

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SINALOA
COLEGIO DE INGENIERÍA Y TECNOLOGÍA
FACULTAD DE INGENIERÍA MOCHIS
PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA**



**“DISEÑO, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES
HETEROLÉPTICOS DE CU(I), PARA SU POTENCIAL APLICACIÓN EN
CELDA SOLARES TIPO GRÄTZEL Y EN DISPOSITIVOS EMISORES DE LUZ”**

TESIS

que como requisito para obtener el grado de
DOCTOR EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

Presenta:

CARLOS ALBERTO PEÑUELAS GÁMEZ

Director(es) de tesis:

Dr. José de Jesús Campos Gaxiola

Dr. Rody Abraham Soto Rojo

Los Mochis Sinaloa, México

Septiembre de 2023



Dirección General de Bibliotecas
Ciudad Universitaria
Av. de las Américas y Blvd. Universitarios
C. P. 80010 Culiacán, Sinaloa, México.
Tel. (667) 713 78 32 y 712 50 57
dgbuas@uas.edu.mx

UAS-Dirección General de Bibliotecas

Repositorio Institucional Buelna

Restricciones de uso

Todo el material contenido en la presente tesis está protegido por la Ley Federal de Derechos de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

Queda prohibido la reproducción parcial o total de esta tesis. El uso de imágenes, tablas, gráficas, texto y demás material que sea objeto de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente correctamente mencionando al o los autores del presente estudio empírico. Cualquier uso distinto, como el lucro, reproducción, edición o modificación sin autorización expresa de quienes gozan de la propiedad intelectual, será perseguido y sancionado por el Instituto Nacional de Derechos de Autor.

Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons Atribución-No Comercial
Compartir Igual, 4.0 Internacional



AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Universidad Autónoma de Sinaloa y a la Facultad de Ingeniería Mochis por la prestación de sus instalaciones, servicios y equipos.

A la Dirección General de Investigación y Posgrado, así como al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por beca con No. De Registro Becario 701513.

Al Centro de Graduados en Investigación en Química del Instituto Tecnológico de Tijuana (CGIQ-ITT) por sus instalaciones, equipos y materiales.

Al Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMA) y al Dr. Daniel Glossman Mitnik por el apoyo en los estudios teóricos de este proyecto.

A la Universidad Nacional Autónoma de México (FQ-UNAM) y al Dr. Juventino García Alejandre, por el apoyo en las caracterizaciones de los materiales.

A mis directores de tesis: Un agradecimiento especial al Dr. José de Jesús Campos Gaxiola y al Dr. Rody Abraham Soto Rojo, parte fundamental de mi formación académica y personal, ya que sin su apoyo este proyecto no podría haberse realizado.

A mi comité (Dra. Adriana Cruz Enríquez, Dr. Jesús Adrián Baldenebro López, Dra. Rosa Elba Núñez Jaquez y al Dr. Valentín Mirando Soto): Quienes me instruyeron a seguir preparándome y a obtener más conocimientos, porque con sus consejos fue posible la calidad de este trabajo.

A el Dr. Valentín Miranda, Dr. Edgar Reynoso y Dr. Parra Hake: por aceptarme, me dieron la posibilidad de hacer estancias nacionales, además de compartirme sus conocimientos con su apoyo y disposición.

A mis compañeros de estancia en el ITT: Haciendo más amena mi estancia, además de su apoyo en la utilización de los equipos (Christian, Juan Pablo y Abel).

A mis compañeros de posgrado: Alberto, Luque, Samuel, Miguel, Tomas, Glenda, Alejandro, Enoch, Mijael.

DEDICATORIA

A mi esposa:

Por apoyarme en todo momento desde el día que la conocí, en las buenas y en las malas, por motivarme en alcanzar mis metas y mis sueños, “gracias por estar conmigo”.

A mis padres:

Por el apoyo que me han dado toda la vida sin importar las circunstancias, “gracias por todo”.

A mi familia:

Por estar siempre que la necesito, parte importante de mi manera de pensar y de ser, “gracias por estar ahí”, afortunado por ello.

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó la síntesis de doce nuevos complejos heterolépticos de Cu(I) donde nueve son de carácter mononuclear y tres dinuclear con la fórmula: [Cu(L1)XantPhos]PF₆ (C1), [Cu(L1)N-XantPhos]PF₆ (C2), [Cu₂(L1)(DPPM)₂](PF₆)₂ (C3), [CuI(L2)PPh₃] (C4), [Cu₂(L2)(PPh₃)₄]PF₆ (C5), [Cu(L2)POP]PF₆ (C6), [Cu(L3)XantPhos]PF₆ (C7), [Cu(L3)N-XantPhos]PF₆ (C8), [Cu(L3)DPPP]PF₆ (C9), [Cu₂(L3)₂DPPM](PF₆)₂ (C10), [Cu(L3)(PPh₃)₂]PF₆ (C11) y [Cu(L3)POP]PF₆ (C12) (donde: *cis*-(±)-2,4,5-tri(2-piridil)imidazolina (L1), 2,4,5-tri(2-piridil)imidazol (L2), 5,6-difenil-3(piridin-2-il)-1,2,4-triazina (L3), trifenilfosfina (PPh₃), bis[2-(difenilfosfino)fenil]éter (POP), 4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilxanteno (XantPhos), 4,6-bis(difenilfosfino)fenoxazina (N-XantPhos), bis(difenilfosfina)metano (DPPM) y 1,3-bis(difenilfosfino)propano (DPPP)). Cada complejo se caracterizó por espectroscopía de Infrarrojo (IR), Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno y Fósforo (RMN ¹H y RMN ³¹P), Ultravioleta visible (UV-Vis) y Luminiscencia, análisis termogravimétrico y Difracción de Rayos X de monocristal complementado con el estudio de superficie de Hirshfeld. Cada complejo se analizó utilizando la teoría funcionales de la densidad (DFT) para complementar su análisis. Los complejos C7-C9, C11 y C12 se probaron en DSSC como colorantes y co-sensibilizadores con el colorante N719, dichos complejos a pesar de no trabajar como colorantes mostraron excelente propiedades como co-sensibilizadores mejorando la conversión de energía en conjunto de N719.

Palabras Clave: DSSC, DFT, Luminiscencia, Complejo, Cu, Grätzel, Sensibilizador.

ABSTRACT

In the present document the synthesis of twelve new heteroleptic copper(I) complexes was carried out, nine are mononuclear and three dinuclear with the formula: [Cu(L1)XantPhos]PF₆ (C1), [Cu(L1)N-XantPhos]PF₆ (C2), [Cu₂(L1)(DPPM)₂](PF₆)₂ (C3), [CuI(L2)PPh₃] (C4), [Cu₂(L2)(PPh₃)₄]PF₆ (C5), [Cu(L2)POP]PF₆ (C6), [Cu(L3)XantPhos]PF₆ (C7), [Cu(L3)N-XantPhos]PF₆ (C8), [Cu(L3)DPPP]PF₆ (C9), [Cu₂(L3)₂DPPM](PF₆)₂ (C10), [Cu(L3)(PPh₃)₂]PF₆ (C11) and [Cu(L3)POP]PF₆ (C12) (where: *cis*-(±)-2,4,5-tri(2-pyridyl)imidazoline (L1), 2,4,5-tri(2-pyridyl)imidazole (L2), 5,6-diphenyl-3(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazine (L3), Triphenylphosphine (PPh₃), bis[2-(diphenylphosphino)phenyl]ether (POP), 4,5-bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthene (XantPhos), 4,6-bis(diphenylphosphino)phenoxazine (N-XantPhos), bis(diphenylphosphine)methane (DPPM) and 1,3-bis(diphenylphosphino)propane (DPPP)). Each complex was characterized by Infrared (IR) spectroscopy, Hydrogen-Phosphorus Nuclear Magnetic Resonance (¹H NMR and ³¹P NMR), Ultraviolet-visible (UV-Vis) and Luminescence, thermogravimetric analysis and single crystal X-ray diffraction complemented by Hirshfeld surface study. Each complex was analyzed using density functional theory (DFT) to complement its analysis. The complexes C7-C9, C11 and C12 were tested as DSSC like dyes and co-sensitizers with the dye N719, these complexes in spite of not working as dyes showed excellent properties as co-sensitizers improving the energy conversion while mix with N719.

Keywords: DSSC, DFT, Luminescence, Complex, Copper, Grätzel, Dye.

OBJETIVOS

General

Realizar el diseño, síntesis y caracterización de nuevos complejos de Cu(I) para su potencial aplicación como colorante en Celdas Solares Sensibilizadas por Colorante (**DSSC**) y en dispositivos emisores de luz.

Específicos

- Sintetizar un total de 12 nuevos complejos de Cu(I), a partir de los ligandos *cis*-(±)-2,4,5-tri(2-piridil)imidazolina (**L1**), 2,4,5-tri(2-piridil)imidazol (**L2**), 5,6-difenil-3-(piridin-2-il)-1,2,4-triazina (**L3**) con derivados de difenilfosfina.
- Caracterizar los complejos de Cu(I) con las técnicas de: Espectroscopía de Infrarrojo (**IR**), Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno (**RMN ¹H**) y Fósforo (**RMN ³¹P**).
- Evaluar las propiedades fotofísicas de absorción y emisión de los complejos por las técnicas de Espectroscopía de Ultravioleta Visible (**UV-Vis**) y Luminiscencia.
- Realizar el estudio electroquímico de los complejos con la técnica de Voltamperometría Cíclica, para determinar sus potenciales de oxidación y reducción.
- Determinar la geometría molecular del centro metálico de los complejos sintetizados por la técnica de Difracción de Rayos X (**DRX**) de monocristal.
- Evaluar las transiciones electrónicas entre los orbitales moleculares **HOMO-LUMO** por medio de la Teoría de Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo (**TD-DFT**), como complemento de las propiedades fotofísicas y electroquímicas de los complejos sintetizados.
- Determinar por el Análisis Termogravimétrico (**TGA**) la estabilidad térmica de los complejos para su posible aplicación en dispositivos emisores de luz y **DSSC**.
- Elaborar Celdas Solares Sensibilizadas por Colorante (**DSSC**) con los complejos de Cu(I) seleccionados para evaluar su eficiencia en la conversión de energía solar a eléctrica.

ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN	28
1.1	Generalidades	28
1.2	Antecedentes y estado del arte	30
2	ASPECTOS TEÓRICOS	45
2.1	Ciencia e ingeniería de los materiales	45
2.2	Química	45
2.2.1	Química inorgánica y de coordinación	46
2.2.2	El Cu en compuestos de coordinación	47
2.2.3	Ligandos en química de coordinación	48
2.3	Celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC)	48
2.3.1	El sensibilizador y sus grupos de anclaje.....	50
2.3.2	Co-sensibilizadores	50
2.4	Dispositivos emisores de luz	51
2.5	Electroquímica y voltamperometría cíclica	52
2.6	Química computacional	53
2.6.1	Teoría funcional de la densidad (DFT)	54
2.6.2	Funcionales	56
2.6.3	Conjunto base	57
2.6.4	Métodos de solvatación y métodos continuos	58
3	METODOLOGÍA	59
3.1	Material requerido	60
3.2	Infraestructura	60
3.2.1	Laboratorios y equipos.....	60
3.3	Técnicas de caracterización	61
3.3.1	Análisis por Infrarrojo (IR)	61
3.3.2	Análisis por Ultravioleta Visible (UV-Vis).....	61
3.3.3	Espectroscopía de fluorescencia	61
3.3.4	Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	62
3.3.5	Análisis Termogravimétrico	62
3.3.6	Difracción de Rayos X de monocristal	62
3.3.7	Análisis de voltamperometría cíclica.....	62
3.4	Metodología experimental	63
3.4.1	Síntesis de <i>cis</i> -(±)-2,4,5-tri(2-piridil)imidazolina (L1).....	63
3.4.2	Síntesis de 2,4,5-tri(2-piridil)imidazol (L2)	63
3.4.3	Síntesis de [Cu(L1)XantPhos]PF ₆ (C1).....	63
3.4.4	Síntesis de [Cu(L1)N-XantPhos]PF ₆ (C2)	64
3.4.5	Síntesis de [Cu ₂ (L1)(DPPM) ₂](PF ₆) ₂ (C3)	64
3.4.6	Síntesis de [CuI(L2)PPh ₃] (C4).....	65
3.4.7	Síntesis de [Cu ₂ (L2)(PPh ₃) ₄]PF ₆ (C5).....	65
3.4.8	Síntesis de [Cu(L2)POP]PF ₆ (C6)	65
3.4.9	Síntesis de [Cu(L3)XantPhos]PF ₆ (C7).....	66
3.4.10	Síntesis de [Cu(L3)N-XantPhos]PF ₆ (C8)	66
3.4.11	Síntesis de [Cu(L3)DPPP]PF ₆ (C9)	66

3.4.12	Síntesis de $[\text{Cu}_2(\text{L3})_2\text{DPPM}](\text{PF}_6)_2$ (C10)	67
3.4.13	Síntesis de $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ (C11)	67
3.4.14	Síntesis de $[\text{Cu}(\text{L3})\text{POP}]\text{PF}_6$ (C12)	68
3.5	Análisis computacional de los complejos	68
3.6	Fabricación de las DSSCs	69
3.6.1	Preparación Vidrios FTO Ánodo	69
3.6.2	Preparación Vidrios FTO Cátodo	70
3.6.3	Ensamble de las DSSC	71
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	72
4.1	Síntesis y caracterización de L1	72
4.2	Síntesis y caracterización de L2	72
4.3	Síntesis y caracterización de complejos con L1	73
4.3.1	Síntesis y caracterización de $[\text{Cu}(\text{L1})\text{XantPhos}]\text{PF}_6$ (C1)	73
4.3.1.1	Caracterización de C1 por IR	73
4.3.1.2	Caracterización de C1 por RMN ^1H y ^{31}P	74
4.3.1.3	Caracterización de C1 por DRX de monocristal	76
4.3.2	Síntesis y caracterización de $[\text{Cu}(\text{L1})\text{N-XantPhos}]\text{PF}_6$ (C2)	78
4.3.2.1	Caracterización de C2 por IR	78
4.3.2.2	Caracterización de C2 por RMN ^1H y ^{31}P	79
4.3.2.3	Caracterización de C2 por DRX de monocristal	80
4.3.3	Síntesis y caracterización de $[\text{Cu}_2(\text{L1})(\text{DPPM})_2](\text{PF}_6)_2$ (C3)	82
4.3.3.1	Caracterización de C3 por IR	82
4.3.3.2	Caracterización de C3 por RMN ^1H y ^{31}P	83
4.3.3.3	Caracterización de C3 por DRX de monocristal	85
4.4	Síntesis y caracterización de complejos con L2	87
4.4.1	Síntesis y caracterización de $[\text{CuI}(\text{L2})\text{PPh}_3]$ (C4)	87
4.4.1.1	Caracterización de C4 por IR	87
4.4.1.2	Caracterización de C4 por RMN ^1H y ^{31}P	88
4.4.1.3	Caracterización de C4 por DRX de monocristal	89
4.4.2	Síntesis y caracterización de $[\text{Cu}_2(\text{L2})(\text{PPh}_3)_4]\text{PF}_6$ (C5)	92
4.4.2.1	Caracterización de C5 por IR	93
4.4.2.2	Caracterización de C5 por RMN ^1H y ^{31}P	94
4.4.2.3	Caracterización de C5 por DRX de monocristal	95
4.4.3	Síntesis y caracterización de $[\text{Cu}(\text{L2})\text{POP}]\text{PF}_6$ (C6)	98
4.4.3.1	Caracterización de C6 por IR	99
4.4.3.2	Caracterización de C6 por RMN ^1H y ^{31}P	100
4.4.3.3	Caracterización de C6 por DRX de monocristal	101
4.5	Síntesis y caracterización de complejos con L3	104
4.5.1	Síntesis y caracterización de $[\text{Cu}(\text{L3})\text{XantPhos}]\text{PF}_6$ (C7)	104
4.5.1.1	Caracterización de C7 por IR	104
4.5.1.2	Caracterización de C7 por RMN ^1H y ^{31}P	105
4.5.1.3	Caracterización de C7 por DRX de monocristal	107
4.5.2	Síntesis y caracterización de $[\text{Cu}(\text{L3})\text{N-XantPhos}]\text{PF}_6$ (C8)	108
4.5.2.1	Caracterización de C8 por IR	109
4.5.2.2	Caracterización de C8 por RMN ^1H y ^{31}P	110

4.5.2.3	Caracterización de C8 por DRX de monocristal.....	111
4.5.3	Síntesis y caracterización de [Cu(L3)DPPP]PF₆ (C9)	113
4.5.3.1	Caracterización de C9 por IR	113
4.5.3.2	Caracterización de C9 por RMN ¹H y ³¹P	114
4.5.3.3	Caracterización de C9 por DRX de monocristal.....	116
4.5.4	Síntesis y caracterización de [Cu₂(L3)₂DPPM](PF₆)₂ (C10)	117
4.5.4.1	Caracterización de C10 por IR	118
4.5.4.2	Caracterización de C10 por RMN ¹H y ³¹P	119
4.5.4.3	Caracterización de C10 por DRX de monocristal.....	120
4.5.5	Síntesis y caracterización de [Cu(L3)(PPh₃)₂]PF₆ (C11)	122
4.5.5.1	Caracterización de C11 por IR	122
4.5.5.2	Caracterización de C11 por RMN ¹H y ³¹P	123
4.5.5.3	Caracterización de C11 por DRX de monocristal.....	125
4.5.6	Síntesis y caracterización de [Cu(L3)POP]PF₆ (C12)	126
4.5.6.1	Caracterización de C12 por IR	127
4.5.6.2	Caracterización de C12 por RMN ¹H y ³¹P	128
4.5.6.3	Caracterización de C12 por DRX de monocristal.....	129
4.6	Análisis termogravimétrico de los complejos.....	131
4.6.1	Análisis termogravimétrico de C1, C2 y C3	131
4.6.2	Análisis termogravimétrico de C4, C5 y C6	132
4.6.3	Análisis termogravimétrico de C7, C8 y C9	134
4.6.4	Análisis termogravimétrico de C10 y C12	135
4.7	Propiedades fotofísicas de los complejos.....	136
4.7.1	Análisis por UV-Vis de C1, C2 y C3	136
4.7.2	Análisis por UV-Vis de C4, C5 y C6	137
4.7.3	Análisis por UV-Vis de C7, C8 y C9	138
4.7.4	Análisis por UV-Vis de C10, C11 y C12	138
4.7.5	Análisis de emisión de los complejos C1-C12	139
4.8	Análisis electroquímico de los complejos.....	143
4.8.1	Análisis por voltamperometría de C1-C3	143
4.8.2	Análisis por voltamperometría de C4-C6	144
4.8.3	Análisis por voltamperometría de C7-C12	145
4.9	Estudio computacional de los complejos.....	147
4.9.1	Análisis computacional de [Cu(L1)XantPhos]PF₆ (C1)	147
4.9.1.1	Estudio de la geometría molecular de C1	147
4.9.1.2	Espectro de infrarrojo de C1	147
4.9.1.3	Espectro de UV-Vis y orbitales moleculares C1	148
4.9.2	Análisis computacional de [Cu(L1)N-XantPhos]PF₆ (C2)	151
4.9.2.1	Estudio de la geometría molecular de C2	151
4.9.2.2	Espectro de infrarrojo de C2	152
4.9.2.3	Espectro de UV-Vis y orbitales moleculares de C2	153
4.9.3	Análisis computacional de [Cu₂(L1)(DPPM)₂](PF₆)₂ (C3)	156
4.9.3.1	Estudio de la geometría molecular de C3	156
4.9.3.2	Espectro de infrarrojo de C3	157
4.9.3.3	Espectro de UV-Vis y orbitales moleculares de C3	158

4.9.4	Gaps teóricos y su relación en DSSC para C1 , C2 y C3	161
4.9.5	Análisis computacional de [CuI(L2)PPh₃] (C4)	162
4.9.5.1	Estudio de la geometría molecular de C4	162
4.9.5.2	Espectro de infrarrojo de C4	162
4.9.5.3	Espectro de UV-Vis y orbitales moleculares de C4	164
4.9.6	Análisis computacional de [Cu₂(L2)(PPh₃)₄]PF₆ (C5)	166
4.9.6.1	Estudio de la geometría molecular de C5	166
4.9.6.2	Espectro de infrarrojo de C5	167
4.9.6.3	Espectro de UV-Vis y orbitales moleculares de C5	168
4.9.7	Análisis computacional de [CuL2POP]PF₆ (C6)	171
4.9.7.1	Estudio de la geometría molecular de C6	171
4.9.7.2	Espectro de infrarrojo de C6	172
4.9.7.3	Espectro de UV-Vis y orbitales moleculares de C6	173
4.9.8	Gaps teóricos y su relación en DSSC para C4 , C5 y C6	176
4.9.9	Análisis computacional de [CuL3Xantphos]PF₆ (C7)	177
4.9.9.1	Estudio de la geometría molecular de C7	177
4.9.9.2	Espectro de infrarrojo de C7	177
4.9.9.3	Espectro de UV-Vis y orbitales moleculares de C7	178
4.9.10	Análisis computacional de [Cu(L3)N-XantPhos]PF₆ (C8)	181
4.9.10.1	Estudio de la geometría molecular de C8	181
4.9.10.2	Espectro de infrarrojo de C8	182
4.9.10.3	Espectro de UV-Vis y orbitales moleculares de C8	183
4.9.11	Análisis computacional de [CuL3(DPPP)]PF₆ (C9)	186
4.9.11.1	Estudio de la geometría molecular de C9	186
4.9.11.2	Espectro de infrarrojo de C9	187
4.9.11.3	Espectro de UV-Vis y orbitales moleculares de C9	188
4.9.12	Gaps teóricos y su relación en DSSC para C7 , C8 y C9	191
4.9.13	Análisis computacional de [Cu(L3)₂DPPM](PF₆)₂ (C10)	193
4.9.13.1	Estudio de la geometría molecular de C10	193
4.9.13.1	Espectro de infrarrojo de C10	194
4.9.13.1	Espectro de UV-Vis y orbitales moleculares de C10	195
4.9.14	Análisis computacional de [Cu(L3)(PPh₃)₂]PF₆ (C11)	198
4.9.14.1	Estudio de la geometría molecular de C11	198
4.9.14.2	Espectro de infrarrojo de C11	198
4.9.14.3	Espectro de UV-Vis y orbitales moleculares de C11	199
4.9.15	Análisis computacional de [Cu(L3)POP]PF₆ (C12)	202
4.9.15.1	Estudio de la geometría molecular de C12	202
4.9.15.2	Espectro de infrarrojo de C12	202
4.9.15.3	Espectro de UV-Vis y orbitales moleculares de C12	203
4.9.1	Gaps teóricos y su relación en DSSC para C10 , C11 y C12	206
4.10	Estudio teórico-experimental de Gaps, HOMO y LUMO	207
4.11	aplicación de los complejos	208
4.11.1	Aplicación de los complejos C7 , C8 y C9 en DSSC	208
4.11.2	Aplicación de los complejos C10 , C11 y C12 en DSSC	210
4.11.3	Aplicación de los complejos C5 y C6 en tintes luminiscentes de seguridad	212

5	CONCLUSIONES	213
6	BIBLIOGRAFÍA	215
7	ANEXOS.....	223

Índice de Tablas

Tabla 1. Datos obtenidos por TD-DFT	41
Tabla 2. Análisis de los Gaps obtenidos por TD-DFT de 62-78	43
Tabla 3. Ángulos y distancias selectas de C1	76
Tabla 4. Datos cristalográficos de C1	77
Tabla 5. Datos cristalográficos de C2	81
Tabla 6. Ángulos y distancias selectas de C2	81
Tabla 7. Datos cristalográficos de C3	85
Tabla 8. Ángulos y distancias selectas de C3	86
Tabla 9. Datos cristalográficos de C4	90
Tabla 10. Ángulos y distancias selectas de C4	90
Tabla 11. Geometría de enlaces de hidrógenos de C4 (Å , °).	92
Tabla 12. Datos cristalográficos de C5	96
Tabla 13. Ángulos y distancias selectas de C5	96
Tabla 14. Geometría de enlaces de hidrógenos de C5 (Å , °).	98
Tabla 15. Ángulos y distancias selectas de C6	102
Tabla 16. Datos cristalográficos de C6	101
Tabla 17. Geometría de enlaces de hidrógenos de C6 (Å , °).	103
Tabla 18. Datos cristalográficos de C7	107
Tabla 19. Ángulos y distancias selectas de C7	108
Tabla 20. Ángulos y distancias selectas de C8	112
Tabla 21. Datos cristalográficos de C8	111
Tabla 22. Datos cristalográficos de C9	116
Tabla 23. Ángulos y distancias selectas de C9	117
Tabla 24. Datos cristalográficos de C10	121
Tabla 25. Ángulos y distancias selectas de C10	121
Tabla 26. Datos cristalográficos de C11	125
Tabla 27. Ángulos y distancias selectas de C11	126
Tabla 28. Ángulos y distancias selectas de C12	130
Tabla 29. Datos cristalográficos de C12	129
Tabla 30. Potenciales de pico anódico (E_{pa}) y catódico (E_{pc}) determinados por voltamperometría cíclica de los complejos C1 , C2 y C3	144
Tabla 31. Potenciales de pico de anódico (E_{pa}) y catódico (E_{pc}) determinados por voltamperometría cíclica de los complejos C4 , C5 y C6	144
Tabla 32. Potenciales de pico anódico (E_{pa}) y catódico (E_{pc}) determinados por voltamperometría cíclica de los complejos C7-C12	146
Tabla 33. Comparativa de distancias y ángulos del complejo C1	147
Tabla 34. Frecuencias teóricas y experimentales del complejo C1	148
Tabla 35. Estados excitados electrónicos calculados por la teoría funcional de densidad dependiente del tiempo (TD-DFT) en el nivel de cálculo M06/6-31G(d)+DZVP para el complejo C1	149
Tabla 36. Comparativa de distancias y ángulos del complejo C2	152
Tabla 37. Frecuencias teóricas y experimentales del complejo C2	153

Tabla 38. Estados excitados electrónicos calculados por la teoría funcional de densidad dependiente del tiempo (TD-DFT) en el nivel de cálculo M06/6-31G(d)+DZVP para el complejo C2.....	153
Tabla 39. Comparativa de distancias y ángulos del complejo C3.....	156
Tabla 40. Frecuencias teóricas y experimentales del complejo C3.....	158
Tabla 41. Estados excitados electrónicos calculados por la teoría funcional de densidad dependiente del tiempo (TD-DFT) en el nivel de cálculo M06/6-31G(d)+DZVP para el complejo C3.....	158
Tabla 42. Comparativa de distancias y ángulos del complejo C4.....	162
Tabla 43. Frecuencias teóricas y experimentales del complejo C4.....	163
Tabla 44. Estados excitados electrónicos calculados por la teoría funcional de densidad dependiente del tiempo (TD-DFT) en el nivel de cálculo M06/6-31G(d)+DZVP para el complejo C4.....	164
Tabla 45. Comparativa de distancias y ángulos del complejo C5.....	167
Tabla 46. Frecuencias teóricas y experimentales del complejo C5.....	167
Tabla 47. Estados excitados electrónicos calculados por la teoría funcional de densidad dependiente del tiempo (TD-DFT) en el nivel de cálculo M06/6-31G(d)+DZVP para el complejo C5.....	169
Tabla 48. Comparativa de distancias y ángulos del complejo C6.....	171
Tabla 49. Frecuencias teóricas y experimentales del complejo C6.....	172
Tabla 50. Estados excitados electrónicos calculados por la teoría funcional de densidad dependiente del tiempo (TD-DFT) en el nivel de cálculo M06/6-31G(d)+DZVP para el complejo C6.....	174
Tabla 51. Comparativa de distancias y ángulos del complejo C7.....	177
Tabla 52. teóricas y experimentales del complejo C7.....	178
Tabla 53. Estados excitados electrónicos calculados por la teoría funcional de densidad dependiente del tiempo (TD-DFT) en el nivel de cálculo M06/6-31G(d)+DZVP para el complejo C7.....	179
Tabla 54. Comparativa de distancias y ángulos del complejo C8.....	182
Tabla 55. teóricas y experimentales del complejo C8.....	182
Tabla 56. Estados excitados electrónicos calculados por la teoría funcional de densidad dependiente del tiempo (TD-DFT) en el nivel de cálculo M06/6-31G(d)+DZVP para el complejo C8.....	184
Tabla 57. Comparativa de distancias y ángulos del complejo C9.....	187
Tabla 58. teóricas y experimentales del complejo C9.....	187
Tabla 59. Estados excitados electrónicos calculados por la teoría funcional de densidad dependiente del tiempo (TD-DFT) en el nivel de cálculo M06/6-31G(d)+DZVP para el complejo C9.....	189
Tabla 60. Comparativa de distancias y ángulos del complejo C10.....	193
Tabla 61. Frecuencias teóricas y experimentales del complejo C10.....	194
Tabla 62. Estados excitados electrónicos calculados por la teoría funcional de densidad dependiente del tiempo (TD-DFT) en el nivel de cálculo M06/6-31G(d)+DZVP para el complejo C10.....	195
Tabla 63. Comparativa de distancias y ángulos del complejo C11.....	198
Tabla 64. Frecuencias teóricas y experimentales del complejo C11.....	199

Tabla 65. Estados excitados electrónicos calculados por la teoría funcional de densidad dependiente del tiempo (TD-DFT) en el nivel de cálculo M06/6-31G(d)+DZVP para el complejo C11.....	200
Tabla 66. Comparativa de distancias y ángulos del complejo C12.....	202
Tabla 67. Frecuencias teóricas y experimentales del complejo C12.....	203
Tabla 68. Estados excitados electrónicos calculados por la teoría funcional de densidad dependiente del tiempo (TD-DFT) en el nivel de cálculo M06/6-31G(d)+DZVP para el complejo C12.....	204
Tabla 69. Comparación de energías obtenidas teórica y experimente de los complejos C1-C12.....	207
Tabla 70. Datos de caracterización I – V para C7, C8 y C9. Tiempo de adsorción 12 h. Voc = potencial de circuito abierto, Jsc = corriente de cortocircuito, FF = factor de llenado, η = eficiencia de conversión de potencia.....	208
Tabla 71. Datos de caracterización I – V par C7, C8 y C9. Tiempo de adsorción 12 h. Voc = potencial de circuito abierto, Jsc = corriente de cortocircuito, FF = factor de llenado, η = eficiencia de conversión de potencia.....	209
Tabla 72. Datos de caracterización I – V para C10, C11 y C12. Tiempo de adsorción 6 h. Voc = potencial de circuito abierto, Jsc = corriente de cortocircuito, FF = factor de llenado, η = eficiencia de conversión de potencia.....	210
Tabla 73. Datos de caracterización I – V para C10, C11 y C12. Tiempo de adsorción 6 h. Voc = potencial de circuito abierto, Jsc = corriente de cortocircuito, FF = factor de llenado, η = eficiencia de conversión de potencia.....	211

Índice de Figuras

Figura 1. Estructura de los ligandos utilizados en el complejo de Cu(I) y el colorante comercial SQ2.....	31
Figura 2. Estructura molecular de los complejos 2 y 3	31
Figura 3. Valor del GAP de energía de los complejos 22-32	33
Figura 4. Composición de los complejos 33-36	34
Figura 5. Composición estructural de los complejos 36-41	35
Figura 6. Síntesis de los complejos 42-47	36
Figura 7. (a) Espectros de absorción de 3.2 mM [Cu(dmp) ₂] ²⁺ en soluciones DCM y MeCN; (b) y (c) espectros de absorción de 3.2 mM [Cu(dmp) ₂] ²⁺ en presencia de 15 equivalente de TBP en soluciones DCM y MeCN, respectivamente.	37
Figura 8. Estructura de DRX de monocristal de los complejos 50-52	38
Figura 9. Termograma de los complejos 50-52	38
Figura 10. Estructura de los complejos 53-55 analizados con los ligandos de 4H-imidazolato.....	39
Figura 11. Ruta de síntesis de los complejos 56-58 con los ligandos utilizados.	40
Figura 12. Composición de los complejos 59, 60 y 61	40
Figura 13. Espectros de UV-Vis de los complejos 59-61 (a) y combinado con TiO ₂ (b).....	41
Figura 14. Composición de los complejos 62-78	42
Figura 15. Espectros de UV-Vis de los complejos 62-78	42
Figura 16. Estructura monocristalina del complejo 79 (a) y estructura de mínima energía con DFT del complejo 80	44
Figura 17. Escalas en el mundo microscópico y la química.	46
Figura 18. Metales de transición en tabla periódica (casillas azules).	46
Figura 19. Composición y mecanismo de una DSSC	49
Figura 20. Ejemplo del mecanismo de grupos de anclaje en TiO ₂	50
Figura 21. Composición de un OLED	51
Figura 22. Composición de un LEC	52
Figura 23. Voltamperograma cíclico típico donde se muestra la corriente catódica y anódica máxima respectivamente para una reacción reversible.	53
Figura 24. Escalera de Jacob's.....	56
Figura 25. Espectro de IR de XantPhos, L1 y C1	74
Figura 26. Espectro de RMN ¹H del complejo C1 en CDCl ₃	75
Figura 27. Espectro de RMN ³¹P de C1 y XantPhos en CDCl ₃	76
Figura 28. Estructura de DRX de monocristal de C1 (Los átomos de hidrógeno, la molécula de CH ₂ Cl ₂ y del contraión fueron omitidos para claridad de la estructura).	77
Figura 29. Espectro de IR de N-XantPhos, L1 y C2	79
Figura 30. Espectro de RMN ¹H de C2 en CDCl ₃	80
Figura 31. Espectro de RMN ³¹P de C2 y N-XantPhos en CDCl ₃	80
Figura 32. Estructura de DRX de monocristal de C2 (Los átomos de hidrógeno, moléculas de CH ₂ Cl ₂ y del contraión fueron omitidos por claridad de la estructura).	82

Figura 33. Espectro de IR de DPPM , L1 y C3	83
Figura 34. Espectro de RMN ¹H del complejo C3 en acetona- <i>d</i> ₆	84
Figura 35. Espectro de RMN ³¹P de C3 y DPPM en acetona- <i>d</i> ₆	84
Figura 36. Estructura de DRX de monocristal de C3 (Los contraiones de PF₆ fueron omitidos para claridad de la estructura).	86
Figura 37. Espectro de IR de PPh₃ , L2 y C4	88
Figura 38. Espectro de RMN ¹H y estructura del complejo C4 en CDCl₃	89
Figura 39. Espectro de RMN ³¹P del C4 y PPh₃ en CDCl₃	89
Figura 40. Estructura de DRX de monocristal del complejo C4 (Los hidrógenos y la molécula de diclorometano fueron omitidas para una mayor claridad de la estructura).	91
Figura 41. Perspectiva una unidad dimérica formada a través de interacciones C-H···I y π···π de C4 . Los átomos de hidrógeno que no participan en las interacciones de los enlaces de hidrógeno se han omitido para mayor claridad.....	91
Figura 42. Perspectiva 2-D formada a través de interacciones C-H···I , C-H···Cl , C-H···π y π···π . Los átomos de hidrógeno que no participan en las interacciones de los enlaces de hidrógeno se han omitido para mayor claridad.	92
Figura 43. Espectro de IR de PPh₃ , L2 y C5	93
Figura 44. Espectro de RMN ¹H del complejo C5 en CDCl₃	94
Figura 45. Espectro de RMN ³¹P de C5 y PPh₃ en CDCl₃	95
Figura 46. Estructura de DRX de monocristal de C5 (Los átomos de hidrógeno, la molécula de CH₂Cl₂ y el contraión fueron omitidos para claridad de la estructura).	97
Figura 47. Perspectiva 2-D formada a través de interacciones C-H···F y C-H···π para el complejo C5 . Los átomos de hidrógeno que no participan en las interacciones de enlace de hidrógeno se han omitido para mayor claridad.	97
Figura 48. Espectro de IR de POP , L2 y C6	99
Figura 49. Espectro de RMN ¹H del complejo C6 en acetona- <i>d</i> ₆	100
Figura 50. Espectro de RMN ³¹P de C6 y POP en acetona- <i>d</i> ₆	101
Figura 51. Estructura de DRX de monocristal de C6 (Los átomos de hidrógeno, la molécula de (C₂H₅)₂O y el contraión fueron omitidos para claridad de la estructura).	102
Figura 52. Perspectiva 2-D formada a través de interacciones C-H···F y C-H···π para el complejo C6 . Los átomos de hidrógeno que no participan en las interacciones de enlace de hidrógeno se han omitido para mayor claridad.	103
Figura 53. Espectro de IR de XantPhos , L3 y C7	105
Figura 54. Espectro de RMN ¹H del complejo C7 en CDCl₃	106
Figura 55. Espectro de RMN ³¹P de C7 y XantPhos en CDCl₃	106
Figura 56. Estructura de DRX de monocristal de C7 (Los átomos de hidrógeno, moléculas de CH₂Cl₂ y el contraión fueron omitidos por claridad de la estructura).	108
Figura 57. Espectro de IR de N-XantPhos , L3 y C8	109
Figura 58. Espectro de RMN ¹H del complejo C8 en acetona- <i>d</i> ₆	110
Figura 59. Espectro de RMN ³¹P de C8 y N-XantPhos en acetona- <i>d</i> ₆	111
Figura 60. Estructura de DRX de monocristal de C8 (Los átomos de hidrógeno y el contraión fueron omitidos por claridad de la estructura).	112
Figura 61. Espectro de IR de DPPP , L3 y C9	114

Figura 62. Espectro de RMN ¹H del complejo C9 en CDCl₃	115
Figura 63. Espectro de RMN ³¹P de C9 y DPPP en CDCl₃	115
Figura 64. Estructura de DRX de monocristal de C9 (Los átomos de hidrógeno, la molécula de CH₂Cl₂ y del contraión fueron omitidos para claridad).....	117
Figura 65. Espectro de IR de DPPM , L3 y el complejo C10	118
Figura 66. Espectro de RMN ¹H del complejo C10 en acetona- <i>d</i> ₆	119
Figura 67. Espectro de RMN ³¹P de C10 y DPPM en acetona- <i>d</i> ₆	120
Figura 68. Estructura de DRX de monocristal del C10 (Los átomos de hidrógeno y de contraión fueron omitidos para claridad).....	122
Figura 69. Espectro de IR de PPh₃ , L3 y C11	123
Figura 70. Espectro de RMN ¹H y estructura del complejo C11 en CDCl₃	124
Figura 71. Espectro de RMN ³¹P de C11 y PPh₃ en CDCl₃	124
Figura 72. Estructura de DRX de monocristal de C11 (Los átomos de hidrógeno, la molécula de CH₂Cl₂ y del contraión fueron omitidas para una mayor claridad).....	126
Figura 73. Espectro de IR de POP , L3 y C12	127
Figura 74. Espectro de RMN ¹H y estructura del complejo C12 en acetona- <i>d</i> ₆	128
Figura 75. Espectro de RMN ³¹P de C12 y POP en acetona- <i>d</i> ₆	129
Figura 76. Estructura de DRX de monocristal de C12 (Los átomos de hidrógeno y el contraión fueron omitidos para una mayor claridad de la estructura).....	130
Figura 77. Termograma de los complejos C1 , C2 y C3	132
Figura 78. Termograma del complejo C4 , C5 y C6	133
Figura 79. Termograma del complejo C7 , C8 y C9	135
Figura 80. Termograma y estructura del complejo C10 y C12	136
Figura 81. Espectro de UV-Vis de L1 y los complejos C1 , C2 y C3	137
Figura 82. Espectro de UV-Vis de L2 y los complejos C4 , C5 y C6	137
Figura 83. Espectro de UV-Vis de L3 y los complejos C7 , C8 , C9 y C10	138
Figura 84. Espectro de UV-Vis de L3 y los complejos C10 , C11 y C12	139
Figura 85. Espectros de emisión de los complejos C1 , C2 , C3 y L1	140
Figura 86. Espectros de emisión de los complejos C4 , C5 , C6 y L2	141
Figura 87. Espectro de emisión de L3	141
Figura 88. Espectros de emisión de los complejos C7 , C8 , C9 , C10 , C11 y C12	142
Figura 89. Coordenadas CIE de los complejos C1-C12	142
Figura 90. Voltamperograma de los complejos C1 , C2 y C3	143
Figura 91. Voltamperogramas de los complejos C4 , C5 y C6	145
Figura 92. Voltamperogramas de los complejos C7 , C8 , C9 , C10 , C11 y C12	146
Figura 93. Espectro experimental y teórico de infrarrojo de C1 y su correlación lineal.....	148
Figura 94. Espectro experimental y teórico de UV-Vis del complejo C1	149
Figura 95. Gap de energía del complejo C1	150
Figura 96. Orbitales moleculares del complejo C1	151
Figura 97. Espectro experimental y teórico de infrarrojo de C2 y su correlación lineal.....	152
Figura 98. Espectro experimental y teórico de UV-Vis del complejo C2	154
Figura 99. Gaps de energía del complejo C2	155
Figura 100. Orbitales moleculares del complejo C2	155

Figura 101. Espectro teórico/experimental de infrarrojo del complejo C3 y su correlación lineal.....	157
Figura 102. Espectro experimental y teórico de UV-Vis del complejo C3	159
Figura 103. Gap de energía del complejo C3	160
Figura 104. Orbitales moleculares del complejo C3	160
Figura 105. Gaps de energía de los complejos C1 , C2 y C3 en comparación del TiO₂ y N719	161
Figura 106. Espectro experimental y teórico de infrarrojo de C4 y su correlación lineal.....	163
Figura 107. Espectro experimental y teórico de UV-Vis del complejo C4	164
Figura 108. Gaps de energía del complejo C4	165
Figura 109. Orbitales moleculares del complejo C4	166
Figura 110. Espectro experimental y teórico de infrarrojo de C5 y su correlación lineal.....	168
Figura 111. Espectro experimental y teórico de UV-Vis del complejo C5	169
Figura 112. Gap de energía del complejo C5	170
Figura 113. Orbitales moleculares del complejo C5	171
Figura 114. Espectro experimental y teórico de infrarrojo de C6 y su correlación lineal.....	172
Figura 115. Espectro experimental y teórico de UV-Vis del complejo C6	173
Figura 116. Gaps de energía del complejo C6	175
Figura 117. Orbitales moleculares del complejo C6	175
Figura 118. Gaps de energía de los complejos C4 , C5 y C6 en comparación del TiO₂ y N719	176
Figura 119. Espectro experimental y teórico de infrarrojo de C7 y su correlación lineal.....	178
Figura 120. Espectro experimental y teórico de UV-Vis del complejo C7	179
Figura 121. Gaps de energía del complejo C7	180
Figura 122. Orbitales moleculares del complejo C7	181
Figura 123. Espectro experimental y teórico de infrarrojo de C8 y su correlación lineal.....	183
Figura 124. Espectro experimental y teórico de UV-Vis del complejo C8	184
Figura 125. Gaps de energía del complejo C8	185
Figura 126. Orbitales moleculares del complejo C8	186
Figura 127. Espectro experimental y teórico de infrarrojo de C9 y su correlación lineal.....	188
Figura 128. Espectro experimental y teórico de UV-Vis del complejo C9	189
Figura 129. Gap de energía del complejo C9	190
Figura 130. Orbitales moleculares del complejo C9	191
Figura 131. Gaps de energía de los complejos C7 , C8 y C9 en comparación del TiO₂ y N719	192
Figura 132. Espectro teórico/experimental de infrarrojo del complejo C10 y su correlación lineal.....	194
Figura 133. Espectro experimental y teórico de UV-Vis del complejo C10	196
Figura 134. Gap de energía del complejo C10	197

Figura 135. Orbitales moleculares del complejo C10 .	197
Figura 136. Espectro teórico/experimental de infrarrojo del complejo C11 y su correlación lineal.	199
Figura 137. Espectro experimental y teórico de UV-Vis del complejo C11 .	200
Figura 138. Gaps de energía del complejo C11 .	201
Figura 139. Orbitales moleculares del complejo C11 .	201
Figura 140. Espectro teórico/experimental de infrarrojo del complejo 12 y su correlación lineal.	203
Figura 141. Espectro experimental y teórico de UV-Vis del complejo C12 .	204
Figura 142. Orbitales moleculares del complejo C12 .	205
Figura 143. Gap de energía del complejo C12 .	205
Figura 144. Gaps de energía de los complejos C10 , C11 y C12 en comparación del TiO₂ y N719 .	206
Figura 145. Comparación de E_{gap} teóricas y experimentales.	208
Figura 146. Corriente y voltaje producido por las DSSC bajo iluminación de los complejos C7 , C8 y C9 co-sensibilizadas con N719 .	209
Figura 147. Corriente y voltaje producido por las DSSC bajo iluminación de los complejos C10 , C11 y C12 co-sensibilizadas con N719 .	211
Figura 148. Complejos expuestos a luz visible y ultravioleta a 354 nm en solución y sólido de los complejos C4 y C5 . Pruebas preliminares de los complejos C5 y C6 en tintes luminiscentes de seguridad a luz visible y a luz ultravioleta a 354 nm en papel filtro.	212

Índice de anexos

Figura A1. Espectro de IR de L1	223
Figura A2. Espectro de RMN ¹H de L1	223
Figura A3. Espectro de RMN ¹H de XantPhos en CDCl₃	224
Figura A4. Espectro de RMN ¹H de N-XantPhos en CDCl₃	224
Figura A5. Espectro de RMN ¹H de DPPM en CDCl₃	225
Figura A6. Espectro de IR de L2	225
Figura A7. Espectro de RMN ¹H de L2 en CDCl₃	226
Figura A8. Espectro de RMN ¹H de PPh₃ en CDCl₃	226
Figura A9. Espectro de RMN ¹H de POP en CDCl₃	227
Figura A10. Espectro de RMN ¹H de L3 en CDCl₃	227
Figura A11. Espectro de RMN ¹H de DPPP en CDCl₃	228

Índice de Esquemas

Ecuación 1. Síntesis de L1	72
Ecuación 2. Síntesis de L2	73
Ecuación 3. Síntesis del complejo [Cu(L1)XantPhos]PF₆ (C1)	73
Ecuación 4. Síntesis del complejo [Cu(L1)N-XantPhos]PF₆ (C2)	78
Ecuación 5. Síntesis del complejo [Cu₂(L1)(DPPM)₂](PF₆)₂ (C3)	82
Ecuación 6. Síntesis del complejo [Cu(L2)PPh₃] (C4)	87
Ecuación 7. Síntesis del complejo [Cu₂(L2)(PPh₃)₂]PF₆ (C5)	92
Ecuación 8. Síntesis del complejo [Cu(L2)POP]PF₆ (C6)	98
Ecuación 9. Síntesis del complejo [Cu(L3)XantPhos]PF₆ (C7)	104
Ecuación 10. Síntesis del complejo [Cu(L3)N-XantPhos]PF₆ (C8)	108
Ecuación 11. Síntesis del complejo [Cu(L3)DPPP]PF₆ (C9)	113
Ecuación 12. Síntesis del complejo [Cu₂(L3)₂DPPM](PF₆)₂ (C10)	117
Ecuación 13. Síntesis del complejo [Cu(L3)(PPh₃)₂]PF₆ (C11)	122
Ecuación 14. Síntesis del complejo [Cu(L3)POP]PF₆ (C12)	126

ABREVIATURAS

Sigla	Definición
LEC	Celdas electroquímicas emisoras de luz
OLED	Diodos orgánicos emisores de luz
DSSC	Celdas solares sensibilizadas por colorante
HOMO	Orbital molecular más alto ocupado
LUMO	Orbital molecular más bajo desocupado
DFT	Teoría funcionales de la densidad
TD-DFT	Teoría funcionales de la densidad dependiente del tiempo
f	Fuerza de oscilador
TCML	Trasferencia de carga metal-ligando
UV-Vis	Ultravioleta visible
IR	Infrarrojo
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
TGA	Termogravimetría
DRX	Difracción de rayos X
RMN ¹H	Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno
RMN ³¹P	Resonancia Magnética Nuclear de Fósforo
PPh₃	trifenilfosfina
POP	bis[2-(difenilfosfino)fenil]éter
XantPhos	4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilxanteno
N-XantPhos	4,6-bis(difenilfosfino)fenoxazina
DPPM	bis(difenilfosfina)metano
L1	cis-(±)-2,4,5-tri(2-piridil)imidazolina
L2	2,4,5-tri(2-piridil)imidazol
L3	5,6-difenil-3-(piridin-2-il)-1,2,4-triazina
fc	Ferroceno
IEF-PCM	Modelo Continuo Polarizable del Formalismo de Ecuación Integral
E_{pa}	Potenciales de pico anódico
E_{pc}	Potenciales de pico catódico
V	Potencial eléctrico
I	Corriente eléctrica
Voc	Potencial de circuito abierto
Jsc	Corriente de cortocircuito
FF	Factor de llenado
η	Eficiencia de conversión de potencia

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades

La química es una de las ciencias más importantes, debido que, al estudiar la estructura, transformación y composición de la materia, ésta se relaciona con una extensa variedad de campos de investigación [1]. Por ejemplo, en la ciencia e ingeniería materiales para la elaboración de nuevos materiales u optimización de metodologías de su fabricación, es utilizada la síntesis química, para rediseñar la estructura y composición de los materiales, con la finalidad de resolver algún problema [2].

Hoy en día, la relación costo-beneficio es una de las principales razones en la investigación de nuevos materiales, reduciendo el tiempo, material o energía [2]. El consumo de energía se considera el factor principal de la generación de gases tipo invernadero, hoy en día se buscan alternativas para generar energía eléctrica más limpia, como: solar, eólica e hidráulica, o la reducción de ésta con dispositivos ahorradores, ya sea en iluminación u operación mecánica [3].

Los complejos de Cu(I) podrían resolver en gran parte dicho problema, debido a sus propiedades fotofísicas lo que permite ser utilizados en dispositivos, como: celdas electroquímicas emisoras de luz (**LEC**) y diodos orgánicos emisores de luz (**OLED**) que ahorran energía en iluminación en comparación a otras fuentes tradicionales de luz blanca [4], por otra parte, las celdas solares sensibilizadas por colorante (**DSSC**) podrían generar energía eléctrica renovable y de menor costo. Por lo anterior, es cada vez más viable la síntesis de nuevos complejos de Cu(I), ya que es estos pueden ser mejorados variando la composición y estructura de dichos compuestos [5].

Por lo anterior, se han realizado diversas modificaciones en la fabricación de las **DSSC** para el incremento de su eficiencia y la optimización de sus componentes conformados por un semiconductor, un ánodo, un cátodo, un electrolito y un colorante o sensibilizador [6]. Los colorantes se pueden clasificar en orgánicos e inorgánicos Los inorgánicos principalmente se conocen como entidades de coordinación o complejos, por sus propiedades fotofísicas, como por ejemplo los complejos Ru(II), que a pesar de sus excelentes propiedades fotofísicas se

caracterizan por ser tóxicos y de alto costo por su escasez. Por otra parte tenemos los complejos de Cu(I), una alternativa más barata y ecológica, que adquieren propiedades similares al modificar la parte orgánica denominada ligando, utilizando principalmente los del tipo polipiridínico y fosfina [7,8].

Algunas de las características de los complejos de Cu(I) es el número de coordinación de 2, 3 y 4, o forma cadenas infinitas, con predominancia a geometría tetraédrica o trigonal piramidal ambas con distorsión, que posee el número coordinación de 4 [1,9,10]. Estos suelen presentar colores rojo, amarillo o naranja debido a sus transiciones electrónicas [11], que promueve electrones del orbital molecular más alto ocupado (**HOMO**) del metal hacia el orbital molecular más bajo desocupado (**LUMO**) del ligando, generando una transferencia de carga metal-ligando (**TCML**), propiedad atribuida a su configuración d_{10} (orbitales totalmente ocupados) la cual inhibe la relajación no radiativa de la **TCML** a través de los estados excitados centrados en el átomo de Cu(I) [12–15].

Una de las principales características para mejorar el funcionamiento de las **DSSC** y los dispositivos emisores de luz utilizando complejos de Cu(I), son ligandos con los cuales este se encuentra coordinado [16–19]. En el caso de las **DSSC** para mejorar la eficiencia de la celda son los grupo de anclaje como: ácidos carboxílicos y ácidos cianoacrílico, sin embargo, en los últimos años se incluyen piridinas, ácido fosfónico, tetracianato, ácido borbónico, ácido sulfúrico, entre otros compuestos [20]. Por otra parte, en los dispositivos emisores de luz se busca mejorar la emisión de dichos compuestos utilizando ligandos que aumenten las interacciones intermoleculares de tipo π [21], utilizándose principalmente ligandos del tipo piridínico y del tipo fosfina.

Para la formación de nuevos complejos utilizando los ligandos del tipo polipiridínico y fosfina, es posible obtener complejos heterolépticos del tipo $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{P}^{\wedge}\text{P})]^+$, con la finalidad de formar quelatos que aumenten sus propiedades fotofísicas, aprovechando las fosfinas las cuales dan estabilidad a los complejos de Cu(I) en “el ambiente” sin necesidad de atmósfera controlada [22,23].

Por otra parte, los estudios teóricos de los compuesto químicos ha tomado gran relevancia en los últimos años [24,25], esto se debe al gran éxito en la obtención de nueva información que explica y complementan los estudios experimentales, lo que permite una mejor explicación de sus propiedades [24,25]. En este tipo de estudios se toma la densidad electrónica u orbitales atómicos como partida, utilizando métodos computacionales, como la teoría funcionales de la densidad (**DFT**), una de las más utilizadas por su bajo costo computacional alternativa a la ecuación de Schrödinger [24]. Para el uso de esta teoría en los complejos de Cu(I) es necesario analizarlos con un conjunto base el cual se encargue de delimitar el espacio a estudiar en el compuesto como **6-31g(d)** o **DZVP** [26–28], además de un funcional el cual se encargue de realizar dicho análisis como B3LYP o **M06** [24,29]. Con el estudio teórico realizado se permite un análisis de los espectros de caracterización más profundo, por la obtención del estado mínimo de energía, transiciones electrónicas, geometría, entre otras propiedades [24,30].

El relacionar los estudios experimentales y teóricos, como transiciones electrónicas **HOMO** y **LUMO** con ultravioleta visible (**UV-Vis**) se determinan las transiciones que ocurren dentro del espectro, como el comparar el espectro de infrarrojo (**IR**) experimental y teórico permite determinar con mayor precisión la asignación de las bandas y el tipo de vibración, además el análisis de su superficie Hirshfeld permite comprender las interacciones intermoleculares de los compuestos [31,32].

1.2 Antecedentes y estado del arte

F. J. Malzner y colaboradores [33] presentaron el primer ejemplo de celdas solares sensibilizadas por colorante (**DSSC**) con un sensibilizador a base de Cu(I) en combinación de un colorante orgánico. El complejo heteroléptico $[\text{Cu(I)(La)(Lb)}]^+$ (**1**) (La= ligando de anclaje ((6,60-dimetil-[2,20-bipiridina]-4,40-diil)bis(4,1-fenileno)))bis(ácido fosfónico) y Lb= ligando auxiliar 2-(6-metilpiridin-2-il)tiazol)) se combinó con el colorante comercial SQ2 (**Figura 1**), logrando la mayor eficiencia de fotoconversión reportada para una **DSSC** a base de Cu (65.6% con respecto al **N719** establecido al 100%) [33].

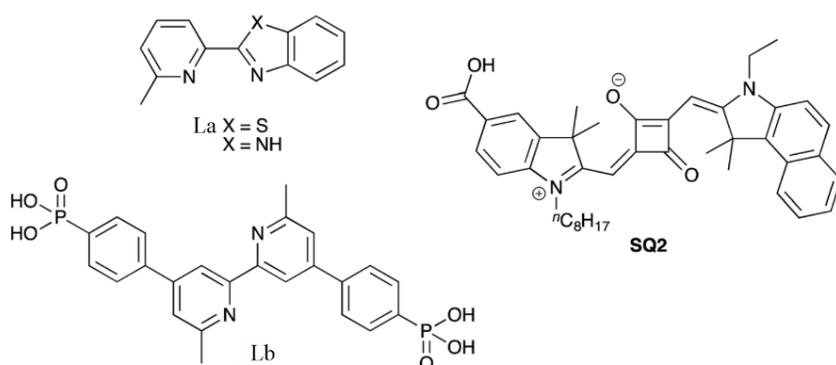


Figura 1. Estructura de los ligandos utilizados en el complejo de Cu(I) y el colorante comercial SQ2.

En otro estudio, A. Báez-Castro y colaboradores [34] caracterizaron por espectroscopía de **IR**, Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno (**RMN ^1H**), masas, voltamperometría cíclica, Difracción de rayos X (**DRX**) de monocristal y análisis térmico de dos nuevos complejos heterolépticos de Cu(I) con fórmula: $[\text{Cu(I)}(\text{LA}(\text{PPh}_3)_2)\text{PF}_6 \cdot 0.75\text{CHCl}_3$ (**2**) y $[\text{Cu(I)}(\text{LB})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6 \cdot 2.5\text{CHCl}_3$ (**3**) (**Figura 2**) (donde: **PPh₃**= trifenilfosfina, LA= *cis*-(±)-2-(2,5-di(piridin-2-ilo))-4,5-dihidro-1H-imidazol-4-il)piridina y LB= 2,4,6-tris(2-piridil)triazina). Ambos complejos muestran propiedades fotofísicas interesantes por **UV-Vis** y espectroscopía de fluorescencia. Además, por **TD-DFT** utilizando el funcional **M06** híbrido-META-GGA y los conjuntos base **DZVP** y **6-31g(d)** obtuvieron los orbitales moleculares de frontera y los espectros teóricos de **IR** y **UV-Vis**. Finalmente, evaluaron su desempeño como co-sensibilizador en **DSSC** [34].

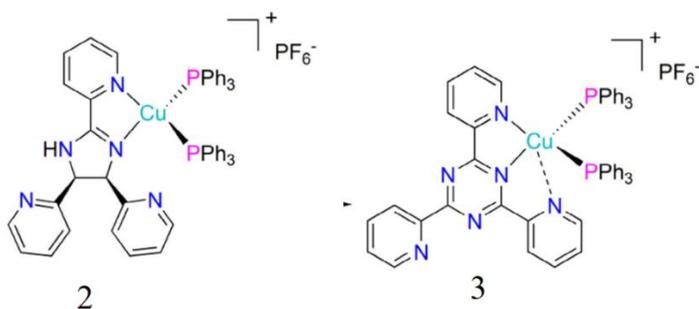


Figura 2. Estructura molecular de los complejos 2 y 3.

Realizaron el análisis del par redox $[\text{Cu}(6,60\text{-dimetil-}2,20\text{-bipiridina})_2]^{2+/1+}$ (**4-5**), por J. Li y colaboradores [35] determinando que estos complejos poseen una geometría tetragonal distorsionada cuando este se encuentra como Cu(I) y una geometría tetraédrica distorsionada para Cu(II), desarrollándose como mediadores **redox** en celdas solares sensibilizadas por

colorante (**DSSC**). La energía de pérdida para la regeneración del tinte se redujo con una fuerza motriz muy baja pero suficiente de solo 0.11 eV. Por lo tanto, lograron un claro aumento en el voltaje de circuito abierto con una notable eficiencia de conversión de energía del 10.3% a 100 mW cm² [35].

S. Keller y colaboradores sintetizaron y analizaron complejos heterolépticos [Cu(P[^]P)(N[^]N)][PF₆], donde N[^]N es una 2,2'-bipiridina (bpy) alo-sustituida y P[^]P son las fosfinas bis(2(difenilfosfino)fenilo)eter (**POP**) y 4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilxanteno (**XantPhos**). Obteniendo las estructuras de [Cu(POP)(6,6'-Cl₂bpy)][PF₆] (**6**), [Cu(XantPhos)(6,6'-Cl₂bpy)][PF₆]·CH₂Cl₂ (**7**), [Cu(POP)(6-Brbpy)][PF₆] (**8**) y [Cu(XantPhos)(6-Brbpy)][PF₆]·0.7Et₂O (**9**) por **DRX** de monocristal. En el estudio de luminiscencia de los complejos de Cu(I) emitieron coloraciones de naranja a rojo en solución y de amarillo a naranja en estado sólido. Con la teoría funcional de la densidad (**DFT**) emplearon el funcional **B3LYP** y los conjuntos base LanL2DZ/6-31G(d), para determinar los orbitales moleculares de frontera. En este trabajo los complejos [Cu(POP)(6,6'-Cl₂bpy)][PF₆] y [Cu(XantPhos)(6,6'-Cl₂bpy)][PF₆] muestran rendimientos cuánticos de fotoluminiscencia de 15 y 17%, respectivamente, en estado sólido, así mismo estos compuesto se probaron en celdas electroquímicas emisoras de luz (**LEC**) [36].

Se reporto una serie de complejos [Cu(P[^]P)(N[^]N)][PF₆] con P[^]P= **POP** o **XantPhos** y N[^]N = 6-metoxi-2,20-bipiridina (MeObpy), 6-etoxi-2,20-bipiridina (EtObpy), 6-fenilox-2,20-bipiridina (PhObpy), 6-metiltio-2,20-bipiridina (MeSbpy), 6-etiltio-2,20-bipiridina (EtSbpy) y 6-feniltio-2,20-bipiridina (PhSbpy) (**10-21**) por M. Alkan-Zambada y colaboradores [37]. Las estructuras cristalinas de los doce compuestos han sido determinadas con una geometría tetraédrica distorsionada. Los compuestos se han caracterizado en solución mediante espectroscopía de **RMN**. En el estudio se describieron sus propiedades fotofísicas y electroquímicas, con emisión en las muestras sólidas en amarillo. Todos los compuestos han sido probados en **LEC**. Los **LEC** brillantes y estables se obtienen con complejos que contienen ligandos sustituidos por alquoxia o feniloxia, lo que hace que esta familia de compuestos sea muy relevante para el futuro desarrollo de dispositivos electroluminiscentes a base de Cu [37].

En otro estudio S. Keller y colaboradores [38] reportaron 11 complejos con la fórmula $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{PF}_6]$, donde $\text{P}^{\wedge}\text{P} = \text{POP}$ o XantPhos y $\text{N}^{\wedge}\text{N} = 2,2'$ -bipiridinas CF_3 -sustituidas por $(6,6'-(\text{CF}_3)_2\text{bpy}$, $6\text{-CF}_3\text{bpy}$, $5,5'-(\text{CF}_3)_2\text{bpy}$, $4,4'-(\text{CF}_3)_2\text{bpy}$, $6,6'\text{-Me}_2\text{-}4,4'-(\text{CF}_3)_2\text{bpy}$) (**22-32**), se observaron los efectos de la sustitución de CF_3 sobre las estructuras y las propiedades electroquímicas y fotofísicas. Se realizó el estudio de los orbitales moleculares por **TD-DFT** utilizando el funcional B3LYP y los conjuntos base **6-31G****, LANL2DZ y SVP/def2-TZVP. En el estudio se analizó el gap de energía **HOMO-LUMO** y como este se afecta por los ligandos (**Figura 3**). En solución, los compuestos son emisores débiles de color amarillo a rojo. Las propiedades de emisión dependen del patrón de sustitución, lo cual no es posible explicar con simples argumentos electrónicos. Los complejos fueron probados en **LEC** emitiendo una electroluminiscencia amarilla [38].

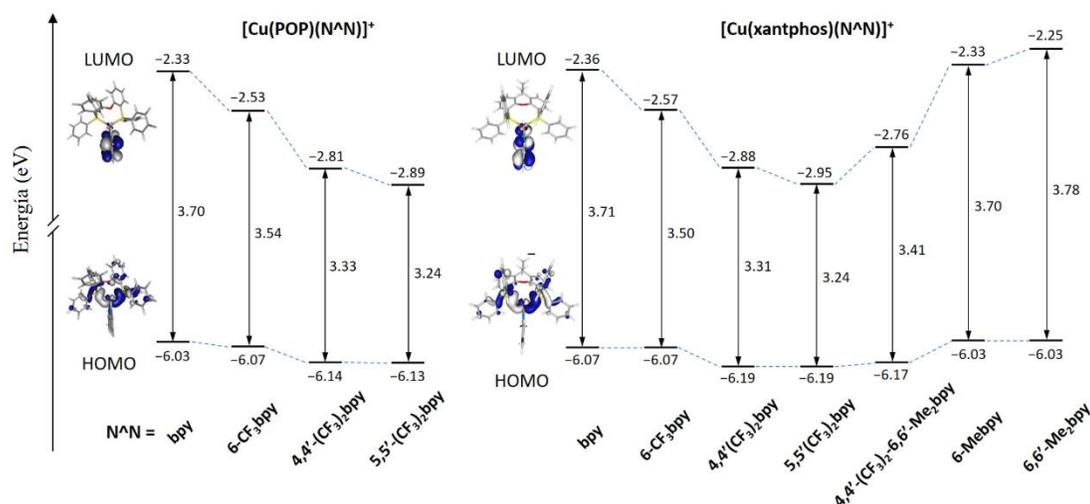


Figura 3. Valor del GAP de energía de los complejos **22-32**.

En esta investigación M.-A. Schmid [39] prepararon una serie de cuatro nuevos complejos de Cu(I) (**33-36**) (**Figura 4**) heterolépticos del tipo $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$ (con $\text{P}^{\wedge}\text{P} = \text{XantPhos}$ y $\text{N}^{\wedge}\text{N} =$ diferentes ligandos tipo diimina). Como característica esencial, estos fotosensibilizadores de Cu contienen un resto imidazol en la columna vertebral del ligando diimina, lo que aumenta el sistema aromático π en comparación con los ligandos de tipo fenantrolina. Además, se usó 2-(4bromofenil)-1-fenil-1H-imidazo-[4,5-f][1,10]fenantrolina como punto de partida y plataforma modular para ligandos de diimina extendidos gradualmente. Posteriormente, se analizó por espectroscopía de Resonancia Magnética

Nuclear (**RMN**), espectrometría de masas, análisis **DRX** de monocristal, voltamperometría cíclica, ultravioleta visible (**UV-Vis**) y espectroscopía de emisión para investigar las propiedades estructurales, electroquímicas y fotofísicas de estos compuestos. Estos compuestos mostraron una emisión brillante en estado sólido [39].

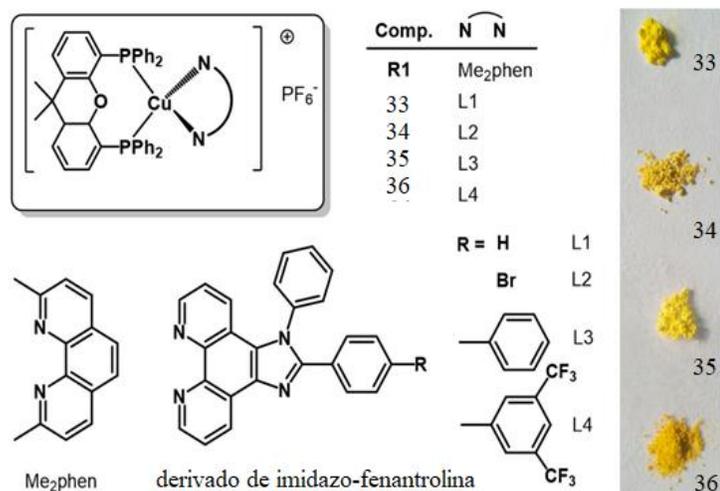


Figura 4. Composición de los complejos 33-36.

En la siguiente investigación L. Zhang y colaboradores [40] diseñaron una serie de seis complejos de $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ (**36-41**) (**Figura 5**) con diferentes valores de borde óptico y colores de emisión de azul a rojo, donde $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ y PPh_3 denotaron un ligando de diamina y trifenilfosfina, respectivamente. Se seleccionaron seis ligandos $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ con diversas cadenas de conjugación (cadena π corta, cadena π modesta y cadena π larga). Se realizó una comparación sistemática entre estos complejos de Cu(I), de modo que se discutió tentativamente la correlación entre la estructura $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ y el rendimiento fotofísico $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{PPh}_3)_2]$. Su estructura de monocristal se encontró consistente con las de la literatura, formando una típica geometría de coordinación tetraédrica. El análisis detallado de los parámetros fotofísicos sugirió que el borde de absorción del complejo $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ estaba controlado por la longitud de conjugación en el ligando de diamina. Un borde de absorción amplio necesitaba una cadena de conjugación corta en ligando de diamina. Se encontró una tendencia similar para sus espectros de emisión. Además, una larga cadena de conjugación en el ligando de diamina amplió los espectros de emisión [40].

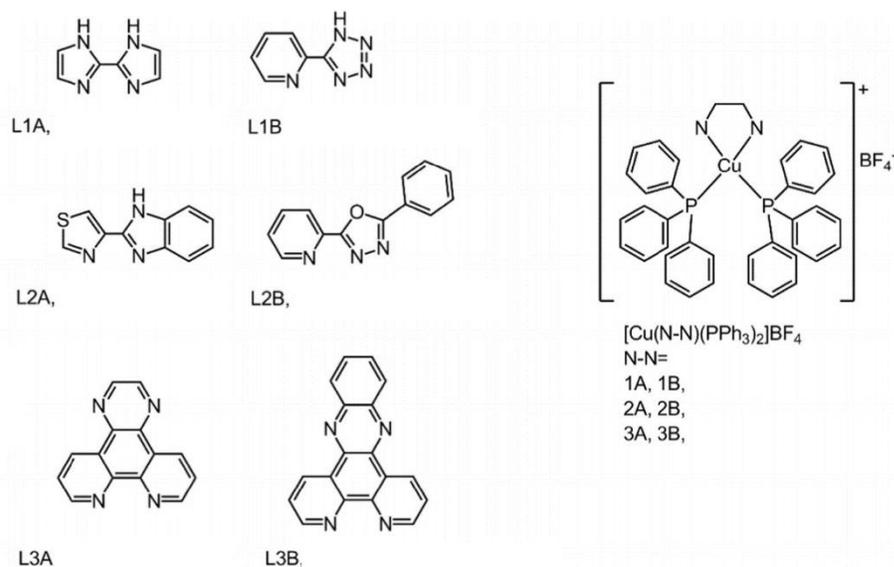


Figura 5. Composición estructural de los complejos **36-41**.

Una serie de complejos de Cu(I) fueron sintetizados por M. Gernert y colaboradores [41] utilizando el ligando cíclico (amino)(aril)carbeno (CAArC) con diferentes geometrías, las cuales modifican sus propiedades estructurales, electrónicas y fotofísicas. Los complejos analizados fueron los siguientes: $[Cu(Br)^{(Dipp)CAArC}]$ (**42**), $[Cu(Cbz)^{(Dipp)CAArC}]$ (**43**), $[Cu(acac)^{(Dipp)CAArC}]$ (**44**), $[Cu(Ph_2acac)^{(Dipp)CAArC}]$ (**45**), $[Cu(Cp)^{(Dipp)CAArC}]$ (**46**), $[Cu(Cp^*)^{(Dipp)CAArC}]$ (**47**) con rendimientos del 41-71% (**Figura 6**). Los complejos se caracterizaron por Resonancia Magnética Nuclear (**RMN**), análisis elemental, Difracción de Rayos X de monocristal y voltamperometría cíclica. Se realizó el estudio de las propiedades fotofísicas con la técnica de ultravioleta visible con una fuerte absorción entre 250-325 nm y por luminiscencia de sólidos y líquidos en la obtención de su emisión y excitación. Los complejos anteriormente mencionados se estudiaron por cálculos computacionales con la teoría de funcionales de la densidad (**DFT**) para obtener la estructura de mínima energía, mientras que para el estado excitado en singulete se utilizó al teoría funcionales de la densidad dependiente del tiempo (**TD-DFT**) [41].

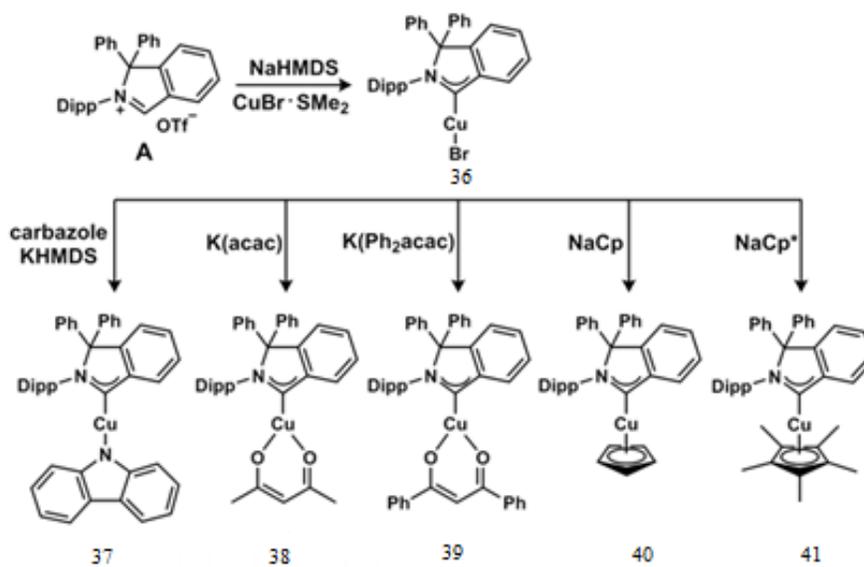


Figura 6. Síntesis de los complejos **42-47**.

En otra investigación K. Kannankutty y colaboradores [42] reportaron el análisis de los pares **redox** de complejos de Cu(I)/(II) en celdas solares sensibilizadas con colorante (**DSSC**), estos son de particular interés debido a su baja energía de reorganización entre Cu(I) y Cu(II), que minimiza la pérdida potencial durante la regeneración del sensibilizador. Sin embargo, se informa que los pares redox basados en Cu(I)/(II) se coordinan con 4-terc-butilpiridina (TBP), que es un aditivo estándar en el electrolito, y se cree que esto explica la poca durabilidad de una **DSSC** basada en Cu(I)/(II). A pesar de que la coordinación de TBP en los complejos de Cu(I)/(II) está confirmada en la literatura, su mecanismo detallado aún no se ha probado directamente. Además, nunca se ha informado cómo la coordinación TBP con los complejos de Cu(I)/(II) afecta la estabilidad del dispositivo. En este estudio se eligió el complejo bis(2,9-dimetil-1,10-fenantrolina)Cu(I)/(II) ([Cu(dmp)₂^{2+/+}]) (**48-49**) como par redox de modelado para investigar su interacción con TBP. Se encontró que [Cu(dmp)₂⁺] es resistente a la coordinación con TBP pero podría formar tres nuevos compuestos coordinados a TBP, como se muestra en los espectros de ultravioleta, así como un cambio en la coloración al estar en interacción con el TBP (**Figura 7**) [42].

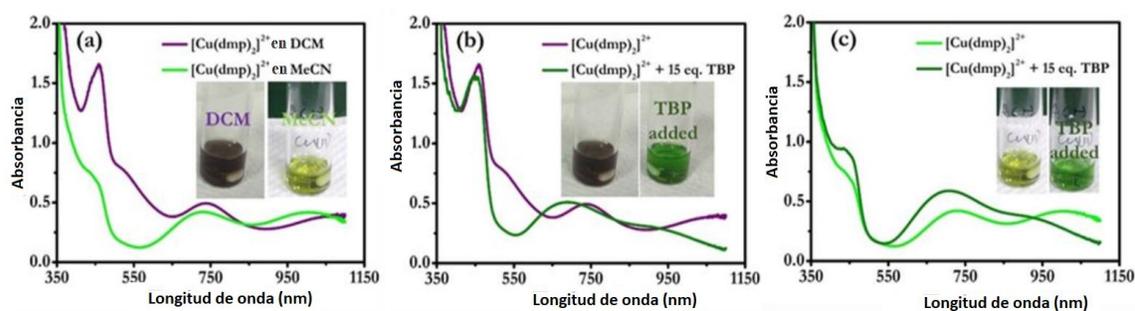


Figura 7. (a) Espectros de absorción de 3.2 mM $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^{2+}$ en soluciones DCM y MeCN; (b) y (c) espectros de absorción de 3.2 mM $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^{2+}$ en presencia de 15 equivalente de TBP en soluciones DCM y MeCN, respectivamente.

En la siguiente publicación de T.-H. Huang y colaboradores [43] sintetizaron y caracterizaron los complejos $[\text{Cu}(\text{dp}0\text{pb})(\text{bbim})]\text{BF}_4$ (**50**), $[\text{Cu}(\text{DPEphos})(\text{bbim})]\text{BF}_4$ (**51**) y $[\text{Cu}(\text{Xantphos})(\text{bbim})]\text{BF}_4$ (**52**) (dppb= 1,2bis(difenilfosfino)benzeno, DPEfos= bis(2-difenilfosfino)éter, **XantPhos**= 9,9-dimetilbis(difenilfosfino)xantenos, bbim= bisbencimidazol) por IR, RMN ^1H , RMN ^{31}P , TGA, DRX de polvos, análisis elemental y DRX de monocristal. En el análisis estructural indica una geometría tetraédrica distorsionada con una coordinación del tipo $[\text{Cu}(\text{N}^2\text{N})(\text{P}^2\text{P})]^+$ (**Figura 8**) mostrando interacciones intermoleculares del tipo π , por otra parte, en el estudio termogravimétrico los complejos presentaron estabilidad térmica de 310-320 °C (**Figura 9**). Los cálculos teóricos por DFT demostraron que la brecha de energía HOMO→LUMO y las cargas atómicas de Mülliken aumentan o acortan de acuerdo con el cambio de las longitudes y ángulos de enlace. En estos complejos, la vida útil máxima fosforescente y el rendimiento cuántico son de hasta 309 μs y el 23% a 300 K, respectivamente. Además, para estimar la aplicación potencial de complejos de Cu(I) para LED, se han fabricado LED monocromáticos y blancos, respectivamente, que muestran una electroluminiscencia razonable con una eficiencia cuántica externa máxima de 3.95% y 5.31% [43].

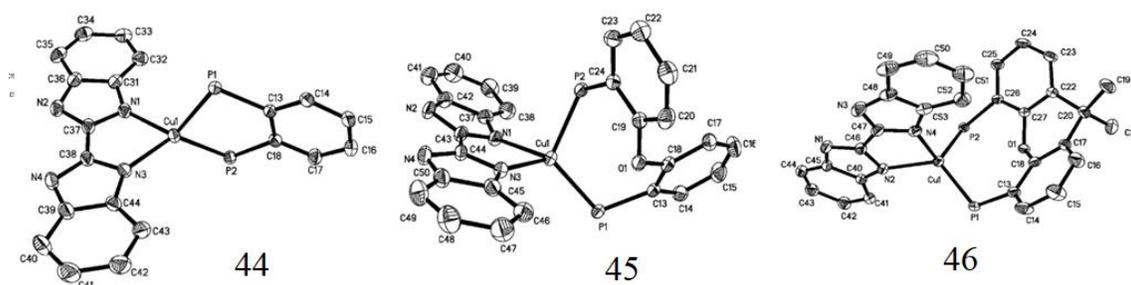


Figura 8. Estructura de DRX de monocristal de los complejos 50-52.

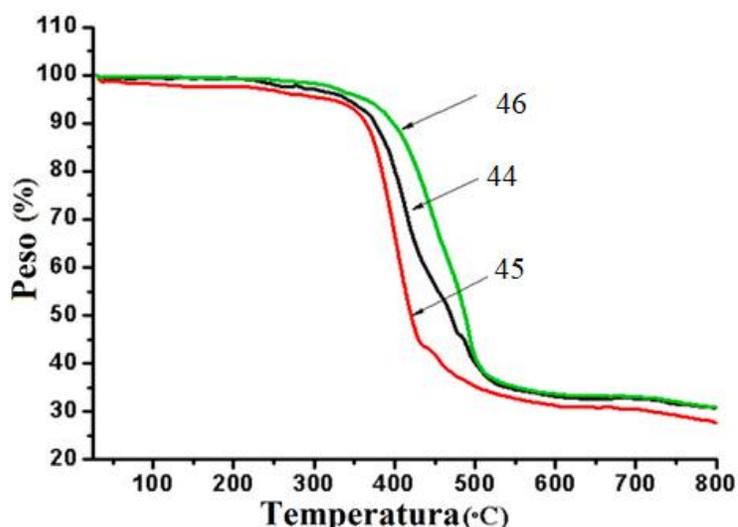


Figura 9. Termograma de los complejos 50-52.

En otro estudio C. Müller y colaboradores [14] analizaron el impacto de la estructura electrónica de una serie de ligandos 4H-imidazolato en tres complejos de Cu(I) (**53-55**) heterolépticos neutros (**Figura 10**). La notable absorción amplia y fuerte dependiente del ligando en el rango visible del espectro electromagnético hace que los complejos estudiados sean fotosensibilizadores prometedores para aplicaciones fotocatalíticas. La estructura electrónica de los complejos de Cu(I) y los análisis mediante **UV-Vis**, **RMN** y **RAMAN**, con el apoyo de cálculos teóricos con la teoría de funcionales de la densidad dependiente del tiempo (**TD-DFT**). Las bandas de absorción visibles provienen de una superposición de transferencia de carga de metal-ligando (**TCML**) y $\pi-\pi^*$ brillante, así como estados de **TCML** de absorción débil [14].

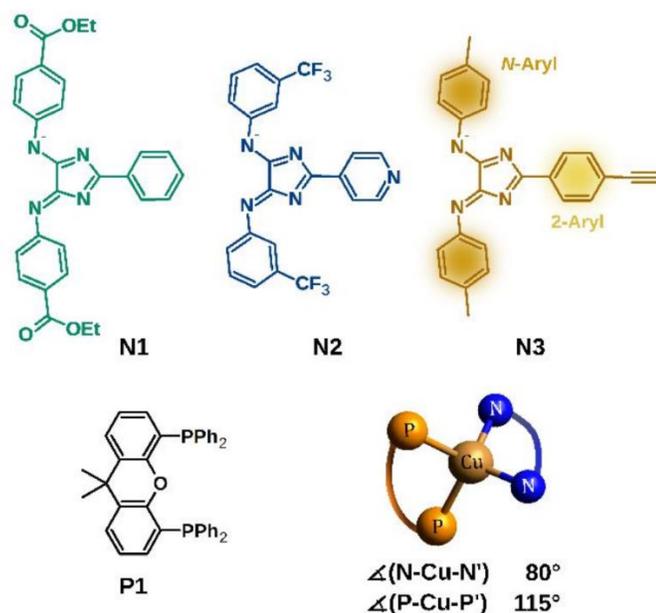


Figura 10. Estructura de los complejos **53-55** analizados con los ligandos de 4H-imidazolato.

En la siguiente investigación de L. Pathaw y colaboradores [44], una serie complejos de Cu(I) $[\text{Cu}(\text{L})(\text{PPh}_3)_2]\text{NO}_3$ (**56-58**) con los siguientes ligandos bidentados 2-piridin-2-il-quinolina (L1), 4-fenil-2-piridin-2-il-quinolina (L2), 2-piridin-2-il-quinoxalina (L3), 6,7-dimetil-2-(piridin-2-il)quinoxalina (L4) y 4-fenil-2-piridin-2-il-quinazolina (L5) han sido sintetizados y caracterizados por análisis elemental, absorción **UV-Vis**, luminiscencia, espectroscopías **IR**, **RMN ^1H** , ^{13}C y ^{31}P y método redox (**Figura 11**). De estos complejos, $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{PPh}_3)_2]\text{NO}_3$ (**56**), $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)_2]\text{NO}_3$ (**57**) y $[\text{Cu}(\text{L4})(\text{PPh}_3)_2]\text{NO}_3$ (**58**) se caracterizaron estructuralmente por análisis de **DRX** de monocristal. Mostraron geometrías de coordinación tetraédrica distorsionadas alrededor del centro de Cu(I) con valores de τ_4 de 0.77 a 0.86. En estado sólido, todos estos complejos han exhibido emisiones en el rango de 450 a 750 nm y tiempos de vida en estado excitado entre 1.9 y 8.9 μs . Sin embargo, se encontró que todos los complejos eran emisores débiles en solución debido al reordenamiento estructural del estado excitado. Además, los cálculos de la teoría de funcionales de la densidad dependiente del tiempo (**TD-DFT**) mostraron que las transferencias de carga se deben principalmente a la contribución de los orbitales **HOMO-2**→**LUMO**, **HOMO-1**→**LUMO** y **HOMO**→**LUMO** [44].

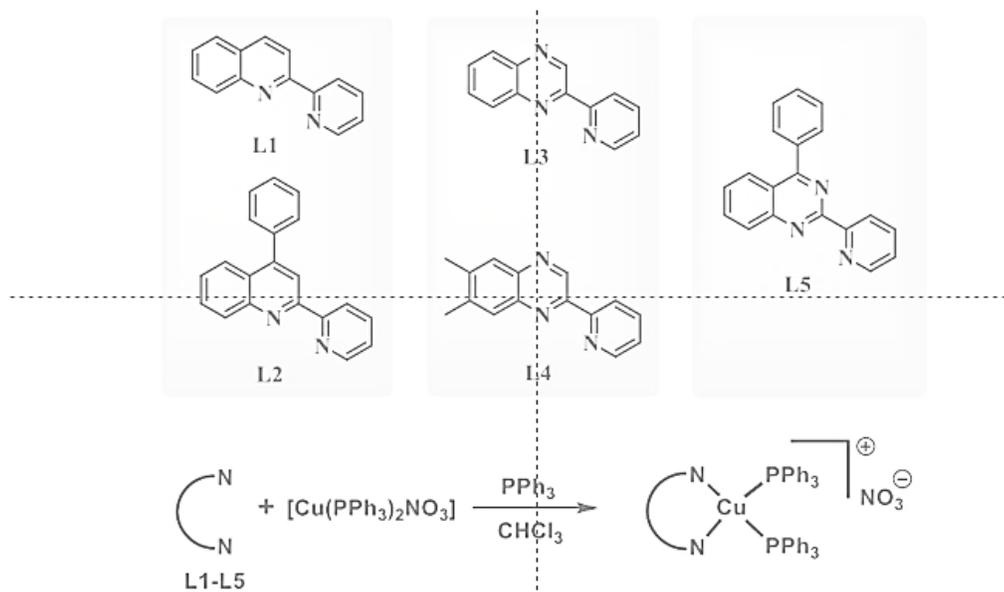


Figura 11. Ruta de síntesis de los complejos **56-58** con los ligandos utilizados.

