



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

Máster en Química Sintética e Industrial

TRABAJO FIN DE MÁSTER

**Síntesis de complejos de Cu(I) estabilizados
con ligandos isocianuro y S-dadores**

Autor: Carlo Sebastián Vega Yauri

Tutores: Clara del Carmen Rodríguez y Daniel Miguel San José

Año 2024-2025

ÍNDICE

Abreviaturas	5
1. Resumen	6
2. Abstract	6
3. Introducción	7
3.1. Complejos de Cu(I)	7
3.2. Ligandos isocianuro	9
3.3. Ligandos mercaptopiridina	15
4. Objetivos	18
5. Discusión de resultados	19
5.1. Síntesis de $[\text{Cu}(\text{CNXyl})(\text{mp})_2]_2(\text{BF}_4)_2$ (1) y $[\text{Cu}(\text{CNXyl})(\text{mp})_3](\text{BF}_4)$ (2) ...	19
5.2. Síntesis de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{B}(\text{mp})_2)(\text{CNXyl})]$ (3) y $[\text{Cu}(\text{H}_3\text{B}(\text{mp}))(\text{CNXyl})_2]$ (4)	27
5.3. Síntesis de $[\text{Cu}(\text{BH}_4)(\text{CNXyl})_2]$ (5) y $[\text{Cu}(\text{CNXyl})_3(\text{NCBH}_3)]$ (6)	32
5.4. Métodos teóricos	37
5.4.1. Optimización de las estructuras	38
5.4.2. Cálculo de frecuencias	40
5.4.3. Predicción de los desplazamientos químicos	42
5.5. Estudios electroquímicos	45
5.5.1. Estudio de las propiedades electroquímicas	46
5.5.2. Evaluación de la actividad electrocatalítica	49
6. Conclusiones	52

7. Parte experimental	53
7.1. Síntesis de $[\text{Cu}(\text{CNXyl})(\text{mp})_2]_2(\text{BF}_4)_2$ (1)	53
7.2. Síntesis de $[\text{Cu}(\text{CNXyl})(\text{mp})_3](\text{BF}_4)$ (2)	56
7.3. Síntesis de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{B}(\text{mp})_2)(\text{CNXyl})]$ (3)	59
7.4. Síntesis de $[\text{Cu}(\text{H}_3\text{B}(\text{mp}))(\text{CNXyl})_2]$ (4)	62
7.5. Síntesis de $[\text{Cu}(\text{BH}_4)(\text{CNXyl})_2]$ (5)	65
7.6. Síntesis de $[\text{Cu}(\text{CNXyl})_3(\text{NCBH}_3)]$ (6)	68
7.7. Experimentos con voltamperometría cíclica	71
7.7.1. Determinación de los potenciales característicos	71
7.7.2. Evaluación de la actividad electrocatalítica	72
8. Bibliografía	73
9. Anexos	76
9.1. Cálculos computacionales	76
9.2. Estudios electroquímicos	83
9.3. Datos cristalográficos	86

ABREVIATURAS

Tabla 1. Abreviaturas empleadas en este trabajo.

CH₃CN	Acetonitrilo
CNXyl	2,6-dimetilfenilisocianuro
CuAAC	Copper(I)-Catalyzed Alkyne–Azide Cycloaddition
CV	Voltamperometría Cíclica (Cyclic Voltammetry)
DCM	Diclorometano
DFT	Density Functional Theory
DMSO	Dimetilsulfóxido
DRX	Difracción de rayos X
E_{1/2}	Potencial a mitad de onda
E_a	Potencial anódico
E_c	Potencial catódico
E_p	Potencial de pico
Equiv.	Equivalente
ESI-TOF HR-MS	Espectrometría de Masas de Alta Resolución, con Ionización por Electro spray y análisis por Tiempo de Vuelo
Fc	Ferroceno
Fc⁺	Ferricinio
IR	Espectroscopía de infrarrojo
MeOH	Metanol
mp	2-mercaptopiridina
n. e.	No enlazante
py-SH	2-mercaptopiridina
SMD	Solvation Model based on Density
T. A.	Temperatura ambiente
THF	Tetrahidrofurano
TFE	Trifluoroethanol

Tabla 2. Abreviaturas empleadas en RMN.

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

1. RESUMEN

En este trabajo hemos logrado sintetizar y aislar varios complejos de Cu(I), centro metálico que, en ausencia de ligando, tiende a dismutar a Cu(0) y Cu(II). La estrategia empleada para estabilizar el cobre en este estado de oxidación ha sido la coordinación de ligandos blandos, en este estudio 2,6-dimetilfenilisocianuro, y ligandos basados en 2-mercaptopiridina. La caracterización de dichas especies se llevó a cabo combinando técnicas instrumentales y métodos teóricos DFT (*density functional theory*, por sus siglas en inglés). Además, se realizó un estudio electroquímico de los compuestos sintetizados con el fin de estudiar sus propiedades electroquímicas, y se comprobó que muestran una actividad interesante en la reducción electroquímica del CO₂.

2. ABSTRACT

In this work, Cu(I) complexes were synthesized and isolated. It is known that copper (I) disproportionates spontaneously to Cu(0) and Cu(II). For this reason, soft ligands were coordinated to stabilize the metal center, specifically 2,6-dimethylphenylisocyanide and ligands based on 2-mercaptopyridine were employed. Characterization of the new synthesized species was performed with experimental techniques and with DFT (*density functional theory*) theoretical methods. Furthermore, the electrochemical properties of the novel complexes were studied by cyclic voltammetry, and it was found that they show an interesting activity in the electrochemical reduction of CO₂.

3. INTRODUCCIÓN

3.1. Complejos de Cu(I)

Ha habido un creciente interés sobre la química de coordinación del Cu(I) en los últimos años debido, entre otros factores, al potencial que presentan sus compuestos en catálisis o en el desarrollo de nuevos materiales. Una de sus aplicaciones más conocidas se encuentra en la catálisis del proceso de cicloadición azida-alquino promovido por cobre, (conocido por sus siglas en inglés CuAAC), y también conocido como reacción “click”.^{1,2,3} Otra aplicación bastante estudiada trata de la obtención de compuestos fotoactivos, empleados en dispositivos luminiscentes,^{4,5,6} y también utilizados como catalizadores en procesos fotoquímicos.^{7,8} Además, existe una creciente necesidad de encontrar una alternativa al empleo de metales poco abundantes como Pd o Pt. La extracción de dichos elementos lleva asociado un mayor coste, y un mayor impacto medioambiental, en comparación a otros metales más abundantes como el cobre, que en este aspecto son más sostenibles.^{9,10}

El estado de oxidación +1 es particularmente interesante para el cobre, porque en ese estado tiene configuración electrónica d^{10} , de capa llena, lo que le permite adoptar cualquier configuración geométrica en el espacio. El hecho de que no tenga electrones desapareados, que sea diamagnético, facilita enormemente el

¹ Porte, K.; Riomet, M.; Figliola, C.; Audisio, D.; Taran, F.; *Chem. Rev.*, **2020**, *121* (12), 6718–6743.

² Guselnikova, O.; Postnikov, P.; Chehimi, M. M.; Kalachyovaa, Y.; Svorcik, V.; Lyutakov, O.; *Langmuir*, **2019**, *35* (6), 2023–2032.

³ Semenov, S. N.; Belding, L.; Cafferty, B. J.; Mousavi, M. P. S.; Finogenova, A. M.; Cruz, R. S.; Skorb, E. V.; Whitesides, G. M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140* (32), 10221–10232.

⁴ Deng, M.; Mukthar, N. F. M.; Schley, N. D.; Ung, G.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59* (3), 1228–1231.

⁵ Fresta, E.; Volpi, G.; Milanesio, M.; Garino, C.; Barolo, C.; Costa, R. D.; *Inorg. Chem.*, **2018**, *57* (16), 10469–10479.

⁶ Kobayashi, A.; Kato, M.; *Chem. Lett.*, **2017**, *46* (2), 154–162.

⁷ Zhong, M.; Pannecoucke, X.; Jubault, P.; Poisson, T.; *Beilstein J. Org. Chem.*, **2020**, *16*, 451–481.

⁸ Pirtsch, M.; Paria, S.; Matsuno, T.; Isobe, H.; Reiser, O.; *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18* (24), 7336–7340.

⁹ Moreno-da Costa, D.; Zúñiga-Loyola, C.; Droghetti, F.; Robles, S.; Villegas-Menares, A.; Villegas-Escobar, N.; Gonzalez-Pavez, I.; Molins, E.; Natali, M.; Cabrera, A. R.; *Molecules*, **2024**, *29* (1), 47.

¹⁰ Nuss, P.; Eckelman, M. J.; *PLOS ONE*, **2014**, *9* (7), e101298.

estudio de sus compuestos porque posibilita el empleo de RMN convencional. También, debido a su configuración electrónica, carece de transiciones electrónicas d-d, transiciones cuya frecuencia se encuentra en el rango visible del espectro electromagnético. Esto hace que los compuestos de Cu(I) sean generalmente incoloros.

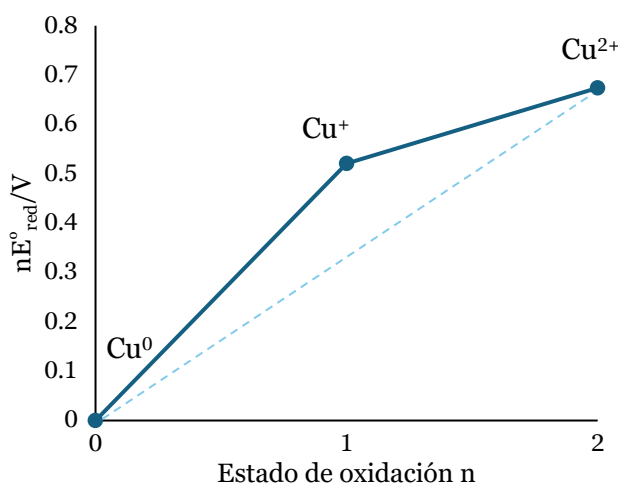


Figura 1. Diagrama de Frost para el cobre en medio ácido (pH = 0).

Es importante recalcar que el estado de oxidación +1 no es favorable para el cobre. Como se puede comprobar en su diagrama de Frost (ver *Figura 1*), en disolución acuosa a pH 0 ($[H^+] = 1M$), el Cu(I) se encuentra en un máximo entre el Cu(0) y el Cu(II), lo que significa que es termodinámicamente favorable, que el Cu(I) en ausencia de ligandos dismute a Cu(0) y a Cu(II). Esto explica que, frecuentemente sea necesario manipular los complejos de Cu(I) bajo condiciones de atmósfera inerte y anhidras, debido a su inestabilidad frente al oxígeno y a la humedad. Desde hace varios años se ha comprobado que la coordinación de ligandos blandos, es capaz de generar complejos de Cu(I) estables a la desproporción, y a la vez incrementan su solubilidad en disolventes orgánicos.^{11,12,13} Esto es ventajoso, porque facilita el manejo de este tipo de compuestos al eliminar la necesidad de emplear condiciones inertes y anhidras.

¹¹ Berners-Price, S. J.; Johnson, R. K.; Mirabelli, C. K.; Faucette, L. F.; McCabe, F. L.; Sadler, P. J.; *Inorg. Chem.*, **1987**, 26 (20), 3383–3387.

¹² Piloni, G.; Valle, G.; Corvaja, C.; Longato, B.; Corain, B.; *Inorg. Chem.*, **1995**, 34 (23), 5910–5918.

¹³ Ferraro, V.; Sole, R.; Bortoluzzi, M.; Beghetto, V.; Castro, J.; *Appl. Organomet. Chem.*, **2021**, 35 (11), e6401.

3.2. Ligandos isocianuro

Un grupo de ligandos, empleado tanto en complejos con actividad catalítica, como en materiales con propiedades luminiscentes son los de tipo isocianuro, también denominados isonitrilo. Están constituidos por un grupo cianuro CN, que está unido a un resto R a través del átomo de nitrógeno. Por ende, se coordinan al centro metálico por el átomo de carbono. Su uso en la química de coordinación se extiende a casi todos los elementos de transición,^{15,14} a causa de la reactividad versátil que pueden presentar.

La libertad de elección del grupo R unido al nitrógeno, permite modificar sus propiedades electrónicas y estéricas. Además, sus propiedades electrónicas varían significativamente en función del metal al que se encuentren coordinados.^{15,16,17} Son ligandos neutros, que se comportan como bases de Lewis debido al par de electrones solitario que puede ceder el carbono del grupo cianuro. Dicho par de electrones es cedido entonces a un centro metálico, el cual actúa como ácido de Lewis.

Los isocianuros se pueden representar como combinación de dos formas resonantes (ver *Esquema 1*). En concreto, la forma resonante II (forma zwitteriónica) permite explicar la geometría lineal de dicho grupo observada por difracción de rayos X,¹⁸ y es análoga al carbonilo, con el cual es isoelectrónico. Además, la banda de vibración $C\equiv N$ detectada en IR presenta una frecuencia en torno a 2130 cm^{-1} ,¹⁹ que concuerda bien con un enlace triple.

¹⁴ Vlasova, V.; Toikka, Y. N.; Suslonov, V. V.; Smirnov, A. S.; Bokach, N. A.; *Russ. J. Gen. Chem.*, **2024**, 94 (7), 1682–1688.

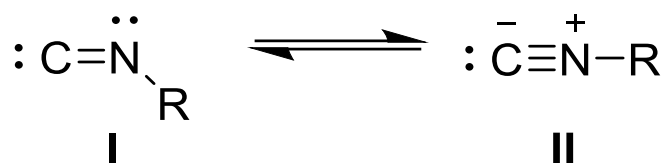
¹⁵ Vatsadze, S. Z.; Loginova, Y. D.; Passos-Gomes G.; Alabugin, I. V.; *Chem. Eur. J.*, **2017**, 23 (14), 3225–3245.

¹⁶ Passos-Gomes G.; Loginova, Y. D.; Vatsadze, S. Z.; Alabugin, I. V.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140 (43), 14272–14288.

¹⁷ Kryukova, M. A.; Ivanov, D. M.; Kinzhalov, M. A.; Novikov, A. S.; Smirnov, A. S.; Bokach, N. A.; Kukushkin, V. Y.; *Chem. Eur. J.*, **2019**, 25 (60), 13671–13675.

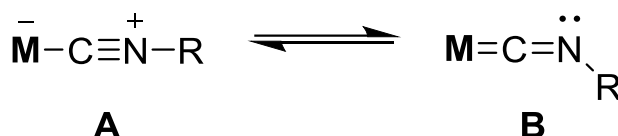
¹⁸ Bak, B.; Hansen-Nygaard, L.; Rastrup-Andersen, J.; *J. Mol. Spectrosc.*, **1958**, 2, 54 - 57.

¹⁹ Dadieu, A.; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1931**, 64 (2), 358-361.



Esquema 1. Formas resonantes de los isocianuros, de acuerdo con F. F. Fleming y colaboradores.²⁰

Los isocianuros presentan principalmente carácter σ -dador, debido al par electrónico solitario del carbono. A la vez, son π -aceptores debido a que sus orbitales π antienlazantes (π^*) tienen la energía y geometría adecuadas, para que se puedan solapar con un orbital d ocupado del centro metálico, con simetría π . Esto permite cierta retrodonación por parte del metal. Una vez coordinados, los isocianuros pueden presentar dos formas resonantes (ver Esquema 2). Aquella en la que el isocianuro tiene un mayor carácter σ -dador (A), es la más contribuyente, especialmente cuando la coordinación se produce con un metal en un estado de oxidación alto. Por el contrario, cuando M es un metal con bajo estado de oxidación, existe mayor retrodonación π , y la forma resonante B tiene una mayor contribución. No obstante, siempre suele predominar el carácter σ -dador.



Esquema 2. Formas resonantes de un isocianuro coordinado.²¹

En comparación con el CO, los isocianuros presentan un carácter σ -dador más fuerte, y un carácter π -aceptor más débil.^{22,23} Esto se debe a que existe un mejor solapamiento entre el HOMO del isocianuro, que aloja al par electrónico libre, con los orbitales d del metal. El que sean generalmente peores π -aceptores, se

²⁰ Chakrabarty, S.; Choudhary, S.; Doshi, A.; Liu, F.; Mohan, R.; Ravindra, M. P.; Shah, D.; Yang, X.; Fleming, F. F.; *Adv. Synth. Catal.*, **2014**, 356 (10), 2135–2196.

²¹ Kinzhalov, M. A.; Boyarskii, V. P.; *Russ. J. Gen. Chem.*, **2015**, 85 (10), 2313–2333.

²² Ferraro, V.; Sole, R.; Álvarez-Miguel, L.; *Appl. Organomet. Chem.*, **2023**, 37 (8), e7182.

²³ Carpenter, A. E.; Mokhtarzadeh, C. C.; Ripatti, D. S.; Havrylyuk, I.; Kamezawa, R.; Moore, C. E.; Rheingold, A. L.; Figueroa, J. S.; *Inorg. Chem.*, **2015**, 54 (6), 2936–2944.

debe a que el LUMO del isocianuro está en un estado más energético que el LUMO correspondiente del carbonilo, y por ello es menos accesible. A pesar de esto, existe una gran diversidad de complejos de isocianuros con metales en estados de oxidación bajos.¹⁶ Por otro lado, los carbonilos pueden comportarse como ligandos puente con mayor facilidad, mientras que los isocianuros tienen mayor tendencia a sufrir inserciones migratorias.²⁴

Convenientemente el modo normal de tensión C-N del isocianuro genera una banda muy intensa, que se suele encontrar en una zona bastante limpia del espectro de infrarrojo, y que se caracteriza por aparecer a una frecuencia de entre 2110 y 2165 cm^{-1} .²⁵ La coordinación a un centro metálico aumenta la polarización del enlace $\text{C}\equiv\text{N}$, incrementando con ello la variación en el momento dipolar del modo normal de vibración, y con ello la intensidad de la banda de vibración. Otra característica interesante de esta banda es que está altamente influenciada por la densidad electrónica presente en el enlace $\text{C}\equiv\text{N}$. De este modo, su frecuencia de vibración varía en función de si se encuentra libre o coordinado, del grupo R que presente el isocianuro, y del centro metálico con el que se establece la coordinación.

A grandes rasgos la vibración de tensión $\nu(\text{CN})$ es análoga a la vibración de una molécula diatómica formada por los mismos átomos del enlace, sobre la que podemos realizar la aproximación clásica del oscilador armónico. Acorde con este modelo, la frecuencia de vibración $\nu(\text{cm}^{-1})$ se relaciona con la constante de fuerza k del enlace, y con la masa reducida μ de los átomos implicados en la vibración a través de la *Ecuación 1*.

²⁴ Crabtree, R. H., Carbonyls, Phosphines, and Substitution. In *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, Sons, J. W., Ed. 2014; pp 98-133.

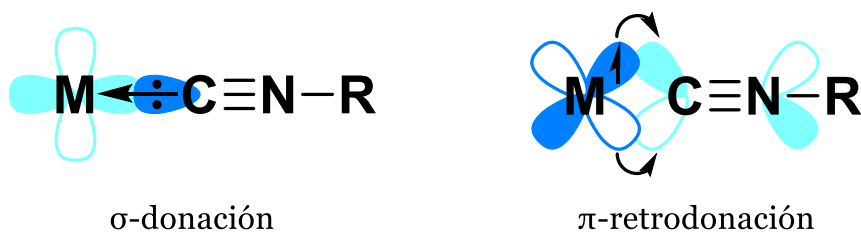
²⁵ Stephany, R. W.; Bie, M. J. A.; Drenth, W.; *Org. Magn. Reson.*, **1974**, 6 (1), 45–47.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2}$$

Ecuación 1. Frecuencia de vibración para una molécula diatómica, según el modelo clásico del oscilador armónico.

Por tanto, la frecuencia de vibración es directamente proporcional a la raíz cuadrada de la constante de fuerza del enlace. Es decir, para una masa reducida μ constante, un aumento en la fortaleza del enlace implica un aumento de su frecuencia de vibración. Cuando un carbonilo o un isocianuro se coordinan, se observa un cambio en la frecuencia de tensión CO o CN, debido a la influencia de los efectos de π -retrodonación, y de σ -donación (véase *Esquema 3*).

A pesar de la cesión de densidad electrónica al metal, en el carbonilo la σ -donación no afecta a la densidad electrónica del enlace triple C $\equiv$ O. Tiene una mayor contribución la π -retrodonación, que desestabiliza el enlace C-O porque aumenta la densidad electrónica sobre el orbital antienlazante π^* del carbonilo. Incrementa el orden de enlace M-C, a la vez que disminuye el orden de enlace C-O. Por esto, la banda de tensión $\nu(\text{CO})$ suele desplazarse hacia frecuencias menores cuando el carbonilo se encuentra coordinado.



Esquema 3. σ -donación y π -retrodonación entre un metal M y un isocianuro.

Al igual que ocurría con el carbonilo, la coordinación produce una mayor polarización en el enlace C $\equiv$ N del isocianuro, que se traduce en una mayor variación del momento dipolar en la vibración $\nu(\text{CN})$, que a su vez incrementa la intensidad de la banda de tensión. Sin embargo, en los isocianuros la frecuencia de tensión C $\equiv$ N suele desplazarse hacia frecuencias mayores cuando se encuentran coordinados, en comparación a cuando se encuentran libres.

Esto se debe a que, en los isocianuros la σ -donación del par solitario se produce desde un orbital antienlazante, y afecta notablemente al enlace $\text{C}\equiv\text{N}$, reforzándolo (ver *Figura 2*). No obstante, tanto en el carbonilo como en el isocianuro la π -retrodonación introduce densidad electrónica a los orbitales π^* del ligando, por tanto, debilita el enlace $\text{C}\equiv\text{O}$ o $\text{C}\equiv\text{N}$, y disminuye la frecuencia de vibración de ambos ligandos. Por otro lado, cuando se produce la coordinación, al mismo tiempo que se cede densidad electrónica al metal por la σ -donación, se desplaza densidad π del N al C, lo que aumenta el orden de enlace $\text{C}\equiv\text{N}$ y en consecuencia, también su frecuencia de vibración.

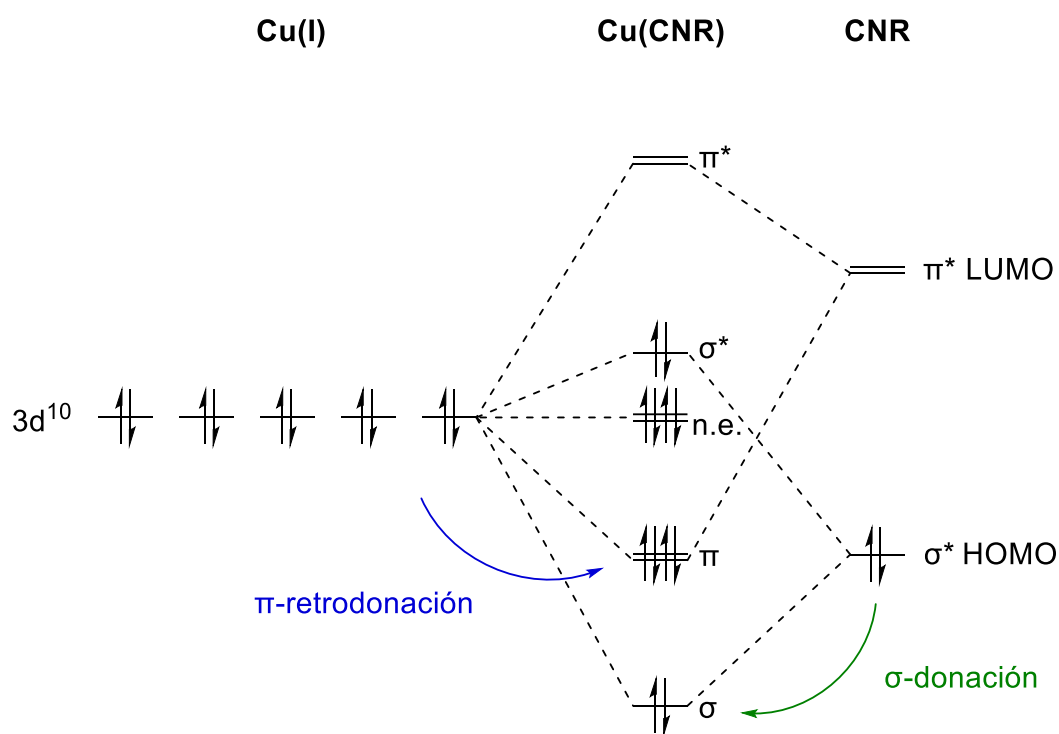


Figura 2. Diagrama de orbitales moleculares de una especie $\text{Cu}(\text{CNR})$, en el cual se ha representado el efecto de la σ -donación y el de la π -retrodonación.

En los isocianuros, la frecuencia de enlace aumenta con metales que tienen poca densidad electrónica que puedan ceder, pero disminuye con metales capaces de ceder una gran cantidad de densidad electrónica, es decir, con metales en bajos estados de oxidación o con aquellos que tengan ligandos que donen una gran cantidad de densidad electrónica. Por otro lado, si los demás ligandos que están coordinados son capaces de captar densidad electrónica excedente del centro metálico, el efecto de la π -retrodonación sobre el isocianuro será menor.

Cabe destacar que el efecto de la π -retrodonación sobre el enlace $C\equiv N$ también disminuye en aquellos isocianuros que tienen un sustituyente aromático. La densidad de carga electrónica π presente en el orbital π^* antienlazante del isocianuro está deslocalizada junto con la densidad de carga π del anillo aromático. Este efecto estabiliza el enlace $C\equiv N$ y hace que su frecuencia de vibración aumente.

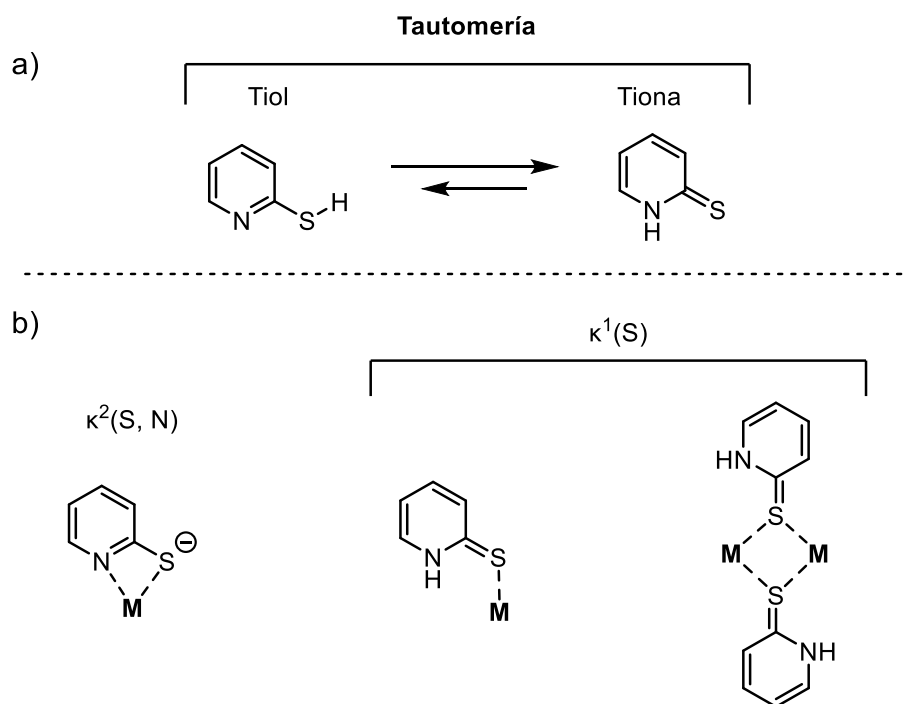
3.3. Ligandos mercaptopiridina

El desarrollo de la química de coordinación con ligandos S-dadores ha causado gran interés entre los químicos sintéticos. Particularmente en este trabajo se ha utilizado la 2-mercaptopiridina (abreviada como py-SH, o mp en la formulación). Experimenta tautomería entre sus formas de tiol y tiona, estando el equilibrio de tautomerización desplazado hacia la formación de la tiona (ver *Esquema 4a*).^{26,27} La forma desprotonada del tiol da lugar a un ligando aniónico, que puede actuar como quelato $\kappa^2(\text{S}, \text{N})$; aunque en este estudio dicho comportamiento no ha sido observado. A este ligando bidentado preferirán unirse los centros metálicos duros o muy cargados.

En contraposición, la forma de tiona puede unirse como ligando monodentado a través del azufre $\kappa^1(\text{S})$, favorablemente a centros metálicos más blandos como el Cu(I). Además, dicha forma puede actuar como ligando puente, también a través del azufre (ver *Esquema 4b*). Podría esperarse que, en algún caso particular, la 2-mercaptopiridina esté coordinada a través del nitrógeno piridínico, si la forma de tiol estuviese lo suficientemente estabilizada. Sin embargo, hasta la fecha todavía no existen estructuras publicadas de py-SH que estén coordinadas exclusivamente a través del nitrógeno $\kappa^1(\text{N})$, lo que reafirma el hecho de que la tautomerización esté bastante desplazada hacia la forma de tiona.

²⁶ Beak, P.; Covington, J. B.; Smith, S. G.; White, J. M.; Zeigler, J. M.; *J. Org. Chem.*, **1980**, 45 (8), 1354–1362.

²⁷ Jones, R. A.; Katritzky, A. R.; *J. Chem. Soc.* **1958**, 721, 3610-3613.



