



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**SÍNTESIS DE LIGANTES HÍBRIDOS S-P Y SUS COMPUESTOS DE  
COORDINACIÓN CON Cu(I)**

**TESIS**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. HUGO CÉSAR HERNÁNDEZ TOLEDO

TUTOR

DOCTOR HUGO TORRENS MIQUEL

FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

CDMX, JUNIO 2019



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS

SÍNTESIS DE LIGANTES HÍBRIDOS S-P Y SUS COMPUESTOS DE  
COORDINACIÓN CON Cu(I)

**T E S I S**  
**PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRO EN CIENCIAS

**P R E S E N T A**

Químico HUGO CÉSAR HERNÁNDEZ TOLEDO

TUTOR  
DOCTOR HUGO TORRENS MIQUEL  
EDIFICIO B, FACULTAD DE QUÍMICA



Ciudad de México, junio 2019

## **Jurado Asignado**

Dra. Laura María Gasque Silva

Dr. Juventino José García Alejandre

Dr. Noé Zúñiga Villarreal

Dr. Jorge Tiburcio Báez

Dr. José Ivan Castillo Pérez

## **Tutor**

**Dr. Hugo Torrens Miquel**

## **Sustentante**

**Q. Hugo César Hernández Toledo**

## **Lugar donde se desarrolló el trabajo**

Laboratorio 209, departamento de Química Inorgánica, Edificio B,  
Facultad de Química, UNAM.

## **Agradecimientos**

A la Universidad Nacional Autónoma de México, en especial a la Facultad de Química; por todos los espacios y servicios brindados para mi desarrollo profesional y en la investigación.

Al CONACYT por el apoyo económico brindado por medio de la beca de maestría **619953**, CVU de becario **661677**.

Al proyecto PAIP 5000-9049 por el financiamiento otorgado para la realización de este proyecto.

A los miembros del jurado, por todo el tiempo invertido en la revisión y retroalimentación de este trabajo.

A mi asesor el Dr. Hugo Torrens Miquel, por recibirme en su grupo de investigación y estar pendiente de mi desarrollo como químico y como persona; gracias por todo lo recibido.

Al Dr. Luis Guillermo Moreno Alcántar, que a pesar de la distancia no deja de estar al pendiente de mi desarrollo.

Al personal técnico de la USAII, por hacer su mayor esfuerzo a pesar de las circunstancias adversas, en especial al Dr. Marcos Flores Alamo por la resolución de las estructuras cristalinas.

**Parte de los resultados de este trabajo, fueron presentados en la modalidad de cartel.**

### **QUIMIUNAM 2018**

“Síntesis de ligantes híbridos S-P y sus compuestos de coordinación con Cu(I)”

Hugo César Hernández Toledo, Hugo Torrens Miquel.

7 de agosto de 2018, Facultad de Química, UNAM, México.

# INDICE

<b>1</b>	<b>MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>1</b>
1.1	INTRODUCCIÓN.....	1
1.2	COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE CU (II) .....	4
1.3	COMPUESTOS DE CU(I) .....	5
1.4	LUMINISCENCIA .....	6
1.4.1	MECANISMOS DE EXCITACIÓN Y EMISIÓN .....	7
1.5	ANTECEDENTES AL PROYECTO .....	10
1.5.1	COMPUESTOS DE CU(I) LUMINISCENTES.....	10
1.5.2	COMPUESTOS LUMINISCENTES DE COBRE CON FOSFINAS BIDENTADAS.....	13
1.5.3	COMPUESTOS DE CU(I) CON DITIOÉTERES .....	14
1.5.4	LIGANTES HÍBRIDOS.....	14
<b>2</b>	<b>HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....</b>	<b>16</b>
<b>3</b>	<b>ANÁLISIS DE RESULTADOS.....</b>	<b>17</b>
3.1	SÍNTESIS DE LIGANTES .....	17
3.1.1	SÍNTESIS DE 2-CLOROÉTILDIFENILFOSFINA .....	17
3.1.2	SÍNTESIS DE LIGANTES HÍBRIDOS .....	21
3.1.2.1	espectroscopia vibracional FTIR.....	22
3.1.2.2	Espectrometría de masas .....	25
3.1.2.3	Resonancia Magnética Nuclear .....	27
3.1.3	SÍNTESIS DE DITIOÉTERES.....	32
3.2	COMPUESTOS DE CU(I) .....	36
3.2.1	ESTRUCTURA DE LOS COMPUESTOS EN DISOLUCIÓN .....	37
3.2.2	COMPUESTOS [CUX(TET1)].....	39
3.2.3	COMPUESTO [CUI(TET2)] .....	47
3.2.4	COMPUESTOS [CUI(LIG1-4)].....	50
3.3	LUMINISCENCIA .....	52
3.4	ANÁLISIS ESTRUCTURA/LUMINISCENCIA .....	56
<b>4</b>	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>65</b>
4.1	PERSPECTIVAS DEL PROYECTO .....	67

<b>5</b>	<b>EXPERIMENTAL</b>	<b>69</b>
<b>5.1</b>	<b>REACTIVOS E INSTRUMENTACIÓN</b>	<b>69</b>
5.1.1	INSTRUMENTACIÓN	70
<b>5.2</b>	<b>PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES</b>	<b>71</b>
5.2.1	SÍNTESIS DE LIGANTES	71
5.2.2	SÍNTESIS DE (2-CLOROETIL)DIFENIL FOSFINA	71
5.2.3	SÍNTESIS DE LIGANTES HÍBRIDOS S-P	72
5.2.4	SÍNTESIS DE DITIOÉTERES TET1-4	74
5.2.5	SÍNTESIS DE COMPUESTOS DE Cu(I)	76
5.2.5.1	SERIE CuX(dppe)	76
5.2.5.2	SERIE CuX(TET1)	77
5.2.5.3	SERIE CuX(Lig1)	77
5.2.5.4	SERIE [CuI(TET2-4)]	78
5.2.5.5	SERIE [CuI(Lig2-4)]	79
5.2.5.6	SERIE [CuI(PPh <sub>3</sub> )(Lig1-4)]	79
5.2.5.7	Serie [Cu(SR)(Lig1-4)]; SR= (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )S <sup>-</sup> y (C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )S <sup>-</sup>	80
<b>6</b>	<b>ANEXOS</b>	<b>82</b>
<b>7</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>89</b>

## Símbolos y Abreviaturas

<b>AE</b> .....Análisis elemental	<b>IR</b> .....Infrarrojo	$\sigma$ .....Sigma enlazante
<b>APCI</b> ...Atmospheric pressure chemical ionization	<b>L</b> .....Ligante neutro	<b>(s)</b> .....Singulete
<b>dppe</b> ...Bis(difenilfosfino)etano	$\lambda$ .....Longitud de onda	<b>(S-P)</b> ...Ligante fosfina tioéter
<b>(CC*)</b> ...Centrado en el cumulo	<b>LUMO</b> ....Lowest Unoccupied Molecular Orbital	<b>(S-S)</b> ....Ligante ditioéter
$^nJ_{a-b}$ ..... Constante de acoplamiento entre a y b a n enlaces de distancia	<b>MLTC</b> ....Metal-ligante transferencia de carga	$\chi_{molar}$ ....Susceptibilidad magnética
<b>CG-EM</b> .....cromatografía de gases-espectrometría de masas	<b>MOF</b> .....Metal-organic Frameworks	<b>TADF</b> ...Temperature activated delay fluorescence
$\delta$ (ppm).....Desplazamiento químico en partes por millón	<b>mmol</b> .....Milimol	<b>(M-X)LTC</b> ...Tranferencia de carga centrada de M-X al ligante
<b>eV</b> .....Electrón Volt	<b>N<sub>2</sub></b> .....Nitrógeno gaseoso	<b>(M+X)LTC</b> ..Transferencia de carga del metal y del halogenuro al ligante
<b>EM</b> .....Espectrometría de masas	<b>ppm</b> .....Partes por millón	<b>S<sub>0</sub>→S<sub>n</sub></b> .....Transferencia singulete basal-singluete
$\nu$ .....Frecuencia	$\pi$ .....Pi enlazante	<b>T<sub>0</sub>→T<sub>n</sub></b> .....Transferencia triplete-singulete basal
<b>R<sub>F</sub></b> .....Generalización de grupo fluorado	<b>p.f</b> .....Punto de fusión	<b>TF</b> .....Transformada de fourier
<b>SR</b> .....Generalización de tiolato	<b>Rx</b> .....Rayos X	<b>PPh<sub>3</sub></b> .....Trifenilfosfina
<b>X</b> .....Haluro, pseudohaluro	<b>m/z</b> .....Relación masa carga	<b>Ph</b> .....fenilo/(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
<b>HOMO</b> ..Highest Occupied Molecular Orbital	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ .. Resonancia de fósforo desacoplada de proton	<b>UV-Vis</b> .....Ultra violeta-visible
<b>IE</b> .....Impacto Electrónico	<b>RMN</b> .....Resonancia Magnética Nuclear	

### TET.....Ligantes Ditioéter simétricos

**TET1**.....((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)SCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

**TET2**.....((C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-4)SCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

**TET3**.....((C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H-4)SCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

**TET4**.....((C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2-3,5</sub>)SCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

### Lig.....Ligantes Híbridos S-P

**Lig1**.....(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(Ph)<sub>2</sub>

**Lig2**.....(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-4)SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(Ph)<sub>2</sub>

**Lig3**.....(C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H-4)SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(Ph)<sub>2</sub>

**Lig4**.....(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2-3,5</sub>)SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(Ph)<sub>2</sub>

# RESUMEN

Dadas las necesidades que hemos desarrollado como sociedad, el campo de la química sintética se enfrenta a múltiples nuevos desarrollos. Los retos son muy diversos, por ejemplo; nuevos materiales no agresivos con el medio ambiente, fármacos más especializados y de acción más precisa, compuestos efectivos para la reducción de gases de efecto invernadero, sensores de todo tipo que alerten efectivamente de cambios de temperatura, pH, radiación, etcétera.

Desde hace varios años nuestro grupo de investigación se ha interesado en el diseño y la síntesis de compuestos de coordinación que exhiban propiedades luminiscentes. Tras este objetivo, una de las estrategias para propiciar y modular dichas propiedades es la utilización de ligantes cuya estructura contenga flúor y azufre, ya que la presencia de estos átomos modifica las propiedades electrónicas de los ligantes, haciendo favorable el fenómeno de luminiscencia.

Este trabajo abarca la síntesis de ligantes denominados híbridos S-P, debido a que, estructuralmente, presentan la combinación de una fosfina y de un tioéter (fig. i). Además, para variar las propiedades electrónicas y estéricas del grupo tioéter, se emplearon diferentes sustituyentes con diversos patrones de fluoración en cada uno.

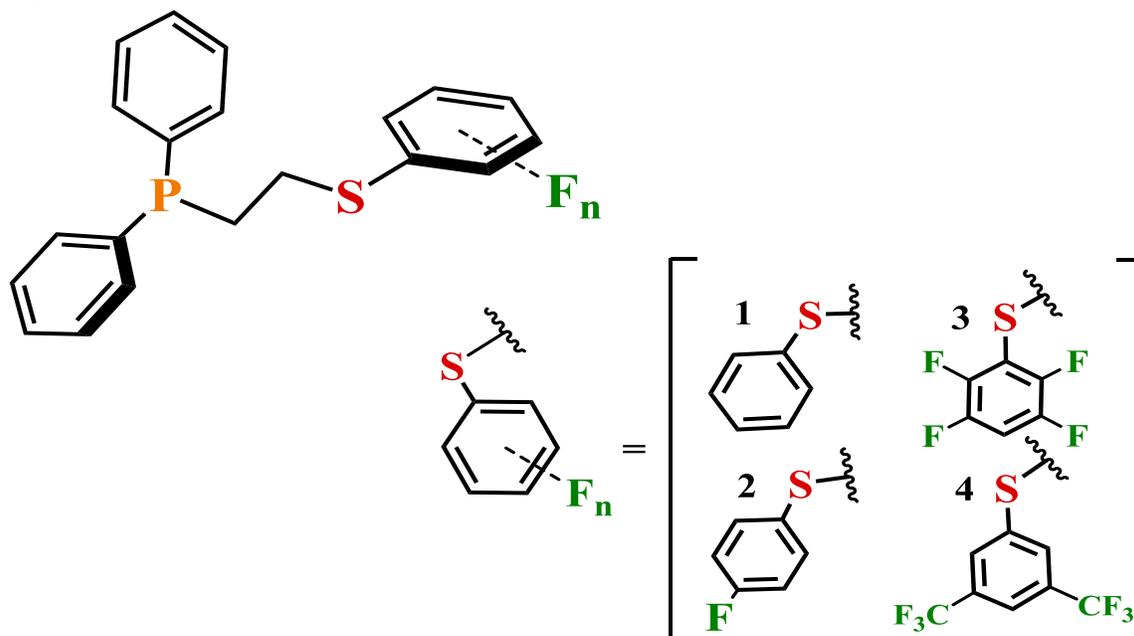


Figura. i Ligantes híbridos de interés que fueron sintetizados en este trabajo.

En total, se sintetizaron cuatro ligantes híbridos:  $(C_6H_5)_2PCH_2CH_2SR_F$  en los que  $R_F = C_6H_5$ ,  $C_6H_4F-4$ ,  $C_6F_4H-4$  y  $C_6H_3(CF_3)_{2-3,5}$ ; también se obtuvieron cuatro ligantes simétricos  $R_FSCH_2CH_2SR_F$  en los que  $R_F$  corresponde a los mismos sustituyentes empleados en los ligantes híbridos. Estos ocho ligantes comparten la posibilidad de formar anillos de cinco miembros, al actuar como quelatos S-P o S-S.

Los ligantes híbridos S-P obtenidos fueron empleados para la preparación de diversos compuestos de cobre(I) del tipo  $[\text{CuX}(\text{S-P})]$  con  $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, (\text{C}_6\text{H}_5\text{S})^-$  y  $(\text{C}_6\text{F}_5\text{S})^-$ . La mayoría de los compuestos del tipo  $[\text{CuX}(\text{S-P})]$  estudiados, exhibieron luminiscencia con distinto espectro de intensidades y energías. De entre los sistemas estudiados, aquellos con yodo:  $[\text{CuI}(\text{S-P})]$ , son los que exhibieron mayor luminiscencia observable y una notable estabilidad frente a la descomposición en condiciones estándar; la luminiscencia que presentan estos compuestos se presenta en la tabla 1, en esta también puede notarse la variación de la luminiscencia en función del ligante empleado.

La luminiscencia de estos compuestos fue estudiada por espectroscopia de UV-Vis y espectroscopia de fluorescencia.

De entre los sistemas sintetizados, algunos cristalizaron adecuadamente para ser analizados por difracción de rayos X en monocristal, lo cual aportó información importante acerca de las diferentes conformaciones estructurales, que pueden exhibir esta clase de compuestos y cómo es que se puede relacionar la estructura en estado sólido de estos compuestos con sus propiedades luminiscentes.

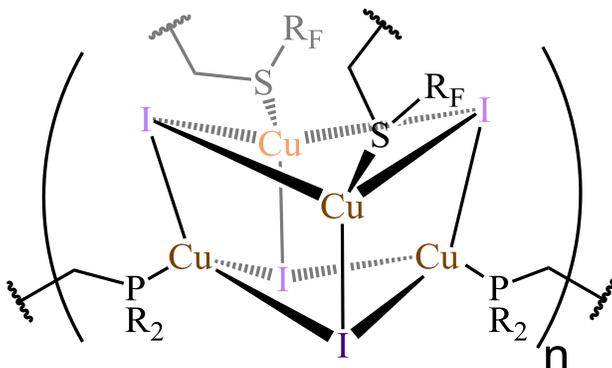


Figura. ii. Representación estructural encontrada en algunos compuestos de este trabajo

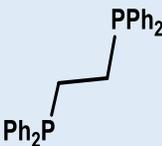
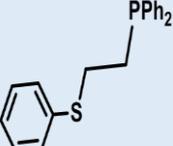
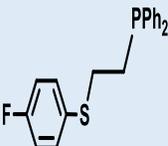
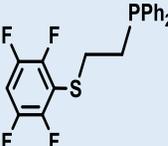
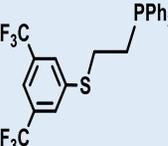
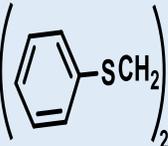
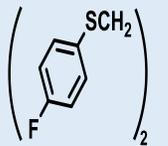
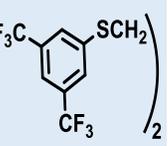
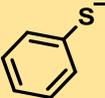
L X <sup>-</sup>									
Cl <sup>-</sup>			X	X	X		X	X	X
Br <sup>-</sup>			X	X	X		X	X	X
I <sup>-</sup>									
I <sup>-</sup> : PPh <sub>3</sub>									
						X	X	X	X
						X	X	X	X

Tabla 1. En la tabla se muestran los compuestos sintetizados en este trabajo al ser irradiados con una lámpara de 254/365nm. la x verde y marrón simboliza que el compuesto no fue sintetizado o no fue aislado respectivamente.



# **1 Marco Teórico**

## **1.1 Introducción**

Los compuestos de coordinación han constituido un tema primordial para el químico inorgánico desde que se reconocieron como tal en el siglo XIX; antiguamente debido a la dificultad que conllevaba su interpretación y entendimiento, fueron nombrados complejos metálicos. Actualmente constituyen uno de los temas de más alto impacto para la química sintética y teórica. Se han aplicado diversas teorías para describir y sistematizar el enlace en los compuestos de coordinación y así lograr predecir con mayor precisión sus propiedades. El desarrollo y evolución de los métodos computacionales ha servido para que el modelo de orbitales moleculares sea el que mejor explica el enlace presente en estos compuestos, debido a que satisface problemas de interpretación y predicción que teorías como las de enlace valencia o campo cristalino no logran explicar<sup>1</sup>.

El ritmo tan acelerado que ha tenido la humanidad en los últimos siglos nos orienta a realizar investigación en áreas que generen impacto en los problemas actuales y futuros; por ello es que cada vez será más habitual encontrar trabajos en los cuales se sustituyen metales considerados como pesados o costosos por otros que sean de menor impacto ambiental, biológico y de costes relativamente inferiores a los metales antes empleados.

Es aquí que metales de la primera serie de transición recobran una importancia aplicativa; en el caso particular de este trabajo el cobre es un metal que presenta características de impacto ambiental y costes reducidos si se compara con sus homólogos de familia 11 Au y Ag.

A pesar de que pocas veces pensamos en ello, el cobre ha desempeñado un papel primordial en el desarrollo de la humanidad a través de los siglos, se encuentra prácticamente en todo lo que hacemos, se puede decir que el cobre es uno de los pocos elementos con los que se ha construido nuestro mundo. El cobre fue uno de los primeros metales que fueron forjados a la par del oro, ya que al igual que este, el cobre puede encontrarse en la naturaleza en estado nativo.

Dada la baja resistencia mecánica y abundancia del oro en comparación con las propiedades equivalentes del cobre, hizo que se optara por fabricar las primeras herramientas metálicas con este metal. El cobre es el único elemento cuya manufactura ha marcado dos épocas diferentes en la historia de la humanidad, la edad del cobre (Calcolítico) y la edad del bronce; siendo en esta última cuando encontramos el surgimiento de las civilizaciones madre en China, Egipto y Mesopotamia. El principal uso del bronce en el mundo antiguo fue en las actividades militares de combate, sin embargo, paulatinamente fueron desplazadas las herramientas de bronce por las, en ese entonces, “nuevas” aleaciones hechas a partir de hierro, dando fin al uso de aleaciones de cobre como principal material de construcción de herramientas y armas en “el antiguo mundo”.



Figura 1. casco griego elaborado con bronce

Posteriormente, el desarrollo de los generadores eléctricos en el siglo XIX marcó el inicio de una nueva era para la humanidad y para el cobre, incrementando su demanda y usos de forma exponencial<sup>2</sup>.

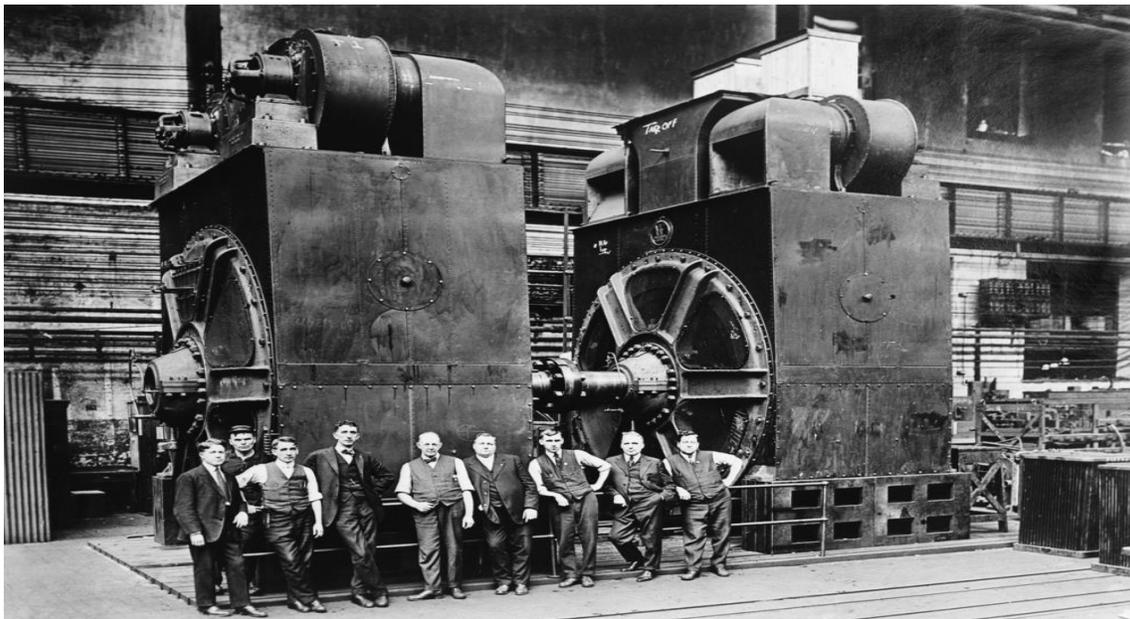


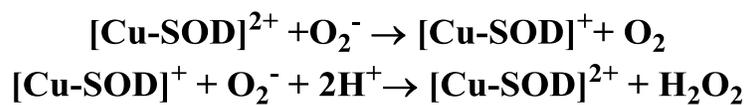
Figura 2. generador eléctrico en la primera planta eléctrica de Birmingham Inglaterra. Casi toda la electricidad que utilizamos en la actualidad se genera básicamente mediante imanes y bobinas de cobre en grandes centrales eléctricas.

El cobre es el elemento número 29 en la tabla periódica, con una configuración electrónica de  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$  y se sitúa en el bloque de los metales de transición, presentando dos isótopos estables,  $^{65}\text{Cu}$  (30.83%) y  $^{63}\text{Cu}$  (69.17%).

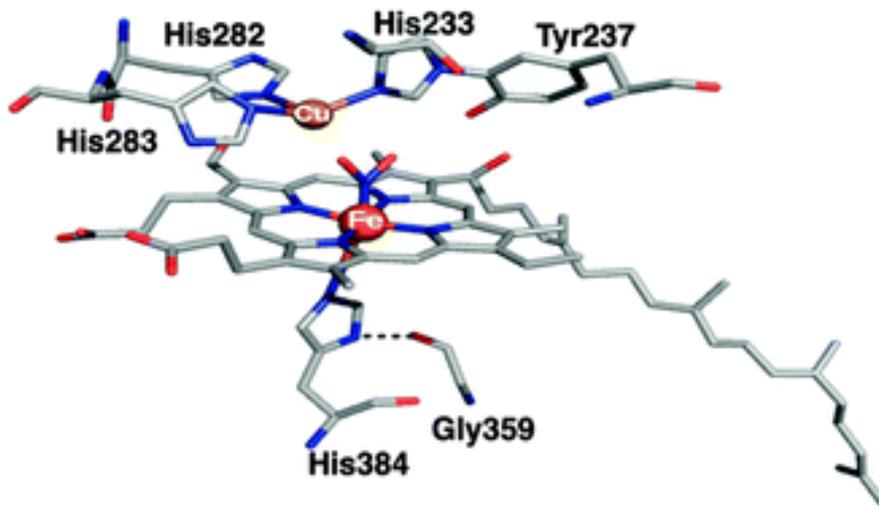
El cobre presenta dos estados de oxidación comunes:  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{1+}$ , siendo el estado de oxidación  $2^+$  el que domina la química de los compuestos de cobre<sup>3</sup>.

El cobre es un oligoelemento esencial para la salud de todos los seres vivos. En los seres humanos, el cobre es esencial para el buen funcionamiento de los órganos y los procesos metabólicos. El cobre participa en la formación de glóbulos rojos, la absorción y utilización del hierro, el metabolismo del colesterol; así como en la síntesis y liberación de proteínas que mantienen la vida.

Ejemplos de metaloenzimas que contienen cobre son: la superóxido dismutasa (SOD), que cataliza la dismutación del superóxido en oxígeno y peróxido de hidrógeno. La SOD protege, a las células de las reacciones radicalarias ocasionadas por el superóxido; el mecanismo por el cual la superóxido dismutasa cataliza la degradación del superóxido se muestra a continuación y consiste en un mecanismo del par redox  $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+}$ .



Otra importante enzima en la que tiene participación el cobre es el citocromo oxidasa la cual se muestra en la figura 3, esta participa en conjunto con el hierro en el transporte celular de oxígeno<sup>4</sup>.

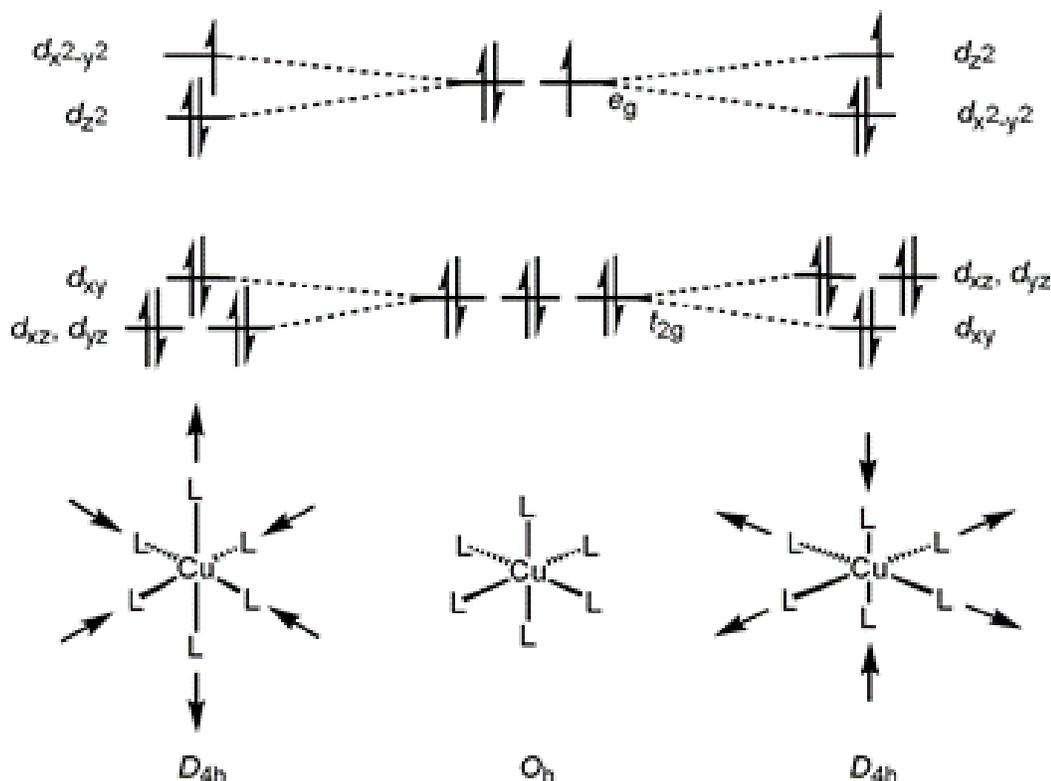


*Figura 3. Complejo Cu-Fe presente en la citocromo oxidasa.*

## 1.2 Compuestos de coordinación de Cu (II)

El cobre  $2^+$  es la especie más estable en medio acuoso, en este estado de oxidación, de acuerdo con la teoría de ácidos y bases duros y blandos, es posible clasificarlo como un ácido duro o intermedio por lo que tiene fuerte afinidad, aunque no exclusiva, por ligantes donadores por oxígeno y nitrógeno; por ejemplo, los compuestos de Cu(II) con bases de Schiff. Los compuestos de Cu(II) tienen geometrías y números de coordinación variados, siendo los más comunes 4, 5 y 6.

Estos compuestos presentan comúnmente geometrías que tienden a la octaédrica, con cuatro ligantes en posición ecuatorial formando un plano cuadrado y uno o dos ligantes axiales alejados o cercanos al metal; esto dependerá en gran medida al carácter estérico del ligante. Estos sistemas son los que mejor han permitido estudiar fenómenos como la deformación Jahn-Teller que se muestre en el esquema 1. Debido a su configuración  $d^9$  todos los compuestos de Cu(II) son paramagnéticos, a su vez exhiben colores intensos destacando el azul y verde. Los compuestos de Cu(II) han tenido en los últimos años impactos considerables en la incursión al campo de los metalofármacos<sup>5,6,7</sup>.



Esquema 1. Se muestra el diagrama de desdoblamiento orbital para los orbitales d del Cu(II) en un entorno octaédrico ideal; a los costados se ilustran las típicas deformaciones de Jahn-Teller, tomado directamente de la referencia 6.

### 1.3 Compuestos de Cu(I)

El cobre(I) es uno de los estados de oxidación que presenta el cobre, este estado de oxidación es difícil de encontrar en sistemas acuosos, debido al alto carácter reductor que posee esta especie. Sin embargo, se sabe que el uso de determinados ligantes auxiliares hace posible estabilizar este estado de oxidación, por lo que, aun en medio acuoso es posible encontrar al ion Cu(I) en forma de compuestos de coordinación.

El cobre (I) se puede clasificar como un ácido blando, sin embargo, puede formar también, compuestos estables con ligantes “duros” donadores por nitrógeno y oxígeno. Los compuestos de coordinación que forma el Cu(I), tienden a presentar un número de coordinación de cuatro, estableciendo geometrías de muy variada simetría como la  $T_d$  (sistemas completamente tetraédricos) o de más baja simetría como  $C_{3v}$  o  $C_{2v}$ ; característica que siempre será función de los ligantes. También tiende a formar especies tricoordinadas o, inclusive, compuestos con número de coordinación dos con geometría lineal (figura 4)<sup>8</sup>.

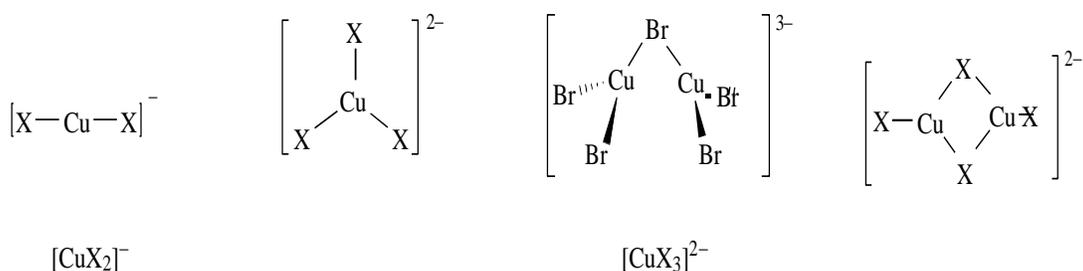
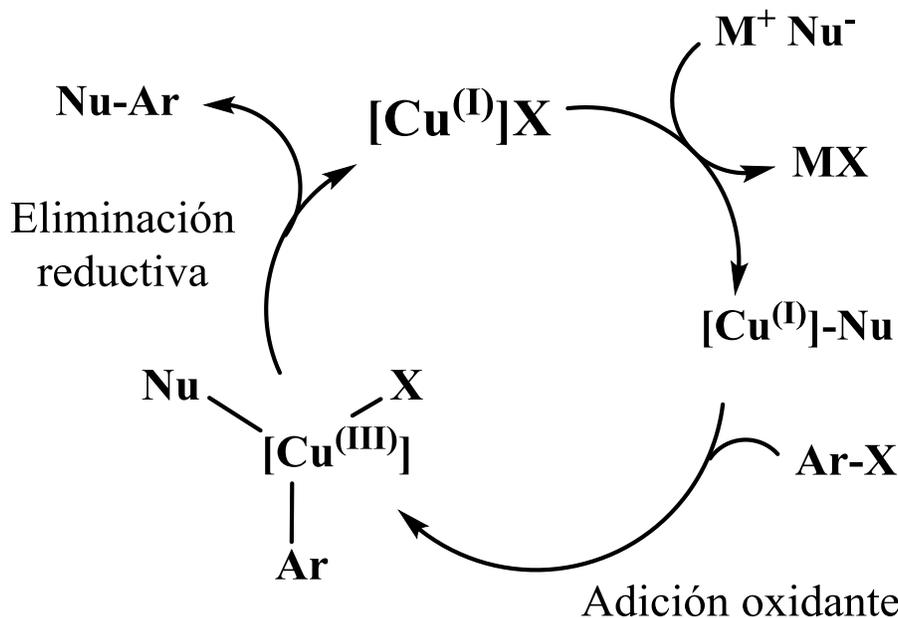


Figura 4. Se muestran diferentes compuestos de Cu(I) que exhiben números de coordinación dos y tres. tomado directamente de la referencia 5.

Los trabajos en torno a compuestos de cobre (I) han tenido un impacto significativo en la catálisis homogénea; debido a que estos han mostrado una actividad catalítica importante en procesos que anteriormente solo podían ser llevados a cabo utilizando metales como el Pd(II) o el Rh(I). Entre las reacciones que se han podido llevar a cabo mediante el uso catalítico de compuestos de Cu(I) se encuentran: acoplamientos C-C (Ullmann) y Nu-C (Buchwald-Hartwig)<sup>9,10,11</sup>. Los estudios realizados hasta el momento proponen que los acoplamientos antes mencionados ocurren mediante un mecanismo que involucra especies Cu(I)/Cu(III). El ciclo catalítico se encuentra representado en el esquema 2<sup>12,13,14</sup>.



Esquema 2. Ciclo catalítico tipo Ullman para reacciones mediadas por Cu(I), diversas fuentes proponen que los intermediarios Cu(I) y Cu(III) se encuentran tetracoordinados.

El interés respecto a los compuestos de Cu(I) va más allá de sus aplicaciones en sistemas catalíticos, ya que actualmente han recibido atención las aplicaciones de esta clase de sistemas como potenciales agentes terapéuticos. Una de las aplicaciones más relevantes en los últimos tiempos de esta clase de moléculas, es la fabricación de LED's; por sus siglas en inglés, Diodos Emisores de Luz. Ya que muchos de estos compuestos emiten luminiscencia a diferentes intensidades y longitudes de onda. En todos los casos, la luminiscencia en estos compuestos no es algo que haya sido fácil de explicar<sup>15</sup>.

## 1.4 Luminiscencia

La luminiscencia particularmente la fotoluminiscencia, es el proceso por el que una entidad emite fotones como consecuencia de la absorción de luz. En el caso de las moléculas, cuando una especie absorbe energía, y pasa a un estado excitado, esta volverá al equilibrio en su estado basal mediante dos mecanismos, relajación vibracional no radiativa (el mecanismo de relajación no implica luminiscencia) y relajación radiativa (el sistema presenta luminiscencia). La luminiscencia tiene dos mecanismos principales, la fluorescencia y la fosforescencia.

### 1.4.1 Mecanismos de excitación y emisión

Cuando una especie molecular se encuentra en el estado basal, en el cual todos sus electrones se encuentran apareados, se encontrará en un estado de spin singlete  $S_0$ ; si esta especie molecular es excitada mediante la absorción de energía en forma de fotones y dependiendo de la energía que posean estos fotones, un electrón podrá ser promovido a un estado electrónico singlete excitado  $S_n$ . Dependiendo de la multiplicidad que presente el electrón desde el estado excitado del cual se lleva a cabo la emisión, el proceso recibirá diferente nombre; será llamado fluorescencia si el estado excitado de emisión conserva la multiplicidad de singlete, pero, si la emisión se lleva a cabo desde un estado triplete excitado el proceso será llamado fosforescencia (figura 5).

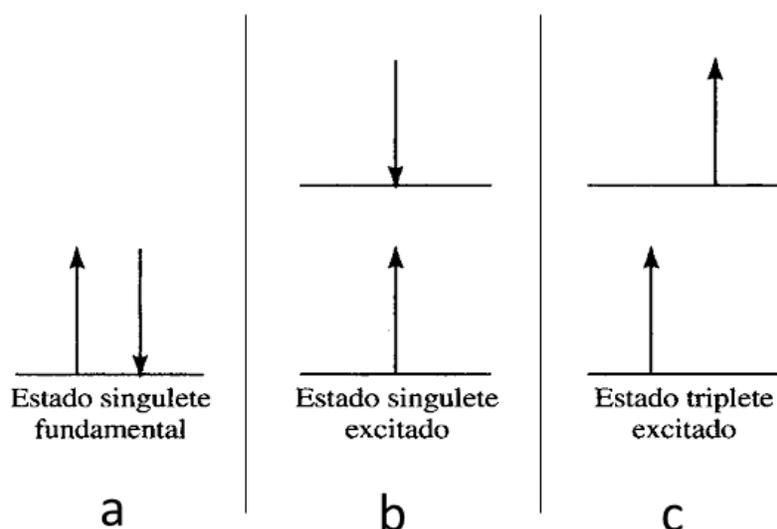
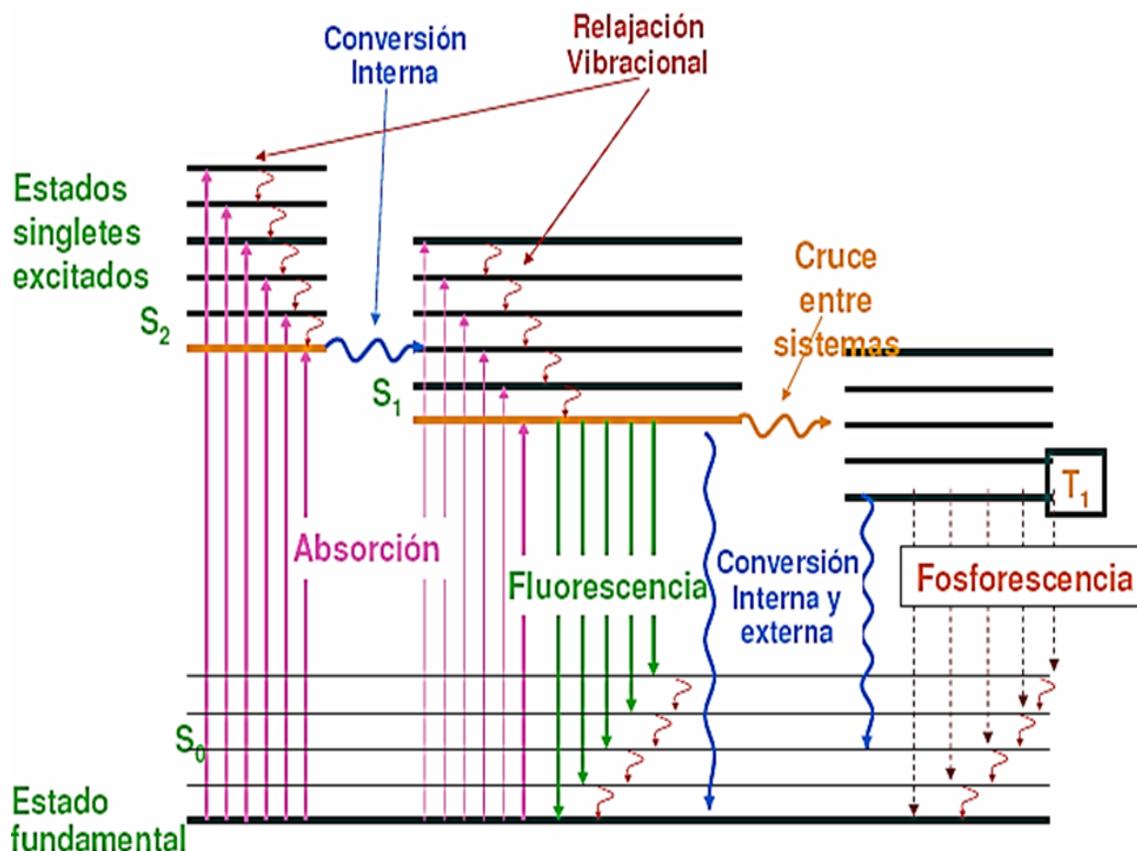


Figura 5. Diferentes estados excitados posibles.

Sin embargo, el proceso es un poco más complejo. En el esquema 3 se encuentra una representación del diagrama de Jablonski; mismo que sirve para explicar los mecanismos de excitación y emisión que pueden llevarse a cabo en la fotoluminiscencia. El primer proceso, mostrado con las flechas rosas rectas consiste en la excitación del sistema, esta transición va del estado basal  $S_0$  a los diferentes estados excitados  $S_1, S_2, \dots, S_n$  con sus respectivos estados vibracionales. Una vez que el electrón se encuentra en alguno de los estados excitados, sucede un proceso denominado relajación vibracional (flechas onduladas rojas), en el cual el electrón decae del estado excitado superior o superior vibracional hasta el primer estado excitado  $S_1$ ; esta relajación vibracional carece de emisión de fotones, por lo que es un proceso de relajación no radiativa (no emite luminiscencia).



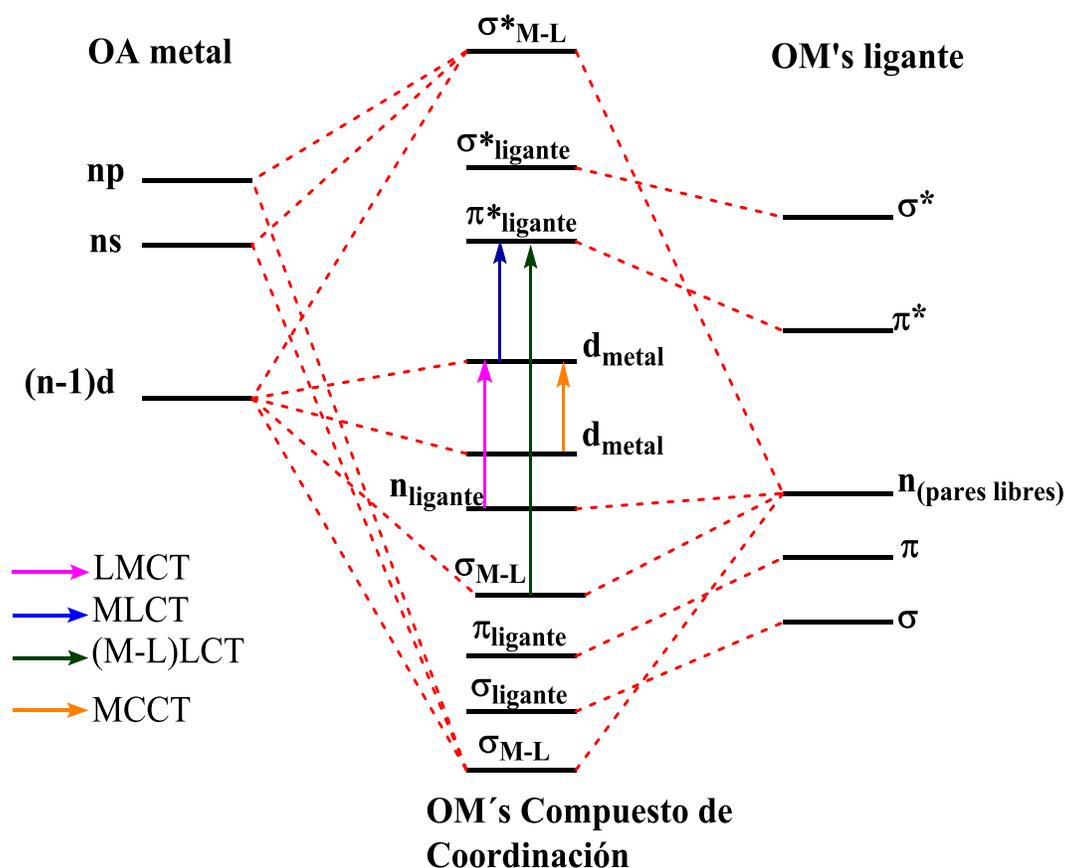
Esquema 3. Diagrama de Jablonski, que explica los diferentes mecanismos de excitación y emisión.

Una vez en el primer estado excitado  $S_1$ , el electrón puede regresar al estado basal  $S_0$  mediante tres procesos diferentes; el primero, nuevamente por conversión interna es capaz de disipar la energía (flechas azules ondeantes) mediante vibraciones moleculares, este es también un proceso no luminiscente. El segundo proceso de decaimiento implica el paso del primer estado excitado al estado basal  $S_1 \rightarrow S_0$ , este proceso de decaimiento es el que da lugar a la fluorescencia (flechas verdes rectas) y viene acompañado por la emisión de fotones en longitudes de onda diferentes a las absorbidas; el proceso de fluorescencia contempla tiempos de vida del orden de  $10^{-10}$ - $10^{-7}$ s.

El tercer mecanismo de decaimiento es mediante un entrecruzamiento de sistemas (flecha amarilla ondeante), en el que del primer estado excitado  $S_1$ , el electrón excitado cambia su multiplicidad de un estado singlete  $S_1$  a un estado triplete  $T_1$ , cabe señalar que este proceso está restringido por la diferencia de energía que exista entre el estado  $S_1$  y  $T_1$ . Una vez que el electrón pueda acceder al estado excitado triplete  $T_1$ , el electrón podrá disipar su energía por medio de relajación vibracional (mecanismo no luminiscente) o hacerlo por medio de la emisión de fotones; este último proceso emite luminiscencia y recibe el nombre de fosforescencia (flechas rojas rectas punteadas); el cual implica tiempos de vida del orden de  $10^{-6}$ - $10^{-1}$ s<sup>16,17</sup>.

En los compuestos de coordinación, el análisis de las transiciones es complejo, debido a que depende de diversos factores como el estado de oxidación del metal central, las características de cada uno de los ligantes enlazados al núcleo metálico, la simetría del sistema y la fluxionalidad de la especie estudiada. Por ejemplo, en un metal con bajo estado de oxidación y con tendencia a oxidarse, podría fácilmente excitarse un electrón de los orbitales centrados en el metal a uno centrado en el ligante, tendiendo así a una transferencia de carga del metal al ligante MLCT. Caso contrario, en un metal en un alto estado de oxidación, con tendencia a reducirse y coordinado a ligantes que fácilmente pueden donar electrones, podría haber una transferencia de carga del ligante al metal LMCT.

Puede considerarse el caso extremo en el que el ligante no puede donar o aceptar electrones fácilmente, en este caso tendrán lugar las transiciones centradas en el metal MC también llamadas transiciones internas del metal<sup>18</sup>, el esquema 4 ejemplifica cómo es que pueden darse diversas transiciones entre los diferentes tipos de orbital en un compuesto de coordinación.



Esquema 4. Representación del modelo de orbitales moleculares de un compuesto de coordinación, el esquema se trata de ejemplificar las transiciones que pueden tener lugar en la región del UV-Vis.