Para el desarrollo de celdas solares sensibilizadas por colorantes (**DSSCs**) de bajo costo y eficientes, diseñaron T. Inomata y colaboradores [45] los complejos heterolépticos de Cu(I) **59**, **60** y **61** (**Figura 12**) utilizando ligandos asimétricos, con las ventajas de los complejos de tipo heterolépticos, compensando los retos de síntesis [45].

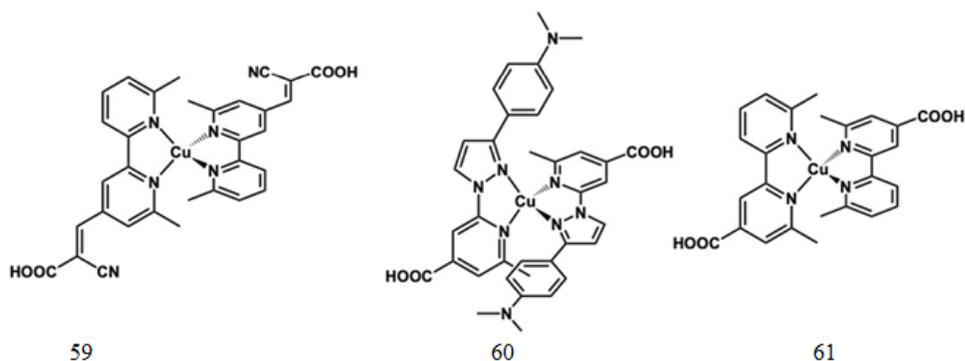


Figura 12. Composición de los complejos **59**, **60** y **61**.

Los tres complejos de Cu(I) se caracterizaron mediante análisis elemental, espectroscopía de absorción **UV-Vis** (**Tabla 16**) y mediciones electroquímicas. Se evaluaron los espectros de absorción y energías de los orbitales moleculares por la **TD-DFT** (**Tabla 1**). Las eficiencias de conversión fueron relativamente bajas (0.17, 0.64 y 2.66%, respectivamente) [45].

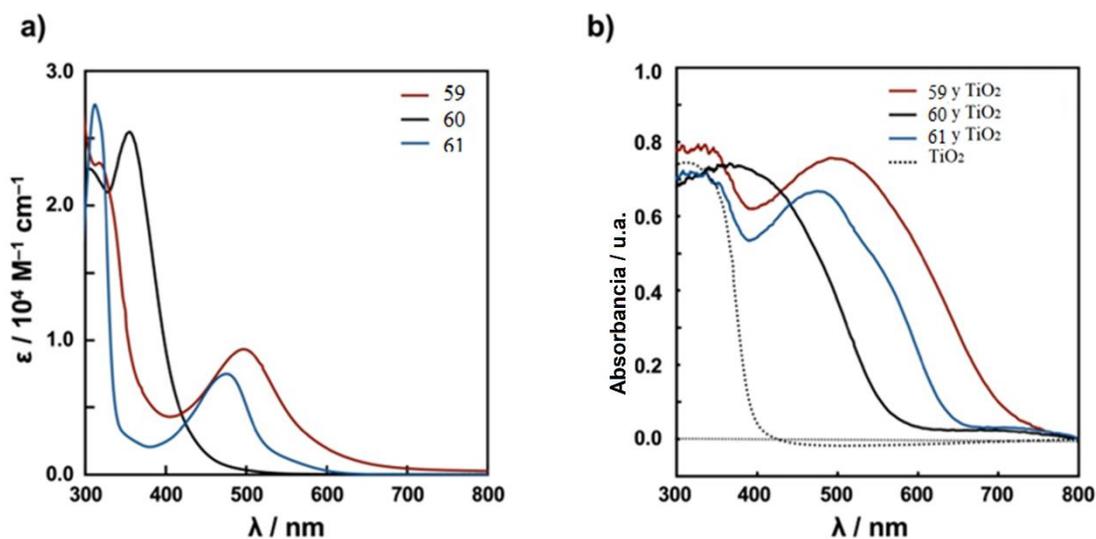


Figura 13. Espectros de UV-Vis de los complejos 59-61 (a) y combinado con TiO_2 (b).

Tabla 1. Datos obtenidos por TD-DFT.

Funcional	Colorante	$\lambda_{\text{calc.}}$ nm	f	Asignación	Caracter
B3LYP	59	665	0.37	HOMO-1 → LUMO (44%) HOMO → LUMO+1 (41%)	MLCT
	60	469	0.23	HOMO-2 → LUMO (44%) HOMO-3 → LUMO+1 (35%)	MLCT π - π^*
	61	543	0.26	HOMO → LUMO (50%) HOMO-1 → LUMO+1 (49%)	MLCT
CAM-B3LYP	59	471	0.43	HOMO → LUMO (23%) HOMO-1 → LUMO (22%) HOMO-1 → LUMO+1 (21%) HOMO → LUMO+1 (17%)	MLCT
	60	334	0.79	HOMO-1 → LUMO+1 (22%) HOMO-2 → LUMO (20%) HOMO → LUMO (15%) HOMO-3 → LUMO+1 (14%)	MLCT π - π^*
	61	431	0.27	HOMO → LUMO (47%) HOMO-1 → LUMO+1 (47%)	MLCT

En el trabajo siguiente de J. M. Busch y colaboradores [46] investigaron la influencia de los sustituyentes y las modificaciones en la fracción de fosfina del ligando puente de N-P en 18 complejos dinucleares de Cu(I). Desarrollaron la síntesis de diferentes de complejos dinucleares de Cu(I) basados en la 2-(bis(4-metilfenil)fosfina)-4 metilpiridina triplemente

metilada, y complejos con 2-(bis(4-fluorofenil)fosfino)piridina, con átomos de flúor que retiran electrones, además de muchas otras variaciones de los ligandos (**Figura 14**) [46].

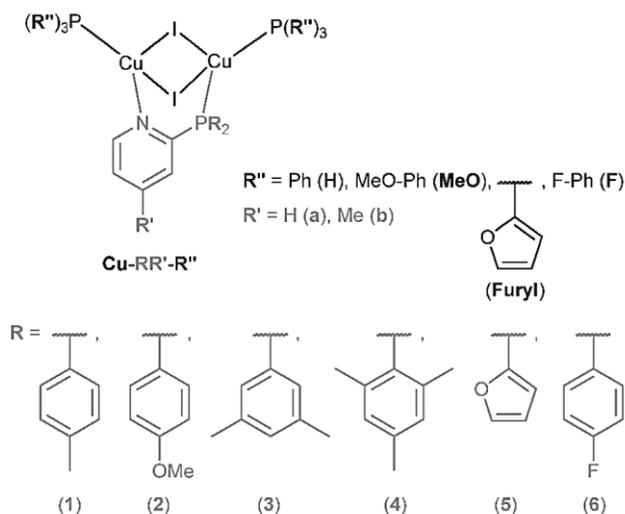


Figura 14. Composición de los complejos **62-78**.

Los complejos de Cu se confirmaron mediante análisis de **DRX** de monocristal. Además de estudios con la **TD-DFT** (B3LYP/6-31G(d,p)+SBKJC-VDZ ECP) (**Tabla 2**) y la medición de las propiedades fotofísicas (**Figura 15**), la mayoría de los complejos de Cu(I) fosfinomodificados se probaron en diodos orgánicos emisores de luz (**OLED**) procesados en solución con diferentes variaciones de heteroestructura. Los complejos se analizaron en **OLEDs** [46].

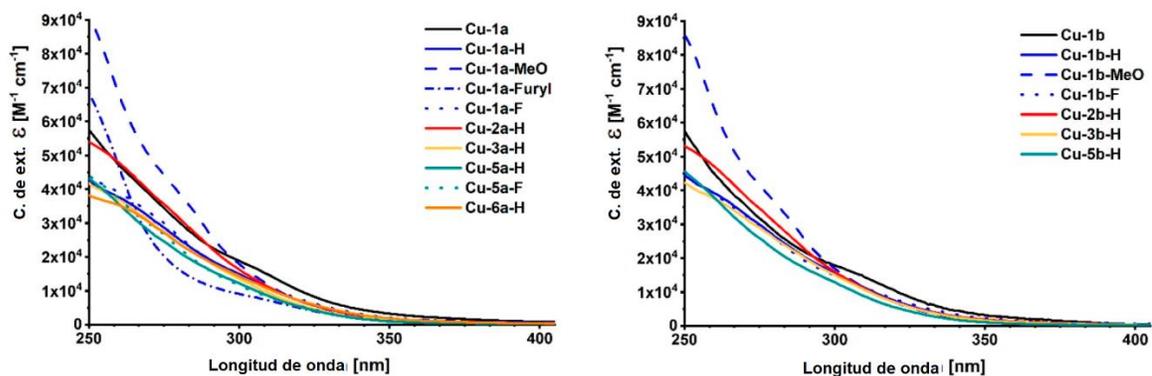


Figura 15. Espectros de UV-Vis de los complejos **62-78**.

Tabla 2. Análisis de los Gaps obtenidos por **TD-DFT** de **62-78**.

Complejos	HOMO [eV]	LUMO [eV]	ΔE [eV]
Cu-1a	-4.49	-1.49	2.99
Cu-1a-H	-4.51	-1.49	3.02
Cu-1b-H	-4.47	-1.41	3.06
Cu-1a-MeO	-4.29	-1.35	2.94
Cu-1b-MeO	-4.30	-1.25	3.05
Cu-1a-Furyl	-4.57	-1.43	3.14
Cu-1a-F	-4.79	-1.66	3.13
Cu-2a-H	-4.49	-1.42	3.07
Cu-2b-H	-4.46	-1.35	3.10
Cu-3a-H	-4.51	-1.46	3.05
Cu-3b-H	-4.48	-1.39	3.09
Cu-3b-F	-4.76	-1.57	3.19
Cu-4a-H	-4.52	-1.47	3.05
Cu-4b-H	-4.49	-1.37	3.13
Cu-5a-H	-4.55	-1.44	3.10
Cu-5a-F	-4.87	-1.68	3.18
Cu-5b-H	-4.51	-1.33	3.18
Cu-6a-H	-4.65	-1.65	2.99

En la siguiente investigación de N. Arnosti y colaboradores [47] sintetizaron y caracterizaron los complejos $[\text{Cu}(\text{POP})(\text{biq})][\text{PF}_6]$ (**79**) y $[\text{Cu}(\text{XantPhos})(\text{biq})][\text{PF}_6]$ (**80**) (biq= 1,10-biisoquinolina, **POP**= bis(2-(difenilfosfenil)fenil)éter, y **XantPhos**= (9,9-dimetil-9H-xanteno-4,5-diil)bis(difenilfosfano) (**Figura 16**). Se determinó la estructura monocristalina de **79** y se comparó con la de tres sales de $[\text{Cu}(\text{POP})(\text{bq})]^+$ en las que bq= 2,20-biquinolina, mientras que para **80** no obtuvieron estructura monocristalina por lo que se obtuvo su estructura de mínima energía con **DFT** (B3LYP/6-31G(d)). Se caracterizaron por **RMN**, se analizaron los comportamientos fotofísicos y electroquímicos de los complejos describiendo el efectos del cambio de bq a biq en el complejo **79**. Concluyendo que las cortas distancias $\text{Cu}\cdots\text{O}$ dentro de los cationes $[\text{Cu}(\text{POP})(\text{biq})]^+$ y $[\text{Cu}(\text{XantPhos})(\text{biq})]^+$ pueden contribuir a sus muy bajos rendimientos cuánticos fotoluminiscentes [47].

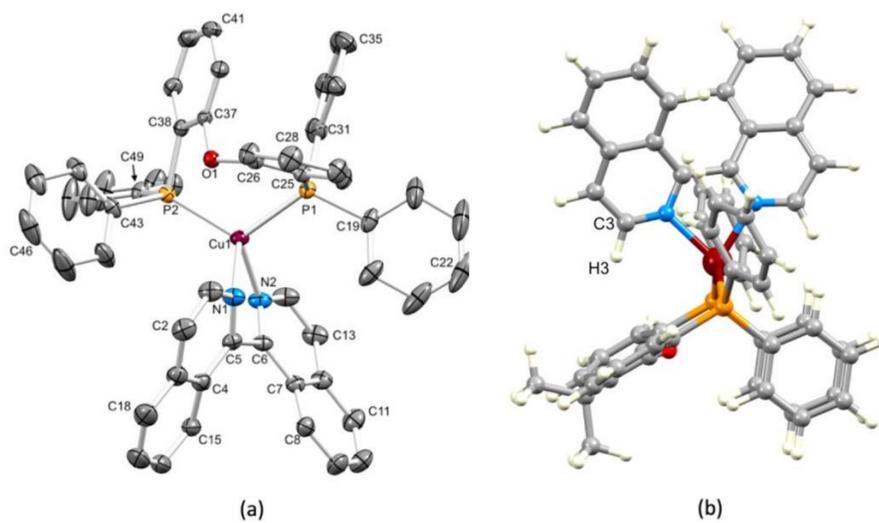


Figura 16. Estructura monocristalina del complejo **79** (a) y estructura de mínima energía con **DFT** del complejo **80**.

2 ASPECTOS TEÓRICOS

2.1 Ciencia e ingeniería de los materiales

En el desarrollo de nuevos materiales y el mejoramiento de ellos, es de importancia la ciencia e ingeniería de materiales, esta ciencia analiza las propiedades en todo tipo de materiales analizando su: microestructura, nanoestructura, composición, síntesis y procesamiento, estructura [2]. Por lo anterior, la ciencia e ingeniería de materiales permite un entendimiento claro del comportamiento de estos y sus posibles aplicaciones en diferentes campos científicos, como: aeroespacial, biomédico, materiales electrónicos, materiales magnéticos, materiales ópticos, materiales inteligentes, estructurales, tecnología energética y ambiental [48].

El desarrollo de materiales que permitan el desarrollo de nuevas tecnologías con un impacto renovable y que no dañe el medio ambiente ha tomado gran relevancia en los últimos años, para disminuir la explotación diaria de los recursos naturales y disminuir la contaminación. Por lo anterior, existe una amplia investigación y desarrollo de nuevas tecnologías para generar energía renovable, como: celdas solares, ventiladores eólicos y turbinas hidráulicas, con el fin de disminuir el consumo de combustibles fósiles [48].

2.2 Química

La química es una ciencia de gran relevancia científica en los nuevos descubrimientos de nuevo materiales, la cual se define como la ciencia que estudia la composición, propiedad y transformación de la materia [1,49]. Esta ciencia estudia principalmente los compuestos o materiales que componen las cosas tangibles en nuestro mundo. Con dicha definición, la investigación en el diseño y modificación de materiales se relaciona ampliamente. Uno de los procedimientos más importantes en la química es la síntesis, la cual se define como la metodología empleada para desarrollar un nuevo material, por medio de este método es posible desarrollar o mejorar materiales al combinarse generando una reacción con ayuda en algunos agentes o factores que modifique dicha metodología [49,50].

La química en los materiales estudia el comportamiento del mundo macroscópico a través del mundo microscópico, y con ello determinar o explicar las propiedades de los materiales (Figura 17) [1,2].

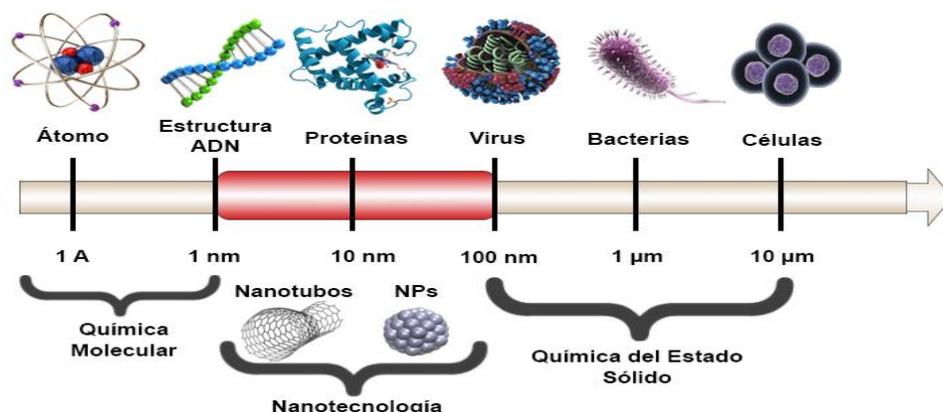


Figura 17. Escalas en el mundo microscópico y la química.

2.2.1 Química inorgánica y de coordinación

Los metales de transición son elementos que se encuentran en la tabla periódica posicionados en las subcapas d y f debido a su configuración electrónica, con un total de 50 elementos (Figura 18), cada uno de los elementos mencionados, posee diversos estados de oxidación y reducción, además de tener propiedades electrónicas, físicas y químicas. Los elementos mencionados anteriormente poseen la capacidad de formar nuevos compuestos como compuestos de coordinación y compuestos organometálicos [1,9,10,51–53].

1 1A	2 2A											13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A		
1 H	2 He											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne		
3 Li	4 Be											11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr		
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe		
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn		
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113	114	115	116	117	118		

Figura 18. Metales de transición en tabla periódica (casillas azules).

La química inorgánica y de coordinación estudia principalmente los metales transición que se encuentran unidos a otra parte orgánica denominada ligandos formando enlaces de coordinación, estos se caracterizan por poseer un estado de oxidación, pueden poseer la presencia de un contraión [11,51–53]. Los complejos se diferencian a otros con las siguientes propiedades como: número de coordinación, que se define como el número de átomos donadores que rodean el centro metálicos, los ligandos ya sean del tipo monodentados, bidentados o polidentados, el número de oxidación del centro metálico y su geometría [1,9,52]. Las propiedades mencionadas se muestra en estudios que se relaciona con sus aplicaciones como: medicina, catálisis, fotovoltaica, dispositivos optoelectrónicos, entre otras [7,10,52,54].

2.2.2 El Cu en compuestos de coordinación

El Cu es un elemento caracterizado por tener el número atómico 29, un color, rojizo anaranjado de brillo metálico, además de ser uno de los mejores conductores de electricidad (el segundo después de la plata). Debido a su alta conductividad eléctrica, ductilidad y maleabilidad, se utiliza principalmente para fabricar cables y otros componentes electrónicos. El Cu presenta la configuración electrónica $[Ar]3d^{10}4s^1$ además de poseer los estados de oxidación Cu(I) y Cu(II), y los estados menos comunes Cu(III) y Cu(IV) [11,51–53].

El Cu(I) es un estado de oxidación en el que se encuentra en algunos compuestos químicos principalmente compuestos de coordinación, no se encuentra como catión libre por su carácter altamente reductor que favorece su oxidación a Cu(II) [52,55]. Los compuestos de coordinación de Cu(I) también denominados complejos metálicos de Cu(I) con una configuración d^{10} , se caracterizan por poseer números de coordinación 2, 3 y 4, estos adquieren una coloración rojiza, naranja o amarilla dependiendo los ligandos que se encuentren enlazados a ellos, del tipo homoléptico $[Cu(N^{\wedge}N)(N^{\wedge}N)]^+$ y $[Cu(P^{\wedge}P)(P^{\wedge}P)]^+$, y heteroléptico con la forma $[Cu(N^{\wedge}N)(P^{\wedge}P)]^+$ [11,52]. Algunas de las aplicaciones de los complejos de Cu(I) debido a sus propiedades son: catálisis, inhibidores de corrosión y medicina [52]. Algunos de estos compuestos presentan propiedades fotofísicas favorables en absorción o emisión de luz por la transferencia de carga metal-ligando (TCML)

[12,13,56,57], lo que permite ser utilizado en dispositivos como **OLEDs**, **LECs** y **DSSCs** [8,34,58–60].

2.2.3 Ligandos en química de coordinación

Un ligando en química de coordinación es un ion o una molécula que se enlaza a un centro metálico para formar un complejo de coordinación. El enlace entre el metal y el ligando generalmente involucra la donación de uno o más pares de electrones del ligando, denominado enlace de coordinación. Además, el orden de enlace metal-ligando puede variar de uno a tres [9,11,51–53].

Los ligandos simples, como el agua o el anión cloruro poseen un único átomo donador de electrones para formar un enlace con el átomo central denominado al ligando monodentado, mientras los que poseen más de un átomo donador reciben el nombre de ligandos polidentados o agentes quelantes. Los ligandos se pueden clasificar de múltiples formas, ya sea por su naturaleza química, denticidad, estado de oxidación, carga o tipo de enlace tres [9,11,51–53].

Existen diferentes tipos de ligandos como se menciona anteriormente, dos de ellos son de gran importancia en la química de coordinación y de los más utilizados, denominados ligandos polipiridínicos y ligando del tipo fosfina. Los ligandos mencionados con anterioridad, al interactuar con un ion metálico, adquiere o mejora en muchos de los casos, sus propiedades, como su capacidad como catalizadores, inhibidores de corrosión, propiedades fotofísicas, entre otras características tres [9,11,51–53].

2.3 Celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC)

Las celdas solares históricamente han evolucionado con el fin de aumentar su eficiencia energética, disminuir costos y el tiempo de fabricación. Con el tiempo la celda convencional silicio la más utilizada hasta el día de hoy, se encuentra cerca de sus límites y con ello diversas investigaciones para la fabricación de nuevos tipos de celdas solares [61,62].

En 1991 se realizó la publicación de una nueva investigación por los químicos Brian O'Regan y Michael Grätzel un nuevo tipo de celda solar, la cual consiste en generar electricidad por un principio foto-electroquímico, cambiando la luz solar en energía eléctrica [61,63,64],

conformada principalmente por un ánodo, un cátodo, un electrolito y un colorante o sensibilizador la cual denominaron celda solar sensibilizada por colorante (**DSSC**) o celda Grätzel, la cual consiste en exponerla a la luz solar para que el colorante o sensibilizador libere un electrón del Orbital molecular más alto ocupado (**HOMO**) al orbital molecular más bajo desocupado (**LUMO**), este sea conducido a la banda de conducción del semiconductor y posteriormente llegar al contraelectrodo generando una corriente eléctrica, parte de función del electrolito es que el colorante recupere los electrones que este perdió y se pueda crear un ciclo (**Figura 19**) [64].

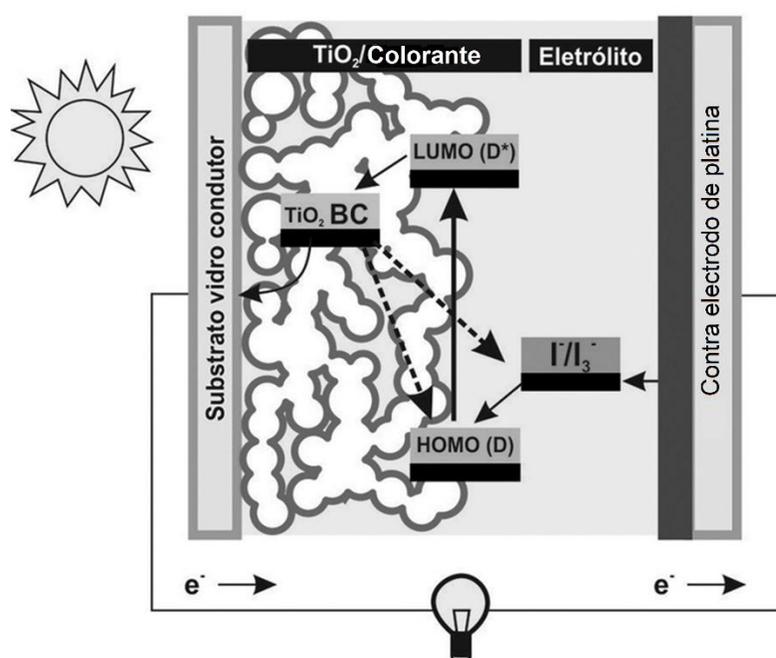


Figura 19. Composición y mecanismo de una **DSSC**.

Este tipo de celdas tienen propiedades bastante atractivas ya que además de ser de bajo costo, es muy fácil elaborar, semiflexible, semitransparente o incluso transparente totalmente en aquellas diseñadas últimamente. En la práctica el uso de esta celda muestra ciertos inconvenientes como: desgaste del electrolito o el ánodo en el uso a ciertas condiciones ambientales. Sin embargo, aunque su eficiencia de conversión de energía es menor que la de los paneles solares basados en silicio, estos presentan una mejora en cuestión de precio de fabricación, convirtiéndose en un mejor candidato de distribución en masa [63].

2.3.1 El sensibilizador y sus grupos de anclaje

El sensibilizador dentro de las **DSSC** es de una de las partes más importantes de la celda, estos pueden ser orgánicos o inorgánicos principalmente, los orgánicos se caracterizan por estar compuestos únicamente como lo dice de elementos como C, H, O, N y algunos halógenos, mientras que los inorgánicos son principalmente compuestos de coordinación o complejos metálicos, caracterizados por sus centros metálicos y los ligandos enlazados en este. Los sensibilizadores, para su correcto funcionamiento es necesario de algunos sustituyentes que puedan inyectar electrones al TiO_2 conocidos como “*grupos de anclaje*” para comenzar con el proceso de flujo de energía dentro de la **DSSC** (**Figura 20**). Algunos de los grupos de anclaje más utilizados son los ácidos carboxílicos utilizados en compuestos de coordinación principalmente y ácidos cianoacrílico en compuestos orgánicos [20,65,66]. Otros grupos de anclajes son los ácidos carboxílico, cianoacrílicos, piridinas, ácidos fosfónico, ácidos sulfónicos y carboxilatos [20,67,68].

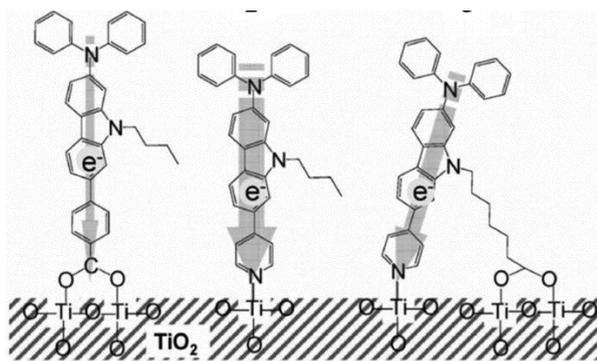


Figura 20. Ejemplo del mecanismo de grupos de anclaje en TiO_2 .

2.3.2 Co-sensibilizadores

La co-sensibilización es una técnica que consiste en aumentar el intervalo de absorción de luz en la **DSSC**, con la combinación de dos o más sensibilizadores, sin que ellos interfieran unos con otros con el fin de aumentar la eficiencia de conversión de energía solar [22,69]. Este método fue propuesto y estudiado por Spitler y colaboradores, que al combinar el sensibilizador **N3** con distintos sensibilizadores observaron un aumento en la absorción en **UV-Vis** con un incremento en su eficiencia que solo el colorante **N3** [70].

2.4 Dispositivos emisores de luz

Los dispositivos emisores son aquellos que varían sus propiedades ópticas con la aplicación de un determinado potencial. Estas propiedades pueden ser la emisión de luz o simplemente la absorción o reflexión de la luz. Algunos ejemplos de estos son: Diodos emisores de luz (**LEDs**), diodos orgánicos emisores de luz (**OLEDs**), celda electroquímica emisora de luz (**LEC**), diodos láser, tubo de rayos catódicos y cristales líquidos [17,59,71,72].

El dispositivo más común es el **LED** el cual consiste en unión positivo-negativa (**p-n**) que cuando se aplica una tensión adecuada a los terminales, los electrones se recombinan con los huecos en la región de la unión **p-n** del dispositivo, liberando energía en forma de fotones [72]. Por otra los **OLEDs** a diferencia de los **LED**, estos poseen una película de componentes orgánicos que reaccionan a una determinada estimulación eléctrica, generando y emitiendo luz por sí mismos. Estos se componen principalmente por un cátodo (-), un componente orgánico que emita luz, un semiconductor y un ánodo (+) [71] (**Figura 21**).

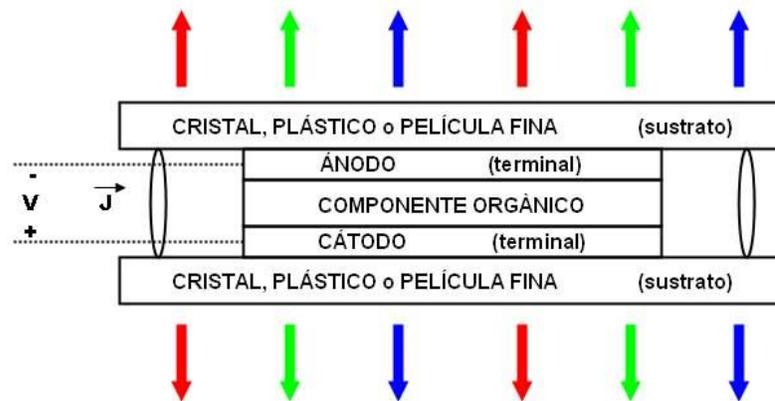


Figura 21. Composición de un OLED.

Otro dispositivo de interés, con menores estudios son los **LECs**, este dispositivo de estado sólido genera luz a partir de una corriente eléctrica (electroluminiscencia) [73]. Los **LEC** se componen por dos electrodos metálicos conectados con un semiconductor orgánico que contiene iones móviles (**Figura 22**), dicha estructura es muy similar a la de **OLED**, sin embargo, este presenta iones móviles a diferencia de los **OLEDs** [17,36,59,74].

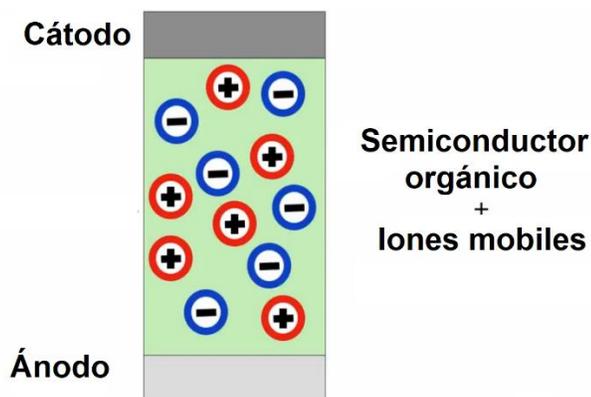


Figura 22. Composición de un LEC.

2.5 Electroquímica y voltamperometría cíclica

La electroquímica es una rama de la química que estudia los cambios que ocurren por medio de energía eléctrica y la energía química. Esta se produce principalmente por un conductor eléctrico y un conductor iónico. Las reacciones químicas que son provocadas por una diferencia de potencial (voltaje) aplicado externamente se le denomina electrólisis. En cambio, si la diferencia de potencial eléctrico es por un reacción química, se le denomina "acumulador de energía eléctrica", como baterías o celdas galvánicas [1,75].

En electroquímica una de las técnicas de importancia es la "voltamperometría cíclica" o voltametría cíclica, técnica que se especializa en estudios de proceso de reducción y oxidación (**redox**), para emplear esta técnica se utiliza una celda que contenga una solución electrolítica equipada con tres electrodos: electrodo de referencia, electrodo de trabajo y contraelectrodo. En un experimento de voltamperometría cíclica, el potencial del electrodo de trabajo aumenta linealmente en función del tiempo, después de alcanza el potencial establecido, el potencial del electrodo de trabajo aumenta en la dirección opuesta para volver al potencial inicial. Estos ciclos de rampas en potencial pueden repetirse las veces que sean necesarias. En dicho estudio, la corriente en el electrodo de trabajo se grafica frente al voltaje aplicado generando un voltamperograma cíclico. La voltamperometría cíclica se utiliza por lo general para analizar las propiedades electroquímicas de un analito en solución o de una molécula que se adsorbe en el electrodo [75–77].

El uso de la voltamperometría cíclica depende principalmente del analito que se analice, el cual debe ser activo dentro de la ventana potencial redox. Existe dos tipos analitos que se pueden presentar en dicho estudio, el primero se le conoce como parejas reversibles y el segundo se le conoce como parejas no reversible [75–77].

En el caso de los reversibles (**Figura 23**), que se observa que el analito inicial se puede recuperar después de un ciclo de exploración hacia adelante y hacia atrás. Aunque estos pares reversibles son más simples de analizar, contienen menos información que las formas de onda más complejas. En el caso de los pares reversibles es complejo debido a los efectos combinados de polarización y difusión. La diferencia entre los dos potenciales de pico ΔE_p , es de particular interés ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} > 0$) debido que afectar la velocidad de difusión del analito [75–77].

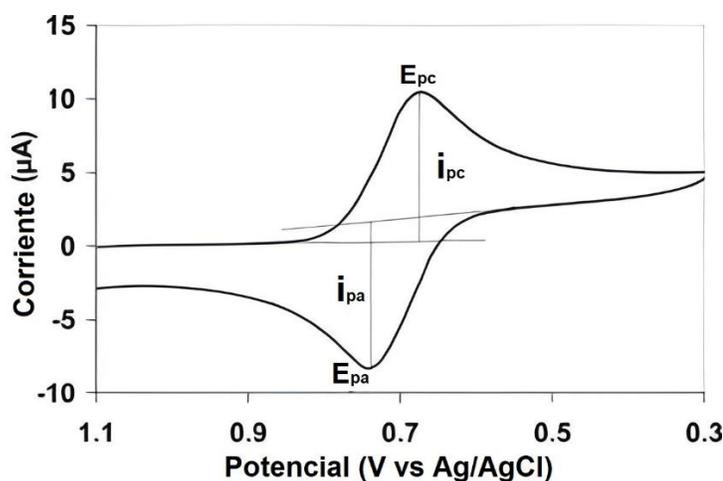


Figura 23. Voltamperograma cíclico típico donde se muestra la corriente catódica y anódica máxima respectivamente para una reacción reversible.

2.6 Química computacional

La química computacional es la rama de la química que utiliza equipo computacional para analizar y resolver problemas químicos a través de modelos y simulaciones computacionales en sistemas moleculares [78]. Este, utiliza teorías, conceptos y modelos de la química teórica, basados en procedimientos de física clásica, cuántica, mecánica y estadística, con el apoyo de software científico especializado en el diseño para calcular la estructura, propiedades estáticas, dinámicas de las moléculas y agregados moleculares [25,78,79]. Asimismo, los

resultados logrados complementan la información que se obtiene experimentalmente, al predecir fenómenos químicos no observados por el momento, orientando el diseño de nuevos experimentos [79].

La química se divide principalmente en las siguientes metodologías:

Mecánica molecular: aplica las leyes de la física clásica en el núcleo molecular sin considerar explícitamente a los electrones [24,30,78,79].

Mecánica cuántica: Se basa en la ecuación de Schrödinger, la cual describe a una molécula con un tratamiento directo en la estructura electrónica y que se divide en dos métodos: semiempíricos y métodos ab initio ("desde el principio") [24,30,78,79].

Los métodos computacionales se basan en el cálculo de las superficies de energía potencial que es la envoltura de las fuerzas de interacción entre átomos de una molécula donde se puede derivar información estructural y química de la molécula. Los diferentes métodos computacionales difieren en el modo en el cual la superficie se calcula y como se derivan las propiedades moleculares de esta [24,30,78,79].

Los métodos básicos de cálculos que se realizan son:

Cálculo de la energía en un punto: energía para la disposición de los átomos en un modelo de las superficies de energía potencial en un conjunto de coordenadas atómicas [24,30,78,79].

Optimización geométrica: consiste en la modificación de las coordenadas atómicas de un modelo que da como resultado una geometría donde las fuerzas en la estructura son iguales a cero. En una representación 3D de los átomos de su mínimo de energía local [24,30,78,79].

Cálculo de propiedades: es la predicción de las propiedades físicas y químicas, como la carga, momento dipolar o el calor de formación, ect. [24,30,78,79].

2.6.1 Teoría funcionales de la densidad (DFT)

La teoría funcionales de la densidad es un procedimiento variacional alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger ($H\Psi=i\hbar(d\Psi/dt)$), donde: H : operador diferencial hamiltoniano, Ψ : función de onda del sistema cuántico, i : unidad imaginaria, d :derivada parcial y t : tiempo)

[80], la cual reformula el problema para obtener la energía y la distribución electrónica del estado fundamental, trabajando con el funcional de la densidad electrónica en vez de con la función de ondas [24,80].

La teoría de funcionales de la densidad tiene sus raíces en el modelo de Thomas-Fermi para la estructura electrónica de los materiales, sin embargo, Walter Kohn y Pierre Hohenberg establecieron por primera vez una base teórica firme de los dos teoremas de Hohenberg-Kohn (HK) [81]. Los teoremas de HK originales se sostenían solo para estados fundamentales no degenerados en ausencia de un campo magnético, aunque desde entonces se han generalizado para abarcarlos [82,83].

El primer teorema establece que la energía del estado fundamental (E_0) en un sistema se determina a partir de la densidad electrónica $\rho(r)$, la cual tiene únicamente tres variables espaciales (x, y, z) ($E_0 = E[\rho(r)]$) [78].

El segundo teorema se establece como el análogo **DFT** del principio variacional de la función de onda, que se describe como una función de prueba de la densidad electrónica da una energía mayor o igual a energía del estado fundamental ($E_v[\rho_t] \geq E_0[\rho(r)]$), donde: ρ_t : densidad electrónica de prueba, $E_0[\rho]$: energía real del estado fundamental correspondiente a la densidad electrónica real $\rho(r)$) [84].

La teoría funcional de la densidad (**DFT**) es un método de modelado mecánico cuántico computacional utilizado en física, química y ciencia de los materiales para investigar la estructura electrónica de diferentes sistemas, en particular átomos, moléculas, y las fases condensadas. Usando esta teoría, las propiedades de un sistema de muchos electrones se pueden determinar usando funcionales, es decir, funciones de otra función. En el caso de **DFT**, estos son funcionales de la densidad electrónica espacialmente dependiente. **DFT** es uno de los métodos más populares y versátiles disponibles en, física y química computacional [85–87]. La principal ventaja de la teoría de funcional de la densidad es que las ecuaciones de esta son mucho más simples de resolver que las ecuaciones de muchos cuerpos de mecánica cuántica u otras aproximaciones, lo que permiten tratar sistemas más grandes y calcular más propiedades. El desarrollo y mejoramiento en **DFT** ser determina por la

aproximación del funcional de correlación-intercambio, desarrollando el crecimiento en funcionales apropiados [24,81–83].

2.6.2 Funcionales

Un funcional es denominado una función que toma funciones como su argumento; es decir, una función cuyo dominio es un conjunto de funciones. Algunos funcionales se han desarrollado en su aplicación en la **DFT**, en la escalera de Jacob's (**Figura 24**) se pueden clasificar según las aproximaciones que se realizan para estimar la energía de intercambio y correlación [88].

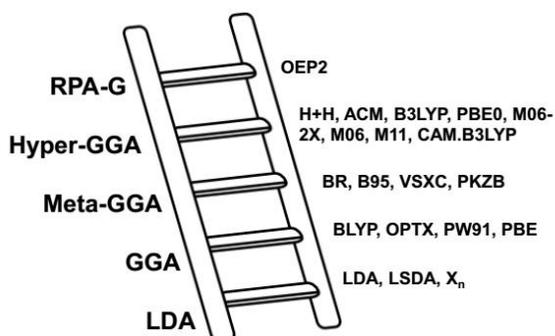


Figura 24. Escalera de Jacob's.

En las aproximaciones de la densidad local (LDA) son una clase de aproximaciones al funcional de intercambio y correlación (XC) dentro de la teoría de funcionales de la densidad (**DFT**) que dependen únicamente del valor de la densidad electrónica en cada punto del espacio. Diversos enfoques pueden dar aproximaciones a la energía de XC. Sin embargo, las aproximaciones locales abrumadoramente exitosas son aquellas que se han derivado del modelo de gas de electrones homogéneo (HEG). En este sentido, las metodologías LDA están generalmente relacionadas con funcionales basados en la aproximación HEG, los cuales son aplicados a sistemas reales como moléculas y sólido [89].

Por otra parte la energía de correlación no es conocida exactamente y es necesaria su determinación numérica [90]. Esta energía puede ser obtenida en sistemas que incluyen polarización de spin usando el formalismo spin-polarizado distinguido como “aproximación de la densidad de spin local” (LSDA), escribiéndose como la suma de las contribuciones de los grupos de electrones y usando la expresión derivada por Dirac [89].

Mientras tanto los funcionales de aproximación gradiente generalizada (GGA, por sus siglas en inglés) consideran que es la primera derivada de la densidad electrónica $\nabla\rho$ en la aproximación se separa en las contribuciones de intercambio y correlación [88]. Ejemplos de este tipo de funcionales se encuentran los funcionales de Minnesota, que son un grupo de funcionales de energía de correlación-intercambio aproximados altamente parametrizados en la teoría funcional de la densidad (**DFT**) [29].

Estos funcionales se basan en la aproximación meta-GGA, es decir, incluyen términos que dependen de la densidad de energía cinética, y todos se basan en formas funcionales complicadas parametrizadas en bases de datos de referencia de alta calidad [29].

En búsqueda de mejorar los funcionales GGA se agregó la densidad de energía cinética, con una segunda derivada de la densidad electrónica (el laplaciano) tomando el nombre de Meta-GGA [25].

Por otra parte incorporando una parte de intercambio exacto de la teoría de Hartree Fock (HF) se obtuvieron los funcionales híbridos o Hyper-GGA, en donde la hibridación de la energía de intercambio y de correlación, con la energía de intercambio exacto de HF, mejora muchas de las propiedades moleculares, como las energías de atomización, longitudes de enlace y frecuencias de vibración [91].

2.6.3 Conjunto base

En definición es un conjunto de funciones matemáticas a partir de las cuales se construye la función de onda, representándose como un orbital atómico. Lo anterior hace posible delimitar los orbitales del sistema en el cual se usará el funcional [92]. En la literatura se reportan diferentes tipos de conjuntos bases entre ellos las funciones hidrógenoides, los de orbital tipo Slater (STO), y las funciones Gaussianas (GTO) [28,93,94]. Las funciones STO describen mejor las características de los orbitales y se requiere un menor número de funciones STO que de GTOs para obtener resultados de calidad similar, a pesar de lo anterior al evaluar las integrales electrónicas de cuatro centros es muy costoso computacionalmente, además que para las funciones STO no hay soluciones analíticas de las integrales de cuatro centros por lo que hay que resolverlas numéricamente [28,92].

Otros conjuntos bases, son los consistentes de correlación, que se construyen agregando capas de funciones a un conjunto central de funciones atómicas Hartree-Fock, en el que cada función en un caparazón aporta cantidades muy similares de energía de correlación en un cálculo atómico. Para los átomos de la primera y segunda fila, los conjuntos básicos son cc-pVNZ donde N=D, T, Q, 5, 6, etc. (D=doble, T=triple, etc.). El 'cc-p' significa 'polarizado coherente con la correlación' y la 'V' indica que son conjuntos base de solo valencia que incluyen capas de funciones de polarización (d, f, g, etc.). Algunos ejemplos serían cc-pVDZ (Doble zeta), cc-pVTZ (Triple-zeta) y cc-pVQZ (Cuádruple-zeta) [26,27].

2.6.4 Métodos de solvatación y métodos continuos

En química computacional es de importancia, analizar los compuestos propuestos en un ambiente solvatado, debido a que interacción entre las moléculas del disolvente y el soluto, genere cambios en la energía, estabilidad, y la posición molecular. Debido a lo anterior, es de importancia cambiar los criterios evaluación. Los efectos de solvatación se dividen en solvatación no específica (largo alcance) que incluye polarización y orientación dipolo y solvatación específica (corto alcance) que incluye interacciones de Van der Waals, enlaces de hidrógeno, efectos de transferencia de carga y efectos entrópicos. Para estos análisis existe dos tipos de métodos, cuánticos y clásicos, los cuales se pueden combinar para obtener un método mixto.

Los métodos cuánticos hacen un análisis cuántico del soluto y el disolvente, siendo representados por medio de sus funciones de onda, requiriendo un alto costo computacional. Por otra parte, los métodos clásicos utilizan conceptos de física clásica con un menor costo computacional [86,95].

Otro método para evaluar un compuesto en conjunto de disolvente son los métodos continuos, que describen al disolvente como una constante dieléctrica de forma que no se reconoce una estructura microscópica modelada como un dieléctrico continuo de extensión infinita, que rodea una cavidad la cual contiene la molécula y un dieléctrico caracterizado por una constante dieléctrica [86,95].

3 METODOLOGÍA

Se realizó la síntesis de complejos de Cu(I) utilizando los ligandos *cis*-(±)-2,4,5-tris(2-piridil)imidazolina (**L1**), 2,4,5-tris(2-piridil)imidazol (**L2**), 5,6-difenil-3-(piridin-2-il)-1,2,4-triazina (**L3**), con las fosfinas trifenilfosfina (**PPh₃**), bis[2-(difenilfosfino)fenil]éter (**POP**) 4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilxanteno (**XantPhos**), 4,6-bis(difenilfosfino)fenoxazina (**N-XantPhos**), bis(difenilfosfina)metano (**DPPM**), 1,3-bis(difenilfosfino)propano (**DPPP**), los ligandos **L1** y **L2** se sintetizaron tal como lo indica la literatura [96,97] en la Universidad Autónoma de Sinaloa, en la facultad de ingeniería Mochis, en el laboratorio de química y ambiental a excepción demás reactivos los cuales se obtuvieron por Sigma-Aldrich con pureza mayor al 97%. También se realizó la caracterización por Espectroscopía de Infrarrojo en un espectrofotómetro de infrarrojo marca VARIAN 640 utilizando KBr, se obtuvo el análisis térmico en un equipo SDT Q-600 en una atmósfera de nitrógeno y con una rampa de 10 °C/min, así también se realizó fluorescencia en estado sólido con un espectrofotómetro de luminiscencia PERKIN-ELMER LS55 con una lámpara de Xenón, también se utilizó un espectrofotómetro de **UV-Vis** Shimadzu UV-1800 para el análisis de las propiedades fotofísicas de estos compuestos. En el Centro de Graduados e Investigación en Química del Instituto Tecnológico de Tijuana, se utilizó el equipo de espectrometría de Resonancia Magnética Nuclear (**RMN**) para la obtención de los espectros de **RMN** en un equipo marca Bruker Avance III de 400 MHz utilizando disolventes deuterados. Los complejos se elucidaron con las señales localizadas en el espectro a diferentes desplazamientos expresadas en ppm. El estudio de **DRX** de monocristal se llevó a cabo en un difractor Oxford Diffraction Gemini en la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México. La interacción de los enlaces de hidrógeno en la red cristalina se calculó con el programa MERCURY [94]. Las figuras fueron creadas con DIAMOND [98]. La superficie de Hirshfeld se obtuvo con CrystalExplorer 17 [99]. Los disolventes para las reacciones se adquirieron comercialmente en grado reactivo analítico. Finalmente, las licencias de los software para el análisis por **DFT** con Gaussian09 y Gaussview fueron proporcionadas por Centro de Investigación en Materiales Avanzados.

3.1 Material requerido

Con una purificación mayor al 95% se adquirieron los siguientes reactivos por Sigma-Aldrich: tetrakis(acetonitrilo)hexafluorofosfato de Cu(I) ($[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$), 2-piridilcarboxaldehído, hidróxido de amonio, paladio/carbón, hidróxido de sodio, carbonato de sodio, tetracloruro de titanio, dióxido de titanio (TiO_2), peróxido de hidrógeno, 5,6-difenil-3-(piridin-2-il)-1,2,4-triazina (**L3**), las fosfinas trifenilfosfina (**PPh₃**), bis[2-(difenilfosfino)fenil]éter (**POP**), 4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilxanteno (**XantPhos**), 4,6-bis(difenilfosfino)fenoxazina (**N-XantPhos**), bis(difenilfosfina)metano (**DPPM**), 1,3-bis(difenilfosfino)propano (**DPPP**), vidrio conductor de óxido de estaño, platisol (SOLARANIX), ferroceno (**fc**), **N719**, hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (NBu_4PF_6), termoplástico y diferentes tipos de solventes (agua destilada (H_2O), etanol, éter etílico, pentano, tolueno, acetonitrilo, diclorometano (CH_2Cl_2), cloroformo (CHCl_3), tetrahidrofurano (THF)).

3.2 Infraestructura

3.2.1 Laboratorios y equipos

- Para realizar la experimentación se requiere de un laboratorio de química con las instalaciones básicas (tomacorrientes, tomas de agua, mesas de trabajo y ventilación apropiada).
- **Equipo menor:** Parilla eléctrica con agitador magnético, horno, campana de extracción de gases, báscula de precisión, rotavapor, ultrasonido, microscopio óptico, condensador, bomba de vacío, cámara de vacío, cristalería, cortadora de disco diamante, broca con punta diamante, reactor ultravioleta, mufla.
- **Equipo mayor:** Un espectrofotómetro de infrarrojo VARIAN 640 (utilizando KBr), un espectrofotómetro de UV-Vis Shimadzu UV-1800, un equipo de Resonancia Magnética Nuclear Bruker Avance III de 400 MHz, un equipo de análisis térmico SDT Q-600, un potencióstato/galvanostato Bio-Logic VMP-300, un espectrofotómetro Perkin-Elmer LS-55, un difractor Oxford Diffraction Gemini.
- **Equipo de supercómputo:** Dos estaciones de trabajo de 16 núcleos (32 enlaces), procesador Intel Xeon ES 2620v4 2.13 GHz, 64 GB de memoria RAM ECC y disco

duro de 1 TB. Una estación de trabajo con dos procesadores Intel Xeon Six Core X5650 2.66 GHz (24 enlaces), 32 GB de memoria RAM ECC y disco duro de estado sólido de 128 GB. Una estación de trabajo con dos procesadores Intel Xeon Quad Core E5-2603 1.8 GHz (16 enlaces), 24 GB de memoria RAM ECC y disco duro de estado sólido de 128 GB. Una estación de trabajo con procesador Intel Core 17 2.8 GHz (8 enlaces), 8 GB de memoria RAM y disco duro de 500 GB.

3.3 Técnicas de caracterización

Se realizaron los siguientes análisis para los complejos de Cu(I) por las siguientes técnicas:

3.3.1 Análisis por Infrarrojo (IR)

El análisis se realizó para todos los complejos y ligandos en un espectrofotómetro VARIAN 640, tomando una pequeña muestra de por separado de cada una, se mezcló en un mortero con KBr para la fabricación de la pastilla del porta muestra del espectrofotómetro de **IR** a temperatura ambiente.

3.3.2 Análisis por Ultravioleta Visible (UV-Vis)

Todos los complejos y ligandos se analizaron en espectrofotómetro Shimadzu UV-1800 en solución, utilizando etanol como disolvente a una concentración 2×10^{-5} M, a temperatura ambiente. Se realizó un barrido de 160 a 780 nm para cada uno de los complejos, dichos espectros fueron ajustados para una mejor visualización.

3.3.3 Espectroscopía de fluorescencia

Todos los complejos y ligandos se analizaron en sólido en un espectrofotómetro Perkin-Elmer LS-55, colocando polvo de complejo en el porta muestra a temperatura ambiente. Para el análisis de la emisión del complejo se llevó a cabo el análisis del espectro de excitación de dicho compuesto con un barrido de 300 a 600 nm, para obtener el máximo de excitación del compuesto.

El máximo de excitación obtenido se utilizó para el análisis de la emisión del compuesto con un barrido de 200 a 600 nm aproximadamente.

3.3.4 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Se realizó el análisis de cada uno de los complejos y ligandos **RMN ¹H** y **RMN ³¹P** en el equipo Bruker Avance III 400 MHz, se utilizaron de disolventes deuterados para el análisis con una temperatura ambiente.

3.3.5 Análisis Termogravimétrico

Se realizó un análisis termogravimétrico (**TGA**) con el equipo termogravimétrico Q-500, colocando una muestra de cristal en atmósfera de N₂ a una velocidad de calentamiento de 20 °C min⁻¹, iniciando a temperatura ambiente hasta los 800 °C.

3.3.6 Difracción de Rayos X de monocristal

El estudio de Difracción de Rayos X (**DRX**) de monocristal se llevó a cabo en cada uno de los complejos en un difractor Oxford Diffraction Gemini. Las figuras fueron creadas con DIAMOND [98].

3.3.7 Análisis de voltamperometría cíclica

La evaluación de las propiedades electroquímicas se llevó a cabo mediante voltamperometría en un potenciostato/galvanostato Bio-Logic VMP-300, con la elaboración de una solución a 0.1 M de NBu₄PF₆, en acetonitrilo. Además, se realizó una solución a 5x10⁻³ M de los complejos **C1-C12** en acetonitrilo. Se utilizó un electrodo de carbón vítreo de 7 mm de diámetro como electrodo de trabajo, un electrodo de platino como contraelectrodo y un electrodo de referencia de AgNO₃ a 0.01 M. La velocidad de barrido fue de 20 mV/s con una amplitud de ventana de -2.1 a 1.5 V. Para cada medición se adiciono 5 mL de la solución de NBu₄PF₆ tomando medición de ello para su uso como blanco de partida a las velocidades de barrido anteriormente mencionadas. Una vez medido lo anterior se añadió la solución del complejo a analizar agregando 100 µL en cada medición hasta notar un cambio en el voltamperograma.

3.4 Metodología experimental

3.4.1 Síntesis de *cis*-(±)-2,4,5-tri(2-piridil)imidazolina (L1)

La síntesis del ligando se realizó con la metodología reportada en la literatura [96]. En un matraz de fondo redondo se coloca 2-piridincarboxaldehído (5 mL, 3 eq) en THF (100 mL) seguido se agrega hidróxido de amonio al 28% (5 mL, 5 eq). El matraz se acopla a un condensador de reflujo y se calienta a 50 °C con agitación en baño aceite por 48 horas [96]. Una vez termina el tiempo de reacción, se agrega diclorometano (100 mL). Posteriormente se lava con agua (3×100 mL), separando la fase orgánica de la acuosa en un embudo de separación. La fase orgánica se seca con sulfato de magnesio anhidro. El disolvente se remueve bajo presión reducida en un evaporador rotatorio. El sólido resultante se cristaliza por difusión gaseosa con éter etílico en una disolución concentrada en diclorometano para la obtención de cristales de color amarillo pálido [96].

3.4.2 Síntesis de 2,4,5-tri(2-piridil)imidazol (L2)

La síntesis del ligando se realizó con la metodología reportada en la literatura [97]. En un matraz de fondo redondo se coloca L1 (1 g, 1eq) en tolueno (50 mL) y se agrega un exceso de paladio/carbón al 5% (1 g). El matraz se acopló a un condensador de reflujo y se calienta a 120 °C con agitación en baño de aceite por 72 horas. Una vez terminado el tiempo de reacción, se filtra la suspensión para eliminar el paladio/carbón. Posteriormente a la solución resultante se le remueve completamente el solvente bajo presión reducida en un evaporador rotatorio. El sólido remanente se disuelve nuevamente en diclorometano y se cristaliza por medio de hexano formando cristales de color amarillo pálido (0.64 g, 64%) [97].

3.4.3 Síntesis de [Cu(L1)XantPhos]PF₆ (C1)

Al aire, se disolvió 0.0104 g (0.034565 mmol) de L1 en 2 mL de CH₂Cl₂, posteriormente se adicionó 0.02 g (0.034565 mmol) de XantPhos y 0.0123 g (0.034565 mmol) de [Cu(CH₃CN)₄]PF₆. Se agitó durante tres horas, observando un cambio en la coloración de la solución a amarillo. Finalmente, se cristalizó por difusión gaseosa de *n*-pentano para la obtención de cristales amarillos (**Ecuación 3**). IR (ν): 3654, 3396, 3060, 3018, 2960, 2921, 2861, 1961, 1887, 1814, 1587, 1567, 1515, 1477, 1457, 1434, 1405, 1230, 1153, 1099, 1051,

1025, 998, 874, 784, 746, 694, 557, 511, 464, 416 cm^{-1} . **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3 , 30 °C): δ 8.40 (d, $J=8.00$ Hz, 1H), 8.19 (d, $J=4.00$ Hz, 1H), 8.15 (d, $J=4.00$ Hz, 1H) y 7.64 (s, 1H), 7.57 (t, 2H), 7.36 (m, 4H), 7.24 (m, 5H), 7.03 (m, 9H), 6.85 (m, 7H), 6.69 (t, $J=8.00$ Hz, 1H), 6.61 (m, 3H), 6.50 (t, $J=8.00$ Hz, 1H), 6.41 (t, $J=8.00$ Hz, 1H), 5.58 (dd, $J=12$ Hz, 2H), 1.85 (s, 3H), 1.52 (s, 3H) ppm. **RMN ^{31}P** (162 MHz, CDCl_3 , 30 °C) δ -12.79 (d), 144.20 (septuplete) ppm.

3.4.4 Síntesis de $[\text{Cu}(\text{L1})\text{N-XantPhos}]\text{PF}_6$ (C2)

Al aire, se disolvió 0.0109 g (0.036261 mmol) de **L1** en 2 mL de CH_2Cl_2 , posteriormente se adicionó 0.02 g (0.036261 mmol) de **N-XantPhos** y 0.0135 g (0.036261 mmol) de $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$. La solución final se dejó agitar por tres horas tomando un color amarillo claro. La cristalización se obtuvo por difusión gaseosa de *n*-pentano para la obtención de cristales amarillos (**Ecuación 4**). **IR** (ν): 3635, 3386, 3057, 3010, 2924, 2854, 1722, 1587, 1570, 1506, 1456, 1436, 1398, 1324, 1294, 1261, 1207, 1153, 1097, 1052, 998, 845, 782, 744, 696, 557, 516, 457 cm^{-1} . **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3 , 30 °C): δ 8.23 (m, 4H), 7.81 (t, $J=8.00$ Hz, 1H), 7.36 (m, 3H), 7.19 (m, 7H), 6.85 (m, 12H), 6.68 (t, $J=8$ Hz, 1H), 6.56 (s, 1H), 6.33 (d, $J=8$ Hz, 3H), 6.22 (t, $J=8.00$, 1H), 6.01 (t, $J=8.00$, 1H), 5.56 (t, $J=16$, 2H) ppm. **RMN ^{31}P** (162 MHz, CDCl_3 , 30 °C) δ -14.30 (d), 144.02 (septuplete) ppm.

3.4.5 Síntesis de $[\text{Cu}_2(\text{L1})(\text{DPPM})_2](\text{PF}_6)_2$ (C3)

Al aire, se disolvió 0.02423 g (0.0804 mmol) de **L1** en 3 mL de CH_2Cl_2 , seguido se adicionó 0.0310 g (0.0804 mmol) de **DPPM** y 0.03 g (0.0804 mmol) de $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$. Se dejó finalmente en agitación por tres horas tomando una coloración amarilla. La cristalización se realizó por difusión gaseosa de *n*-pentano para la obtención de cristales naranjas (**Ecuación 5**). **IR** (ν): 3377, 3054, 2964, 2869, 1600, 1567, 1534, 1480, 1438, 1287, 1261, 1168, 1099, 1001, 844, 742, 698, 558 cm^{-1} . **RMN ^1H** (400 MHz, acetona- d_6 , 30 °C): δ 9.23 (s, 1H), 9.16 (d, $J=4.00$ Hz, 1H), 8.40 (d, $J=4$ Hz, 1H), 8.23 (d, $J=8$ Hz, 1H), 8.12 (d, $J=8$ Hz, 1H), 8.08 (d, $J=8$ Hz, 1H), 8.00 (d, $J=8$ Hz, 1H), 7.84 (m, 4H), 7.36 (m, 22H), 7.08 (d, $J=8$ Hz m, 16H), 6.81 (m, 4H), 6.28 (d, $J=8$, 1H) y 5.99 (d, $J=12$, 1H), 3.94 (s, 1H), 3.22 (s, 1H) y 3.08 (dd, 2H) ppm. **RMN ^{31}P** (162 MHz, acetona- d_6 , 30 °C) δ -6.81 (d), -16.79 (s), 144.16 (septuplete) ppm.

3.4.6 Síntesis de [CuI(L2)PPh₃] (C4)

Al aire, se disolvió 0.02 g (0.066889 mmol) de **L2**, seguido se vertió 2 mL de CH₂Cl₂, se colocó en una parrilla en agitación hasta disolver completamente, posteriormente se adicionó 0.01754 g (0.066889 mmol) de **PPh₃** y por último se añadió 0.01274 g (0.066889 mmol) de CuI. Se agita durante tres horas, el compuesto toma un color amarillo ámbar. Finalmente se cristalizó por difusión gaseosa de *n*-pentano para la obtención de cristales color amarillo (**Ecuación 12**). **IR** (ν): 3440, 3052, 1598, 1563, 1497, 1475, 1448, 1434, 1396, 1347, 1301, 1271, 1236, 1175, 1156, 1094, 1065, 1045, 1028, 982, 970, 791, 778, 757, 742, 715, 694. **RMN ¹H** (400 MHz, CDCl₃, 30 °C): δ 8.77 (s, 2H), 8.48 (s, 1H), 7.79 (s, 1H), 7.69 (s, 1H), 7.65 (s, 1H), 7.26 (m, 22) ppm. **RMN ³¹P** (162 MHz, CDCl₃, 30 °C) δ -6.30 (s) ppm.

3.4.7 Síntesis de [Cu₂(L2)(PPh₃)₄]PF₆ (C5)

Al aire, se disolvió 0.02 g (0.066889 mmol) de **L2** en 2 mL de CH₂Cl₂, seguido se adicionó 0.035 g (0.133778 mmol) de **PPh₃** y 0.025 g (0.066889 mmol) de [Cu(CH₃CN)₄]PF₆. El compuesto se dejó en agitación por tres horas. La cristalización del compuesto se realizó por difusión gaseosa de *n*-pentano, obteniendo cristales color amarillo (**Ecuación 13**). **IR** (ν): 3330, 3052, 1598, 1563, 1498, 1476, 1447, 1434, 1396, 1347, 1307, 1271, 1236, 1176, 1156, 1094, 1068, 1046, 1027, 997, 983, 970, 835, 791, 778, 742, 694, 556. **RMN ¹H** (400 MHz, CDCl₃, 30 °C): δ 8.87 (s, 1H), 8.71 (s, 1H), 8.37 (dd, $J=4.00$ Hz, 1H), 8.13 (d, $J=8.00$ Hz, 1H), δ 7.69 (m, 2H), 7.53 (m, 1H), 7.32 (t, $J=4.00$ Hz, 7H), 7.09 (m, 27H) ppm. **RMN ³¹P** (162 MHz, CDCl₃, 30 °C) δ -0.38 (s), 144.14 (septuplete) ppm.

3.4.8 Síntesis de [Cu(L2)POP]PF₆ (C6)

Al aire, se disolvió 0.02 g (0.066889 mmol) de **L2** en 2 mL de CH₂Cl₂, posteriormente se adicionó 0.03602 g (0.066889) de **POP** y 0.025 g (0.066889 mmol) de [Cu(CH₃CN)₄]PF₆. La solución final se dejó agitar por tres horas observando un cambio de color amarillo. Para cristalizar se realizó difusión gaseosa de éter etílico para la obtención cristales color amarillo (**Ecuación 14**). **IR** (ν): 3330, 3056, 1599, 1564, 1504, 1478, 1435, 1405, 1371, 1259, 1217, 1183, 1159, 1122, 1093, 1070, 1026, 999, 834, 795, 741, 693, 556. **RMN ¹H** (400 MHz, acetona-*d*₆, 30 °C): δ 9.14 (s, 1H), 8.83 (s, 1H), 8.70 (d, $J=4.00$ Hz, 1H), 8.58 (d, $J=8.00$ Hz,

1H). 7.61 (d, $J=4.00$ Hz, 1H), 7.44 (m, 7H), 7.3 (m, 21H), 6.96 (m, 6H), 6.81 (m, 1H) ppm. **RMN ^{31}P** (162 MHz, (acetona- d_6), 30 °C) δ -14.05 (s), 144.22 (septuplete) ppm.

3.4.9 Síntesis de **[Cu(L3)XantPhos]PF₆ (C7)**

Al aire, se disolvió 0.0107 g (0.034565 mmol) de **L3** en 2 mL de CH_2Cl_2 , posteriormente se adicionó 0.02 g (0.034565 mmol) de **XantPhos** y 0.0129 g (0.034565 mmol) de $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$. El compuesto se dejó en agitación por tres horas, la solución obtuvo una coloración rojiza. Para la cristalización de compuesto se realizó difusión gaseosa de *n*-pentano, obteniendo cristales color rojo (**Ecuación 6**). **IR (ν)**: 3064, 2962, 2925, 2858, 1963, 1889, 1814, 1725, 1511, 1479, 1438, 1405, 1371, 1228, 1099, 1002, 842, 746, 696, 557, 511, cm^{-1} . **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3 , 30 °C): δ 8.86 (d, $J=8.00$ Hz, 1H), 8.30 (t, $J=8.00$ Hz, 1H) y 8.15 (s, 1H), δ 7.66 (d, 5H), 7.52 (d, 2H), 7.42 (m, 6H), 7.28 (m, 6H), 7.18 (m, 12H), 6.75 (d, $J=4.00$ Hz, 3H), 6.65 (s, 3H), 1.94 (s, 3H) y 1.56 (s, 3H) ppm. **RMN ^{31}P** (162 MHz, CDCl_3 , 30 °C) δ -12.10 (s), 144.03 (septuplete) ppm.

3.4.10 Síntesis de **[Cu(L3)N-XantPhos]PF₆ (C8)**

Al aire, se disolvió 0.01125 g (0.03626 mmol) de **L3** en 2 mL de CH_2Cl_2 , posteriormente se adicionó 0.02 g (0.03626 mmol) de **N-XantPhos** y 0.0135 g (0.03626 mmol) de $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$. La solución final se dejó agitar por tres horas observándose un cambio de coloración rojiza. Para cristalizar se realizó difusión gaseosa de *n*-pentano para la obtención de cristales de color rojo-anaranjado (**Ecuación 7**). **IR (ν)**: 3388, 3054, 1968, 1899, 1814, 1762, 1594, 1567, 1511, 1454, 1398, 1367, 1294, 1265, 1201, 1157, 1122, 1097, 1018, 850, 769, 740, 694, 597, 557, 520 cm^{-1} . **RMN ^1H** (400 MHz, acetona- d_6 , 30 °C): δ 8.87 (d, $J=8.00$ Hz, 2H), 8.38 (t, $J=8.00$ Hz, 1H), 7.87 (t, $J=4.00$ Hz, 1H) 7.7, (d, $J=4.00$ Hz), 7.52 (m, 9H), 7.3 (m, 6H), 7.24 (m, 6H), 7.17 (t, $J=8$ Hz, 4H), 6.99 (m, 8H), 6.30 (s, 2H) ppm. **RMN ^{31}P** (162 MHz, acetona- d_6 , 30 °C) δ -13.41 (s), 144.05 (septuplete) ppm.

3.4.11 Síntesis de **[Cu(L3)DPPP]PF₆ (C9)**

Al aire, se disolvió 0.02 g (0.064443 mmol) de **L3** en 2 mL de CH_2Cl_2 , posteriormente se adicionó 0.02656 g (0.064443 mmol) de **DPPP** y por último se añadió 0.02402 g (0.064443 mmol) de $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$. La solución se colocó en agitación por tres horas observando un cambio de color naranja a rojo. La cristalización se realizó por difusión gaseosa de éter

etílico para la obtener cristales color rojo (**Ecuación 8**). **IR** (ν): 3055, 2925, 2854, 1965, 1887, 1814, 1599, 1510, 1482, 1435, 1402, 1370, 1307, 1280, 1255, 1185, 1160, 1119, 1097, 1076, 1025, 997, 968, 838, 793, 744, 697, 650, 602, 557, 509, 482, 447, 417 cm^{-1} . **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3 , 30 °C): δ 8.85 (m, 2H), 8.11 (t, $J=8.00$ Hz, 1H), 7.77 (m, 2H), 7.62 (m, 6H), 7.55 (dd, $J=8$ Hz, 2H), 7.44 (t, $J=8$, 2H), 7.34 (m, 4H), 7.23 (d, 8H), 7.18 (s, 7H), 2.70 (m, 4H), 2.31 (d, 2H) ppm. **RMN ^{31}P** (162 MHz, CDCl_3 , 30 °C) δ -11.37 (s), 144.18 (septuplete) ppm.

3.4.12 Síntesis de $[\text{Cu}_2(\text{L3})_2\text{DPPM}](\text{PF}_6)_2$ (C10)

Al aire, se disolvió 0.02 g (0.064443 mmol) de **L3** en 2 mL de CH_2Cl_2 , posteriormente se adicionó 0.0251 g (0.064443 mmol) de **DPPM** y 0.02402 g (0.064443 mmol) de $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$. Seguido se agregaron 0.5 mL de acetonitrilo puesto en agitación por tres h observado un cambio de color naranja a rojo. Finalmente se dejó cristalizar por difusión gaseosa de éteretílico para la obtener cristales color rojo (**Ecuación 9**). **IR** (ν): 3054, 1978, 1897, 1812, 1600, 1511, 1479, 1436, 1402, 1373, 1305, 1282, 1257, 1186, 1143, 1099, 1006, 838, 771, 740, 698, 607, 557, 520, 476 cm^{-1} . **RMN ^1H** (400 MHz, acetona- d_6 , 30 °C): δ 8.80 (d, $J=8$ Hz, 2H), 8.17 (t, $J=8.00$ Hz, 2H), 7.64 (m, 4H), 7.52 (m, 14H), 7.34 (m, 25H), 3.93 (t, $J=8$ Hz, 2H) ppm. **RMN ^{31}P** (162 MHz, acetona- d_6 , 30 °C) δ -7.42 (s), 144.67 (septuplete) ppm.

3.4.13 Síntesis de $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ (C11)

Al aire, se disolvió 0.02 g (0.064441 mmol) de **L3** en 2 mL de CH_2Cl_2 , seguido se adicionó 0.0338 g (0.12888 mmol) de **PPh₃** y 0.024 g (0.064441 mmol) de $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$. La solución final se dejó agitar por tres h tomando un color rojo claro. La cristalización se efectuó por difusión gaseosa de *n*-pentano para la obtención de cristales color rojo (**Ecuación 10**) **IR** (ν): 3053, 1598, 1581, 1501, 1444, 1430, 1388, 1365, 1245, 1209, 1180, 1157, 1137, 1099, 1079, 1051, 1025, 1005, 991, 923, 869, 833, 798, 773, 760, 744, 698, 634, 592, 534, 512 cm^{-1} . **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3 , 30 °C): δ 8.88 (d, $J=8.00$ Hz, 1H), 8.59 (d, $J=4.00$ Hz, 1H), 8.32 (t, $J=8.00$ Hz, 1H), 7.81 (t, $J=8.00$ Hz, 1H), 7.73 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.64 (m,

3H), 7.53 (m, 7H), 7.40 (m, 8H), 7.38 (m, 8H), 7.25 (m, 12H) ppm. **RMN ³¹P** (162 MHz, CDCl₃, 30 °C) δ -3.30 (s), 144.22 (septuplete) ppm.

3.4.14 Síntesis de [Cu(L3)POP]PF₆ (C12)

Al aire, se disolvió 0.02 g (0.064441 mmol) de **L3** en 2 mL de CH₂Cl₂, posteriormente se adicionó 0.0347 g (0.064441 mmol) de **POP** y 0.024 g (0.06441 mmol) de [Cu(CH₃CN)₄]PF₆. La solución final se dejó agitar por tres h tomando un color rojo. La cristalización se obtuvo por difusión gaseosa de *n*-pentano para la obtención de cristales color rojo (**Ecuación 11**). **IR (ν)**: 3073, 3053, 1586, 1566, 1519, 1479, 1464, 1435, 1406, 1372, 1260, 1216, 1183, 1162, 1120, 1095, 1071, 836, 801, 774, 741, 694, 601, 551. **RMN ¹H** (400 MHz, acetona-*d*₆, 30 °C): δ 8.92 (d, *J*=8.00 Hz, 1H), 8.51 (d, *J*=4.00 Hz, 1H), 8.37 (t, *J*=4.00 Hz, 1H), 7.76 (t, *J*=4.00 Hz, 1H), 7.71 (d, *J*=8 Hz, 2H), 7.57 (m, 12H), 7.42 (m, 2H), 7.35 (m, 3H), 7.29 (m, 5H), 7.22 (m, 4H), 7.15 (m, 2H), 7.09 (t, *J*=8 Hz, 2H) ppm. **RMN ³¹P** (162 MHz, acetona-*d*₆, 30 °C) δ -10.92 (s), 144.23 (septuplete) ppm.

3.5 Análisis computacional de los complejos

Se ha realizado un estudio teórico utilizando la teoría de funcionales de la densidad (**DFT**) con el funcional de la densidad híbrido Meta-GGA **M06** [29] combinado con dos conjuntos base: **6-31G(d)** [28,100] para C, H, N, O y P, y la doble valencia zeta dividida + polarización (**DZVP**) [26,27] para los átomos de I y Cu. Se obtuvo la optimización de la geometría del estado fundamental y los niveles de energía del orbital molecular más alto ocupado (**HOMO**) y el orbital molecular más bajo desocupado (**LUMO**). La estructura de mínima energía se confirmó mediante el cálculo de frecuencia (sin frecuencias imaginarias). El cálculo del espectro **UV-Vis** y las transiciones electrónicas involucradas se obtuvieron mediante la teoría de funcionales de la densidad dependiente del tiempo (**TD-DFT**) [101,102]. Se utilizó el modelo de solvatación de no equilibrio [86,103] resuelto para 20 estados excitados considerando el etanol como disolvente. Este efecto se evaluó con el Modelo Continuo Polarizable del Formalismo de Ecuación Integral (**IEF-PCM**) [95]. El espectro **UV-Vis** y las energías de excitación se procesaron con el programa SWizard [104]. Los cálculos se llevaron a cabo utilizando el programa computacional Gaussian 09, Revisión D.01 [105].

3.6 Fabricación de las DSSCs

3.6.1 Preparación Vidrios FTO Ánodo

a. Limpieza de vidrios:

Cada lavado será únicamente con la solución mencionada dentro de un vaso de precipitado en el cual los vidrios puedan ser colocados adecuadamente por separado, los primeros tres lavados se realizaron por en baño ultrasónico por 10 minutos.

Lavado 1: solución de jabón al 1% en agua destilada.

Lavado 2: únicamente con agua destilada.

Lavado 3: con etanol (el suficiente para cubrir los vidrios).

Lavado 4: En un vaso se colocó 16 mL de H₂O₂ (Peróxido de Hidrógeno) y 84 mL de agua destilada, una vez los vidrios colocados se irradian con luz UV por 10 minutos.

b. Capa compacta:

Preparación de una solución 1.84 M de TiCl₄ (5 mL): en un matraz Erlenmeyer de 25 mL se colocaron 3 mL de agua desionizada, se tapó con un tapón de plástico, se utilizó un baño de agua con hielo para enfriar el agua del matraz, posteriormente con una jeringa previamente secada se tomó 1 mL de TiCl₄ concentrado y se inyectó al matraz lentamente (se debe esperar hasta que el TiCl₄ se condense, la solución debe verse transparente o ligeramente blanca). La solución se transfirió a un matraz volumétrico de 5 mL y se afora (la solución debe ser trasparente o ligeramente blanca).

Preparación de una solución de TiCl₄ 40 mM: De la solución anterior se tomaron 2.2 mL y se aforaron a 100 mL con agua desionizada.

Tratamiento térmico: Los vidrios se colocaron por el lado no conductor en cinta adhesiva opaca. Una vez realizado esto sin cubrir el lado conductor se colocó el vidrio dentro de un vial de 20 mL con la solución 40 mM de TiCl₄ con 10 mL. Posteriormente, se introdujeron un horno a 70°C durante 30 min. En seguida, se quitó la cinta adhesiva y se enjuagaron con agua y etanol dejándose evaporar el solvente. Una vez secados, se colocaron en la mufla y se les dio un tratamiento térmico de 450°C-3°C/min durante 30 min, seguido de una temperatura de 100°C-3°C/min. (Nota: El proceso tarda de 6 a 7 h).

c. Capa mesoporosa de TiO₂: Utilizando una malla de 160 mech por screen printing se colocaron dos capas de TiO₂ mesoporoso (Solaronix Ti-nanoxide); para la primera capa de TiO₂ se deja cinco min. a temperatura ambiente, luego se introdujeron en el horno a 120°C durante cinco min, enseguida se dejó enfriar por cinco min, entonces, se coloca la segunda capa y se introduce en el horno a 120°C por 10 minutos. Se deja enfriar el vidrio y se colocaron los vidrios en la mufla utilizando el siguiente tratamiento térmico de 300°C (18°C/min) durante 5 minutos, 400°C (10 °C/min) por 5 minutos, seguido a una temperatura de 450°C (10 °C/min) durante 60 minutos) y descenso a 100°C (10°C/min), sin tiempo.

d. Capa compacta: Después del sinterizado en la mufla de la película mesoporosa, se realizó un segundo tratamiento con TiCl₄ de la misma manera que en la capa compacta.

e. Capa pasivadora: Terminado el tratamiento térmico se colocaron el vidrio con TiO₂ a sensibilizar con el colorante en una concentración de 3×10^{-4} M en terbutanol:acetonitrilo (50:50) por 6 o 12 h. Enseguida, se enjuagaron con agua y etanol y se esperó a que se evapore el solvente para proceder a sellar.

3.6.2 Preparación Vidrios FTO Cátodo

a. Cortado del vidrio y perforación: Se cortó el vidrio FTO 30Ω de 5×5 a un tamaño de 1.4×2.5 cm. Se realizan dos perforaciones en los vidrios con el Dremel, utilizando una broca de diamante con un diámetro de 0.5 mm en un área de 0.2 cm².

b. Limpieza de vidrio: se repitió los lavados utilizados para el ánodo.

c. Depósito de platisol: Se identificó el lado conductor del vidrio, y aplicó una capa de Platisol T/SP Solaronix por screen-printing. Con la malla 355. Una vez depositado el platisol se dejó secar en el horno a 120°C por 10 min. Inmediatamente después de los 10 min, se introdujo el cátodo (caliente) en una solución H₂PtCl₄ 10 mM en isopropanol por 1 min y se colocó el horno a 120°C por 5 min. Se introdujeron en una la mufla con una rampa de 1.2 °C/min hasta 400°C por 15 min y descenso a 10°C/min hasta 100°C, para su posterior ensamblaje (la tonalidad del cátodo después del tratamiento térmico debe ser negra-grisácea).

3.6.3 Ensamble de las DSSC

a) Sellado: Se cortó plástico sellador Meltonix DuPont Surlyn® 25 μm de grosor, a un tamaño de forma tal que quede cercano a la película de TiO_2 del ánodo de manera que el electrolito no tenga tanto contacto con el vidrio conductor. Se unió el ánodo y el cátodo cara a cara en forma de “sándwich” y sosteniéndolos con clips tipo binder y se colocó en un horno a 110 °C por 10 minutos.

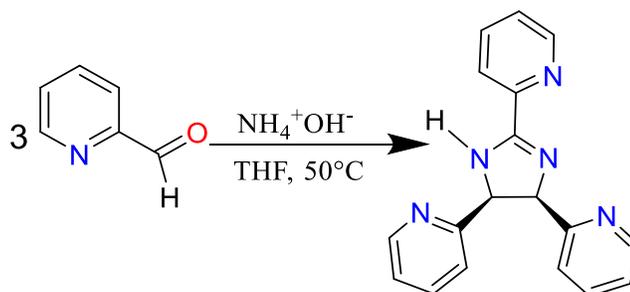
c) Colocación de electrolito: Una vez sellada la celda se dejó enfriar y se introdujo el electrolito preparado de I/I_3 (I_2 0.05 M, LI 0.1 M, TBP 0.5 M (Terbutil Piridina), TBAI 0.6 M (ioduro de tetrabutilamonio) en 3-Metoxypionitrilo/Acetonitrilo 50:50) hasta llenar la celda utilizando un desecador de vacío para asegurarse que no exista aire dentro de la celda. Una vez llena la celda con el electrolito I/I_3 se realizó el sellado de las perforaciones por donde se introdujo el líquido, utilizando una cinta de doble cara y colocando sobre este plástico cubreobjetos irrompible, cubriendo así las perforaciones.

d) Evaluación: Una vez armada la celda se realizó la caracterización utilizando un simulador solar conectado a un potencióstato/galvanostato. (nota: se conectó los cables rojos al cátodo, mientras que el blanco y los dos azules al ánodo).

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Síntesis y caracterización de L1

El ligando **L1** se sintetizó al reaccionar 2-piridincarboxaldehído con hidróxido de amonio en THF a 50 °C para obtener una disolución amarilla, el producto se purificó mediante recristalización por difusión gaseosa de éter dietílico a una disolución concentrada en diclorometano a temperatura ambiente, para obtener el producto analíticamente puro con un rendimiento del 47% (**Ecuación 1**) [96].

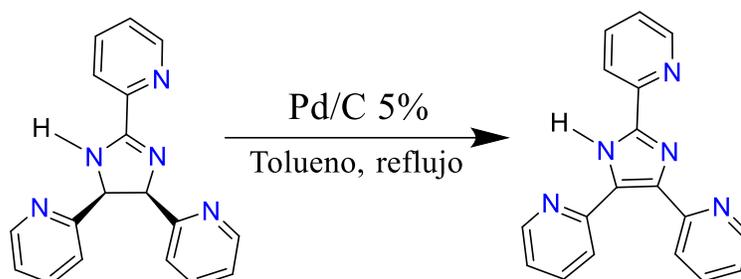


Ecuación 1. Síntesis de **L1**.

Para la verificación de la síntesis del compuesto se analizó por **IR** y **RMN ^1H** para confirmar la formación del ligando comparado con los espectros de la literatura (**Figura A1** y **Figura A2**) [96]. En el espectro de **IR** se observan las bandas de vibración características del ligando: 3323 cm^{-1} (N-H amínico), 3057 y 3010 cm^{-1} (C-H aromático), 2929 cm^{-1} (C-H alifático), 1590 cm^{-1} (C=N imina) y $1590\text{-}1425\text{ cm}^{-1}$ (C=N y C=C piridinas) [96]. En el espectro de **RMN ^1H** en CDCl_3 de **L1** (**Figura A2**) muestra sus señales correspondientes con un δ 8.68 (d, $J=4.00\text{ Hz}$, 1H), 8.36 (d, $J=8.00\text{ Hz}$, 1H), 8.32 (d, $J=4.00\text{ Hz}$, 2H), 7.83 (t, $J=8.00\text{ Hz}$, 1H), 7.42 (t, $J=4.00\text{ Hz}$, 1H), 7.30 (t, $J=8.00\text{ Hz}$, 2H), 7.01 (s, 2H), 6.89 (t, $J=4.00\text{ Hz}$, 2H), 6.69 (s, 1H), 6.00 (s, 1H) y 5.62 (s, 1H) ppm correspondiente a los 15H de **L1**.

4.2 Síntesis y caracterización de L2

El ligando **L2** se sintetizó al reaccionar el ligando *cis*-(±)-2,4,5-tri(2-piridil)imidazolina (**L1**) en una solución de Pd/C al 5% en tolueno a 110 °C para obtener un sólido amarillo, el cual se purificó por cristalización a baja temperatura en una mezcla de solventes diclorometano/pentano, obteniendo un producto analíticamente puro con un rendimiento de 64% (**Ecuación 2**) [97].



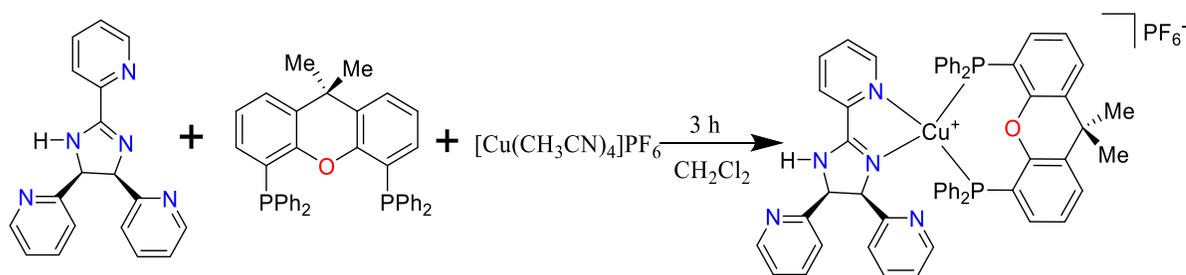
Ecuación 2. Síntesis de **L2**.

Para la verificación de la síntesis del compuesto se analizó por **IR** y **RMN ¹H** para confirmar la formación del ligando comparado con los espectros de la literatura (**Figura A6** y **Figura A7**) [97]. En el espectro se observan las bandas de vibración: 3433 cm^{-1} (N-H amínico), 3056 cm^{-1} (C-H aromático), 1532 cm^{-1} (C=N imina) y 1590-1470 cm^{-1} (C=C piridinas) [97]. En el espectro de **RMN ¹H** en CDCl_3 de **L2** (**Figura A7**) muestra sus señales correspondientes con un δ 11.46 (s, 1H), 8.70 (d, $J=4.00$ Hz, 1H), 8.69 (m, 3H), 8.30 (d, $J=8.00$ Hz, 1H), 8.12 (d, $J=4.00$ Hz, 1H), 7.83 (t, $J=4.00$ Hz, 2H), 7.66 (t, $J=4.00$ Hz, 1H), 7.29 (t, $J=4.00$ Hz, 2H), 7.18 (t, $J=4.00$ Hz, 1H) ppm correspondiente a los 13H de **L2**.