Esquema 4. a) Tautomería que presenta la 2-mercaptopiridina, b) Formas de coordinación de la 2-mercaptopiridina.

Al igual que sucede con los ligandos isocianuro, existen numerosos ejemplos de aplicaciones de la 2-mercaptopiridina en la química de coordinación. Ha sido empleada en un polímero de plata en el cual la 2-mercaptopiridina se coordina a la vez como ligando bidentado, y como ligando puente a través del azufre.²⁸ También ha sido publicada en complejos bimetalícos de renio participando en un enlace cuadrupolar,²⁹ y en un dímero de Ru con enlace metal-metal simple.³⁰ Por otro lado, ha sido empleada en la síntesis de complejos de Cd y Zn con propiedades antibacterianas,³¹ en complejos de hierro tetra nitrosilo NO-dadores con actividad hemolítica,³² y en complejos de Fe(II) con un potencial redox Fe(III)/Fe(II) similar al presente en sistemas biológicos, como la rubredoxina³³ (véase Figura 3).

²⁸ Hong, M.; Su, W.; Cao, R.; Zhang, W.; Lu, J.; *Inorg. Chem.*, **1999**, 38 (3), 600–602.

²⁹ Tylicki, R. M.; Wu, W.; Fanwick, P. E.; Walton, R. A.; *Inorg. Chem.*, **1995**, 34 (4), 988–991.

³⁰ Sokolov, M.; Sasaki, Y.; Umakoshi, K.; *Inorg. Chem. Commun.*, **2001**, 4 (3), 142–144.

³¹ Das, A.; Hussain, S. A.; Banik, H.; Maiti, D.; Aktar, T.; Paul, B.; Debnath, P.; Sieroń, L.; Bhattacharya, A.; Bhowmik, K. L.; Maniukiewicz, W.; Debnath, P.; *Polyhedron*, **2024**, 247, 116747.

³² Neshev, N. I.; Sokolova, E. M.; Kozub, G. I.; Kondrat'eva, T. A.; Sanina, N. A.; *Russ. Chem. Bull.*, **2017**, 66 (8), 1510–1514.

³³ Halder, P.; Ghorai, S.; Banerjee, S.; Mondal, B.; Rana, A.; *Dalton Trans.* **2017**, 46 (40), 13739–13744.

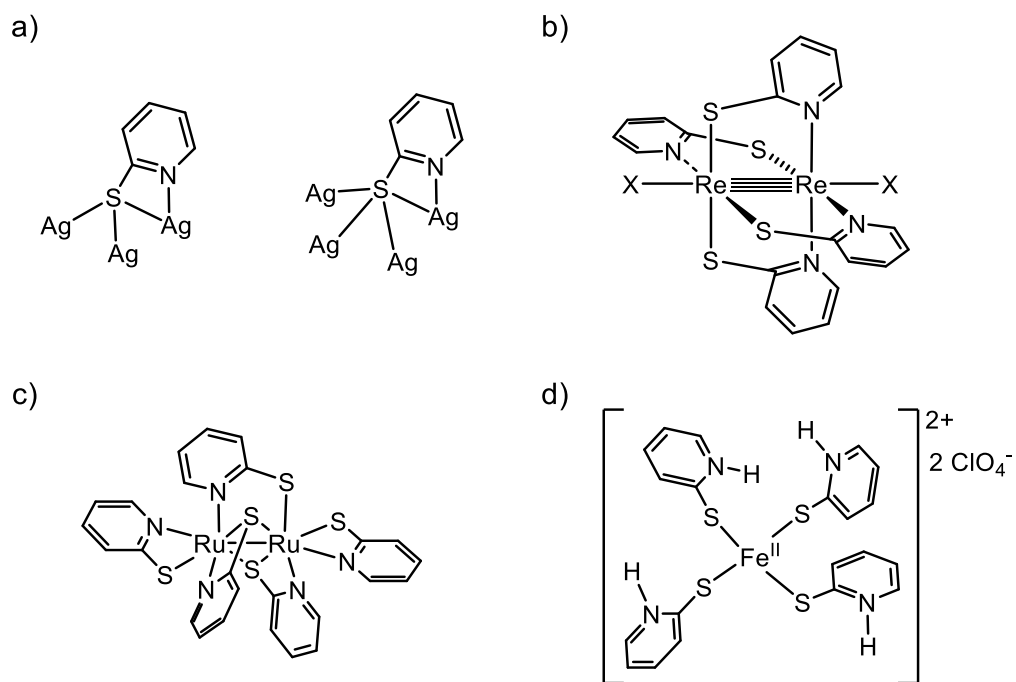


Figura 3. Complejos metálicos con 2-mercaptopiridina en a) un polímero de Ag,²⁸ b) en un dímero de Re con enlace cuadrupolar,²⁹ c) en un dímero de Ru con enlace metal-metal simple,³⁰ d) en un complejo de Fe(II) con comportamiento similar a la rubredoxina.³³

4. OBJETIVOS

Teniendo en cuenta el potencial del Cu(I) para formar complejos con cualquier geometría, y la capacidad estabilizadora de los ligandos mencionados en el apartado de introducción, se plantearon los siguientes objetivos para este trabajo:

Objetivo general

Sintetizar, aislar y caracterizar nuevos complejos de Cu(I), que sean estables al oxígeno y a la humedad.

Objetivos específicos

- Respaldo con métodos teóricos DFT la caracterización realizada por medio de técnicas instrumentales. Para ello, encontrar un nivel de cálculo que se ajuste a las necesidades de este trabajo.
- Estudiar las propiedades electroquímicas de los compuestos sintetizados, y evaluar su potencial como posibles electrocatalizadores, en reacciones interesantes en el marco de la química sostenible.
- Optimización del procedimiento de síntesis de los nuevos complejos.

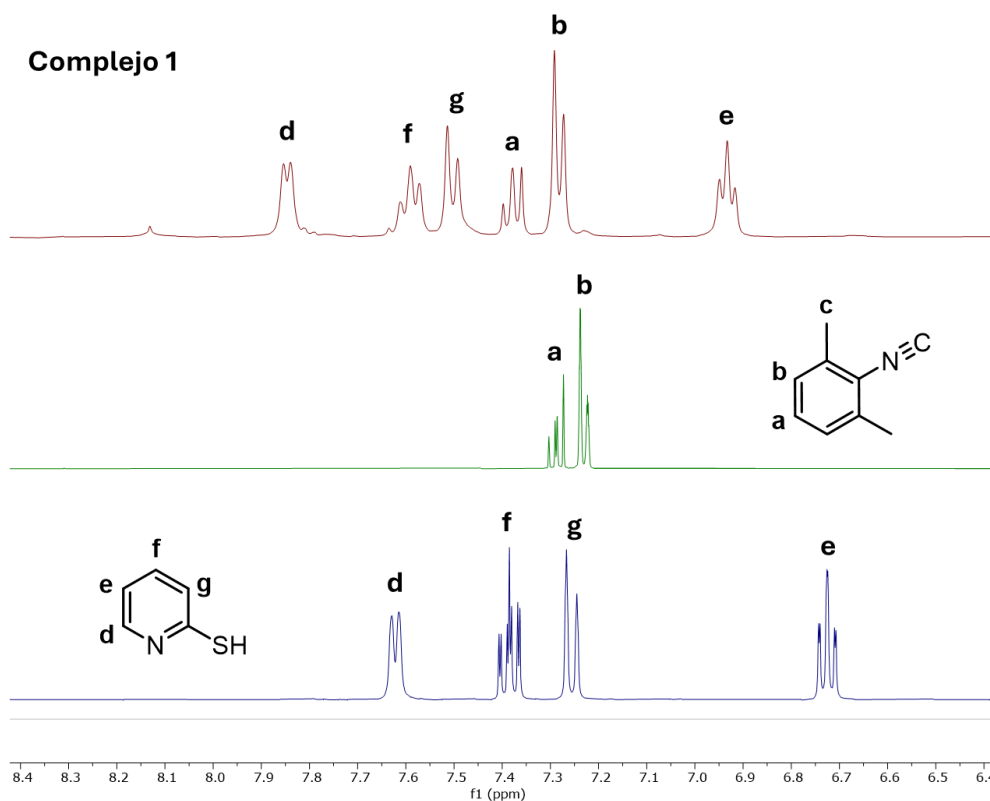
5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1. Síntesis de $[\text{Cu}(\text{CNXyl})(\text{mp})_2]_2(\text{BF}_4)_2$ (1) y $[\text{Cu}(\text{CNXyl})(\text{mp})_3](\text{BF}_4)$ (2)

A la vista de lo mencionado en la introducción, decidimos emplear 2,6-dimetilisocianuro, (que a partir de ahora abreviaremos como CNXyl), y 2-mercaptopiridina para estabilizar nuestros complejos de Cu(I). Particularmente, el enlace CN del CNXyl presenta una banda de tensión $\text{C}\equiv\text{N}$ intensa en infrarrojo, cuya frecuencia en IR en sólido es de 2117 cm^{-1} , que se utilizó para monitorizar la coordinación del isocianuro al metal. Por otro lado, la presencia de un resto aromático en el CNXyl lo hace menos volátil y tóxico, en comparación a otros isocianuros que no tienen ciclos aromáticos, lo que hace que el CNXyl sea un ligando práctico y manejable.

Hicimos reaccionar un equivalente de $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4](\text{BF}_4)$, con dos equivalentes de CNXyl y py-SH respecto a la sal de Cu(I) añadida, en DCM en agitación a temperatura ambiente. El seguimiento de la reacción por IR tras 1 hora del inicio reveló que la banda de tensión $\text{C}\equiv\text{N}$ del CNXyl se había desplazado a frecuencias mayores, concretamente a 2147 cm^{-1} , lo que indicaba la coordinación del isocianuro.

Este resultado se respaldó con un análisis por ^1H RMN en $\text{d}_6\text{-DMSO}$. Observamos un desplazamiento en las señales del CNXyl; en concreto la señal del protón H^b se desplazó de 7.23 a 7.28 ppm. Igualmente comprobamos que las señales de la 2-mercaptopiridina se habían desplazado, en concreto la señal H^d se desplazó de 7.62 a 7.85 ppm, lo que confirmó la coordinación de los ligandos (véase *Figura 4*). La integración de las señales de ^1H RMN reveló que habíamos obtenido un compuesto con ligandos py-SH y CNXyl en una estequiometría 2:1.



*Figura 4. Monitorización de la síntesis del complejo **1** por ^1H RMN (400 MHz, d_6 -DMSO).*

Adicionalmente, logramos obtener monocristales del compuesto **1**, apropiados para ser analizados por DRX. La estructura de DRX del compuesto **1** consiste en un dímero con dos centros de Cu(I) con geometría tetraédrica, que están coordinados cada uno a un CNXyl y tres mercaptopiridinas. Dos ligandos py-SH actúan como ligandos puente, uniendo los centros de Cu(I) en el dímero. Las distancias de enlace y ángulos más representativos se recopilan en la *Figura 5*.

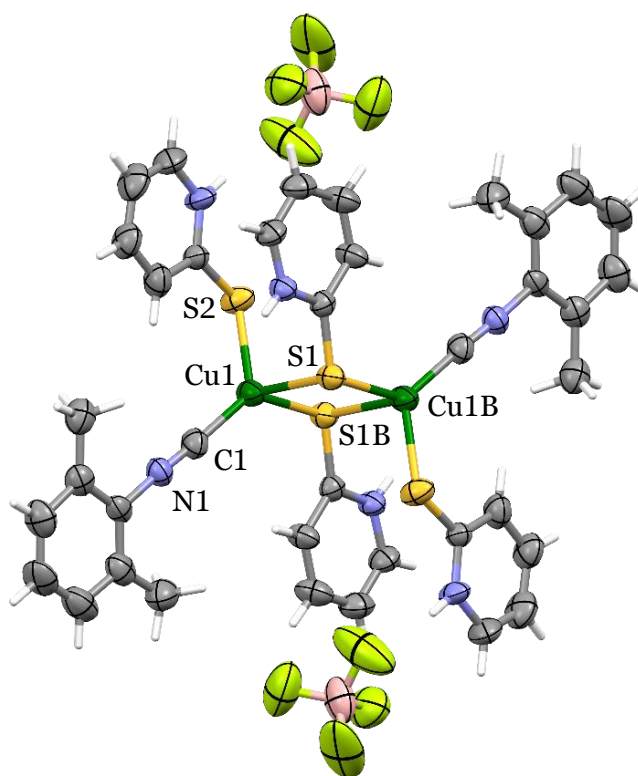
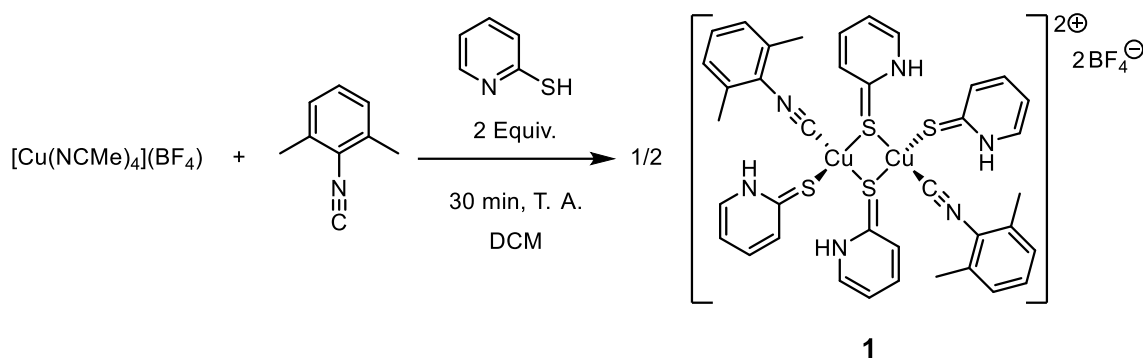


Figura 5. Estructura de DRX del compuesto **1**. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Cu(1)-C(1): 1.876(6), Cu(1)-S(1): 2.6264(14), Cu(1)-S(2): 2.279(2), Cu(1)-S(1B): 2.3163(13), C(1)-N(1): 1.148(7), Cu(1)-Cu(1B): 3.4616(13), C(1)-Cu(1)-S(2): 128.6(2), S(1)-Cu(1)-S(1B): 91.32(4).

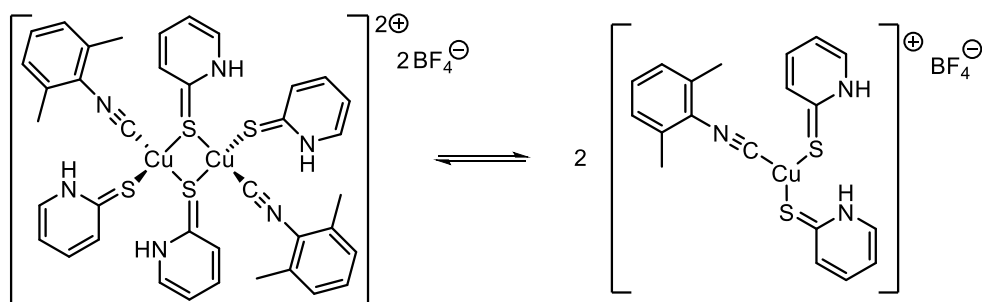
Observamos que la geometría tetraédrica del Cu(I) está distorsionada respecto del ángulo de 109.5° que se correspondería a una geometría tetraédrica perfecta. Las mayores repulsiones electrónicas ejercidas por el resto 2,6-xilil del isocianuro, y la formación del dímero hacen que los ángulos C(1)-Cu(1)-S sean en promedio, mayores de 109.5° . El resto de los parámetros estructurales se encuentran recopilados en el apartado: *Anexos. Datos cristalográficos*.

Una vez conocida la estequiometría del complejo **1** optimizamos las condiciones para su síntesis. Un equivalente de $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4](\text{BF}_4)$ se agita con un equivalente de CNXyl en DCM durante 15 minutos. Seguidamente se añaden dos equivalentes de py-SH, y se agitan a temperatura ambiente durante 30 minutos, obteniéndose el complejo **1** con un rendimiento del 84% (véase *Esquema 5*). El complejo **1** se presenta en forma de un sólido microcristalino amarillo, dicha coloración se debe a la mayor proporción de py-SH (amarillo) que presenta respecto a CNXyl (incoloro). Como ya se comentó en la introducción, el Cu(I) no puede dar lugar a

transiciones electrónicas d-d por lo que, al principio, cuando se produce la coordinación del CNXyl al Cu(I) no se observa coloración. A pesar de que dicho compuesto cristaliza en forma de dímero, su espectro de IR en disolución revela solo una banda de vibración intensa. Esto sugiere que, probablemente el dímero se encuentre disociado cuando se encuentra disuelto (ver *Esquema 6*).



Esquema 5. Esquema sintético para la obtención del compuesto 1.



Esquema 6. Equilibrio de disociación del compuesto 1.

A la vista del complejo **1**, comprobamos que las mercaptopiridinas tienen más avidez a coordinarse al Cu(I) que el CNXyl. Por tanto, decidimos aumentar la ratio de 2-mercaptopiridina respecto de Cu(I), con el fin de obtener un monómero. Hicimos reaccionar un equivalente de $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4](\text{BF}_4)$, con un equivalente de CNXyl y tres equivalentes de py-SH, en DCM y en agitación a temperatura ambiente. El seguimiento de la reacción por espectroscopía de IR en sólido reveló que la banda de tensión $\text{C}\equiv\text{N}$ del CNXyl se había desplazado a 2135 cm^{-1} tras 40 minutos, lo que confirmó la coordinación del isocianuro.

Paralelamente, monitorizamos la reacción por ^1H RMN en $\text{d}_6\text{-DMSO}$. Al cabo de 40 minutos de reacción comprobamos que se había producido un desplazamiento en las señales del CNXyl; en concreto el protón H^b fue registrado a 7.27 ppm. También observamos un desplazamiento de las señales correspondientes a la 2-mercaptopiridina; en concreto H^d se detectó a 7.81 ppm. De este modo confirmamos que los ligandos se habían coordinado. La integración de las señales de ^1H RMN reveló que el nuevo compuesto presentaba una proporción de CNXyl y py-SH de 1:3. Conseguimos obtener monocristales del nuevo complejo, apropiados para ser analizados por DRX. La estructura de DRX del compuesto **2**, consiste en un monómero de Cu(I) con geometría tetraédrica, coordinado a un ligando CNXyl y tres ligandos py-SH. Las distancias de enlace y los ángulos más representativos se recopilan en la *Figura 6*.

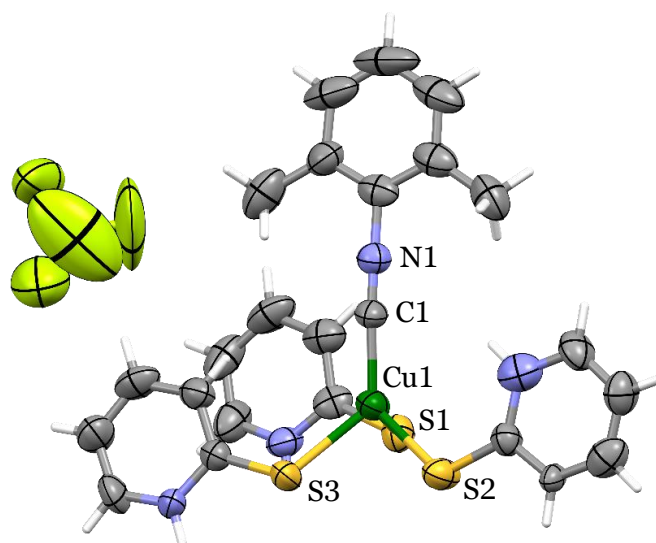
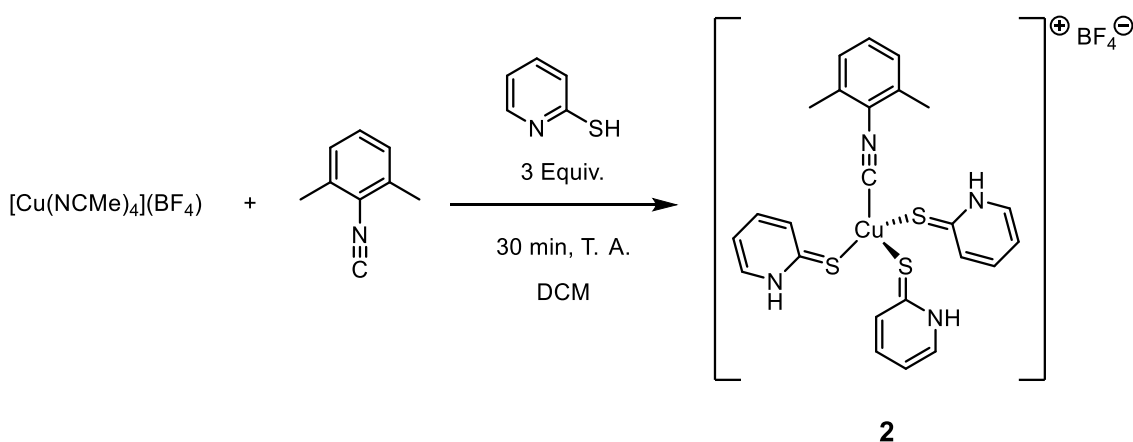


Figura 6. Estructura de DRX del compuesto 2. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Cu(1)-C(1): 1.877(8), Cu(1)-S(1): 2.492(2), Cu(1)-S(2): 2.300(2), Cu(1)-S(3): 2.351(2), C(1)-N(1): 1.146(9), C(1)-Cu(1)-S(2): 128.7(2), S(1)-Cu(1)-S(2): 101.04(9).

También se comprobó que, en promedio los ángulos en los que interviene el CNXyl son mayores que el ángulo de 109.5° . Al igual que sucede con el complejo **1**, esto se debe a que el resto xililo es más voluminoso que los restos 2-mercaptopiridina, por lo que ejerce mayores repulsiones electrónicas. El resto de los parámetros estructurales se encuentran recopilados en el apartado: *Anexos*.

Datos cristalográficos. Una vez conocida la estequiometría del complejo **2** optimizamos las condiciones para su síntesis (ver *Esquema 7*).

Un equivalente de $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4](\text{BF}_4)$ y un equivalente de CNXyl se agitan durante 15 minutos en DCM. A continuación, se agregan tres equivalentes de py-SH, y se agitan durante 30 minutos a temperatura ambiente. Se obtiene un aceite que se consigue solidificar por sonicación, obteniéndose el complejo **2** en forma de un sólido amarillo; el rendimiento obtenido es del 84%. Al igual que ocurre con el complejo **1**, el color amarillo se debe a las mercaptopiridinas que presenta.



Esquema 7. Esquema sintético para la obtención del compuesto 2.

Comprobamos que los compuestos **1** y **2** son estables a la presencia de oxígeno y a la humedad tanto en estado sólido como en disolución, lo que demuestra la capacidad del CNXyl y de la 2-mercaptopiridina para formar especies estables de Cu(I).

Otra característica interesante que revelaron las estructuras de rayos X de ambos complejos es que forman enlaces de hidrógeno, tal y como se muestra en las Figuras 7 y 8. Los enlaces de hidrógeno se forman gracias a la interacción de un resto NH de la py-SH de una molécula, con el azufre de la py-SH de la molécula contigua. En el complejo **1** las distancias de los enlaces de hidrógeno S(1)-H(1B) y S(1B)-H(1) son iguales a 2.575 Å, significativamente menores a la suma de los radios de van der Waals ($r_S + r_H = 3.0$ Å).³⁴ A la vez, los ángulos formados S(1)-H(1B)-N(2B) y S(1B)-H(1)-N(2) son de 168.94°, desviándose tan solo 11.06° del ángulo lineal de 180°. Estos parámetros sugieren que los enlaces de hidrógeno formados entre moléculas del complejo **1** son fuertes.^{35,36,37}

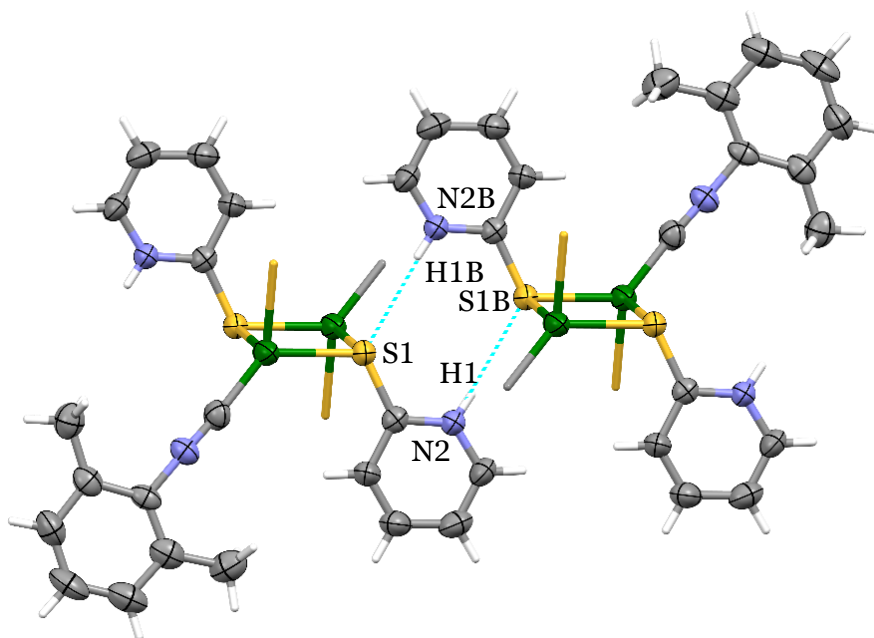


Figura 7. Formación de enlaces de hidrógeno entre moléculas del compuesto **1**. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: S(1)-H(1B); S(1B)-H(1): 2.575, S(1)-N(2B); S(1B)-N(2): 3.340, S(1)-H(1B)-N(2B); S(1B)-H(1)-N(2): 168.94.

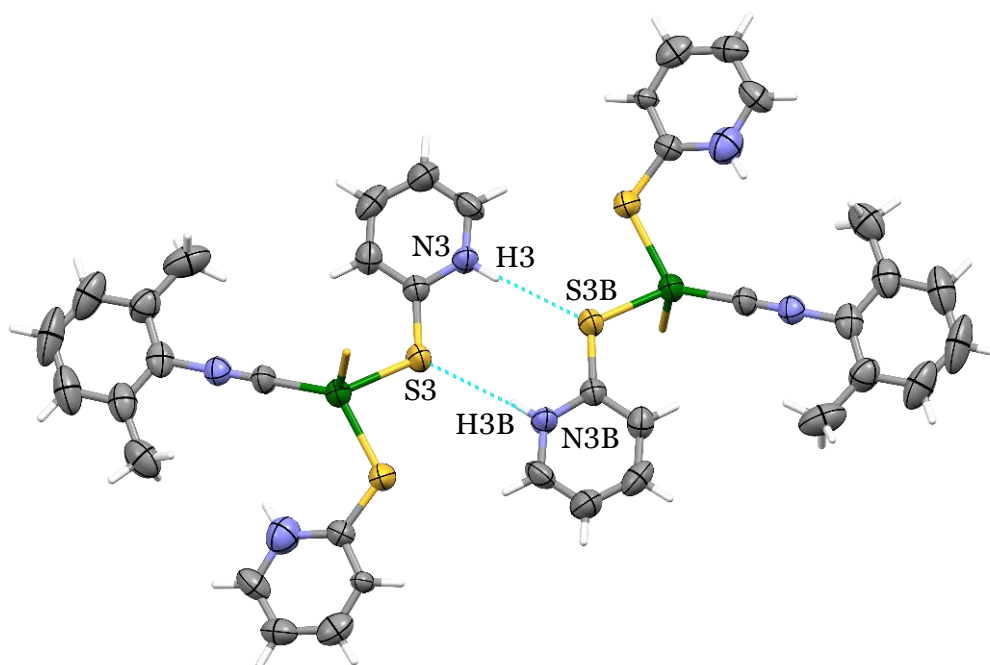
³⁴ Batsanov, S. S.; *Inorg. Mater.*, **2001**, 37 (9), 871–885.

³⁵ Grabowski, S. J.; *J. Phys. Org. Chem.*, **2003**, 17 (1), 18–31.

³⁶ Grabowski, S. J.; *J. Phys. Chem. A.*, **2001**, 105 (47), 10739–10746.

³⁷ Gilli, P.; Pretto, L.; Bertolasi, V.; Gilli, G.; *Acc. Chem. Res.*, **2009**, 42 (1), 33–44.

La situación en el complejo **2** es similar. Las distancias de los enlaces de hidrógeno H(3B) y S(3B)-H(3) son iguales a 2.535 Å, considerablemente menores a la suma de los radios de van der Waals de los átomos que intervienen en el enlace (3.0 Å). Al mismo tiempo, los ángulos formados en las interacciones son de 167.83° para S(3)-H(3B)-N(3B) y S(3B)-H(3)-N(3), desviándose solamente 12.17° del ángulo lineal de 180°. Nuevamente estos parámetros sugieren de un modo preliminar, que el complejo **2** forma enlaces de hidrógeno fuertes. No obstante, sería conveniente respaldar esta afirmación con estudios computacionales.



