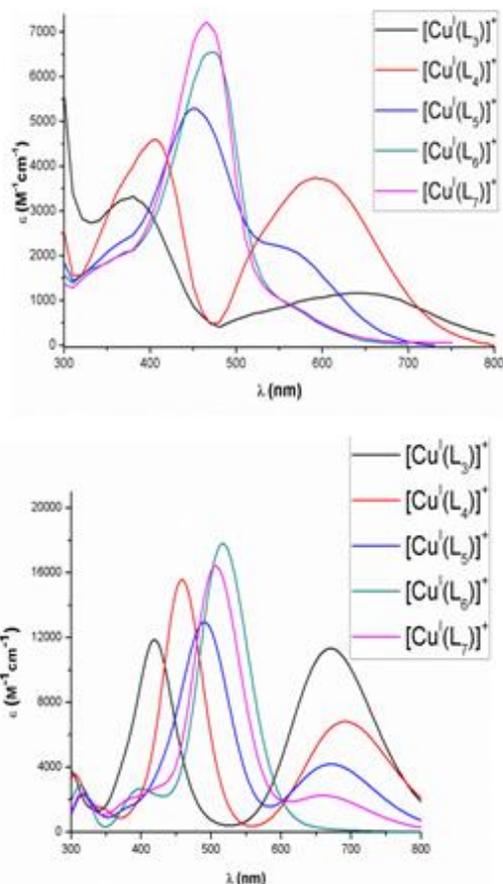
Para explicar las diferencias espectrales de los complejos monometálicos se llevaron a cabo cálculos DFT. Se optimizaron las geometrías de los cinco complejos  $[\text{Cu}(\text{L}_n)]^+$  ( $n=3-7$ ) utilizando el funcional TPSSh y el modelo de solvatación PCM con los parámetros de acetonitrilo. En la figura 9 se muestran las geometrías optimizadas de cada complejo donde se observa que los complejos de espaciador largo tienen una geometría tetraédrica, mientras que los de

espaciador corto ( $n=3,4$ ) una geometría aplanada. Esta tensión impuesta por el espaciador que modifica el entorno coordinativo es la que provoca que tengan diferentes espectros electrónicos.



**Figura 9.** Estructuras optimizadas de los complejos monometálicos mediante cálculos DFT (Def2-TZVP/TPSSH/PCM).

Con las geometrías optimizadas se calcularon las transiciones electrónicas de cada complejo mediante la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT). Los espectros calculados (figura 10) presentan la misma tendencia observada en los espectros experimentales donde el aplanamiento del complejo tiende a desdoblarse la banda característica de este tipo de complejos en dos bandas. El análisis de los orbitales involucrados en estas transiciones muestra que las dos bandas corresponden a las transiciones HOMO-1→LUMO+1 y HOMO→LUMO. Al aumentar el largo del espaciador estas dos transiciones se mezclan formando una sola banda. Esto es debido a un aumento en la simetría de la molécula provocando una degeneración gradual de los pares de orbitales HOMO, HOMO-1 y LUMO, LUMO+1.

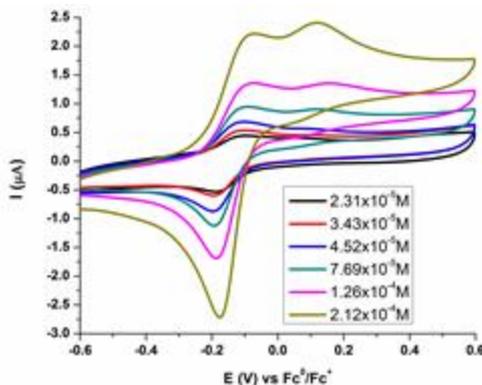


**Figura 10.** Comparación de espectros electrónicos experimentales (arriba) y calculados (abajo) de los complejos monometálicos.

### Estudio electroquímico

Los procesos redox de los sistemas fueron estudiados mediante voltametría cíclica y de onda cuadrada. Se utilizó perclorato de tetrabutilamonio como electrolito de soporte para todos los experimentos. Debido al equilibrio químico en función de la concentración inicial de complejo se llevó a cabo un estudio de la concentración en los experimentos. En la figura 11 se muestran las voltametrías