## 1.5 Antecedentes al proyecto

### 1.5.1 compuestos de Cu(I) luminiscentes

En los últimos años, los compuestos de Cu(I) sintetizados a partir de haluros o pseudohaluros y con ligantes neutros que contienen P y N han sido investigados exhaustivamente debido a sus diversas propiedades fotofísicas, en particular la eficiencia de sus fotoemisiones<sup>19,20</sup>.

Esta clase de compuestos, en el estado sólido, tienden a formar diferentes arreglos estructurales, dependiendo de las características estéricas que posean los ligantes y pueden dar lugar a especies moleculares aisladas, en redes y polímeros en 1D, 2D o 3D. Frecuentemente, estas conformaciones tienen en común la presencia de la unidad dinuclear  $\text{Cu}_2\text{X}_2$ . En esta clase de compuestos la estructura del ligante y la proporción de este en relación con  $\text{CuX}$  propicia la formación de uno u otro de los posibles agregados  $[\text{CuXL}]_n$ , por ejemplo, en la figura 6 se muestran diferentes compuestos de CuI con trifenilfosfina<sup>21</sup>.

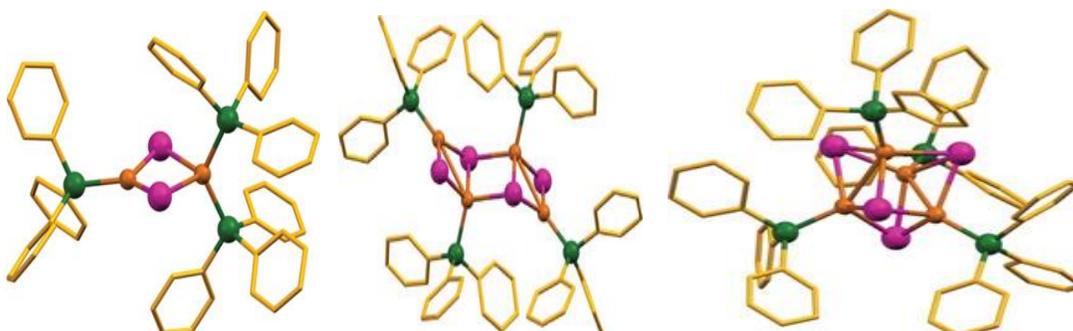


Figura 6. Arreglos estructurales en compuestos del tipo  $[\text{CuIL}]_n$ , de izquierda a derecha  $\text{Cu}_2\text{I}_2$ ,  $\text{Cu}_4\text{I}_4$  "escalera" y  $\text{Cu}_4\text{I}_4$  "cubano". Estas estructuras pueden potencialmente construir polímeros de coordinación; tomado de la ref. 22.

Para este tipo de derivados, existen múltiples ejemplos de compuestos mononucleares y dinucleares con alta eficiencia de emisión lumínica, en estos casos la luminiscencia es atribuida principalmente a transiciones de carga entre el orbital HOMO que se encuentra centrado en el enlace M-X y orbitales centrados en el ligante (figura 7).<sup>22,23,24</sup>

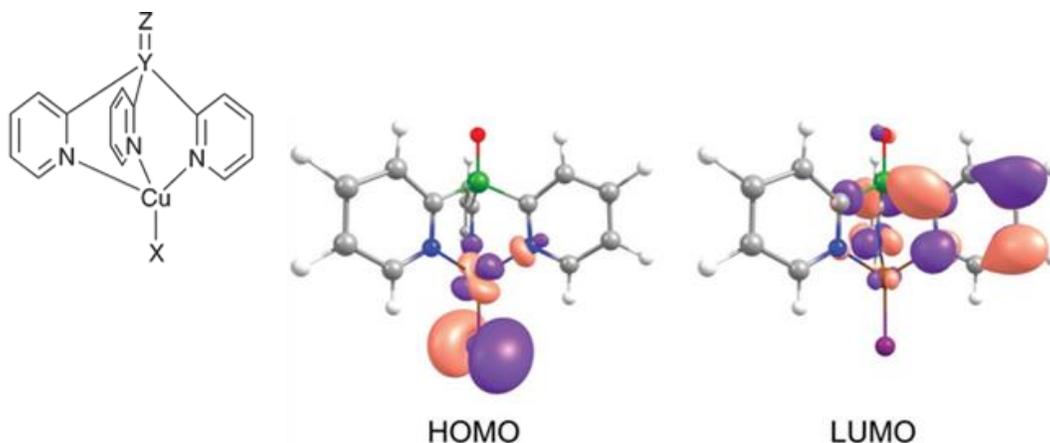
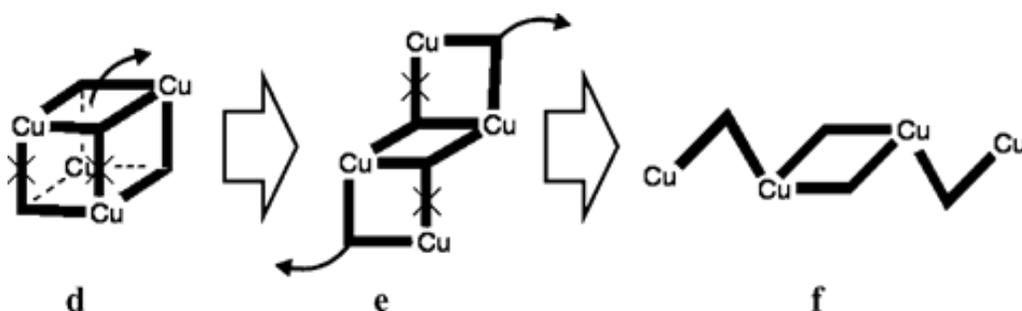


Figura 7. orbital HOMO localizado en la combinación M-X, orbital LUMO localizado en el ligante (ref.23)

Sin embargo, la mayoría de las investigaciones enfocadas en estudiar la luminiscencia en compuestos  $[\text{CuXL}]$  ha puesto particular interés en aquellos que presentan la estructura tetranuclear  $\text{Cu}_4\text{L}_4$ , ya sea como arreglos discretos  $[\text{Cu}_4\text{L}_4\text{L}_4]$  o en forma de un arreglo polimérico; se asume que la presencia estructural de  $\text{Cu}_4\text{L}_4$  promueve los diferentes mecanismos por los que puede presentarse luminiscencia en estos compuestos.<sup>25,26,27,28</sup>

Estructuralmente puede considerarse al cubano tetranuclear  $\text{Cu}_4\text{L}_4$ , como el empalme de dos unidades dinucleares  $\text{Cu}_2\text{L}_2$ . Si se considera que, mayoritariamente los compuestos del tipo  $[\text{CuL}]$  en disolución se encuentran formando estructuras dinucleares  $[\text{Cu}_2\text{L}_2]$ , estas podrían establecer interacciones con otra unidad dinuclear por medio de los ligantes yoduros debido a la fluxionalidad de los ligantes L. La interacción  $\text{I}--\text{Cu}$  originada puede llegar a ser tan fuerte que, al momento del acomodo para formar el sólido, esta puede pasar a ser un enlace del tipo puente  $\mu^3\text{I}$ ; formando de esta manera el cubano tetranuclear  $[\text{Cu}_4\text{L}_4]$ <sup>29</sup>, este mecanismo se ejemplifica con el esquema 5.



Esquema 5. Se ejemplifica como es que el clúster  $\text{Cu}_4\text{L}_4$  puede ser formado a partir de agregados más sencillos como  $\text{Cu}_2\text{L}_2$ (ref.29)

Se ha propuesto que los procesos fotoelectrónicos de estos compuestos son originados por transiciones electrónicas entre los niveles HOMO, HOMO-1 y LUMO, LUMO+1. El orbital HOMO generalmente está localizado en el cumulo  $\text{Cu}_4\text{I}_4$ , mientras que el orbital HOMO-1 se encuentra localizado en los orbitales d del cobre. los orbitales LUMO y LUMO+1 se localizan en orbitales  $\pi^*$  u orbitales  $\sigma^*$  del ligante neutro (figura 8). De este modo los mecanismos de absorción y emisión pueden ser atribuidos a procesos de transferencia de carga del tipo (M-X)LTC o MLTC.<sup>30,31,32,33</sup>

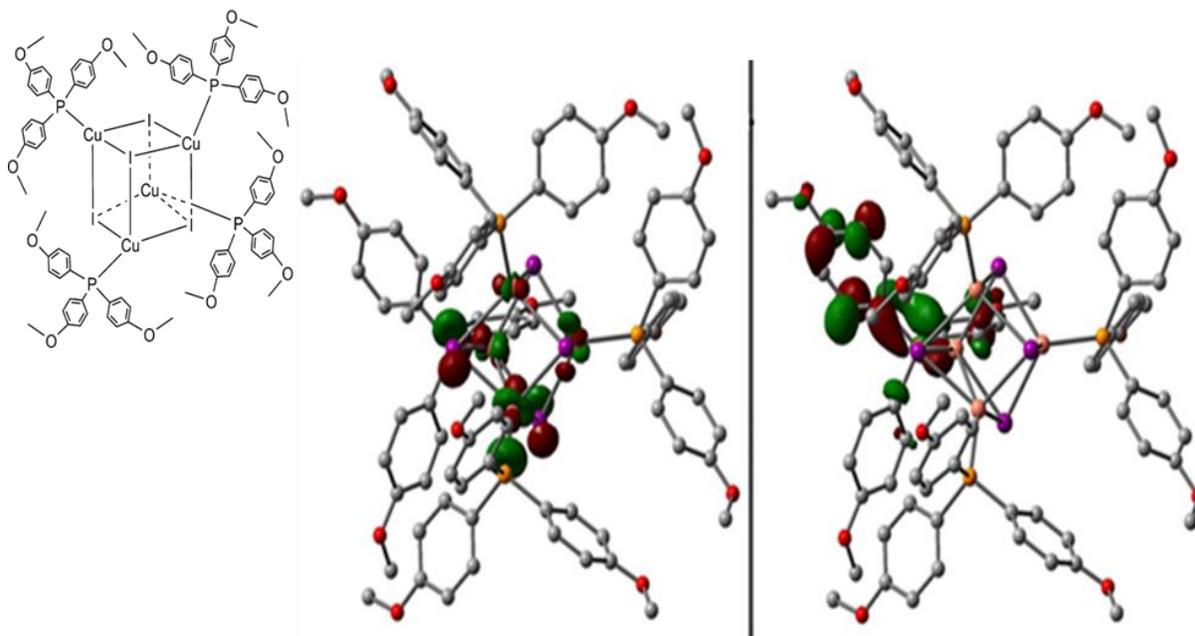


Figura 8. Orbitales HOMO(izq.) y LUMO(der.) de un compuesto luminiscente que presenta el clúster  $\text{Cu}_4\text{I}_4$ , puede notarse en el esquema de orbitales moleculares que, el orbital HOMO está localizado en el clúster  $\text{Cu}_4\text{I}_4$ ; mientras que el orbital LUMO está localizado en el ligante( ref.33).

Otra característica presente en la mayoría de los compuestos de Cu(I) es la interacción Cu-Cu también llamada cuprofilica. Esta interacción está presente en sistemas multinucleares cuando la distancia Cu-Cu es menor a la suma de los radios de Vander Waals ( $2.88 \text{ \AA}$ )<sup>34</sup>. En las estructuras multinucleares como la del cumulo  $\text{Cu}_4\text{I}_4$  se ha propuesto que, las interacciones cuprofilicas ocasionan que se vea reducida la diferencia energética HOMO-LUMO; por lo que, a esta transición en específico es denominada: transferencia de carga centrada en el clúster al ligante ( $\text{CC}^*$ )MLCT.

Estudios recientes señalan que, si el cubano  $[\text{Cu}_4\text{I}_4]$  contiene interacciones cuprofilicas, el compuesto será propenso a presentar el fenómeno luminiscente denominado: Fluorescencia retardada térmicamente activada (TADF)<sup>35</sup>.

### 1.5.2 Compuestos luminiscentes de cobre con fosfinas bidentadas

Las fosfinas son ligantes versátiles ya que debido a la variedad de sus posibles sustituyentes se puede tener un control estérico y/o electrónico e influir o potenciar ciertas propiedades en el compuesto del que forman parte.

En el contexto de la investigación entorno a compuestos de Cu(I) que presenten luminiscencia, es común encontrar el empleo de ligantes tipo fosfina. En los apartados anteriores se ha mostrado el ejemplo de los sistemas que contienen trifenilfosfina, los cuales muestran propiedades luminiscentes (véase ref. 24). Ahora bien, en este contexto, el empleo de fosfinas bidentadas ofrece otro tipo de control, el cual es la nuclearidad del compuesto final que se obtenga. En la reacción de los haluros o pseudohaluros de Cu(I) el uso de fosfinas bidentadas con un puente rígido traerá consigo una alta posibilidad de formar compuestos dinucleares; varios de estos compuestos han mostrado luminiscencia como los ejemplos que se muestran en la figura 9. En ellos, dicha luminiscencia es atribuida a transferencias de carga MLCT y del tipo (M+X)LCT, se ha propuesto que estos compuestos presentan el mecanismo de emisión TADF por lo que presentan alta eficiencia de emisión en estado sólido<sup>36,37,38</sup>.

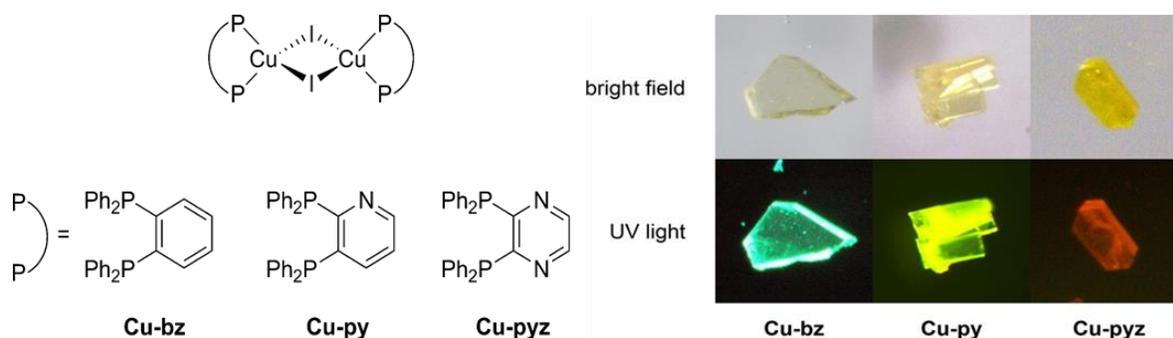


Figura 9. Ejemplos de compuestos luminiscentes con Cu(I) y fosfinas bidentadas con puente rígido (ref 38).

Una de las fosfinas bidentadas más empleadas en química de coordinación es el bis(difenilfosfino)etano **dppe**. Pueden encontrarse ejemplos de esta fosfina formando compuestos con CuX; los cuales muestran una alta luminiscencia en estado sólido. Al tener esta fosfina un puente flexible tiene la posibilidad de crear diferentes arreglos espaciales como los que se muestran en la figura 10.<sup>39</sup>

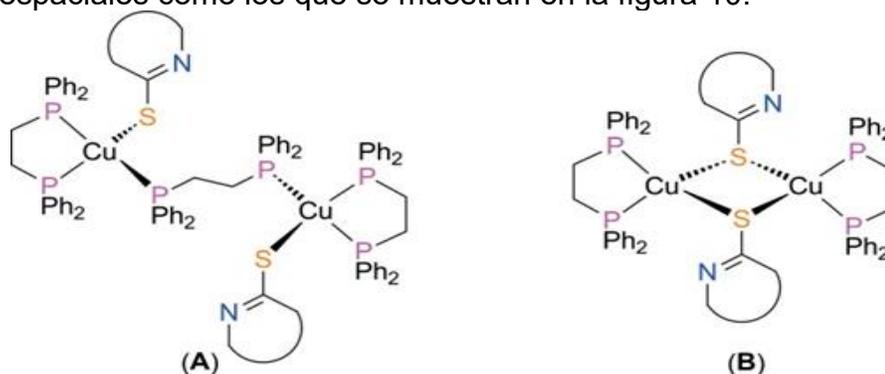


Figura 10. Ejemplos de compuestos luminiscentes de Cu(I) con el ligante dppe (ref.39).

### 1.5.3 Compuestos de Cu(I) con ditionéeres

Los ditionéeres son ligantes de amplio uso en la química de coordinación, debido a las propiedades que posee el azufre como átomo donador en un ligante neutro. A pesar de ello, son pocos los ejemplos reportados de compuestos luminiscentes que contienen Cu(I) al igual que un ligante ditionéer. Los compuestos que han sido investigados y caracterizados hacen uso de ditionéeres cuyo puente es alguna cadena alifática; esto propicia que los compuestos finales  $[\text{CuX}(\text{S-S})]$  formen agregados del tipo polimérico 1D, 2D y 3D. La dimensionalidad del polímero se ha atribuido principalmente a la longitud de la cadena alifática que contengan los ditionéeres usados<sup>40</sup>.

La luminiscencia en estos compuestos se atribuye a la presencia de agregados multinucleares como lo es el cumulo  $\text{Cu}_4\text{I}_4$ , esto se ejemplifica en la figura 11<sup>41</sup>.

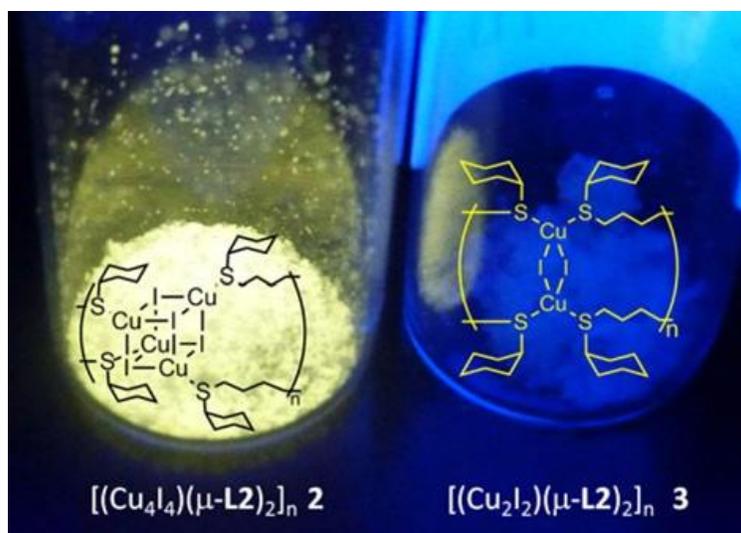


Figura 11. Comparación entre de la luminiscencia de dos polímeros  $[\text{CuI}(\text{S-S})]$  (ref.41)

### 1.5.4 Ligantes híbridos

En la búsqueda de ligantes con capacidades quelantes que induzcan cambios en la reactividad y estructura de un compuesto de coordinación surgen los que se conocen como ligantes híbridos, también reciben el nombre de ligantes heterodonadores. El motivo de las terminologías es debido a que estos ligantes son estructuralmente la combinación de dos grupos diferentes de ligantes unidos por un puente que puede ser flexible o rígido, por ejemplo, un ligante híbrido podría ser aquel cuyo puente fuese un anillo bencénico que tuviese diferentes grupos funcionales con capacidad donadora en las posiciones 1 y 2 (figura 12). Al tener diferentes átomos donadores se busca que uno de ellos tenga un enlace más inerte y el otro más lábil con el metal, esa es una característica que se busca al desarrollar estos ligantes.

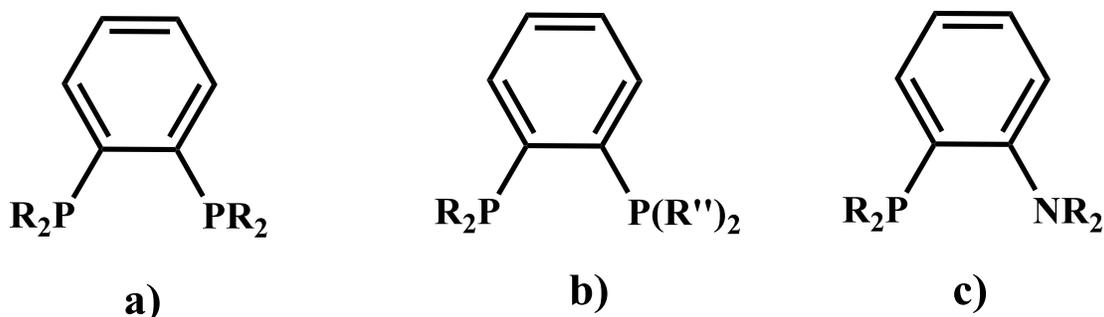
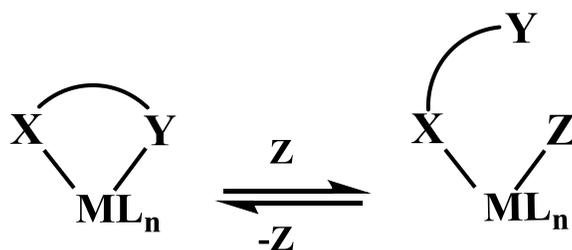


Figura 12. Esquematzación de; a) ligante bifosfina simétrico, b) ligante bifosfina asimétrico, c) ligante híbrido fosfina-amina. el ligante híbrido no tiene necesariamente que poseer un puente bencénico, el puente puede ser cualquier "linker" que permita al ligante ser un potencial quelante, los grupos funcionales de átomos donadores puede ser cualquier combinación, ej. Anima-éter, fosfina-tioéter, carbeno-amina, selenoéter-éter, etc.

La importancia de tener un ligante bidentado con un grupo lábil radica en que este grupo lábil tendrá la capacidad de entrar y salir de la esfera de coordinación, este equilibrio es aprovechado ya que modifica la geometría del sistema (figura 13), aumentando de esta manera la estabilidad o inestabilidad del compuesto de coordinación del cual forma parte<sup>42</sup>.



X= grupo ligante "inerte"

Y=grupo ligante "labil"

Z= ligante o solvente

Figura 13. Equilibrio asistido por ligante híbrido. ref.42.

La aplicación inmediata de esta clase de ligantes es en los procesos de catálisis homogénea asistida por compuestos de coordinación, muchos de los trabajos reportados concluyen que los rendimientos son totalmente función de la estructura del ligante. El uso de estos ligantes facilita los pasos fundamentales como la coordinación del sustrato al sitio de coordinación que libera la parte lábil del ligante, como los procesos de adición oxidativa y eliminación reductiva<sup>43,44</sup>.

En el caso de los ligantes híbridos P-S, se tiene documentado que son empleados para procesos de catálisis homogénea con metales como Ni(II) y Pt(II), reportando buenos rendimientos<sup>45</sup>, pero no solo ello, sino que al variar el puente que une los grupos fosfino-tioéter se han podido utilizar para la generación de materiales nanoestructurados como MOF's<sup>46</sup>. Los ligantes híbridos P-S son una excelente opción para estudiar fenómenos cinéticos y termodinámicos en compuestos de coordinación, por ejemplo, han sido utilizados en el estudio del efecto trans en compuestos de Rh(I)<sup>47,48</sup>, Ni(II)<sup>49,50</sup> y Pt(II)<sup>51,52</sup>.

# 2 Hipótesis y objetivos

Trabajos previos en el grupo de investigación han tenido resultados fructíferos, respecto a la síntesis de diversos compuestos de coordinación utilizando ligantes fluoro azufrados<sup>53,54</sup>. Específicamente compuestos de Au(I) y Ag(I) con ligantes fluorotiofenolatos( $^{-}\text{SR}_F$ )<sup>55</sup>; varios de estos compuestos han presentado propiedades luminiscentes o propiedades estructurales de interés teórico como lo son las interacciones de tipo *aurofilicas*, el optar por ligantes ricos en azufre permite a su vez comenzar a formular compuestos que pudiesen tener un impacto importante, en rubros como la catálisis o la bioinorgánica. Con el objetivo de ampliar el estudio respecto a la luminiscencia producida por sistemas que contengan metales  $d^{10}$  y con base en los antecedentes se optó por la obtención de compuestos de Cu(I) con ligantes simétricos bidentados y con ligantes híbridos de semejanza estructural con los ligantes simétricos<sup>56</sup>.

## Hipótesis

Los ligantes híbridos S-P pueden propiciar la formación de agregados multinucleares al hacerlos reaccionar con  $\text{CuX}$  y con ello obtener luminiscencia en los compuestos  $[\text{CuX}(\text{S-P})]$ .

La variación del patrón de fluoración en los ligantes empleados repercutirá directamente en las propiedades luminiscentes de los sistemas que formen con Cu(I), así como la estructura de estos.

La variación en el ligante  $\text{X}^-$  permitirá analizar la contribución de este en la luminiscencia y estructura de los sistemas  $[\text{CuX}(\text{Lig})]$ .

## Objetivos

Llevar a cabo la síntesis de una serie de ditioéteres simétricos,  $(\text{RSCH}_2)_2$  y ligantes híbridos  $(\text{Ph})_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SR}$ , con  $\text{SR} = \text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)$ ,  $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-4)$ ,  $\text{S}(\text{C}_6\text{F}_4\text{H}-4)$ ,  $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_{2-3,5})$ .

Emplear los ligantes híbridos para la síntesis de compuestos de coordinación con Cu(I) y realizar una comparación entre estos y los que contengan ligantes simétricos, en este caso dppe y ditioéteres fluorados simétricos.

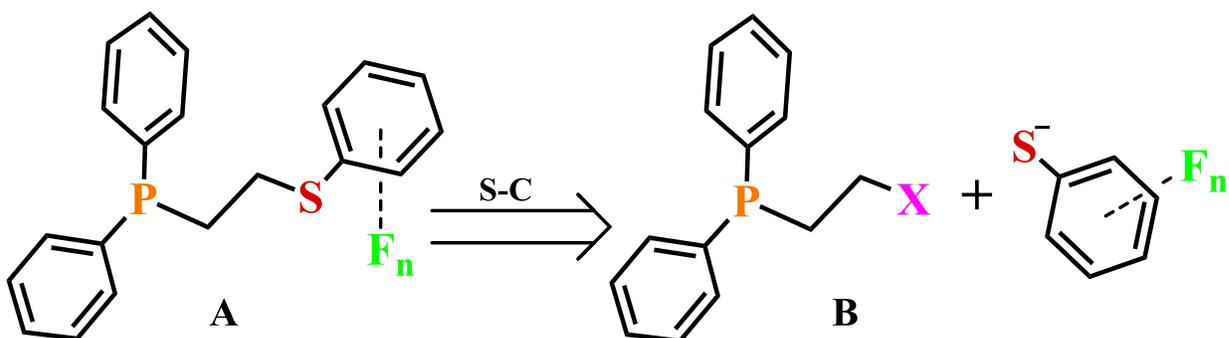
Establecer una tendencia que relacione los fenómenos de luminiscencia en función de la estructura y como es que el ligante híbrido repercute en estos fenómenos.

# 3 Análisis de resultados

## 3.1 Síntesis de ligantes

### 3.1.1 Síntesis de 2-cloroétildifenilfosfina

Al planificar una ruta sintética para la obtención de los ligantes objetivos se realizó un análisis retrosintético, esto con el fin de establecer una metodología que resultara accesible y práctica. La retrosíntesis dio como primer objetivo la obtención del compuesto **B** (esquema 6).



Esquema 6 Retrosíntesis del ligante híbrido S-P

El compuesto **B** debía poseer ciertas características ya que  $X$  debía ser un grupo saliente efectivo pero que a su vez evitara la formación de iluros de fósforo como productos no deseados originados por reacciones de sustitución (ilustración 2). Debido a que una concentración alta de estos iluros en la disolución afectaría directamente el rendimiento de la reacción para originar **A**.

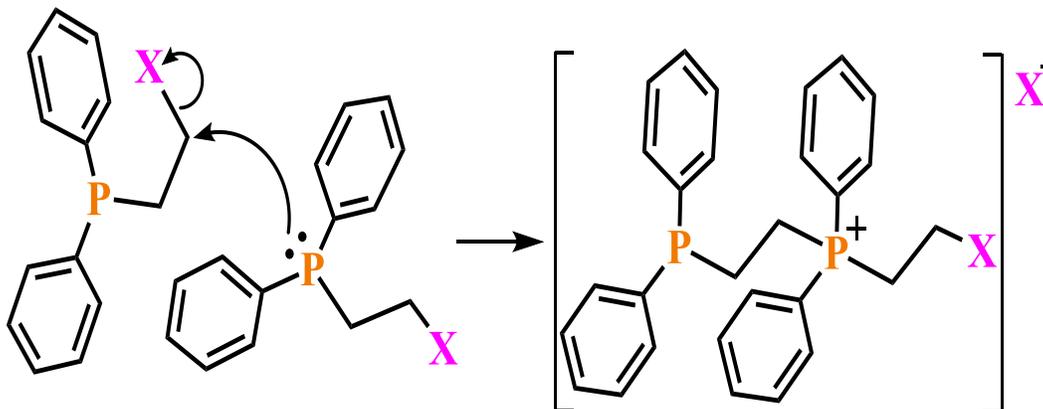
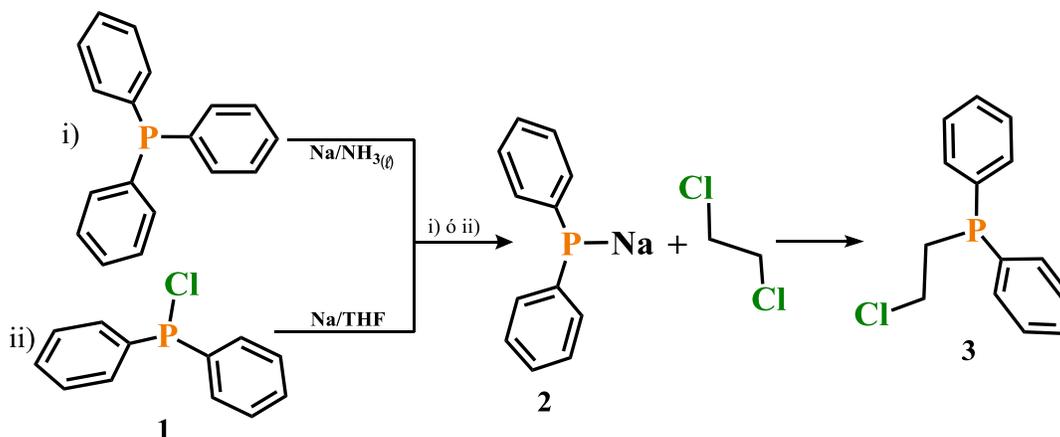


Ilustración 2. Reacción de sustitución entre 2-haloetilfosfinas que da origen a iluros de fósforo.

La mejor manera de inhibir o posiblemente evitar la formación de iluros de fósforo fue emplear la 2-cloroétildifenilfosfina. La obtención de 2-cloroétildifenilfosfina suponía a su vez la ruta sintética mostrada en el esquema 7.



Esquema 7. Rutas para la obtención de (2-cloroetil)difenilfosfina.

La síntesis de (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PNa **2** podía ser llevada a cabo mediante diferentes rutas sintéticas, sin embargo, las más utilizadas en la literatura fueron las dos mostradas<sup>57,58</sup>. Entre las dos rutas mostradas fue utilizada la ruta (ii); esta ruta tiene como subproducto NaCl, a diferencia de la ruta (i) que tiene múltiples subproductos de la reacción de escisión de fenilo. El compuesto **2** no fue aislado debido a su alta inestabilidad a las condiciones atmosféricas, pero un indicativo de su formación fue la notoria disminución en la cantidad de partida de Na, así como el intenso color amarillo que adquiere el compuesto **2** en disolución. La formación de **3** fue mediante una reacción de sustitución, para hacer más efectiva la reacción hacia la formación del compuesto tres fue necesario utilizar una disolución de 1,2-dicloroetano en un exceso de 1:20 con respecto al compuesto **1**. Considerado 1,2-difenilfosfinoetano (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (**dppe**) como principal subproducto, el crudo de la reacción fue disuelto en etanol y filtrado, separando de este modo el posible dppe formado. El compuesto **3** fue aislado con un rendimiento de 78% con respecto al (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PCl empleado. El análisis por medio de CG-EM demostró un solo pico con las condiciones cromatográficas empleadas.

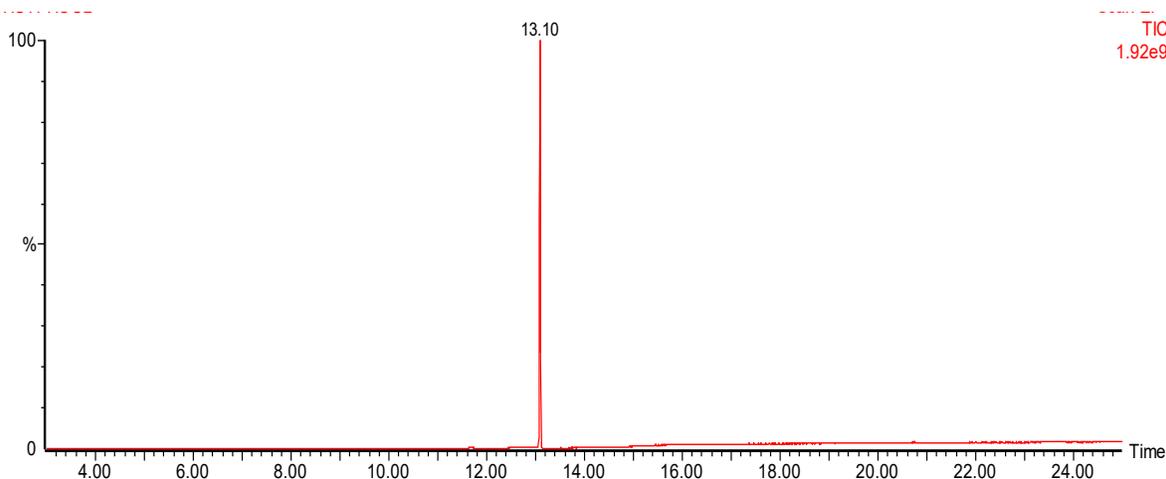


Figura 14. Cromatografía de gases para el compuesto 3.

El espectro de masas fue realizado utilizando impacto electrónico como técnica de ionización, el espectro muestra un pico en  $m/z = 248$  con una intensidad relativa al 31%, este pico puede ser fácilmente asociado a  $[M]^+$ , sin embargo, al ser la 2-cloroétildifenílfosfina un compuesto que presenta en su estructura varios grupos funcionales la asociación de los fragmentos se vuelve compleja como lo es para el pico base en  $m/z = 183$ , la abundancia y patrón isotópico de este pico es explicada debido a que este pico puede ser originado por diferentes especies ionizadas cuyo mecanismo de fragmentación difiere, pero cuya  $m/z$  es igual a 183, los dos iones que explican el pico en  $m/z = 183$  son presentados como propuesta para ese pico (figura 15).

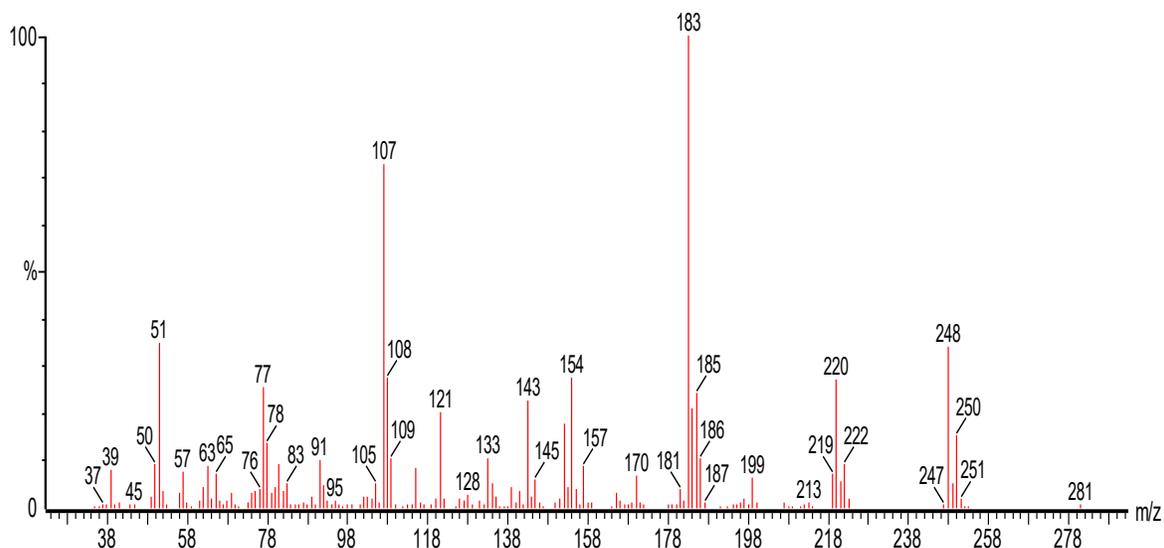
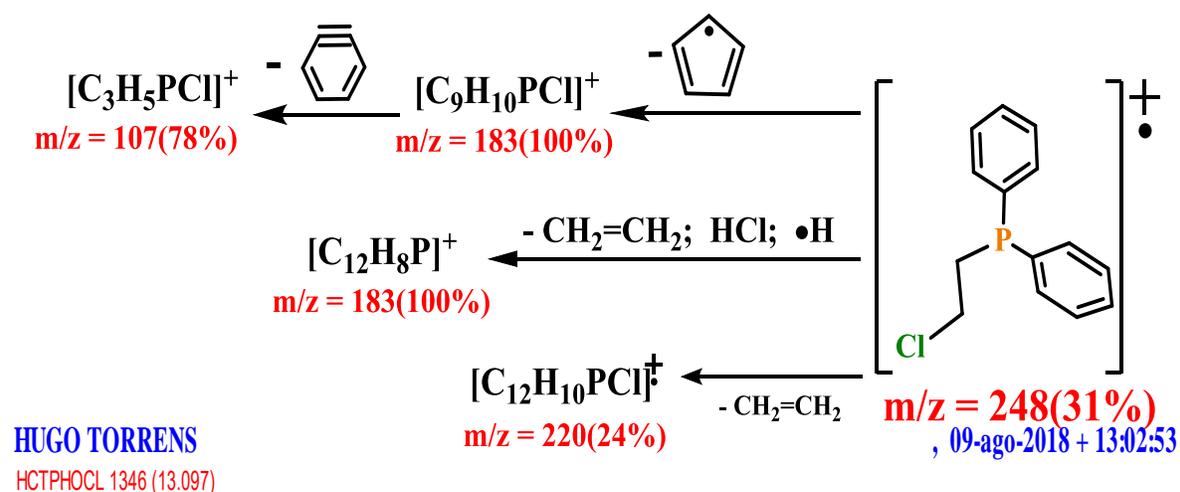


Figura 15. Fragmentación propuesta (arriba) y espectrometría de masas (abajo) para el compuesto 3.

El análisis por medio de  $^1\text{H-RMN}$  permitió corroborar la estructura en disolución del compuesto **3**. En el espectro mostrado en la figura 16, puede observarse un conjunto de multipletes en 7.41 y 7.35 ppm, estas dos señales corresponden a los protones de los grupos fenilo enlazados al fósforo, la multiplicidad de estas señales muestra un patrón complejo asociado a un sistema de spin de orden superior.

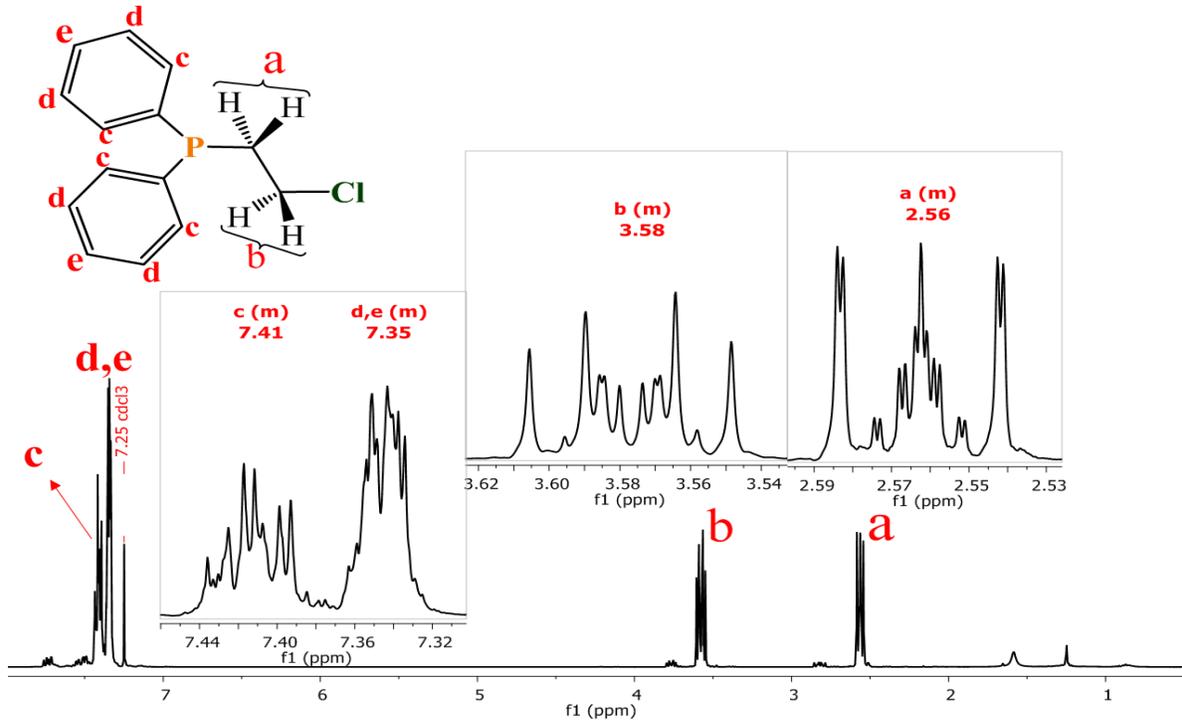


Figura 16. 300MHz RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) para el compuesto 3, se muestran las ampliaciones de cada señal.

La señal presente en 2.56 ppm corresponde a la señal **a**, esta es asociada al grupo  $\text{CH}_2$  unido directamente al fósforo; mientras que la señal en 3.58 ppm corresponde al grupo metileno que contiene al cloro como sustituyente.

Algo que debe ser señalado es que, las señales **a** y **b** amplificadas (fig. 16) presentan una multiplicidad compleja, esto contrastando lo que se hubiera esperado para un sistema de este tipo. Para este sistema químico se esperaría un desdoblamiento tipo (*td*) para la señal **a** debido al acoplamiento presente  $^2\text{J}_{\text{Ha-P}}$  y  $^3\text{J}_{\text{Ha-Hb}}$  respectivamente; en el caso de la señal **b** ocurre algo similar se esperaba un desdoblamiento que siguiera el primer orden y diera como resultado un desdoblamiento tipo (*td*) que presentara  $^3\text{J}_{\text{Hb-P}}$  y  $^3\text{J}_{\text{Hb-Ha}}$ ; en la figura 17 se muestra la simulación del espectro de RMN  $^1\text{H}$  para este compuesto. El desdoblamiento complejo que presentan ambas señales es un importante indicativo de que, el sistema a de spin presente va más allá del sistema  $\text{XA}_2\text{B}_2$  que se hubiese predicho; en la sección 3.1.2.3. se presenta el análisis de esta clase de desdoblamientos, así como del sistema de spines que lo origina.

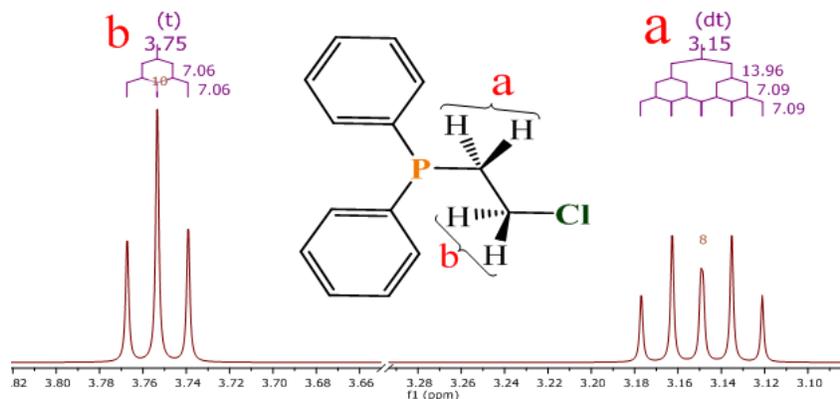
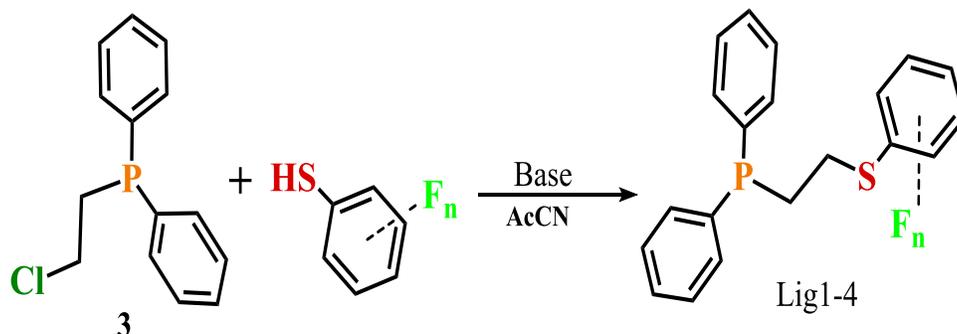


Figura 17. Simulación del espectro  $^1\text{H}$  RMN para el compuesto 3.

### 3.1.2 Síntesis de ligantes híbridos

Los ligantes híbridos fueron obtenidos mediante la reacción del tiol correspondiente y la 2-cloroétildifenílfosfina (esquema 8), basado en metodologías reportadas para la síntesis de esta clase de compuestos (ref.44,48). Para la síntesis del 2-(feniltioéter)étildifenílfosfina (**Lig1**) se realizaron dos reacciones comparativas, utilizando carbonato de potasio y carbonato de cesio como base; para dichas reacciones, fue obtenido un rendimiento respecto a la 2-cloroétildifenílfosfina de 62% usando carbonato de potasio y 82% usando carbonato de cesio.



Esquema 8. Reacción general para la síntesis de los ligantes S-P.

El bajo rendimiento del producto usando carbonato de potasio se atribuye principalmente al mal carácter del cloruro como grupo saliente, pero el carácter nucleofílico del tiolato de potasio también está relacionado con el rendimiento. Por otra parte, el empleo del carbonato de cesio establece potencialmente un par íntimo iónico más fuerte que el creado por el potasio<sup>59</sup>, esto contribuye a mejorar el carácter del cloruro como grupo saliente. Experimentalmente se favorece sí se agrega primero el carbonato de cesio con la 2-cloroétildifenílfosfina en disolución. Hay que considerar que la electronegatividad y tamaño del  $Cs^+$  aumentan el carácter aniónico del tiolato, lo que se ve reflejado en el incremento de su nucleofilicidad y con ello será mayor el rendimiento obtenido en la reacción de sustitución de cloruro (figura 18).