*Figura 8. Formación de enlaces de hidrógeno entre moléculas del compuesto **2**. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: S(3)-H(3B); S(3B)-H(3): 2.535, S(3)-N(3B); S(3B)-N(3): 3.381, S(3)-H(3B)-N(3B); S(3B)-H(3)-N(3): 167.83.*

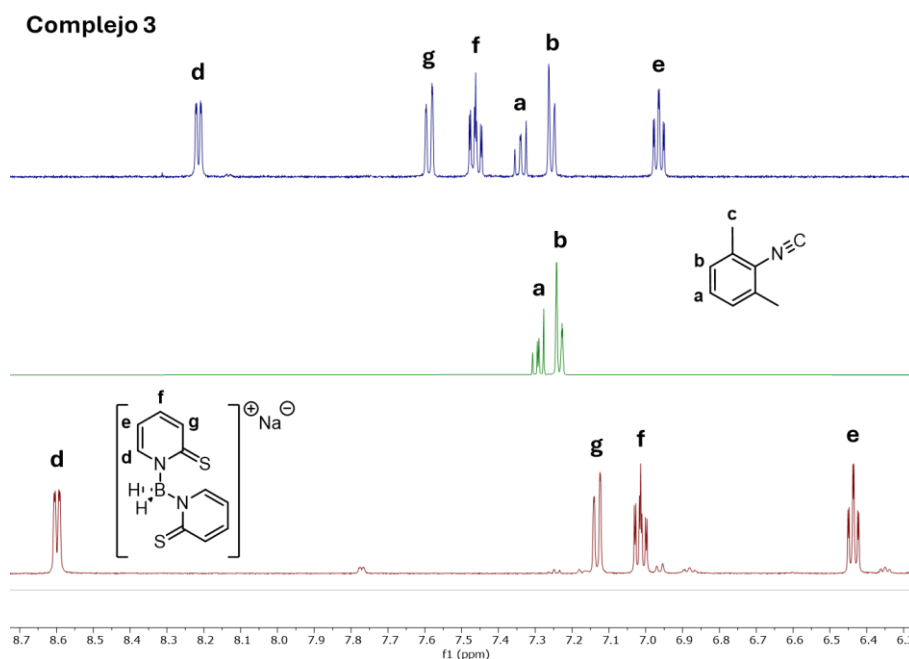
5.2. Síntesis de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{B}(\text{mp})_2)(\text{CNXyl})]$ (**3**) y $[\text{Cu}(\text{H}_3\text{B}(\text{mp}))(\text{CNXyl})_2]$ (**4**)

A la vista de los resultados obtenidos con los complejos **1** y **2** quisimos explorar otros ligandos basados en 2-mercaptopiridina. En un artículo, G. R. Owen *et. al.* emplearon una serie de ligandos polidentados altamente flexibles, y de tamaño configurable, que combinan 2-mercaptopiridina con borohidruro.³⁸ Dichos ligandos influyen sobre el centro metálico a través de la σ -donación. Además, dan lugar a complejos que combinan un centro metálico con borohidruro, lo que podría derivar en una nueva reactividad.

Sintetizamos uno de los ligandos descritos en el artículo, que consiste en un resto de borohidruro estabilizado con dos restos 2-mercaptopiridina, $\text{Na}[\text{H}_2\text{B}(\text{mp})_2]$. Hicimos reaccionar un equivalente de CuCl , con uno de CNXyl y uno del ligando en cuestión, y se agitaron en metanol a temperatura ambiente. El desplazamiento en IR sólido de la banda de tensión $\nu(\text{CN})$ del CNXyl a 2137 cm^{-1} confirmó la coordinación del isocianuro.

Paralelamente se monitorizó la reacción con un análisis por ^1H RMN en d_6 -DMSO. Observamos un desplazamiento en las bandas del CNXyl , en concreto, el protón H^b se desplazó de 7.23 a 7.26 ppm después de la reacción. Del mismo modo observamos un desplazamiento en las señales del ligando $[\text{H}_2\text{B}(\text{mp})_2]^+$, en particular H^d se desplazó de 8.60 a 8.21 ppm, lo que confirmó que los ligandos se habían coordinado (véase *Figura 9*). La integración de las señales de ^1H RMN reveló que el nuevo compuesto presenta los ligandos CNXyl y $[\text{H}_2\text{B}(\text{mp})_2]^+$ en una proporción 1:1.

³⁸ Dyson, G.; Hamilton, A.; Mitchell, B.; Owen, G. R.; *Dalton Trans.*, **2009**, 6120-6126.



*Figura 9. Monitorización de la síntesis del complejo **3** por ^1H RMN (500 MHz, d_6 -DMSO).*

Conseguimos obtener monocristales del complejo en cuestión, apropiados para ser analizados por DRX. La estructura de DRX del compuesto **3** consiste en un centro de Cu(I) con geometría tetraédrica distorsionada, enlazado a un ligando CNXyl y a un ligando $[\text{H}_2\text{B}(\text{mp})_2]^+$. El último es un ligando tridentado, que se coordina al Cu(I) a través de los dos átomos de azufre que presentan sus mercaptopiridinas, y formando un puente de hidrógeno con el borohidruro. Al coordinarse al Cu(I) genera dos nuevos ciclos de 6 eslabones H-B-N-C-S-Cu. Las distancias de enlace y ángulos más representativos se recopilan en la *Figura 10*.

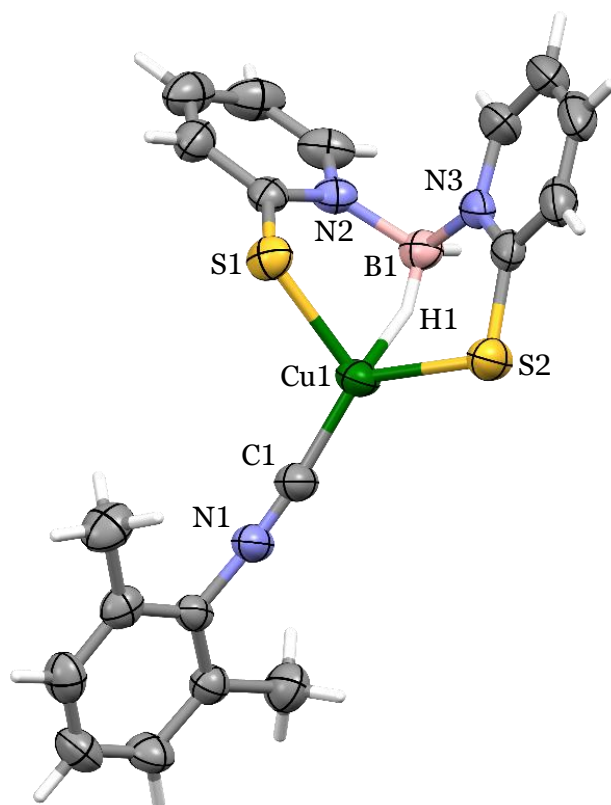
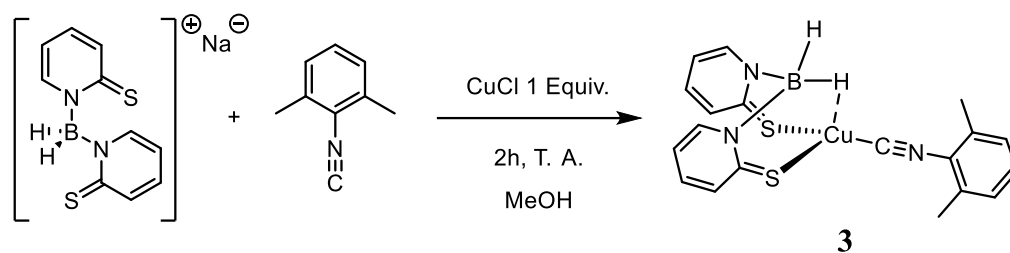


Figura 10. Estructura de DRX del compuesto **3**. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Cu(1)-C(1): 1.864(2), Cu(1)-S(1): 2.3181(6), Cu(1)-S(2): 2.2492(7), Cu(1)-H(1): 1.9255(3), B(1)-H(1): 0.970(2), C(1)-N(1): 1.152(3), C(1)-Cu(1)-H(1): 123.11(8), S(1)-Cu(1)-S(2): 109.31(3).

Nuevamente los ángulos C(1)-Cu(1)-R son mayores de 109.5°, en esta ocasión debido al carácter tridentado del $[\text{H}_2\text{B}(\text{mp})_2]^+$. Además, al formar dos ciclos con el Cu(I) este ligando tiene menos libertad para variar sus ángulos. Para más información acerca de los parámetros estructurales, consultar el apartado: *Anexos. Datos cristalográficos*.

Una vez conocida la estequiometría del complejo **3** optimizamos las condiciones para su síntesis (ver *Esquema 8*). Se agitan CuCl, CNXyl y $\text{Na}[\text{H}_2\text{B}(\text{mp})_2]$ con la misma estequiometría en MeOH, a temperatura ambiente durante 2 horas. Se obtiene el complejo **3** con un rendimiento del 41%, en forma de sólido microcristalino amarillo. Esta coloración se debe a las 2-mercaptopiridinas que posee el ligando de borohidruro $[\text{H}_2\text{B}(\text{mp})_2]^+$. Determinamos que el complejo **3** es estable en estado sólido y en disolución, en presencia de oxígeno. Además, también observamos que es estable al calor.



Esquema 8. Esquema sintético para la obtención del compuesto **3**.

A la vista de los resultados obtenidos, nos pareció interesante explorar la reactividad de otros ligandos similares. Por ello, empleamos un ligando de borohidruro estabilizado con solo una molécula de 2-mercaptopiridina $\text{Na}[\text{H}_3\text{B}(\text{mp})]$, previamente descrito en la bibliografía.^{39,40} Hicimos reaccionar CuCl , CNXyl y $\text{Na}[\text{H}_3\text{B}(\text{mp})]$ en la misma proporción, en metanol a temperatura ambiente. Al cabo de 24 horas, el espectro de IR reveló el desplazamiento de la banda de tensión $\text{C}\equiv\text{N}$ a 2140 cm^{-1} , indicando la coordinación del isocianuro.

Paralelamente, la monitorización de la reacción por ^1H RMN en $\text{d}_6\text{-DMSO}$ mostró que las señales del CNXyl se habían desplazado, tras 24 horas de reacción. Concretamente el protón H^b se desplazó a 7.27 ppm. A su vez, observamos un desplazamiento en las señales de $[\text{H}_3\text{B}(\text{mp})]^+$, en particular H^d se desplazó de 8.06 a 8.61 ppm, lo cual terminó por confirmar la coordinación de los ligandos al Cu(I) (véase *Figura 11*). La integración de dichas señales indicó que la relación entre los ligandos CNXyl y $[\text{H}_3\text{B}(\text{mp})]^+$ era de 1:2.

A pesar de haberlo intentado con diversas condiciones, no ha sido posible obtener monocristales de este compuesto que fuesen adecuados para su análisis por DRX. No obstante, se realizaron predicciones teóricas por métodos DFT de las bandas de vibración en IR en disolución, y de los desplazamientos químicos en ^1H y ^{13}C RMN que respaldaron las observaciones experimentales, y que serán discutidos más adelante.

³⁹ Goldsworthy, J.; Thomas, S. D.; Tizzard, G. J.; Coles, S. J.; Owen, G. R.; *Inorganics*, **2019**, 7 (8), 93.

⁴⁰ Iannetelli, A.; Tizzard, G.; Coles, S. J.; Owen, G. R.; *Inorg. Chem.*, **2018**, 57 (1), 446–456.

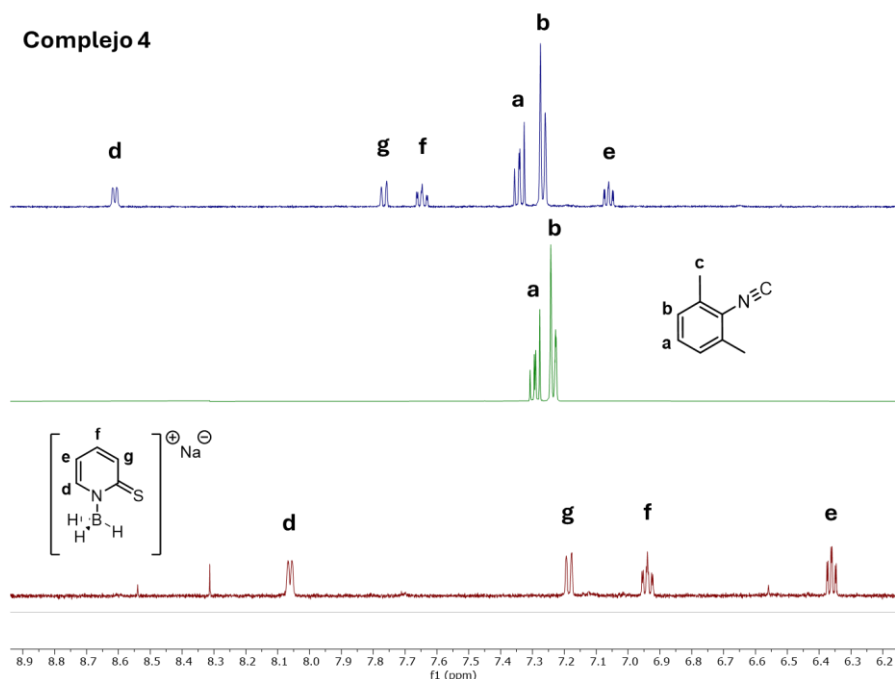
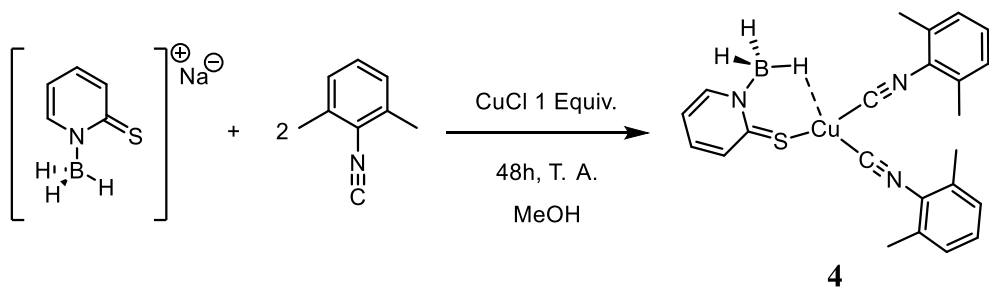


Figura 11. Monitorización de la síntesis del complejo **4** por ^1H RMN (500 MHz, d_6 -DMSO).

Una vez determinada la estequiometría del complejo **4** optimizamos las condiciones para sintetizarlo (ver *Esquema 9*). Un equivalente de CuCl con un equivalente de Na[H₃B(mp)] se disuelven en metanol, y se agitan durante 20 minutos, observándose la aparición de compuesto amarillo. Luego se añaden dos equivalentes de CNXyl, y se agitan durante 48 horas a temperatura ambiente. Se obtiene un sólido microcristalino incoloro que se corresponde con el compuesto **4**; siendo el rendimiento de la reacción del 29%. En este caso, la mayor proporción de ligando CNXyl (incoloro), explicaría el aspecto de nuestro compuesto. Determinamos que el complejo **4** es estable en estado sólido, y que en disolución es poco estable, sobre todo frente al calor y en presencia de oxígeno.



Esquema 9. Esquema sintético para la obtención del compuesto **4**.

5.3. Síntesis de $[\text{Cu}(\text{BH}_4)(\text{CNXyl})_2]$ (**5**) y $[\text{Cu}(\text{CNXyl})_3(\text{NCBH}_3)]$ (**6**)

El complejo de borohidruro $[\text{Cu}(\text{BH}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ publicado varios años atrás, ha sido descrito como un agente reductor efectivo de compuestos carbonílicos.^{41,42,43} Decidimos sintetizar un complejo análogo, sustituyendo las fosfinas por ligandos CNXyl. Como ya se comentó anteriormente, el empleo de los ligandos isocianuro permite identificar de manera inmediata la coordinación del ligando al metal por espectroscopía de IR. En una disolución de THF hicimos reaccionar CuCl y CNXyl en una proporción 1:2 durante 20 minutos. Seguidamente añadimos un equivalente de NaBH₄ respecto de la cantidad de sal de Cu(I) añadida, y agitamos la disolución durante 24 horas.

La monitorización de la reacción por IR en sólido reveló que había un desplazamiento de la banda de tensión $\text{C}\equiv\text{N}$ del CNXyl de 2117 a 2150 cm^{-1} , lo que confirmó la coordinación del isocianuro al Cu(I). El análisis del espectro de ¹H RMN reveló que habíamos pasado de obtener una señal bien definida para los protones del borohidruro cuando se encontraba libre, a una señal ancha y poco definida. La asignación de dicha señal a los hidrógenos del borohidruro se respaldó con la predicción del espectro de ¹H RMN del compuesto **5** mediante métodos DFT, que serán descritos en el apartado: *Discusión de resultados*. *Métodos teóricos*. Los desplazamientos químicos en ¹H y ¹³C RMN calculados mediante métodos teóricos concordaron con los observados experimentalmente, y de este modo respaldaron la caracterización realizada por métodos experimentales.

⁴¹ Fleet, G. W. J.; Fuller, C. J.; Harding, P. J. C.; *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 19 (16), 1437–1440.

⁴² Fleet, G. W. J.; Harding, P. J. C.; Whitcombe, M. J.; *Tetrahedron Lett.*, **1980**, 21 (41), 4031–4034.

⁴³ Fleet, G. W. J.; Harding, P. J. C.; *Tetrahedron Lett.*, **1981**, 22 (7), 675–678.

Por difusión lenta en THF/hexano conseguimos obtener monocristales del compuesto en cuestión en forma de agujas incoloras, apropiados para ser analizados por DRX. La estructura de DRX del compuesto **5** consiste en un centro de Cu(I) con geometría tetraédrica, coordinado a un resto BH₄ a través de dos hidrógenos puente, y enlazado a dos ligandos CNXyl. Las distancias de enlace y ángulos más representativos se recopilan en la *Figura 12*.

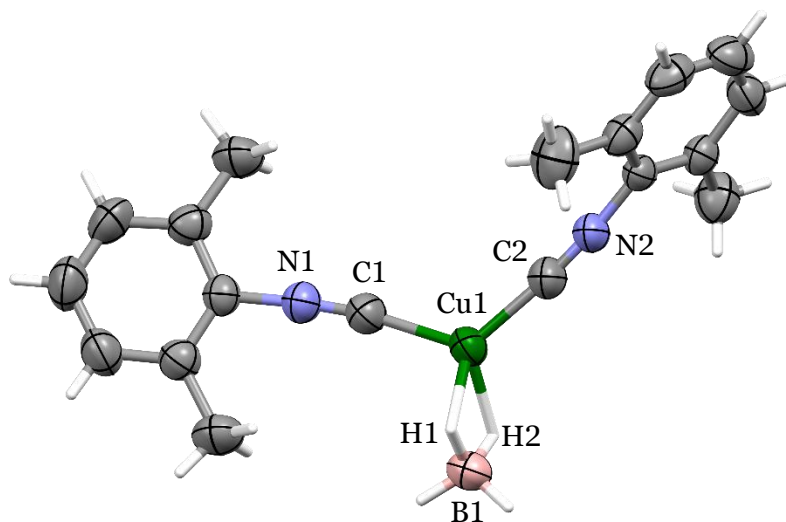
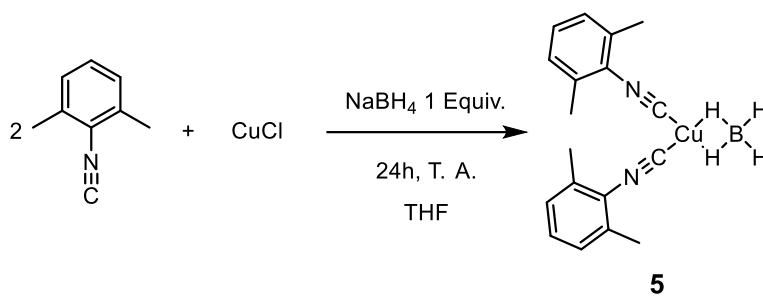


Figura 12. Estructura de DRX del compuesto 5. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Cu(1)-C(1): 1.919(3), Cu(1)-C(2): 1.890(3), Cu(1)-H(1): 1.80(3), Cu(1)-H(2): 1.79(3), B(1)-H(1): 1.20(3), B(1)-H(2): 1.17(3), C(1)-N(1): 1.145(4), C(2)-N(2): 1.147(3), C(1)-Cu(1)-C(2): 122.69(12), H(1)-Cu(1)-H(2): 65.9(12).

Determinamos que los ángulos del centro de cobre se corresponden con una estructura tetraédrica distorsionada. El ángulo C(1)-Cu(1)-C(2) es mayor que el ángulo de 109.5° correspondiente a una geometría tetraédrica perfecta, debido al mayor tamaño de los ligandos CNXyl, mientras que el ángulo H(1)-Cu(1)-H(2) es mucho menor por el mayor tamaño del CNXyl. Para más información acerca de los parámetros estructurales consultar el apartado: *Anexos. Datos cristalográficos*.

Una vez conocida la estequiometría del complejo **5** optimizamos sus condiciones de síntesis (ver *Esquema 10*). Se agitan CuCl y CNXyl en una relación 1:2 en THF durante 20 minutos. Luego se agrega un equivalente de una suspensión de NaBH₄ respecto de la sal de Cu(I) añadida, y se agitan durante 24 horas a temperatura ambiente. Se filtra la disolución con kieselguhr separando en este paso el cobre que no ha reaccionado. Se obtiene el complejo **5**, con un rendimiento del 67%. El complejo **5** es un sólido microcristalino incoloro, y es inestable al calor, sobre todo cuando se encuentra disuelto y en presencia de oxígeno. A pesar de ello, es posible almacenarlo en forma de sólido a temperatura ambiente y en presencia de aire.



Esquema 10. Esquema sintético para la obtención del compuesto 5.

Quisimos explorar una configuración similar a la del complejo **5**, que a la vez tuviese una estabilidad mayor. Como se había comprobado con los complejos **3** y **4**, el empleo de ligandos borohidruro que están unidos a un resto orgánico mejora la estabilidad del complejo final. Decidimos emplear en esta ocasión cianoborohidruro, que convenientemente posee una banda de tensión B-C-N característica, que puede ser detectada por IR. Dicho ligando ya ha sido empleado en la síntesis de complejos con otros metales de transición.^{44,45,46} A su vez, un compuesto de cobre (I) con dicho ligando ha sido descrito como un eficaz agente reductor de compuestos carbonílicos.^{47,48}

⁴⁴ Segal, B. G.; Lippard, S. J.; *Inorg. Chem.*, **1977**, *16* (7), 1623–1629.

⁴⁵ Drummond, A.; Kay, J. F.; Morris, J. H.; Reed, D.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 284–288.

⁴⁶ Barton, R. J.; Holah, D. G.; Shengzhi, H.; Hughes, A. N.; Khan, S. I.; Robertson, B. E.; *Inorg. Chem.*, **1984**, *23* (16), 2391–2395.

⁴⁷ Hutchins, R. O.; Markowitz, M.; *Tetrahedron Lett.*, **1980**, *21* (9), 813–816.

⁴⁸ Melmed, K. M.; Li, T.-I.; Mayerle, J. J.; Lippard, S. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96* (1), 69–75.

Hicimos reaccionar un equivalente de CuCl con tres de CNXyl y uno de Na[NCBH₃] en THF durante 1 hora. El seguimiento de la reacción por IR en sólido reveló, de nuevo, un desplazamiento de la banda de tensión C≡N del isocianuro a una frecuencia de 2142 cm⁻¹, confirmándose su coordinación. En el espectro de IR en DCM identificamos dos bandas de tensión ν(CN) a 2152 cm⁻¹ y a 2159 cm⁻¹; mientras que la tensión ν(B-C-N) fue detectada a 2196 cm⁻¹. La asignación de las bandas en IR en disolución fue respaldada con la predicción del mismo espectro mediante métodos computacionales DFT, que serán discutidos en el apartado *Discusión de resultados. Métodos teóricos*.

Finalmente logramos obtener monocristales del compuesto **6**, apropiados para ser analizados por DRX. La estructura del compuesto cristalizado consiste en un centro de Cu(I) con geometría tetraédrica, al cual están unidos tres ligandos CNXyl y una molécula de cianoborohidruro. El cianoborohidruro está coordinado al Cu(I) por el nitrógeno, en lugar de por el borohidruro a través de puentes de hidrógeno como sucede con el complejo **5**. Las distancias de enlace y ángulos más relevantes se recopilan en la *Figura 13*.

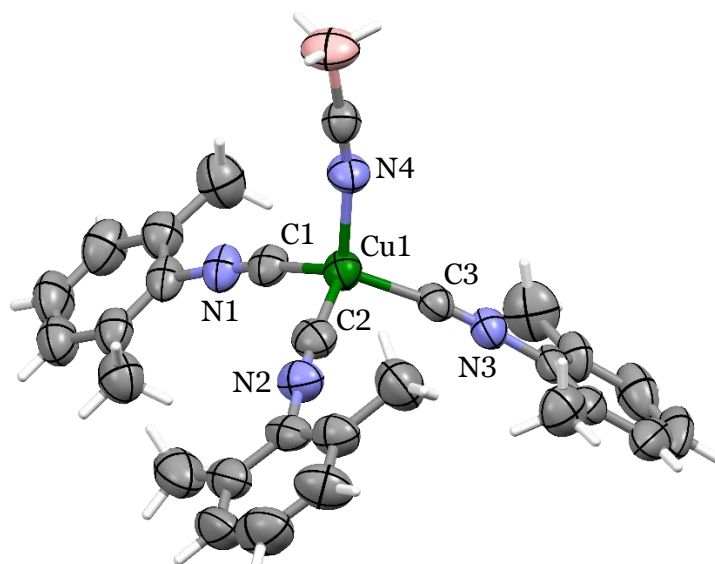
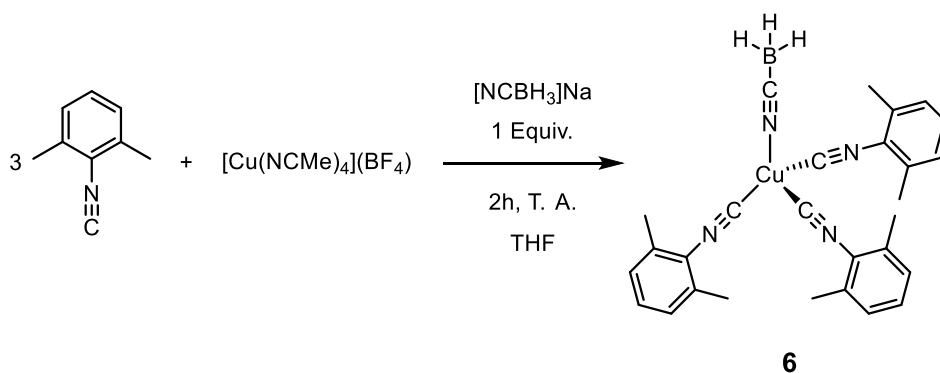


Figura 13. Estructura de DRX del compuesto 6. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Cu(1)-C(1): 1.917(6), Cu(1)-C(2): 1.935(7), Cu(1)-C(3): 1.918(7), Cu(1)-N(4): 1.992(6), C(1)-N(1): 1.149(7), C(2)-N(2): 1.147(7), C(3)-N(3): 1.145(8), N(1)-Cu(1)-C(2): 106.5(3), C(1)-Cu(1)-C(3): 114.2(2).

La estructura tetraédrica está poco distorsionada, los ángulos de esta difieren mínimamente del valor de 109.5° para una estructura ideal. El ángulo que más se desvía es el de C(1)-Cu(1)-C(3), que es 4.7° más abierto, mientras que el segundo ángulo más distorsionado es el de N(1)-Cu(1)-C(2), que es 3.0° más angosto que el ángulo de 109.5° . Se puede encontrar más información acerca de los parámetros estructurales en el apartado: *Anexos. Datos cristalográficos*.

Una vez conocida la estequiometría del compuesto **6** optimizamos las condiciones para su síntesis. Un equivalente de $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4](\text{BF}_4)$ se agita durante 20 minutos con tres equivalentes de CNXyl en THF y en atmósfera inerte. Luego se añade un equivalente de $\text{Na}[\text{NCBH}_3]$ respecto de la sal de cobre añadida, y se agitan durante 2 horas a temperatura ambiente (véase *Esquema 11*). Se obtiene el complejo **6** con un rendimiento del 84%, en forma de un sólido microcristalino incoloro. Determinamos que este complejo es estable en estado sólido a la presencia de oxígeno, y que estando disuelto es relativamente estable a la presencia de oxígeno, y poco estable al calor.



Esquema 11. Esquema sintético para la obtención del compuesto 6.

5.4. Métodos teóricos

La asignación de los modos normales de vibración a las bandas observadas experimentalmente en IR, frecuentemente se realiza con la ayuda de los resultados obtenidos por métodos teóricos. Por otro lado, la predicción de los desplazamientos químicos en ^1H y ^{13}C RMN por métodos computacionales puede respaldar la caracterización realizada por experimentos de RMN mono- y bidimensionales. En nuestro caso dichas predicciones fueron especialmente útiles porque permitieron asignar algunas señales que necesitaban de un respaldo adicional, porque no estaban bien definidas en el espectro. Fue el caso de los hidrógenos enlazados a boro, que generan señales muy anchas en ^1H RMN. Este ensanchamiento encuentra explicación con el principio de indeterminación de Heisenberg, que establece que hay pares de magnitudes físicas observables y complementarias que no se pueden determinar simultáneamente con exactitud. Un ejemplo de ello son el tiempo y la energía (ver *Ecuación 2*).

$$\Delta E \Delta t \approx h/2\pi$$

Ecuación 2. Principio de indeterminación de Heisenberg.