4.3 Síntesis y caracterización de complejos con L1

4.3.1 Síntesis y caracterización de $[\text{Cu}(\text{L1})\text{XantPhos}]\text{PF}_6$ (**C1**)

Se realizó la síntesis del complejo **C1** tal y como se describe en la metodología mostrada en la **Ecuación 3**, incluyéndose su análisis por diversas técnicas espectroscópicas.



Ecuación 3. Síntesis del complejo $[\text{Cu}(\text{L1})\text{XantPhos}]\text{PF}_6$ (**C1**).

4.3.1.1 Caracterización de C1 por IR

El complejo **C1** se caracterizó por espectroscopía de **IR** con pastillas de KBr, para su análisis se comparó con los espectros de los materiales de partida **L1** y **XantPhos** (**Figura 25**) mostrando desplazamientos pequeños en las bandas vibracionales, asignadas en: 3396 cm^{-1} (N-H), 3056 cm^{-1} (C-H aromático), 2960 cm^{-1} (C-H alifático), 1587 cm^{-1} (C=N imina) del

ligando **L1**, en el intervalo de $1566-1435\text{ cm}^{-1}$ (C=C y C=N aromáticos y piridinas) de **XantPhos** y **L1**. En el número de onda de 1405 cm^{-1} (C-H₃), 1230 cm^{-1} (C-O éter), 746 cm^{-1} (P-C) corresponde a la fosfina **XantPhos** y en 874 cm^{-1} (P-F) se atribuye al contraíón del complejo (**Figura 25**) [106,107].

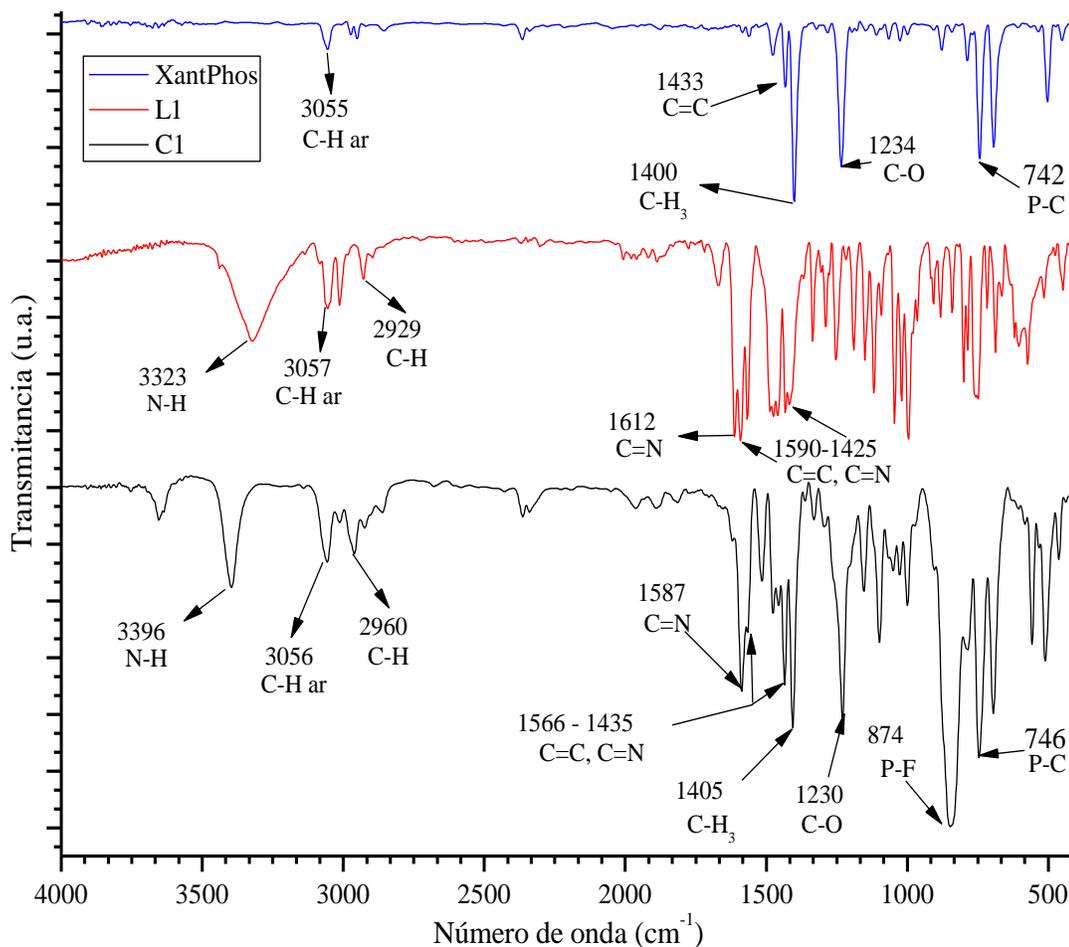


Figura 25. Espectro de IR de **XantPhos**, **L1** y **C1**.

4.3.1.2 Caracterización de **C1** por RMN ¹H y ³¹P

Por la técnica de Resonancia Magnética Nuclear de hidrógeno (**RMN ¹H**) se caracterizó el complejo **C1** en CDCl₃ mostrando su señal de singulete a 7.26 ppm (**Figura 26**) [108]. En el análisis del complejo, se determinaron las señales los hidrógenos con un δ 8.40 (d, $J=8.00$ Hz, 1H), 8.19 (d, $J=4.00$ Hz, 1H), 8.15 (d, $J=4.00$ Hz, 1H), 7.64 (s, 1H) y 7.57 (t, 2H) ppm pertenecientes a los anillos piridínicos en **L1**, en el δ 7.36 (m, 4H), 7.24 (m, 5H), 7.03 (br m, 9H), 6.85 (br, m, 7H), 6.69 (t, $J=8.00$ Hz, 1H), 6.61 (m, 3H), 6.50 (t, $J=8.00$ Hz, 1H), 6.41

(t, $J=8.00$ Hz, 1H) ppm corresponde a los hidrógenos restantes de los anillos piridínicos de **L1** y aromáticos de **XantPhos**, a campo alto con un δ 5.58 (dd, $J=12$ Hz, 2H) ppm pertenecen a los hidrógenos en posición *cis* de **L1** y finalmente en el δ 1.85 (s,3H), 1.52 (s,3H) ppm corresponden a los metilos de **XantPhos**, integrando 47H correspondientes a **C1**, observando desplazamiento en la comparación de los espectros de los ligandos aislados (**Figura A2** y **Figura A3**).

Por otra parte, en el espectro de RMN ^{31}P del complejo **C1** se observa un doblete correspondiente los fósforos coordinados a Cu(I) con un δ -12.79 y -14.33 ppm, mostrando un cambio respecto a la señal de **XantPhos** libre con δ -17.92 ppm. Finalmente, con un δ -144.20 ppm se encuentra el contraión PF_6^- con un septuplete (**Figura 27**) [106,107].

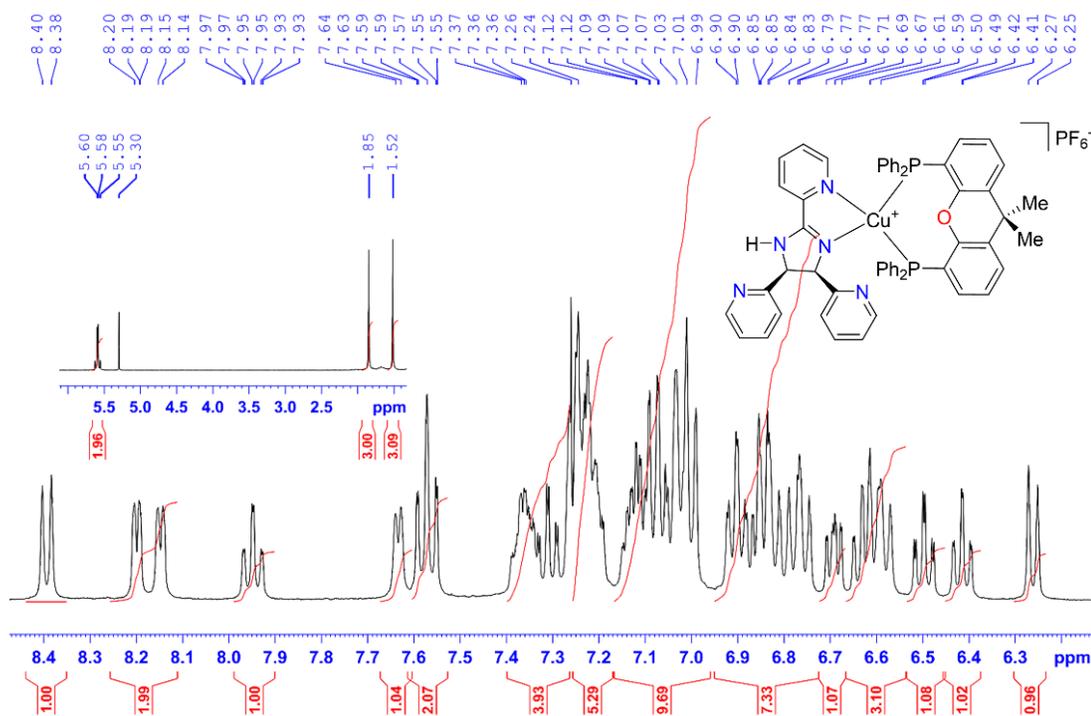


Figura 26. Espectro de RMN ^1H del complejo **C1** en CDCl_3 .

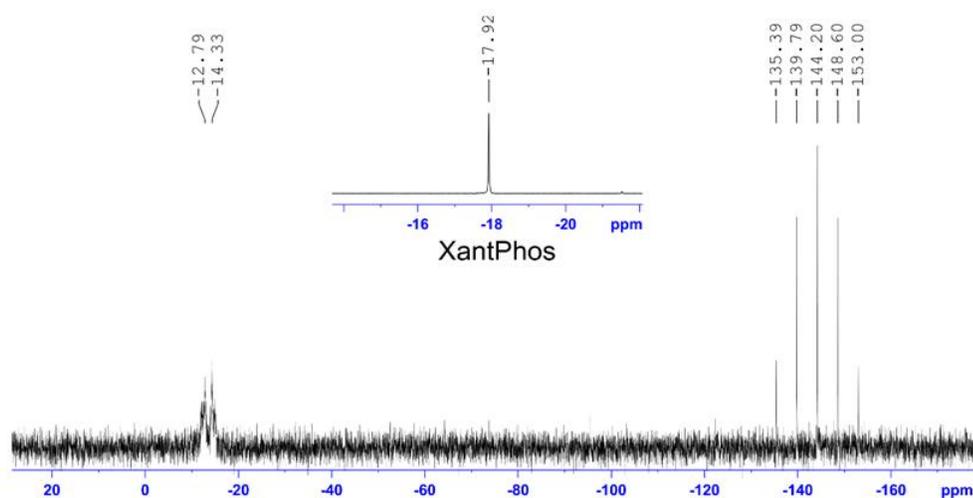


Figura 27. Espectro de RMN ^{31}P de **C1** y **XantPhos** en CDCl_3 .

4.3.1.3 Caracterización de **C1** por DRX de monocristal

El complejo **C1** se analizó por la técnica de DRX de monocristal, los datos cristalográficos, distancias, ángulos se muestran en la **Tabla 3** y **Tabla 4**. La estructura de **C1** se muestra en la **Figura 28**. En el estudio cristalográfico de **C1** revela que el complejo cristaliza en un sistema triclinico y está compuesto por un átomo de Cu como centro metálico, esta se encuentra enlazada por los N(1) y N(4) del **L1**, P(1) y P(2) de **XantPhos** lo que indica un número de coordinación 4. El complejo muestra PF_6 como contraión y una molécula de diclorometano. El análisis indica que el átomo de Cu presenta un ambiente de coordinación N_2P_2 y una geometría de coordinación trigonal piramidal ($\tau_4=0.85$) [109].

Tabla 3. Ángulos y distancias selectas de **C1**.

Cu(1)-N(1)	2.064(2)
Cu(1)-N(5)	2.098(2)
Cu(1)-P(2)	2.2516(8)
Cu(1)-P(1)	2.2808(7)
N(1)-Cu(1)-N(5)	79.65(9)
N(1)-Cu(1)-P(2)	122.81(7)
N(5)-Cu(1)-P(2)	117.23(7)
N(1)-Cu(1)-P(1)	102.62(7)
N(5)-Cu(1)-P(1)	113.66(7)
P(2)-Cu(1)-P(1)	115.50(3)

Tabla 4. Datos cristalográficos de **C1**.

Datos cristalográficos ^[a]	
Fórmula	C ₅₈ H ₄₉ Cl ₂ CuF ₆ N ₅ OP ₃
M_w (gr/mol⁻¹)	1173.37
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
Temperatura (K)	130(2)
Medidas del cristal (mm)	0.550 x 0.380 x 0.240
a / Å	12.8953(8)
b / Å	13.3804(7)
c / Å	17.4445(17)
α / °	85.593(6)
β / °	77.131(7)
γ / °	70.842(5)
V / Å³	2771.8(4)
Z	2
ρ calc. / Mg/m³	1.406
μ/mm⁻¹	0.642
F(000)	1204
θ intervalo para recolección de datos / °	3.421 a 29.555
Reflexiones colectadas	26009
Reflexiones independientes	12860
R(int)	0.0294
R₁[I > 2σ(I)]^[b,c]	0.0555
wR₂ [I > 2 σ (I)]	0.1376
R₁(todos los datos)_w^[d,e]	0.0749
wR₂[todos los datos]	0.1548
Goof (F²)	1.035

[a] λMoKα= 0.71073 Å. [b] $F_o > 4\sigma(F_o)$. [c] $R = \Sigma||F_o| - |F_c|| / \Sigma|F_o|$. [d] Todos los datos. [e] $R_w = [\Sigma_w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma_w(F_o^2)^2]^{1/2}$.

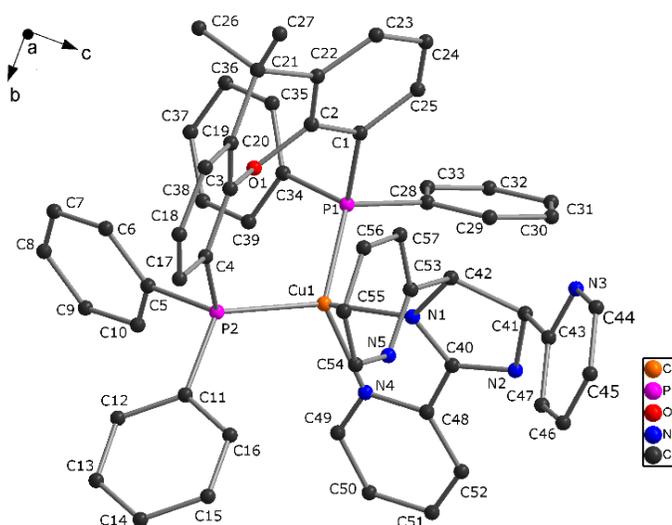
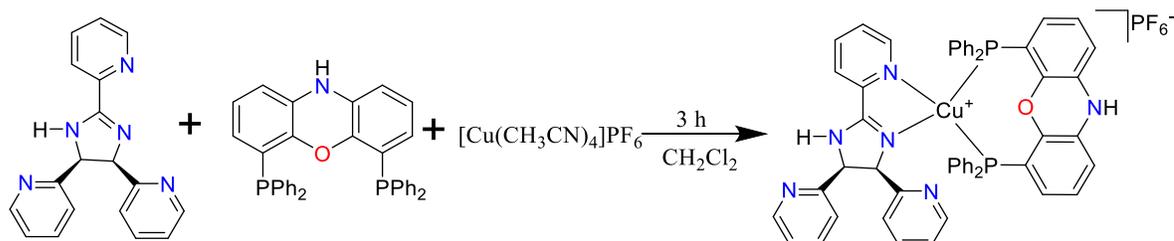


Figura 28. Estructura de DRX de monocristal de **C1** (Los átomos de hidrógeno, la molécula de CH₂Cl₂ y del contraión fueron omitidos para claridad de la estructura).

4.3.2 Síntesis y caracterización de [Cu(L1)N-XantPhos]PF₆ (C2)

Se realizó la síntesis del complejo **C2** tal y como se describe en la metodología mostrada en la **Ecuación 4**, incluyéndose su análisis por diversas técnicas espectroscópicas.



Ecuación 4. Síntesis del complejo [Cu(L1)N-XantPhos]PF₆ (C2).

4.3.2.1 Caracterización de C2 por IR

El complejo **C2** se caracterizó por espectroscopía de **IR** con pastillas de KBr, para su análisis se comparó con los espectros de los materiales de partida **L1** y **N-XantPhos** (**Figura 29**) mostrando pequeños desplazamientos en las bandas vibracionales, asignadas en: 3386 cm^{-1} (N-H), 3057 cm^{-1} (C-H aromático), 2924 cm^{-1} (C-H alifático), 1587 cm^{-1} (C=N imina) del ligando **L1**. En el intervalo de 1570-1398 cm^{-1} (C=C y C=N aromáticos y piridinas) de **N-XantPhos** y **L1**. En el número de onda de 1294 cm^{-1} (C-N Amina), 1230 cm^{-1} (C-O éter), 744 cm^{-1} (P-C) correspondientes a la fosfina **N-XantPhos** y en 874 cm^{-1} (P-F) que pertenece al contraión del complejo **C2** (**Figura 29**) [106,107].

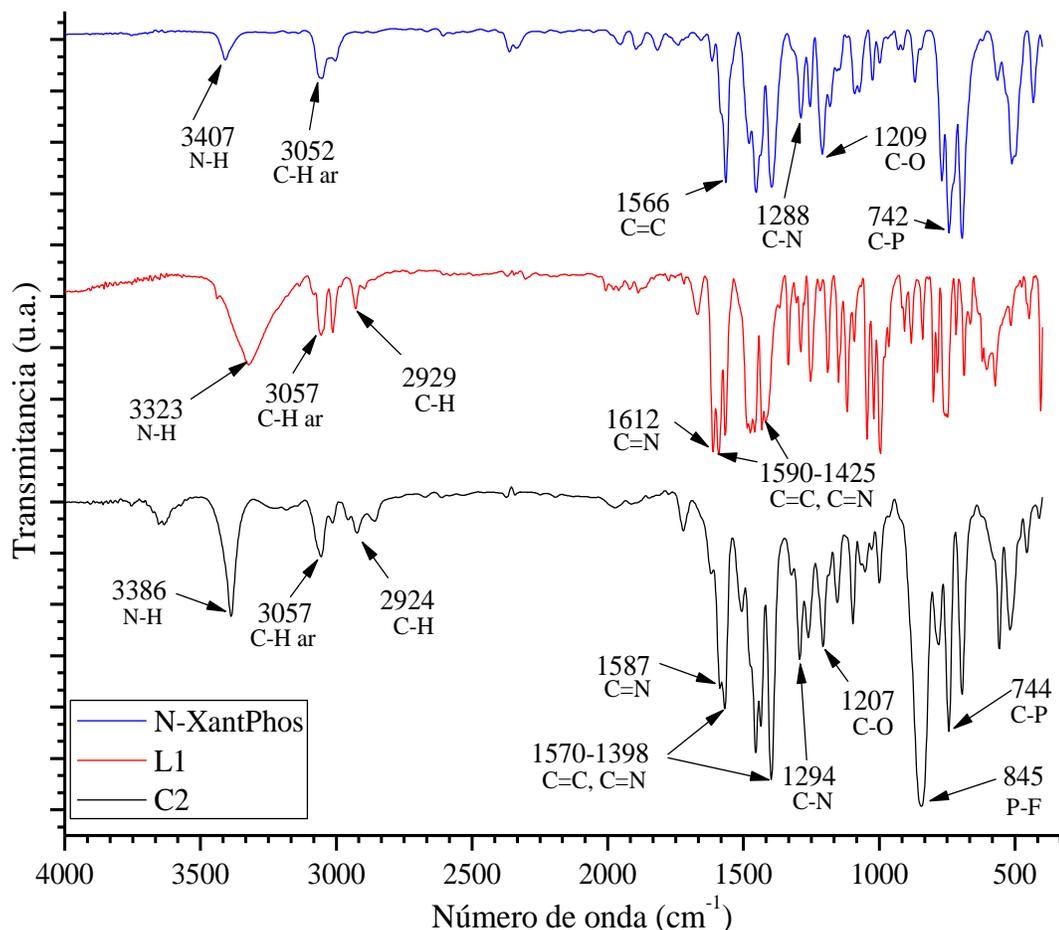


Figura 29. Espectro de IR de N-XantPhos, L1 y C2.

4.3.2.2 Caracterización de C2 por RMN ^1H y ^{31}P

Por la técnica de Resonancia Magnética Nuclear de hidrógeno (RMN ^1H) se caracterizó el complejo **C2** en CDCl_3 mostrando su señal de singulete a 7.26 ppm (Figura 30) [108]. En el análisis el complejo muestra un δ 8.23 (m, 4H), 7.81 (t, $J=8.00$ Hz, 1H) ppm correspondiente a los hidrógenos de anillos piridínicos de **L1**, posteriormente con un δ 7.36 (m, 3H), 7.19 (m, 7H), 6.85 (br m, 12H), 6.68 (t, $J=8$ Hz, 1H), 6.56 (s, 1H), 6.33 (d, $J=8$ Hz, 3H), 6.22 (t, $J=8.00$, 1H), 6.01 (t, $J=8.00$, 1H) ppm se muestran los hidrógenos restantes de los anillos piridínicos de **L1** y aromáticos de **N-XantPhos**, a campo alto con un δ 5.56 (t, $J=16$, 2H) ppm se encuentran los dos hidrógenos en posición *cis* de **L1** integrando para un total de 42H correspondientes a **C2**, observándose un desplazamiento en la comparación de los espectros de los ligandos aislados (Figura A2 y Figura A4).

Por otra parte, en el espectro de RMN ^{31}P del complejo **C2** se observa un doblete correspondiente los fósforos coordinados a Cu(I) con un δ -14.30 y -15.80 ppm, mostrando un cambio respecto a la señal de **N-XantPhos** libre con δ -19.04 ppm. Finalmente, con un δ -144.02 ppm se encuentra el contraión PF_6^- con un septuplete (**Figura 31**) [106,107].

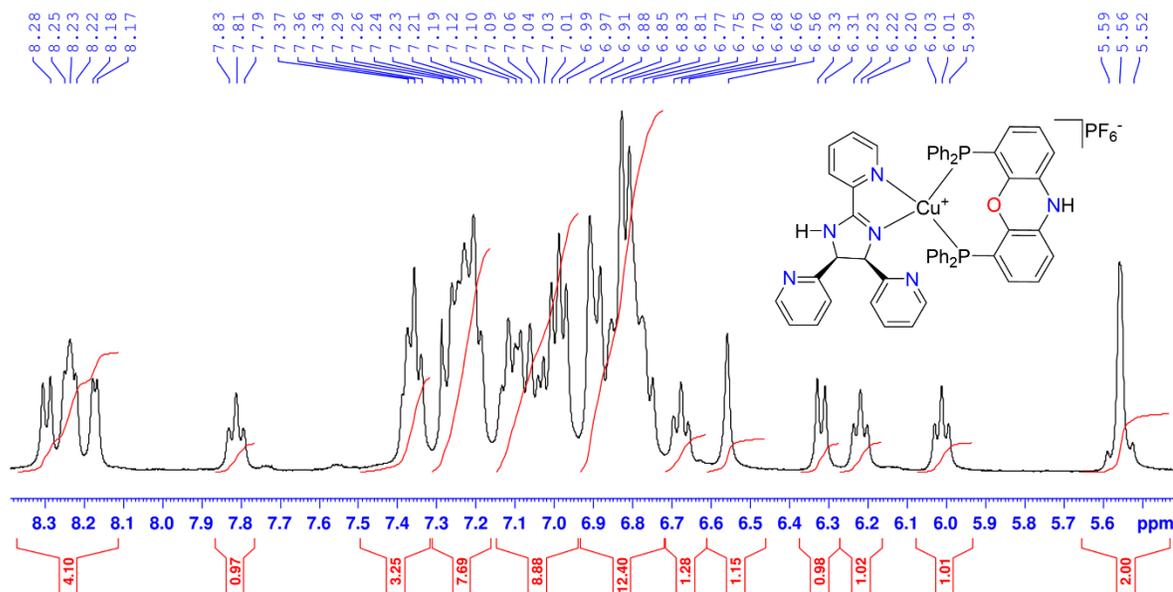


Figura 30. Espectro de RMN ^1H de **C2** en CDCl_3 .

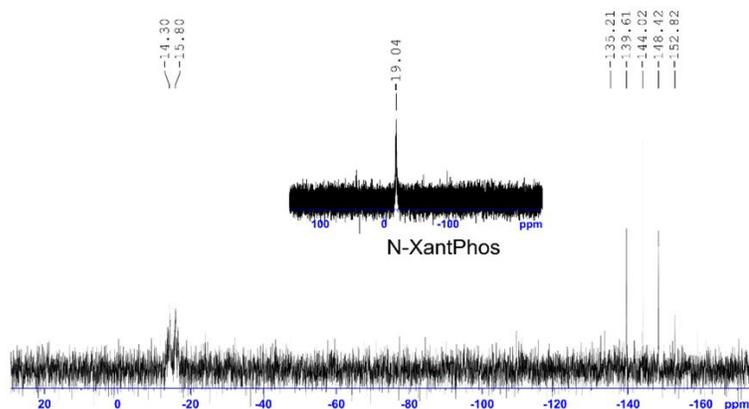


Figura 31. Espectro de RMN ^{31}P de **C2** y **N-XantPhos** en CDCl_3 .

4.3.2.3 Caracterización de **C2** por DRX de monocristal

El complejo **C2** se analizó por la técnica de **DRX** de monocristal, los datos cristalográficos, distancias, ángulos se muestran en la **Tabla 5** y **Tabla 6**. La estructura de **C2** se muestra en la **Figura 32**. El análisis cristalográfico del complejo **C2** revela que el complejo cristaliza en un sistema monoclínico y se compone por un átomo de Cu como centro metálico enlazado

por N(2) y N(6) de **L1** formando un quelato bidentado, y por el lado opuesto P(1) y P(2) pertenecientes a **N-XantPhos** con un número de coordinación 4. El complejo cuenta con el contraión PF₆ para su estabilización y tres moléculas de diclorometano en su red cristalina. Por lo tanto, el átomo de Cu se encuentra un ambiente de coordinación N₂P₂, con una geometría tetraédrica distorsionada ($\tau_4=0.87$) [109].

Tabla 5. Datos cristalográficos de **C2**.

Datos cristalográficos^[a]	
Fórmula	C ₅₇ H ₄₈ Cl ₆ CuF ₆ N ₆ OP ₃
M_w (gr/mol⁻¹)	1136.16
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P 21/c</i>
Temperatura (K)	130(2)
Medidas del cristal (mm)	0.470 x 0.240 x 0.060
a / Å	17.6399(14)
b / Å	13.8346(8)
c / Å	23.955(2)
α / °	90
β / °	91.703(9)
γ / °	90
V / Å³	5843.4(8)
Z	4
ρ calc. / Mg/m³	1.496
μ/mm⁻¹	0.796
F(000)	2680
θ intervalo para recolección de datos / °	3.466 a 29.588
Reflexiones colectadas	64184
Reflexiones independientes	13653
R(int)	0.0338
R₁[I > 2σ(I)]^[b,c]	0.0404
wR₂ [I > 2 σ (I)]	0.0899
R₁(todos los datos)^[d,e]	0.0565
wR₂[todos los datos]	0.0988
Goof (F²)	1.048

[a] λMoKα= 0.71073 Å. [b] $F_o > 4\sigma(F_o)$. [c] $R = \frac{\sum||F_o| - |F_c||}{\sum|F_o|}$. [d] Todos los datos. [e] $R_w = \frac{\sum_w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_w(F_o^2)^2}^{1/2}$.

Tabla 6. Ángulos y distancias selectas de **C2**.

Cu(1)-N(2)	2.0322(16)
Cu(1)-N(6)	2.1418(17)
Cu(1)-P(1)	2.2469(6)
Cu(1)-P(2)	2.2775(6)
N(2)-Cu(1)-N(6)	79.22(6)
N(2)-Cu(1)-P(1)	117.92(5)
N(6)-Cu(1)-P(1)	116.07(5)
N(2)-Cu(1)-P(2)	114.68(5)
N(6)-Cu(1)-P(2)	102.12(5)
P(1)-Cu(1)-P(2)	118.83(2)

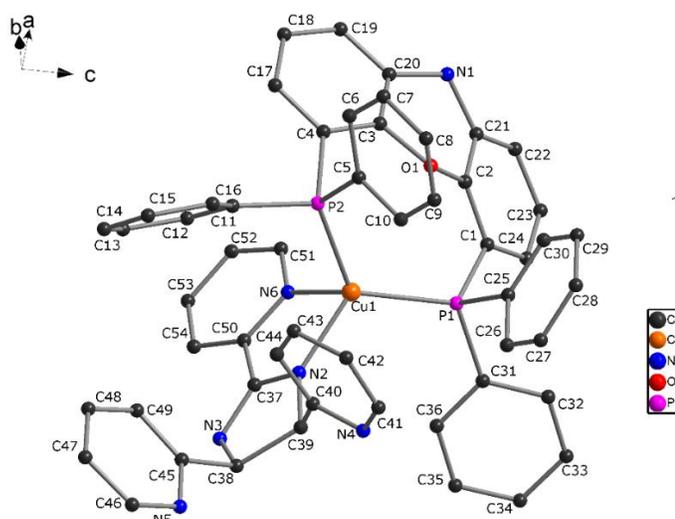
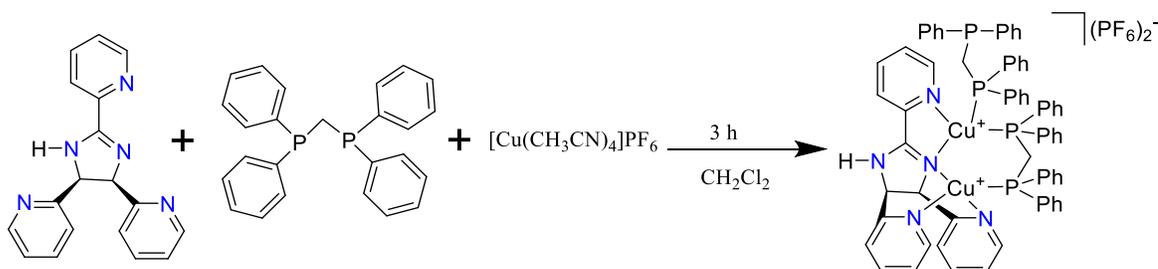


Figura 32. Estructura de DRX de monocristal de **C2** (Los átomos de hidrógeno, moléculas de CH_2Cl_2 y del contraión fueron omitidos por claridad de la estructura).

4.3.3 Síntesis y caracterización de $[\text{Cu}_2(\text{L1})(\text{DPPM})_2](\text{PF}_6)_2$ (**C3**)

Se realizó la síntesis del complejo **C3** tal y como se describe en la metodología mostrada en la **Ecuación 5**, incluyéndose su análisis por diversas técnicas espectroscópicas.



Ecuación 5. Síntesis del complejo $[\text{Cu}_2(\text{L1})(\text{DPPM})_2](\text{PF}_6)_2$ (**C3**).

4.3.3.1 Caracterización de **C3** por IR

El complejo **C3** se caracterizó por espectroscopía de **IR** con pastillas de KBr, para su análisis se comparó con los espectros de los materiales de partida **L1** y **DPPM** (**Figura 33**) mostrando pequeños desplazamientos en las bandas vibracionales, asignadas en: 3377 cm^{-1} (N-H), $3054\text{--}2964\text{ cm}^{-1}$ (C-H aromático), 2869 cm^{-1} (C-H alifático), 1600 cm^{-1} (C=N imina) correspondientes a **L1** y **DPPM**. En el intervalo de $1590\text{--}1425\text{ cm}^{-1}$ (C=C y C=N aromáticos y piridinas) de **DPPM** y **L1**. En el número de onda de 1480 cm^{-1} (C-H₂), 1438 cm^{-1} (P-CH₂), 745 cm^{-1} (P-C) pertenece a la fosfina **DPPM** y en 844 cm^{-1} (P-F) corresponde a la presencia del contraión PF_6^- de **C3** (**Figura 33**) [106,107].

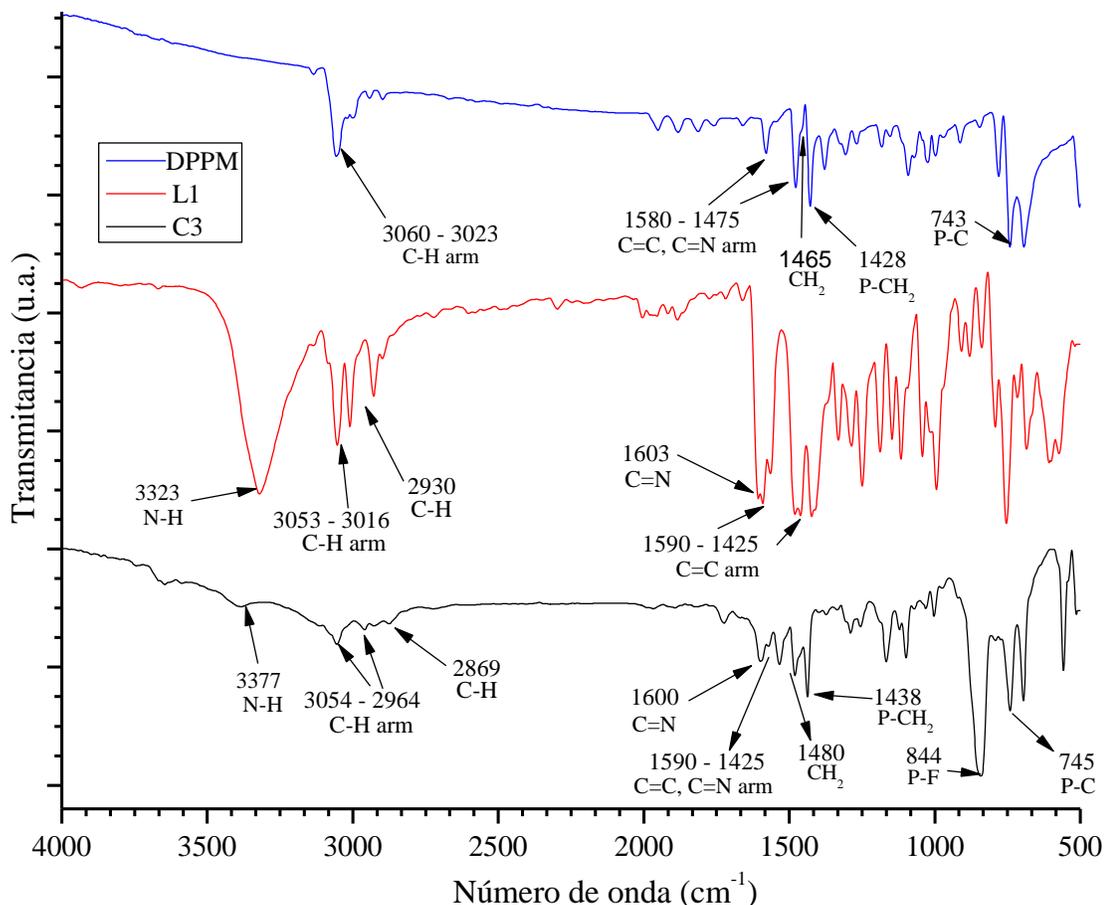


Figura 33. Espectro de IR de DPPM, L1 y C3.

4.3.3.2 Caracterización de C3 por RMN ^1H y ^{31}P

Por la técnica de Resonancia Magnética Nuclear de hidrógeno (RMN ^1H) se caracterizó el complejo **C3** en acetona- d_6 mostrando su señal de singulete a 2.05 ppm (Figura 34) [108]. En el análisis el complejo muestra un δ 9.23 (s, 1H), 9.16 (d, $J=4.00$ Hz, 1H), 8.40 (d, $J=4$ Hz, 1H), 8.23 (d, $J=8$ Hz, 1H), 8.12 (d, $J=8$ Hz, 1H), 8.08 (d, $J=8$ Hz, 1H), 8.00 (d, $J=8$ Hz, 1H) ppm correspondiente a anillos piridínicos de **L1**, en el δ 7.84 (br m, 4H), 7.36 (br m, 22H), 7.08 (br d, $J=8$ Hz m, 16H), 6.81 (br m, 4H) ppm pertenece a los anillos piridínicos de **L1** y aromáticos de **DPPM**, a campo alto con un δ 6.28 (d, $J=8$, 1H) y 5.99 (d, $J=12$, 1H) ppm pertenecen a los H en posición *cis* de **L1**, finalmente con un δ 3.94 (s, 1H), 3.22 (s, 1H) y 3.08 (br dd, 2H) ppm se asignan los metilenos de **DPPM** con un total 59H para **C3**, en el espectro se muestra un desplazamiento en las señales en comparación de los ligandos aislados (Figura A2 y Figura A5).

Por otra parte, en el espectro de RMN ^{31}P del complejo **C3** se observa la señal correspondiente a los fósforos coordinados a Cu(I) con un δ -6.81, -8.72 y -16.79 ppm, mostrando un cambio respecto a la señal de **DPPM** libre con δ -22.26 ppm. Finalmente, con un δ -144.16 ppm se encuentra el contraión PF_6^- con un septuplete (**Figura 35**) [106,107].

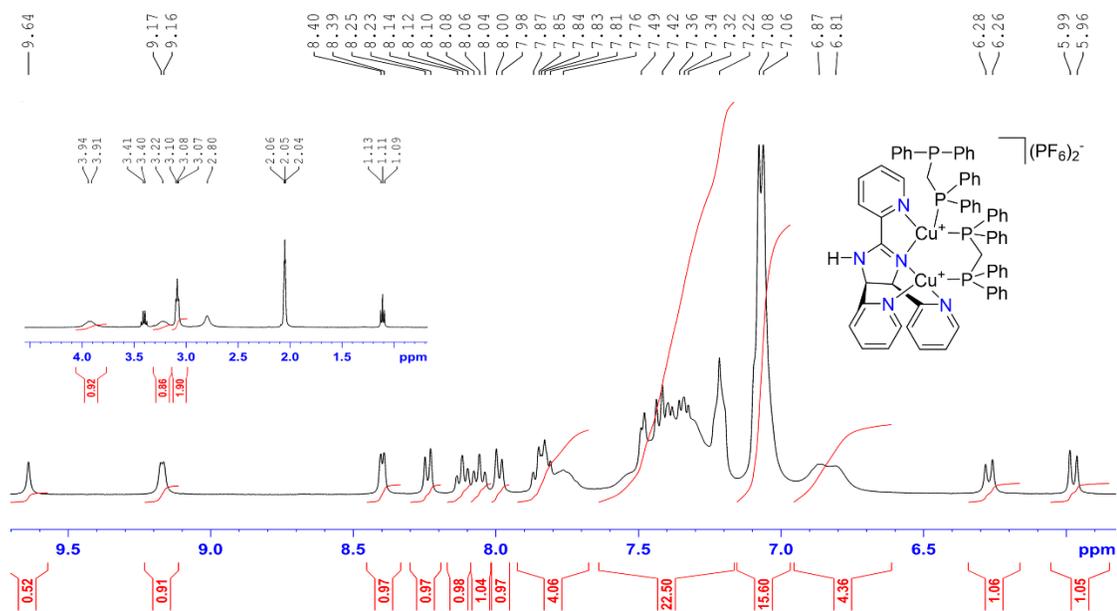


Figura 34. Espectro de RMN ^1H del complejo **C3** en acetona- d_6 .

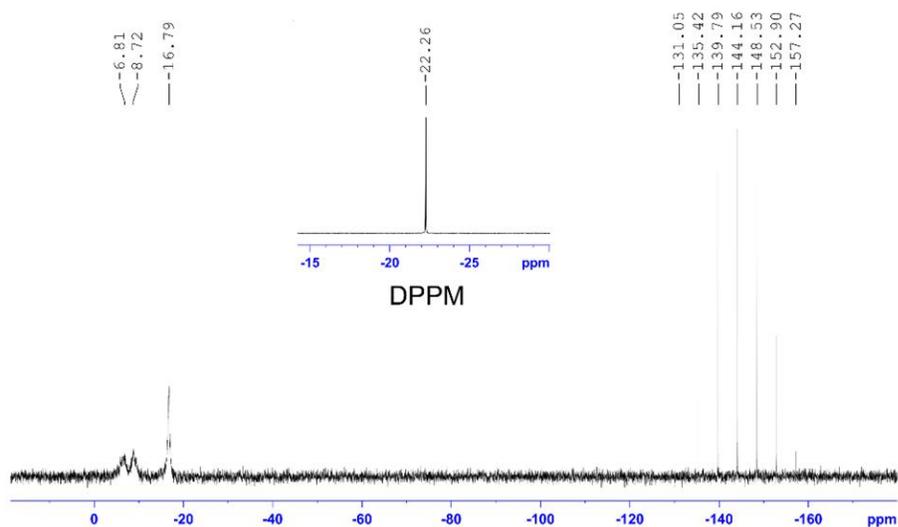


Figura 35. Espectro de RMN ^{31}P de **C3** y **DPPM** en acetona- d_6 .

4.3.3.3 Caracterización de C3 por DRX de monocristal

El complejo **C3** se analizó por la técnica de **DRX** de monocristal, los datos cristalográficos, distancias, ángulos se muestran en la **Tabla 7** y **Tabla 8**. La estructura de **C3** se muestra en la **Figura 36**. El análisis cristalográfico del complejo **C3** reveló que el complejo cristalizó en un sistema monoclinico, con dos átomos de Cu como centros metálicos, el átomo de Cu(1) se encuentra enlazado por N(1) y N(5) de **L1**, P(1) y P(3) de dos moléculas de **DPPM**, con una formando un puente con el átomo de Cu(2), el cual se enlaza a N(1), N(3) y N(4) de **L1**, y P(2) a la molécula de **DPPM**. Los dos centros metálicos poseen un número de coordinación 4. El complejo **C3** posee dos moléculas de PF₆ que estabilizan la estructura del complejo. Con una geometría trigonal piramidal distorsionada ($\tau_4=0.82$) para Cu(1) y disfenoidal ($\tau_4=0.62$) para Cu(2) [109].

Tabla 7. Datos cristalográficos de **C3**.

Datos cristalográficos ^[a]	
Fórmula	C ₆₈ H ₅₉ Cu ₂ F ₁₂ N ₅ P ₆
M_w (gr/mol⁻¹)	1487.16
Sistema cristalino	Monoclinico
Grupo espacial	<i>P 21/c</i>
Temperatura (K)	130(2)
Medidas del cristal (mm)	0.480 x 0.240 x 0.220
a / Å	11.5394(4)
b / Å	35.3855(15)
c / Å	15.5498(5)
α / °	90
β / °	94.872(3)
γ / °	90
V / Å³	6326.5(4)
Z	4
ρ calc. / Mg/m³	1.561
μ/mm⁻¹	0.908
F(000)	3032
θ intervalo para recolección de datos / °	3.455 a 29.483
Reflexiones colectadas	83376
Reflexiones independientes	16067
R(int)	0.0435
R₁[I > 2σ(I)]^[b,c]	0.0505
wR₂ [I > 2 σ (I)]	0.0999
R₁(todos los datos)^{w[d,e]}	0.0678
wR₂[todos los datos]	0.107
Goof (F²)	1.13

[a] λMoKα= 0.71073 Å. [b] $F_o > 4\sigma(F_o)$. [c] $R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$. [d] Todos los datos. [e] $R_w = \frac{[\sum_w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum_w(F_o^2)^2]^{1/2}}$.

Tabla 8. Ángulos y distancias selectas de **C3**.

Cu(1)-N(1)	2.128(2)
Cu(1)-N(5)	2.098(2)
Cu(1)-P(1)	2.2737(7)
Cu(1)-P(3)	2.2423(7)
Cu(2)-N(1)	2.385(2)
Cu(2)-N(3)	2.020(2)
Cu(2)-N(4)	2.218(2)
Cu(2)-P(2)	2.1894(7)
N(5)-Cu(1)-N(1)	79.08(8)
N(5)-Cu(1)-P(3)	124.58(6)
N(1)-Cu(1)-P(3)	115.65(6)
N(5)-Cu(1)-P(1)	100.61(6)
N(1)-Cu(1)-P(1)	119.84(6)
P(3)-Cu(1)-P(1)	112.92(3)
N(3)-Cu(2)-P(2)	152.97(7)
N(3)-Cu(2)-N(4)	81.78(9)
P(2)-Cu(2)-N(4)	119.65(6)
N(3)-Cu(2)-N(1)	78.66(8)
P(2)-Cu(2)-N(1)	113.92(6)
N(4)-Cu(2)-N(1)	92.40(8)

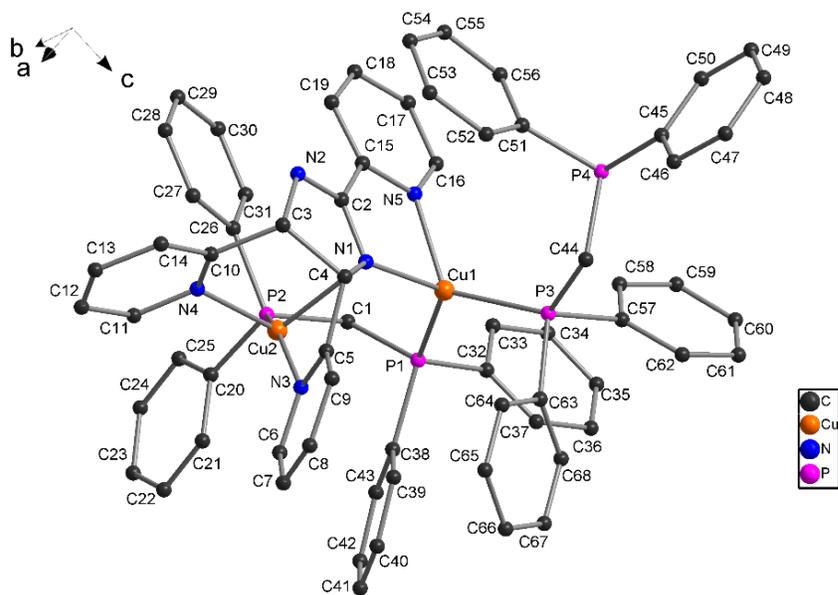
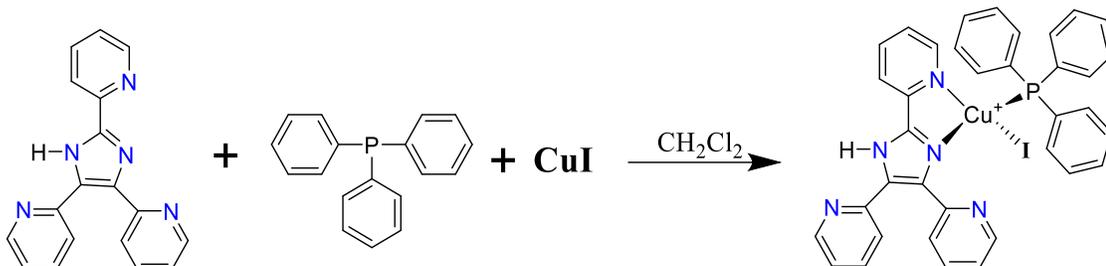


Figura 36. Estructura de DRX de monocristal de **C3** (Los contraiones de PF_6 fueron omitidos para claridad de la estructura).

4.4 Síntesis y caracterización de complejos con L2

4.4.1 Síntesis y caracterización de [CuI(L2)PPh₃] (C4)

Se realizó la síntesis del complejo **C4** tal y como se describe en la metodología mostrada en la **Ecuación 6**, incluyéndose su análisis por diversas técnicas espectroscópicas.



Ecuación 6. Síntesis del complejo [CuI(L2)PPh₃] (C4).

4.4.1.1 Caracterización de C4 por IR

El complejo **C4** se caracterizó por espectroscopía de **IR** con pastillas de KBr, para su análisis se comparó con los espectros de los materiales de partida **L2** y **PPh₃** (**Figura 37**) con pequeños desplazamientos en las bandas vibracionales, asignadas en: 3424 cm⁻¹ (N-H), 3051-3000 cm⁻¹ (C-H aromático), 1599 cm⁻¹ (C=N imina) correspondientes a **L2** y **PPh₃**. En el intervalo de 1598-1426 cm⁻¹ (C=C, C=N aromáticos y piridinas) de **PPh₃** y **L2**. El número de onda en 744 cm⁻¹ (P-C) pertenece a la fosfina **PPh₃** (**Figura 37**) [106,107].

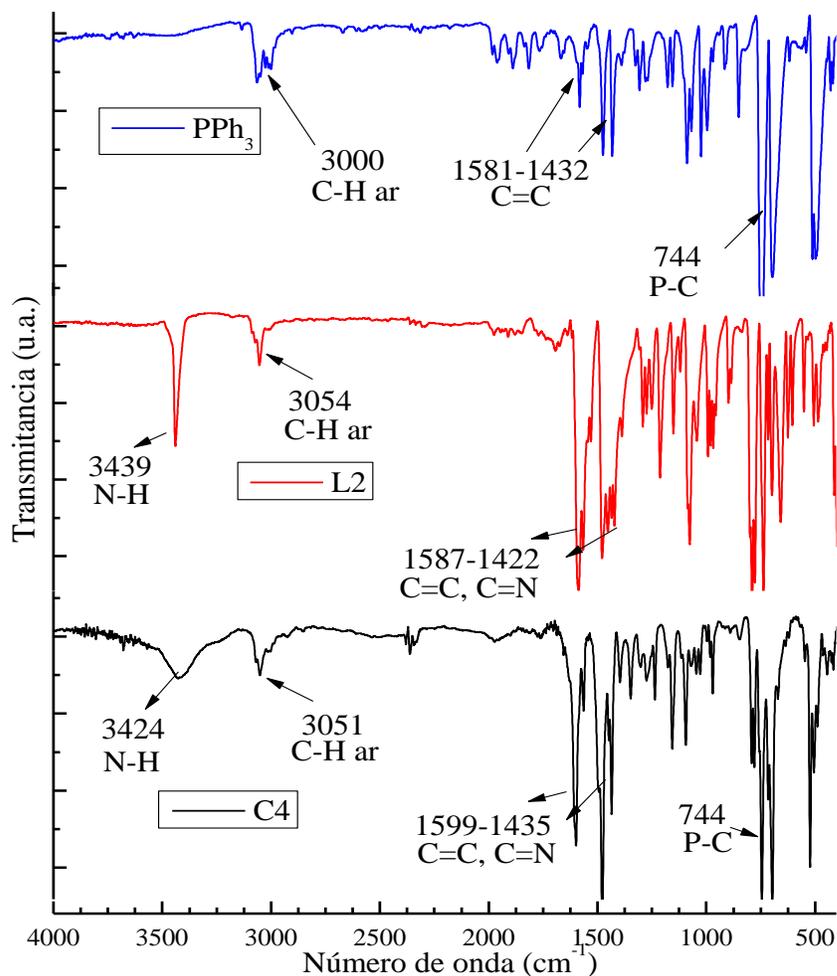


Figura 37. Espectro de IR de PPh₃, L2 y C4.

4.4.1.2 Caracterización de C4 por RMN ¹H y ³¹P

Por la técnica de Resonancia Magnética Nuclear de hidrógeno (RMN ¹H) se caracterizó el complejo C4 en CDCl₃ mostrando su señal de singulete a 7.26 ppm (Figura 38) [108]. En el análisis, del espectro se observó a campo bajo un δ 8.77 (s, 2H), 8.48 (s, 1H), 7.79 (s, 1H), 7.69 (s, 1H), 7.65 (s, 1H) y 7.26 (m, 22H) ppm que corresponde a los anillos piridínicos y aromáticos del ligando L2 y la fosfina PPh₃, que integran un total de 28H, en el espectro del complejo C4 muestra un desplazamiento en las señales en comparación de los ligandos aislados (Figura A7 y Figura A8).

Por otra parte, en el espectro de RMN ³¹P del complejo C4 se observa un singulete correspondiente al fósforo coordinado a Cu(I) con un δ -6.30 ppm, mostrando un cambio respecto a la señal de PPh₃ libre con un δ -5.28 ppm (Figura 39) [106,107].

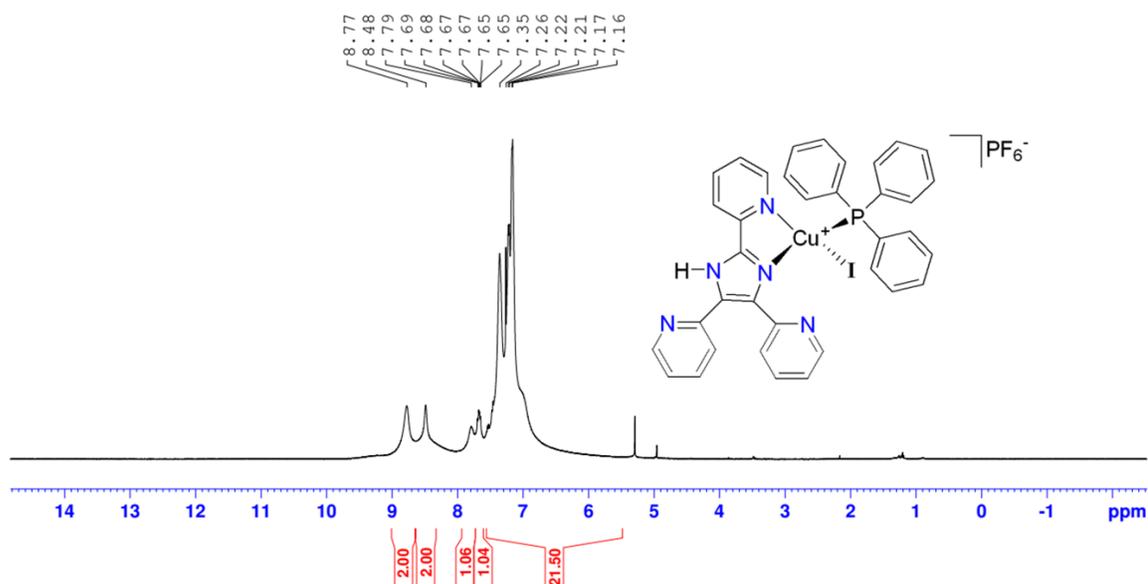


Figura 38. Espectro de RMN ^1H y estructura del complejo **C4** en CDCl_3 .

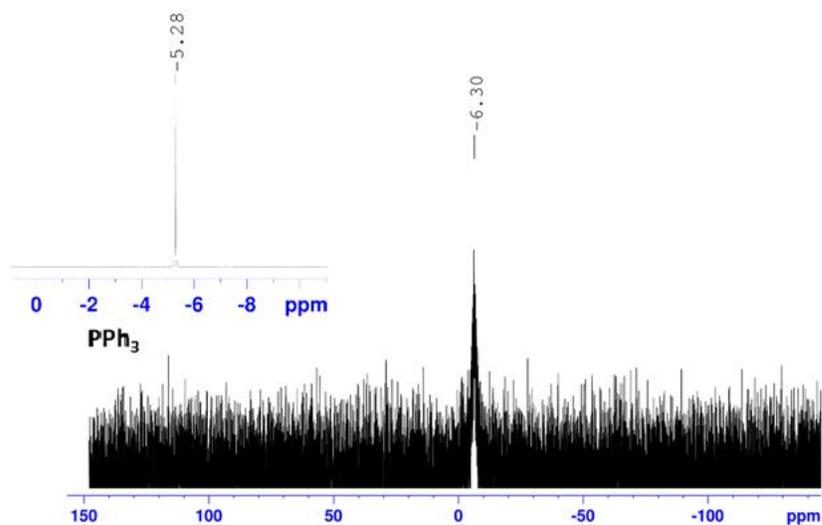


Figura 39. Espectro de RMN ^{31}P del **C4** y PPh_3 en CDCl_3 .

4.4.1.3 Caracterización de **C4** por DRX de monocristal

El complejo **C4** se analizó por la técnica de DRX de monocristal, los datos cristalográficos, distancias, ángulos se muestran en la **Tabla 9** y **Tabla 10**. La estructura se muestra en la **Figura 40**. El análisis cristalográfico del complejo revela una cristalización en un sistema triclínico y se compone por un átomo de Cu como centro metálicos, el átomo de Cu(1) se encuentra enlazado por N(1) y N(5) de **L2** formando un quelato de cinco miembros, por P(1) pertenecientes a una molécula **PPh₃** y un átomo de I(1), para formar un número de

coordinación 4, en la estructura se observa una molécula de CH₂Cl₂ perteneciente a la red cristalina. El complejo **C4** resultó con una geometría trigonal piramidal distorsionada ($\tau_4=0.822$) [109].

Tabla 9. Datos cristalográficos de **C4**.

Datos cristalográficos^[a]	
Fórmula	C ₃₇ H ₃₀ Cl ₂ CuIN ₅ P
M_w (gr/mol⁻¹)	836.97
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> - 1
Temperatura (K)	130(2)
Medidas del cristal (mm)	0.520 x 0.260 x 0.190
a / Å	10.4185(10)
b / Å	13.7217(12)
c / Å	13.7536(13)
α / °	79.702(8)
β / °	70.238(8)
γ / °	69.402(8)
V / Å³	1728.1(3)
Z	2
ρ calc. / Mg/m³	1.608
μ/mm⁻¹	1.761
F(000)	836
θ intervalo para recolección de datos / °	3.435 a 29.583
Reflexiones colectadas	18958
Reflexiones independientes	8195
R(int)	0.0560
R₁[I > 2σ(I)]^[b,c]	0.0573
wR₂ [I > 2σ(I)]	0.1351
R₁(todos los datos)^[d,e]	0.0794
wR₂[todos los datos]	0.1547
Goof (F²)	1.045

[a] $\lambda\text{MoK}\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$. [b] $F_o > 4\sigma(F_o)$. [c] $R = \Sigma||F_o| - |F_c|| / \Sigma|F_o|$. [d] Todos los datos. [e] $R_w = [\Sigma_w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma_w(F_o^2)^2]^{1/2}$.

Tabla 10. Ángulos y distancias selectas de **C4**.

Cu(1)-N(1)	2.087(4)
Cu(1)-N(5)	2.124(4)
Cu(1)-P(1)	2.2145(13)
Cu(1)-I(1)	2.6218(7)
N(1)-Cu(1)-N(5)	80.31(16)
N(1)-Cu(1)-P(1)	127.56(12)
N(5)-Cu(1)-P(1)	107.51(12)
N(1)-Cu(1)-I(1)	109.52(12)
N(5)-Cu(1)-I(1)	107.06(12)
P(1)-Cu(1)-I(1)	116.53(4)

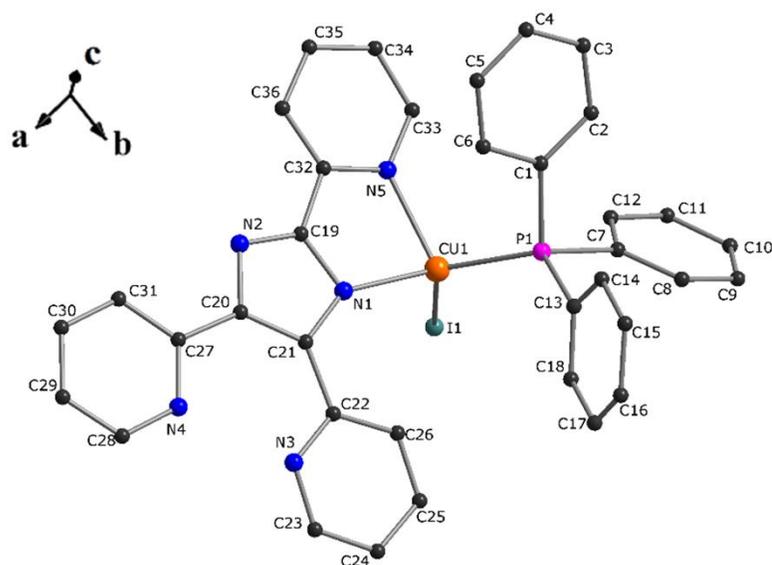


Figura 40. Estructura de DRX de monocristal del complejo **C4** (Los hidrógenos y la molécula de diclorometano fueron omitidas para una mayor claridad de la estructura).

En el estudio de la estructura cristalina del complejo **C4** reveló una red de enlaces de hidrógeno 2D, cuya unidad dimérica se formó a través de enlaces de hidrógeno C-H \cdots I e interacciones de apilamiento $\pi\cdots\pi$ [110,111] entre dos moléculas de CuL₂(PPh₃)I se pueden distinguir (**Figura 41**). La estructura cristalina se estabiliza mediante interacciones adicionales C-H \cdots π y C-H \cdots Cl (**Figura 42**) (**Tabla 11**). Los resultados de DRX revelan que el átomo de H26 se encuentra en una posición adecuada para formar una interacción anagóstica de Cu \cdots H con valores de 2,585 Å y 146° (**Figura 41**) [112–115].

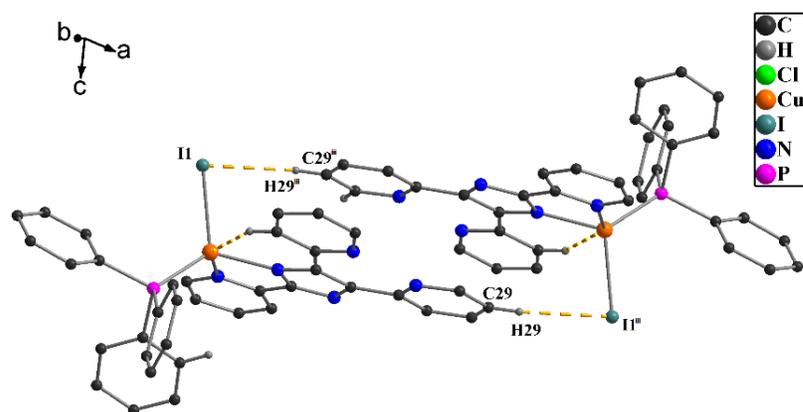


Figura 41. Perspectiva una unidad dimérica formada a través de interacciones C-H \cdots I y $\pi\cdots\pi$ de **C4**. Los átomos de hidrógeno que no participan en las interacciones de los enlaces de hidrógeno se han omitido para mayor claridad.

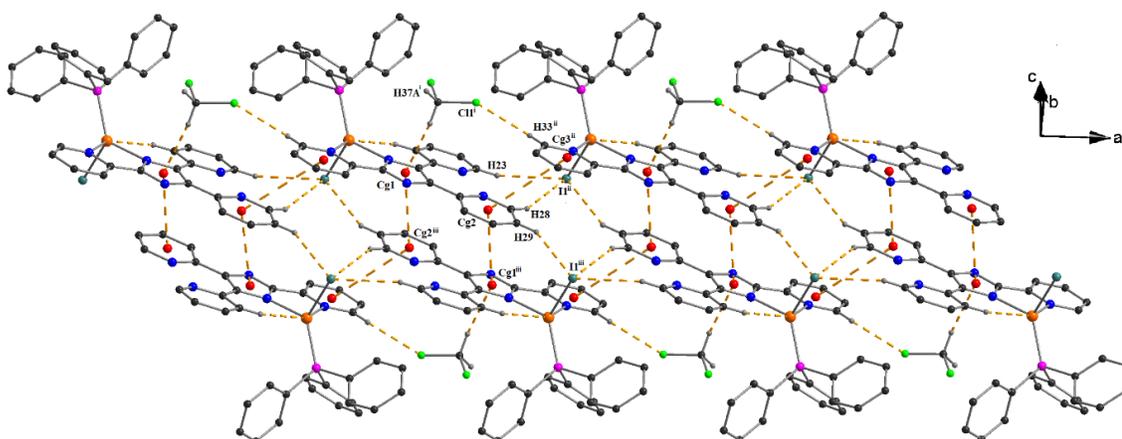


Figura 42. Perspectiva 2-D formada a través de interacciones C-H...I, C-H...Cl, C-H... π y π ... π . Los átomos de hidrógeno que no participan en las interacciones de los enlaces de hidrógeno se han omitido para mayor claridad.

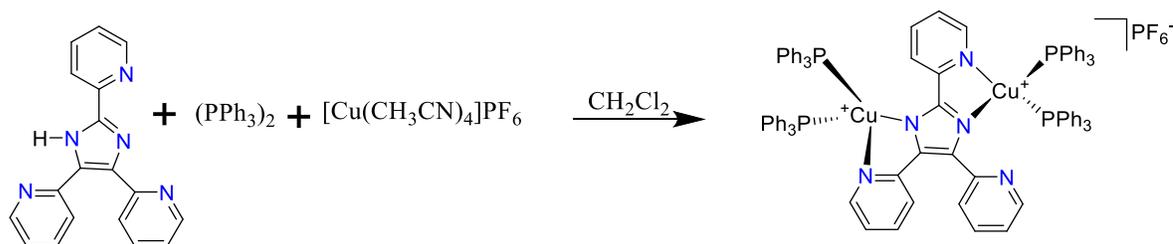
Tabla 11. Geometría de enlaces de hidrógenos de **C4** (Å, °).

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A	códigos de simetría
C23-H23...Cu	0.95	2.585	3.416	146.26	
C23-H23...I ⁱⁱ	0.95	3.116	3.986(6)	153.03	(ii) +x1, y, z
C28-H28...I ⁱⁱ	0.95	3.064	3.945(6)	154.92	(ii) +x1, y, z
C29-H29...I ⁱⁱⁱ	0.95	2.95	3.790(4)	148.15	(iii) -x2, -y1, -z
C33-H33...Cl ^{iv}	0.95	2.803	3.483(6)	129.26	(iv) -x, -y1, -z1
C37-H37A...Cg1 ⁱ	0.99	2.558	3.499	150.9	(i) -x1, -y1, -z
Cg2...Cg1 ⁱⁱⁱ		3.503			(iii) -x2, -y1, -z
Cg2...Cg3 ⁱⁱ		4.149			(ii) +x1, y, z

Cg representa el centro de gravedad o el anillo mencionado:
Cg1: C19–C21/N1–N2, *Cg2*: C27–C31/N4, *Cg3*: C32–C36/N5

4.4.2 Síntesis y caracterización de $[\text{Cu}_2(\text{L2})(\text{PPh}_3)_4]\text{PF}_6$ (**C5**)

Se realizó la síntesis del complejo **C5** tal y como se describe en la metodología mostrada en la **Ecuación 7**, incluyéndose su análisis por diversas técnicas espectroscópicas.



Ecuación 7. Síntesis del complejo $[\text{Cu}_2(\text{L2})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ (**C5**).

4.4.2.1 Caracterización de C5 por IR

El complejo **C5** se caracterizó por espectroscopía de **IR** con pastillas de KBr, para su análisis se comparó con los espectros de **L2** y **PPh₃** (**Figura 43**), observando desplazamientos en las bandas vibracionales, asignadas en: 3054 cm^{-1} (C-H ar) correspondientes al ligando **L2** y **PPh₃**, en el intervalo de 1600-1422 cm^{-1} (C=C y C=N aromáticos y piridinas) de **PPh₃** y **L2**. En el número de onda de 742 cm^{-1} (P-C) de la fosfina y en 840 cm^{-1} (P-F) se le atribuye al contraíón del complejo (**Figura 43**) [106,107].

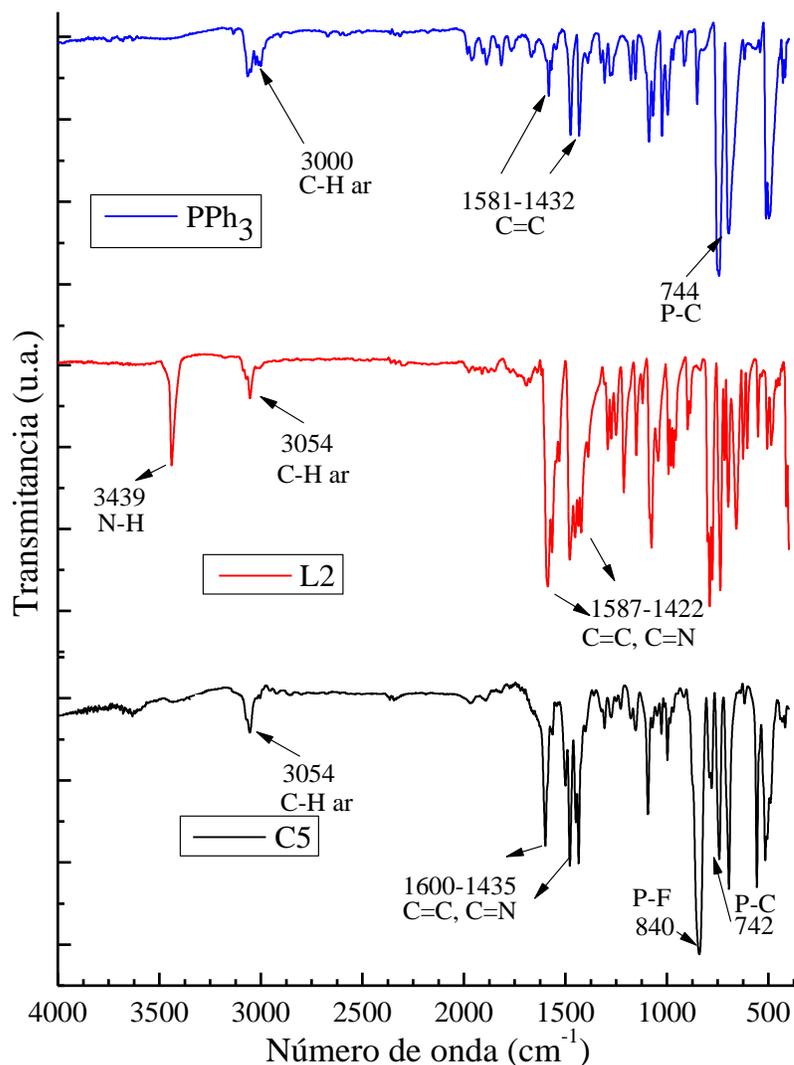


Figura 43. Espectro de IR de **PPh₃**, **L2** y **C5**.

4.4.2.2 Caracterización de C5 por RMN ^1H y ^{31}P

Se caracterizó el complejo por **RMN ^1H** en CDCl_3 donde se muestra su señal a 7.26 ppm en el espectro (**Figura 44**) [108]. En el análisis el complejo se observa a campo bajo un δ 8.87 (s, 1H), 8.71 (sb, 3H), 8.37 (dd, $J=4.00$ Hz, 2H), 8.13 (d, $J=8.00$ Hz, 2H), 7.69 (m, 3H), 7.53 (m, 1H), 7.32 (t, $J=4.00$ Hz, 12H) y 7.09 (m, 27H) ppm que corresponden a los anillos aromáticos de **L2** y de las fosfinas **PPh₃**, para integrar un total de 72H, los cuales se encuentran con diferente desplazamiento en comparación a los espectros de los ligando aislados (**Figura A7** y **Figura A8**), lo que sugiere la formación de la estructura propuesta o una similar.

Por otra parte, en el espectro de **RMN ^{31}P** del complejo **C5** se observa la señal correspondiente a los fósforos coordinados a Cu(I) con un δ -0.38 ppm, mostrando un cambio respecto a la señal de **PPh₃** libre con δ -5.28 ppm. Finalmente, con un δ -144.13 ppm se encuentra el contraión PF_6^- con un septuplete (**Figura 45**) [106,107].

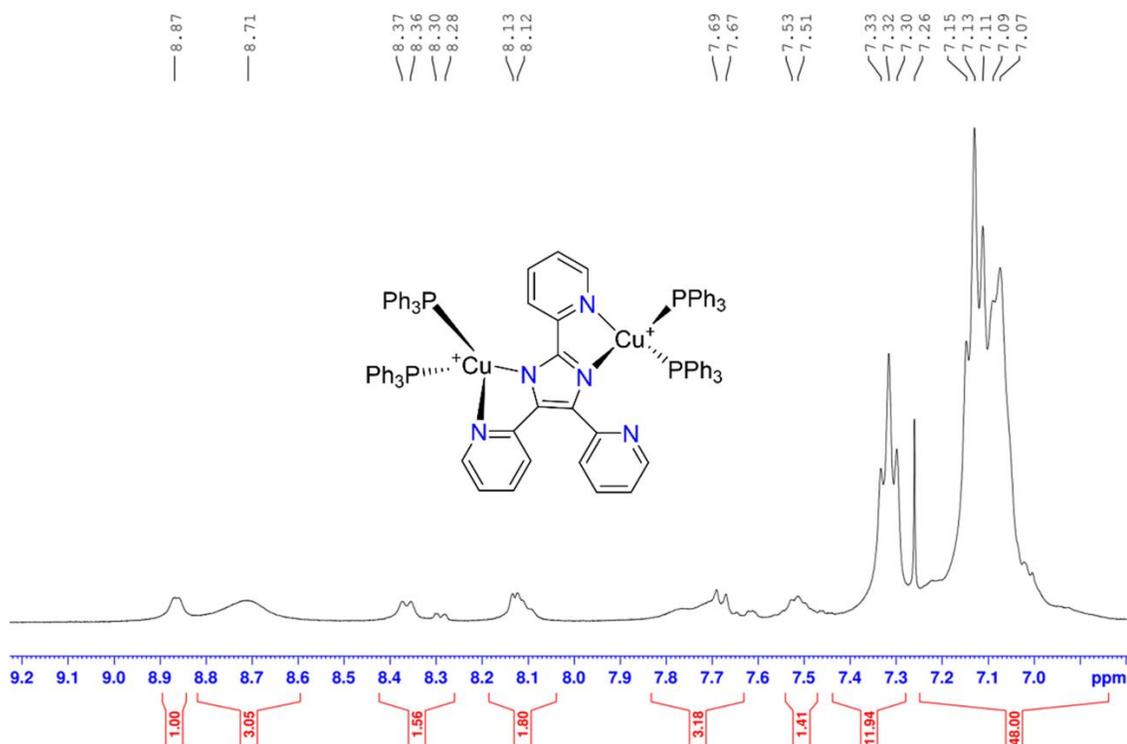


Figura 44. Espectro de **RMN ^1H** del complejo **C5** en CDCl_3 .

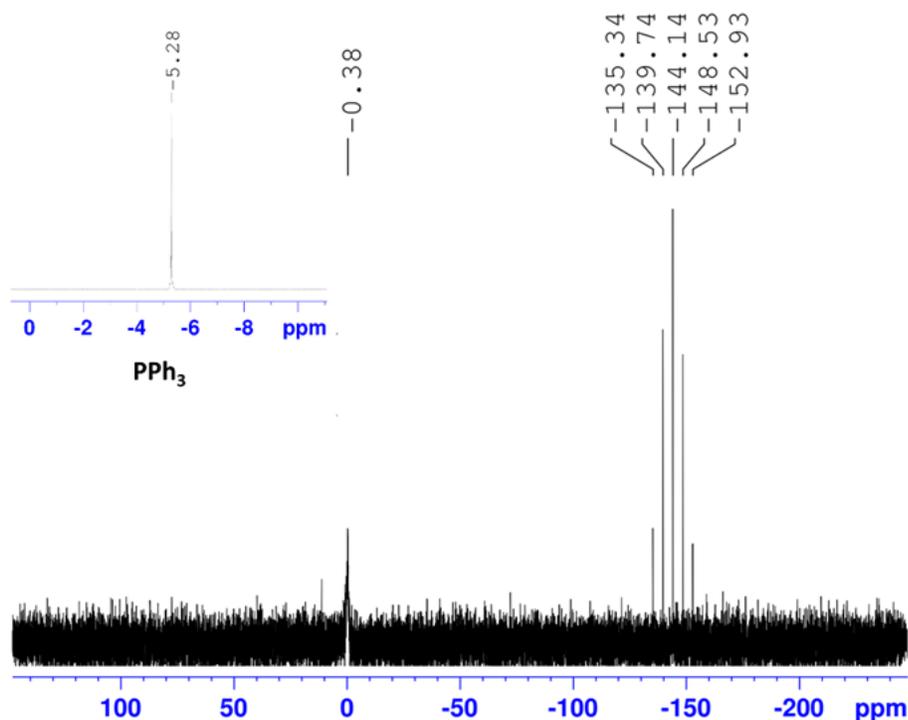


Figura 45. Espectro de RMN ^{31}P de **C5** y PPh_3 en CDCl_3 .

4.4.2.3 Caracterización de **C5** por DRX de monocristal

El complejo **C5** se analizó por la técnica de **DRX**, de los datos cristalográficos, distancias, ángulos se muestran en la **Tabla 12** y **Tabla 13**. La estructura de **C5** se muestra en la **Figura 46**. El análisis cristalográfico del complejo **C5** revela que el complejo cristaliza en un sistema monoclinico y se compone por dos átomos de Cu como centros metálicos, el átomo de Cu(1) se encuentra enlazado por N(1) y N(5) de **L2**, P(1) y P(2) de dos moléculas de PPh_3 , el átomo de Cu(2) se enlaza a N(2) y N(3) de **L2**, P(3) y P(4) perteneciente a dos moléculas de PPh_3 , ambos centros con un número de coordinación 4. El complejo para su estabilización cuenta con dos moléculas de PF_6 y una molécula de CH_2Cl_2 en su red cristalina. La geometría para ambos centros metálicos Cu(1) ($\tau_4=0.88$) y Cu(2) ($\tau_4=0.84$) es trigonal piramidal distorsionada [109].

Tabla 12. Datos cristalográficos de **C5**.

Datos cristalográficos^[a]	
Fórmula	C ₉₁ H ₇₄ Cl ₂ Cu ₂ F ₆ N ₅ P ₅
M_w (gr/mol⁻¹)	1704.38
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 21/n
Temperatura (K)	120(2)
Medidas del cristal (mm)	0.540 x 0.330 x 0.240
a / Å	14.807(3)
b / Å	22.1146(19)
c / Å	24.516(3)
α / °	90
β / °	96.013(14)
γ / °	90
V / Å³	7984(2)
Z	4
ρ calc. / Mg/m³	1.418
μ/mm⁻¹	0.765
F(000)	3504
θ intervalo para recolección de datos / °	3.444 a 29.479
Reflexiones colectadas	45136
Reflexiones independientes	19008
R(int)	0.0375
R₁[I > 2σ(I)]^[b,c]	0.0472
wR₂ [I > 2 σ (I)]	0.0973
R_w(todos los datos)^{w[d,e]}	0.0761
wR₂[todos los datos]	0.1140
Goof (F²)	1.024

[a] λMoKα= 0.71073 Å. [b] $F_o > 4\sigma(F_o)$. [c] $R = \frac{\sum||F_o| - |F_c||}{\sum|F_o|}$. [d] Todos los datos. [e] $R_w = \frac{[\sum_w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum_w(F_o^2)^2]^{1/2}}$.

Tabla 13. Ángulos y distancias selectas de **C5**.

Cu(1)-N(1)	2.054(2)
Cu(1)-N(5)	2.131(2)
Cu(1)-P(2)	2.2662(8)
Cu(1)-P(1)	2.2740(8)
Cu(2)-N(2)	2.057(2)
Cu(2)-N(3)	2.089(2)
Cu(2)-P(3)	2.2541(7)
Cu(2)-P(4)	2.2591(8)
N(2)-Cu(2)-N(3)	80.58(8)
N(2)-Cu(2)-P(3)	116.70(6)
N(3)-Cu(2)-P(3)	106.84(6)
N(2)-Cu(2)-P(4)	108.50(6)
N(3)-Cu(2)-P(4)	110.43(6)
P(3)-Cu(2)-P(4)	124.77(3)
N(1)-Cu(1)-N(5)	80.52(8)
N(1)-Cu(1)-P(2)	118.89(6)
N(5)-Cu(1)-P(2)	104.03(6)
N(1)-Cu(1)-P(1)	115.33(6)
N(5)-Cu(1)-P(1)	113.52(6)
P(2)-Cu(1)-P(1)	117.45(3)

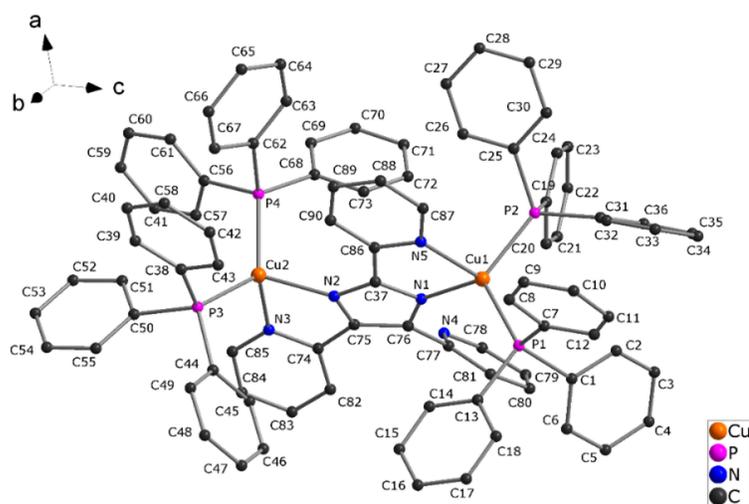


Figura 46. Estructura de DRX de monocristal de **C5** (Los átomos de hidrógeno, la molécula de CH_2Cl_2 y el contraión fueron omitidos para claridad de la estructura).

En una inspección detallada de la estructura cristalina del complejo **C5** reveló una red de enlaces de hidrógeno 2D, que se forma a través de las interacciones $\text{C-H}\cdots\pi$ y $\text{C-H}\cdots\text{F}$ (Tabla 14, Figura 47).

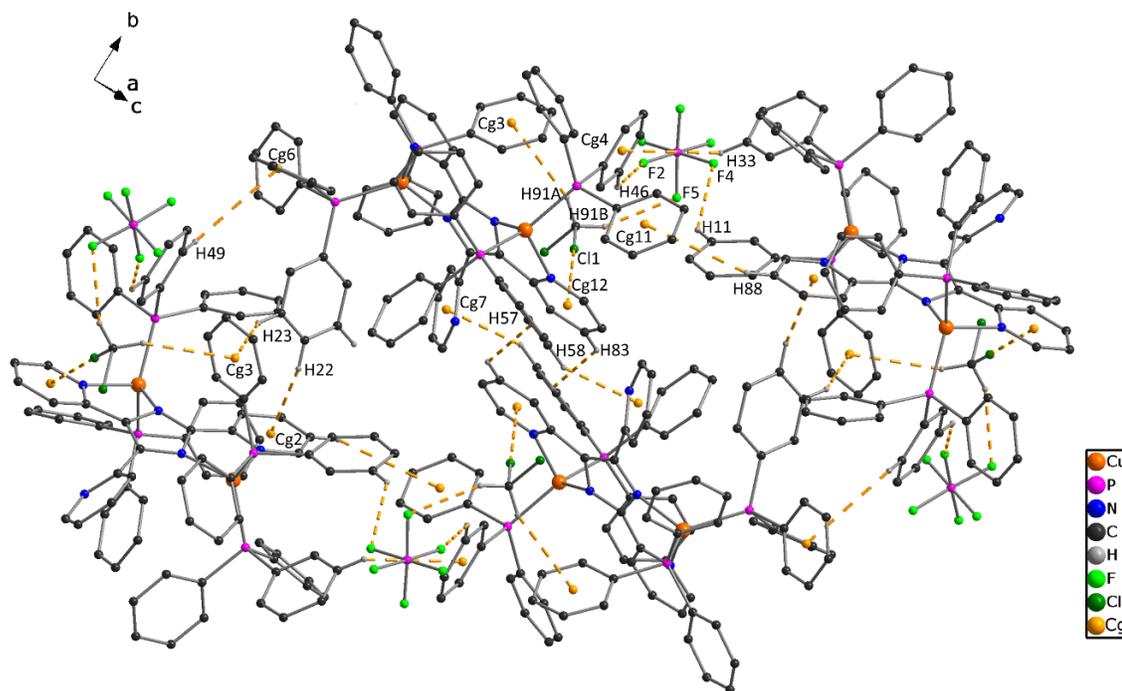


Figura 47. Perspectiva 2-D formada a través de interacciones $\text{C-H}\cdots\text{F}$ y $\text{C-H}\cdots\pi$ para el complejo **C5**. Los átomos de hidrógeno que no participan en las interacciones de enlace de hidrógeno se han omitido para mayor claridad.

Tabla 14. Geometría de enlaces de hidrógenos de **C5** (Å, °).

