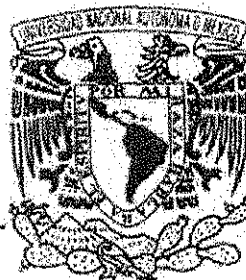


00582

29

**UNAM**  
**POSGRADO**



**Programa de Maestría y Doctorado  
en Ciencias Químicas**

**Compuestos de metales nobles  
con tiaciclofanos**

**Tesis**

**Que para obtener el grado de  
Doctor en Ciencias**

Presenta:

**Q. Jorge Tiburcio Báez**

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**Tutor: Dr. Hugo Torrens Miquel**

México, D. F.

Septiembre, 2002



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.

### **Jurado asignado:**

<b>Presidente:</b>	<b>Dra. María de los Ángeles Paz Sandoval</b>
<b>Primer vocal:</b>	<b>Dr. Jesús Valdés Martínez</b>
<b>Segundo vocal:</b>	<b>Dr. Herbert Höpfl</b>
<b>Tercer vocal:</b>	<b>Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez</b>
<b>Secretario:</b>	<b>Dr. Juventino García Alejandre</b>
<b>Primer suplente:</b>	<b>Dr. Federico del Río Portilla</b>
<b>Segundo suplente:</b>	<b>Dr. Iván Castillo Pérez</b>

### **Sitios donde se desarrolló el tema:**

- **Departamento de Química Inorgánica, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM**
- **Departamento de Química y Bioquímica, Universidad de Windsor, Canadá**
- **Unidad de Fotofísica, Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, UNAM**


**Sustentante:** **Q. Jorge Tiburcio Báez**

**Asesor del tema:** **Dr. Hugo Torrens Miquel**

**A mis padres  
Ruth y Gerardo**

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de  
UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el  
contenido de mi trabajo recepcional  
NOMBRE:  Jorge Rubén Pérez

FECHA:  9-Septiembre-2002

FIRMA:  

## *Agradecimientos*

Al Dr. Hugo Torrens Miquel por todas las ideas, libertad, entusiasmo y apoyo que me brindó durante la realización de este proyecto.

Al Dr. Stephen J. Loeb de la Universidad de Windsor por recibirme en su grupo de investigación y permitirme el acceso a toda la instrumentación disponible.

Al Dr. Mayo Villagrán Muñiz y al Dr. Hugo Martín Sobral de la Unidad de Fotofísica del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM por su ayuda en la medición de la generación del segundo armónico.

A la Dra. Erika Martín por sus valiosas discusiones durante la síntesis de los complejos quirales.

Al Dr. Federico del Río del Instituto de Química y al Dr. Douglas W. Stephan de la Universidad de Windsor por sus acertadas ideas en el momento correcto.

Al Dr. David Díaz por sus interesantes y útiles comentarios.

Al Dr. Juventino García y al Dr. William D. Jones de la Universidad de Rochester por su apoyo en la determinación de estructuras mediante difracción de rayos X.

A la Q. Georgina Duarte y a la Q. Margarita Guzmán de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) por su colaboración en la obtención de los espectros de masas y análisis elementales.

A la QFB Rosa Isela Del Villar (USAI), a la Dra. Guillermina Rivera y al Sr. Mike Fuerth (NMR Services, Windsor) por su ayuda en la adquisición de los espectros de Resonancia Magnética Nuclear.

A todos los compañeros del Departamento de Química Inorgánica y del laboratorio 209 con quienes he compartido valiosas experiencias e incluso simposios.

Agradezco también el apoyo económico del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada durante los estudios de Doctorado; de la Agencia Española de Cooperación Internacional e Intercambio Académico de la UNAM por su apoyo para realizar una estancia en la sección de Resonancia Magnética Nuclear de la Universidad de Alicante, España; al Gobierno de Canadá y a la Secretaría de Educación Pública por su ayuda para realizar una estancia de investigación en la Universidad de Windsor, Canadá; y a la Dirección General de Estudios de Postgrado por los recursos proporcionados para la realización del proyecto de investigación.

## Resumen

El compuesto 2,11-ditia[3.3]ortociclofano (L) es un ditioéter mesocíclico que, para actuar como ligante bidentado, cambia de un arreglo *exodentado* a uno *endodentado*, en dos diferentes arreglos *anti*: la conformación *anti I*, de simetría  $C_{2v}$ , es más estable y también más voluminosa que la conformación *anti II*, de simetría  $C_s$ .

Todos los complejos se prepararon mediante la reacción entre un derivado metálico clorado y dos equivalentes de triflato de plata ( $AgCF_3SO_3$ ) en presencia de un equivalente del ligante. La medición de la capacidad de generación del segundo armónico (GSA) fue realizada mediante el método de polvos de Kurtz.

En los complejos neutros  $[PdCl_2L]$  y  $[PtCl_2L]$  no fue posible determinar la conformación de L debido a problemas de solubilidad, por otro lado no presentan actividad en la GSA.

En los compuestos iónicos heterolépticos  $[PtL(\eta^4-cod)][CF_3SO_3]_2$ ,  $[RhL(\eta^4-cod)][CF_3SO_3]$  e  $[IrL(\eta^4-cod)][CF_3SO_3]$  ( $cod = 1,5$ -ciclooctadieno), L está coordinado en la conformación *anti I*, tanto en disolución como en estado sólido, como fue determinado por un estudio de difracción de rayos X para el compuesto de platino. El cual, a pesar de cristalizar en un grupo no centrosimétrico, no posee actividad en la GSA debido a un arreglo antiparalelo de los iones en el cristal.

En los complejos iónicos heterolépticos  $[PdL(PPh_3)_2][CF_3SO_3]_2$  y  $[PtL(PPh_3)_2][CF_3SO_3]_2$  ( $PPh_3 =$  trifenilfosfina), L presenta dos diferentes conformaciones: *anti I* y *anti II*, en una proporción 40 : 60, como fue observado por RMN de  $^1H$  y  $^{31}P$ , sin intercambio entre ellas hasta los  $90^\circ C$ .

Los compuestos iónicos homolépticos  $[PdL_2][CF_3SO_3]_2$  y  $[PtL_2][CF_3SO_3]_2$ , con dos ligantes unidos a cada metal, existen en disolución como una mezcla de dos isómeros, uno de ellos con L en conformaciones *anti I-anti II* y el otro en conformaciones *anti II-anti II*, en una proporción 75 : 25. La estructura obtenida mediante difracción de rayos X del compuesto de paladio muestra únicamente la presencia del conformero *anti II-anti II*. Este compuesto cristaliza en el grupo espacial *Pbcn*, el cual es centrosimétrico y no posee capacidad para la GSA.

Los complejos  $[PdL(2S,4S-BDPP)][CF_3SO_3]_2$  y  $[PtL(2S,4S-BDPP)][CF_3SO_3]_2$ , con la difosfina quiral (2S,4S)-2,4-bis(difenilfosfina)pentano, coexisten en disolución como una mezcla de los conformeros *anti I* y *anti II*, en una proporción 20 : 80. Ambos cristalizan en un grupo no centrosimétrico y presentan actividad en la GSA del 15 % relativa a la urea.

El compuesto 6-etinilferroceno-2,11-ditia[3.3]ortociclofano ( $L_{Fc}$ ) fue preparado mediante la reacción de Heck. Su comportamiento en disolución y en estado sólido es similar al observado en L, aunque su estructura posee una menor simetría.

El ligante  $L_{Fc}$  fue utilizado para obtener los complejos heterodinucleares  $[Pd(L_{Fc})(2S,4S-BDPP)][CF_3SO_3]_2$  y  $[Pt(L_{Fc})(2S,4S-BDPP)][CF_3SO_3]_2$ , los cuales se encuentran en disolución como una mezcla de seis isómeros y en estado sólido no presentan respuesta en la GSA.

## Summary

The compound 2,11-dithia[3.3]orthocyclophane (L) is a mesocyclic dithioether that, in order to act as a bidentate ligand, changes from an *exodentate* to an *endodentate* arrangement, with two different *anti* conformations: *anti I*, with  $C_{2v}$  symmetry, is more stable and bulky than the *anti II* conformation, with  $C_s$  symmetry.

All complexes were synthesized by the reaction between a suitable chloride complex and two equivalents of silver triflate ( $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$ ), in the presence of one equivalent of the ligand. The measurements of the second harmonic generation (SHG) activity were performed using the Kurtz powder method.

In the neutral complexes  $[\text{PdCl}_2\text{L}]$  and  $[\text{PtCl}_2\text{L}]$ , the conformation of L could not be determined because of the low solubility displayed by the complexes, on the other hand, these compounds do not exhibit any activity in SHG.

In the ionic complexes  $[\text{PtL}(\eta^4\text{-cod})][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ ,  $[\text{RhL}(\eta^4\text{-cod})][\text{CF}_3\text{SO}_3]$  and  $[\text{IrL}(\eta^4\text{-cod})][\text{CF}_3\text{SO}_3]$  (cod = 1,5-cyclooctadiene), L is coordinated in the *anti I* conformation both in solution and in the solid state, as revealed by an X-ray diffraction study of the platinum complex. This complex, although crystallizes in a non-centrosymmetric space group, does not display any activity in the SHG, probably due to an anti-parallel arrangement of the ions in the crystal.

In the heteroleptic ionic complexes  $[\text{PdL}(\text{PPh}_3)_2][\text{SO}_3\text{CF}_3]_2$  and  $[\text{PtL}(\text{PPh}_3)_2][\text{SO}_3\text{CF}_3]_2$ , (PPh<sub>3</sub> = triphenylphosphine) L exhibits two different conformations: *anti I* and *anti II* in a 40 : 60 ratio, as observed by  $^1\text{H}$  and  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy, with no exchange up to 90°C.

The homoleptic ionic complexes  $[\text{PdL}_2][\text{SO}_3\text{CF}_3]_2$  and  $[\text{PtL}_2][\text{SO}_3\text{CF}_3]_2$ , with two ligands bound to the metal, display two isomers in solution, one of them with L in conformations *anti I-anti II* and the other with conformations *anti II-anti II* in a 75 : 25 ratio. The X-ray structure of the palladium complex only showed the presence of the *anti II-anti II* isomer in the solid state. This complex crystallizes in the centrosymmetric group *Pbcn* and for that reason does not exhibit SHG activity.

The heteroleptic chiral complexes  $[\text{PdL}(2\text{S},4\text{S-BDPP})][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$  and  $[\text{PtL}(2\text{S},4\text{S-BDPP})][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ , 2S,4S-BDPP = (2S,4S)-2,4-bis(diphenylphosphine) pentane, co-exist in solution as a mixture of two isomers: *anti I* and *anti II* in a 20 : 80 proportion. Both complexes crystallize in a non-centrosymmetric group and exhibit activity in the SHG of 15 % referenced to the urea.

The compound 6-ethynylferrocene-2,11-dithia[3.3]orthocyclophane ( $\text{L}_{\text{Fc}}$ ) was synthesized using a Heck reaction. Its behaviour in solution and in the solid state is similar to that showed by L, although its structure has a lower symmetry.

The ligand  $\text{L}_{\text{Fc}}$  was used to prepare the heterodinuclear complexes  $[\text{Pd}(\text{L}_{\text{Fc}})(2\text{S},4\text{S-BDPP})][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$  and  $[\text{Pt}(\text{L}_{\text{Fc}})(2\text{S},4\text{S-BDPP})][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ , which in solution co-exist as a mixture of six isomers and in the solid state do not display any activity in SHG experiments.

## Introducción

En esta tesis se presentan y discuten los resultados obtenidos a lo largo de casi cinco años de trabajo en el proyecto *Compuestos de metales nobles con tiaciclofanos*.

La principal finalidad del proyecto es el diseño y síntesis de nuevas estructuras moleculares basadas en este tipo de compuestos y metales. Sin embargo, había dos ideas subyacentes, una era contribuir al entendimiento del comportamiento conformacional y de la química de coordinación de los ciclofanos, y la otra, coadyuvar en la determinación de los factores moleculares y cristalinos que controlan las propiedades ópticas no lineales.

Estas dos ideas evolucionaron y se entrecruzaron durante el desarrollo del proyecto. Esperamos que este documento refleje ese proceso, así como el gusto y la satisfacción alcanzada durante el transcurso de la investigación.

La tesis está dividida en seis capítulos. En el primero, llamado *Antecedentes*, se presenta la información relativa a los ciclofanos y al uso de sus derivados azufrados, los *tiaciclofanos*, como ligantes; también se expone la teoría básica del campo de la óptica no lineal y su relación con la química. En el siguiente capítulo, *Proyecto*, se menciona su objetivo general, así como los objetivos particulares necesarios para alcanzarlo, además se describen los criterios de diseño estructural y electrónico empleados para la *construcción* de los nuevos compuestos.

Continúa el capítulo *Resultados y discusión*, donde se presentan y analizan los resultados obtenidos durante esta investigación. En *Conclusiones y perspectivas* se hace una revisión de los resultados más relevantes y se mencionan nuevas ideas y experimentos derivados del proyecto que se pueden realizar a corto y mediano plazo. En *Información experimental* se indican los detalles relacionados con la síntesis y caracterización de los compuestos informados. Y por último, en *Referencias*, se presentan las publicaciones consultadas para la elaboración del proyecto.



## Índice de contenido

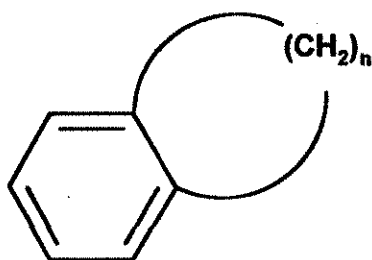
<b><i>Antecedentes</i></b> .....	1
<b>A. Los ciclofanos</b> .....	2
<i>Origen</i> .....	3
<i>Nomenclatura</i> .....	4
<i>Propiedades</i> .....	5
<i>Coordinación</i> .....	8
<b>B. Química de coordinación de los tiaciclofanos</b> .....	10
<i>Síntesis</i> .....	11
<i>Estructura</i> .....	12
<i>Enlace</i> .....	15
<b>C. Un poco de óptica no lineal</b> .....	18
<i>Métodos experimentales de medición</i> .....	21
<b>D. La química de coordinación y la óptica no lineal</b> .....	23
<b><i>Proyecto</i></b> .....	27
<b>Objetivo general</b> .....	28
<b>Objetivos particulares</b> .....	29
<b>Propuesta</b> .....	30

<i>Resultados y discusión</i> .....	32
A. El ligante 2,11-ditia[3.3]ortociclofano.....	33
B. Compuestos neutros .....	40
C. Compuestos iónicos con ciclooctadieno .....	44
D. Compuestos iónicos con trifenilfosfina.....	53
E. Compuestos iónicos homolépticos.....	58
F. Compuestos iónicos quirales.....	65
G. Los ligantes con ferroceno.....	72
H. Compuestos heterobimetálicos quirales .....	80
<i>Conclusiones y perspectivas</i> .....	85
<i>Información experimental</i> .....	90
<i>Referencias</i> .....	118
<i>Apéndice A. Publicación</i> .....	136

# Antecedentes

## A. Los ciclofanos

Un *ciclofano* es cualquier molécula que posee un sistema aromático con dos de sus átomos unidos a través de una cadena alifática.<sup>1</sup>



Esquema 1. Estructura general de los ciclofanos

Este tipo de moléculas presenta interesantes propiedades estructurales y electrónicas que han sido explotadas en numerosas aplicaciones. Por ejemplo, su estructura posee una cavidad preformada que genera un reconocimiento molecular selectivo,<sup>2</sup> esto ha permitido su aplicación como receptores y sensores de cationes,<sup>3</sup> aniones<sup>4</sup> y especies neutras.<sup>5</sup>

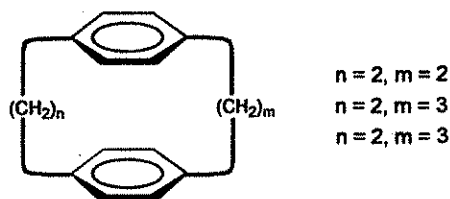
También tienen la posibilidad de poseer quiralidad plana,<sup>6</sup> por lo que han sido utilizadas para reconocimiento enantioselectivo<sup>7</sup> y catálisis asimétrica,<sup>8</sup> además de haber sido incorporadas como componentes de cristales líquidos.<sup>9</sup>

Por otro lado sus propiedades electrónicas han sido exploradas en dispositivos para la transferencia de electrones,<sup>10</sup> polímeros conductores,<sup>11</sup> cromóforos con actividad óptica no lineal,<sup>12</sup> centros redox,<sup>13</sup> sistemas piezoluminicentes<sup>14</sup> y como ligantes en compuestos de coordinación.<sup>15</sup>

A continuación revisaremos el origen del concepto de ciclofano y presentaremos un breve comentario sobre su nomenclatura, después analizaremos algunas de sus propiedades y su química de coordinación hacia metales de transición.