La energía de la radiación emitida o absorbida por un sistema está relacionada con la frecuencia ν de esa misma radiación a través de la constante de Planck h ; tenemos que $E = h\nu$. Si sustituimos el término de energía por el de frecuencia en la ecuación anterior obtenemos: $E = h\nu \rightarrow \Delta E = h\Delta\nu \rightarrow h\Delta\nu\Delta t \approx h/2\pi$

$$\Delta\nu\Delta t \approx 1/2\pi$$

Ecuación 3. Relación de indeterminación en una transición espectroscópica.

Esta expresión relaciona la imprecisión que existe al determinar la frecuencia de una transición, con el tiempo que el sistema permanece en un estado energético determinado, imprecisión que es inherente a cualquier método espectroscópico. En nuestro caso Δt es el tiempo de relajación más corto, normalmente el tiempo de relajación transversal, denominado T_2 , y $\Delta\nu$ es la imprecisión en la frecuencia.

Por esto, si un núcleo tiene un tiempo de relajación muy corto dará lugar a señales muy anchas y viceversa.

En nuestro caso, los isótopos mayoritarios del boro ^{10}B ($I = 3$) y ^{11}B ($I = 3/2$) tienen momento cuadrupolar, esto es, una distribución de carga nuclear no esférica ($I \neq 1/2$). En consecuencia, los núcleos de boro tienen tiempos de relajación más cortos y generan una señal más ancha en RMN. Este efecto se agrava si el entorno electrónico del núcleo es poco simétrico, como es el caso del boro en los complejos de Cu(I) estudiados. En ^1H RMN observamos el acoplamiento entre el boro y los protones enlazados a él. Por esta razón, si los núcleos de boro se relajan muy deprisa observaremos también un ensanchamiento en las señales de los protones acoplados al él.

5.4.1. Optimización de las estructuras

Llevamos a cabo los cálculos computacionales empleando métodos DFT, con el programa de cálculo Gaussian 09W. Realizamos una optimización de la geometría en disolución sobre las estructuras de rayos X de los complejos **1**, **2**, **5** y **6**. A su vez, se dibujaron en Gaussview las estructuras de los complejos **3** y **4** para realizar el mismo estudio. Para realizar la optimización nos basamos en un trabajo realizado por Y. Xi y J. F. Hartwig, en el que llevaron a cabo estudios computacionales sobre varios complejos de Cu(I) con ligandos fosfina.⁴⁹ Para este estudio empleamos el funcional B3LYP, utilizando las funciones de base (con pseudopotencial) SDD para el cobre y 6-31G(d, p) para el resto de los átomos. Para tener en cuenta el medio de disolución (THF para los complejos **1**, **3**, **4**, **5** y DCM para **2** y **6**) se realizaron correcciones con el modelo de solvatación SMD. A su vez, se aplicó la corrección empírica de dispersión de Grimme D3 con amortiguación Becke-Johnson. Las estructuras optimizadas en disolución son las que se muestran en las *Figuras 14-16*.

⁴⁹ Xi, Y.; Hartwig, J. F.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139 (36), 12758–12772.

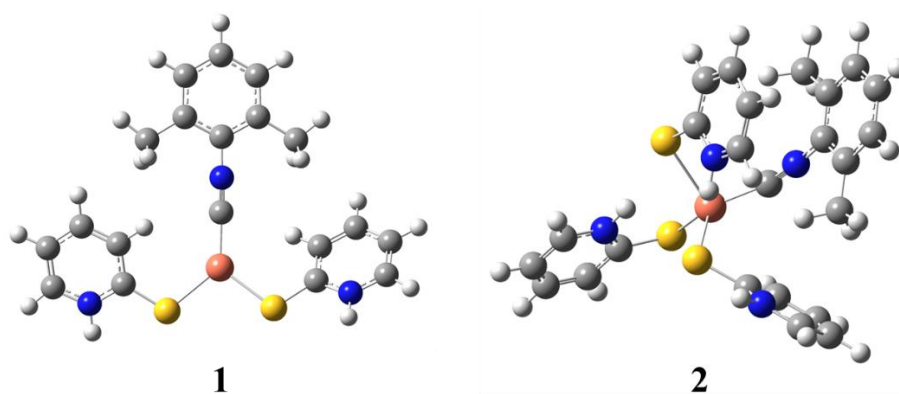


Figura 14. Estructuras optimizadas para los complejos **1** en THF y **2** en DCM.

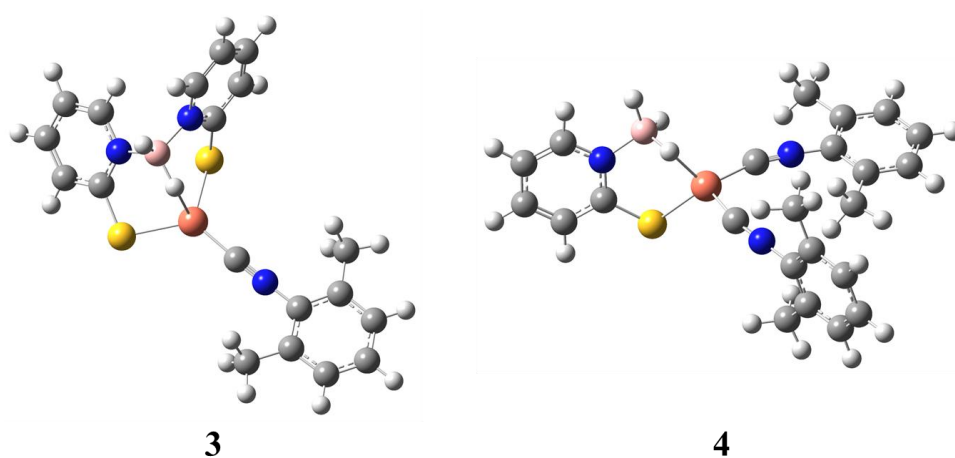


Figura 15. Estructuras optimizadas para los complejos **3** y **4** en THF.

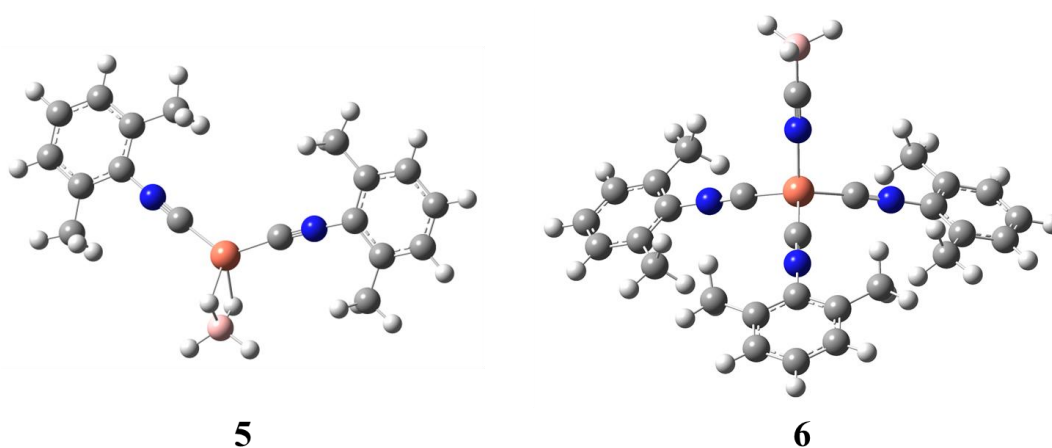


Figura 16. Estructuras optimizadas para los complejos **5** en THF y **6** en DCM.

5.4.2. Cálculo de frecuencias

Una vez optimizadas las geometrías, realizamos el cálculo de las frecuencias de vibración en disolución de los complejos. Para ello empleamos la estructura optimizada en disolución del paso anterior, y utilizamos el mismo nivel de cálculo y las mismas correcciones empleadas en la optimización de las estructuras. Comprobamos que no se obtuvieran frecuencias imaginarias para las estructuras optimizadas, demostrándose así, que dichas estructuras se corresponden con mínimos de energía en la superficie de energía potencial. Con todo esto, identificamos los modos normales más característicos, los que implican la vibración de los grupos nitrilo, y también las que conllevan la vibración de los enlaces B-H.

El cálculo de frecuencias, a pesar de ser un cálculo bastante fiable y robusto, siempre tiene un error asociado. Para corregir dicho error, sobre las frecuencias de IR $\nu(\text{cm}^{-1})$ se aplicó el mismo factor de escala $\lambda=0.9614$ para todos los disolventes, a través de la *Ecuación 4*. El factor de escala fue optimizado para un nivel de cálculo B3LYP/6-31G(d), y obtenido por medio de un procedimiento de mínimos cuadrados con minimización de los residuos.⁵⁰

$$\nu_{\text{corregida}} = \lambda \cdot \nu_{\text{calculada}}$$

Ecuación 4. Corrección de las frecuencias obtenidas con métodos computacionales.

Se compararon las predicciones teóricas con las bandas de IR en disolución observadas experimentalmente, y se asignaron las vibraciones correspondientes a cada banda (ver *Tabla 3*). Comprobamos que el método empleado en la predicción de los espectros de IR era cualitativamente acertado y que, en general, los modos normales que implican la vibración del grupo nitrilo generan bandas en IR intensas. Esto significa que producen un mayor cambio en el momento dipolar.

⁵⁰ Scott, A. P.; Radom, L.; *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100* (41), 16502–16513.

Por el contrario, la mayoría de los modos normales en los que participaban los enlaces B-H no se pudieron asignar, porque estas vibraciones son muy débiles y no se pudieron distinguir del ruido de fondo en este trabajo. No obstante, es posible que puedan ser observables por métodos experimentalmente más sensibles, y que podrían implementarse en estudios posteriores. Todas las frecuencias significativas de nuestros complejos se recopilan en la *Tabla 7* en el apartado *Anexos. Cálculos computacionales*.

Tabla 3. Frecuencias de IR en disolución asignadas para los complejos 1-6.

Complejo	Disolvente	Vibración	$\nu 1/\text{cm}^{-1}$	$\nu 2/\text{cm}^{-1}$	Intensidad experimental
1	THF	tensión C-N	2157	2149	fuerte
2	DCM	tensión C-N	2135	2127	fuerte
3	THF	tensión C-N	2150	2136	fuerte
		tensión B-H s	2406	2388	débil
4	THF	tensión B-H + C-N a	2134	2119	débil
		tensión B-H + C-N a	2142	2135	fuerte
		tensión C-N s	2160	2153	fuerte
5	THF	tensión C-N a	2159	2145	fuerte
		tensión C-N s	2182	2166	débil
6	DCM	tensión C-N a	2164	2152	fuerte
		tensión C-N a	2166	2159	fuerte
		tensión B-C-N	2204	2196	débil

$\nu 1$: frecuencia teórica corregida; $\nu 2$: frecuencia experimental; a: tensión asimétrica; s: tensión simétrica.

5.4.3. Predicción de los desplazamientos químicos

Para la predicción de los espectros de RMN (en d_6 -DMSO para los complejos **1** y **2**, y en $CDCl_3$ para los complejos **3-6**), comenzamos con una optimización de la geometría y cálculo de frecuencias en disolución, empleando el mismo nivel de cálculo, y las mismas correcciones que en el caso anterior; SMD y Grimme D3 (Becke-Johnson). Comprobamos con el cálculo de frecuencias, que las estructuras optimizadas no presentan frecuencias imaginarias, lo que implica que se corresponden con mínimos en la superficie de energía potencial.

Una vez comprobamos que el nivel de cálculo empleado para la predicción de frecuencias en IR daba buenos resultados, empleamos unas funciones de base más precisas (6-311G(d,p) para los átomos distintos de cobre), para la predicción de los espectros de RMN. El cálculo de los desplazamientos químicos en RMN es más complejo que el cálculo de frecuencias, y bajo el mismo nivel de cálculo lleva asociado un error mayor. Sobre las estructuras optimizadas se utilizó el método GIAO para la predicción del espectro de RMN. El nivel de cálculo empleado combinó el funcional B3LYP, con el pseudopotencial SDD para el cobre y las funciones de base 6-311G(d,p) para el resto de los átomos. Las mismas correcciones SMD y Grimme D3 (Becke-Johnson) se tuvieron en cuenta en este paso.

Al igual que sucedía con el cálculo de frecuencias, el cálculo de los desplazamientos químicos de los núcleos en RMN lleva asociado un error. De este modo, a los desplazamientos químicos δ (ppm) de 1H y ^{13}C RMN calculados se les aplicaron los factores de escala de la *Tabla 4*, utilizando la *Ecuación 5*, en donde σ es el desplazamiento químico calculado y δ el desplazamiento químico corregido. Dichos factores de escala fueron optimizados para la predicción de los desplazamientos químicos en RMN, llevados a cabo con métodos DFT en Gaussian 09, y obtenidos mediante un análisis de regresión lineal de datos experimentales y computacionales.

$$\delta = \frac{\text{ordenada} - \sigma}{-\text{pendiente}}$$

Ecuación 5. Corrección de los desplazamientos químicos obtenidos con métodos computacionales.

Tabla 4. Factores de escala empleados en las predicciones de $\delta(\text{ppm})$ en ^1H y ^{13}C RMN.^{51,52,53,54,55}

Disolvente	Optimización geométrica y cálculo de frecuencias	Predicción de $\delta(\text{ppm})$ en ^1H y ^{13}C RMN	Factores de escala
CDCl_3	B3LYP/6-31+G(d,p) (fase gas)	B3LYP/6-311+G (2d, p) (giao, scrf)	^1H RMN:
			pendiente = -1.0784
			ordenada = 31.8723
			^{13}C RMN:
d6-DMSO	B3LYP/6-31+G(d,p) (fase gas)	B3LYP/6-311+G (2d, p) (giao, scrf)	pendiente = -1.0537
			ordenada = 181.7815
			^1H RMN:
			pendiente = -1.0422
			ordenada = 31.7838
			^{13}C RMN:
			pendiente = -1.0502
			ordenada = 181.6032

⁵¹ CHESHIRE Chemical Shift Repository. cheshirenmr.info. <http://cheshirenmr.info/GeneralInformation.htm>. Revisado por última vez el 28 de mayo de 2025.

⁵² Lodewyk, M. W.; Siebert, M. R.; Tantillo, D. J.; *Chem. Rev.*, **2012**, 112 (3), 1839–1862.

⁵³ Rablen, P. R.; Pearlman, S. A.; Finkbiner, J.; *J. Phys. Chem. A.*, **1999**, 103 (36), 7357–7363.

⁵⁴ Jain, R.; Bally, T.; Rablen, P. R.; *J. Org. Chem.*, **2009**, 74 (11), 4017–4023.

⁵⁵ Pierens, G. K.; *J. Comput. Chem.*, **2014**, 35 (18), 1388–1394.

Comparamos los desplazamientos químicos calculados y corregidos con los observados experimentalmente, y comprobamos que el método empleado era cualitativamente acertado en la predicción de los espectros de RMN. Fueron especialmente interesantes las predicciones para los protones acoplados a boro, debido a que como ya se ha mencionado anteriormente, son difíciles de observar en el espectro real. Con dichas predicciones hemos asignado las señales correspondientes a estos núcleos, y a la vez hemos respaldado la caracterización de las especies **1-6** por ^1H y ^{13}C RMN (ver *Tablas 8-19 en Anexos. Cálculos computacionales*).

Con todo esto, hemos demostrado que el nivel de cálculo empleado para la predicción de los espectros de IR y de RMN sobre complejos de Cu(I) da resultados que se acercan a los obtenidos experimentalmente. Emplear un nivel de cálculo más preciso habría supuesto un mayor coste computacional, lo que se habría traducido en un mayor tiempo de espera y una mayor dificultad técnica a la hora de obtener las predicciones teóricas. Por ello, para nosotros ha sido de gran utilidad acudir a un nivel de cálculo ligero en coste computacional, pero a la vez cualitativamente acertado.

5.5. Estudios electroquímicos

Determinamos las propiedades electroquímicas de nuestros complejos con experimentos de voltamperometría cíclica, (CV por sus siglas en inglés, *Cyclic voltammetry*). Cada vez más empleada tanto en síntesis química como en otras áreas, permite extraer información relevante para la caracterización de especies químicas, así como en el estudio de procesos electrocatalíticos. Esta técnica es bastante cómoda desde el punto de vista experimental, ya que emplea cantidades mínimas de muestra, de disolvente y reactivos. Además, consume poca cantidad de energía, lo que la convierte en una técnica económica y sostenible.

Adicionalmente decidimos evaluar el potencial de estos complejos para catalizar la reducción electroquímica del CO₂. Este proceso ha causado mucho interés en los últimos años, dado que podría hacer posible la reducción del CO₂ a temperatura ambiente, empleando como fuente de energía principal la electricidad. Dicha energía puede obtenerse de manera limpia a partir de fuentes renovables, cuyo coste se ha reducido bastante recientemente. La reducción electrocatalítica del CO₂ también podría servir para almacenar el exceso de energía eléctrica en forma de energía química, almacenándola en moléculas orgánicas altamente energéticas.

Además, estudios recientes han demostrado que se puede obtener una alta selectividad a temperatura ambiente con este proceso, lo que supone una gran ventaja frente a la reducción termocatalizada del CO₂.^{56,57,58} No ha sido posible estudiar adecuadamente el compuesto **5** por voltamperometría cíclica, debido a que es inestable bajo las condiciones en las que se realizaron los experimentos. El resto de los compuestos de este trabajo sí que fueron estables durante los experimentos, y sus resultados serán discutidos en este apartado.

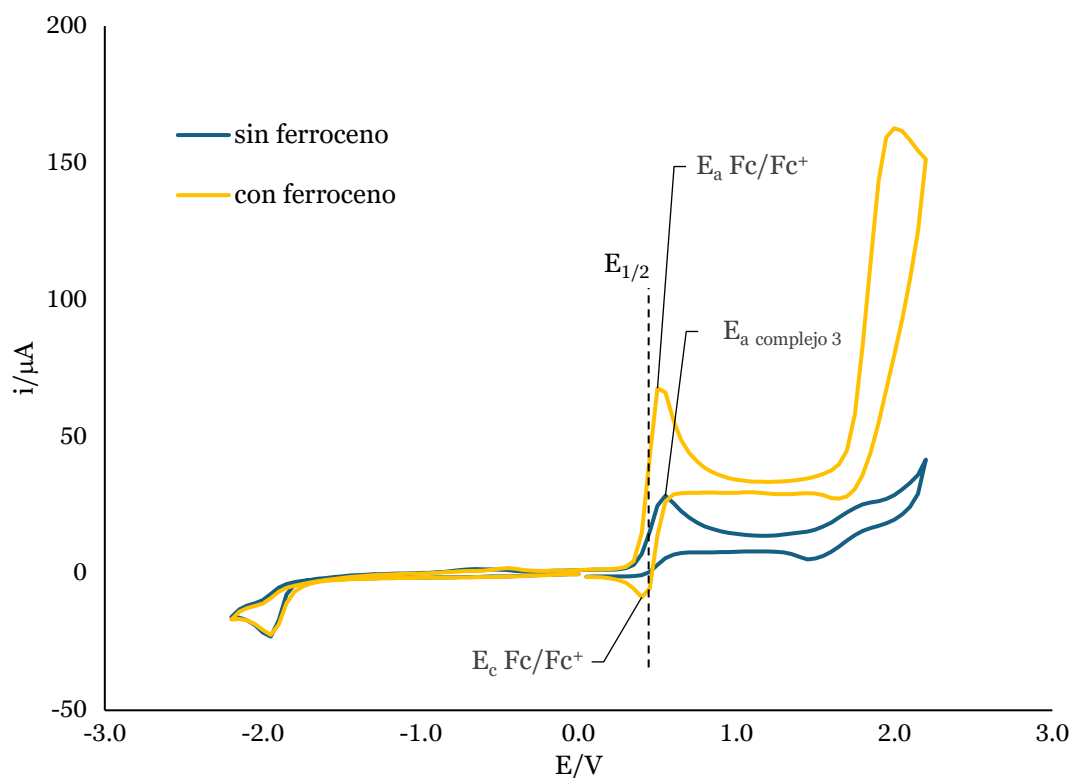
⁵⁶ Ma, W.; He, X.; Wang, W.; Xie, S.; Zhang, Q.; Wang, Y.; *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, 50 (23), 12897–12914.

⁵⁷ Kosugi, K.; Kondo, M.; Masaoka, S.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60 (40), 22070–22074.

⁵⁸ Cheung, P. L.; Lee, S. K.; Kubiak, C. P.; *Chem. Mater.*, **2019**, 31 (6), 1908–1919.

5.5.1. Estudio de las propiedades electroquímicas

Determinamos los potenciales anódicos (E_a) característicos de los complejos de estudio, realizando un barrido de -2.2 a 2.2 V a una velocidad de barrido de 100 mV/s, en atmósfera de N_2 y en condiciones anhidras. Todos los voltamperogramas se referenciaron respecto del potencial a mitad de onda ($E_{1/2}$) del par Fc/Fc^+ . Para ello, en todos los experimentos determinamos los potenciales de pico (E_p) (el potencial anódico (E_a) para las oxidaciones, y el potencial catódico (E_c) para las reducciones), del par Fc/Fc^+ ; y calculamos el potencial a mitad de onda ($E_{1/2}$) correspondiente (el potencial medio entre el potencial anódico y el catódico). En el caso del complejo **3**, fue necesario comparar su voltamperograma en presencia y en ausencia de ferroceno, porque su potencial anódico se encuentra completamente solapado con los potenciales de oxidación y de reducción del par Fc/Fc^+ (ver *Figura 17*).



*Figura 17. Voltamperogramas ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$) del complejo **3**, sin y con ferroceno.*

Los voltamperogramas referenciados respecto del par Fc/Fc^+ son los que se muestran en la *Figura 18*. Comprobamos que los procesos de oxidación y de reducción que generan los complejos estudiados son electroquímicamente irreversibles en las condiciones en las que se realizó este estudio. En los voltamperogramas de los complejos **1**, **2** y **6**, se observa la aparición del correspondiente producto de reducción cuando se avanza hacia potenciales negativos. Los productos de reducción fueron detectados debido a que, en cada caso se observó una señal en la región de -1.5 a -0.5 V del voltamperograma, que se corresponde con su oxidación.

Comprobamos también que todos los complejos presentan una segunda oxidación en el rango de 1.0 a 2.0 V, y los complejos **1**, **2** y **6** sufren dos reducciones consecutivas en el intervalo de -2.8 a -1.5 V. Los potenciales anódicos (E_a) de los complejos de estudio se recopilan referenciados frente al par Fc/Fc^+ en la *Tabla 5*. Dichos potenciales se corresponden con la oxidación del par $\text{Cu(I)}/\text{Cu(II)}$,^{59,60} y son característicos de cada complejo.

*Tabla 5. Potenciales anódicos (E_a/mV) de los complejos **1-6** referenciados frente al par Fc/Fc^+ , y la intensidad de la curva de oxidación detectada ($i/\mu\text{A}$).*

Complejo ^a	Fórmula	E_a/mV	$i/\mu\text{A}$
1	$[\text{Cu}(\text{CNXyl})(\text{mp})_2]_2(\text{BF}_4)_2$	350	48
2	$[\text{Cu}(\text{CNXyl})(\text{mp})_3](\text{BF}_4)$	350	61
3	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{B}(\text{mp})_2)(\text{CNXyl})]$	100	66
4	$[\text{Cu}(\text{H}_3\text{B}(\text{mp}))(\text{CNXyl})_2]$	425	31
6	$[\text{Cu}(\text{CNXyl})_3(\text{NCBH}_3)]$	649	26

^a El complejo **5** no era estable en las condiciones experimentales, por lo que no ha sido incluido en este estudio.

⁵⁹ Cope, J. D.; Valle, H. U.; Hall, R. S.; Riley, K. M.; Goel, E.; Biswas, S.; Hendrich, M. P.; Wipf, D. O.; Stokes, S. L.; Emerson, J. P.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2020**, 2020 (14), 1278–1285.

⁶⁰ Arshad, N.; Farooqi, S. I.; *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **2018**, 186 (4), 1090–1110.

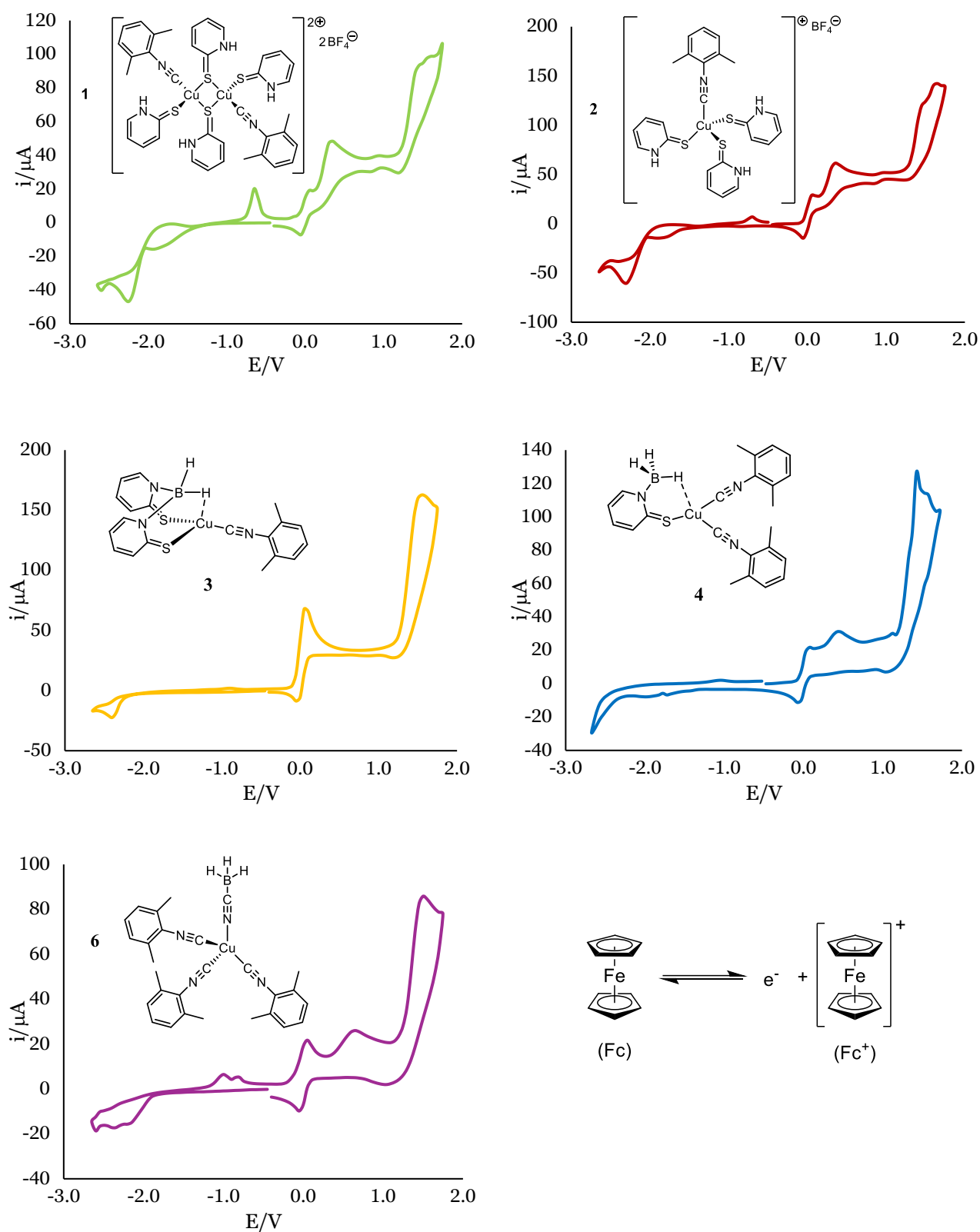


Figura 18. Voltamperogramas, de los compuestos **1-4** y **6** ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$; referenciados respecto al par Fc/Fc⁺); y reacción de oxidación Fc a Fc⁺.

5.5.2. Evaluación de la actividad electrocatalítica

Decidimos evaluar si nuestros complejos eran capaces de reducir el CO_2 electroquímicamente. Bajo condiciones anhidras, saturamos la disolución con CO_2 mediante el borboteo de dicho gas en la celda electroquímica, y se realizó un barrido de -2.0 a 1.0 V, a una velocidad de barrido de 100 mV/s. En todos los casos se detectó una curva de reducción en la región de -2.5 a -2.3 V, que identificamos como una reducción del CO_2 , acorde a lo observado en otros estudios.^{61,62} Con esto determinamos que los complejos sintetizados eran capaces de reducir electroquímicamente el CO_2 . En este experimento los complejos **1**, **2** y **6** fueron más activos que **3** y **4** (ver Figura 19).

