



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Química

Complejos de Cu (I) con isocianuros y ligandos S dadores

Autora: Ariadna García Díez

Tutor/es: Daniel Miguel San José y Clara del Carmen Rodríguez

ÍNDICE

TABLA DE ABREVIATURAS.....	2
1. RESUMEN	3
2. ABSTRACT.....	3
3. INTRODUCCIÓN.....	4
4. OBJETIVOS.....	13
5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	14
5.1. Síntesis del producto de partida $[Cu(CNXyl)_3]BF_4$ (1):.....	14
5.2. Ensayos preliminares :	15
5.3. Reacciones con Py-SH :	18
5.4. Reacciones con los aductos S [^] S Y S [^] N :	29
5.5. Experimentos de voltamperometría:.....	34
6. CONCLUSIONES	38
7. PARTE EXPERIMENTAL.....	39
7.1. REACCIONES CON ISOCIANUROS	39
7.1.1. Reacción 1: Síntesis del producto $[Cu(CNXyl)_3]BF_4$	39
7.1.2. Reacción 2: $[Cu(NCMe)_4]BF_4 + 2CNXyl + Py-Indz \rightarrow$	39
7.1.3. Reacción 3: $2NEt_4N_3 + [Cu(CNXyl)_3]BF_4 \rightarrow$	40
7.2. REACCIONES CON Py-SH	40
7.2.1. Reacción 4: Síntesis del producto $[Cu(CNXyl)(Py-SH)_3]$	40
7.2.2. Reacción 5: Síntesis del producto $[Cu_2(CNXyl)_2(Py-SH)_6]$	42
7.2.3. Reacción 6: $Py-SH + KOH + 2CNXyl + [Cu(NCMe)_4]BF_4 \rightarrow$	43
7.2.4. Reacción 7: $2Py-SH + 2KOH + [Cu(NCMe)_4]BF_4 + 2CNXyl \rightarrow$	44
7.2.5. Reacción 8: $2Py-SH + 2KOH + [Cu(NCMe)_4]BF_4 + 2CNXyl \rightarrow$	44
7.3. REACCIONES CON ADUCTOS S [^] S.....	45
7.3.1. Reacción 9: Síntesis del producto $[Cu(CNXyl)_3(S^S)]$	45
7.3.2. Reacción 10: Síntesis del producto $[Cu(CNXyl)_3(S^S)]$	46
7.3.3. Reacción 11: $[Cu(NCMe)_4]BF_4 + S^S + 2CNXyl + NEt_2H \rightarrow$	46
7.3.4. Reacción 12: $[Cu(NCMe)_4]BF_4 + S^S + 2CNXyl \rightarrow$	47
7.3.5. Reacción 13: $[Cu(NCMe)_4]BF_4 + S^S + 2CNXyl + NEt_2H \rightarrow$	47
7.4. REACCIONES CON ADUCTOS S [^] N	47
7.4.1. Reacción 14: $[Cu(CNXyl)_3]BF_4 + S^N \rightarrow$	47
7.4.2. Reacción 15: Síntesis del producto $[Cu(CNXyl)(S^N)_2]$	48
8. BIBLIOGRAFÍA.....	49
9. ANEXOS	51
9.2. Datos cristalográficos	51
9.3. Diagramas de voltametría Cíclica.....	55

TABLA DE ABREVIATURAS

TABLA 1. CON LAS ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS EMPLEADOS.

CNXyl	2,6-dimetilfenilisolcianuro
Py-SH	2-mercaptopyridina
Py-Indz	Piridil-indolizino
(S[^]S), (S₂C-ImCy)	Bis-ciclohexilimidazolio-di-tiocarboxilato
(S[^]S'), (S₂C-ImBu^t)	Bis-tercbutilimidazolio-di-tiocarboxilato
(S[^]N), (PhNC(S)-ImCy)	Bis-ciclohexilimidazolio-N-fenil-tiocarbamato
DCM	Diclorometano
THF	Tetrahidrofurano
DRX	Difracción de rayos X
IR	Espectroscopía de infrarrojo
VC	Voltimetría cíclica
IC	Índice de coordinación

TABLA 2. CON ABREVIATURAS EMPLEADAS EN RMN.

¹H RMN	Resonancia magnética nuclear de protón
¹⁹F RMN	Resonancia magnética nuclear de flúor
¹³C RMN	Resonancia magnética nuclear de carbono
s	Singlete
d	Doblete
t	Triplete
m	Multiplete
J	Constante de acoplamiento

1. RESUMEN

En el presente trabajo se ha abordado la síntesis de complejos estables de Cu(I) que contienen ligandos isocianuros y ligandos azufre dadores como 2-mercapto piridina o aductos derivados de carbenos-N-heterocíclicos con sulfuro de carbono o con fenilisotiocianato. Se ha puesto apunto la síntesis y se ha conseguido la caracterización completa de la mayoría de los compuestos preparados, incluyendo la determinación estructural de cuatro de estos complejos.

Además, se ha realizado un estudio preliminar de las propiedades electroquímicas de los compuestos preparados mediante voltamperometría cíclica, debido a su potencial interés como precursores de especies activas en la reducción electrocatalítica de CO₂.

2. ABSTRACT

The present work has included the synthesis of stable complexes of Cu (I) which contained isocyanide ligands together with sulphur ligands such as 2-mercapto pyridine or adducts derived from N-heterocyclic carbenes with carbon disulphide or with phenyl-isothiocyanate. The synthesis has been improved and the complete characterization of most of the prepared compounds has been achieved, including the structural determination of four of these complexes.

In addition, the new compounds have been studied by Cyclic Voltammetry due to their potential interest as precursors of species active in the electrocatalytic CO₂ reduction.

3. INTRODUCCIÓN

A pesar de que para el cobre el estado de oxidación +1 es, en general, menos estable que +2, existe una rica química de compuestos de coordinación preparados a lo largo de muchas décadas^[1]. En los últimos años, el interés por la preparación de complejos de Cu (I) se ha visto estimulado por el hallazgo de nueva reactividad, sobre todo como catalizadores en diversos procesos. Desde el punto de vista de la extensión de sus aplicaciones debe destacarse la participación de los compuestos de Cu (I) o de especies activas de Cu (I) formadas in situ en el seno de la reacción en el bien conocido proceso de Acoplamiento Azida-Alquino promovido por Cobre, conocido por sus siglas en inglés (CAAC) o, más comúnmente como reacción "click" ^[2]. Además, se han publicado recientemente complejos de Cu (I) que son catalizadores activos en procesos de foto-polimerización^[3], o tienen propiedades luminiscentes^[4] entre otras.

El grupo de investigación reconocido MIOMeT ha venido desarrollando en los últimos tiempos diversas líneas de investigación en la preparación y estudio de la reactividad de complejos de Cu (II), habiendo abordado recientemente la síntesis y el estudio de la reactividad de complejos de Cu (I), con el objetivo general de preparar compuestos estables que sean resistentes a la oxidación, de modo que puedan ser utilizados sin necesidad de atmósfera protegida ni equipamiento sofisticado de tipo Schlenk.

^[1] a) R. Mukherjee in *6.6 - Copper*, Eds.: J. A. McCleverty and T. J. Meyer), Pergamon, Oxford, **2003**, pp. 747-910; b) P. J. Pérez and M. M. Díaz-Requejo in *2.03 - Copper Organometallics*, Eds.: D. M. P. Mingos and R. H. Crabtree), Elsevier, Oxford, **2007**, pp. 153-195.

^[2] a) K. Porte, M. Riomet, C. Figliola, D. Audisio and F. Taran, *Chemical Reviews* **2020**; b) O. Guselnikova, P. Postnikov, M. M. Chehimi, Y. Kalachyova, V. Svorcik and O. Lyutakov, *Langmuir* **2019**, *35*, 2023-2032; c) S. N. Semenov, L. Belding, B. J. Cafferty, M. P. S. Mousavi, A. M. Finogenova, R. S. Cruz, E. V. Skorb and G. M. Whitesides, *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140*, 10221-10232; d) F. Sebest, J. J. Dunsford, M. Adams, J. Pivot, P. D. Newman and S. Díez-González, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 2041-2045; e) L. Luciani, E. Goff, D. Lanari, S. Santoro and L. Vaccaro, *Green Chemistry* **2018**, *20*, 183-187; f) S. Guo, P. Dong, Y. Chen, X. Feng and X. Liu, *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57*, 16852-16856.

^[3] A. Al Mousawi, A. Kermagoret, D.-L. Versace, J. Toufaily, T. Hamieh, B. Graff, F. Dumur, D. Gignes, J. P. Fouassier and J. Lalevée, *Polymer Chemistry* **2017**, *8*, 568-580.

^[4] a) M. Deng, N. F. M. Mukthar, N. D. Schley and G. Ung, *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, *59*, 1228-1231; b) E. Fresta, G. Volpi, M. Milanesio, C. Garino, C. Barolo and R. D. Costa, *Inorganic Chemistry* **2018**, *57*, 10469-10479; c) A. Kobayashi and M. Kato, *Chemistry Letters* **2016**, *46*, 154-162; d) C. Minozzi, A. Caron, J.-C. Grenier-Petel, J. Santandrea and S. K. Collins, *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57*, 5477-5481.

Es bien conocido que, en disolución acuosa a pH 0 (concentración de $H^+ = 1M$) el catión $Cu(I)$ es inestable a la dismutación, dando $Cu(II)$ y Cu metálico (Véase el diagrama de Frost en la figura 1). En presencia de ligandos apropiados pueden conseguirse especies estables frente a la dismutación, pero en ocasiones estas especies pueden ser oxidadas por el oxígeno del aire y es necesaria su manipulación en atmósfera protegida. Es necesario, por tanto, buscar combinaciones de ligandos que sean capaces de estabilizar $Cu(I)$ frente a la oxidación. Tradicionalmente se han usado ligandos π -aceptores, fosfinas sobre todo, pero también pueden ser eficaces otros ligandos blandos.

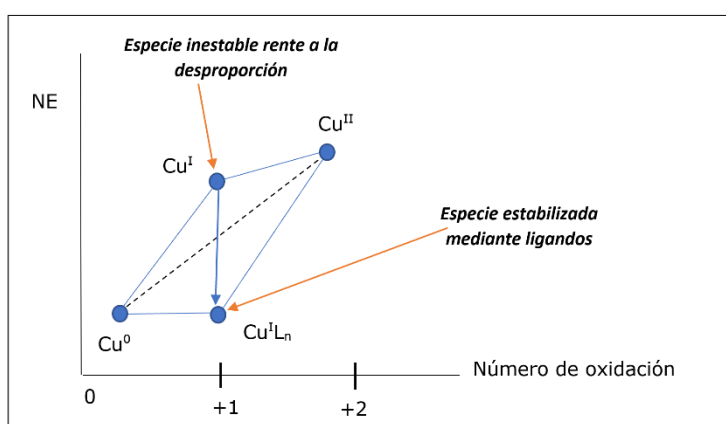
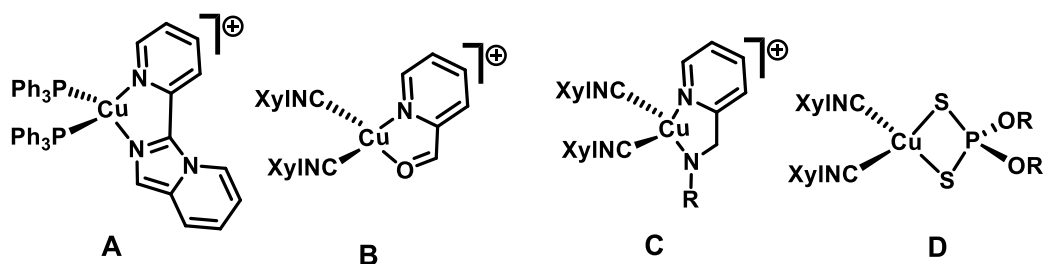


FIGURA 1. DIAGRAMA DE FROST RESUMIDO SOBRE LA ESTABILIZACIÓN DEL $Cu(I)$ CON LIGANDOS PARA EVITAR SU DESPROPORCIÓN.

En trabajos anteriores del grupo MIOMeT se han preparado complejos catiónicos y neutros como los representados en la figura 2. El uso de isocianuros parece muy eficaz a la hora de proporcionar robustez a estos complejos, lo que permite conseguir complejos estables que incluyen ligandos más duros (p.e. O- o N- dadores).



ESQUEMA 1. COMPLEJOS CATIÓNICOS Y NEUTROS DE $Cu(I)$ CON LIGANDOS ESTABILIZADORES TALES COMO LOS ISOCIANUROS.

Los ligandos isocianuro han sido muy utilizados en la química de los compuestos de coordinación con metales de transición durante el último siglo, y esto es debido a su diversa reactividad, puesto que son buenos σ -dadores, π -dadores y un poco π -aceptores. De manera que este grupo puede reaccionar tanto con centros de baja densidad electrónica o electrófilos mediante el ataque nucleofílico del par solitario del carbono, como con centros de elevada densidad electrónica o nucleófilos; e incluso reaccionaría con radicales en determinadas condiciones.

La reactividad con centros de baja densidad electrónica es debida a que el carbono del isocianuro tiene un par solitario, que le convierte en un ligando σ -dador pudiendo ceder este par de electrones (HOMO) al orbital d vacío del metal (LUMO) formándose con ello el enlace, tal y como se muestra en la figura 3, en la que se mostrará la contribución al enlace con el orbital d, pero también se obtiene con los orbitales tipo s, dz^2 y los sp que encajen según la simetría.

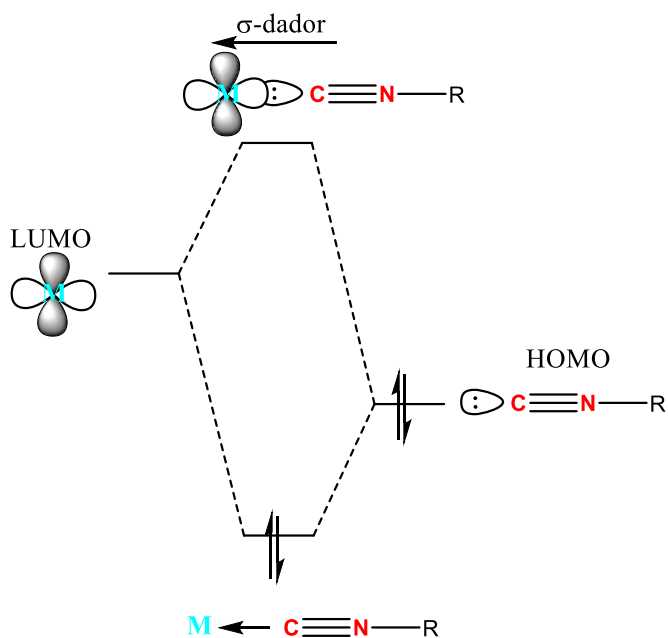


FIGURA 2. DIAGRAMA EXPLICATIVO DE LA FORMACIÓN DEL ENLACE METAL-LIGANDO CON ORBITALES MOLECULARES PARA UN LIGANDO DEL TIPO σ -DADOR.

Debido a que también tiene un carácter un poco π -aceptor, por tener un orbital π^* vacío (LUMO) que es capaz de aceptar densidad electrónica que provenga del metal (HOMO), es capaz de formar así este enlace (Metal-Ligando) y permitir que aumente su reactividad frente a centros excedentes de densidad electrónica, tal y como se muestra en la figura 4.

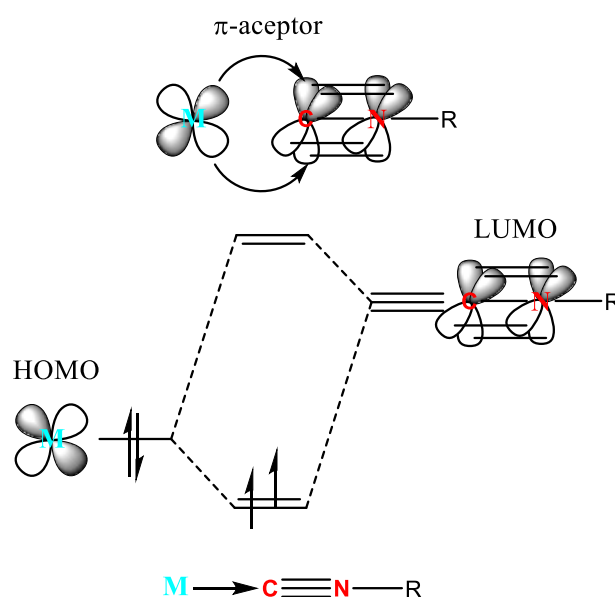


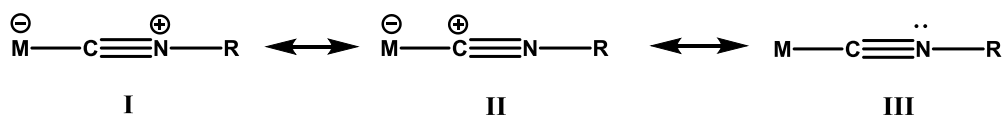
FIGURA 3. DIAGRAMA EXPLICATIVO DE LA FORMACIÓN DEL ENLACE METAL-LIGANDO CON ORBITALES MOLECULARES PARA UN LIGANDO DEL TIPO π -ACEPTOR.

Se conoce que esta contribución como π -aceptor es siempre menor que la de la σ -donación, de manera que se favorece que reaccione preferentemente con nucleófilos^[5].

Además ambas contribuciones se correlacionan de manera directamente proporcional, por lo que si aumenta la σ -donación, provoca una disminución de la densidad electrónica en el carbono y al mismo tiempo, aumenta la densidad electrónica en el centro metálico, favoreciendo a su vez que se dé más fácilmente la π -retrodonación.

^[5] M. A. Kinthalov and V. P. Boyarskii. *Russ. J. Gem. Chem.* **2015**, 85(10), 2313-2333.

Por todo ello, existen varias especies en resonancia para definir este complejo metálico:



ESQUEMA 2. FORMAS RESONANTES PARA EL COMPLEJO METAL-LIGANDO.

Dentro de las formas resonantes que explican los isocianuros coordinados a metales, la III (Esquema 2) tiene una mayor contribución cuando la π -retrodonación es más efectiva, esto se genera si se encuentra coordinado a centros metálicos con bajo estado de oxidación y por tanto, donde la electrofilia del carbono del isocianuro es mínima.

Por otro lado, los isocianuros son especies isoelectrónicas con el monóxido de carbono, pero debido a la mayor diferencia de electronegatividades entre el CN frente a su homólogo carbonílico, el CO; la contribución de la π -retrodonación es mucho menos importante para el CN y por ello, serán peores π -aceptores. Sin embargo, estos presentan una ventaja: modifican el impedimento estérico de la especie R unida al N y varían la fortaleza del enlace con el metal^[6]. Este cambio se puede seguir mediante espectroscopía de infrarrojo (IR) analizando la frecuencia de vibración de *stretching* del enlace (C-N), esta se encuentra en una zona bastante limpia del espectro con lo que las reacciones se pueden seguir analizando esta frecuencia característica.