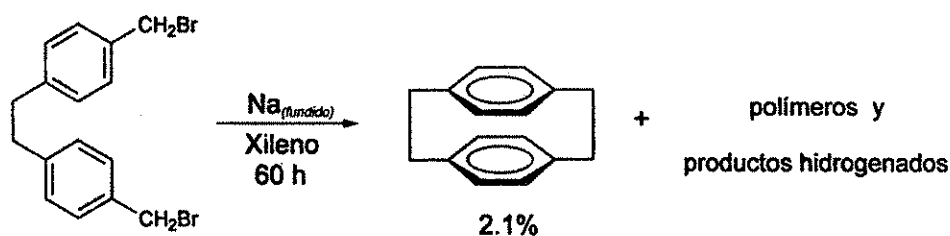
## Origen

La era de los ciclofanos inicia formalmente con la investigación publicada por Donald J. Cram en 1951 acerca del diseño y síntesis de una familia de moléculas en las que dos bencenos se encuentran colocados paralelos *cara-a-cara* mediante cadenas de metilenos en posiciones *para*.<sup>16</sup>



Esquema 2. Estructura general de los *paraciclofanos* de Cram

Estos compuestos fueron obtenidos en muy bajos rendimientos mediante una reacción de Wurtz intramolecular partiendo de sodio fundido y precursores dibromados en alta dilución.<sup>17</sup>



Esquema 3. Síntesis del [2.2]*paraciclofano*

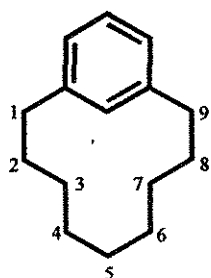
El interés de Cram en la síntesis de estas moléculas radicaba en que permitirían dilucidar los efectos del traslape de los orbitales  $\pi$  de los anillos aromáticos sobre sus propiedades electrónicas, además representaban una oportunidad única para investigar efectos transanulares y determinar las restricciones estereoquímicas impuestas en un anillo aromático por la presencia de una o varias cadenas alifáticas.<sup>18</sup>

Antes de continuar con el estudio de las propiedades de los ciclofanos aquí mencionadas haremos un breve comentario acerca de su particular nomenclatura.

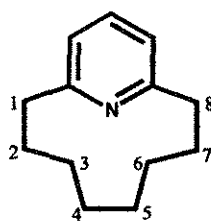
## Nomenclatura

Existe un sistema de nomenclatura para los ciclofanos que ha sido ampliamente utilizado debido a su sencillez y claridad, e independiente de las reglas de la IUPAC. Este sistema es usado en esta tesis por lo que será presentado brevemente.<sup>1</sup>

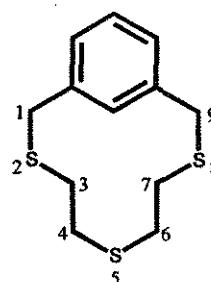
- El nombre genérico para los compuestos con un sistema aromático y una cadena alifática es *fano*, cuando la parte aromática es un benceno entonces se usa el nombre de *ciclofano*.
- Los *fanos* pueden ser *heterofanos* o *heterafanos*, los primeros poseen un heteroátomo en el sistema aromático mientras que los segundos en su cadena alifática.
- La longitud de la cadena alifática se coloca en corchetes antes del nombre del *fano*, cuando hay más de una cadena los números se colocan separados por puntos.
- Las posiciones de las cadenas alifáticas pueden ser designadas utilizando los prefijos *orto*, *meta* y *para* o mediante números entre paréntesis.
- La numeración de los átomos en la molécula inicia con el primer átomo de la cadena alifática más larga y continúa hasta completar toda la molécula.



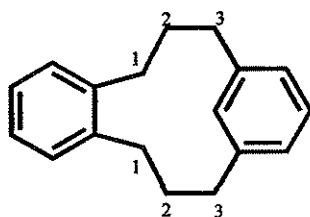
[9]Metaciclofano



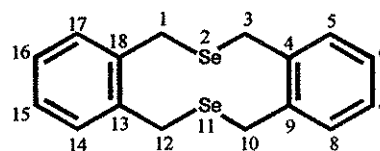
[8](2,6)Piridinofano



2,5,8-tritia[9]metaciclofano



[3.3]Ortometaciclofano



2,11-diselena[3.3]ortociclofano

Esquema 4. Ejemplos de nomenclatura de ciclofanos

## Propiedades

A los ciclofanos los caracterizan cuatro interesantes propiedades:

- Transferencia de carga
- Efectos transanulares
- Tensión en los anillos
- Isomería conformacional

Los espectros electrónicos de los  $[m.n]$ paraciclofanos con cuatro o más átomos en las cadenas alifáticas son prácticamente idénticos al del compuesto análogo de cadena abierta, pero cuando las cadenas únicamente están formadas por dos o tres átomos entonces desaparece la estructura fina del espectro y aparece una nueva e intensa banda alrededor de  $\lambda = 300$  nm, dicha banda es prueba de la existencia de una fuerte transferencia de carga intramolecular, inducida por la proximidad de los dos sistemas  $\pi$  e impuesta por la pequeña longitud de las cadenas (figura 1).<sup>19</sup>

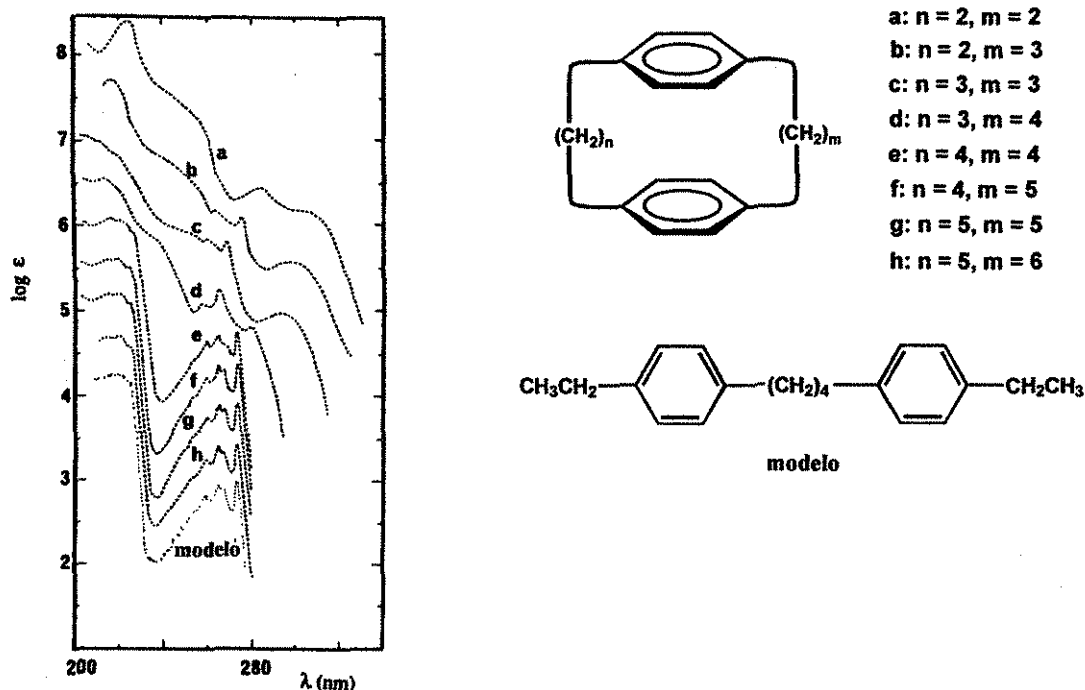
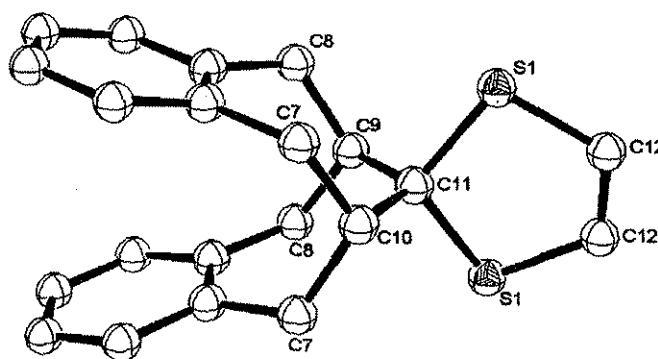


Figura 1. Espectroscopía electrónica de una familia de paraciclofanos

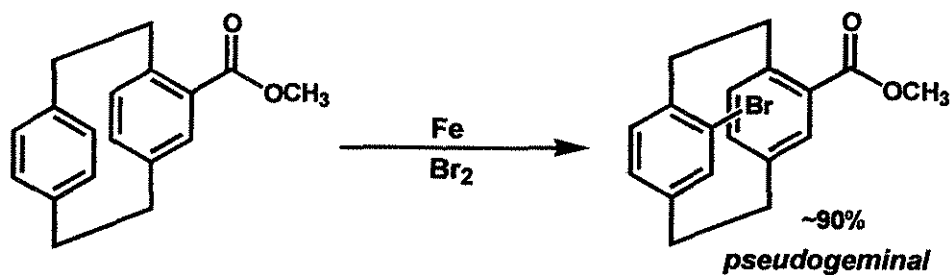
El grupo de Shuntaro Mataka ha demostrado que esta transferencia de carga intramolecular se mantiene incluso para derivados del isómero *orto* con cadenas alifáticas de tres átomos como el presentado en la figura 2.<sup>20</sup>



**Figura 2.** Estructura en estado sólido del etilenditioacetal del [3.3]*ortociclofano*

Más adelante veremos como la transferencia electrónica interanular de los ciclofanos de cadenas cortas afecta el comportamiento de estos compuestos al coordinarse a metales.

Por otro lado, los efectos transanulares son notorios en reacciones de sustitución electrofílica aromática, por ejemplo la bromación del éster del [2.2]*paraciclofano* genera como producto principal el isómero *pseudogeminal*.<sup>21</sup>

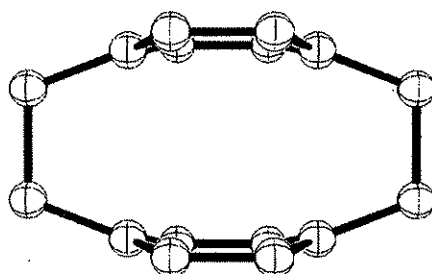


**Esquema 5.** Reacción de bromación del éster del [2.2]*paraciclofano*

En el mecanismo de esta reacción participan los átomos de oxígeno del éster estabilizando al intermediario con el hidrógeno *pseudogeminal* como grupo saliente.

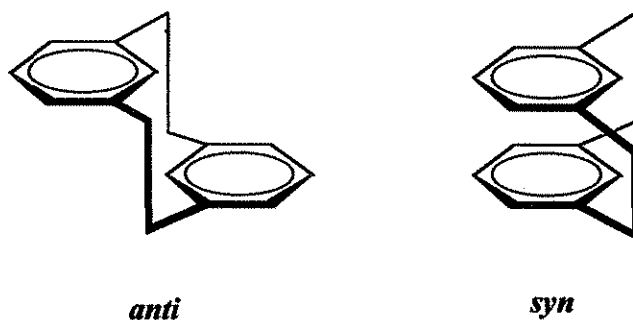


La tensión anular se manifiesta claramente en las estructuras de los ciclofanos con cadenas alifáticas cortas (dos o tres átomos) a través de la desviación de la planaridad de los anillos bencénicos, como en el compuesto [2.2]*paraciclofano*, cuya estructura determinada por difracción de rayos X se muestra en la figura 3.<sup>22</sup>



**Figura 3.** Estructura en estado sólido del [2.2] *paraciclofano*

Finalmente, la isomería conformacional es exhibida por prácticamente todos los ciclofanos debido a los múltiples centros estereoquímicos que pueden poseer, por ejemplo, el compuesto [2.2]*metaciclofano* tiene la posibilidad de alinear sus anillos aromáticos en dos distintas posiciones: *anti*, con los anillos en lados opuestos de la molécula y *syn*, con ambos anillos del mismo lado.<sup>23</sup>



**Esquema 6.** Isómeros conformacionales del [2.2]*metaciclofano*

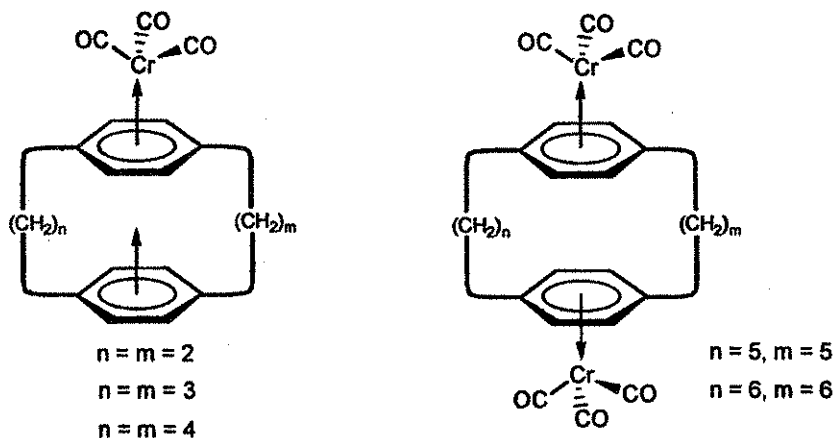
Una conclusión que podemos extraer de las propiedades de los ciclofanos es que es posible su control y modulación mediante la elección de la posición y la longitud de las cadenas alifáticas.

Ahora iniciaremos el estudio de su química de coordinación.