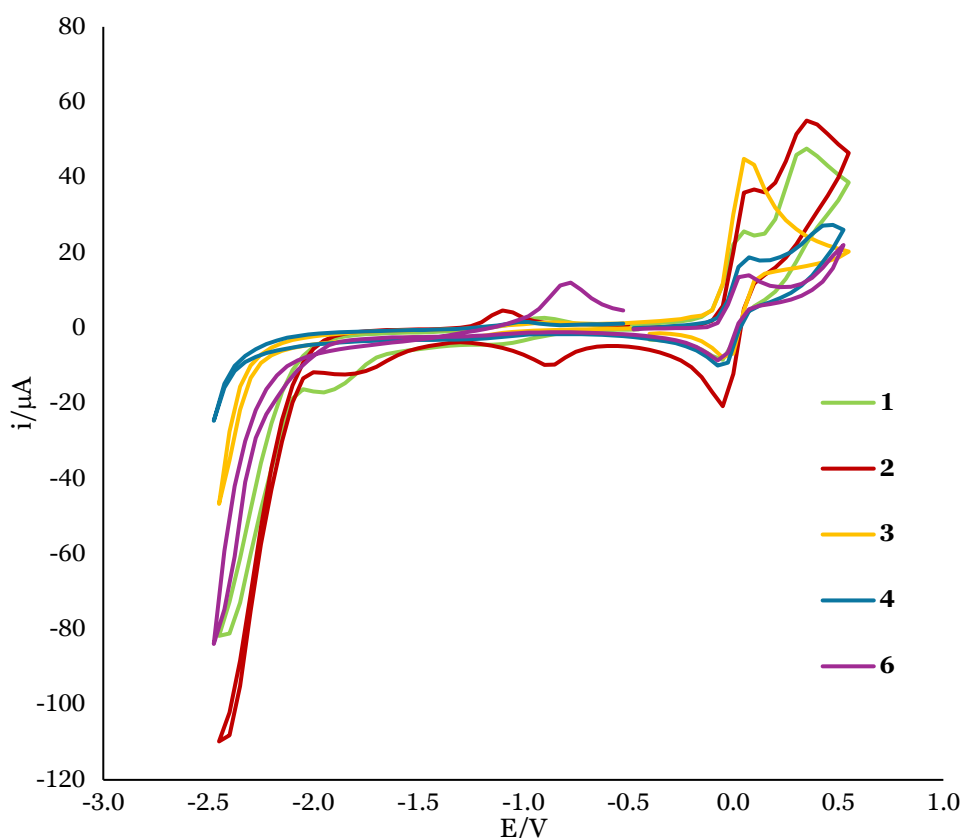


Figura 19. Voltamperogramas de los complejos **1-6** en presencia de CO_2 ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$; referenciados respecto al par Fc/Fc^+).

⁶¹ Deacon-Price, C.; Silva, A. H. M.; Santana, C. S.; Koper, M. T. M.; Garcia, A. C.; *J. Phys. Chem. C.*, **2023**, 127 (29), 14518–14527.

⁶² Mairegger, T.; Li, H.; Griebner, C.; Winkler, D.; Filser, J.; Hörmann, N. G.; Reuter, K.; Kunze-Liebhäuser, J.; *ACS Catal.*, **2023**, 13 (9), 5780–5786.

Es conocido que la presencia de aditivos próticos a estos sistemas contribuye a aumentar la capacidad reductora de las especies con actividad electrocatalítica,⁶³ uno ampliamente utilizado en la bibliografía es el TFE (trifluoroetanol).^{58,61} Sabiendo esto decidimos realizar sucesivas adiciones de TFE para comprobar cómo variaba la curva de reducción del CO₂ con su concentración. Se observó en todos los casos un aumento de la curva de reducción del CO₂ a medida que la concentración de TFE aumentaba en la disolución, confirmándose de este modo que los complejos estudiados tienen el potencial de catalizar la reducción electroquímica del CO₂. Los voltamperogramas registrados con las sucesivas adiciones de TFE del complejo **2** se muestran a modo de ejemplo en la *Figura 20*, y los voltamperogramas del mismo experimento de las especies **1**, **3**, **4** y **6** se recopilan en el apartado *Anexos. Estudios electroquímicos*.

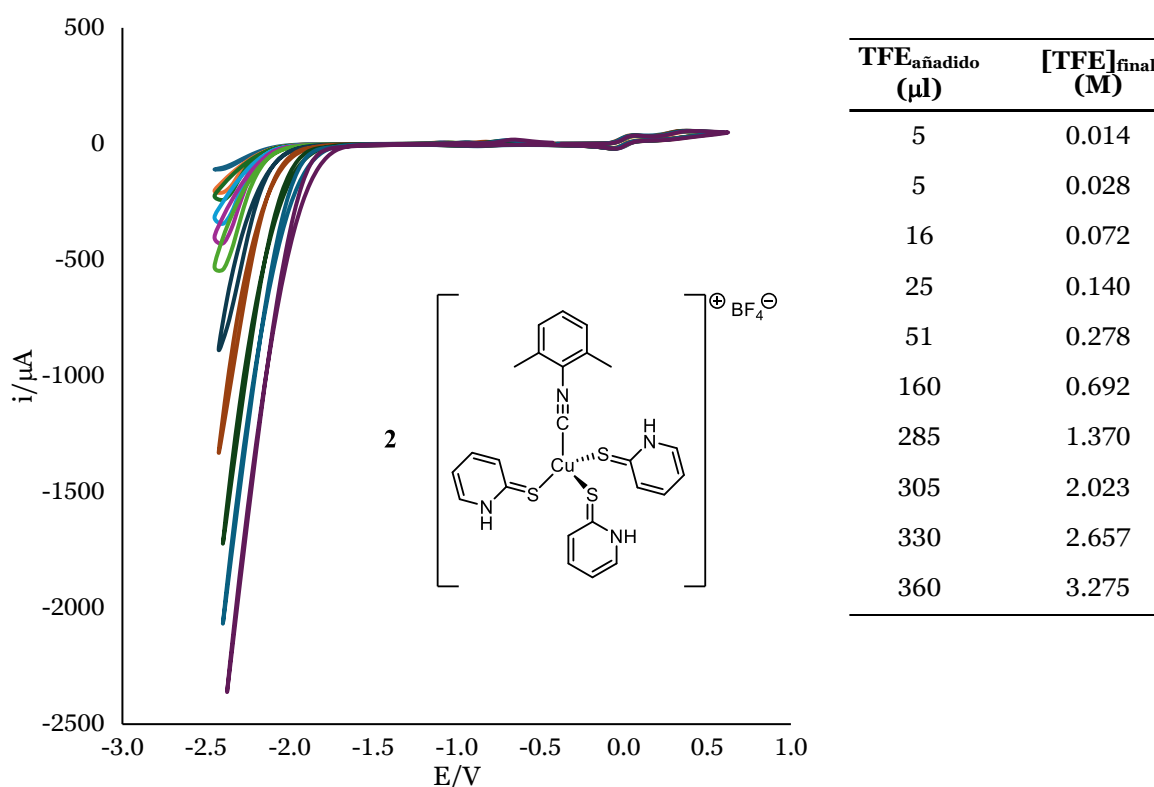


Figura 20. (Izquierda) Ciclos de CV del complejo 2 con CO₂ y sucesivas adiciones de TFE ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$; referenciados respecto del par Fc/Fc^+); (Derecha) TFE añadido en cada barrido y $[\text{TFE}]_{\text{final}}$ (M).

⁶³ Costentin, C.; Drouet, S.; Robert, M.; Savéant, J.-M.; *Science*, **2012**, 338 (6103), 90–94.

En los experimentos con adición de TFE, los complejos **3**, **4** y **6** demostraron una capacidad reductora similar, y moderada. En particular, el complejo **6** registró dos curvas de reducción en los voltamperogramas, y su evaluación necesita de estudios adicionales para poder confirmar a qué reducciones se corresponden. Por otro lado, los complejos **1** y **2** presentan una alta capacidad para reducir el CO₂, llegándose a obtener una curva de reducción mucho más intensa que la obtenida con los complejos **3**, **4** y **6**, bajo la misma concentración de TFE (ver *Figura 21*). Estos estudios sugieren que el principal responsable de la reducción del CO₂ es el centro de Cu, independientemente de los ligandos que lo estabilicen. Además, es bien sabido que el cobre tiene buen desempeño en la activación de dicho gas.^{64,65,66}

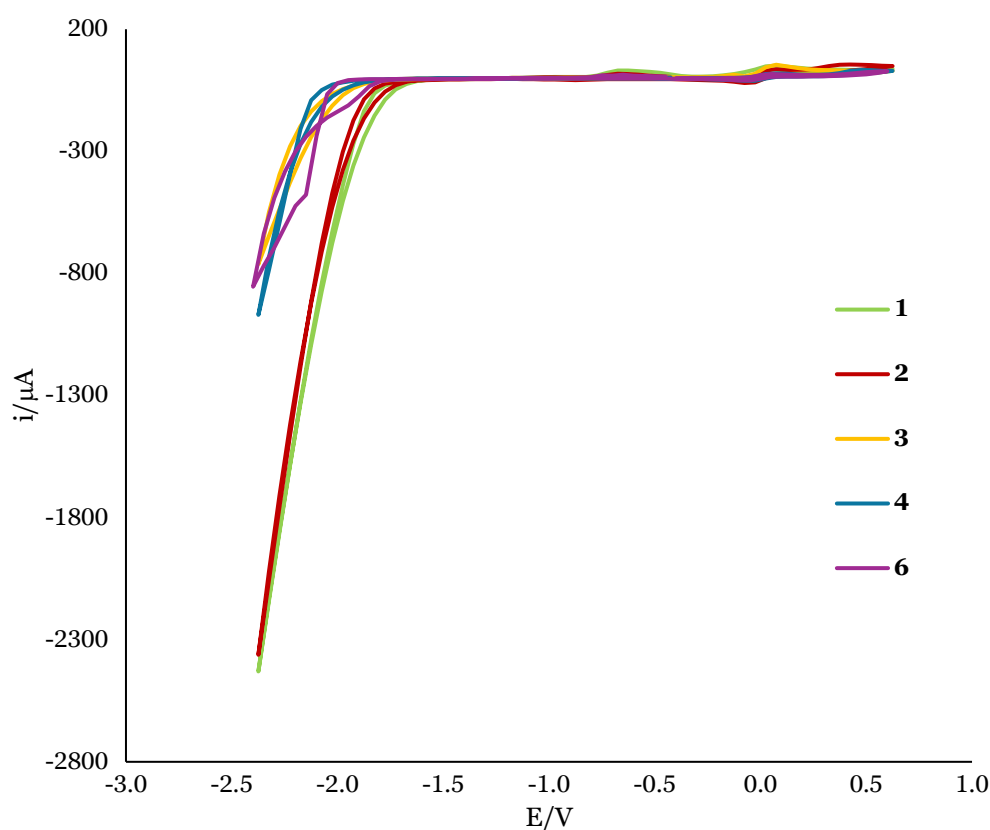


Figura 21. Voltamperogramas de los complejos 1-6, en los que se aprecia el aumento en la intensidad de la curva de reducción del CO₂ con la adición de TFE ([TFE] = 3.3M; ν = 100 mV/s; referenciados respecto al par Fc/Fc⁺).

⁶⁴ Romero, E. A.; Zhao, T.; Nakano, R.; Hu, X.; Wu, Y.; Jazzar, R.; Bertrand, G.; *Nat. Catal.*, **2018**, 1 (10), 743–747.

⁶⁵ Wang, S.; Du, G.; Xi, C.; *Org. Biomol. Chem.*, **2016**, 14 (15), 3666–3676.

⁶⁶ Liu, Q.; Wu, L.; Jackstell, R.; Beller, M.; *Nat. Commun.*, **2015**, 6 (1), 5933.

6. CONCLUSIONES

Los ligandos empleados en este trabajo permiten obtener especies de Cu(I), estables al oxígeno y a la humedad, gracias a la combinación de sus propiedades σ -dadoras y π -aceptoras.

Las predicciones computacionales de los espectros de IR y de RMN respaldan las caracterizaciones realizadas por técnicas instrumentales. En IR, permiten asignar los modos normales de vibración correspondientes a las bandas observadas experimentalmente, especialmente con aquellas bandas que son poco intensas. En RMN, son especialmente prácticos en la asignación de aquellas señales que están poco definidas en el espectro, como las de los protones acoplados a boro en ^1H RMN.

Los propios complejos sintetizados, o una especie generada en disolución a partir de ellos, son potenciales electrocatalizadores en la reducción electroquímica del CO_2 . Hemos comprobado que la actividad de los complejos en dicho proceso se debe principalmente al centro de Cu(I), y que su capacidad reductora puede ser modificada con los ligandos que se coordinen al centro metálico.

Los resultados obtenidos abren la puerta a nuevos estudios usando otros ligandos que tengan la capacidad de estabilizar el Cu(I), y que puedan modular su entorno electrónico, de manera que se potencien sus propiedades electrocatalíticas.

7. PARTE EXPERIMENTAL

7.1. Síntesis de $[\text{Cu}(\text{CNXyl})(\text{mp})_2]_2(\text{BF}_4)_2$ (**1**)

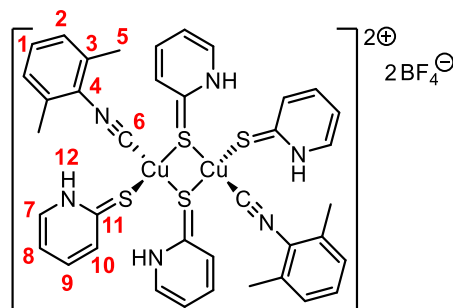


Figura 22. Complejo **1** $[\text{Cu}(\text{CNXyl})(\text{mp})_2]_2(\text{BF}_4)_2$.

Se disuelven 63 mg de $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4](\text{BF}_4)$ (0.2 mmol) y 26 mg de CNXyl (0.2 mmol) en 10 ml de DCM, y se agitan a temperatura ambiente durante 15 minutos. Seguidamente se añaden 44 mg de 2-mercaptopiridina (0.4 mmol) y se mantiene la agitación otros 30 minutos, observándose la formación de un precipitado amarillo. A continuación, se evapora el disolvente a vacío, y el sólido obtenido se lava con 3x7 ml de hexano. Se obtiene un sólido microcristalino amarillo, que se corresponde con el compuesto **1**. Rendimiento: 84% (85 mg). Se obtuvieron monocristales en forma de agujas amarillas por difusión lenta a temperatura ambiente en una mezcla de DCM-hexano, adecuados para ser analizados por DRX. Los datos cristalográficos se encuentran en el apartado: *Anexos. Datos cristalográficos*. **IR (cm⁻¹)** $\nu(\text{CN})$ 2147 fuerte. **IR (THF, cm⁻¹)** $\nu(\text{CN})$ 2149 fuerte. **¹H RMN (400 MHz, d₆-DMSO)** δ 13.86 (2H, s, H¹²), 7.85 (2H, d, J = 5.8 Hz, H⁷), 7.59 (2H, t, J = 7.4 Hz, H⁹), 7.50 (2H, d, J = 8.5 Hz, H¹⁰), 7.38 (1H, t, J = 7.4 Hz, H¹), 7.28 (2H, d, J = 7.6 Hz, H²), 6.93 (2H, t, J = 6.4 Hz, H⁸), 2.35 (6H, s, H⁵). **¹³C{¹H} RMN (101 MHz, d₆-DMSO)** δ 174.7 (2C, C¹¹), 138.9 (2C, C⁷ o C⁹)*, 138.6 (2C, C⁷ o C⁹)*, 135.0 (2C, C³), 132.3 (2C, C¹⁰), 130.1 (1C, C¹), 128.2 (2C, C²), 114.6 (2C, C⁸), 18.2 (2C, C⁵). *Las señales de los carbonos C⁷ y C⁹ no han podido discernirse mediante experimentos bidimensionales debido a la proximidad en desplazamiento entre ellas.

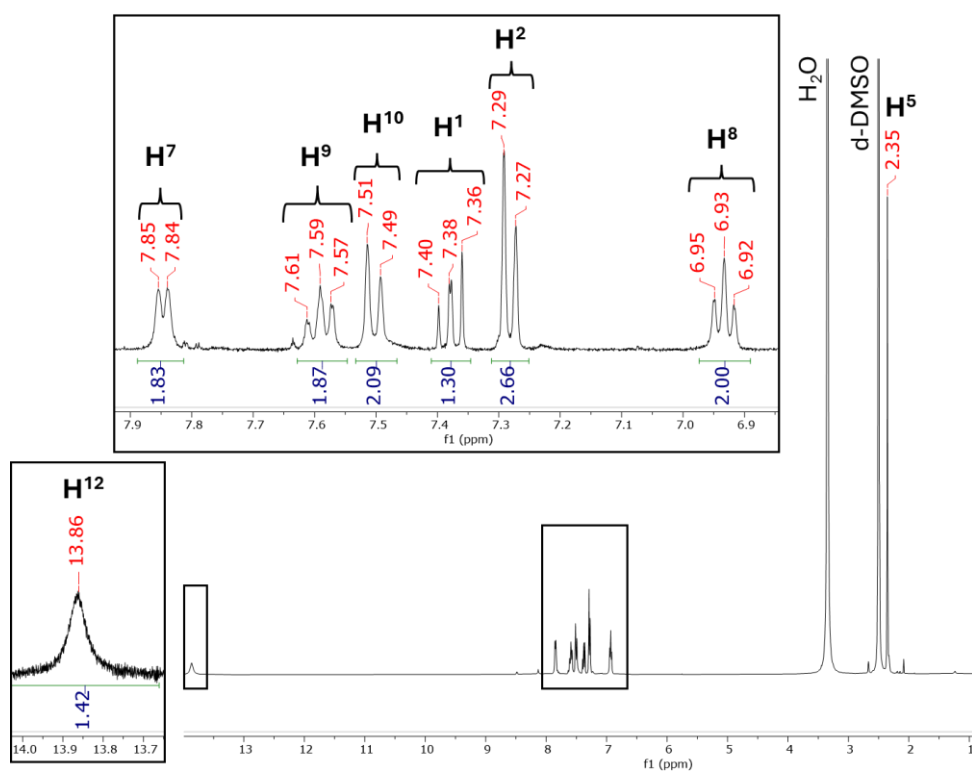


Figura 23. Espectro de ^1H RMN del complejo **1** (400 MHz, d_6 -DMSO).

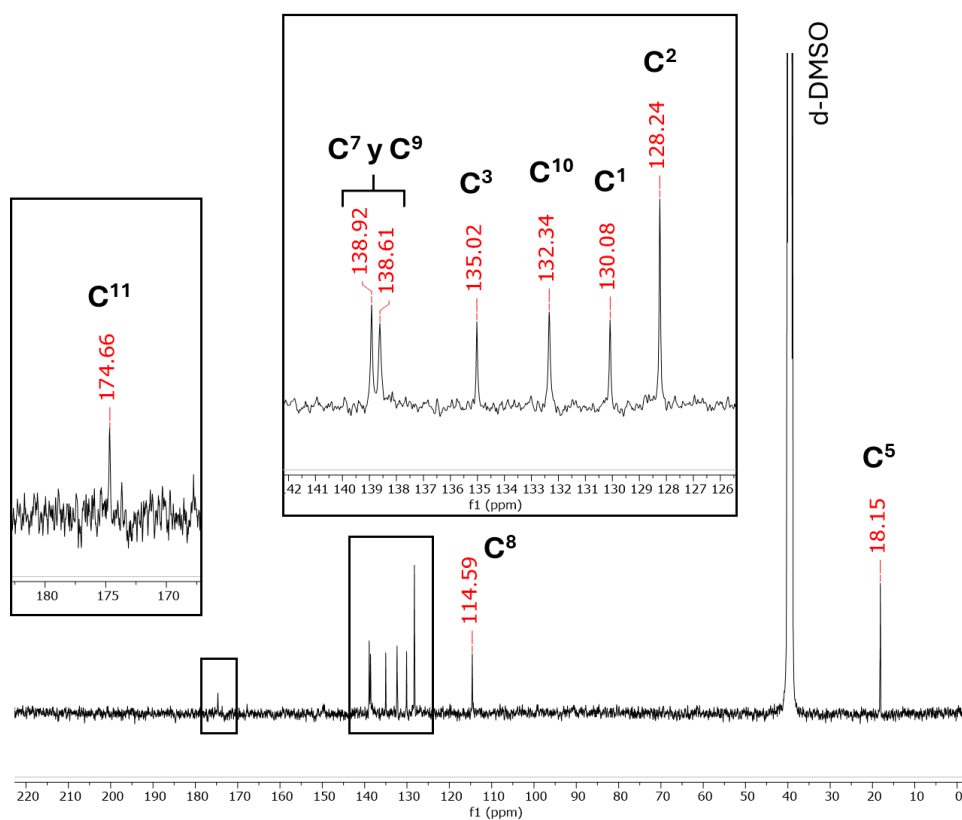


Figura 24. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN del complejo **1** (101 MHz, d_6 -DMSO).

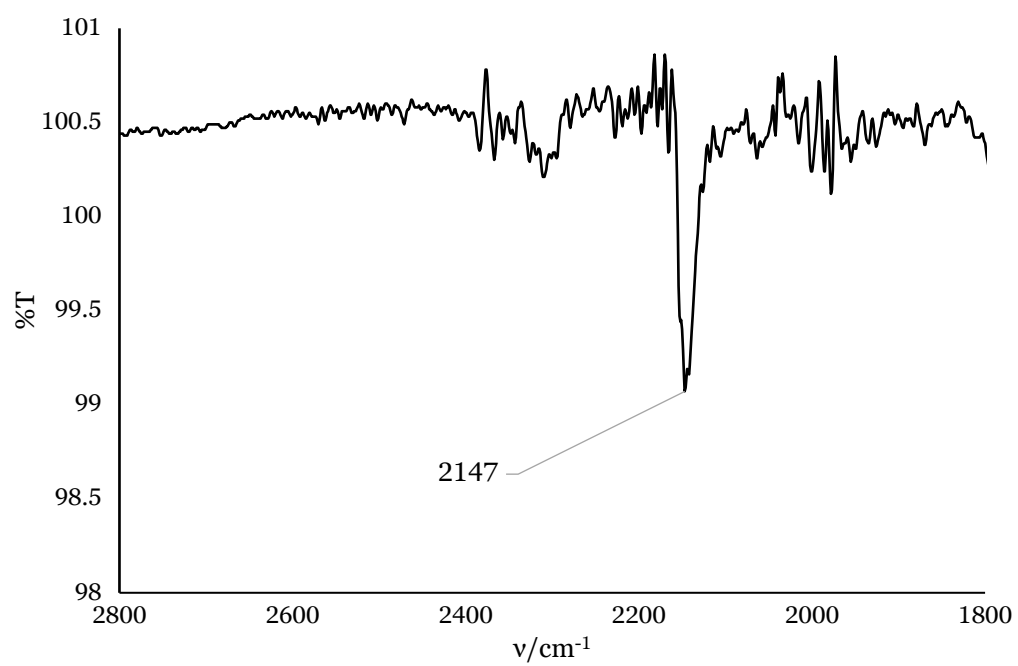


Figura 25. Espectro de IR sólido del complejo 1.

7.2. Síntesis de $[\text{Cu}(\text{CNXyl})(\text{mp})_3](\text{BF}_4)$ (**2**)

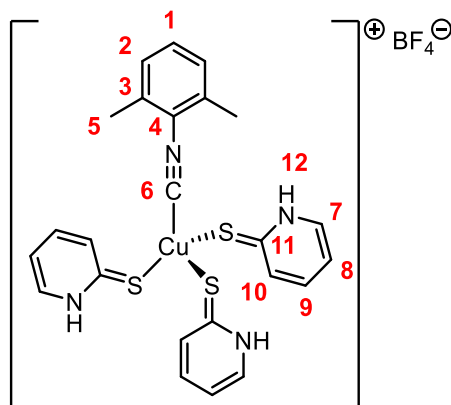


Figura 26. Complejo **2** $[\text{Cu}(\text{CNXyl})(\text{mp})_3](\text{BF}_4)$.

Se disuelven 63 mg de $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4](\text{BF}_4)$ (0.2 mmol) y 26 mg de CNXyl (0.2 mmol) en 10 ml de DCM y se agitan durante 15 minutos. Se añaden 67 mg de 2-mercaptopiridina (0.6 mmol) y se mantiene la agitación durante 30 minutos a temperatura ambiente. Se elimina el disolvente con vacío, obteniéndose un aceite. Éste se disuelve en 12 ml de hexano, y se sonica hasta obtener un sólido finamente dividido, el cual se filtra en placa, y se lava con 8 ml de hexano. Se obtiene un sólido microcristalino amarillo, que se corresponde con el compuesto **2**. Rendimiento: 84% (103 mg). Se obtuvieron monocristales en forma de agujas amarillas por difusión lenta a temperatura ambiente en una mezcla de DCM-hexano, adecuados para ser analizados por DRX. Los datos cristalográficos se encuentran en el apartado: *Anexos. Datos cristalográficos*. **IR (cm^{-1})** $\nu(\text{CN})$ 2135 fuerte. **IR (DCM, cm^{-1})** $\nu(\text{CN})$ 2127 fuerte. **^1H RMN (400 MHz, d6-DMSO)** δ 13.81 (3H, s, H^{12}), 7.81 (3H, d, $J = 5.8$ Hz, H^7), 7.56 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H^9), 7.46 (3H, d, $J = 8.5$ Hz, H^{10}), 7.37 (1H, t, $J = 7.5$ Hz, H^1), 7.27 (2H, d, $J = 7.6$ Hz, H^2), 6.90 (3H, t, $J = 6.4$ Hz, H^8), 2.33 (6H, s, H^5). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (101 MHz, d6-DMSO)** δ 175.1 (3C, C^{11}), 138.7 (3C, C^7 o C^9)*, 138.5 (3C, C^7 o C^9)*, 135.0 (2C, C^3), 132.5 (3C, C^{10}), 130.0 (1C, C^1), 128.2 (2C, C^2), 114.3 (3C, C^8), 18.2 (2C, C^5). *Las señales de los carbonos C^7 y C^9 no pudieron discernirse con experimentos bidimensionales debido a la proximidad entre sus desplazamientos.

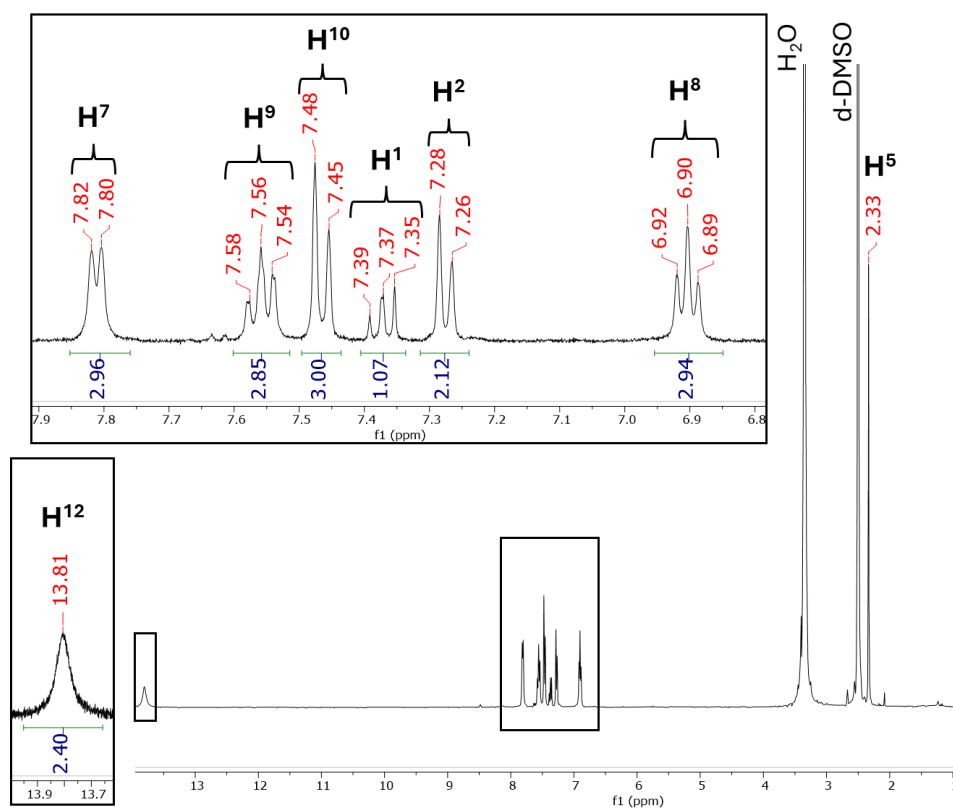


Figura 27. Espectro de ^1H RMN del complejo **2** (400 MHz, d_6 -DMSO).

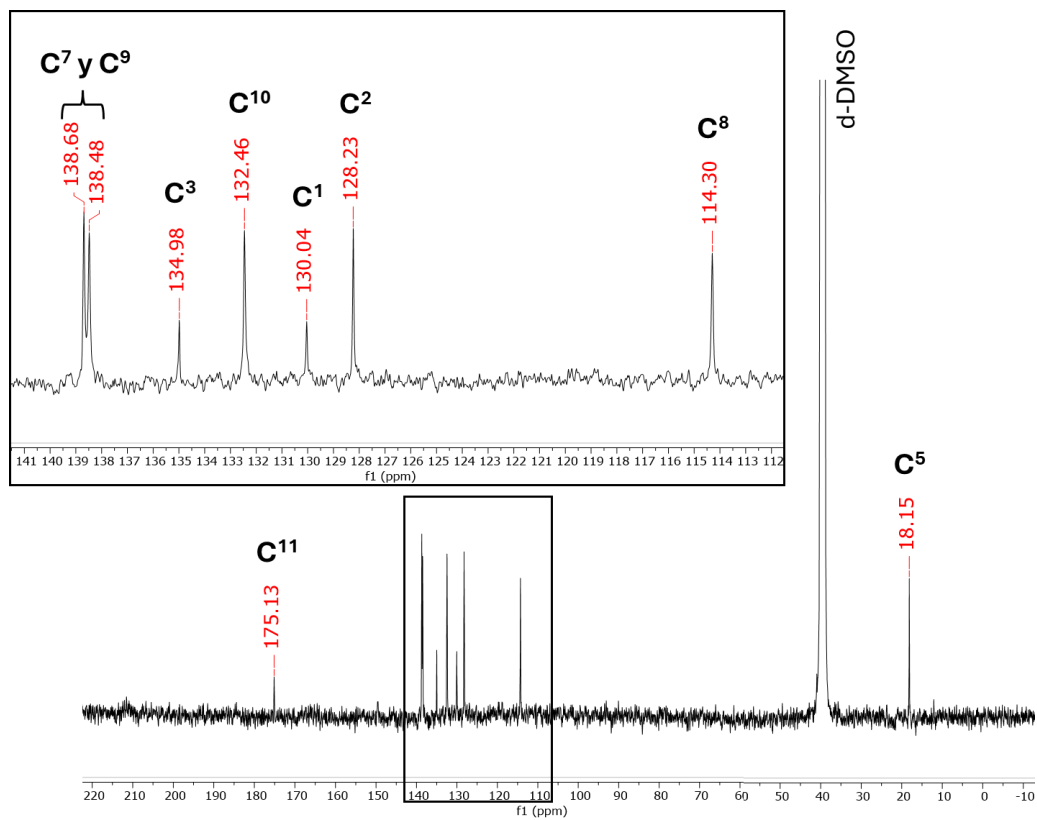


Figura 28. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN del complejo **2** (101 MHz, d_6 -DMSO).