Si comparamos la frecuencia asociada a la tensión del ligando unido exclusivamente al centro metálico $\nu(\text{M-CN})$ frente a la del coordinado a un centro metálico con otros ligandos que sean buenos σ -dadores $\nu(\text{L}_n\text{-M-CN})$, ésta última frecuencia de vibración se encontrará desplazada a una menor frecuencia en consecuencia a que se produce,

^[6] a) Suravi Chakrabarty, S. Choudhary, A. Doshi, F.Q. Liu, R. Mohan, M.P. Ravindra, D. Shah, X. Yang, F.F. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, 356, 2135-2196; b) K. T. Mahmudov, V. Y. Kukushkin, A.V. Gurbanov, M.A. Kinzhalov, V.P. Boyarskiy, M. F. C. Guedes da Silva, A. J. L. Pombeiro. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 384, 65-89.

aunque en menor medida que la σ -donación, la π -retrodonación que disminuye el orden de enlace (C-N) y eso provoca a su vez la disminución de la constante de fuerza, k ; y por ello suelen aparecer a campos más bajos^[7]. Esto se relaciona mediante la siguiente ecuación:

$$v (cm^{-1}) = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

ECUACIÓN 1. ECUACIÓN MATEMÁTICA QUE RELACIONA DIRECTAMENTE LA CONSTANTE DE FUERZA DEL ENLACE CON SU FRECUENCIA DE VIBRACIÓN DE "STRETCHING" QUE ESTUDIAMOS MEDIANTE IR.

Como hemos anotado más arriba, en el contexto de los estudios del grupo MiOMeT sobre complejos metálicos con ligandos isocianuro, se consideró que podría ser interesante extender estos estudios usando otros ligandos S-dadores.

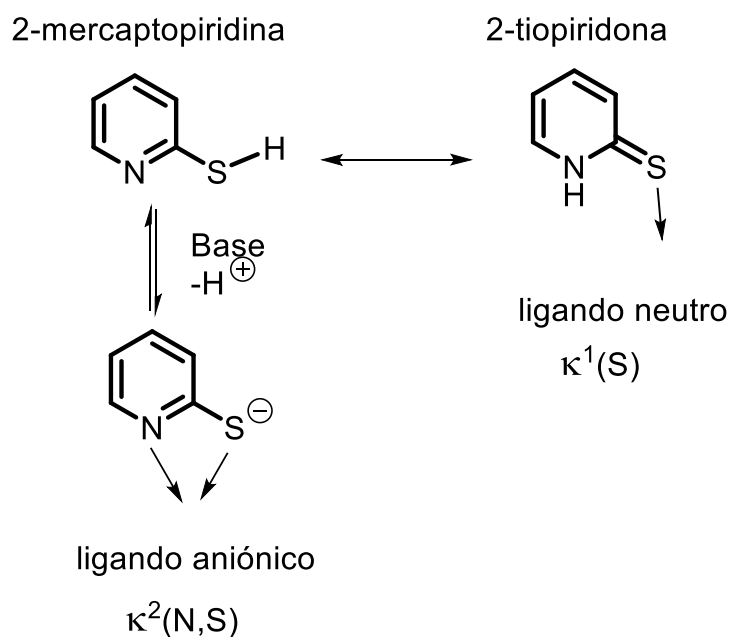
La 2-mercaptopiridina (Py-SH) ha sido empleada con éxito como ligando capaz formar complejos estables con Ni (II) que además poseen una interesante reactividad como catalizadores en la formación de hidrógeno a partir de agua promovida fotoquímicamente^[8].

Uno de los aspectos más interesantes de la 2-Py-SH es su carácter anfífilico, ya que posee dos posibles átomos dadores. Es bien conocido que la 2-mercaptopiridina puede experimentar tautomería con la forma 2-tiopiridona^[9] (Esquema 3).

^[7] B. Crociani, T. Boschi, U. Belluco. *Inor. Chem.* **1970**, 9(9), 2021-2025.

^[8] a) Z. Han, L. Shen, W. W. Brennessel, P. L. Holland and R. Eisenberg, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 135, 14659-14669; b) Z. Han, W. R. McNamara, M.-S. Eum, P. L. Holland and R. Eisenberg, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, 51, 1667-1670; c) T. Hamaguchi, K. Kai, S. Konishi and I. Ando, *Polyhedron* **2018**, 141, 267-270.

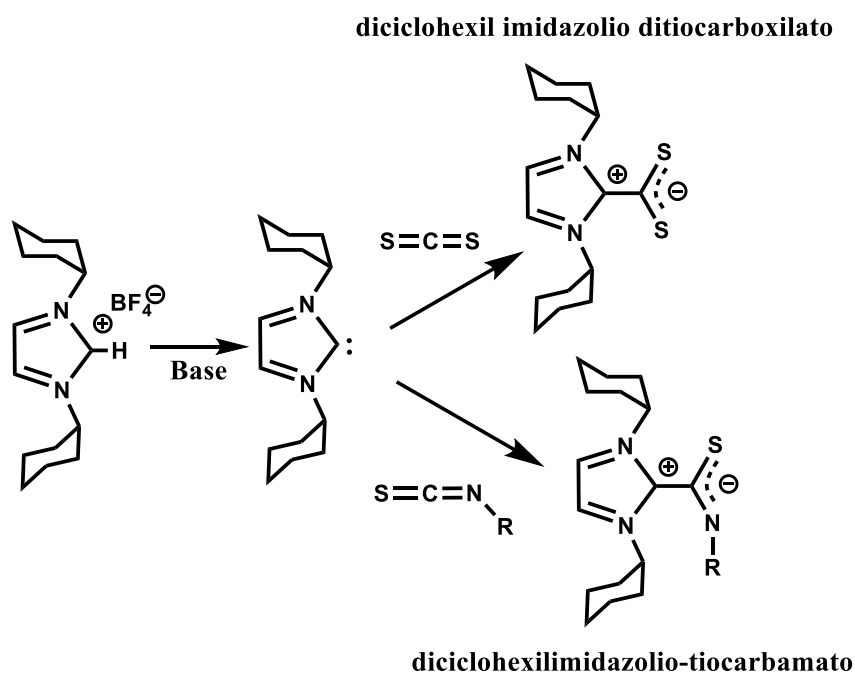
^[9] P. Beak, J. B. Covington, S. G. Smith, J. M. White and J. M. Zeigler, *The Journal of Organic Chemistry* **1980**, 45, 1354-1362.



ESQUEMA 3. CARÁCTER ANFIFÍLICO DE LA PY-SH.

En líneas generales puede esperarse que la forma desprotonada del tautómero conducirá a un ligando aniónico que se unirá como quelato $\kappa^2(\text{S,N})$ frente a fragmentos metálicos duros o muy cargados mientras que el tautómero neutro se enlazarán como ligandos neutro monodentado $\kappa^1(\text{S})$ a través del azufre cuando se enfrente a fragmentos más blandos.

Otra clase de ligandos que están suscitando un interés creciente son los aductos de carbenos-N-heterocíclicos (NHC) con sulfuro de carbono y otros heteroalenos. (Esquema 4).



ESQUEMA 4. REPRESENTACIÓN DE ADUCTOS NHC CON SULFURO DE CARBONO Y OTROS HETEROALENOS.

Estos aductos zwitteriónicos han sido utilizados en tiempos recientes como ligandos neutros frente a diversos fragmentos metálicos^[10], y también se han preparado algunos compuestos con Cu (I)^[11]. Se sugirió que podría ser interesante abordar la preparación de complejos mixtos con diciclohexyl imidazilio ditiocarboxilato derivado de sulfuro de carbono y, que por tanto, posee dos átomos de azufre potencialmente dadores; y con diciclohexilimidazolio-feniltiocarbamato (CyIMC(S)NPh), que posee un átomo de azufre y un átomo de nitrógeno como posibles dadores de densidad electrónica.

En los últimos tiempos ha crecido de manera muy notable el interés por el uso de complejos metálicos en diversos procesos de electrocatálisis, sobre todo orientada a

^[10] a) T. F. Beltrán and L. Delaude, *Journal of Cluster Science* **2017**, *28*, 667-678; b) L. Delaude, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, *2009*, 1681-1699; c) L. Delaude, A. Demonceau and J. Wouters, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, *2009*, 1882-1891.

^[11] a) P. Rungthanaphatsophon, A. J. Gremillion, Y. Wang, S. P. Kelley, G. H. Robinson and J. R. Walensky, *Inorganica Chimica Acta* **2021**, *514*, 120033; b) A. Neuba, J. Ortmeyer, D. D. Konieczna, G. Weigel, U. Flörke, G. Henkel and R. Wilhelm, *RSC Advances* **2015**, *5*, 9217-9220.

la activación de CO₂^[12], la producción de hidrógeno a partir de agua^[13], y en general la activación de moléculas pequeñas.

En este campo, la voltametría cíclica constituye una herramienta sencilla pero muy potente para el estudio de las propiedades de oxidación-reducción de los complejos moleculares. En este trabajo se ha realizado un estudio preliminar de las propiedades electroquímicas de los nuevos compuestos preparados.

^[12] a) A. Tortajada, F. Juliá-Hernández, M. Börjesson, T. Moragas and R. Martin, *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57*, 15948-15982; b) R. Francke, B. Schille and M. Roemelt, *Chemical Reviews* **2018**, *118*, 4631-4701.

^[13] A. Zarkadoulas, M. J. Field, C. Papatriantafyllopoulou, J. Fize, V. Artero and C. A. Mitsopoulou, *Inorganic Chemistry* **2016**, *55*, 432-444.

4. OBJETIVOS

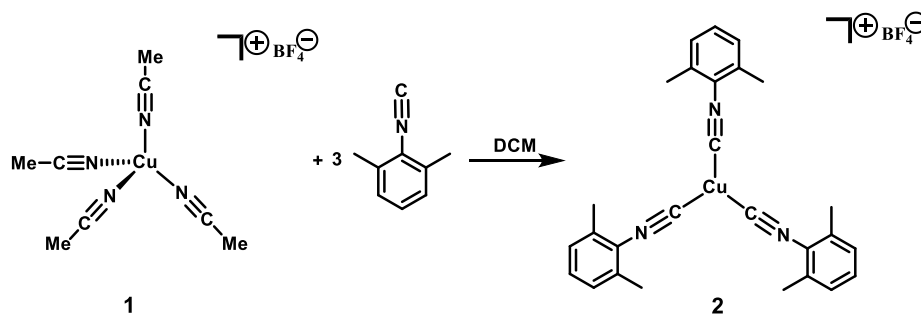
Por los motivos expuestos en la introducción, se pensó que podría ser interesante abordar este trabajo con los siguientes objetivos:

- Síntesis de complejos de cobre (I) estables al aire y el estudio de su reactividad.
- Estudio del carácter duro o blando en ligandos S dadores y su eficacia en reacciones de coordinación a centros metálicos de Cu (I), que tiene carácter típicamente blando.
- Estudio del carácter nucleofílico de los ligandos S dadores y su reactividad con de Cu (I) estabilizados al aire.
- Estudio de la reactividad de los compuestos con isocianuros frente a ataques nucleofílicos como vimos para la posible obtención de carbenos.
- Estudio preliminar de las propiedades de oxidación-reducción de los complejos preparados, con el fin de evaluar su posible actividad en la activación de CO₂ mediante electrocatálisis.

5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1. Síntesis del producto de partida $[Cu(CNXyl)_3]BF_4$ (**1**):

La siguiente reacción que fue llevada a cabo dentro del grupo de investigación MIOMeT^[14] y esta se realiza con el fin de obtener el reactivo precursor (**2**) que será utilizado convenientemente para otras reacciones.



ESQUEMA 5. ESQUEMA DE REACCIÓN PARA GENERAR EL COMPUESTO 2.

Se ha optimizado la reacción en la que podemos observar cómo al hacer reaccionar el compuesto de tetrafluoroborato de tetraquis acetonitrilo Cu (I) (**1**) con 3 equivalentes del ligando CNXyl se obtiene el compuesto tricoordinado (**2**) (Esquema 5), el cual presenta en IR una banda a 2163 cm^{-1} con un hombro a 2173 cm^{-1} , tal y como se muestra en la figura 7.

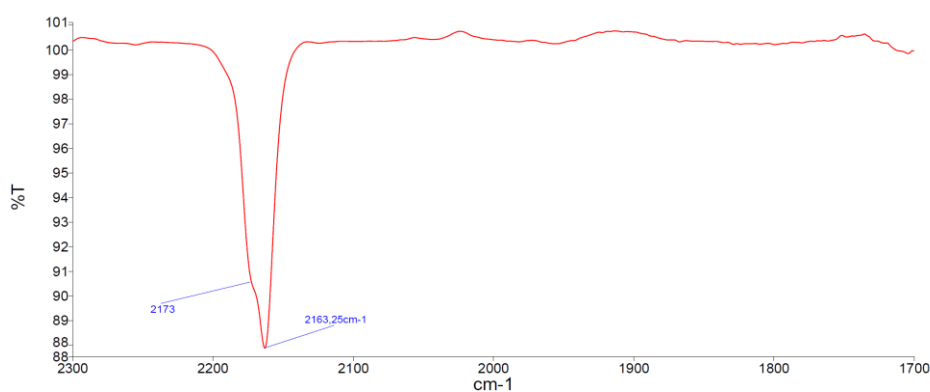


FIGURA 4. ESPECTRO DE IR DEL COMPUESTO 2.

^[14] L. Álvarez-Miguel in C-C and C-N couplings promoted by transition metals: Schiff condensations and aldol reactions, vol. Ph Degree Universidad de Valladolid, **2018**.

Es apreciable el desplazamiento de la frecuencia de la banda de tensión *stretching* en comparación con la frecuencia del enlace (C-N) para el ligando CNXyl libre que suele ser del orden de 2120 cm^{-1} . Este aumento observado al coordinarse a un centro metálico se puede explicar mediante el carácter un poco antienlazante del enlace (C-N), que es el encargado de formar el enlace (M-CN) a través de la σ -donación. Es decir, cuando se produce la extracción de densidad electrónica de este orbital antienlazante, se produce el aumento del orden de enlace (C-N), y por lo tanto este enlace se fortalece y aparece a mayor frecuencia. Ésta relación viene determinada por la expresión de la ecuación 1. Además, mediante la figura 8 se resume la contribución del fenómeno de σ -donación que produce el desplazamiento de la banda hacia una mayor frecuencia.

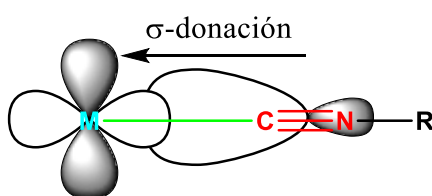


FIGURA 5. ESQUEMA EXPLICATIVO DE LA FORMACIÓN DEL ENLACE METAL-LIGANDO MEDIANTE EL SOLAPAMIENTO DE ORBITALES MOLECULARES POR σ -DONACIÓN.

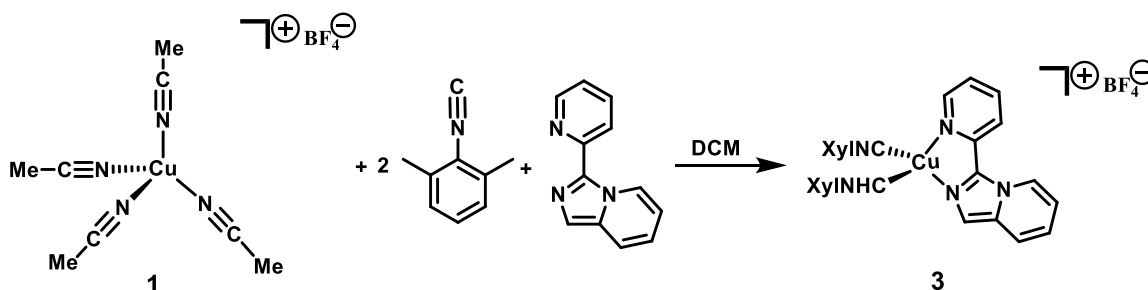
5.2. Ensayos preliminares :

A continuación, se realizan una serie de ensayos con los que aunque no se consiguen identificar ni caracterizar adecuadamente los compuestos finales, sí dan información útil de cara a estudios posteriores.

5.2.1. Reacción con Py-Indz.

Como se ha mencionado en la introducción, podría ser interesante obtener complejos mixtos con isocianuro y el ligando Py-Indz, semejantes a los previamente preparados con este ligando y fosfinas.

Cuando se hizo reaccionar el precursor tetrafluoroborato de tetraquis acetoniitrilo Cu (I) (**1**) con dos equivalentes de isocianuro y un equivalente de Py-Indz (Esquema 6) se observa la desaparición de la banda del isocianuro libre (a 2120 cm^{-1}) y la aparición de dos nuevas bandas a 2166 y 2144 cm^{-1} (véase el espectro de IR de la figura 9).



ESQUEMA 6. ESQUEMA DE REACCIÓN PARA GENERAR EL COMPUESTO 3.

Esto nos indicaría que se ha formado un complejo con ligandos CNXyl y Py-Indz coordinados al centro metálico. Desafortunadamente debido a la obtención de sólidos aceitosos difíciles de tratar, no fue posible aislar ni identificar un compuesto puro de manera que no se ha logrado alcanzar una adecuada caracterización.