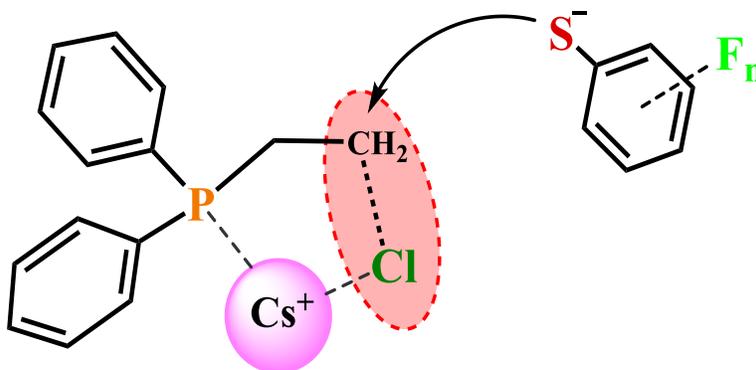


Figura 18. Representación del ataque nucleofílico efectuado por el tiolato asistido por la presencia del par íntimo iónico

Las reacciones de síntesis de los demás ligantes fueron llevadas a cabo empleado carbonato de cesio como base, en acetonitrilo a reflujo durante un lapso de 17 horas. El avance de la reacción fue monitoreado por medio de cromatografía en capa fina, además la reacción también fue seguida mediante el cambio de color; ya que una vez agregado el tiol a la reacción esta se tornó color amarillo, por lo que la disminución en la coloración de la reacción es un indicativo de la disminución de la cantidad de tiolato en el medio. La reacción en todos los casos obtuvo rendimientos mayores al 70% (tabla 1, figura19).

Tabla 1. Datos de rendimiento y punto de fusión de los ligantes obtenidos (Lig1-4), \* se reporta rendimiento del producto aislado.

compuesto	fórmula	Rendimiento*	Punto de fusión
Lig1	$(C_6H_5)_2PC_2H_4S(C_6H_5)$	82%	77-78°C
Lig2	$(C_6H_5)_2PC_2H_4S(C_6H_4F-4)$	79%	47-49°C
Lig3	$(C_6H_5)_2PC_2H_4S(C_6F_4H-4)$	73%	45-46°C
Lig4	$(C_6H_5)_2PC_2H_4S(C_6H_3(CF_3)_2-3,5)$	80%	62-63°C

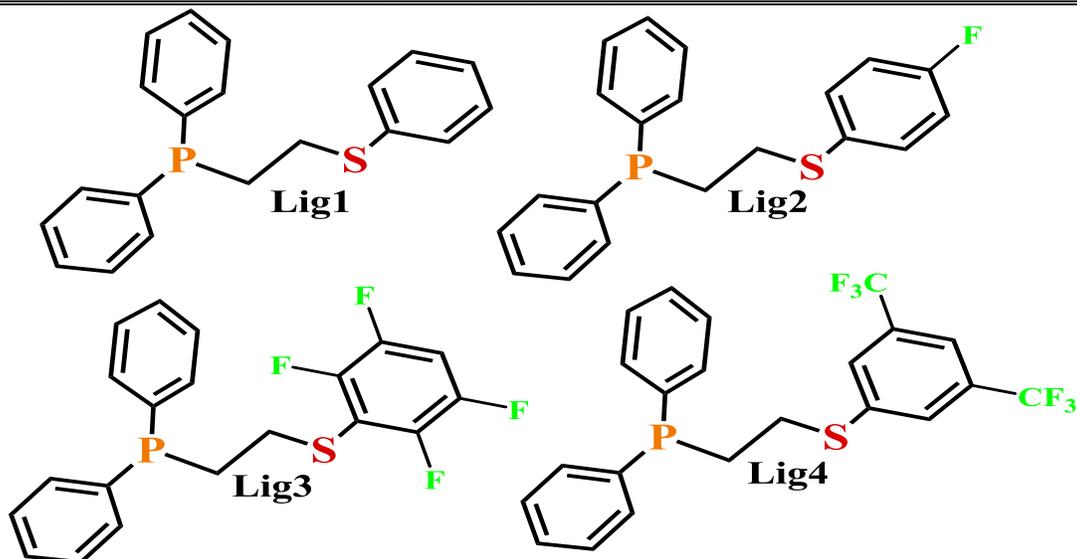


Figura 19. Estructura y clave de identificación para los ligantes obtenidos.

### 3.1.2.1 espectroscopia vibracional FTIR

Los cuatro ligantes fueron analizados por las técnicas espectroscópicas usuales; FTIR, EM-IE y RMN( $^1H, ^{31}P\{^1H\}$ ). El primer análisis en ser discutido es la espectroscopía vibracional, IR. Las bandas encontradas en los espectros de los cuatro ligantes fueron comparadas con el espectro del precursor 2-cloroétildifosfina. El espectro del precursor mostro bandas características a los grupos funcionales que contiene, en  $3047$  y  $2944\text{cm}^{-1}$  se pueden observar dos bandas intensas que se asignan a los estiramientos asimétricos de los enlaces  $C_{(sp^2)}-H$  y  $CH_2$  respectivamente; también se puede apreciar el estiramiento asimétrico  $C=C$  en  $1479\text{cm}^{-1}$  con una alta intensidad, otras bandas importantes y que pueden aportar información estructural son la banda intensa en  $730\text{cm}^{-1}$  asociada al estiramiento  $CH_2-Cl$  y la banda de intensidad muy débil en  $503\text{cm}^{-1}$  que en este caso es atribuida a la torsión  $C-P-C$ .

Las señales que se esperaban observar eran las comunes para anillos aromáticos, alcano, haluro de alquilo y fosfina, estas bandas sirvieron como guía al momento de analizar los espectros de los ligantes S-P. Para estos ligantes, la presencia de grupos fluorados modifica drásticamente las intensidades y los desplazamientos de varias bandas en el espectro de IR, debido a que las bandas vibracionales C-F al ser más intensas se traslapan con otras bandas cuya intensidad sea débil, en la figura 20 se hace una comparación entre los espectros IR de la 2-cloroetilidifenilfosfina y el Lig4.

La banda del estiramiento simétrico C-S es de baja intensidad por lo que solo pudo ser observada en el espectro del lig1, es lógico pensar que la banda  $\nu_s$ C-S fue apantallada por alguna de las vibraciones correspondientes a los sustituyentes fluorados.

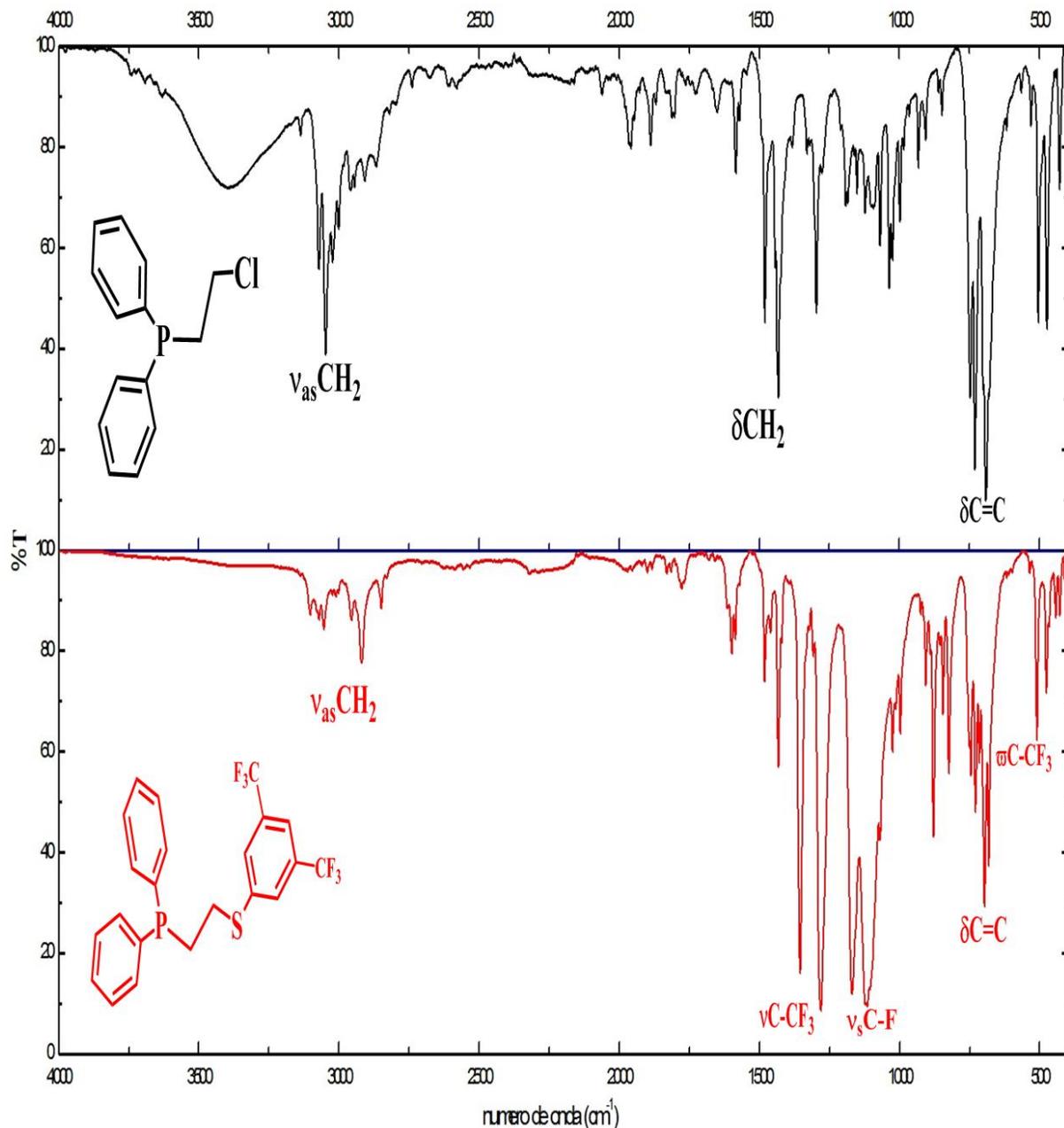


Figura 20. Espectros de TF-IR para 2-cloroétilidifenilfosfina (negro) y para Lig4 (rojo).

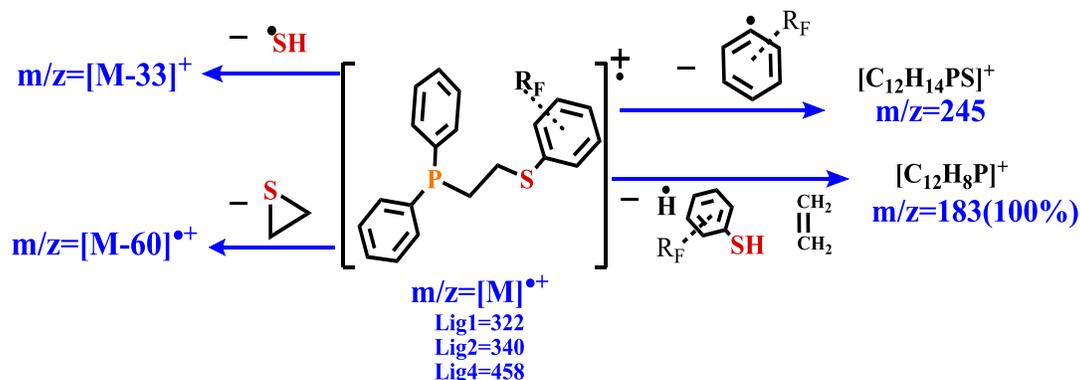
La tabla 2 contiene la asignación de las principales bandas vibracionales presentes en los ligantes sintetizados<sup>60, 61</sup>.

Tabla 2. Datos de las principales bandas vibracionales; Lig1-4. Int: *i*= intensa, *m*=media, *d*= débil

Ph <sub>2</sub> PC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> R	3	Lig1	Lig2	Lig3	Lig4
R	Cl	S(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	S(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F-4)	S(C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> H-4)	S(C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -3,5)
Bandas principales (cm <sup>-1</sup> , <i>int</i> )	<b>νC-P-C<sub>ar</sub></b> (503, <i>m</i> )	<b>νC-P-C<sub>ar</sub></b> (509, <i>d</i> )	<b>νC-P-C<sub>ar</sub></b> (503, <i>d</i> )	<b>νC-P-C<sub>ar</sub></b> (504, <i>d</i> )	<b>νC-P-C<sub>ar</sub></b> (510, <i>d</i> )
	<b>δC=C</b> (690, <i>i</i> )	<b>δC=C</b> (690, <i>i</i> )	<b>δC=C</b> (693, <i>i</i> )	<b>δC=C</b> (692, <i>i</i> )	<b>δC=C</b> (697, <i>i</i> )
	<b>δC<sub>ar</sub>-H</b> (740, <i>i</i> )	<b>δC<sub>ar</sub>-H</b> (735, <i>i</i> )	<b>δC<sub>ar</sub>-H</b> (738, <i>i</i> )	<b>δC<sub>ar</sub>-H</b> (733, <i>m</i> )	<b>δC<sub>ar</sub>-H</b> (728, <i>m</i> )
	<b>νC-Cl</b> (730, <i>i</i> )	<b>ν<sub>s</sub>C-S-C<sub>ar</sub></b> (656, <i>d</i> )	<b>δ<sub>s</sub>CH<sub>2</sub></b> (1429, <i>i</i> )	<b>δ<sub>s</sub>CH<sub>2</sub></b> (1432, <i>i</i> )	<b>δ<sub>s</sub>CH<sub>2</sub></b> (1432, <i>m</i> )
	<b>δ<sub>s</sub>CH<sub>2</sub></b> (1431, <i>i</i> )	<b>δ<sub>s</sub>CH<sub>2</sub></b> (1433, <i>i</i> )	<b>ν<sub>as</sub>C=C</b> (1586, <i>m</i> )	<b>ν<sub>as</sub>C=C</b> (1633, <i>d</i> )	<b>ν<sub>as</sub>C=C</b> (1598, <i>d</i> )
	<b>ν<sub>as</sub>C=C</b> (1479, <i>i</i> )	<b>ν<sub>as</sub>C=C</b> (1478, <i>i</i> )	<b>ν<sub>as</sub>C<sub>ar</sub>-H</b> (3066, <i>m</i> )	<b>ν<sub>as</sub>C<sub>ar</sub>-H</b> (3076, <i>m</i> )	<b>ν<sub>as</sub>C<sub>ar</sub>-H</b> (3070, <i>d</i> )
	<b>ν<sub>as</sub>C<sub>ar</sub>-H</b> (3047, <i>m</i> )	<b>ν<sub>as</sub>C<sub>ar</sub>-H</b> (3022, <i>m</i> )	<b>ν<sub>as</sub>CH<sub>2</sub></b> (2939, <i>m</i> )	<b>ν<sub>as</sub>CH<sub>2</sub></b> (2928, <i>d</i> )	<b>ν<sub>as</sub>CH<sub>2</sub></b> (2919, <i>d</i> )
	<b>ν<sub>as</sub>CH<sub>2</sub></b> (2944, <i>m</i> )	<b>ν<sub>as</sub>CH<sub>2</sub></b> (2953, <i>m</i> )	<b>ωC-F</b> (476, <i>m</i> )	<b>ωC-F</b> (472, <i>m</i> )	<b>ωC-F</b> (476, <i>m</i> )
			<b>δC-F</b> (533, <i>m</i> )	<b>δC-F</b> (544, <i>m</i> )	<b>ν<sub>s</sub>C<sub>ar</sub>-CF<sub>3</sub></b> (1354, <i>i</i> )
			<b>νC-F</b> (1488, <i>i</i> )	<b>ν<sub>s</sub>C-F</b> (1484, <i>i</i> )	<b>ν<sub>as</sub>C<sub>ar</sub>-CF<sub>3</sub></b> (1169, <i>i</i> )
			<b>νC-F</b> (745, <i>i</i> )	<b>ν<sub>as</sub>C-F</b> (897, <i>i</i> )	<b>ν<sub>s</sub>C-CF<sub>3</sub></b> (1280, <i>i</i> )
				<b>ν<sub>as</sub>C-F</b> (910, <i>i</i> )	<b>ν<sub>as</sub>C-CF<sub>3</sub></b> (1115, <i>i</i> )

### 3.1.2.2 Espectrometría de masas

Los espectros de masas son consistentes para los ligantes 1,2,4; siendo el lig3 el único que no presentó el mismo patrón de fragmentación que los demás. Para los ligantes 1,2,4 se pudo observar el pico correspondiente al ion molecular  $[M]^+$ , en los tres casos este fragmento tiene una intensidad relativa al 20%; el pico correspondiente a  $[M-33]^+$  tiene una intensidad relativa de 80% para el Lig1 y de aproximadamente 60% para Lig3 y Lig4. Los tres ligantes presentaron el pico  $[M-60]^+$  con intensidad elevada. La pérdida de 60 podría asociarse fácilmente al fragmento neutro  $C_2H_4S$ . El pico base en los tres ligantes corresponde al fragmento en  $m/z=183$  que coincide con la fórmula  $[C_{12}H_8P]^+$ , otro fragmento que presentaron los tres ligantes fue el fragmento en  $m/z=245$ , la intensidad de este fragmento varía en los tres espectros, la identidad del pico base y del fragmento en  $m/z=245$  son sugerentes que la fragmentación en EM-IE de estos tres compuestos va dirigida por el azufre en vez de ser dirigida por el fósforo. A continuación, se presentan los principales fragmentos analizados para los Ligantes Lig1, Lig2 y Lig4. El esquema 9 es únicamente una propuesta basada en mecanismos de fragmentación lógicos para esta clase de grupos funcionales<sup>62</sup>.



Esquema 9. Patrones de fragmentación propuestos para Lig1, Lig2 y Lig4.

En el caso del lig3 la espectrometría de masas no mostró los mismos patrones de fragmentación que para los otros tres ligantes. Este ligante por contener el grupo 2,3,5,6-tetrafluorobenceno en el fragmento tioéter, presentó un patrón de fragmentación más apegado a lo observado para moléculas con alto contenido de flúor<sup>63</sup>. Los estudios acerca de la espectrometría de masas mediante impacto electrónico para esta clase de compuestos han demostrado que la presencia del pico correspondiente al ion molecular  $[M]^+$  muchas veces presenta una intensidad muy baja o no observable.

Los fragmentos encontrados en el EM-IE corresponden a  $[M-21]^+$  y  $[M-53]^+$ , las pérdidas lógicas que pudiera presentar el compuesto sugieren que el fragmento  $[M-53]^+$  puede ser originado a partir del fragmento  $[M-21]^+$  (figura 21) puede proponerse que el fragmento  $[M-21]$  es originado a partir de la pérdida de HF seguida de una eliminación de  $\cdot H$ ; una prueba que apoya este enunciado es el hecho de que en el espectro del Lig3 el pico  $[M-21]^+$  tiene una intensidad similar al pico  $[M-20]^+$ .

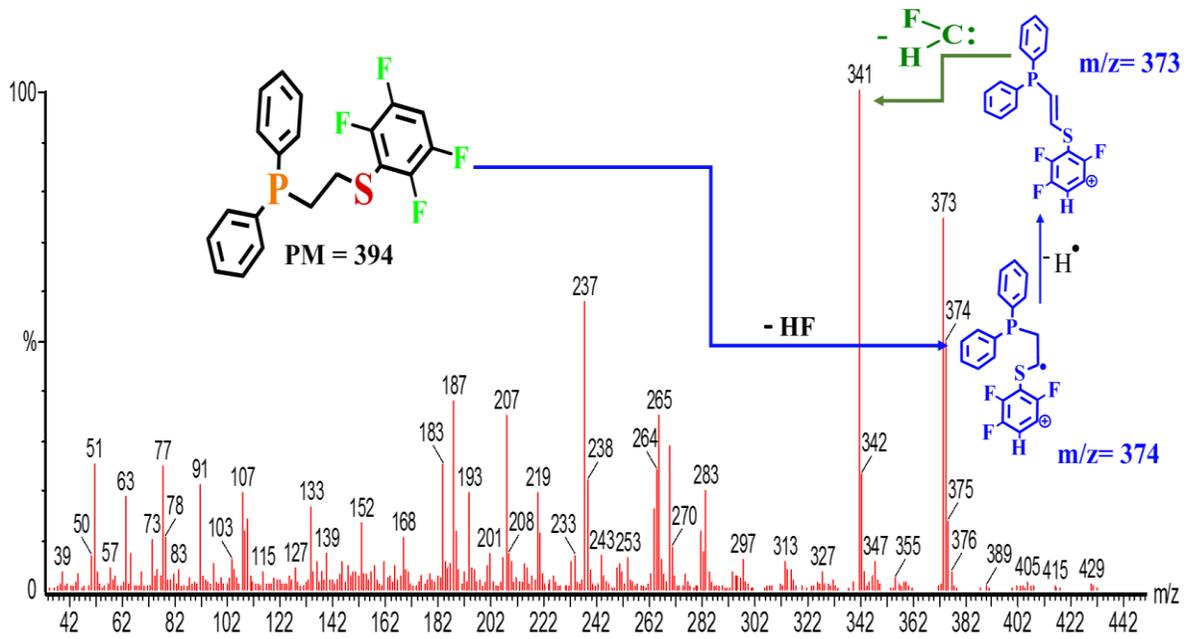


Figura 21. EM-IE para Lig3, se muestra la asociación de los fragmentos relevantes.

Para este compuesto  $(C_6H_5)_2PC_2H_4S(C_6F_4H-4)$  **Lig3** se obtuvo también el espectro de masas por APCI (figura 22), siendo esta una técnica de ionización más suave se pudo observar el pico en  $m/z=395$  (100%) este pico es asociado al ion  $[M+H]^+$ , adicionalmente se observa el pico en  $m/z=183$  (22%) que corresponde con el fragmento  $[C_{12}H_8P]^+$ .

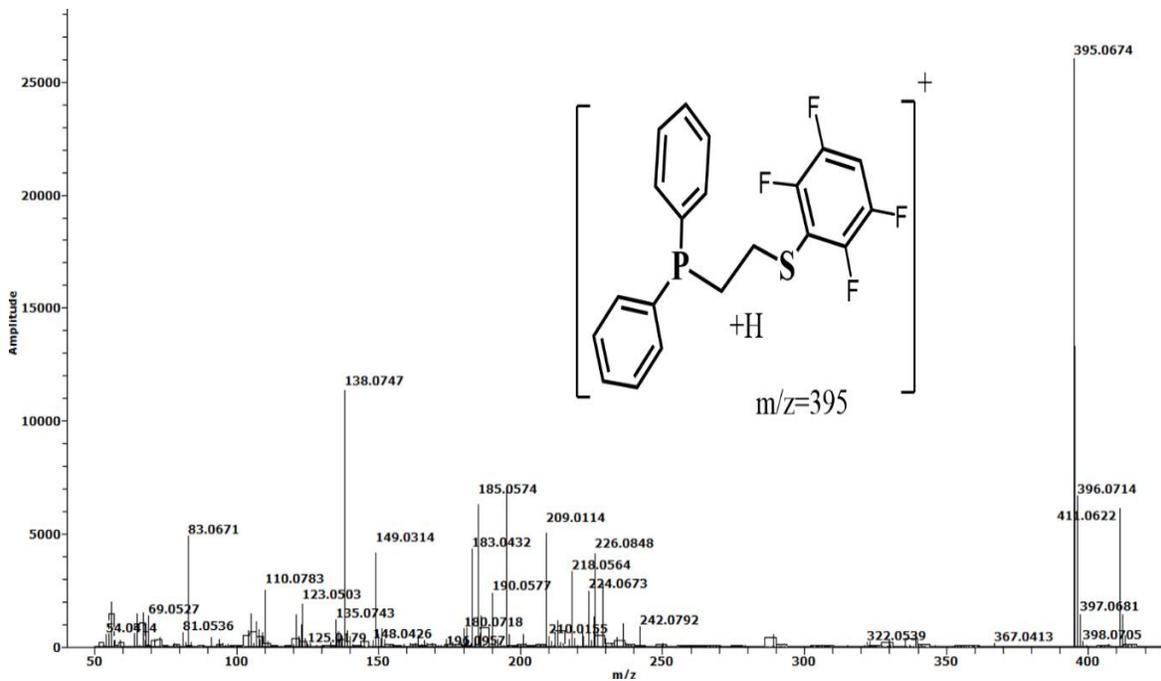


Figura 22. EM-APCI para Lig 3, la fragmentación obtenida es diferente a la obtenida por IE.

### 3.1.2.3 Resonancia Magnética Nuclear

Gran parte de la información de elucidación estructural de los ligandos 1-4 se realizó mediante el análisis de los espectros de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Los espectros se realizaron utilizando  $\text{CDCl}_3$  como disolvente. Se muestra el espectro de  $^{31}\text{P}$  del Lig1 (figura 23), este espectro muestra una señal tipo singulete la cual era esperada al tener un solo átomo de fósforo en la molécula.

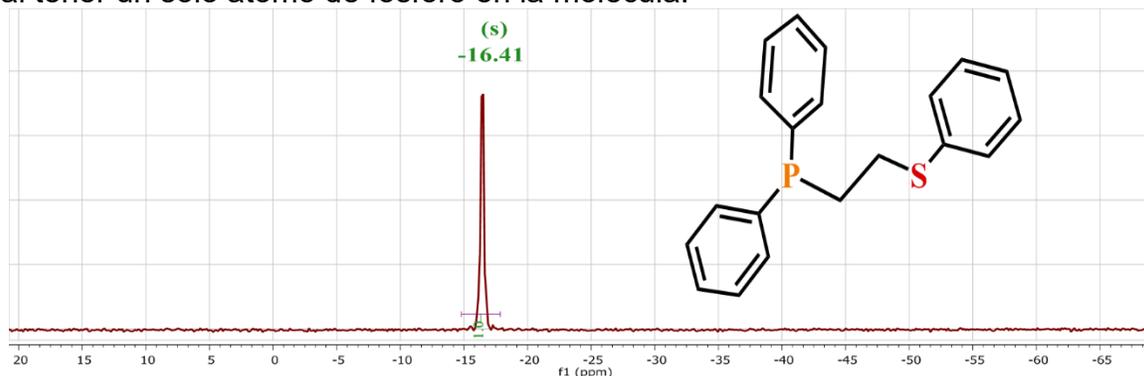


Figura 23. RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) para Lig1.

Los demás ligandos 2-4, al igual que el ligando 1 mostraron una sola señal en RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , sin embargo, el desplazamiento químico entre los diferentes ligandos no es muy diferente. Esto puede deberse a que, el grupo tioéter presente, no ejerce un efecto significativo en el ambiente químico entorno al átomo de fósforo. Aunque también, pueden ser considerados los efectos de la concentración.

Los espectros de RMN  $^1\text{H}$  de los cuatro ligandos S-P, muestran una diferencia de desplazamiento químico al ser comparados con el respectivo espectro del precursor 2-cloroetil-difenilfosfina. La zona del espectro donde se esperaban las señales debidas a los anillos aromáticos fue la que ofreció más información respecto al producto deseado; debido a que, en esta zona se esperaba la aparición de las señales debidas al sustituyente tioéter. En la figura 24 se muestra el espectro de RMN  $^1\text{H}$  para el lig2, el cual tiene como sustituyente el grupo 4-fluorobencentiolato. El conjunto de multipletes marcados en la figura 24 como **c**, **d** y **e** son asignados a los protones pertenecientes a los sustituyentes fenilo del grupo fosfina.

Los multipletes marcados como **f** y **g** respectivamente corresponden a los protones del sustituyente 4-fluorobencentiolato, el multiplete **f**, es asignado a los protones que se encuentran en la posición *orto*- respecto al azufre, mientras que el multiplete **g**, es asignado a los protones que se encuentran en la posición *meta*- respecto al azufre. El desplazamiento químico de estas dos últimas señales indica que el efecto electrónico que predomina en el sustituyente es el efecto electroattractor inductivo que ejerce el flúor, ya que al poder localizar la densidad electrónica en donde se sitúa el flúor, causara la desprotección electrónica para los protones *orto*- al azufre.

Las señales **b** y **a** corresponden a los grupos metileno del puente etilo, al igual que en el espectro del precursor 3 el desdoblamiento de estas señales es diferente al predicho para esta clase de sistema de spin. En la tabla 3 se encuentran los datos de RMN  $^1\text{H}$  de los cuatro ligandos sintetizados

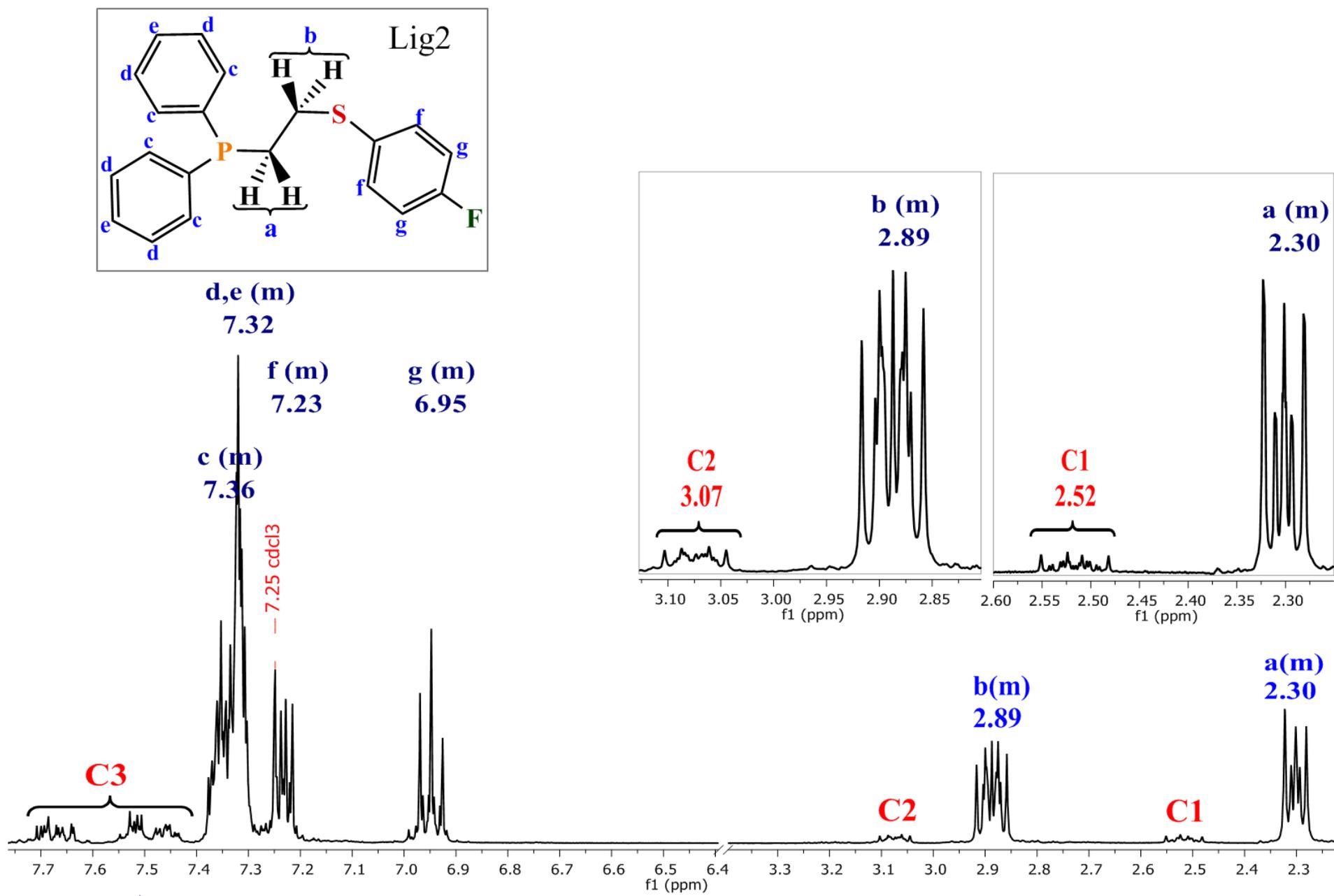
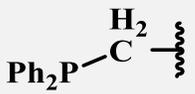
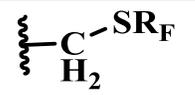
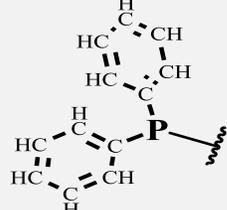
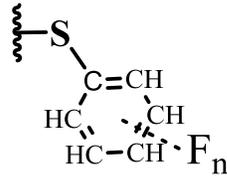
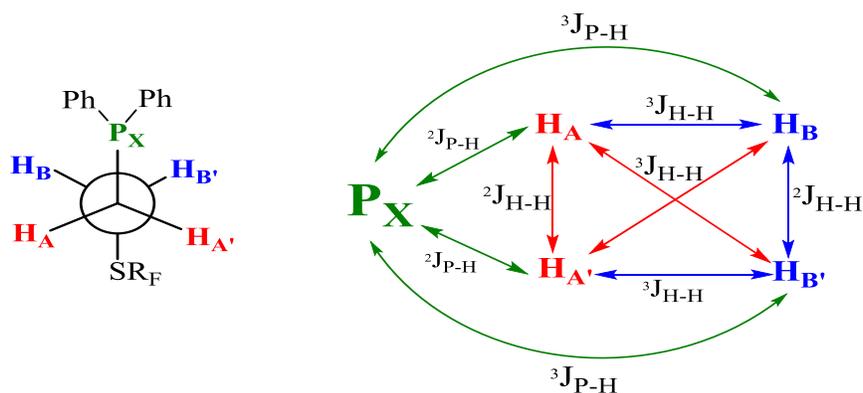


Figura 24. RMN  $^1\text{H}$  para Lig2, se muestra el espectro completo así como las debidas expansiones de las zonas de interés.

Tabla 3. información correspondiente a  $^1\text{H}$ -RMN para los Lig1-4

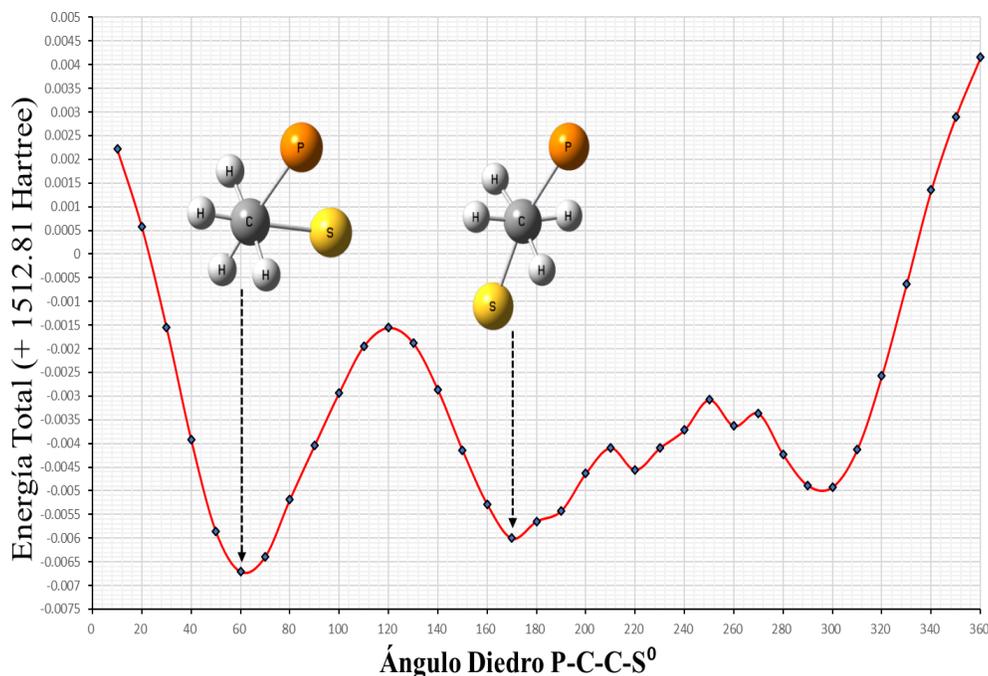
$\delta^1\text{H}$ ppm	Lig1 S(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	Lig2 S(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F-4)	Lig3 S(C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> H-4)	Lig4 S(C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CF <sub>3</sub> ) <sub>2-3,5</sub> )
	2.45 – 2.28 (m, 2H)	2.33 – 2.27 (m, 2H)	2.43 – 2.19 (m, 2H)	2.41 – 2.35 (m, 2H)
	3.07 – 2.85 (m, 2H)	2.92 – 2.85 (m, 2H)	3.06 – 2.90 (m, 2H)	3.14 – 2.94 (m, 2H)
	7.36–7.30 (m, 4H)	7.41 – 7.28 (m, 10H)	7.41 – 7.28 (m, 10H)	7.43-7.36 (m, 4H) 7.36-7.32 (m, 6H)
	7.20 – 7.14 (m, 1H) 7.29 – 7.14 (m, 4H)	7.24 – 7.21 (m, 2H) 7.05 – 6.82 (m, 2H)	7.11 – 6.95 (m, 1H)	7.57 (s, 2H) 7.61 (s, 1H)

Algo que se encuentra constante en los cuatro espectros, es el comportamiento que presentan las señales correspondientes a grupos metileno (en la figura 24 marcados como **a** y **b** respectivamente); el desdoblamiento de estas señales es complejo si se toma como referente el desdoblamiento que, se hubiera predicho para el fragmento PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S; el cual podría ajustar a un sistema de Spin del tipo XA<sub>2</sub>B<sub>2</sub>. Lo observable hace pensar que pudiese tratarse de un sistema diferente; inclusive que pudiera tratarse de un sistema tipo XAA'BB' (esquema 10)

esquema 10. sistema de espines propuesto para los grupos CH<sub>2</sub> en los Lig1-4.

Pero, un sistema XAA'BB' implica considerar los cuatro protones magnéticamente diferentes. Conjuntamente al desdoblamiento, los espectros pueden observarse un conjunto de multipletes marcados en la figura 24 como **C1**, **C2** y **C3**. Como un recurso adicional para lograr dar una explicación al sistema de spin, y a los multipletes C1, C3 y C3 se efectuó una modelación computacional del Lig1.

La modelación consistió en la optimización especial de la molécula, seguido de un barrido de energía en función del ángulo de diedro entre P-C-C-S; esto último para analizar la contribución de conformémeros en disolución, lo cual se muestra en la gráfica 1.



Gráfica 1. Perfil de energía en función del ángulo diedro P-C-C-S.

La gráfica muestra que existen dos puntos donde la energía es mínima, esto se interpreta como dos conformaciones de mayor estabilidad para la molécula cuando se encuentra solvatada por cloroformo, es posible observar que la conformación de mínima energía para la molécula es aquella en la que el ángulo diedro es de  $56.03^{\circ}$  por lo que la configuración es muy cercana la sinclinal; la otra configuración de mayor estabilidad es aquella que tiende a antiperiplanar con un ángulo diedro de  $176.03^{\circ}$ . Lo anterior permite argumentar que en disolución se tiene la presencia mayoritaria de dos conformémeros, uno de ellos más favorecido que el otro; los multipletes **C1**, **C2** y **C3** son ocasionados por uno de los conformémeros<sup>64</sup>.

El modelado del sistema permitió establecer una explicación posible al sistema de espines, ya que, para ambas conformaciones, la estructura modelada muestra que el par libre del fósforo se sitúa en posición antiperiplanar a uno de los protones del grupo metileno enlazado directamente al fósforo; por lo que este par libre podría establecer hiperconjugación  $\pi$  con el orbital  $\sigma^*$  C-H (figura 25)<sup>65</sup>.

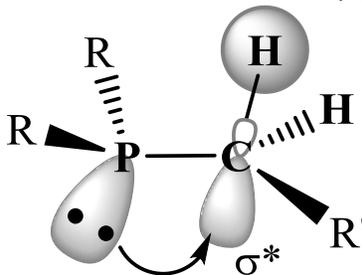


Figura 25. Representación de la hiperconjugación establecida entre el par libre del fósforo y el orbital  $\sigma^*$  C-H

La hiperconjugación rompe la equivalencia magnética entre los protones del grupo metileno unido al fósforo, sin embargo, en el caso del grupo metileno unido al azufre, la condición es distinta; al tener el azufre dos pares libres no enlazantes, estos se encontrarán antiperiplanares a cada uno de los protones, y a pesar de poder establecer hiperconjugación, estos protones seguirán siendo magnéticamente equivalentes<sup>66,67,68</sup>.

Basado en lo observado en RMN  $^1\text{H}$ , complementado por el análisis teórico se propone que el sistema de spines es realmente del tipo XAA'B<sub>2</sub>, el cual se representa en la figura 26.

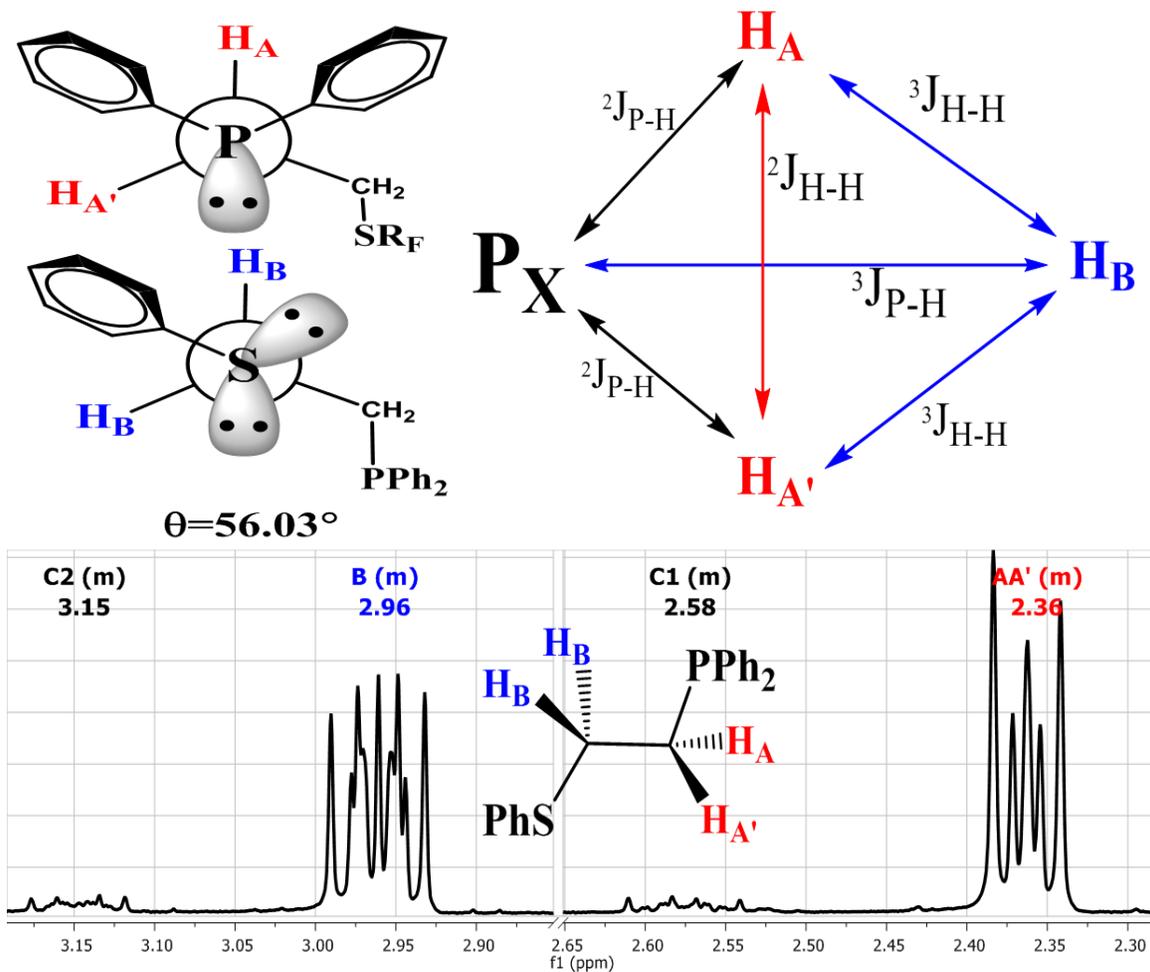
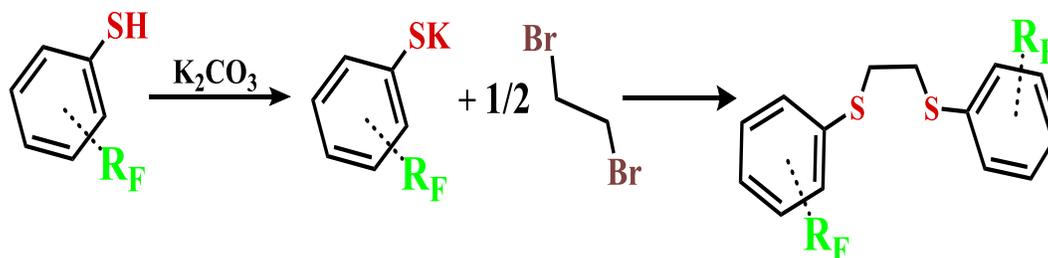


Figura 26. Señales correspondientes a los grupos CH<sub>2</sub> en Lig1, en la parte posterior se muestra un esquema del sistema de spines que se propone para explicar el desdoblamiento de las señales.

### 3.1.3 Síntesis de ditioéteres

Las rutas de síntesis de ditioéteres han sido ampliamente exploradas en nuestro grupo de investigación<sup>69</sup>. A la par de los ligantes híbridos se sintetizaron los homólogos ditioéteres. Entre los métodos de obtención de ditioéteres que se han trabajado en el grupo se encuentra como principal la reacción SN<sub>2</sub> empleando un dihalogenuro de alquilo y el correspondiente tiolato-metálico. La síntesis de los ditioéteres de este trabajo se llevó a cabo mediante la reacción del 1,2-dibromoetano con el correspondiente tiolato de potasio, este último producido *in-situ* al momento de la reacción, mediante la desprotonación del tiol correspondiente haciendo uso de carbonato de potasio como base (esquema 11). La reacción fue llevada a cabo durante una hora a reflujo usando acetonitrilo como disolvente, los rendimientos se reportan en la tabla 4.



Esquema 11. Reacción general de síntesis de ditioéteres.

Tabla 4. datos experimentales para los ditioéteres obtenidos, \*se reporta rendimiento del producto aislado.

compuesto	fórmula	Rendimiento*	P.f
<b>TET1</b>	(CH <sub>2</sub> S(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )) <sub>2</sub>	94%	58-59 <sup>o</sup> C
<b>TET2</b>	(CH <sub>2</sub> S(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F-4)) <sub>2</sub>	91%	61-63 <sup>o</sup> C
<b>TET3</b>	(CH <sub>2</sub> S(C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> H-4)) <sub>2</sub>	89%	143-145 <sup>o</sup> C
<b>TET4</b>	(CH <sub>2</sub> S(C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -3,5)) <sub>2</sub>	93%	86-87 <sup>o</sup> C

Los 4 tioéteres fueron caracterizados por las técnicas espectroscópicas convencionales TF-IR, EM-IE, y RMN <sup>1</sup>H. Los resultados obtenidos mediante la espectroscopia vibracional (IR) fueron confirmación de los grupos funcionales presentes en la molécula, al tener pocos grupos funcionales y una considerada simetría el análisis de las bandas presentes no derivó en un análisis complejo.

A diferencia de los ligantes híbridos, las bandas comunes en los ditioéteres fueron las asociadas a las principales vibraciones presentes en los anillos aromáticos y los grupos alquilo, estas bandas que en el caso de **TET1** son las más intensas van desplazándose y disminuyendo en intensidad considerablemente a medida que en la estructura del sustituyente hay mayor número de átomos de flúor; otra de las bandas que pudo ser localizada fue la correspondiente al estiramiento C<sub>ar</sub>-S en un rango de 1050-1200cm<sup>-1</sup>, sin embargo esta banda es de una intensidad sumamente débil, por lo que en el caso del **TET4** se encuentra fácilmente apantallada debido a las vibraciones originadas por los grupos CF<sub>3</sub>. En la figura 27 se muestra el espectro FT-IR del compuesto (CH<sub>2</sub>S(C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H-4))<sub>2</sub> **TET3**, al igual que en la tabla 6 se encuentra la información respectiva a las bandas observadas en estos compuestos.