## Coordinación

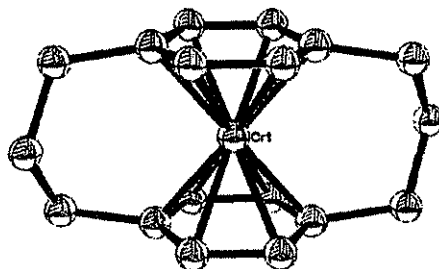
Inicialmente la química de coordinación de los ciclofanos estuvo dominada por las interacciones metal-areno en los compuestos conocidos como metallocenofanos.<sup>24</sup>

Los primeros complejos de este tipo también fueron informados por D. J. Cram y sirvieron para confirmar que existe una fuerte interacción transanular en los ciclofanos de cadenas alifáticas cortas. En éstos, los anillos aromáticos actúan como un sistema  $\pi$  único, por lo que al reaccionar con  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  solamente se obtiene la especie monometálica, mientras que cuando se utilizan ciclofanos con cadenas más largas y nula transferencia electrónica es posible obtener los derivados bimetalicos.<sup>25</sup>



Esquema 7. Modos de coordinación del fragmento  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  a diferentes  $[m.n]$ paraciclofanos

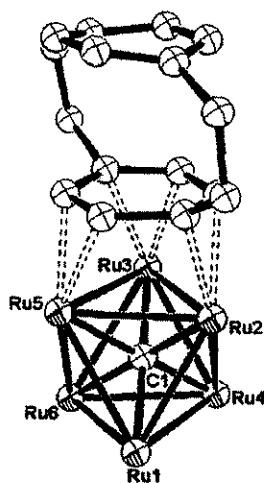
Bajo ninguna condición experimental fue posible aislar compuestos tipo *sandwich* a partir de estos complejos, fue hasta el desarrollo del método de síntesis de metales en fase vapor que se obtuvieron los primeros, por ejemplo figura 4.<sup>26</sup>



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 4. Estructura del catión  $\{\text{Cr}(\eta^{12}\text{-}[3.3]\text{paraciclofano})\}^+$

Otra prueba de la transferencia de carga intramolecular en los ciclofanos con cadenas alifáticas cortas fue proporcionada por el grupo de Brian F. G. Johnson estudiando la coordinación del cúmulo metálico  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  al [2.2]paraciclofano. En este caso uno de los anillos del ciclofano es capaz de coordinarse simultáneamente a tres centros metálicos en modo *hapto-2*.<sup>27</sup>



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**Figura 5.** Estructura del cúmulo  $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{14}(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_{16}\text{H}_{16})]$   
(Los carbonilos se omiten por claridad)

Los autores proponen que este comportamiento es posible gracias a la transferencia de carga de uno de los anillos aromáticos al otro, lo cual incrementa su capacidad donadora y produce suficiente densidad electrónica para coordinarse a tres átomos de rutenio de manera simultánea.<sup>28</sup>

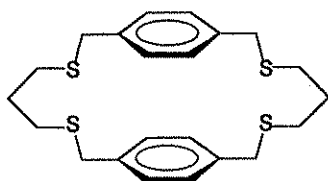
A pesar de los interesantes ejemplos anteriores, la química de coordinación de los ciclofanos sigue siendo muy similar a la que presentan los metallocenos, una forma de potenciarla es con la inclusión de heteroátomos, ya sea en los anillos aromáticos para generar heterofanos, o bien en las cadenas alifáticas para producir heterafanos.

Esto ha conducido a la síntesis de nuevos e interesantes complejos usando azaciclofanos,<sup>29</sup> selenaciclofanos,<sup>30</sup> tiaciclofanos,<sup>30-31</sup> aza-tiaciclofanos mixtos,<sup>32</sup> tiapiridinofanos,<sup>33</sup> tiatiofenofanos<sup>34</sup> y tiafenantrolinofanos.<sup>35</sup> En la siguiente sección revisaremos específicamente la química de coordinación de los tiaciclofanos.

## B. Química de coordinación de los tiaciclofanos

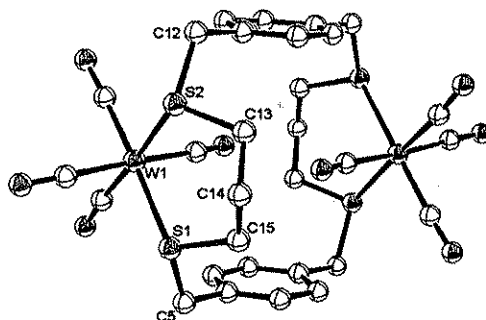
Cuando los ciclofanos tienen átomos de azufre formando parte de su cadena alifática reciben el nombre de *tiaciclofanos*.<sup>1</sup> Estos han sido utilizados como precursores para la síntesis de nuevos ciclofanos,<sup>36</sup> moléculas en forma de tubo,<sup>37</sup> receptores moleculares<sup>38</sup> y por supuesto como ligantes para metales de transición.<sup>30-31, 39-41</sup>

Los primeros estudios de química de coordinación con ligantes tipo tiaciclofano fueron desarrollados por el grupo de Manfred L. Ziegler usando el compuesto 2,6,15,19-tetratia[7.7]paraciclofano y metales como Fe,<sup>39</sup> Cr,<sup>40</sup> Mo y W.<sup>41</sup>



Esquema 8. Estructura del 2,6,15,19-tetratia[7.7]paraciclofano (TTPC)

De los varios complejos obtenidos, los de molibdeno y tungsteno fueron caracterizados estructuralmente y en ellos se observa al tiaciclofano actuando como un ligante ditópico, tetradentado y formando anillos quelato de seis miembros con los átomos de azufre de cada cadena alifática y el metal.<sup>41</sup>



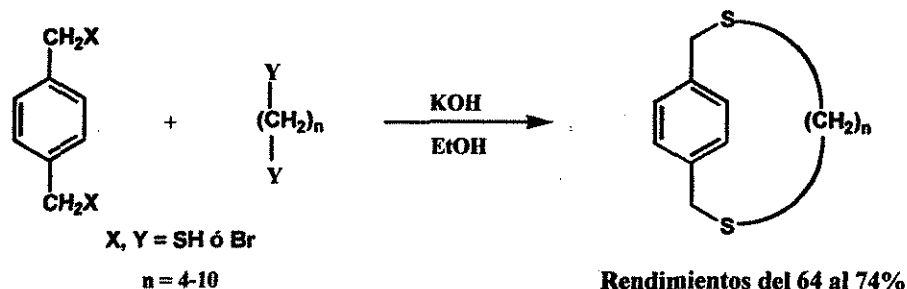
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 6. Estructura en estado sólido del complejo  $\{W(CO)_4\}_2TTPC$

A continuación revisaremos algunos métodos de síntesis para preparar tiaciclofanos y analizaremos su comportamiento estructural y los enlaces que forma.

## Síntesis

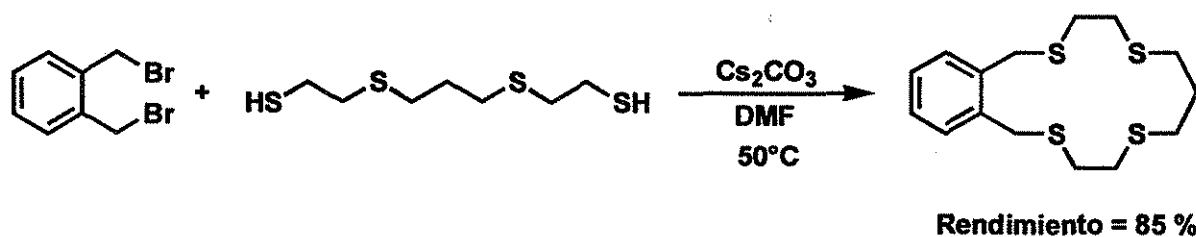
Las primeras síntesis de tiaciclofanos se realizaban utilizando un ditiol y un dihalogenuro de alquilo o de arilo, en condiciones de alta dilución, en presencia de una base fuerte como hidróxido de sodio o de potasio y etanol como disolvente.<sup>42</sup>



**Esquema 9.** Síntesis de dithia[n]paraciclofanos utilizando un ditiol y un dibromuro

El siguiente avance importante en la síntesis de los tiaciclofanos ocurrió unos años más tarde cuando Jan Butler y Richard M. Kellog desarrollaron un nuevo método para obtener tioéteres meso- y macrocíclicos en altos rendimientos.<sup>43</sup>

Este método utiliza carbonato de cesio como base para remover los protones ácidos del tiol y formar tiolatos de cesio solubles, adicionalmente el ion cesio induce una mayor nucleofilicidad en los átomos de azufre que lleva al ataque del carbono electrofílico más cercano, favoreciendo así la ciclización intramolecular.<sup>44</sup>

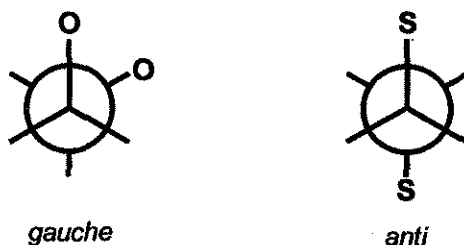


**Esquema 10.** Síntesis del 2,5,9,12-tetratia[13]ortociclofano utilizando  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ -DMF

Gracias a estos avances sintéticos se pudieron obtener nuevos tioéteres cíclicos y se mejoró el rendimiento de otros, lo que permitió realizar estudios sistemáticos de sus preferencias estructurales.

## Estructura

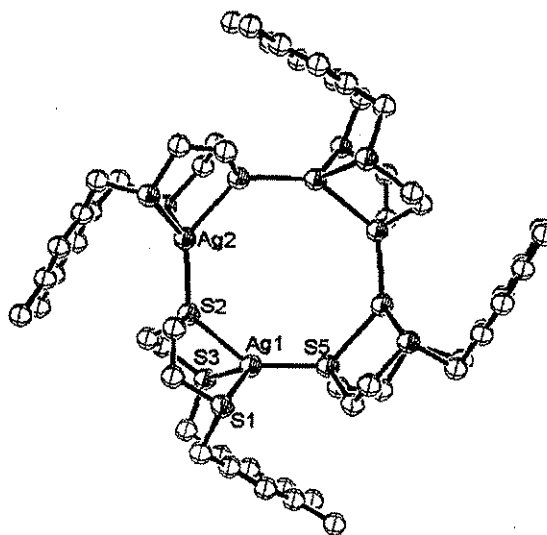
En un estudio estructural de tioéteres cíclicos, Stephen R. Cooper menciona que los átomos de azufre en cadenas S-C-C-S tienen la tendencia a adoptar conformaciones *anti* (ángulos de 180°) en contraposición a las observadas en los ciclos con átomos de oxígeno y de nitrógeno que suelen adoptar conformaciones *gauche* (ángulos de 60°).<sup>45</sup>



**Esquema 11.** Preferencias conformacionales de cadenas E-C-C-E

Esta distribución *anti* provoca que los átomos de azufre se orienten hacia fuera de la cavidad formada por la cadena alifática, en una conformación *exodentada*, favoreciendo así la tendencia a actuar como ligantes puente más que como quelatos.<sup>45</sup>

Por ejemplo, en el ligante 2,5,8-tritia[9]ortociclofano, el átomo de azufre intermedio de la cadena (S2) actúa como puente entre dos iones plata (Ag1 y Ag2).<sup>46</sup>



**Figura 7.** Estructura en estado sólido del catión  $[Ag(2,5,8\text{-tritia}[9]\text{ortociclofano})]_4^{4+}$

Esta preferencia conformacional implica que, para que los tiaciclofanos actúen como ligantes quelato, requieren reorganizar su cadena alifática para que sus átomos de azufre cambien de una conformación *exodentada* a una *endodentada*, con el consecuente aumento en energía y pérdida de estabilidad del complejo formado.<sup>47</sup>

Un ejemplo de esta reorganización, aportado por el grupo de Stephen J. Loeb, es el compuesto 2,5,8-tritia[9]ortociclofano cuyos tres átomos de azufre apuntan hacia afuera de la cavidad macrocíclica en una distribución *exodentada*.<sup>48</sup>

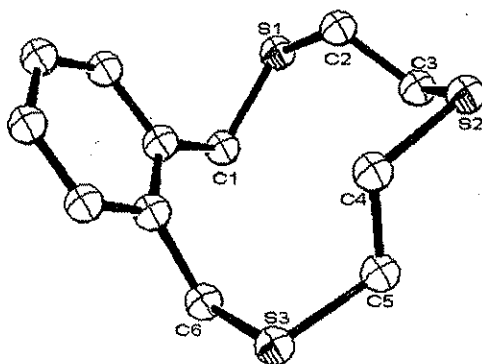


Figura 8. Estructura del ligante 2,5,8-tritia[9]ortociclofano

Sin embargo cuando este ligante tridentado se coordina al fragmento  $[\text{Rh}(\eta^4\text{-cod})]^+$  ocurre una reorientación de los tres átomos de azufre (*exo* a *endo*) que le permite coordinarse como quelato generando un centro metálico pentacoordinado con 18 electrones.<sup>49</sup>

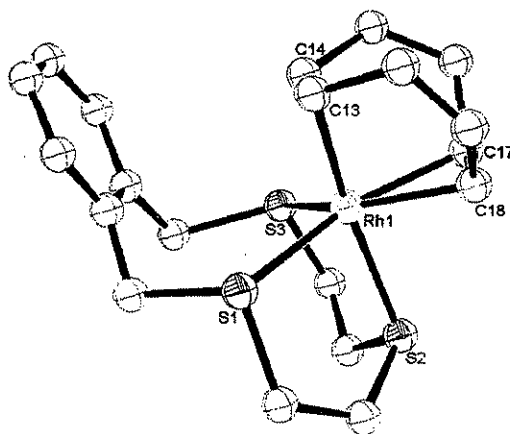
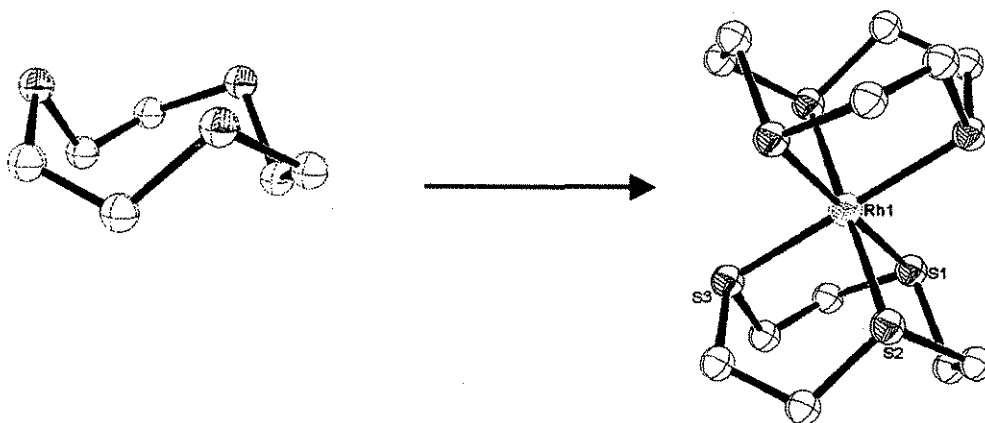


Figura 9. Estructura del catión  $[\text{Rh}\{2,5,8\text{-tritia[9]ortociclofano}\}(\eta^4\text{-cod})]^+$

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Es esencial mencionar una importante excepción al comportamiento estructural de los tioéteres cíclicos, es el compuesto 1,4,7-tritiaciclononano (9S3), que debido a la tensión inherente a su anillo de nueve miembros, presenta a sus tres átomos de azufre en una conformación endodentada, esto le permite formar complejos estables con la mayoría de los metales de transición e incluso estabilizar geometrías y estados de oxidación poco comunes para algunos de estos metales.<sup>50</sup>



**Figura 10.** Estructura del ligante 9S3 libre y coordinado a rodio.

Otro aspecto importante de la química de coordinación de los tiaciclofanos es el relacionado con las características electrónicas de los átomos de azufre y el tipo de enlaces que pueden formar, por lo que será comentado a continuación.



## Enlace

La presencia de átomos de azufre en las cadenas alifáticas de los tiaciclofanos permite que sean considerados como tioéteres.