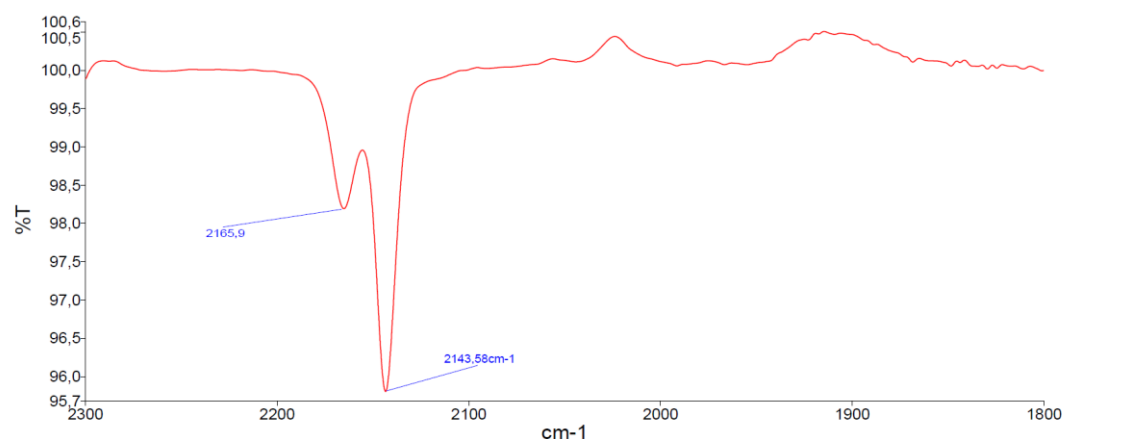
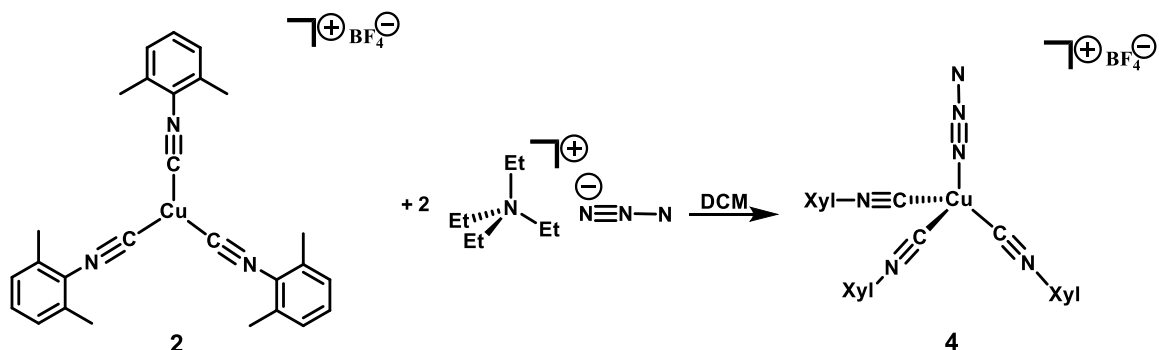


FIGURA 6. ESPECTO DE IR DEL COMPUESTO 3.

5.2.2. Reacción para la obtención del compuesto 4 :

A continuación, debido al interés que existe con las reacciones de cicloadición azida-alquino (3+2) también denominadas como “*click-reaction*” cuya función principal es la formación de carbodiimidas a partir de isocianuros y azidas; se propuso la reacción

del compuesto tricoordinado sintetizado previamente (**2**) con la sal de azida de amonio, con el fin de obtener el compuesto (**4**) por adición simple de un ligando azida al precursor (**2**), esto se representa a través el esquema 7.



ESQUEMA 7. ESQUEMA DE REACCIÓN PARA GENERAR EL COMPUESTO 4.

En este ensayo se observa cómo sí se produce la inserción deseada de la azida en el complejo de Cu (I), pero debido al gran número de señales que aparecen en IR (Figura 10) se piensa que la reacción no se produjo de manera selectiva lo que nos generaría en el medio de reacción una serie de equilibrios entre varias especies, de manera que la identificación de estas se complica enormemente.

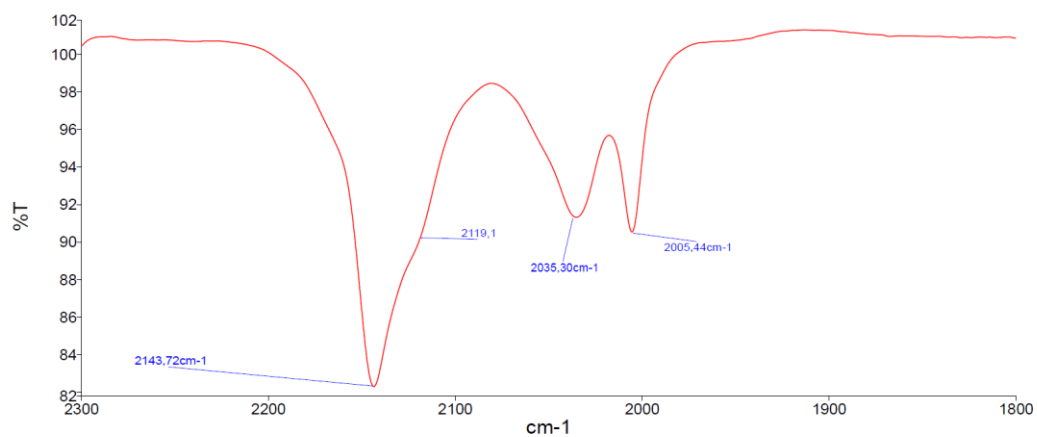


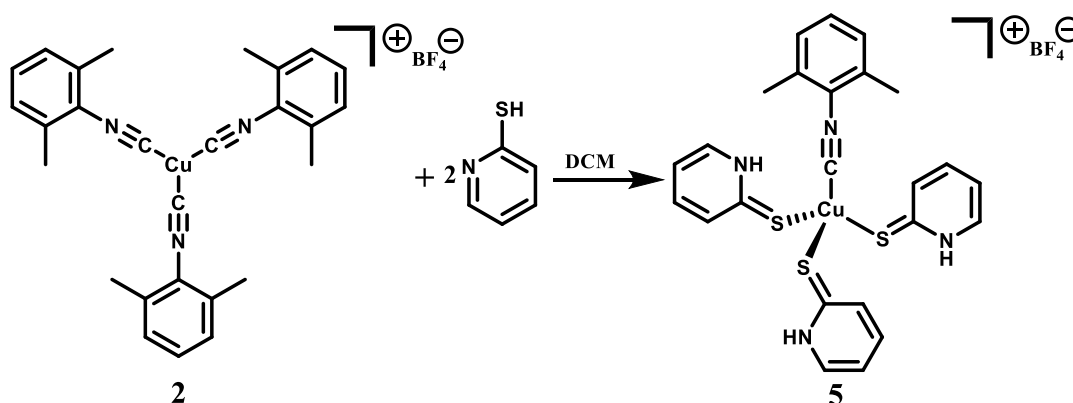
FIGURA 7. ESPECTRO DE IR DEL COMPUESTO 4.

5.3. Reacciones con Py-SH :

Posteriormente, se realizaron una serie de reacciones cuyo ligando S-dador que estabilizaría al Cu (I) sería la 2,4-mercaptopiridina (Py-SH).

5.3.1. Reacción de (2) con 2 Py-SH para dar (5) :

En primer lugar se hicieron reaccionar 2 equivalente de Py-SH con el precursor (2) (Esquema 8). Cuando esta se seguía mediante IR, se podía observar la desaparición casi de forma inmediata de la banda de frecuencia a 2163 cm^{-1} , que es la respectiva al compuesto (2) y la aparición de dos banbas a menor frecuencias (Figura 12); lo que indica la transformación completa de este precursor en el monómero (5).



ESQUEMA 8. ESQUEMA DE REACCIÓN PARA GENERAR EL COMPUESTO 5.

Sabiendo que el ligando Py-SH puede coordinarse a través del S, y siendo este un ligando típicamente blando, será lógico que se enlace de manera rápida y eficaz al Cu (I) ya que este es un ión metálico con cierto carácter blando, el cual asimismo se ve acentuado por la presencia de los isocianuros.

Gracias a que se consiguen las condiciones idóneas en las que se produce la cristalización de (5) conocemos su imagen de RX (Figura 11), en la que podemos observar la presencia de un enlace de hidrógeno con el F del contraión BF_4^- .

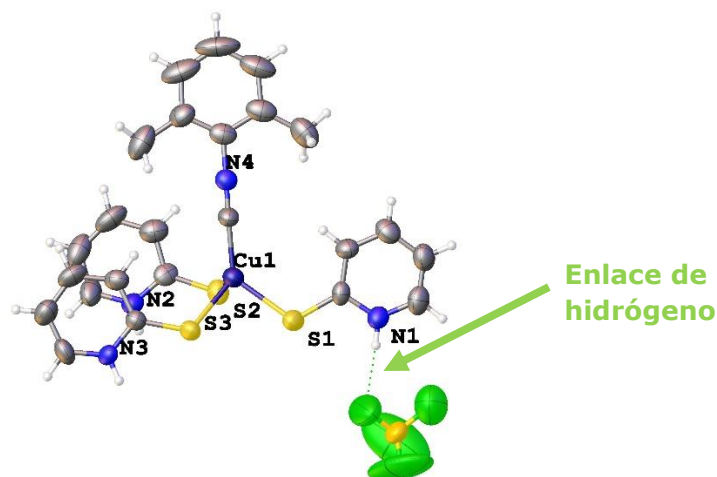


FIGURA 8. IMAGEN DE LA ESTRUCTURA OBTENIDA POR RX PARA EL COMPUESTO 5.

Además, cabe destacar la presencia de otros enlaces de hidrógeno más débiles, entre las unidades del monómero de la estructura cristalina. Debido a la formación de estas interacciones débiles, se produce la formación de polímeros entre el H de la tio-pyridona y el S del siguiente monómero en la red cristalina (Figura 12).

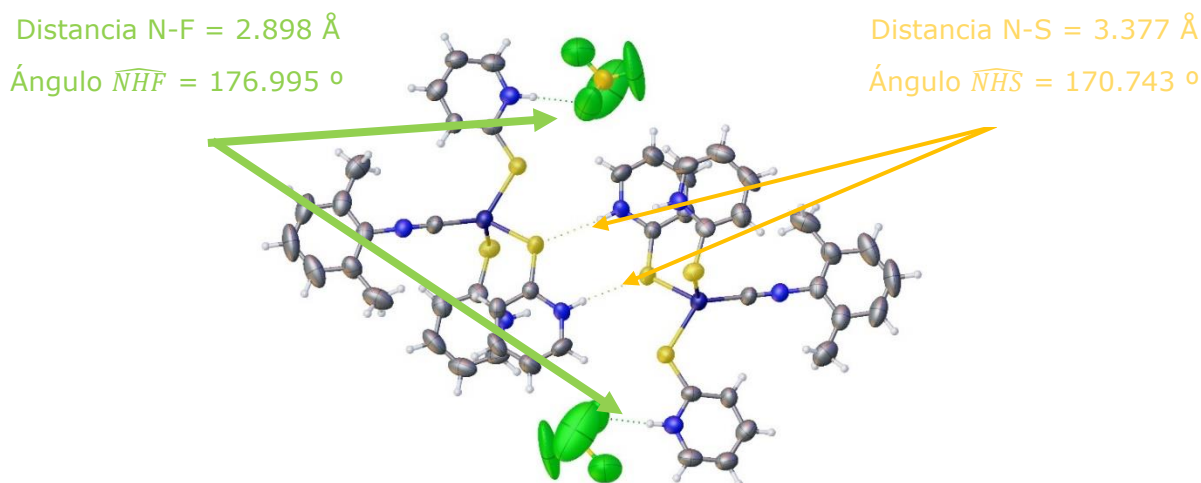


FIGURA 9. INTERACCIONES DÉBILES (ENLACES DE HIDRÓGENO) EN LAS MOLÉCULAS DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA.

La formación de polímeros con complejos de Cu (I) estabilizados con ligandos S-dadores mediante estas interacciones débiles, ya se había observado previamente en trabajos anteriores^[11]. A continuación en las figuras 13 y 14, se observa cómo se distribuirán los monómeros en la estructura tridimensional generando los polímeros

gracias a la formación de estas interacciones débiles, las cuales se romperán en disolución perdiéndose por lo tanto la estructura polimérica.

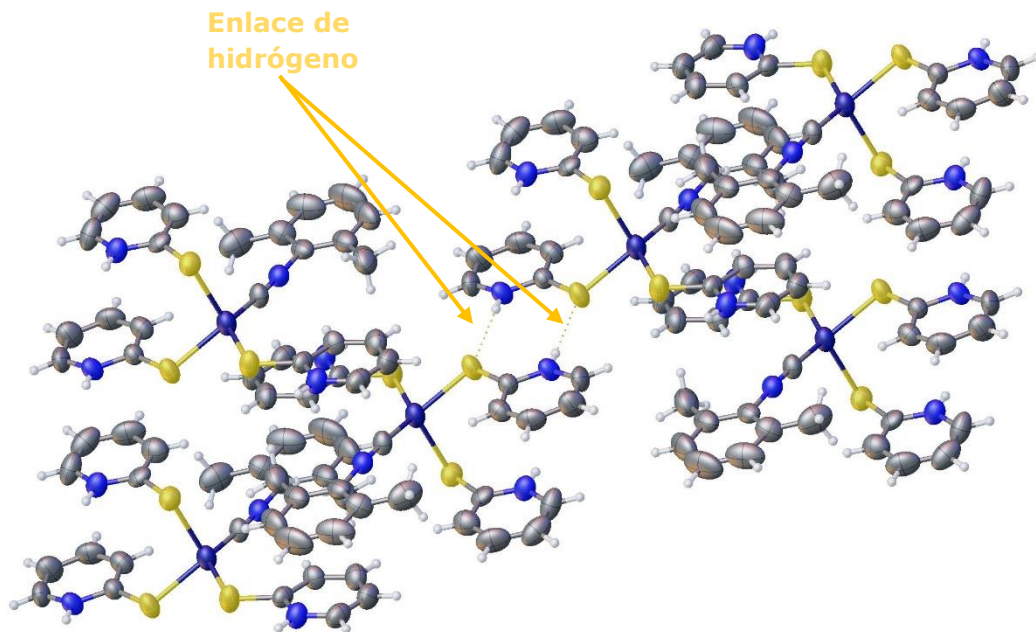


FIGURA 10. FORMACIÓN DE POLÍMEROS DEBIDO A LAS INTERACCIONES DÉBILES ENTRE LAS UNIDADES DE MONÓMEROS.

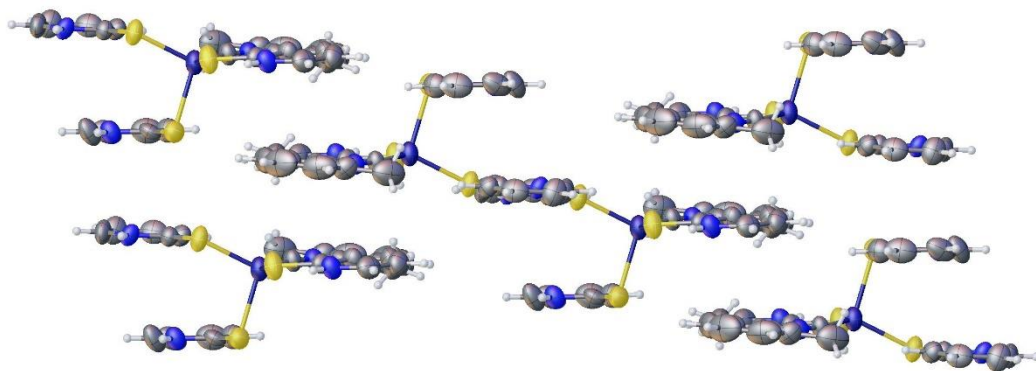


FIGURA 11. DISTRIBUCIÓN DE LOS MONÓMEROS PARA FORMAR EL POLÍMERO MEDIANTE ENLACES DE HIDRÓGENO.

Cuando se realiza el IR en fase sólida de los cristales únicamente se observa una frecuencia a 2133 cm^{-1} . Sin embargo, cuando se realiza el IR en disolución, se observan 2 bandas de tensión a 2158 cm^{-1} y 2143 cm^{-1} , tal y como se muestra en la figura 15.

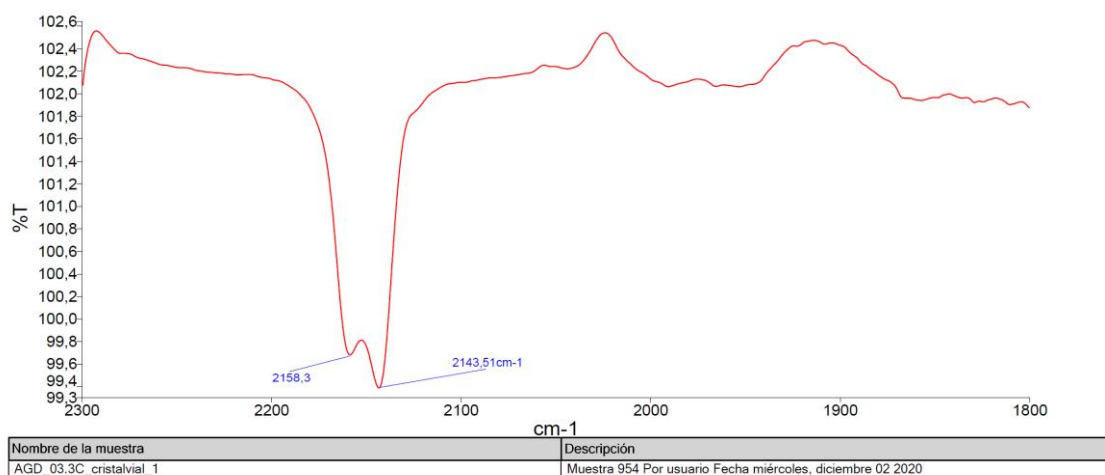
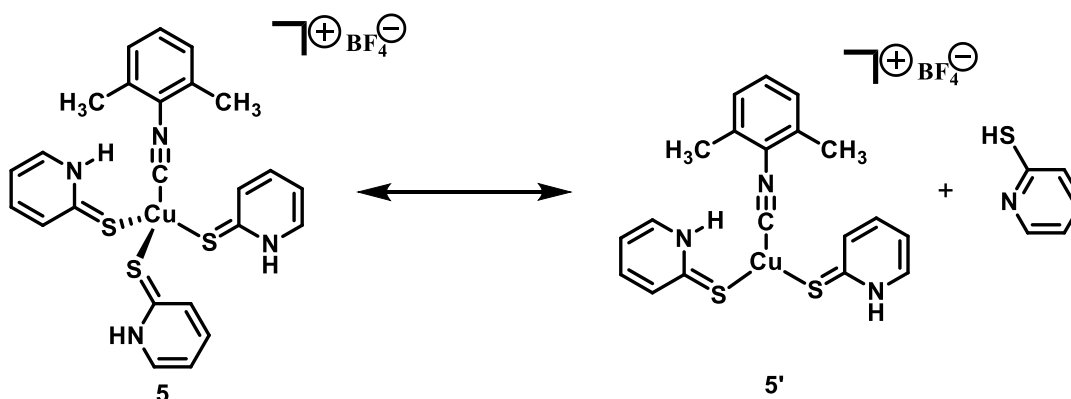


FIGURA 12. ESPECTRO DE IR DEL COMPUESTO 5.

Esto puede deberse a que en disolución, el monómero es capaz de liberar una Py-SH generando el compuesto tricoordinado (**5'**) que se encontraría en equilibrio con la especie tetracoordinada (**5**) (Esquema 9), de manera que este equilibrio daría lugar a la aparición de dos frecuencias de tensión de *stretching* del enlace C-N diferentes, una para cada especie (Figura 12).



ESQUEMA 9. EQUILIBRIO DE DISOCIACIÓN QUE EXISTE ENTRE EL COMPUESTO 5 Y EL COMPUESTO 5'.