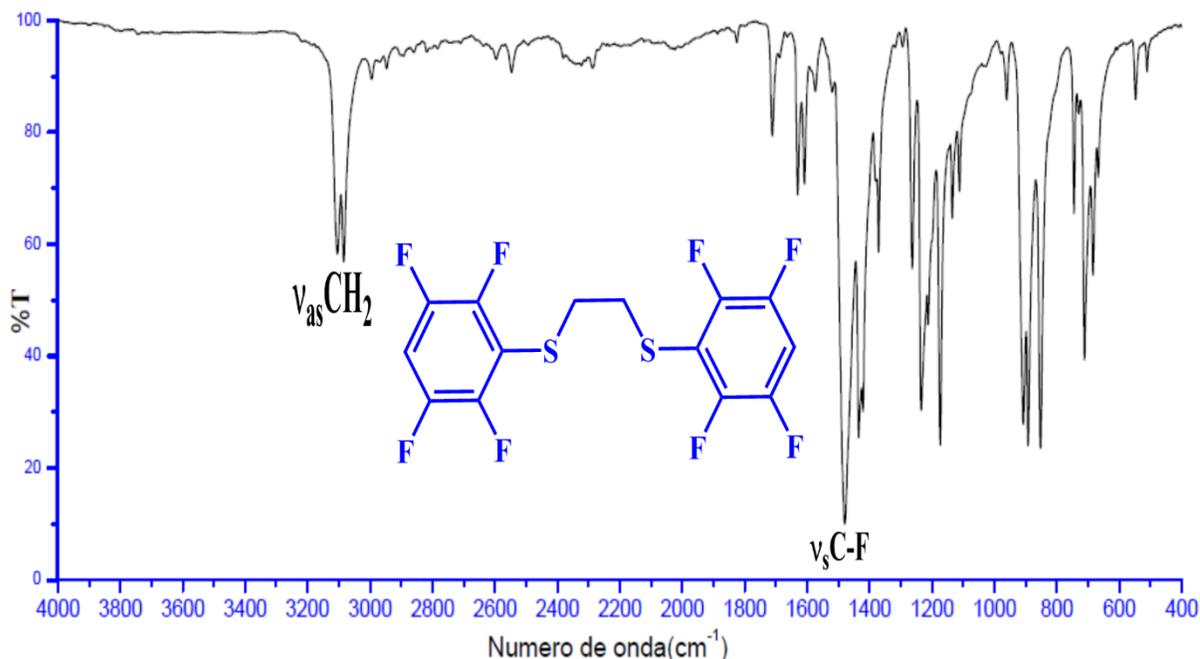


Figura 27 Espectro TF-IR para TET4.

Tabla 5. Principales bandas vibracionales para los ditióéteres TET1-4.

Comp.	Bandas principales TF-IR (cm <sup>-1</sup> , intensidad)						
<b>TET1</b>	$\delta_{\text{Car-H}}$ (730,i)	$\delta_{\text{C=C}}$ (688,i)	$\nu_{\text{sC-S-C}}$ (615,d)	$\nu_{\text{Car-S}}$ (1071,m)	$\delta_{\text{CH}_2}$ (1435,i)	$\nu_{\text{C=C}}$ (1476,i)	$\nu_{\text{Car-H}}$ (3094,m)
<b>TET2</b>	$\delta_{\text{Car-H}}$ (775,m)	$\omega_{\text{Car-F}}$ (496,m)	$\delta_{\text{C-F}}$ (506,m)	$\nu_{\text{Car-F}}$ (817,i)	$\nu_{\text{Car-S}}$ (1111,d)	$\delta_{\text{CH}_2}$ (1433,i)	$\nu_{\text{asC-F}}$ (1486,i)
<b>TET3</b>	$\delta_{\text{Car-F}}$ (547,d)	$\delta_{\text{C=C}}$ (683,m)	$\delta_{\text{Car-H}}$ (710,i)	$\nu_{\text{Car-F}}$ (891,i)	$\nu_{\text{asC-F}}$ (907,i)	$\nu_{\text{Car-S}}$ (1111,d)	$\delta_{\text{CH}_2}$ (1434,i)
<b>TET4</b>	$\omega_{\text{C-F}}$ (447,d)	$\delta_{\text{C=C}}$ (697,m)	$\delta_{\text{Car-H}}$ (710,i)	$\delta_{\text{C-F}_3}$ (1117,i)	$\omega_{\text{C-CF}_3}$ (1161,i)	$\nu_{\text{C-CF}_3}$ (1275,i)	$\nu_{\text{asC-CF}_3}$ (1275,i)
	$\delta_{\text{CH}_2}$ (1445,d)	$\nu_{\text{C=C}}$ (1598,m)	$\nu_{\text{Car-H}}$ (3098,d)				

Los cuatro ditióéteres fueron analizados por medio de espectrometría de masas por impacto electrónico, la técnica empleada dio como resultado un patrón de fragmentación similar para los cuatro compuestos, este patrón presentaba cuatro picos de pérdidas consistentes. Al analizar la posible identidad de los fragmentos se propone una fragmentación lógica que consigue explicar los picos presentes en los espectros de masas; en la figura 28 se propone una fragmentación que comienza la ionización en el azufre, y se muestra el espectro de masas de **TET2**.

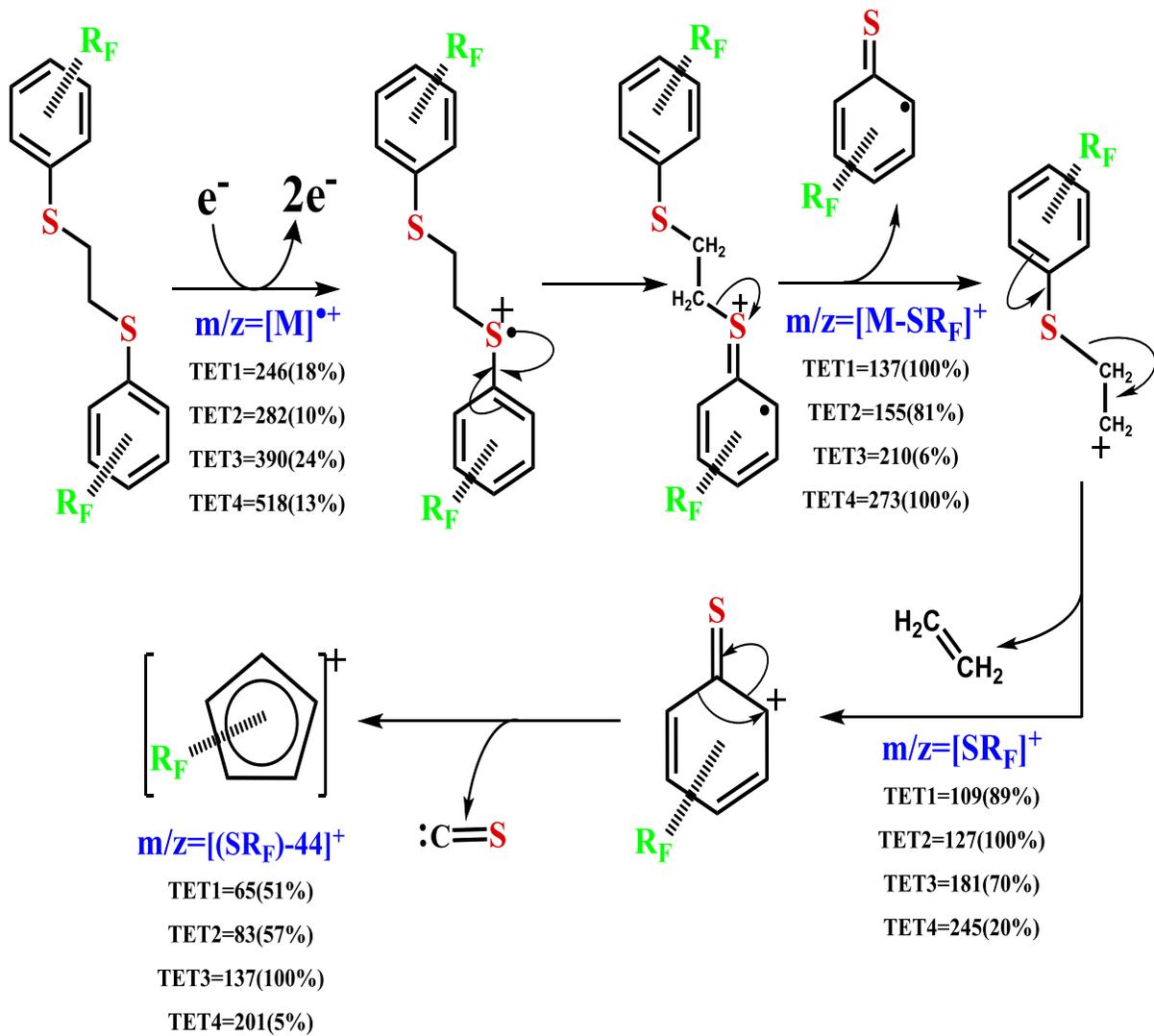
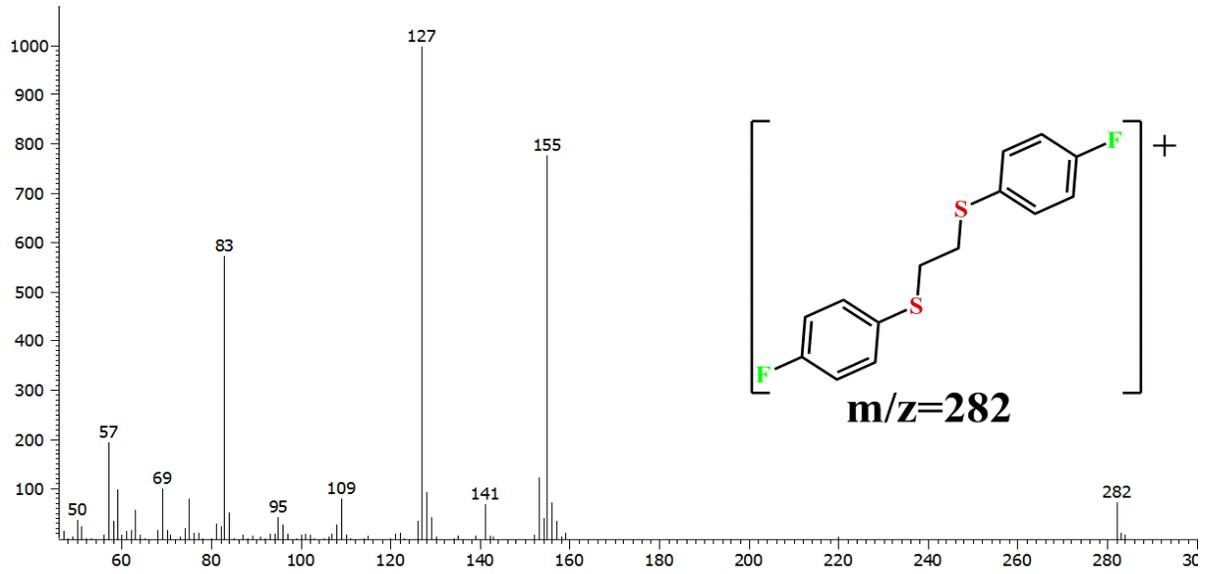


Figura 28. EM-IE para TET1, abajo se muestra una secuencia propuesta para la fragmentación de los 4 ditióteres obtenidos.

La caracterización de los ditionéters incluye el respectivo análisis de sus espectros de RMN  $^1\text{H}$ , al tratarse de moléculas con una simetría superior comparada con los ligantes híbridos, las señales que se esperaban consistían únicamente en un singulete para el puente etileno y las respectivas señales asociadas a los protones en los anillos aromáticos, a continuación, se muestran los espectros editados de los cuatro ditionéters, en cada espectro se muestra la asignación de las señales (figura 29).

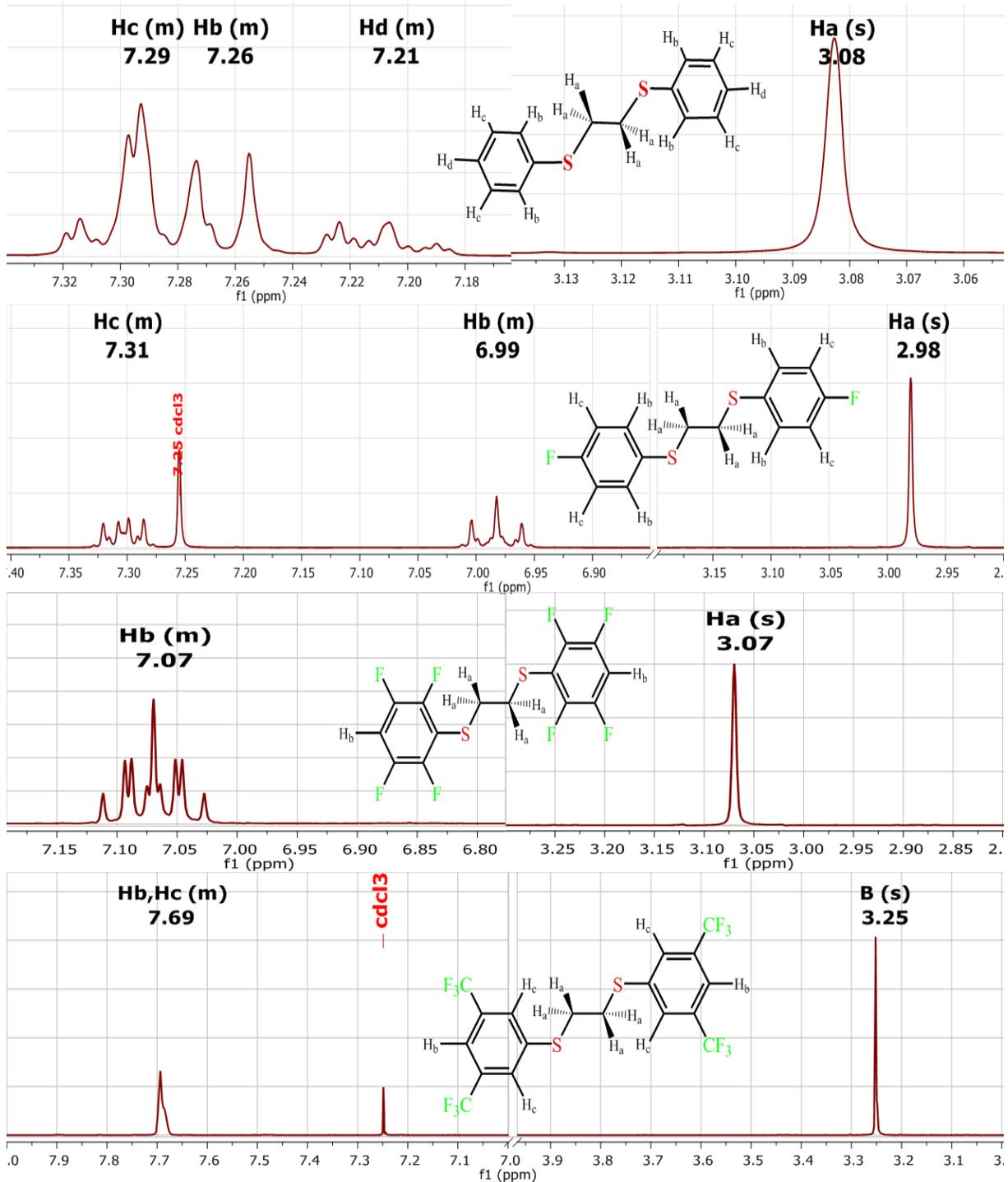
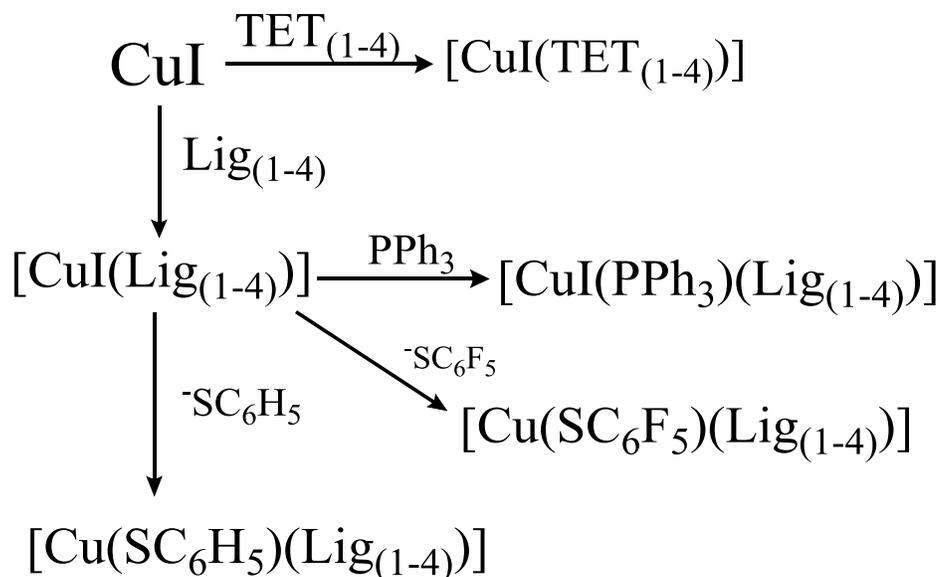
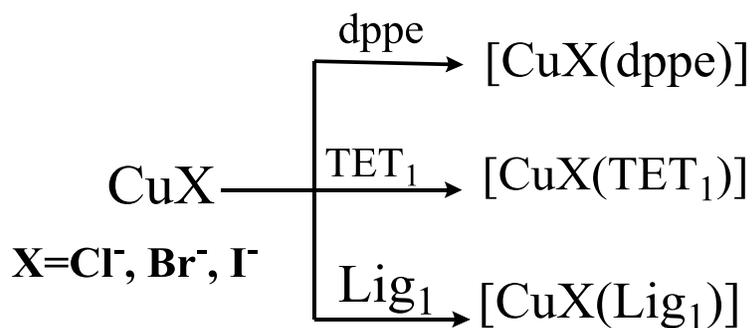
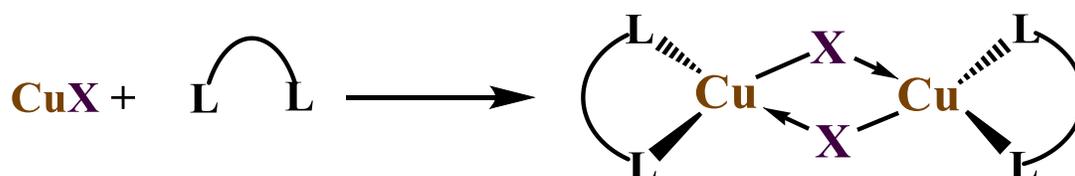


Figura 29.  $^1\text{H}$  RMN(CDCl<sub>3</sub>) para los cuatro ditionéters TET1-4.

### 3.2 Compuestos de Cu(I)

Los compuestos de cobre(I) en todos los casos, se sintetizaron en atmosfera inerte, mediante la reacción del respectivo halogenuro de Cu(I) con el ligante bidentado de interés en una proporción 1:1, la proporción fue definida con el objetivo de favorecer la formación de compuestos dinucleares puenteados por X. Los compuestos presentaron solubilidad en acetonitrilo y cloroformo. En el esquema 12 se presenta de manera general de todos los compuestos obtenidos.



Esquema 12. Reacción general de síntesis de los compuestos de Cu(I), en que L-L= dppe, TET1-4 o Lig1-4.

### 3.2.1 Estructura de los compuestos en disolución

Los resultados al emplear dppe como ligante no permitieron la elucidación estructural por medio del análisis de un monocristal, por lo que la identidad estructural de estos tres compuestos está basada en los valores obtenidos mediante RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Esto implica que la estructura propuesta solo es válida para el compuesto en disolución. Los resultados para el sistema  $[\text{Cu}(\text{dppe})]$  fueron: RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (162 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta = 9.71\text{ppm}(\text{s})$ ,  $-12.49\text{ppm}(\text{s})$ ; la señal en  $-12.49$  se asocia al compuesto dinuclear  $[\text{Cu}_2(\mu^2\text{I})_2(\text{dppe})_2]$  (figura 30), mientras que la señal en  $9.71$  tiende a asociarse a estructuras iónicas en equilibrio con el dímero<sup>70</sup>.

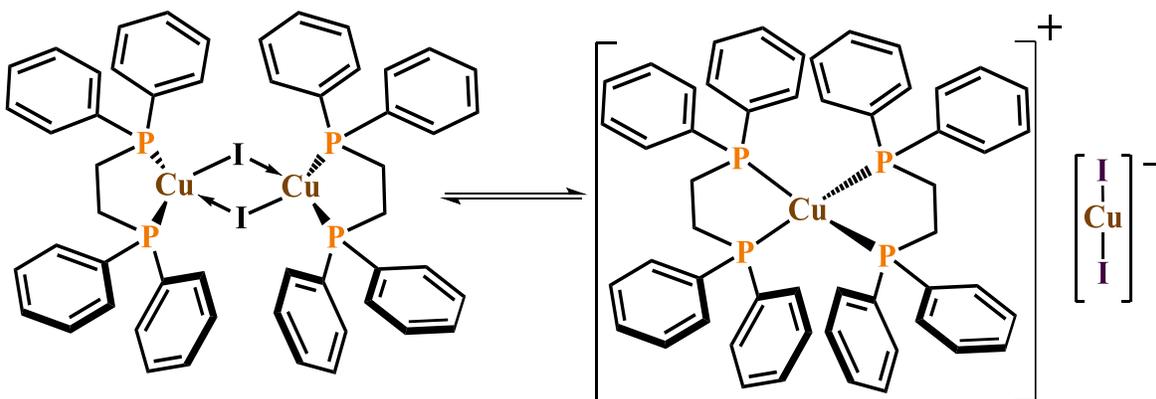


Figura 30. equilibrio en disolución propuesto para el compuesto  $[\text{Cu}(\text{dppe})]_2$ .

De manera análoga a  $[\text{Cu}(\text{dppe})]$  los resultados de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para  $[\text{CuCl}(\text{dppe})]$  y  $[\text{CuBr}(\text{dppe})]$  fueron;  $-11.13\text{ppm}$  para  $[\text{CuCl}(\text{dppe})]$  y para  $[\text{CuBr}(\text{dppe})]$   $9.55$  y  $-8.27\text{ppm}$ . Estos valores permitieron establecer que en disolución el compuesto  $[\text{CuCl}(\text{dppe})]$  permanece como un compuesto dinuclear y  $[\text{CuBr}(\text{dppe})]$  mantendrá en disolución un equilibrio similar al que presenta  $[\text{Cu}(\text{dppe})]$ .

#### compuestos $[\text{Cu}(\text{Lig1-4})]$ en disolución

La simetría de los ligantes ditioéter no hace posible la postulación de la estructura que adquieren sus compuestos con  $\text{CuI}$  en disolución, esto debido a la equivalencia existente en los protones pertenecientes al puente etilo, el comportamiento que presentan las señales es únicamente una mínima diferencia de desplazamiento químico con respecto al desplazamiento que presentan los ligantes ditioéter libres. Sin embargo, en el caso de los compuestos de cobre con los ligantes híbridos S-P, se presentaron cambios significativos en el comportamiento de las señales observables en RMN  $^1\text{H}$ . En la figura 31 se comparan las señales del puente etilo del ligante libre con las señales de este mismo una vez hecho reaccionar con  $\text{CuI}$ .

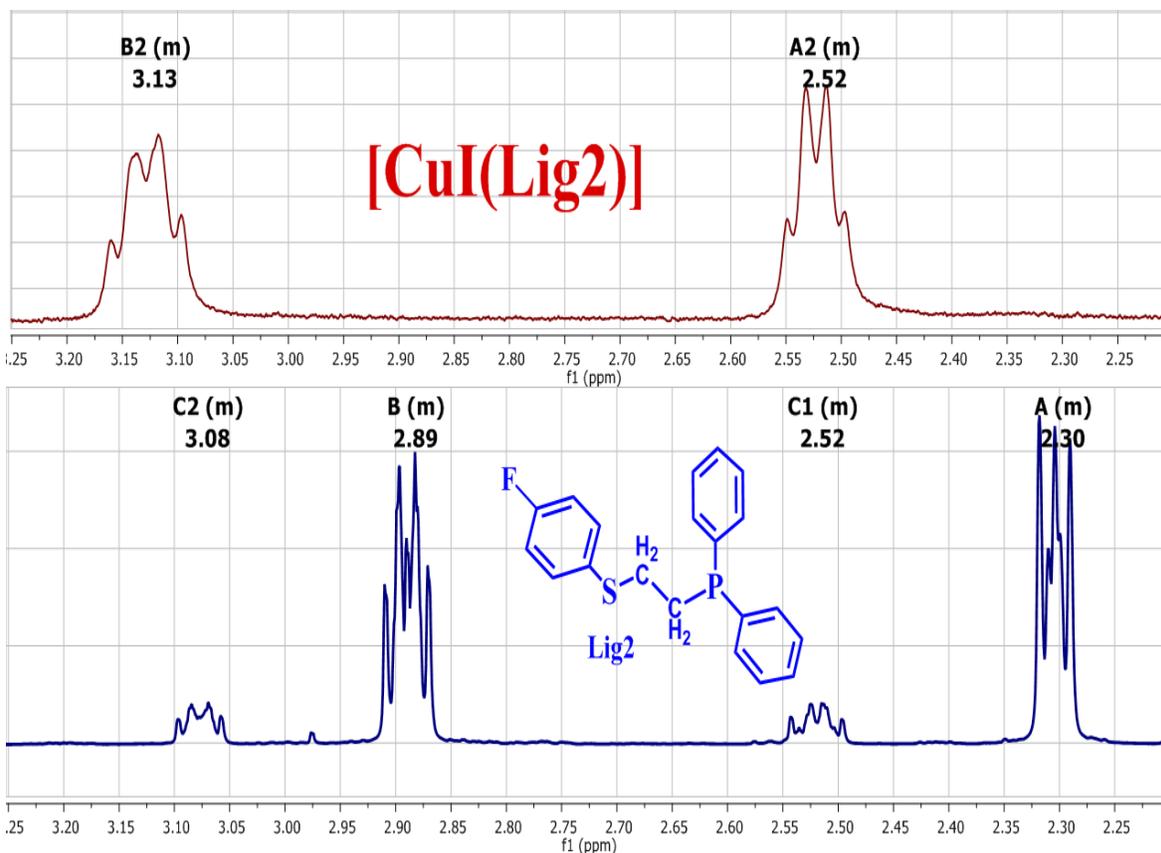
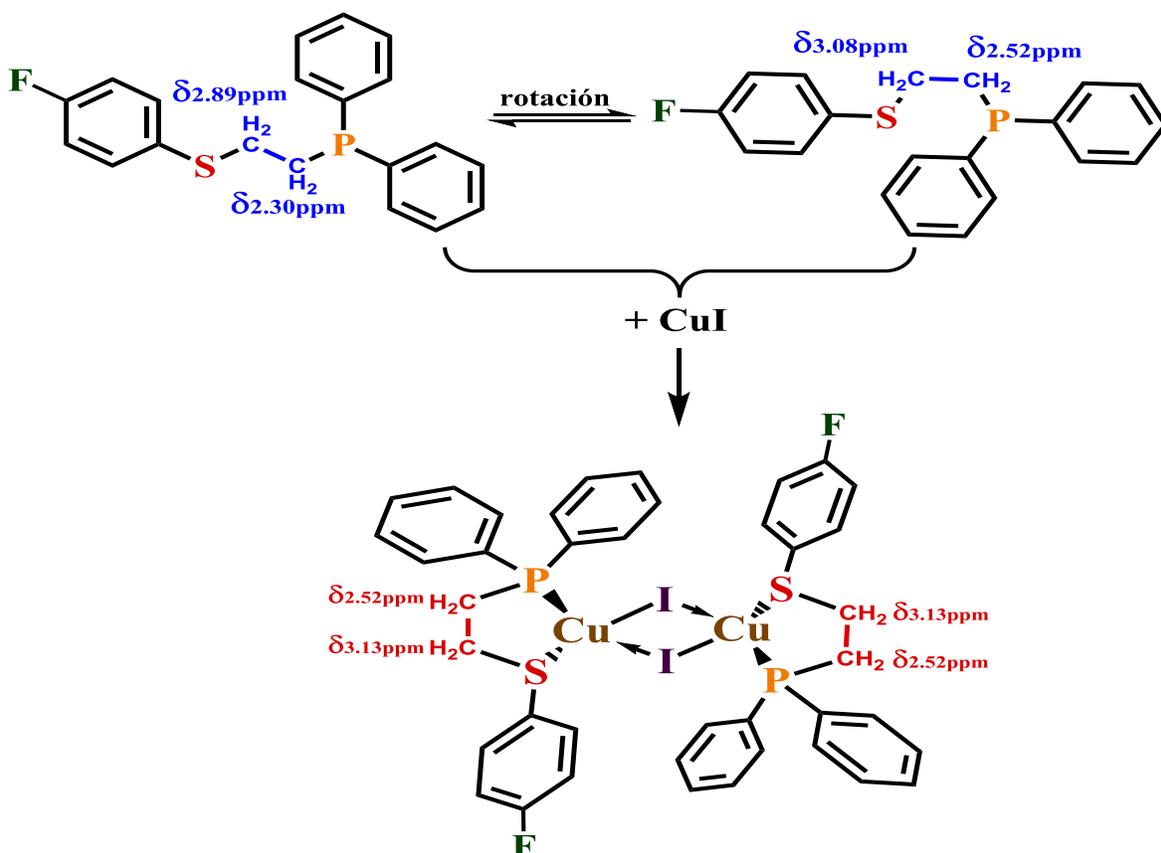


Figura 31 . RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ); comparación entre el espectro del ligante libre Lig2(azul) respecto al espectro del compuesto  $[\text{CuI}(\text{Lig2})]$ (rojo).

El desplazamiento químico es modificado una vez que se forma el compuesto de Cu(I). El espectro del ligante libre ya había sido discutido en la sección 3.1.2.3. de este trabajo. Se realizó una discusión apoyada de un método de cálculo que explica las señales conjuntas **C2** y **C1**. Se propuso que **C2** y **C1** son debidas a la presencia de un conformero, los dos conformeros de mínima energía resultan ser el conformero antiperiplanar( $176^\circ\theta$  P,S) y sinclinal( $56^\circ\theta$  P,S).

Una vez que el ligante se hace reaccionar con CuI las complejas señales debidas a los  $\text{CH}_2$  quedan reducidas a dos señales una para cada grupo  $\text{CH}_2$ .

Las señales aparecen en 3.13ppm para el metileno unido al grupo tioéter y 2.52ppm para el metileno unido al grupo fosfina; este último aparece en el mismo desplazamiento que el multiplete **C1** asociado a uno de los conformeros del ligante libre, mientras que, la señal en 3.13ppm difiere por 0.05 ppm del multiplete **C2** asociado a uno de los conformeros. El ligante híbrido es un ligante bidentado que potencialmente puede formar quelatos estables de 5 miembros, para ello es de esperarse que una vez que forme un quelato con un metal el ángulo de torción P-S debe ser cercano a una configuración sinclinal; por lo que puede asumirse que los multipletes **C1** y **C2** corresponden al conformero sinclinal, y que en disolución los compuestos obtenidos por la reacción del ligante con CuI, presentan al ligante en forma de quelato (esquema 13).



Esquema 13. Equilibrio conformacional del ligante libre y su reacción con  $\text{CuI}$

Este comportamiento respecto a las señales observadas en RMN  $^1\text{H}$  fue constante en los compuestos  $[\text{CuI}(\text{Lig1})]$ ,  $[\text{CuI}(\text{Lig2})]$ ,  $[\text{CuI}(\text{Lig3})]$  y  $[\text{CuI}(\text{Lig4})]$  al ser comparado con los espectros de RMN  $^1\text{H}$  de los correspondientes ligantes libres. Con lo anterior es posible aseverar que, en disolución, los compuestos  $[\text{CuI}(\text{Lig1-4})]$  se encuentran estructurados como agregados dinucleares  $[\text{Cu}_2(\mu^2\text{-I})_2(\text{Lig1-4})_2]$ .

Un dato adicional es que, los sistemas  $[\text{CuI}(\text{Lig1-4})]$ , no presentaron luminiscencia al estar en disolución.

### 3.2.2 Compuestos $[\text{CuX}(\text{TET1})]$

El uso del ligante  $((\text{C}_6\text{H}_5)\text{SCH}_2)_2$  **TET1** dio como resultado la obtención de las estructuras por medio de rayos X en monocristal para  $[\text{CuBr}(\text{TET1})]$  y  $[\text{CuI}(\text{TET1})]$ ; en el caso de  $[\text{CuCl}(\text{TET1})]$  su rápida descomposición en disolución dificultó la obtención de cristales adecuados para el estudio.

Los cristales de  $[\text{CuBr}(\text{TET1})]$  fueron obtenidos mediante la refrigeración de una disolución del compuesto en acetonitrilo. El arreglo que presenta es una red polimérica 2D en la que los agregados centrales corresponden al arreglo  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Br})_2]$ , la vista del agregado central se presenta en la figura 32. Los ángulos establecidos entre los ligantes y el cobre permiten considerar que el cobre se encuentra en un entorno tetraédrico, lo cual es común en los compuestos de  $\text{Cu(I)}$ . En este arreglo dinuclear puede observarse que está presente la interacción  $\text{Cu-Cu}$  ( $2.83\text{\AA}$ ), esta interacción es menor a la suma del radio de Vander Waals ( $2.88$  para  $\text{Cu}$ ).

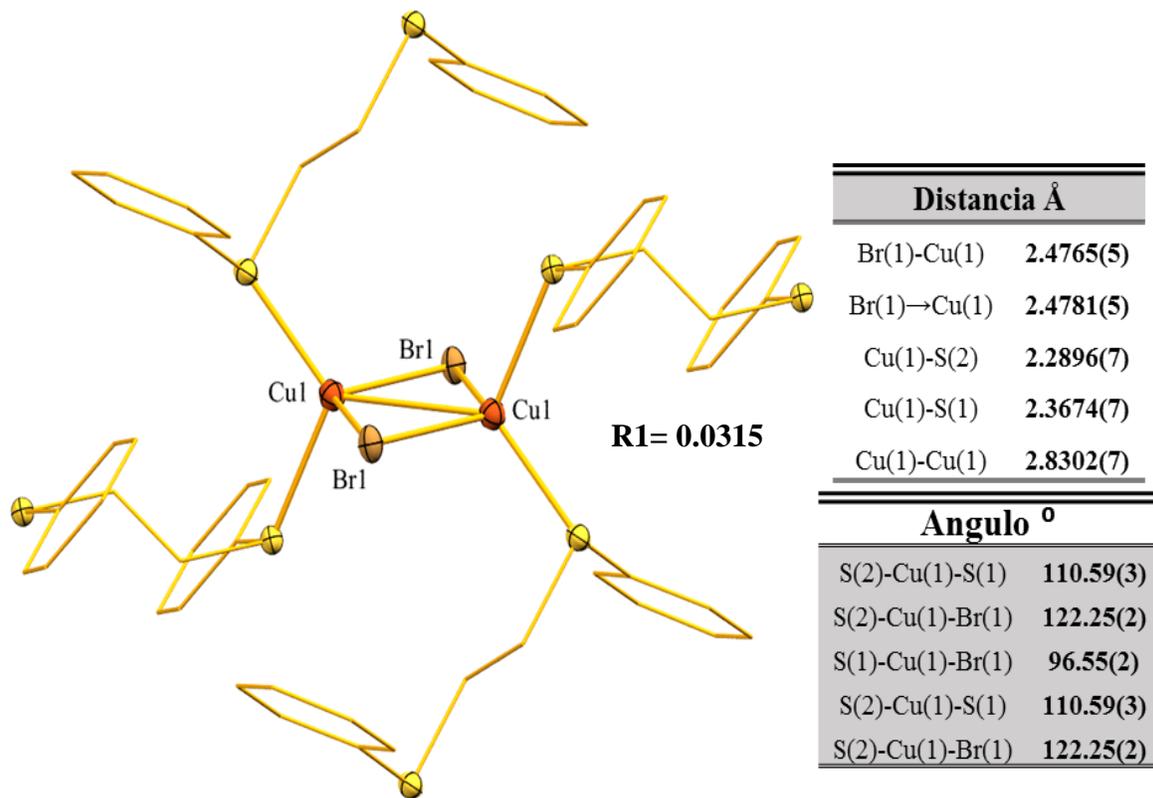


Figura 32. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad para  $[\text{CuBr}(\text{TET1})]$ , esta es una vista del agregado central, se muestran tablas con distancias y ángulos representativos.

En la figura 33 se ofrece una vista frontal del agregado  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$ , en la que se observa que los cuatro átomos de azufre coordinados a cobre se encuentran en el mismo plano, este plano permite observar el centro de inversión que establecen los ligantes ditioéter, en el ligante. El ángulo diedro entre los azufres que unen diferentes agregados  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$  es de  $180^\circ$  lo que implica que el ligante se encuentra en conformación antiperiplanar, la cual es la más favorecida energéticamente a pesar de tener la posibilidad de establecer anillos quelatos con el cobre.

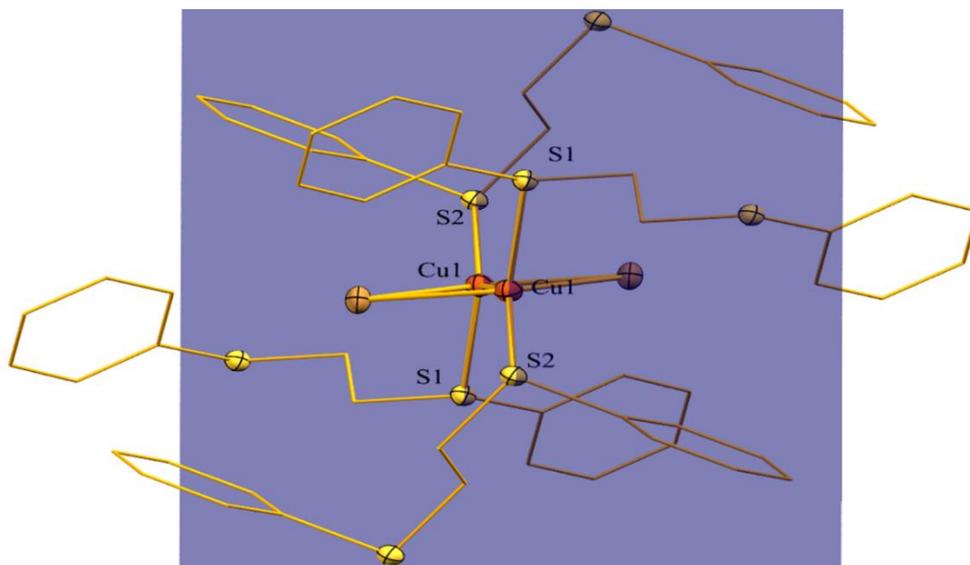


Figura 33. Vista frontal del agregado  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$

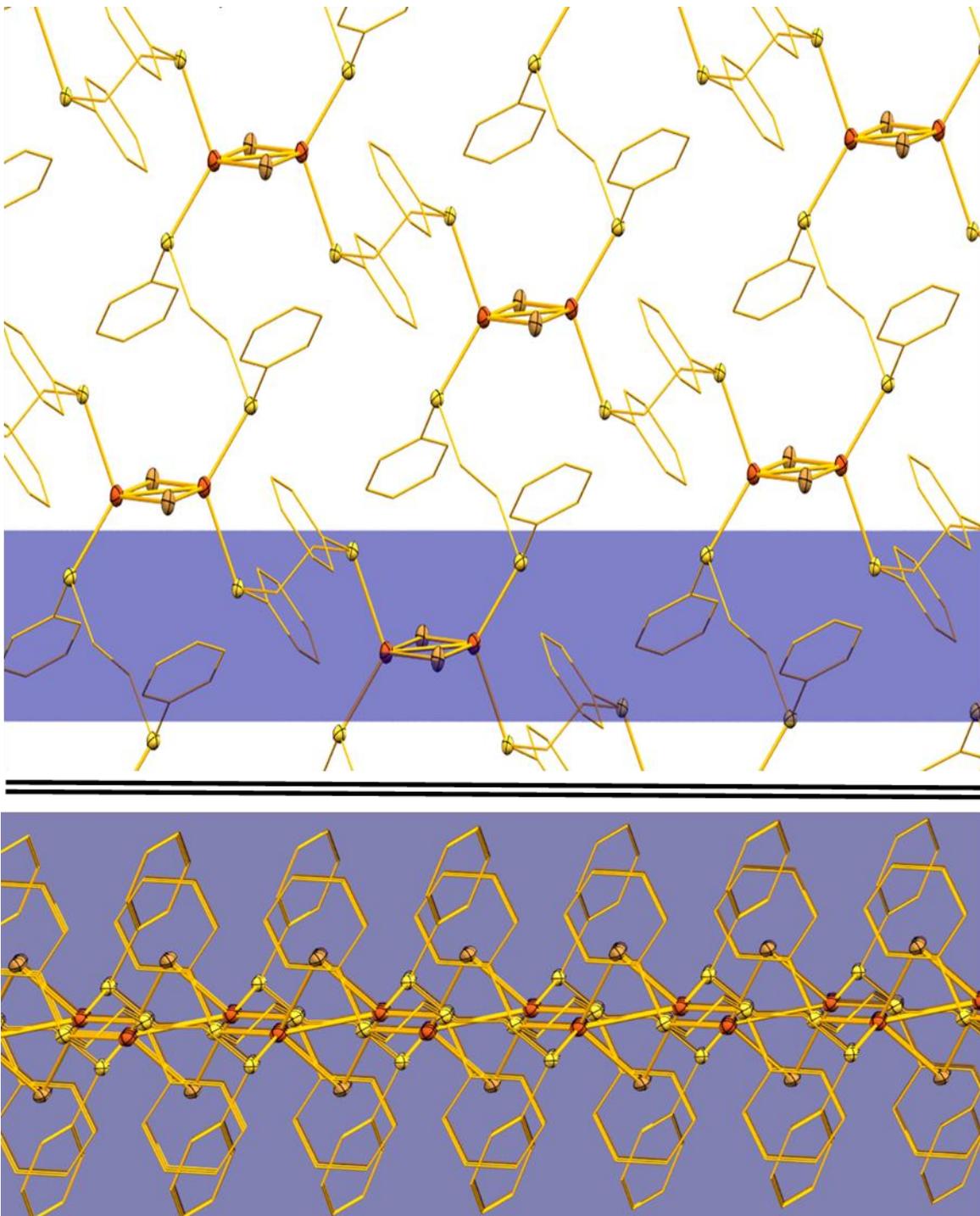


Figura 34. Vista lateral(arriba) y superior(abajo) de la red polimérica establecida por  $[CuBr(TET1)]$ , el plano morado se calculó para mostrar la planaridad del agregado central.

La figura 34 muestra la red polimérica establecida por el compuesto, la dimensionalidad de la red puede ser explicada por las cadenas alifáticas del ligante tioéter que se consideran de corto alcance, sin embargo, fue posible encontrar en esta red apilamientos H- $\pi$  tipo T (figura 35), estos apilamientos mantienen por igual una distancia H- $\pi$  de 2.85Å y un ángulo entre el plano del anillo y el hidrógeno de 89.78°, por lo que pueden ser considerados como interacciones débiles.

Estas interacciones tienen lugar entre el proton que se encuentra en posición *meta* respecto al azufre en el ligante tiolato, atribuyendole a esta interacción el carácter de una interacción débil electrostática.

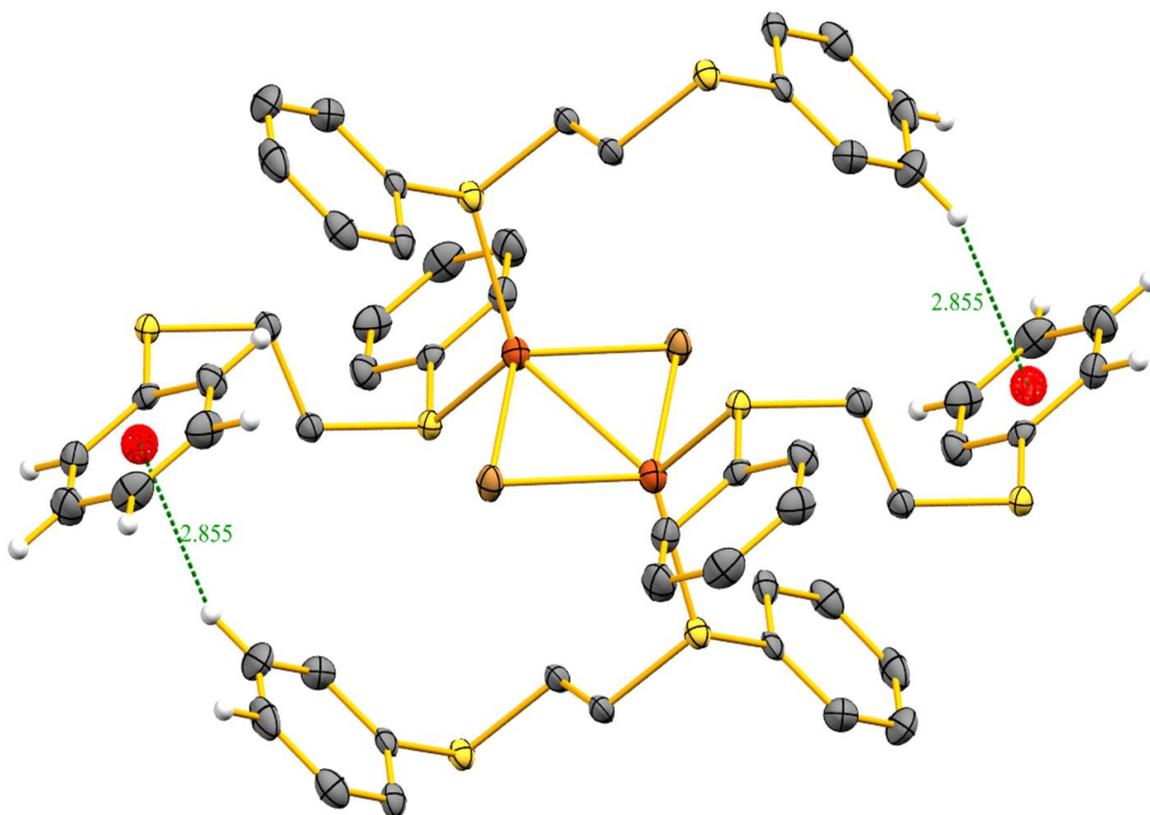


Figura 35. Interacciones H- $\pi$  presentes en el compuesto [CuBr(TET1)].

El compuesto [CuI(TET1)] presentó alta estabilidad a la descomposición al encontrarse en disolución al aire, esta característica permitió realizar un experimento respecto a la polaridad del disolvente; el compuesto pudo ser cristalizado por evaporación lenta refrigerada en disoluciones de acetonitrilo y cloroformo respectivamente. En acetonitrilo [CuI(TET1)] presenta un arreglo polimérico análogo al obtenido con [CuBr(TET1)], este se trata de igual modo de una red polimérica 2D. Esta red crece bidireccionalmente a partir de [Cu<sub>2</sub>( $\mu$ -I)<sub>2</sub>], en la figura 36 se presenta una vista de [Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub>(TET1)<sub>4</sub>]. El cual presenta semejanza estructural con el compuesto homólogo [CuBr(TET1)]; en este es observable el entrono tetraédrico que presenta el cobre, además de presentar una interacción Cu-Cu de 2.79Å, que es menor a la distancia Cu-Cu encontrada en [CuBr(TET1)]; esto podría tomarse como un indicativo de que el uso de I<sup>-</sup> como ligante induce interacciones Cu-Cu más fuertes que las que puede inducir Br<sup>-</sup>.