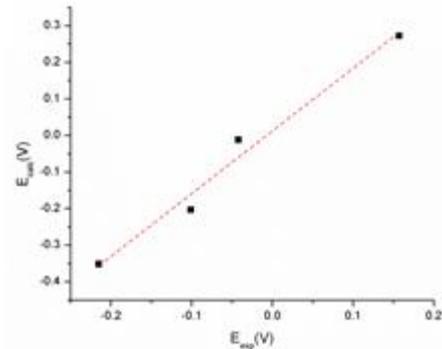
cíclicas del sistema derivado de L<sub>4</sub>. En la concentración más baja se observa un sólo proceso de oxidación. Al aumentar la concentración se observa la aparición de un nuevo proceso el cual se atribuye a la oxidación del complejo bimetalico que se forma al aumentar la concentración. Con esto se tiene que el complejo monometálico se oxida a un potencial menor que su análogo bimetalico. Este comportamiento se repite en los otros complejos y permite obtener los potenciales de oxidación de los complejos monometálicos, que en principio deberían determinar la reactividad del sistema frente a una reacción redox al oxidarse más fácilmente.



**Figura 11.** Voltametría cíclica del sistema derivado de L<sub>4</sub>. Velocidad de barrido: 100 mV/s.

Los potenciales de oxidación teóricos fueron calculados mediante DFT utilizando un ciclo de Born-Haber. Los potenciales calculados y experimentales siguen una tendencia lineal (figura 12) mostrando que el cálculo computacional también describe

bien las propiedades redox de los complejos monometálicos. Además se puede inferir que al acortar el espaciador y así, aplanar el complejo, el potencial de oxidación disminuye haciendo que se requiera menos energía para remover un electrón del complejo.

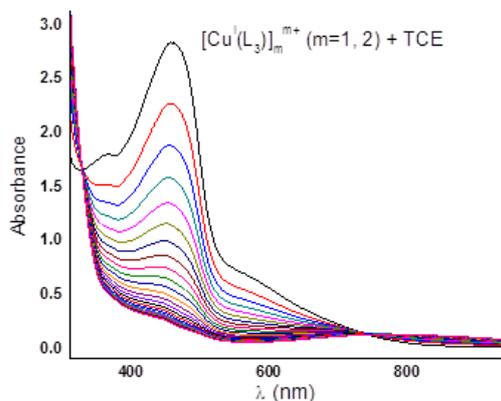


**Figura 12.** Potenciales de oxidación experimentales vs calculados.

### Cinética de oxidación

Como se observó que los complejos monometálicos tienen un potencial de oxidación menor que los bimetalicos, se espera que estos determinen la reactividad del sistema frente a una reacción redox. Por eso se realizó un estudio cinético mediante espectroscopia UV-Visible resuelta en el tiempo que permita obtener información de la velocidad de reacción de oxidación con 1,1,2,2-tetracloroetano (TCE) como oxidante. En la figura 13 se muestra como las bandas de absorción alrededor de 450 nm del complejo derivado de L<sub>3</sub> disminuyen en el tiempo al adicionar TCE. La disminución del máximo de

absorbancia en el tiempo se ajusta bien a un decaimiento mono-exponencial que permite calcular una constante de tiempo para la reacción.



**Figura 13.** Variación espectral del complejo  $[Cu(L_3)]^+$  con tetracloroetano por 75 minutos.

En la tabla 1 se muestran los tiempos de vida calculados para cada complejo. Se observa un aumento en el tiempo de vida al aumentar el largo del espaciador, haciendo más tetraédricos los complejos monometálicos. Esto se relaciona a que estos complejos tienen un mayor potencial de oxidación como fue observado en los estudios de electroquímica.

**Tabla 1:** tiempo de vida de la reacción para cada complejo calculada con el ajuste mono-exponencial del decaimiento de la absorbancia en el tiempo.

Complex	$K_a$ (M) <sup>[a]</sup>	Lifetime (min)
$[Cu^I(L_1)]^+$	$(2.15 \pm 0.04) \times 10^{-4}$	17.0±
$[Cu^I(L_2)]^+$	$(1.10 \pm 0.03) \times 10^{-4}$	6.6±
$[Cu^I(L_3)]^+$	$(3.97 \pm 0.15) \times 10^{-2}$	65.3±
$[Cu^I(L_6)]^+$	$(4.02 \pm 0.08) \times 10^{-3}$	1900.0±

## Conclusiones

- Se sintetizaron y caracterizaron una serie de complejos de Cu(I) con ligandos derivados de piridina y bases de Schiff.
- Se determinaron las constantes de disociación de cada complejo bimetalico y se pudo explicar la relación entre estas y el largo del espaciador. Además se justificó el rol de las interacciones no covalentes mediante cálculos computacionales.
- Se explicaron las diferencias en los espectros electrónicos de cada complejo en función de su geometría.
- Experimentos de electroquímica y cinética de oxidación son consistentes con que el aplanamiento impuesto por la tensión del espaciador en los complejos define su reactividad frente a un oxidante. Los complejos más aplanados se oxidan más rápidamente, a diferencia de los más tetraédricos que tienen un potencial de oxidación mayor.
- El estudio muestra como interacciones no covalentes o factores geométricos puede modular la reactividad de un sistema frente a una reacción redox. Lo anterior permite diseñar mediante estas estrategias

compuestos con propiedades redox específicas.