En éstos, la geometría de los átomos de azufre es básicamente tetraédrica, lo cual se atribuye a la existencia de 4 orbitales híbridos  $sp^3$ : dos semillenos que participan en enlaces sigma con los átomos de carbono de las cadenas alifáticas, y dos orbitales llenos de no enlace.<sup>51</sup>

Estos orbitales pueden ser usados para establecer enlaces tipo sigma ( $\sigma$ ), ya sea a un sólo metal, permaneciendo uno de los orbitales como de no enlace, o bien utilizar ambos para unirse a dos iones metálicos y actuar así como ligante puente.<sup>51, 52</sup>

Respecto a su capacidad donadora  $\sigma$ , esta es mayor que la de sus equivalentes de grupo ( $R_2S-M > R_2Se-M > R_2Te-M$ ) pero es menor que la de los análogos de su compañero de periodo, las fosfinas ( $R_3P > R_2S$ ), esto puede ser debido a la mayor electronegatividad del azufre y la presencia de un par de electrones de no enlace.<sup>52, 53</sup>

Otra característica relevante para el enlace de los tioéteres es su capacidad aceptora  $\pi$ , intermedia entre la de las aminas y la de las fosfinas, que puede efectuarse por una retrodonación del metal.<sup>52, 53</sup>

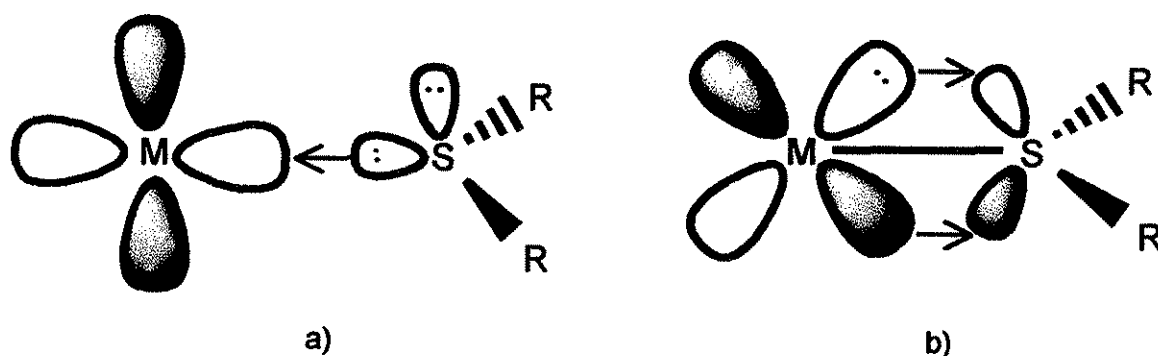


Figura 11. Tipos de enlace metal-azufre de tioéter: a) donación  $\sigma$  y b) retrodonación  $\pi$

Históricamente se ha atribuido su acidez  $\pi$  a orbitales  $d$  vacíos, sin embargo, cálculos teóricos han probado que son de muy alta energía como para participar en dicho fenómeno, por ello se ha propuesto de forma alternativa la intervención de orbitales sigma de antienlace S-C para recibir la retrodonación.<sup>53</sup>

El efecto total de la donación  $\sigma$  y la retrodonación  $\pi$  deben ser enlaces fuertes metal-tioéter, sobre todo en metales con bajos estados de oxidación. Esto ha sido demostrado experimentalmente con la formación de complejos estables de los iones Ru(II), Rh(I), Pd(II) y Pt(II), con distancias de enlace M-S menores a la suma de sus radios covalentes.<sup>51, 52, 54</sup>

Para la síntesis de estos complejos se recurre generalmente al uso de iones metálicos solvatados con aniones poco coordinantes (tetrafluoroborato, perclorato y trifluorometansulfonato) usualmente preparados por la abstracción de los halogenuros con las respectivas sales de plata. Esto es necesario debido a que los tioéteres son incapaces de neutralizar la carga positiva del metal y por lo tanto no logran desplazar a los aniones de su esfera de coordinación.<sup>53</sup>

Otros factores que pueden contribuir a incrementar la estabilidad de los complejos metal-tioéter son el uso de ligantes polidentados (efecto quelato) y la inclusión de los átomos de azufre en macrociclos (efecto macrocíclico).<sup>53</sup>

Como final de la sección "la química de coordinación de los tiaciclofanos" comentaremos un trabajo recientemente publicado que combina la química de coordinación de los metallocenofanos y de los tiaciclofanos en un sólo tipo de compuesto.

En dicho trabajo se presentan interesantes estructuras de los iones metálicos cobre y plata *encapsulados* en el ligante tridentado *sym*-[5.5.5]tritiaciclofano, en estos complejos se establece la coordinación hacia átomos de azufre de las cadenas alifáticas así como interacciones con los anillos aromáticos (figura 10).<sup>55</sup>

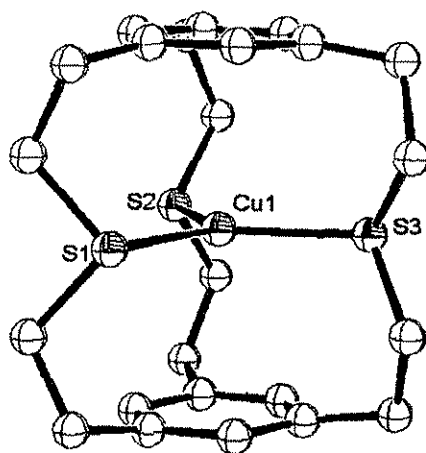


Figura 12. Coordinación de  $\text{Cu}^+$  al *sym*-[5.5.5]tritiaciclofano

El *encapsulamiento* del metal es posible gracias a la apropiada longitud de las cadenas, ya que con menos de cinco átomos no existe ninguna conformación adecuada que permita este tipo de coordinación y cadenas más largas imposibilitarían la interacción con los anillos aromáticos.<sup>56</sup>

Con el ejemplo anterior terminamos la sección dedicada a los ciclofanos y su química de coordinación para revisar a continuación el otro tema relacionado con esta tesis, la *óptica no lineal*.

### C. Un poco de óptica no lineal

La óptica no lineal (ONL) es el estudio de los fenómenos electromagnéticos derivados de la interacción de algunos materiales con un fuerte campo eléctrico oscilante como el generado con un láser. A continuación vamos a presentar brevemente la teoría de la ONL haciendo uso de la aproximación dipolar.<sup>57-60</sup>

La respuesta de una molécula al efecto de un campo eléctrico es conocida como polarización ( $p$ ) y se considera la suma de dos términos: la polarización estática ( $p_0$ ) y la polarización inducida ( $p_i$ ).

$$p = p_0 + p_i$$

La primera representa el efecto de la alineación del dipolo eléctrico permanente de la molécula ( $\mu_0$ ) con el campo, mientras que la segunda considera la inducción de un dipolo en la molécula ( $\mu_i$ ) proporcional al campo eléctrico ( $E$ ) y a la polarizabilidad molecular ( $\alpha$ ):

$$p_i = \mu_i = \alpha E$$

Para un material la polarización inducida suele escribirse:

$$P_i = \chi^{(1)} E$$

En donde el término  $\chi^{(1)}$  recibe el nombre de susceptibilidad eléctrica lineal del material y está vinculada con la polarizabilidad molecular ( $\alpha$ ) a través de la relaciones de simetría existentes entre las moléculas que forman la red cristalina.

Cuando el campo eléctrico es oscilante, como el de la luz, el momento dipolo inducido oscila a la misma frecuencia y en la misma fase que la radiación electromagnética. Pero si el campo eléctrico además de oscilante es muy intenso, como el que se genera con un rayo láser, la respuesta de la molécula o del material deja de estar en fase con la luz y se generan radiaciones con propiedades diferentes a la incidente, como veremos más adelante.

La pérdida de fase en la respuesta electromagnética provoca cambios en la polarización inducida que son representados a nivel molecular mediante una serie de términos que incluyen potencias del campo eléctrico (términos no lineales):

$$p_i = \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots$$

El término  $\alpha$  sigue representando a la polarizabilidad molecular, mientras que  $\beta$  y  $\gamma$  son la *primera* y *segunda hiperpolarizabilidad molecular*.

Es importante señalar que por cuestiones de simetría  $\beta = 0$  para moléculas que poseen un centro de inversión.

De forma análoga, la polarización inducida para el material se escribe como:

$$P_i = \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots$$

En donde  $\chi^{(2)}$  y  $\chi^{(3)}$  son los coeficientes de susceptibilidad eléctrica de segundo y tercer orden, respectivamente y que también están relacionados con las correspondientes hiperpolarizabilidades moleculares.

Por ejemplo, si  $\beta = 0$  entonces  $\chi^{(2)}$  también es igual cero, aunque si  $\beta \neq 0$ ,  $\chi^{(2)}$  será diferente de cero únicamente cuando el material o los cristales de los que esté formado no pertenezcan a grupos espaciales centrosimétricos.

Resumiendo, la polarización de un material ( $P$ ) considerando la contribución estática e inducida, se escribe como:

$$P = P_0 + \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots$$

Con esta ecuación se pueden explicar una serie de fenómenos que son consecuencia de la polarización no lineal de un material, como veremos a continuación.

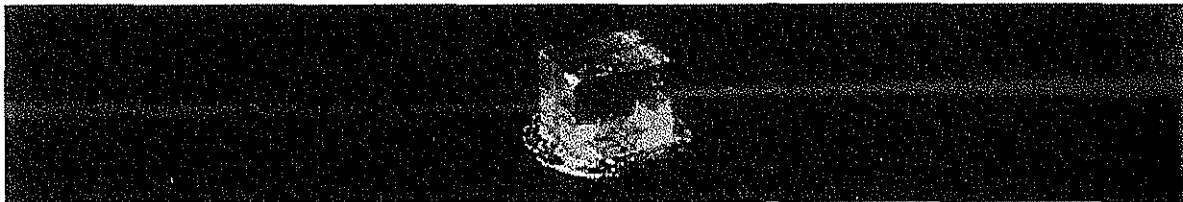
Si representamos al campo eléctrico de la luz mediante la expresión  $E = E_0 \cos(\omega t)$ , aprovechamos una igualdad trigonométrica y agrupamos términos comunes, se obtiene la siguiente expresión:

$$P = \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t) + \left\{ P_0 + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2 \right\} + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2 \cos(2\omega t) + \dots$$

En esta ecuación, el primer término representa una radiación con la misma frecuencia que la luz incidente, es decir, el proceso usual de absorción-emisión de luz, de manera similar a un comportamiento lineal.

El segundo término representa un incremento en la polarización estática del material por una contribución no lineal de segundo orden del campo eléctrico. Dicho fenómeno es conocido como *rectificación óptica*.

Y el tercer término corresponde a la producción de una nueva radiación con el doble de la frecuencia de entrada, es decir, se genera un nuevo haz de luz con el doble de la frecuencia ( $2\omega$ ) de la luz incidente ( $\omega$ ). Este fenómeno es conocido como *generación del segundo armónico (GSA)* y se ilustra en la figura 13.



**Figura 13.** Generación del segundo armónico con un cristal de  $\text{NaBa}_2(\text{NbO}_3)_5$

En esta figura se observa la GSA a 530nm (luz verde) por un cristal de niobato de sodio y bario inducido por un láser infrarrojo de 1060nm.<sup>61</sup>

A continuación presentaremos algunos métodos experimentales para determinar la eficiencia en la GSA y en la siguiente sección revisaremos el papel que desempeña la química al buscar relaciones entre la actividad óptica no lineal y algunas propiedades moleculares sencillas.

### Métodos para determinar la generación del segundo armónico

Un avance importante en el área de la ONL ha sido el desarrollo de diferentes técnicas experimentales para la determinación de  $\beta$  y  $\chi^{(2)}$ , de las cuales depende la eficiencia de la GSA, algunas de ellas, relevantes para este trabajo, son:

#### Método de Kurtz<sup>62</sup>

Esta fue la primer técnica desarrollada y permite realizar determinaciones de carácter semicuantitativo. Consiste en dirigir un láser hacia una muestra en polvo, analizar la luz emitida en el doble de la frecuencia y comparar su intensidad con la de una muestra de referencia como la urea. En este método, la eficiencia de GSA depende de la primera hiperpolarizabilidad  $\beta$  y de la segunda susceptibilidad eléctrica  $\chi^{(2)}$  por lo que cualquier correlación estructura-actividad debe considerar este hecho.

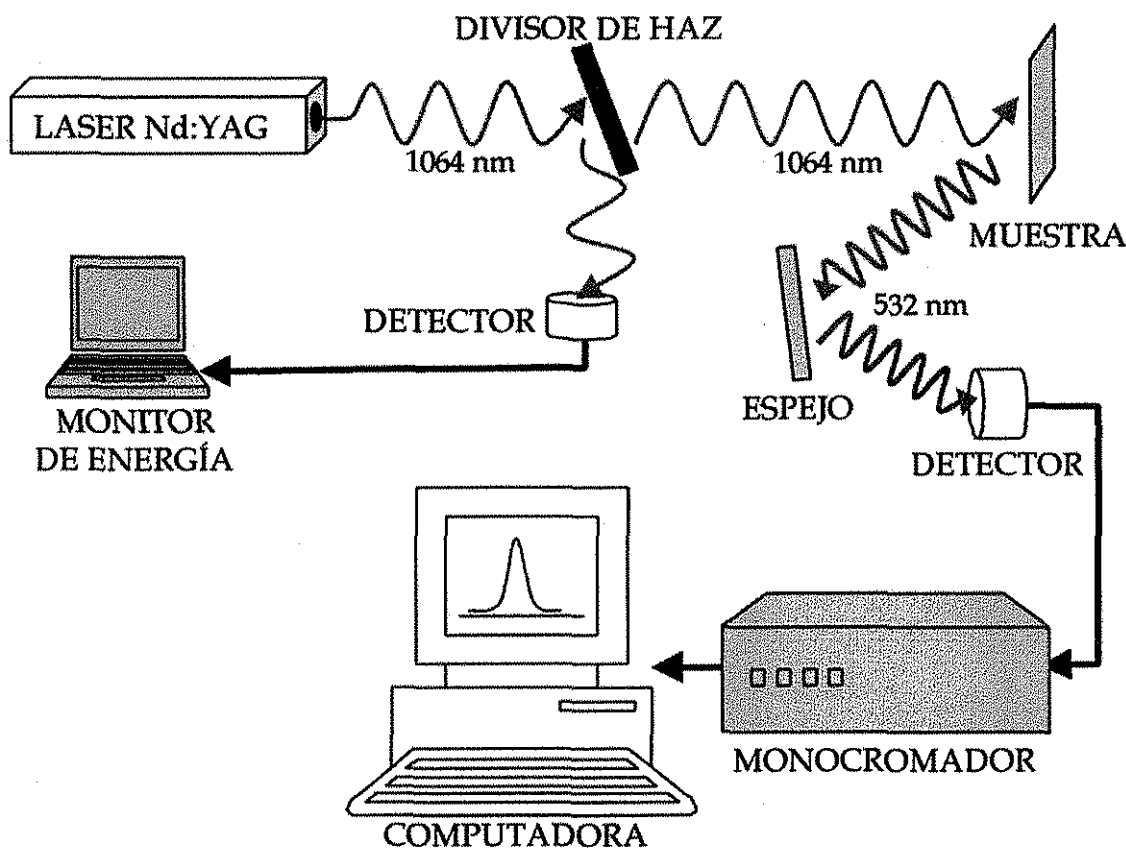


Figura 14. Dispositivo experimental del método Kurtz para medir la GSA

### **Método solvatocrómico<sup>63</sup>**

Es un método aproximado que permite determinar el valor de la primera hiperpolarizabilidad molecular  $\beta$  a partir de información obtenida de espectros electrónicos. Se basa en el modelo cuántico "Dos Niveles" en el que sólo se consideran contribuciones del estado basal y del primer estado excitado.

$$\beta = k \frac{\mu_{ge}^2}{\omega_{ge}^2} \Delta\mu$$

Tanto la energía de transición ( $\omega_{ge}$ ) como su momento ( $\mu_{ge}$ ) se determinan del espectro electrónico del compuesto en disolución, la primera a partir de la frecuencia del máximo de absorción y el segundo a través del área bajo la curva de la banda de absorción.  $\Delta\mu$  es la diferencia del momento dipolo entre los estados excitado ( $\mu_e$ ) y basal ( $\mu_g$ ). Para determinar el momento dipolo en el estado excitado ( $\mu_e$ ) se utiliza el efecto solvatocrómico, es decir, la variación de la frecuencia de la banda de absorción del espectro electrónico cuando se varía la polaridad del disolvente, mientras que para medir el momento dipolo en el estado basal ( $\mu_g$ ) se puede utilizar cualquier método tradicional. Finalmente el valor de k es constante.