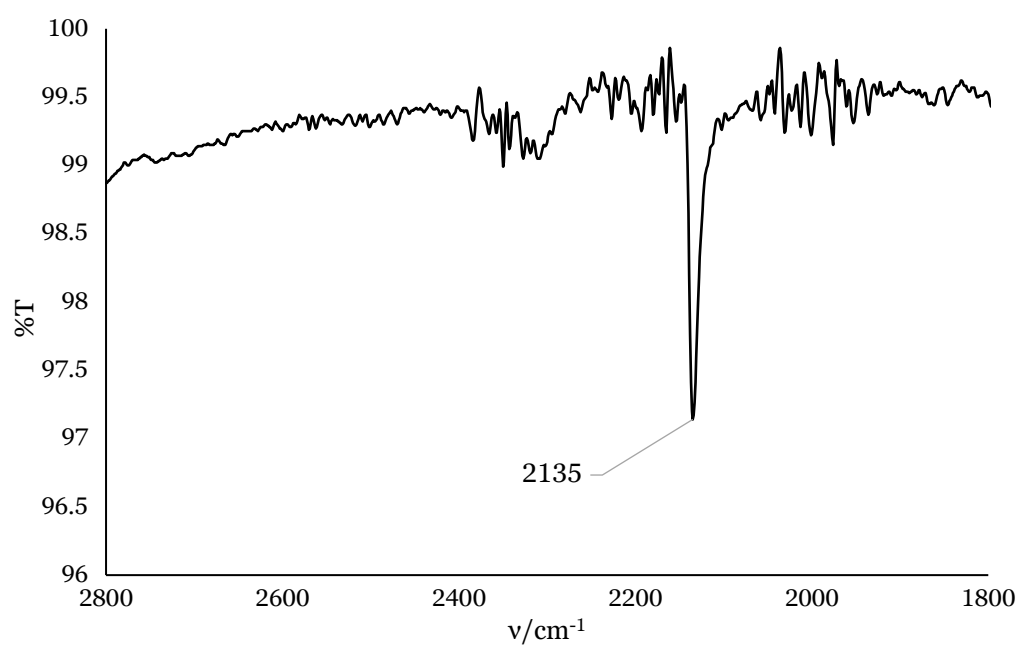


Figura 29. Espectro de IR sólido del complejo 2.

7.3. Síntesis de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{B}(\text{mp})_2)(\text{CNXyl})]$ (**3**)

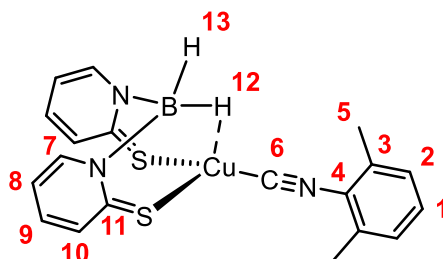


Figura 30. Complejo **3** $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{B}(\text{mp})_2)(\text{CNXyl})]$.

Se disuelven 49 mg de CuCl (0.5 mmol), 64 mg de CNXyl (0.5 mmol) y 126 mg de $\text{Na}[\text{H}_2\text{B}(\text{mp})_2]$ (0.5 mmol) en 30 ml MeOH, y se agitan a temperatura ambiente durante 2 h. El precipitado amarillo que se obtiene se filtra en placa y se lava con MeOH (1x5 ml) y con dietiléter (2x5 ml). El producto se seca a vacío, obteniéndose un compuesto microcristalino amarillo que se corresponde con el compuesto **3**. Rendimiento: 41% (81 mg). Se obtuvieron monocristales en forma de agujas amarillas por difusión lenta a temperatura ambiente en una mezcla de THF-hexano, adecuados para ser analizados por DRX. Los datos cristalográficos se encuentran en el apartado: *Anexos. Datos cristalográficos*. **HR-MS** (ESI-TOF, modo de ion positivo): m/z calculado para $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{BCuN}_3\text{NaS}_2$: 450.0305. Encontrado: 450.0308 (0.7 ppm error). **IR (cm⁻¹)** $\nu(\text{BH})$ 2435 débil, 2325 débil, (CN) 2137 fuerte. **IR (THF, cm⁻¹)** $\nu(\text{BH})$ 2388 débil, (CN) 2136 fuerte. **¹H RMN (400 MHz, CDCl₃)** δ 8.01 (2H, d, $J = 6.2$ Hz, H⁷), 7.75 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H¹⁰), 7.26 – 7.21 (2H, m, H⁹), 7.19 (1H, t, $J = 7.6$ Hz, H¹), 7.08 (2H, d, $J = 7.6$ Hz, H²), 6.75 (2H, t, $J = 6.5$ Hz, H⁸), 4.40 – 3.60 (2H, m (ancho), H¹² y H¹³), 2.41 (6H, s, H⁵). **¹³C{¹H} RMN (101 MHz, CDCl₃)** δ 178.3 (2C, C¹¹), 145.8 (2C, C⁷), 135.4 (2C, C³), 135.0 (2C, C⁹), 134.1 (2C, C¹⁰), 129.2 (1C, C¹), 128.0 (2C, C²), 115.4 (2C, C⁸), 19.1 (2C, C⁵).

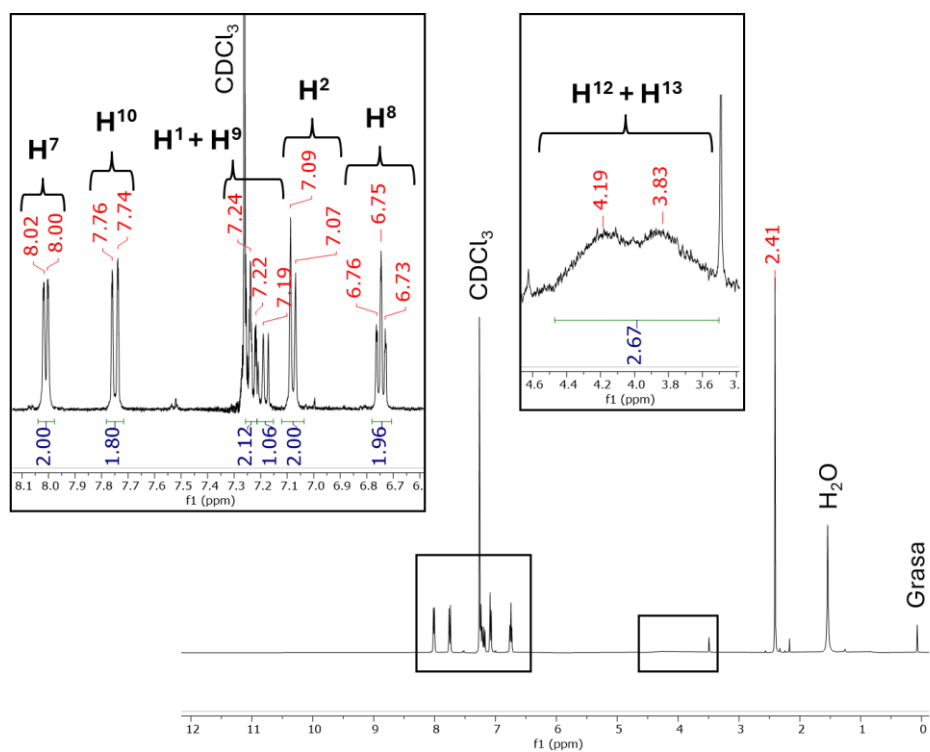


Figura 31. Espectro de ^1H RMN del complejo **3** (400 MHz, CDCl_3).

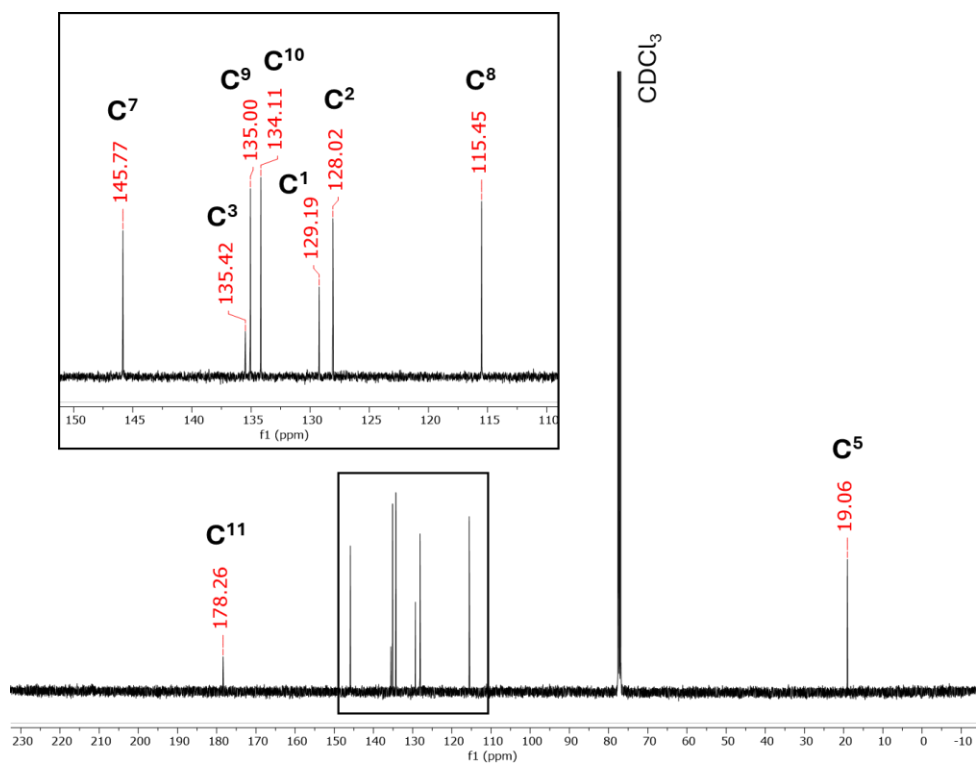


Figura 32. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN del complejo **3** (101 MHz, CDCl_3).

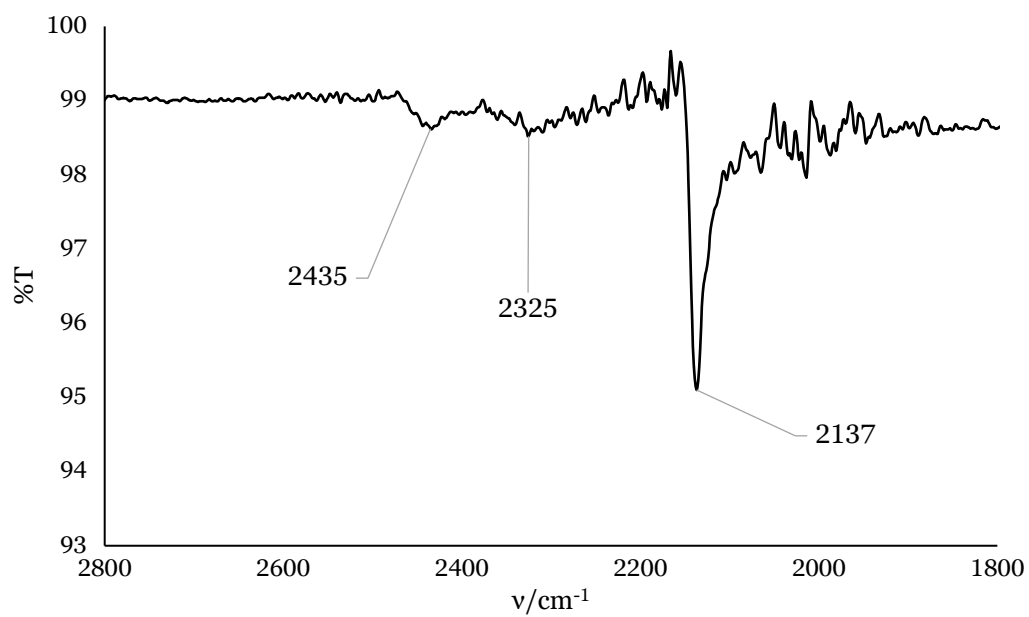
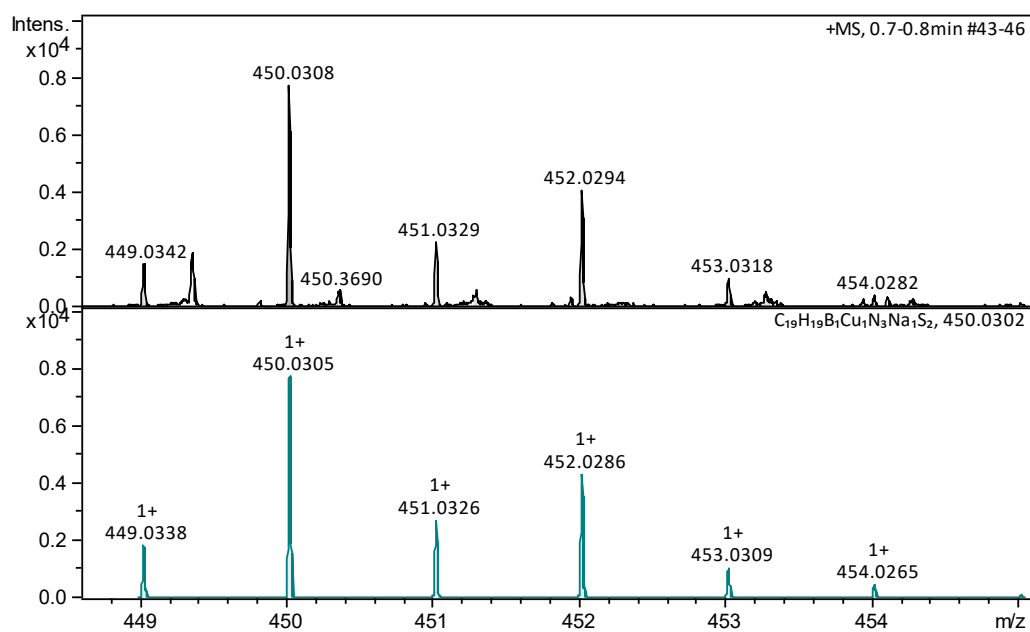


Figura 33. Espectro de IR sólido del complejo **3**.



Meas. m/z	m/z	err [ppm]	mSigma	Ion Fórmula
450.0308	450.0305	0.7	36.7	$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{BCuN}_3\text{NaS}_2$

Figura 34. Espectro de HR-MS (ESI-TOF, modo positivo) del complejo **3**.

7.4. Síntesis de $[\text{Cu}(\text{H}_3\text{B}(\text{mp}))(\text{CNXyl})_2]$ (**4**)

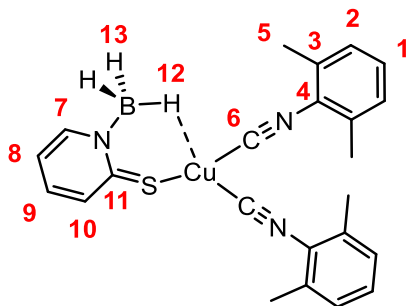


Figura 35. Complejo **4** $[\text{Cu}(\text{H}_3\text{B}(\text{mp}))(\text{CNXyl})_2]$.

Se agregan 48 mg de CuCl (0.5 mmol, blanco) y 66 mg de Na $[\text{H}_3\text{B}(\text{mp})]$ (0.4 mmol, blanco) en un Schlenk, se disuelven en 10 ml de MeOH seco y se agitan a temperatura ambiente durante 20 minutos. A continuación, se añaden 118 mg de CNXyl (0.9 mmol) y se agita el medio de reacción durante 48 h a temperatura ambiente. Se obtiene un precipitado blanquecino, el cual se filtra con kieselguhr, y se lava con 8 ml de MeOH. Se seca el filtrado por evaporación a vacío y el sólido obtenido se disuelve en 10 ml de una mezcla de THF/hexano 0.3;0.7. Se induce la precipitación por sonicación, y se decanta el matraz en un baño con hielo durante 20 minutos. Finalmente se retiran las aguas, y se seca el precipitado a vacío. Se obtiene un sólido microcristalino incoloro, que se corresponde con el compuesto **4**. Rendimiento: 29% (29 mg). **IR** (cm^{-1}) $\nu(\text{CN})$ 2140 fuerte. **IR** (THF, cm^{-1}) $\nu(\text{BH} + \text{CN})$ 2119 débil, 2135 fuerte, (CN) 2153 fuerte. **^1H RMN (400 MHz, CDCl_3)** δ 8.55 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H⁷), 7.84 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H¹⁰), 7.41 (1H, t, $J = 7.5$ Hz, H⁹), 7.21 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H¹), 7.11 (4H, d, $J = 7.6$ Hz, H²), 6.84 (1H, t, $J = 6.4$ Hz, H⁸), 2.44 (12H, s, H⁵), 2.95 – 2.00 (15H, m (ancho), H⁵, H¹² y H¹³). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (101 MHz, CDCl_3)** δ 175.5 (1C, C¹¹), 146.7 (1C, C⁷), 137.5 (4C, C³), 135.4 (1C, C⁹), 131.6 (1C, C¹⁰), 129.3 (2C, C¹), 128.0 (4C, C²), 115.8 (1C, C⁸), 19.0 (4C, C⁵).

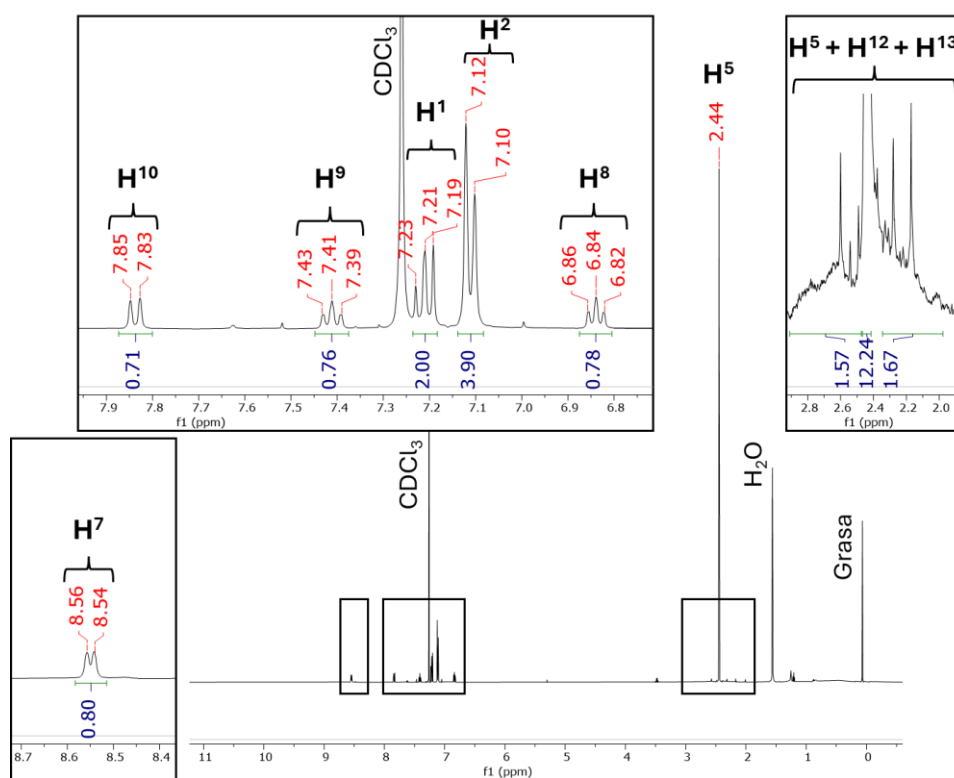


Figura 36. Espectro de ^1H RMN del complejo **4** (400 MHz, CDCl_3).

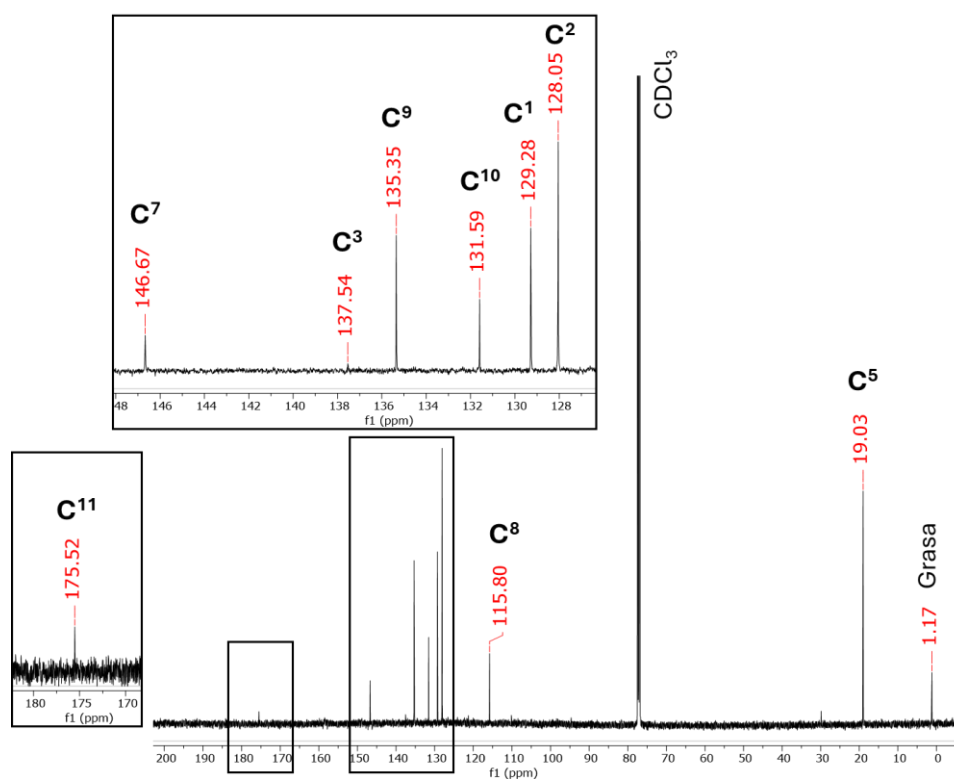


Figura 37. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN del complejo **4** (101 MHz, CDCl_3).

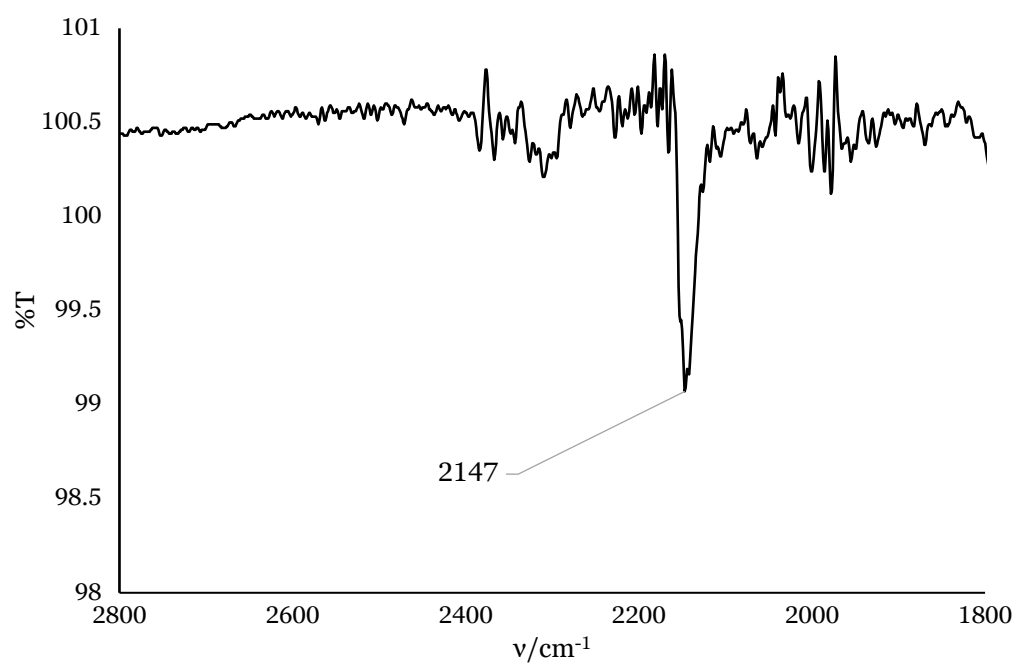


Figura 38. Espectro de IR sólido del complejo 1.

7.5. Síntesis de $[\text{Cu}(\text{BH}_4)(\text{CNXyl})_2]$ (**5**)

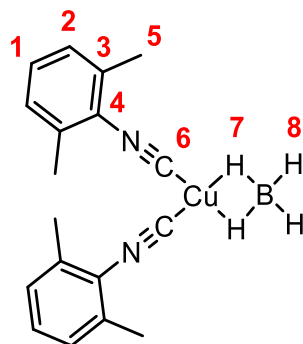


Figura 39. Complejo **5** $[\text{Cu}(\text{BH}_4)(\text{CNXyl})_2]$.

Sobre 5 ml de THF se añaden 50 mg de CuCl (0.5 mmol) y 131 mg de CNXyl (1 mmol). Se agitan hasta que desaparezca el precipitado en el fondo del matraz; se obtiene una suspensión blanca. Paralelamente se agregan 21 mg de NaBH₄ (0.6 mmol) sobre 10 ml de THF, y se agitan para obtener una suspensión. El NaBH₄ se añade sobre la primera disolución, en porciones de 1 ml para evitar la reducción del cobre. La mezcla se deja agitando a temperatura ambiente durante 24h. Al día siguiente se filtra el crudo de reacción con kieselguhr, obteniéndose un filtrado incoloro. Dicho filtrado se seca en frío con vacío, y el sólido obtenido se lava con 3x5 ml de éter, obteniéndose un compuesto microcristalino incoloro que se corresponde con el compuesto **5**. Rendimiento: 67% (116 mg). Se obtuvieron monocristales en forma de agujas incoloras por difusión lenta a temperatura ambiente en una mezcla de THF-hexano, adecuados para ser analizados por DRX. Los datos cristalográficos se encuentran en el apartado: *Anexos. Datos cristalográficos*. **IR (cm⁻¹)** ν(BH) 2385 débil, (CN) 2150 fuerte. **IR (THF, cm⁻¹)** ν(CN) 2145 fuerte, 2166 débil. **¹H RMN (400 MHz, CDCl₃)** δ 7.25 (2H, t, *J* = 8.0 Hz, H¹), 7.13 (4H, d, *J* = 7.6 Hz, H²), 2.45 (12H, s, H⁵), 1.10 – 0.30 (4H, m (ancho), H⁷ y H⁸). **¹³C{¹H} RMN (101 MHz, CDCl₃)** δ 135.7 (4C, C³), 129.9 (2C, C¹), 128.2 (4C, C²), 19.0 (4C, C⁵).

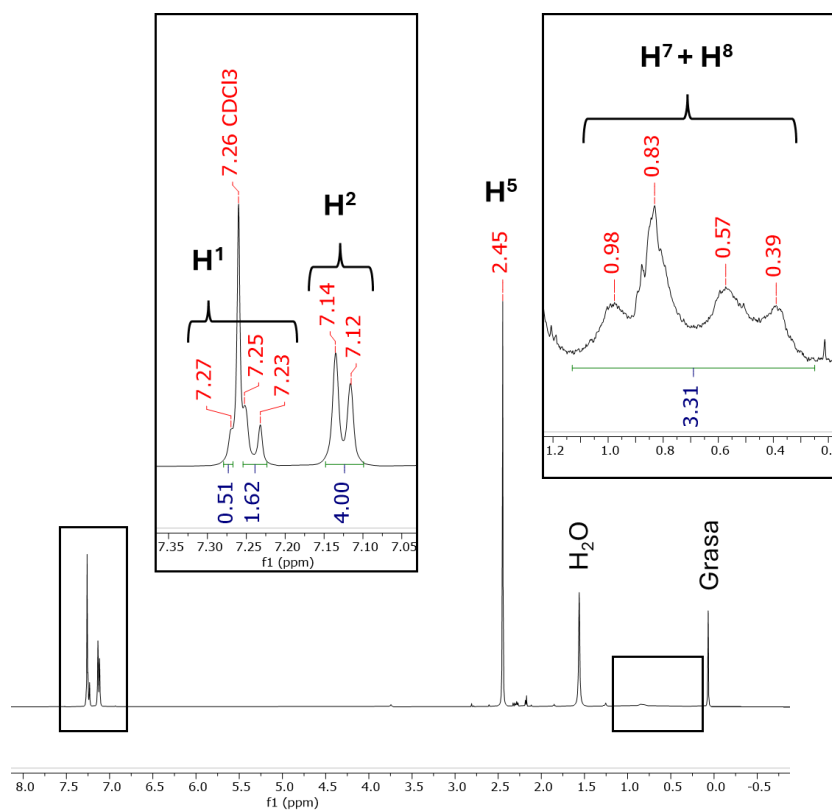


Figura 40. Espectro de ^1H RMN del complejo **5** (400 MHz, CDCl_3).