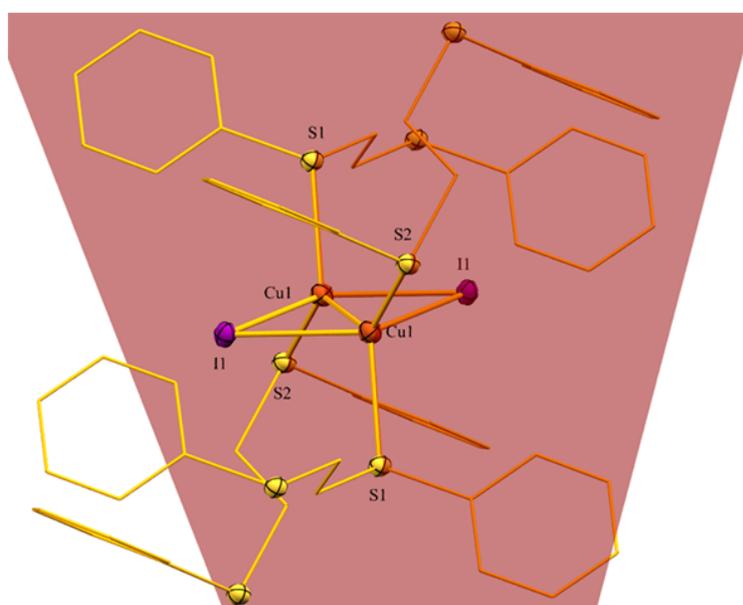
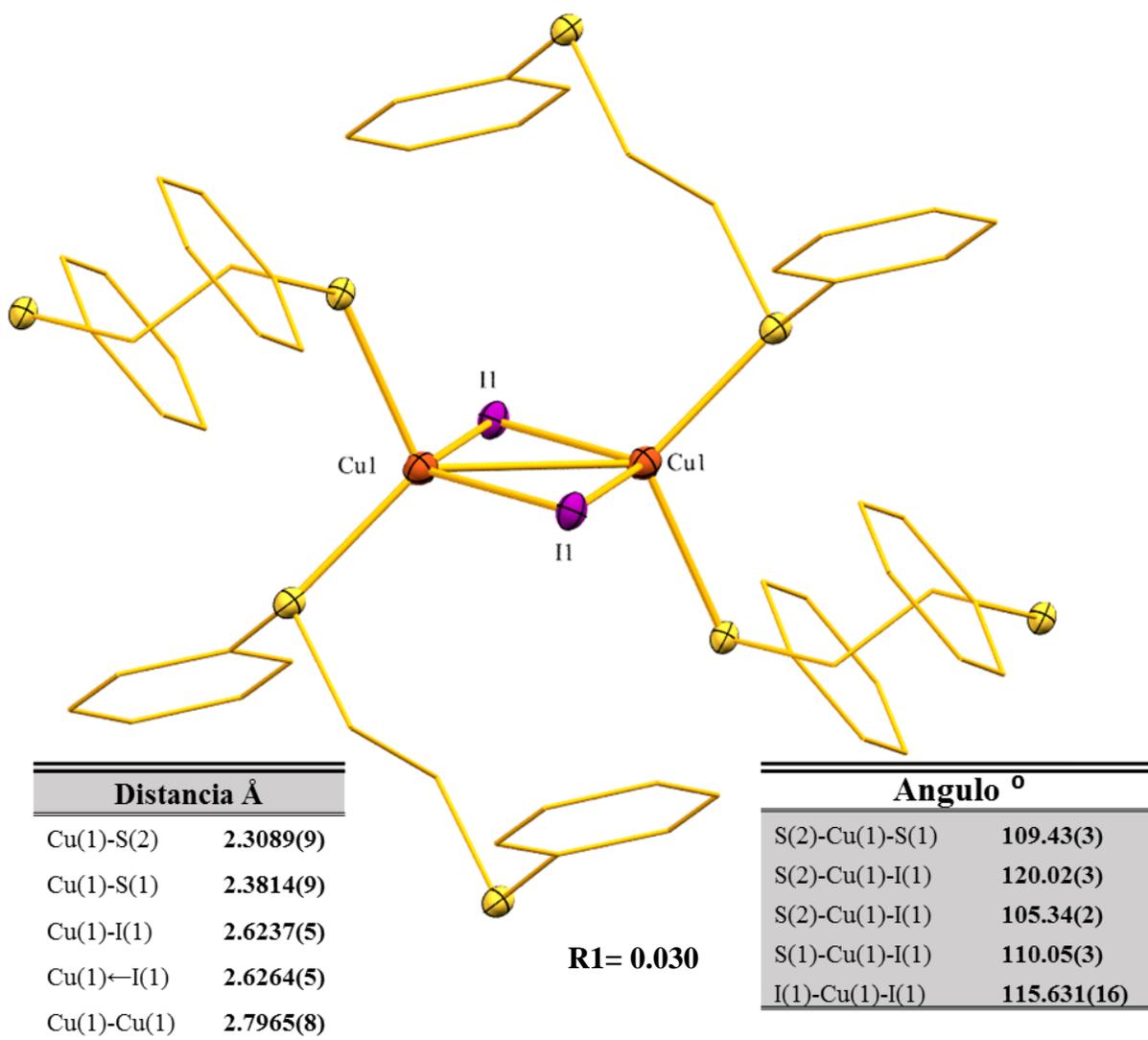


Figura 36. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad para el compuesto [CuI(TET1)], se muestra una vista general y una vista frontal con un plano, los átomos de carbono se omiten para mayor claridad.

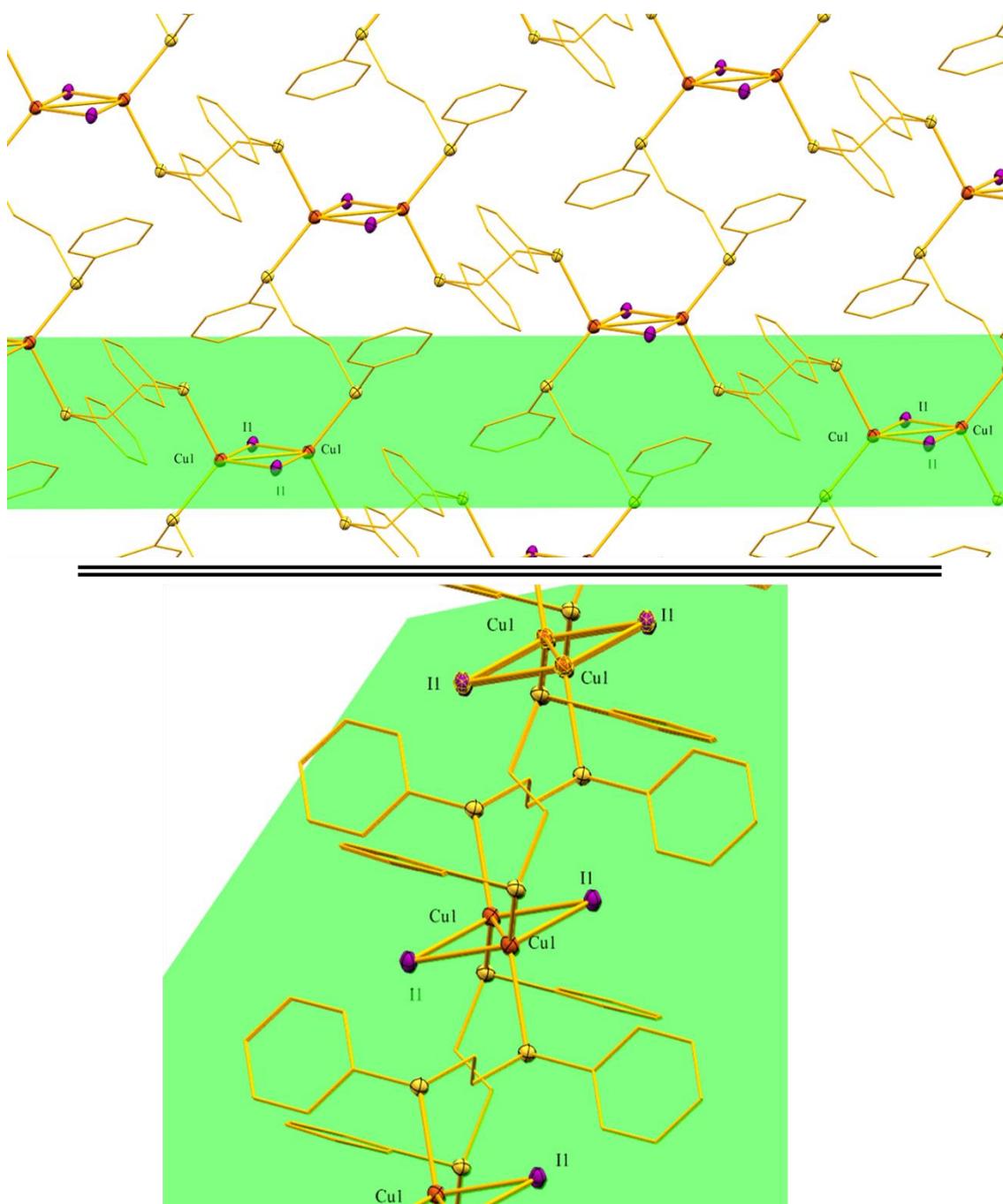


Figura 37. Vista general de la red establecida por  $[CuI(TET1)]$  (arriba), vista superior que evidencia la conformación 2D del polímero (abajo).

La figura 37 muestra una vista general de la red polimérica, análogamente a  $[CuBr(TET1)]$ , el compuesto  $[CuI(TET1)]$  crece conformando un polímero 2D, el acomodo de corta dimensionalidad de este polímero puede ser atribuido a las múltiples interacciones intermoleculares que se encuentran entre los anillos aromáticos contenidos en el ligante ditioéter; estas interacciones son del tipo H- $\pi$  con una distancia 2.765Å y un Ángulo entre los planos de los anillos de 74.4°, las interacciones H- $\pi$  se muestran a detalle en la figura 38.

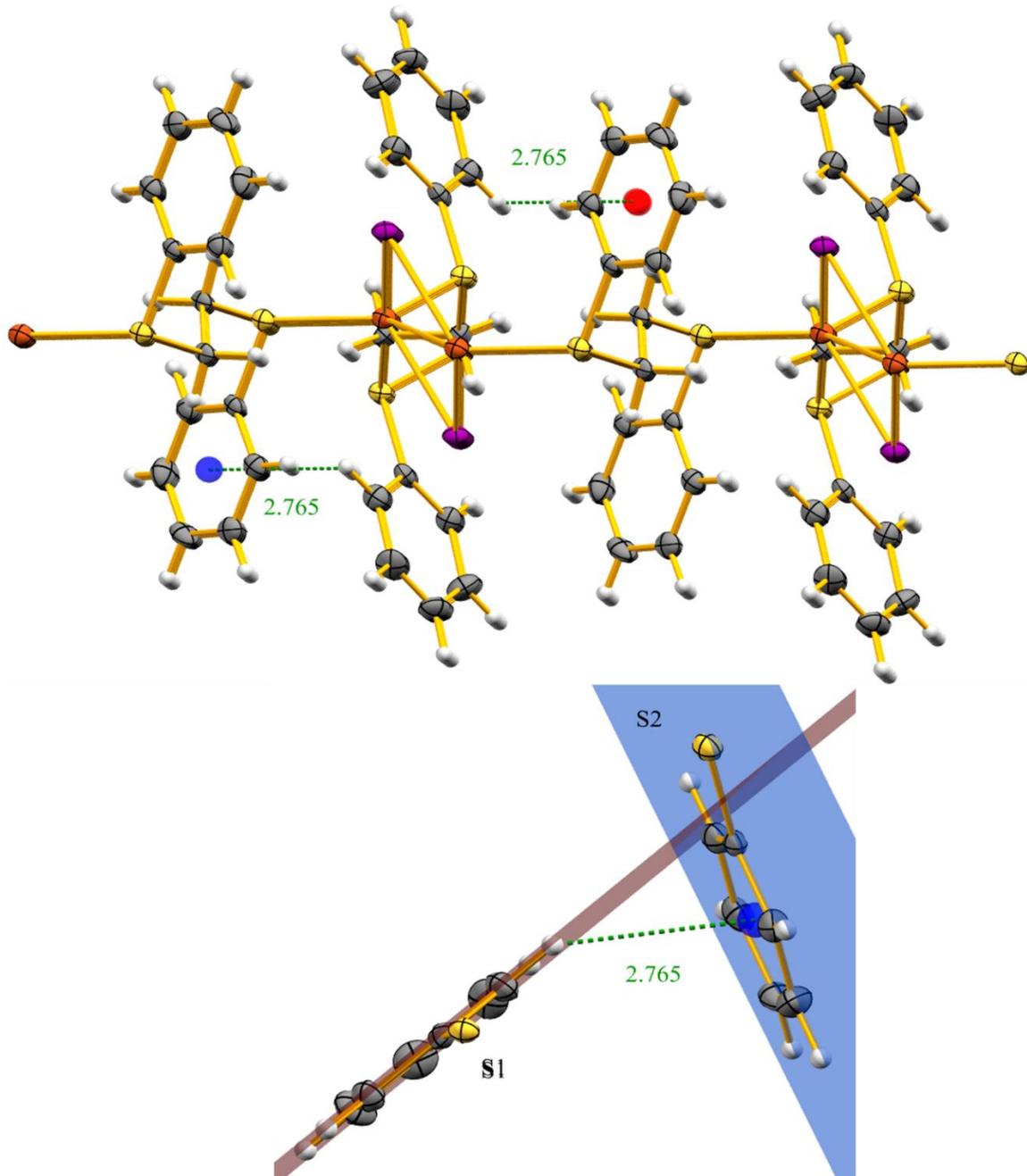
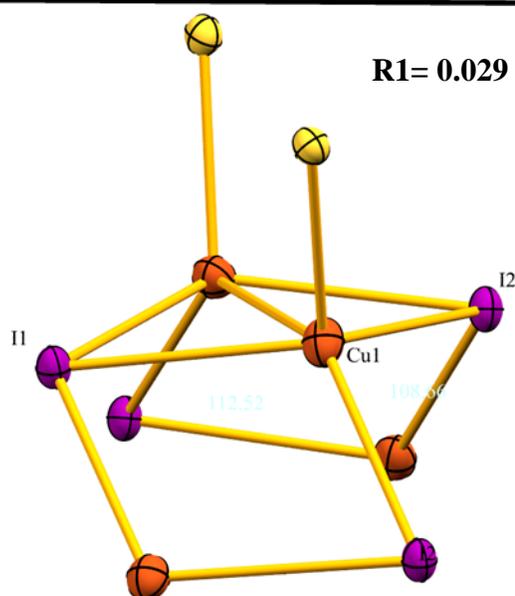
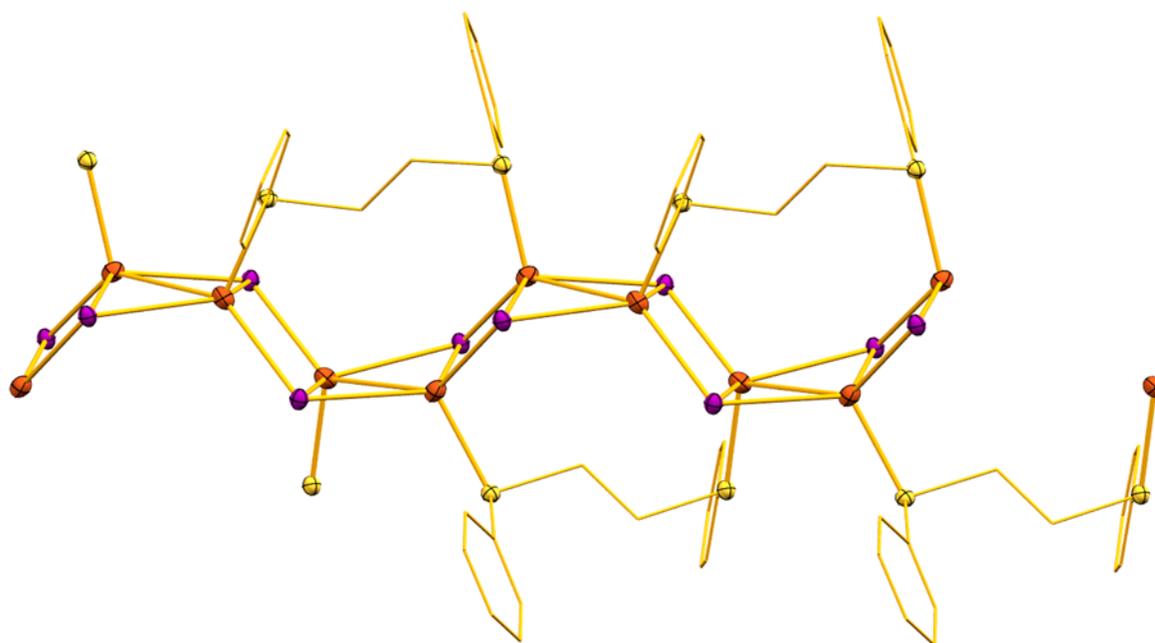


Figura 38. Interacciones H- $\pi$  presentes en el arreglo cristalino del compuesto  $[\text{CuI}(\text{TET1})]$ , se muestra la vista general de estas interacciones en la red y a detalle.

El mismo compuesto  $[\text{CuI}(\text{TET1})]$  presentó una estructura cristalina completamente diferente al ser cristalizado en cloroformo. Mientras que cristalizado en acetonitrilo se organiza formando la red 2D, al hacerlo en cloroformo da origen a otro tipo de estructura polimérica. Esta estructura es un polímero 1D en el que el centro de este polímero consiste en el motivo conocido como escalera (*step-stair*) en el que, como se muestra en la figura 39, las unidades  $\text{Cu}_2\text{I}_2$  crecen debido a puentes  $\mu^3\text{-I}$ . A diferencia del arreglo polimérico cristalizado en acetonitrilo cuya fórmula mínima corresponde a  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-I})_2(\text{TET1})_2]$ ; el arreglo cristalino formado en cloroformo posee una fórmula mínima  $[\text{Cu}_4(\mu^3\text{-I})_4(\text{TET1})_2]$ .



Distancia Å	
Cu(1)-Cu(2)	2.8669(7)
Cu(2)-S(2)	2.3232(10)
Cu(2)-I(1)#3	2.6503(5)
Cu(2)-I(1)	2.6522(5)
Cu(2)-I(2)	2.6653(5)

Angulo °	
I(1)#3-Cu(2)-I(1)	103.973(17)
I(1)#3-Cu(2)-I(2)	114.174(18)
I(1)-Cu(2)-I(2)	112.467(17)
S(2)-Cu(2)-I(2)	99.07(3)
S(2)-Cu(2)-I(1)	107.39(3)

Figura 39. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto  $[CuI(TET1)]$  cristalizado en cloroformo, abajo se muestra la estructura del agregado central de este polímero 1D.

Este sistema establece múltiples interacciones del tipo apilamiento  $\pi$ - $\pi$  entre los anillos bencénicos de diferentes cadenas, en la figura 40 se muestra la vista frontal de la celda unitaria en la que aparecen 4 cadenas poliméricas las cuales se encuentran empaquetadas debido a los apilamientos  $\pi$ - $\pi$ , estos apilamientos presentan una distancia entre centroide y centroide de 4.177Å y 4.471Å; ambos apilamientos presentan un ángulo entre los planos que contienen a los anillos de 120.77°. Debido a las distancias y ángulos estos apilamientos deben ser como interacciones débiles de corto alcance<sup>71</sup>

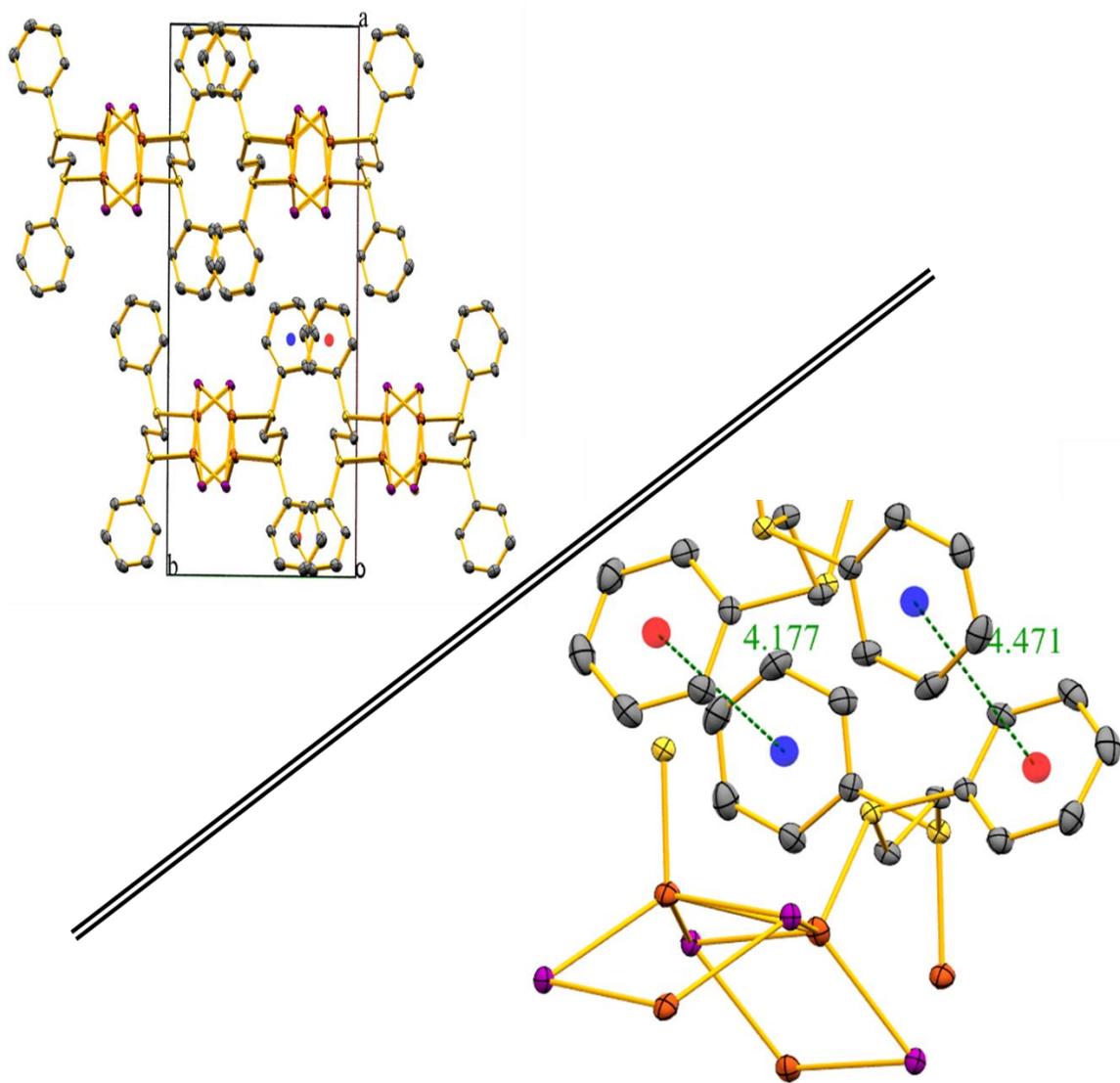


Figura 40 . Apilamientos  $\pi$ - $\pi$  presentes en el polímero [CuI(TET1)].

### 3.2.3 Compuesto [CuI(TET2)]

De entre los cuatro compuestos [CuI(TET1-4)] solo se obtuvieron cristales adecuados para ser analizados por difracción de rayos X de [CuI(TET1)] y [CuI(TET2)]; ya se ha discutido la manera en la que el sistema empleando TET1 puede cristalizar en función de la polaridad del disolvente. En el caso de [CuI(TET2)] el arreglo cristalino encontrado es completamente diferente a los anteriormente discutidos. Este sistema fue cristalizado en acetonitrilo y adquiere una estructura polimérica en 3D, en el que el motivo central es el cumulo [Cu<sub>4</sub>( $\mu^3$ -I)<sub>4</sub>]; este cumulo posee el acomodo espacial conocido como cubano, en el que los átomos de cobre se encuentran en los vértices de un tetraedro inscrito dentro del cubano.

Este cumulo se ilustra en la figura 41, en la que además es evidente el tetraedro formado mediante las interacciones Cu-Cu. Los centros de cobre en este arreglo presentan un entorno semitetraédrico en el que la esfera de coordinación comprende Cu:3I:S. Este tetrámero tiene dos conformaciones diferentes de los ligantes ditioéteres; el ditioéter que posee los azufres S1 y S2 presenta un ángulo de torsión entre S1-S2 a  $178.84^\circ$  y el ditioéter que contiene los azufres S3 y S4 en el que, el ángulo de torsión entre el azufre S3 y S4 es  $46.11^\circ$ . Las diferencias conformacionales en los ligantes son las que permiten a estos tetrámeros conectarse para dar origen a un arreglo polimérico.

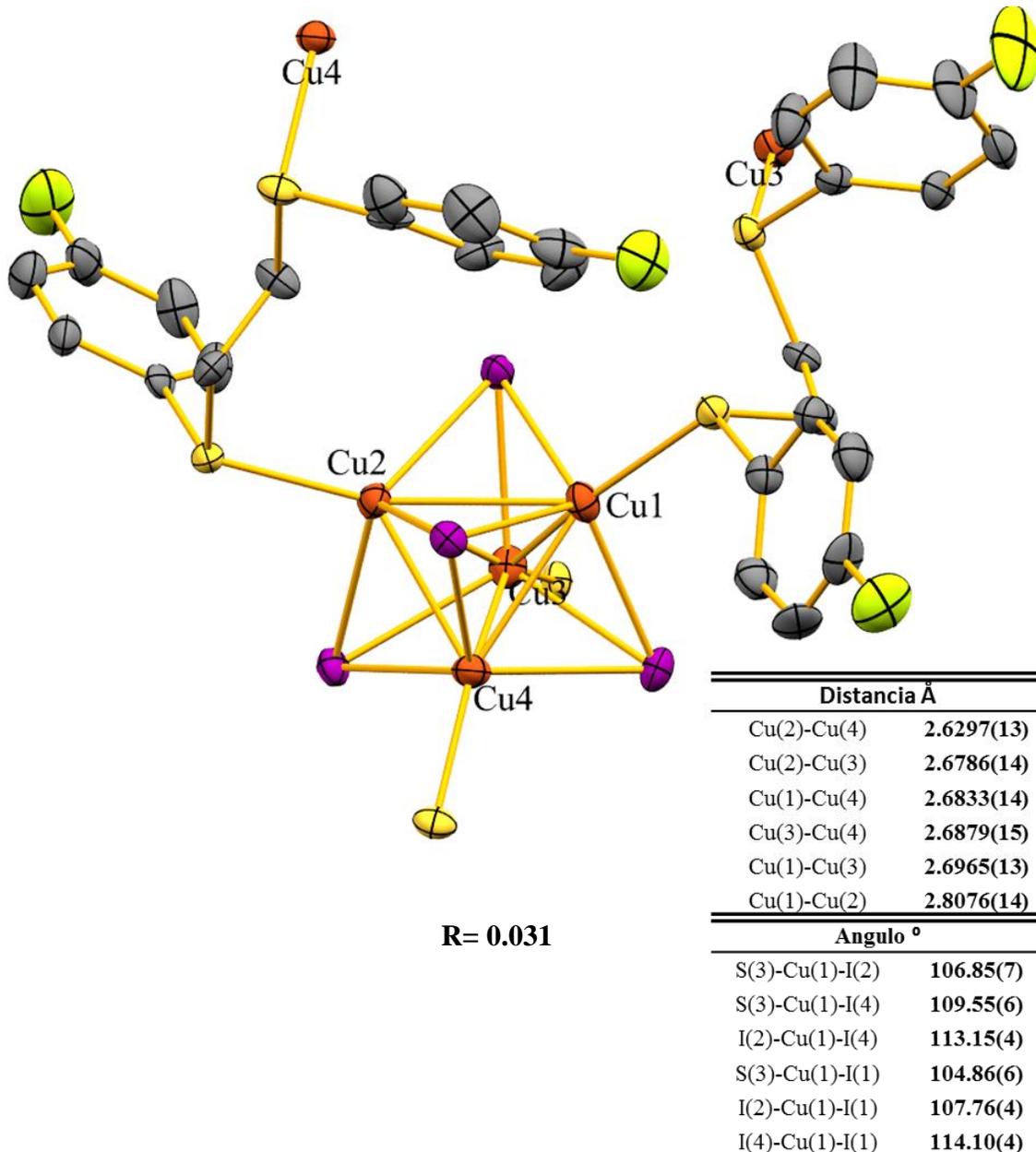


Figura 41. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad para el compuesto  $[CuI(TET2)]$ , se muestra el agregado central del polímero que corresponde al cumulo  $[Cu_4I_4]$ .

El ditioéter que encuentra en conformación sinclinal es el que conecta dos de estos cúmulos tetranucleares  $[Cu_4I_4]$  creando un giro que contiene dos de estas unidades; mientras que el ligante que se encuentra en conformación antiperiplanar es el que une estos giros brindándoles proyección y volumen. Una vista del giro y del polímero se muestra en la figura 42, en la que además de las diferentes vistas se indican las interacciones intramoleculares H-S encontradas a  $2.87\text{\AA}$ .

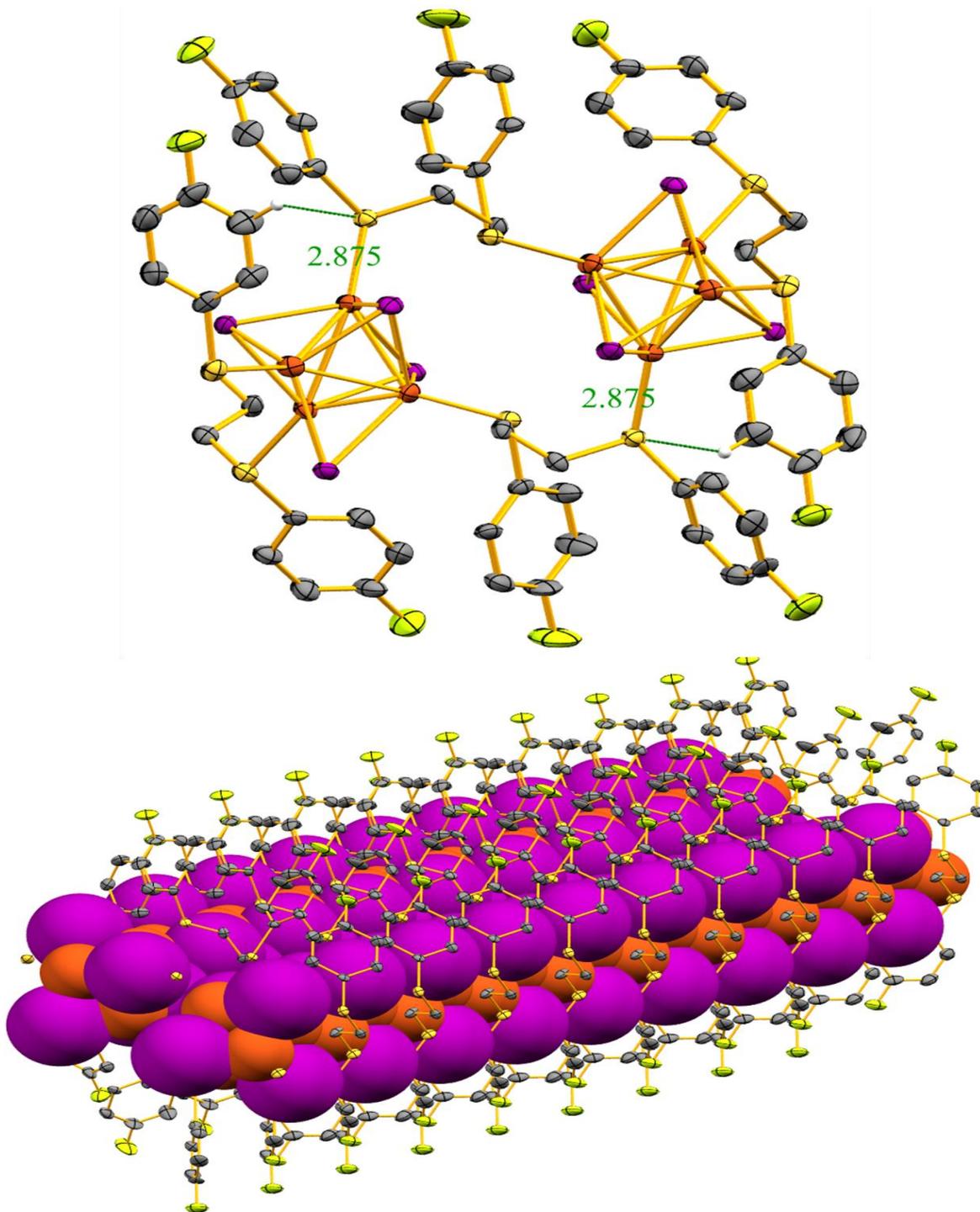


Figura 42. Vista frontal del polímero formado por  $[CuI(TET2)]$ , debajo una vista que muestra el acomodo tubular proyectado por el polímero; los cúmulos  $Cu_4I_4$  fueron esquematizados como esferas.

### 3.2.4 Compuestos [CuI(Lig1-4)]

La cristalización de los sistemas [CuI(Lig1-4)] únicamente brindó cristales con la calidad adecuada para el análisis por difracción de monocristal del compuesto [CuI(Lig2)]; en el que Lig2= (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-4). [CuI(Lig2)] de manera similar a la estructura obtenida al emplear el ligante simétrico TET2, presenta una estructura polimérica 3D la cual contiene al cumulo [Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub>] como agregado; este agregado se presenta en la figura 43. Puede observarse que los átomos de cobre en el agregado se encuentran en un entorno semitetraédrico, en este cumulo hay un número menor de interacciones Cu-Cu respecto a las encontradas en el compuesto [CuI(TET2)]. La disminución del número de interacciones en el cumulo es un efecto directo del empleo del ligante híbrido, ya que precisamente son los átomos de cobre coordinados al fósforo los que menor número de interacciones Cu-Cu presentan; se atribuye esta observación a un efecto de retrodonación del cobre a la fosfina, en el que el cobre cede densidad electrónica al ligante debilitando su capacidad de formar el mismo número de interacciones Cu-Cu que los átomos de cobre coordinados al grupo tioéter de este ligante híbrido.

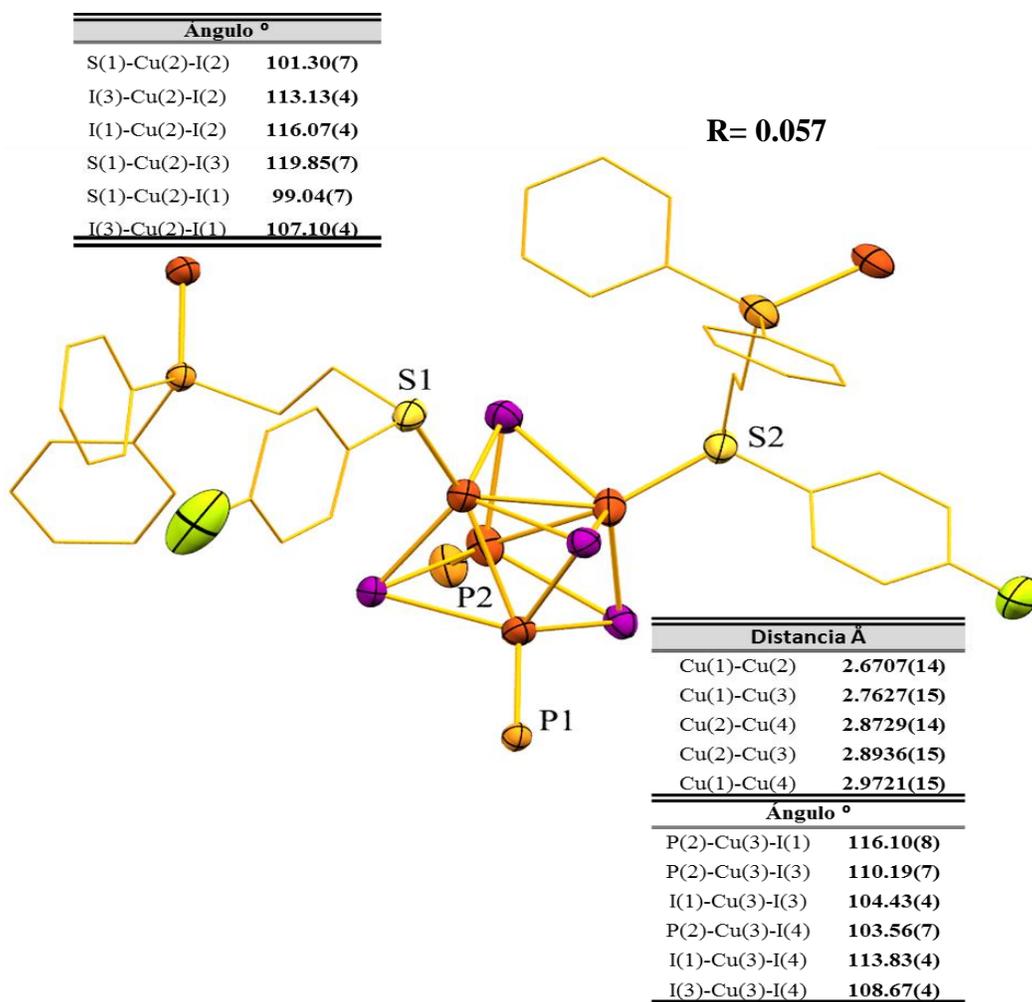


Figura 43. Vista del cumulo formado por [CuI(Lig2)], se presentan tablas con distancias y ángulos relevantes. Los átomos de C y H son omitidos para mayor claridad de la estructura.

[Cu(Lig2)] presenta un arreglo polimérico estructurado mediante el ligante y los tetrámeros  $\text{Cu}_4\text{L}_4$ , este polímero presenta una estructura similar a una espiral en la que cada vuelta de esta espiral corresponde a una proporción  $4(\text{Cu}_4\text{L}_4):8\text{Lig2}$ . En la figura 44 puede observarse de manera general el polímero formado por este compuesto, en el que los tetrámeros  $\text{Cu}_4\text{L}_4$  se unen alternadamente de la siguiente manera; mediante P2 y S2 alternadamente se crea un giro que a su vez mediante P1 y S1 adquiere volumen y al igual que el polímero que fue encontrado empleando TET2 el polímero obtenido haciendo uso del ligante Lig2 adquiere una estructura tubular. Este polímero y el obtenido con TET2 comparten semejanzas estructurales con otros MOF's basados en  $\text{CuX}^{72}$ .

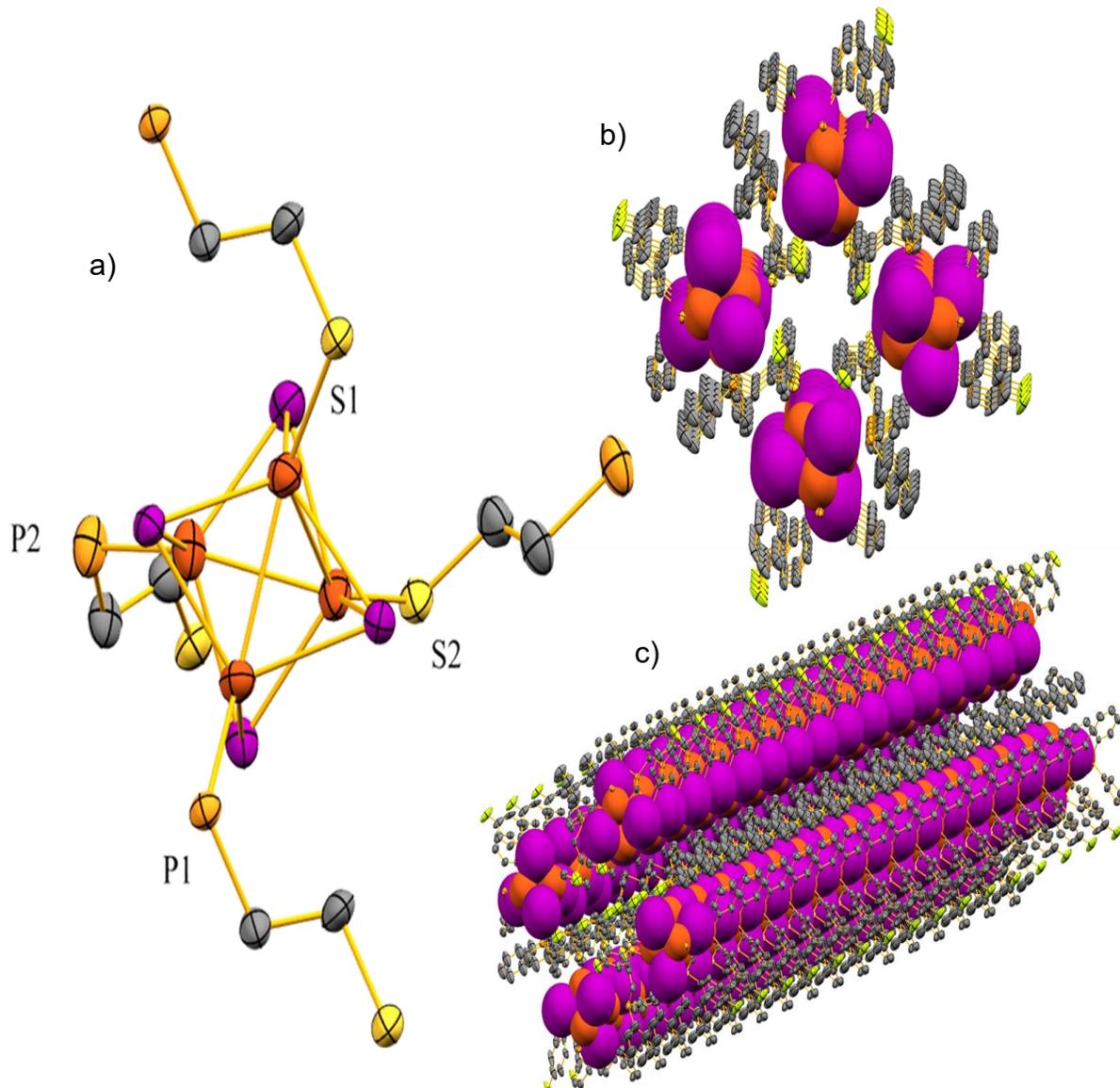


Figura 44. Diferentes vistas del polímero [Cu(Lig2)], a) disposición de los ligantes para establecer el arreglo polimérico; b) vista frontal del polímero; c) vista general que exhibe la conformación tubular de este polímero.

### 3.3 Luminiscencia

Los compuestos fueron analizados en series; las primeras series corresponden a los compuestos tipo  $[\text{CuX}(\text{dppe})]$  y  $[\text{CuX}(\text{TET1})]$  con  $\text{X}=\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ . Los compuestos con **dppe** exhibieron una baja luminiscencia observable visualmente al ser irradiados con lámpara de 254/365nm. Por otro lado, los compuestos tipo  $[\text{Cu}_2\text{X}(\text{TET1})]$  no exhibieron luminiscencia observable visualmente al haber sido irradiados con la lámpara 254/365nm.

La figura 45 muestra los espectros de absorción y emisión en estado sólido de los compuestos  $[\text{CuX}(\text{dppe})]$ , estos espectros muestran que los tres compuestos presentan un máximo de absorción en 288nm, comparado con el máximo de absorción de la fosfina libre  $\lambda_{\text{max}}=250\text{nm}$ . Las bandas de emisión para todos los compuestos son anchas, posiblemente debido a que en estos compuestos hay múltiples estados energéticos originados por las interacciones del ligante con el metal y el ligante con el halogenuro a través del metal. Puede observarse que, de los tres compuestos, el que posee el ligante yoduro es el que exhibe un espectro más definido; el compuesto clorado fue el que presentó una emisión a una energía menor (mayor longitud de onda) respecto a los compuestos con  $\text{I}^-$  y  $\text{Br}^-$ .

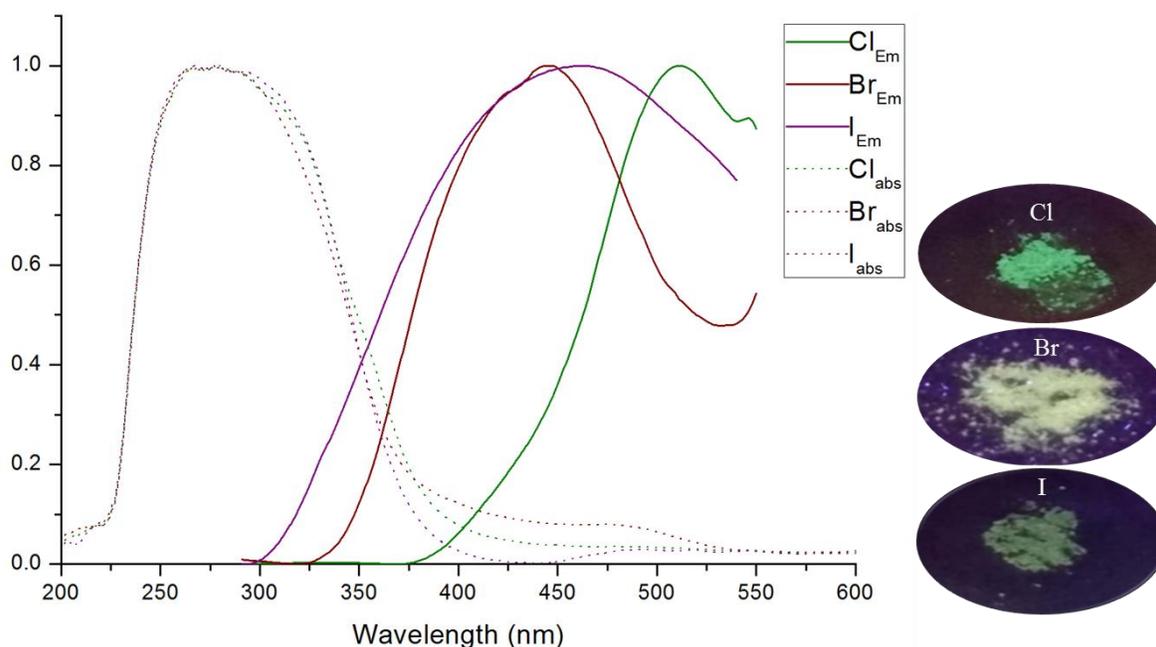


Figura 45. Espectros de absorción (línea punteada) y emisión (línea sólida) para  $[\text{CuX}(\text{dppe})]$ ; los rótulos en la gráfica corresponden al halogenuro contenido. Se muestran los espectros normalizados. Los espectros fueron obtenidos de los compuestos en estado sólido.

Tabla 6. longitud de onda donde se presenta el máximo de emisión para  $[\text{CuX}(\text{dppe})]$ .