Este método ha sido aplicado en diversos tipos de compuestos con buenos resultados comparados con los obtenidos por técnicas más elaboradas. Sin embargo se ha demostrado que no es adecuado para compuestos de coordinación y organometálicos debido a que su actividad óptica involucra más niveles electrónicos que los considerados en esta aproximación.<sup>64</sup>

### **Método de dispersión hiper-Rayleigh<sup>65</sup>**

Es la técnica más recientemente desarrollada y permite determinar los valores de la primera hiperpolarizabilidad molecular  $\beta$ . Se realiza en disolución y ha sido aplicado al estudio de moléculas no polares e incluso a compuestos iónicos. Sin embargo dado que la señal del segundo armónico es de muy baja intensidad se requiere de equipo muy sensible para su realización.



## D. La química de coordinación y la óptica no lineal

La importancia de estudiar compuestos de coordinación con actividad óptica no lineal radica en su posible aplicación como dispositivos para el área de la fotónica; que incluye el procesamiento, transmisión y almacenamiento de información por medio de la luz; así como, a un nivel más fundamental, para entender los efectos que tienen las propiedades moleculares sobre dicha actividad.<sup>66</sup>

Una de estas propiedades es la relacionada con la simetría de las moléculas y del cristal. Para que una molécula tenga actividad en la GSA requiere un valor de la primera hiperpolarizabilidad ( $\beta$ ) diferente de cero, lo cual sólo sucede en especies carentes de un centro de inversión; mientras que un cristal requiere de un coeficiente de susceptibilidad eléctrica de segundo orden  $\chi^{(2)}$  distinto de cero, lo cual sucede al estar formado por moléculas asimétricas en un arreglo no centrosimétrico.<sup>67</sup> Por ejemplo la urea, constituida por moléculas polares arregladas en redes cristalinas sin centro de inversión, es una de las sustancias con mayor eficiencia en la GSA.<sup>68</sup>

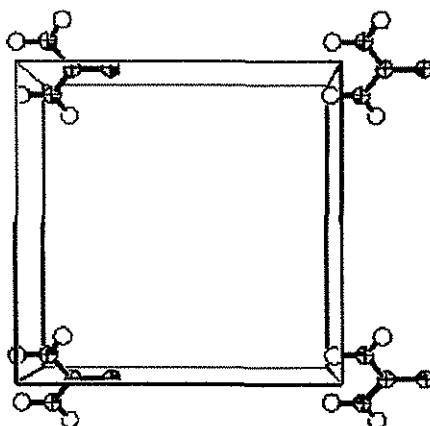
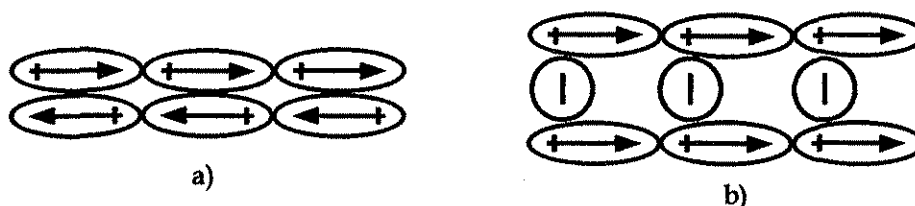


Figura 15. Celda unitaria de la urea

Hasta el momento no es posible controlar la cristalización en grupos espaciales no centrosimétricos, sin embargo existen algunas estrategias que pueden favorecerla, por ejemplo el uso de moléculas quirales, generación de enlaces intermoleculares direccionales en el cristal y la formación de compuestos iónicos.<sup>69</sup>

Respecto a esta última estrategia, Seth R. Marder ha sugerido que la presencia de iones y de interacciones ion-dipolo puede contribuir a eliminar o minimizar las interacciones dipolo-dipolo que suelen ser la fuerza directriz para la cristalización en grupos espaciales centrosimétricos, como se muestra en la figura 16.<sup>70</sup>



**Figura 16.** Efecto de la presencia de iones en los arreglos cristalinos: a) moléculas polares en un arreglo centrosimétrico, b) iones y dipolos alineados no centrosimétricamente

Otras propiedades relevantes para la GSA están relacionadas con la estructura electrónica de las moléculas. En estudios realizados en sistemas orgánicos se ha observado que las características que pueden modificar y controlar los valores de la segunda hiperpolarizabilidad molecular ( $\beta$ ) son:<sup>71</sup>

- Polarizabilidad molecular
- Momento dipolo
- Sistemas  $\pi$  conjugados
- Transferencia de carga
- Grupos donadores y aceptores

En el siguiente esquema se ilustra el modelo de un sistema orgánico con un valor alto de primera hiperpolarizabilidad molecular ( $\beta$ ).

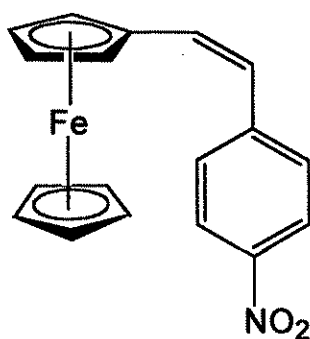


**Esquema 12.** Sistema orgánico modelo para GSA

Los compuestos de coordinación y los organometálicos añaden propiedades moleculares inexistentes en los sistemas orgánicos sencillos; por ejemplo: diferentes tipos de metales, estados de oxidación y números de coordinación, varias clases de isomería, transiciones electrónicas intensas, características magnéticas, variedad de geometrías, diversos tipos de ligantes, transferencias de carga (metal-ligante, ligante-metal e interligante) y algunas más; que pueden ser relevantes en el entendimiento de los mecanismos y factores moleculares que controlan las hiperpolarizabilidades y susceptibilidades eléctricas. Por ello, son excelentes candidatos para la realización de estudios sistemáticos de actividad óptica no lineal.<sup>72-76</sup>

En 1986 se realizó un estudio de la GSA de más de sesenta compuestos de coordinación y organometálicos por el método de Kurtz, sin embargo la mayoría de ellos tuvo nula actividad, probablemente por cristalizar en grupos espaciales centrosimétricos, y sólo cuatro presentaron una actividad similar a la de la urea.<sup>77</sup>

Un año más tarde el grupo de Malcolm L. H. Green informó de un derivado del ferroceno que cristalizaba en el grupo no centrosimétrico *Cc* y con una actividad 62 veces mayor a la de la urea.<sup>78</sup>

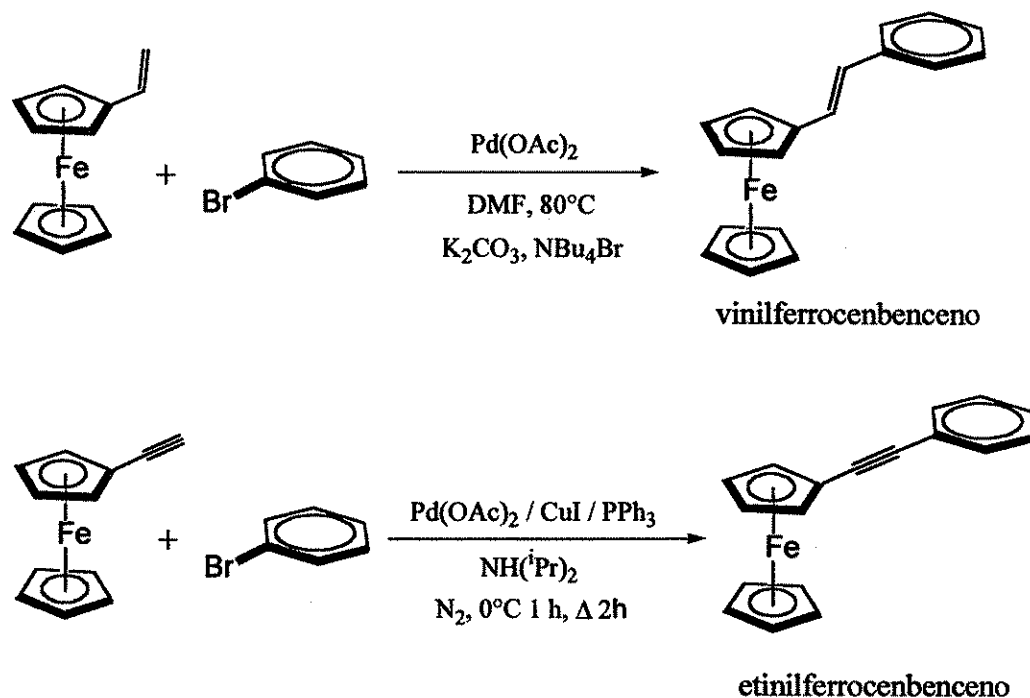


**Esquema 13.** Fórmula de (Z)-[1-ferrocenil-2-(4-nitrofenil)etileno] para la GSA

A partir de ese momento se han informado numerosos y diversos ejemplos de complejos con actividad en la GSA: carbonilos metálicos,<sup>79</sup> compuestos de metales nobles,<sup>80</sup> metaloporfirinas,<sup>81</sup> complejos con derivados de piridinas<sup>82</sup> y bases de Schiff,<sup>83</sup> metallocenos,<sup>84</sup> especies heterodinucleares<sup>85</sup> y cúmulos metálicos.<sup>86</sup>

Aunque destacan por su ubicuidad los derivados del ferroceno,<sup>87</sup> siendo uno de ellos el que posee la mayor eficiencia (220 relativa a la urea) informada para un complejo metálico:  $[(E)-(\eta^5-C_5H_5)Fe(\eta^5-C_5H_4)CH=CH(4-C_5H_4N1-Me)][I]$ .<sup>88</sup> Sin embargo, la eficiencia más grande determinada hasta el año anterior corresponde al compuesto orgánico:  $[N-MeC_5H_4N-4-(E)-CH=CHC_6H_4-4'-NMe_2][MeC_6H_4SO_3]$  con un valor de 1000 respecto a la urea.<sup>89</sup>

La inclusión de un ferroceno en un sistema  $\pi$  aromático puede realizarse mediante diversas reacciones, por ejemplo la reacción de Heck,<sup>90</sup> en la que se genera un enlace carbono-carbono a partir de un carbono insaturado y un halogenuro aromático, como lo informado por Burkhard König en la síntesis de vinilferrocenbenceno<sup>91</sup> y por Nicholas Long en la síntesis de etinilferrocenbenceno.<sup>92</sup>



**Esquema 14.** Reacciones de Heck para la síntesis de derivados de ferroceno

Ahora que ya conocemos el papel que la química desempeña en esta nueva área multidisciplinaria de la óptica no lineal estamos listos para presentar el proyecto de investigación de esta tesis.

# Proyecto

## **Objetivo general**

Diseñar, sintetizar y caracterizar nuevos compuestos de coordinación de metales nobles con ligantes tiaciclofano que posean las características necesarias para poder funcionar como cromóforos con actividad óptica no lineal, así como establecer relaciones entre sus propiedades ópticas y estructurales.

## **Objetivos particulares**

- Sintetizar y caracterizar un compuesto orgánico que contenga átomos de azufre y anillos aromáticos tipo tiaciclofano para ser utilizado como ligante.
- Realizar un estudio de las preferencias conformacionales del ligante sintetizado.
- Sintetizar y caracterizar nuevos compuestos de coordinación neutros e iónicos de los metales nobles: rodio, paladio, iridio y platino con el ligante obtenido.
- Determinar la estructura en estado sólido de algunos de los compuestos obtenidos.
- Funcionalizar al ligante con un sustituyente tipo ferroceno.
- Sintetizar y caracterizar nuevos compuestos de coordinación, análogos a los previamente obtenidos, con el ligante substituido con un ferroceno.
- Determinar la eficiencia en la generación del segundo armónico de los compuestos sintetizados.
- Relacionar parámetros estructurales y electrónicos de los compuestos obtenidos con sus propiedades ópticas no lineales.

## Propuesta

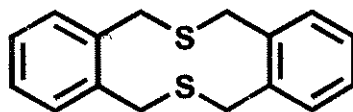
Con base en la información presentada en los antecedentes y en nuestra experiencia, proponemos la síntesis de nuevos compuestos con las siguientes características:

❖ **Presencia de metales nobles, en especial los iones: Rh(I), Ir(I) Pd(II) y Pt(II).**

Los compuestos de los metales nobles han mostrado una gran diversidad estructural y actividad óptica no lineal,<sup>80</sup> además por su geometría cuadrada tienen la posibilidad de presentar bandas de transferencia de carga,<sup>93</sup> las cuales están asociadas a una fuerte capacidad de generación del segundo armónico.<sup>72</sup>

❖ **Empleo de un tiaciclofano como ligante.**

Se ha demostrado ampliamente que los tiaciclofanos son excelentes para coordinarse a iones blandos como los formados por los metales nobles en sus estados de oxidación más bajos,<sup>46-49</sup> además de la posibilidad de generar transferencias de carga entre ellos y el metal.<sup>93</sup> Otra característica de los tiaciclofanos es la presencia de anillos aromáticos, los cuales pueden ser relevantes para la generación de interacciones interanulares, intra- o intermoleculares.<sup>19-20</sup> Por ello proponemos el uso del compuesto 2,11-ditia[3.3]ortociclofano como ligante:



**Esquema 15.** Estructura del compuesto 2,11-ditia[3.3]ortociclofano propuesto como ligante

La elección de este compuesto se hace con base en varios criterios:

- 1) Su síntesis por dos diferentes rutas ha sido informada y ambas proceden en altos rendimientos.<sup>94-95</sup>
- 2) Puede funcionar como ligante quelato y estabilizar estados de oxidación bajos de metales nobles como ha sido informado para rutenio(II).<sup>30</sup>



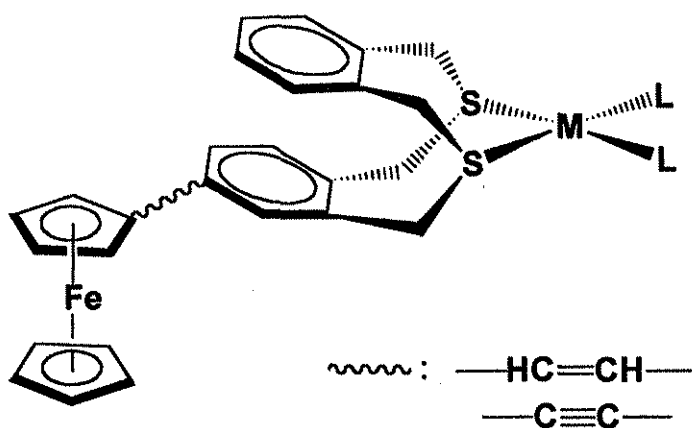
- 3) Tiene la posibilidad de presentar transferencias de carga ligante metal<sup>93</sup> e interanular,<sup>19-20</sup> las cuales pueden ser relevantes en la GSA.<sup>72</sup>
- 4) Presenta sitios adecuados para la sustitución por grupos donadores.