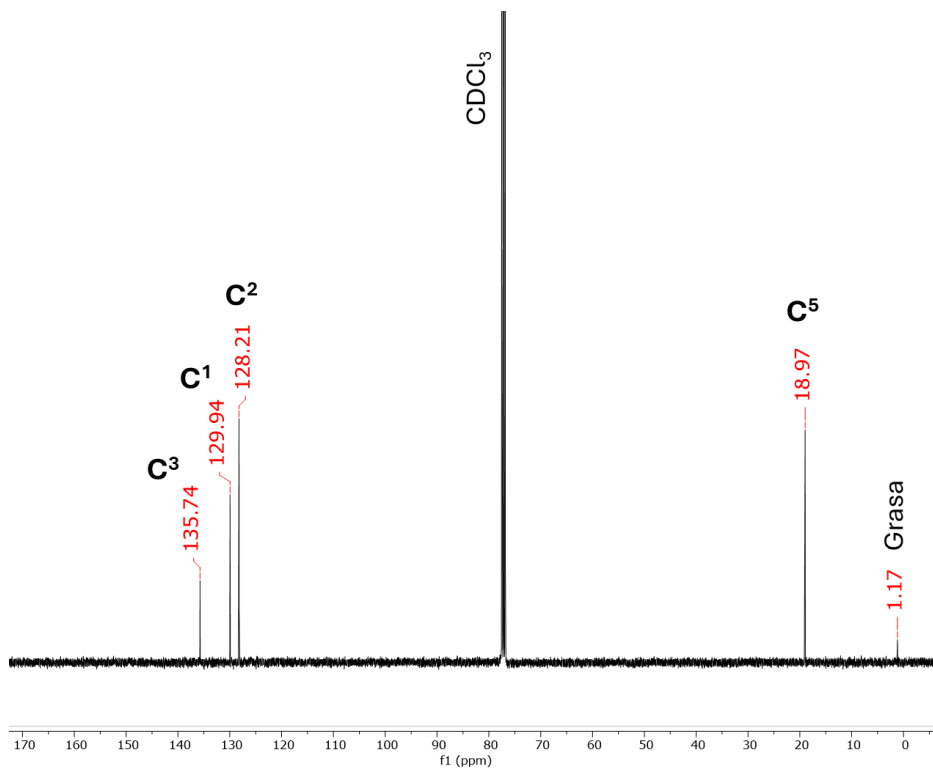


Figura 41. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN del complejo **5** (101 MHz, CDCl_3).

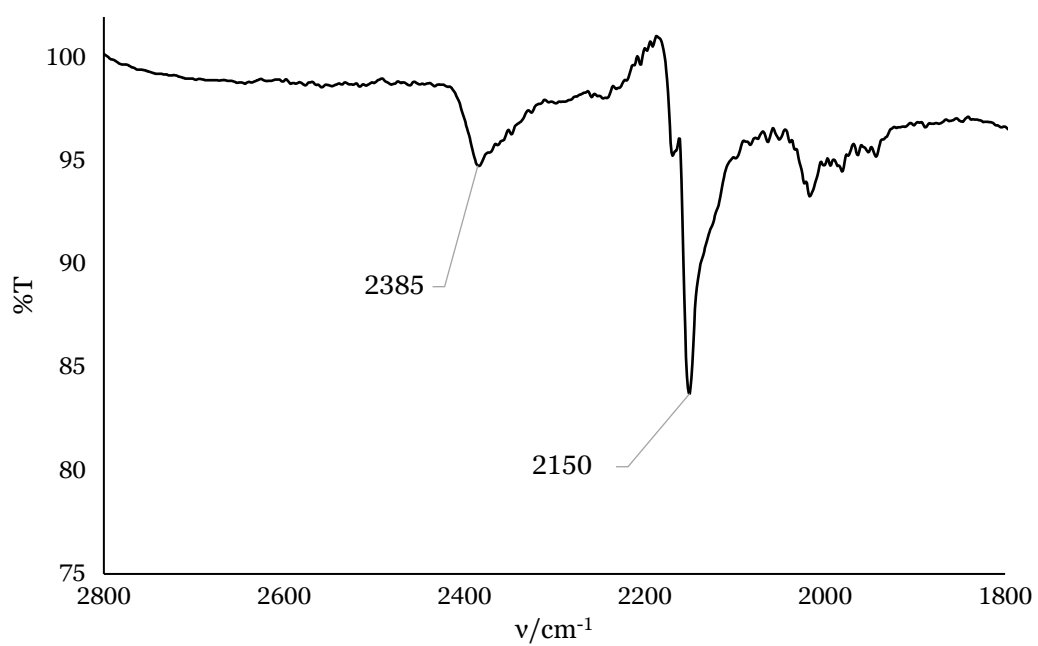


Figura 42. Espectro de IR sólido del complejo **5**.

7.6. Síntesis de $[\text{Cu}(\text{CNXyl})_3(\text{NCBH}_3)]$ (**6**)

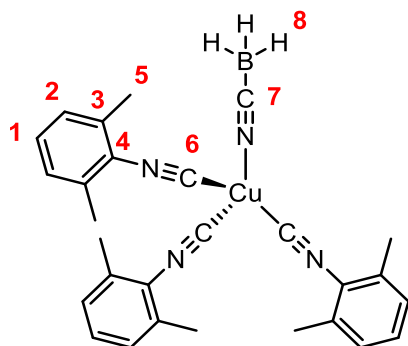


Figura 43. Complejo **6** $[\text{Cu}(\text{CNXyl})_3(\text{NCBH}_3)]$.

Bajo atmósfera inerte y sobre 10 ml de THF seco se añaden 126 mg de $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4](\text{BF}_4)$ (0.4 mmol) y 157 mg de CNXyl (1.2 mmol), y se agitan a temperatura ambiente durante 20 minutos. Seguidamente se añaden 25 mg de $\text{Na}[\text{NCBH}_3]$ (0.4 mmol), y se mantiene la agitación otras 2 horas. Se filtra la disolución con kieselguhr, desplazando el producto que pueda haber quedado retenido con 2x5 ml de THF. Se seca el filtrado en frío a vacío, y se lava con 3x10 ml de hexano. Se obtiene un sólido microcristalino blanco, que se corresponde con el compuesto **6**. Rendimiento: 84% (167 mg). Se obtuvieron monocristales en forma de agujas incoloras por difusión lenta a temperatura ambiente en una mezcla de THF-hexano, adecuados para ser analizados por DRX. Los datos cristalográficos se encuentran en el apartado: *Anexos. Datos cristalográficos*. **IR** (cm^{-1}) $\nu(\text{BH})$ 2345 débil, $\nu(\text{CN})$ 2142 fuerte. **IR (DCM, cm^{-1})** $\nu(\text{CN})$ 2152 fuerte, 2159 fuerte, $\nu(\text{B-C-N})$ 2196 débil. **^1H RMN (400 MHz, CDCl_3)** δ 7.27 (3H, t, $J = 7.4$ Hz, H^1), 7.15 (6H, d, $J = 7.6$ Hz, H^2), 2.47 (18H, s, H^5), 1.16 – 0.28 (3H, m (ancho), H^8). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (101 MHz, CDCl_3)** δ 135.6 (6C, C^3), 130.0 (3C, C^1), 128.3 (6C, C^2), 18.9 (6C, C^5).

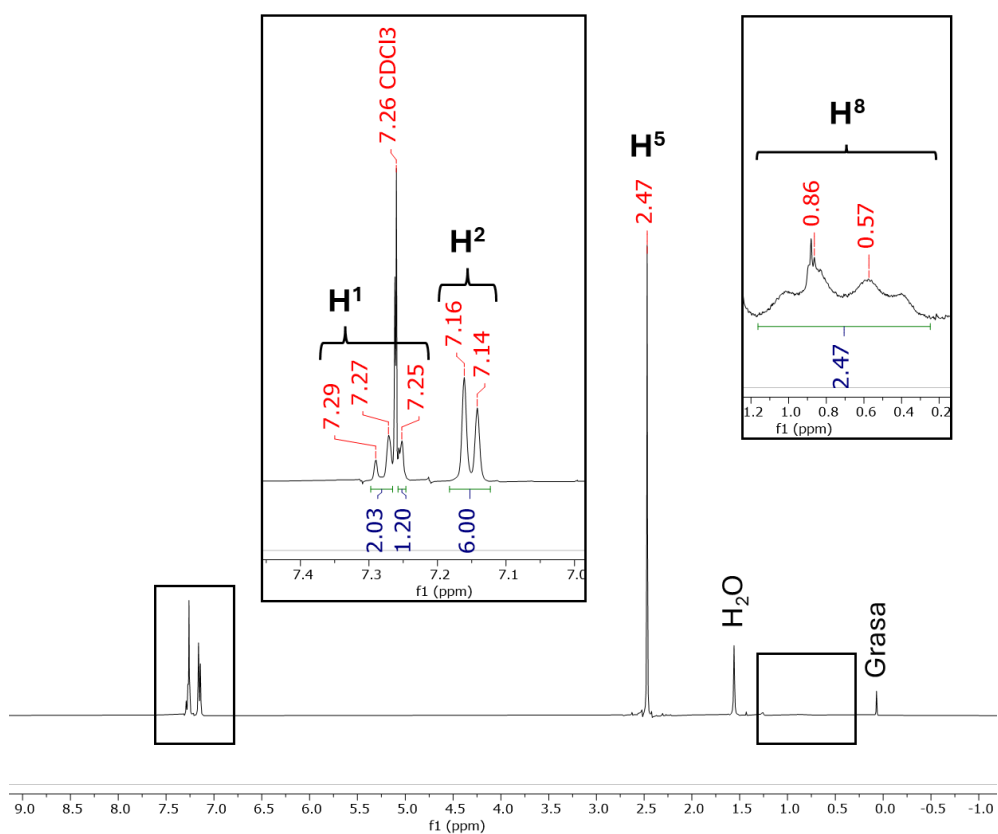


Figura 44. Espectro de ^1H RMN del complejo **6** (400 MHz, CDCl_3).

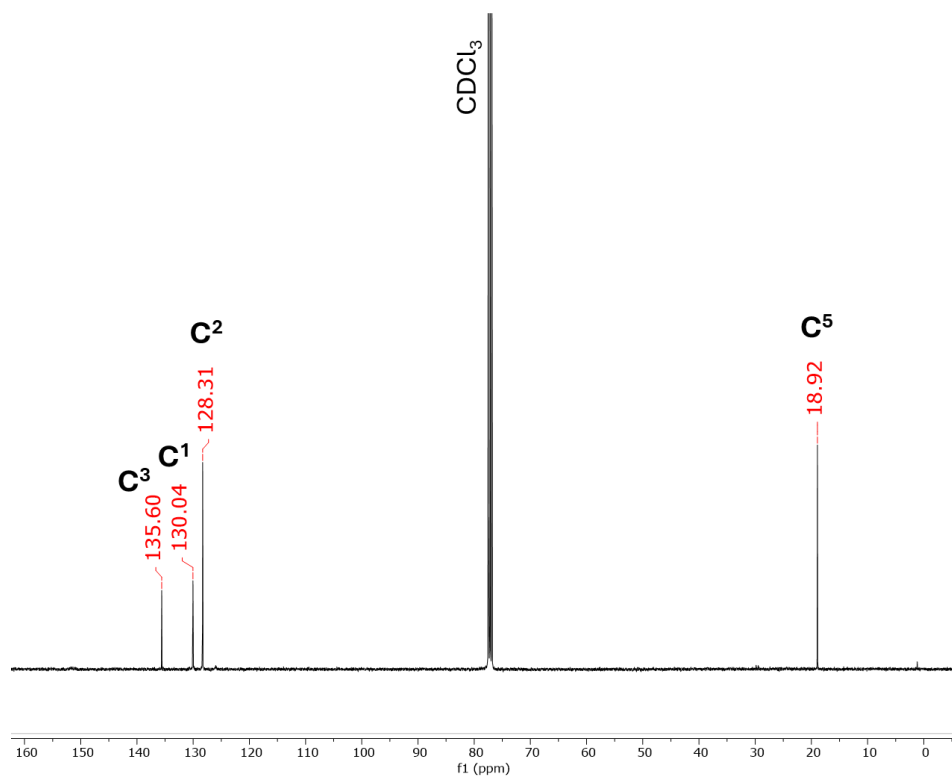


Figura 45. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN del complejo **6** (101 MHz, CDCl_3).

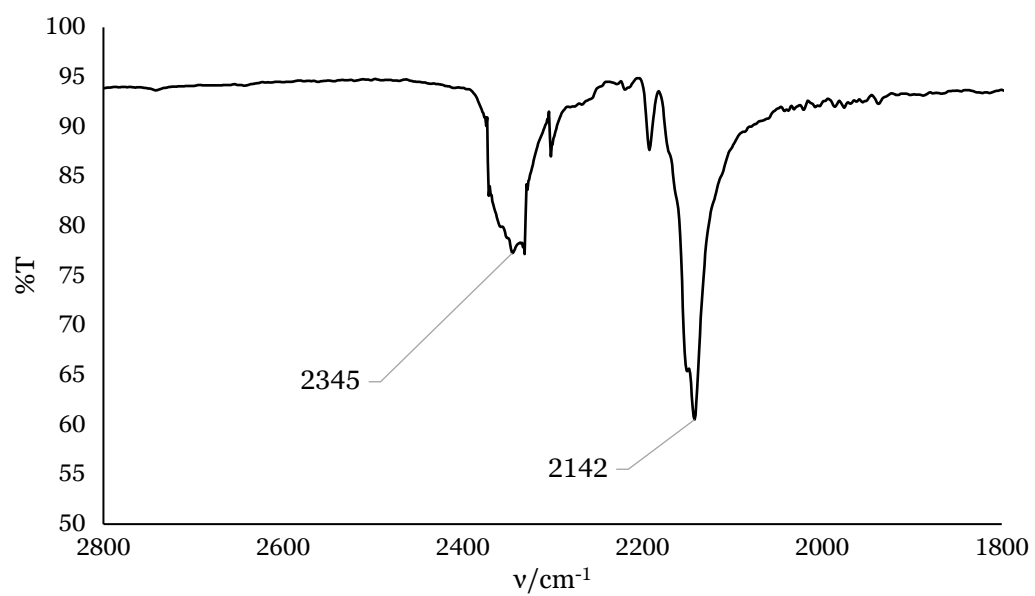


Figura 46. Espectro de IR sólido del complejo 6.

7.7. Experimentos con voltamperometría cíclica

7.7.1. Determinación de los potenciales característicos

Los estudios electroquímicos se llevaron a cabo bajo condiciones de atmósfera inerte y anhidras. Para conseguir estas condiciones, se siguió el siguiente procedimiento para cada uno de los complejos de estudio. Se secó previamente el electrolito de soporte N^tBuPF_6 a vacío durante 24 h, y luego se prepararon 10 ml de disolución 0.1 M de este en CH_3CN seco. Los electrodos empleados para este estudio han sido un electrodo de carbono vítreo como electrodo de trabajo, uno de AgCl/Ag como electrodo de referencia, y uno de alambre de Pt como contraelectrodo. Para realizar los estudios electroquímicos se añadieron 5 ml de disolución de electrolito en la celda electroquímica, y se borbotearon con N_2 durante 8 min con un flujo de 0.1 L/min.

Se realizó un primer blanco de -2.2 a 2.2 V, con una velocidad de barrido de 100 mV/s. A continuación, se añadió la cantidad necesaria de analito para obtener una concentración $1 \cdot 10^{-3}$ M. Se volvió a borbotear N_2 con el mismo flujo durante 2 min y se realizó un blanco del compuesto de estudio en el mismo rango de potencial anterior. Luego se añadió aproximadamente 1 mg de ferroceno a la disolución, se borboteó N_2 a 0.1 L/min durante 2 min y se realizó un barrido de -2.2 a 2.2 V, a una velocidad de 100 mV/s. Los voltamperogramas se referenciaron frente al par Fc/Fc^+ y se encuentran en *Discusión de resultados. Estudios electroquímicos*.

7.7.2. Evaluación de la actividad electrocatalítica

En la misma disolución empleada para la determinación de los potenciales característicos, se borboteó CO₂ durante 5 min a 0.1 L/min, y se realizó un barrido de -2.0 a 1.0 V, con una velocidad de barrido de 100 mV/s. A continuación, se realizaron sucesivas adiciones de TFE, las cantidades añadidas en cada una se especifican en la *Tabla 6*. Tras cada adición de TFE se borboteó CO₂ durante 2 min a 0.1 L/min, y se realizó un barrido de -2.0 a 1.0 V, con una velocidad de barrido de 100 mV/s. Los voltamperogramas obtenidos se referenciaron respecto al par Fc/Fc⁺ y encuentran en el apartado *Anexos. Estudios electroquímicos*.

Tabla 6. TFE añadido en cada adición.

TFEañadido (μ l)	[TFE] _{final} (M)
5	0.014
5	0.028
16	0.072
25	0.140
51	0.278
160	0.692
285	1.370
305	2.023
330	2.657
360	3.275

8. BIBLIOGRAFÍA

1. Porte, K.; Riomet, M.; Figliola, C.; Audisio, D.; Taran, F.; *Chem. Rev.*, **2020**, *121* (12), 6718–6743.
2. Guselnikova, O.; Postnikov, P.; Chehimi, M. M.; Kalachyovaa, Y.; Svorcik, V.; Lyutakov, O.; *Langmuir*, **2019**, *35* (6), 2023–2032.
3. Semenov, S. N.; Belding, L.; Cafferty, B. J.; Mousavi, M. P. S.; Finogenova, A. M.; Cruz, R. S.; Skorb, E. V.; Whitesides, G. M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140* (32), 10221–10232.
4. Deng, M.; Mukthar, N. F. M.; Schley, N. D.; Ung, G.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59* (3), 1228–1231.
5. Fresta, E.; Volpi, G.; Milanesio, M.; Garino, C.; Barolo, C.; Costa, R. D.; *Inorg. Chem.*, **2018**, *57* (16), 10469–10479.
6. Kobayashi, A.; Kato, M.; *Chem. Lett.*, **2017**, *46* (2), 154–162.
7. Zhong, M.; Pannecoucke, X.; Jubault, P.; Poisson, T.; *Beilstein J. Org. Chem.*, **2020**, *16*, 451–481.
8. Pirtsch, M.; Paria, S.; Matsuno, T.; Isobe, H.; Reiser, O.; *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18* (24), 7336–7340.
9. Moreno-da Costa, D.; Zúñiga-Loyola, C.; Droghetti, F.; Robles, S.; Villegas-Menares, A.; Villegas-Escobar, N.; Gonzalez-Pavez, I.; Molins, E.; Natali, M.; Cabrera, A. R.; *Molecules*, **2024**, *29* (1), 47.
10. Nuss, P.; Eckelman, M. J.; *PLOS ONE*, **2014**, *9* (7), e101298.
11. Berners-Price, S. J.; Johnson, R. K.; Mirabelli, C. K.; Faucette, L. F.; McCabe, F. L.; Sadler, P. J.; *Inorg. Chem.*, **1987**, *26* (20), 3383–3387.
12. Pilloni, G.; Valle, G.; Corvaja, C.; Longato, B.; Corain, B.; *Inorg. Chem.*, **1995**, *34* (23), 5910–5918.
13. Ferraro, V.; Sole, R.; Bortoluzzi, M.; Beghetto, V.; Castro, J.; *Appl. Organomet. Chem.*, **2021**, *35* (11), e6401.
14. Vlasova, V.; Toikka, Y. N.; Suslonov, V. V.; Smirnov, A. S.; Bokach, N. A.; *Russ. J. Gen. Chem.*, **2024**, *94* (7), 1682–1688.
15. Vatsadze, S. Z.; Loginova, Y. D.; Passos-Gomes G.; Alabugin, I. V.; *Chem. Eur. J.*, **2017**, *23* (14), 3225–3245.
16. Passos-Gomes G.; Loginova, Y. D.; Vatsadze, S. Z.; Alabugin, I. V.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140* (43), 14272–14288.
17. Kryukova, M. A.; Ivanov, D. M.; Kinzhalov, M. A.; Novikov, A. S.; Smirnov, A. S.; Bokach, N. A.; Kukushkin, V. Y.; *Chem. Eur. J.*, **2019**, *25* (60), 13671–13675.
18. Bak, B.; Hansen-Nygaard, L.; Rastrup-Andersen, J.; *J. Mol. Spectrosc.*, **1958**, *2*, 54 – 57.
19. Dadiou, A.; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1931**, *64* (2), 358–361.
20. Chakrabarty, S.; Choudhary, S.; Doshi, A.; Liu, F.; Mohan, R.; Ravindra, M. P.; Shah, D.; Yang, X.; Fleming, F. F.; *Adv. Synth. Catal.*, **2014**, *356* (10), 2135–2196.

21. Kinzhalov, M. A.; Boyarskii, V. P.; *Russ. J. Gen. Chem.*, **2015**, 85 (10), 2313–2333.
22. Ferraro, V.; Sole, R.; Álvarez-Miguel, L.; *Appl. Organomet. Chem.*, **2023**, 37 (8), e7182.
23. Carpenter, A. E.; Mokhtarzadeh, C. C.; Ripatti, D. S.; Havrylyuk, I.; Kamezawa, R.; Moore, C. E.; Rheingold, A. L.; Figueroa, J. S.; *Inorg. Chem.*, **2015**, 54 (6), 2936–2944.
24. Crabtree, R. H., Carbonyls, Phosphines, and Substitution. In *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, Sons, J. W., Ed. 2014; pp 98–133.
25. Stephany, R. W.; Bie, M. J. A.; Drenth, W.; *Org. Magn. Reson.*, **1974**, 6 (1), 45–47.
26. Beak, P.; Covington, J. B.; Smith, S. G.; White, J. M.; Zeigler, J. M.; *J. Org. Chem.*, **1980**, 45 (8), 1354–1362.
27. Jones, R. A.; Katritzky, A. R.; *J. Chem. Soc.*, **1958**, 721, 3610–3613.
28. Hong, M.; Su, W.; Cao, R.; Zhang, W.; Lu, J.; *Inorg. Chem.*, **1999**, 38 (3), 600–602.
29. Tylicki, R. M.; Wu, W.; Fanwick, P. E.; Walton, R. A.; *Inorg. Chem.*, **1995**, 34 (4), 988–991.
30. Sokolov, M.; Sasaki, Y.; Umakoshi, K.; *Inorg. Chem. Commun.*, **2001**, 4 (3), 142–144.
31. Das, A.; Hussain, S. A.; Banik, H.; Maiti, D.; Aktar, T.; Paul, B.; Debnath, P.; Sieroń, L.; Bhattacharya, A.; Bhowmik, K. L.; Maniukiewicz, W.; Debnath, P.; *Polyhedron*, **2024**, 247, 116747.
32. Neshev, N. I.; Sokolova, E. M.; Kozub, G. I.; Kondrat'eva, T. A.; Sanina, N. A.; *Russ. Chem. Bull.*, **2017**, 66 (8), 1510–1514.
33. Halder, P.; Ghorai, S.; Banerjee, S.; Mondal, B.; Rana, A.; *Dalton Trans.* **2017**, 46 (40), 13739–13744.
34. Batsanov, S. S.; *Inorg. Mater.*, **2001**, 37 (9), 871–885.
35. Grabowski, S. J.; *J. Phys. Org. Chem.*, **2003**, 17 (1), 18–31.
36. Grabowski, S. J.; *J. Phys. Chem. A*, **2001**, 105 (47), 10739–10746.
37. Gilli, P.; Pretto, L.; Bertolasi, V.; Gilli, G.; *Acc. Chem. Res.*, **2009**, 42 (1), 33–44.
38. Dyson, G.; Hamilton, A.; Mitchell, B.; Owen, G. R.; *Dalton Trans.*, **2009**, 6120–6126.
39. Goldsworthy, J.; Thomas, S. D.; Tizzard, G. J.; Coles, S. J.; Owen, G. R.; *Inorganics*, **2019**, 7 (8), 93.
40. Iannetelli, A.; Tizzard, G.; Coles, S. J.; Owen, G. R.; *Inorg. Chem.*, **2018**, 57 (1), 446–456.
41. Fleet, G. W. J.; Fuller, C. J.; Harding, P. J. C.; *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 19 (16), 1437–1440.
42. Fleet, G. W. J.; Harding, P. J. C.; Whitcombe, M. J.; *Tetrahedron Lett.*, **1980**, 21 (41), 4031–4034.
43. Fleet, G. W. J.; Harding, P. J. C.; *Tetrahedron Lett.*, **1981**, 22 (7), 675–678.
44. Segal, B. G.; Lippard, S. J.; *Inorg. Chem.*, **1977**, 16 (7), 1623–1629.

45. Drummond, A.; Kay, J. F.; Morris, J. H.; Reed, D.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 284–288.
46. Barton, R. J.; Holah, D. G.; Shengzhi, H.; Hughes, A. N.; Khan, S. I.; Robertson, B. E.; *Inorg. Chem.*, **1984**, 23 (16), 2391–2395.
47. Hutchins, R. O.; Markowitz, M.; *Tetrahedron Lett.*, **1980**, 21 (9), 813–816.
48. Melmed, K. M.; Li, T.-I.; Mayerle, J. J.; Lippard, S. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96 (1), 69–75.
49. Xi, Y.; Hartwig, J. F.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139 (36), 12758–12772.
50. Scott, A. P.; Radom, L.; *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100 (41), 16502–16513.
51. *CHESHIRE Chemical Shift Repository*. cheshirenmr.info. <http://cheshirenmr.info/GeneralInformation.htm>. Revisado por última vez el 28 de mayo de **2025**.
52. Lodewyk, M. W.; Siebert, M. R.; Tantillo, D. J.; *Chem. Rev.*, **2012**, 112 (3), 1839–1862.
53. Rablen, P. R.; Pearlman, S. A.; Finkbiner, J.; *J. Phys. Chem. A*, **1999**, 103 (36), 7357–7363.
54. Jain, R.; Bally, T.; Rablen, P. R.; *J. Org. Chem.*, **2009**, 74 (11), 4017–4023.
55. Pierens, G. K.; *J. Comput. Chem.*, **2014**, 35 (18), 1388–1394.
56. Ma, W.; He, X.; Wang, W.; Xie, S.; Zhang, Q.; Wang, Y.; *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, 50 (23), 12897–12914.
57. Kosugi, K.; Kondo, M.; Masaoka, S.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60 (40), 22070–22074.
58. Cheung, P. L.; Lee, S. K.; Kubiak, C. P.; *Chem. Mater.*, **2019**, 31 (6), 1908–1919.
59. Cope, J. D.; Valle, H. U.; Hall, R. S.; Riley, K. M.; Goel, E.; Biswas, S.; Hendrich, M. P.; Wipf, D. O.; Stokes, S. L.; Emerson, J. P.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2020**, 2020 (14), 1278–1285.
60. Arshad, N.; Farooqi, S. I.; *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **2018**, 186 (4), 1090–1110.
61. Deacon-Price, C.; Silva, A. H. M.; Santana, C. S.; Koper, M. T. M.; Garcia, A. C.; *J. Phys. Chem. C*, **2023**, 127 (29), 14518–14527.
62. Mairegger, T.; Li, H.; Grieser, C.; Winkler, D.; Filser, J.; Hörmann, N. G.; Reuter, K.; Kunze-Liebhäuser, J.; *ACS Catal.*, **2023**, 13 (9), 5780–5786.
63. Costentin, C.; Drouet, S.; Robert, M.; Savéant, J.-M.; *Science*, **2012**, 338 (6103), 90–94.
64. Romero, E. A.; Zhao, T.; Nakano, R.; Hu, X.; Wu, Y.; Jazzar, R.; Bertrand, G.; *Nat. Catal.*, **2018**, 1 (10), 743–747.
65. Wang, S.; Du, G.; Xi, C.; *Org. Biomol. Chem.*, **2016**, 14 (15), 3666–3676.
66. Liu, Q.; Wu, L.; Jackstell, R.; Beller, M.; *Nat. Commun.*, **2015**, 6 (1), 5933.

9. ANEXOS

9.1. Cálculos computacionales

Tabla 7. Predicción de las frecuencias en IR en disolución para los complejos **1-6**.

Complejo	Disolvente	Vibración	v1/cm ⁻¹	v2/cm ⁻¹	Intensidad experimental
1	THF	tensión C-N	2157	2149	fuerte
2	DCM	tensión C-N	2135	2127	fuerte
3	THF	tensión C-N	2150	2136	fuerte
		tensión B-H s	2406	2388	débil
		tensión B-H a	2418	no asignada	
4	THF	tensión B-H + C-N a	2134	2119	débil
		tensión B-H + C-N a	2142	2135	fuerte
		tensión C-N s	2160	2153	fuerte
		tensión B-H s	2374	no asignada	
		tensión B-H a	2395	no asignada	
5	THF	tensión B-H a	2087	no asignada	
		tensión B-H s	2092	no asignada	
		tensión C-N a	2159	2145	fuerte
		tensión C-N s	2182	2166	débil
		tensión B-H s	2346	no asignada	
		tensión B-H a	2373	no asignada	
6	DCM	tensión C-N a	2164	2152	fuerte
		tensión C-N a	2166	2159	fuerte
		tensión C-N s	2190	no asignada	
		tensión B-C-N	2204	2196	débil
		tensión B-H s	2314	no asignada	
		tensión B-H a	2341	no asignada	
		tensión B-H a	2342	no asignada	

v1: frecuencia teórica corregida; v2: frecuencia experimental; a: tensión asimétrica; s: tensión simétrica.