$[\text{Cu}_2(\mu\text{-}2\text{-X})_2(\text{dppe})_2]$ $\text{X}^- =$	<i>Cl</i>	<i>Br</i>	<i>I</i>
$\lambda_{\text{Em}_{\text{max}}}$	521nm	446nm	455nm

Los tres compuestos  $[\text{CuX}(\text{Lig1})]$  presentaron luminiscencia observable visualmente al ser irradiados con lámpara de 254/365nm. Puede observarse en el espectro de absorción de estos que el máximo de absorción se trata de una meseta que abarca la región de 265-324nm. El ancho de este máximo puede atribuirse a que en este intervalo de longitudes de onda se llevan a cabo varias o inclusive la misma transición, lo que pudiese tener como resultado varios estados desde los que se puede llevar a cabo una emisión. Los espectros de emisión se adquirieron excitando a 295nm. El espectro de emisión para los derivados con Cl<sup>-</sup> y Br<sup>-</sup> son similares, ambos espectros presentan un espectro de señal ancha, pero que pudiera estar definiendo hombros u otros máximos, esto reafirma la idea de que en estado sólido estos dos sistemas presentan más de un estado energético de emisión.

El espectro de emisión de  $[\text{CuI}(\text{Lig1})]$  muestra una sola señal ancha y bien definida con un máximo en 543nm (fig. 46), el espectro de este compuesto está desplazado hacia bajas energías respecto a los otros dos, esto puede observarse ya que el compuesto emite en un color cercano al amarillo con una intensidad realmente considerable.

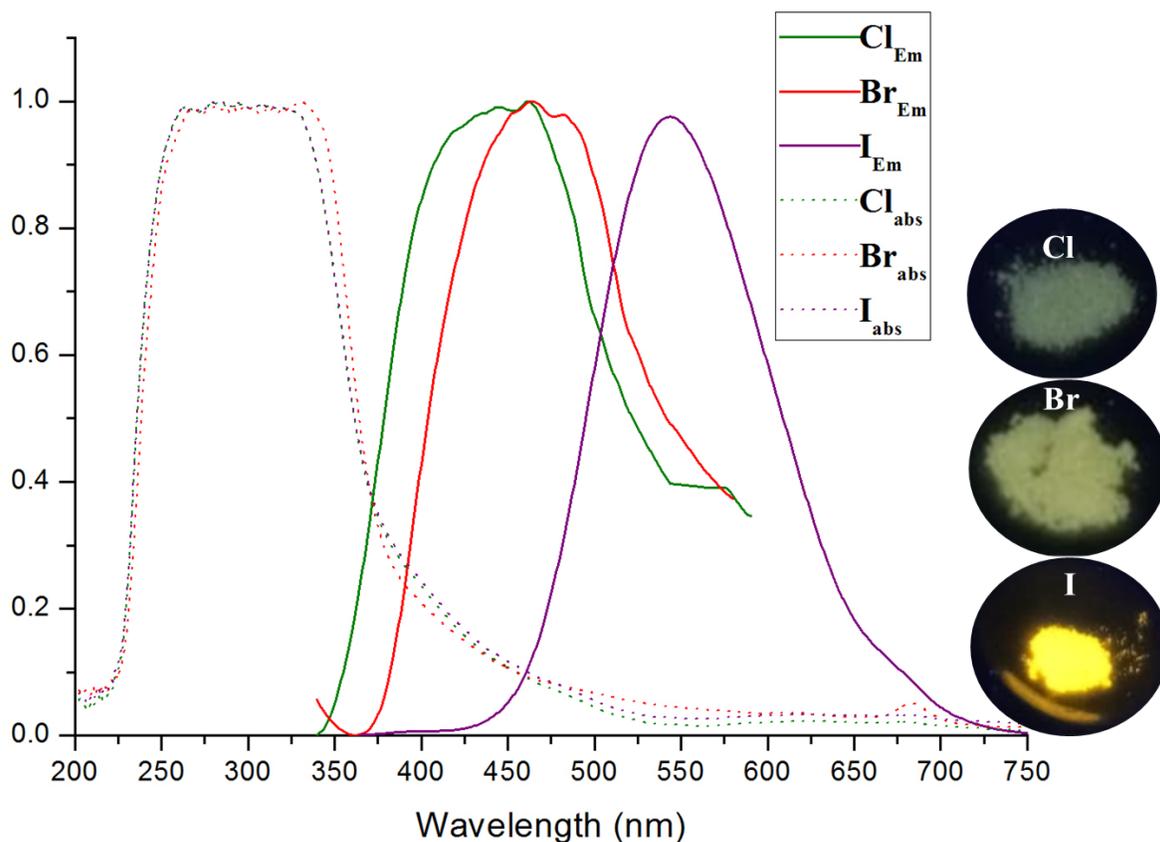


Figura 46. Espectro de absorción-emisión para  $[\text{CuX}(\text{Lig1})]$ . Los espectros se muestran normalizados

Entre los compuestos tipo  $[\text{CuI}(\text{TET})]$ , el único que mostró una luminiscencia observable visualmente a temperatura ambiente al ser irradiado con la lámpara de 254/365nm fue el compuesto que contiene al ligante  $((\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-4)\text{SCH}_2)_2$  **TET2**; mismo del que fue obtenida su estructura cristalina.

Este compuesto presenta un espectro definido como una sola banda ancha con un máximo de emisión en 514nm (fig.47) valor que refleja el color observado que este caso es un verde azulado. La presencia de una única banda ancha es significado de que los estados energéticos a los que están asociadas estas transiciones electrónicas están más favorecidas que en el caso de los otros compuestos [CuI(TET)]. El espectro de emisión viene acompañado de un hombro de intensidad muy moderada en comparación del pico de máxima emisión; la diferencia entre las longitudes de onda de absorción y emisión indican que gran parte de la energía absorbida por el compuesto es disipada por medio de procesos no radiativos, disminuyendo de esta manera la eficiencia de la emisión luminiscente.

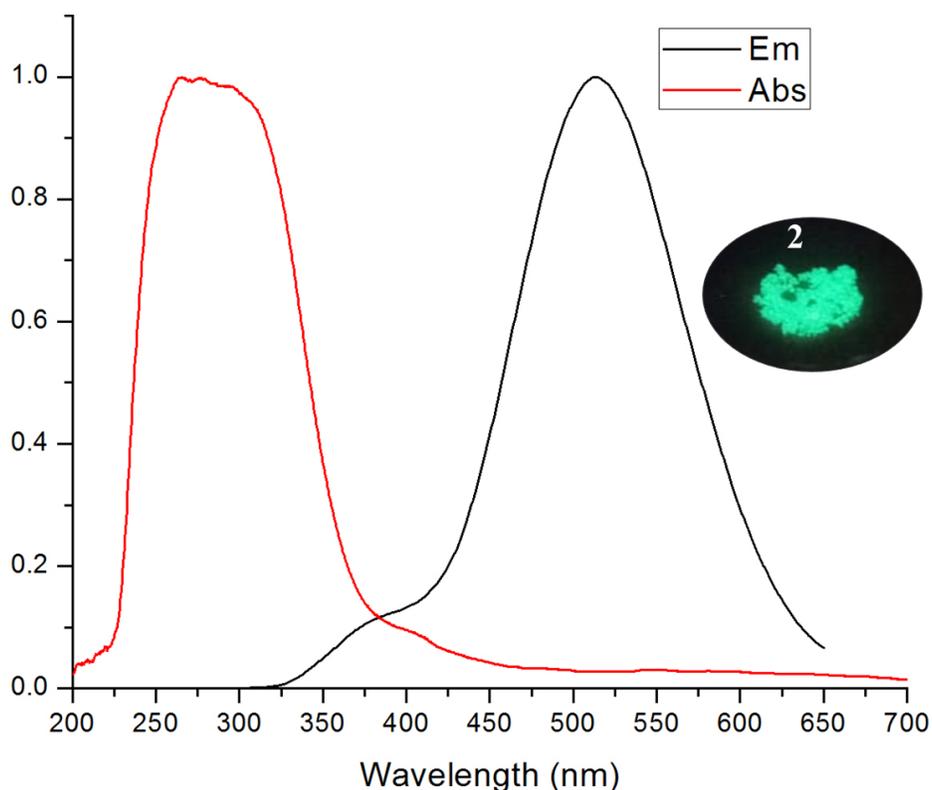


Figura 47. Espectro de absorción-emisión para [CuI(TET2)]. Los espectros se muestran normalizados.

Los cuatro compuestos sintetizados con CuI y los Ligantes híbridos presentaron luminiscencia observable visualmente al ser irradiados con la lámpara de 254/365nm a temperatura ambiente, siendo la onda corta la excitación que provocó una luminiscencia más intensa que al ser excitado con la onda larga. Los espectros de absorción mostraron un comportamiento similar presentando los cuatro compuestos un máximo de absorción en forma de meseta que abarca de los 250-320nm (figura 48). Una explicación a este observable podría ser el hecho que existen múltiples estados cercanos en energía en los cuales se llevan a cabo las excitaciones de absorción. Los espectros de emisión al igual que los espectros de absorción tienen un comportamiento similar entre ellos, a diferencia de los espectros de absorción en los cuales se tiene una meseta de longitudes de onda, en el caso de la emisión, cada uno de los compuestos presento una longitud de onda diferente como máximo de emisión.

Las diferencias entre los valores de longitud de onda que presentaron los compuestos son pequeños, no pudiendo establecer una tendencia entre el valor del máximo de emisión y la estructura del sustituyente en el ligante híbrido.

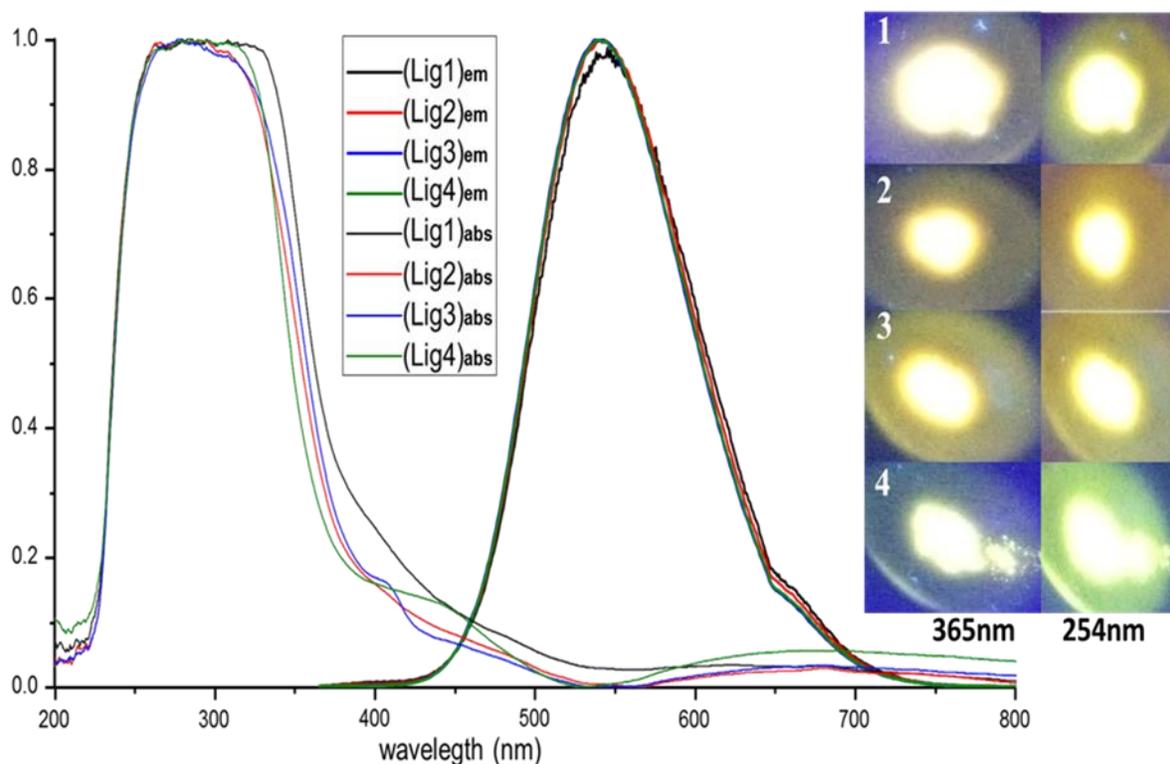
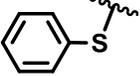
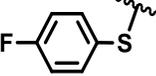
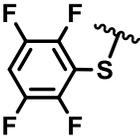
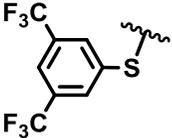


Figura 48. Espectros de absorción-emisión para  $[CuI(Lig1-4)]$ ; se muestran fotografías al ser irradiados con lámpara de 254/365nm.

Sin embargo, los datos de rendimiento cuántico mostrados en la tabla 7 revelan que la emisión es más efectiva en función del número de flúor contenidos en la estructura del ligante híbrido. Posiblemente los efectos que induce el flúor como sustituyente inhiben que la energía desde el nivel excitado superior se pierda por medio de relajación no radiativa, o que pudiera estarse llevando a cabo emisión por medio del mecanismo TADF.

Tabla 7. Máximos de emisión y rendimiento cuántico obtenido para los compuestos  $[CuI(Lig1-4)]$

$[CuI(Ph_2PC_2H_4R)]$ R=				
$\lambda$ Emisión <sub>max</sub> nm	544	541	539	537
Rend. Cuántico $\Phi$	37.34%	40.77%	47.78%	51.38%

### 3.4 Análisis estructura/luminiscencia

Ante la dificultad que implicó la resolución de la estructura para los otros tres compuestos del tipo  $[\text{CuI}(\text{Lig1,3,4})]$  mediante estudios de monocristal, se optó por usar los datos recopilados por diferentes espectroscopias, con el objetivo de proponer una estructura en sólido a los sistemas  $[\text{CuI}(\text{Lig1,3,4})]$ .

La obtención de los espectros de absorción y emisión fue realizada en estado sólido para los cuatro compuestos. Estos como ya se ha discutido anteriormente, mostraron una sola banda ancha en el espectro con un máximo de absorción en la misma longitud de onda; los espectros de absorción indican que, las transiciones electrónicas de absorción se están llevando a cabo para los cuatro compuestos, entre niveles electrónicos similares en energía y simetría. Respecto a los resultados de luminiscencia, puede hacerse una primera relación; los compuestos que presentaron el agregado  $[\text{Cu}_2\text{I}_2]$  como lo fueron  $[\text{CuBr}(\text{TET1})]$  y  $[\text{CuI}(\text{TET1})]$  no exhiben propiedades luminiscentes, mientras que los que presentaron el cumulo tetranuclear  $\text{Cu}_4\text{I}_4$ , si presentan luminiscencia, estos fueron  $[\text{CuI}(\text{TET2})]$  y  $[\text{CuI}(\text{Lig2})]$ . La luminiscencia se puede relacionar con la presencia del cumulo  $\text{Cu}_4\text{I}_4$ ; y debido a la similitud de absorción y emisión, puede plantearse que los cuatro compuestos  $[\text{CuI}(\text{Lig1-4})]$  contienen el agregado tetranuclear  $\text{Cu}_4\text{I}_4$ .

Se realizó el estudio por difracción de rayos X en polvos, utilizando como referencia los difractogramas del compuesto  $[\text{CuI}(\text{TET2})]$  y del compuesto  $[\text{CuI}(\text{PPh}_3)]$ ; en la figura 49 se muestran los difractogramas obtenidos.

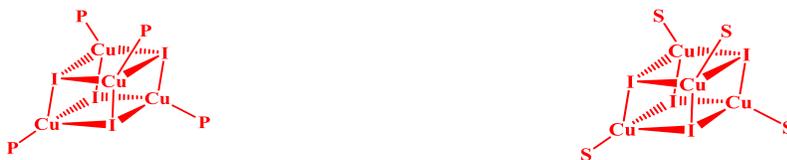
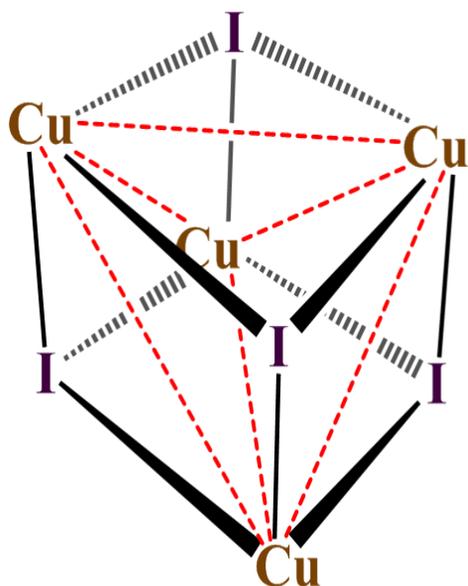


Figura 49. Difracción de rayos X en polvos para los compuestos  $[\text{CuI}(\text{Lig1-4})]$ ; como referencias se utilizan los difractogramas de  $[\text{CuI}(\text{PPh})]$  y  $[\text{CuI}(\text{TET2})]$  mostrados en rojo.

Los difractogramas son muy diferentes entre ellos, por ejemplo, el patrón de difracción para [CuI(Lig1)] muestra dos señales muy anchas, ello es indicativo que la muestra es un material poco cristalino o amorfo. A pesar de la evidencia de que [CuI(Lig2)] contiene el cumulo  $\text{Cu}_4\text{I}_4$ , el patrón de difracción es diferente a las referencias que igualmente lo contienen. El hecho de que las difracciones de polvos sean diferentes entre los compuestos no implica necesariamente que no contengan el agregado  $\text{Cu}_4\text{I}_4$ , ya que, incluso para un mismo compuesto, puede encontrarse diferente arreglo en sólido, como es el caso reportado del compuesto  $[\text{Cu}_4(\mu^3\text{-I})_4(\text{PPh}_3)_4]^{73}$ .

Bowmaker y colaboradores en una serie de trabajos caracterizan completamente diferentes compuestos  $[\text{CuXL}]^{74,75,76}$ ; en sus trabajos se encuentran las asignaciones en el infrarrojo lejano de las bandas Cu-I para  $[\text{CuL}]_2$ , el polímero  $[\text{CuL}]_n$  tipo escalera y para el cumulo  $\text{Cu}_4\text{I}_4$ . Considerar la masa reducida del oscilador Cu-I es algo importante ya que la masa reducida del oscilador Cu-I será la mayor de todas las presentes en el compuesto, y esto deriva en que las bandas pertenecientes a Cu-I se encuentran en la región más baja del espectro, entendido esto de 40 a  $150\text{cm}^{-1}$ .

El análisis por infrarrojo lejano se centra en la simetría local que posee la unidad  $\text{Cu}_4\text{I}_4$ . La asignación de simetría y resolución de las bandas aparece en la figura 50, el análisis coincide con lo reportado, el cumulo tetranuclear  $\text{Cu}_4\text{I}_4$  presenta un grupo de simetría local  $T_d$ , para esta simetría se predicen dos bandas triplemente degeneradas  $T_2$ , que son activas en el infrarrojo.



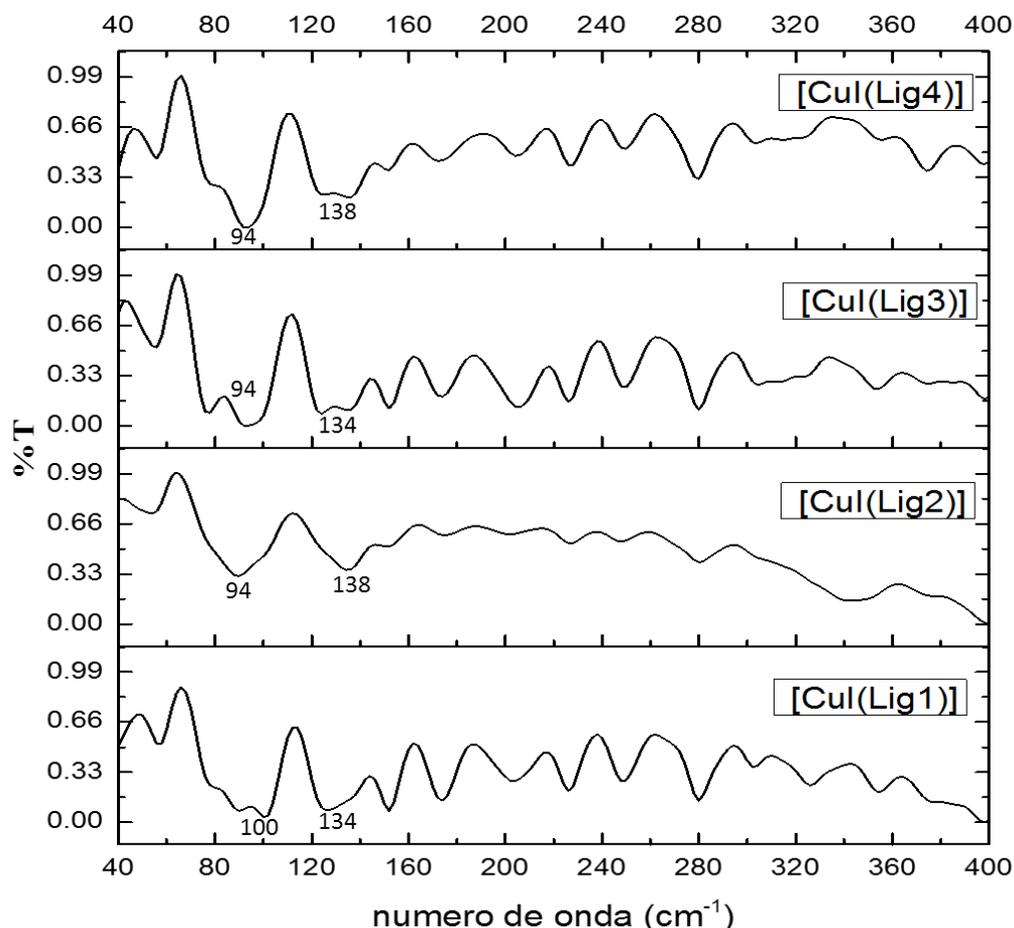
$T_d$	$E_1$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$\Gamma_{\text{Cu-I}} 12$	12	0	0	0	2

$$\Gamma_{\text{Cu-I}} 12 = A_1 + E + T_1 + 2T_2$$

$$2T_2 \Rightarrow 2\text{Bandas activas en IR}$$

Figura 50. Análisis de simetría para el tetrámero  $\text{Cu}_4\text{I}_4$ , las líneas rojas no deben ser confundidas con interacciones Cu-Cu, son únicamente para demostrativas para la fácil visualización del grupo puntual al que pertenece.

Los cuatro espectros de IR-lejano muestran múltiples bandas, sin embargo, las que interesan son dos bandas, las bandas en 90-100 y 135-145 $\text{cm}^{-1}$ ; estas dos bandas son, las que se asignan en los reportes a los modos de estiramiento Cu-I. En la gráfica mostrada a continuación se pueden apreciar los espectros de IR lejano para los cuatro compuestos, los cuales muestran ambas bandas de interés.

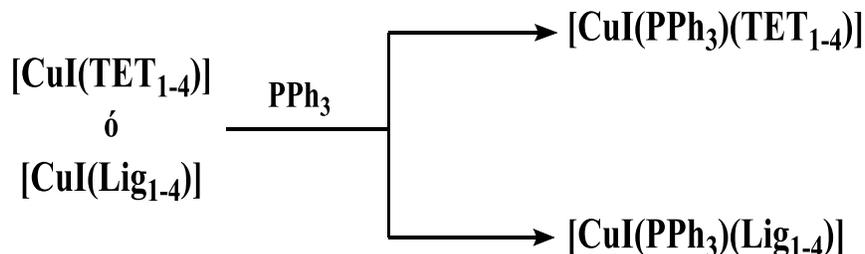


Gráfica 2. Espectros de IR-lejano para los cuatro compuestos [Cu(Lig1-4)]

Con base en las propiedades de emisión (específicamente el color e intensidad), los espectros de absorción y el análisis realizado mediante IR-lejano; se propone que en el estado sólido los cuatro compuestos [Cu(Lig1-4)], presentan una estructura similar a la encontrada para el compuesto [Cu(Lig2)], la cual contiene al cumulo tetranuclear  $\text{Cu}_4\text{I}_4$ .

Entre los diferentes factores estructurales, los que pueden relacionarse más estrechamente con la luminiscencia que presentan estos compuestos es la presencia del cumulo  $\text{Cu}_4\text{I}_4$  y la presencia de múltiples interacciones metal-metal, ya que de los compuestos [Cu(TET1-4)] el único que presentó luminiscencia fue el compuesto [Cu(TET2)], mismo que su estructura resuelta por rayos X revela que contiene el agregado tetranuclear e interacciones Cu-Cu, al igual que los compuestos [Cu(Lig1-4)].

Una estrategia experimental de saber si la luminiscencia es producto efectivo de la presencia del cumulo  $Cu_4I_4$  (lo cual contempla las interacciones Cu-Cu) es disminuir la nuclearidad de los compuestos. Con el objetivo de obtener compuestos de baja nuclearidad, se realizó la reacción de los compuestos obtenidos con trifenilfosfina (esquema 14).



Esquema 14. Reacciones con objetivo de obtener compuestos mononucleares o de baja nuclearidad

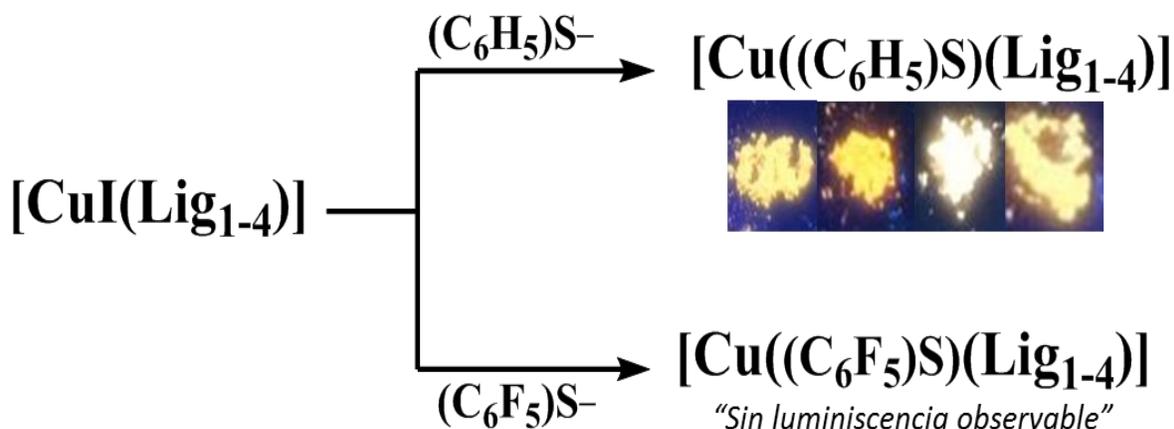
Se obtuvieron dos nuevas series comparativas de compuestos, estos al igual que los demás fueron caracterizados por APCI-EM y RMN  $^1H$ . La primera de las dos nuevas series, la serie de los compuestos  $[CuI(TET_{1-4})PPh_3]$  no presentó emisión perceptible visualmente al ser irradiados con la lámpara de 254/365nm; los espectros de absorción-emisión revelan que hubo una modificación estructural respecto al compuesto de partida al hacerlo reaccionar con trifenilfosfina (**anexo 1**). Por otra parte, los compuestos  $[CuI(Lig_{1-4})PPh_3]$ , muestran emisión observable al ser irradiados con la lámpara de 254/365nm, sin embargo, esta emisión es de baja intensidad al ser comparados con los compuestos  $[CuI(Lig_{1-4})]$ . Los espectros de absorción para estos compuestos tienen un comportamiento similar a los compuestos  $[CuI(Lig_{1-4})]$ , ya que presentan un rango máximo de absorción de 220 a 310nm, pero, sus espectros de emisión tienen un comportamiento muy diferente a los compuestos de los que se parte, en el **anexo 2** pueden observarse los espectros de dichos compuestos.

Estos resultados aportan información para comprender si los fenómenos de emisión, en los compuestos  $[CuI(Lig_{1-4})]$  están relacionados directamente con las posibles transiciones ocasionadas por la presencia del cumulo  $Cu_4I_4$ ; si bien, las evidencias experimentales no muestran que se formen compuestos mononucleares, puede establecerse que el uso de otro ligante como lo fue la trifenilfosfina, provoca que se formen especies de menor nuclearidad que el cumulo  $Cu_4I_4$ .

De igual manera fue realizada la reacción de intercambio de los yoduros por otros ligantes aniónicos; estos fueron el tiofenolato y el pentafluorotiofenolato. La reacción tuvo lugar disolviendo los compuestos  $[CuI(Lig_{1-4})]$  en acetonitrilo y adicionándoles una disolución del correspondiente tiolato de plomo (esquema 15).

La reacción fue cuantificada por medio del yoduro de plomo precipitado, obteniendo para los compuestos formados un rendimiento promedio del 84% respecto al  $[CuI(Lig_{1-4})]$  empleado.

Este experimento cumplió con su objetivo, debido a que, las propiedades luminiscentes de los compuestos resultantes fueron diferentes respecto a los de partida  $[\text{CuI}(\text{Lig}_{1-4})]$ .



Esquema 15. Reacciones de  $[\text{CuI}(\text{Lig}_{1-4})]$  con tiofenolato y pentafluorotiofenolato

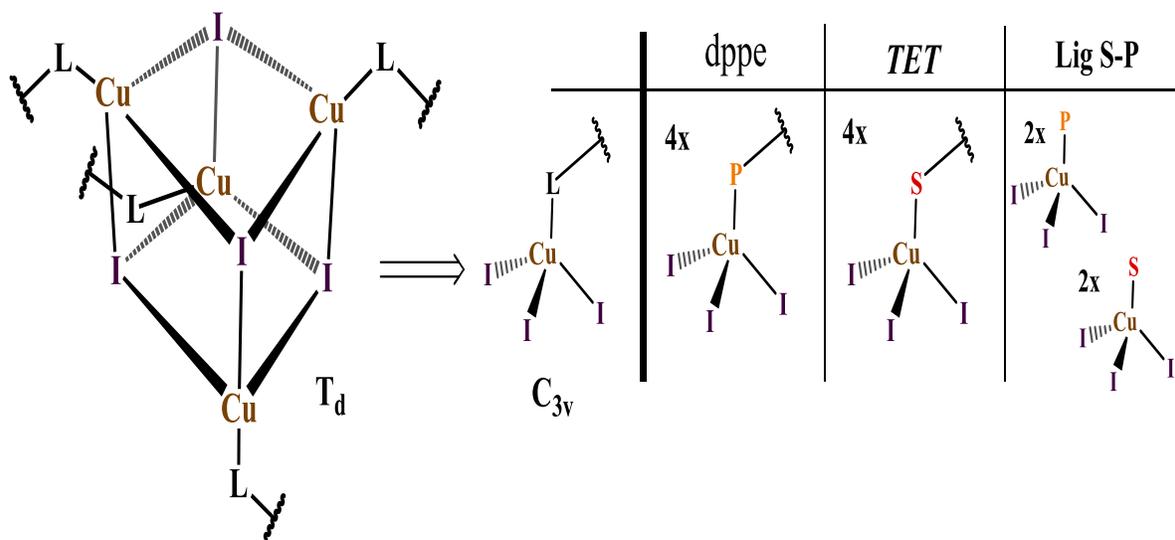
Los productos obtenidos empleando el tiofenolato asemejan a las propiedades luminiscentes de los sistemas de partida, sin embargo, el color de la emisión es diferente entre  $[\text{Cu}(\text{SC}_6\text{H}_5)(\text{Lig}_{1-4})]$  y  $[\text{CuI}(\text{Lig}_{1-4})]$ ; sin embargo, los que fueron obtenidos empleando pentafluorotiofenolato no presentaron propiedades luminiscentes observables visualmente. Para ambas series de compuestos fueron obtenidos los respectivos espectros absorción emisión.

Una vez completadas las diferentes series de compuestos y teniendo en cuenta los diferentes análisis hasta ahora realizados se puede hacer una mejor relación entre estructura y sus propiedades luminiscentes.

La serie  $[\text{CuI}(\text{L-L})]$  fue aquella en la que la variación fue entre los ligantes dppe, TET1 y Lig1; organizando los en función de la longitud de onda en la que se encuentra el máximo de absorción, se obtiene la siguiente secuencia en orden creciente:  $[\text{CuI}(\text{TET1})](278\text{nm}) < [\text{CuI}(\text{dppe})](288\text{nm}) < [\text{CuI}(\text{Lig1})](295\text{nm})$ .

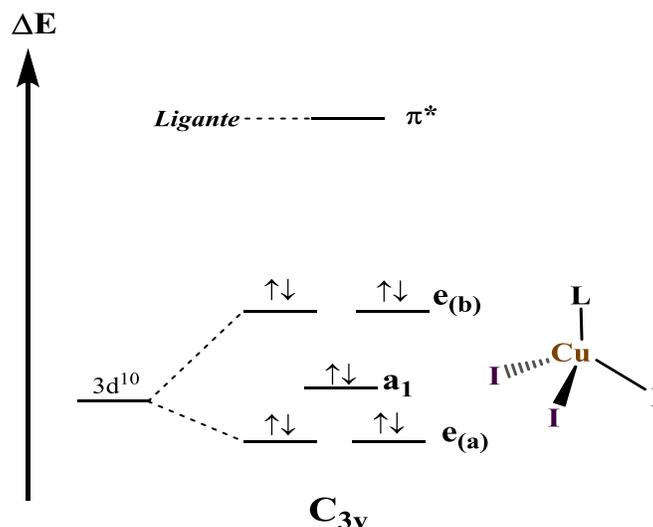
Esta tendencia se relaciona directamente, con la energía necesaria para llevar a cabo las transiciones electrónicas en los sistemas  $[\text{CuI}(\text{L-L})]$ , siendo el compuesto que posee el ligante híbrido S-P el que requiere una menor energía, para llevar a cabo las transiciones electrónicas entre los diferentes niveles energéticos que originan la luminiscencia. Puede entonces atribuirse estos cambios en las propiedades electrónicas obtenidas al emplear un ligante con diferentes átomos donadores.

En el análisis de la luminiscencia en estos sistemas, ha sido importante considerar la presencia del cumulo  $\text{Cu}_4$ , este mantiene un entorno del tipo  $[\text{Cu}_4(\mu^3\text{-I})_4\text{L}_4]$ ; independientemente del ligante. En todos los casos, el cobre mantiene un entorno semi tetraédrico y si se analiza la simetría local que presenta el cobre en el cumulo, se obtiene una entidad tipo  $\text{Cu}_3\text{L}$  con una simetría  $\text{C}_{3v}$ ; esto se ilustra en el esquema 16.



Esquema 16. Análisis de simetría local de la unidad  $CuI_3L$  contenida en el cumulo  $[Cu_4L_4]$ .

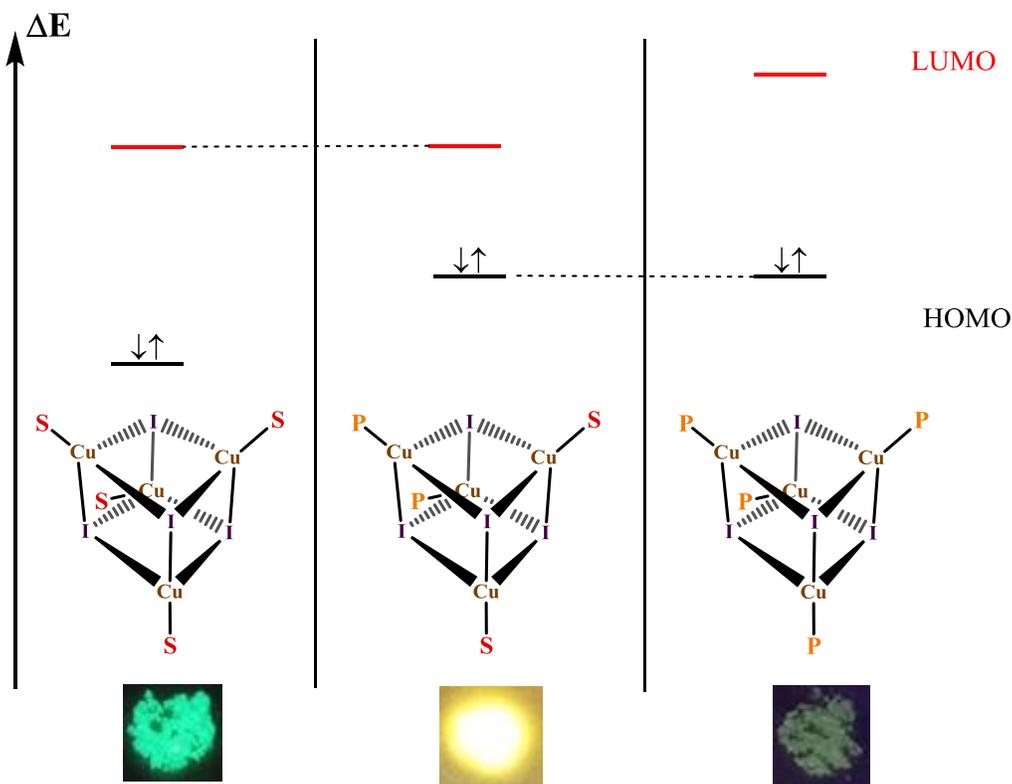
Para la simetría  $C_{3v}$  establecida, el desdoblamiento interno de los orbitales d quedaría descrito por el esquema 17; este desdoblamiento lógicamente se vería afectado al cambiar los ligandos.



Esquema 17. Representación de las posibles transiciones presentes en los compuestos obtenidos. Se ofrece una vista completa del diagrama  $\sigma$  de orbitales moleculares en la sección de anexos.

La consideración de este desdoblamiento orbital sirve para formular una explicación de cómo el ligante híbrido, promueve y optimiza la emisión en los compuestos que forma con  $Cu(I)$ . En el caso de  $[CuI(dppe)]$  y  $[CuI(TET)]$ , el cumulo tetranuclear  $[Cu_4(\mu^3-I)_4L_4]$  contiene cuatro unidades tipo  $CuI_3L$ , en las que  $L$  equivale a  $P$  para  $dppe$  y  $S$  para  $TET$ . Debido a la diferencia de electronegatividad que existe entre el azufre y el fósforo, los orbitales del compuesto  $[CuI(TET)]$  estarán más bajos en energía que los de  $[CuI(dppe)]$ ; pero, la diferencia de energía entre los niveles electrónicos en los que se lleva a cabo la absorción no será muy diferente.

Para el compuesto que contiene el ligante híbrido, se tiene evidencia que el cumulo es del tipo  $[\text{Cu}_4(\mu^3\text{-I})_4\text{S}_2\text{P}_2]$ ; por lo que tiene dos unidades  $\text{CuI}_3\text{S}$  y dos unidades  $\text{CuI}_3\text{P}$ , originando así, orbitales moleculares muy similares a una combinación entre los orbitales de  $[\text{Cu}(\text{dppe})]$  y  $[\text{Cu}(\text{TET})]$ . Así la diferencia energética entre los niveles HOMO y LUMO de  $[\text{Cu}(\text{Lig})]$ , será menor que la presente entre los orbitales de los compuestos que contienen los ligantes homodonadores; lo que directamente deriva en que, las transiciones de absorción y emisión en estos sistemas sean más probables y efectivas que en los sistemas con ligantes homodonadores; lo anterior se ejemplifica en el esquema 18.



Esquema 18. Representación de los orbitales HOMO y LUMO para los sistemas  $[\text{Cu}(\text{TET})]$ ,  $[\text{Cu}(\text{Lig})]$  y  $[\text{Cu}(\text{dppe})]$ ; se muestran los orbitales del compuesto  $[\text{Cu}(\text{Lig})]$  como una combinación de los HOMO y LUMO de los sistemas con ligantes homodonadores.

Estudios teóricos que se han centrado en el estudio de la luminiscencia y las transiciones electrónicas de estos compuestos proponen que, precisamente el desdoblamiento de los orbitales d del metal promueve transiciones del tipo  $d \rightarrow \pi^*$  (considerando que el nivel HOMO está centrado en los orbitales d del cobre) y  $n \rightarrow \pi^*$  (siendo n electrones no enlazantes localizados en el ligante I<sup>-</sup>) por lo que, los procesos de absorción son principalmente transiciones MLTC y XLTC. Sin embargo, la luminiscencia puede tener asociadas transiciones  $(\text{CC}^*)\text{LTC}$  (transferencias de carga centradas en el cumulo al ligante).

El modelo de transiciones electrónicas que explique la emisión que presentan estos compuestos, también deben tener en consideración las interacciones Cu-Cu, debido a que si la interacción Cu-Cu tiene un alto carácter de enlace o covalencia, podría entonces la presencia de esta interacción disminuir la brecha energética entre los niveles en los que tienen lugar las transiciones que originan la luminiscencia.

Si bien, la luminiscencia y los procesos transicionales no pueden ser atribuidos totalmente a esta interacción, se ha observado que al menos en este trabajo, el empleo de ligantes con posibilidad de establecer puentes y formar agregados de alta nuclearidad como lo es  $\text{Cu}_4\text{I}_4$  ha sido importante. Es aquí que el ligante  $\text{X}^-$  toma un rol de gran importancia; en este trabajo se emplearon combinaciones que ayudaran a analizar este aspecto, desde el punto de vista de polarizabilidad es el ligante  $\text{I}^-$  el que tiene mayor posibilidad de establecer puentes, incluso del tipo  $\mu^3\text{I}-\text{Cu}$ . Contrastando esta característica se encuentra el ligante cloruro debido a que al ser una base menos polarizable presentara mayor impedimento para lograr establecer puentes  $\mu^3\text{Cl}-\text{Cu}$ . Análogo a ello se encuentra la elección de los tiofenolatos, ya que el ligante tiofenolato posee suficiente densidad electrónica localizada en el azufre, para lograr establecer puentes  $\mu^2\text{S}-\text{Cu}$  o incluso puentes  $(\mu^3\text{S}-\text{Cu})^{77}$ . Sin embargo, como es de esperarse el ligante pentafluorotiofenolato actúa de manera antagónica, debido a que la densidad electrónica en este caso estará altamente localizada en el anillo debido a las propiedades electroatrasoras del flúor como sustituyente. En el trabajo doctoral de Moreno-Alcantar<sup>78</sup> se argumentó que electrónicamente el pentafluorotiofenolato presenta propiedades muy similares al ligante cloruro, por lo que seguramente los compuestos que forma presentan muy baja nuclearidad y ausencia de agregados como el cumulo  $\text{Cu}_4\text{I}_4$ .

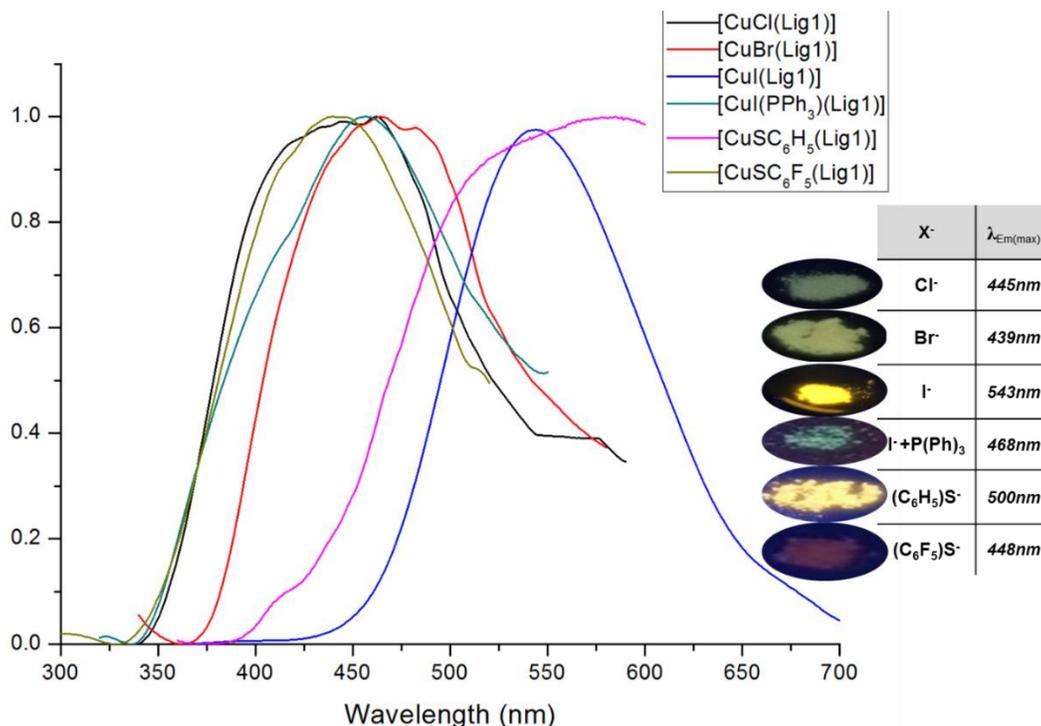


Figura 51 . Espectros de emisión de los compuestos  $[\text{CuX}(\text{Lig1})]$

Como puede verse en la figura 51, puede establecerse una tendencia entre las propiedades luminiscentes de los compuestos y los ligantes aniónicos usados, la serie responde a la hipótesis planteada respecto a la estructura-emisión, debido a que lo observado refleja que existe una relación entre las posibilidades del ligante aniónico de producir compuestos de alta nuclearidad y la energía de la emisión que llegaron a presentar los compuestos  $[\text{CuX}(\text{Lig1})]$ , esta tendencia sigue el siguiente orden  $\text{X}^-$ :  $\text{Br}^- < \text{Cl}^- < (\text{C}_6\text{F}_5)\text{S}^- < (\text{C}_6\text{H}_5)\text{S}^- < \text{I}^-$ .

La luminiscencia en los compuestos  $[\text{CuX}(\text{LigS-P})]$  está favorecida por ligantes que tengan la posibilidad de establecer estructuras de alta nuclearidad más allá de la formación de sistemas dinucleares.

El caso particular de los compuestos  $[\text{CuI}(\text{LigS-P})]$  reafirma la propuesta de que la Luminiscencia en estos compuestos está íntimamente relacionada a la existencia de agregados de alta nuclearidad como lo son los tetrámeros  $\text{Cu}_4\text{I}_4$ , lo anterior deriva del antecedente que aquí se estableció de que los compuestos  $[\text{CuI}(\text{LigS-P})]$  con los cuatro diferentes ligantes híbridos sintetizados en este trabajo presentan en su estructura el agregado tetramérico  $\text{Cu}_4\text{I}_4$  y que, al hacerlos reaccionar con un equivalente de trifenilfosfina se pueden obtener compuestos estructuralmente diferenciados de los compuestos  $[\text{CuI}(\text{LigS-P})]$  los cuales no presentan una luminiscencia comparable con el compuesto de partida, esto se explica por medio de un equilibrio estructural en el cual es notoria la disminución de la nuclearidad del compuesto de partida debido a la presencia de un nuevo ligante en competencia (figura 52).