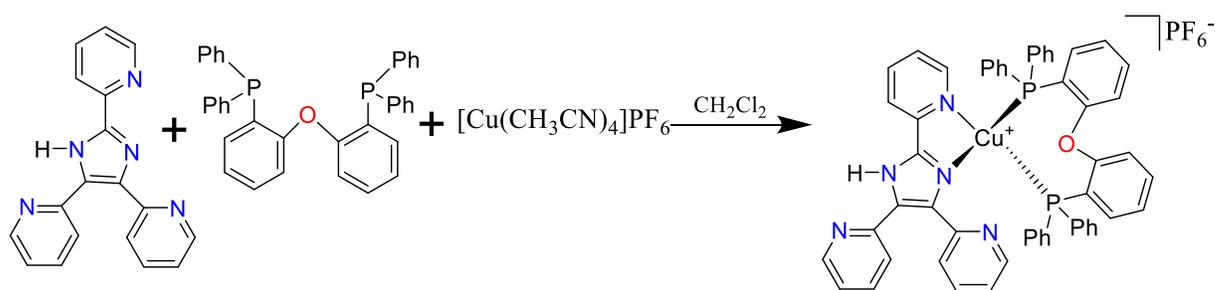
D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A	Operadores de simetría
C28-H28...Cl2	0.95	2.817	3.436(4)	123.64	
C11-H11...F4 ⁱ	0.95	2.659	3.363(5)	131.4	(i) +x-1/2,-y1/2,+z1/2
C46-H46...F2 ⁱⁱ	0.95	2.631	3.285(4)	126.41	(ii) +x-1,y,z
C79-H79...F1 ⁱⁱⁱ	0.99	2.579	3.153(3)	119.12	(iii) -x1/2,+y-1/2,-z1/2
C79-H79...F3 ⁱⁱⁱ	0.95	2.518	3.434(5)	162.03	(iii) -x1/2,+y-1/2,-z1/2
C91-H91B...F5	0.99	2.536	3.446(5)	152.71	
C17-H17...Cg1 ⁱ	0.95	3.474	4.395	164.13	(i) +x-1/2,-y1/2,+z1/2
C22-H22...Cg2 ⁱⁱⁱ	0.95	2.728	3.553	145.56	(iii) -x1/2,+y-1/2,-z1/2
C23-H23...Cg3 ⁱⁱⁱ	0.95	3.199	3.98	140.15	(iii) -x1/2,+y-1/2,-z1/2
C33-H33 ⁱ ...Cg4	0.95	3.507	4.261	138	(i) +x-1/2,-y1/2,+z1/2
C40-H40 ⁱ ...Cg5	0.95	2.597	3.4	142.56	(i) +x-1/2,-y1/2,+z1/2
C49-H49 ⁱⁱⁱ ...Cg6	0.95	3.601	4.233	126.28	(iii) -x1/2,+y-1/2,-z1/2
C58-H58...Cg7 ^{iv}	0.95	2.824	3.693	152.54	(iv) -x, -y, -z
C61-H61...Cg8 ^v	0.95	3.532	4.149	124.87	(v) -x1,-y,-z
C63-H63...Cg9 ^v	0.95	3.456	3.909	111.71	(v) -x1,-y,-z
C69-H69...Cg10 ^v	0.95	3.212	3.877	128.65	(v) -x1,-y,-z
C88-H88 ^{vi} ...Cg11	0.95	3.68	4.535	151.07	(vi) +x-1/2,-y1/2,+z-1/2
C91-H91A ⁱⁱ ...Cg1	0.99	3.117	4.052	158.01	(ii) -1+x,y,z
C91-C11...Cg12 ⁱⁱ	1.766	4.323	6.089	178.96	(ii) -1+x,y,z

Cg representa el centro de gravedad o el anillo mencionado:

Cg1: C56-C61, Cg2: C86-90/N5, Cg3: C13-C18, Cg4: C44-C49, Cg5: C1-C6, Cg6: C31-C36, Cg7: C77-C81/N4, Cg8: C68-C73, Cg9: C56-C61, Cg10: C62-C67, Cg11: C50-C55, Cg12: C74, C82-C85/N3.

4.4.3 Síntesis y caracterización de [Cu(L2)POP]PF₆ (C6)

Se realizó la síntesis del complejo **C6** tal y como se describe en la metodología mostrada en la **Ecuación 8**, incluyéndose su análisis por diversas técnicas espectroscópicas.



Ecuación 8. Síntesis del complejo [Cu(L2)POP]PF₆ (C6).

4.4.3.1 Caracterización de C6 por IR

El complejo **C6** se caracterizó por espectroscopía de **IR** con pastillas de KBr, para su análisis se comparó con los espectros de los materiales de partida **L2** y **N-XantPhos** (**Figura 48**) con pequeños desplazamientos en las bandas vibracionales, asignadas en: 3327 cm^{-1} (N-H), 3051 cm^{-1} (C-H aromático) correspondiente a **L2**. En el intervalo de 1600-1435 cm^{-1} (C=C y C=N aromáticos y piridinas) de **POP** y **L2**. En el número de onda de 1220 cm^{-1} (C-O éter), 741 cm^{-1} (P-C) de la fosfina **POP** y en 840 cm^{-1} (P-F) corresponde al contraíón del complejo **C6** (**Figura 48**) [106,107].

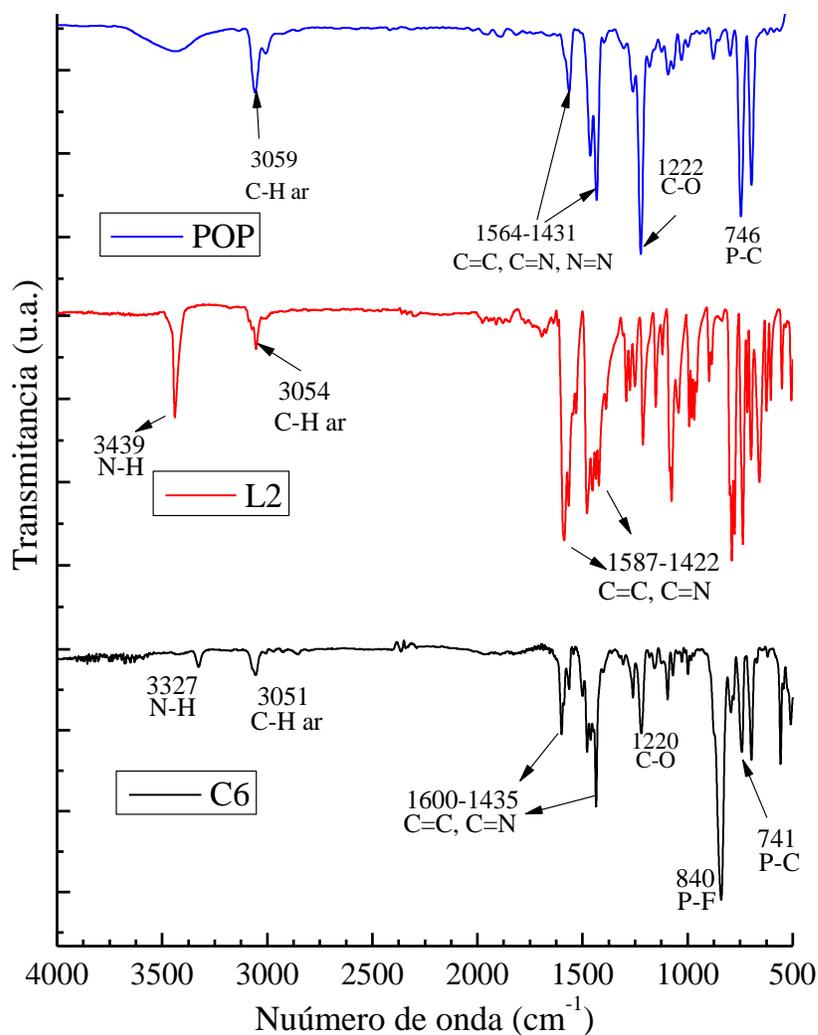


Figura 48. Espectro de IR de POP, L2 y C6.

4.4.3.2 Caracterización de C6 por RMN ^1H y ^{31}P

Se caracterizó el complejo por RMN ^1H en acetona- d_6 donde se muestra su señal a 7.26 ppm en el espectro donde se muestra su señal a 2.05 ppm en el espectro (**Figura 49**) [108]. En el análisis el complejo se observa a campo bajo un δ 9.14 (s, 1H) ppm referente al N-H del ligando, en el δ 8.83 (s, 1H), 8.70 (d, $J=4.00$ Hz, 1H), 8.58 (d, $J=8.00$ Hz, 1H), 7.61 (d, $J=4.00$ Hz, 1H), 7.44-7.31 (m, 7H), 7.3-7.08 (m, 21H), 6.96-6.88 (m, 6H) y 6.81 (m, 1H) ppm corresponden a los anillos aromáticos y piridínicos del ligando **L2** y la fosfina **POP**, para integrar un total de 41H, el espectro mostro desplazamientos en comparación a los espectros de los ligandos aislados (**Figura A6** y **Figura A9**).

Por otra parte, en el espectro de RMN ^{31}P del complejo **C6** se observa la señal correspondiente a los fósforos coordinados a Cu(I) con un δ -14.05 ppm, mostrando un cambio respecto a la señal de **POP** libre con δ -16.72 ppm. Finalmente, con un δ -144.22 ppm se encuentra el contraión PF_6^- con un septuplete (**Figura 50**) [106,107].

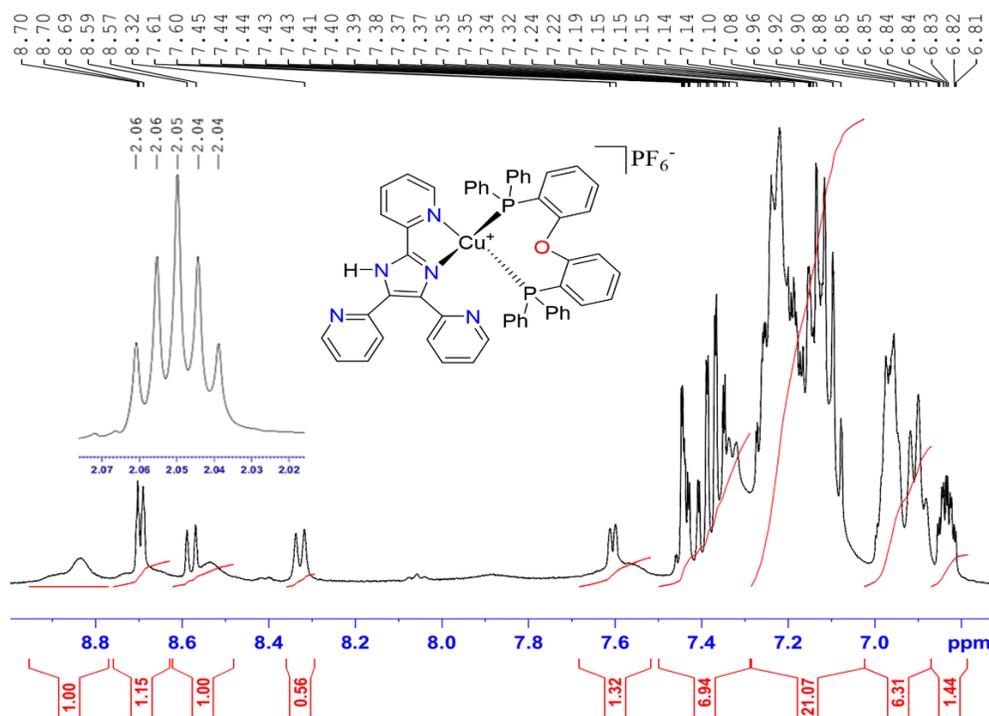


Figura 49. Espectro de RMN ^1H del complejo **C6** en acetona- d_6 .

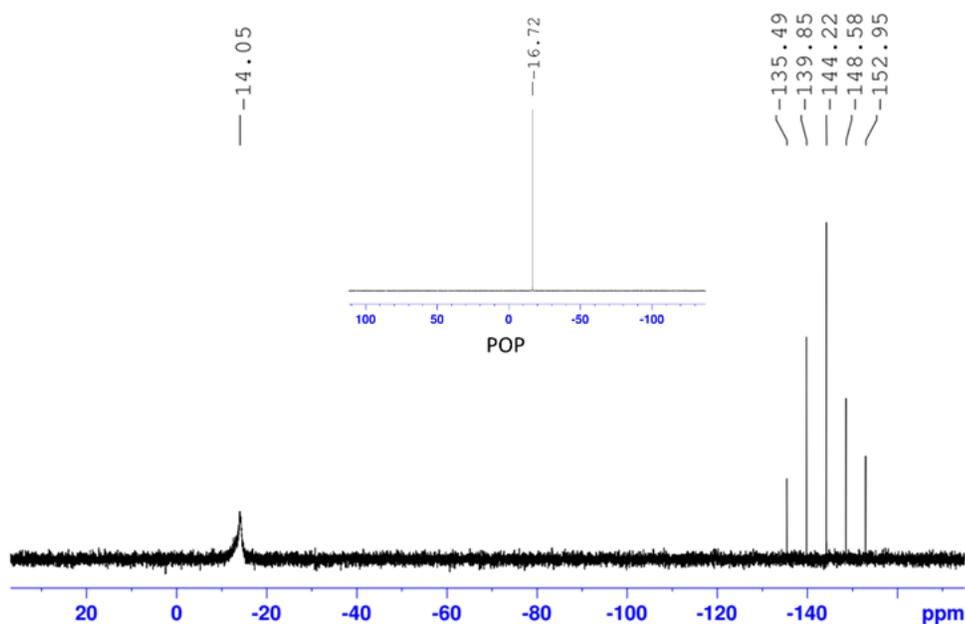


Figura 50. Espectro de RMN ^{31}P de C6 y POP en acetona- d_6 .

4.4.3.3 Caracterización de C6 por DRX de monocristal

El complejo **C6** se analizó por la técnica de **DRX** de monocristal, los datos cristalográficos, distancias, ángulos se muestran en la **Tabla 15** y **Tabla 16**. La estructura de **C6** se muestra en la **Figura 51**. En el estudio cristalográfico reveló que el complejo cristalizó en un sistema Monoclínico y se compone por un átomo de Cu como centro metálico, este se enlaza por los átomos N(1) y N(2) del **L2**, P(1) y P(2) de **POP** lo que indica un número de coordinación 4. El complejo muestra PF_6 como contraión y una molécula de $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. El análisis indica que el átomo de Cu presenta un ambiente de coordinación N_2P_2 y una geometría de coordinación trigonal piramidal distorsionada ($\tau_4=0.80$) [109].

Tabla 15. Ángulos y distancias selectas de **C6**.

Cu(1)-N(1)	2.065(2)
Cu(1)-N(2)	2.098(2)
Cu(1)-P(2)	2.2314(8)
Cu(1)-P(1)	2.2794(7)
N(1)-Cu(1)-N(2)	81.70(8)
N(1)-Cu(1)-P(2)	121.11(6)
N(2)-Cu(1)-P(2)	126.41(6)
N(1)-Cu(1)-P(1)	107.97(6)
N(2)-Cu(1)-P(1)	98.47(6)
P(2)-Cu(1)-P(1)	115.21(3)

Tabla 16. Datos cristalográficos de **C6**.

Datos cristalográficos ^[a]	
Fórmula	C ₅₈ H ₅₁ CuF ₆ N ₅ O ₂ P ₃
M_w (gr/mol⁻¹)	1120.48
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 21/ <i>c</i>
Temperatura (K)	120(2)
Medidas del cristal (mm)	0.400 x 0.080 x 0.060
a / Å	11.4856(6)
b / Å	14.5525(8)
c / Å	31.390(4)
α / °	90
β / °	96.117(7)
γ / °	90
V / Å³	5216.8(8)
Z	4
ρ calc. / Mg/m³	1.427
μ/mm⁻¹	0.581
F(000)	2312
θ intervalo para recolección de datos / °	3.347 a 29.559
Reflexiones colectadas	51506
Reflexiones independientes	12950
R(int)	0.0568
R₁[I > 2σ(I)]^[b,c]	0.0508
wR₂ [I > 2 σ (I)]	0.1082
R_I(todos los datos)^{w[d,e]}	0.0837
wR₂[todos los datos]	0.1241
Goof (F²)	1.038

[a] λ MoK α = 0.71073 Å. [b] $F_o > 4\sigma(F_o)$. [c] $R = \Sigma||F_o| - |F_c|| / \Sigma|F_o|$. [d] Todos los datos. [e] $R_w = [\Sigma_w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma_w(F_o^2)^2]^{1/2}$.

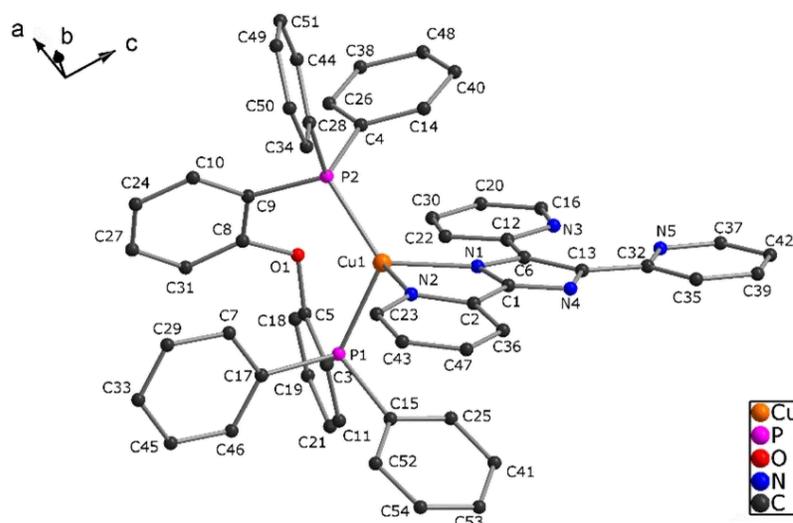


Figura 51. Estructura de DRX de monocristal de **C6** (Los átomos de hidrógeno, la molécula de (C₂H₅)₂O y el contraión fueron omitidos para claridad de la estructura).

En una inspección detallada de la estructura cristalina del complejo **C6** reveló una red de enlaces de hidrógeno 2D, que se forma a través de las interacciones C-H \cdots π y C-H \cdots F (Figura 52, Tabla 17).

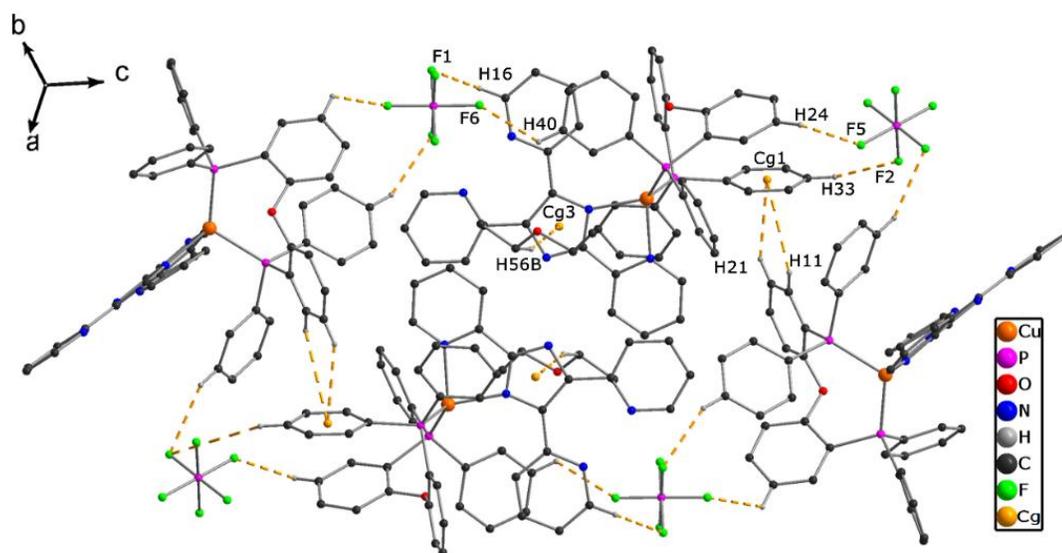


Figura 52. Perspectiva 2-D formada a través de interacciones C-H \cdots F y C-H \cdots π para el complejo **C6**. Los átomos de hidrógeno que no participan en las interacciones de enlace de hidrógeno se han omitido para mayor claridad.

Tabla 17. Geometría de enlaces de hidrógenos de **C6** (Å, °).

D-H \cdots A	D-H	H \cdots A	D \cdots A	D-H \cdots A	Operadores de simetría
C16-H16 \cdots F1 ⁱ	0.95	2.575	3.3(3)	133.35	(i) -x2,-y,-z1
C18-H18 \cdots F4	0.95	2.656	3.094(3)	108.65	
C24-H24 \cdots F5 ⁱⁱ	0.95	2.595	3.167(3)	119.04	(ii) -x2,+y1/2,-z1/2
C30-H30 \cdots F1	0.95	2.405	3.111(4)	130.89	
C33-H33 \cdots F2 ⁱⁱⁱ	0.95	2.527	3.386(4)	150.39	(ii) -x2,+y1/2,-z1/2
C40-H40 \cdots F6 ⁱ	0.95	2.543	3.087(4)	116.56	(i) -x2,-y,-z1
C41-H41 \cdots F1 ⁱⁱⁱ	0.95	2.63	3.426(4)	141.58	(iii) +x-1,y,z
C49-H49 \cdots F4 ^{iv}	0.95	2.399	3.324(3)	164.59	(iv) x,+y1,z
C51-H51 \cdots F3 ^{iv}	0.95	2.558	3.209(4)	125.85	(iv) x,+y1,z
C11-H11 \cdots Cg1 ^v	0.95	3.649	4.048(4)	108.24	(v) -x1,+y-1/2,-z1/2
C21-H21 \cdots Cg1 ^v	0.95	2.794	2.794(3)	145.47	(v) -x1,+y-1/2,-z1/2
C54-H54 \cdots Cg2 ⁱⁱⁱ	0.95	3.204	3.204	132.26	(iii) +x-1,y,z
C56-H56B ^{vi} \cdots Cg3	0.99	2.89	3.829	153.57	(vi) -x1,-y1,-z1
C58-H58B ^{vii} \cdots Cg4	0.98	2.998	3.828	143.19	(vii) +x1,y,z

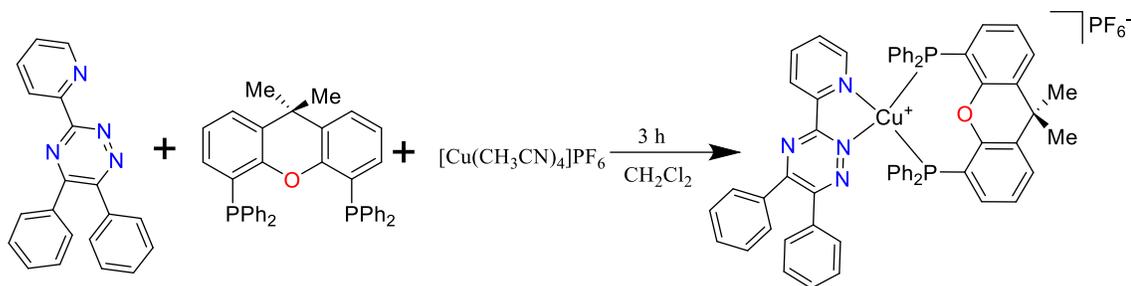
Cg representa el centro de gravedad o el anillo mencionado:

Cg1 (C7, C17, C29, C23, C45, C46), *Cg2* (C8-C10, C24, C27, C31), *Cg3* (C1, C3, C6/N1, N4), *Cg4* (C4, C14, C26, C38, C40, C48).

4.5 Síntesis y caracterización de complejos con L3

4.5.1 Síntesis y caracterización de [Cu(L3)XantPhos]PF₆ (C7)

Se realizó la síntesis del complejo **C7** tal y como se describe en la metodología mostrada en la **Ecuación 9**, incluyéndose su análisis por diversas técnicas espectroscópicas.



Ecuación 9. Síntesis del complejo $[\text{Cu}(\text{L3})\text{XantPhos}]\text{PF}_6$ (**C7**).

4.5.1.1 Caracterización de C7 por IR

El complejo **C7** se caracterizó por espectroscopía de **IR** con pastillas de KBr, para su análisis se comparó con los materiales de partida **L3** y **XantPhos** (**Figura 53**), mostrando desplazamientos en las bandas vibracionales, asignadas en: 3058 cm^{-1} (C-H aromático), 2960 cm^{-1} (C-H alifático), 1599 cm^{-1} (C=N imina) correspondientes al ligando **L3** y **XantPhos**, en el intervalo de $1512\text{-}1427\text{ cm}^{-1}$ (C=C y C=N aromáticos y piridinas) de **XantPhos** y **L3**. En el número de onda de 1406 cm^{-1} (C-H₃), 1228 cm^{-1} (C-O éter), 746 cm^{-1} (P-C) de la fosfina y en 841 cm^{-1} (P-F) se le atribuye al contraión del complejo (**Figura 53**) [106,107].

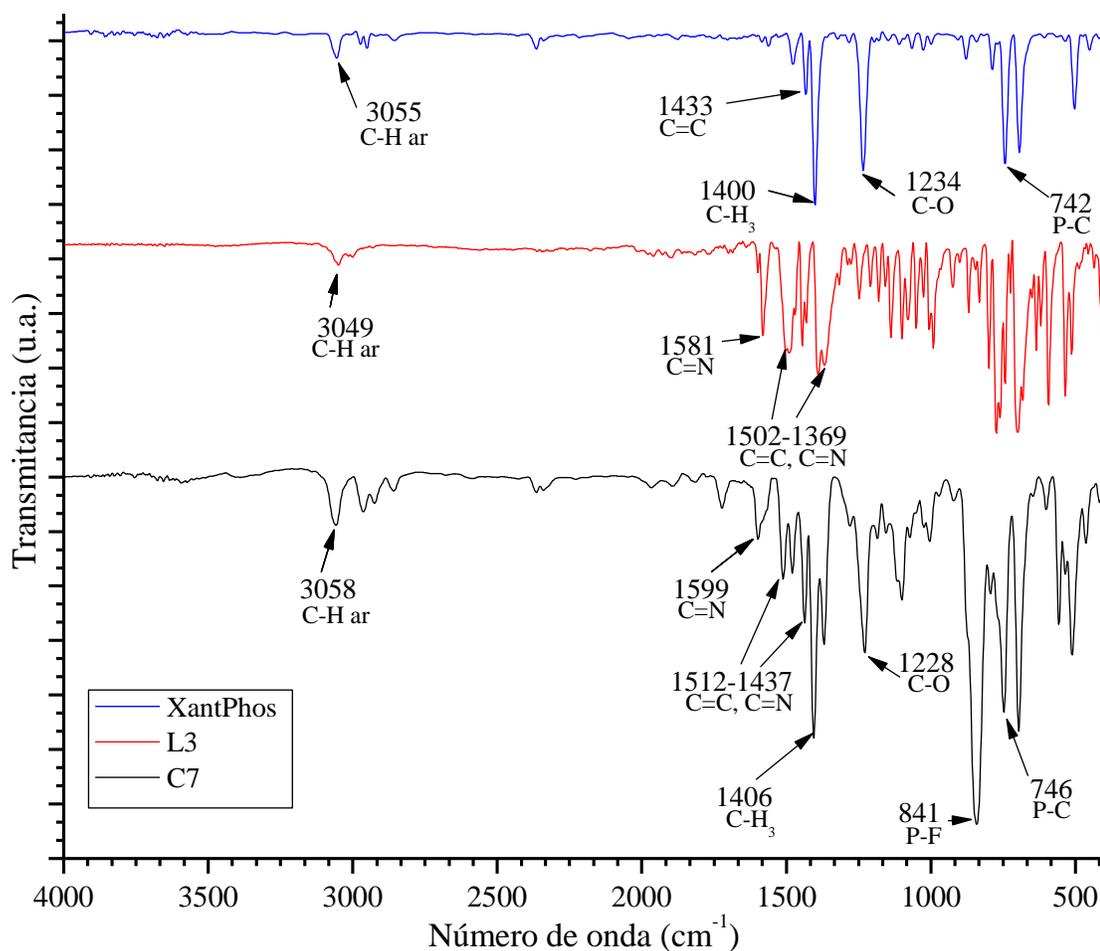


Figura 53. Espectro de IR de XantPhos, L3 y C7.

4.5.1.2 Caracterización de C7 por RMN ^1H y ^{31}P

Por la técnica de RMN ^1H se caracterizó el complejo C7 en CDCl_3 mostrando su señal de singulete a 7.26 ppm (Figura 54) [108]. En el análisis el complejo muestra a campo bajo δ 8.85 (d, $J=8.00$ Hz, 1H), 8.30 (t, $J=8.00$ Hz, 1H) y 8.15 (s, 1H) ppm correspondientes al anillo piridínico de L3, en el δ 7.66 (broad(ancho) d, 5H), 7.52 (br d, 2H), 7.42 (br m, 6H), 7.28 (br m, 6H), 7.18 (br, m, 12H), 6.75 (d, $J=4.00$ Hz, 3H), 6.65 (s, 3H) ppm integran para los hidrógenos de Xanteno y los anillos aromáticos restantes del ligando y la fosfina. Finalmente, con un δ 1.94 (s, 3H) y 1.56 (s, 3H) ppm corresponden a los metilos de la fosfina XantPhos, en el espectro se observa un total de 46H con un desplazamiento en las señales respecto a los ligandos de partida (Figura A10 y Figura A3).

Por otra parte, en el espectro de RMN ^{31}P del complejo **C7** se observa la señal correspondiente a los fósforos coordinados a Cu(I) con un δ -12.10 ppm, mostrando un cambio respecto a la señal de **XantPhos** libre con δ -17.92 ppm. Finalmente, con un δ -144.03 ppm se encuentra el contraión PF_6^- con un septuplete (**Figura 55**) [106,107].

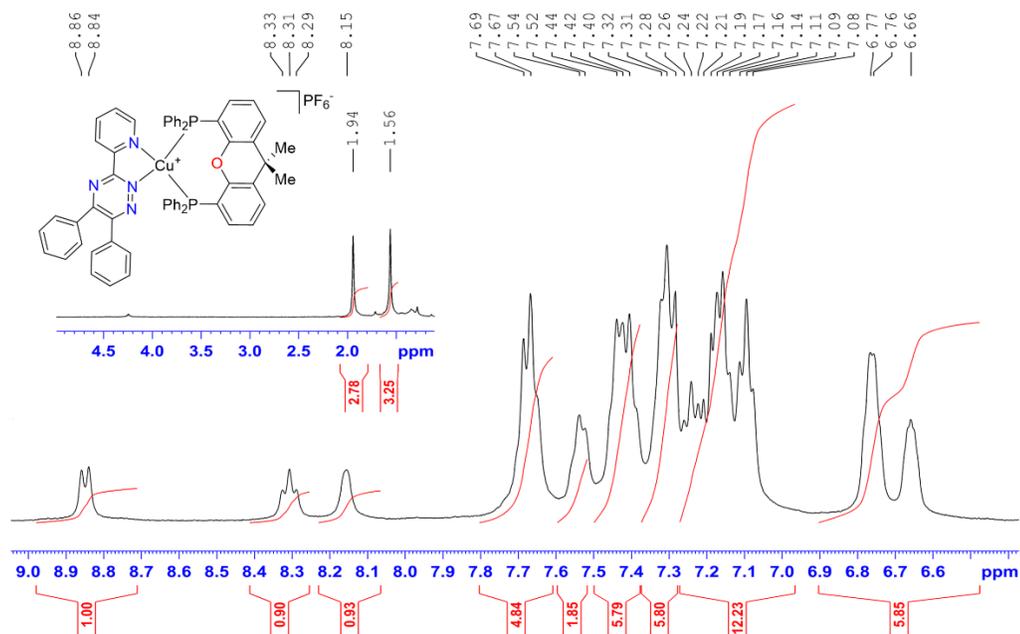


Figura 54. Espectro de RMN ^1H del complejo **C7** en CDCl_3 .

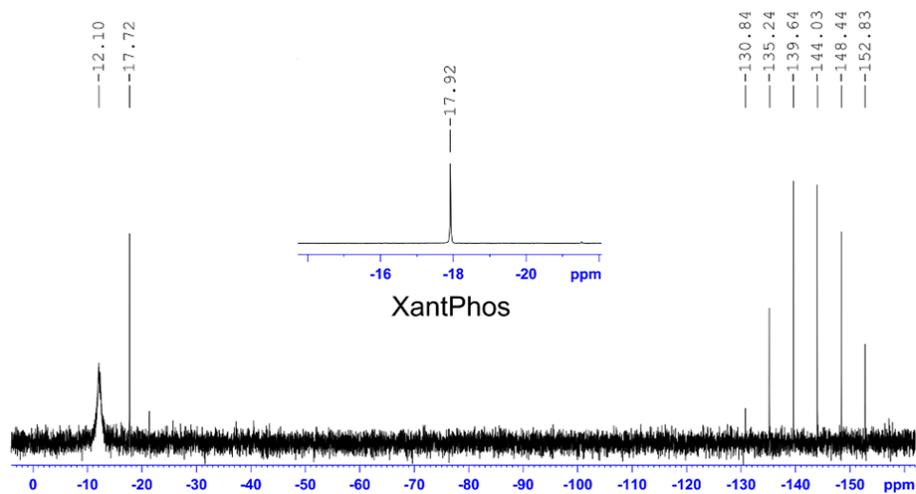


Figura 55. Espectro de RMN ^{31}P de **C7** y **XantPhos** en CDCl_3 .

4.5.1.3 Caracterización de C7 por DRX de monocristal

El complejo **C7** se analizó por la técnica de **DRX** de monocristal, los datos cristalográficos, distancias, ángulos se muestran en la **Tabla 18** y **Tabla 19**. La estructura de **C7** se muestra en la **Figura 56**. En el estudio cristalográfico de **C7** revela que el complejo cristaliza en un sistema Monoclínico y está compuesto por un átomo de Cu como centro metálico, esta se encuentra enlazada por los N(1) y N(4) del **L3**, P(1) y P(2) de **XantPhos** lo que indica un número de coordinación 4. El complejo muestra PF₆ como contraión y una molécula de diclorometano. El análisis indica que el átomo de Cu presenta un ambiente de coordinación N₂P₂ y una geometría de coordinación trigonal piramidal distorsionado ($\tau_4=0.78$) [109].

Tabla 18. Datos cristalográficos de **C7**.

Datos cristalográficos^[a]	
Fórmula	C ₆₀ H ₄₈ Cl ₂ CuF ₆ N ₄ OP ₃
M_w (gr/mol⁻¹)	1182.37
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P 21/n</i>
Temperatura (K)	130(2)
Medidas del cristal (mm)	0.550 x 0.400 x 0.320
a / Å	14.7474(9)
b / Å	20.0681(9)
c / Å	20.3428(10)
α / °	90
β / °	108.160(6)
γ / °	90
V / Å³	5220.6(5)
Z	4
ρ calc. / Mg/m³	1.373
μ/mm⁻¹	0.623
F(000)	2424
θ intervalo para recolección de datos / °	3.537 a 29.510
Reflexiones colectadas	35355
Reflexiones independientes	13598
R(int)	0.0351
R₁[I > 2σ(I)]^[b,c]	0.0520
wR₂ [I > 2 σ (I)]	0.1203
R₁(todos los datos)^[d,e]	0.0766
wR₂[todos los datos]	0.1392
Goof (F²)	1.023

[a] λMoKα= 0.71073 Å. [b] $F_o > 4\sigma(F_o)$. [c] $R = \sum||F_o| - |F_c|| / \sum|F_o|$. [d] Todos los datos. [e] $R_w = [\sum_w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum_w(F_o^2)^2]^{1/2}$.

Tabla 19. Ángulos y distancias selectas de **C7**.

Cu(1)-N(1)	2.052(2)
Cu(1)-N(4)	2.118(2)
Cu(1)-P(1)	2.2390(7)
Cu(1)-P(2)	2.2633(8)
N(1)-Cu(1)-N(4)	79.15(8)
N(1)-Cu(1)-P(1)	129.91(6)
N(4)-Cu(1)-P(1)	105.94(6)
N(1)-Cu(1)-P(2)	100.46(6)
N(4)-Cu(1)-P(2)	115.21(6)
P(1)-Cu(1)-P(2)	119.73(3)

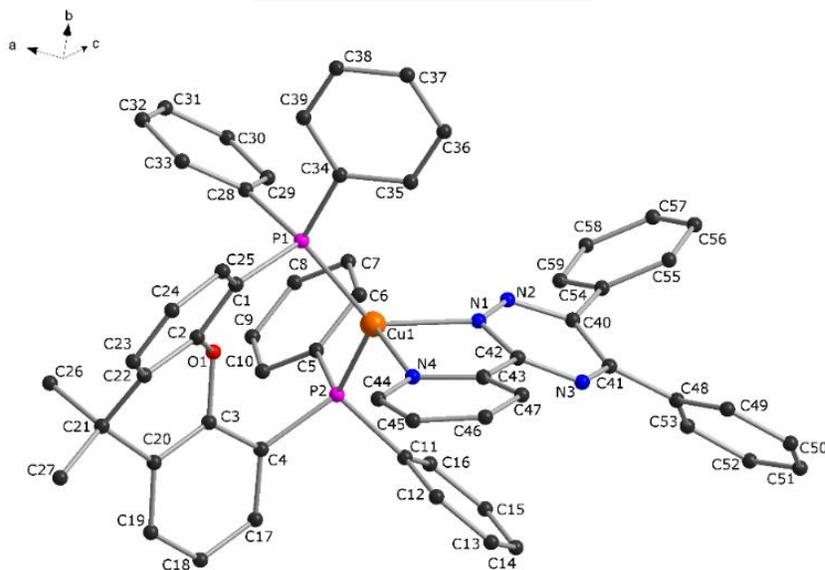
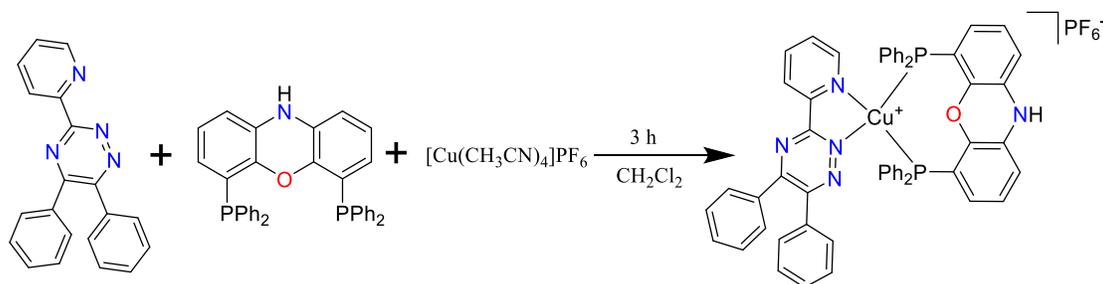


Figura 56. Estructura de DRX de monocristal de **C7** (Los átomos de hidrógeno, moléculas de CH_2Cl_2 y el contraión fueron omitidos por claridad de la estructura).

4.5.2 Síntesis y caracterización de $[\text{Cu}(\text{L3})\text{N-XantPhos}]\text{PF}_6$ (**C8**)

Se realizó la síntesis del complejo **C8** tal y como se describe en la metodología mostrada en la **Ecuación 10**, incluyéndose su análisis por diversas técnicas espectroscópicas.



Ecuación 10. Síntesis del complejo $[\text{Cu}(\text{L3})\text{N-XantPhos}]\text{PF}_6$ (**C8**).

4.5.2.1 Caracterización de C8 por IR

El complejo **C8** se caracterizó por la técnica de **IR** con pastillas de KBr, comparándolo con los espectros de los materiales de partida **L3** y **N-XantPhos** (**Figura 57**) con pequeños desplazamientos en las bandas vibracionales, asignadas en: 3338 cm^{-1} (N-H), 3053 cm^{-1} (C-H aromático), 1581 cm^{-1} (C=N imina) correspondientes a los ligandos. En el intervalo de $1567\text{-}1369\text{ cm}^{-1}$ (C=C y C=N aromáticos y piridinas) de **N-XantPhos** y **L3**. En el número de onda de 1294 cm^{-1} (C-N Amina), 1201 cm^{-1} (C-O éter), 742 cm^{-1} (P-C) de la fosfina **N-XantPhos** y en 848 cm^{-1} (P-F) corresponde al contraíón del complejo **C8** (**Figura 57**) [106,107].

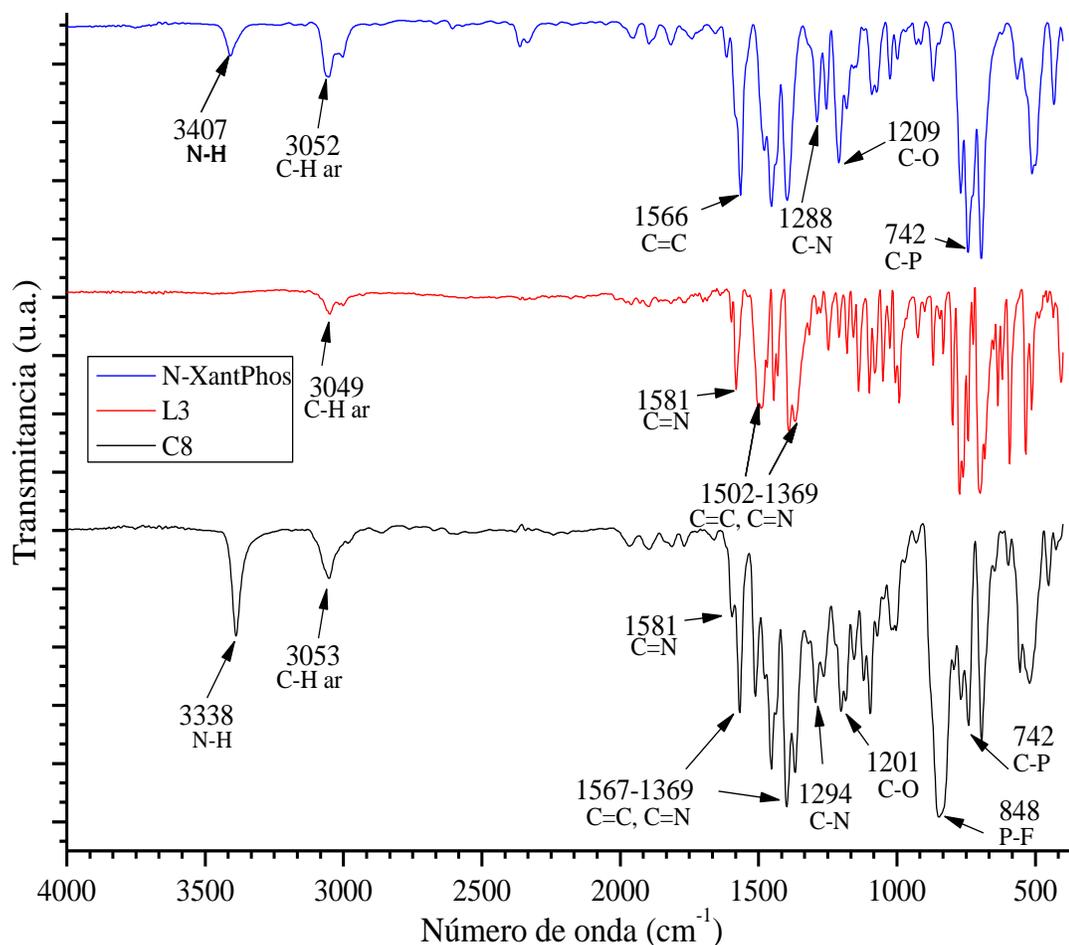


Figura 57. Espectro de IR de N-XantPhos, L3 y C8.

4.5.2.2 Caracterización de C8 por RMN ^1H y ^{31}P

Utilizado RMN se caracterizó el complejo **C8**, obteniendo el espectro de RMN ^1H en acetona- d_6 mostrando su señal a 2.05 ppm (**Figura 58**) [108]. En el análisis el complejo muestra en el δ 8.87 (d br, $J=8.00$ Hz, 2H), 8.38 (t, $J=8.00$ Hz, 1H), 7.87 (t, $J=4.00$ Hz, 1H) ppm correspondiente al anillo piridínico de **L3**, en 7.7 (d, $J=4.00$ Hz), 7.52 (m, 9H), 7.31(br, 6H), 7.24 (m, 6H), 7.17 (t, $J=8$ Hz, 4H), 6.99 (m, 8H) ppm corresponden a los hidrógenos de los anillos aromáticos del compuestos restantes y al Xanteno. Finalmente, en δ 6.30 (s, 2H) ppm corresponden a los hidrógenos más cercanos del fósforo en el Xanteno de **N-XantPhos**, en total integran 41H mostrando desplazamientos referente a los espectros de los ligandos aislados (**Figura A10** y **Figura A4**).

Por otra parte, en el espectro de RMN ^{31}P del complejo **C8** se observa la señal correspondiente a los fósforos coordinados a Cu(I) con un δ -13.41 ppm, mostrando un cambio respecto a la señal de **N-XantPhos** libre con un δ -19.04 ppm. Finalmente, con un δ -144.05 ppm se encuentra el contraión PF_6^- con un septuplete (**Figura 59**) [106,107].

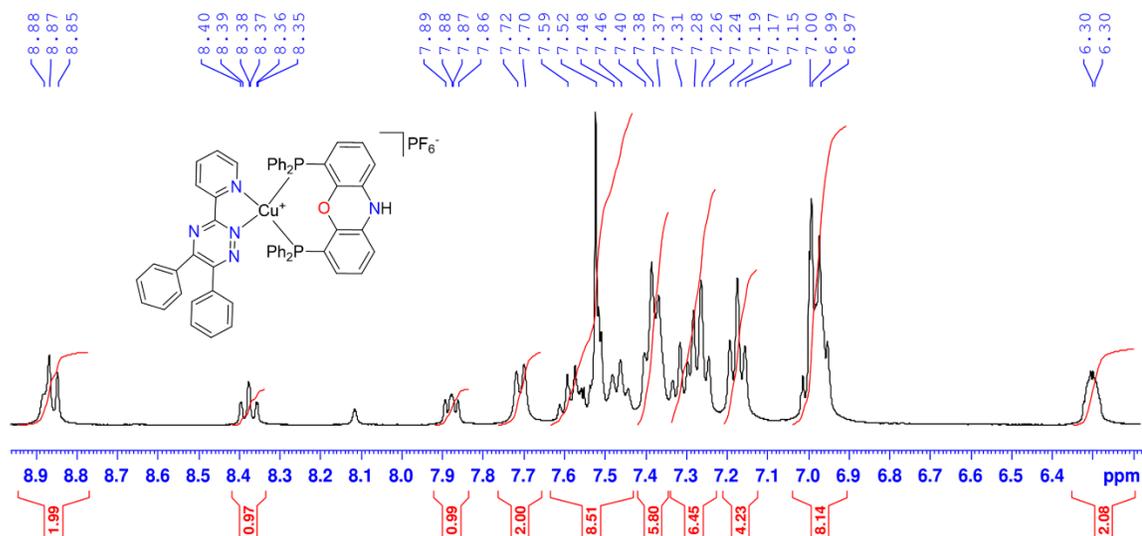


Figura 58. Espectro de RMN ^1H del complejo **C8** en acetona- d_6 .

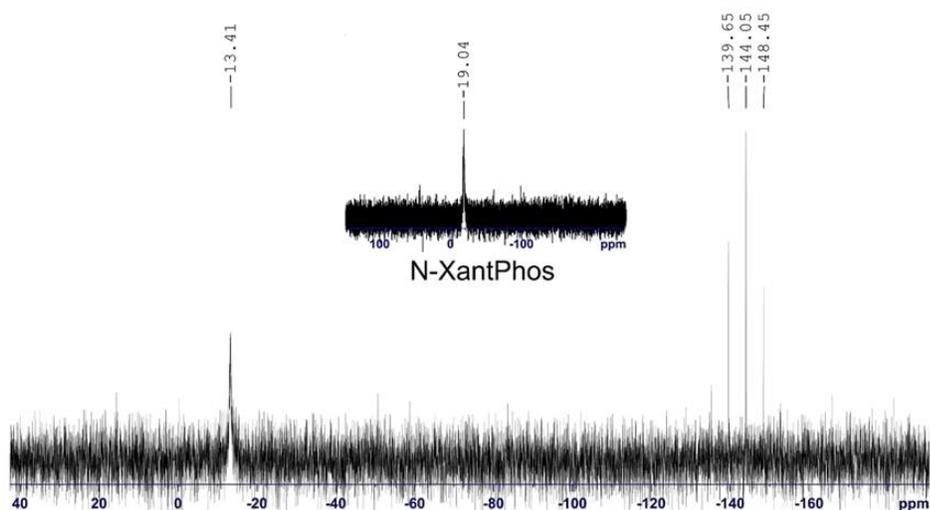


Figura 59. Espectro de RMN ^{31}P de C8 y N-XantPhos en acetona- d_6 .

4.5.2.3 Caracterización de C8 por DRX de monocristal

El complejo **C8** se analizó por la técnica de **DRX** de monocristal, los datos cristalográficos, distancias, ángulos se muestran en la **Tabla 20** y **Tabla 21**. La estructura de **C8** se muestra en la **Figura 60**. El análisis cristalográfico del complejo **C8** revela que el complejo cristaliza en un sistema monoclinico y se compone por un átomo de Cu como centro metálico enlazado por N(1) y N(2) de **L3** formando un quelato bidentado, y por el lado opuesto P(1) y P(2) pertenecientes a **N-XantPhos** mostrando un número de coordinación 4. El complejo cuenta con el contraión PF_6 para su estabilización. Por lo tanto, el átomo de Cu(I) se encuentra con un ambiente de coordinación N_2P_2 , con una geometría trigonal piramidal distorsionada ($\tau_4=0.81$) [109].

Tabla 20. Ángulos y distancias selectas de **C8**.

Cu(1)-N(2)	2.0261(18)
Cu(1)-N(1)	2.0862(18)
Cu(1)-P(1)	2.2691(6)
Cu(1)-P(2)	2.2269(6)
N(2)-Cu(1)-N(1)	79.86(7)
N(2)-Cu(1)-P(2)	121.90(5)
N(1)-Cu(1)-P(2)	107.73(5)
N(2)-Cu(1)-P(1)	101.42(5)
N(1)-Cu(1)-P(1)	114.63(5)
P(2)-Cu(1)-P(1)	123.47(2)

Tabla 21. Datos cristalográficos de C8.

Datos cristalográficos ^[a]	
Fórmula	C ₅₆ H ₄₁ CuF ₆ N ₅ OP ₃
M _w (gr/mol ⁻¹)	1070.39
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 21/ <i>n</i>
Temperatura (K)	130(2)
Medidas del cristal (mm)	0.470 x 0.260 x 0.200
<i>a</i> / Å	12.8588(4)
<i>b</i> / Å	16.6631(6)
<i>c</i> / Å	23.2898(8)
<i>α</i> / °	90
<i>β</i> / °	101.681(3)
<i>γ</i> / °	90
<i>V</i> / Å ³	4886.9(3)
<i>Z</i>	4
<i>ρ</i> calc. / Mg/m ³	1.455
<i>μ</i> /mm ⁻¹	0.615
<i>F</i> (000)	2192
<i>θ</i> intervalo para recolección de datos / °	3.449 a 29.482
Reflexiones colectadas	29438
Reflexiones independientes	11533
<i>R</i> (int)	0.0352
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^[b,c]	0.0418
<i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0917
<i>R</i> ₁ (todos los datos) <i>w</i> ^[d,e]	0.0660
<i>wR</i> ₂ [todos los datos]	0.1069
Goof (<i>F</i> ²)	1.045

[a] λMoKα= 0.71073 Å. [b] $F_o > 4\sigma(F_o)$. [c] $R = \Sigma||F_o| - |F_c|| / \Sigma|F_o|$. [d] Todos los datos. [e] $R_w = [\Sigma_w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma_w(F_o^2)^2]^{1/2}$.

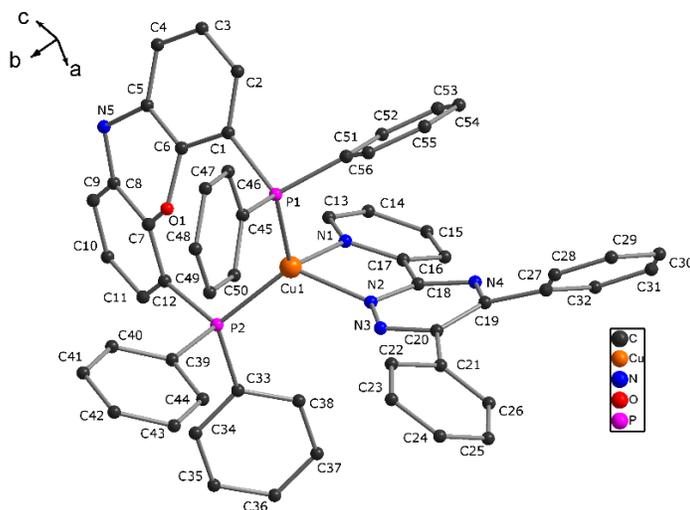
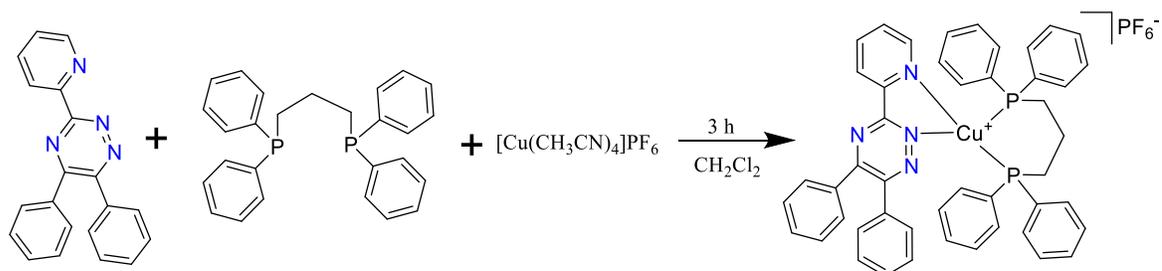


Figura 60. Estructura de DRX de monocristal de C8 (Los átomos de hidrógeno y el contraión fueron omitidos por claridad de la estructura).

4.5.3 Síntesis y caracterización de [Cu(L3)DPPP]PF₆ (C9)

Se realizó la síntesis del complejo **C9** tal y como se describe en la metodología mostrada en la **Ecuación 11**, incluyéndose su análisis por diversas técnicas espectroscópicas.



Ecuación 11. Síntesis del complejo $[\text{Cu}(\text{L3})\text{DPPP}]\text{PF}_6$ (**C9**).

4.5.3.1 Caracterización de **C9** por IR

El complejo **C9** se caracterizó por espectroscopía de **IR** con pastillas de KBr, para su análisis se comparó con los espectros de los materiales de partida **L3** y **DPPP** (**Figura 61**) con pequeños desplazamientos en las bandas vibracionales, asignadas en: 3051 cm^{-1} (C-H aromático), 2925 cm^{-1} (C-H), 1585 cm^{-1} (C=N imina) correspondientes al ligando **L3**. En el intervalo de $1510\text{-}1369\text{ cm}^{-1}$ (C=C y C=N aromáticos y piridinas) de **DPPP** y **L3**. En el número de onda 741 cm^{-1} (P-C) corresponde a la fosfina y en 848 cm^{-1} (P-F) perteneciente al contraión del complejo **C9** (**Figura 61**) [106,107].

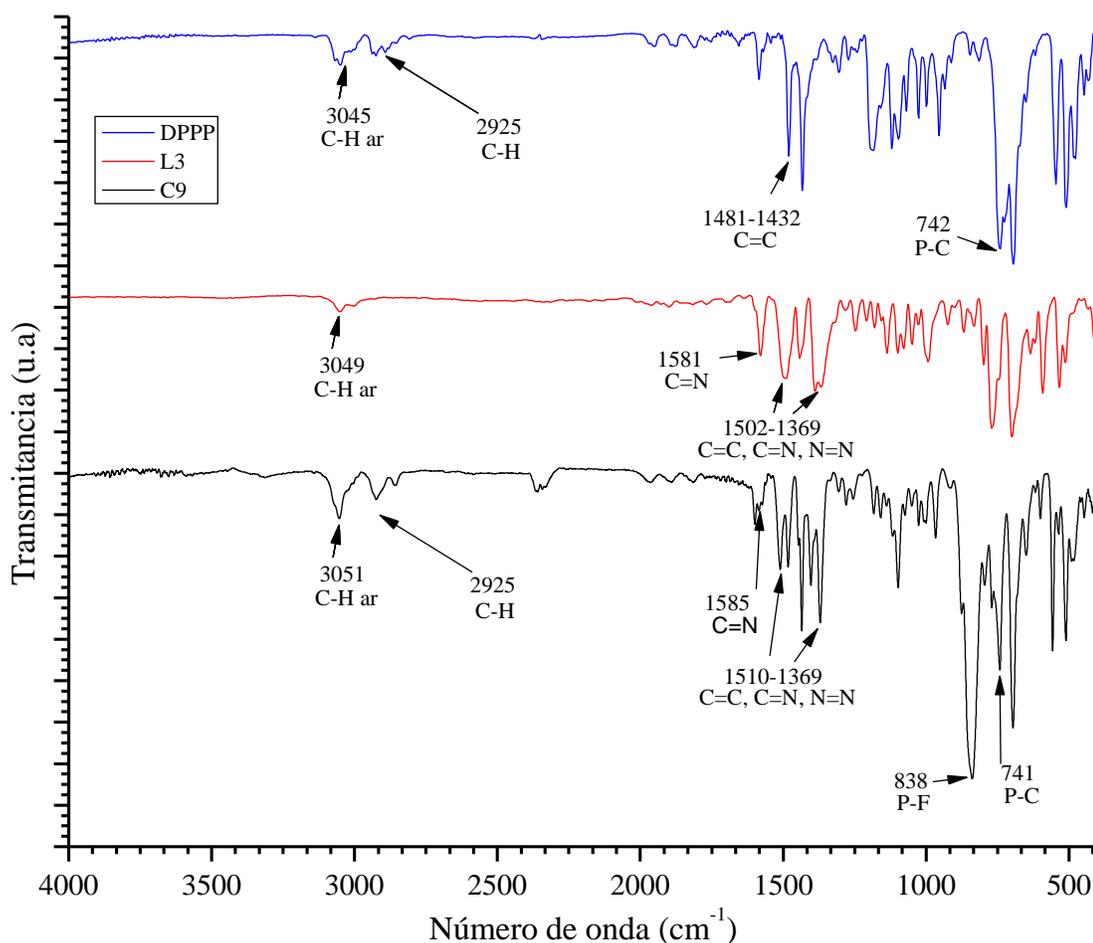


Figura 61. Espectro de IR de DPPP, L3 y C9.

4.5.3.2 Caracterización de C9 por RMN ^1H y ^{31}P

Se caracterizó el complejo **C9** por RMN ^1H en CDCl_3 mostrando su señal de singulete a 7.26 ppm (**Figura 62**) [108]. En el análisis el complejo muestra a campo bajo δ 8.85 (m, 2H), 8.30 (t, $J=8.00$ Hz, 1H), 7.77 (br m, 2H), 7.62 (br m, 6H), 7.55 (dd, $J=8$ Hz, 2H), 7.44 (t, $J=8$, 2H) ppm correspondientes a **L3**, en δ 7.34 (br m, 4H), 7.23 (br d, 8H), 7.18 (br s, 7H) ppm corresponden a los anillos aromáticos de **DPPP**, a campo alto con un δ 2.70 (br m, 4H) y 2.31 (br d, 2H) ppm corresponden a los metilenos de **DPPP**, que suma para un total de 40H, observándose un desplazamiento en las señales en comparación a los espectros de los ligandos aislados (**Figura A10** y **Figura A11**).

Por otra parte, en el espectro de RMN ^{31}P del complejo **C9** se observa la señal correspondiente a los fósforos coordinados a Cu(I) con un δ -17.36 ppm, mostrando un cambio respecto a la señal de **DPPP** libre con un δ -11.37 ppm. Finalmente, con un δ -144.18 ppm se encuentra el contraión PF_6^- con un septuplete (**Figura 63**) [106,107].

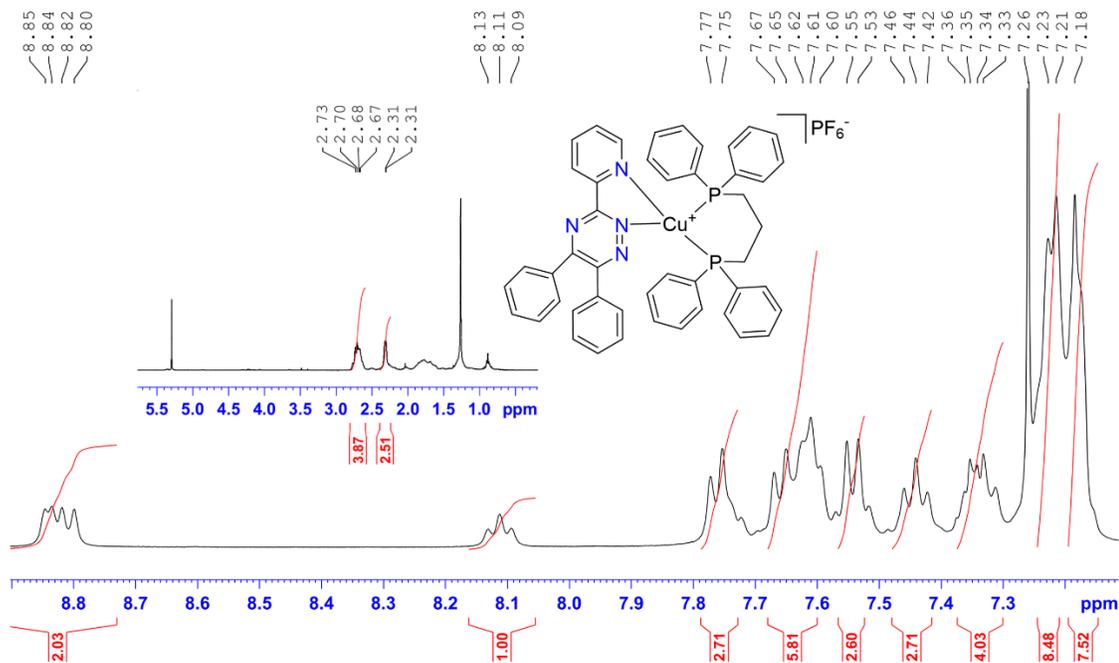


Figura 62. Espectro de RMN ^1H del complejo **C9** en CDCl_3 .

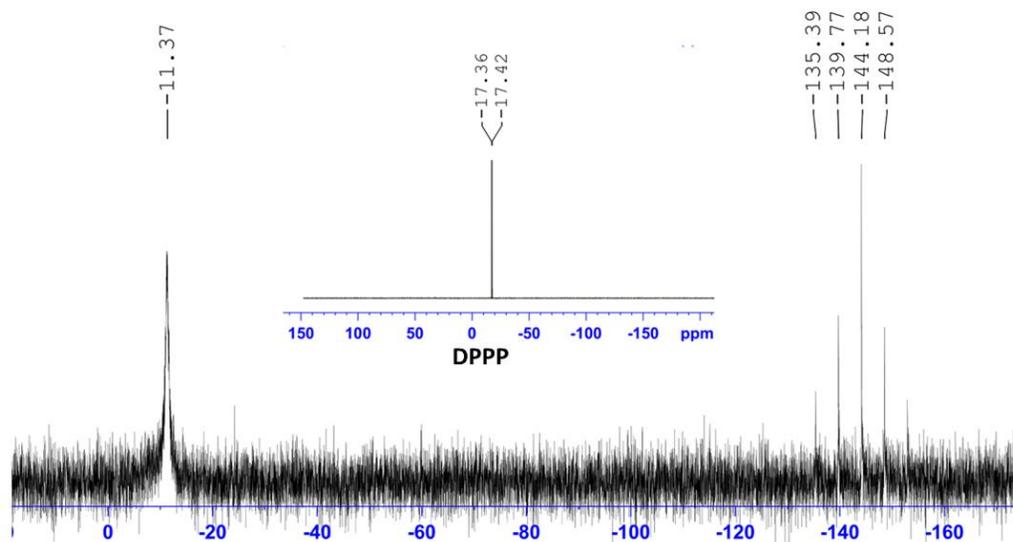


Figura 63. Espectro de RMN ^{31}P de **C9** y **DPPP** en CDCl_3 .

4.5.3.3 Caracterización de C9 por DRX de monocristal

El complejo **C9** se analizó por la técnica de **DRX** de monocristal, los datos cristalográficos, distancias, ángulos se muestran en la **Tabla 22** y **Tabla 23**. La estructura de **C9** se muestra en la **Figura 64**. En el estudio cristalográfico de **C9** revela que el complejo cristaliza en un sistema triclinico y está compuesto por un átomo de Cu como centro metálico, esta se encuentra enlazada por los N(1) y N(4) del **L3**, P(1) y P(2) de **DPPP** lo que indica un número de coordinación 4. El complejo muestra PF₆ como contraión y una molécula de diclorometano. El análisis indica que el átomo de Cu presenta un ambiente de coordinación N₂P₂ y una geometría de coordinación trigonal piramidal distorsionada ($\tau_4=0.76$) [109].

Tabla 22. Datos cristalográficos de **C9**.

Datos cristalográficos ^[a]	
Fórmula	C ₄₈ H ₄₂ Cl ₂ CuF ₆ N ₄ P ₃
M_w (gr/mol⁻¹)	1016.20
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P 21/n</i>
Temperatura (K)	130(2)
Medidas del cristal (mm)	0.480 x 0.290 x 0.180
a / Å	12.0355(4)
b / Å	16.0683(6)
c / Å	19.9272(7)
α / °	90
β / °	94.920(3)
γ / °	90
V / Å³	4556.4(3)
Z	4
ρ calc. / Mg/m³	1.481
μ/mm⁻¹	0.767
F(000)	2080
θ intervalo para recolección de datos / °	3.502 a 29.514
Reflexiones colectadas	26275
Reflexiones independientes	10799
R(int)	0.0286
R₁[I > 2σ(I)]^[b,c]	0.0435
wR₂ [I > 2 σ (I)]	0.1056
R₁(todos los datos)_w^[d,e]	0.0617
wR₂[todos los datos]	0.1159
Goof (F²)	1.046

[a] λMoKα = 0.71073 Å. [b] $F_o > 4\sigma(F_o)$. [c] $R = \sum||F_o| - |F_c|| / \sum|F_o|$. [d] Todos los datos. [e] $R_w = [\sum_w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum_w(F_o^2)^2]^{1/2}$.

Tabla 23. Ángulos y distancias selectas de **C9**.

Cu(1)-N(4)	2.0642(18)
Cu(1)-N(1)	2.0665(18)
Cu(1)-P(1)	2.2143(6)
Cu(1)-P(2)	2.2489(6)
N(4)-Cu(1)-N(1)	80.04(7)
N(4)-Cu(1)-P(2)	130.12(5)
N(1)-Cu(1)-P(2)	124.72(6)
N(4)-Cu(1)-P(1)	114.07(5)
N(1)-Cu(1)-P(1)	100.64(5)
P(2)-Cu(1)-P(1)	103.48(2)

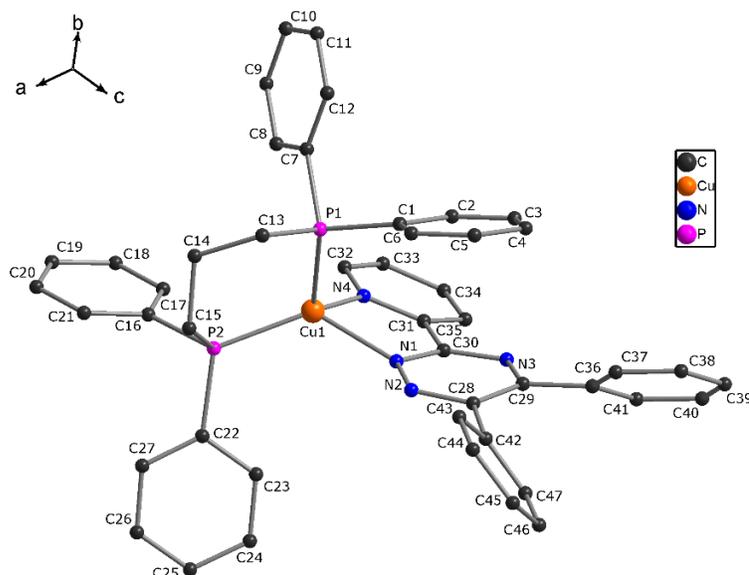
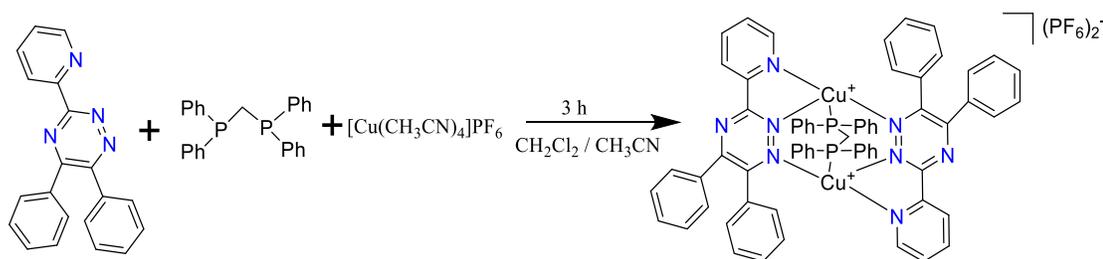


Figura 64. Estructura de DRX de monocristal de **C9** (Los átomos de hidrógeno, la molécula de CH_2Cl_2 y del contraión fueron omitidos para claridad).

4.5.4 Síntesis y caracterización de $[\text{Cu}_2(\text{L3})_2\text{DPPM}](\text{PF}_6)_2$ (**C10**)

Se realizó la síntesis del complejo **C10** tal y como se describe en la metodología mostrada en la **Ecuación 12**, incluyéndose su análisis por diversas técnicas espectroscópicas.



Ecuación 12. Síntesis del complejo $[\text{Cu}_2(\text{L3})_2\text{DPPM}](\text{PF}_6)_2$ (**C10**).

4.5.4.1 Caracterización de C10 por IR

El complejo **C10** se caracterizó por espectroscopía de **IR** con pastillas de KBr, para su análisis se comparó con los espectros de los materiales de partida **L3** y **DPPM** (**Figura 65**) con pequeños desplazamientos en las bandas vibracionales, asignadas en: 3054 cm^{-1} (C-H aromático), 1600 cm^{-1} (C=N imina) correspondientes al ligando **L3** en su mayoría. En el intervalo de $1511\text{-}1373\text{ cm}^{-1}$ (C=C y C=N aromáticos y piridinas) de **DPPM** y **L3**. En el número de onda de 1436 cm^{-1} (C-H₂), 771 cm^{-1} (P-C) correspondientes a la fosfina y en 838 cm^{-1} (P-F) que pertenecen a la presencia del contraión PF₆ del complejo **C10** (**Figura 65**) [106,107].

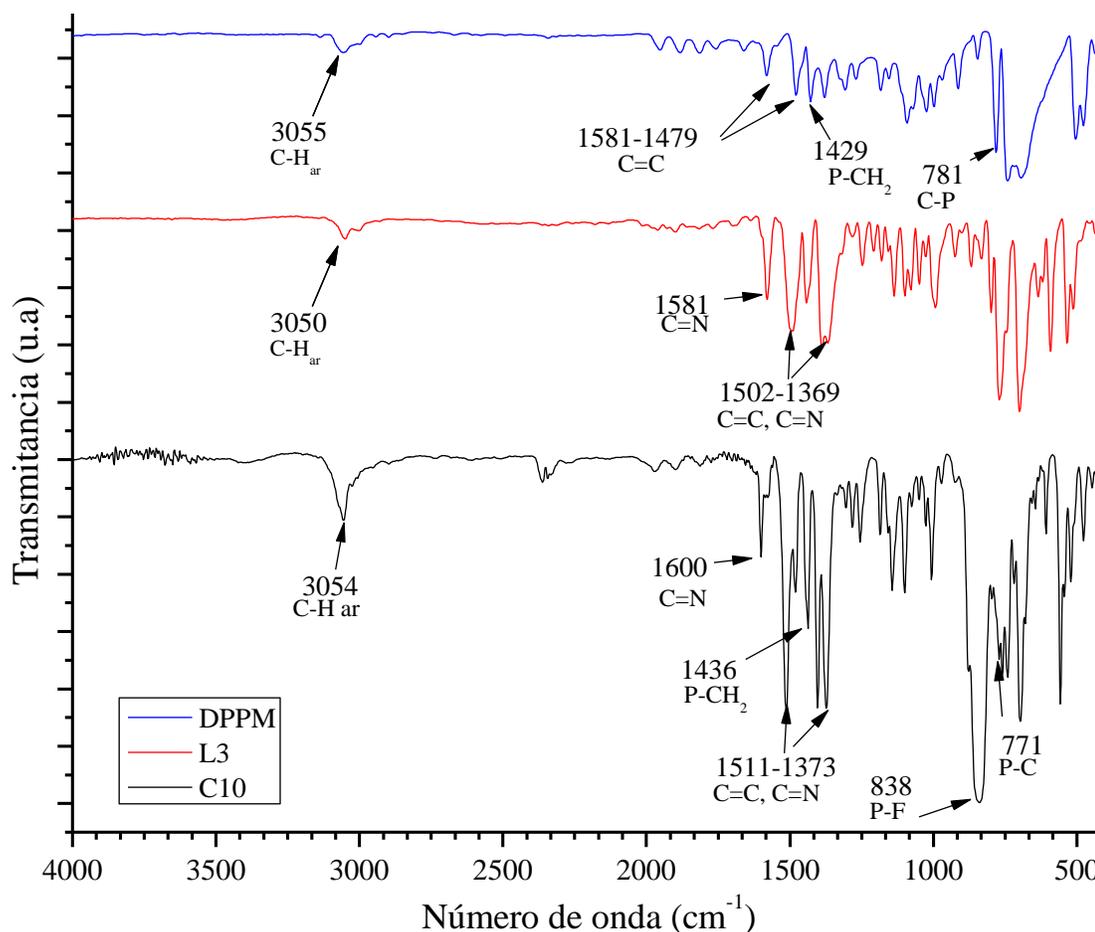


Figura 65. Espectro de IR de DPPM, L3 y el complejo C10.

4.5.4.1 Caracterización de C10 por RMN ^1H y ^{31}P

Por la técnica de RMN ^1H se caracterizó el complejo C10 en acetona- d_6 mostrando su señal a 2.05 ppm (Figura 66) [108]. En el análisis el complejo muestra un δ 8.80 (d, $J=8.00$ Hz, 2H), 8.17 (t, $J=8.00$ Hz, 2H), 7.64 (m, 4H) ppm correspondiente a anillos piridínicos de L3, en el δ 7.52 (br m, 15H), 7.33 (br m, 25H) ppm pertenecen a los anillos piridínicos de L3 y aromáticos de DPPM, a campo alto con un δ 3.93 (d, $J=8$, 2H) ppm corresponde a los metilenos de la fosfina, lo que integra 50H del complejo C10, mostrando desplazamiento en las señales comparando a los espectros de los ligandos aislados (Figura A10 y Figura A5).

Por otra parte, en el espectro de RMN ^{31}P del complejo C10 se observa la señal correspondiente a los fósforos coordinados a Cu(I) con un δ -7.42 ppm, mostrando un cambio respecto a la señal de DPPM libre con un δ -22.26 ppm. Finalmente, con un δ -144.67 ppm se encuentra el contraión PF_6^- con un septuplete (Figura 67) [106,107].

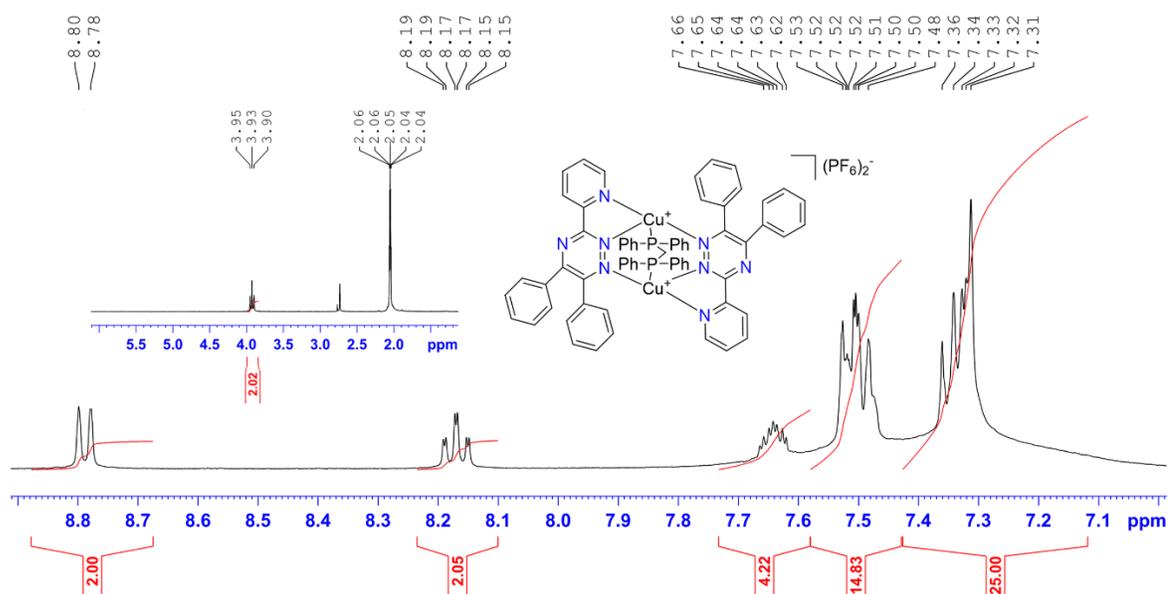


Figura 66. Espectro de RMN ^1H del complejo C10 en acetona- d_6 .

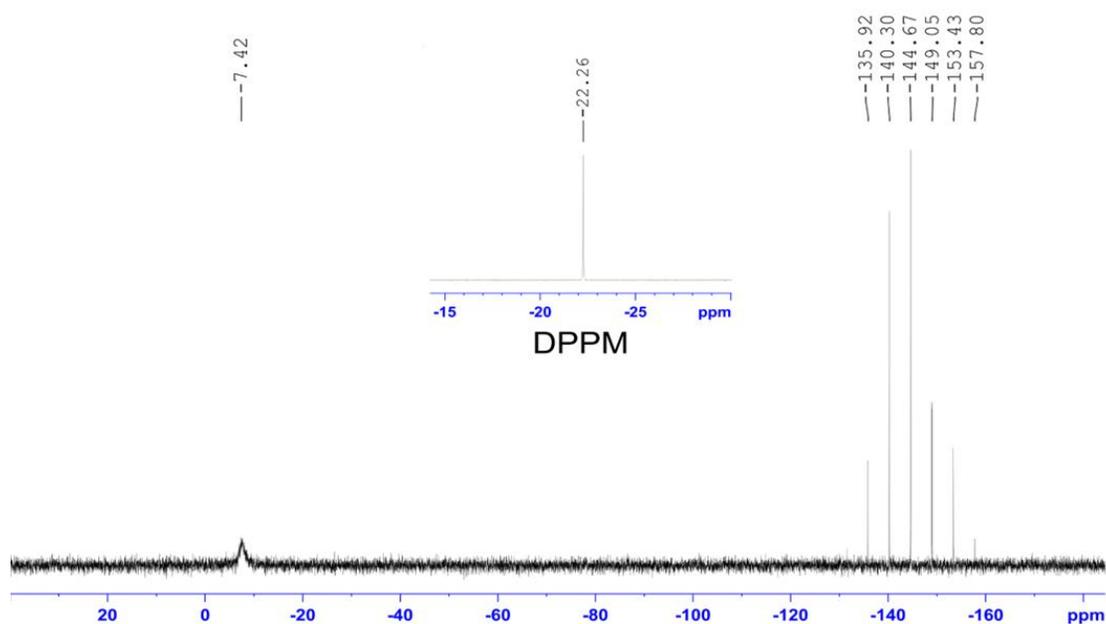


Figura 67. Espectro de RMN ^{31}P de C10 y DPPM en acetona- d_6 .

4.5.4.2 Caracterización de C10 por DRX de monocristal

El complejo **C10** se analizó por la técnica de **DRX** de monocristal se analizó el complejo **C10**, los datos cristalográficos, distancias, ángulos se muestran en la **Tabla 24** y **Tabla 25**. La estructura de **C10** se muestra en la **Figura 68**. El análisis cristalográfico del complejo **C10** revela que el complejo cristaliza en un sistema monoclinico y se compone por dos átomos de Cu como centros metálicos, el átomo de Cu(1) se encuentra enlazado por dos moléculas de **L3** en N(2), N(6), N(8) y el átomo P(1) de **DPPM**, el átomo de Cu(2) se encuentra enlazado por N(1), N(4) y N(5) de **L3** y P(2) de **DPPM**, ambos centros metálicos con un número de coordinación 4 y comparten los mismos ligandos. El complejo para su estabilización cuenta con dos moléculas de contraión PF_6 . El complejo dinuclear posee geometría trigonal piramidal distorsionada para los centros metálicos Cu(1) ($\tau_4=0.74$) y Cu(2) ($\tau_4=0.77$) [109].

Tabla 24. Datos cristalográficos de **C10**.

Datos cristalográficos^[a]	
Fórmula	C ₆₅ H ₅₀ Cu ₂ F ₁₂ N ₈ P ₄
M_w (gr/mol⁻¹)	1422.09
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 21/ <i>c</i>
Temperatura (K)	130(2)
Medidas del cristal (mm)	0.430 x 0.250 x 0.160
a / Å	18.9916(9)
b / Å	18.6701(9)
c / Å	20.9494(5)
α / °	90
β / °	111.621(6)
γ / °	90
V / Å³	6905.5(6)
Z	4
ρ calc. / Mg/m³	1.368
μ/mm⁻¹	0.785
F(000)	2888
θ intervalo para recolección de datos / °	3.406 a 29.567
Reflexiones colectadas	38974
Reflexiones independientes	16247
R(int)	0.0427
R₁[I > 2σ(I)]^[b,c]	0.0587
wR₂ [I > 2 σ (I)]	0.1280
R_I(todos los datos)^{w[d,e]}	0.1131
wR₂[todos los datos]	0.1644
Goof (F²)	1.059

[a] λMoKα= 0.71073 Å. [b] $F_o > 4\sigma(F_o)$. [c] $R = \frac{\sum||F_o| - |F_c||}{\sum|F_o|}$. [d] Todos los datos. [e] $R_w = \frac{[\sum_w(F_o^2 - c^2)^2 / \sum_w(F_o^2)^2]^{1/2}}$.

Tabla 25. Ángulos y distancias selectas de **C10**.

Cu(1)-N(8)	2.047(3)
Cu(1)-N(2)	2.063(3)
Cu(1)-N(6)	2.072(3)
Cu(1)-P(1)	2.1831(11)
Cu(2)-N(5)	2.016(3)
Cu(2)-N(4)	2.101(3)
Cu(2)-N(1)	2.136(3)
Cu(2)-P(2)	2.2102(11)
N(8)-Cu(1)-N(2)	111.85(13)
N(8)-Cu(1)-N(6)	79.00(13)
N(2)-Cu(1)-N(6)	95.50(13)
N(8)-Cu(1)-P(1)	129.33(10)
N(2)-Cu(1)-P(1)	108.25(9)
N(6)-Cu(1)-P(1)	126.45(9)
N(5)-Cu(2)-N(4)	120.54(13)
N(5)-Cu(2)-N(1)	96.31(12)
N(4)-Cu(2)-N(1)	77.67(12)
N(5)-Cu(2)-P(2)	130.45(10)
N(4)-Cu(2)-P(2)	106.72(9)
N(1)-Cu(2)-P(2)	108.05(9)

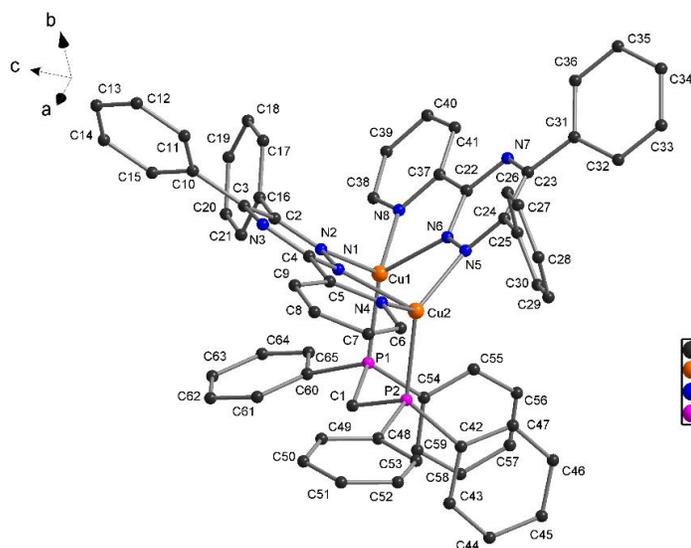
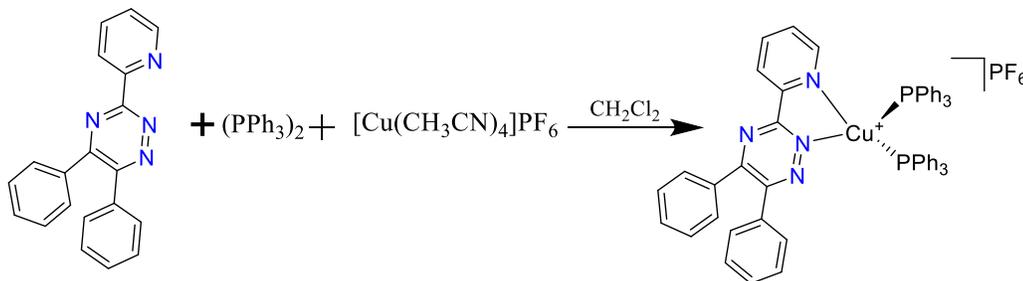


Figura 68. Estructura de DRX de monocristal del **C10** (Los átomos de hidrógeno y de contraión fueron omitidos para claridad).

4.5.5 Síntesis y caracterización de $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ (**C11**)

Se realizó la síntesis del complejo **C11** tal y como se describe en la metodología mostrada en la **Ecuación 13**, incluyéndose su análisis por diversas técnicas espectroscópicas.



Ecuación 13. Síntesis del complejo $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ (**C11**).