Si comparamos además con la frecuencia de la banda de tensión del complejo de partida (**2**) que como se ha visto es de 2163 cm^{-1} , observamos una disminución de la frecuencia. Este efecto se debe a que tenemos un ligando que es capaz de ceder densidad electrónica al metal, este ligando será la Py-SH.

Sabemos que el ligando CNXyl es un buen σ -dador, algo π -dador y un poco π -aceptor; y que la contribución de la σ -donación es siempre mayor. Pero ésta no puede explicar el descenso que se da en la banda de tensión. Por ello, este fenómeno de disminución de la frecuencia será producido por el hecho de que sea capaz de recibir densidad electrónica desde el metal mediante π -retrodonación, de manera que se disminuye el orden de enlace (C-N).

A su vez, esta disminución estará directamente relacionada con la disminución de la constante de fuerza del enlace (C-N) y por lo tanto, provocará que la frecuencia a la que aparece esta banda de tensión característica sea menor; esto se explica de una manera más visual mediante la figura 16.

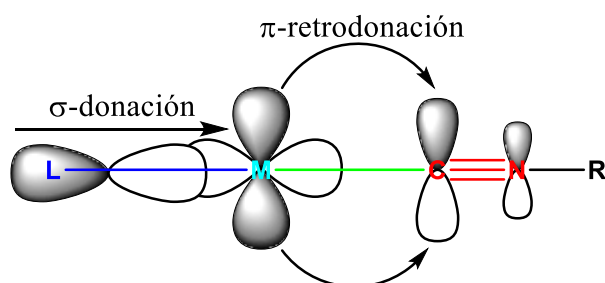


FIGURA 13. ESQUEMA EXPLICATIVO DE LA FORMACIÓN DEL ENLACE METAL-LIGANDO MEDIANTE EL SOLAPAMIENTO DE ORBITALES MOLECULARES POR π -RETRODONACIÓN.

En adición, cabe destacar que la presencia del enlace de hidrógeno observado en la determinación cristalográfica se confirma con el espectro de ^1H -RMN (Figura 17), ya que se observa una señal a un desplazamiento químico de 13.89 ppm que es muy alto como para tratarse de un hidrógeno olefínico; y que por tanto sólo se puede asignar al efecto de desapantallamiento que este núcleo sufre, puesto que su densidad electrónica está deslocalizada formando el enlace de hidrógeno. Este gran desapantallamiento provoca que el núcleo resuene a campos mucho más bajos de lo

que sería previsible, y de ahí su elevado desplazamiento. Asimismo, no se observa la presencia de las interacciones débiles entre los monómeros puesto que estos, como ya se había presupuesto se rompen en disolución.

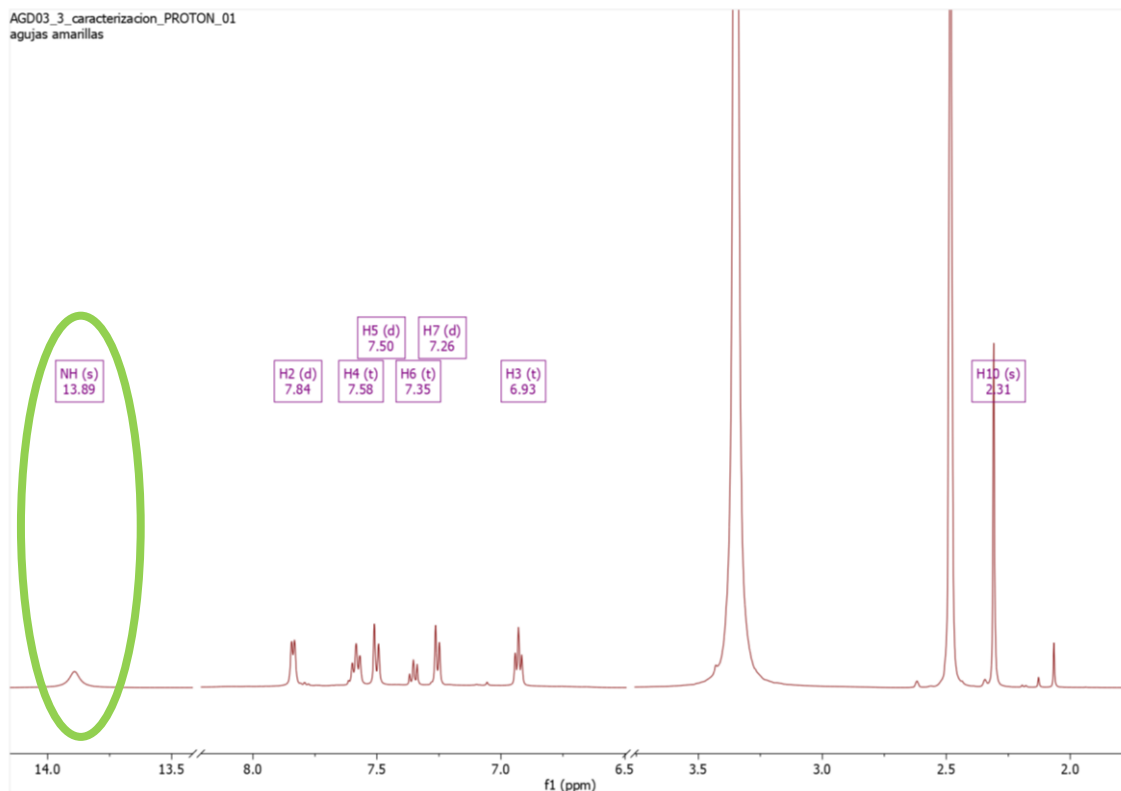
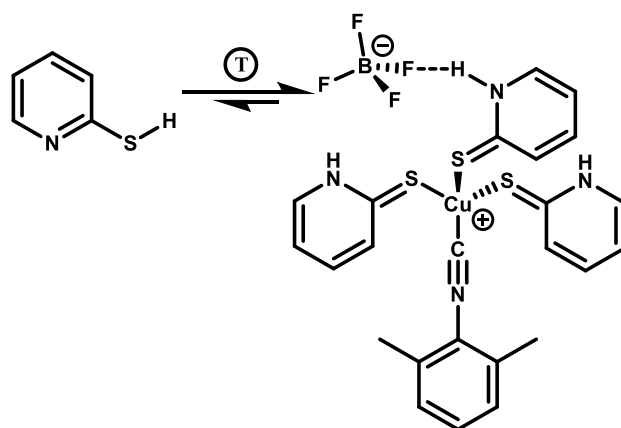


FIGURA 14. ESPECTRO DE ^1H -RMN DEL COMPUESTO 5.

El hecho de que se pueda dar la formación de enlaces de hidrógeno se debe a que estén en equilibrio las especies de la 2,4-mercaptopyridina y de la 2-tiopyridona. Y será la contribución de esta última especie la que provoque que se forme (Esquema 10).



ESQUEMA 10. EQUILIBRIO DE TAUTOMERIZACIÓN PARA EL COMPUESTO DEL COMPUESTO 5 Y FORMACIÓN DEL ENLACE DE HIDRÓGENO.

Por último, su caracterización pudo ser obtenida gracias al estudio de los resultados de experimentos de RMN tales como COS-Y, HSQC, HMBC y NOESY. A continuación, se mostraría el espectro COS-Y referente a este compuesto en la figura 15.

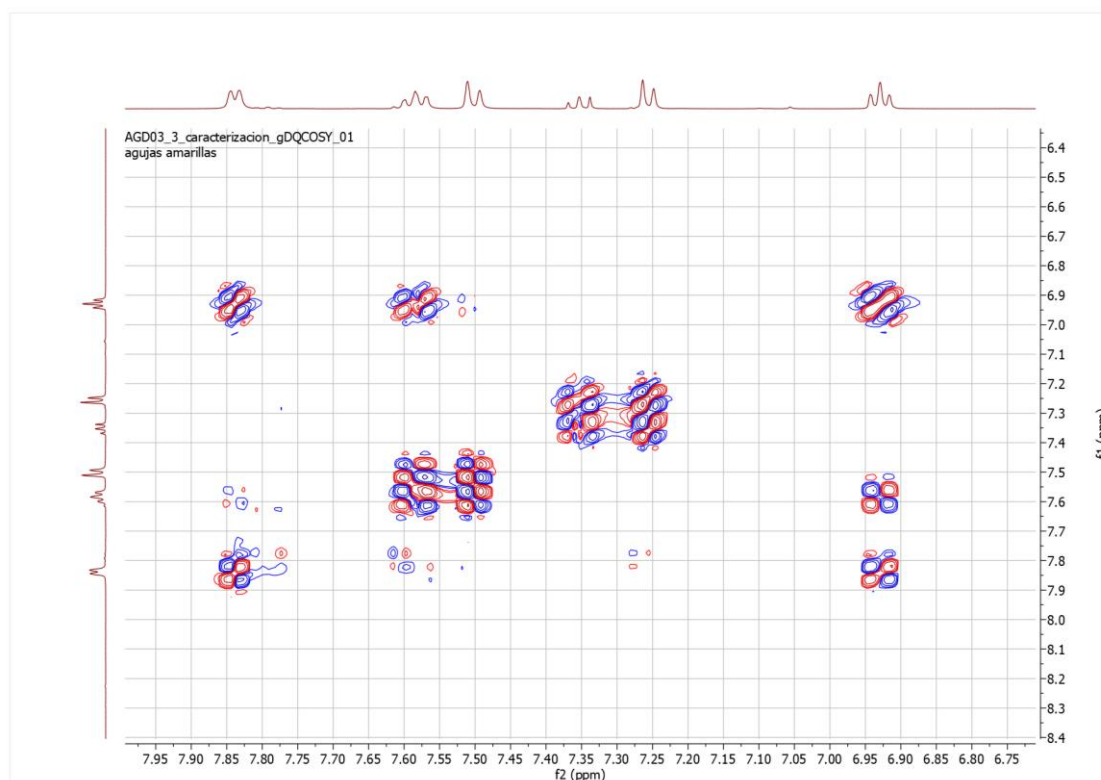
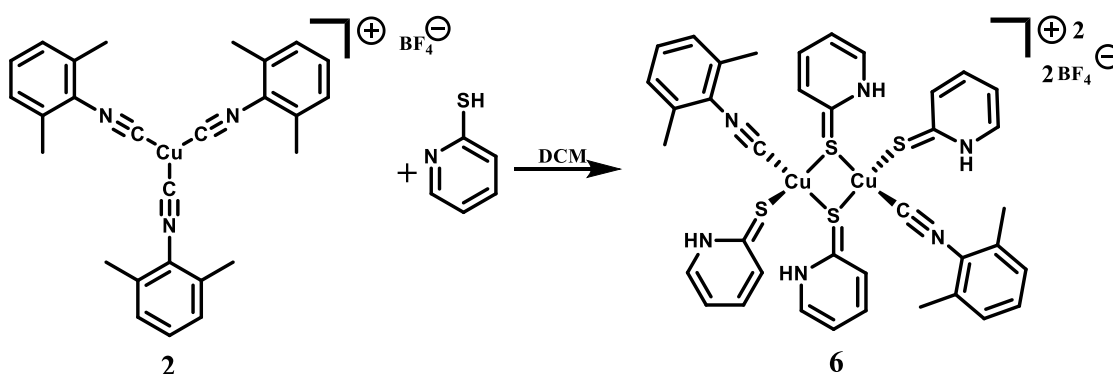


FIGURA 15. ESPECTRO DE COS-Y PARA EL COMPUESTO 5.

5.3.2. Reacción de (2) con Py-SH para dar (6) :

Seguidamente se llevó a cabo la adición de (2) con una menor proporción de Py-SH (Esquema 11), de manera que de nuevo se observa la desaparición de la banda de frecuencia respectiva al reactivo (2) generándose in situ, la nueva banda desplazada hacia una frecuencia menor, la que se corresponde con compuesto (6).



ESQUEMA 11. ESQUEMA DE REACCIÓN PARA GENERAR EL COMPUESTO 6.

Realizando esta reacción en las condiciones óptimas se obtiene el siguiente producto cristalino puro cuya estructura de RX se muestra en la figura 19. En esta también se puede observar la aparición de enlaces de hidrógeno con el F del contraión BF_4^- .

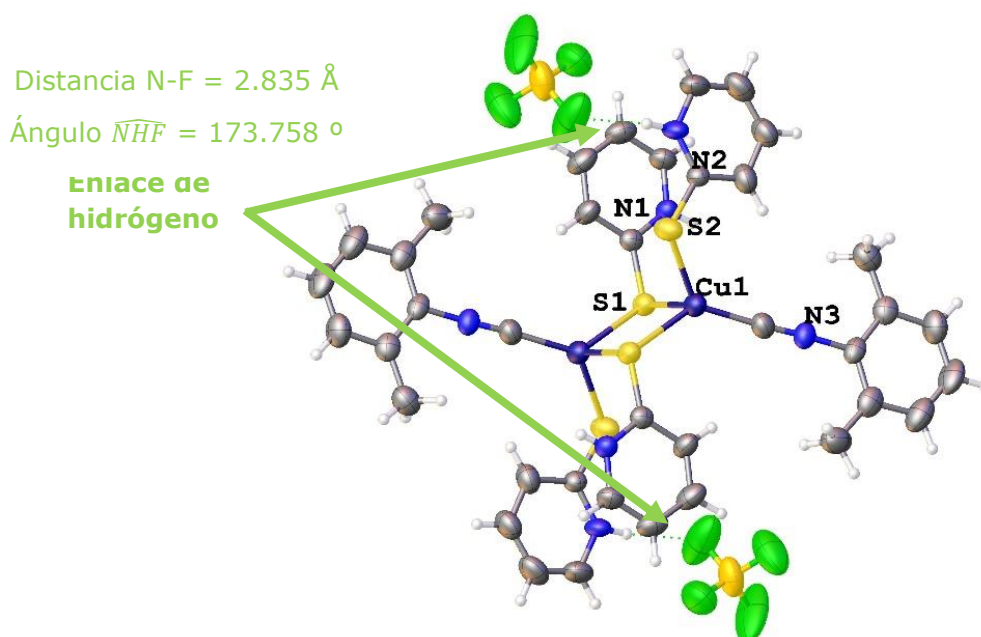


FIGURA 16. IMAGEN DE LA ESTRUCTURA OBTENIDA POR RX PARA EL COMPUESTO 6.

Al igual que ocurría en el compuesto anterior, se observa el descenso de la frecuencia de la banda de tensión del enlace (C-N) para el IR en fase sólida de los cristales a 2137 cm^{-1} como en disolución a 2159 cm^{-1} .

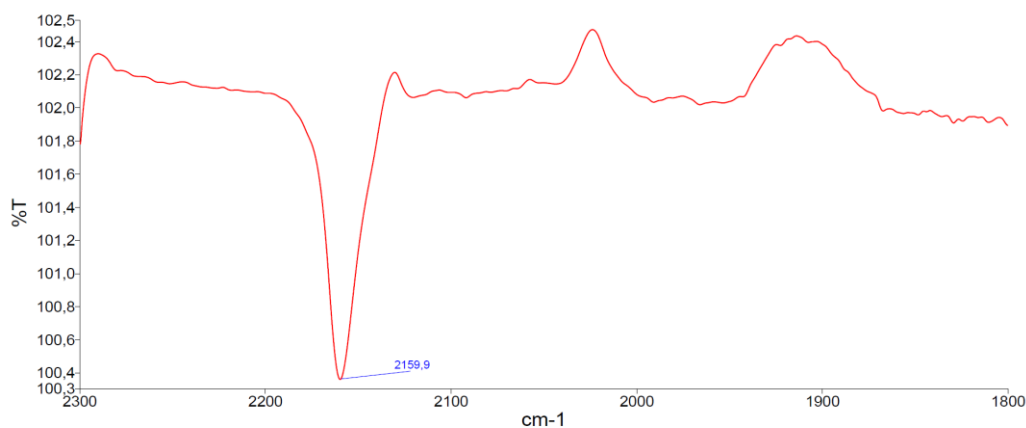
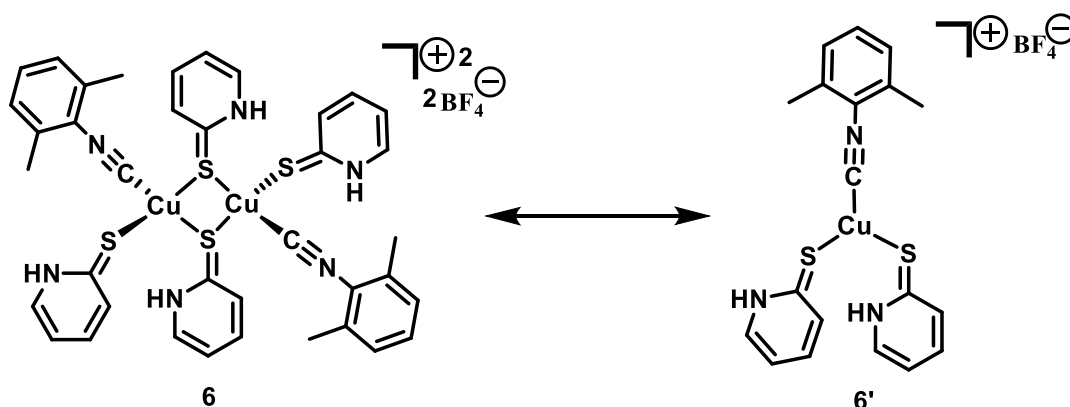


FIGURA 17. ESPECTRO DE IR DEL COMPUESTO 6.

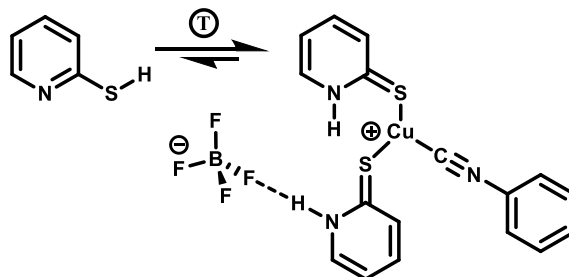
El hecho de que en disolución sólo encontremos una banda se debe a que probablemente se produzca la disociación del dímero, de manera que si este equilibrio está suficientemente desplazado hacia la formación de (**6'**) (Esquema 12), esta especie será mayoritaria y únicamente presentará un pico a menor frecuencia, por el efecto de la π -retrodonación ya mencionado.



ESQUEMA 12. DISOCIACIÓN DEL COMPUESTO 6 EN DISOLUCIÓN.

Además, se observa nuevamente como se produce la inserción de Py-SH a través del S lo que pone de manifiesto el carácter blando del Cu (I) que está reforzado por la presencia de los ligandos CNXyl y asimismo, se puede detectar como permanece la

presencia del enlace de hidrógeno en disolución (Esquema 13). Sin embargo, en esta ocasión no se produce la formación de polímeros mediante asociación con enlaces débiles en la estructura cristalina.