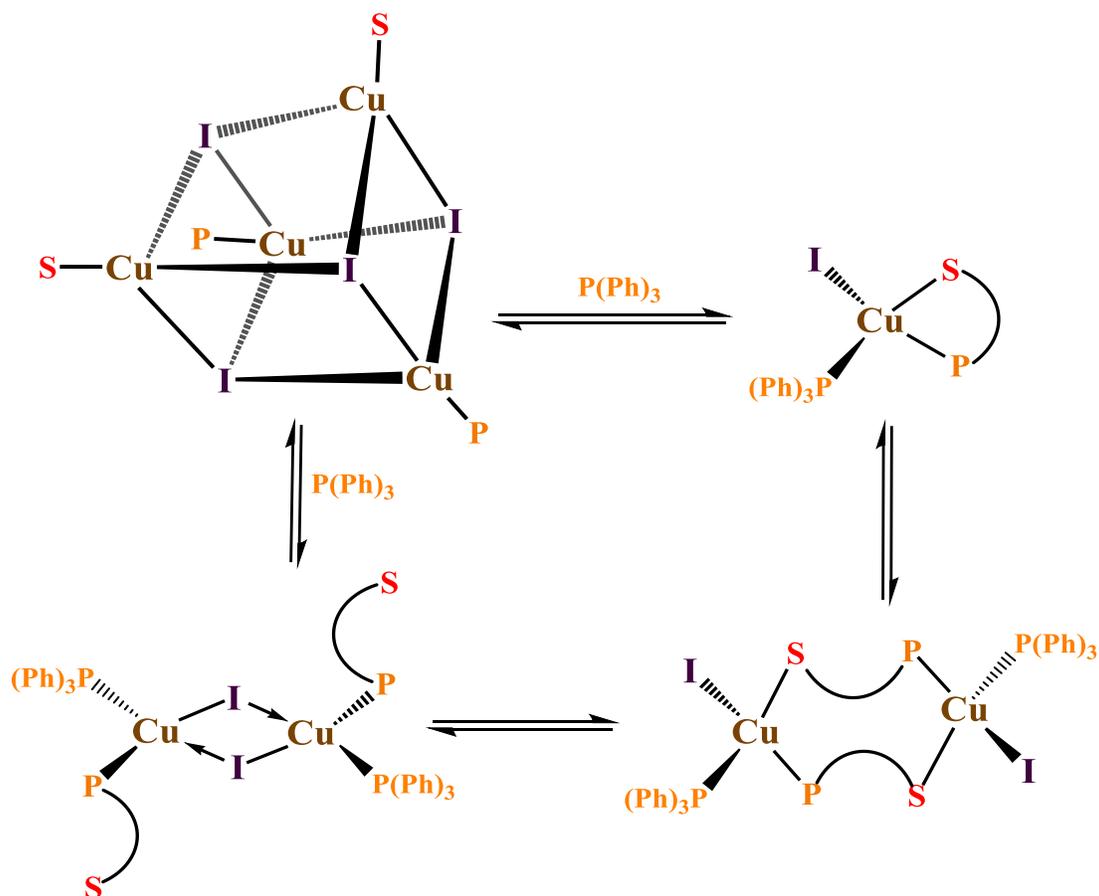


Figura 52. Equilibrio de los compuestos  $[\text{CuI}(\text{Lig1-4})]$  cuando se les hace reaccionar con 1:1 con trifenilfosfina.

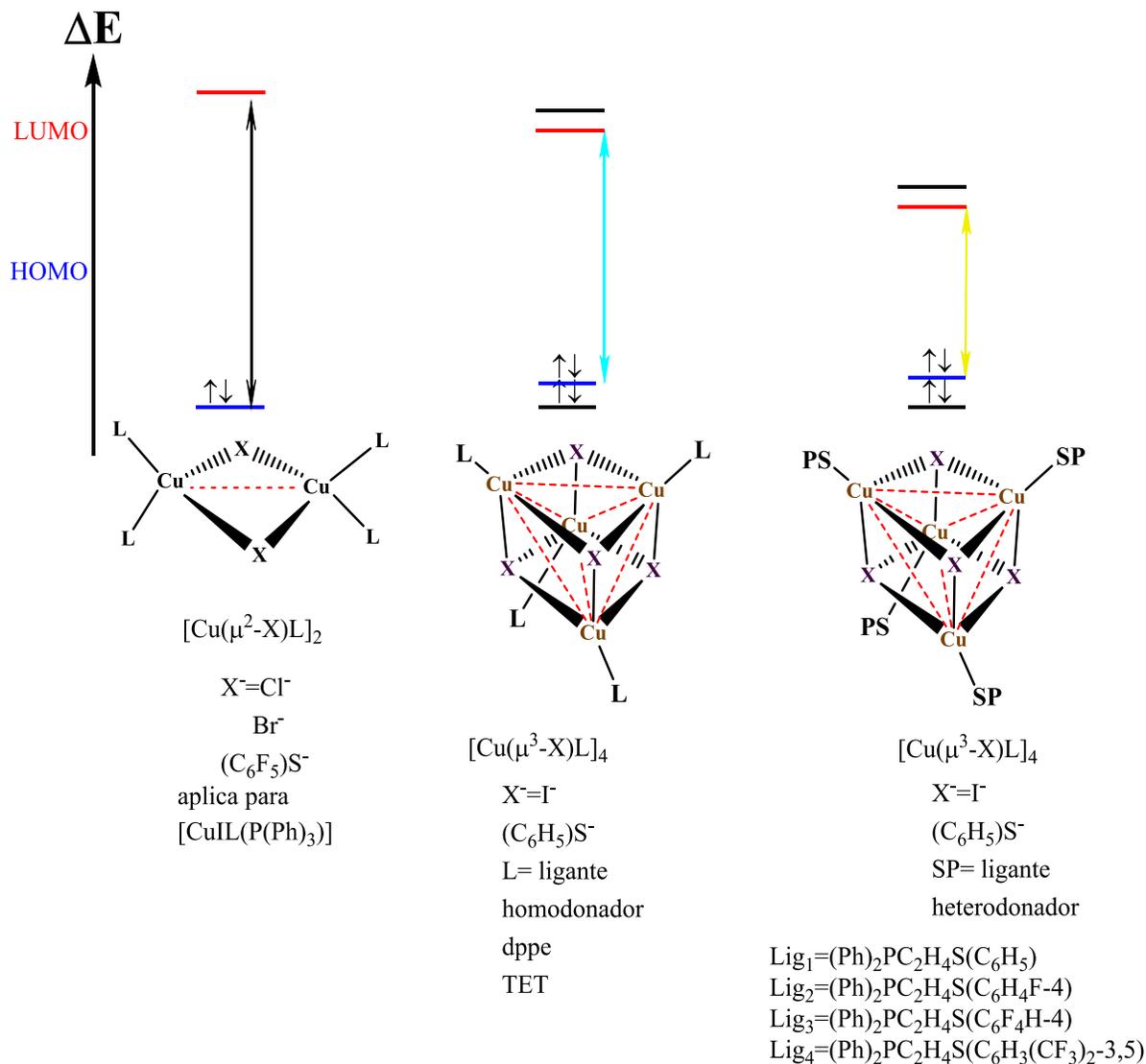
# 4 Conclusiones

La simetría de un ligante es un aspecto que se encuentra estrechamente relacionado con las propiedades que un compuesto presente, queda evidenciado que el uso de ligantes heterodonadores (híbridos) tienen una influencia en promover procesos de transiciones electrónicas, estas mismas pueden derivar en una luminiscencia de alta intensidad.

Para los ligantes sintetizados fue más perceptible la variación entre átomos donadores que entre los sustituyentes que posee el fragmento tioéter del ligante híbrido, esto se ejemplifica comprando los derivados con dppe, los tioéteres simétricos y los ligantes híbridos, es evidente entonces el efecto que tiene la combinación de diferentes átomos donadores en un mismo ligante, el efecto en los compuestos de Cu(I) fue benéfico ya que potencio significativamente la luminiscencia que estos compuestos presentaron.

Entre los compuestos de Cu(I) aquí presentados, existe una tendencia notoria entre la polarizabilidad del ligante aniónico empelado y la luminiscencia que los compuestos con Cu presenten. En este trabajo quedó demostrado que el ligante aniónico debe cumplir con las propiedades de alta polarizabilidad, contener pares libres electrónicos no enlazados y la capacidad de formar estructuras de una nuclearidad alta, por ejemplo, los cúmulos tetranucleares. Sí bien la existencia de interacciones Cu-Cu al parecer son importantes para que el compuesto sea luminiscente, es necesario que posea múltiples interacciones Cu-Cu, requisito que los compuestos dinucleares no presetan, debido a que solo contienen una interacción Cu-Cu, estos compuestos dinucleares no mostraron luminiscencia.

Se pueden analizar los tres factores enunciados con el esquema 19. El cual ejemplifica como la obtención de compuestos de Cu(I) que posean ligantes aniónicos que faciliten la formación de estructuras multinucleares, ampliara la posibilidad de varias interacciones Cu-Cu, haciendo que la diferencia energética entre los niveles HOMO y LUMO que posiblemente sean los que imperan en las transiciones electrónicas, se vea disminuida. El esquema también ejemplifica que la diferencia energética de entre los niveles donde se dan las transiciones disminuye, al emplear los ligantes híbridos, esto puede atribuirse a que, al cambiar radicalmente la simetría del sistema, el desdoblamiento de los orbitales será diferente y en este caso, el desdoblamiento que se obtiene favorece los procesos múltiples transiciones que tienen como resultado la luminiscencia de estos compuestos.



Esquema 19. Luminiscencia en función de los ligantes empleados y de la presencia de agregados multinucleares, como lo es el cúmulo  $\text{Cu}_4$ .

Los compuestos  $[\text{Cu}(\text{Lig1-4})]$ , cuya luminiscencia fue la más intensa en este estudio, fueron a su vez, los más estables ante la descomposición, características que los convierten en excelentes candidatos para ser empleados en pruebas para su utilización en la fabricación de OLEDs, debido a que en este caso resulta eficiente ambiental, química y económicamente emplear un compuesto cuyo metal activo es cobre.

## 4.1 Perspectivas del proyecto

Entre las diferentes perspectivas a desarrollar para este proyecto se encuentran cuatro principales.

-La primera consiste en realizar la síntesis de diferentes fluorotiofenolatos de Cu utilizando los cuatro ligantes sintetizados. Esto ampliaría el conocimiento que hasta ahora se ha podido adquirir respecto a estos sistemas y analizar cómo es que el grado de fluoración puede mediar las propiedades luminiscentes que exhiben estos compuestos en sólido (figura 53).

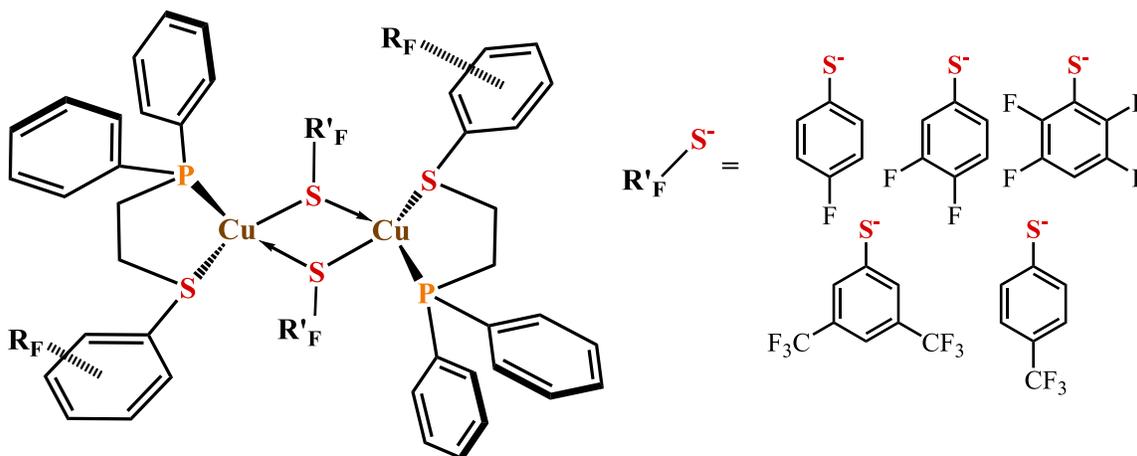


figura 53. perspectiva de compuestos  $[CuSR(Lig1-4)]$ .

-Utilizar los compuestos  $[Cu(LigS-P)]$  en catálisis, concretamente hablando de la condensación tipo Ullmann para la obtención de productos de acoplamiento C-heroatomo (figura 54).

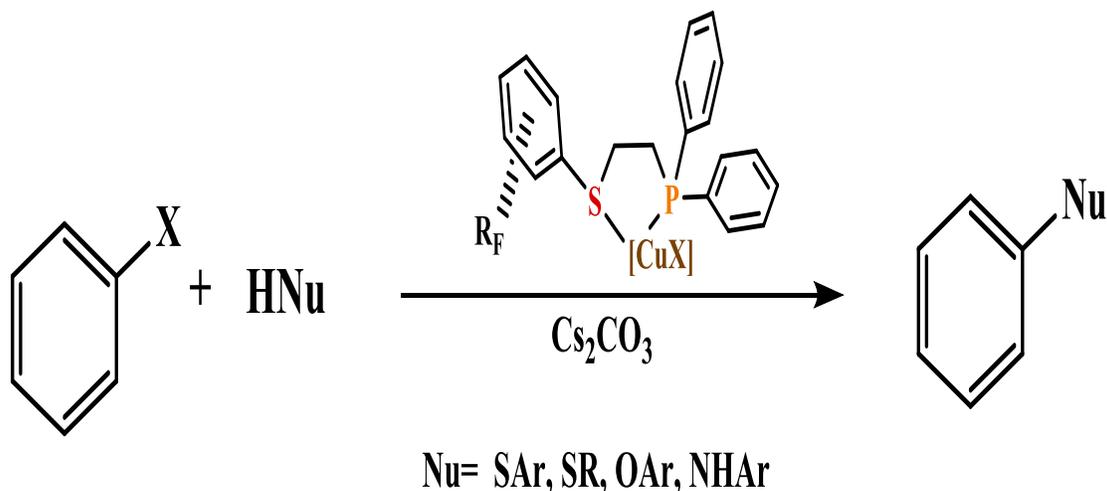


Figura 54. Esquema general de la reacción tipo Ullmann asistida por compuestos  $[Cu(Lig1-4)]$

-Un objetivo que podría ser importante para la ampliación de este trabajo podría ser la síntesis de nuevos ligandos híbridos, pero modificando el puente entre el grupo fosfina y el tioéter, se cree que un ligando cuyo puente sea rígido, podría modificar drásticamente la estructura y a la vez las propiedades luminiscentes de los compuestos formados con estos nuevos ligandos, figura 55.

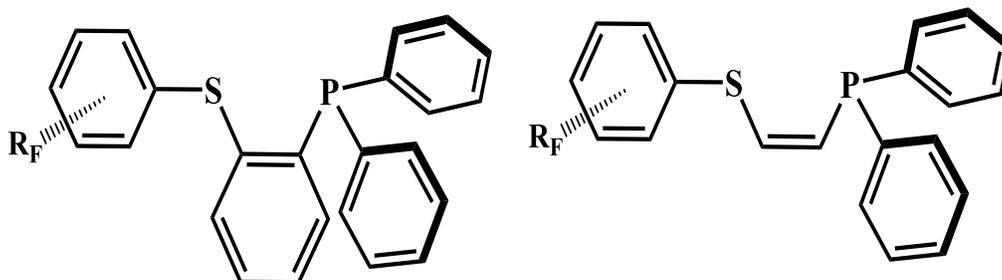


Figura 55. Ligandos híbridos S-P con puente rígido.

-El objetivo a corto plazo más atractivo es montar los compuestos  $[CuI(Lig1-4)]$  en películas delgadas y realizar mediciones de electroluminiscencia, para definir las posibles aplicaciones de estos compuestos como OLEDs.

# 5 Experimental

## 5.1 Reactivos e Instrumentación

Todos los reactivos fueron obtenidos de fuentes comerciales principalmente Sigma-Aldrich, los reactivos fueron utilizados sin ningún tratamiento previo exceptuando los halogenuros de cobre CuCl, CuBr y CuI; los cuales fueron purificados mediante el procedimiento reportado que a continuación se describe.

### - **Purificación de CuCl.**

*El CuCl a purificar se disuelve en un matraz que contenga ácido clorhídrico concentrado se mantiene en agitación hasta conseguir disolver en su totalidad el CuCl adicionado, una vez disuelto se verifica que la solución este a temperatura ambiente y poco a poco la disolución se diluye en otro matraz en baño de hielo que contenga cuatro veces el volumen agua destilada y desionizada respecto al ácido empleado. El CuCl purificado precipita inmediatamente sea diluida la mezcla HCl/CuCl en forma de un polvo blanco sumamente fino. El CuCl debe ser filtrado al vacío y varias veces lavado con metanol para retirar todos los restos de ácido. El CuCl purificado debe ser almacenado completamente seco bajo atmosfera inerte, debido a la rápida oxidación de este.*

### - **Purificación de CuBr.**

*Se prepara una disolución sobre saturada de bromuro de potasio, esta se calienta a punto de ebullición y una vez logrado esto se adiciona la cantidad requerida de CuBr a purificar, la mezcla se mantiene en agitación y calentamiento hasta disolver completamente el CuBr agregado. La disolución de CuBr/KBr debe ser filtrada en caliente; posteriormente la disolución filtrada se agrega lentamente en un matraz en baño de hielo que contenga 4 veces el volumen de agua destilada y desionizada respecto a la disolución de CuBr/KBr. Al adicionar la disolución de bromuros inmediatamente comienza a precipitar el CuBr purificado en forma de un polvo blanco ligeramente grisáceo. El CuBr purificado es filtrado al vacío y lavado varias veces con una solución de EtOH/agua 1:1; una vez que se encuentra completamente seco debe ser almacenado bajo atmosfera inerte a manera de evitar la oxidación.*

### -**Purificación de CuI**

*Se reproduce la metodología empleada para purificar CuBr, empleando Ioduro de potasio como sal.*

Todos los disolventes orgánicos con o sin deuterio fueron obtenidos de fuentes comerciales comunes, los disolventes empleados en la síntesis de ligantes y compuestos de Cu(I) tuvieron tratamiento de secado previo a su uso mediante las técnicas estándar que requiere cada disolvente. Los disolventes fueron almacenados sobre mallas moleculares(4Å) en bulbos de vidrio bajo atmosfera inerte.

### 5.1.1 Instrumentación

Los espectros de IR e IR-lejano fueron obtenidos por reflexión total atenuada (ATR) en un espectrofotómetro Perkin-Elmer FT-IR/FT-FIR Spectrum 400 con accesorios de ATR, en la región de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución mínima de 0.8  $\text{cm}^{-1}$ .

Los espectros de masas-APCI fueron obtenidos por medio de un espectrómetro de masas con analizador de tiempo de vuelo marca Perkin-Elmer modelo AxION 2 TOF; utilizando acetonitrilo grado HPLC como disolvente y nitrógeno gaseoso como gas acarreador.

Los espectros de masas-IE fueron adquiridos por medio de un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer, modelo Clarus 680 acoplado a espectrómetro de masas con analizador masico cuádrupolo.

Los espectros de RMN se obtuvieron en un espectrómetro marca Varian modelo Unity Inova, operando a 400 MHz para RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  y  $^{19}\text{F}$ , utilizando como disolvente  $\text{CDCl}_3$  y  $\text{CD}_3\text{CN}$  a menos que se indique algo distinto. Los espectros de RMN  $^1\text{H}$  utilizan como estándar primario TMS (0.0 ppm), los espectros de RMN  $^{31}\text{P}$  están referenciados a estándares externos de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (0.0 ppm) y los de RMN  $^{19}\text{F}$  a  $\text{CF}_3\text{COOH}$  (-76.55 ppm) respectivamente.

La difracción de rayos X en monocristal se llevó a cabo en difractómetro de rayos X-monocristal Gemini (radiación de cobre y molibdeno) con detector atlas de 135 mm de área activa, equipado con un sistema de baja temperatura (Cryojet), con colimadores de 0.3, 0.5 y 0.8 mm para cada radiación.

Los espectros de UV-Vis y Fluorescencia en solido se realizaron en un espectrofluorimetro Horiba Fluoromax, con lámpara de arco de Xenón con un rango de 220 a 600nm para excitación y de 290 a 850nm para emisión. Los datos de rendimiento cuántico fueron medidos por medio de una esfera de integración Quantaaurus-QY Absolute PL quantum yield spectrometer.

El análisis elemental se realizó en el Analizador Elemental Perkin Elmer 2400 para CNHS utilizando cisteína como compuesto de calibración.

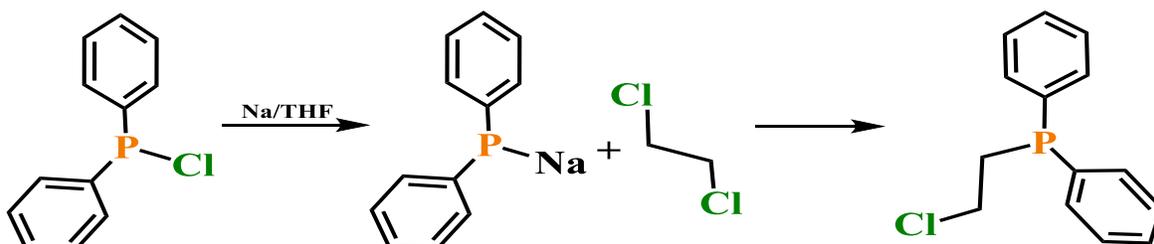
## 5.2 Procedimientos Experimentales

Todos los experimentos mencionados a continuación se efectuaron bajo atmósfera de nitrógeno usando material y técnicas típicas de manipulación en atmósfera inerte, cánulas y una línea doble de vacío-nitrógeno.

### 5.2.1 Síntesis de ligantes

#### 5.2.2 Síntesis de (2-cloroetil)difenil fosfina

*Nota:* la P-clorodifenilfosfina es un líquido altamente volátil e inestable al contacto con el aire, debe ser manipulado en todo momento bajo atmósfera inerte.



Esquema 20. Reacción por etapas que describe la síntesis de la 2-cloroetildifenilfosfina.

En un matraz de dos bocas con un refrigerante en posición de reflujo y purgado a vacío bajo atmósfera de nitrógeno se adicionan 20ml de THF previamente seco, seguido de ello, se agregan **1.55 g (0.067mol)** de sodio metálico finamente picado y se pone en agitación. Posteriormente se inyectan por medio de una cánula **4 ml (0.0224mol)** de P-cloro difenilfosfina, terminada la adición la mezcla se pone en calentamiento a reflujo por un periodo de 28 hr. La reacción es monitoreada por la intensa coloración naranja que adquiere y por la notoria disminución del volumen de sodio presente. Esta reacción es filtrada por medio de una cánula y transferida a un embudo de adición con presión compensada. Conectado al embudo de adición se encuentra un matraz de schlenck que contiene una mezcla de **20 ml (0.2539mol)** de 1,2-dicloroetano en 20 ml de THF; todo el sistema se encuentra en agitación en un baño de CO<sub>2(s)</sub>/Acetona. Una vez filtrada y trasferida al embudo la disolución de difenilfosfinuro de sodio se agrega gota a gota durante un periodo de 90 min manteniendo la baja temperatura durante el tiempo de la adición. La mezcla se deja reaccionar durante 4 hr. pasado el tiempo de reacción se abre el sistema. Y se procede al aislamiento de la 2-cloroetildifenilfosfina. La mezcla es filtrada sobre celita las veces necesarias hasta la obtención de una disolución translúcida, una vez hecho esto se procede a realizar el lavado del producto mediante 5 extracciones sucesivas empleando 15 ml de 1,2-dicloroetano y 40 ml de agua en cada extracción. La fase orgánica es secada utilizando sulfato de sodio y filtrada sobre sílica gel. El 1,2-dicloro etano es removido por medio de vacío y el producto crudo redisoluto en etanol caliente y precipitado por par de disolventes.

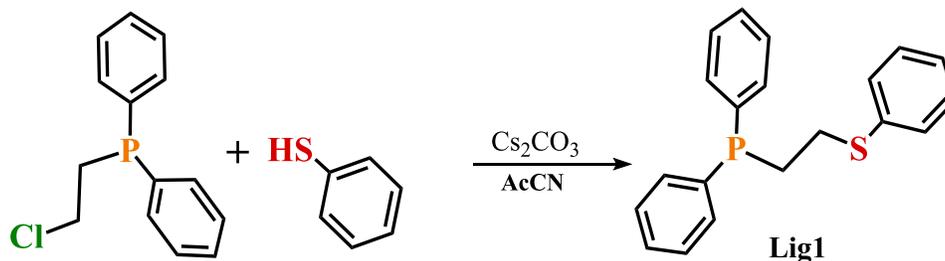
**(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl**

Agujas blancas cristalinas, rendimiento 68% (0.015 mol, 3.77 g), p.f= 35°C. A.E. experimental: C, 67.56; H,5.48. calc. para C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>PCl: C, 67.68; H, 5.67%; EM-IE m/z: 248(M<sup>+</sup>,31%); <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, Cloroformo-*d*) δ 7.50 – 7.37 (m, 4H), 7.38 – 7.31 (m, 6H), 3.66 – 3.52 (m, 2H), 2.62 – 2.50 (m, 2H). <sup>31</sup>P RMN (162 MHz, Cloroformo-*d*) δ -17.75(s,1P).

**5.2.3 Síntesis de ligantes híbridos S-P**

**NOTA:** Todos los tioles tienden a despedir olores sumamente intensos y desagradables, todos deben ser trabajados en la campana preferiblemente bajo línea de vacío y los residuos deben ser tratados con las precauciones correspondientes.

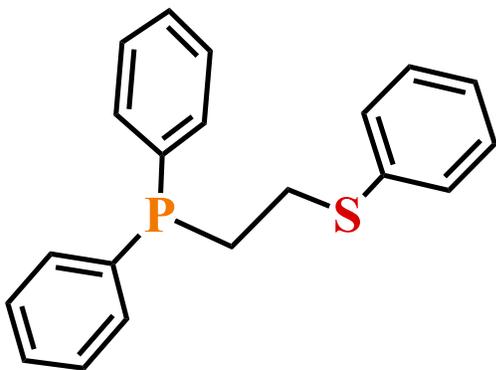
La síntesis de los 4 ligantes híbridos S-P se realizó utilizando el mismo procedimiento experimental solo modificando las cantidades dependiendo del tiol que se utiliza, manteniendo constante la cantidad de 2-cloroetildifenilfosfina empleada; el método fue adaptado de procedimientos reportados; a continuación, a manera de ejemplificación se detalla la síntesis del **Lig1**.

**-Síntesis de 1-(difenilfosfino),2-(tiofenol)etano, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); Lig1**

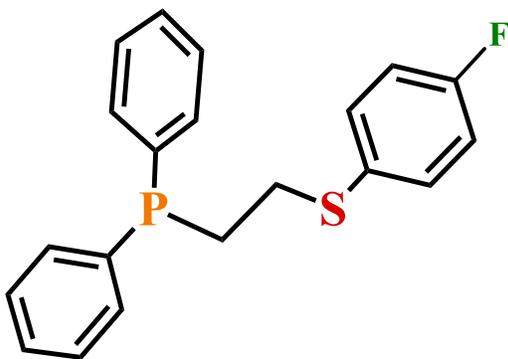
Esquema 21. Reacción general de síntesis de los ligantes híbridos Lig1 a Lig4.

En un matraz de dos bocas preparado con un refrigerante en posición de reflujo se colocan **0.3g (1.21mmol)** de 2-cloroetildifenilfosfina junto a **0.8g (2.45mmol)** de carbonato de cesio, al matraz se adicionan 30 ml de acetonitrilo previamente seco y se pone en agitación durante 30min. Pasado el tiempo se inyectan **0.13 ml (1.27mmol)** de tiofenol y la reacción se pone a reflujo durante por 19hr. Pasado el tiempo de reacción se abre el sistema y se filtra la mezcla a vacío; la disolución de filtrado se reduce únicamente con vacío y es redisoluelta con 15 ml de diclorometano, posterior a ello se realizan 4 extracciones sucesivas usando salmuera. La fase orgánica es secada usando sulfato de sodio, se filtra y se remueve el disolvente en rotavapor, el producto crudo se obtiene como un aceite; este aceite es redisoluelto en etanol caliente para inducir la precipitación por medio de enfriamiento y por de disolventes, el producto se aísla en forma de agujas blancas de aspecto cristalino.

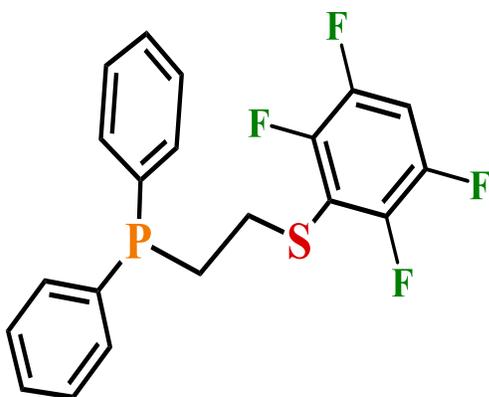
-Un indicativo de que el producto ha sido bien purificado es la ausencia del olor característico de los tioles de los que se parte, el producto purificado no debe presentar olor-

**(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) Lig1**

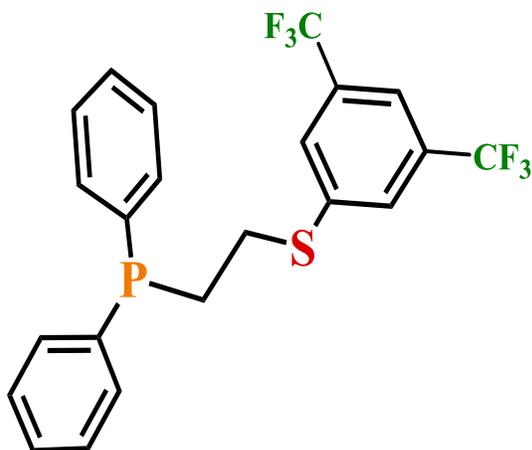
Agujas blancas cristalinas, rendimiento 82% (0.992 mmol, 0.319 g), p.f= 77-78°C. A.E. experimental: C, 74.23; H,5.98; S, 9.41. calc. para C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>PS: C, 74.51; H, 5.94; S, 9.94%; EM-IE m/z: 322([M]<sup>+</sup>,20%); <sup>1</sup>H RMN(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.44 – 7.36 (m, 4H), 7.36 – 7.30 (m, 2H), 7.29 – 7.14 (m, 8H), 7.20 – 7.14 (m, 1H), 3.06 – 2.87 (m, 2H), 2.41 – 2.31 (m, 2H). <sup>31</sup>P RMN (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -16.41(s,1P).

**(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-4) Lig2**

Agujas blancas cristalinas, rendimiento 79% (0.956 mmol, 0.325 g), p.f= 47-49°C. A.E. experimental: C, 70.68; H,5.46; S, 9.13. calc. para C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>PSF: C, 70.57; H, 5.33; S, 9.44%; EM-IE m/z: 340([M]<sup>+</sup>,20%); <sup>1</sup>H RMN (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.39 – 7.34 (m, 6H), 7.33 – 7.30 (m, 4H), 7.26 – 7.21 (m, 2H), 7.05 – 6.83 (m, 2H), 2.92 – 2.86 (m, 2H), 2.39 – 2.23 (m, 2H). <sup>31</sup>P RMN (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -16.59(s,1P).

**(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S(C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H-4) Lig3**

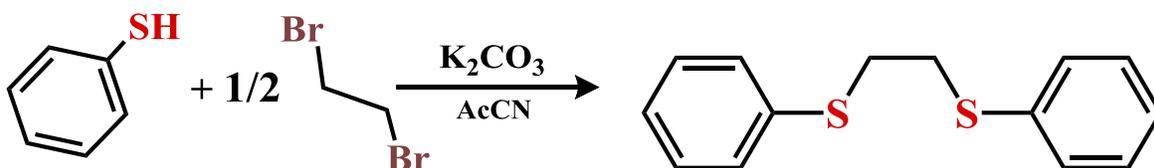
Agujas blancas cristalinas, rendimiento 73% (0.883 mmol, 0.348 g), p.f= 45-46°C. A.E. experimental: C, 60.58; H,4.01; S, 7.98. calc. para C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>PSF<sub>4</sub>: C, 60.91; H, 3.83; S, 8.13%; EM-APCI m/z: 395([M+H]<sup>+</sup>,100%); <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.45 – 7.28 (m, 10H), 7.16 – 6.92 (m, 1H), 3.04 – 2.90 (m, 2H), 2.37 – 2.22 (m, 2H). <sup>31</sup>P RMN (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -16.65(s,1P).

**(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2-3,5</sub>) Lig4**

Agujas amarillentas cristalinas, rendimiento 80% (0.968 mmol, 0.443 g), p.f= 62-63°C. A.E. experimental: C, 57.45; H,4.27; S, 6.01. calc. para C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>PSF<sub>6</sub>: C, 57.64; H,3.74; S, 6.99%; EM-IE m/z: 458([M]<sup>+</sup> 20%); <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.61 (s, 1H), 7.57 (s, 1H), 7.43 – 7.36 (m, 6H), 7.37 – 7.32 (m, 6H), 3.10 – 2.99 (m, 2H), 2.41 – 2.35 (m, 2H). <sup>31</sup>P RMN (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -16.44(s,1P).

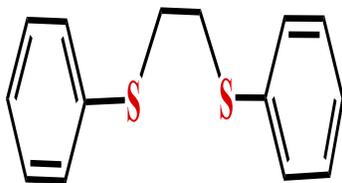
**5.2.4 Síntesis de ditioéteres TET1-4**

La síntesis de los ditioéteres se efectuó mediante una reacción tipo S<sub>N</sub>2, el método fue adaptado de metodologías reportadas y a manera de ejemplificar el procedimiento experimental se detalla la síntesis del 1,2-bis(fenil)etilditioéter (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) **TET1**

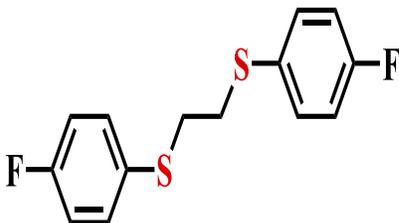
**-Síntesis de 1,2-bis(fenil)etilditioéter; (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), TET1**

Esquema 22. Reacción general para la síntesis de los ditioéteres TET1 a TET4

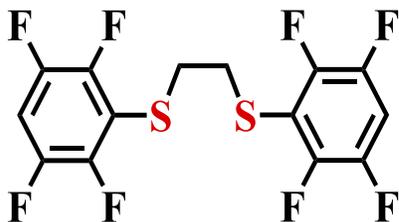
En un matraz de dos bocas con un refrigerante adaptado en posición de reflujo se agregan 30 ml de acetonitrilo junto a **0.59g (4.21mmol)** de carbonato de potasio, la mezcla se pone en agitación y se comienzan a agregar **0.43ml (4.20mmol)** de tiofenol, la mezcla se deja en agitación durante 15 min, pasado el tiempo se nota la formación de tiofenolato de potasio debido al cambio de color de translucido a amarillo, pasado el tiempo se agregan **0.18ml (2.07mmol)** de 1,2-dibromoetano y la mezcla se pone a reflujo durante 90min. Pasado el tiempo de calentamiento la mezcla se filtra a vacío sobre celilta y el disolvente se reduce por medio de vacío. El producto se redissuelve en cloroformo y se filtra sobre una gruesa capa de silica, el filtrado se reduce a sequedad obteniendo así el producto deseado.

**(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), TET1**

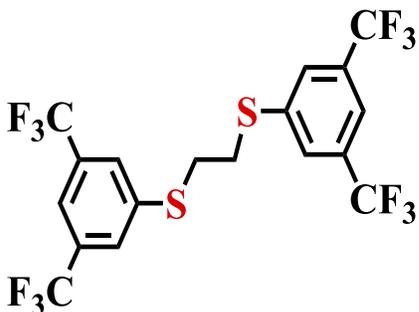
Hojuelas cristalinas; (1.95mmol, 0.481g) 94%; p.f: 58-59°C; A.E experimental: C, 67.64; H, 4.18; S, 26.62%. calculado para C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>S<sub>2</sub>: C, 68.25; H, 5.73; S, 26.07%. EM-IE m/z: 246([M]<sup>+</sup>, 18%); <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.32 – 7.28 (m, 2H), 7.28 – 7.25 (m, 2H), 7.23 – 7.18 (m, 1H), 3.08 (s, 1H).

**(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-4)SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-4), TET2**

Hojuelas cristalinas; (1.89mmol, 0.534g) 91%; p.f: 61-63°C; A.E experimental: C, 59.22; H, 3.43; S, 22.557 %. calculado para C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>S<sub>2</sub>F<sub>2</sub>: C, 59.55; H, 4.28; S, 22.71%. EM-IE m/z: 282([M]<sup>+</sup>, 10%); <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.33 – 7.28 (m, 2H), 7.02 – 6.95 (m, 2H), 2.98 (s, 2H).

**(C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H-4)SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S(C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H-4), TET3**

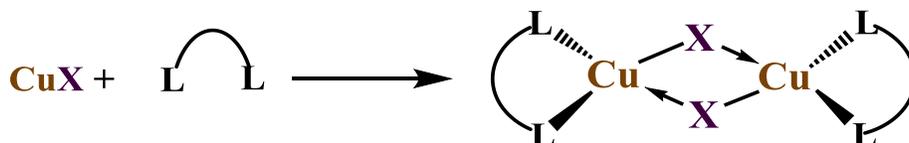
Hojuelas cristalinas; (1.85mmol, 0.722g) 89%; p.f: 143-145°C; A.E experimental: C, 42.98; H, 1.13; S, 16.13%. calculado para C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>S<sub>2</sub>F<sub>4</sub>: C, 43.08; H, 1.55; S, 16.43%. EM-IE m/z: 390([M]<sup>+</sup>, 24%); <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.17 – 6.96 (m, 1H), 3.07 (s, 2H).

**(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2-3,5</sub>)SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2-3,5</sub>), TET4**

Agujas cristalinas; (1.93mmol, 1.00g) 94%; p.f: 86-87°C; A.E experimental: C, 41.70; H, 1.45; S, 12.11%. calculado para C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>S<sub>2</sub>F<sub>12</sub>: C, 41.71; H, 1.94; S, 12.37%. EM-IE m/z: 518([M]<sup>+</sup>, 18%); <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.71 – 7.67 (m, 3H), 3.25 (s, 2H).

## 5.2.5 Síntesis de compuestos de Cu(I)

Todas las reacciones de formación de los compuestos de Cu(I) se llevaron a cabo mediante la reacción entre el correspondiente halogenuro de Cu(I) con el ligante necesario. Las fórmulas presentadas indican únicamente la fórmula mínima de cada compuesto, no haciendo alusión ni propuesta de estructura de este. La susceptibilidad magnética fue medida con el propósito de monitorear el estado de oxidación del metal.



Esquema 23. Reacción general de formación de los compuestos de cobre(I) con los diferentes ligantes de interés, la estructura dimerica del compuesto mostrado, se adopta como la conformación más favorecida para estos compuestos en disolución.

### 5.2.5.1 SERIE CuX(dppe)

En un matraz de schlenck se agrega la cantidad necesaria de CuX y se adicionan 15 ml de diclorometano, la mezcla se pone en agitación constante a hasta que se forme una suspensión con la sal de cobre usada, a esta suspensión se adicionan un equivalente estequiométrico de dppe sin detener la agitación. En un lapso de 10 a 15 minutos la mezcla de reacción pasa a un tono translucido, la reacción se deja en agitación por un total de 40 min. Pasado el tiempo de reacción la disolución se filtra y se reduce el volumen al mínimo, el compuesto final se precipita utilizando n-hexano frío. Los tres compuestos presentaron solubilidad en DMSO y DMF.

#### [CuCl(dppe)]

Polvo blanco rendimiento 89%, susceptibilidad magnética,  $\chi_{\text{mol}}$ : -0.140. EM-APCI m/z: 860([Cu(dppe)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 12%); 461([Cudppe]<sup>+</sup>, 5%). <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  7.48 – 7.26 (m, 4H), 7.25 – 7.13 (m, 6H), 2.38 (s, 2H). <sup>31</sup>P RMN (162 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  -8.27.

#### [CuBr(dppe)]

Polvo blanco rendimiento 95%, susceptibilidad magnética,  $\chi_{\text{mol}}$ : -0.207. EM-APCI m/z: 860([Cu(dppe)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 3%); 461([Cudppe]<sup>+</sup>, 9%). <sup>1</sup>H RMN (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  7.39 – 7.28 (m, 4H), 7.26 – 7.13 (m, 6H), 2.42 (s, 2H). <sup>31</sup>P RMN (243 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  -11.13.

#### [CuI(dppe)]

Polvo blanco, rendimiento 91%, susceptibilidad magnética,  $\chi_{\text{mol}}$ : 0.019. EM-APCI m/z: 860([Cu(dppe)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 17%); 461([Cudppe]<sup>+</sup>, 3%). <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  7.55 – 7.42 (m, 1H), 7.38 – 7.28 (m, 2H), 7.26 – 7.15 (m, 2H), 2.50 (s, 2H). <sup>31</sup>P RMN (162 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  -12.51.

**5.2.5.2 SERIE CuX(TET1)**

Los tres compuestos se sintetizan mediante la disolución del ligante tioéter en aproximadamente 15 ml de acetonitrilo una vez disuelto el ligante se adiciona el halogenuro de cobre(I) correspondiente en una proporción estequiométrica 1:1 CuX:TET1, la mezcla se mantiene en agitación durante 1hr. Pasado el tiempo de reacción, se reduce el volumen de la mezcla y se precipita el producto mediante la adición de éter etílico.

**[CuCl(TET1)]**

Polvo cristalino, rendimiento 71%, susceptibilidad magnética,  $\chi_{\text{mol}}$ : 0.018. EM-APCI m/z: 308([Cu(TET1)]<sup>+</sup>, 6%), <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, Acetonitrilo-*d*<sub>3</sub>)  $\delta$  7.39 – 7.28 (m, 3H), 7.27 – 7.20 (m, 2H), 3.13 (s, 2H).

**[CuBr(TET1)]**

Polvo cristalino, rendimiento 76%, susceptibilidad magnética,  $\chi_{\text{mol}}$ : -0.341. EM-APCI m/z: 308([Cu(TET1)]<sup>+</sup>, 8%); <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, Acetonitrilo-*d*<sub>3</sub>)  $\delta$  7.38 – 7.29 (m, 3H), 7.28 – 7.22 (m, 2H), 3.13 (s, 2H).

**[CuBr(TET1)]**

Polvo cristalino, rendimiento 68%, susceptibilidad magnética,  $\chi_{\text{mol}}$ : 0.027. EM-APCI m/z: 308([Cu(TET1)]<sup>+</sup>, 12%); <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, Acetonitrilo-*d*<sub>3</sub>)  $\delta$  7.38 – 7.26 (m, 3H), 7.26 – 7.21 (m, 2H), 3.12 (s, 2H).

**5.2.5.3 SERIE CuX(Lig1)**

Los tres compuestos se prepararon colocando el Lig1 en cloroformo, una vez disuelto se agrada el halogenuro de cobre correspondiente en una proporción estequiométrica de 1:1; la mezcla se deja en agitación durante 45 min, tiempo en el que se nota el cambio de una suspensión a una disolución translúcida. La disolución es filtrada por medio de cánula y se reduce el volumen al mínimo posible, sin llegar a sequedad, a la disolución se le agrega el triple en volumen de metanol y se almacena en el refrigerador toda la noche para precipitar el compuesto. El compuesto obtenido presenta una alta solubilidad en cloroformo, acetonitrilo y DMSO.

**[CuCl(Lig1)]**

Polvo blanco, rendimiento 69%, susceptibilidad magnética,  $\chi_{\text{mol}}$ : 0.021. EM-APCI m/z: 707([Cu(Lig1)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 4%); <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.66 – 7.57 (m, 4H), 7.48 – 7.41 (m, 2H), 7.39 – 7.26 (m, 6H), 7.23 – 7.12 (m, 3H), 3.15 – 3.06 (m, 2H), 2.48 – 2.39 (m, 2H). <sup>31</sup>P RMN (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  -14.43.

**[CuBr(Lig1)]**

Polvo blanco, rendimiento 74%, susceptibilidad magnética,  $\chi_{\text{mol}}$ : 0.013. EM-APCI m/z: 707([Cu(Lig1)2]<sup>+</sup>, 7%); <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.62 – 7.54 (m, 4H), 7.39 – 7.29 (m, 2H), 7.30 – 7.23 (m, 6H), 7.18 – 7.10 (m, 3H), 3.21 – 3.09 (m, 2H), 2.52 – 2.42 (m, 2H). <sup>31</sup>P RMN (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  -17.85.

**[CuI(Lig1)]**

Polvo blanco, rendimiento 81%, susceptibilidad magnética,  $\chi_{\text{mol}}$ :-0.032. EM-APCI m/z: 707([Cu(Lig1)2]<sup>+</sup>, 3%); <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.48 – 7.37 (m, 4H), 7.28 – 7.25 (m, 6H), 7.22 – 7.16 (m, 2H), 7.14 – 7.03 (m, 3H), 3.08 – 2.97 (m, 2H), 2.46 – 2.37 (m, 2H). <sup>31</sup>P RMN (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  -16.94.

**5.2.5.4 SERIE [CuI(TET2-4)]**

La síntesis de los compuestos [CuI(TET2)], [CuI(TET3)] y [CuI(TET4)] fue efectuada mediante el mismo procedimiento experimental con el que se sintetizaron los compuestos con TET1, **[CuX(TET1)]**. Los compuestos presentan una alta solubilidad en acetonitrilo y cloroformo.

**[CuI(TET2)]**

Cristales blancos, rendimiento 87%, susceptibilidad magnética,  $\chi_{\text{mol}}$ :0.029. EM-APCI m/z: 344 ([Cu(TET2)]<sup>+</sup>, 3%), <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, Acetonitrilo-*d*<sub>3</sub>)  $\delta$  7.48 – 7.37 (m, 6H), 7.37 – 7.26 (m, 4H), 7.05 – 6.93 (m, 2H), 2.98 (s, 2H).

**[CuI(TET3)]**

Agujas amarillentas de aspecto cristalino, rendimiento 79%, susceptibilidad magnética,  $\chi_{\text{mol}}$ :0.013. EM-APCI m/z: 844 ([Cu(TET3)2]<sup>+</sup>, 3%), <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, Acetonitrilo-*d*<sub>3</sub>)  $\delta$  7.47 – 7.41 (m, 6H), 7.41 – 7.35 (m, 4H), 7.33 – 7.21 (m, 1H), 3.08 (s, 2H).

**[CuI(TET4)]**

Polvo blanco de aspecto cristalino, rendimiento 73%, susceptibilidad magnética,  $\chi_{\text{mol}}$ :0.019. EM-APCI m/z: 580 ([Cu(TET4)]<sup>+</sup>, 9%), <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, Acetonitrilo-*d*<sub>3</sub>)  $\delta$  7.76 (s, 2H), 7.70 (s, 1H), 7.49 – 7.39 (m, 6H), 7.39 – 7.32 (m, 4H), 3.32(s, 2H).

**5.2.5.5 SERIE [Cu(Lig2-4)]**

Los tres compuestos, [Cu(Lig2)], [Cu(Lig3)] y [Cu(Lig4)], fueron sintetizados de manera análoga a los compuestos [CuX(Lig1)]; estos compuestos presentaron una alta solubilidad en acetonitrilo y cloroformo y una estabilidad elevada ante la descomposición.

**[Cu(Lig2)]**

Polvo blanco, rendimiento 85%, susceptibilidad magnética,  $\chi_{\text{mol}}$ :0.017. EM-APCI m/z: 403 ([Cu(Lig2)]<sup>+</sup>, 4%), 743 ([Cu(Lig2)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 7%). <sup>1</sup>H RMN (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.52 – 7.44 (m, 4H), 7.37 – 7.30 (m, 2H), 7.30 – 7.22 (m, 6H), 6.89 – 6.82 (m, 2H), 3.14 – 3.05 (m, 2H), 2.55 – 2.44 (m, 2H). <sup>31</sup>P RMN (243 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -25.41.