4.5.5.1 Caracterización de **C11** por IR

El complejo **C11** se caracterizó por espectroscopía de **IR** con pastillas de KBr, para su análisis se comparó con los espectros de los materiales de partida **L3** y **PPh₃** (**Figura 69**) con pequeños desplazamientos en las bandas vibracionales, asignadas en: 3053 cm^{-1} (C-H aromático), 1584 cm^{-1} (C=N imina) del ligando **L3**, en el intervalo de $1516\text{--}1371\text{ cm}^{-1}$ (C=C, C=N, N=N aromáticos y piridinas) de **PPh₃** y **L3**. En el número de onda de 746 cm^{-1} (P-C) corresponde a la fosfina **PPh₃**, y en 841 cm^{-1} (P-F) se atribuye al contraión del complejo (**Figura 69**) [106,107].

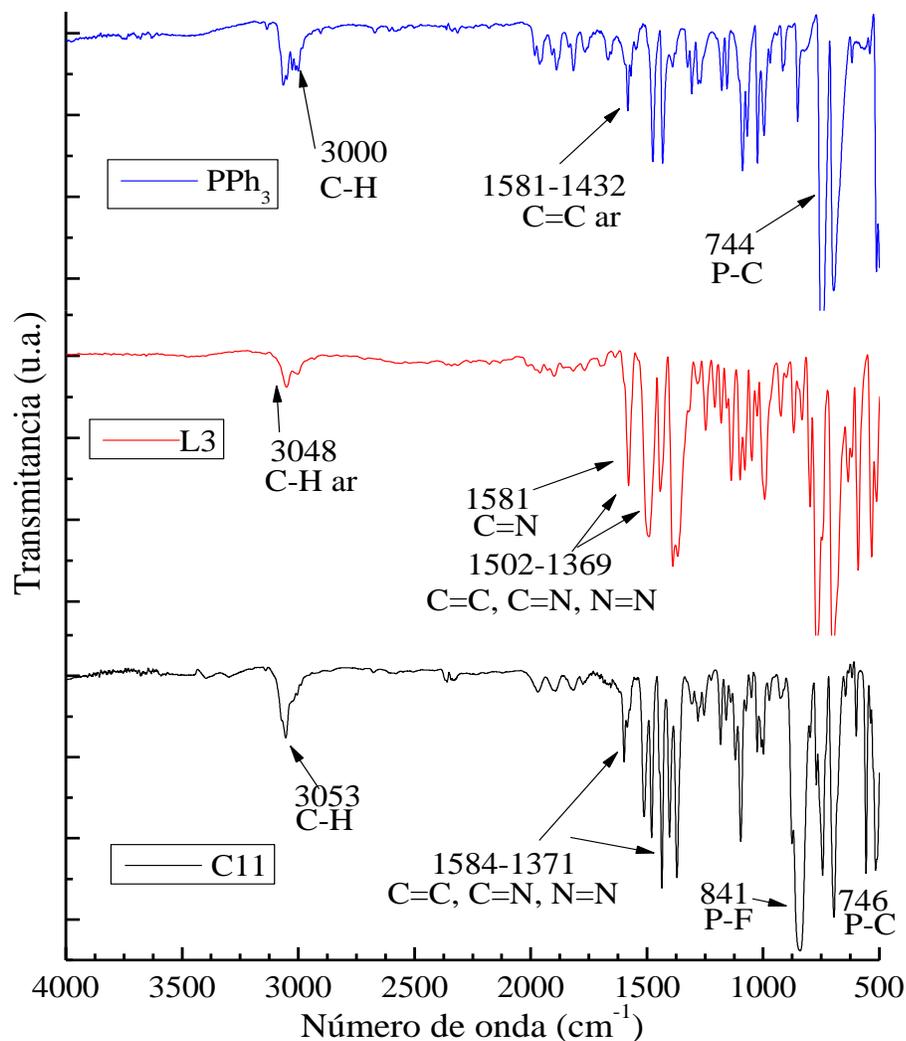


Figura 69. Espectro de IR de PPh₃, L3 y C11.

4.5.5.2 Caracterización de C11 por RMN ¹H y ³¹P

Por la técnica de **RMN ¹H** se caracterizó el complejo **C11** en CDCl₃, se observa su señal de singulete a 7.26 ppm (**Figura 70**). [108]. En el análisis el compuesto muestra a campo bajo un δ 8.88 (d, $J=8.00$ Hz, 1H), 8.59 (d, $J=4.00$ Hz, 1H), 8.32 (t, $J=8.00$ Hz, 1H) y 7.81 (t, $J=8.00$ Hz, 1H) ppm asignado al anillo piridínico de **L3**, en el δ 7.73 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.64 (m, 3H), 7.53 (m, 7H), 7.40 (m, 8H), 7.38 (m, 8H) y 7.25 (m, 12H) ppm corresponde a los anillos aromáticos de **L3** y **PPh₃**, para integrar un total de 44H, mostrando desplazamiento en las señales en comparación a los ligando aislados (**Figura A10** y **Figura A8**).

Por otra parte, en el espectro de RMN ^{31}P del complejo **C11** se observa la señal correspondiente a los fósforos coordinados a Cu(I) con un δ -3.30 ppm, mostrando un cambio respecto a la señal de **PPh₃** libre con un δ -5.28 ppm. Finalmente, con un δ -144.22 ppm se encuentra el contraión PF_6^- con un septuplete (**Figura 67**) [106,107].

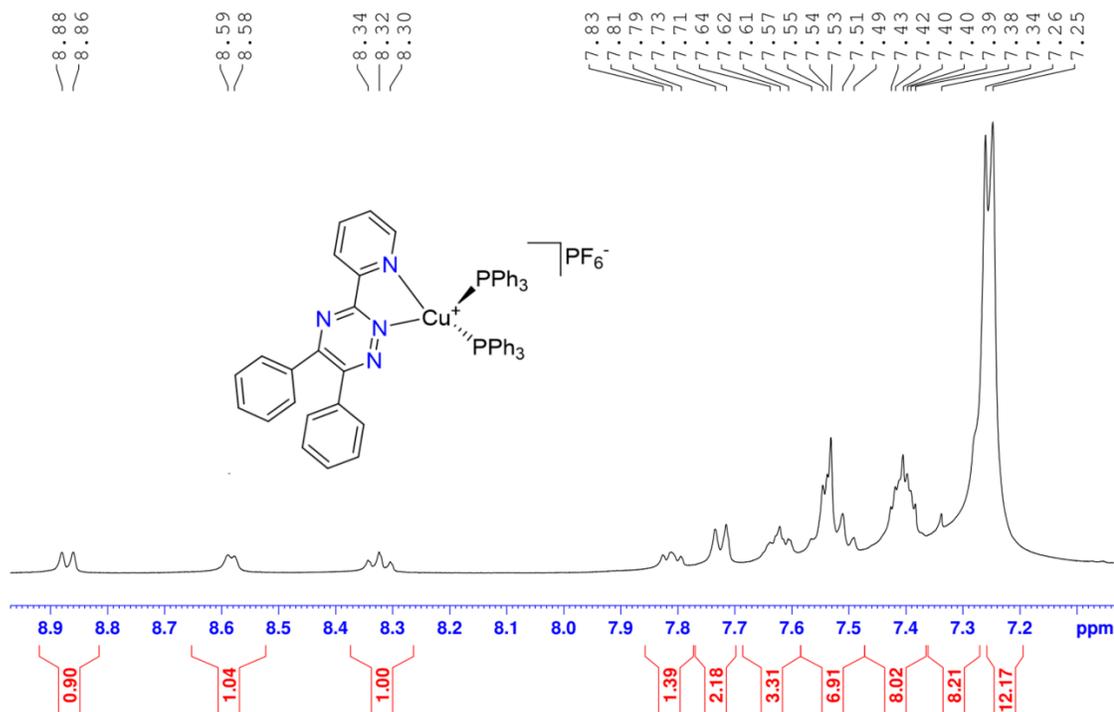


Figura 70. Espectro de RMN ^1H y estructura del complejo **C11** en CDCl_3 .

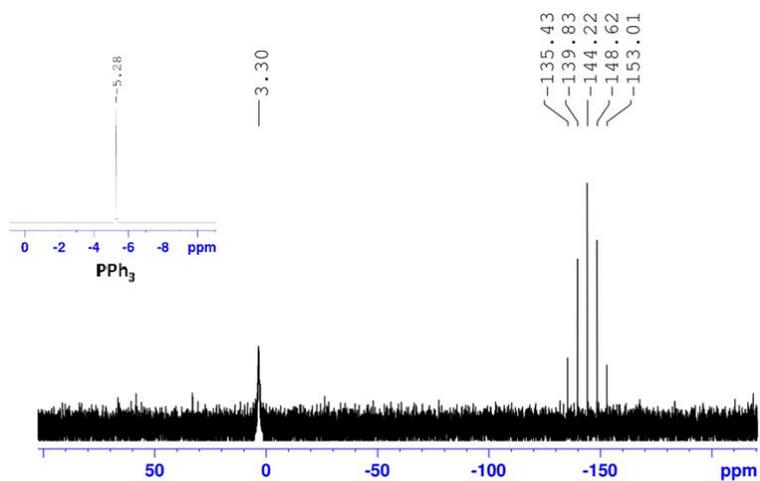


Figura 71. Espectro de RMN ^{31}P de **C11** y **PPh₃** en CDCl_3 .

4.5.5.3 Caracterización de C11 por DRX de monocristal

El complejo **C11** se analizó por la técnica de **DRX** de monocristal, los datos cristalográficos, distancias, ángulos se muestran en la **Tabla 26** y **Tabla 27**. La estructura de **C11** se muestra en la **Figura 72**. En el estudio cristalográfico de **C11** revela que el complejo cristaliza en un sistema triclínico y está compuesto por un átomo de Cu como centro metálico, esta se encuentra enlazada por los N(1) y N(4) formando un quelato de cinco miembros con **L3**, P(1) y P(2) de dos **PPh3** mostrando un número de coordinación 4. El complejo muestra PF₆ como contraión y una molécula de diclorometano. Indicando que el átomo de Cu presenta un ambiente de coordinación N₂P₂ y una geometría de coordinación tetraédrica distorsionada ($\tau_4=0.875$) [109].

Tabla 26. Datos cristalográficos de **C11**.

Datos cristalográficos^[a]	
Fórmula	C ₅₇ H ₄₆ Cl ₂ CuF ₆ N ₄ P ₃
M_w (gr/mol⁻¹)	1128
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> - 1
Temperatura (K)	130(2)
Medidas del cristal (mm)	0.580 x 0.430 x 0.420
a / Å	13.0080(8)
b / Å	13.5811(9)
c / Å	15.4074(10)
α / °	83.409(5)
β / °	81.226(5)
γ / °	81.125(5)
V / Å³	2646.2(3)
Z	2
ρ calc. / Mg/m³	1.416
μ/mm⁻¹	0.662
F(000)	1156
θ intervalo para recolección de datos / °	3.518 a 29.623
Reflexiones colectadas	29755
Reflexiones independientes	12437
R(int)	0.0392
R₁[I > 2σ(I)]^[b,c]	0.0433
wR₂ [I > 2σ(I)]	0.0942
R₁(todos los datos)^{w[d,e]}	0.0619
wR₂[todos los datos]	0.1086
Goof (F²)	1.036

[a] λMoKα= 0.71073 Å. [b] $F_o > 4\sigma(F_o)$. [c] $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. [d] Todos los datos. [e] $R_w = [\sum_w (F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum_w (F_o^2)^2]^{1/2}$.

Tabla 27. Ángulos y distancias selectas de **C11**.

Cu(1)-N(1)	2.0368(17)
Cu(1)-N(4)	2.082(17)
Cu(1)-P(2)	2.2516(6)
Cu(1)-P(1)	2.2549(6)
N(1)-Cu(1)-N(4)	79.53(7)
N(1)-Cu(1)-P(2)	118.99(5)
N(4)-Cu(1)-P(2)	115.51(5)
N(1)-Cu(1)-P(1)	105.51(5)
N(4)-Cu(1)-P(1)	113.75(5)
P(2)-Cu(1)-P(1)	117.52(2)

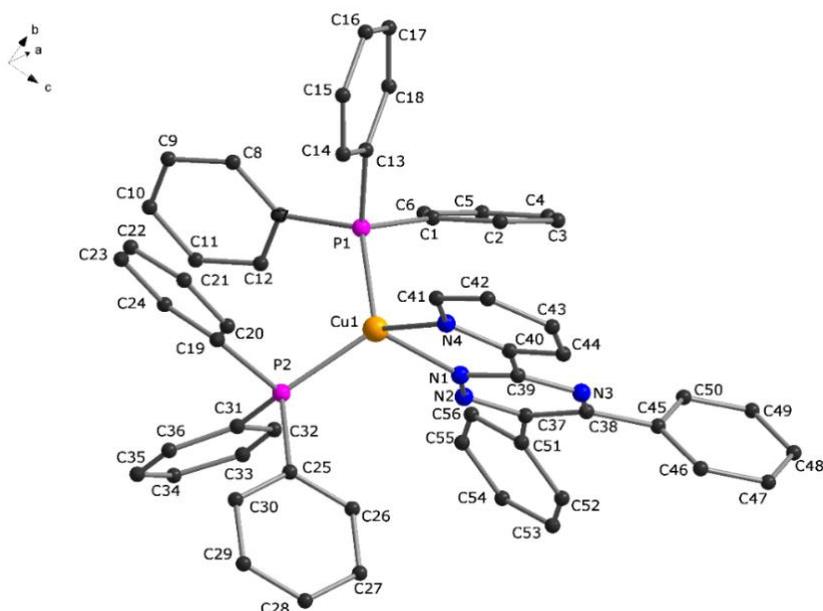
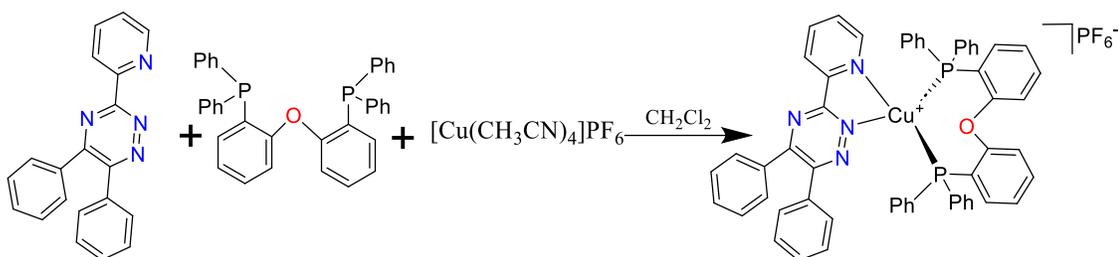


Figura 72. Estructura de DRX de monocristal de **C11** (Los átomos de hidrógeno, la molécula de CH_2Cl_2 y del contraión fueron omitidas para una mayor claridad).

4.5.6 Síntesis y caracterización de $[\text{Cu}(\text{L3})\text{POP}]\text{PF}_6$ (**C12**)

Se realizó la síntesis del complejo **C12** tal y como se describe en la metodología mostrada en la **Ecuación 14**, incluyéndose su análisis por diversas técnicas espectroscópicas.



Ecuación 14. Síntesis del complejo $[\text{Cu}(\text{L3})\text{POP}]\text{PF}_6$ (**C12**).

4.5.6.1 Caracterización de C12 por IR

El complejo **C12** se caracterizó por espectroscopía de **IR** con pastillas de KBr, para su análisis se comparó con los espectros de los materiales de partida **L3** y **POP** (**Figura 73**) con pequeños desplazamientos en las bandas vibracionales, asignadas en: 3057 cm^{-1} (C-H aromático), 1586 cm^{-1} (C=N imina) del ligando **L3**. En el intervalo de 1570-1398 cm^{-1} (C=C, C=N, N=N aromáticos y piridinas) de **POP** y **L3**. En el número de onda 1219 cm^{-1} (C-O éter), 741 cm^{-1} (P-C) correspondientes a la fosfina **POP** y en 840 cm^{-1} (P-F) que pertenece al contraíón del complejo **C12** (**Figura 73**) [106,107].

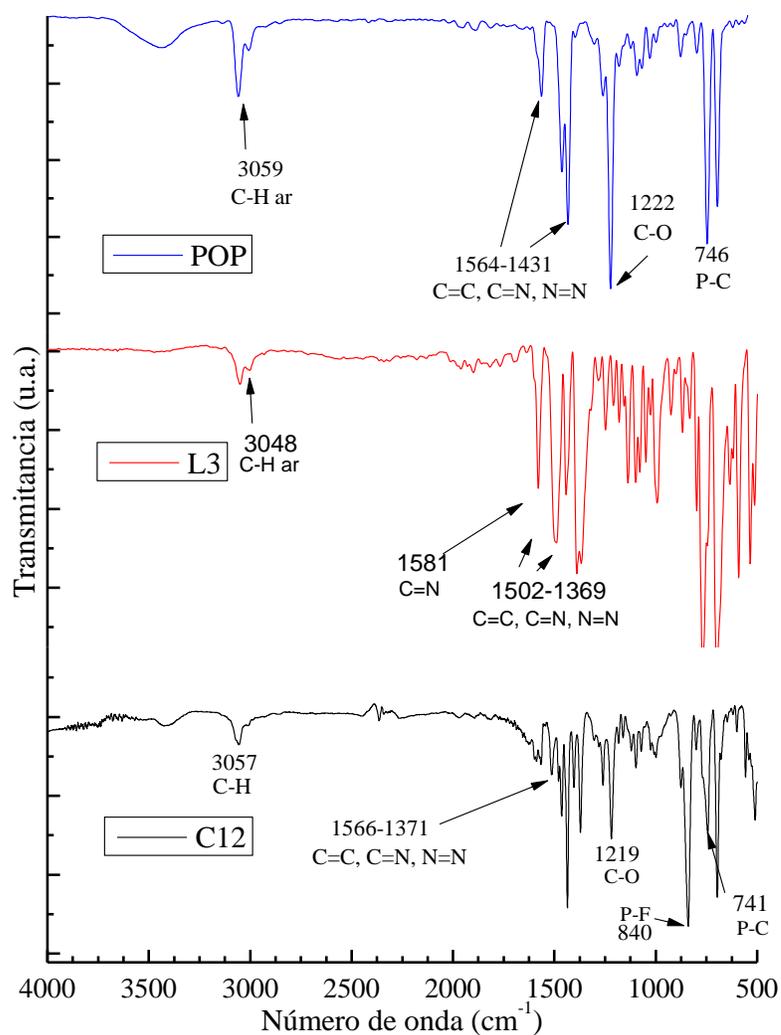


Figura 73. Espectro de IR de POP, L3 y C12.

4.5.6.2 Caracterización de C12 por RMN ^1H y ^{31}P

Se caracterizó el complejo **C12** por RMN ^1H en acetona- d_6 donde se observa su señal a 2.05 ppm en el espectro (**Figura 74**) [108]. En el análisis, el complejo muestra a campo bajo un δ 8.92 (d, $J=8.00$ Hz, 1H), 8.51 (d, $J=4.00$ Hz, 1H), 8.37 (t, $J=4.00$ Hz, 1H) y 7.76 (t, $J=4.00$ Hz, 1H) asignado al anillo piridínico de **L3**, en el δ 7.71 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.57 (m, 12H), 7.42 (m, 2H), 7.35 (m, 3H), 7.29 (m, 5H), 7.22 (m, 4H), 7.15 (m, 2H) y 7.09 (t, $J=8$ Hz, 2H) ppm corresponden a los anillos aromáticos de **L3** y las fosfinas **PPh₃**, para integrar un total de 42H, que muestran un desplazamiento al comparar con los espectros de los ligandos aislados (**Figura A10** y **Figura A9**).

Por otra parte, en el espectro de RMN ^{31}P del complejo **C12** se observa la señal correspondiente a los fósforos coordinados a Cu(I) con un δ -10.92 ppm, mostrando un cambio respecto a la señal de **POP** libre con un δ -16.72 ppm. Finalmente, con un δ -144.23 ppm se encuentra el contraión PF_6^- con un septuplete (**Figura 75**) [106,107].

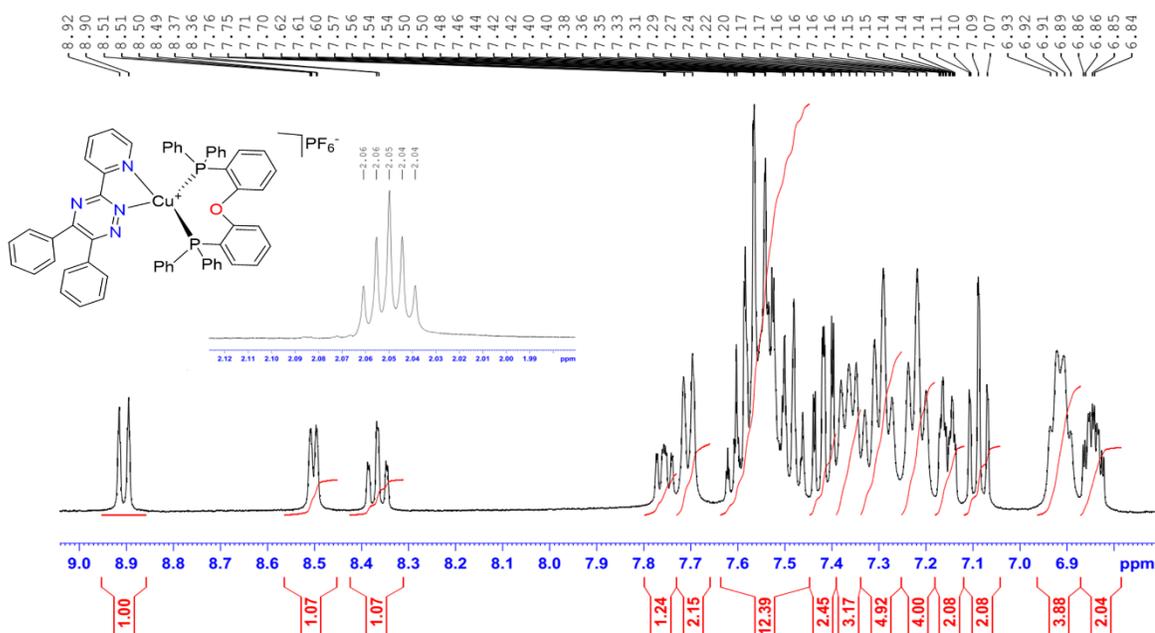


Figura 74. Espectro de RMN ^1H y estructura del complejo **C12** en acetona- d_6 .

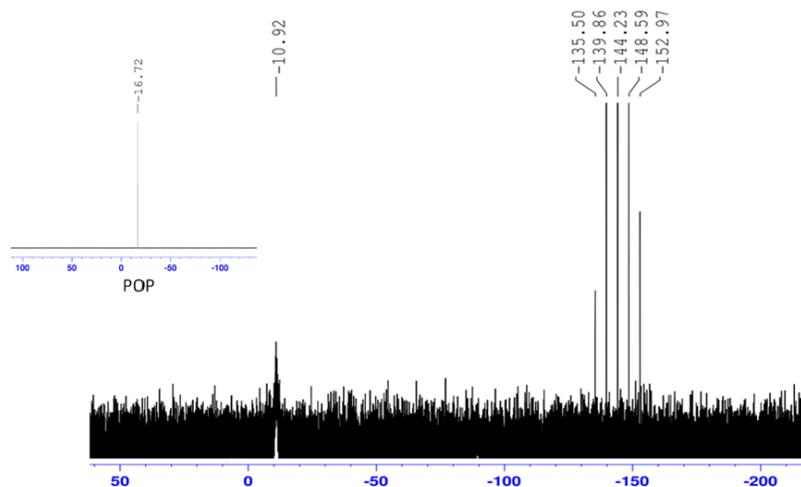


Figura 75. Espectro de RMN ^{31}P de **C12** y **POP** en acetona- d_6 .

4.5.6.3 Caracterización de **C12** por DRX de monocristal

El complejo **C12** se analizó por la técnica de **DRX** de monocristal, los datos cristalográficos, distancias, ángulos se muestran en la **Tabla 28** y **Tabla 29**. La estructura de **C12** se muestra en la **Figura 76**. El análisis cristalográfico del complejo **C12** revela que el complejo cristaliza en un sistema monoclinico y se compone por un átomo de Cu como centro metálico enlazado por N(4) y N(2) de **L3** formando un quelato bidentado, y por el lado opuesto P(1) y P(2) pertenecientes a **POP** formando un quelato de 8 miembros, mostrando el complejo un número de coordinación 4. El complejo cuenta con el contraión PF_6 para su estabilización, observándose que el átomo de Cu se encuentra un ambiente de coordinación N_2P_2 , con una geometría tetraédrica distorsionada ($\tau_4=0.863$) [109].

Tabla 28. Ángulos y distancias selectas de **C12**.

Cu(1)-N(1)	2.057(3)
Cu(1)-N(4)	2.071(3)
Cu(1)-P(1)	2.2245(11)
Cu(1)-P(2)	2.2611(11)
N(1)-Cu(1)-N(4)	80.01(13)
N(1)-Cu(1)-P(1)	114.27(9)
N(4)-Cu(1)-P(1)	124.02(10)
N(1)-Cu(1)-P(2)	106.19(10)
N(4)-Cu(1)-P(2)	112.07(9)
P(1)-Cu(1)-P(2)	114.20(4)

Tabla 29. Datos cristalográficos de C12.

Datos cristalográficos ^[a]	
Fórmula	C ₅₆ H ₄₂ CuF ₆ N ₄ OP ₃
M _w (gr/mol ⁻¹)	1057.38
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P - 1
Temperatura (K)	130(2)
Medidas del cristal (mm)	0.250 x 0.090 x 0.080
a / Å	12.9588(16)
b / Å	14.0565(16)
c / Å	15.3019(18)
α / °	79.955(10)
β / °	79.16(10)
γ / °	79.749(10)
V / Å ³	2665.1(6)
Z	2
ρ calc. / Mg/m ³	1.318
μ/mm ⁻¹	0.563
F(000)	1084
θ intervalo para recolección de datos / °	3.455 a 29.492
Reflexiones colectadas	25989
Reflexiones independientes	12489
R(int)	0.0742
R ₁ [I > 2σ(I)] ^[b,c]	0.0695
wR ₂ [I > 2 σ (I)]	0.1506
R _I (todos los datos) ^{w[d,e]}	0.1345
wR ₂ [todos los datos]	0.1898
Goof (F ²)	1.008

[a] λMoKα= 0.71073 Å. [b] F_o > 4σ(F_o). [c] R = Σ||F_o|-|F_c||/Σ|F_o|. [d] Todos los datos. [e] R_w = [Σ_w(F_o²-F_c²)/Σ_w(F_o²)]^{1/2}.

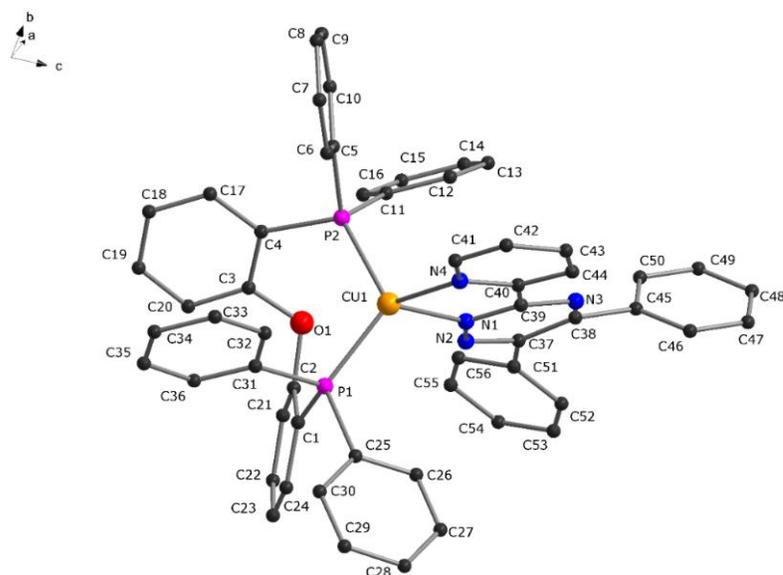


Figura 76. Estructura de DRX de monocristal de C12 (Los átomos de hidrógeno y el contraíón fueron omitidos para una mayor claridad de la estructura).

4.6 Análisis termogravimétrico de los complejos

4.6.1 Análisis termogravimétrico de C1, C2 y C3

Se realizó el análisis termogravimétrico para los complejos **C1**, **C2** y **C3** en atmósfera de nitrógeno de 30 a 800 °C con una rampa de calentamiento de 20 °C min⁻¹ (**Figura 77**). Para observar su estabilidad térmica y puntos de descomposición, para el uso de los complejos en **DSSC** y **OLED** es necesaria una estabilidad térmica mayor a 60 °C [116,117].

En el análisis termogravimétrico del complejo **C1** mostrado en la **Figura 77**, se observa a 100 °C el inicio de la descomposición del compuesto, la primera pérdida de peso con un valor del 7.24% (7.28% calculado) corresponde a una molécula de diclorometano que forma parte de la red cristalina, en la segunda caída de 200-370 °C equivale a tres anillos piridínicos de **L1** y a dos metilenos **XantPhos** con un valor de 22% (22.24% calculado), posteriormente de 370-460 °C corresponde a cuatro anillos aromáticos y el xanteno de **XantPhos** con un valor del 41% (41.5% calculado), seguido de 460-520 °C se muestra la pérdida del anillo imidazolina y los dos fósforos de **XantPhos** 11.5% (11.16% calculado). Finalmente, se observa la descomposición del átomo de Cu y el contraión PF₆ (**Figura 77**).

Por otra parte, en el análisis termogravimétrico del complejo **C2** (**Figura 77**), se observa a 100 °C el inicio de la descomposición del compuesto, la primer pérdida de peso en 100-335 °C equivale a los tres anillos piridínicos de **L1** con un valor de 20.2% (20.43% calculado), posteriormente de 460-550 °C corresponde a cuatro anillos y una fenoxazina de **N-XantPhos** en conjunto de un anillo de imidazolina de **L1** con un valor del 49.5% (48.54% calculado). Finalmente, se observa la descomposición de los átomos de fósforo de **N-XantPhos**, el contraión PF₆ y el átomo de Cu (**Figura 77**).

El en siguiente análisis termogravimétrico del complejo **C3** (**Figura 77**), se observa a 200 °C el inicio de la descomposición del compuesto, la primera pérdida de peso en 270-335 °C equivale a ocho anillos aromáticos y dos metilenos correspondientes a **DPPM** con un valor de 43% (43.32% calculado), posteriormente de 335-400 °C equivale a la descomposición de tres anillos piridínicos y una imidazolina de **L1** en conjunto de cuatro átomos de fósforo de

DPPM con un valor del 29.5% (28.71% calculado). Finalmente, se observa la descomposición de los contraiones PF_6^- y los dos átomos de Cu (**Figura 77**).

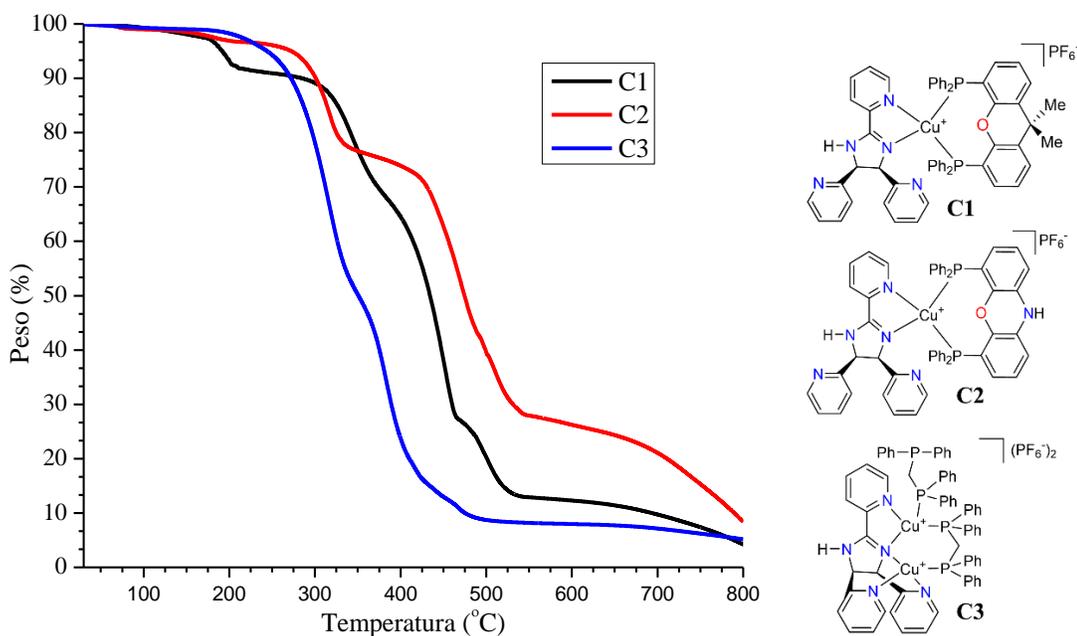


Figura 77. Termograma de los complejos **C1**, **C2** y **C3**.

4.6.2 Análisis termogravimétrico de **C4**, **C5** y **C6**

Se realizó el análisis termogravimétrico para los complejos **C4**, **C5** y **C6** en atmósfera de nitrógeno de 30 a 800 °C con una rampa de calentamiento de 20 °C min^{-1} (**Figura 78**). Para observar su estabilidad térmica y puntos de descomposición, para el uso de los complejos en **DSSC** y **OLED** es necesaria una estabilidad térmica mayor a 60 °C [116,117].

En el análisis termogravimétrico del complejo **C4** mostrado en la **Figura 78**, se observa a 200 °C el inicio de la descomposición del compuesto, la pérdida de peso en 200-390 °C con un valor del 52.5% (52.93% calculado) corresponde a una molécula diclorometano que forma parte de la red cristalina, el átomo de yodo y a tres anillos aromáticos de **PPh₃**, en el siguiente intervalo de temperatura de 390-500 °C equivale a un anillo piridínico de **L2** con un valor de 7.5% (7.59% calculado), posteriormente de 500-800 °C corresponde a los dos anillos piridínicos restantes y el anillo de imidazol de **L2**, el átomo de fósforo de **PPh₃** y el átomo de Cu (**Figura 78**).

En el análisis termogravimétrico del complejo **C5** mostrado en la **Figura 78**, se observa a 100 °C el inicio de la descomposición del compuesto corresponde a la molécula de CH₂Cl₂ que forma parte de la red cristalina, en el termograma se observa una curva descendente de 100-525 °C que corresponde al 84% (84.02% calculado) del compuesto equivalente a las cuatro fosfinas **PPh₃** y el ligando **L2**. Finalmente, se observa la descomposición del contraión **PF₆** y el átomo de Cu (**Figura 78**).

En el análisis termogravimétrico del complejo **C6** mostrado en la **Figura 78**, se observa a 170 °C el inicio de la descomposición del compuesto, la primera pérdida de peso en 170-200 °C de porcentaje con valor del 7.8% (8.04% calculado) equivale a una molécula de éter etílico que forma parte de la red cristalina y al átomo de oxígeno de **POP**, posteriormente de 200-450 °C equivale a la descomposición del ligando **L2**, seis anillos aromáticos y dos átomos de fósforo de **POP** con un valor de 71% (70.91% calculado). Finalmente, de 500-800 °C corresponde a la descomposición del contraión **PF₆** y el átomo de Cu.

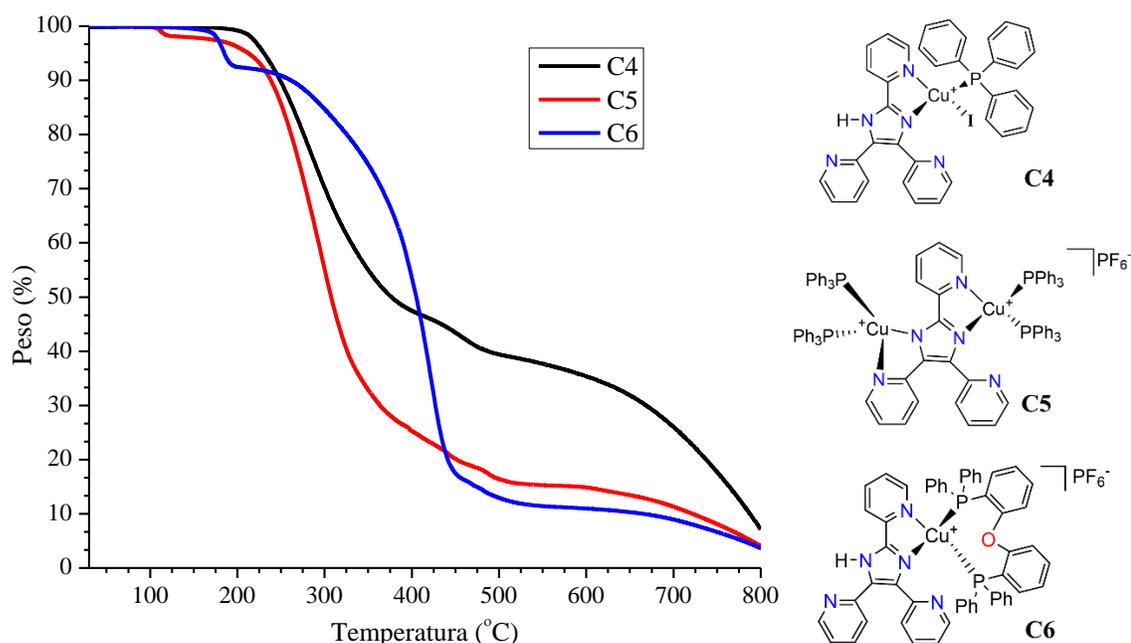


Figura 78. Termograma del complejo **C4**, **C5** y **C6**.

4.6.3 Análisis termogravimétrico de C7, C8 y C9

Se realizó el análisis termogravimétrico para los complejos **C7**, **C8** y **C9** en atmósfera de nitrógeno de 30 a 800 °C con una rampa de calentamiento de 20 °C min⁻¹ (**Figura 79**). Para observar su estabilidad térmica y puntos de descomposición. Para el uso de los complejos en **DSSC** y **OLED** es necesaria una estabilidad térmica mayor a 60 °C [116,117].

En el análisis termogravimétrico de complejo **C7** mostrado en la **Figura 79**, se observa a 100 °C el inicio de la descomposición del compuesto, la primera pérdida de 200-460 °C con un valor del 76% (76.03% calculada) corresponde al ligando fosfina **XantPhos**, a una piridina y dos anillos aromáticos de **L3**. Finalmente, se observa la descomposición del anillo de triazina de **L3**, el contraión PF₆ y el átomo de Cu.

Por otra parte, en el análisis termogravimétrico del complejo **C8** (**Figura 79**), se observa a 200 °C el inicio de la descomposición del compuesto, la primer pérdida de peso en 200-340 °C equivale a los dos anillos aromáticos correspondientes a **L3** con un valor de 14.% (14.3% calculado), posteriormente de 340-430 °C corresponde a la pérdida de cuatro anillos aromáticos y una fenoxazina de **N-XantPhos** con un valor del 45.5% (45.72% calculado), seguido de 460-540 °C equivale a un anillo piridínico y una triazina de **L3**, junto los dos fósforos de la fosfina con un valor del 20.4% (20.47% calculado). Finalmente, se observa la descomposición del contraión PF₆ y el átomo de Cu (**Figura 79**).

En el análisis termogravimétrico del complejo **C9** mostrado en la **Figura 79**, se observa en 200 °C el inicio de la descomposición del compuesto, en el análisis del termograma se observa el equivalente a la descomposición total de los ligandos **DPPP** y **L3** del complejo **C9** de 200-430 °C. Finalmente, de 400-800 °C se observa la descomposición del contraión PF₆ y el átomo de Cu (**Figura 79**).

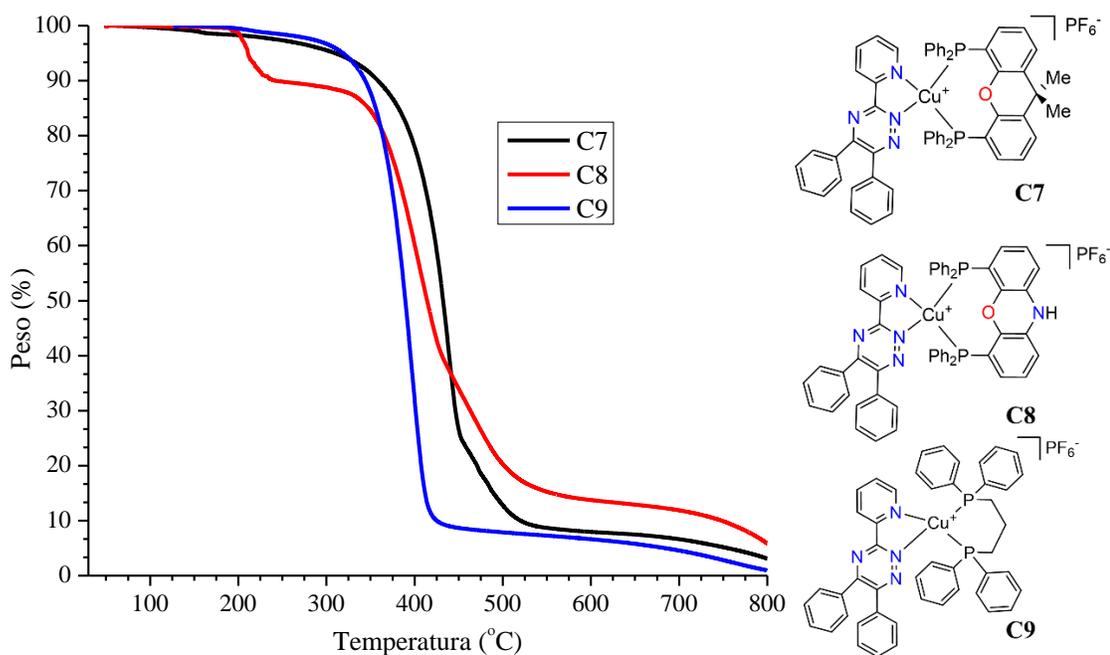


Figura 79. Termograma del complejo **C7**, **C8** y **C9**.

4.6.4 Análisis termogravimétrico de **C10** y **C12**

Se realizó el análisis termogravimétrico para los complejos **C10** y **C12** en atmósfera de nitrógeno de 30 a 800 °C con una rampa de calentamiento de 20 °C min⁻¹ (**Figura 80**). Para observar su estabilidad térmica y puntos de descomposición. Para el uso de los complejos en **DSSC** y **OLED** es necesaria una estabilidad térmica mayor a 60 °C [116,117].

En el análisis termogravimétrico del complejo **C10** mostrado en la **Figura 80**, se observa en 300 °C el inicio de la descomposición del compuesto, en el análisis del termograma se observa la pérdida de peso equivalente a la descomposición total de los ligandos **L3** y **PPh₃** de **C10** de 300-420 °C. Finalmente, de 420-800 °C se observa la descomposición del contraión PF₆ y el átomo de Cu (**Figura 80**).

En el análisis termogravimétrico del complejo **C12** mostrado en la **Figura 80**, se observa en 300 °C el inicio de la descomposición del compuesto, en el análisis del termograma se observa la descomposición equivalente a los ligandos **L3**, **POP** y el contraión PF₆ de 300-490 °C (**Figura 80**).

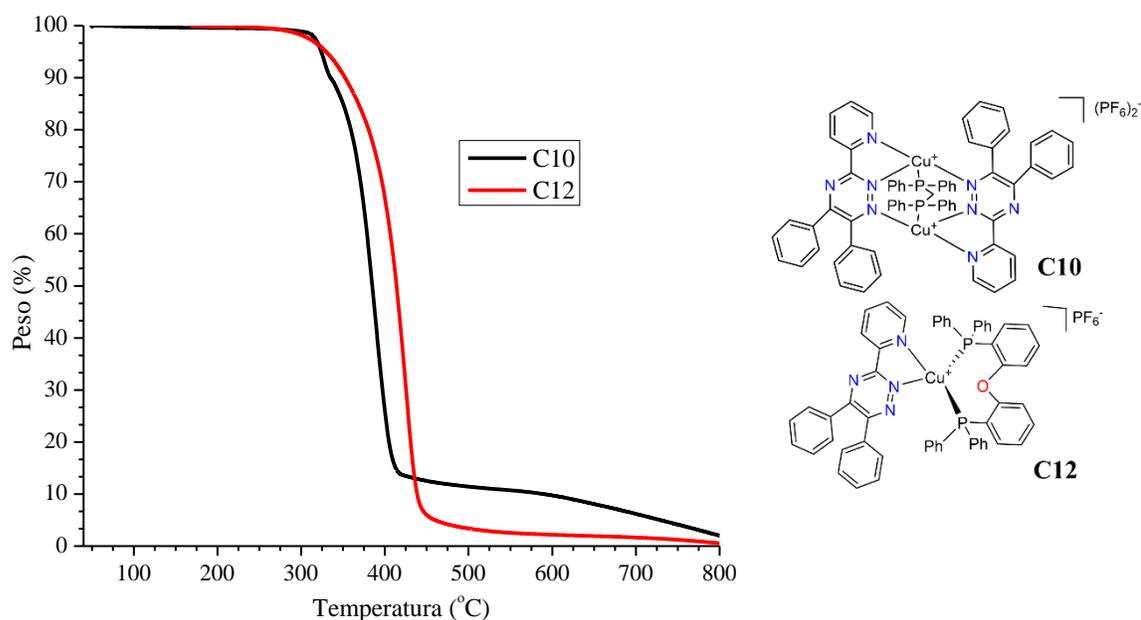


Figura 80. Termograma y estructura del complejo **C10** y **C12**.

4.7 Propiedades fotofísicas de los complejos

4.7.1 Análisis por UV-Vis de **C1**, **C2** y **C3**.

Se evaluaron las propiedades fotofísicas de los complejos **C1**, **C2** y **C3** por ultravioleta visible (**UV-Vis**), estos se evaluaron a temperatura ambiente en etanol a una concentración 2×10^{-5} M. El espectro de **UV-Vis** muestra dos bandas de absorción (**Figura 81**), una con un desplazamiento hipsocrómico en la región **UV** (< 280 nm), debido a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ centradas en el ligando [97,107,118]. Para los complejos **C1** y **C2** se observa una banda ancha con un desplazamiento batocrómico en la región visible la cual es característica de las transición de transferencia de carga metal-ligando (**TCML**), en cambio para el complejo **C3** muestra dos **TCML** al ser un complejo dinuclear de Cu [12,13,57,119,120].

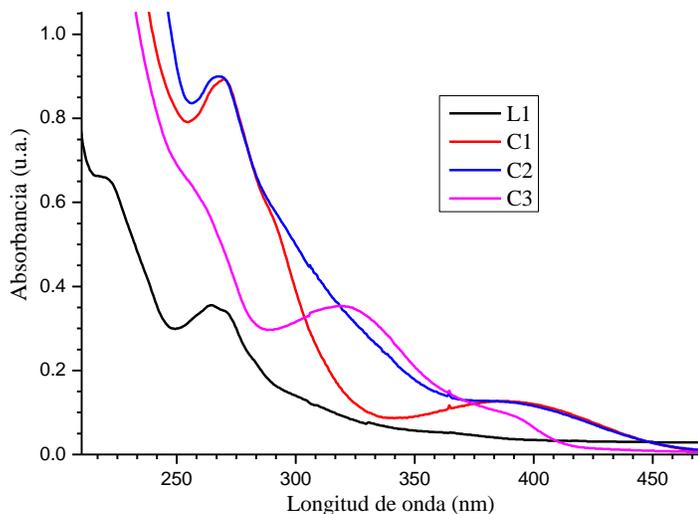


Figura 81. Espectro de UV-Vis de L1 y los complejos C1, C2 y C3.

4.7.2 Análisis por UV-Vis de C4, C5 y C6

Se evaluaron las propiedades fotofísicas de los complejos C4, C5 y C6 por ultravioleta visible, estos se evaluaron a temperatura ambiente en etanol a una concentración 2×10^{-5} M. El espectro de UV-Vis muestra dos bandas de absorción (Figura 82), una con un desplazamiento hipsocrómico en la región UV (< 370 nm), debido a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ centradas en el ligando [97,107,118]. Además en el espectro se observa una banda ancha con un desplazamiento batocrómico en la región visible la cual es característica de las transición de transferencia de carga metal-ligando (TCML) [12,13,57,119,120].

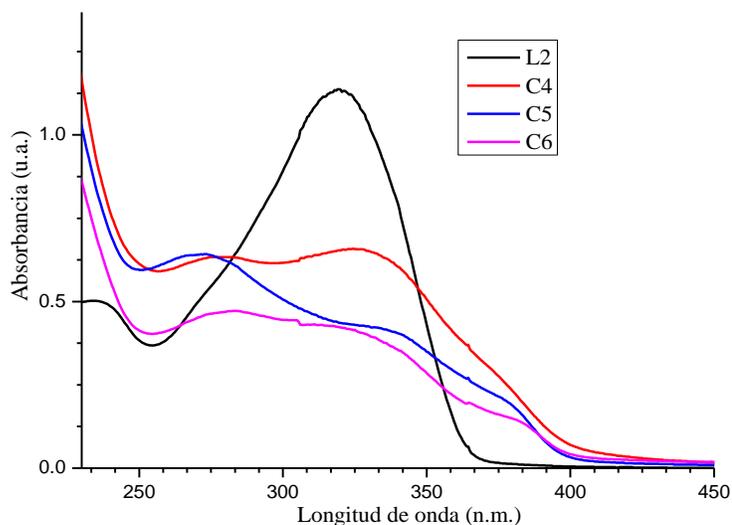


Figura 82. Espectro de UV-Vis de L2 y los complejos C4, C5 y C6.

4.7.3 Análisis por UV-Vis de C7, C8 y C9.

Se evaluaron las propiedades fotofísicas de los complejos **C7**, **C8** y **C9** por ultravioleta visible, estos se evaluaron a temperatura ambiente en etanol a una concentración 2×10^{-5} M. El espectro de **UV-Vis** muestra cuatro bandas de absorción (**Figura 83**), tres con un desplazamiento hipsocrómico en la región **UV** (< 330 nm), debido a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ centradas en el ligando [97,107,118]. Además, se observa una banda ancha con un desplazamiento batocrómico en la región visible la cual es característica de la transición de transferencia de carga metal-ligando (**TCML**) [12,13,57,119,120].

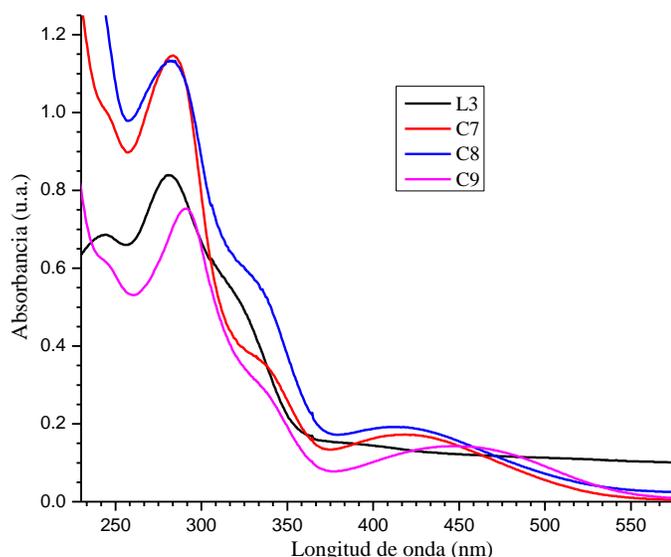


Figura 83. Espectro de UV-Vis de L3 y los complejos C7, C8, C9 y C10.

4.7.4 Análisis por UV-Vis de C10, C11 y C12

Se evaluaron las propiedades fotofísicas de los complejos **C10**, **C11** y **C12** por ultravioleta visible, estos se evaluaron a temperatura ambiente en etanol a una concentración 2×10^{-5} M. El espectro de **UV-Vis** muestra cuatro bandas de absorción (**Figura 84**), tres con un desplazamiento hipsocrómico en la región **UV** (< 350 nm), debido a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ centradas en el ligando [97,107,118]. Además, se observa una banda ancha con un desplazamiento batocrómico en la región visible la cual es característica de la transición de transferencia de carga metal-ligando (**TCML**) [12,13,57,119,120].

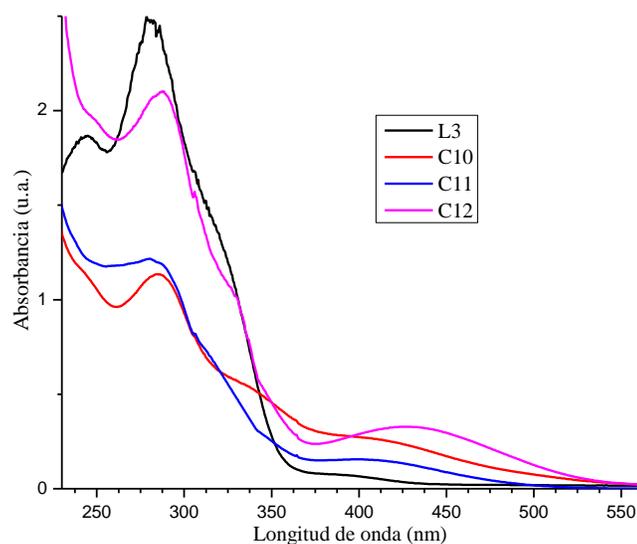


Figura 84. Espectro de UV-Vis de **L3** y los complejos **C10**, **C11** y **C12**.

4.7.5 Análisis de emisión de los complejos C1-C12

En el siguiente análisis se evaluaron las propiedades luminiscentes de los complejos para su posible aplicación en dispositivos emisores de luz, se realizó un estudio de los espectros de emisión de los complejos **C1-C12**

El primer estudio se realizó el espectro de emisión para los complejos **C1** (λ_{exc} : 390 nm), **C2** (λ_{exc} : 390 nm), **C3** (λ_{exc} : 390 nm) y **L1** (λ_{exc} : 320 nm). Los tres complejos muestran una banda amplia en la región verde (535 nm), lo cual es común en complejos de Cu(I) [121], por lo tanto corresponde a la transición $d_{\pi}(Cu) \rightarrow \pi^*(diimina)$ y estados excitados 3TCML con algunas contribuciones de los ligandos fosfina. De los complejos con respecto a **L1**, el complejo **C1** presenta las mejores propiedades fotoluminiscentes, sin embargo esta se abate en gran proporción en comparación con el ligando (**Figura 85**) [122].

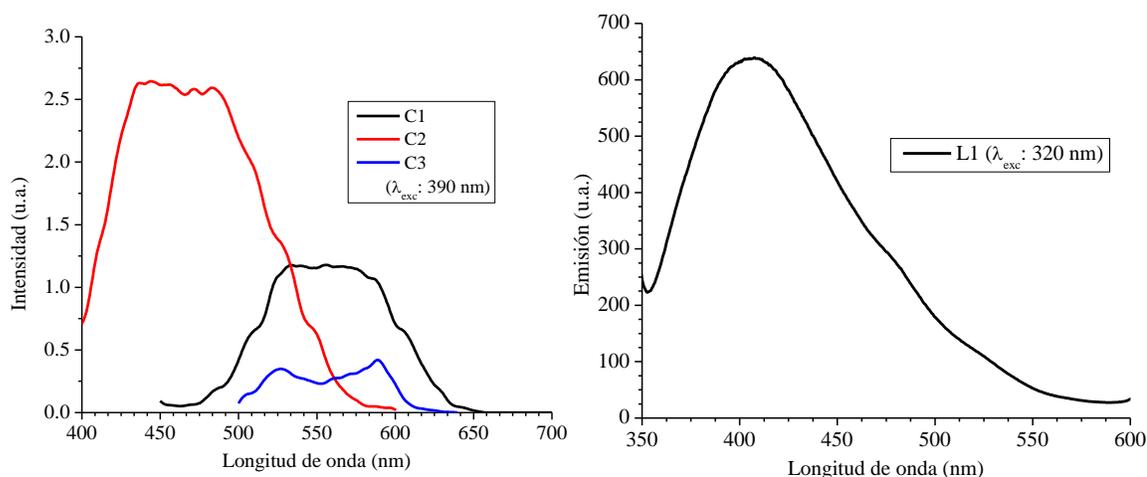


Figura 85. Espectros de emisión de los complejos **C1**, **C2**, **C3** y **L1**.

Para el segundo análisis se realizó el espectro de emisión para los complejos **C4** (λ_{exc} : 375 nm), **C5** (λ_{exc} : 430 nm) y **C6** (λ_{exc} : 430 nm) los cuales están coordinados a **L2** (λ_{exc} : 320 nm). Estos complejos muestran una banda amplia en la región verde (535 nm), característica de los complejos de Cu(I) [34], esta corresponde a la transición $d\pi(\text{Cu}) \rightarrow \pi^*(\text{diimina})$ y estados excitados $^3\text{MLCT}$ con algunas contribuciones de los ligandos fosfina, el ligando muestra su punto máximo de emisión en 400 nm, mientras que los complejos **C4-C6** se muestran a una longitud mayor ($500 > \text{nm}$) [35], en el análisis de la emisión de los complejos muestran emisión alta siendo **C4** el más intenso lo cual se le atribuye a la presencia de I en la coordinación del Cu(I) (**Figura 86**) [16,21]. Por otra parte, en el análisis de las interacciones intermoleculares de los complejos **C4-C6** (**Tabla 11**, **Tabla 14** y **Tabla 17**) se observaron interacciones intermoleculares del tipo $\pi \cdots \pi$ y $\text{C-H} \cdots \pi$ lo que pueden beneficiar la luminiscencia en el compuesto [57,123,124].

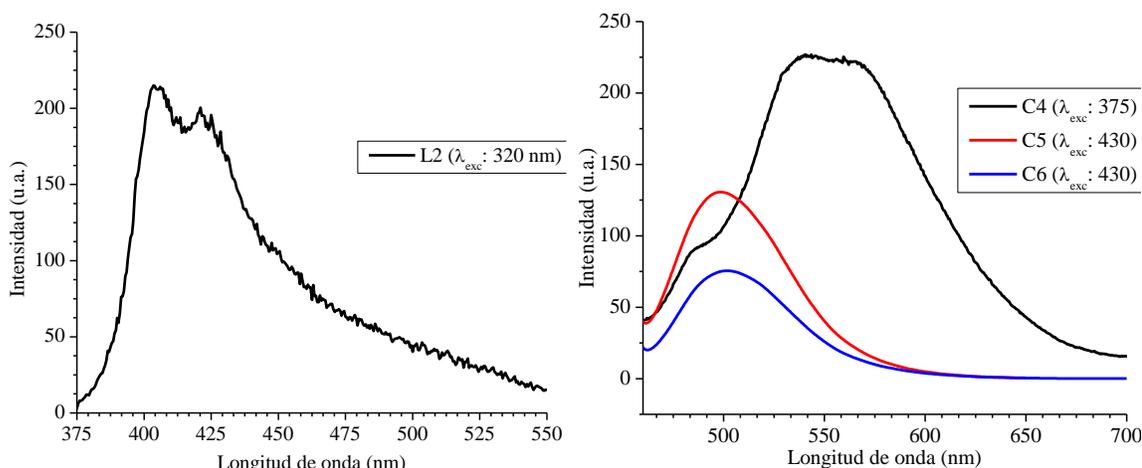


Figura 86. Espectros de emisión de los complejos **C4**, **C5**, **C6** y **L2**.

El tercer estudio se realizó el espectro de emisión para los complejos **C7**, **C8**, **C9**, **C10**, **C11**, **C12** (λ_{exc} : 390 nm) y **L3** (λ_{exc} : 320 nm). Estos complejos también muestran una banda amplia en la región verde (535 nm), lo cual es característico de los complejos de Cu(I) [34], a lo que corresponde a la transición $d\pi(\text{Cu}) \rightarrow \pi^*$ (diimina) y estados excitados $^3\text{TCML}$ con algunas contribuciones de los ligandos fosfina, el ligando muestra su punto máximo de emisión en 497 nm, mientras que los complejos **C7-C12** se muestran a una longitud mayor ($590 > \text{nm}$), en el análisis de los espectro los complejo **C10** resultó ser el complejo con mayor propiedades fotoluminiscentes (**Figura 87** y **Figura 88**) [35].

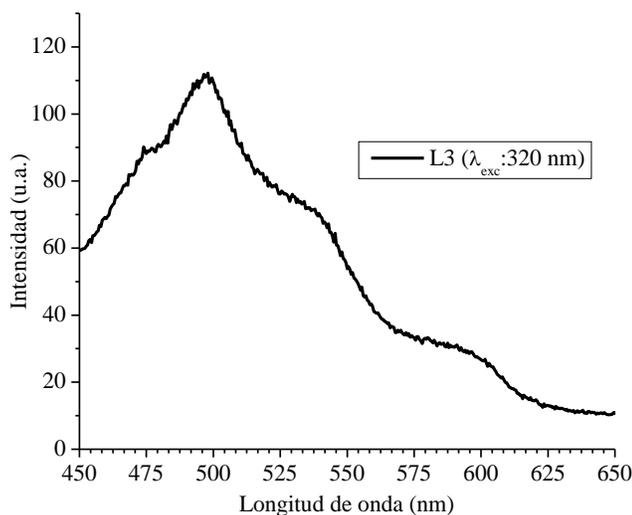


Figura 87. Espectro de emisión de **L3**.

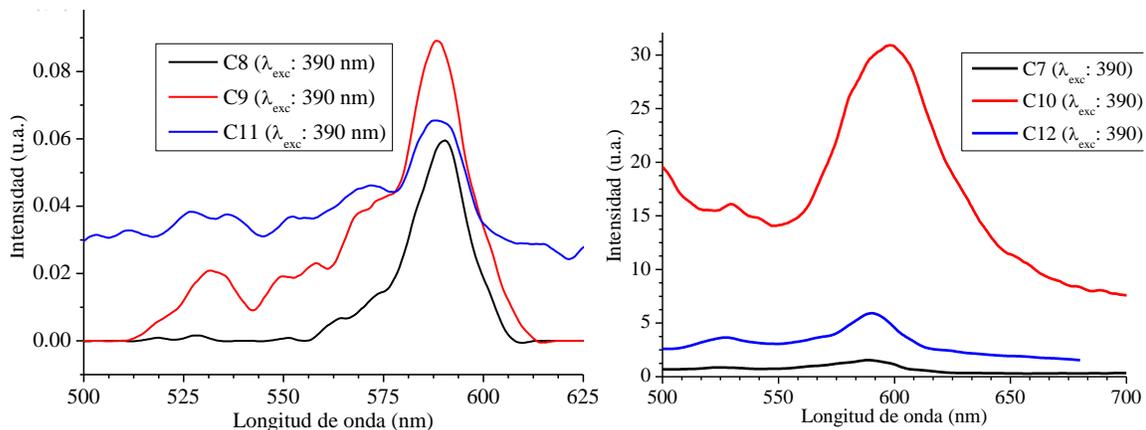


Figura 88. Espectros de emisión de los complejos **C7, C8, C9, C10, C11** y **C12**.

Otro estudio de relevancia para la aplicación de los complejos en dispositivos emisores de luz, es el análisis de los espectros de emisión en el espacio de color **CIE** (Comision Internationale de l'Éclairage) para determinar el color de emisión de los complejos al ser expuesta a luz ultravioleta-visible, en este modelo maneja las coordenadas **Y** y **X**, donde: **Y** significa luminosidad y **X** es una mezcla tendiente a la curva de sensibilidad del rojo al verde [40,125,126]. Analizando los complejos se determinó las coordenadas **CIE** para los doce complejos que se muestran en la **Figura 89**.

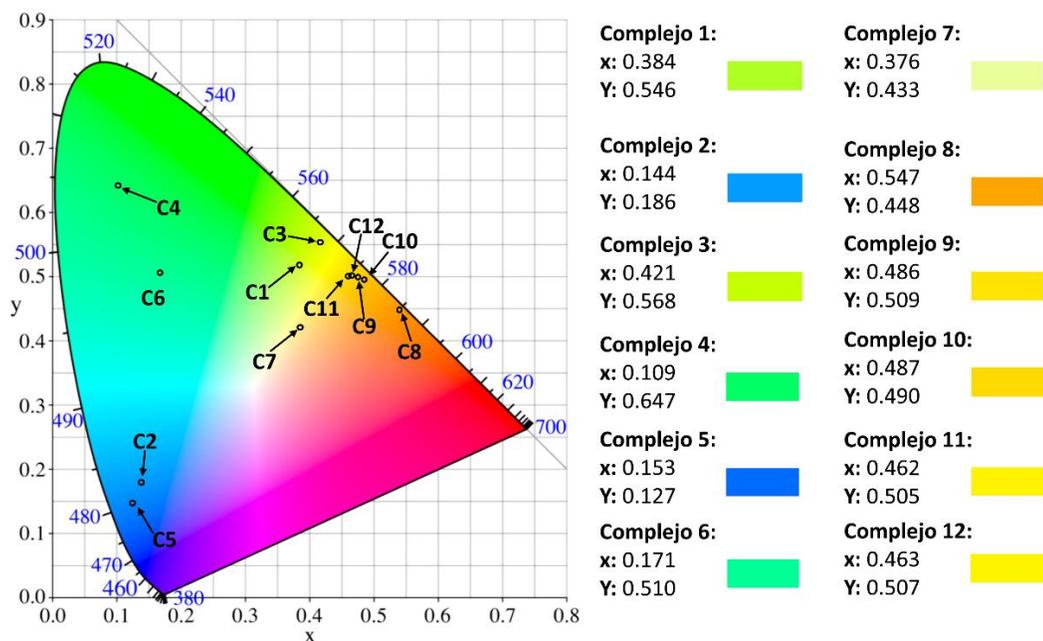


Figura 89. Coordenadas **CIE** de los complejos **C1-C12**.

4.8 Análisis electroquímico de los complejos

4.8.1 Análisis por voltamperometría de C1-C3

Las propiedades electroquímicas de los complejos **C1-C3** se estudiaron por voltamperometría cíclica en solución de acetonitrilo a 20 mV/s (**Figura 90, Tabla 30**). En cada complejo, el potencial de reducción corresponde a la reducción del ligando **L1** que forma la especie $[(P^{\wedge}P)Cu(N^{\wedge}N^{-})]$, común para este tipo de complejos de Cu(I) heterolépticos [39,127–129], con picos anódicos de -1.18 V a -1.14 V. En el análisis de los potencial de oxidación de los compuestos se muestran los picos catódicos de +0.50 a +1.19 V, donde inicia los potenciales de oxidación 0.59 (**C1**), 0.52 (**C2**) y 0.80 (**C3**) que corresponden a la oxidación de iones metálicos de Cu(I) a Cu(II) [39,128], sin mostrar reversibilidad, los picos oxidaciones restantes se atribuyen a la disociación del enlace Cu-P, esto es característico en los complejos que contienen fosfinas [18,39,128,130]. Finalmente, al determinar los valores de oxidación de Cu(I)/Cu(II) fue posible el cálculo de su energía en **HOMO** (E_{HOMO}) con la siguiente fórmula: $E_{HOMO} = e - [(E_{onset,ox}) + 4.4]$ (**Tabla 30**) [131–135]. Sin embargo, debido que en los compuestos no se observa un sistema reversible no es posible el cálculo de la energía de **LUMO** [131].

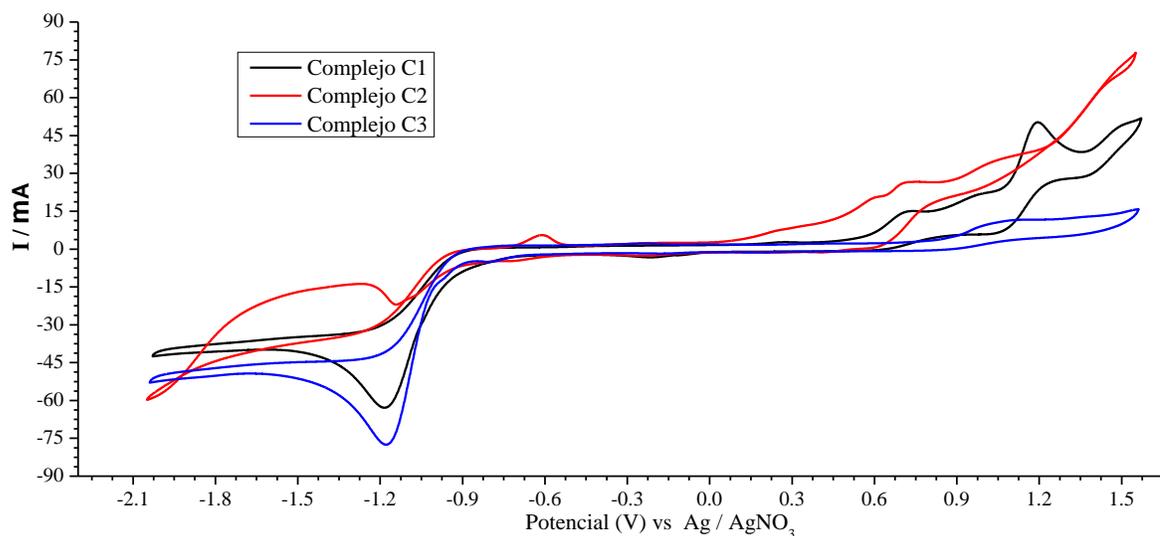


Figura 90. Voltamperograma de los complejos **C1, C2** y **C3**.

Tabla 30. Potenciales de pico anódico (E_{pa}) y catódico (E_{pc}) determinados por voltamperometría cíclica de los complejos **C1**, **C2** y **C3**.

Compuesto	E_{pa} [V]	E_{pc1} [V]	E_{pc2} [V]	E_{pc3} [V]	$E_{onset,ox}$ [V]	E_{HOMO}
C1	-1.18	+0.72	+0.98	+1.19	0.53	-4.93
C2	-1.14	+0.60	+0.71	+1.09	0.01	-4.41
C3	-1.17	+0.85	+1.11		0.85	-5.25

4.8.2 Análisis por voltamperometría de C4-C6

Las propiedades electroquímicas de los complejos **C4-C6** se estudiaron por voltamperometría cíclica en solución de acetonitrilo a 20 mV/s (**Figura 91**, **Tabla 31**). En cada complejo, el potencial de reducción corresponde a la reducción del ligando **L1** que forma la especie $[(P^*P)Cu(N^*N^-)]$, común para este tipo de complejos de Cu(I) heterolépticos [39,127–129], con picos anódicos de -1.13 V a -1.58 V. En el análisis de los potenciales de oxidación de los compuestos se muestran los picos catódicos de +0.04 a +1.50 V, donde inicia los potenciales de oxidación +0.19 (**C4**), +0.95 (**C5**) y +0.73 (**C6**) que corresponden a la oxidación de iones metálicos de Cu(I) a Cu(II) [39,128], sin mostrar reversibilidad, los picos oxidaciones restantes se atribuyen a la disociación del enlace Cu-P, esto es característico en los complejos que contienen fosfinas [18,39,128,130], y para el complejo **C4**, muestra un pico catódico por oxidación del átomo de yodo en 0.5 V [136]. Finalmente, al determinar los valores de oxidación de Cu(I)/Cu(II) fue posible el cálculo de su energía en HOMO (E_{HOMO}) con la siguiente fórmula: $E_{HOMO} = e - [(E_{onset,ox}) + 4.4]$ (**Tabla 30**) [131–135]. Sin embargo, debido que en los compuestos no se observa un sistema reversible no es posible el cálculo de la energía de LUMO [131].

Tabla 31. Potenciales de pico de anódico (E_{pa}) y catódico (E_{pc}) determinados por voltamperometría cíclica de los complejos **C4**, **C5** y **C6**.

Compuesto	E_{pa} [V]	E_{pc1} [V]	E_{pc2} [V]	E_{pc3} [V]	$E_{onset,ox}$ [V]	E_{HOMO}
C4	-1.58	+0.04	+0.50	+0.65	-0.19	-4.22
C5	-1.20	+1.01	+1.13	+1.50	0.95	-5.35
C6	-1.13	+0.87	+1.08	+1.47	0.94	-5.34

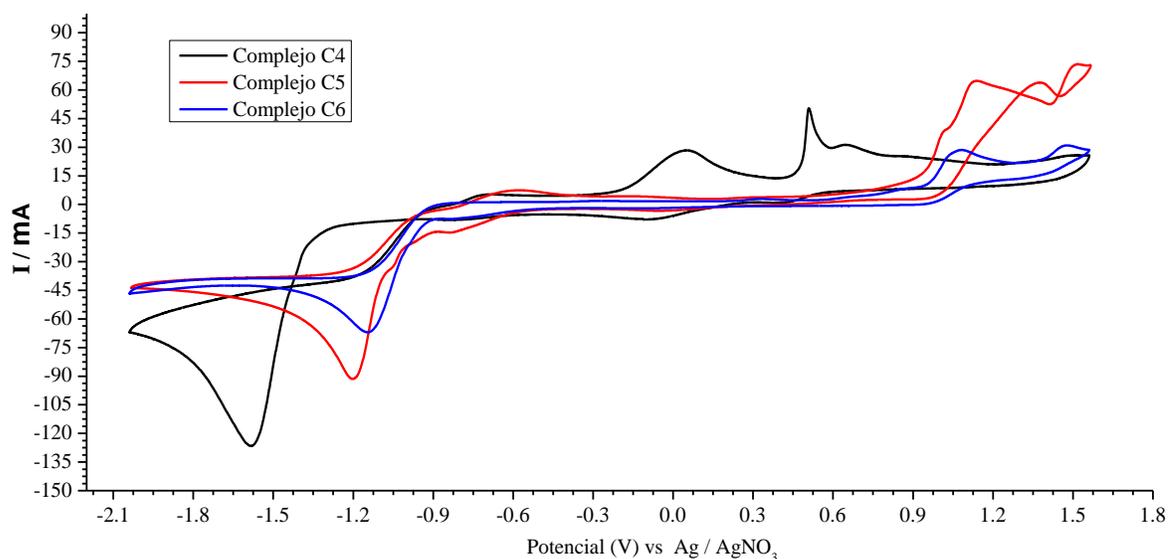


Figura 91. Voltamperogramas de los complejos **C4**, **C5** y **C6**.

4.8.3 Análisis por voltamperometría de **C7-C12**

Las propiedades electroquímicas de los complejos **C7-C12** se estudiaron por voltamperometría cíclica en solución de acetonitrilo a 20 mV/s (**Figura 92**, **Tabla 32**). En cada complejo, el potencial de reducción corresponde a la reducción del ligando **L1** que forma la especie $[(P^*P)Cu(N^*N^*)]$, común para este tipo de complejos de Cu(I) heterolépticos [39,127–129], con picos anódicos de -0.81 V a -1.85 V. En el análisis de los potenciales oxidación de los compuestos se muestran los picos catódicos de +0.74 a +1.20 V, donde inicia los potenciales de oxidación 0.70 (**C7**), 0.51 (**C8**), 0.70 (**C9**), 0.76 (**C10**), 0.66 (**C11**) y 0.79 (**C12**) que corresponden a la oxidación de iones metálicos de Cu(I) a Cu(II) [39,128], sin mostrar reversibilidad, los picos oxidaciones restantes se atribuyen a la disociación del enlace Cu-P, esto es característico en los complejos que contienen fosfinas [18,39,128,130]. Finalmente, al determinar los valores de oxidación de Cu(I)/Cu(II) fue posible el cálculo de su energía en HOMO (E_{HOMO}) con la siguiente fórmula: $E_{HOMO} = e - [(E_{onset,ox}) + 4.4]$ (**Tabla 30**) [131–135]. Sin embargo, debido que en los compuestos no se observa un sistema reversible no es posible el cálculo de la energía de **LUMO** [131].

Tabla 32. Potenciales de pico anódico (E_{pa}) y catódico (E_{pc}) determinados por voltamperometría cíclica de los complejos **C7-C12**.

Compuesto	E_{pa1} [V]	E_{pa2} [V]	E_{pa3-6} [V]	E_{pc1} [V]	E_{pc2} [V]	E_{pc3} [V]	$E_{onset,ox}$ [V]	E_{HOMO}
C7	-1.11	-1.65		+0.86	+1.17		0.70	-5.10
C8	-1.04	-1.68		+0.84	+1.04	+1.20	0.51	-4.91
C9	-1.18	-1.63		+0.83	+1.04		0.75	-5.15
C10	-0.81	-0.98	-1.13, -1.6, 1.96	+0.97	+1.14		0.90	-5.30
C11	-1.33	-1.85		+0.81	+0.96		0.66	-5.06
C12	-1.27	-1.80		+0.74	0.79	+0.95	0.69	-5.09

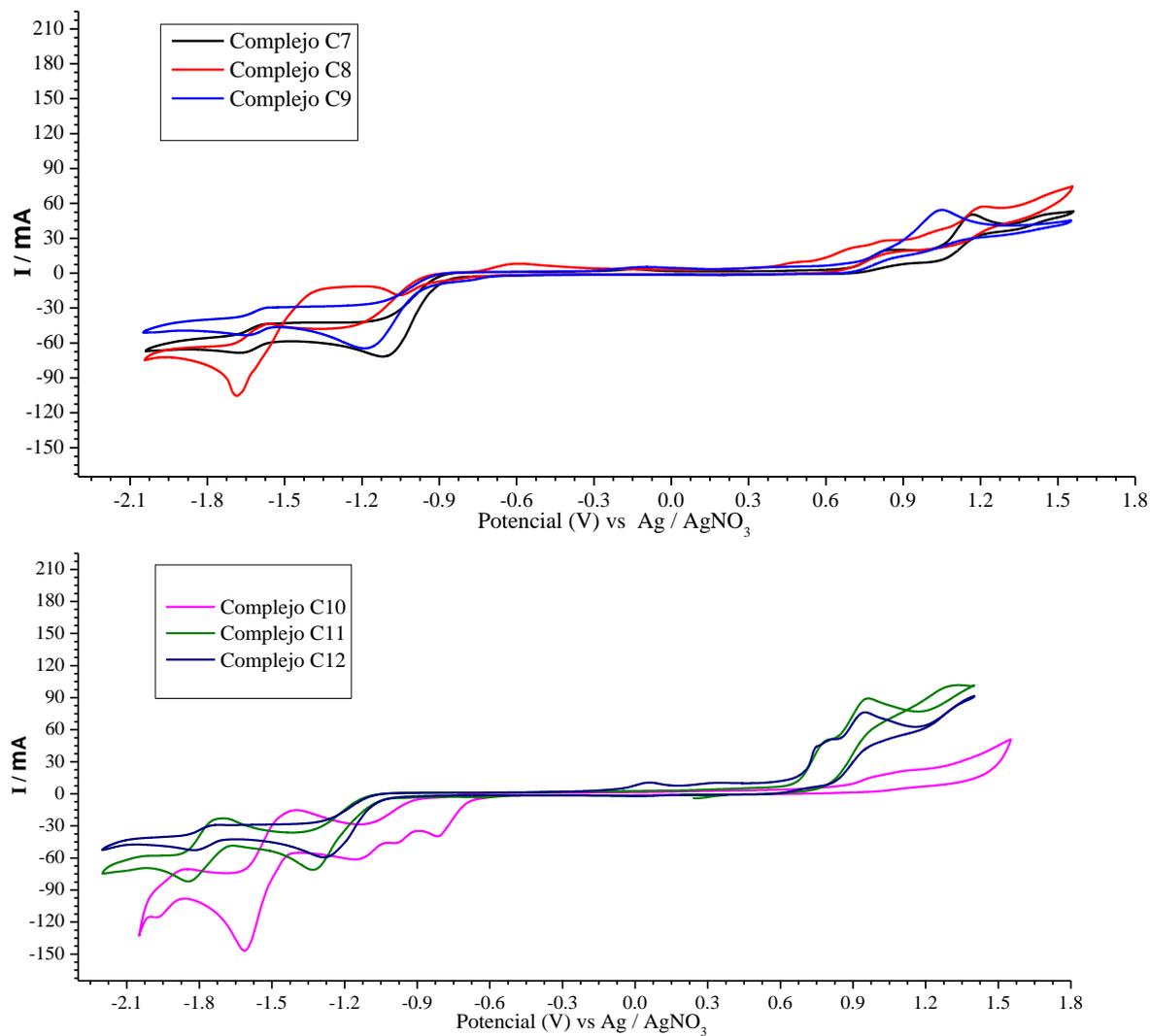


Figura 92. Voltamperogramas de los complejos **C7, C8, C9, C10, C11** y **C12**.

4.9 Estudio computacional de los complejos

4.9.1 Análisis computacional de [Cu(L1)XantPhos]PF₆ (C1)

En el estudio teórico del **C1** se realizó con la **DFT** con el nivel de cálculo siguiente: **M06/6-31G(d)+DZVP**. Se presenta el estudio de la geometría molecular, el espectro **IR**, **UV-Vis** y los orbitales moleculares. Para los primeros tres estudios, se realizó la comparación de los datos experimentales ya analizados anteriormente.

4.9.1.1 Estudio de la geometría molecular de C1

El cálculo de optimización y frecuencias de **C1** se realizó partiendo de la estructura molecular obtenida previamente por **DRX** de monocristal. Se llevó a cabo una comparación de las geometrías experimental y teórica, referente a de la distancias y ángulos de enlace del centro metálico, lo cual se muestra en la **Tabla 33**. Puede observarse que ambas geometrías son similares, la mayor diferencia respecto a la distancia de enlace fue de 0.71 Å y en los ángulos de 14.64°.

Tabla 33. Comparativa de distancias y ángulos del complejo **C1**.

	Experimental (Å)	Teórico (Å)	$\Delta_{E/T}$
Cu(1)-N(1)	2.064(2)	2.079	0.015
Cu(1)-N(5)	2.098(2)	2.169	0.071
Cu(1)-P(2)	2.2516(8)	2.268	0.0164
Cu(1)-P(1)	2.2808(7)	2.284	0.0032
N(1)-Cu(1)-N(5)	79.65(9)	78.2	1.45
N(1)-Cu(1)-P(2)	122.81(7)	119.3	3.51
N(5)-Cu(1)-P(2)	117.23(7)	105.7	11.53
N(1)-Cu(1)-P(1)	102.62(7)	103.3	0.68
N(5)-Cu(1)-P(1)	113.66(7)	128.3	14.64
P(2)-Cu(1)-P(1)	115.50(3)	116.7	1.2

4.9.1.2 Espectro de infrarrojo de C1

El espectro de infrarrojo obtenido por el estudio teórico fue procesado y graficado, se comparó con el espectro experimental, con una correlación lineal de 99.6%. Esta correlación puede observarse en la **Figura 93**, lo cual permite validar la metodología empleada para el cálculo por **IR**. Es de importancia señalar que a través del archivo de salida del espectro **IR** teórico es posible asignar las vibraciones de enlace que se tienen, las cuales se observan en la **Tabla 34**, comparándose con las obtenidas experimentales del complejo **C1**.

Tabla 34. Frecuencias teóricas y experimentales del complejo **C1**.

Frecuencia Calculada (IR)	Frecuencia Observada (IR)	Asignación vibracional
3590	3654w	ν_{N-H}
3200-3023	3396-2958	ν_{C-H}
1696-1318	1621-1330	$\nu_{C-C}, \nu_{C-N}, \nu_{C=N}$
1277-1124	1295-1099	δ_{C-H}
1088	1049m	δ_{C-H}, ν_{P-C}
1007	1025w	τ_{C-H}, ν_{P-C}
890	908m	$\tau_{C-H}, \Gamma_{C-C}, \Gamma_{C-N}$
809-701	786-694	τ_{C-H}

v, estiramiento; δ , doblado en el plano; *T*, torsión; Γ , balanceo

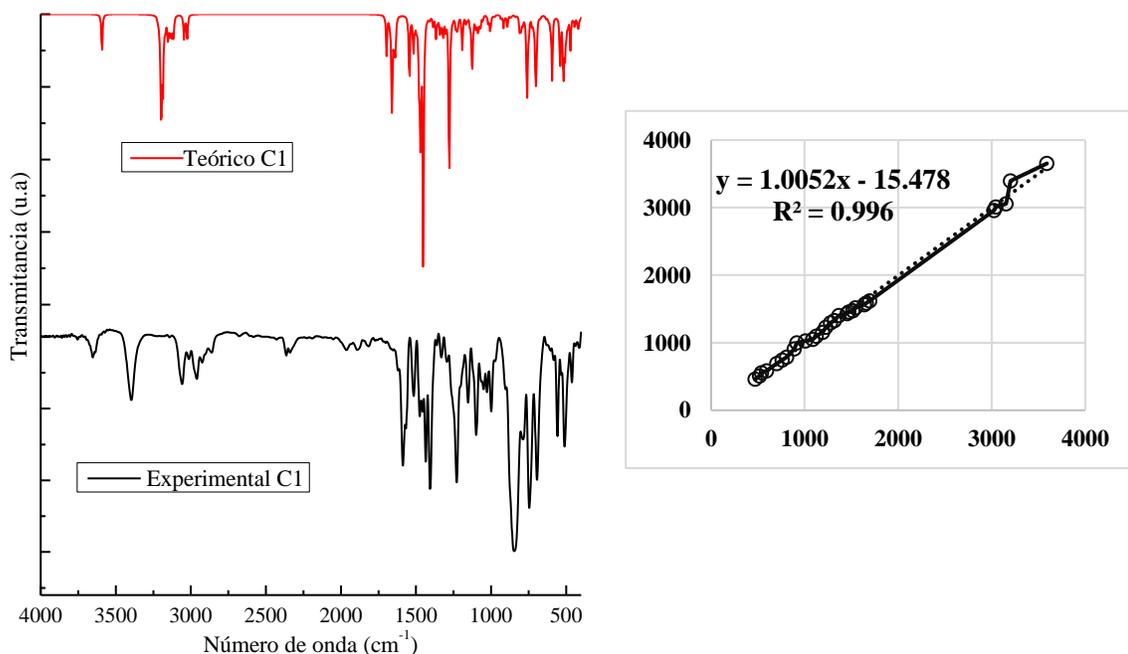


Figura 93. Espectro experimental y teórico de infrarrojo de **C1** y su correlación lineal.