❖ **Uso de ligantes auxiliares.**

Emplear diferentes ligantes, aniónicos o neutros, en la esfera de coordinación para generar especies neutras o iónicas, asimétricas e incluso quirales, que favorezcan un alineamiento polar de los componentes moleculares en el estado sólido.<sup>67</sup>

❖ **Inclusión de ferroceno.**

Un ferroceno conectado por un enlace doble o triple al tiaciclofano, utilizando una reacción de Heck de manera similar a lo informado por Burkhard König<sup>91</sup> y por Nicholas J. Long,<sup>92</sup> puede actuar como grupo donador y el ion del metal noble como especie aceptora. Para obtener finalmente estructuras como la mostrada en el siguiente esquema.



**M = Pd, Pt, Rh o Ir**

**L : Ligante auxiliar  
aniónico o neutro,  
simétrico o quiral**

**Esquema 16.** Estructura propuesta de los compuestos a investigar en este proyecto

## *Resultados y discusión*

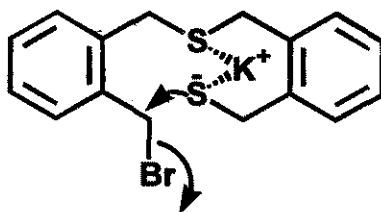
### A. El ligante 2,11-ditia[3.3]ortociclofano

El compuesto 2,11-ditia[3.3]ortociclofano (L) fue sintetizado mediante una reacción de acoplamiento entre el 1,2-bis(mercaptometil)benceno y el 1,2-bis(bromometil)benceno en alta dilución, con hidróxido de potasio y una mezcla de benceno-etanol como disolvente (esquema 15).<sup>95</sup>



Esquema 15. Síntesis del ligante 2,11-ditia[3.3]ortociclofano

En esta reacción, el hidróxido de potasio cumple con dos funciones: 1) el ion hidroxilo actúa como base para extraer los hidrógenos ácidos del ditiol y 2) el catión potasio funciona como *molde* (*template*) en el mecanismo de reacción, manteniendo a los átomos de azufre del mismo lado de la molécula, como se observa en el esquema 16. Este efecto, junto con la alta dilución de los reactivos, favorece el cierre del ciclo de modo intramolecular evitando así la formación de oligómeros.<sup>96</sup>



Esquema 16. Posible intermediario en la síntesis del 2,11-ditia[3.3]ortociclofano

Dichas condiciones permitieron obtener al tiaciclofano en rendimientos cercanos al 90%, el cual después de ser recristalizado de acetona y aislado en forma de cristales incoloros tiene un punto de fusión de 244 a 246°C.

El análisis elemental de estos cristales coincidió con la fórmula propuesta  $C_{16}H_{16}S_2$ . Calculado(%): C 70.5, H 5.9, S 23.5. Experimental(%): C 70.8, H 6.0, S 23.7.

En espectrometría de masas por impacto electrónico se detectó la presencia del ion molecular  $C_{16}H_{16}S_2^{2+}$  ( $m/z = 272$ ) con una abundancia relativa del 70% y una distribución isotópica igual a la esperada, mientras que el pico base corresponde al ion  $C_8H_8S^+$  ( $m/z = 136$ ) formado por la ruptura simétrica de la molécula.

En el espectro de RMN de  $^1H$  se observaron dos señales múltiples centradas en 7.6 y 7.2 ppm correspondientes a los protones aromáticos y una señal sencilla en 3.4 ppm asignada a los hidrógenos bencílicos, con integrales 1 : 1 : 2 respectivamente.

En RMN de  $^{13}C$  se observaron 3 señales para los carbonos aromáticos: 137.1 (*ipso*), 129.7 y 127.5 ppm, así como una para el carbono bencílico en 28.2 ppm. En la figura 17 se muestra el espectro de correlación  $^1H$ - $^{13}C$  y su asignación.

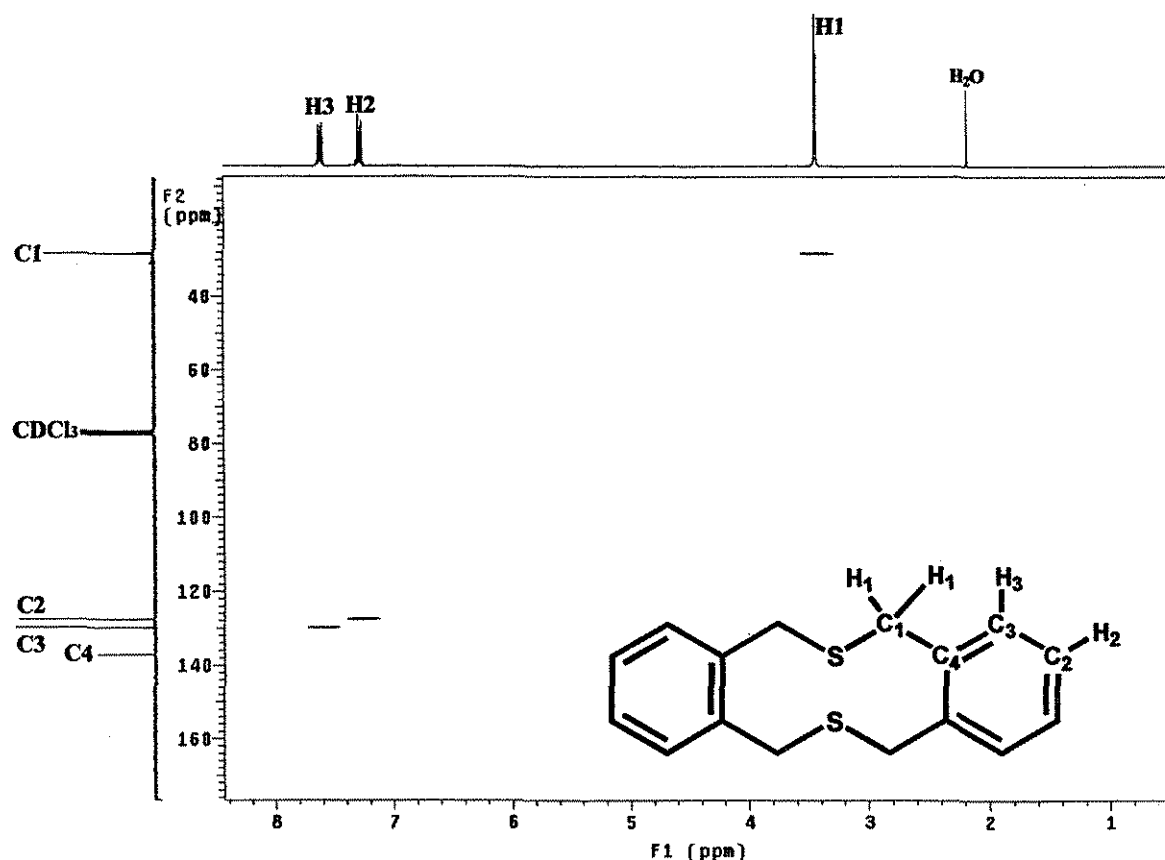


Figura 17. Espectro HETCOR  $^1H$ - $^{13}C$  del ligante 2,11-ditia[3.3]ortociclofano 300MHz en  $CDCl_3$

Con toda la información anterior se estableció inequívocamente la fórmula del compuesto pero no su estructura y conformación, para lo cual realizamos cálculos de mecánica molecular usando el campo de fuerzas MM3 con el programa *Spartan*.<sup>97</sup>

Los cálculos indican que la conformación más estable (~6 kcal/mol respecto a la siguiente) tiene una simetría  $C_{2v}$ , con los anillos aromáticos apuntando hacia lados opuestos de la molécula en una configuración *anti* y los átomos de azufre orientados hacia afuera de la cavidad mesocíclica en un arreglo *exodentado*.<sup>98</sup>

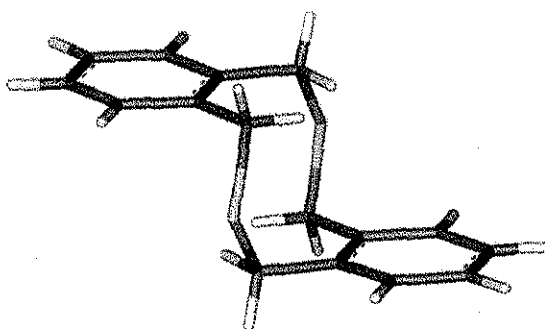
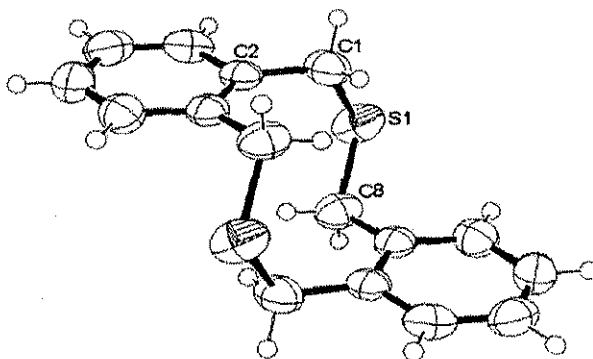


Figura 18. Conformación más estable del ditiaciclofano determinada por MM3

Para confirmar esta estructura molecular realizamos un estudio de difracción de rayos X de monocristal (figura 19).<sup>98</sup> En el citado estudio se observa al tiaciclofano con la simetría y conformación que habían sido determinadas mediante los cálculos de mecánica molecular.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 19. Estructura del ligante 2,11-ditia[3.3]ortociclofano

El análisis de la estructura del tiaciclofano mostró que la distancia entre los átomos de azufre es mayor a 5 Å, por lo que se descarta cualquier interacción entre ellos, también que las distancias de enlace azufre-carbono ( $\sim 1.80\text{Å}$ ) son similares a las observadas en otros tioéteres.<sup>99</sup> Por otro lado, el ángulo C-S-C de  $101.6^\circ$  es menor al esperado para una geometría tetraédrica, probablemente debido a la mayor repulsión de los pares de no enlace en el átomo de azufre respecto a los de enlace.<sup>51-52</sup>

La celda unitaria, mostrada en la figura 20, contiene 2 moléculas y pertenece al grupo espacial  $P2_1/n$ , el cual es centrosimétrico y por lo tanto se espera una actividad nula en la GSA, esto último se confirmó mediante el método de Kurtz.

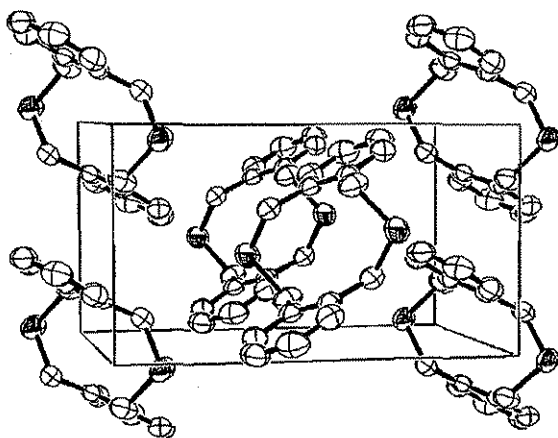


Figura 20. Celda unitaria del compuesto 2,11-ditia[3.3]ortociclofano

Asimismo es interesante comparar la estructura del ditiaciclofano con la de su análogo alifático (figura 21). En éste se observa a los átomos de azufre también en un arreglo *exodentado*, sin embargo, la ausencia de anillos aromáticos genera mayor flexibilidad y permite que el mesociclo adopte una conformación de *pseudosilla*.<sup>100</sup>

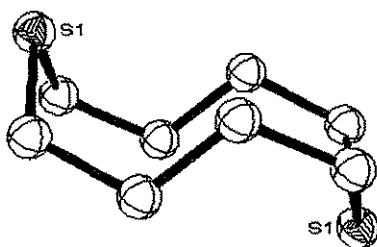
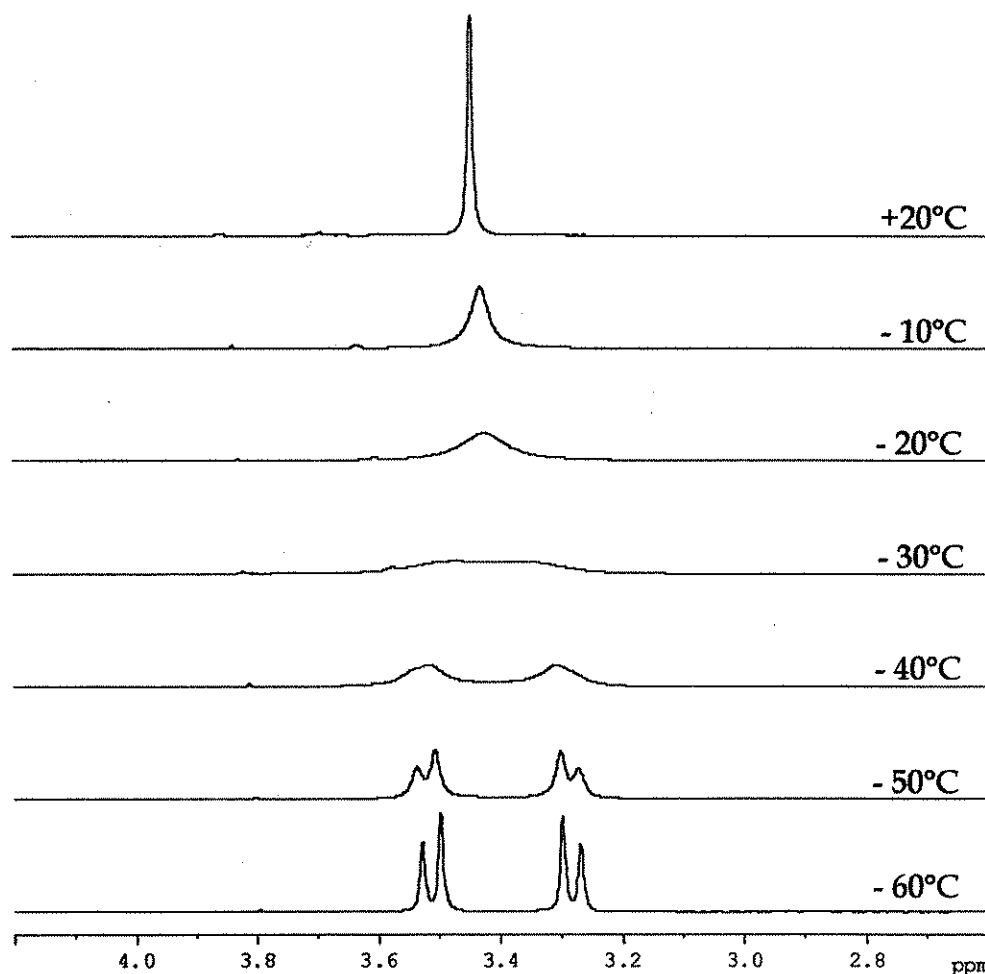


Figura 21. Estructura del 1,6-ditiociclododecano

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Una vez determinada la estructura y la conformación del tiaciclofano se realizó un análisis más detallado de su comportamiento en disolución. La presencia de una señal sencilla a temperatura ambiente para los hidrógenos bencílicos axiales y ecuatoriales en RMN indica que existe un proceso dinámico de interconversión. Para determinar las características de dicho proceso realizamos un estudio de RMN a baja temperatura, cuyos espectros se muestran en la figura 22.<sup>95</sup>



**Figura 22.** RMN <sup>1</sup>H a temperatura variable en la zona bencílica del ditiaciclofano (L)

A temperaturas por debajo de los -30°C la velocidad del proceso disminuye y permite distinguir a los hidrógenos axiales de los ecuatoriales y a -60°C ya se observa un sistema clásico AB con una constante de acoplamiento geminal (<sup>2</sup>J<sub>HH</sub>) de 14.9 Hz.