ESQUEMA 13. EQUILIBRIO DE TAUTOMERIZACIÓN PARA EL COMPUESTO 6.

Este enlace de hidrógeno también aparece en el espectro de ^1H -RMN del compuesto **(6)** tal y como se ve en la figura 22.

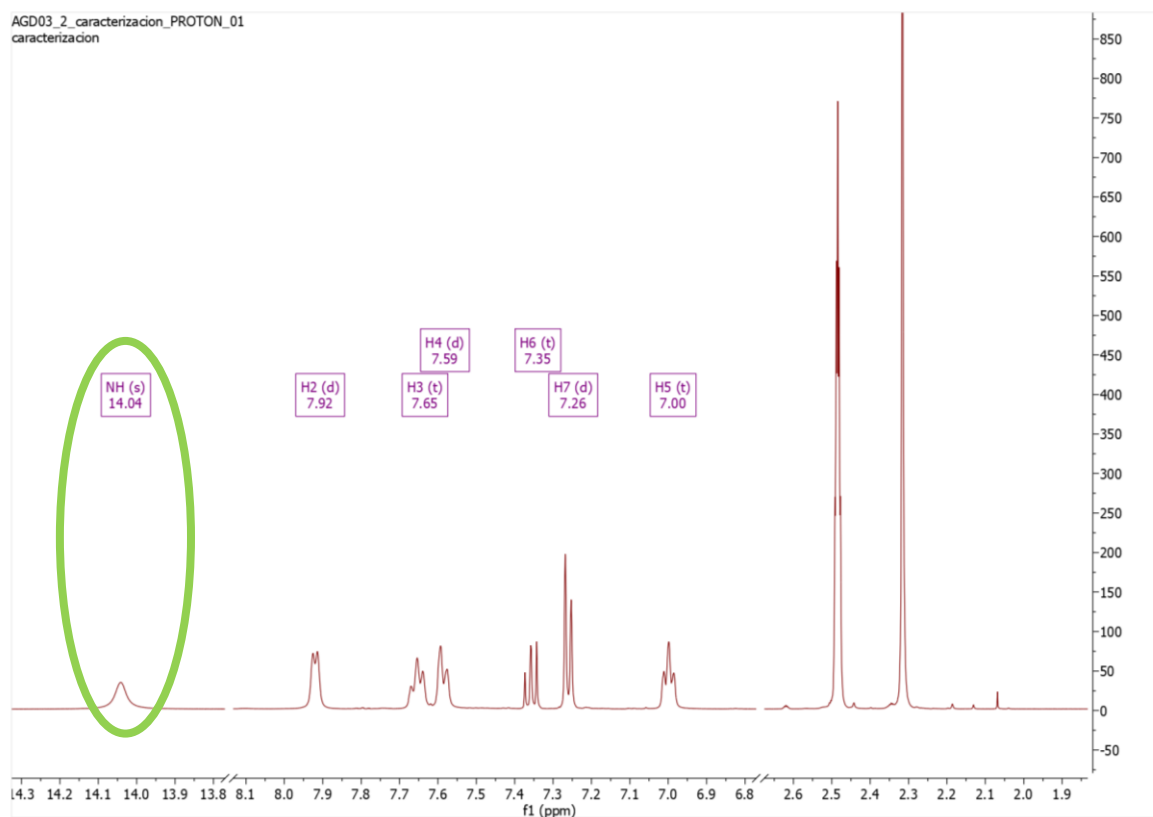


FIGURA 18. ESPECTRO DE ^1H -RMN DEL COMPUESTO 6.

Este espectro de ^1H -RMN depende de la estructura del compuesto en disolución y no de la estructura en estado sólido cristalino, es decir, no dependerá tanto del

empaquetamiento cristalino ni de la simetría en la celda unidad, sino más bien de la simetría molecular, de ahí que no se observen las señales que hubiera si el dímero permaneciese, es decir, se deberían observar las señales relativas a 2 Py-SH diferentes, la Py-SH puente y la Py-SH terminal. Con ello, podemos confirmar así su ruptura y disociación en disolución.

Y finalmente, como en el caso anterior, su caracterización pudo ser obtenida gracias al estudio de los resultados de experimentos de RMN, se anexa el espectro de la prueba COS-Y referente a este compuesto **(6)**.

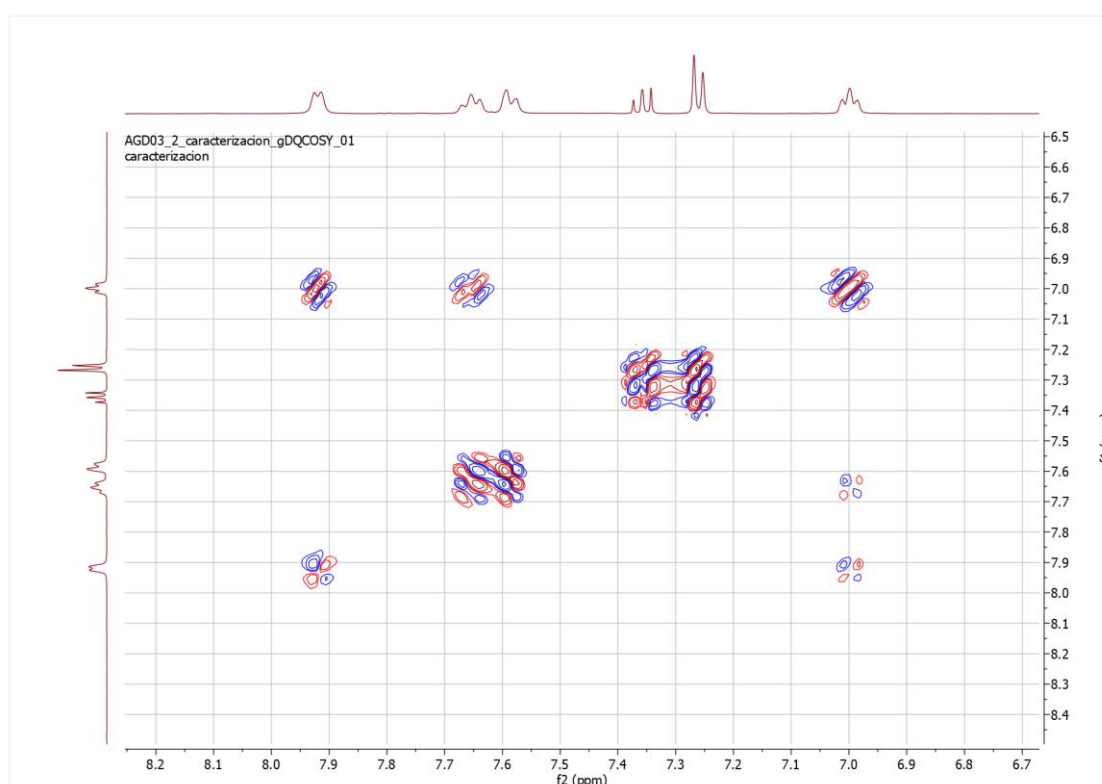


FIGURA 19. ESPECTRO DE COS-Y PARA EL COMPUESTO 6.

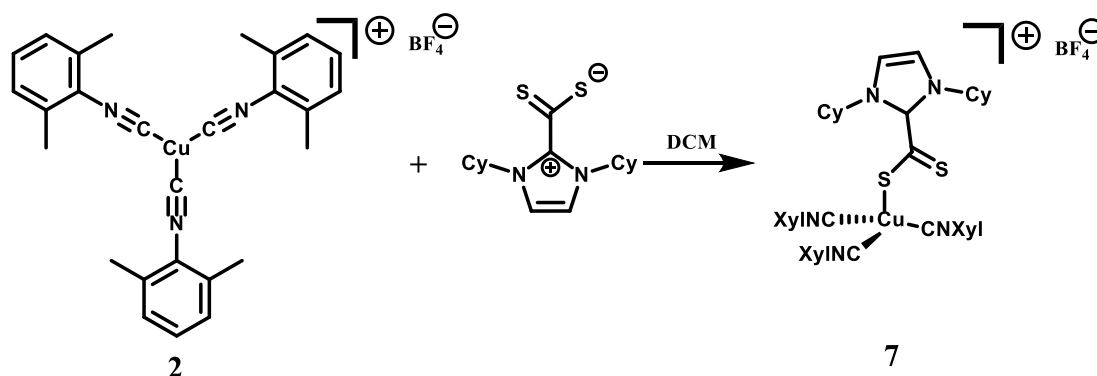
Para este tipo de reacciones también se propuso trabajar en condiciones básicas mediante la utilización de KOH, de manera que ésta base desprotonaría el H de las Py-SH favoreciendo así el ataque nucleofílico de esta hacia el centro metálico, y con ello conseguir que se introduzca en la esfera de coordinación de manera diferente a cómo se había obtenido hasta el momento; y se generarán productos de reacción distintos.

En todos los ensayos se observa la disminución la frecuencia de *stretching* del enlace (C-N) lo que da pie a la suposición de que se producen compuestos diferentes, pero desafortunadamente no pudieron ser identificados ni caracterizados ya que no se consiguieron las condiciones idóneas para cristalizar los sólidos aceitosos que se obtenían como producto. Y, lamentablemente su análisis mediante RMN podía llevar a confusión debido a la gran complejidad de los espectros, lo que puede deberse a la presencia de equilibrios entre varias especies.

5.4. Reacciones con los aductos S[^]S Y S[^]N :

5.4.1. Reacción de (2) con S[^]S para dar (7) :

Fue posible la optimización de la siguiente reacción en la cual se adicionan en condiciones equimolares el aducto S[^]S al complejo (2) de manera que se genera cuantitativamente el compuesto (7) (Esquema 14), observándose rápidamente en IR el desplazamiento de la banda a una frecuencia menor 2162 cm⁻¹ (Figura 21).



ESQUEMA 14. ESQUEMA DE REACCIÓN PARA GENERAR EL COMPUESTO 7.

En esta reacción se observa cómo se enlaza al centro metálico el aducto S[^]S, como ligando monodentado enlazándose únicamente mediante un S al Cu (I), tal y como se ha visto en otros trabajos anteriores^[11]; igualmente se muestra en la imagen de RX del compuesto cristalino (7).

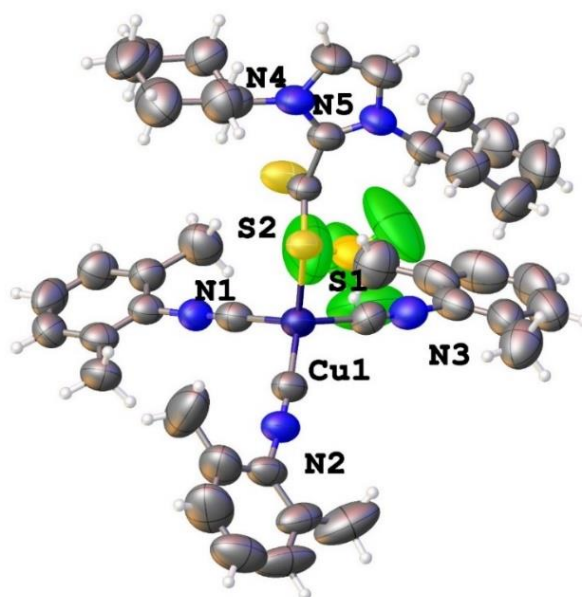


FIGURA 20. IMAGEN DE LA ESTRUCTURA OBTENIDA POR RX DEL COMPUESTO 7.

Como era de esperar la banda de tensión del enlace (C-N) baja de frecuencia debido al efecto del carácter π -aceptor del CNXyl (Figura 25).

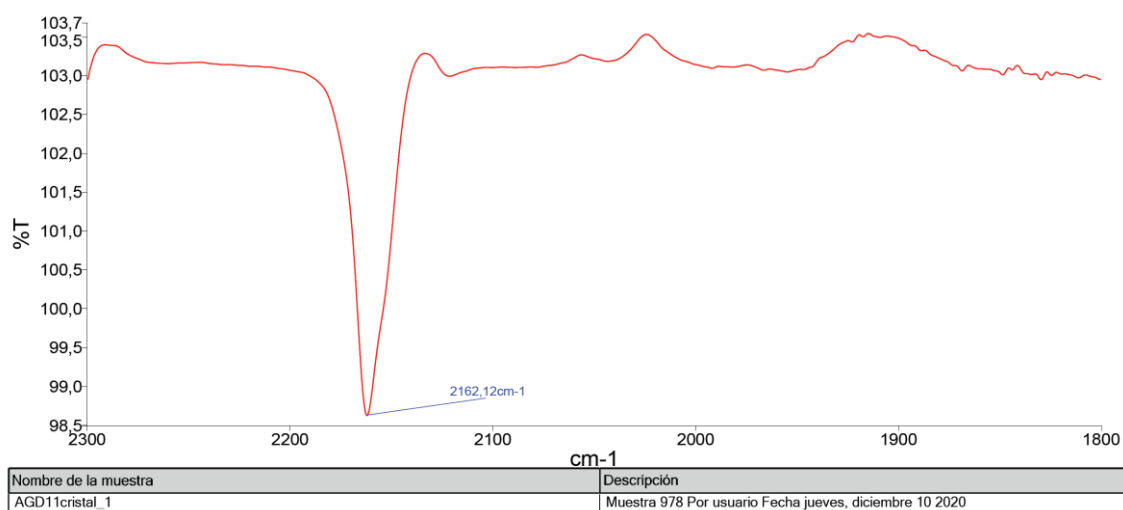
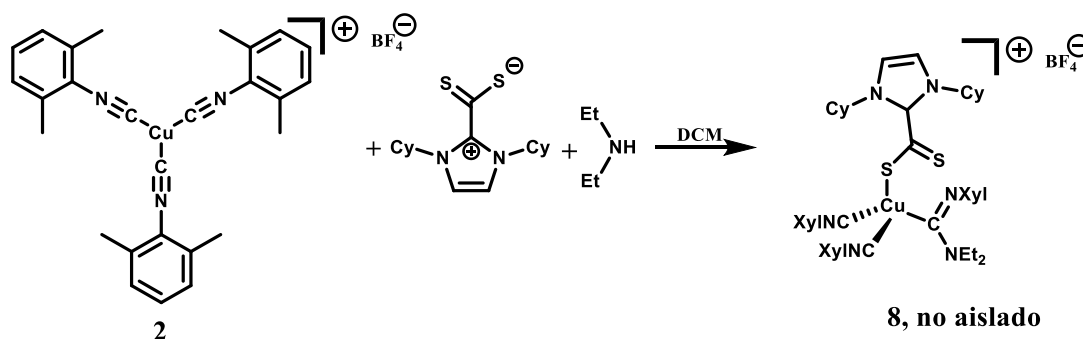


FIGURA 21. ESPECTRO DE IR DEL COMPUESTO 7.

La inserción del aducto en el complejo de partida (**2**) está promovida por un ataque nucleofílico de este aducto, que tiene un carácter de excedencia electrónica y se verá atraído por el centro metálico, que es un centro de baja densidad electrónica. Con lo cual, la inserción se produce de manera rápida y eficaz.

5.4.2. Reacción de (7) con NHEt_2 para dar (8) :

Tras el estudio pertinente del compuesto (7), se propone la adición de una amina secundaria a este, el cual se generará in situ en el medio de reacción (Esquema 15).



**ESQUEMA 15. ESQUEMA DE LA REACCIÓN DE INSERCIÓN NUCLEOFÍLICA DE UNA
AMINA SECUNDARIA EN EL COMPUESTO 8.**

Se ha intentado conseguir así la adición de la amina a al carbono carbonílico y formar el carbeno, de manera que nos permitiese realizar el estudio de la reactividad de los centros deficientes de densidad electrónica que existen en este complejo. En estas condiciones, tendríamos dos centros electropositivos, el carbono carbonílico del CNXyl y el centro metálico que es Cu^+ , y por lo tanto, habría dos zonas susceptibles a ser atacadas por la amina.

Se cree que debido al efecto de la fuerte σ -donación que cede al metal el CNXyl , este tiene más deficiencia electrónica y por ello, éste será el más probable en ser atacado por la amina y dar lugar al carbeno. De este modo, si reaccionase como cabría esperar y se formaría el carbeno, que sería un grupo mejor σ -dador que el CNXyl , y por lo tanto, cuya la banda de frecuencias de *stretching* disminuiría. Pero esta disminución ocurriría únicamente para el enlace (C-N) del carbeno formado, no para los enlaces (C-N) restantes.

Sin embargo, realmente lo que se observa en IR es una banda a 2152 cm^{-1} con varios hombros a mayor y menor frecuencia (Figura 22), lo que indicaría una mezcla compleja de especies, que por falta de tiempo no fue posible aislar ni identificar.

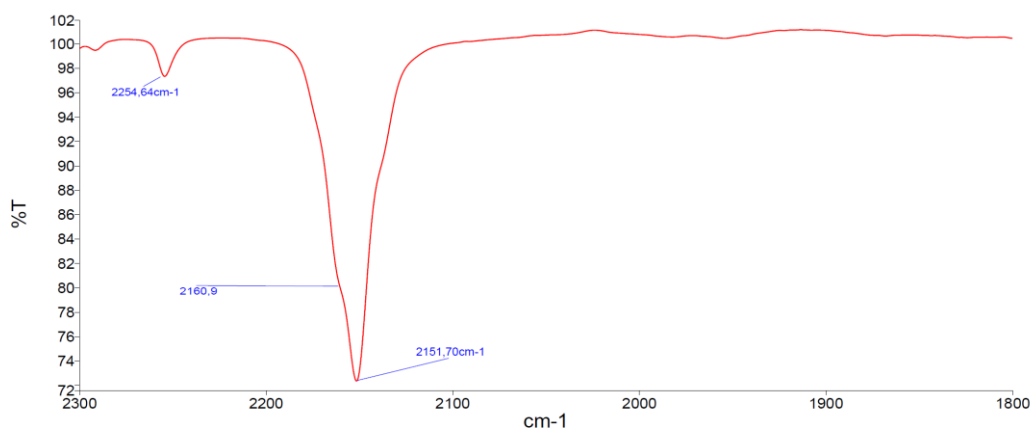
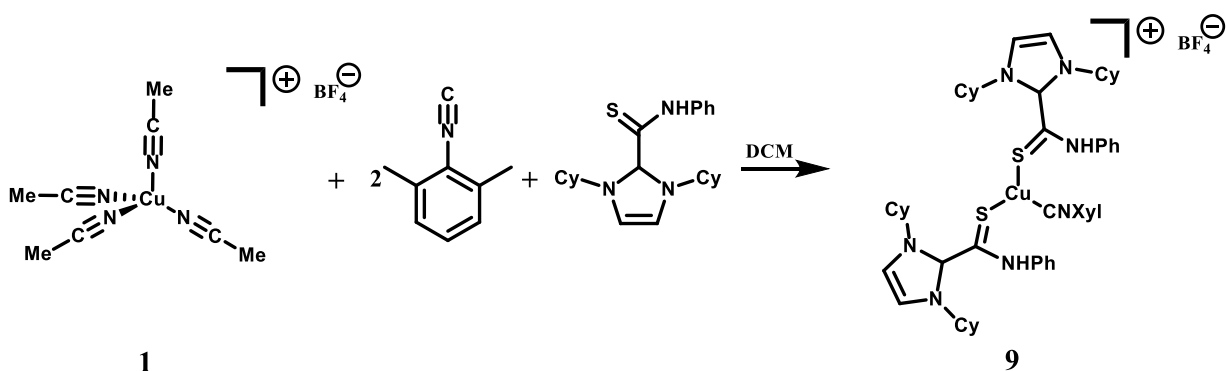


FIGURA 22. ESPECTRO DE RX DEL COMPUESTO 8.