4.9.1.3 Espectro de UV-Vis y orbitales moleculares **C1**

Un estudio de importancia en las moléculas con potencial uso de colorantes es el espectro de absorción de Ultravioleta Visible (**UV-Vis**), el cual fue obtenido por **TD-DFT**. Este espectro teórico se asemeja al espectro experimental, con un desplazamiento no mayor a 50 nm (**Figura 94**). Con el estudio teórico de **UV-Vis** se determinaron las transiciones electrónicas de mayor contribución en el espectro, las cuales son: $H \rightarrow L$ (411 nm), $H-1 \rightarrow L$ y $H-2 \rightarrow L$ (281 nm), $H \rightarrow L+5$, $H \rightarrow L+3$ y $H \rightarrow L+4$ (290 nm), $H \rightarrow L+6$ (284 nm), $H \rightarrow L+7$ (276 nm) y $H-$

1→L+2 (336 nm) (**Figura 96, Tabla 35**). Este colorante tiene un amplio espectro de absorción en la región visible, por lo cual puede ser candidato a ser utilizado como colorante en una **DSSC**.

Tabla 35. Estados excitados electrónicos calculados por la teoría funcional de densidad dependiente del tiempo (**TD-DFT**) en el nivel de cálculo **M06/6-31G(d)+DZVP** para el complejo **C1**.

E[nm] (eV)	Fuerza de oscilador	Transición	Asignación
411 (3.01)	0.0798	H→L (95%)	MLCT/XLCT/LLCT
368 (3.37)	0.0119	H-1→L (55%); H-2→L (26%)	MLCT/XLCT/LLCT
290 (4.28)	0.0657	H→L+5 (41%); H→L+3 (23%); H→L+4 (23%)	MLCT/XLCT/LLCT
284 (4.36)	0.0442	H→L+6 (93%)	MLCT/XLCT/LLCT
276 (4.49)	0.0332	H→L+7 (64%)	MLCT/XLCT/LLCT
273 (4.54)	0.0560	H-1→L+2 (37%)	MLCT/XLCT/LLCT

* Transferencia de carga metal ligando (MLCT)
 * Transferencia de carga ligando a ligando (LLCT)
 *Transferencia de carga fosfina ligando (XLCT)

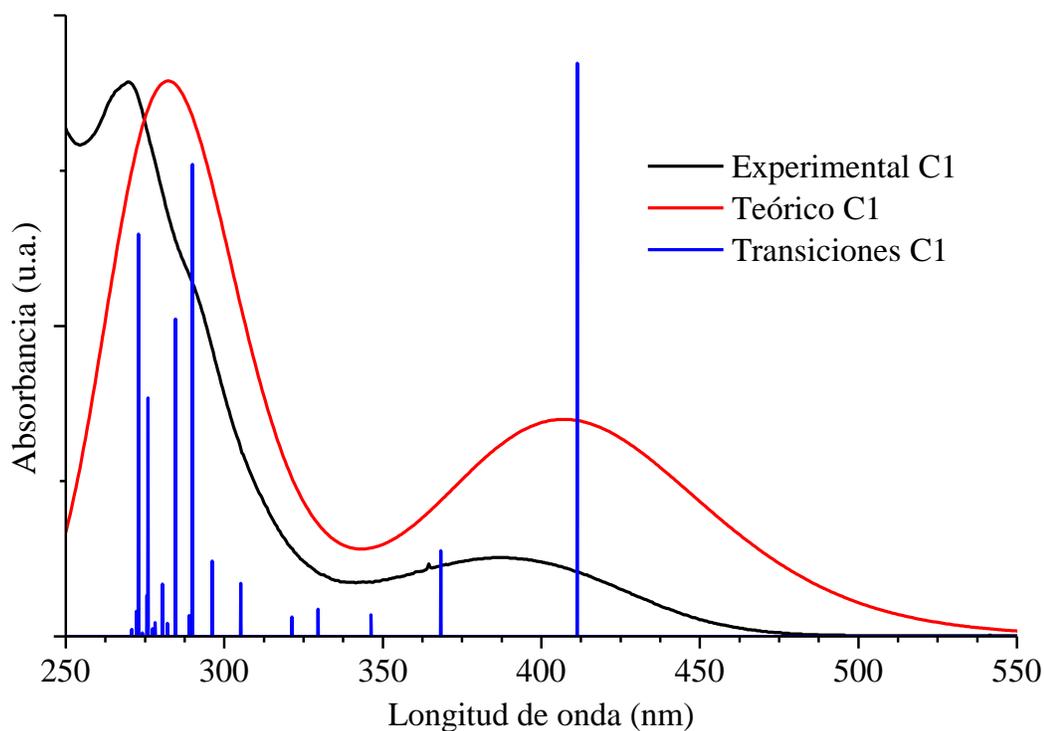


Figura 94. Espectro experimental y teórico de UV-Vis del complejo **C1**.

Se realizó el análisis de la transferencia de carga de los orbitales moleculares para facilitar la comprensión del estudio del sistema molecular. Se observó en la **Figura 94** que la longitud de onda de máxima absorción (λ_{max}) se encuentra a 411 nm corresponde a la transición de **HOMO** a **LUMO** con la mayor fuerza de oscilador ($f = 0.2876$) con un gap de 4.089 eV. En dicha transición, el **HOMO** mostró mayor densidad electrónica en la parte superior ligando **L1** correspondiente a el anillo de imidazolina y una piridina, mientras que en el **LUMO** se encuentra principalmente en el átomo de Cu(I) y la fosfina **XantPhos** (**Figura 95**, **Tabla 35**).

Por otra parte, en el estudio de los orbitales moleculares por **TD-DFT** de **C1**, se observó que 8 transiciones se encuentran en la región de ultravioleta de 273–368 nm, que corresponden a: H-1→L, H-2→L, H→L+5, H→L+3, H→L+4, H→L+6, H→L+7 y H-1→L+2, por transferencia de metal/fosfina→ligando. Por otra parte, la transición **HOMO**→**LUMO** se encuentra en el visible a 411 nm por transferencia de metal/fosfina→ligando (**Figura 96**, **Tabla 35**).

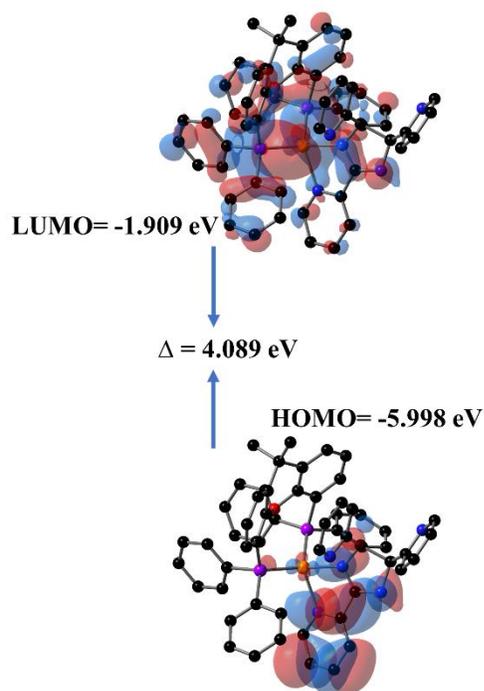


Figura 95. Gap de energía del complejo **C1**.

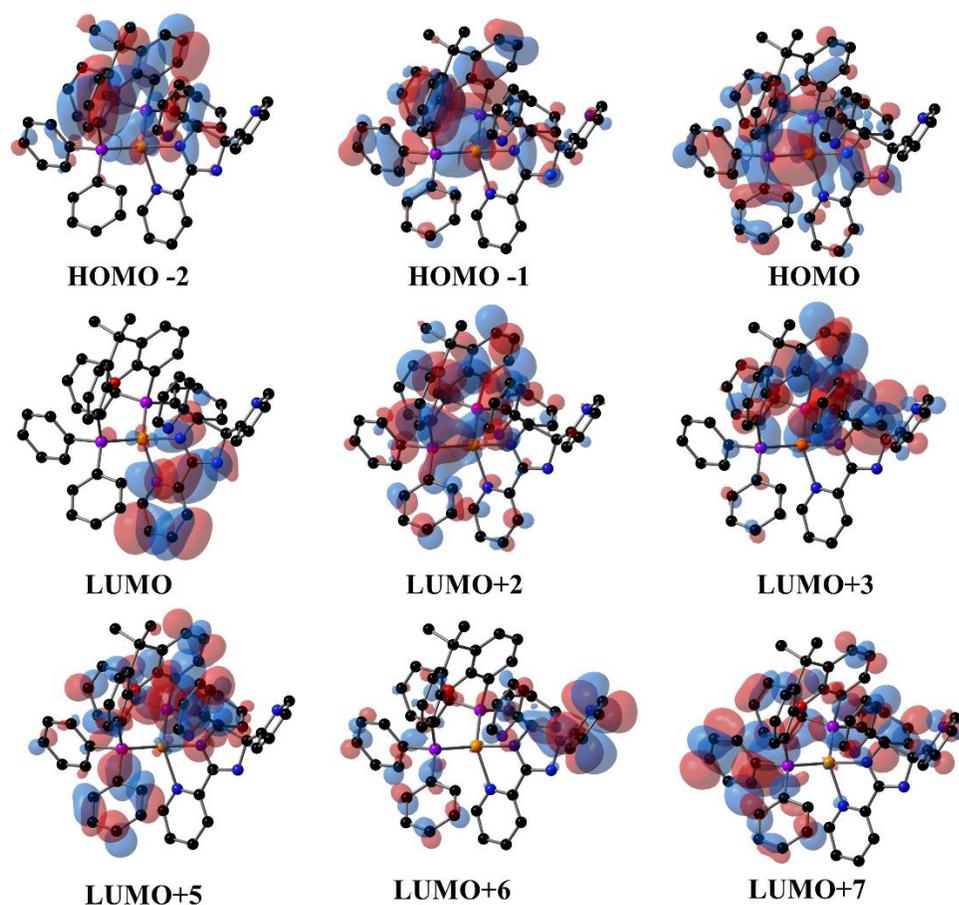


Figura 96. Orbitales moleculares del complejo C1.

4.9.2 Análisis computacional de $[\text{Cu}(\text{L1})\text{N-XantPhos}]\text{PF}_6$ (C2)

En el estudio teórico del **C1** se realizó con la **DFT** con el nivel de cálculo siguiente: **M06/6-31G(d)+DZVP**. Se presenta el estudio de la geometría molecular, el espectro **IR**, **UV-Vis** y los orbitales moleculares. Para los primeros tres estudios, se realizó la comparación de los datos experimentales ya analizados anteriormente.

4.9.2.1 Estudio de la geometría molecular de C2

El cálculo de optimización y frecuencias de **C2** se realizó partiendo de la estructura molecular obtenida previamente por **DRX** de monocristal. Se llevó a cabo una comparación de las geometrías experimental y teórica, referente a de la distancias y ángulos de enlace del centro metálico, lo cual se muestra en la **Tabla 36**. Puede observarse que ambas geometrías son similares, la mayor diferencia respecto a la distancia de enlace fue de 0.0612 \AA y en los ángulos de 3.02° .

Tabla 36. Comparativa de distancias y ángulos del complejo **C2**.

	Experimental (Å)	Teórico (Å)	$\Delta E/T$
Cu(1)-N(2)	2.0322(16)	2.051	0.0188
Cu(1)-N(6)	2.1418(17)	2.203	0.0612
Cu(1)-P(1)	2.2469(6)	2.257	0.0101
Cu(1)-P(2)	2.2775(6)	2.297	0.0195
N(2)-Cu(1)-N(6)	79.22(6)	77.8	1.42
N(2)-Cu(1)-P(1)	117.92(5)	116.1	1.82
N(6)-Cu(1)-P(1)	116.07(5)	118.7	2.63
N(2)-Cu(1)-P(2)	114.68(5)	115.6	0.92
N(6)-Cu(1)-P(2)	102.12(5)	99.1	3.02
P(1)-Cu(1)-P(2)	118.83(2)	120.5	1.67

4.9.2.2 Espectro de infrarrojo de **C2**

El espectro de infrarrojo obtenido por el estudio teórico fue procesado y graficado, se comparó con el espectro experimental, con una correlación lineal de 99.4%. Esta correlación puede observarse en la **Figura 97**, lo cual permite validar la metodología empleada para el cálculo por **IR**. Es de importancia señalar que a través del archivo de salida del espectro **IR** teórico es posible asignar las vibraciones de enlace obtenidas, las cuales se observan en la **Tabla 37**, comparándose con las obtenidas experimentales del complejo **C2**.

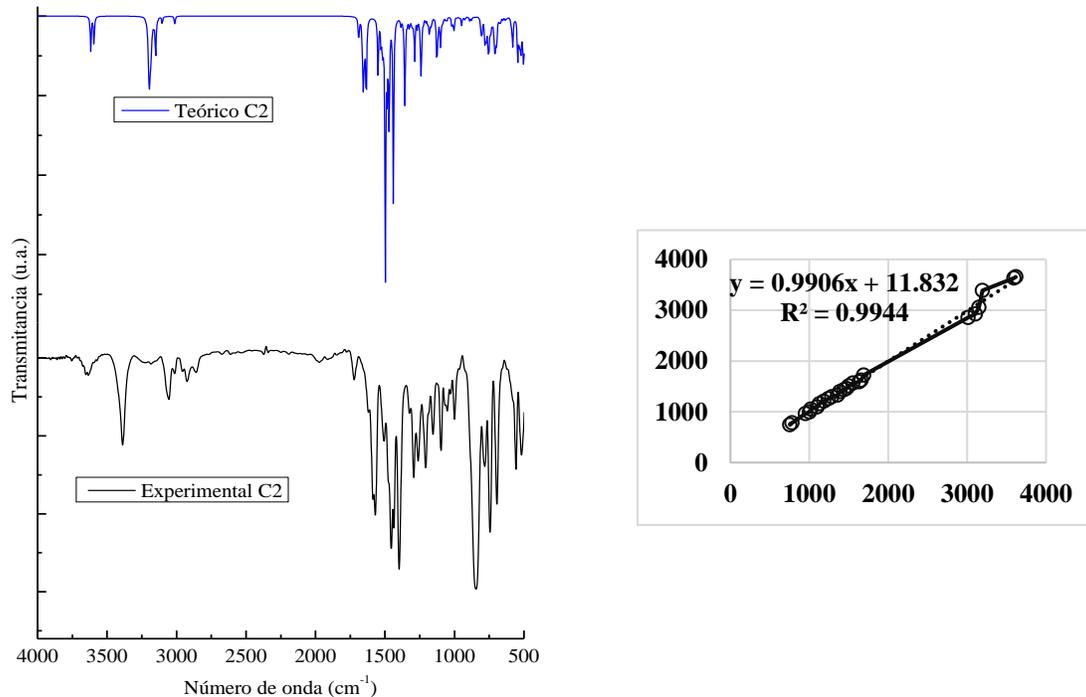
**Figura 97.** Espectro experimental y teórico de infrarrojo de **C2** y su correlación lineal.

Tabla 37. Frecuencias teóricas y experimentales del complejo **C2**.

Frecuencia Calculada (IR)	Frecuencia Observada (IR)	Asignación vibracional
3617, 3595	3654, 3635	ν_{N-H}
3194-3014	3386-2858	ν_{C-H}
1691-1358	1722-1324	$\nu_{C-C}, \nu_{C-N}, \nu_{C=N}$
1286-1129	1294-1097	δ_{C-H}
1102	1097	δ_{C-H}, ν_{P-C}
1021	1052	τ_{C-H}, ν_{P-C}
949	964	$\tau_{C-H}, \Gamma_{C-C}, \Gamma_{C-N}$
782-755	781-744	τ_{C-H}

ν , estiramiento; δ , doblado en el plano; τ , torsión; Γ , balanceo

4.9.2.3 Espectro de UV-Vis y orbitales moleculares de **C2**

Un estudio de importancia en las moléculas con potencial uso de colorantes es el espectro de absorción de Ultravioleta Visible (**UV-Vis**), el cual fue obtenido por **TD-DFT**. Este espectro teórico se asemeja al espectro experimental, con un desplazamiento no mayor a 50 nm (**Figura 98**). Con el estudio teórico de **UV-Vis** se determinaron las transiciones electrónicas de mayor contribución en el espectro, las cuales son: H→L (385 nm), H-1→L (381 nm), H→L+4 (305 nm), H→L+2 (299 nm), H-1→L+2 (291 nm), H-1→L+4 y H-1→L+5 (285 nm), H-1→L+7 y H-1→L+6 (273 nm) (**Figura 100, Tabla 38**).

Tabla 38. Estados excitados electrónicos calculados por la teoría funcional de densidad dependiente del tiempo (**TD-DFT**) en el nivel de cálculo **M06/6-31G(d)+DZVP** para el complejo **C2**.

E[nm] (eV)	Fuerza de oscilador	Transición	Asignación
385 (3.22)	0.0009	H→L (97%)	XLCT/LLCT
381 (3.25)	0.0646	H-1→L (94%)	MLCT/XLCT/LLCT
305 (4.06)	0.0344	H→L+4 (35%)	MLCT/XLCT/LLCT
299 (4.14)	0.0295	H→L+2 (47%)	MLCT/XLCT
291 (4.25)	0.0443	H-1→L+2 (68%)	MLCT/XLCT
285 (4.34)	0.0671	H-1→L+4 (67%); H-1→L+5 (19 %)	MLCT/XLCT/LLCT
273 (4.53)	0.0352	H-1→L+7 (37%); H-1→L+6 (36%)	MLCT/XLCT/LLCT

* Transferencia de carga metal ligando (MLCT)
 * Transferencia de carga ligando a ligando (LLCT)
 * Transferencia de carga fosfina ligando (XLCT)

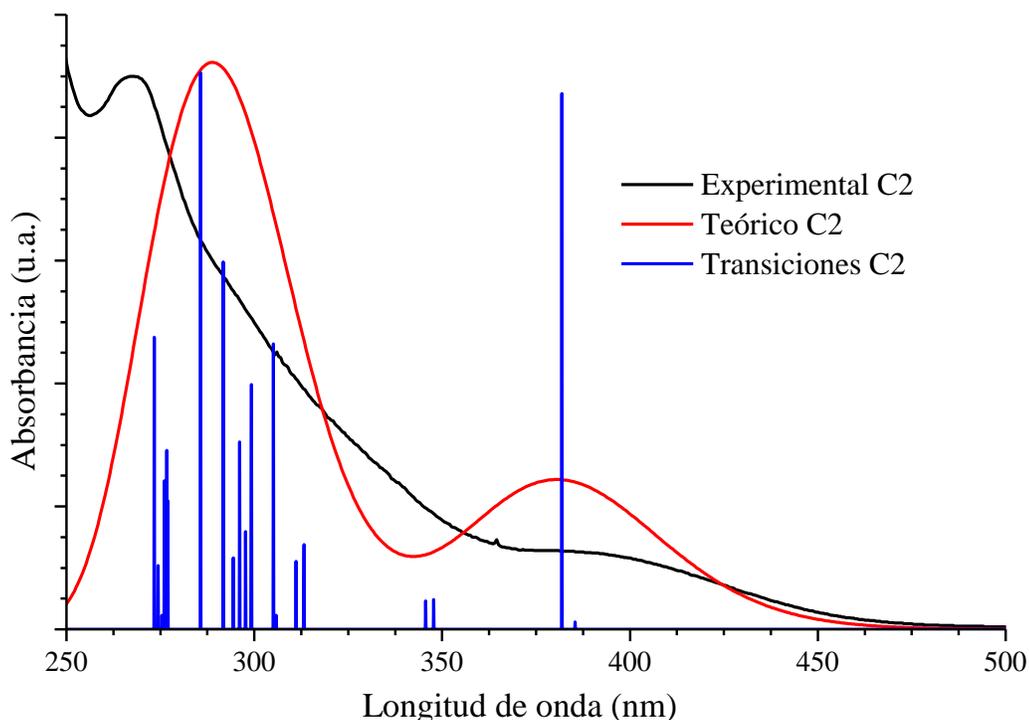


Figura 98. Espectro experimental y teórico de UV-Vis del complejo C2.

Se realizó el análisis de la transferencia de carga de los orbitales moleculares para facilitar la comprensión del estudio del sistema molecular. Se observó en la **Figura 98** que la longitud de onda de máxima absorción (λ_{max}) se encuentra a 385 nm que corresponde a la transición de **HOMO** a **LUMO** con un gap de 3.848 eV, donde en **HOMO** localiza su distribución electrónica en la **N-XantPhos**, en cambio en **LUMO** se localiza en el ligando **L1**. Por otra parte, en **HOMO-1**→**LUMO** se encuentra la transición con mayor fuerza de oscilador ($f = 0.2876$) con un gap de 4.14 eV, localizando la distribución electrónica de **HOMO-1** en el centro metálico y en parte de **N-XantPhos** (**Figura 99**, **Tabla 38**).

Por otra parte, en el estudio de los orbitales moleculares por **TD-DFT** de **C2**, se observó que las 9 transiciones se encuentran en la región de ultravioleta de 273–385 nm, de las cuales de **H**→**L**, **H**→**L+2** y **H-1**→**L+2** son por transferencia de fosfina→ligando, y **H-1**→**L**, **H**→**L+4**, **H-1**→**L+4** y **H-1**→**L+5**, **H-1**→**L+7** y **H-1**→**L+6** por transferencia de metal/fosfina→ligando (**Figura 100**, **Tabla 38**).

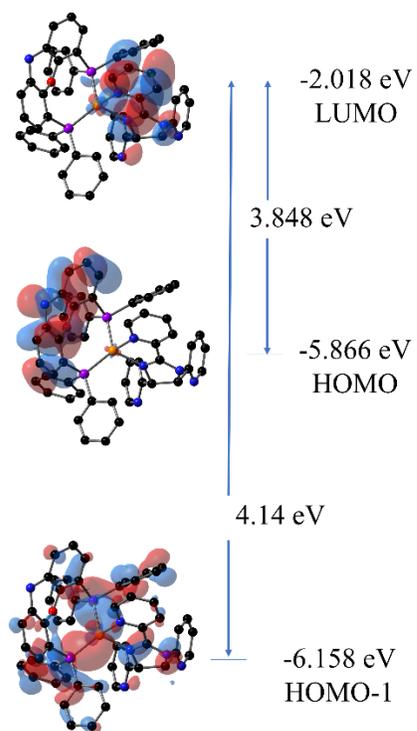


Figura 99. Gaps de energía del complejo C2.

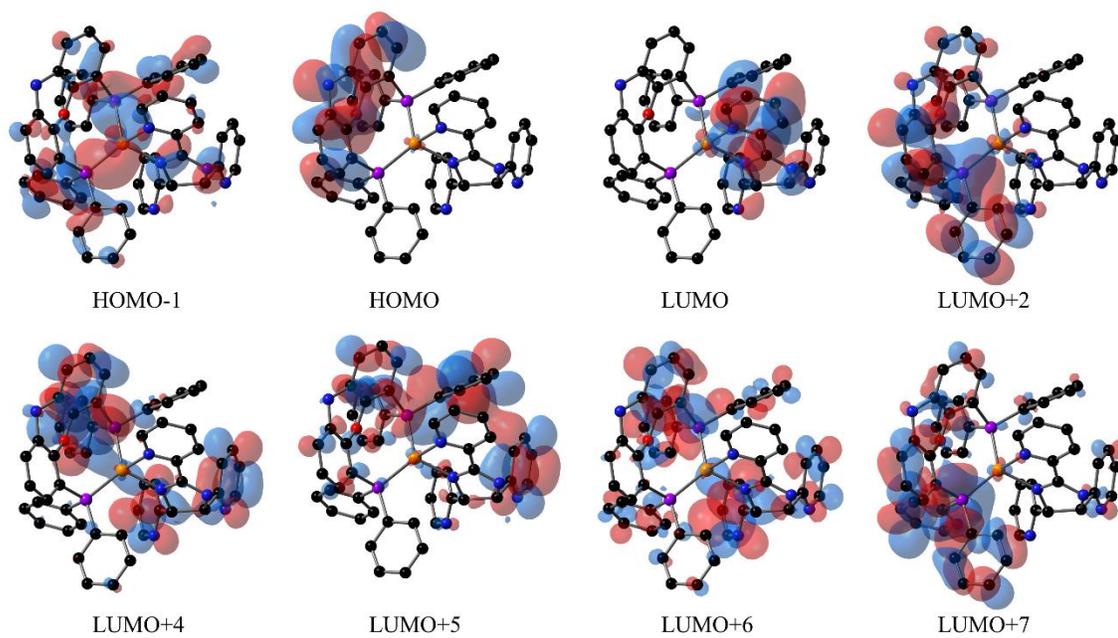


Figura 100. Orbitales moleculares del complejo C2.

4.9.3 Análisis computacional de $[\text{Cu}_2(\text{L1})(\text{DPPM})_2](\text{PF}_6)_2$ (C3)

En el estudio teórico del **C3** se realizó con la **DFT** con el nivel de cálculo siguiente: **M06/6-31G(d)+DZVP**. Se presenta el estudio de la geometría molecular, el espectro **IR**, **UV-Vis** y los orbitales moleculares. Para los primeros tres estudios, se realizó la comparación de los datos experimentales ya analizados anteriormente.

4.9.3.1 Estudio de la geometría molecular de C3

El cálculo de optimización y frecuencias de **C3** se realizó partiendo de la estructura molecular obtenida previamente por **DRX** de monocristal. Se llevó a cabo una comparación de las geometrías experimental y teórica, referente a de la distancias y ángulos de enlace del centro metálico, lo cual se muestra en la **Tabla 39**. Puede observarse que ambas geometrías son similares, la mayor diferencia respecto a la distancia de enlace fue de 0.145 Å y en los ángulos de 7.88°.

Tabla 39. Comparativa de distancias y ángulos del complejo **C3**.

	Experimental (Å)	Teórico (Å)	$\Delta_{E/T}$
Cu(1)-N(1)	2.128(2)	2.13	0.002
Cu(1)-N(5)	2.098(2)	2.19	0.092
Cu(1)-P(1)	2.2737(7)	2.31	0.0363
Cu(1)-P(3)	2.2423(7)	2.27	0.0277
Cu(2)-N(1)	2.385(2)	2.24	0.145
Cu(2)-N(3)	2.020(2)	2.07	0.05
Cu(2)-N(4)	2.218(2)	2.29	0.072
Cu(2)-P(2)	2.1894(7)	2.22	0.0306
N(5)-Cu(1)-N(1)	79.08(8)	77.83	1.25
N(5)-Cu(1)-P(3)	124.58(6)	122.7	1.88
N(1)-Cu(1)-P(3)	115.65(6)	113.4	2.25
N(5)-Cu(1)-P(1)	100.61(6)	102.58	1.97
N(1)-Cu(1)-P(1)	119.84(6)	122.13	2.29
P(3)-Cu(1)-P(1)	112.92(3)	113.7	0.78
N(3)-Cu(2)-P(2)	152.97(7)	148.45	4.52
N(3)-Cu(2)-N(4)	81.78(9)	83.56	1.78
P(2)-Cu(2)-N(4)	119.65(6)	115.34	4.31
N(3)-Cu(2)-N(1)	78.66(8)	79.83	1.17
P(2)-Cu(2)-N(1)	113.92(6)	121.8	7.88
N(4)-Cu(2)-N(1)	92.40(8)	92.06	0.34

4.9.3.2 Espectro de infrarrojo de C3

El espectro de infrarrojo obtenido por el estudio teórico fue procesado y graficado, se comparó con el espectro experimental, con una correlación lineal de 99.94%. Esta correlación puede observarse en la **Figura 101**, lo cual permite validar la metodología empleada para el cálculo por **IR**. Es de importancia señalar que a través del archivo de salida del espectro **IR** teórico es posible asignar las vibraciones de enlace que se tienen, las cuales se observan en la **Tabla 40**, comparándose con las obtenidas experimentales del complejo **C3**.

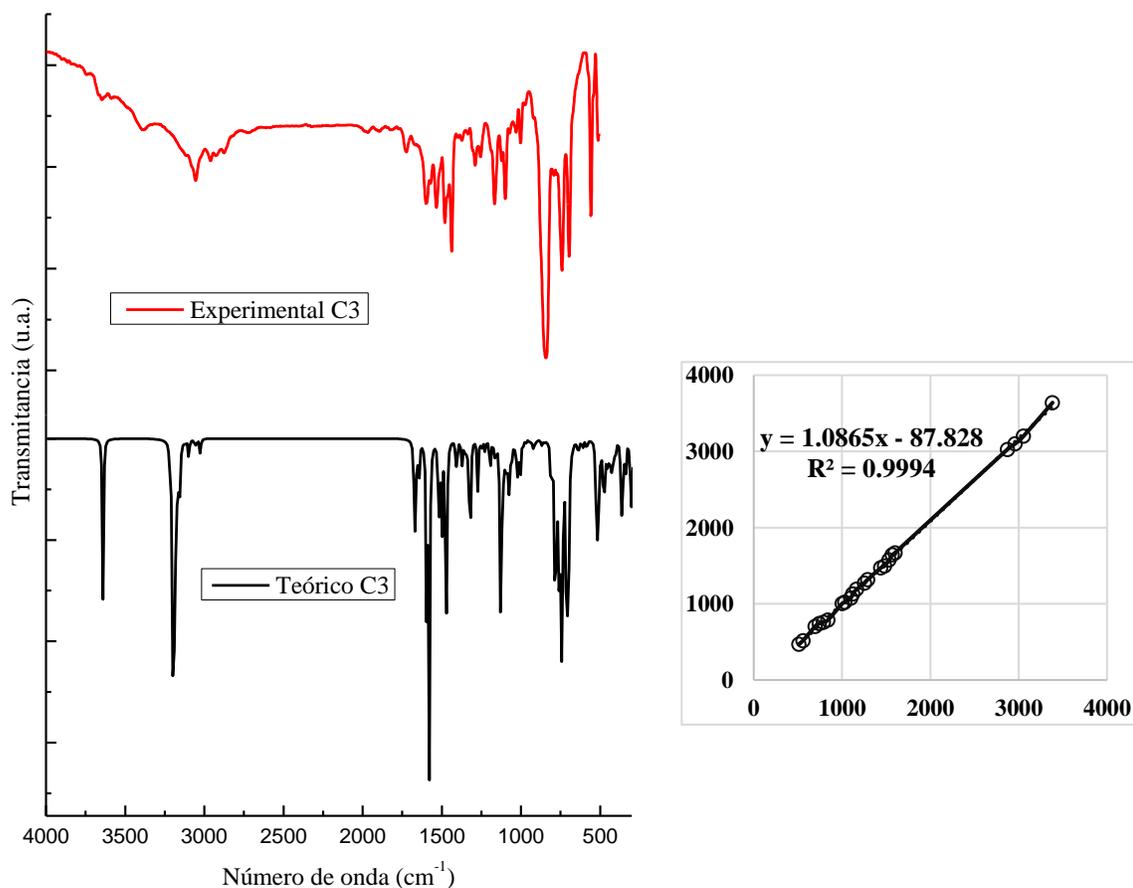


Figura 101. Espectro teórico/experimental de infrarrojo del complejo **C3** y su correlación lineal.

Tabla 40. Frecuencias teóricas y experimentales del complejo **C3**.

Frecuencia Calculada (IR)	Frecuencia Observada (IR)	Asignación vibracional
3640	3383s	ν_{N-H}
3200	3054w	ν_{C-H}
3100	2959w	ν_{C-H}
1669-1471	1599-1438	$\nu_{C-C}, \nu_{C-N}, \nu_{C=N}$
1318-1192	1289-1166	δ_{C-H}
1129	1020m	δ_{C-H}, ν_{P-C}
1003	1001w	T_{C-H}, ν_{P-C}
787	841m	$T_{C-H}, \Gamma_{C-C}, \Gamma_{C-N}$
760-706	741s-696	T_{C-H}
517	558s	$T_{C-H}, \Gamma_{C-C}, \Gamma_{C-N}$

v, estiramiento; δ , doblado en el plano; *T*, torsión; Γ , balanceo

4.9.3.3 Espectro de UV-Vis y orbitales moleculares de C3

Un estudio de importancia en las moléculas con potencial uso de colorantes es el espectro de absorción de Ultravioleta Visible (**UV-Vis**), el cual fue obtenido por **TD-DFT**. Este espectro teórico se asemeja al espectro experimental, con un desplazamiento no mayor a 100 nm (**Figura 102**). Con el estudio teórico de **UV-Vis** se determinaron las transiciones electrónicas de mayor contribución en el espectro, las cuales son: H→L (421 nm), H-3→L (348 nm), H→L+1 (330 nm), H-3→L+1 y H-3→L+3 (300 nm), H→L+7 y H→L+8 (281 nm) (**Figura 104, Tabla 41**). Este colorante tiene un amplio espectro de absorción en la región ultravioleta, por lo cual puede ser candidato a ser utilizado como colorante en una **DSSC**.

Tabla 41. Estados excitados electrónicos calculados por la teoría funcional de densidad dependiente del tiempo (**TD-DFT**) en el nivel de cálculo **M06/6-31G(d)+DZVP** para el complejo **C3**.

E[nm] (eV)	Fuerza de oscilador	Transiciones	Asignación
421 (2.94)	0.049	H→L (96%)	MLCT/XLCT/LLCT
348 (3.56)	0.0142	H-3→L (84%)	MLCT/XLCT/LLCT
330 (3.76)	0.0247	H→L+1 (75%)	MLCT/XLCT/LLCT
300 (4.12)	0.0135	H-3→L+1 (41%); H→L+3 (28%)	MLCT/XLCT/LLCT
281 (4.4)	0.0197	H→L+7 (39%); H→L+8 (20%)	MLCT/LLCT/XLTC

* Transferencia de carga de metal a ligando (MLCT)
 * Transferencia de carga de ligando a ligando (LLCT)
 * Transferencia de carga de fosfina a ligando (XLCT)

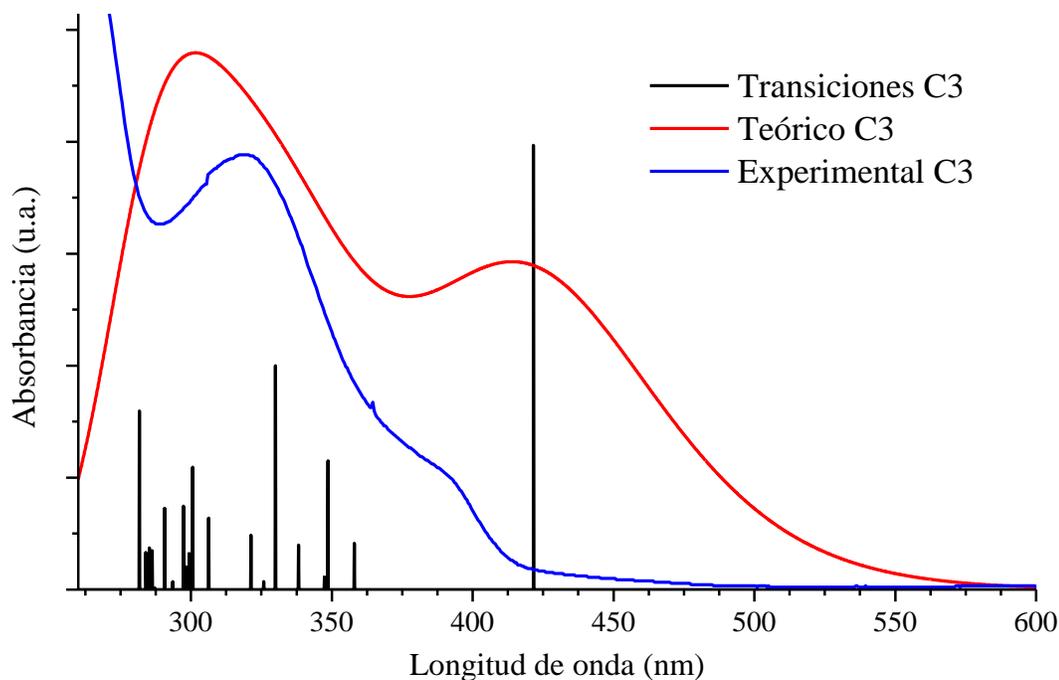


Figura 102. Espectro experimental y teórico de UV-Vis del complejo C3.

Se realizó el análisis de la transferencia de carga de los orbitales moleculares para facilitar la comprensión del estudio del sistema molecular. Se observó en la **Figura 102** que la longitud de onda de máxima absorción (λ_{max}) se encuentra a 421 nm que corresponde a la transición de **HOMO** a **LUMO** con un gap de 3.959 eV con la mayor fuerza de oscilador ($f = 0.049$), localizando la distribución electrónica de **HOMO** en la fosfina **DPPM**, en cambio en **LUMO** principalmente en los centros metálicos de Cu(I) (**Figura 103, Tabla 41**).

Por otro parte, en el estudio de los orbitales moleculares por **TD-DFT** de **C3**, se observó que las 6 transiciones se encuentran en la región de ultravioleta de 281–348 nm, de las cuales de H-3→L, H→L+1, H-3→L+1, H-3→L+3, H→L+7 y H→L+8 son por transferencia de metal/fosfina→ligando, y una en el visible **HOMO**→**LUMO** por transferencia metal/fosfina→ligando (**Figura 104, Tabla 41**).

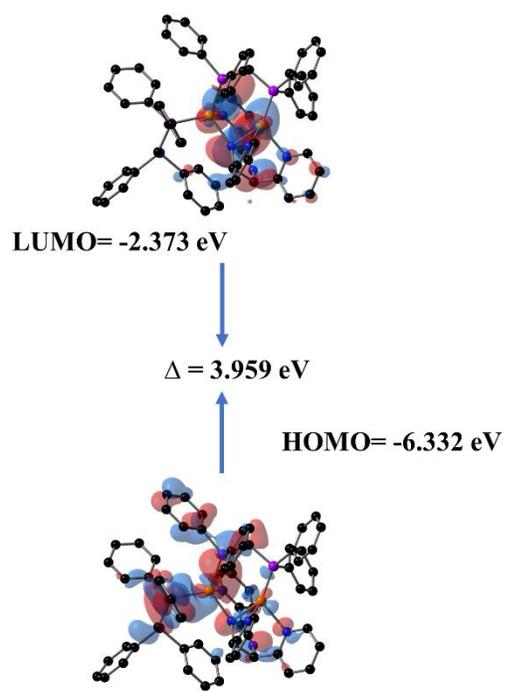


Figura 103. Gap de energía del complejo C3.

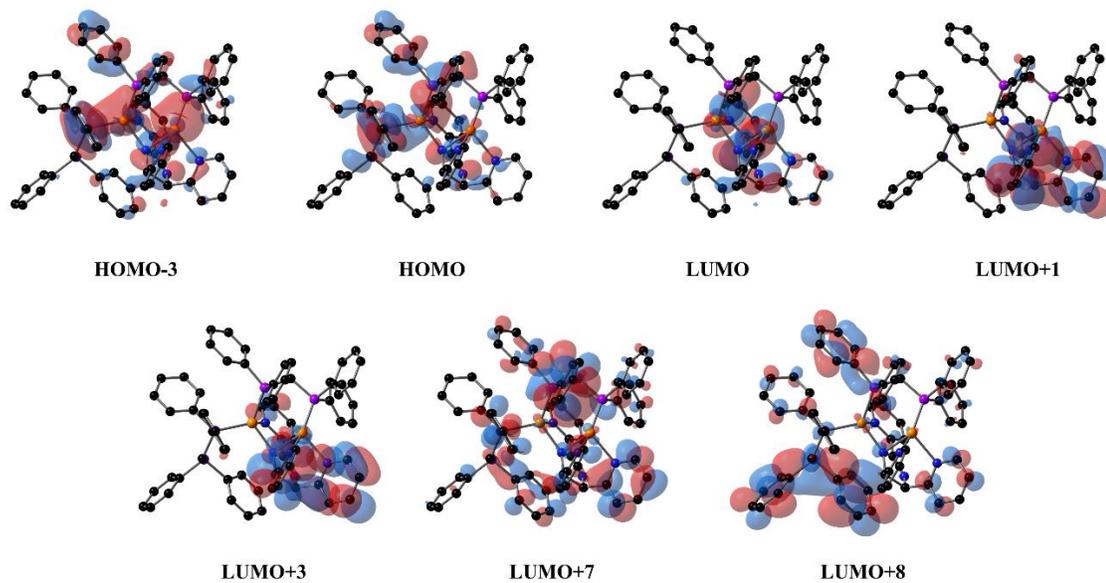


Figura 104. Orbitales moleculares del complejo C3.

4.9.4 Gaps teóricos y su relación en DSSC para C1, C2 y C3

En base a los cálculos teóricos obtenidos, se analizó el gap de energía de **HOMO** a **LUMO** de los complejos **C1**, **C2** y **C3** referente a la banda de conducción del TiO_2 (-4.04 eV) y el potencial Redox del electrolito yoduro-triyoduro (-4.6 eV) [137]. Además, se muestran los niveles de energía **HOMO** y **LUMO** reportados del colorante **N719**, con la intención de tener un marco de referencia. En el análisis realizado, se determinaron los gaps **HOMO-LUMO** del complejo **C1** (4.089 eV), el complejo **C2** (3.848 eV) y el complejo **C3** (3.959 eV), demostrando que todos los complejos reportado aquí son candidatos para utilizar como colorantes en la **DSSC**, ya que presentan un nivel de energía de **LUMO** superior a la banda de conducción del TiO_2 permitiendo la inyección de electrones y un nivel de energía **HOMO** por debajo del potencial redox del electrolito, permitiendo la regeneración del colorante. Entre estas tres propuestas, de acuerdo con el gap de energía **HOMO-LUMO**, los tres complejos presentan propiedades muy similares y es difícil descartar o elegir uno sólo, sin embargo, el **C2** con un gap **HOMO-LUMO** menor, con mayor cercanía al potencial redox del electrolito y a la banda de conducción. Finalmente, estos tres complejos se encuentran lejanos referente al gap **HOMO-LUMO** del colorante **N719**, por lo tanto, es indispensable seguir investigando complejos de Cu que permitan mejorar las propiedades fotofísicas (**Figura 105**).

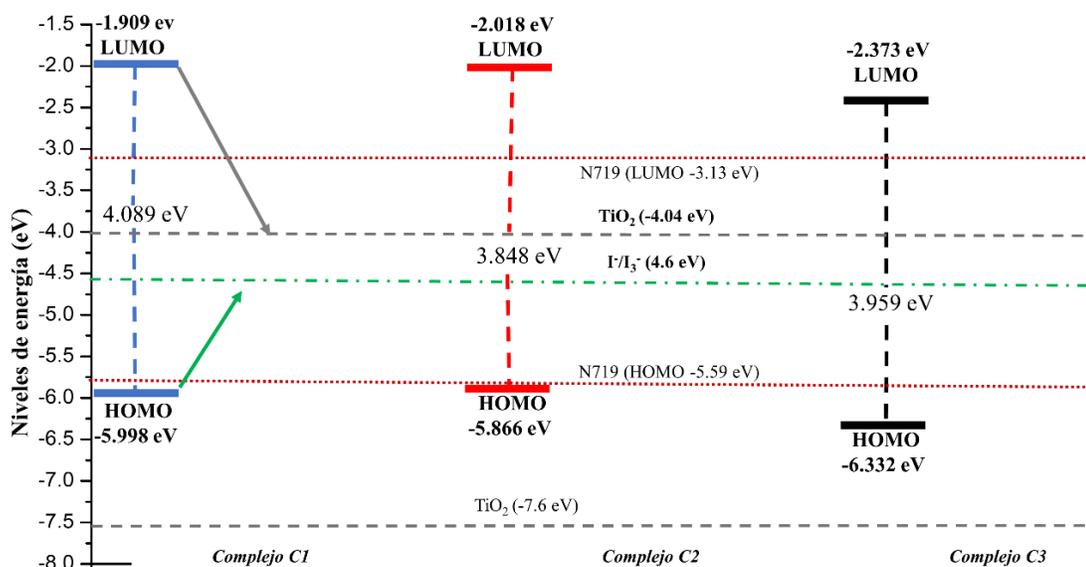


Figura 105. Gaps de energía de los complejos **C1**, **C2** y **C3** en comparación del TiO_2 y **N719**.

4.9.5 Análisis computacional de [CuI(L2)PPh₃] (C4)

En el estudio teórico del **C4** se realizó con la **DFT** con el nivel de cálculo siguiente: **M06/6-31G(d)+DZVP**. Se presenta el estudio de la geometría molecular, el espectro **IR**, **UV-Vis** y los orbitales moleculares. Para los primeros tres estudios, se realizó la comparación de los datos experimentales ya analizados anteriormente.

4.9.5.1 Estudio de la geometría molecular de C4

El cálculo de optimización y frecuencias de **C4** se realizó partiendo de la estructura molecular obtenida previamente por **DRX** de monocristal. Se llevó a cabo una comparación de las geometrías experimental y teórica, referente a de la distancias y ángulos de enlace del centro metálico, lo cual se muestra en la **Tabla 42**. Puede observarse que ambas geometrías son similares, la mayor diferencia respecto a la distancia de enlace fue de 0.06 Å y en los ángulos de 7.87°.

Tabla 42. Comparativa de distancias y ángulos del complejo **C4**.

	Experimental (Å)	Calculado (Å)	$\Delta d / \Delta \angle$
Cu(1)-N(1)	2.087(4)	2.131	0.044
Cu(1)-N(5)	2.124(4)	2.184	0.06
Cu(1)-P(1)	2.2145(13)	2.247	0.0325
Cu(1)-I(1)	2.6218(7)	2.639	0.0172
N(1)-Cu(1)-N(5)	80.31(16)	78.2	2.11
N(1)-Cu(1)-P(1)	127.56(12)	116.5	11.06
N(5)-Cu(1)-P(1)	107.51(12)	104.3	3.21
N(1)-Cu(1)-I(1)	109.52(12)	114	4.48
N(5)-Cu(1)-I(1)	107.06(12)	107.4	0.34
P(1)-Cu(1)-I(1)	116.53(4)	124.4	7.87

4.9.5.2 Espectro de infrarrojo de C4

El espectro de infrarrojo obtenido por el estudio teórico fue procesado y graficado, se comparó con el espectro experimental, con una correlación lineal de 99.91%. Esta correlación puede observarse en la **Figura 106**, lo cual permite validar la metodología empleada para el cálculo por **IR**. Es de importancia señalar que a través del archivo de salida del espectro **IR** teórico es posible asignar las vibraciones de enlace que se tienen, las cuales se observan en la **Tabla 43**, comparándose con las obtenidas experimentales del complejo **C4**.

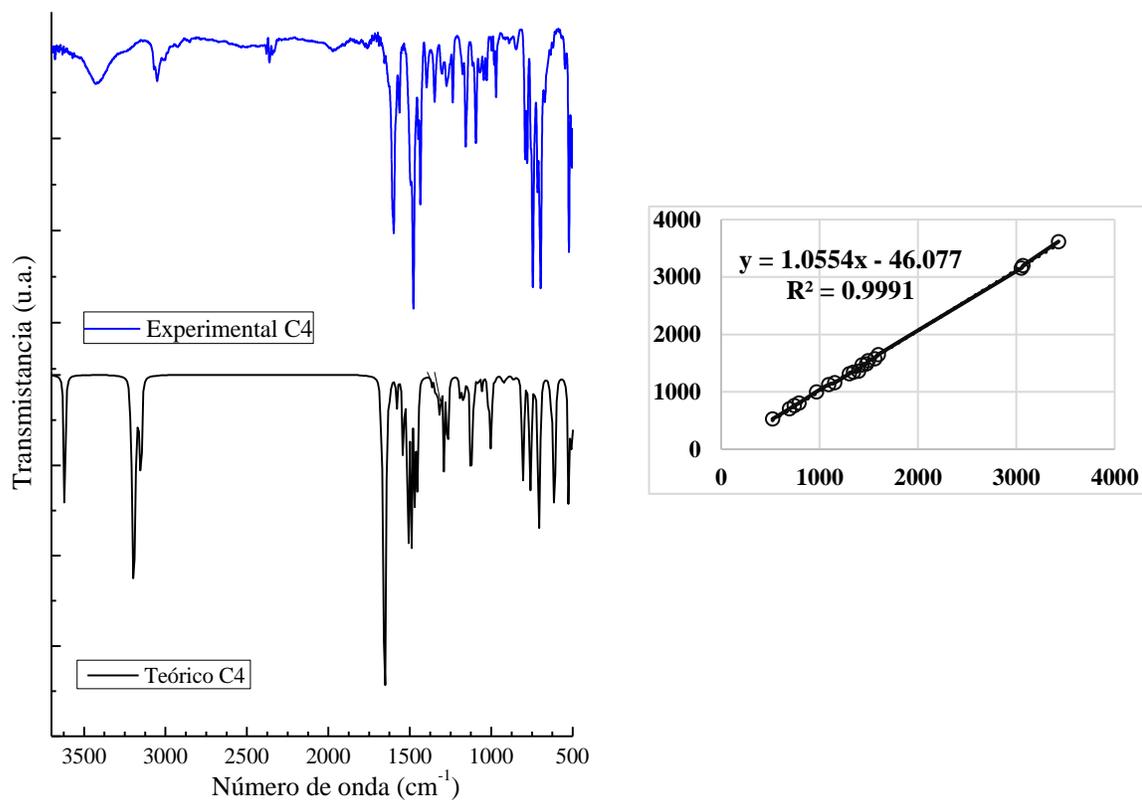


Figura 106. Espectro experimental y teórico de infrarrojo de **C4** y su correlación lineal.

Tabla 43. Frecuencias teóricas y experimentales del complejo **C4**.

Frecuencia Calculada (IR)	Frecuencia Observada (IR)	Asignación vibracional
3618	3430w	ν_{N-H}
3200	3070w	ν_{C-H}
3154	3051w	ν_{C-H}
1651-1345	1598-1347	$\nu_{C-C}, \nu_{C-N}, \nu_{C=N}$
1318-1159	1305-1156	δ_{C-H}
1128	1094m	δ_{C-H}, ν_{P-C}
1003	970w	T_{C-H}, ν_{P-C}
805	792m	$T_{C-H}, \Gamma_{C-C}, \Gamma_{C-N}$
760-706	744s-697	T_{C-H}
528	523s	$T_{C-H}, \Gamma_{C-C}, \Gamma_{C-N}$

v, estiramiento; δ , doblado en el plano; *T*, torsión; Γ , balanceo

4.9.5.3 Espectro de UV-Vis y orbitales moleculares de C4

Un estudio de importancia en las moléculas con potencial uso de colorantes es el espectro de absorción de Ultravioleta Visible (**UV-Vis**), el cual fue obtenido por **TD-DFT**. Este espectro teórico se asemeja al espectro experimental, con un desplazamiento no mayor a 50 nm (**Figura 107**). Con el estudio teórico de **UV-Vis** se determinaron las transiciones electrónicas de mayor contribución en el espectro, las cuales son: H→L (420 nm), H→L+2 y H-1→L+1 (329 nm), H-3→L (321 nm), H→L+5 (300 nm), H-3→L+1 y H-2→L+2 (297 nm), H-2→L+2 y H-3→L+1 (295 nm) (**Figura 109, Tabla 44**).

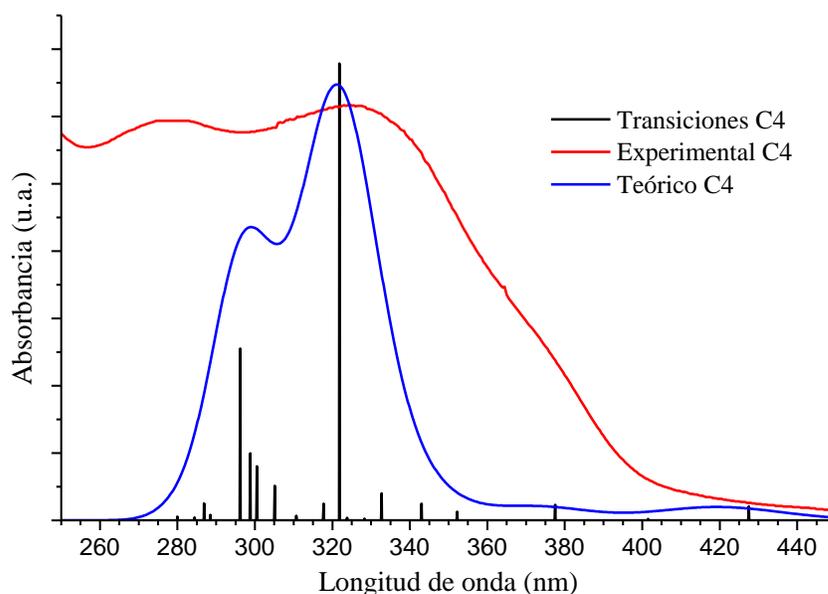


Figura 107. Espectro experimental y teórico de UV-Vis del complejo C4.

Tabla 44. Estados excitados electrónicos calculados por la teoría funcional de densidad dependiente del tiempo (**TD-DFT**) en el nivel de cálculo **M06/6-31G(d)+DZVP** para el complejo **C4**.

E[nm] (eV)	Fuerza de oscilador	Transiciones	Asignación
420 (2.95)	0.0135	H→L (93%)	MLCT/XLCT/LLCT/ILCT
329 (3.76)	0.0459	H→L+2 (36%); H-1→L+1 (34%)	MLCT/XLCT/LLCT/ILCT
321 (3.86)	0.3473	H-3→L (51%)	MLCT/LLCT/ILCT
300 (4.13)	0.0628	H→L+5 (72%)	MLCT/XLCT/LLCT/ILCT
297 (4.17)	0.1288	H-3→L+1 (55%); H-2→L+2 (30%)	MLCT/LLCT/ILCT
295 (4.2)	0.0818	H-2→L+2 (58%); H-3→L+1 (28%)	MLCT/LLCT/ILCT

* Transferencia de carga de metal a ligando (MLCT)
 * Transferencia de carga de ligando a ligando (LLCT)
 * Transferencia de carga de fosfina a ligando (XLCT)
 *Transferencia de carga Iodo-a-ligando (ILCT)

Se realizó el análisis de la transferencia de carga de los orbitales moleculares para facilitar la comprensión del estudio del sistema molecular. Se observó en la **Figura 107** que la longitud de onda de máxima absorción (λ_{max}) se encuentra a 420 nm que corresponde a la transición de **HOMO** a **LUMO** con un gap de 4.222 eV, donde en **HOMO** localiza su distribución electrónica en fosfina **PPH₃** y en el átomo de yodo, en cambio en **LUMO** se localiza en el ligando **L2**. Por otra parte, en **HOMO-3**→**LUMO** se encuentra la transición con mayor fuerza de oscilador ($f = 0.3473$) con un gap de 4.619 eV, localizando la distribución electrónica de **HOMO-3** en el átomo de yodo y el ligando **L2** (**Figura 108**, **Tabla 44**).

Por otra parte, en el estudio de los orbitales moleculares por **TD-DFT** de **C4**, se observó que las 6 transiciones se encuentran en la región de ultravioleta de 295–329 nm, de las cuales del **H**→**L+2**, **H-1**→**L+1** y **H**→**L+5** son por transferencia yodo/metal/fosfina→ligando, mientras que de **H-3**→**L**, **H-2**→**L+2** y **H-3**→**L+1** por transferencia de yodo/metal→ligando. Finalmente, en el visible se encuentra la transición de **HOMO**→**LUMO** por transferencia de carga yodo/metal/fosfina→ligando (**Figura 109**, **Tabla 44**).

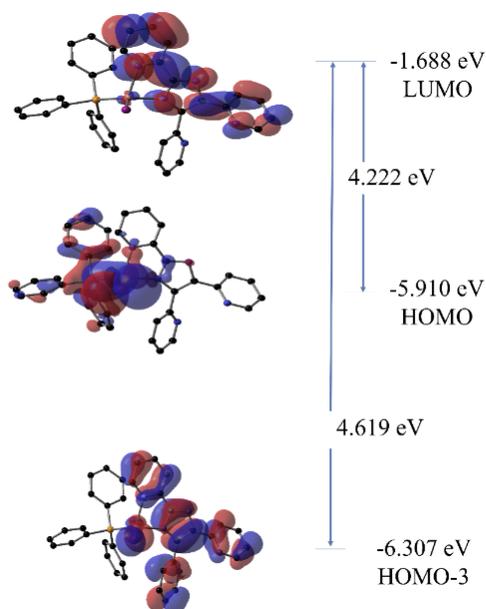


Figura 108. Gaps de energía del complejo **C4**.

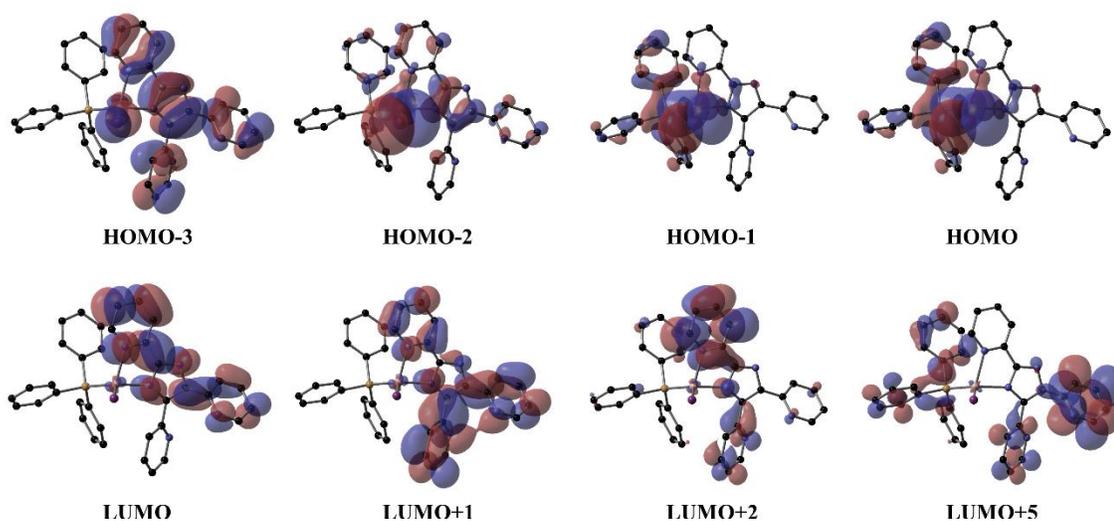


Figura 109. Orbitales moleculares del complejo C4.

4.9.6 Análisis computacional de $[\text{Cu}_2(\text{L2})(\text{PPh}_3)_4]\text{PF}_6$ (C5)

En el estudio teórico del **C5** se realizó con la **DFT** con el nivel de cálculo siguiente: **M06/6-31G(d)+DZVP**. Se presenta el estudio de la geometría molecular, el espectro **IR**, **UV-Vis** y los orbitales moleculares. Para los primeros tres estudios, se realizó la comparación de los datos experimentales ya analizados anteriormente.

4.9.6.1 Estudio de la geometría molecular de C5

El cálculo de optimización y frecuencias de **C5** se realizó partiendo de la estructura molecular obtenida previamente por **DRX** de monocristal. Se llevó a cabo una comparación de las geometrías experimental y teórica, referente a de la distancias y ángulos de enlace del centro metálico, lo cual se muestra en la **Tabla 45**. Puede observarse que ambas geometrías son similares, la mayor diferencia respecto a la distancia de enlace fue de 0.66 Å y en los ángulos de 4.39°.

Tabla 45. Comparativa de distancias y ángulos del complejo **C5**.

	Experimental (Å)	Teórico (Å)	$\Delta E/T$
Cu(1)-N(1)	2.054(2)	2.092	0.038
Cu(1)-N(5)	2.131(2)	2.18	0.049
Cu(1)-P(2)	2.2662(8)	2.289	0.0228
Cu(1)-P(1)	2.2740(8)	2.273	0.001
Cu(2)-N(2)	2.057(2)	2.094	0.037
Cu(2)-N(3)	2.089(2)	2.155	0.066
Cu(2)-P(3)	2.2541(7)	2.288	0.0339
Cu(2)-P(4)	2.2591(8)	2.286	0.0269
N(2)-Cu(2)-N(3)	80.58(8)	79.3	1.28
N(2)-Cu(2)-P(3)	116.70(6)	113.4	3.3
N(3)-Cu(2)-P(3)	106.84(6)	105.0	1.84
N(2)-Cu(2)-P(4)	108.50(6)	112.6	4.1
N(3)-Cu(2)-P(4)	110.43(6)	111.8	1.37
P(3)-Cu(2)-P(4)	124.77(3)	125.0	0.23
N(1)-Cu(1)-N(5)	80.52(8)	79.8	0.72
N(1)-Cu(1)-P(2)	118.89(6)	114.5	4.39
N(5)-Cu(1)-P(2)	104.03(6)	101.5	2.53
N(1)-Cu(1)-P(1)	115.33(6)	117.1	1.77
N(5)-Cu(1)-P(1)	113.52(6)	114.5	0.98
P(2)-Cu(1)-P(1)	117.45(3)	120.6	3.15

4.9.6.2 Espectro de infrarrojo de **C5**

El espectro de infrarrojo obtenido por el estudio teórico fue procesado y graficado, se comparó con el espectro experimental, con una correlación lineal de 99.52%. Esta correlación puede observarse en la **Figura 110**, lo cual permite validar la metodología empleada para el cálculo por **IR**. Es de importancia señalar que a través del archivo de salida del espectro **IR** teórico es posible asignar las vibraciones de enlace que se tienen, las cuales se observan en la **Tabla 46**, comparándose con las obtenidas experimentales del complejo **C5**.

Tabla 46. Frecuencias teóricas y experimentales del complejo **C5**.

Frecuencia Calculada (IR)	Frecuencia Observada (IR)	Asignación vibracional
3195	3329w	ν_{N-H}
3146	3059w	ν_{C-H}
1666-1337	1599-1323	$\nu_{C-C}, \nu_{C-N}, \nu_{C=N}$
1323-1193	1307-1177	δ_{C-H}
1123	1153m	δ_{C-H}, ν_{P-C}
1004	1027w	T_{C-H}, ν_{P-C}
805	779m	$T_{C-H}, \Gamma_{C-C}, \Gamma_{C-N}$
756-703	742s-695	T_{C-H}
521	557s	$T_{C-H}, \Gamma_{C-C}, \Gamma_{C-N}$

v, estiramiento; δ , doblado en el plano; *T*, torsión; Γ , balanceo

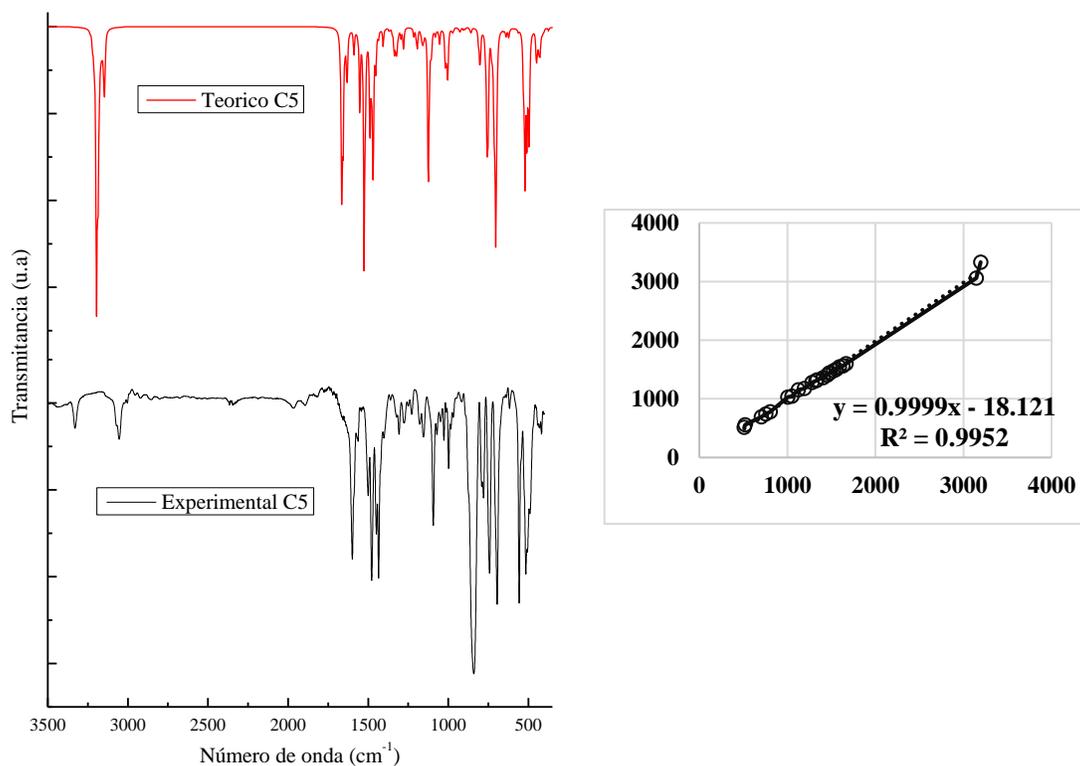


Figura 110. Espectro experimental y teórico de infrarrojo de **C5** y su correlación lineal.

4.9.6.3 Espectro de UV-Vis y orbitales moleculares de **C5**

Un estudio de importancia en las moléculas con potencial uso de colorantes es el espectro de absorción de Ultravioleta Visible (**UV-Vis**), el cual fue obtenido por **TD-DFT**. Este espectro teórico se asemeja al espectro experimental, con un desplazamiento no mayor a 50 nm (**Figura 111**). Con el estudio teórico de **UV-Vis** se determinaron las transiciones electrónicas de mayor contribución en el espectro, las cuales son: H→L+6 (285 nm), H-2→L+1 (289 nm), H→L+3 (300 nm), H→L+2 (302 nm), H-2→L y H-1→L+1 (316 nm), H-1→L y H-1→L+1 (329 nm), H→L+1 (333 nm) y H→L (351 nm) (**Figura 113, Tabla 47**).

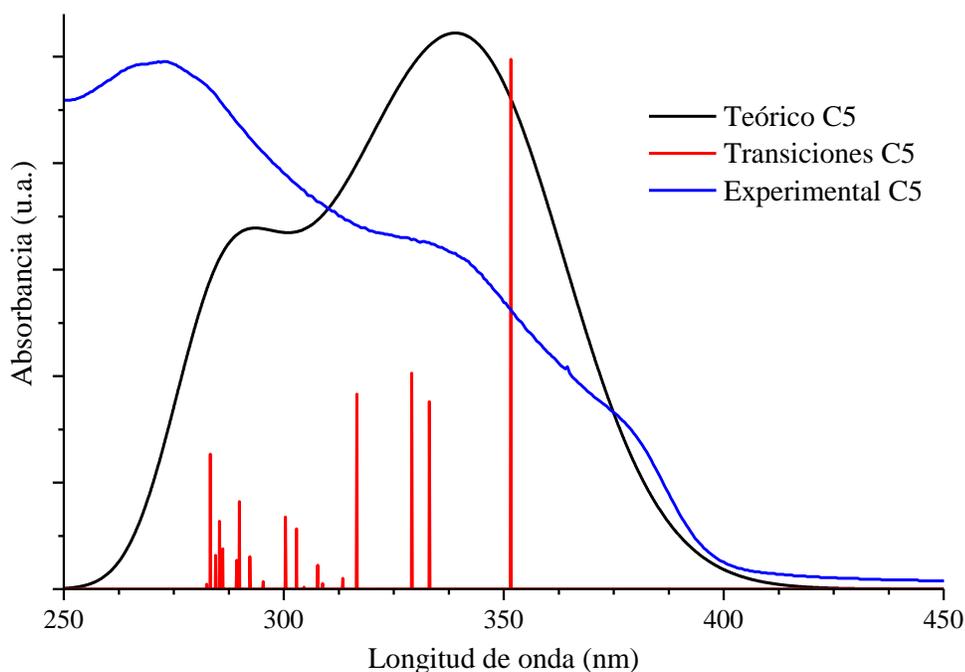


Figura 111. Espectro experimental y teórico de UV-Vis del complejo C5.

Tabla 47. Estados excitados electrónicos calculados por la teoría funcional de densidad dependiente del tiempo (TD-DFT) en el nivel de cálculo M06/6-31G(d)+DZVP para el complejo C5.

E[nm] (eV)	Fuerza de oscilador	Transición	Asignación
351 (3.53)	0.2561	H→L (95%)	MLCT/LLCT
333 (3.72)	0.0906	H→L+1 (84%)	MLCT/LLCT
329 (3.77)	0.1043	H-1→L (63%); H-1→L+1 (20%)	MLCT/XLCT/LLCT
316 (3.92)	0.0942	H-2→L (46%); H-1→L+1 (39%)	MLCT/XLCT/LLCT
302 (4.09)	0.0291	H→L+2 (74%)	MLCT/XLCT/LLCT
300 (4.13)	0.0348	H→L+3 (52%)	MLCT/XLCT/LLCT
289 (4.28)	0.0423	H-2→L+1 (27%)	MLCT/XLCT/LLCT
285 (4.34)	0.0328	H→L+6 (35%)	MLCT/XLCT/LLCT

* Transferencia de carga metal ligando (MLCT)
 * Transferencia de carga ligando a ligando (LLCT)
 * Transferencia de carga fosfina ligando (XLCT)

Se realizó el análisis de la transferencia de carga de los orbitales moleculares para facilitar la comprensión del estudio del sistema molecular. Se observó en la **Figura 111** que la longitud de onda de máxima absorción (λ_{max}) se encuentra a 351 nm que corresponde a la transición de **HOMO** a **LUMO** con un gap de 4.391 eV con la mayor fuerza de oscilador ($f = 0.2561$),

localizando la distribución electrónica de **HOMO** en el ligando **L2** y los centros metálicos, en cambio en **LUMO** se localiza principalmente en el ligando (**Figura 112, Tabla 47**).

Por otro parte, en el estudio de los orbitales moleculares por **TD-DFT** de **C5**, se observó que las 9 transiciones se encuentran en la región de ultravioleta de 285–351 nm, de las cuales de **H-1→L**, **H-1→L+1**, **H-2→L**, **H→L+2**, **H→L+3**, **H-2→L+1** y **H→L+6**, y del **H→L+1** y **HOMO→LUMO** son por transferencia de metal→ligando (**Figura 113, Tabla 47**).

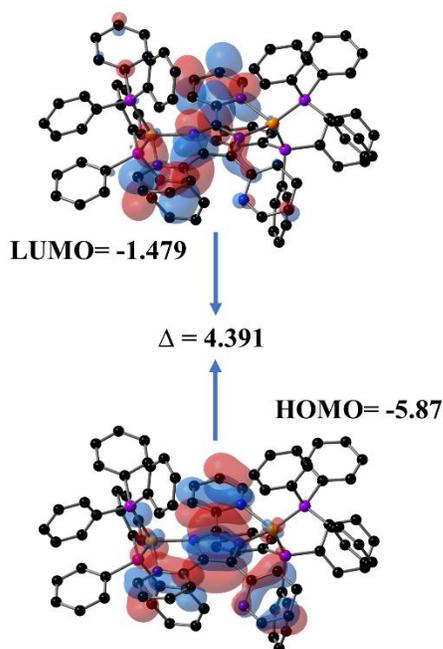


Figura 112. Gap de energía del complejo C5.

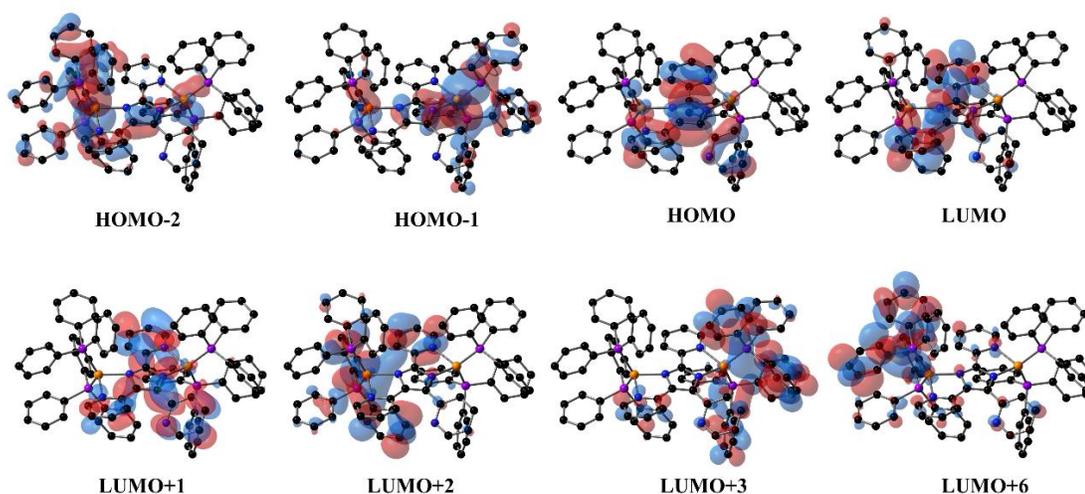


Figura 113. Orbitales moleculares del complejo C5.

4.9.7 Análisis computacional de [CuL2POP]PF₆ (C6)

En el estudio teórico del C6 se realizó con la DFT con el nivel de cálculo siguiente: M06/6-31G(d)+DZVP. Se presenta el estudio de la geometría molecular, el espectro IR, UV-Vis y los orbitales moleculares. Para los primeros tres estudios, se realizó la comparación de los datos experimentales ya analizados anteriormente.

4.9.7.1 Estudio de la geometría molecular de C6

El cálculo de optimización y frecuencias de C6 se realizó partiendo de la estructura molecular obtenida previamente por DRX de monocristal. Se llevó a cabo una comparación de las geometrías experimental y teórica, referente a de la distancias y ángulos de enlace del centro metálico, lo cual se muestra en la Tabla 48. Puede observarse que ambas geometrías son similares, la mayor diferencia respecto a la distancia de enlace fue de 0.98 Å y en los ángulos de 4.19°.

Tabla 48. Comparativa de distancias y ángulos del complejo C6.

	Experimental (Å)	Teórico (Å)	$\Delta E/T$
Cu(1)-N(1)	2.065(2)	2.110	0.045
Cu(1)-N(2)	2.098(2)	2.196	0.098
Cu(1)-P(2)	2.2314(8)	2.314	0.0826
Cu(1)-P(1)	2.2794(7)	2.250	0.0294
N(1)-Cu(1)-N(2)	81.70(8)	79.0	2.7
N(1)-Cu(1)-P(2)	121.11(6)	125.3	4.19
N(2)-Cu(1)-P(2)	126.41(6)	127.7	1.29
N(1)-Cu(1)-P(1)	107.97(6)	104.3	3.67
N(2)-Cu(1)-P(1)	98.47(6)	96.2	2.27
P(2)-Cu(1)-P(1)	115.21(3)	116.1	0.89

4.9.7.2 Espectro de infrarrojo de C6

Con el análisis de frecuencias y la obtención del espectro de infrarrojo teórico del complejo **C6**, se comparó con el espectro experimental, la correlación lineal de dichos espectros fue de 99.64% (**Figura 114**), lo que permite validar la metodología empleada para el cálculo. Es de importancia señalar que con el espectro teórico es posible asignar el tipo de vibraciones de enlace marcadas en la **Tabla 49** comparándose con las experimentales.

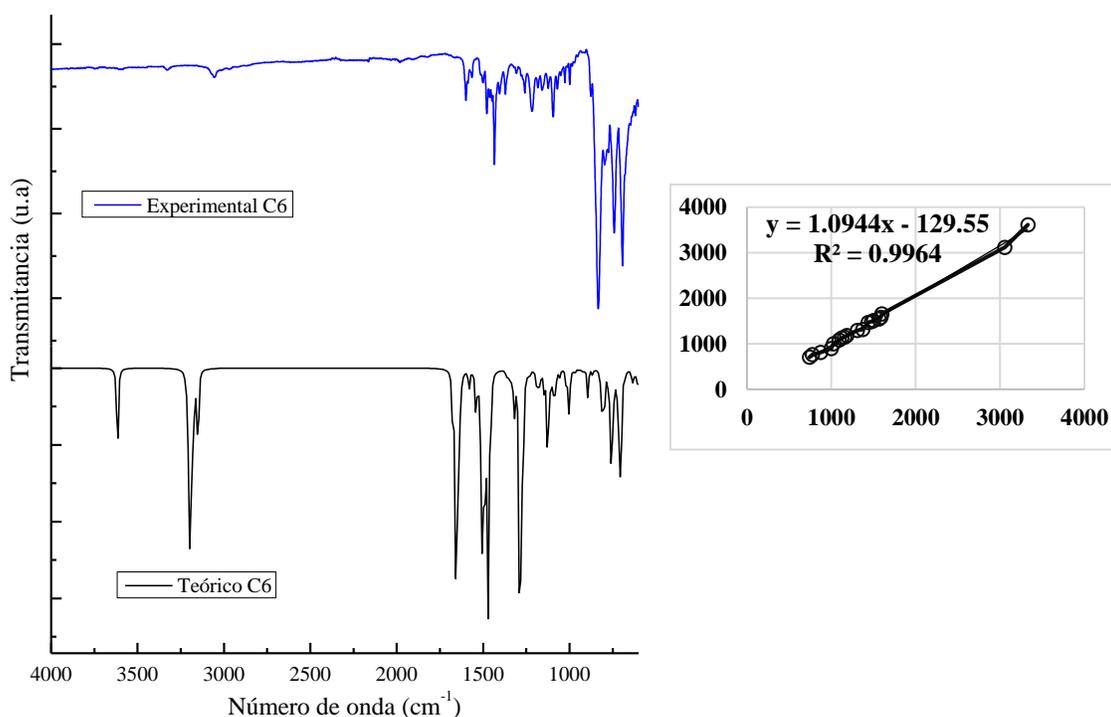


Figura 114. Espectro experimental y teórico de infrarrojo de **C6** y su correlación lineal.

Tabla 49. Frecuencias teóricas y experimentales del complejo **C6**.

Frecuencia Calculada (IR)	Frecuencia Observada (IR)	Asignación vibracional
3613	3330w	ν_{N-H}
3119	3056w	ν_{C-H}
1660-1318	1599-1371	$\nu_{C-C}, \nu_{C-N}, \nu_{C=N}$
1291-1129	1307-1123	δ_{C-H}
1094	1084m	δ_{C-H}, ν_{P-C}
1003	1026w	T_{C-H}, ν_{P-C}
814	876m	$T_{C-H}, \Gamma_{C-C}, \Gamma_{C-N}$
760-706	775s-741	T_{C-H}

v, estiramiento; δ , doblado en el plano; *T*, torsión; Γ , balanceo

4.9.7.3 Espectro de UV-Vis y orbitales moleculares de C6

Un estudio de importancia en las moléculas con potencial uso de colorantes es el espectro de absorción de Ultravioleta Visible (UV-Vis), el cual fue obtenido por **TD-DFT**. Este espectro teórico se asemeja al espectro experimental, con un desplazamiento no mayor a 50 nm (**Figura 115**). Con el estudio teórico de UV-Vis se determinaron las transiciones electrónicas de mayor contribución en el espectro, las cuales son: H→L+6 (275 nm), H-1→L+3 (281 nm), H→L+3 y H→L+4 (288 nm), H→L+4 y H→L+3 (290 nm), H-2→L y H-1→L+1 (297 nm), H-1→L (336 nm) y H→L (369 nm) (**Figura 117, Tabla 50**).

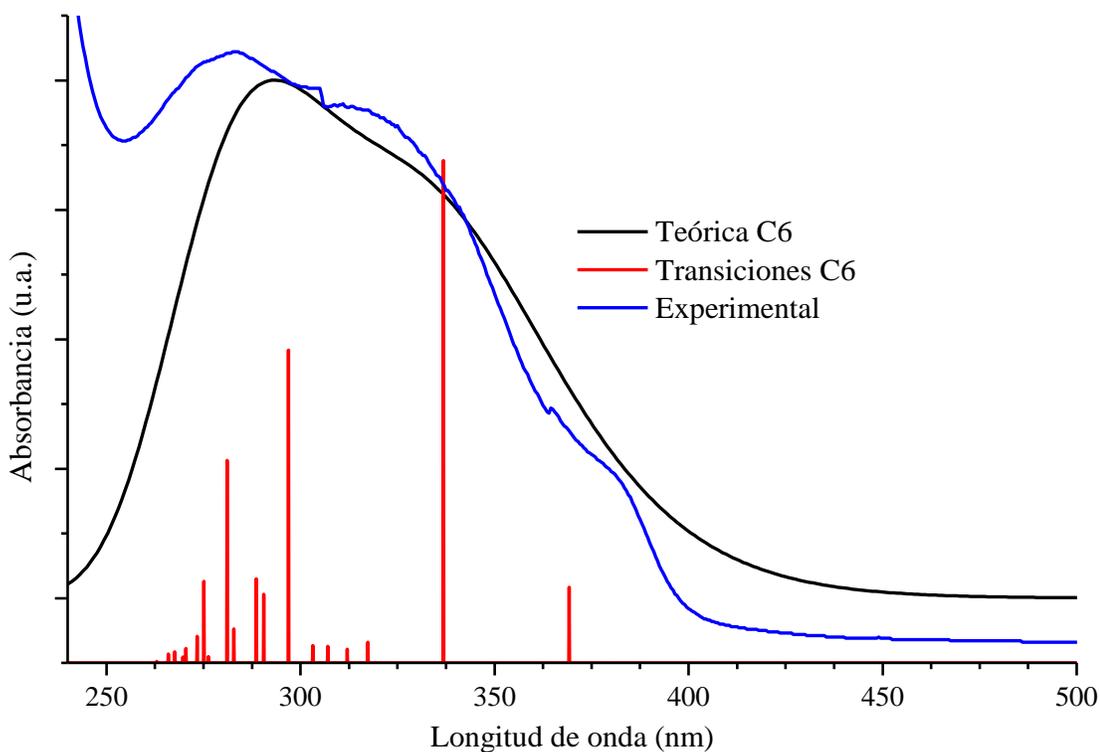


Figura 115. Espectro experimental y teórico de UV-Vis del complejo C6.

Tabla 50. Estados excitados electrónicos calculados por la teoría funcional de densidad dependiente del tiempo (TD-DFT) en el nivel de cálculo M06/6-31G(d)+DZVP para el complejo C6.

E[nm] (eV)	Fuerza de oscilador	Transición	Asignación
369 (3.36)	0.0433	H→L (96%)	MLCT/XLCT/LLCT
336 (3.68)	0.2876	H-1→L (94%)	MLCT/XLCT/LLCT
297 (4.18)	0.179	H-1→L+1 (80%)	MLCT/LLCT
290 (4.27)	0.0392	H→L+4 (48%); H→L+3 (30%)	MLCT/XLCT/LLCT
288 (4.3)	0.0482	H→L+3 (44%); H→L+4 (40%)	MLCT/XLCT/LLCT
281 (4.41)	0.1159	H-1→L+3 (66%)	MLCT/LLCT
275 (4.51)	0.0467	H→L+6 (85%)	MLCT/XLCT

* Transferencia de carga metal ligando (MLCT)
 * Transferencia de carga ligando a ligando (LLCT)
 *Transferencia de carga fosfina ligando (XLCT)

Se realizó el análisis de la transferencia de carga de los orbitales moleculares para facilitar la comprensión del estudio del sistema molecular. Se observó en la **Figura 115** que la longitud de onda de máxima absorción (λ_{\max}) se encuentra a 369 nm que corresponde a la transición de **HOMO** a **LUMO** con un gap de 4.317 eV, donde en el **HOMO** localiza su distribución electrónica en fosfina **POP** y en **LUMO** en el ligando **L2** y el centro metálico. Por otra parte, en **HOMO-1**→**LUMO** se encuentra la transición con mayor fuerza de oscilador ($f = 0.2876$) con un gap de 4.527 eV, localizando la distribución electrónica de **HOMO-1** en el ligando **L2** (**Figura 116, Tabla 50**).

Por otra parte, en el estudio de los orbitales moleculares por **TD-DFT** de **C6**, se observó que las siete transiciones se encuentran en la región de ultravioleta de 275–369 nm, de las cuales del H→L+6, H-1→L+3 y H-1→L+1 son por transferencia metal→ligando, mientras que de H→L+4, H→L+3, H-1→L+1, H-1→L y H→L por transferencia de fosfina/metal→ligando (**Figura 117, Tabla 50**).

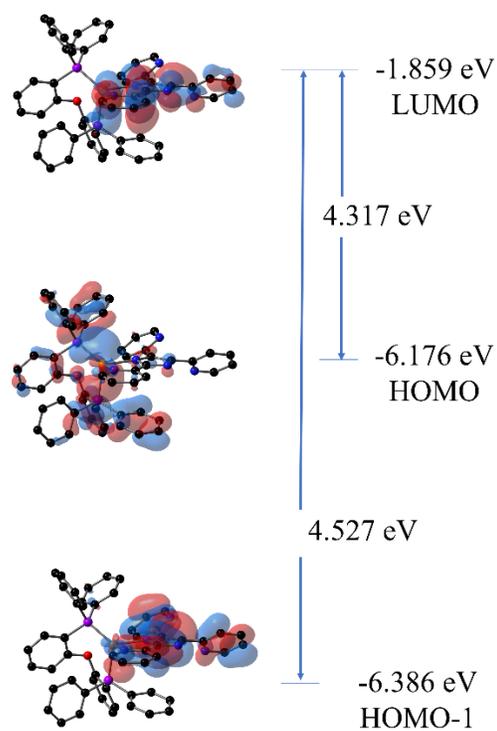


Figura 116. Gaps de energía del complejo C6.