La energía de activación ( $\Delta G^\ddagger$ ) del proceso de intercambio, calculada a partir de la temperatura de coalescencia,<sup>101</sup> es de 11.7 kcal/mol y es similar a la observada en transformaciones análogas en otros ciclofanos.<sup>1</sup>

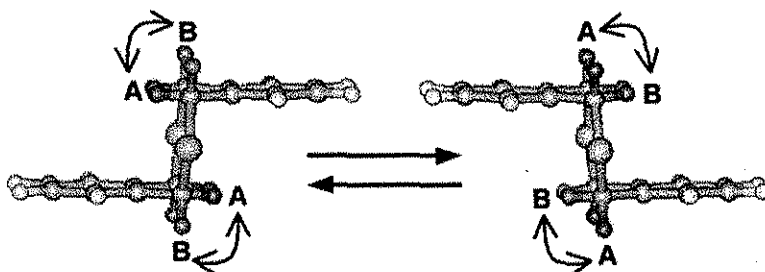


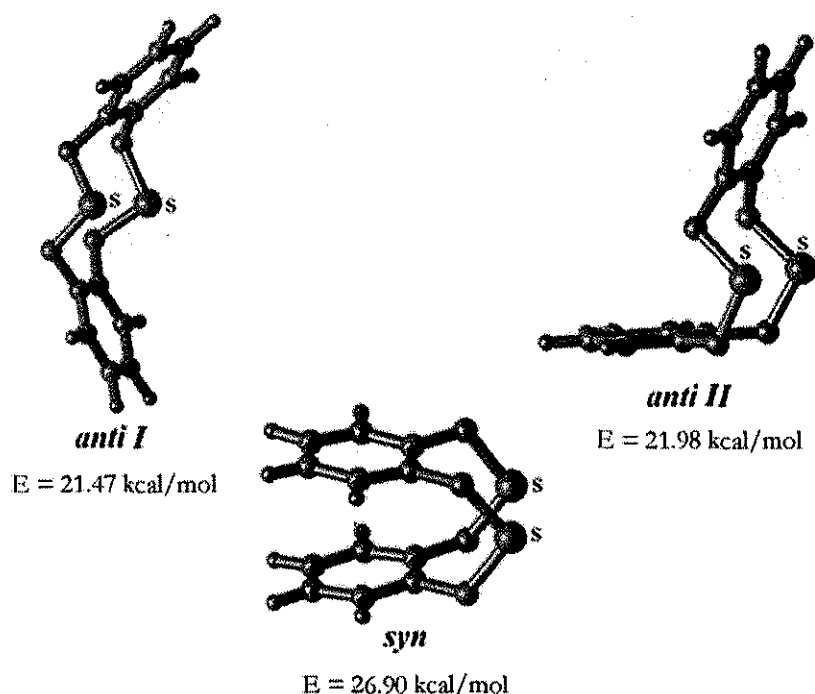
Figura 23. Proceso de interconversión entre los hidrógenos axiales y ecuatoriales de L.

Después de conocer el comportamiento del tiaciclofano, tanto en estado sólido como en disolución, era importante predecir la conformación que podría adoptar al coordinarse, debido a que requiere un cambio de configuración, de *exodentada* a *endodentada*, para actuar como ligante quelato. Para ello realizamos una búsqueda conformacional basada en el método de *Osawa* y determinamos la energía de cada conformero mediante mecánica molecular empleando el programa *Spartan*.<sup>97</sup>

De entre 140 conformeros seleccionamos a las tres estructuras más estables que presentaban un arreglo *endodentado* y las nombramos con base en un informe previo,<sup>30</sup> como: *syn*, *anti I* y *anti II*, siendo la principal diferencia entre ellas la orientación de los anillos aromáticos (figura 24).

La conformación *syn* ( $E = 26.90$  kcal/mol y simetría  $C_{2v}$ ) es la menos estable de las tres conformaciones elegidas y por lo tanto la menos probable de ser observada en sus compuestos de coordinación, aunque ha sido previamente observada en algunos derivados del [3.3]ortociclofano en un ambiente tetraédrico (ver figura 2 página 6).<sup>20</sup> Esta inestabilidad puede ser atribuida a una fuerte repulsión electrónica transanular.





**Figura 24.** Conformaciones *endocíclicas* del ligante y su energía determinada por MM3

La conformación *anti I* (E = 21.47 kcal/mol y simetría  $C_{2v}$ ) es ligeramente más estable que la configuración *anti II* (E = 21.98 kcal/mol y simetría  $C_s$ ) aunque espacialmente más demandante.

Si bien la diferencia de energía entre ambas conformaciones *anti* es muy pequeña (~0.5 kcal/mol) estos resultados podrían indicar que el ligante adoptará la conformación *anti I* en situaciones libres de impedimento estérico y en caso contrario asumirá la conformación *anti II*.

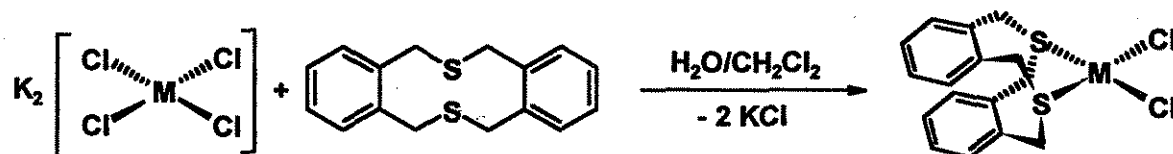
Ahora que ya conocemos el comportamiento del ligante en disolución y en estado sólido e hicimos predicciones sobre su capacidad coordinativa podemos presentar y discutir los resultados de las reacciones de formación de complejos.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## B. Compuestos neutros

La primera propuesta sintética fue la obtención de compuestos neutros heterolépticos de fórmula  $[MCl_2L]$  ( $M = Pd$  o  $Pt$ ), tanto por la sencillez de su preparación como por la presencia de dos tipos de ligantes en un arreglo *cis* que debe generar moléculas polares con una primera hiperpolarizabilidad molecular ( $\beta$ ) diferente de cero.<sup>57</sup>

La ruta sintética elegida para obtener los complejos propuestos consistió en la sustitución de dos átomos de cloro de las sales metálicas  $K_2[MCl_4]$  ( $M = Pd$  o  $Pt$ ) por el ligante 2,11-ditio[3.3]ortociclofano (L), como se muestra en el esquema 17.



Esquema 17. Método de síntesis de los compuestos neutros  $[MCl_2L]$  ( $M = Pd$  o  $Pt$ )

En estas reacciones fue necesario usar una mezcla de agua y diclorometano como medio de reacción, con el objeto de lograr la disolución de ambos reactivos, aunque esto generó un sistema bifásico, el empleo de una agitación vigorosa fue suficiente para aislar los compuestos deseados en rendimientos cercanos al 90%.

Ambos complejos son sólidos amarillos estables al aire hasta los 250°C y sus resultados de análisis elemental concuerdan con la fórmula propuesta (tabla 1).

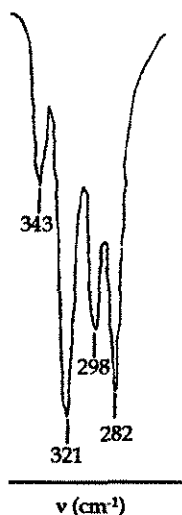
Compuesto	Análisis elemental: Experimental (Calculado)
$[PdCl_2L]$	%C = 42.4 (42.7) %H = 3.9 (3.6) %S = 13.8 (14.3)
$[PtCl_2L]$	%C = 35.8 (35.7) %H = 3.1 (3.0) %S = 12.1 (11.9)

Tabla 1. Análisis elemental de los compuestos  $[MCl_2L]$

Desafortunadamente los complejos son insolubles en todos los disolventes comunes y descomponen con pérdida del ligante en dimetilsulfóxido y dimetilformamida, por lo que su caracterización por RMN no fue posible.

En espectrometría de masas por impacto electrónico únicamente se observa el fragmento correspondiente al ditiaciclofano en  $m/z = 272$ , mientras que por la técnica de bombardeo con átomos rápidos (FAB) no fue posible detectar ningún fragmento, seguramente debido a la insolubilidad de los complejos en la matriz, ya que como se ha informado, éste es un requisito indispensable para la aplicación de este método.<sup>102</sup>

Debido a la insolubilidad de los complejos era importante para su caracterización contar con los espectros vibracionales en el estado sólido (tabla 2). En la región del infrarrojo medio se observan las bandas correspondientes al ciclofano, aunque generalmente desplazadas hacia frecuencias más altas, mientras que en el infrarrojo lejano se registran 4 bandas, inexistentes en el ligante libre, que pueden ser asignadas a las vibraciones simétrica y asimétrica de los enlaces  $M-Cl$  y  $M-S$  en un arreglo *cis* (figura 25), como ha sido observado en compuestos análogos.<sup>103</sup>



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura 25. Espectro IR-lejano del compuesto [PdCl<sub>2</sub>L]

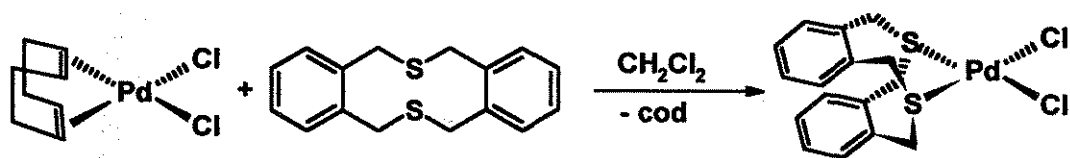
Compuesto	Frecuencias de vibración en el infrarrojo, $\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	
	IR mediano	IR lejano
[PdCl <sub>2</sub> L]	2937( <i>m</i> ), 1490( <i>m</i> ), 1454( <i>i</i> ), 1241( <i>m</i> ), 779( <i>i</i> ), 664( <i>i</i> )	343( <i>p</i> ), 321 ( <i>i</i> ), 298( <i>m</i> ), 282( <i>i</i> )
[PtCl <sub>2</sub> L]	2940( <i>m</i> ), 1490( <i>m</i> ), 1456( <i>i</i> ), 1241( <i>m</i> ), 779( <i>i</i> ), 658( <i>i</i> )	337( <i>m</i> ), 323( <i>i</i> ), 310( <i>m</i> ), 308( <i>m</i> )

Tabla 2. Datos de espectroscopía vibracional de los compuestos [MCl<sub>2</sub>L]

Intentos de obtener cristales adecuados para experimentos de difracción de rayos X fueron impedidos nuevamente por problemas de solubilidad, por lo que decidimos emplear un método de cristalización alternativo, dicho método está basado en la difusión de disoluciones de los reactivos, cuidando que los disolventes usados sean miscibles entre ellos.

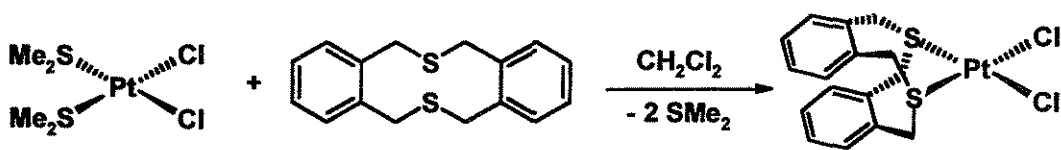
Para ello planteamos la sustitución del ligante 1,5-ciclooctadieno por el tiaciclofano en complejos del tipo  $[MCl_2(\eta^4-cod)]$  ( $M = Pd$  o  $Pt$ ), los cuales son solubles, al igual que el ligante, en diclorometano.

En el caso del complejo de paladio la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente con un rendimiento del 93%, sin embargo, el respectivo compuesto de platino no fue posible aislarlo, ni aún a temperatura más alta, lo que puede tener relación con la mayor fuerza del enlace Pt-olefina comparado con el respectivo de Pd, como ya ha sido señalado.<sup>104</sup>



Esquema 18. Síntesis alternativa del compuesto  $[PdCl_2L]$

Por esta razón decidimos utilizar para la síntesis del complejo de platino el compuesto  $[PtCl_2(SMe_2)_2]$ , soluble en diclorometano y que posee dos grupos dimetilsulfuro débilmente unidos al metal. Estas condiciones condujeron a la formación del compuesto deseado en un 80% de rendimiento.



Esquema 19. Síntesis alternativa del compuesto  $[PtCl_2L]$

Si bien fue posible obtener cristales en ambos casos, éstos resultaron ser de una calidad y tamaño inferior al necesario para los estudios de difracción de rayos X.

Finalmente se determinó por el método de Kurtz que estos complejos tienen una capacidad nula de generación del segundo armónico (GSA), lo cual debe estar relacionado con su cristalización en un grupo espacial centrosimétrico.

Debido a la imposibilidad de caracterizar estos compuestos en forma apropiada y por no presentar actividad óptica no lineal en la GSA decidimos cambiar de estrategia de síntesis hacia compuestos iónicos, basándonos en que pueden manifestar mayor solubilidad para permitir una mejor caracterización y en que el arreglo de los iones en el cristal puede disminuir las interacciones dipolares y favorecer un ordenamiento no centrosimétrico.<sup>70</sup>

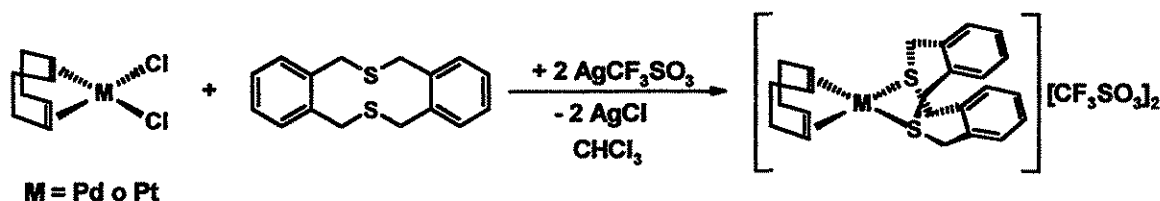
Así que en las siguientes secciones presentaremos los resultados obtenidos para diversos tipos de compuestos iónicos.

### C. Compuestos iónicos con ciclooctadieno

El cambio de estrategia sintética dirigida hacia la obtención de compuestos iónicos obedece a tres objetivos fundamentales:

- 1) Mejorar la solubilidad de los compuestos, para permitir su caracterización mediante RMN y espectrometría de masas (FAB).
- 2) Aumentar la posibilidad de crecer cristales a partir de disoluciones de los complejos para su caracterización estructural por difracción de rayos X.
- 3) Incrementar la probabilidad de cristalización en grupos no centrosimétricos.