También se propuso esta reacción variando el aducto, utilizando uno que contenía grupos terc-butilos en lugar de ciclohexilos como ligandos, con lo que facilitaría enormemente la asignación y caracterización del compuesto final, debido a la reducción de señales en el espectro de RMN al aumentar la simetría. Pero sin embargo, se generaba un sólido tan aceitoso y denso que no fue posible de tratar.

5.4.3. Reacción de (1) con CNXyl y S^N para dar (9) :

Posteriormente, se propuso la reacción de (1) con el aducto S^N con el fin de obtener un compuesto diferente para así poder analizar sus propiedades y compararlas con el complejo (7) (Esquema 16).



ESQUEMA 16. ESQUEMA DE REACCIÓN PARA LA GENERACIÓN DEL COMPUESTO 9.

Con esta reacción se obtuvo el compuesto cristalino que da lugar a la siguiente estructura de RX (Figura 27).

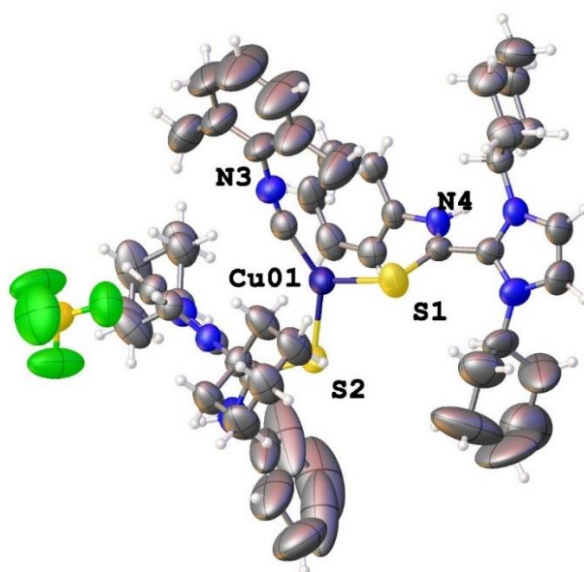


FIGURA 23. IMAGEN DE LA ESTRUCTURA OBTENIDA POR RX PARA EL COMPUESTO 9.

En esta ocasión, se comprueba de nuevo que la inserción del aducto se realiza a través el S, enlazándose al centro metálico de manera monomérica, debido al carácter ligeramente blando del Cu (I).

La inserción del aducto se da a través del S y no del N. Esto se debe a que al ser más grande el S, tiene una densidad electrónica más fácilmente deformable, es decir, es más fácilmente polarizable y con ello, al tener unas características más similares y compatibles con el metal se acoplará preferentemente; asimismo, este carácter se ve reforzado por los ligandos CNXyl. Mientras que el N es más compacto y pequeño y por consiguiente, es más duro y menos compatible a nuestro metal Cu (I).

Desafortunadamente debido a la falta de tiempo no se ha podido optimizar las condiciones de reacción ni llevar a cabo una caracterización exhaustiva por RMN de este compuesto final.

5.5. Experimentos de voltamperometría:

Se ha realizado un estudio preliminar de las propiedades electroquímicas de los compuestos nuevos preparados en este trabajo: **(5)**, **(6)**, **(7)** y **(9)**. Los resultados obtenidos sugieren un comportamiento interesante que podría tener algún potencial como especies activas en la catálisis electroquímica.

Las curvas de oxidación-reducción se encuentran recogidas en los anexos al final de la memoria en *Anexos. Diagramas de voltametría cíclica*.

Los cuatro compuestos presentan un comportamiento similar, por lo que solo se discutirá aquí en detalle el comportamiento del compuesto **(6)**, que puede considerarse un ejemplo representativo.

Cuando se realiza un barrido desde 0 V hasta +2V (oxidación) y después se vuelva hasta -2V (reducción) puede observarse en la figura 24 una onda de oxidación a +0.8 V y otra onda de reducción a -0.450V. Dada la separación entre los dos picos, puede parecer a primera vista que se trata de dos procesos independientes y ambos irreversibles.

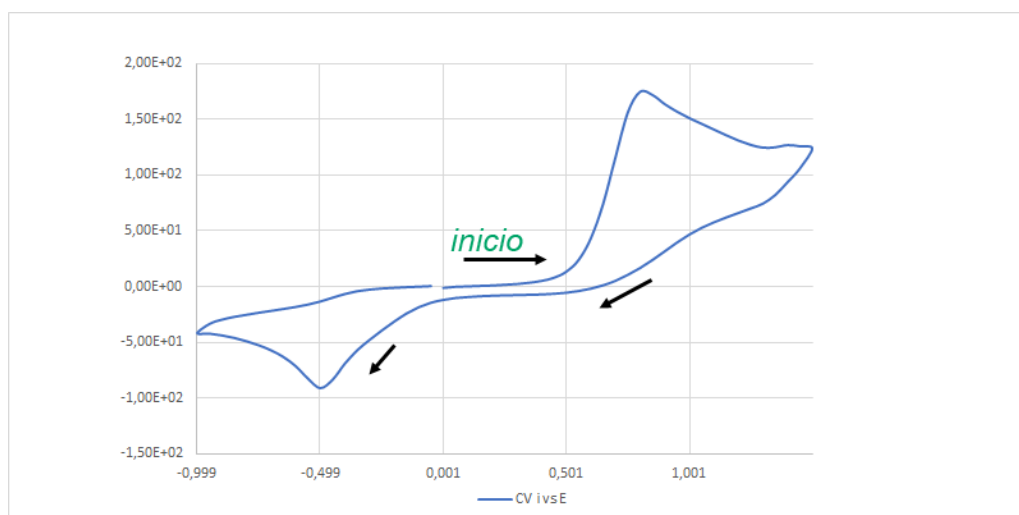


FIGURA 24. VOLTAMETRÍA CÍCLICA DEL COMPUESTO 6.

Si se realiza el barrido en sentido contrario, es decir, primero la reducción (Figura 25, ciclo 1, azul) no se observa absolutamente ningún pico de reducción entre 0 y -2 V. En el camino de vuelta (-2 V a +2 V) sí que aparece el pico de oxidación a 0.8 V. Si acabado el ciclo 1 comienza inmediatamente un segundo ciclo (Figura 25, ciclo 2, rojo) puede ahora observarse el pico de reducción. Esto indica que debe producirse primero el proceso de oxidación a +0.8 V para que pueda producirse la reducción a -0.450 V. Es decir, los dos procesos están relacionados.

Una explicación razonable se encuentra recogida en la figura 25 y en el esquema 17.

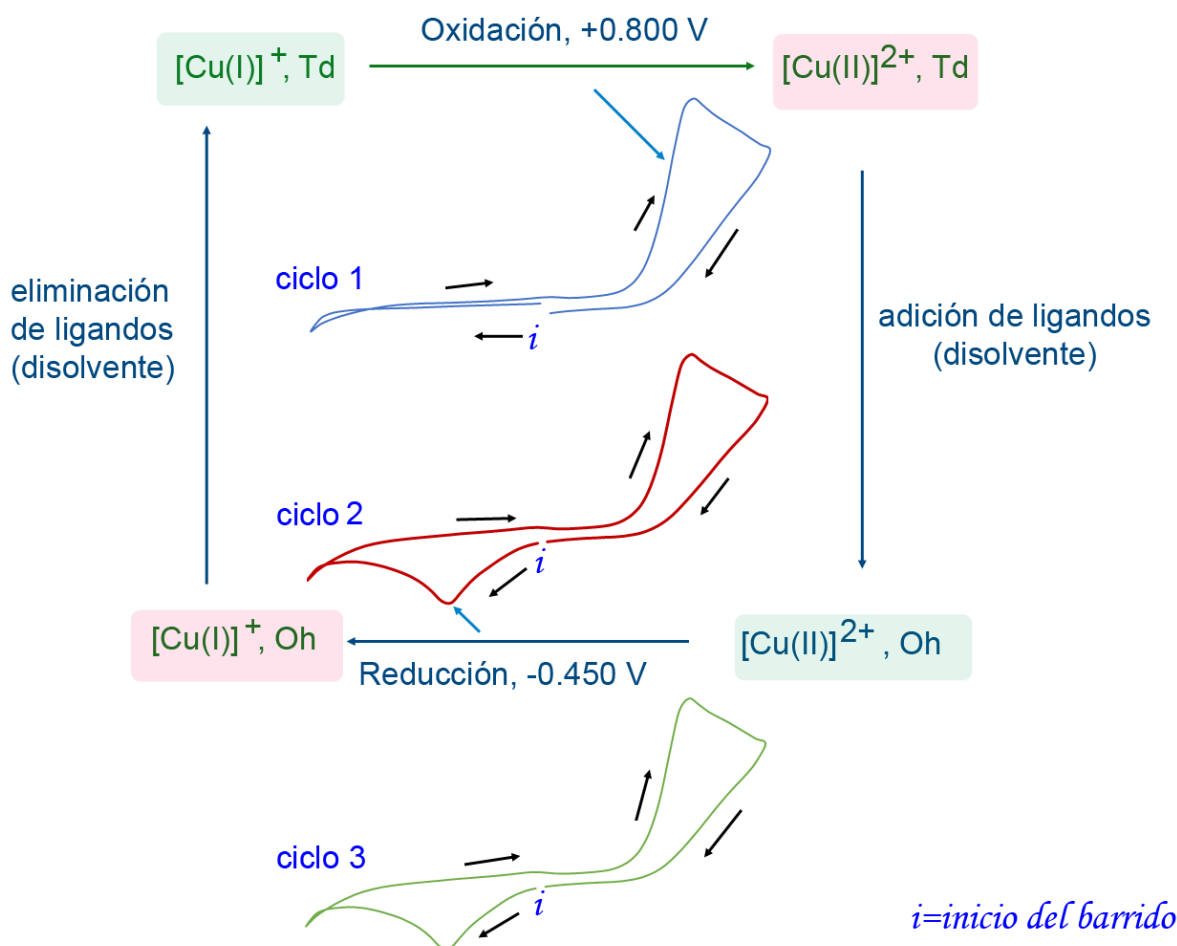
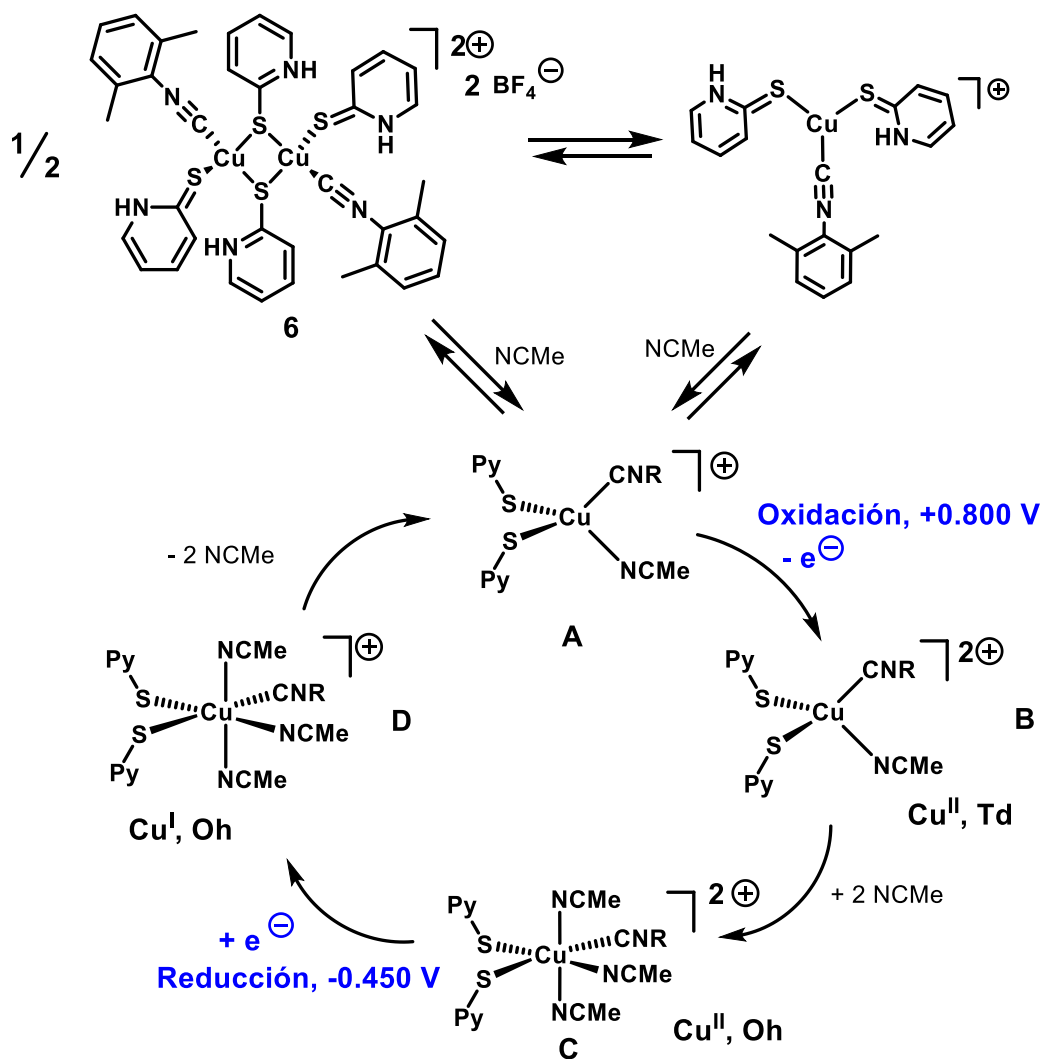


FIGURA 25. ESQUEMA EXPLICATIVO DE LA VOLTAMETRÍA CÍCLICA DEL COMPUESTO 6 CUANDO SE REALIZAN VARIOS CICLOS.



ESQUEMA 17. ESQUEMA EXPLICATIVO DEL PROCESO CÍCLICO DE VOLTAMPEROMETRÍA PARA EL COMPUESTO 6.

Es razonable suponer que, en disolución de acetonitrilo, que es el disolvente empleado para los estudios de VC, el dímico (**6**) se rompe para dar una especie tetraédrica. Esto está en concordancia con los espectros de RMN y de IR en disolución explicados anteriormente.

Por lo tanto, la especie de Cu (I) tetraédrica sufre una oxidación a +0.8 V, De manera que al perder un electrón, se genera una especie tetraédrica de Cu (II). Es bien sabido que el catión Cu (II) suele formar complejos de IC 6 octaédricos (afectados por la distorsión de Jahn-Teller), y que para Cu (II) no es muy estable la geometría tetraédrica y tenderá a incorporar dos moléculas de disolvente (el acetonitrilo tiene

propiedades coordinantes) para formar un complejo de Cu (II) con IC 6 y geometría octaédrica. Es éste el que experimenta la reducción a -0.45V dando lugar ahora a una especie de Cu (I) con IC 6 que tenderá a perder las moléculas de disolvente para adquirir una geometría IC 4 tetraédrica, más estable para Cu (I), regenerando así la especie inicial. Puede observarse que, en el ciclo 3 (Figura 25, verde), se reproduce exactamente el comportamiento observado en el ciclo 2, lo que indica que la especie inicial se regenera de manera prácticamente cuantitativa.

Estamos ante un caso que podríamos considerar como una de pseudo-reversibilidad, ya que se regenera la especie inicial, aunque sea a través de procesos de incorporación y eliminación de ligandos. Naturalmente, esto es una hipótesis de trabajo bastante preliminar, que tendrá que ser confirmada (o no) con pruebas experimentales adicionales que, en todo caso, quedan fuera del ámbito de este trabajo. Con todo, resulta bastante prometedor el hecho de encontrarnos ante una especie que tiene un potencial de reducción muy accesible (poco negativo) que podría jugar un papel activo como catalizador o promotor, facilitando la reducción de otras especies (CO_2 , H_2O , moléculas pequeñas).

6. CONCLUSIONES

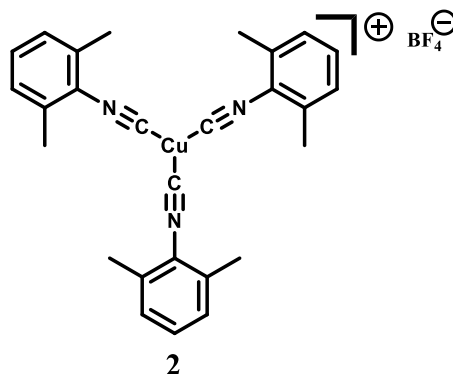
- Se han preparado compuestos mixtos con ligandos isocianuros y ligandos azufre dadores que han sido caracterizados por medios analíticos y espectroscópicos. Su estructura en estado sólido ha sido determinada mediante difracción de rayos-X sobre monocristal.
- Los compuestos preparado son estables al aire, lo que demuestra que la combinación de ligandos S-dadores con isocianuros es eficaz en la estabilización de Cu (I) frente a la oxidación.
- Se ha realizado un estudio preliminar, mediante Voltametría Cíclica, de las propiedades electroquímicas de los compuestos preparados. Se ha caracterizado un ciclo de oxidación reducción que puede considerarse como un proceso pseudo-reversible. Este comportamiento resulta prometedor en cuanto a la posible actividad de estos compuestos en procesos de activación electrocatalítica de moléculas pequeñas.

7. PARTE EXPERIMENTAL

A continuación se explicará cómo se llevó a cabo la experimentación en el laboratorio para cada una de las reacciones y ensayos mencionados.

7.1. REACCIONES CON ISOCIANUROS

7.1.1. Reacción 1: Síntesis del producto $[Cu(CNXyl)_3]BF_4$



ESQUEMA 18. COMPUESTO 2.