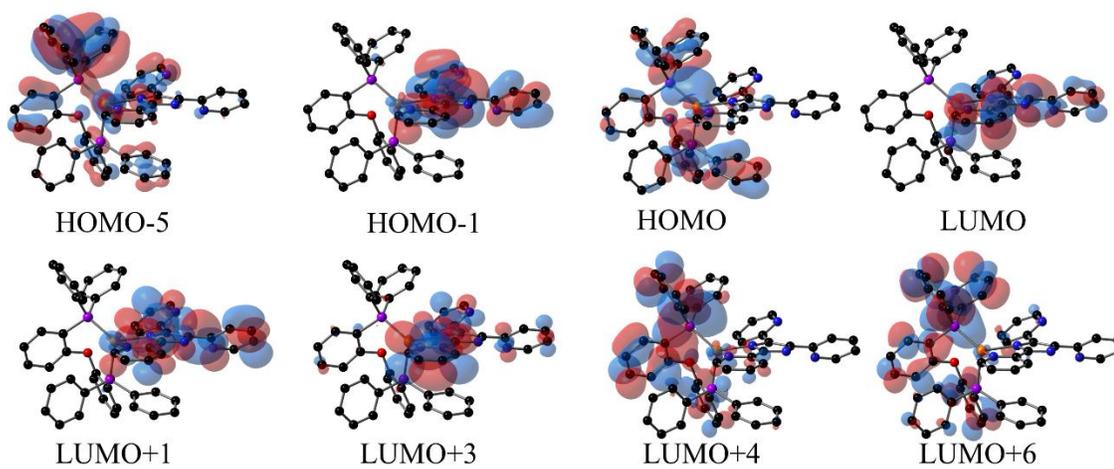


Figura 117. Orbitales moleculares del complejo C6.

4.9.8 Gaps teóricos y su relación en DSSC para C4, C5 y C6

En base a los cálculos teóricos obtenidos, se analizó el gap de energía de **HOMO** a **LUMO** de los complejos **C4**, **C5** y **C6** referente a la banda de conducción del TiO_2 (-4.04 eV) y el potencial Redox del electrolito yoduro-triyoduro (-4.6 eV) [137]. Además, se muestran los niveles de energía **HOMO** y **LUMO** reportados del colorante **N719**, con la intención de tener un marco de referencia. En el análisis realizado, se determinaron los gaps **HOMO-LUMO** del complejo **C4** (4.222 eV), el complejo **C5** (4.391 eV) y el complejo **C6** (3.311 eV), demostrando que todos los complejos reportados aquí son candidatos para utilizar como colorantes en la **DSSC**, ya que presentan un nivel de energía de **LUMO** superior a la banda de conducción del TiO_2 permitiendo la inyección de electrones y un nivel de energía **HOMO** por debajo del potencial redox del electrolito, permitiendo la regeneración del colorante. Entre estas tres propuestas, de acuerdo con el gap de energía **HOMO-LUMO**, los tres complejos presentan propiedades muy similares y es difícil descartar o elegir uno sólo, el **C4** con un gap **HOMO-LUMO** menor, sin embargo, el **C5** tiene el **HOMO** más cercano al potencial redox del electrolito y el **C6** tiene el **LUMO** más próximo a la banda de conducción. Finalmente, estos tres complejos se encuentran lejanos referente al gap **HOMO-LUMO** del colorante **N719**, por lo tanto, es indispensable seguir investigando complejos de Cu que permitan mejorar las propiedades fotofísicas (**Figura 118**).

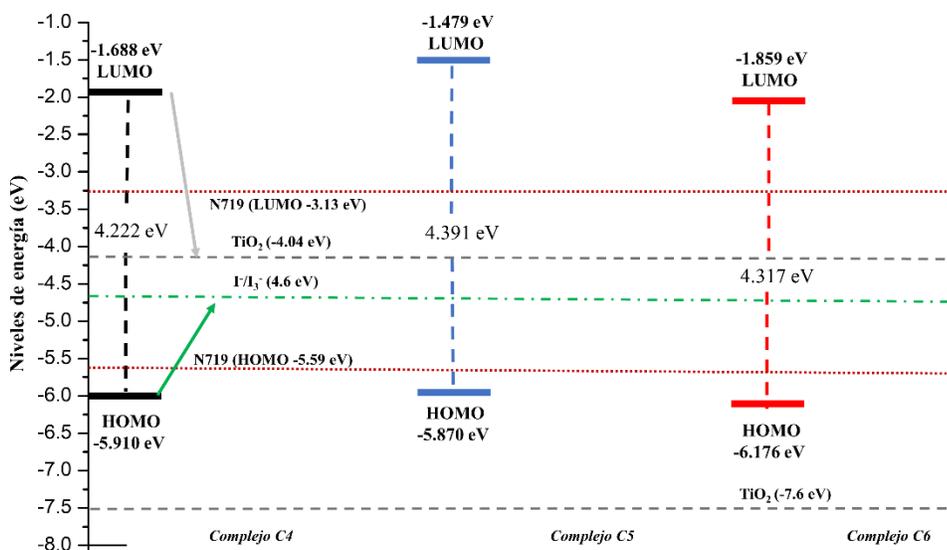


Figura 118. Gaps de energía de los complejos **C4**, **C5** y **C6** en comparación del TiO_2 y **N719**.

4.9.9 Análisis computacional de [CuL3Xantphos]PF₆ (C7)

En el estudio teórico del **C7** se realizó con la **DFT** con el nivel de cálculo siguiente: **M06/6-31G(d)+DZVP**. Se presenta el estudio de la geometría molecular, el espectro **IR**, **UV-Vis** y los orbitales moleculares. Para los primeros tres estudios, se realizó la comparación de los datos experimentales ya analizados anteriormente.

4.9.9.1 Estudio de la geometría molecular de C7

El cálculo de optimización y frecuencias de **C7** se realizó partiendo de la estructura molecular obtenida previamente por **DRX** de monocristal. Se llevó a cabo una comparación de las geometrías experimental y teórica, referente a de la distancias y ángulos de enlace del centro metálico, lo cual se muestra en la **Tabla 51**. Puede observarse que ambas geometrías son similares, la mayor diferencia respecto a la distancia de enlace fue de 0.052 Å y en los ángulos de 4.39°.

Tabla 51. Comparativa de distancias y ángulos del complejo **C7**.

	Experimental (Å)	Teórico (Å)	$\Delta_{E/T}$
Cu(1)-N(1)	2.052(2)	2.104	0.052
Cu(1)-N(4)	2.118(2)	2.132	0.014
Cu(1)-P(1)	2.2390(7)	2.256	0.017
Cu(1)-P(2)	2.2633(8)	2.289	0.0257
N(1)-Cu(1)-N(4)	79.15(8)	78.5	0.65
N(1)-Cu(1)-P(1)	129.91(6)	134.3	4.39
N(4)-Cu(1)-P(1)	105.94(6)	108	2.06
N(1)-Cu(1)-P(2)	100.46(6)	98.6	1.86
N(4)-Cu(1)-P(2)	115.21(6)	118.1	2.89
P(1)-Cu(1)-P(2)	119.73(3)	115.4	4.33

4.9.9.2 Espectro de infrarrojo de C7

Con el análisis de frecuencias y la obtención del espectro de infrarrojo teórico del complejo **C7**, se comparó con el espectro experimental, la correlación lineal de dichos espectros fue de 99.93% (**Figura 119**), lo que permite validar la metodología empleada para el cálculo. Es de importancia señalar que con el espectro teórico es posible asignar el tipo de vibraciones de enlace marcadas en la **Tabla 52** comparándose con las experimentales.

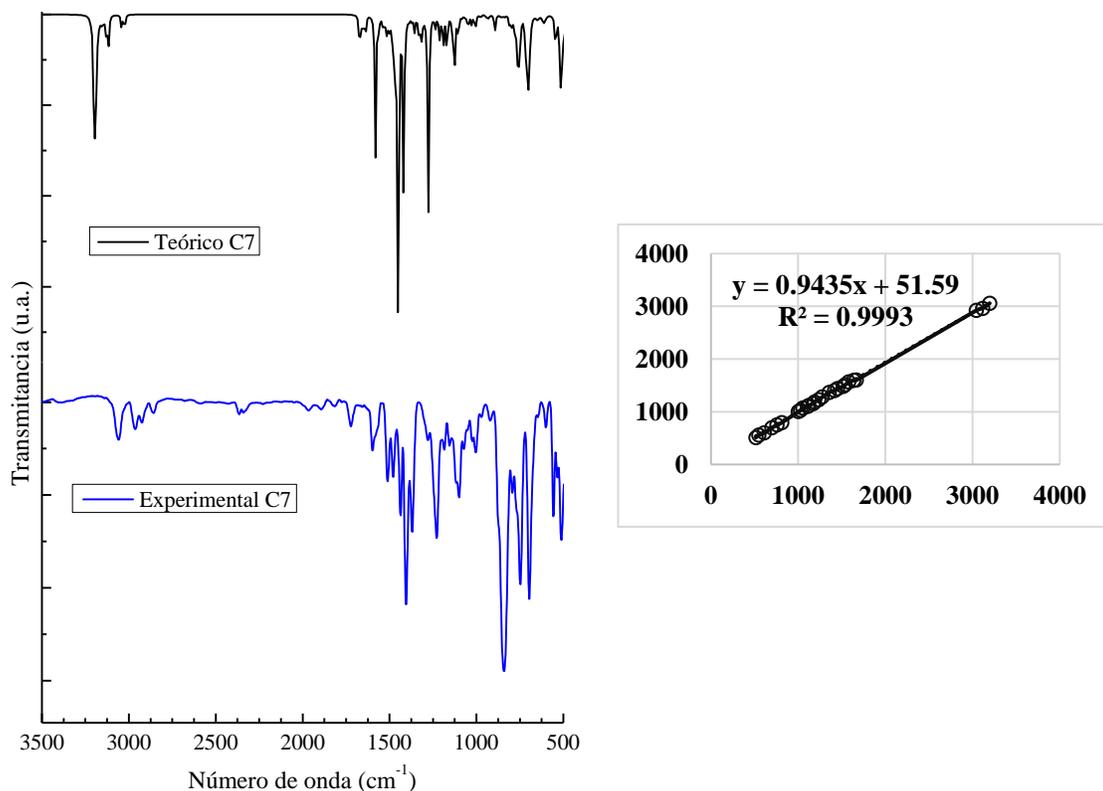


Figura 119. Espectro experimental y teórico de infrarrojo de **C7** y su correlación lineal.

Tabla 52. teóricas y experimentales del complejo **C7**.

Frecuencia Calculada (IR)	Frecuencia Observada (IR)	Asignación vibracional
3196-3044	3058-2923w	ν_{C-H}
1668-1356	1600-1369	$\nu_{C-C}, \nu_{C-N}, \nu_{C=N}$
1276-1124	1280-1118	δ_{C-H}
1108-1052	1099-1072m	δ_{C-H}, ν_{P-C}
1028-1004	1027-1002w	T_{C-H}, ν_{P-C}
812	794m	$T_{C-H}, \Gamma_{C-C}, \Gamma_{C-N}$
756-700	748s-696	T_{C-H}

v, estiramiento; δ , doblado en el plano; *T*, torsión; Γ , balanceo

4.9.9.3 Espectro de UV-Vis y orbitales moleculares de **C7**

Un estudio de importancia en las moléculas con potencial uso de colorantes es el espectro de absorción de Ultravioleta Visible (**UV-Vis**), el cual fue obtenido por **TD-DFT**. Este espectro teórico se asemeja al espectro experimental, con un desplazamiento no mayor a 100 nm (**Figura 120**). Con el estudio teórico de **UV-Vis** se determinaron las transiciones electrónicas de mayor contribución en el espectro, las cuales son: H-8→L y H→L+2 (315 nm), H-3→L+1; H-4→L+1 y H-2→L+1 (340 nm), H-1→L+1 y H-3→L+1 (351 nm), H-1→L+1 y

H-2→L+1 (354 nm), H-4→L (403 nm) y H→L (461 nm) (**Figura 122, Tabla 53**). Este colorante tiene un amplio espectro de absorción en la región ultravioleta, por lo cual puede ser candidato a ser utilizado como colorante en una **DSSC**.

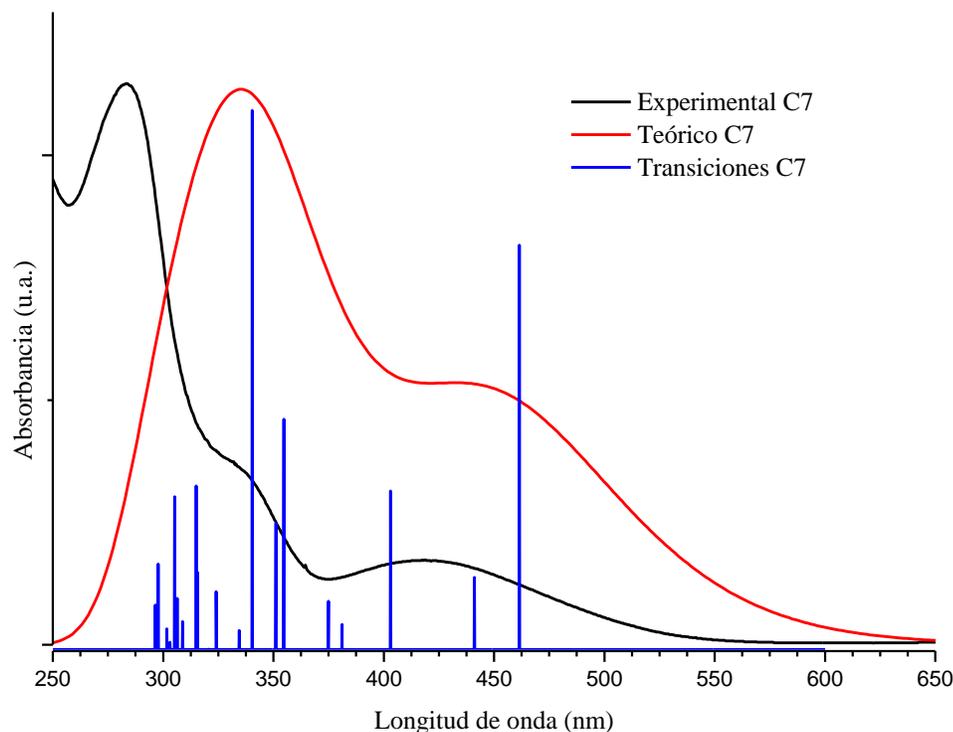


Figura 120. Espectro experimental y teórico de UV-Vis del complejo C7.

Tabla 53. Estados excitados electrónicos calculados por la teoría funcional de densidad dependiente del tiempo (TD-DFT) en el nivel de cálculo M06/6-31G(d)+DZVP para el complejo C7.

E[nm] (eV)	Fuerza de oscilador	Transición	Asignación
461 (2.69)	0.0981	H→L (80%)	MLCT/XLCT/LLCT
403 (3.08)	0.0385	H-4→L (53%)	LLCT
354 (3.5)	0.0559	H-1→L+1 (35%); H-2→L+1 (20%)	MLCT/XLCT/LLCT
351 (3.53)	0.0307	H-1→L+1 (32%); H-3→L+1 (25%)	MLCT/XLCT/LLCT
340 (3.64)	0.1308	H-3→L+1 (41%); H-4→L+1 (21%); H-2→L+1 (21%);	MLCT/XLCT/LLCT
315 (3.94)	0.0397	H-8→L (48%); H→L+2 (20%)	MLCT/XLCT/LLCT

* Transferencia de carga metal ligando (MLCT)
 * Transferencia de carga ligando a ligando (LLCT)
 * Transferencia de carga fosfina ligando (XLCT)

Se realizó el análisis de la transferencia de carga de los orbitales moleculares para facilitar la comprensión del estudio del sistema molecular. Se observó en la **Figura 120** que la longitud de onda de máxima absorción (λ_{max}) se encuentra a 461 nm que corresponde a la transición de **HOMO** a **LUMO** con un gap de 3.546 eV, donde en el **HOMO** localiza su distribución electrónica en el ligando **L3** y en **LUMO** en fosfina **XantPhos** y el centro metálico (**Figura 121, Tabla 53**).

Por otra parte, en el estudio de los orbitales moleculares por **TD-DFT** de **C7**, se observó que cinco transiciones se encuentran en la región de ultravioleta de 315–354 nm, de las cuales H-8→L, H→L+2, H-3→L+1, H-2→L+1 y H-1→L+1 son por transferencia de fosfina/metal→ligando, mientras que de H-4→L+1 es transferencia interligando. Por otra parte, en la región visible de 403–461 nm la transición H-4→L es por transferencia interligando, mientras que de **HOMO**→**LUMO** es de transferencia de fosfina/metal→ligando (**Figura 122, Tabla 53**).

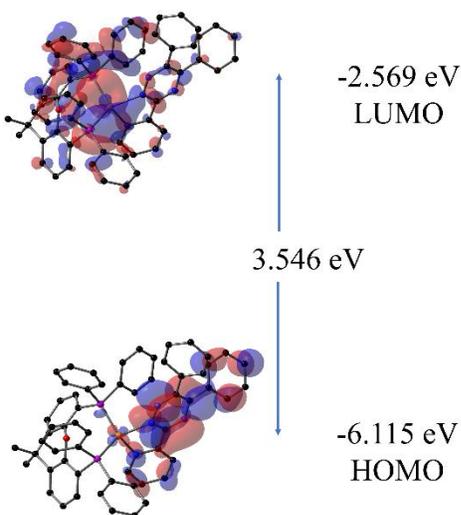


Figura 121. Gaps de energía del complejo **C7**.

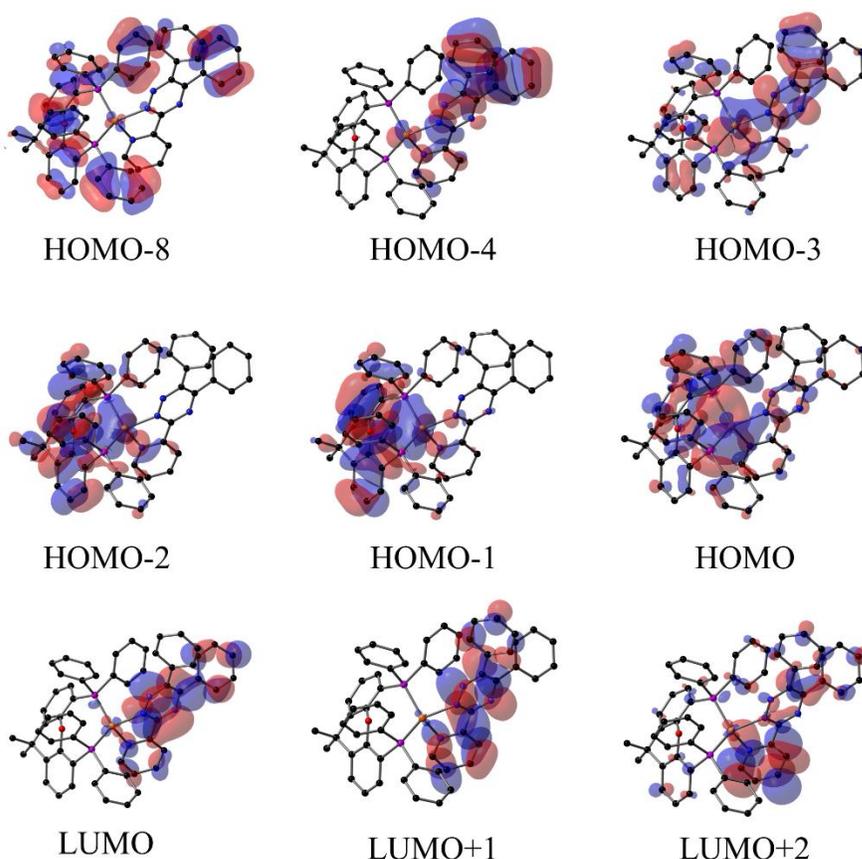


Figura 122. Orbitales moleculares del complejo **C7**.

4.9.10 Análisis computacional de $[\text{Cu}(\text{L3})\text{N-XantPhos}]\text{PF}_6$ (**C8**)

En el estudio teórico del **C7** se realizó con la **DFT** con el nivel de cálculo siguiente: **M06/6-31G(d)+DZVP**. Se presenta el estudio de la geometría molecular, el espectro **IR**, **UV-Vis** y los orbitales moleculares. Para los primeros tres estudios, se realizó la comparación de los datos experimentales ya analizados anteriormente.

4.9.10.1 Estudio de la geometría molecular de **C8**

El cálculo de optimización y frecuencias de **C8** se realizó partiendo de la estructura molecular obtenida previamente por **DRX** de monocristal. Se llevó a cabo una comparación de las geometrías experimental y teórica, referente a de la distancias y ángulos de enlace del centro metálico, lo cual se muestra en la **Tabla 54**. Puede observarse que ambas geometrías son similares, la mayor diferencia respecto a la distancia de enlace fue de 0.0839 \AA y en los ángulos de 11.97° .

Tabla 54. Comparativa de distancias y ángulos del complejo **C8**.

	Experimental (Å)	Teórico (Å)	$\Delta_{E/T}$
Cu(1)-N(2)	2.0261(18)	2.110	0.0839
Cu(1)-N(1)	2.0862(18)	2.119	0.0328
Cu(1)-P(1)	2.2691(6)	2.308	0.0389
Cu(1)-P(2)	2.2269(6)	2.241	0.0141
N(2)-Cu(1)-N(1)	79.86(7)	78.1	1.76
N(2)-Cu(1)-P(2)	121.90(5)	128.6	6.7
N(1)-Cu(1)-P(2)	107.73(5)	119.7	11.97
N(2)-Cu(1)-P(1)	101.42(5)	95.1	6.32
N(1)-Cu(1)-P(1)	114.63(5)	105.6	9.03
P(2)-Cu(1)-P(1)	123.47(2)	120.5	2.97

4.9.10.2 Espectro de infrarrojo de **C8**

Con el análisis de frecuencias y la obtención del espectro de infrarrojo teórico del complejo **C8**, se comparó con el espectro experimental, la correlación lineal de dichos espectros fue de 99.68% (**Figura 123**), lo que permite validar la metodología empleada para el cálculo. Es de importancia señalar que con el espectro teórico es posible asignar el tipo de vibraciones de enlace marcadas en la **Tabla 55** comparándose con las experimentales.

Tabla 55. teóricas y experimentales del complejo **C8**.

Frecuencia Calculada (IR)	Frecuencia Observada (IR)	Asignación vibracional
3595	3388w	ν_{N-H}
3199	3056w	ν_{C-H}
1669-1318	1660-1321	$\nu_{C-C}, \nu_{C-N}, \nu_{C=N}$
1291-1129	1294-1124	δ_{C-H}
1102	1097-1051m	δ_{C-H}, ν_{P-C}
1030-1003	1020-1002w	T_{C-H}, ν_{P-C}
859-778	971-769m	$T_{C-H}, \Gamma_{C-C}, \Gamma_{C-N}$
751-706	740s-694	T_{C-H}

v, estiramiento; δ , doblado en el plano; *T*, torsión; Γ , balanceo

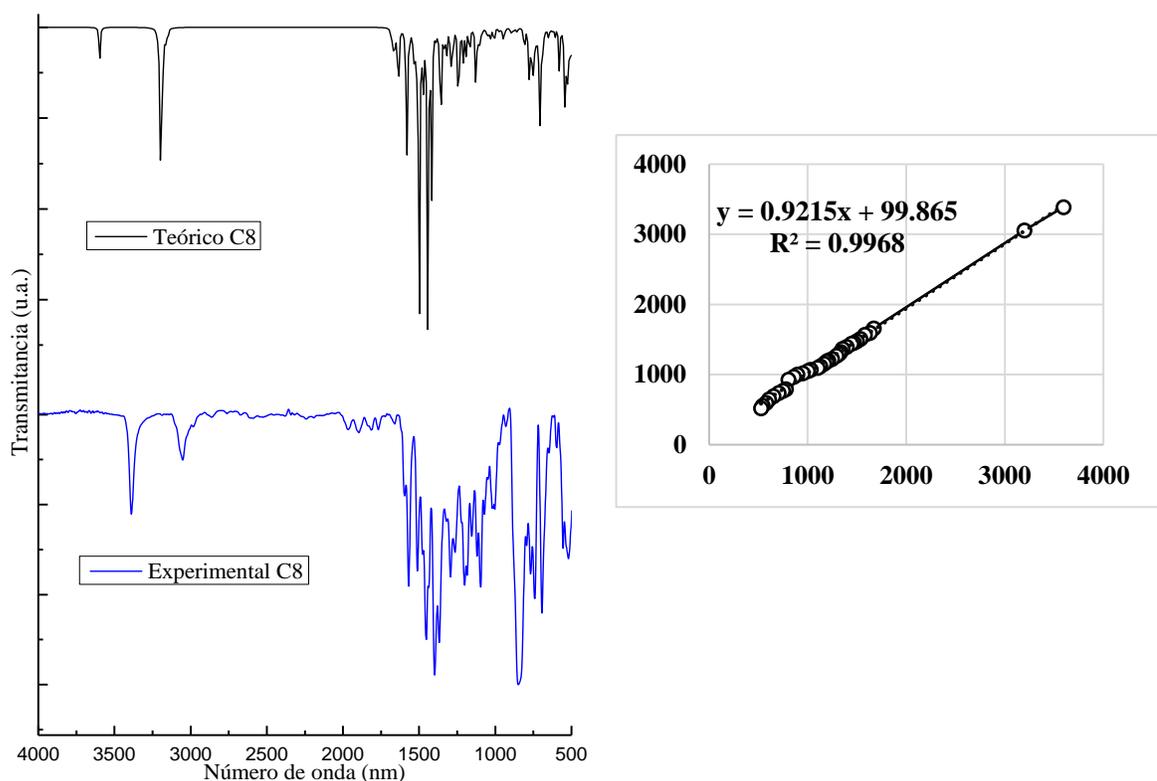


Figura 123. Espectro experimental y teórico de infrarrojo de C8 y su correlación lineal.

4.9.10.3 Espectro de UV-Vis y orbitales moleculares de C8

Un estudio de importancia en las moléculas con potencial uso de colorantes es el espectro de absorción de Ultravioleta Visible (UV-Vis), el cual fue obtenido por TD-DFT. Este espectro teórico se asemeja al espectro experimental, con un desplazamiento cercano a los 50 nm (**Figura 124**). Con el estudio teórico de UV-Vis se determinaron las transiciones electrónicas de mayor contribución en el espectro, las cuales son: H-9→L (308 nm), H-4→L+1 y H-3→L+1 (339 nm), H-4→L (348 nm), H-3→L (409 nm), H→L (434 nm) y H-1→L (434 nm) (**Figura 126, Tabla 56**). Este colorante tiene un amplio espectro de absorción en la región ultravioleta, por lo cual puede ser candidato a ser utilizado como colorante en una DSSC.

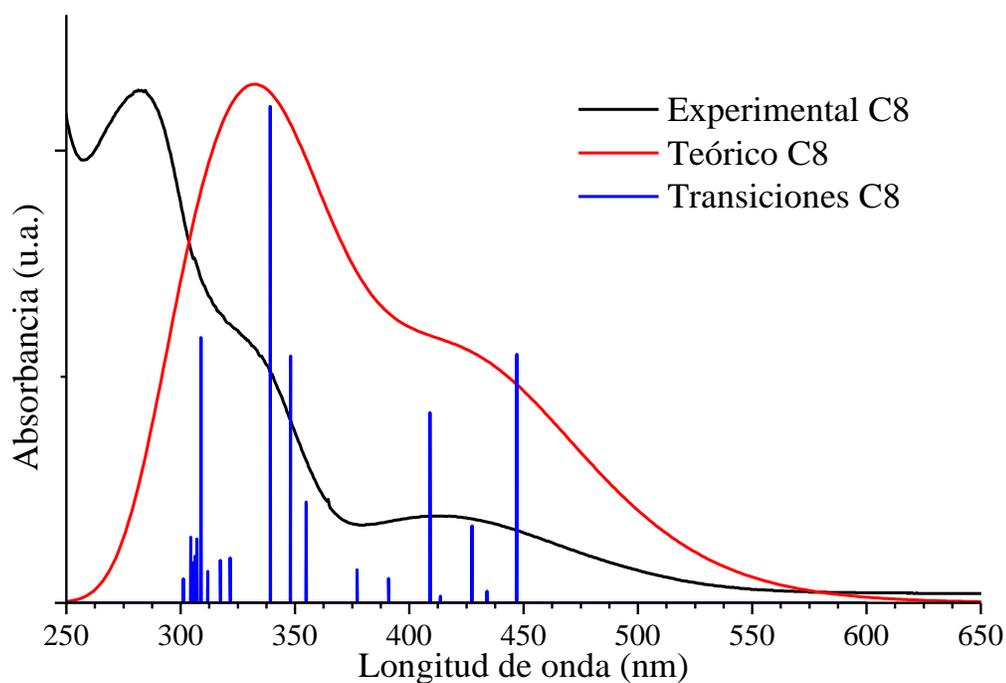


Figura 124. Espectro experimental y teórico de UV-Vis del complejo **C8**.

Tabla 56. Estados excitados electrónicos calculados por la teoría funcional de densidad dependiente del tiempo (**TD-DFT**) en el nivel de cálculo **M06/6-31G(d)+DZVP** para el complejo **C8**.

E[nm] (eV)	Fuerza de oscilador	Transición	Asignación
447(2.77)	0.0653	H-1→L (55%)	MLCT/XLCT/LLCT
434(2.86)	0.0031	H→L (78%)	MLCT/XLCT/LLCT
409(3.03)	0.05	H-3→L (41%); H-1→L (29%)	MLCT/XLCT/LLCT
348(3.56)	0.0648	H-4→L (52%)	LLCT
339 (3.65)	0.1304	H-4→L+1 (52%); H-3→L+1 (23%)	LLCT
308(4.01)	0.0591	H-9→L (35%)	MLCT/XLCT/LLCT

* Transferencia de carga metal ligando (MLCT)
 * Transferencia de carga ligando a ligando (LLCT)
 * Transferencia de carga fosfina ligando (XLCT)

Se realizó el análisis de la transferencia de carga de los orbitales moleculares para facilitar la comprensión del estudio del sistema molecular. Se observó en la **Figura 124** que la longitud de onda de máxima absorción (λ_{\max}) se encuentra a 447 nm que corresponde a la transición de **HOMO-1** a **LUMO** con un gap de 3.327 eV, donde en el **HOMO** localiza la mayor parte de su distribución electrónica en la fosfina **N-Xantphos** y en **LUMO** en el ligando **L3**. Sin

embargo, para **HOMO** y **LUMO** con un gap de 3.691 eV fue el de menor fuerza de oscilador ($f = 0.0031$) (**Figura 125, Tabla 56**).

Por otra parte, en el estudio de los orbitales moleculares por **TD-DFT** de **C8**, se observó que cuatro transiciones se encuentran en la región de ultravioleta de 308–354 nm, de las cuales H-9→L es por transferencia de fosfina/metal→ligando, en H-3→L+1, H-4→L+1 y H-4→L son por transferencia interligando. Por otra parte, en la región visible de 409–447 nm se encuentran las siguientes transiciones: H-3→L por transferencia interligando, de **HOMO**→**LUMO** y H-1→L por transferencia de fosfina/metal→ligando (**Figura 126, Tabla 56**).

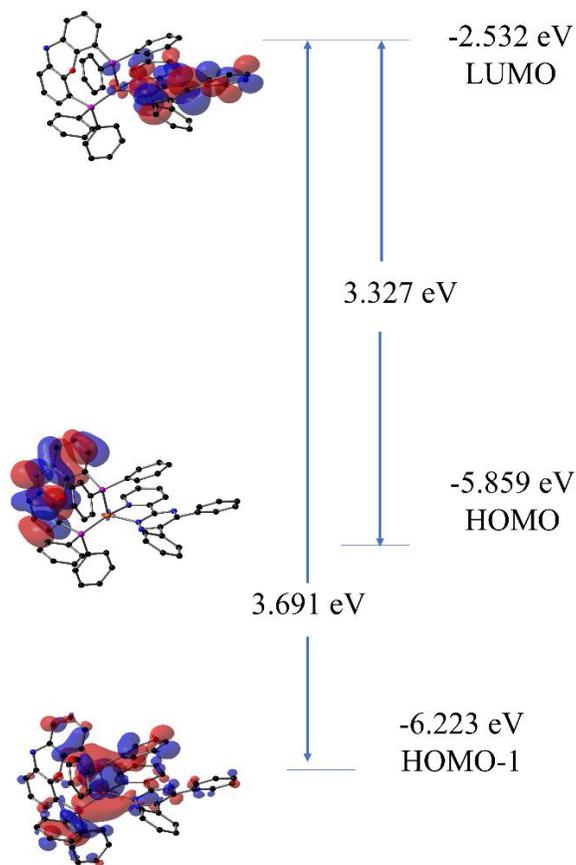


Figura 125. Gaps de energía del complejo **C8**.

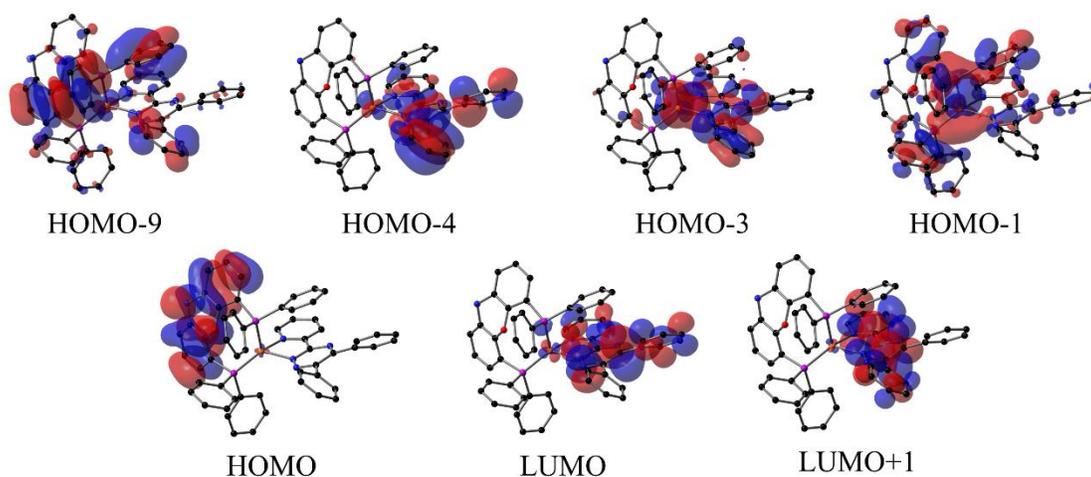


Figura 126. Orbitales moleculares del complejo **C8**.

4.9.11 Análisis computacional de $[\text{CuL}_3(\text{DPPP})]\text{PF}_6$ (**C9**)

En el estudio teórico del **C9** se realizó con la **DFT** con el nivel de cálculo siguiente: **M06/6-31G(d)+DZVP**. Se presenta el estudio de la geometría molecular, el espectro **IR**, **UV-Vis** y los orbitales moleculares. Para los primeros tres estudios, se realizó la comparación de los datos experimentales ya analizados anteriormente.

4.9.11.1 Estudio de la geometría molecular de **C9**

El cálculo de optimización y frecuencias de **C9** se realizó partiendo de la estructura molecular obtenida previamente por **DRX** de monocristal. Se llevó a cabo una comparación de las geometrías experimental y teórica, referente a de la distancias y ángulos de enlace del centro metálico, lo cual se muestra en la **Tabla 57**. Puede observarse que ambas geometrías son similares, la mayor diferencia respecto a la distancia de enlace fue de 0.0557 \AA y en los ángulos de 4.43° .

Tabla 57. Comparativa de distancias y ángulos del complejo **C9**.

	Experimental (Å)	Teórico (Å)	$\Delta_{E/T}$
Cu(1)-N(4)	2.0642(18)	2.105	0.0408
Cu(1)-N(1)	2.0665(18)	2.093	0.0265
Cu(1)-P(1)	2.2143(6)	2.270	0.0557
Cu(1)-P(2)	2.2489(6)	2.232	0.0169
N(4)-Cu(1)-N(1)	80.04(7)	78.9	1.14
N(4)-Cu(1)-P(2)	130.12(5)	127.1	3.02
N(1)-Cu(1)-P(2)	124.72(6)	127.2	2.48
N(4)-Cu(1)-P(1)	114.07(5)	118.5	4.43
N(1)-Cu(1)-P(1)	100.64(5)	98.7	1.94
P(2)-Cu(1)-P(1)	103.48(2)	103.2	0.28

4.9.11.2 Espectro de infrarrojo de **C9**

Con el análisis de frecuencias y la obtención del espectro de infrarrojo teórico del complejo **C9**, se comparó con el espectro experimental, la correlación lineal de dichos espectros fue de 99.84% (**Figura 127**), lo que permite validar la metodología empleada para el cálculo. Es de importancia señalar que con el espectro teórico es posible asignar el tipo de vibraciones de enlace marcadas en la **Tabla 58** comparándose con las experimentales.

Tabla 58. teóricas y experimentales del complejo **C9**.

Frecuencia Calculada (IR)	Frecuencia Observada (IR)	Asignación vibracional
3196-3028	3053-2855w	ν_{C-H}
1668-1324	1673-1335	$\nu_{C-C}, \nu_{C-N}, \nu_{C=N}$
1276-1132	1306-1138	δ_{C-H}
1108-1044	1117-1050m	δ_{C-H}, ν_{P-C}
1028-988	1025-1007w	T_{C-H}, ν_{P-C}
924-804	966-769m	$T_{C-H}, \Gamma_{C-C}, \Gamma_{C-N}$
756-708	741s-649	T_{C-H}

v, estiramiento; δ , doblado en el plano; *T*, torsión; Γ , balanceo

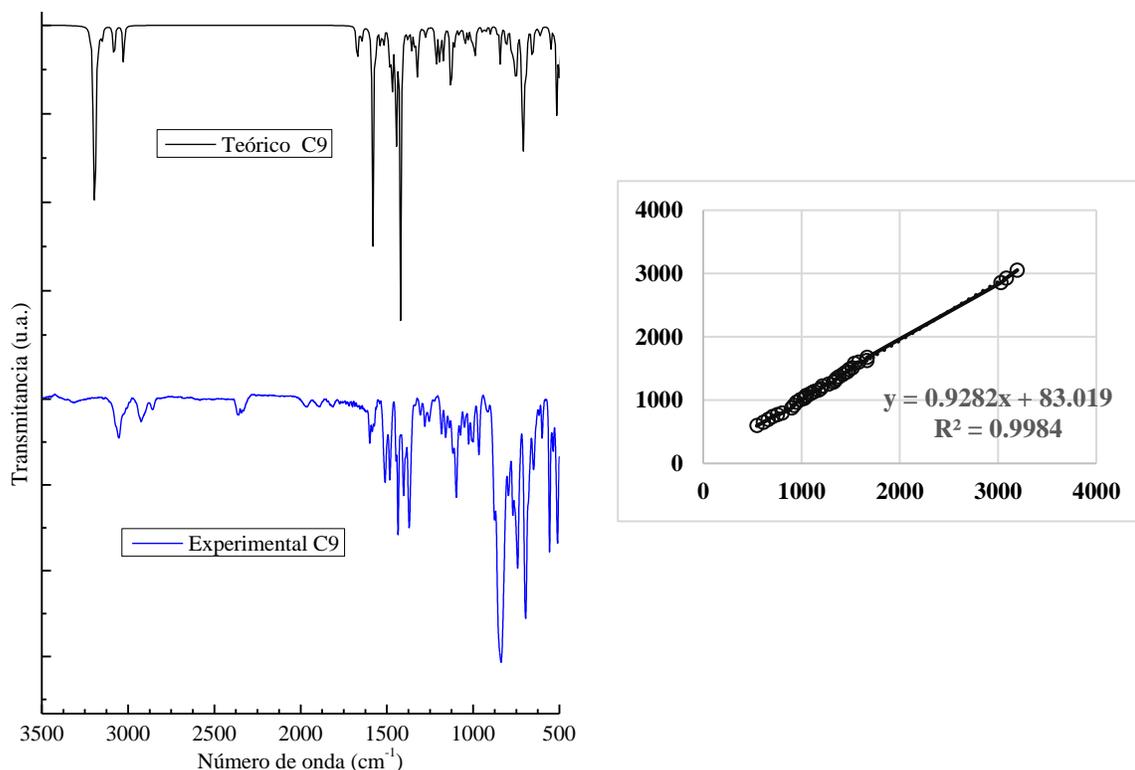


Figura 127. Espectro experimental y teórico de infrarrojo de **C9** y su correlación lineal.

4.9.11.3 Espectro de UV-Vis y orbitales moleculares de **C9**

Un estudio de importancia en las moléculas con potencial uso de colorantes es el espectro de absorción de Ultravioleta Visible (**UV-Vis**), el cual fue obtenido por **TD-DFT**. Este espectro teórico se asemeja al espectro experimental, con un desplazamiento cercano a los 50 nm (**Figura 128**). Con el estudio teórico de **UV-Vis** se determinaron las transiciones electrónicas de mayor contribución en el espectro, las cuales son: H→L+4 (287 nm), H→L+3 (289 nm), H-5→L+1 y H-5→L (299 nm), H-5→L+1 y H→L+2 (313 nm), H-2→L+1 y H-1→L+1 (344 nm), H-2→L y H-1→L (352 nm) y H→L (451 nm) (**Figura 130, Tabla 59**). Este colorante tiene un amplio espectro de absorción en la región ultravioleta, por lo cual puede ser candidato a ser utilizado como colorante en una **DSSC**.

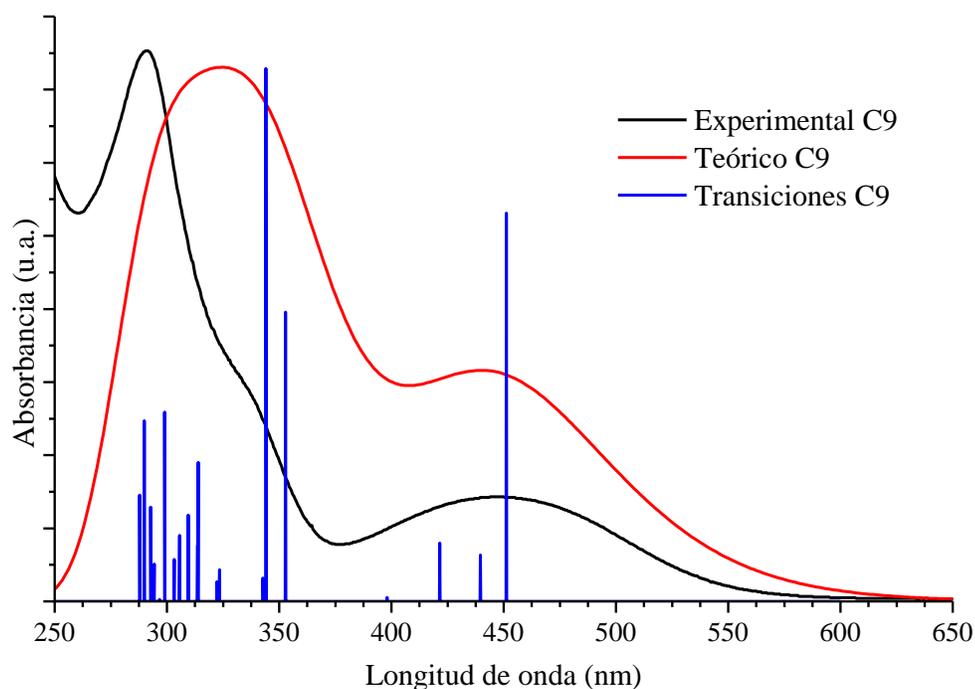


Figura 128. Espectro experimental y teórico de UV-Vis del complejo **C9**.

Tabla 59. Estados excitados electrónicos calculados por la teoría funcional de densidad dependiente del tiempo (TD-DFT) en el nivel de cálculo **M06/6-31G(d)+DZVP** para el complejo **C9**.

E[nm] (eV)	Fuerza de oscilador	Transición	Asignación
451(2.75)	0.1127	H→L(+85%)	MLCT/XLCT/LLCT
352(3.51)	0.084	H-2→L(56%); H-1→L(19%)	MLCT/XLCT/LLCT
344(3.6)	0.1547	H-2→L+1(52%); H-1→L+1(22%)	MLCT/XLCT/LLCT
313(3.95)	0.0404	H-5→L(45%); H→L+2(34%)	MLCT/XLCT/LLCT
299(4.15)	0.055	H-5→L+1(55%); H-5→L(20%)	LLCT
289(4.28)	0.0525	H→L+3(87%)	LLCT
287(4.31)	0.0309	H→L+4(72%)	MLCT/XLCT/LLCT

* Transferencia de carga metal ligando (MLCT)
 * Transferencia de carga ligando a ligando (LLCT)
 * Transferencia de carga fosfina ligando (XLCT)

Se realizó el análisis de la transferencia de carga de los orbitales moleculares para facilitar la comprensión del estudio del sistema molecular. Se observó en la **Figura 128** que la longitud

de onda de máxima absorción (λ_{max}) se encuentra a 451 nm que corresponde a la transición de **HOMO** a **LUMO** con un gap de 3.558 eV, donde en el **HOMO** localiza la mayor parte de su distribución electrónica en la fosfina **DPPP** y en **LUMO** en el ligando **L3** (**Figura 129**).

Por otra parte, en el estudio de los orbitales moleculares por **TD-DFT** de **C9**, se observó que cinco transiciones se encuentran en la región de ultravioleta de 287–352 nm, de las cuales $\text{H} \rightarrow \text{L}+4$, $\text{H} \rightarrow \text{L}+3$, $\text{H}-5 \rightarrow \text{L}$, $\text{H}-5 \rightarrow \text{L}+1$, $\text{H} \rightarrow \text{L}+2$, $\text{H}-5 \rightarrow \text{L}$, $\text{H}-1 \rightarrow \text{L}+1$ y $\text{H}-1 \rightarrow \text{L}$ son por transferencia de fosfina/metal \rightarrow ligando, en cambio $\text{H}-2 \rightarrow \text{L}+1$ y $\text{H}-2 \rightarrow \text{L}$ son de transferencia interligando. Por otra parte, en la región visible de 451 nm se encuentra la transición **HOMO** \rightarrow **LUMO** de transferencia de fosfina/metal \rightarrow ligando (**Figura 130**, **Tabla 59**).

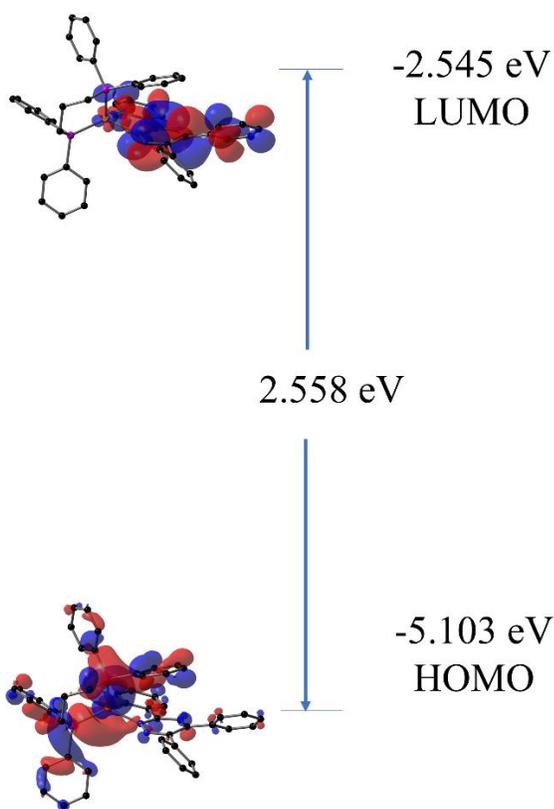


Figura 129. Gap de energía del complejo **C9**.

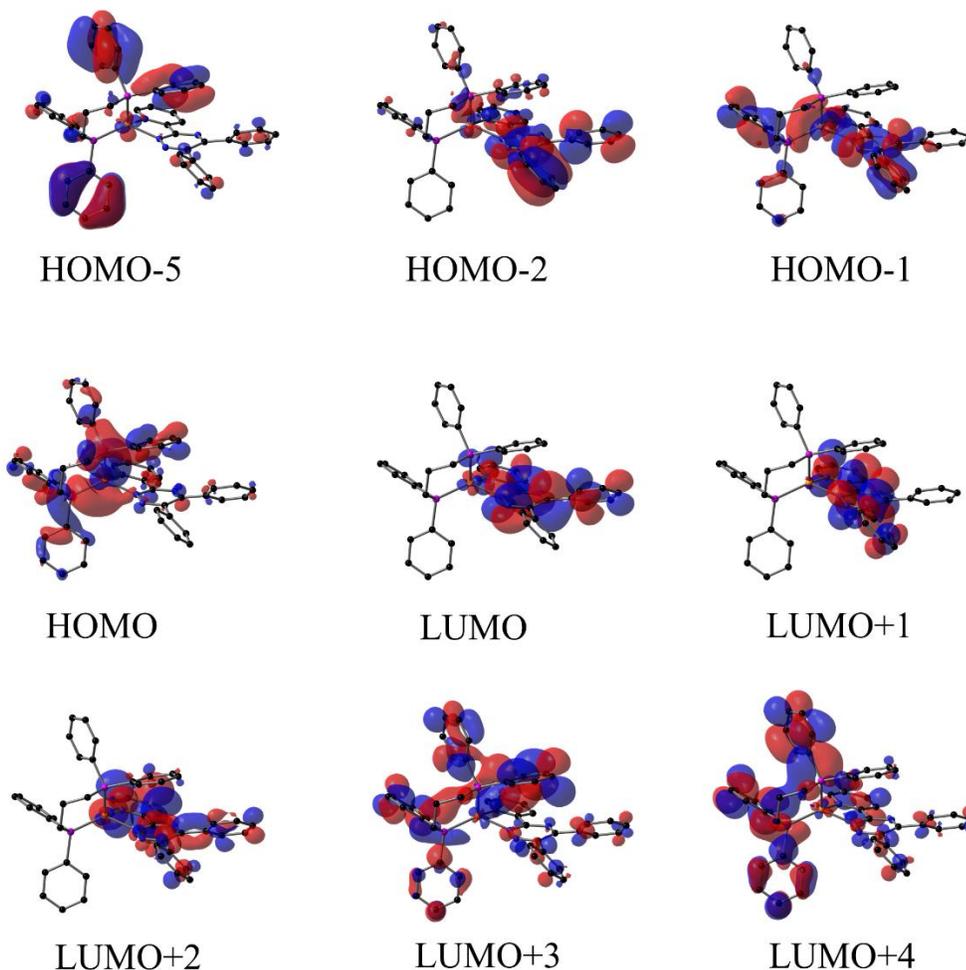


Figura 130. Orbitales moleculares del complejo **C9**.

4.9.12 Gaps teóricos y su relación en DSSC para **C7**, **C8** y **C9**

En base a los cálculos teóricos obtenidos, se analizó el gap de energía de **HOMO** a **LUMO** de los complejos **C7**, **C8** y **C9** referente a la banda de conducción del TiO_2 (-4.04 eV) y el potencial Redox del electrolito yoduro-triyoduro (-4.6 eV) [137]. Además, se muestran los niveles de energía **HOMO** y **LUMO** reportados del colorante **N719**, con la intención de tener un marco de referencia. En el análisis realizado, se determinaron los gaps **HOMO-LUMO** del complejo **C7** (3.546 eV), el complejo **C8** (3.327 eV) y el complejo **C9** (2.558 eV), demostrando que todos los complejos reportados aquí son candidatos para utilizar como colorantes en la **DSSC**, ya que presentan un nivel de energía de **LUMO** superior a la banda de conducción del TiO_2 permitiendo la inyección de electrones y un nivel de energía **HOMO**

por debajo del potencial redox del electrolito, permitiendo la regeneración del colorante. Entre estas tres propuestas, de acuerdo con el gap de energía **HOMO-LUMO**, los tres complejos presentan propiedades muy similares y es difícil descartar o elegir uno sólo, embargo, el complejo **C9** debido a que tiene el **HOMO** más cercano al potencial redox del electrolito y el un **LUMO** más próximo a la banda de conducción, se resume como el mejor colorante. Finalmente, los complejos se encuentran cercanos referente al gap **HOMO-LUMO** del colorante **N719**, lo que indica ser importantes candidatos para aplicarse en **DSSC** (**Figura 131**).

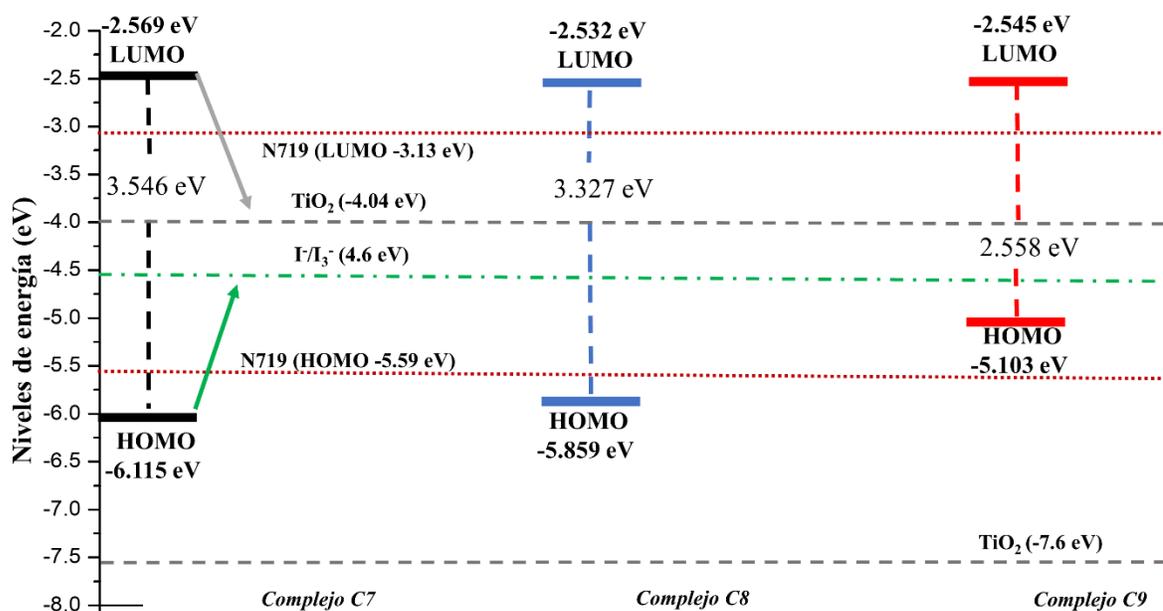


Figura 131. Gaps de energía de los complejos **C7**, **C8** y **C9** en comparación del **TiO₂** y **N719**.

4.9.13 Análisis computacional de [Cu(L3)₂DPPM](PF₆)₂ (C10)

En el estudio teórico del **C10** se realizó con la **DFT** con el nivel de cálculo siguiente: **M06/6-31G(d)+DZVP**. Se presenta el estudio de la geometría molecular, el espectro **IR**, **UV-Vis** y los orbitales moleculares. Para los primeros tres estudios, se realizó la comparación de los datos experimentales ya analizados anteriormente.

4.9.13.1 Estudio de la geometría molecular de C10

El cálculo de optimización y frecuencias de **C10** se realizó partiendo de la estructura molecular obtenida previamente por **DRX** de monocristal. Se llevó a cabo una comparación de las geometrías experimental y teórica, referente a de la distancias y ángulos de enlace del centro metálico, lo cual se muestra en la **Tabla 60**. Puede observarse que ambas geometrías son similares, la mayor diferencia respecto a la distancia de enlace fue de 0.097 Å y en los ángulos de 6.526°.

Tabla 60. Comparativa de distancias y ángulos del complejo **C10**.

	Experimental (Å)	Teórico (Å)	Δ_{ET}
Cu(1)-N(8)	2.047(3)	2.094	0.047
Cu(1)-N(2)	2.063(3)	2.111	0.048
Cu(1)-N(6)	2.072(3)	2.169	0.097
Cu(1)-P(1)	2.1831(11)	2.222	0.0389
Cu(2)-N(5)	2.016(3)	2.062	0.046
Cu(2)-N(4)	2.101(3)	2.132	0.031
Cu(2)-N(1)	2.136(3)	2.163	0.027
Cu(2)-P(2)	2.2102(11)	2.224	0.0138
N(8)-Cu(1)-N(2)	111.85(13)	112.26	0.41
N(8)-Cu(1)-N(6)	79.00(13)	77.076	1.924
N(2)-Cu(1)-N(6)	95.50(13)	94.654	0.846
N(8)-Cu(1)-P(1)	129.33(10)	130.131	0.801
N(2)-Cu(1)-P(1)	108.25(9)	112.301	4.051
N(6)-Cu(1)-P(1)	126.45(9)	119.924	6.526
N(5)-Cu(2)-N(4)	120.54(13)	117.24	3.3
N(5)-Cu(2)-N(1)	96.31(12)	95.529	0.781
N(4)-Cu(2)-N(1)	77.67(12)	76.123	1.547
N(5)-Cu(2)-P(2)	130.45(10)	129.226	1.224
N(4)-Cu(2)-P(2)	106.72(9)	111.537	4.817
N(1)-Cu(2)-P(2)	108.05(9)	109.198	1.148

4.9.13.1 Espectro de infrarrojo de C10

Con el análisis de frecuencias y la obtención del espectro de infrarrojo teórico del complejo **C10**, se comparó con el espectro experimental, la correlación lineal de dichos espectros fue de 99.48% (**Figura 132**), lo que permite validar la metodología empleada para el cálculo. Es de importancia señalar que con el espectro teórico es posible asignar el tipo de vibraciones de enlace marcadas en la **Tabla 61** comparándose con las experimentales.

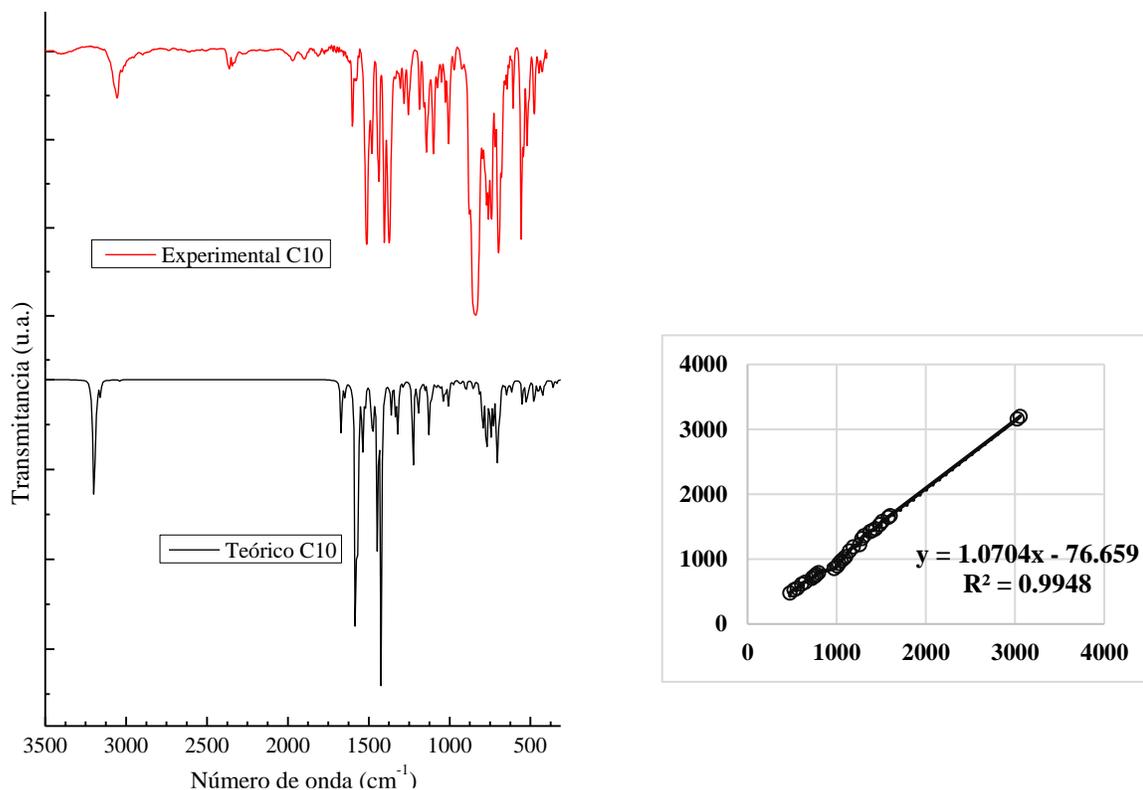


Figura 132. Espectro teórico/experimental de infrarrojo del complejo **C10** y su correlación lineal.

Tabla 61. Frecuencias teóricas y experimentales del complejo **C10**.

Frecuencia Calculada (IR)	Frecuencia Observada (IR)	Asignación vibracional
3200	3056w	ν_{C-H}
3160	3023w	ν_{C-H}
1672-1424	1600-1403	$\nu_{C-C}, \nu_{C-N}, \nu_{C=N}$
1360-1128	1373-1143	δ_{C-H}
1040	1099m	δ_{C-H}, ν_{P-C}
768	771w	T_{C-H}, ν_{P-C}
787	841m	$T_{C-H}, \Gamma_{C-C}, \Gamma_{C-N}$
768-704	769s-644	T_{C-H}
528	520s	$T_{C-H}, \Gamma_{C-C}, \Gamma_{C-N}$

v, estiramiento; δ , doblado en el plano; *T*, torsión; Γ , balanceo

4.9.13.1 Espectro de UV-Vis y orbitales moleculares de C10

Un estudio de importancia en las moléculas con potencial uso de colorantes es el espectro de absorción de Ultravioleta Visible (**UV-Vis**), el cual fue obtenido por **TD-DFT**. Este espectro teórico se asemeja al espectro experimental, con un desplazamiento cercano a los 100 nm (**Figura 133**). Con el estudio teórico de **UV-Vis** se determinaron las transiciones electrónicas de mayor contribución en el espectro, las cuales son: H-4→L y H-5→L+1 (352 nm), H-10→L y H-6→L (359 nm), H-6→L (375 nm), H-3→L+3 y H-6→L (363 nm), H-1→L+1 (424 nm), H→L+1 y H-2→L+1 (428 nm), H→L y H-2→L (446 nm) (**Figura 135, Tabla 62**). Este colorante tiene un amplio espectro de absorción en la región ultravioleta, por lo cual puede ser candidato a ser utilizado como colorante en una **DSSC**.

Tabla 62 Estados excitados electrónicos calculados por la teoría funcional de densidad dependiente del tiempo (**TD-DFT**) en el nivel de cálculo **M06/6-31G(d)+DZVP** para el complejo **C10**.

E[nm] (eV)	Fuerza de oscilador	Transición	Asignación
446(2.77)	0.0922	H→L(41%); H-2→L(25%)	MLCT/XLCT/LLCT
428(2.89)	0.035	H→L+1(29%); H-2→L+1(21%)	MLCT/XLCT/LLCT
424(2.92)	0.037	H-1→L+1(29%)	MLCT/XLCT/LLCT
363(2.41)	0.0565	H-3→L+3(34%); H-6→L(21%)	LLCT
375(3.31)	0.0313	H-6→L(26%)	LLCT
359(3.45)	0.0449	H-10→L(20%); H-6→L(18%)	LLCT
352(3.51)	0.0367	H-5→L+1(36%); H-4→L(21%)	MLCT/XLCT/LLCT

* Transferencia de carga metal ligando (MLCT)
 * Transferencia de carga ligando a ligando (LLCT)
 *Transferencia de carga fosfina ligando (XLCT)

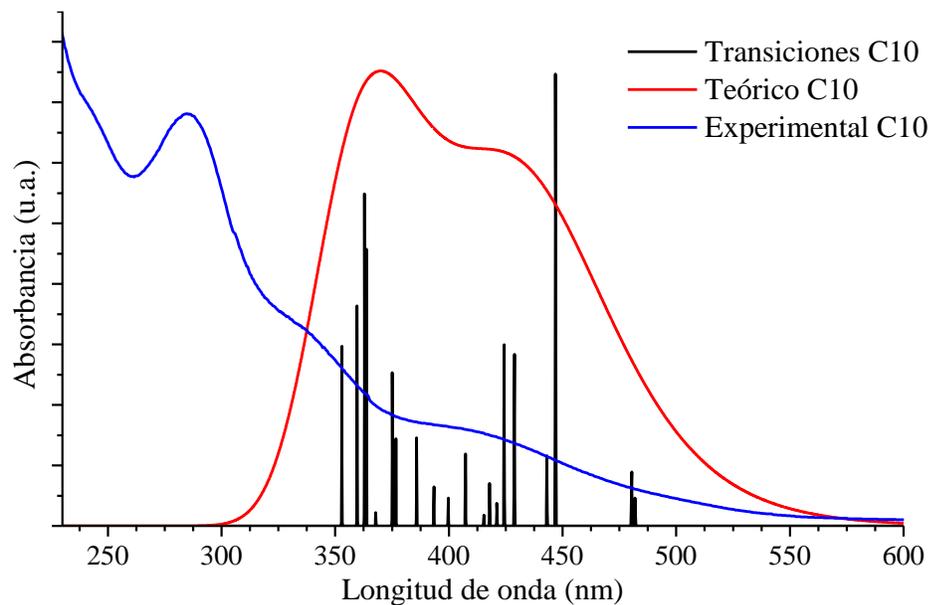


Figura 133. Espectro experimental y teórico de UV-Vis del complejo **C10**.

Se realizó el análisis de la transferencia de carga de los orbitales moleculares para facilitar la comprensión del estudio del sistema molecular. Se observó en la **Figura 133** que la longitud de onda de máxima absorción (λ_{max}) se encuentra a 446 nm que corresponde a la transición de **HOMO** a **LUMO** con un gap de 3.622 eV, donde en el **HOMO** localiza la mayor parte de su distribución electrónica en la fosfina **DPPM** y en **LUMO** en los ligandos **L3** (**Figura 134**).

Por otra parte, en el estudio de los orbitales moleculares por **TD-DFT** de **C10**, se observó que cinco transiciones se encuentran en la región de ultravioleta de 352–363 nm, donde $\text{H-4} \rightarrow \text{L}$, $\text{H-5} \rightarrow \text{L+1}$, $\text{H-10} \rightarrow \text{L}$, $\text{H-6} \rightarrow \text{L}$ y $\text{H-3} \rightarrow \text{L+3}$ son por transferencia de fosfina/metal \rightarrow ligando. Por otra parte, en la región visible de 424–446 nm se encuentran las transiciones $\text{H-1} \rightarrow \text{L+1}$, $\text{H} \rightarrow \text{L+1}$ y $\text{H-2} \rightarrow \text{L+1}$, $\text{H} \rightarrow \text{L}$ y $\text{H-2} \rightarrow \text{L}$ son de transferencia del tipo fosfina/metal \rightarrow ligando (**Figura 135**, **Tabla 62**).

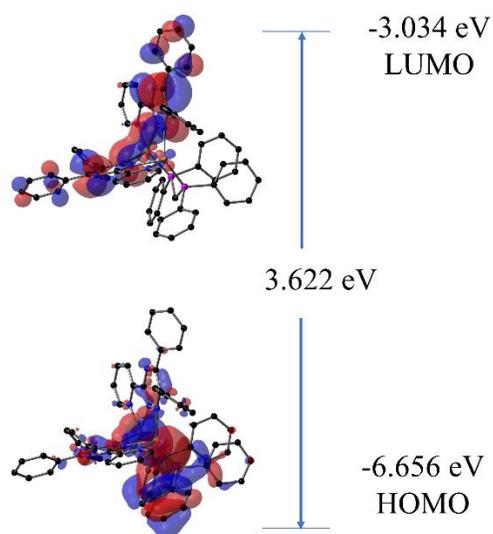


Figura 134. Gap de energía del complejo C10.

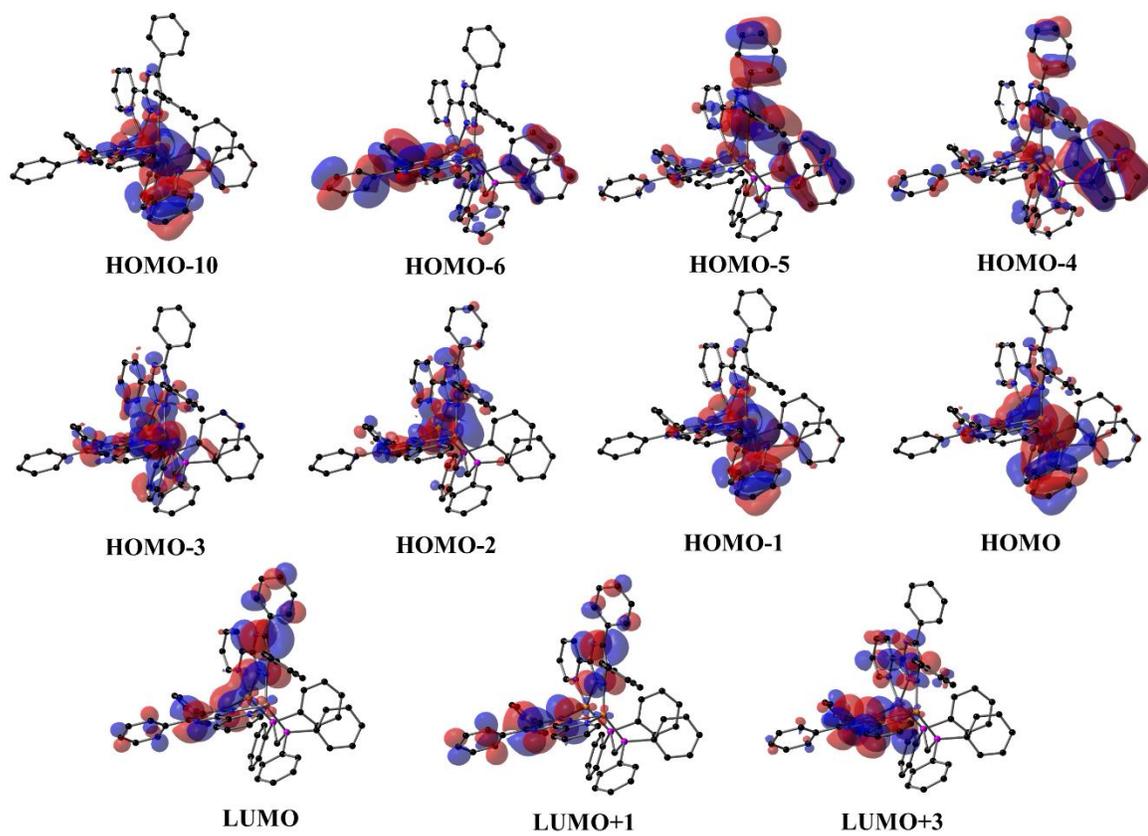


Figura 135. Orbitales moleculares del complejo C10.

4.9.14 Análisis computacional de [Cu(L3)(PPh₃)₂]₂PF₆ (C11)

En el estudio teórico del **C11** se realizó con la **DFT** con el nivel de cálculo siguiente: **M06/6-31G(d)+DZVP**. Se presenta el estudio de la geometría molecular, el espectro **IR**, **UV-Vis** y los orbitales moleculares. Para los primeros tres estudios, se realizó la comparación de los datos experimentales ya analizados anteriormente.

4.9.14.1 Estudio de la geometría molecular de C11

El cálculo de optimización y frecuencias de **C11** se realizó partiendo de la estructura molecular obtenida previamente por **DRX** de monocristal. Se llevó a cabo una comparación de las geometrías experimental y teórica, referente a de la distancias y ángulos de enlace del centro metálico, lo cual se muestra en la **Tabla 63**. Puede observarse que ambas geometrías son similares, la mayor diferencia respecto a la distancia de enlace fue de 0.0722 Å y en los ángulos de 7.41°.

Tabla 63. Comparativa de distancias y ángulos del complejo **C11**.

	Experimental (Å)	Teórico (Å)	Δ _{E/T}
Cu(1)-N(1)	2.0368(17)	2.109	0.0722
Cu(1)-N(4)	2.082(17)	2.110	0.028
Cu(1)-P(2)	2.2516(6)	2.285	0.0334
Cu(1)-P(1)	2.2549(6)	2.246	0.0089
N(1)-Cu(1)-N(4)	79.53(7)	78.4	1.13
N(1)-Cu(1)-P(2)	118.99(5)	125.6	6.61
N(4)-Cu(1)-P(2)	115.51(5)	116.4	0.89
N(1)-Cu(1)-P(1)	105.51(5)	98.1	7.41
N(4)-Cu(1)-P(1)	113.75(5)	115.8	2.05
P(2)-Cu(1)-P(1)	117.52(2)	116	1.52

4.9.14.2 Espectro de infrarrojo de C11

Con el análisis de frecuencias y la obtención del espectro de infrarrojo teórico del complejo **C11**, se comparó con el espectro experimental, la correlación lineal de dichos espectros fue de 99.86% (**Figura 136**), lo que permite validar la metodología empleada para el cálculo. Es de importancia señalar que con el espectro teórico es posible asignar el tipo de vibraciones de enlace marcadas en la **Tabla 64** comparándose con las experimentales.

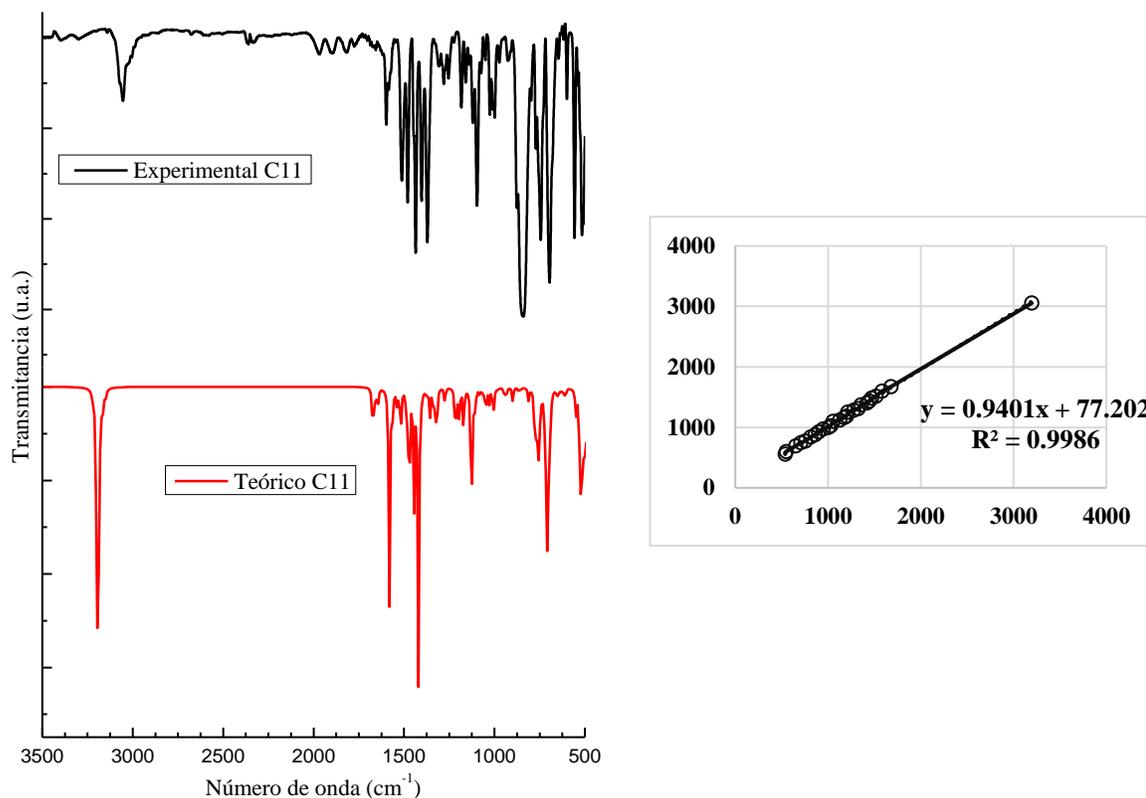


Figura 136. Espectro teórico/experimental de infrarrojo del complejo **C11** y su correlación lineal.

Tabla 64. Frecuencias teóricas y experimentales del complejo **C11**.

Frecuencia teórica (IR)	Frecuencia Observada (IR)	Asignación Vibracional
3220	3056w	ν_{C-H} , ν_{C-H} , ν_{C-H}
1676-1212	1672-1253	ν_{C-C} , ν_{C-N} , $\nu_{C=N}$, ν_{N-N}
1196-812	1183-842	ν_{C-C} , ν_{C-N}
756-537	771-516	δ_{C-H} , ν_{P-C} , T_{C-H} , Γ_{C-C} , Γ_{C-N}

v, estiramiento; δ , doblado en el plano; T, torsión; Γ , balanceo

4.9.14.3 Espectro de UV-Vis y orbitales moleculares de C11

Un estudio de importancia en las moléculas con potencial uso de colorantes es el espectro de absorción de Ultravioleta Visible (**UV-Vis**), el cual fue obtenido por **TD-DFT**. Este espectro teórico se asemeja al espectro experimental, con un desplazamiento cercano a los 50 nm (**Figura 137**). Con el estudio teórico de **UV-Vis** se determinaron las transiciones electrónicas de mayor contribución en el espectro, las cuales son: H-10→L+1 (295 nm), H-7→L, (314 nm), H-3→L+1 y H-2→L+1 (344 nm), H-2→L y H-2→L+1 (353 nm), H→L, H-3→L y H-1→L (424nm) y H→L (441 nm) (**Figura 139**, **Tabla 65**). Este colorante tiene un amplio

espectro de absorción en la región ultravioleta, por lo cual puede ser candidato a ser utilizado como colorante en una **DSSC**.

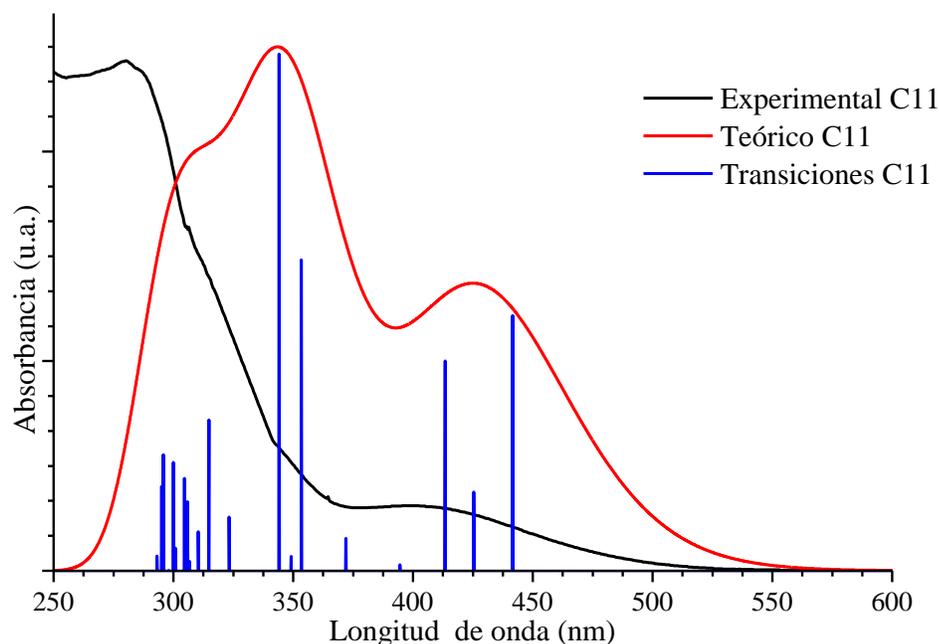


Figura 137. Espectro experimental y teórico de UV-Vis del complejo **C11**.

Tabla 65. Estados excitados electrónicos calculados por la teoría funcional de densidad dependiente del tiempo (**TD-DFT**) en el nivel de cálculo **M06/6-31G(d)+DZVP** para el complejo **C11**.

E[nm] (eV)	Fuerza de oscilador	Transición	Asignación
441(2.81)	0.0699	H→L(56%)	MLCT/XLCT/LLCT
413(3)	0.0575	H→L(30%); H-3→L(26%); H-1→L(24%)	MLCT/XLCT/LLCT
353(3.1)	0.0851	H-2→L(47%); H-2→L+1(31%)	MLCT/XLCT/LLCT
344(3.6)	0.1412	H-2→L+1(50%); H-3→L+1(20%)	LLCT
314(3.94)	0.0414	H-7→L(51%)	LLCT
295(4.19)	0.0319	H-10→L+1(24%)	LLCT

* Transferencia de carga metal ligando (MLCT)
 * Transferencia de carga ligando a ligando (LLCT)
 * Transferencia de carga fosfina ligando (XLCT)

Se realizó el análisis de la transferencia de carga de los orbitales moleculares para facilitar la comprensión del estudio del sistema molecular. Se observó en la **Figura 137** que la longitud de onda de máxima absorción (λ_{max}) se encuentra a 441 nm que corresponde a la transición de **HOMO** a **LUMO** con un gap de 3.674 eV, donde en el **HOMO** localiza la mayor parte

de su distribución electrónica en las fosfinas **PPh₃** y en **LUMO** en el ligando **L3** (**Figura 138**).

Por otra parte, en el estudio de los orbitales moleculares por **TD-DFT** de **C11**, se observó que cinco transiciones se encuentran en la región de ultravioleta de 295–353 nm, donde **H-10→L+1** y **H-7→L** son por transferencia de fosfina/metal→ligando, por otro lado, **H-3→L+1**, **H-2→L+1** y **H-2→L** son por transferencia metal→ligando. Finalmente, en la región visible de 413-446 nm se encuentran las transiciones, **H-3→L** por transferencia metal→ligando, por otra parte, el **H-1→L** y **HOMO→LUMO** son por transferencia del tipo fosfina/metal→ligando (**Figura 139, Tabla 65**).

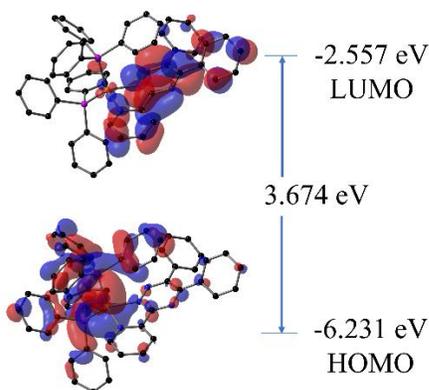


Figura 138. Gaps de energía del complejo **C11**.

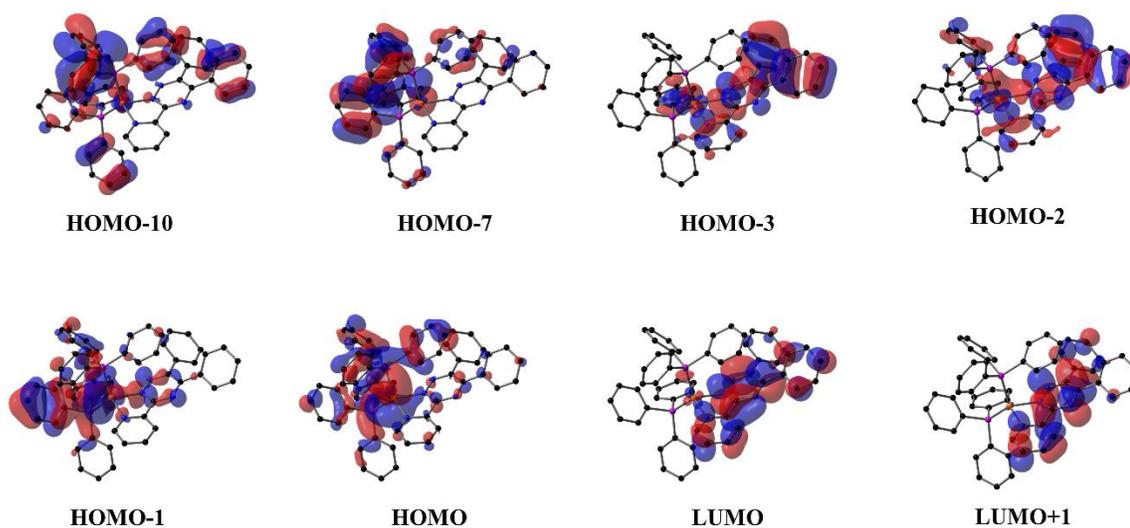


Figura 139. Orbitales moleculares del complejo **C11**.

4.9.15 Análisis computacional de [Cu(L3)POP]PF₆ (C12)

En el estudio teórico del **C11** se realizó con la **DFT** con el nivel de cálculo siguiente: **M06/6-31G(d)+DZVP**. Se presenta el estudio de la geometría molecular, el espectro **IR**, **UV-Vis** y los orbitales moleculares. Para los primeros tres estudios, se realizó la comparación de los datos experimentales ya analizados anteriormente.

4.9.15.1 Estudio de la geometría molecular de C12

El cálculo de optimización y frecuencias de **C12** se realizó partiendo de la estructura molecular obtenida previamente por **DRX** de monocristal. Se llevó a cabo una comparación de las geometrías experimental y teórica, referente a de la distancias y ángulos de enlace del centro metálico, lo cual se muestra en la **Tabla 66**. Puede observarse que ambas geometrías son similares, la mayor diferencia respecto a la distancia de enlace fue de 0.069 Å y en los ángulos de 9.03°.

Tabla 66. Comparativa de distancias y ángulos del complejo **C12**.