**[Cu(Lig3)]**

Polvo blanco, rendimiento 93%, susceptibilidad magnética,  $\chi_{\text{mol}}$ :0.014. EM-APCI m/z: 456 ([Cu(Lig3)]<sup>+</sup>, 2%), 851 ([Cu(Lig3)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 2%). <sup>1</sup>H RMN (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.53 – 7.42 (m, 2H), 7.40 – 7.35 (m, 1H), 7.34 – 7.28 (m, 2H), 7.01 – 6.93 (m, 1H), 3.06 – 3.00 (m, 2H), 2.50 – 2.43 (m, 2H). <sup>31</sup>P RMN (243 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -30.19.

**[Cu(Lig4)]**

Polvo blanco, rendimiento 79%, susceptibilidad magnética,  $\chi_{\text{mol}}$ :-0.112. EM-APCI m/z: 521 ([Cu(Lig4)]<sup>+</sup>, 3%). <sup>1</sup>H RMN (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.55 (s, 1H), 7.54 – 7.50 (m, 2H), 7.48 (s, 1H), 7.35 – 7.31 (m, 1H), 7.30 – 7.26 (m, 2H), 3.22 – 3.12 (m, 2H), 2.61 – 2.52 (m, 2H). <sup>31</sup>P RMN (243 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -30.08.

**5.2.5.6 SERIE [Cu(PPh<sub>3</sub>)(Lig1-4)]**

Los cuatro compuestos fueron sintetizados mediante el siguiente método descrito. En un frasco adaptado para su uso en baño sónico se colocan (0.02mmol) del correspondiente compuesto [Cu(Lig1-4)] (*previamente sintetizado en este trabajo*), al cual se le agregan 5 ml de acetonitrilo como disolvente, el frasco se pone tapado en sonicación hasta que el compuesto se disuelva completamente, regulando no aumente la temperatura del baño sónico. Una vez disuelto el precursor, se agrega un equivalente estequiométrico de trifenilfosfina y se continua con la sonicación por un lapso de 15 minutos. Pasado el tiempo de reacción se filtra la mezcla y se le agregan 15 ml de metanol y se almacena en el refrigerador toda la noche para lograr la precipitación del compuesto. Los cuatro compuestos presentan una buena solubilidad en los disolventes orgánicos comunes, exceptuando MeOH, EtOH y n-Hex, los compuestos fueron caracterizados únicamente por RMN y EM-APCI, en la que los picos base se encontraban en m/z= 263, correspondiente a [PPh<sub>3</sub>+H]<sup>+</sup>.

**[CuI(PPh<sub>3</sub>)(Lig1)]**

Polvo blanco amarillento, rendimiento 68%. susceptibilidad magnética,  $\chi_{\text{mol}}$ : -0.015, EM-APCI m/z: 647([M-I]<sup>+</sup>, 11%); <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.44 – 7.34 (m, 5H), 7.34 – 7.26 (m, 2H), 7.23 – 7.16 (m, 4H), 7.12 – 7.10 (m, 1H), 3.09 – 2.99 (m, 1H), 2.54 – 2.42 (m, 1H). <sup>31</sup>P RMN (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  -8.84 (s, 1P), -18.87 (s, 1P).

**[CuI(PPh<sub>3</sub>)(Lig2)]**

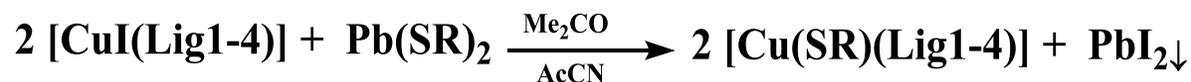
Polvo blanco amarillento, rendimiento 71%. susceptibilidad magnética,  $\chi_{\text{mol}}$ : -0.084, EM-APCI m/z: 665([M-I]<sup>+</sup>, 5%); <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.45 – 7.36 (m, 5H), 7.35 – 7.26 (m, 3H), 7.26 – 7.16 (m, 5H), 6.86 – 6.79 (m, 1H), 3.07 – 2.90 (m, 1H), 2.57 – 2.37 (m, 1H).

**[CuI(PPh<sub>3</sub>)(Lig3)]**

Polvo blanco, rendimiento 80%. susceptibilidad magnética,  $\chi_{\text{mol}}$ : 0.024, EM-APCI m/z: 720([M-I]<sup>+</sup>, 7%); <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.48 – 7.35 (m, 4H), 7.35 – 7.28 (m, 2H), 7.24 – 7.16 (m, 4H), 7.03 – 6.89 (m, 1H), 3.03 – 2.92 (m, 2H), 2.54 – 2.42 (m, 2H).

**[CuI(PPh<sub>3</sub>)(Lig4)]**

Polvo blanco, rendimiento 87%. susceptibilidad magnética,  $\chi_{\text{mol}}$ : 0.062, EM-APCI m/z: 783([M-I]<sup>+</sup>, 4%); <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.57 (s, 1H), 7.54 (s, 2H), 7.45 – 7.27 (m, 6H), 7.24 – 7.18 (m, 4H), 3.18 – 3.06 (m, 2H), 2.58 – 2.49 (m, 2H).

**5.2.5.7 Serie [Cu(SR)(Lig1-4)]; <sup>-</sup>SR= (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)S<sup>-</sup> y (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)S<sup>-</sup>**

Los ocho compuestos [Cu(SR)(Lig1-4)] fueron sintetizados mediante el siguiente método, la única variación entre cada reacción es la cantidad de reactivos utilizados dependiendo la reacción a efectuar.

Se disuelven 0.02mmol del correspondiente tiolato de plomo en 10 ml de acetona, en el caso del tiofenolato de plomo es preciso agregar 2 ml de piridina para fomentar la solubilidad del tiofenolato de plomo; una vez disuelto el tiolato de plomo correspondiente se agrega una disolución que contiene 0.01mmol del correspondiente [CuI(Lig1-4)] disuelto en 10 ml de acetonitrilo. Una vez agregado el compuesto de cobre se nota la precipitación de yoduro de plomo, la mezcla se mantiene en agitación durante aprox. 30 min. Pasado el tiempo de reacción se filtra y se reduce el volumen al mínimo, hecho esto se vierten 15 ml de MeOH para precipitar los compuestos. los compuestos obtenidos presentan una alta solubilidad en acetona, acetonitrilo y cloroformo.

**[Cu(SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(Lig1)]**

Polvo amarillo, rendimiento 56%; susceptibilidad magnética,  $\chi_{\text{mol}}$ : -0.115, EM-APCI m/z: 707 ([Cu(Lig1)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 13%). <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.29 – 7.17 (m, 6H), 7.17 – 7.06 (m, 4H), 6.79 – 6.68 (m, 2H), 6.68 – 6.52 (m, 3H), 2.79 (s, 2H), 2.05 (s, 2H).

**[Cu(SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(Lig2)]**

Polvo amarillo, rendimiento 61%; susceptibilidad magnética,  $\chi_{\text{mol}}$ : 0.094, EM-APCI m/z: 743 ([Cu(Lig2)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 9%). <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.31 – 7.19 (m, 7H), 7.18 – 7.11 (m, 6H), 6.87 – 6.78 (m, 2H), 6.78 – 6.70 (m, 1H), 6.64 – 6.54 (m, 2H), 2.82 (s, 2H), 2.21 (s, 2H).

**[Cu(SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(Lig3)]**

Polvo amarillo, rendimiento 68%; susceptibilidad magnética,  $\chi_{\text{mol}}$ : 0.035, EM-APCI m/z: 851 ([Cu(Lig3)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 3%). <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.32 – 7.06 (m, 6H), 7.01 – 6.89 (m, 4H), 6.78 – 6.69 (m, 1H), 6.61 (s, 1H), 2.66 (s, 2H), 2.03 (s, 2H).

**[Cu(SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(Lig4)]**

Polvo amarillo, rendimiento 83%; susceptibilidad magnética,  $\chi_{\text{mol}}$ : -0.049, EM-APCI m/z: 979 ([Cu(Lig4)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 3%). <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.55 (s, 2H), 7.40 (s, 1H), 7.35 – 7.25 (m, 6H), 7.16 (m, 4H), 6.80 – 6.68 (m, 2H), 6.62 (s, 3H), 2.88 (s, 2H), 2.21 (s, 2H).

**[Cu(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(Lig1)]**

Polvo blanco, rendimiento 88%; susceptibilidad magnética,  $\chi_{\text{mol}}$ : -0.078, EM-APCI m/z: 707 ([Cu(Lig1)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 21%). <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.31 – 7.27 (m, 1H), 7.26 – 7.23 (m, 1H), 7.22 – 7.11 (m, 5H), 2.99 – 2.86 (m, 1H), 2.29 – 2.20 (m, 1H).

**[Cu(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(Lig2)]**

Polvo blanco, rendimiento 76%; susceptibilidad magnética,  $\chi_{\text{mol}}$ : -0.112, EM-APCI m/z: 743 ([Cu(Lig2)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 17%). <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.39 – 7.23 (m, 2H), 7.21 – 7.10 (m, 4H), 7.00 – 6.88 (m, 1H), 2.96 – 2.81 (m, 1H), 2.33 – 2.13 (m, 1H).

**[Cu(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(Lig3)]**

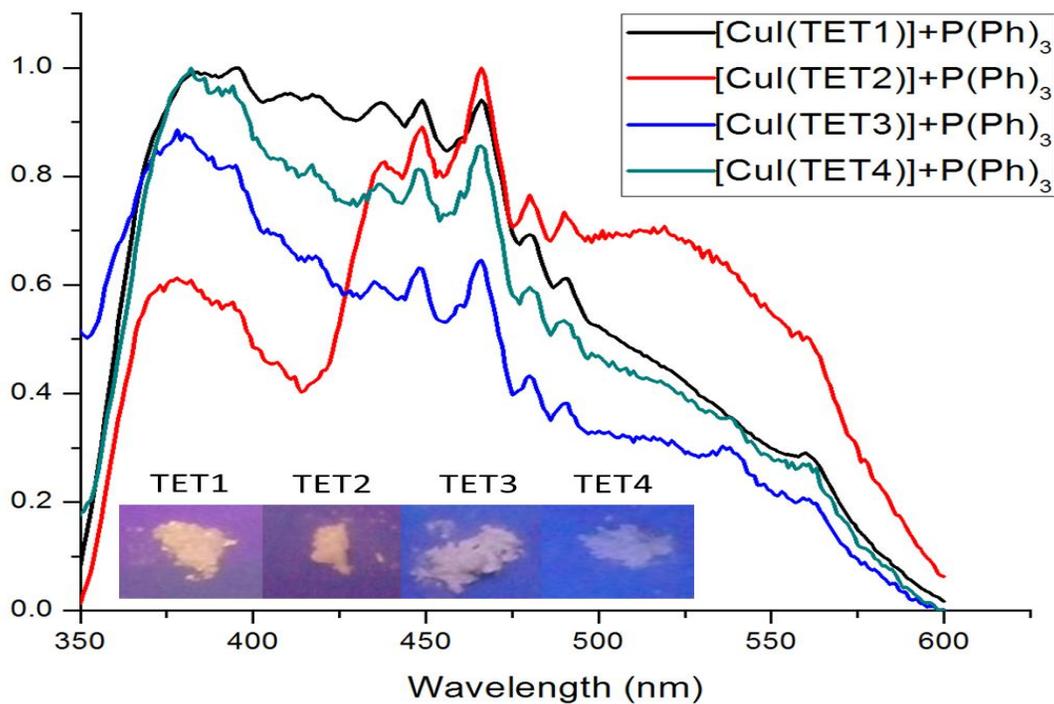
Polvo blanco, rendimiento 84%; susceptibilidad magnética,  $\chi_{\text{mol}}$ : -0.039, EM-APCI m/z: 851 ([Cu(Lig3)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 7%). <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.32 – 7.26 (m, 4H), 7.21 – 7.10 (m, 6H), 7.08 – 6.95 (m, 1H), 3.00 – 2.77 (m, 2H), 2.29 – 2.05 (m, 2H).

**[Cu(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(Lig4)]**

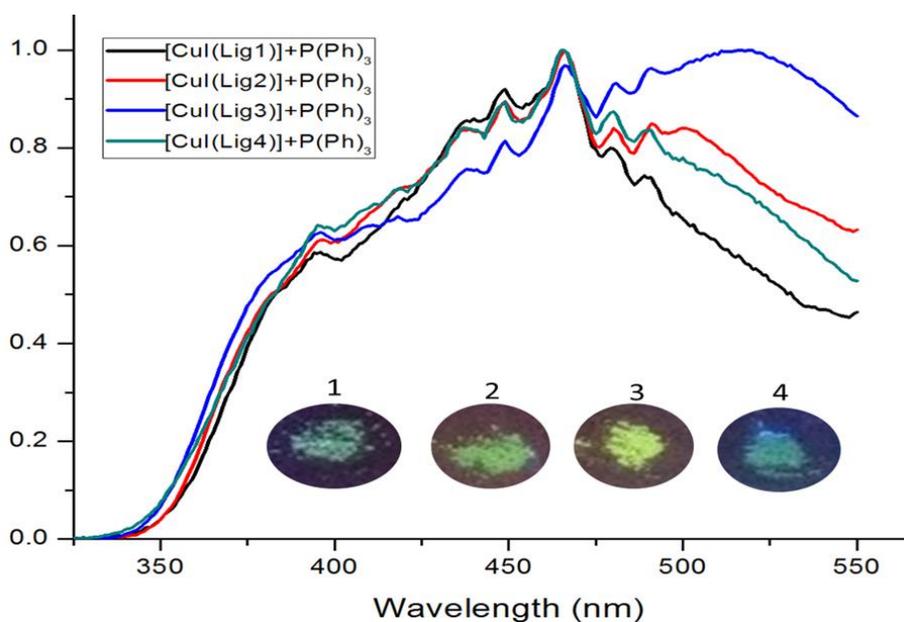
Polvo blanco, rendimiento 89%; susceptibilidad magnética,  $\chi_{\text{mol}}$ : -0.029, EM-APCI m/z: 979 ([Cu(Lig3)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 11%). <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.64 (s, 1H), 7.31 – 7.26 (m, 1H), 7.23 – 7.13 (m, 4H), 3.11 – 2.93 (m, 2H), 2.33 – 2.20 (m, 2H)

# 6 ANEXOS

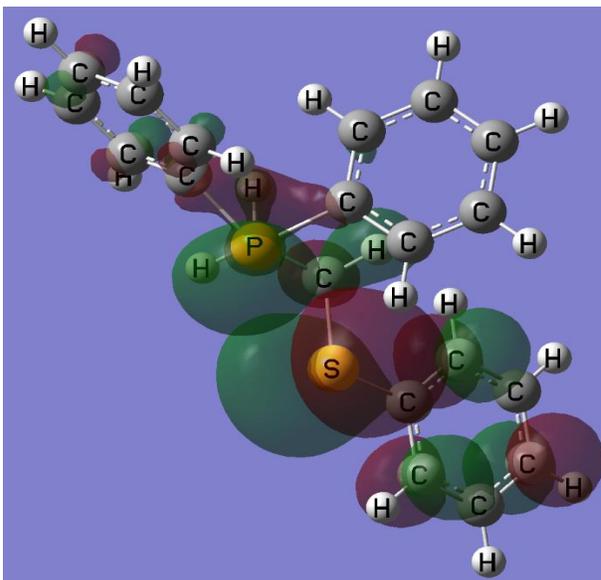
Anexo 1. Espectros de Emisión de los compuestos  $[\text{CuI}(\text{PPh}_3)(\text{TET1-4})]$ .



Anexo 2. Espectros de emisión para la serie  $[\text{CuI}(\text{PPh}_3)(\text{Lig1-4})]$



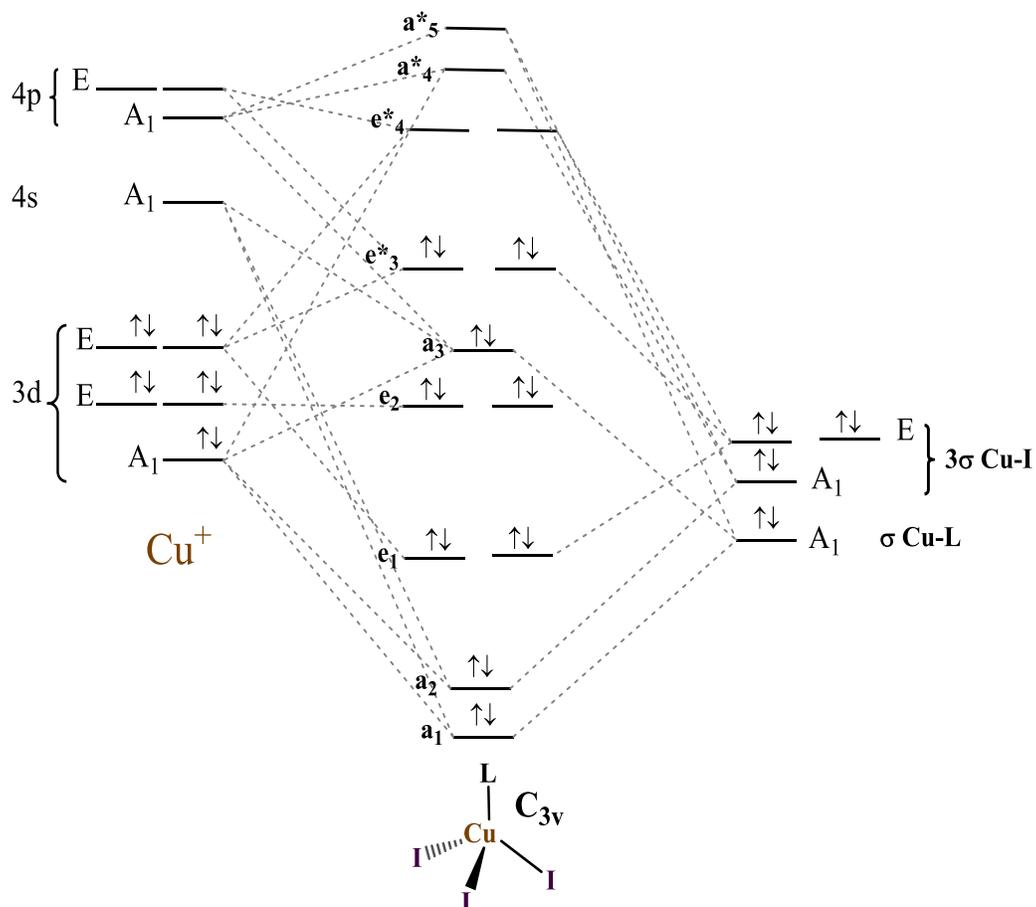
### Anexo 3 .metodología de cálculo conformacional del Lig1.



Los cálculos fueron efectuados haciendo uso del software Gaussian g09w con la interfase Gauss view 05. Primero fue realizada una optimización espacial sin restricción usando el método M062, la base 6-31+G(d,p) para C y H en conjunto con la base 6-311++G(2d,p) para P y S. se empleó el método de solvatación por default considerando como disolvente cloroformo a 298.15K

Posteriormente se realizó un barrido del ángulo diedro entre P-C-C-S con 36 puntos.

### Anexo 4. Diagrama de Orbitales moleculares (enlace $\sigma$ ) para la entidad $\text{Cu}_3\text{L}$ , la cual es una suposición reduccionista del Cumulo $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4$ , el diagrama fue realizado a partir del análisis de simetría local del del motivo $\text{Cu}_3\text{L}$ , usando la simetría $\text{C}_{3v}$ .



## Anexo 4. Datos cristalográficos

### [CuBr(TET1)]

Tabla 1. Datos cristalográficos y de refinación para el compuesto [CuBr(TET1)]

Identification code	shelx	
Empirical formula	C14 H14 Br Cu S2	
Formula weight	389.82	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/n	
Unit cell dimensions	a = 9.4630(8) Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	b = 7.9382(7) Å	$\beta = 97.552(8)^\circ$ .
	c = 19.3214(16) Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volume	1438.8(2) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.800 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	4.563 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	776	
Crystal size	0.370 x 0.270 x 0.080 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	3.439 to 29.409°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 13, -10 ≤ k ≤ 10, -23 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	8207	
Independent reflections	3438 [R(int) = 0.0363]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.678 and 0.297	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	3438 / 0 / 163	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.060	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0315, wR2 = 0.0630	
R indices (all data)	R1 = 0.0425, wR2 = 0.0691	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.514 and -0.647 e.Å <sup>-3</sup>	

**[CuI(TET1)] . cristalizado de acetonitrilo**

Tabla 2. Datos cristalográficos y de refinación para el compuesto [CuI(TET1)] .

Identification code	shelx	
Empirical formula	C14 H14 Cu I S2	
Formula weight	436.81	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/n	
Unit cell dimensions	a = 9.4557(8) Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	b = 7.9342(7) Å	$\beta = 97.581(8)^\circ$ .
	c = 19.707(2) Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volume	1465.6(2) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.980 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	3.860 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	848	
Crystal size	0.360 x 0.210 x 0.130 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	3.364 to 29.505°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 13, -10 ≤ k ≤ 10, -24 ≤ l ≤ 27	
Reflections collected	8405	
Independent reflections	3488 [R(int) = 0.0340]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.636 and 0.374	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	3488 / 0 / 163	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.067	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0300, wR2 = 0.0518	
R indices (all data)	R1 = 0.0440, wR2 = 0.0585	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.731 and -0.566 e.Å <sup>-3</sup>	

**[CuI(TET1)]. Cristalizado de Cloroformo**

Tabla 3. Datos cristalográficos y de refinación para el compuesto [CuI(TET1)]

Identification code	shelx	
Empirical formula	C14 H14 Cu2 I2 S2	
Formula weight	627.25	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/c	
Unit cell dimensions	a = 20.8010(6) Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	b = 10.0692(2) Å	$\beta = 90.453(2)^\circ$ .
	c = 7.9628(2) Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volume	1667.75(7) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	2.498 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	6.489 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1176	
Crystal size	0.400 x 0.310 x 0.260 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	3.400 to 30.058°.	
Index ranges	-26<=h<=29, -14<=k<=14, -10<=l<=11	
Reflections collected	38609	
Independent reflections	4670 [R(int) = 0.0528]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.262 and 0.145	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	4670 / 0 / 181	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.320	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0297, wR2 = 0.0709	
R indices (all data)	R1 = 0.0336, wR2 = 0.0727	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.987 and -1.316 e.Å <sup>-3</sup>	

**[CuI(TET2)]**

Tabla 3. Datos cristalográficos y de refinación para el compuesto [CuI(TET2)].

Identification code	shelx	
Empirical formula	C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> Cu <sub>4</sub> F <sub>4</sub> I <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	
Formula weight	1326.47	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21	
Unit cell dimensions	a = 14.5010(10) Å	α = 90°.
	b = 8.7478(5) Å	β = 112.785(8)°.
	c = 15.5111(12) Å	γ = 90°.
Volume	1814.1(2) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	2.428 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	5.988 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1240	
Crystal size	0.500 x 0.180 x 0.040 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	3.385 to 29.540°.	
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 19, -11 ≤ k ≤ 12, -19 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	15854	
Independent reflections	8148 [R(int) = 0.0394]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	8148 / 1 / 397	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.974	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0319, wR2 = 0.0461	
R indices (all data)	R1 = 0.0431, wR2 = 0.0508	
Absolute structure parameter	-0.035(16)	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.741 and -0.928 e.Å <sup>-3</sup>	

**[CuI(Lig2)]**

Tabla 4. Datos cristalográficos y de refinación para el compuesto [CuI(Lig2)]

Identification code	shelx	
Empirical formula	C80 H72 Cu8 F4 I8 P4 S4	
Formula weight	2885.01	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Tetragonal	
Space group	P 4/n	
Unit cell dimensions	a = 31.6252(10) Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	b = 31.6252(10) Å	$\beta = 90^\circ$ .
	c = 9.1782(4) Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volume	9179.6(7) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	2.088 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	4.716 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	5472	
Crystal size	0.170 x 0.030 x 0.030 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	3.401 to 29.620°.	
Index ranges	-43<=h<=41, -43<=k<=43, -11<=l<=12	
Reflections collected	100068	
Independent reflections	12121 [R(int) = 0.1202]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	12121 / 0 / 457	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.035	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0574, wR2 = 0.1063	
R indices (all data)	R1 = 0.1304, wR2 = 0.1348	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.777 and -1.694 e.Å <sup>-3</sup>	

# 7 BIBLIOGRAFÍA

- <sup>1</sup>Huheey, James E.; Keiter, Ellen A.; Keiter, Richard L. *Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity*, 4th ed, New York, **1993** .
- <sup>2</sup><https://copperalliance.es/cobre/historia-cobre/> consultado el 12 de marzo de 2019, 17:30hr.
- <sup>3</sup><http://www.rsc.org/periodic-table/element/29/copper> consultado 12 de marzo de 2019, 17:54hr.
- <sup>4</sup> Maret, W. *Interrelations between Essential Metal Ions and Human Diseases*; Sigel, A., Sigel, H., Sigel, R. K. O., Eds.; *Metal Ions in Life Sciences*; Springer Netherlands: Dordrecht, **2013**; Vol. 13.
- <sup>5</sup> Conry, R. R. *Copper: Inorganic & Coordination Chemistry* Based in Part on the Article Copper: *Inorganic & Coordination Chemistry* by Rebecca R. Conry & Kenneth D. Karlin Which Appeared in the *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, First Edition. *Encycl. Inorg. Bioinorg. Chem.* **2011**.
- <sup>6</sup>Halcrow, M. A. *Interpreting and Controlling the Structures of Six-Coordinate Copper(II) Centres – When Is a Compression Really a Compression?* *Dalt. Trans.* **2003**, 3 (23), 4375–4384.
- <sup>7</sup> Santini, C.; Pellei, M.; Gandin, V.; Porchia, M.; Tisato, F.; Marzano, C. *Advances in Copper Complexes as Anticancer Agents*. *Chem. Rev.* **2014**, 114 (1), 815–862.
- <sup>8</sup> Peng, R.; Li, M.; Li, D. *Copper(I) Halides: A Versatile Family in Coordination Chemistry and Crystal Engineering*. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254 (1–2), 1–18.
- <sup>9</sup> Palomo, C.; Oiarbide, M.; López, R.; Gómez-Bengoia, E. *Phosphazene Bases for the Preparation of Biaryl Thioethers from Aryl Iodides and Arenethiols*. *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41 (8), 1283–1286.
- <sup>10</sup> Niu, L. F.; Cai, Y.; Liang, C.; Hui, X. P.; Xu, P. F. *Efficient Copper-Catalyzed C-S Cross-Coupling of Heterocyclic Thiols with Aryl Iodides*. *Tetrahedron* **2011**, 67 (16), 2878–2881.
- <sup>11</sup> Guzmán-Percástegui, E.; Hernández, D. J.; Castillo, I. *Calix[8]Arene Nanoreactor for Cu(i)-Catalysed C-S Coupling*. *Chem. Commun.* **2016**, 52 (15), 3111–3114.
- <sup>12</sup> Sujatha, A.; Thomas, A. M.; Thankachan, A. P.; Anilkumar, G. *Recent Advances in Copper-Catalyzed C-S Cross-Coupling Reactions*. *Arkivoc* **2014, 2015** (1), 1–28.
- <sup>13</sup> Wong, K. T.; Ku, S. Y.; Yen, F. W. *Facile Synthesis of 9-Azajulolidine and Its Application to Post-Ullmann Reactions*. *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48 (29), 5051–5054.
- <sup>14</sup> Zhong, X.; Lv, J.; Luo, S. *Oxidative Radical Addition-Cyclization of Sulfonyl Hydrazones with Simple Olefins by Binary Acid Catalysis*. *Org. Lett.* **2016**, 18 (13), 3150–3153.
- <sup>15</sup> Wallesch, M.; Volz, D.; Fléchon, C.; Zink, D. M.; Bräse, S.; Baumann, T. *Bright Coppertunities: Efficient OLED Devices with Copper(I)Iodide-NHetPHOS-Emitters*; So, F., Adachi, C., Eds.; **2014**; p 918309.
- <sup>16</sup> B. Valeur, M.N. Berberan-Santos, *Molecular Fluorescence*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2012**.
- <sup>17</sup> C.R. Ronda, *Luminescence: From Theory to Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2007**.

- <sup>18</sup> Chia, Y. Y.; Tay, M. G. An Insight into Fluorescent Transition Metal Complexes. *Dalt. Trans.* **2014**, *43* (35), 13159–13168.
- <sup>19</sup> Kang, L.; Chen, J.; Teng, T.; Chen, X. L.; Yu, R.; Lu, C. Z. Experimental and Theoretical Studies of Highly Emissive Dinuclear Cu(I) Halide Complexes with Delayed Fluorescence. *Dalt. Trans.* **2015**, *44* (25), 11649–11659.
- <sup>20</sup> Horváth, O. Photochemistry of Copper(I) Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *135–136* (C), 303–324.
- <sup>21</sup> Maini, L.; Braga, D.; Mazzeo, P. P.; Ventura, B. Polymorph and Isomer Conversion of Complexes Based on CuI and PPh<sub>3</sub> easily Observed via Luminescence. *Dalt. Trans.* **2012**, *41* (2), 531–539.
- <sup>22</sup> Gneuß, T.; Leitzl, M. J.; Finger, L. H.; Rau, N.; Yersin, H.; Sundermeyer, J. A New Class of Luminescent Cu(I) Complexes with Tripodal Ligands – TADF Emitters for the Yellow to Red Color Range. *Dalt. Trans.* **2015**, *44* (18), 8506–8520.
- <sup>23</sup> Stoianov, A.; Gourlaouen, C.; Vela, S.; Daniel, C. Luminescent Dinuclear Copper(I) Complexes as Potential Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF) Emitters: A Theoretical Study. *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122* (5), 1413–1421.
- <sup>24</sup> Tsuboyama, A.; Kuge, K.; Furugori, M.; Okada, S.; Hoshino, M.; Ueno, K. Photophysical Properties of Highly Luminescent Copper(I) Halide Complexes Chelated with 1,2-Bis(Diphenylphosphino)Benzene. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (6), 1992–2001.
- <sup>25</sup> Shou, R. E.; Chai, W. X.; Song, L.; Qin, L. S.; Shi, H. S.; Wang, T. G. Three Luminescent Copper(I) Iodide Clusters with Phosphine Ligands: Synthesis, Structure Characterization, Properties and TD-DFT Calculations. *J. Clust. Sci.* **2017**, *28* (4), 2185–2203.
- <sup>26</sup> Benito, Q.; Le Goff, X. F.; Nocton, G.; Fargues, A.; Garcia, A.; Berhault, A.; Kahlal, S.; Saillard, J.-Y.; Martineau, C.; Trébosc, J.; et al. Geometry Flexibility of Copper Iodide Clusters: Variability in Luminescence Thermochromism. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (9), 4483–4494.
- <sup>27</sup> Peng, R.; Li, M.; Li, D. Copper(I) Halides: A Versatile Family in Coordination Chemistry and Crystal Engineering. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254* (1–2), 1–18.
- <sup>28</sup> Lapprand, A.; Dutartre, M.; Khiri, N.; Levert, E.; Fortin, D.; Rousselin, Y.; Soldera, A.; Jugé, S.; Harvey, P. D. Luminescent P-Chirogenic Copper Clusters. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (14), 7958–7967.
- <sup>29</sup> Hu, S.; Tong, M.-L. Rational Design and Construction of the First Tetrahedral Net with Photoluminescent Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub> Cubane Cluster as the Tetrahedral Node. *Dalt. Trans.* **2005**, No. 7, 1165.
- <sup>30</sup> Huitorel, B.; El Moll, H.; Utrera-Melero, R.; Cordier, M.; Fargues, A.; Garcia, A.; Massuyeau, F.; Martineau-Corcós, C.; Fayon, F.; Rakhmatullin, A.; et al. Evaluation of Ligands Effect on the Photophysical Properties of Copper Iodide Clusters. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (8), 4328–4339.
- <sup>31</sup> Roppolo, I.; Celasco, E.; Fargues, A.; Garcia, A.; Revaux, A.; Dantelle, G.; Maroun, F.; Gacoin, T.; Boilot, J. P.; Sangermano, M.; et al. Luminescence Thermochromism of Acrylic Materials Incorporating Copper Iodide Clusters. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (47), 19106–19113.
- <sup>32</sup> Kyle, K. R.; Ryu, C. K.; DiBenedetto, J. A.; Ford, P. C. Photophysical Studies in Solution of the Tetranuclear Copper(I) Clusters Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub>L<sub>4</sub> (L = Pyridine or Substituted Pyridine). *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (8), 2954–2965.
- <sup>33</sup> Shou, R. E.; Chai, W. X.; Song, L.; Qin, L. S.; Shi, H. S.; Wang, T. G. Three Luminescent Copper(I) Iodide Cluster with Phosphine Ligands: Synthesis, Structure Characterization, Properties and TD-DFT Calculations. *J. Clust. Sci.* **2017**, *28* (4), 2185–2203.

- <sup>34</sup> Pyykkö, P. Strong Closed-Shell Interactions in Inorganic Chemistry. *Chem. Rev.* **1997**, 97(3), 597–636.
- <sup>35</sup> Nitsch, J.; Lacemon, F.; Lorbach, A.; Eichhorn, A.; Cisnetti, F.; Steffen, A. Cuprophilic Interactions in Highly Luminescent Dicopper(I)–NHC–picoyl Complexes – Fast Phosphorescence or TADF? *Chem. Commun.* **2016**, 52(14), 2932–2935.
- <sup>36</sup> Zhang, W.; Zhou, Z.; Liu, L.; Zhong, X.; Asiri, A. M.; Alamry, K. A.; Li, F.; Zhu, N.; Wong, W.; Qin, H. Highly-efficient Blue Neutral Mononuclear Copper (I) Halide Complexes Containing Bi- and Mono-Dentate Phosphine Ligands. *J. Lumin.* **2018**, 196(December 2017), 425–430.
- <sup>37</sup> Okano, Y.; Ohara, H.; Kobayashi, A.; Yoshida, M.; Kato, M. Systematic Introduction of Aromatic Rings to Diphosphine Ligands for Emission Color Tuning of Dinuclear Copper(I) Iodide Complexes. *Inorg. Chem.* **2016**, 55(11), 5227–5236.
- <sup>38</sup> Moudam, O.; Kaeser, A.; Delavaux-Nicot, B.; Duhayon, C.; Holler, M.; Accorsi, G.; Armaroli, N.; Séguy, I.; Navarro, J.; Destruel, P.; et al. Electrophosphorescent Homo- and Heteroleptic Copper(I) Complexes Prepared from Various Bis-Phosphine Ligands. *Chem. Commun.* **2007**, 3092(29), 3077–3079.
- <sup>39</sup> Styliadou, V.; Kavaratzi, K.; Papazoglou, I.; Hatzidimitriou, A. G.; Papadopoulos, A. G.; Angaridis, P.; Aslanidis, P. Binuclear Copper(I) Compounds with N-Heterocyclic Thiolate and Diphosphane Ligands: Effects of Thiolate Ligands on Solid-State Molecular Structures and Luminescence Properties. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 2018(25), 2915–2926.
- <sup>40</sup> Knorr, M.; Guyon, F.; Khatyr, A.; Strohmman, C.; Allain, M.; Aly, S. M.; Lapprand, A.; Fortin, D.; Harvey, P. D. Construction of (CuX)<sub>2n</sub> Cluster-Containing (X = Br, I; n = 1, 2) Coordination Polymers Assembled by Dithioethers ArS(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>SAr (Ar = Ph, p-Tol; m = 3, 5): Effect of the Spacer Length, Aryl Group, and Metal-to-Ligand Ratio on the Dimensionality, Clus. *Inorg. Chem.* **2012**, 51(18), 9917–9934.
- <sup>41</sup> Bonnot, A.; Strohmman, C.; Knorr, M.; Harvey, P. D. Metal-to-Ligand Ratio Effect on the Size of Copper Iodide and Copper Bromide Clusters in 1,4-Bis(Cyclohexylthio)Butane-Spanned Coordination Polymers. *J. Clust. Sci.* **2014**, 25(1), 261–275.
- <sup>42</sup> Slone, C. S.; Weinberger, D. A.; Mirkin, C. A. The Transition Metal Coordination Chemistry of Hemilabile Ligands. In *Progress in Inorganic Chemistry*; 2007; Vol. 48, pp 233–350.
- <sup>43</sup> Makume, B. F.; Maumela, M. C.; Holzapfel, C. W.; Dixon, J. T. Homo- and Heteroditopic Sulfur-Based Bidentate Ligands towards Selective Ethylene Oligomerisation: The Critical Influence of Ligand Structure on Product Profile. *Appl. Catal. A Gen.* **2017**, 542, 262–270.
- <sup>44</sup> Basauri-Molina, M.; Hernández-Ortega, S.; Morales-Morales, D. Microwave-Assisted C-C and C-S Couplings Catalysed by Organometallic Pd-SCS or Coordination Ni-SNS Pincer Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2014(27), 4619–4625.
- <sup>45</sup> Gushchin, A. L.; Shmelev, N. Y.; Malysheva, S. F.; Artem'ev, A. V.; Belogorlova, N. A.; Abramov, P. A.; Kompan'kov, N. B.; Manoury, E.; Poli, R.; Sheven, D. G.; et al. Hemilability of Phosphine-Thioether Ligands Coordinated to Trinuclear Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub> Cluster and Its Effect on Hydrogenation Catalysis. *New J. Chem.* **2018**, 42(21), 17708–17717.
- <sup>46</sup> Yadav, A.; Deshmukh, M. S.; Boomishankar, R. Cationic and Neutral Copper(I) Iodide Clusters MOFs Derived from Tridentate N-Donor Functionalized P(V) Ligands: Synthesis, Structure and Photophysical Properties. *J. Chem. Sci.* **2017**, 129(8), 1093–1103.
- <sup>47</sup> Wiester, M. J.; Braunschweig, A. B.; Yoo, H.; Mirkin, C. A. Solvent and Temperature Induced Switching between Structural Isomers of Rh(I) Phosphinoalkyl Thioether (PS) Complexes. *Inorg. Chem.* **2010**, 49(15), 7188–7196.

- <sup>48</sup> Block, M.; Bette, M.; Wagner, C.; Schmidt, J.; Steinborn, D. Rhodium(I) Complexes with KP Coordinated  $\omega$ -Phosphinofunctionalized Alkyl Phenyl Sulfide, Sulfoxide and Sulfone Ligands and Their Reactions with Sodium Bis(Trimethylsilyl)Amide and Ag[BF<sub>4</sub>]. *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696 (9), 1768–1781.
- <sup>49</sup> Rigo, P.; Bressan, M. Cyanide Complexes of Nickel(II) with Hybrid Bidentate Ligands Containing Phosphorus and Nitrogen or Sulfur Donor Atoms. *Inorg. Chem.* **1975**, 14 (7), 1491–1494.
- <sup>50</sup> Tate, C. W.; Demello, A.; Gee, A. D.; Kealey, S.; Vilar, R.; White, A. J. P.; Long, N. J. Hemilabile and Reversible Carbon Monoxide Binding Properties of Iron(II), Cobalt(II) and Nickel(II) Complexes Containing a New Tridentate P-S-N Ligand. *Dalt. Trans.* **2012**, 41 (1), 83–89.
- <sup>51</sup> Spokoyny, A. M.; Rosen, M. S.; Ulmann, P. A.; Stern, C.; Mirkin, C. A. Selective Formation of Heteroligated Pt(II) Complexes with Bidentate Phosphine-Thioether (P, S) and Phosphine-Selenoether (P, Se) Ligands via the Halide-Induced Ligand Rearrangement Reaction. *Inorg. Chem.* **2010**, 49 (4), 1577–1586.
- <sup>52</sup> Spokoyny, A. M.; Machan, C. W.; Clingerman, D. J.; Rosen, M. S.; Wiester, M. J.; Kennedy, R. D.; Stern, C. L.; Sarjeant, A. A.; Mirkin, C. A. A Coordination Chemistry Dichotomy for Icosahedral Carborane-Based Ligands. *Nat. Chem.* **2011**, 3 (8), 590–596.
- <sup>53</sup> Torrens, H. Pentafluorobenzenethiolato Derivatives of the Platinum Group Metals. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 196 (1), 331–352.
- <sup>54</sup> Garcia, J. J.; Torrens, H.; Adams, H.; Bailey, N. A.; Shacklady, A.; Maitlis, P. M. Rhodium- and Iridium-perfluorobenzenethiolato Complexes, [(C 5 Me 5 )Ir(SC 6 F 5 ) 2 ], [(C 5 Me 5 )Ir(SC 6 F 4 H-p) 2 ] and [(C 5 Me 5 ) 2 Rh 2 ( $\mu$ -SC 6 F 5 ) 3 ][(C 5 Me 5 )Rh(SC 6 F 5 ) 3 ]: Syntheses, Crystal Structures and Solution Behaviour. *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **1993**, 764 (10), 1529–1536.
- <sup>55</sup> Moreno-Alcántar, G.; Hernández-Toledo, H.; Guevara-Vela, J. M.; Rocha-Rinza, T.; Martín Pendás, Á.; Flores-Álamo, M.; Torrens, H. Stability and Trans Influence in Fluorinated Gold(I) Coordination Compounds. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 2018 (40), 4413–4420.
- <sup>56</sup> Tsuboyama, A.; Kuge, K.; Furugori, M.; Okada, S.; Hoshino, M.; Ueno, K. Photophysical Properties of Highly Luminescent Copper(I) Halide Complexes Chelated with 1,2-Bis(Diphenylphosphino)Benzene. *Inorg. Chem.* **2007**, 46 (6), 1992–2001.
- <sup>57</sup> Budzelaar, P. H. M.; van Doorn, J. A.; Meijboom, N. Reductive Cleavage of the Carbon-Phosphorus Bond with Alkali Metals. I. Cleavage of Functionalised Triphenylphosphines; Formation of Secondary and Primary Phosphines. *Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas* **2010**, 110 (10), 420–432.
- <sup>58</sup> Roy, J. W.; Thomson, R.; Mackay, M. F. The Stereochemistry of Organometallic Compounds. XXV. The Stereochemistry of Displacements of Secondary Methanesulfonate and p-Toluene-Sulfonate Esters by Diphenylphosphide Ions. X-Ray Crystal Structure of (5 $\alpha$ -Cholestan-3 $\alpha$ -Yl)Diphenylphosphine Oxide. *Aust. J. Chem.* **1985**, 38 (1), 111.
- <sup>59</sup> Jorgensen, C. K. “Symbiotic” Ligands, Hard and Soft Central Atoms. *Inorg. Chem.* **1964**, 3 (8), 1201–1202.
- <sup>60</sup> Prestsch E., Buhlmann P., Affolter C., Structure determination of organic compounds, tables of spectral data 4<sup>th</sup> Ed., Springer, Berlin 2009.
- <sup>61</sup> <https://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/> consultado el 30 de abril de 2019, 14:43 hr.
- <sup>62</sup> Fred W McLaffeny and Franbsek Turecek, Interpretation of Mass Spectra, 4th ed. University science books, California, **1990**.

- <sup>63</sup> Lin, S.; Miller, J. M. Decomposition and Byproducts from Reactions Involving Pentafluorophenyl-Grignard and Lithium Reagents. a GC/MS Study. *J. Fluor. Chem.* **1977**, 9 (2), 161–169.
- <sup>64</sup> Zaleska, B.; Socha, R.; Ciechanowicz-Rutkowska, M.; Pilati, T. Spectroscopic Study of the Conformation of 2-Anilino-2-Ethoxy-3-Oxothiobutyric Acid Anilides. *Monatshefte fuer Chemie/Chemical Mon.* **2000**, 131 (11), 1151–1160.
- <sup>65</sup> Alabugin, I. V.; Gilmore, K. M.; Peterson, P. W. Hyperconjugation. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2011**, 1 (1), 109–141.
- <sup>66</sup> <https://www.chem.wisc.edu/areas/reich/nmr/index.htm> consultado 8 de abril de 2019, 23:12hr.
- <sup>67</sup> Gil, V. M. S.; Von Philipsborn, W. Effect of Electron Lone-Pairs on Nuclear Spin-Spin Coupling Constants. *Magn. Reson. Chem.* **1989**, 27 (5), 409–430.
- <sup>68</sup> Contreras, R. H.; Tormena, C. F.; Ducati, L. C. Transmission Mechanisms of the Fermi-Contact Term of Spin-Spin Couplings. In *Science and Technology of Atomic, Molecular, Condensed Matter and Biological Systems*; 2013; Vol. 3, pp 245–284.
- <sup>69</sup> Sharp, D. W. A.; Miguel, H. T. Fluorine-Containing Dithioethers. *Isr. J. Chem.* **1978**, 17 (1–2), 144–147.
- <sup>70</sup> Comba, P.; Katsichtis, C.; Nuber, B.; Pritzkow, H. Solid-State and Solution Structural Properties of Copper(I) Compounds with Bidentate Phosphane Ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1999 (5), 777–783.
- <sup>71</sup> Janiak, C. A Critical Account on  $\pi$ - $\pi$  Stacking in Metal Complexes with Aromatic Nitrogen-Containing Ligands †. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, No. 21, 3885–3896.
- <sup>72</sup> Bonnot, A.; Knorr, M.; Strohmam, C.; Golz, C.; Fortin, D.; Harvey, P. D. CuX (X = Cl, Br, I) Containing Coordination Polymers Built Upon Isomeric RSCH<sub>2</sub>C≡CCH<sub>2</sub>SR (R = p-Tolyl, Benzyl) Dithioether Ligands: First Example of a Luminescent (CuCl)<sub>n</sub>/Dithioether Network. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2015**, 25 (3), 480–494.
- <sup>73</sup> Kitagawa, H.; Ozawa, Y.; Toriumi, K. Flexibility of Cubane-like Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub> Framework: Temperature Dependence of Molecular Structure and Luminescence Thermochromism of [Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] in Two Polymorphic Crystalline States. *Chem. Commun.* **2010**, 46 (34), 6302–6304.
- <sup>74</sup> Baker, L.; Bowmaker, G. A.; Hart, R. D.; Harvey, P. J.; Healy, P. C.; White, A. H. Structural, Far-IR, and Solid State <sup>31</sup>P RMN Studies of Two-Coordinate Complexes of Tris(2,4,6-Trimethoxyphenyl) Phosphine with Copper(I) Iodide. *Inorg. Chem.* **1994**, 33 (18), 3925–3931.
- <sup>75</sup> Bowmaker, G. A.; Healy, P. C. The Characterization of Tetrameric Complexes of Copper(I) Halides with Phosphine and Amine Ligands by Far Infrared Spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* **1988**, 44 (1), 115–119.
- <sup>76</sup> Bowmaker, G. A.; Bruce, M. I.; Skelton, B. W.; Somers, N.; White, A. H. Structural and Spectroscopic Studies of Halocuprate(I) and Haloargentate(I) Complexes [M<sub>2</sub>X<sub>n</sub>X'<sub>4-n</sub>]<sub>2</sub>-. *Zeitschrift fur Anorg. und Allg. Chemie* **2007**, 633 (7), 1024–1030.
- <sup>77</sup> Blower, P. J.; Dilworth, J. R. Thiolato-Complexes of the Transition Metals. *Coord. Chem. Rev.* **1987**, 76 (C), 121–185.
- <sup>78</sup> Moreno-Alcántar, G., Torrens H. Metalofilia y luminiscencia en compuestos de coordinación multinucleares de oro y plata con ligantes fluoroazufrados, Tesis Doctoral, UNAM, **2018**.