En un matraz se añade 786,5 mg de CNXyl (6 mmol), 636,9 mg de $[Cu(NCMe)_4]BF_4$ (2 mmol) y se disuelve en 15 mL de DCM dando lugar a un sólido blanquecino. Tras media hora de agitación constante, se evapora el disolvente a baja presión obteniéndose un aceite amarillo. Seguidamente, se lava con hexano (3 x 7 mL) con el fin de eliminar impurezas y conseguir aislar un precipitado blanquecino correspondientes con el compuesto 2 puro^[14].

El rendimiento del precipitado obtenido fue: 0,9793 g = 90%

7.1.2. Reacción 2: $[Cu(NCMe)_4]BF_4 + 2CNXyl + Py-Indz \rightarrow$

En un matraz se añade 130,6 mg de CNXyl (1mmol), 156,2 mg de $[Cu(NCMe)_4]BF_4$ (0,5 mmol) y se disuelve en 10 mL de DCM obteniéndose una disolución de color crema. A continuación, se añade 97,0 mg de Indz (0,5 mmol) y la disolución se torna al instante hacia un tono amarillo. Tras hora de agitación constante, se evapora el disolvente a baja presión obteniéndose un precipitado amarillo. Seguidamente, se

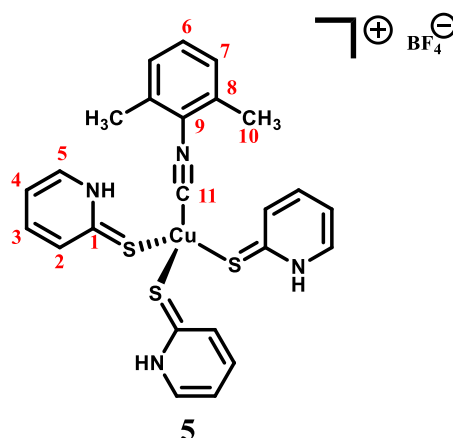
lava con hexano (3 x 7 mL) con el fin de eliminar impurezas y conseguir aislar un precipitado amarillo.

7.1.3. Reacción 3: $2\text{NEt}_4\text{N}_3 + [\text{Cu}(\text{CNXyl})_3]\text{BF}_4 \rightarrow$

En un matraz se añade 57,2 mg de NEt_4N_3 (0,2 mmol) y se disuelve en 15 mL de DCM dando lugar a una disolución transparente. A continuación, se añade 109,1 mg de $[\text{Cu}(\text{CNXyl})_3]\text{BF}_4$ (0,2 mmol) de manera que la disolución se va tornando con el tiempo hacia un tono de color crema. Tras media hora se añade 57,9 mg de NEt_4N_3 (0,2 mmol) y se vuelve instantáneamente transparente la disolución. Una vez transcurrida media hora de agitación constante, se evapora el disolvente a baja presión obteniéndose un aceite marrón anaranjado. Seguidamente se lava con Hexano (3 x 7 mL) y después con Et_2O (3 x 7 mL) con el fin de eliminar impurezas y conseguir aislar un precipitado; pero sin embargo, únicamente se consigue aislar una sólido aceitoso marrón.

7.2. REACCIONES CON Py-SH

7.2.1. Reacción 4: Síntesis del producto $[\text{Cu}(\text{CNXyl})(\text{Py-SH})_3]$



ESQUEMA 19. COMPUESTO 5.

En un matraz se añade 108,2 mg de $[\text{Cu}(\text{CNXyl})_3]\text{BF}_4$ (0,2 mmol) y se disuelve en 10 mL de DCM dando lugar a una disolución transparente. A continuación, se añade 45,9 mg de Py-SH (0,4 mmol) tornándose hacia un tono amarillento. Tras media hora de agitación constante, se evapora el disolvente a baja presión obteniéndose un aceite amarillo. Seguidamente, se lava con hexano (3 x 7 mL) con el fin de eliminar impurezas y se filtra consiguiendo aislar un precipitado amarillo y unas aguas amarillas.

El rendimiento del precipitado obtenido fue: 0,1006g = 81,79%

Finalmente se obtuvieron monocristales en forma de agujas amarillas por difusión lenta a temperatura ambiente en una mezcla DCM-hexano correspondientes con **(5)** (Esquema 19).

El rendimiento cristalino fue: 0,0469 g = 38,13%

^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ 13.89 (s, 3H(NH)), 7.84 (d, J = 6.2 Hz, 3H²), 7.58 (t, J = 7.4 Hz, 3H⁴), 7.50 (d, J = 8.5 Hz, 3H⁵), 7.35 (t, J = 7.6 Hz, 1H⁶), 7.26 (d, J = 7.7 Hz, 2H⁷), 6.93 (t, J = 6.6 Hz, 3H³), 2.31 (s, 6H¹⁰).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.7 MHz, DMSO- d_6) δ 174.8 (s, 3C¹), 139.5 (s, 3C⁴), 139.1 (s, 3C²), 135.5 (s, 2C⁸)^[15], 132.7 (s, 3C⁵), 130.5 (s, 1C⁶), 128.7 (s, 2C⁷), 125.7 (s, 1C⁹)^[15], 115.2 (s, 3C³), 18.6 (s, 2C¹⁰).

La asignación de los carbonos de los isocianuros (8 y 9) no fue posible a priori mediante los experimentos realizados. Se asignarán por similitud a otros compuestos publicados en la bibliografía ^[15].

^{19}F NMR (376 MHz, DMSO- d_6) δ -148.26, -148.31 (s ancho, 4F).

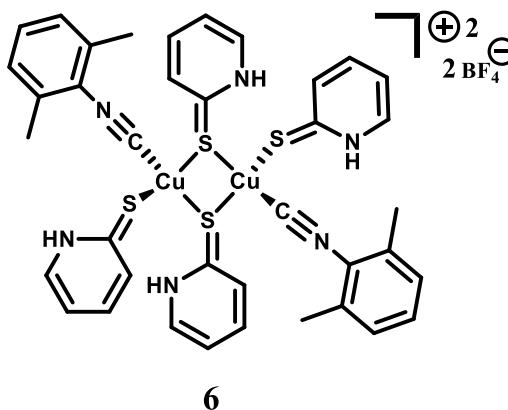
IR (DCM, cm^{-1}): $\nu(\text{CN})$ 2158, 2143.

IR (sólido, cm^{-1}): $\nu(\text{CN})$ 2133.

DRX: Los datos cristalográficos se encuentran en el apartado: *Anexos. Datos cristalográficos*.

^[15] V. Conejo-Rodríguez, M. N. Peñas-Defrutos and P. Espinet *Chem. Commun.* **2019**, 55, 5005.

7.2.2. **Reacción 5: Síntesis del producto $[Cu_2(CNXyl)_2(Py-SH)_6]$**



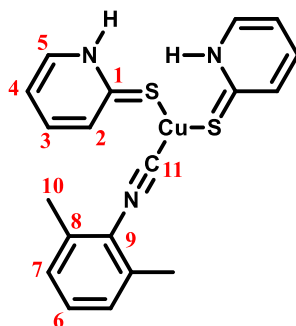
ESQUEMA 20. COMPUESTO 6.

En un matraz se añade 108,6 mg de $[Cu(CNXyl)_3]BF_4$ (0,2 mmol) y se disuelve en 10 mL de DCM. A continuación, se añaden 22,7 mg de 2-mercaptopiridina (0,2 mmol) tornándose instantáneamente a un tono amarillento. Tras media hora de agitación constante, se evapora el disolvente a baja presión obteniéndose un aceite amarillo. Seguidamente, se lava con hexano (3 x 7 mL) con el fin de eliminar impurezas y se filtra consiguiendo aislar un precipitado amarillo claro y unas aguas transparentes.

Finalmente, se obtiene unos monocristales amarillos en forma de agujas por difusión lenta a temperatura ambiente en una mezcla DCM-Hexano correspondientes con **(6)** (Esquema 20).

El rendimiento del precipitado obtenido fue: 0,1087 g = 53,93%

El rendimiento cristalino fue: 0,0507 g = 25,15%



ESQUEMA 21. COMPUESTO 6 DISOCIADO EN DISOLUCIÓN.

^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ 14.04 (s, 2H(NH)), 7.92 (d, $J = 6.1$ Hz, 2H²), 7.65 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H³), 7.59 (d, $J = 2.6$ Hz, 2H⁴), 7.35 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H⁶), 7.26 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H⁷), 7.00 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H⁵). 2.32 (s, 6H¹⁰).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.7 MHz, DMSO- d_6) δ 173.7 (s, 1C¹), 140.1 (s, 2C³), 139.4 (s, 2C²), 135.5 (s, 2C⁸)^[15], 132.6 (s, 2C⁵), 130.6 (s, 1C⁶), 128.8 (s, 2C⁷), 125.6 (s, 1C⁹)^[15], 115.9 (s, 2C⁴), 18.7 (s, 2C¹⁰).

IR (DCM, cm^{-1}): $\nu(\text{CN})$ 2158.

IR (sólido, cm^{-1}): $\nu(\text{CN})$ 2137.

DRX: Los datos cristalográficos se encuentran en el apartado: *Anexos. Datos cristalográficos.*

7.2.3. **Reacción 6:** *Py-SH + KOH + 2CNXyl + [Cu(NCMe)₄]BF₄ →*

En un matraz se añade 22,3 mg de 2-mercaptopiridina (0,2 mmol), 10,7 mg de KOH (0,2 mmol) y se disuelven en 10 mL de DCM dando lugar a una disolución amarilla. A continuación, se añaden 53,6 mg de CNXyl (0,4mmol) y seguidamente 63,1 mg de [Cu(NCMe)₄]BF₄ (0,4 mmol) de manera que aparece al poco tiempo (5 min) un precipitado naranja que es muy insoluble. Tras media hora de agitación constante, se filtra y las aguas amarillentas se evaporan el disolvente a baja presión obteniéndose un aceite amarillo. Seguidamente, se lavan con hexano (3 x 7 mL) con el fin de eliminar impurezas y se filtra consiguiendo aislar un precipitado amarillo; sin embargo, el precipitado naranja no se consigue disolver.

7.2.4. Reacción 7: 2Py-SH + 2KOH + [Cu(NCMe)₄]BF₄ + 2CNXyl →

En un matraz se añade 46,7 mg de Py-SH (0,4 mmol), 12,2 mg de KOH (0,2 mmol) y se disuelven en 10 mL de DCM dando lugar a una disolución amarilla clara. A continuación, se añaden 64,4 mg de [Cu(NCMe)₄]BF₄ (0,2 mmol) de manera que la disolución se oscurece al instante y se enturbia debido a la aparición de un precipitado naranja. Al cabo de media hora, se añade 11,9 mg de KOH (0,2 mmol) con el fin de redissolver el precipitado naranja sin éxito. Tras una hora de agitación constante, se filtra y las aguas amarillentas se concentran a baja presión obteniéndose un aceite amarillo. Por un lado, se obtiene un sólido aceitoso amarillo que se trata como una nueva reacción más adelante y por otro lado, se obtiene un precipitado naranja se le añaden 10 mL de DCM y 26,9 mg de CNXyl (0,2 mmol) de manera que se ve cómo se va disolviendo el precipitado dando lugar a una disolución transparente. Después de una hora de constante agitación, se añade 30,4 mg de CNXyl (0,2 mmol). Cuando ha transcurrido media hora se concentra a baja presión obteniéndose un aceite anaranjado que al aire precipita en forma de agujas anaranjadas.

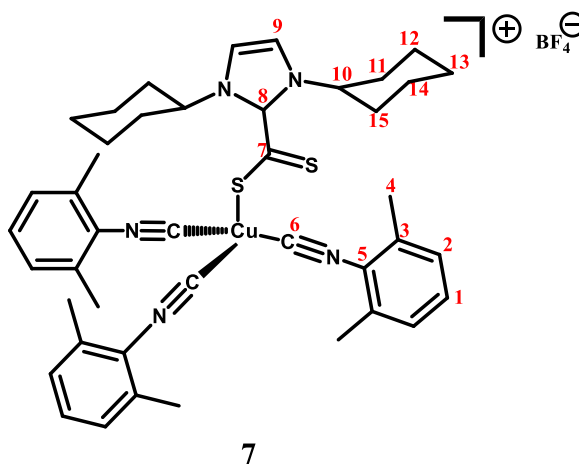
7.2.5. Reacción 8: 2Py-SH + 2KOH + [Cu(NCMe)₄]BF₄ + 2CNXyl →

En un matraz se añade 43,7 mg de 2-mercaptopiridina (0,4 mmol), 23,0 mg de KOH (0,4 mmol) y se disuelve en 10 mL de DCM dando lugar a una disolución amarilla clara. A continuación, se añade 63,0 mg de [Cu(NCMe)₄]BF₄ (0,2 mmol) de manera que se oscurece al instante la disolución. Al cabo de 10 minutos se añade 52,1 mg de CNXyl (0,4 mmol), con lo que la reacción se enturbia por la aparición de un precipitado naranja. Al cabo de hora y media de agitación constante se filtra, obteniéndose un precipitado naranja muy insoluble y unas aguas amarillentas. Primero las aguas amarillentas se concentran a baja presión generando un aceite anaranjado que se lava con hexano (3 x 7 mL) a fin de eliminar impurezas y aislar un precipitado. Paralelamente, el precipitado anaranjado obtenido tras la primera

filtración se lava con hexano (3 x 7 mL) y posteriormente se filtra obteniéndose un precipitado polvoriento amarillo y unas aguas amarillentas. Por desgracia, no se consigue cristalizar ningún precipitado obtenido.

7.3. REACCIONES CON ADUCTOS S^ΛS

7.3.1. Reacción 9: Síntesis del producto $[Cu(CNXyl)_3(S^{\Lambda}S)]$



ESQUEMA 22. COMPUESTO 7.

En un matraz se añade 107,9 mg de $[Cu(CNXyl)_3]BF_4$ (0,2 mmol), 61,9 mg de S^ΛS (0,2 mmol) y se disuelve en 10 mL de DCM dando lugar instantáneamente a un crudo marrón-rojizo. Tras media hora de agitación constante, se evapora el disolvente a baja presión obteniéndose un aceite marrón. Seguidamente, se lava con hexano con el fin de eliminar impurezas y conseguir aislar un precipitado (3 x 7 mL). Finalmente, se obtiene un polvo rojizo correspondiente con **(7)** (Esquema 22).

El rendimiento del precipitado obtenido fue: 0,1352g = 80%.

RMN

¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.86 (s, 2H⁹), 7.39 (t, *J* = 7.6 Hz, 3H¹), 7.31 (d, *J* = 7.7 Hz, 6H²), 4.21-4.12 (m, 1H¹⁰), 2.43 (s, 18H⁴), 3.42-1.12 (varios m, 10 CH₂ (Cy)).

¹³C{¹H} NMR (125.7 MHz, DMSO-*d*₆) δ 189.9 (s, 6C⁵), 175.9 (s, 5C³), 130.7 (s, 3C¹), 128.8 (s, 6C²), 117.7 (s, 2C⁹), 65.4-25.2 (varios s, 5 CH₂(Cy)), 18.7 (s, 6C⁴).

IR (DCM, cm^{-1}): $\nu(\text{CN})$ 2162.

DRX: Se obtuvieron monocristales del compuesto 7 mediante difusión lenta a baja temperatura en una mezcla THF-Hexano. Los datos cristalográficos se encuentran en el apartado: *Anexos. Datos cristalográficos*.

7.3.2. Reacción 10: Síntesis del producto $[\text{Cu}(\text{CNXyl})_3(\text{S}^{\wedge}\text{S})]$

En un matraz se añade 63,3 mg de $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4]\text{BF}_4$ (0,2 mmol), 61,5 mg de $\text{S}^{\wedge}\text{S}$ (0,2 mmol) y se disuelve en 10 mL de DCM tornándose la disolución instantáneamente hacia un tono muy oscuro casi negro. A continuación, se añade 51,6 mg de CNXyl (0,4 mmol) y la disolución se torna hacia un tono más rojizo aunque sigue siendo oscura. Tras una hora de agitación constante, se evapora el disolvente a baja presión obteniéndose un aceite marrón. Seguidamente, se lava con hexano con el fin de eliminar impurezas y conseguir aislar un precipitado (3 x 7 mL). Finalmente, se obtiene un precipitado marrón.

7.3.3. Reacción 11: $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4]\text{BF}_4 + \text{S}^{\wedge}\text{S} + 2\text{CNXyl} + \text{NEt}_2\text{H} \rightarrow$

En un matraz se añade 62,1 mg de $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4]\text{BF}_4$ (0,2 mmol), 59,7 mg de $\text{S}^{\wedge}\text{S}$ (0,2 mmol) y se disuelve en 10 mL de DCM tornándose la disolución instantáneamente hacia un todo muy oscuro casi negro. A continuación, se añade 51,9 mg de CNXyl (0,4 mmol). Una vez transcurridos 5 minutos de agitación, se añade 22 μL de NEt_2H (0,2 mmol). Tras una hora con agitación constante, se añade 22 μL de NEt_2H (0,2 mmol) con el fin de que acabe la reacción. Cuando ha pasado media hora con agitación constante, se evapora el disolvente a baja presión obteniéndose un aceite marrón. Seguidamente, se lava con hexano con el fin de eliminar impurezas y conseguir aislar un precipitado (3 x 7 mL). Finalmente, se obtiene un precipitado marrón.

7.3.4. **Reacción 12:** $[Cu(NCMe)_4]BF_4 + S^{\wedge}S' + 2CNXyl \rightarrow$

En un matraz se añade 63,2 mg de $[Cu(NCMe)_4]BF_4$ (0,2 mmol), 51,5 mg de $S^{\wedge}S'$ (0,2 mmol) y se disuelve en 10 mL de DCM tornándose la disolución instantáneamente a un tono muy oscuro casi negro. A continuación, se añade 52,5 mg de CNXyl (0,4 mmol). Tras una hora con agitación constante, se evapora el disolvente a baja presión obteniéndose un aceite marrón. Seguidamente, se lava con hexano con el fin de eliminar impurezas y conseguir aislar un precipitado (3 x 7 mL). Finalmente, se obtiene un precipitado marrón.

7.3.5. **Reacción 13:** $[Cu(NCMe)_4]BF_4 + S^{\wedge}S' + 2CNXyl + NEt_2H \rightarrow$

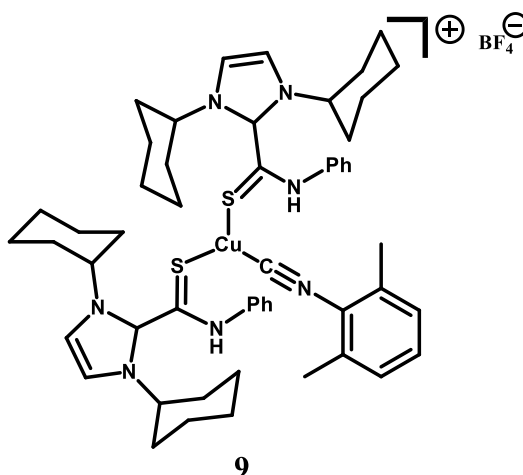
En un matraz se añade 62,4 mg de $[Cu(NCMe)_4]BF_4$ (0,2 mmol), 52,0 mg de $S^{\wedge}S'$ (0,2 mmol) y se disuelve en 10 mL de DCM tornándose la disolución instantáneamente hacia un tono muy oscuro casi negro. A continuación, se añade 52,7 mg de CNXyl (0,4 mmol). Cuando han transcurrido 5 minutos con agitación constante, se añade 44 μ L de NEt_2H (0,2 mmol). Tras una hora de agitación, se evapora el disolvente a baja presión obteniéndose un aceite marrón. Seguidamente, se lava con hexano con el fin de eliminar impurezas y conseguir aislar un precipitado (3 x 7 mL). Finalmente, se obtiene un precipitado marrón.