Cu<sub>2</sub>(μ-Nar<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Diamond Core: Harvesting Singlet and Triplet Excitons in OLEDs. *Journal of American Chemical Society*, 2010, 132, 9499-9508.

## Bibliografía

[1] ARMAROLI, N., ACCORSI, G., CARDINALI, F., LISTORTI, A. Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Copper. *Topics in Current Chemistry*, 2007, 280(1), 69-115.

[2] BAI, S., KOH, L., ANDY HOR, T. S. Structures of Copper Complexes of the Hybrid [SNS] Ligand of Bis(2-(benzylthio)ethyl)amine and Facile Catalytic Formation of 1-Benzyl-4-phenyl-1H-1,2,3-triazole through Click Reaction. *Inorganic Chemistry*, 2009, 48(3), 1207-1213.

[3] LIU, Z., QAYYUM, M. F., WU, C., WHITED, M. T., DJUROVICH, P. I., HODGSON, K. O., HEDMAN, B., SOLOMON, E. I., THOMPSON, M. E. A Codeposition Route to CuI-Pyridine Coordination Complexes for Organic Light-Emitting Diodes. *Journal of American Chemical Society*, 2011, 133, 3700-3703.

[4] DEATON, J. C., SWITALSKI, S. C., KONDAKOV, D. Y., YOUNG, R. H., PAWLIK, T. D., GIESEN, D. J., HARKINS, S. B., MILLER, A. J. M., MICKENBERG, S. F., PETERS, J. C. E-Type Delayed Fluorescence of a Phosphine-Supported

[5] WADA, A., ZHANG, Q., YASUDA, T., TAKASU, I., ENOMOTO, S., ADACHI, C. Efficient luminescence from a copper(I) complex doped in organic light-emitting diodes by suppressing C-H vibrational quenching. *Chemical Communications*, 2012, 48, 5340-5342.

[6] COSTA, R. D., TORDERA, D., ORTI, E., BOLINK, H. J., SCHÖNLE, J., GRABER, S., HOUSECROFT, C. E., CONSTABLE, E. C., ZAMPESE, J. A. Copper(I) complexes for sustainable light-emitting electrochemical cells. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21, 16108-16118.

[7] LIU, X., SUN, W., ZOU, L., XIE, Z., LI, X., LU, C., WANG, L., CHENG, Y. Neutral cuprous complexes as ratiometric oxygen gas sensors. *Dalton Transactions*, 2012, 41, 1312-1319.

[8] MCMILLIN, D. R., HUDSON, B. P., LIU, FANG., SOU, J., BERGER, D. J., MEADOWS, K. A. Luminescence Probes of DNA-Binding Interactions Involving Copper Complexes (Chapter 11). In: KUTAL, Charles and SERPONE, Nick (editors). *Photosensitive Metal-Organic Systems, Mechanistic Principles and*

*Applications*, 238. American Chemical Society, 1993.

[9] J. M. Lehn in "Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives" Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Germany, 1995.

[10] M. Albrecht. *Chem. Rev.*, 2001, 101, 3457-97.

[11] FATIN-ROUGE, N., BLANC, S., PFEIL, A., RIGAUULT, A., ALBRECHT-GARY, A., LEHN, J. M. Self-Assembly of Tricuprous Double Helicates: Thermodynamics, Kinetics, and Mechanism. *Helvetica Chimica Acta*, 2001, 84, 1694-1711.

[12] LANGE, J., ELIAS, H., PAULUS, H., MÜLLER, J., WESER, U. Copper(II) and Copper(I) Complexes with an Open-Chain N4 Schiff Base Ligand Modeling CuZn Superoxide Dismutase: Structural and Spectroscopic Characterization and Kinetics of Electron Transfer. *Inorganic Chemistry*, 2000, 39, 3342-3349.

[13] P. Pal, S. Chowdhury, P. Purkayastha, D. Tocher, D. Datta. *Inorg. Chem. Commun.*, 2000, 3, 585-589.