	Experimental (Å)	Teórico (Å)	$\Delta_{E/T}$
Cu(1)-N(1)	2.065(2)	2.126	0.069
Cu(1)-N(4)	2.098(2)	2.106	0.035
Cu(1)-P(1)	2.2314(8)	2.257	0.0325
Cu(1)-P(2)	2.2794(7)	2.269	0.0079
N(1)-Cu(1)-N(4)	81.70(8)	78.2	1.81
N(1)-Cu(1)-P(1)	121.11(6)	111.5	2.77
N(4)-Cu(1)-P(1)	126.41(6)	117.5	6.52
N(1)-Cu(1)-P(2)	107.97(6)	102.1	4.09
N(4)-Cu(1)-P(2)	98.47(6)	121.1	9.03
P(1)-Cu(1)-P(2)	115.21(3)	116	1.8

4.9.15.2 Espectro de infrarrojo de C12

Con el análisis de frecuencias y la obtención del espectro de infrarrojo teórico del complejo **C12**, se comparó con el espectro experimental, la correlación lineal de dichos espectros fue de 99.71% (**Figura 140**), lo que permite validar la metodología empleada para el cálculo. Es de importancia señalar que con el espectro teórico es posible asignar el tipo de vibraciones de enlace marcadas en la **Tabla 67** comparándose con las experimentales.

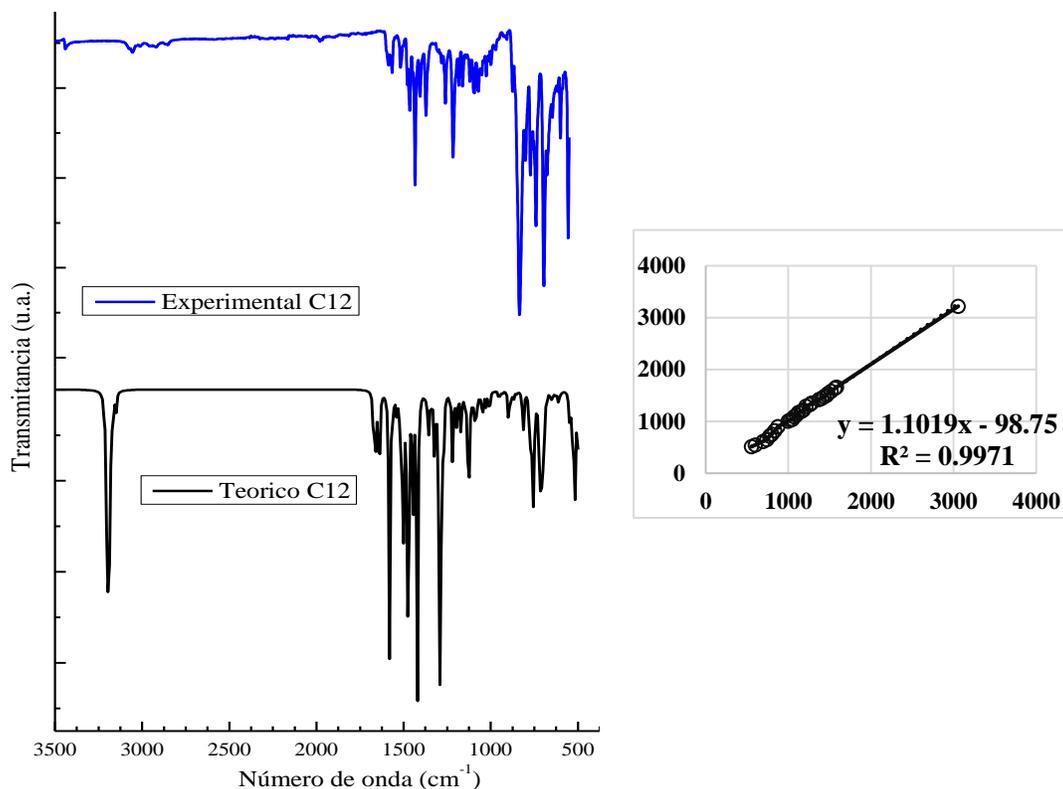


Figura 140. Espectro teórico/experimental de infrarrojo del complejo **12** y su correlación lineal.

Tabla 67. Frecuencias teóricas y experimentales del complejo **C12**.

Frecuencia teórica (IR)	Frecuencia Observada (IR)	Asignación Vibracional
3220	3056w	ν_{C-H}
1660-1324	1586-1260	$\nu_{C-C}, \nu_{C-N}, \nu_{C=N}, \nu_{N-N}$
1220	1216m	ν_{C-O}
1196-821	1183-835	ν_{C-C}, ν_{C-N}
756-548	773-741	$\delta_{C-H}, \nu_{P-C}, \tau_{C-H}, \Gamma_{C-C}, \Gamma_{C-N}$
516	556s	$\tau_{C-H}, \Gamma_{C-C}, \Gamma_{C-N}$

v, estiramiento; δ , doblado en el plano; T, torsión; Γ , balanceo

4.9.15.3 Espectro de UV-Vis y orbitales moleculares de **C12**

Un estudio de importancia en las moléculas con potencial uso de colorantes es el espectro de absorción de Ultravioleta Visible (**UV-Vis**), el cual fue obtenido por **TD-DFT**. Este espectro teórico se asemeja al espectro experimental, con un desplazamiento cercano a los 50 nm (**Figura 141**). Con el estudio teórico de **UV-Vis** se determinaron las transiciones electrónicas de mayor contribución en el espectro, las cuales son: H-6→L+1 (297 nm), H-6→L y H-8→L (311 nm), H-2→L+1 (343 nm), H-2→L (351 nm), H-1→L+1 y H→L+1 (418 nm) y H→L

(424nm) (**Figura 142, Tabla 68**). Este colorante tiene un amplio espectro de absorción en la región ultravioleta, por lo cual puede ser candidato a ser utilizado como colorante en una **DSSC**.

Tabla 68. Estados excitados electrónicos calculados por la teoría funcional de densidad dependiente del tiempo (**TD-DFT**) en el nivel de cálculo **M06/6-31G(d)+DZVP** para el complejo **C12**.

E[nm] (eV)	Fuerza de oscilador	Transición	Asignación
424(2.92)	0.0638	H→L(70%)	MLCT/XLCT/LLCT
418(2.96)	0.0289	H→L+1(29%); H-1→L+1(29%)	MLCT/XLCT/LLCT
351(3.53)	0.0872	H-2→L(75%)	MLCT/XLCT/LLCT
343(3.61)	0.1618	H-2→L+1(73%)	MLCT/XLCT/LLCT
311(3.98)	0.0651	H-6→L(32%); H-8→L(23%)	MLCT/XLCT/LLCT
297(4.17)	0.0259	H-6→L+1(41%)	MLCT/XLCT/LLCT

* Transferencia de carga metal ligando (MLCT)
 * Transferencia de carga ligando a ligando (LLCT)
 *Transferencia de carga fosfina ligando (XLCT)

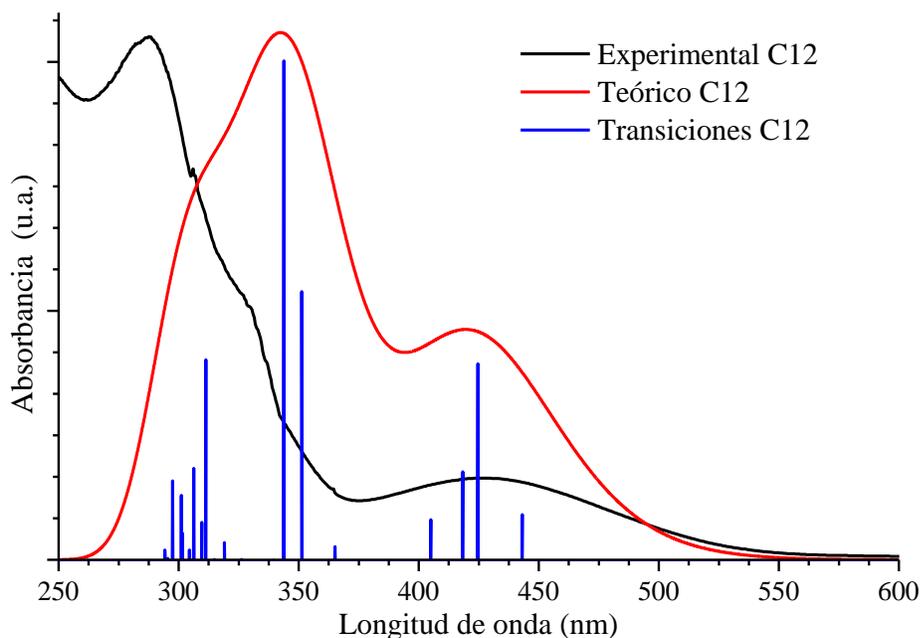


Figura 141. Espectro experimental y teórico de **UV-Vis** del complejo **C12**.

Se realizó el análisis de la transferencia de carga de los orbitales moleculares para facilitar la comprensión del estudio del sistema molecular. Se observó en la **Figura 141** que la longitud de onda de máxima absorción (λ_{max}) se encuentra a 424 nm que corresponde a la transición

de **HOMO** a **LUMO** con un gap de 3.711 eV, donde en el **HOMO** localiza la mayor parte de su distribución electrónica en la fosfina **POP** y en **LUMO** en los ligandos **L3** (**Figura 143**).

Por otra parte, en el estudio de los orbitales moleculares por **TD-DFT** de **C12**, se observó que cinco transiciones se encuentran en la región de ultravioleta de 297–351 nm, donde $H-6 \rightarrow L+1$, $H-8 \rightarrow L$, $H-6 \rightarrow L$, $H-2 \rightarrow L+1$, $H-2 \rightarrow L$ son por transferencia de fosfina/metal \rightarrow ligando. Por otra parte, en la región visible de 418–424 nm se encuentran las transiciones $H-1 \rightarrow L+1$, $H \rightarrow L+1$ y **HOMO** \rightarrow **LUMO** son de transferencia del tipo fosfina/metal \rightarrow ligando (**Figura 142**, **Tabla 68**).

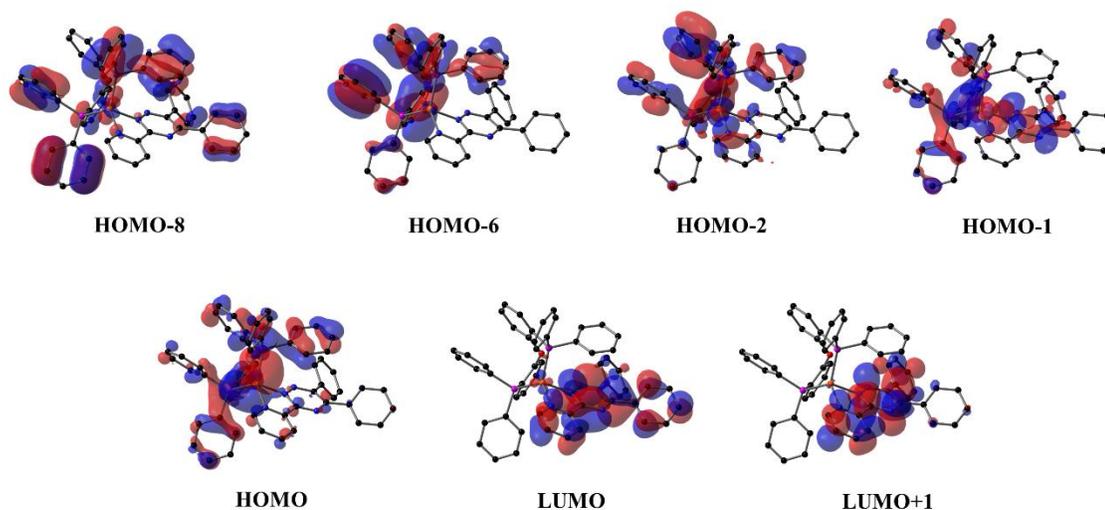


Figura 142. Orbitales moleculares del complejo **C12**.

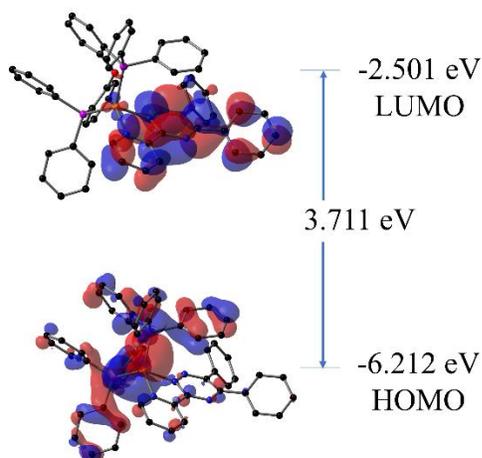


Figura 143. Gap de energía del complejo **C12**.

4.9.1 Gaps teóricos y su relación en DSSC para C10, C11 y C12

En base a los cálculos teóricos obtenidos, se analizó el gap de energía de **HOMO** a **LUMO** de los complejos **C10**, **C11** y **C12** referente a la banda de conducción del TiO_2 (-4.04 eV) y el potencial Redox del electrolito yoduro-triyoduro (-4.6 eV) [137]. Además, se muestran los niveles de energía **HOMO** y **LUMO** reportados del colorante **N719**, con la intención de tener un marco de referencia. En el análisis realizado, se determinaron los gaps **HOMO-LUMO** del complejo **C10** (3.623 eV), el complejo **C11** (3.674 eV) y el complejo **C12** (3.711 eV), demostrando que todos los complejos reportados aquí son candidatos para utilizar como colorantes en la **DSSC**, ya que presentan un nivel de energía de **LUMO** superior a la banda de conducción del TiO_2 permitiendo la inyección de electrones y un nivel de energía **HOMO** por debajo del potencial redox del electrolito, permitiendo la regeneración del colorante. Entre estas tres propuestas, de acuerdo con el gap de energía **HOMO-LUMO**, los tres complejos presentan propiedades muy similares y es difícil descartar o elegir uno sólo uno. Finalmente, los complejos se encuentran cercanos referente al gap **HOMO-LUMO** del colorante **N719**, lo que indica ser importantes candidatos para aplicarse en **DSSC** (Figura 144).

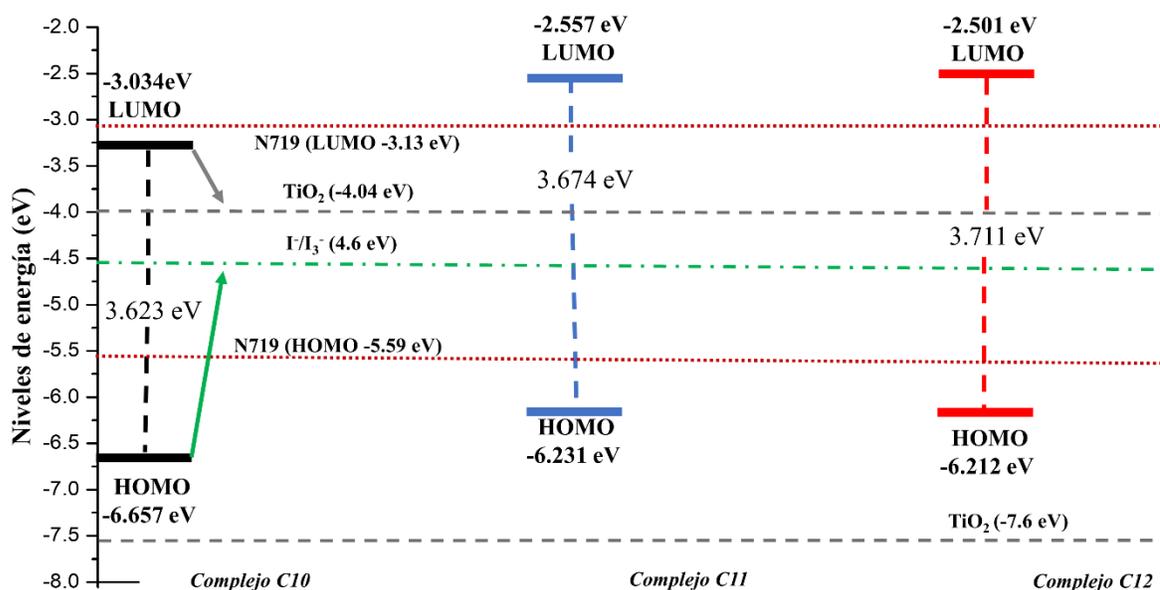


Figura 144. Gaps de energía de los complejos **C10**, **C11** y **C12** en comparación del TiO_2 y **N719**.

4.10 Estudio teórico-experimental de Gaps, HOMO y LUMO

En el análisis de los espectros de UV-Vis hace posible determinar el gap óptico de energía de los complejos **C1-C12** con la siguiente ecuación: $E_{\text{gap}}:1242/\lambda_{\text{onset}}$ [134,135] (**Tabla 69**) [134,135]. Para la determinación de **HOMO**, se realizó con en el estudio electroquímica mostrado anteriormente por voltamperometría cíclica utilizando la siguiente ecuación: $E_{\text{HOMO}}= e-[(E_{\text{onset,ox}})+4.4]$ [131–135]. El cálculo del **LUMO** se determinó con la diferencia entre la brecha energética y el **HOMO** (**Tabla 69**). Finalmente, se comparó las E_{gap} experimentales y teóricas en la **Figura 145** donde se observa un comportamiento similar con una diferencia de energía no mayor 1.5 eV, lo que, valida el uso del método y el análisis de nuevas moléculas de complejos de Cu(I).

Tabla 69. Comparación de energías obtenidas teórica y experimente de los complejos **C1-C12**.

Compuesto	λ_{onset} (nm)	Datos experimentales			M06/6-31G(d)+DZVP		
		E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{gap} (eV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{gap} (eV)
C1	462	-4.93	-2.24	2.69	-6.00	-1.91	4.09
C2	460	-4.41	-1.71	2.70	-5.87	-2.02	3.85
C3	420	-5.25	-2.29	2.96	-6.33	-2.37	3.96
C4	404	-4.22	-1.15	3.07	-5.91	-1.69	4.22
C5	400	-5.35	-2.25	3.10	-5.87	-1.48	4.39
C6	399	-5.34	-2.23	3.11	-6.18	-1.86	4.32
C7	534	-5.10	-2.77	2.33	-6.12	-2.57	3.55
C8	543	-4.91	-2.63	2.28	-5.90	-2.53	3.37
C9	553	-5.15	-2.90	2.25	-5.10	-2.54	2.56
C10	514	-5.30	-2.89	2.41	-6.65	-3.03	3.63
C11	490	-5.06	-2.52	2.54	-6.23	-2.58	3.68
C12	530	-5.09	-2.75	2.34	-6.21	-2.50	3.71

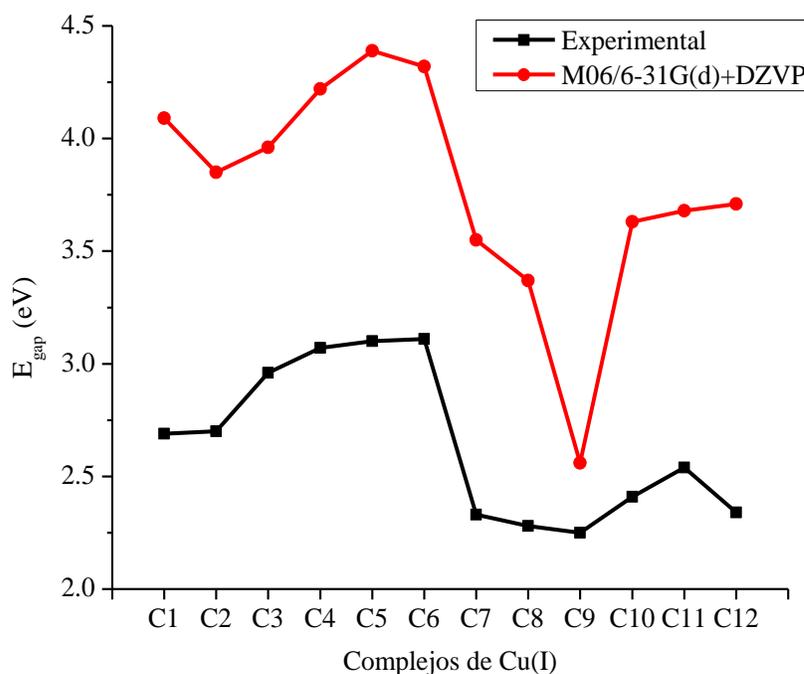


Figura 145. Comparación de E_{gap} teóricas y experimentales.

4.11 aplicación de los complejos

4.11.1 Aplicación de los complejos C7, C8 y C9 en DSSC

Una vez armada por completo las celdas se procedió el análisis de las celdas para los complejos **C7**, **C8** y **C9** con una sensibilización de 12 horas, además se realizó el estudio de una celda sin la adición del colorante mostrados en la **Tabla 70** lo cual hace referencia a una resistencia a la conducción de la corriente, lo que disminuye la conducción eléctrica en el TiO_2 debido a no presentar grupos de anclaje en los compuestos.

Tabla 70. Datos de caracterización I – V para **C7**, **C8** y **C9**. Tiempo de adsorción 12 h. V_{oc} = potencial de circuito abierto, J_{sc} = corriente de cortocircuito, **FF** = factor de llenado, η = eficiencia de conversión de potencia.

Colorante	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
Complejo C7	0.270	500	53.8	0.0731
Complejo C8	0.290	514	53.1	0.097
Complejo C9	0.285	518	57.3	0.0846
Blanco de TiO_2	0.305	559	62.5	0.106

Una vez completado el análisis de los complejos, se realizó un estudio de las celdas con una sensibilización de 12 h con **N719** y posteriormente, una segunda sensibilización por 12 h con los complejos **C7**, **C8** y **C9**, adicionalmente se fabricó una celda únicamente con **N719** para la relación de las eficiencias. En el análisis de los datos obtenidos para los complejos **C7**, **C8** y **C9** en **DSSC** se muestran en la **Figura 146** y la **Tabla 71**. En el estudio de las **DSSC** se aprecia un incremento en la eficiencia para para el complejo **C7+N719** en comparación a solo **N719**, mientras que para el complejo **C8+N719** se observa la disminución de 44.60%, y por último para el complejo **C9+N719** se observa un incremento de 5.60%.

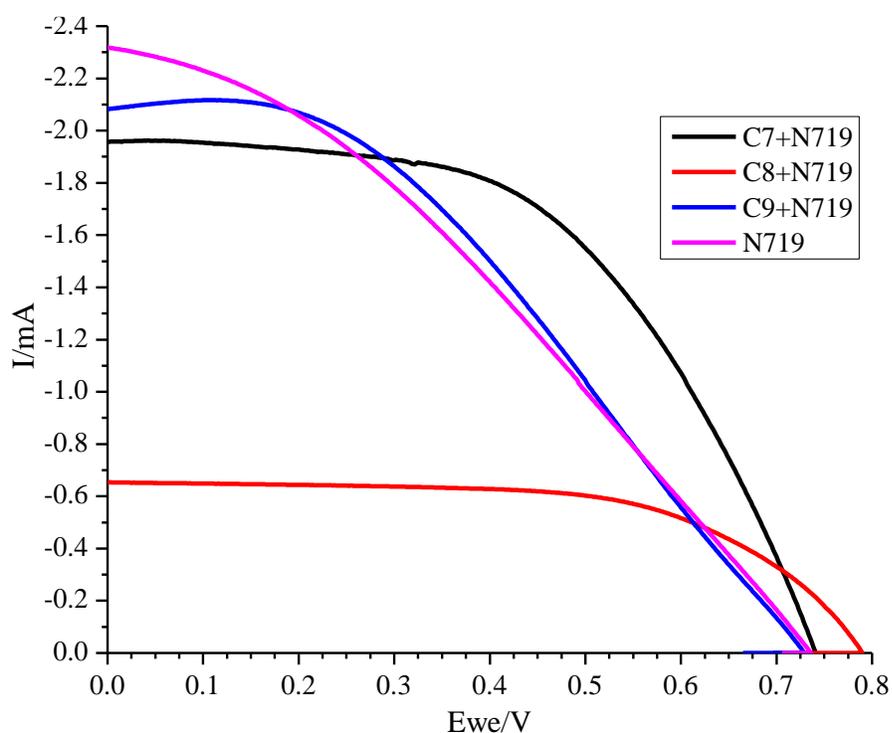


Figura 146. Corriente y voltaje producido por las **DSSC** bajo iluminación de los complejos **C7**, **C8** y **C9** co-sensibilizadas con **N719**.

Tabla 71. Datos de caracterización **I – V** par **C7**, **C8** y **C9**. Tiempo de adsorción 12 h. V_{oc} = potencial de circuito abierto, J_{sc} = corriente de cortocircuito, **FF** = factor de llenado, η = eficiencia de conversión de potencia.

Colorantes	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)	η (normalizada)
N719 + Complejo C7	9.785	738	53.9	3.89	136.5
N719 + Complejo C8	3.27	784	61.5	1.58	55.4
N719 + Complejo C9	10.41	724	40	3.01	105.6
N719	11.595	735	33.4	2.85	100

4.11.2 Aplicación de los complejos C10, C11 y C12 en DSSC

Se evaluó la aplicación de complejos **C10**, **C11** y **C12** como sensibilizador en **DSSC**, los cuales se sensibilizaron por 6 h. Se evaluaron las celdas con los respectivos complejos y a su vez se analizó una celda blanco de TiO_2 , mostrando los resultados en la **Tabla 72**. Al ser analizados los datos de **C10**, **C11** y **C12** obtenidos, se logra apreciar una corriente de corto circuito menor a la celda blanco lo que indica una disminución en eficiencia, por lo que los complejos no muestran características para ser utilizados como sensibilizador.

Tabla 72. Datos de caracterización **I-V** para **C10**, **C11** y **C12**. Tiempo de adsorción 6 h. V_{oc} = potencial de circuito abierto, J_{sc} = corriente de cortocircuito, **FF** = factor de llenado, η = eficiencia de conversión de potencia.

Compuesto	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
Complejo C10	0.175	0.543	55.2	0.0552
Complejo C11	0.215	0.553	63.5	0.0749
Complejo C12	0.265	0.556	66.6	0.0989
Blanco de TiO_2	0.300	0.559	62.5	0.106

Por otra parte, los complejos fueron analizados en co-sensibilización con **N719**. La co-sensibilización se realizó primero con **N719** por 6 h y otras 6 h con los complejos **C7**, **C8** y **C9**, además se co-sensibilizó una celda únicamente con **N719** para su uso como referencia. Posteriormente se evaluaron las celdas mostrando sus datos en la **Figura 147** y la **Tabla 73**. En el análisis de la celda del complejo **C12** mostró un incremento en la corriente de corto circuito comparado con **N719** con un incremento en la eficiencia del 20.90%. Sin embargo, para el complejo **C10** y **C11** se observa una disminución en la eficiencia del 7.23 y 5.56% respectivamente. Con el estudio anterior y las estructuras de los complejos, se diferencia principalmente en que el complejo **C12** presenta la formación de un quelato con la fosfinas lo que mejora sus propiedades fotofísicas [59,138], mientras que el complejo **C10** y **C11** no cuenta con este.

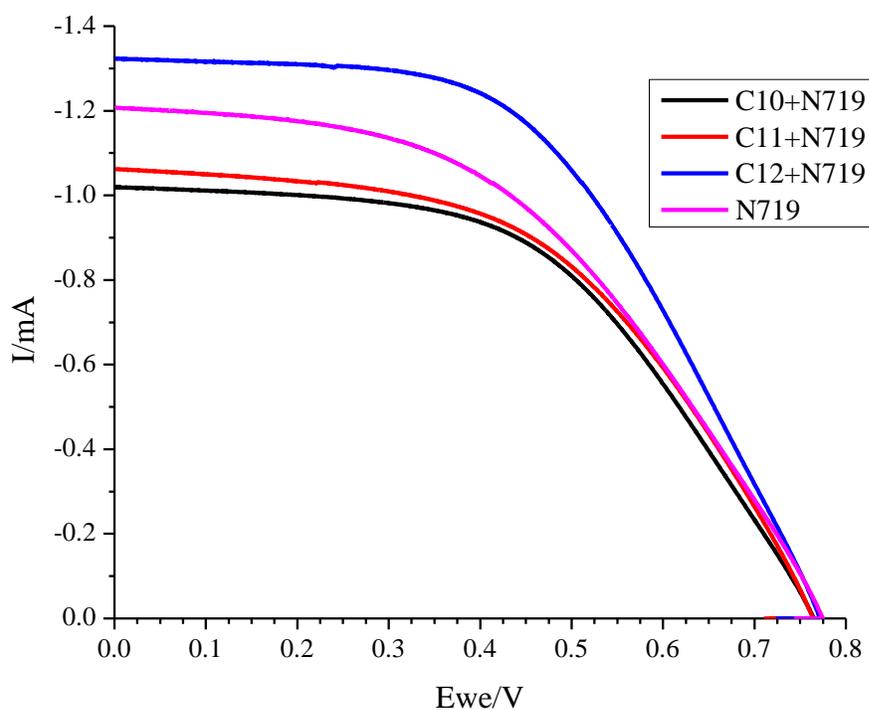


Figura 147. Corriente y voltaje producido por las **DSSC** bajo iluminación de los complejos **C10**, **C11** y **C12** co-sensibilizadas con **N719**.

Tabla 73. Datos de caracterización **I – V** para **C10**, **C11** y **C12**. Tiempo de adsorción 6 h. **V_{oc}** = potencial de circuito abierto, **J_{sc}** = corriente de cortocircuito, **FF** = factor de llenado, **η** = eficiencia de conversión de potencia.

Colorantes	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF (%)	η (%)	η (normalizada)
N719 + Complejo C10	5.095	0.757	52.7	2.03	92.27
N719 + Complejo C11	5.310	0.756	51.8	2.08	94.54
N719 + Complejo C12	6.615	0.765	52.6	2.66	120.9
N719	6.030	0.770	47.3	2.2	100

4.11.3 Aplicación de los complejos C5 y C6 en tintes luminiscentes de seguridad

Con el análisis de las propiedades fotofísicas de los complejos, los complejos C4, C5 y C6 resultaron con la mejor emisión de las series de complejos mostradas en este trabajo. Por lo anterior los complejos C5 y C6 fueron expuestos a luz ultravioleta a 354 nm donde se logró observar un cambio de coloración de amarillo a verde con propiedades fluorescentes a dicha longitud de onda (Figura 148).

Tras dichos estudios se realizó pruebas preliminares de tintes luminiscentes de seguridad para los complejos C5 y C6 en una solución de 1×10^{-3} M en una mezcla de etanol (70%)/glicerina (30%), para su posterior prueba en sellos luminiscentes en papel filtro. Tras la aplicación de los sellos estos fueron imperceptibles a luz visible en el papel. Finalmente, al ser irradiado con luz ultravioleta a 354 nm se logró apreciar el sello con coloración verde (Figura 148).

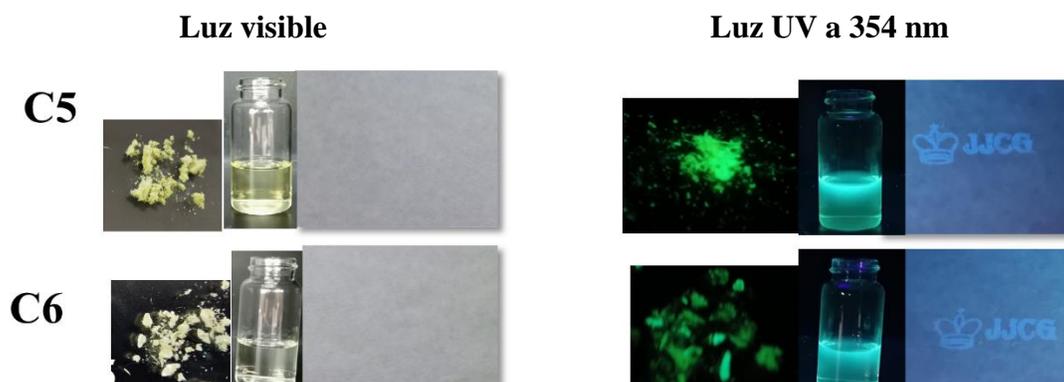


Figura 148. Complejos expuestos a luz visible y ultravioleta a 354 nm en solución y sólido de los complejos C4 y C5. Pruebas preliminares de los complejos C5 y C6 en tintes luminiscentes de seguridad a luz visible y a luz ultravioleta a 354 nm en papel filtro.

5 CONCLUSIONES

Se han sintetizado y caracterizado por IR, RMN ^1H , RMN ^{31}P y DRX de monocristal doce nuevos complejos heterolépticos de Cu(I) en condiciones al ambiente, a partir de las sales de $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ y CuI , donde: tres fueron con el ligando *cis*-(\pm)-2,4,5-tri(2-piridil)imidazolina (**L1**) y las fosfinas **Xantphos**, **N-Xantphos** y **DPPM** (**C1**, **C2** y **C3**), tres con el ligando 2,4,5-tri(2-piridil)imidazol (**L2**) y las fosfinas **PPh₃** y **POP** (**C4**, **C5** y **C6**), seis con el ligando 5,6-difenil-3-(piridin-2-il)-1,2,4-triazina (**L3**) y las fosfinas **Xantphos**, **N-Xantphos**, **DPPP**, **DPPM**, **PPh₃** y **POP** (**C7**, **C8**, **C9**, **C10**, **C11** y **C12**). De los cuales nueve de los complejos resultaron de carácter mononuclear del tipo $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PP}/\text{I})]^+$ (**C1**, **C2**, **C4**, **C6**, **C7**, **C8**, **C9**, **C11** y **C12**) y tres de carácter dinuclear (**C3**, **C5** y **C10**).

La evaluación de los cálculos teóricos por la DFT y TD-DFT empleando el software Gaussian09 demostró que el nivel de caculo M06/6-31G(d)+DZVP es el adecuado para determinar los orbitales de frontera HOMO-LUMO, transiciones electrónicas, naturaleza de transiciones electrónicas, frecuencias de vibración y espectros de absorción de los 12 complejos sintetizados, debido a la alta correlaciones de los datos obtenidos teóricos-experimentales.

De acuerdo con el análisis de DRX de monocristal, la geometría de los 9 complejos mononucleares de Cu(I) es del tipo trigonal piramidal distorsionada, por otra parte, complejos **C5** y **C10** que resultaron ser dinucleares, ambos centros metálicos presentan una geometría trigonal piramidal distorsionada. Mientras que para el complejo **C3**, que también resulto ser dinuclear, los centros metálicos de Cu(I) muestran diferentes geometrías distorsionadas que son: el trigonal piramidal y la disfenoidal.

En el estudio RMN ^1H y RMN ^{31}P confirmó que la estructura molecular de complejos en solución es similar a la observada en el estado sólido, lo cual es de importancia para los análisis en solución de UV-Vis y su aplicación en DSSC.

Tras el análisis de absorción de los complejos, se determinó la presencia de transferencia de carga metal-ligando (TCML), se favorece debido a la rigidez molecular y la distorsión de las

geometrías de los centros metálicos de Cu(I) en los complejos, ocasionada por el impedimento estérico de los ligandos piridínicos y las difosfinas. En este estudio, también se observó que los compuestos que poseen un ángulo menor P-Cu-P obtienen mayor desplazamiento hacia el visible en la TCML.

Los complejos **C4**, **C5** y **C6** poseen mayor intensidad de emisión de fluorescencia, comparado con los complejos restantes, lo cual es atribuido al grupo imidazol del ligando **L2**, dado que es mejor grupo fluoróforo.

Mediante el análisis termogravimétrico de los complejos **C1-C10** y **C12**, se observó que los complejos son estables hasta los 200 °C, lo cual es de importancia en la duración de los dispositivos emisores de luz y de las DSSC.

Mediante el análisis electroquímico por voltamperometría cíclica, fue posible determinar que los potenciales de óxido-reducción de los complejos metálicos, donde se pudo determinar que la reducción es atribuida a los ligandos piridínicos, y los potenciales de oxidación por el átomo de Cu(I) y las fosfinas.

De acuerdo con los estudios realizados sistemáticamente como cosensibilizadores los complejos **C7**, **C8**, **C9**, **C10**, **C11** y **C12** en celdas solares tipo Grätzel con N719, se observó un incremento en la eficiencia en de la DSSC de 5, 20 y 36% en las celdas con los complejos **C12**, **C9** y **C7**, respectivamente. Lo que podría favorecer el costo-beneficio de las DSSC.

Debido a las buenas propiedades luminiscentes de los complejos **C5** y **C6** se realizaron pruebas preliminares de tintas luminiscentes de seguridad, los cuales dieron buenos resultados en sellos que se pueden apreciar cuando se exponen a una luz ultravioleta de 354 nm.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] R. Chang and K. Goldsby. “*Química*.” 1172, 2013.
- [2] D. R. Askeland and W. J. Wright. “Ciencia e ingeniería de materiales.” *Mater. Des.* 12(1) 1000, 2010.
- [3] N. K. M. A. Alrikabi. “Renewable Energy Types.” *J. Clean Energy Technol.* 2(1) 61–64, 2014.
- [4] N. S. Murray, S. Keller, E. C. Constable, C. E. Housecroft, M. Neuburger, and A. Prescimone. “[Cu(N^N)(P^P)]⁺ complexes with 2,2':6',2"-terpyridine ligands as the N^N domain.” *Dalt. Trans.* 44(16) 7626–7633, 2015.
- [5] C. E. Housecroft and E. C. Constable. “The emergence of copper(I)-based dye sensitized solar cells.” *Chem. Soc. Rev.* 44(23) 8386–8398, 2015.
- [6] T. V Arjunan and T. S. Senthil. “Review: Dye sensitised solar cells.” *Mater. Technol.* 28(1–2) 9–14, 2013.
- [7] N. Robertson. “Cu(I) versus Ru(II): Dye-Sensitized Solar Cells and Beyond.” *ChemSusChem.* 1(12) 977–979, 2008.
- [8] Y. Liu, S. C. Yiu, C. L. Ho, and W. Y. Wong. “Recent advances in copper complexes for electrical/light energy conversion.” *Coord. Chem. Rev.* 375 514–557, 2018.
- [9] J. Ribas. “*Química de coordinación*.” 1 ed. OMEGA. Barcelona. 653, 2000.
- [10] S. Balboa-Benavente. “Química de coordinación de iones metálicos en estado de oxidación II, derivados de [Alfa]-hidroxicarboxilatos.” 35–38, 2007.
- [11] R. G. F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, M. Bochmann. “*Advanced Inorganic Chemistry*.” 6 ed. Wiley. New York. 978, 1999.
- [12] L. X. Chen *et al.* “MLCT State Structure and Dynamics of a Copper(I) Diimine Complex Characterized by Pump–Probe X-ray and Laser Spectroscopies and DFT Calculations.” *J. Am. Chem. Soc.* 125(23) 7022–7034, 2003.
- [13] D. V. Scaltrito, D. W. Thompson, J. A. O’Callaghan, and G. J. Meyer. “MLCT excited states of cuprous bis-phenanthroline coordination compounds.” *Coord. Chem. Rev.* 208(1) 243–266, 2000.
- [14] C. Müller *et al.* “Role of MLCT States in the Franck–Condon Region of Neutral, Heteroleptic Cu(I)–4 H -imidazolate Complexes: A Spectroscopic and Theoretical Study.” *J. Phys. Chem. A.* 124(33) 6607–6616, 2020.
- [15] A. El-Shafei, M. Hussain, A. Atiq, A. Islam, and L. Han. “A novel carbazole-based dye outperformed the benchmark dye N719 for high efficiency dye-sensitized solar cells (DSSCs).” *J. Mater. Chem.* 22(45) 24048–24056, 2012.
- [16] Q. Benito *et al.* “Geometry flexibility of copper iodide clusters: Variability in luminescence thermochromism.” *Inorg. Chem.* 54(9) 4483–4494, 2015.
- [17] M. D. Weber *et al.* “Origin of a counterintuitive yellow light-emitting electrochemical cell based on a blue-emitting heteroleptic copper(i) complex.” *Dalt. Trans.* 45(21) 8984–8993, 2016.
- [18] M. Viciano-Chumillas, J. M. Carbonell-Vilar, D. Armentano, and J. Cano. “Influence of Xantphos Derivative Ligands on the Coordination in Their Copper(I) and Silver(I) Complexes.” *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019(25) 2982–2989, 2019.
- [19] W. SANG-AROON and V. AMORNKITBAMRUNG. “Electronic and Photoelectrochemical Properties of Designed Cu(I) Complexes Anchoring with

- Efficient Donor and Acceptor Units as Sensitizer in DSSC Application.” *Walailak J. Sci. Technol.* 15(6) 455–470, 2017.
- [20] L. Zhang and J. M. Cole. “Anchoring groups for dye-sensitized solar cells.” *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7(6) 3427–3455, 2015.
- [21] M. Yang, X. L. Chen, and C. Z. Lu. “Efficiently luminescent copper(i) iodide complexes with crystallization-induced emission enhancement (CIEE).” *Dalt. Trans.* 48(29) 10790–10794, 2019.
- [22] A. Báez-Castro *et al.* “Heteroleptic Cu(I) complexes containing polypyridyl ligands and triphenylphosphine: Synthesis, structure, photophysical properties, DFT studies and applications in co-sensitized solar cells.” *Inorganica Chim. Acta.* 466 486–496, 2017.
- [23] M. Sandroni *et al.* “Heteroleptic copper(i)-polypyridine complexes as efficient sensitizers for dye sensitized solar cells.” *J. Mater. Chem. A.* 2(26) 9944–9947, 2014.
- [24] T. First *et al.* “*Theory and Applications of Computational Chemistry.*” 195–249, 2005.
- [25] Frank Jensen. “*Introduction to Computational Chemistry.*” 2da ed. 2007.
- [26] N. Godbout, D. R. Salahub, J. Andzelm, and E. Wimmer. “Optimization of Gaussian-type basis sets for local spin density functional calculations. Part I. Boron through neon, optimization technique and validation.” *Can. J. Chem.* 70(2) 560–571, 1992.
- [27] C. Sosa, J. Andzelm, B. C. Elkin, E. Wimmer, K. D. Dobbs, and D. A. Dixon. “A local density functional study of the structure and vibrational frequencies of molecular transition-metal compounds.” *J. Phys. Chem.* 96(16) 6630–6636, 1992.
- [28] V. A. Rassolov, M. A. Ratner, J. A. Pople, P. C. Redfern, and L. A. Curtiss. “6-31G* basis set for third-row atoms.” *J. Comput. Chem.* 22(9) 976–984, 2001.
- [29] Y. Zhao and D. G. Truhlar. “The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other function.” *Theor. Chem. Acc.* 120(1–3) 215–241, 2008.
- [30] R. Garduño-Juárez. “Curso de Introducción a la Química Computacional.” UNAM. 18, 2011.
- [31] M. A. Spackman and D. Jayatilaka. “Hirshfeld surface analysis.” *CrystEngComm.* 11(1) 19–32, 2009.
- [32] X. Lu, C. M. L. Wu, S. Wei, and W. Guo. “DFT/TD-DFT investigation of electronic structures and spectra properties of Cu-based dye sensitizers.” *J. Phys. Chem. A.* 114(2) 1178–1184, 2010.
- [33] F. J. Malzner, M. Willgert, E. C. Constable, and C. E. Housecroft. “The way to panchromatic copper(i)-based dye-sensitized solar cells: Co-sensitization with the organic dye SQ2.” *J. Mater. Chem. A.* 5(26) 13717–13729, 2017.
- [34] A. Báez-Castro *et al.* “Heteroleptic Cu(I) complexes containing polypyridyl ligands and triphenylphosphine: Synthesis, structure, photophysical properties, DFT studies and applications in co-sensitized solar cells.” *Inorganica Chim. Acta.* 466 486–496, 2017.
- [35] J. Li *et al.* “Efficient dye-sensitized solar cells with [copper(6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridine)₂]²⁺/1+redox shuttle.” *RSC Adv.* 7(8) 4611–4615, 2017.
- [36] S. Keller *et al.* “Luminescent copper(i) complexes with bisphosphane and halogen-substituted 2,2'-bipyridine ligands.” *Dalt. Trans.* 47(40) 14263–14276, 2018.

- [37] M. Alkan-Zambada *et al.* “[Cu(P[^]P)(N[^]N)][PF₆] compounds with bis(phosphane) and 6-alkoxy, 6-alkylthio, 6-phenyloxy and 6-phenylthio-substituted 2,2'-bipyridine ligands for light-emitting electrochemical cells.” *J. Mater. Chem. C.* 6(31) 8460–8471, 2018.
- [38] S. Keller *et al.* “CF₃Substitution of [Cu(P[^]P)(bpy)][PF₆] Complexes: Effects on Photophysical Properties and Light-Emitting Electrochemical Cell Performance.” *Chempluschem.* 83(4) 143, 2018.
- [39] M.-A. Schmid, M. Rentschler, W. Frey, S. Tschierlei, and M. Karnahl. “Imidazo-Phenanthroline Ligands as a Convenient Modular Platform for the Preparation of Heteroleptic Cu(I) Photosensitizers.” *Inorganics.* 6(4) 134, 2018.
- [40] L. Zhang and Q. Zuo. “A series of blue-green-yellow-red emitting Cu (I) complexes : Molecular structure and photophysical performance.” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 223 117280, 2019.
- [41] M. Gernert *et al.* “Cyclic (Amino)(aryl)carbenes Enter the Field of Chromophore Ligands: Expanded π System Leads to Unusually Deep Red Emitting CuI Compounds.” *J. Am. Chem. Soc.* 142(19) 8897–8909, 2020.
- [42] K. Kannankutty *et al.* “Tert-Butylpyridine Coordination with [Cu(dmp)₂]^{2+/+} Redox Couple and Its Connection to the Stability of the Dye-Sensitized Solar Cell.” *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 12(5) 5812–5819, 2020.
- [43] T.-H. Huang *et al.* “Structural characterization, electronic and luminescent properties of copper(I) complexes with different temperatures and their application to light-emitting diodes.” *J. Lumin.* 227(July) 117530, 2020.
- [44] L. Pathaw, D. Maheshwaran, T. Nagendraraj, T. Khamrang, M. Velusamy, and R. Mayilmurugan. “Tetrahedral copper(I) complexes of novel N,N-bidentate ligands and photophysical properties.” *Inorganica Chim. Acta.* 514 119999, 2021.
- [45] T. Inomata *et al.* “Synthesis and physico-chemical properties of homoleptic copper(I) complexes with asymmetric ligands as a dssc dye.” *Molecules.* 26(22) 1–12, 2021.
- [46] J. M. Busch *et al.* “Various Structural Design Modifications: Para-Substituted Diphenylphosphinopyridine Bridged Cu(I) Complexes in Organic Light-Emitting Diodes.” *Inorg. Chem.* 60(4) 2315–2332, 2021.
- [47] N. Arnosti, M. Meyer, A. Prescimone, E. Constable, and C. Housecroft. “Heteroleptic [Cu(P[^]P)(N[^]N)][PF₆] Complexes: Effects of Isomer Switching from 2,2'-biquinoline to 1,1'-biisoquinoline.” *Crystals.* 11(2) 185, 2021.
- [48] D. R. Askeland. “Ciencia e ingeniería de los materiales.” 6–12, 2004.
- [49] G. Salas-banuet and B. R. Cockrell. “LA QUÍMICA Y LA CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS MATERIALES.” Edición es 1–28, 2012.
- [50] J. E. B. Neil D. Jespersen. “*Chemistry The Molecular Nature of Matter.*” 6a ed. 2–1088, 2012.
- [51] R. C. Chirnside. “*Inorganic chemistry.*” 69(817)166, 1944.
- [52] A. G. S. Housecroft, Catherine E. “*Inorganic Chemistry.*” , 2012, 4 ed., 1159, .
- [53] F. A. Cotton. “*Advanced inorganic chemistry.*” 4 ed. John Wiley & Sons, 1980.
- [54] A. Listorti *et al.* “Zn(ii) versus Ru(ii) phthalocyanine-sensitised solar cells. A comparison between singlet and triplet electron injectors.” *Energy Environ. Sci.* 3(10) 1573–1579, 2010.
- [55] R. Ilmi, I. Juma Al-busaidi, A. Haque, and M. S. Khan. “Recent progress in

- coordination chemistry, photo-physical properties, and applications of pyridine-based Cu(I) complexes.” *J. Coord. Chem.* 71(19) 3045–3076, 2018.
- [56] S. Keller *et al.* “CF₃ Substitution of [Cu(P[^]P)(bpy)][PF₆] Complexes: Effects on Photophysical Properties and Light-Emitting Electrochemical Cell Performance.” *Chempluschem.* 83(4) 143–143, 2018.
- [57] L. Bergmann, C. Braun, M. Nieger, and S. Bräse. “The coordination- and photochemistry of copper(i) complexes: variation of N[^]N ligands from imidazole to tetrazole.” *Dalt. Trans.* 47(2) 608–621, 2018.
- [58] R. Czerwieńec, K. Kowalski, and H. Yersin. “Highly efficient thermally activated fluorescence of a new rigid Cu(i) complex [Cu(dmp)(phanephos)]+.” *Dalt. Trans.* 42(27) 9826, 2013.
- [59] M. Alkan-Zambada *et al.* “[Cu(P[^]P)(N[^]N)][PF₆] compounds with bis(phosphane) and 6-alkoxy, 6-alkylthio, 6-phenyloxy and 6-phenylthio-substituted 2,2'-bipyridine ligands for light-emitting electrochemical cells.” *J. Mater. Chem. C.* 6(31) 8460–8471, 2018.
- [60] M. Alkan-Zambada *et al.* “[Cu(P[^]P)(N[^]N)][PF₆] compounds with bis(phosphane) and 6-alkoxy, 6-alkylthio, 6-phenyloxy and 6-phenylthio-substituted 2,2'-bipyridine ligands for light-emitting electrochemical cells.” *J. Mater. Chem. C.* 6(31) 8460–8471, 2018.
- [61] T. V Arjunan and T. S. Senthil. “Review: Dye sensitised solar cells.” *Mater. Technol.* 28(1–2) 9–14, 2013.
- [62] M. Grätzel. “Dye-sensitized solar cells.” *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 4(2) 145–153, 2003.
- [63] J. Gong, J. Liang, and K. Sumathy. “Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials.” *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16(8) 5848–5860, 2012.
- [64] B. O'Regan and M. Grätzel. “A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films.” *Nature.* 353(6346) 737–740, 1991.
- [65] Y. Ooyama *et al.* “Dye-Sensitized Solar Cells Based on Donor- π -Acceptor Fluorescent Dyes with a Pyridine Ring as an Electron-Withdrawing-Injecting Anchoring Group.” *Chem. - A Eur. J.* 17(52) 14837–14843, 2011.
- [66] Y. Ooyama *et al.* “Dye-sensitized solar cells based on donor-acceptor π -conjugated fluorescent dyes with a pyridine ring as an electron-withdrawing anchoring group.” *Angew. Chemie - Int. Ed.* 50(32) 7429–7433, 2011.
- [67] S. O. Fürer *et al.* “Understanding why replacing I₃⁻/I⁻ by cobalt(II)/(III) electrolytes in bis(diimine)copper(I)-based dye-sensitized solar cells improves performance.” *J. Mater. Chem. A.* 4(33) 12995–13004, 2016.
- [68] G. Guerrero, J. G. Alauzun, M. Granier, D. Laurencin, and P. H. Mutin. “Phosphonate coupling molecules for the control of surface/interface properties and the synthesis of nanomaterials.” *Dalt. Trans.* 42(35) 12569–12585, 2013.
- [69] J. M. Cole, G. Pepe, O. K. Al Bahri, and C. B. Cooper. “Cosensitization in Dye-Sensitized Solar Cells.” *Chem. Rev.* 119(12) 7279–7327, 2019.
- [70] A. Ehret, L. Stuhl, and M. T. Spitler. “Spectral sensitization of TiO₂ nanocrystalline electrodes with aggregated cyanine dyes.” *J. Phys. Chem. B.* 105(41) 9960–9965, 2001.

- [71] P. D. A., J. G. E., and P. N. "Application of Screen Printing in the Fabrication of Organic Light-Emitting Devices." *Adv. Mater.* 12(17) 1249–1252, 2000.
- [72] I. Moreno and C.-C. Sun. "Modeling the radiation pattern of LEDs." *Opt. Express.* 16(3) 1808, 2008.
- [73] R. D. Costa, E. Ortí, H. J. Bolink, F. Monti, G. Accorsi, and N. Armaroli. "Luminescent ionic transition-metal complexes for light-emitting electrochemical cells." *Angew. Chemie - Int. Ed.* 51(33) 8178–8211, 2012.
- [74] F. Brunner *et al.* "Phosphane tuning in heteroleptic [Cu(N[^]N)(P[^]P)]⁺ complexes for light-emitting electrochemical cells." *Dalt. Trans.* 48(2) 446–460, 2019.
- [75] L. R. F. Allen J. Bard. "*Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications.*" 2 ed. 2(5)Wiley. New York. 1–833, 2000.
- [76] J. Heinze. "Cyclic Voltammetry—'Electrochemical Spectroscopy'. New Analytical Methods (25)." *Angew. Chemie Int. Ed. English.* 23(11) 831–847, 1984.
- [77] R. S. Nicholson and I. Shain. "Theory of Stationary Electrode Polarography: Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems." *Anal. Chem.* 36(4) 706–723, 1964.
- [78] E. G. Lewars. "*Computational Chemistry.*" 2nd Ed. Springer Netherlands. Dordrecht. 173–206, 2011.
- [79] D. C. Young. "*Computational chemistry, A commentary A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems.*" 11–408, 2001.
- [80] M.-H. Whangbo. "*Theory and Applications of Computational Chemistry.*" 765–784, 2005.
- [81] P. Hohenberg and W. Kohn. "Inhomogeneous Electron Gas." *Phys. Rev.* 136(3B) B864–B871, 1964.
- [82] M. Levy. "Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem." *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 76(12) 6062–6065, 1979.
- [83] G. Vignale and M. Rasolt. "Density-functional theory in strong magnetic fields." *Phys. Rev. Lett.* 59(20) 2360–2363, 1987.
- [84] C. C. M. Rindt and S. V. Gaastra-Nedea. "*Modeling thermochemical reactions in thermal energy storage systems.*" Woodhead Publishing Limited. 375–415, 2015.
- [85] R. G. Parr and W. Yang. "Density Functional Approach to the Frontier-Electron Theory of Chemical Reactivity." *J. Am. Chem. Soc.* 106(14) 4049–4050, 1984.
- [86] R. Improta, V. Barone, G. Scalmani, and M. J. Frisch. "A state-specific polarizable continuum model time dependent density functional theory method for excited state calculations in solution." *J. Chem. Phys.* 125(5) 054103, 2006.
- [87] R. E. Stratmann, G. E. Scuseria, and M. J. Frisch. "An efficient implementation of time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large molecules." *J. Chem. Phys.* 109(19) 8218–8224, 1998.
- [88] J. P. Perdew. "Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy." *AIP Conf. Proc.* 577(2001) 1–20, 2001.
- [89] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis." *Can. J. Phys.* 58(8) 1200–1211, 1980.
- [90] L. Franklin, D. Bagayoko, H. Jin, and G. L. Zhao. "Predictions of the Electronic

- Structure and Related Properties of Cubic Calcium Hexaboride (CaB₆).” (February)2007.
- [91] A. D. Becke. “Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange.” *J. Chem. Phys.* 98(7) 5648–5652, 1993.
- [92] W. J. Hehre, R. Ditchfield, and J. A. Pople. “Self—Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian—Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules.” *J. Chem. Phys.* 56(5) 2257–2261, 1972.
- [93] R. F. Stewart. “Small Gaussian Expansions of Slater-Type Orbitals.” *J. Chem. Phys.* 52(1) 425–431, 1970.
- [94] C. F. MacRae *et al.* “Mercury 4.0: From visualization to analysis, design and prediction.” *J. Appl. Crystallogr.* 53 226–235, 2020.
- [95] E. Cancès, B. Mennucci, and J. Tomasi. “A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: Theoretical background and applications to Isotropic and anisotropic dielectrics.” *J. Chem. Phys.* 107(8) 3032–3041, 1997.
- [96] M. L. Larter, M. Phillips, F. Ortega, G. Aguirre, R. Somanathan, and P. J. Walsh. “Synthesis of racemic cis and trans 2,4,5-tripyridylimidazolines.” *Tetrahedron Lett.* 39(27) 4785–4788, 1998.
- [97] A. Báez-Castro *et al.* “Novel synthesis, structural analysis, photophysical properties and theoretical study of 2,4,5-tris(2-pyridyl)imidazole.” *J. Mol. Struct.* 1099 126–134, 2015.
- [98] K. Brandenburg. “Diamond Version 3, 1c Crystal Impact GbR, Bonn.” . 1997.
- [99] D. J. and M. A. S. M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, P. R. Spackman. “CrystalExplorer17.” . University of Western Australia, 2017. [Online]. Available: <https://hirshfeldsurface.net>
- [100] M. M. Francl *et al.* “Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements.” *J. Chem. Phys.* 77(7) 3654–3665, 1982.
- [101] K. Burke, J. Werschnik, and E. K. U. Gross. “Time-dependent density functional theory: Past, present, and future.” *J. Chem. Phys.* 123(6) 062206, 2005.
- [102] J. Baldenebro-López, J. Castorena-González, N. Flores-Holguín, J. Almaral-Sánchez, and D. Glossman-Mitnik. “Computational molecular nanoscience study of the properties of copper complexes for dye-sensitized solar cells.” *Int. J. Mol. Sci.* 13(12) 16005–16019, 2012.
- [103] M. Cossi and V. Barone. “Time-dependent density functional theory for molecules in liquid solutions.” *J. Chem. Phys.* 115(10) 4708–4717, 2001.
- [104] S. I. Gorelsky and A. B. P. Lever. “Electronic structure and spectra of ruthenium diimine complexes by density functional theory and INDO/S. Comparison of the two methods.” *J. Organomet. Chem.* 635(1–2) 187–196, 2001.
- [105] J. R. C. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb and et al G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson. “Gaussian 09, Revision D.01.” . Wallingford, CT, USA, 2009.
- [106] G. M. L. Donald L. Pavia. “*Introduction to spectroscopy.*” 4 ed. Bellingham, Washington. 1–745, 2009.
- [107] M. B. Erno Pretsch, Philippe Buhlmann. “*Structure determination of organic compounds.*” 4 ed. 1–431, 2009.
- [108] G. R. Fulmer *et al.* “NMR Chemical Shifts of Trace Impurities : Common Laboratory

- Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist.” (solution 3) 2176–2179, 2010.
- [109] L. Yang, D. R. Powell, and R. P. Houser. “Structural variation in copper(i) complexes with pyridylmethanamide ligands: structural analysis with a new four-coordinate geometry index, τ_4 .” *Dalt. Trans.* (9) 955–964, 2007.
- [110] J. Conesa-Egea *et al.* “Supramolecular Interactions Modulating Electrical Conductivity and Nanoprocessing of Copper-Iodine Double-Chain Coordination Polymers.” *Inorg. Chem.* 57(13) 7568–7577, 2018.
- [111] D. A. Safin, M. P. Mitoraj, K. Robeyns, Y. Filinchuk, and C. M. L. Vande Velde. “Luminescent mononuclear mixed ligand complexes of copper(i) with 5-phenyl-2,2'-bipyridine and triphenylphosphine.” *Dalt. Trans.* 44(38) 16824–16832, 2015.
- [112] M. Castro, J. Cruz, H. López-Sandoval, and N. Barba-Behrens. “On the CH \cdots Cu agostic interaction: Chiral copper(II) compounds with ephedrine and pseudoephedrine derivatives.” *Chem. Commun.* 974(30) 3779–3781, 2005.
- [113] A. Colombo *et al.* “Intriguing C-H \cdots Cu interactions in bis-(phenanthroline)Cu(i) redox mediators for dye-sensitized solar cells.” *Dalt. Trans.* 47(4) 1018–1022, 2018.
- [114] A. T. Çolak, O. Z. Yeilel, and O. Büyükgüngör. “A novel anagostic C-H \cdots Cu interaction and clustered water molecules in copper(II)-pyridine-2,5-dicarboxylate complex.” *J. Mol. Struct.* 991(1–3) 68–72, 2011.
- [115] M. Brookhart, M. L. H. Green, and G. Parkin. “Agostic interactions in transition metal compounds.” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 104(17) 6908–6914, 2007.
- [116] J. H. Kim, K. J. Moon, J. M. Kim, D. Lee, and S. H. Kim. “Effects of various light-intensity and temperature environments on the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells.” *Sol. Energy.* 113 251–257, 2015.
- [117] S. F. Lin, D. H. Nguyen, P. C. P. Chao, and H. R. Chen. “Prediction of OLED temperature distribution based on a neural network model.” *Microsyst. Technol.* 12022.
- [118] S. H. Crouch. “Análisis Instrumental Instrumental.” 2019.
- [119] C. Dragonetti *et al.* “Towards efficient sustainable full-copper dye-sensitized solar cells.” *Dalt. Trans.* 48(26) 9703–9711, 2019.
- [120] J. Warnan *et al.* “Ruthenium sensitizer functionalized by acetylacetone anchoring groups for dye-sensitized solar cells.” *J. Phys. Chem. C.* 117(17) 8652–8660, 2013.
- [121] M. H. Lim and S. J. Lippard. “Copper complexes for fluorescence-based NO detection in aqueous solution.” *J. Am. Chem. Soc.* 127(35) 12170–12171, 2005.
- [122] P. Papanikolaou, J. Mohanraj, A. Czapik, M. Gdaniec, G. Accorsi, and P. Akrivos. “Capturing the geometry of the emissive state of a Cu(i) red emitter through strong intramolecular stacking forces.” *Dalt. Trans.* 42(10) 3357–3365, 2013.
- [123] X. Chen and C. Lu. “Efficiently luminescent copper(I) iodide complexes with crystallization-induced emission enhancement (CIEE).” 10790–10794, 2019.
- [124] X. L. Xin, M. Chen, Y. B. Ai, F. L. Yang, X. L. Li, and F. Li. “Aggregation-induced emissive copper(I) complexes for living cell imaging.” *Inorg. Chem.* 53(6) 2922–2931, 2014.
- [125] V. Carboni, X. Su, H. Qian, I. Aprahamian, and A. Credi. “Blue-Light-Emitting Triazolopyridinium and Triazoloquinolinium Salts.” *ChemPhotoChem.* 1(5) 222–229, 2017.

- [126] L. H. C. Andrade *et al.* “A step forward toward smart white lighting: Combination of glass phosphor and light emitting diodes.” *Appl. Phys. Lett.* 95(8) 081104, 2009.
- [127] Y. Zhang, M. Heberle, M. Wächtler, M. Karnahl, and B. Dietzek. “Determination of side products in the photocatalytic generation of hydrogen with copper photosensitizers by resonance Raman spectroelectrochemistry.” *RSC Adv.* 6(107) 105801–105805, 2016.
- [128] Y. Zhang, M. Schulz, M. Wächtler, M. Karnahl, and B. Dietzek. “Heteroleptic diimine–diphosphine Cu(I) complexes as an alternative towards noble-metal based photosensitizers: Design strategies, photophysical properties and perspective applications.” *Coord. Chem. Rev.* 356 127–146, 2018.
- [129] S. Fischer *et al.* “Death and rebirth: Photocatalytic hydrogen production by a self-organizing copper-iron system.” *ACS Catal.* 4(6) 1845–1849, 2014.
- [130] M. Heberle *et al.* “Heteroleptic Copper Photosensitizers: Why an Extended π -System Does Not Automatically Lead to Enhanced Hydrogen Production.” *Chem. - A Eur. J.* 23(2) 312–319, 2017.
- [131] A. Shafiee, M. M. Salleh, and M. Yahaya. “Determination of HOMO and LUMO of [6,6]-phenyl C61-butyric acid 3-ethylthiophene ester and poly (3-octyl-thiophene-2, 5-diyl) through voltametry characterization.” *Sains Malaysiana.* 40(2) 173–176, 2011.
- [132] J. Pommerehne *et al.* “Efficient two layer leds on a polymer blend basis.” *Adv. Mater.* 7(6) 551–554, 1995.
- [133] A. Kumar, V. K. Vashistha, and R. Singh. “Voltammetric Determination of Molecular Modeling Parameters for Pentaazamacrocyclic Complexes of Mn(II) and Co(II).” *Anal. Bioanal. Electrochem.* 8(7) 848–861, 2016.
- [134] S. A. Al-Horaibi, M. T. Alghamdi, S. T. Gaikwad, and A. S. Rajbhoj. “Comparison and determine characteristics potentials of HOMO/LUMO and relationship between E_a and I_p for squaraine dyes (SQ1, SQ2) by using cyclic voltammetry and DFT/TD-DFT.” *Moroccan J. Chem.* 6(3) 404–413, 2018.
- [135] M. M. Ahmida and S. H. Eichhorn. “Measurements and Prediction of Electronic Properties of Discotic Liquid Crystalline Triphenylenes and Phthalocyanines.” *ECS Trans.* 25(26) 1–10, 2010.
- [136] I. S. El-Hallag. “Electrochemical oxidation of iodide at a glassy carbon electrode in methylene chloride at various temperatures.” *J. Chil. Chem. Soc.* 55(1) 67–73, 2010.
- [137] S. Mandal, S. Rao, and K. Ramanujam. “Understanding the photo-electrochemistry of metal-free di and tri substituted thiophene-based organic dyes in dye-sensitized solar cells using DFT/TD-DFT studies.” *Ionics (Kiel).* 23(12) 3545–3554, 2017.
- [138] C. Bizzarri *et al.* “Luminescent Neutral Cu(I) Complexes: Synthesis, Characterization and Application in Solution-Processed OLED.” *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 5(6) R83–R90, 2016.

7 ANEXOS

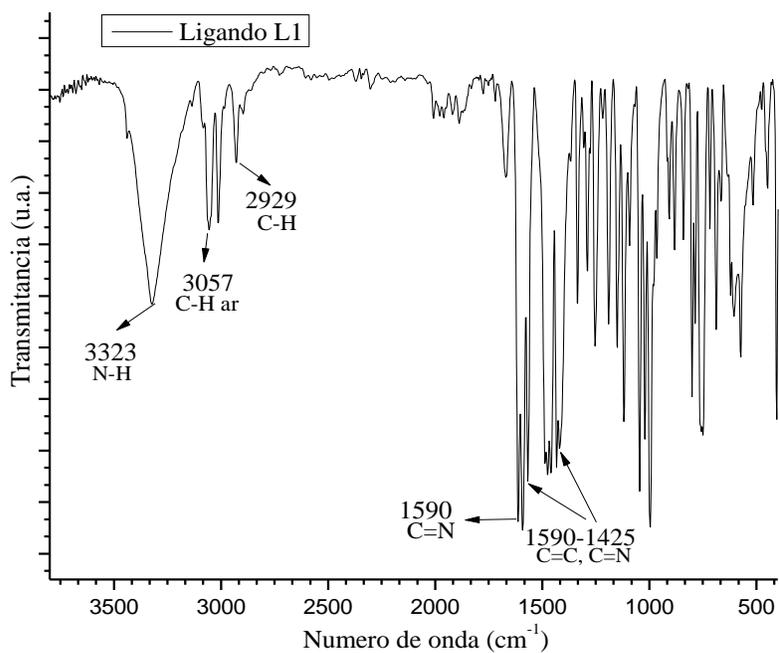


Figura A1. Espectro de IR de L1.

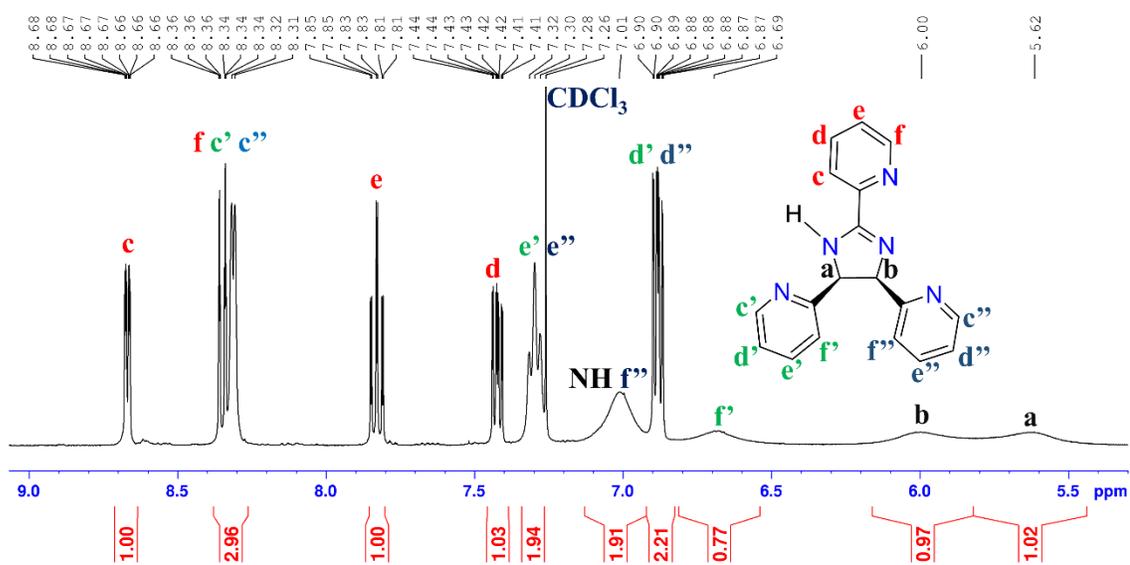


Figura A2. Espectro de RMN ¹H de L1.

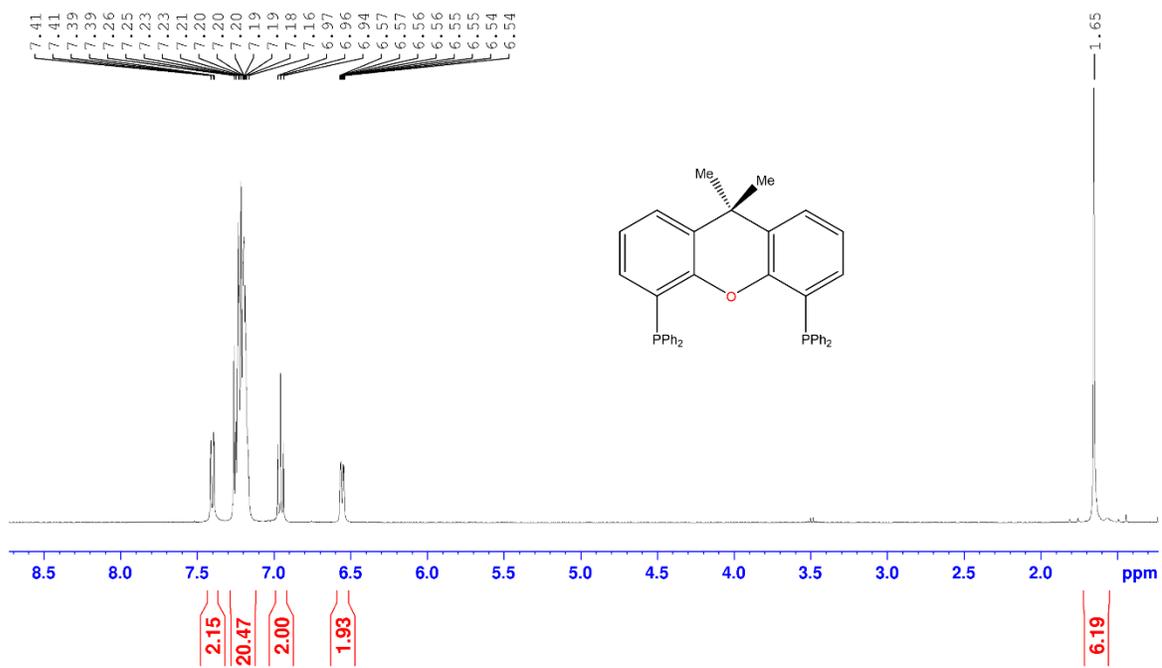


Figura A3. Espectro de RMN ¹H de XantPhos en CDCl₃.

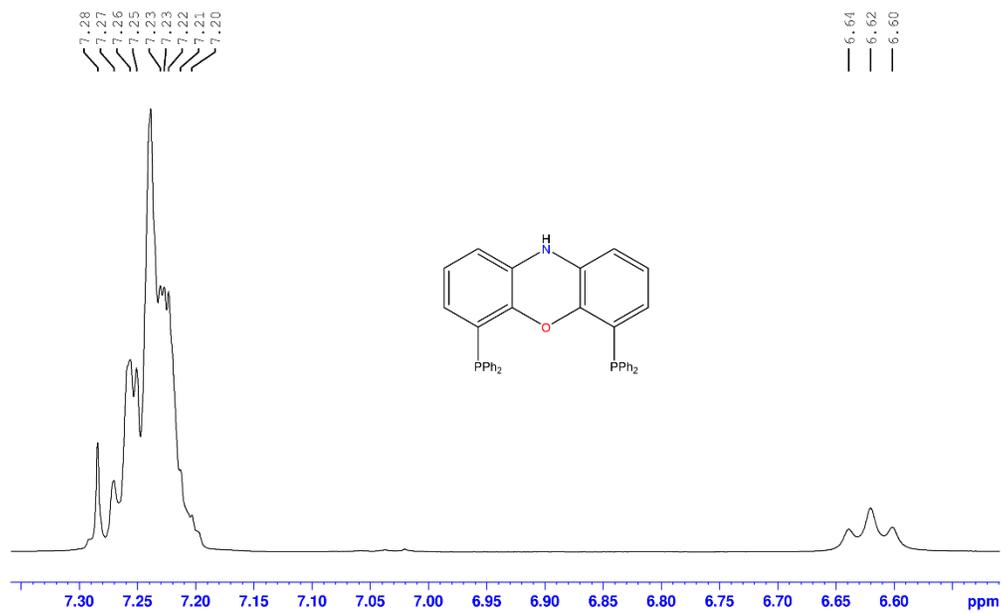


Figura A4. Espectro de RMN ¹H de N-XantPhos en CDCl₃.



Figura A5. Espectro de RMN ^1H de DPPM en CDCl_3 .

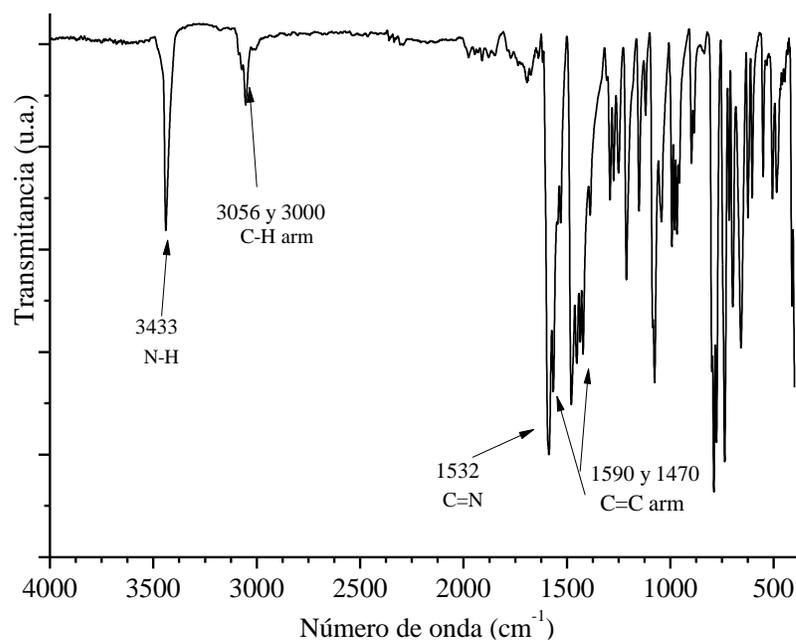


Figura A6. Espectro de IR de L2.

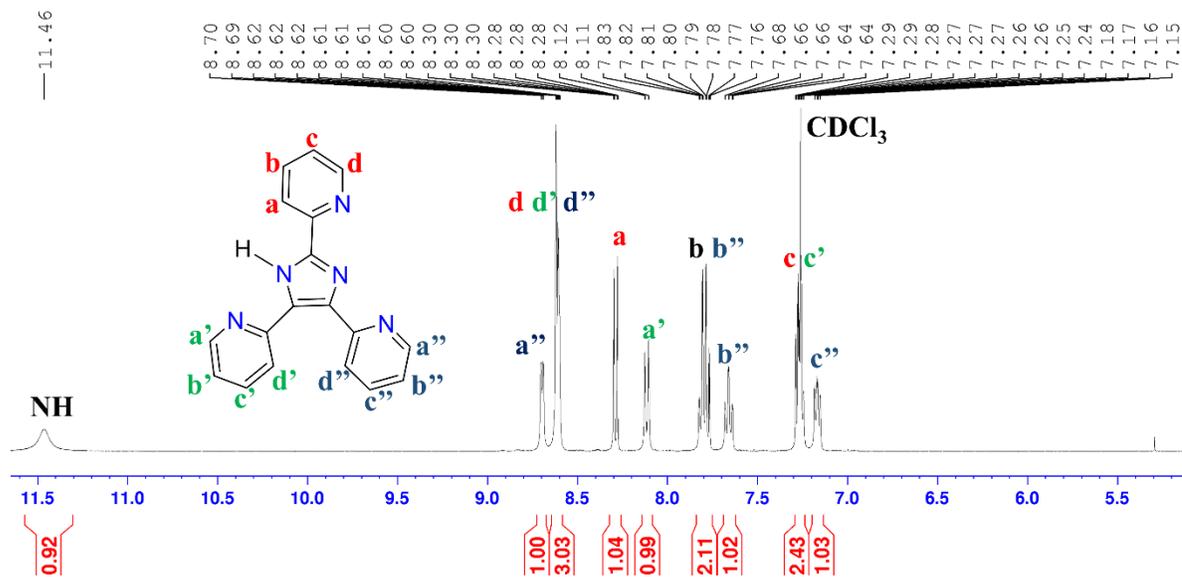


Figura A7. Espectro de RMN ¹H de L2 en CDCl₃.

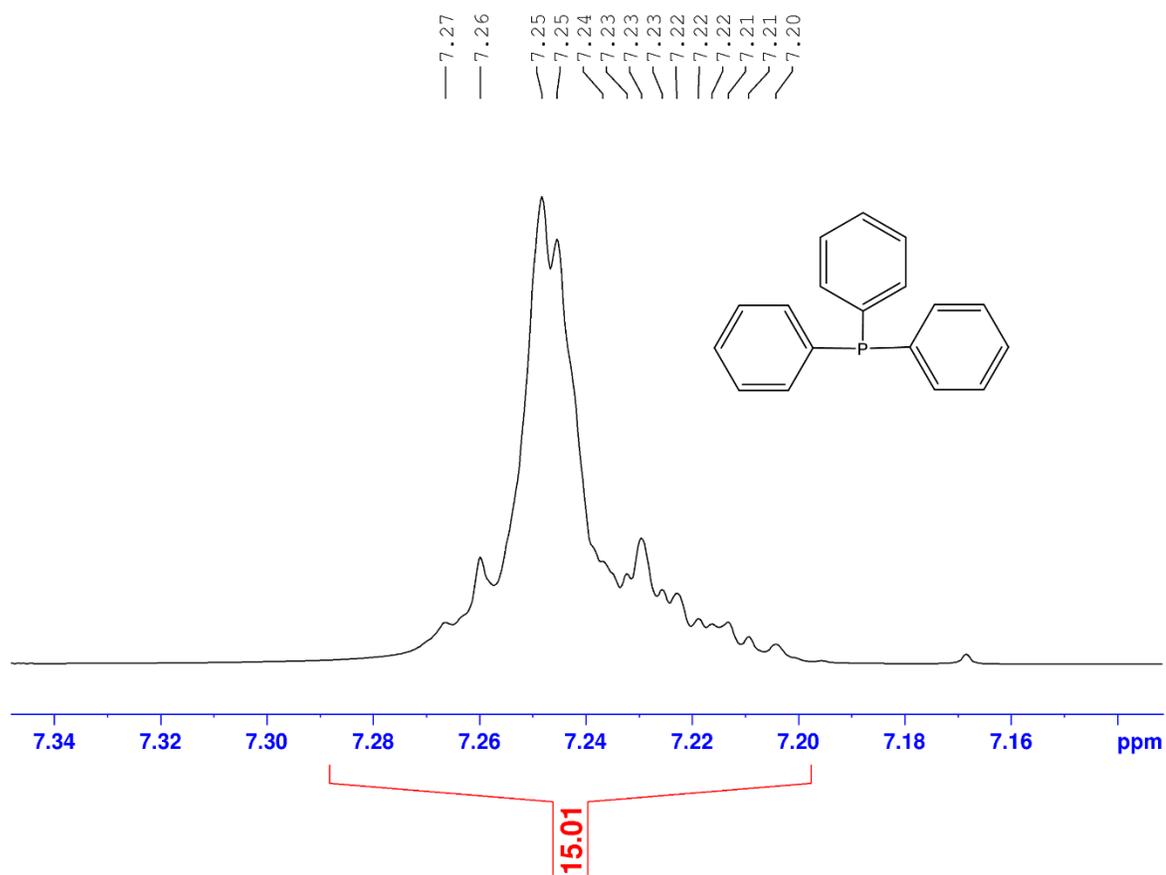


Figura A8. Espectro de RMN ¹H de PPh₃ en CDCl₃.

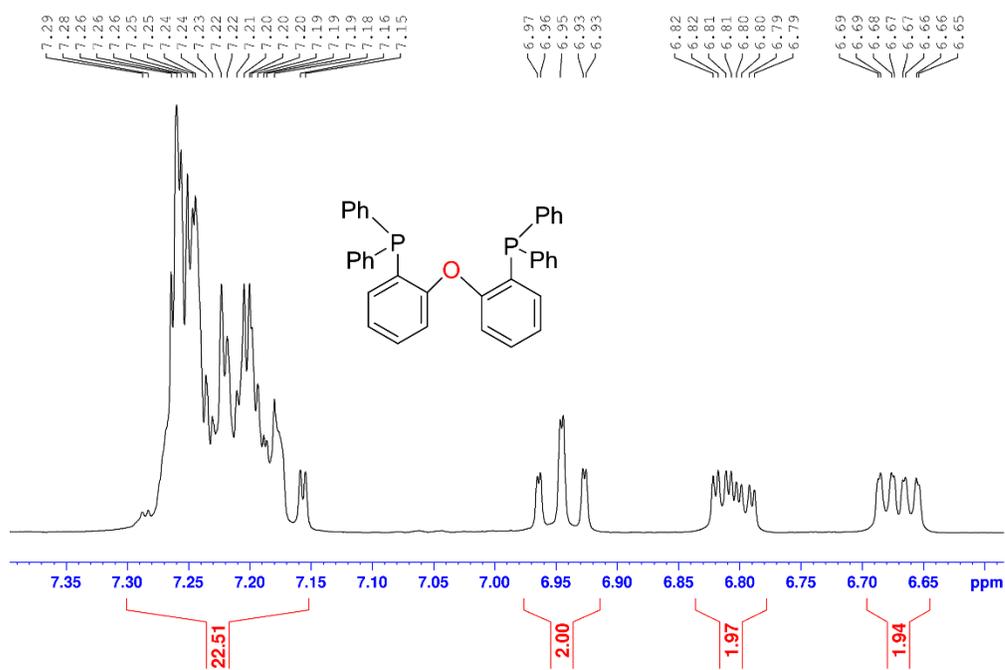


Figura A9. Espectro de RMN ^1H de POP en CDCl_3 .

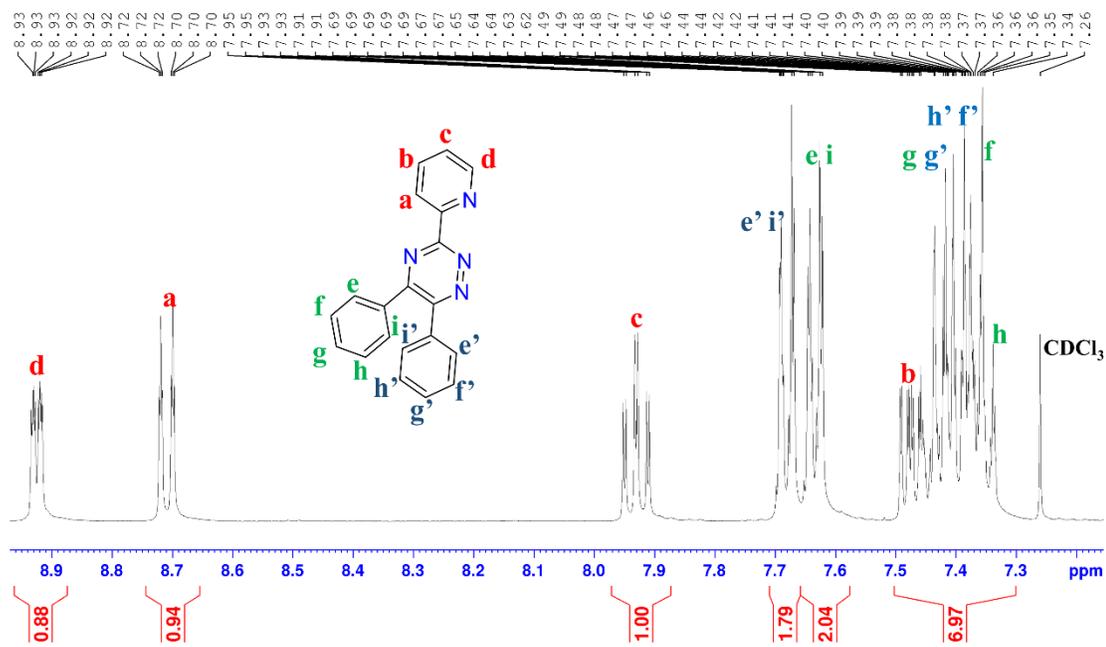


Figura A10. Espectro de RMN ^1H de L3 en CDCl_3 .



Figura A11. Espectro de RMN ^1H de DPPP en CDCl_3 .