7.4. REACCIONES CON ADUCTOS $S^{\wedge}N$

7.4.1. **Reacción 14:** $[Cu(CNXyl)_3]BF_4 + S^{\wedge}N \rightarrow$

En un matraz se añade 107,9 mg de $[Cu(CNXyl)_3]BF_4$ (0,2 mmol), 73,0 mg de $S^{\wedge}N$ (0,2 mmol) y se disuelve en 10 mL de DCM dando lugar a una disolución amarilla clara. Tras una hora de agitación constante, se evapora el disolvente a baja presión obteniéndose un aceite amarillo. Seguidamente, se lava con hexano con el fin de eliminar impurezas y conseguir aislar un precipitado (3 x 7 mL). Finalmente, se obtiene un polvo amarillento.

7.4.2. Reacción 15: Síntesis del producto $[Cu(CNXyl)(S^N)_2]$



ESQUEMA 23. COMPUESTO 9.

En un matraz se añade 61,8 mg de $[Cu(NCMe)_4]BF_4$ (0,2 mmol), 73,2 mg de S^N (0,2 mmol) y se disuelve en 10 mL de DCM dando lugar instantáneamente a una disolución amarilla clara. A continuación, se añade 52,8 mg de CNXyl (0,4 mmol). Tras una hora de agitación constante, se evapora el disolvente a baja presión obteniéndose un aceite amarillo. Seguidamente, se lava el aceite amarillo con hexano a fin de eliminar impurezas y conseguir aislar un precipitado (3 x 7 mL). Finalmente, se obtiene un precipitado amarillo claro que se corresponde con **(9)** (Esquema 23).

Desafortunadamente no pudo realizarse una caracterización completa por RMN de este compuesto debido a la poca disponibilidad de estos cristales y la baja solubilidad que presentaron en la mayoría de los disolventes convencionales.

DRX: Se obtuvieron monocristales del compuesto mediante difusión lenta a baja temperatura en una mezcla THF-Hexano. Los datos cristalográficos se encuentran en el apartado: *Anexos. Datos cristalográficos.*

8. BIBLIOGRAFÍA

[1] a) R. Mukherjee in 6.6 - Copper, Eds.: J. A. McCleverty and T. J. Meyer), Pergamon, Oxford, **2003**, pp. 747-910; b) P. J. Pérez and M. M. Díaz-Requejo in 2.03 - Copper Organometallics, Eds.: D. M. P. Mingos and R. H. Crabtree), Elsevier, Oxford, **2007**, pp. 153-195.

[2] a) K. Porte, M. Riomet, C. Figliola, D. Audisio and F. Taran, *Chemical Reviews* **2020**; b) O. Guselnikova, P. Postnikov, M. M. Chehimi, Y. Kalachyovaa, V. Svorcik and O. Lyutakov, *Langmuir* **2019**, 35, 2023-2032; c) S. N. Semenov, L. Belding, B. J. Cafferty, M. P. S. Mousavi, A. M. Finogenova, R. S. Cruz, E. V. Skorb and G. M. Whitesides, *Journal of the American Chemical Society* **2018**, 140, 10221-10232; d) F. Sebest, J. J. Dunsford, M. Adams, J. Pivot, P. D. Newman and S. Díez-González, *ChemCatChem* **2018**, 10, 2041-2045; e) L. Luciani, E. Goff, D. Lanari, S. Santoro and L. Vaccaro, *Green Chemistry* 2018, 20, 183-187; f) S. Guo, P. Dong, Y. Chen, X. Feng and X. Liu, *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, 57, 16852-16856.

[3] A. Al Mousawi, A. Kermagoret, D.-L. Versace, J. Toufaily, T. Hamieh, B. Graff, F. Dumur, D. Gigmes, J. P. Fouassier and J. Lalevée, *Polymer Chemistry* **2017**, 8, 568-580.

[4] a) M. Deng, N. F. M. Mukthar, N. D. Schley and G. Ung, *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, 59, 1228-1231; b) E. Fresta, G. Volpi, M. Milanesio, C. Garino, C. Barolo and R. D. Costa, *Inorganic Chemistry* **2018**, 57, 10469-10479; c) A. Kobayashi and M. Kato, *Chemistry Letters* **2016**, 46, 154-162; d) C. Minozzi, A. Caron, J.-C. Grenier-Petel, J. Santandrea and S. K. Collins, *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, 57, 5477-5481.

[5] M. A. Kinthalov and V. P. Boyarskii. *Russ. J. Gem. Chem.* **2015**, 85(10), 2313-2333.

[6] a) Suravi Chakrabarty, S. Choudhary, A. Doshi, F.Q. Liu, R. Mohan, M.P. Ravindra, D. Shah, X. Yang, F.F. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, 356, 2135-2196; b) K. T. Mahmudov,

- V. Y. Kukushkin, A.V. Gurbanov, M.A. Kinzhalov, V.P. Boyarskiy, M. F. C. Guedes da Silva, A. J. L. Pombeiro. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *384*, 65-89.
- [7] B. Crociani, T. Boschi, U. Belluco. *Inor. Chem.* **1970**, *9(9)*, 2021-2025.
- [8] a) Z. Han, L. Shen, W. W. Brennessel, P. L. Holland and R. Eisenberg, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 14659-14669; b) Z. Han, W. R. McNamara, M.-S. Eum, P. L. Holland and R. Eisenberg, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 1667-1670; c) T. Hamaguchi, K. Kai, S. Konishi and I. Ando, *Polyhedron* **2018**, *141*, 267-270.
- [9] P. Beak, J. B. Covington, S. G. Smith, J. M. White and J. M. Zeigler. *Illinois. J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1354-1362.
- [10] a) T. F. Beltrán and L. Delaude, *Journal of Cluster Science* **2017**, *28*, 667-678; b) L. Delaude, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, *2009*, 1681-1699; c) L. Delaude, A. Demonceau and J. Wouters, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, *2009*, 1882-1891.
- [11] a) P. Rungthanaphatsophon, A. J. Gremillion, Y. Wang, S. P. Kelley, G. H. Robinson and J. R. Walensky, *Inorganica Chimica Acta* **2021**, *514*, 120033; b) A. Neuba, J. Ortmeyer, D. D. Konieczna, G. Weigel, U. Flörke, G. Henkel and R. Wilhelm, *RSC Advances* **2015**, *5*, 9217-9220.
- [12] a) A. Tortajada, F. Juliá-Hernández, M. Börjesson, T. Moragas and R. Martin, *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57*, 15948-15982; b) R. Francke, B. Schille and M. Roemelt, *Chemical Reviews* **2018**, *118*, 4631-4701.
- [13] A. Zarkadoulas, M. J. Field, C. Papatriantafyllopoulou, J. Fize, V. Artero and C. A. Mitsopoulou, *Inorganic Chemistry* **2016**, *55*, 432-444.
- [14] L. Álvarez-Miguel in C-C and C-N couplings promoted by transition metals: Schiff condensations and aldol reactions, vol. Ph Degree Universidad de Valladolid, **2018**.
- [15] V. Conejo-Rodríguez, M. N. Peñas-Defrutos and P. Espinet *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 5005.

9. ANEXOS

9.2. Datos cristalográficos

TABLA 3. DATOS CRISTALOGRAFICOS DEL COMPUESTO 5.

Identification code	AGD03
Empirical formula	C ₂₄ H ₂₄ BCuF ₄ N ₄ S ₃
Formula weight	182.65
Temperature/K	293(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
a/Å	7.7607(6)
b/Å	27.0023(14)
c/Å	13.1561(8)
α/°	90
β/°	102.362(7)
γ/°	90
Volume/Å³	2693.0(3)
Z	12
ρ_{calc}/cm³	1.351
μ/mm⁻¹	0.297
F(000)	1151.0
Radiation	Mo Kα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	6.818 to 59.164
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 7, -36 ≤ k ≤ 36, -18 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	12924
Independent reflections	6409 [R _{int} = 0.0937, R _{sigma} = 0.1798]
Data/restraints/parameters	6409/0/336
Goodness-of-fit on F²	1.040
Final R indexes [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0.1092, wR ₂ = 0.2189
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.2286, wR ₂ = 0.2856
Largest diff. peak/hole / e Å⁻³	0.74/-0.61

TABLA 4. DATOS CRISTALOGRAFICOS DEL COMPUESTO 6.

Identification code	AGD032A
Empirical formula	C ₁₉ H ₁₉ BCuF ₄ N ₃ S ₂
Formula weight	443.49
Temperature/K	293(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	P21/c
a/Å	6.9057(4)
b/Å	25.780(5)
c/Å	12.0968(9)
α/°	90
β/°	91.559(6)
γ/°	90
Volume/Å³	2152.8(4)
Z	4
ρ_{calc}/cm³	1.368
μ/mm⁻¹	1.127
F(000)	918.0
Radiation	Mo Kα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	6.74 to 58.882
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 8, -6 ≤ k ≤ 29, -11 ≤ l ≤ 16
Reflections collected	5732
Independent reflections	3328 [R _{int} = 0.0289, R _{sigma} = 0.0581]
Data/restraints/parameters	3328/0/281
Goodness-of-fit on F²	0.997
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0548, wR ₂ = 0.1413
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0971, wR ₂ = 0.1808
Largest diff. peak/hole / e Å⁻³	0.41/-0.37

TABLA 5. DATOS CRISTALOGRAFICOS DEL COMPUESTO 7.

Identification code	AGD083
Empirical formula	C ₄₃ H ₅₁ BCuF ₄ N ₅ S ₂
Formula weight	652.70
Temperature/K	293(2)
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a/Å	13.7092(6)
b/Å	14.1905(5)
c/Å	15.9831(8)
α/°	78.625(4)
β/°	67.440(4)
γ/°	68.877(4)
Volume/Å³	2672.2(2)
Z	4
ρ_{calc}/cm³	1.622
μ/mm⁻¹	1.037
F(000)	1379.0
Radiation	Mo Kα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	6.706 to 59.196
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 13, -18 ≤ k ≤ 19, -22 ≤ l ≤ 22
Reflections collected	23422
Independent reflections	12471 [R _{int} = 0.0277, R _{sigma} = 0.0572]
Data/restraints/parameters	12471/0/511
Goodness-of-fit on F²	1.139
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.1070, wR ₂ = 0.3148
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.1752, wR ₂ = 0.3717
Largest diff. peak/hole / e Å⁻³	1.32/-0.41

TABLA 6. DATOS CRISTALOGRAFICOS DEL COMPUESTO 9.

Identification code	AGD13
Empirical formula	C ₅₃ H ₆₃ BCuF ₄ N ₇ S ₂
Formula weight	504.24
Temperature/K	293(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	P21/n
a/Å	12.2127(5)
b/Å	23.0936(8)
c/Å	20.4845(8)
α/°	90
β/°	95.571(4)
γ/°	90
Volume/Å³	5750.1(4)
Z	10
ρ_{calc}/cm³	1.456
μ/mm⁻¹	1.065
F(000)	2724.0
Radiation	Mo Kα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	6.632 to 59.358
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -31 ≤ k ≤ 30, -25 ≤ l ≤ 28
Reflections collected	31273
Independent reflections	13756 [R _{int} = 0.0372, R _{sigma} = 0.0658]
Data/restraints/parameters	13756/0/615
Goodness-of-fit on F²	1.024
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0836, wR ₂ = 0.2327
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.1649, wR ₂ = 0.2984
Largest diff. peak/hole / e Å⁻³	0.79/-0.50

9.3. Diagramas de voltametría Cíclica

Los resultados correspondientes al compuesto 6 han sido descritos con detalle en la discusión de resultados

TABLA 7. CONDICIONES GENERALES DE TRABAJO EN LAS VOLTAMETRÍAS CÍCLICAS.

Disolvente	Acetonitrilo
Electrolito	NBu ₄ PF ₆ 0.1 M.
Scan rate	0.5 V/s
E-step	0.05 V

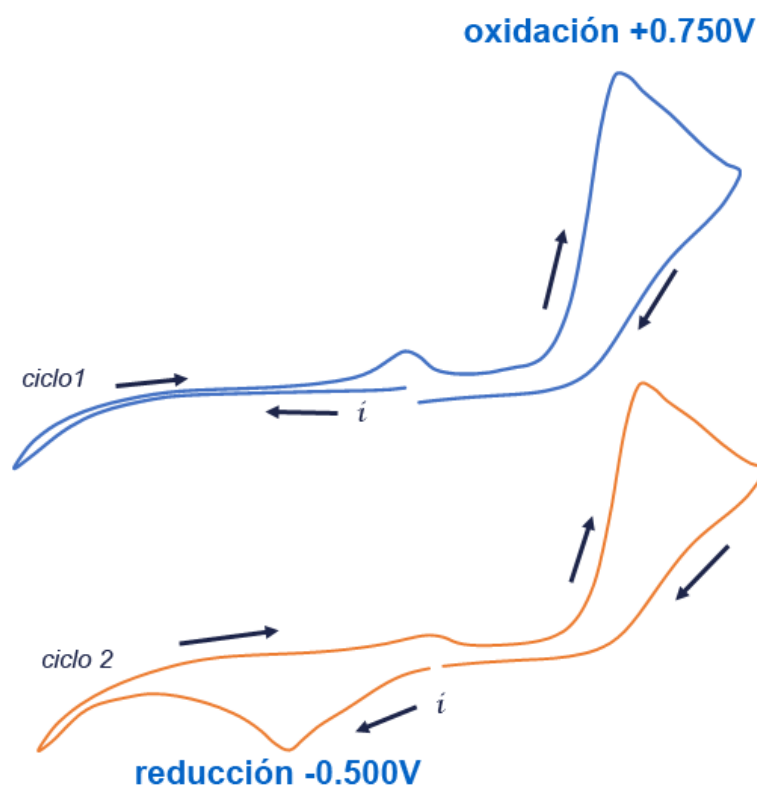


FIGURA 26. VOLTAMETRÍA CÍCLICA DEL COMPUESTO 5.

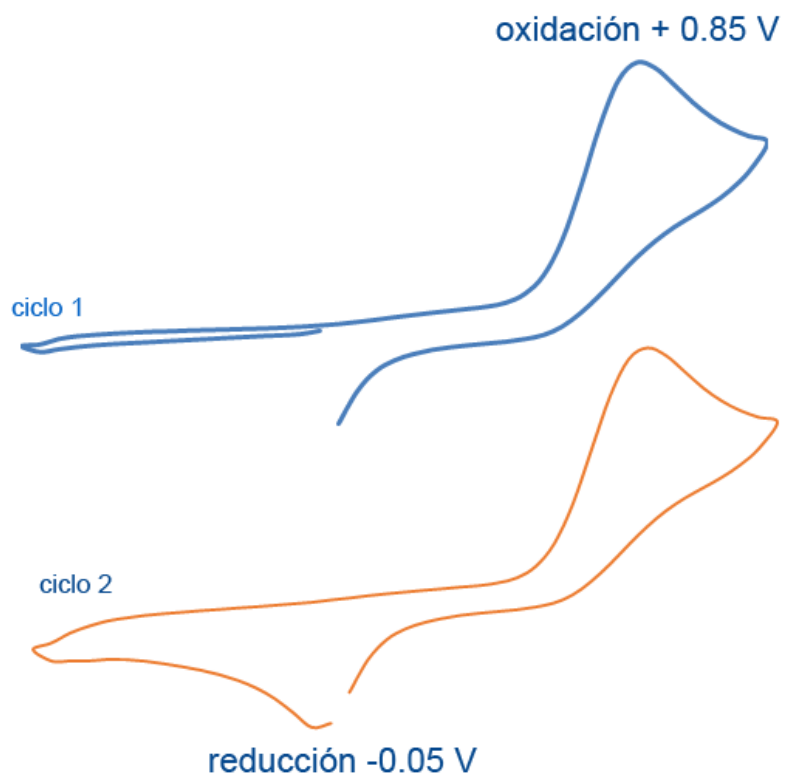


FIGURA 27. VOLTAMETRÍA CÍCLICA DEL COMPUESTO 7.

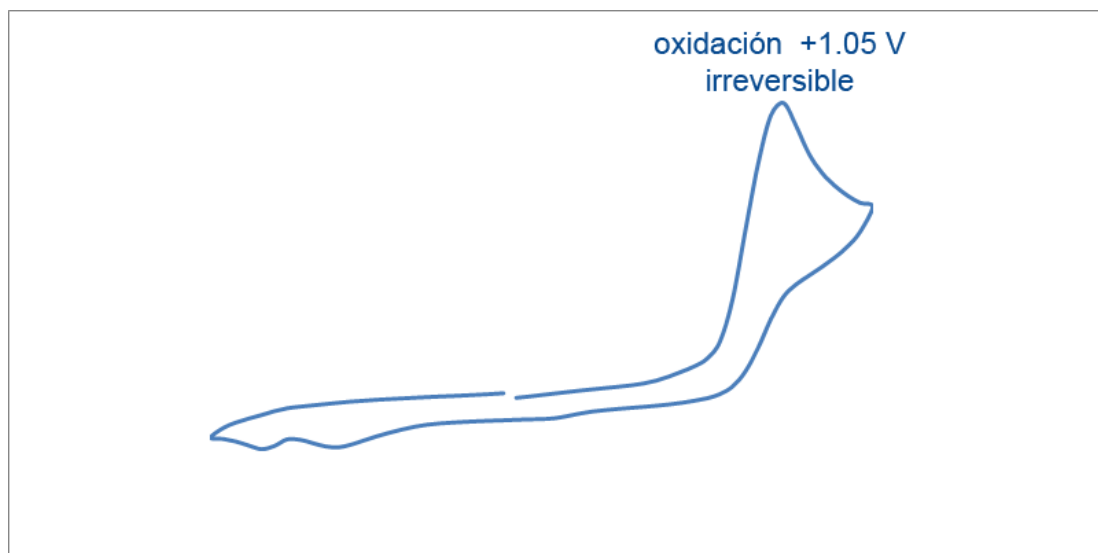


FIGURA 28. VOLTAMETRÍA CÍCLICA DEL COMPUESTO 9.