Tabla 8. Predicción del espectro de ^1H RMN en d_6 -DMSO del complejo **1**.

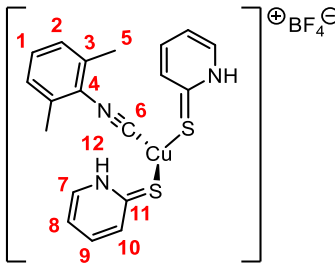
Núcleo	δ experimental	multiplicidad	δ calculado	
2H(12)	13.86	s	12.98, 9.91	
2H(7)	7.85	d	7.71, 7.35	
2H(9)	7.59	t	7.61, 7.14	
2H(10)	7.50	d	7.55, 7.41	
1H(1)	7.38	t	7.10	
2H(2)	7.28	d	7.09, 6.91	
2H(8)	6.93	t	6.97, 6.02	
6H(5)	2.35	s	2.27, 2.25, 2.14, 2.08, 1.96, 1.81	

Tabla 9. Predicción de del espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN en d_6 -DMSO del complejo **1**.

Núcleo	δ experimental	δ calculado
2C(11)	174.7	168.6, 167.9
1C(6)	no detectado	152.8
2C(9)*	138.9 o 138.6	(2C)139.3
2C(7)*	138.9 o 138.6	138.3, 137.1
2C(3)	135.0	138.0, 137.6
2C(10)	132.3	129.9, 128.9
1C(1)	130.1	128.3
2C(2)	128.2	125.7, 125.5
1C(4)	no detectado	122.3
2C(8)	114.6	116.5, 116.0
2C(5)	18.2	17.9, 17.6

*Las señales de los carbonos C^7 y C^9 no han podido discernirse mediante experimentos bidimensionales debido a la proximidad en desplazamiento entre ellas.

Tabla 10. Predicción del espectro de ^1H RMN en d_6 -DMSO del complejo **2**.

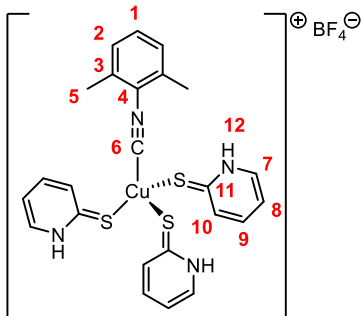
Núcleo	δ experimental	multiplicidad	δ calculado	
3H(12)	13.81	s	12.60, 12.42, 10.21	
3H(7)	7.81	d	7.86, 7.73, 7.27	
3H(9)	7.56	t	7.70, 7.50, 6.69	
3H(10)	7.46	d	7.74, 7.54, 7.22	
1H(1)	7.37	t	6.96	
2H(2)	7.27	d	6.82, 6.80	
3H(8)	6.90	t	6.99, 6.89, 5.90	
6H(5)	2.33	s	2.30, 1.97, 1.96, 1.39, 1.21, 0.82	

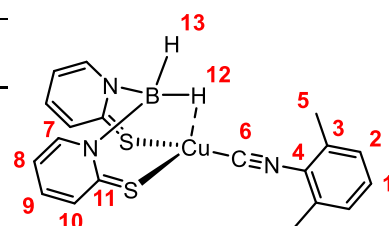
Tabla 11. Predicción del espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN en d_6 -DMSO del complejo **2**.

Núcleo	Δ experimental	δ calculado
3C(11)	175.1	173.1, 170.6, 169.7
1C(6)	no detectado	154.3
3C(9)*	138.7 o 138.5	139.8, 138.0, 137.0
3C(7)*	138.7 o 138.5	139.0, 138.1, 137.4
2C(3)	135.0	138.0, 137.9
3C(10)	132.5	130.3, 129.8, 129.1
1C(1)	130.0	127.4
2C(2)	128.2	125.3, 124.7
1C(4)	no detectado	121.7
3C(8)	114.3	116.5, 115.6, 114.3
2C(5)	18.2	19.5, 16.9

*Las señales de los carbonos C⁷ y C⁹ no han podido discernirse mediante experimentos bidimensionales debido a la proximidad en desplazamiento entre ellas.

Tabla 12. Predicción del espectro de ^1H RMN en CDCl_3 del complejo **3**.

Núcleo	δ experimental	multiplicidad	δ calculado
2H(7)	8.01	d	8.01, 7.18
2H(10)	7.75	d	7.37, 7.30
2H(9)	7.26 - 7.21	m	6.90, 6.79
1H(1)	7.19	t	6.92
2H(2)	7.08	d	6.87, 6.85
2H(8)	6.75	t	6.43, 6.27
1H(12)*	4.40 - 3.60	m	4.36
1H(13)*	4.40 - 3.60	m	3.46
6H(5)	2.41	s	(2H)2.42, 2.40, 2.29, 2.02, 1.98



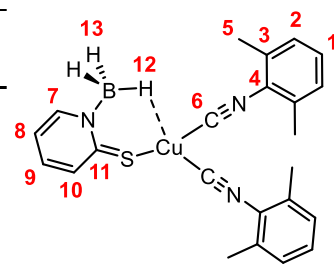
* Los protones acoplados a boro generan señales muy anchas, las señales de H(12) y H(13) están solapadas.

Tabla 13. Predicción del espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN en CDCl_3 del complejo **3**.

Núcleo	δ experimental	δ calculado
2C(11)	178.3	179.0, 178.3
1C(6)	no detectado	149.4
2C(7)	145.8	146.5, 142.2
2C(3)	135.4	137.5, 137.1
2C(9)	135.0	132.4, 131.4
2C(10)	134.1	130.5, 130.2
1C(1)	129.2	127.0
2C(2)	128.0	124.6, 124.5
1C(4)	no detectado	122.7
2C(8)	115.4	112.3, 111.9
2C(5)	19.1	18.3, 18.1

Tabla 14. Predicción del espectro de ^1H RMN en CDCl_3 del complejo **4**.

Núcleo	δ experimental	multiplicidad	δ calculado
2H(7)	8.55	d	7.94
2H(10)	7.84	d	7.22
2H(9)	7.41	t	6.79
2H(1)	7.21	t	6.24
4H(2)	7.11	d	6.91, 6.87, (2H)6.75
2H(8)	6.84	t	6.93, 6.91
12H(5)	2.44	s	2.53, 2.52, 2.41, 2.40, 2.33, 2.31, 2.06, (2H)2.05, 2.01, 1.66, 1.65
1H(12)*	2.95 - 2.00	m	2.42
2H(13)*	2.95 - 2.00	m	3.19, 2.49



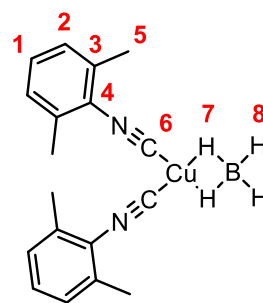
* Los protones acoplados a boro generan señales muy anchas, las señales de H(12) y H(13) están solapadas.

Tabla 15. Predicción del espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN en CDCl_3 del complejo **4**.

Núcleo	δ experimental	δ calculado
1C(11)	175.5	178.2
2C(6)	no detectado	155.1, 153.8
1C(7)	146.7	144.7
4C(3)	137.5	(2C)137.7, 136.3, 135.5
1C(9)	135.4	131.4
1C(10)	131.6	128.3
2C(1)	129.3	127.0, 126.8
4C(2)	128.0	124.8, (3C)124.7
2C(4)	no detectado	123.3, 123.1
1C(8)	115.8	111.5
4C(5)	19.0	18.2, 18.1, 18.0, 17.9

Tabla 16. Predicción del espectro de ^1H RMN en CDCl_3 del complejo **5**.

Núcleo	δ experimental	multiplicidad	δ calculado
2H(1)	7.25	t	7.00, 6.99
4H(2)	7.13	d	6.94, 6.93, 6.91, 6.89
12H(5)	2.45	s	2.54, 2.53, (2H)2.47, (2H)2.43, (2H)2.42, (2H)2.09, 2.08, 2.07
2H(8)*	1.10 - 0.30	m	0.74, 0.66
2H(7)*	1.10 - 0.30	m	0.39, 0.38



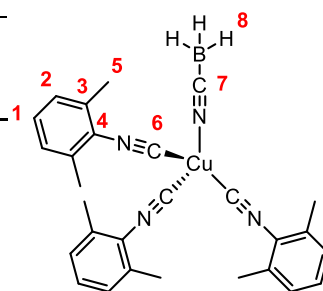
* Los protones acoplados a boro generan señales muy anchas, las señales de H(7) y H(8) están solapadas.

Tabla 17. Predicción del espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN en CDCl_3 del complejo **5**.

Núcleo	δ experimental	δ calculado
2C(6)	no detectado	150.3, 149.6
4C(3)	135.7	138.9, 138.0, 137.4, 136.5
2C(1)	129.9	(2C)127.8
4C(2)	128.2	125.0, 124.9, 124.6, 124.4
2C(4)	no detectado	(2C)122.0
4C(5)	19.0	18.6, (2C)18.2, 18.0

Tabla 18. Predicción del espectro de ^1H RMN en CDCl_3 del complejo **6**.

Núcleo	δ experimental	multiplicidad	δ calculado
3H(1)	7.27	t	7.01, 7.00, 6.99
6H(2)	7.15	d	(2H)6.94, (2H)6.93, (2H)6.92
18H(5)	2.47	s	2.60, 2.59, (2H)2.58, 2.57, 2.55, (2H)2.45, 2.44, (2H)2.43, 2.42, 2.14, (2H)2.13, 2.12, (2H)2.10
3H(8)*	1.16 - 0.28	m	(2H)0.45, 0.43



* Los protones acoplados a boro generan señales muy anchas.

Tabla 19. Predicción del espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN en CDCl_3 del complejo **6**.

Núcleo	δ experimental	δ calculado
3C(6)	no detectado	153.2, 153.1, 152.5
1C(7)	no detectado	144.4
6C(3)	135.6	137.6, 137.3, (2C)137.1, 136.9, 136.7
3C(1)	130.0	127.6, (2C)127.5
6C(2)	128.3	(2C)124.9, (2C)124.8, (2C)124.6
3C(4)	no detectado	(2C)122.4, 122.3
6C(5)	18.9	19.2, 19.1, 18.7, 18.6, (2C)18.0

9.2. Estudios electroquímicos

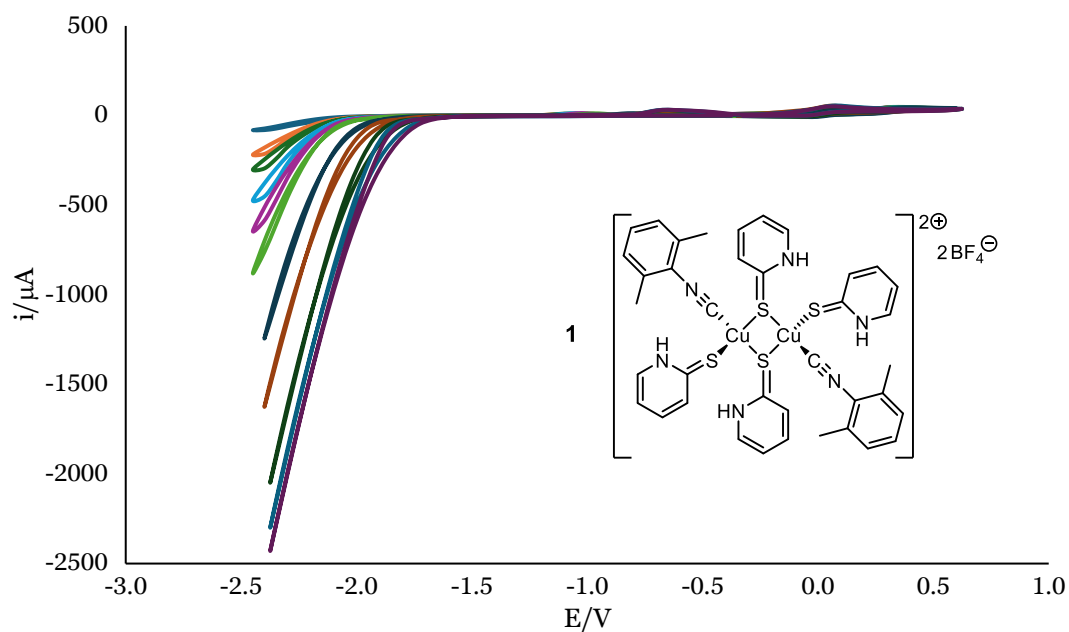


Figura 47. Ciclos de CV del complejo **1** con CO_2 y sucesivas adiciones de TFE, ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$; referenciados respecto del par Fc/Fc^+).

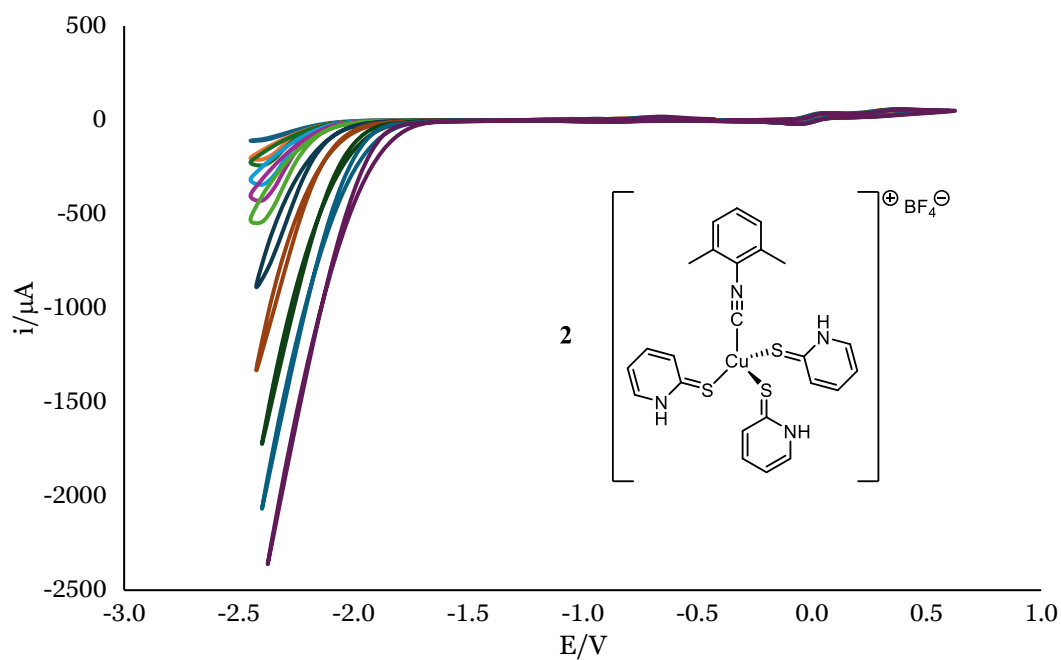


Figura 48. Ciclos de CV del complejo **2** con CO_2 y sucesivas adiciones de TFE, ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$; referenciados respecto del par Fc/Fc^+).

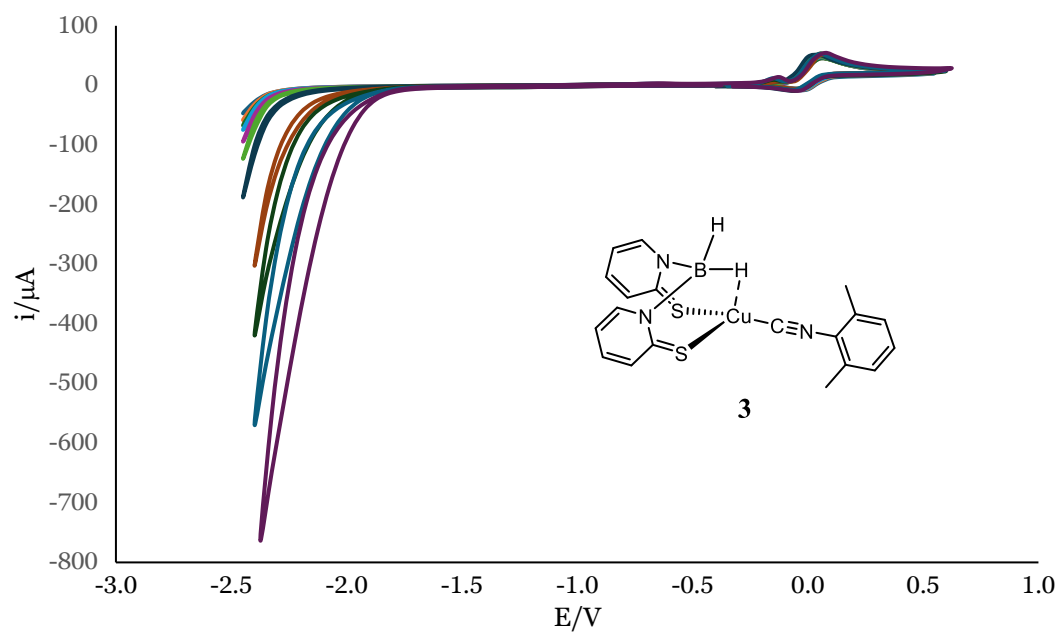


Figura 49. Ciclos de CV del complejo **3** con CO_2 y sucesivas adiciones de TFE, ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$; referenciados respecto del par Fc/Fc^+).

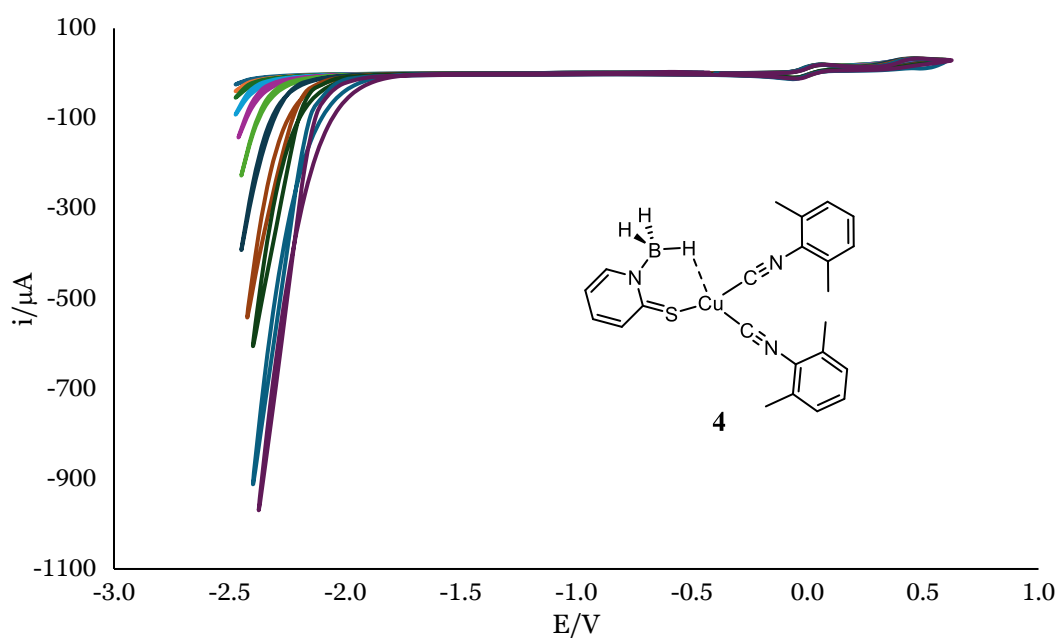


Figura 50. Ciclos de CV del complejo **4** con CO_2 y sucesivas adiciones de TFE, ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$; referenciados respecto del par Fc/Fc^+).

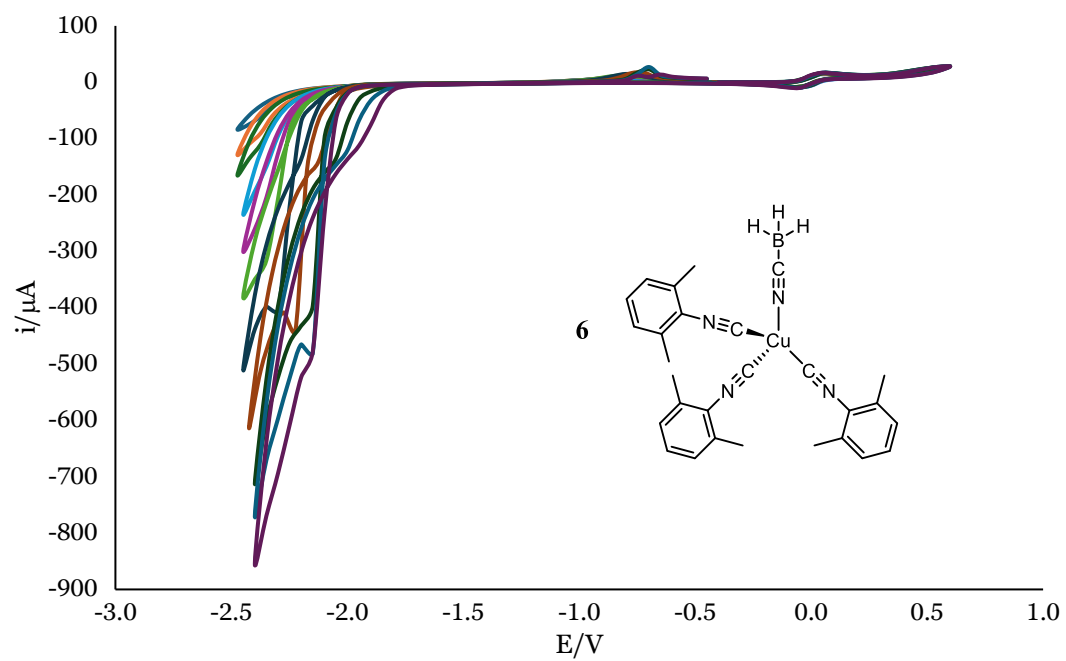
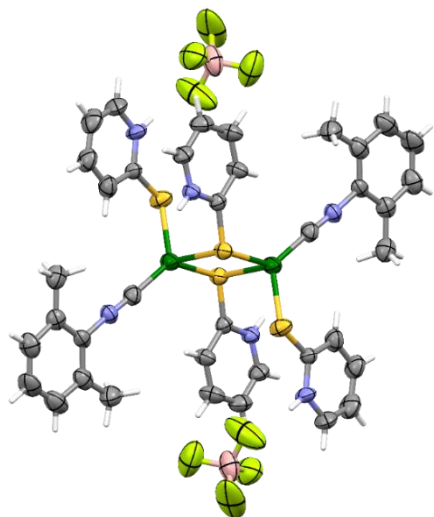
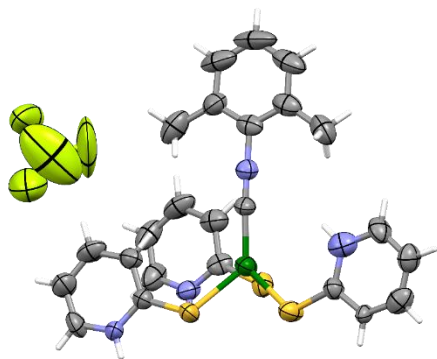


Figura 51. Ciclos de CV del complejo **6** con CO_2 y sucesivas adiciones de TFE, ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$; referenciados respecto del par Fc/Fc^+).

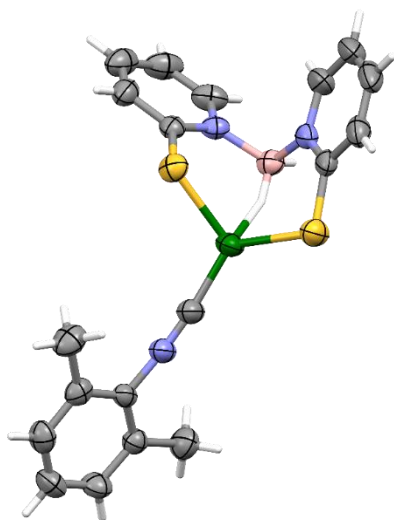
9.3. Datos cristalográficos



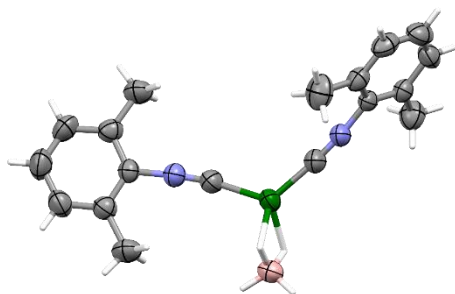
Compuesto 1: $C_{38}H_{38}B_2Cu_2F_8N_6S_4$ ($M = 1007.70$ g/mol): monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$ (no. 14), $a = 6.9057(4)$ Å, $b = 25.780(5)$ Å, $c = 12.0968(9)$ Å, $\beta = 91.559(6)^\circ$, $V = 2152.8(4)$ Å³, $Z = 4$, $T = 293(2)$ K, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 1.127$ mm⁻¹, $D_{\text{calc}} = 1.368$ g/cm³, 5732 reflexiones medidas ($6.74^\circ \leq 2\theta \leq 58.882^\circ$), 3328 únicas ($R_{\text{int}} = 0.0289$, $R_{\text{sigma}} = 0.0581$) fueron empleados en todos los cálculos. El R_I final es 0.0548 ($I \geq 2\sigma(I)$) y el wR_2 es 0.1808 (all data).



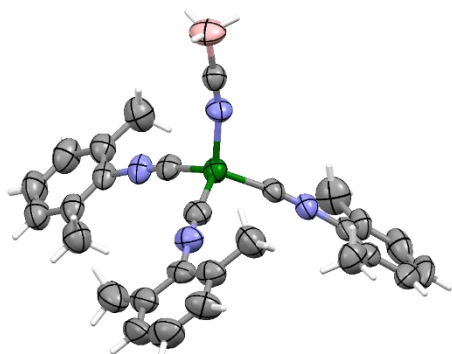
Compuesto 2: $C_{24}H_{24}BCu_4F_4N_4S_3$ ($M = 615.01$ g/mol): monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$ (no. 14), $a = 7.7607(6)$ Å, $b = 27.0023(14)$ Å, $c = 13.1561(8)$ Å, $\beta = 102.362(7)^\circ$, $V = 2693.0(3)$ Å³, $Z = 12$, $T = 293(2)$ K, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 1.093$ mm⁻¹, $D_{\text{calc}} = 1.517$ g/cm³, 12924 reflexiones medidas ($6.82^\circ \leq 2\theta \leq 59.16^\circ$), 6409 únicas ($R_{\text{int}} = 0.0937$, $R_{\text{sigma}} = 0.1801$) fueron empleados en todos los cálculos. El R_I final es 0.1090 ($I \geq 2\sigma(I)$) y el wR_2 es 0.2896 (all data).



Compuesto 3: $C_{19}H_{19}BCuN_3S_2$ ($M = 427.86$ g/mol): monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$ (no. 14), $a = 7.9480(4)$ Å, $b = 15.9739(7)$ Å, $c = 15.7368(9)$ Å, $\beta = 99.751(5)^\circ$, $V = 1969.09(18)$ Å³, $Z = 4$, $T = 293(2)$ K, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 1.328$ mm⁻¹, $D_{\text{calc}} = 1.443$ g/cm³, 9967 reflexiones medidas ($6.716^\circ \leq 2\theta \leq 58.736^\circ$), 4686 únicas ($R_{\text{int}} = 0.0212$, $R_{\text{sigma}} = 0.0293$) fueron empleados en todos los cálculos. El R_I final es 0.0329 ($I > 2\sigma(I)$) y el wR_2 es 0.0842 (all data).



Compuesto 5: $C_{18}H_{22}BCuN_2$ ($M = 340.74$ g/mol): monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$ (no. 14), $a = 12.1234(4)$ Å, $b = 16.6805(9)$ Å, $c = 8.9972(5)$ Å, $\beta = 92.344(4)^\circ$, $V = 1817.93(15)$ Å³, $Z = 5$, $T = 293(2)$ K, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 1.498$ mm⁻¹, $D_{\text{calc}} = 1.556$ g/cm³, 20592 reflexiones medidas ($6.66^\circ \leq 2\theta \leq 59.36^\circ$), 4640 únicas ($R_{\text{int}} = 0.0375$, $R_{\text{sigma}} = 0.0372$) fueron empleados en todos los cálculos. El R_I final es 0.0433 ($I > 2\sigma(I)$) y el wR_2 es 0.1238 (all data).



Compuesto 6: $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{BCuN}_4$ ($M = 496.93$ g/mol):
 triclinico, grupo espacial P-1 (no. 2), $a = 8.7208(15)$ Å, $b = 10.8332(13)$ Å, $c = 15.0611(12)$ Å, $\beta = 82.302(10)^\circ$, $V = 1368.5(3)$ Å³, $Z = 2$, $T = 293(2)$ K, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 0.819$ mm⁻¹, $D_{\text{calc}} = 1.206$ g/cm³, 8750 reflexiones medidas ($6.862^\circ \leq 2\theta \leq 50.15^\circ$), 4820 únicas ($R_{\text{int}} = 0.1585$, $R_{\text{sigma}} = 0.1891$) fueron empleados en todos los cálculos. El R_1 final es 0.0706 ($I > 2\sigma(I)$) y el wR_2 es 0.1913 (all data).