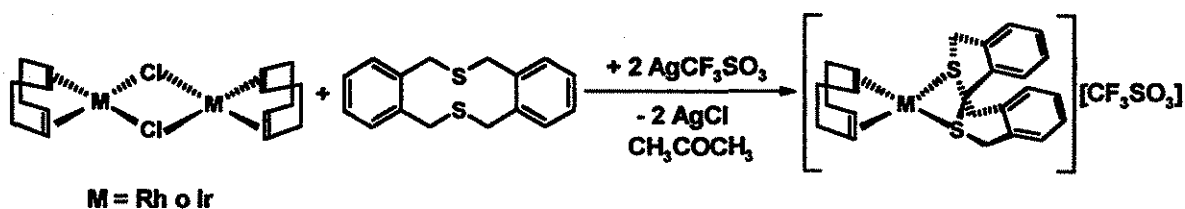
Iniciamos con la síntesis de los complejos derivados del 1,5-ciclooctadieno (cod) utilizando como reactivos los compuestos neutros  $[MCl_2(\eta^4\text{-cod})]$  ( $M = \text{Pd}$  o  $\text{Pt}$ ) y triflato de plata (esquema 20), éste último es necesario para remover los cloruros ya que el ditiaciclofano no es capaz de desplazarlos directamente.



**Esquema 20.** Reacciones de síntesis de los complejos  $[ML(\eta^4\text{-cod})][CF_3SO_3]_2$  ( $M = \text{Pd}$  o  $\text{Pt}$ )

Sin embargo, únicamente fue posible aislar el complejo derivado de platino  $[PtL(\eta^4\text{-cod})][CF_3SO_3]_2$ , porque todos los intentos de obtener el respectivo compuesto de paladio condujeron al aislamiento del complejo homoléptico  $[PdL_2][CF_3SO_3]_2$  (discutido más adelante) en el que el ligante además de ocupar las posiciones del solvato substituye también al ciclooctadieno. Esto puede ser debido, como discutimos en la sección anterior, a la debilidad del enlace Pd-olefina comparado con el equivalente de platino.<sup>104</sup>

Extendiendo el trabajo a otros iones de la familia de los metales nobles realizamos el tratamiento de los compuestos neutros dinucleares  $[M(\mu\text{-Cl})(\eta^4\text{-cod})]_2$  ( $M = \text{Rh}$  o  $\text{Ir}$ ) con 2 equivalentes de triflato de plata en acetona, lo cual genera la especie solvatada  $[M(\eta^4\text{-cod})]^{n+}$  que reacciona rápidamente con el ligante  $L$  y forma los complejos heterolépticos  $[\text{Rh}L(\eta^4\text{-cod})][\text{CF}_3\text{SO}_3]$  e  $[\text{Ir}L(\eta^4\text{-cod})][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ , como se muestra en el esquema 21.



Esquema 21. Reacciones de síntesis de los complejos  $[\text{ML}(\eta^4\text{-cod})][\text{CF}_3\text{SO}_3]$  ( $M = \text{Rh}$  o  $\text{Ir}$ )

Los tres compuestos obtenidos, correspondientes a platino, rodio e iridio, son sólidos estables al aire y solubles en disolventes orgánicos polares como acetonitrilo y nitrometano. Su composición elemental, determinada experimentalmente, está en acuerdo con la de las fórmulas propuestas, como se muestra en la tabla 3.

Compuesto	Análisis elemental: Experimental (Calculado)
$[\text{Pt}L(\eta^4\text{-cod})][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	%C = 35.5 (35.7) %H = 3.0 (3.2) %S = 14.7 (14.7)
$[\text{Rh}L(\eta^4\text{-cod})][\text{CF}_3\text{SO}_3]$	%C = 47.1 (47.5) %H = 4.3 (4.5) %S = 15.8 (15.2)
$[\text{Ir}L(\eta^4\text{-cod})][\text{CF}_3\text{SO}_3]$	%C = 41.1 (41.6) %H = 3.5 (3.9) %S = 13.4 (13.3)

Tabla 3. Análisis elemental de los compuestos heterolépticos con ciclooctadieno

Respecto a los espectros infrarrojos, éstos son dominados por intensas bandas generadas por el triflato, indicando únicamente su presencia en el compuesto y sin aportar información útil acerca del catión, por lo que no serán discutidos.

En espectrometría de masas, por bombardeo con átomos rápidos y detección de iones positivos (FAB<sup>+</sup>), se observa que los fragmentos más abundantes corresponden al catión del complejo: [PtL(η<sup>4</sup>-cod)]<sup>+</sup>, [RhL(η<sup>4</sup>-cod)]<sup>+</sup> e [IrL(η<sup>4</sup>-cod)]<sup>+</sup>, como se muestra en la tabla 4.

Fragmento	m/z experimental	m/z calculado
[Pt(S <sub>2</sub> C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> )(η <sup>4</sup> -cod)] <sup>+</sup>	575	575
[Rh(S <sub>2</sub> C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> )(η <sup>4</sup> -cod)] <sup>+</sup>	483	483
[Ir(S <sub>2</sub> C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> )(η <sup>4</sup> -cod)] <sup>+</sup>	573	573

Tabla 4. Masa de los iones monopositivos observados por espectrometría de masas

También se verificó que las distribuciones isotópicas de estos fragmentos fueran iguales a las calculadas teóricamente, como se muestra para el complejo de iridio en la figura 26.

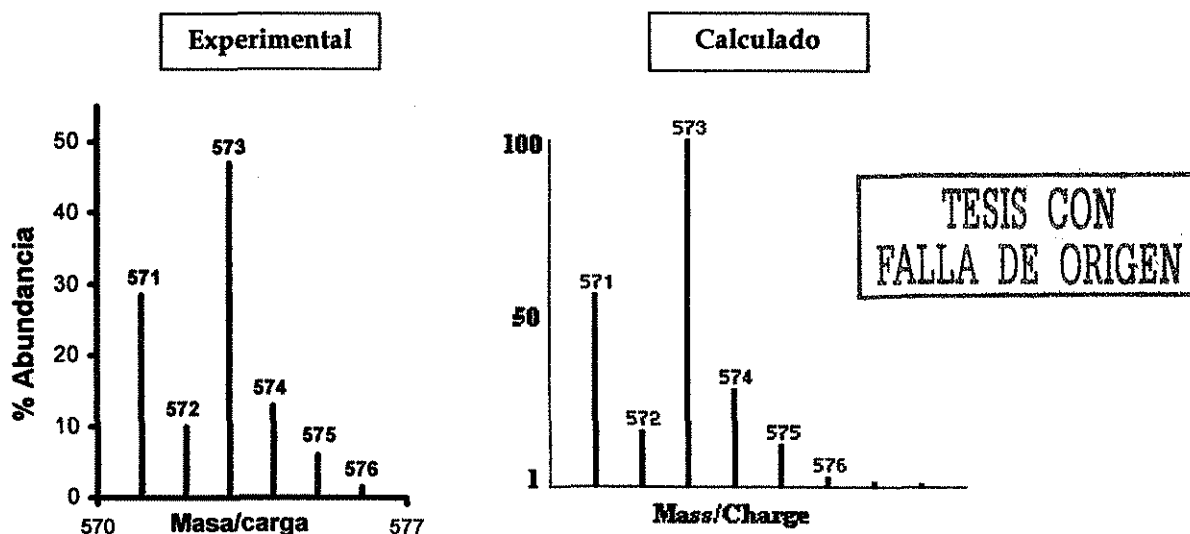


Figura 26. Distribución isotópica del fragmento [IrL(η<sup>4</sup>-cod)]<sup>+</sup>

Esta información, en conjunto con el análisis elemental, establece sin ambigüedad la presencia del ciclooctadieno, el ligante y el metal en cada complejo.



En los espectros de RMN de hidrógeno de los tres complejos se observa, en las regiones comprendidas de 3.5 a 5.4 ppm y de 1.3 a 1.7 ppm, a los hidrógenos pertenecientes a los grupos CH y CH<sub>2</sub> del ciclooctadieno, respectivamente, mientras que los protones aromáticos y bencílicos del ciclofano coordinado aparecen en los intervalos de 7.4 a 7.6 ppm y de 4.7 a 5.1 ppm.

Por otro lado, en los espectros de <sup>13</sup>C se observan señales entre 74.9 - 115.5 ppm y 30.0 - 30.8 ppm, originadas por los átomos de carbono terciario y secundario del ciclooctadieno, mientras que los átomos de carbono aromáticos y bencílicos del ligante aparecen entre  $\delta = 129.5 - 136.1$  ppm y  $\delta = 41.3 - 42.6$  ppm.

A continuación se muestra el espectro de correlación <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C del complejo [RhL( $\eta^4$ -cod)][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] y su asignación para ilustrar lo mencionado.

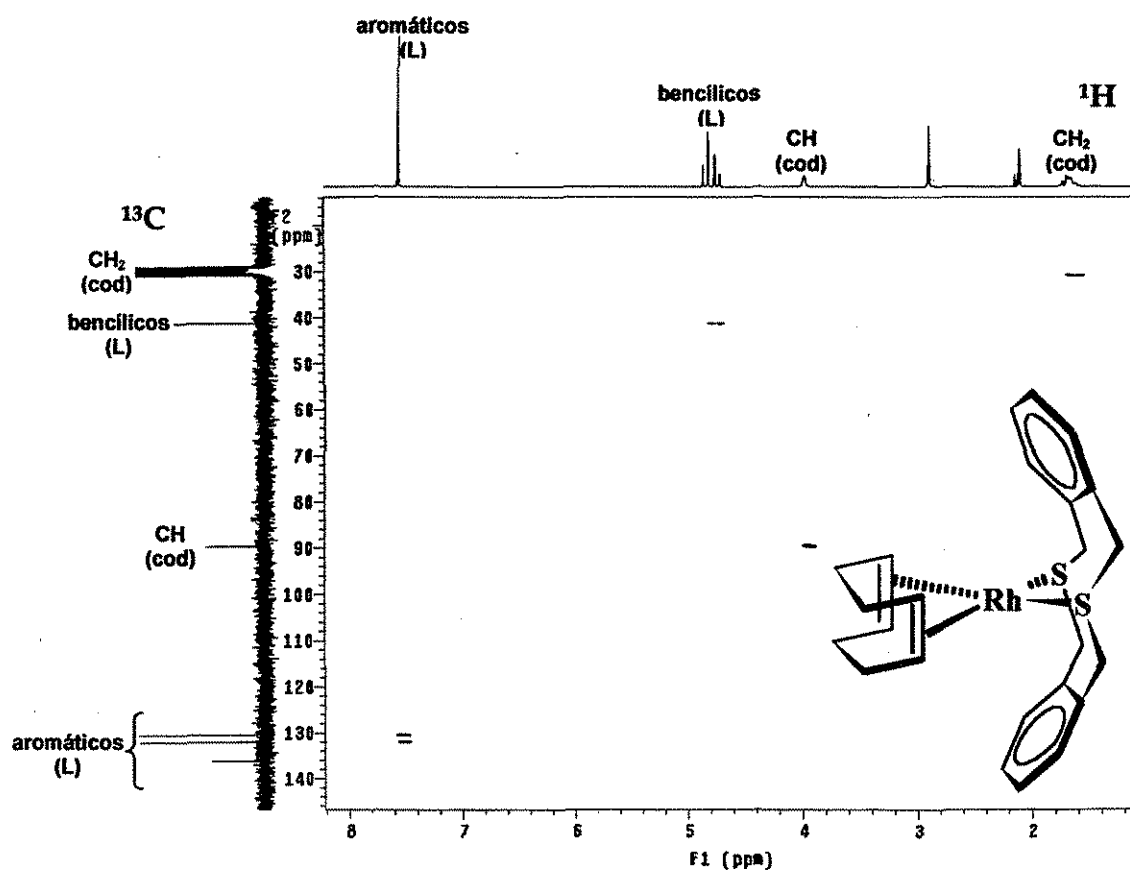


Figura 27. Espectro HETCOR <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C del complejo [RhL( $\eta^4$ -cod)][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]

La región bencílica de los espectros es la parte más informativa acerca de la conformación del ligante y la simetría del complejo, en todos los compuestos dicha región consiste de una señal en  $^{13}\text{C}$  y dos dobletes en  $^1\text{H}$  (figura 28).

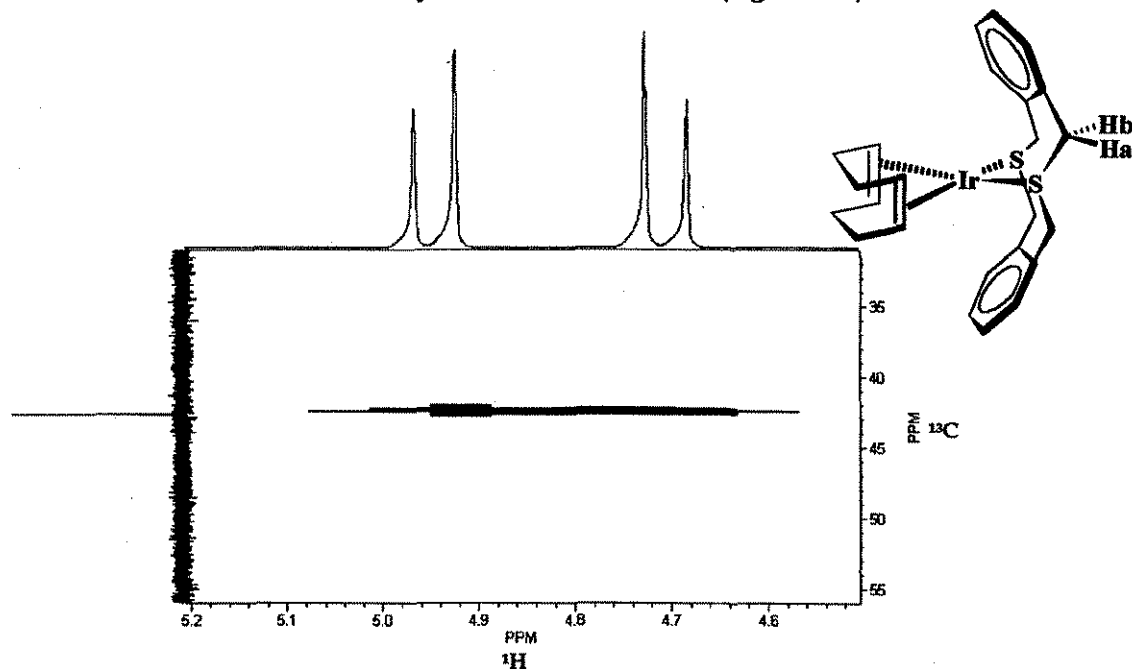


Figura 28. Espectro HETCOR  $^1\text{H}$  -  $^{13}\text{C}$  en la zona bencílica de  $[\text{IrL}(\eta^4\text{-cod})][\text{CF}_3\text{SO}_3]$

Esta información experimental, junto con los cálculos de geometría del ligante sin coordinar, establecen que el tiaciclofano debe estar unido al metal en una conformación *anti I* con una simetría  $C_{2v}$ , con cuatro átomos de carbono bencílicos idénticos y cada uno de ellos unido a dos protones no equivalentes, los cuales son axial y ecuatorial respecto al anillo del ciclofano. Los datos de la zona bencílica correspondientes a los tres complejos se resumen en la tabla 5.

Complejo	$\delta$ $^1\text{H}$ , ppm ( $^2J_{\text{Ha-Hb}}$ , Hz)	$\delta$ $^{13}\text{C}$ , ppm
$[\text{PtL}(\eta^4\text{-cod})][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	5.1, 5.0 (13.2)	42.4
$[\text{RhL}(\eta^4\text{-cod})][\text{CF}_3\text{SO}_3]$	4.8, 4.7 (12.9)	41.3
$[\text{IrL}(\eta^4\text{-cod})][\text{CF}_3\text{SO}_3]$	4.9, 4.7 (13.1)	42.6

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

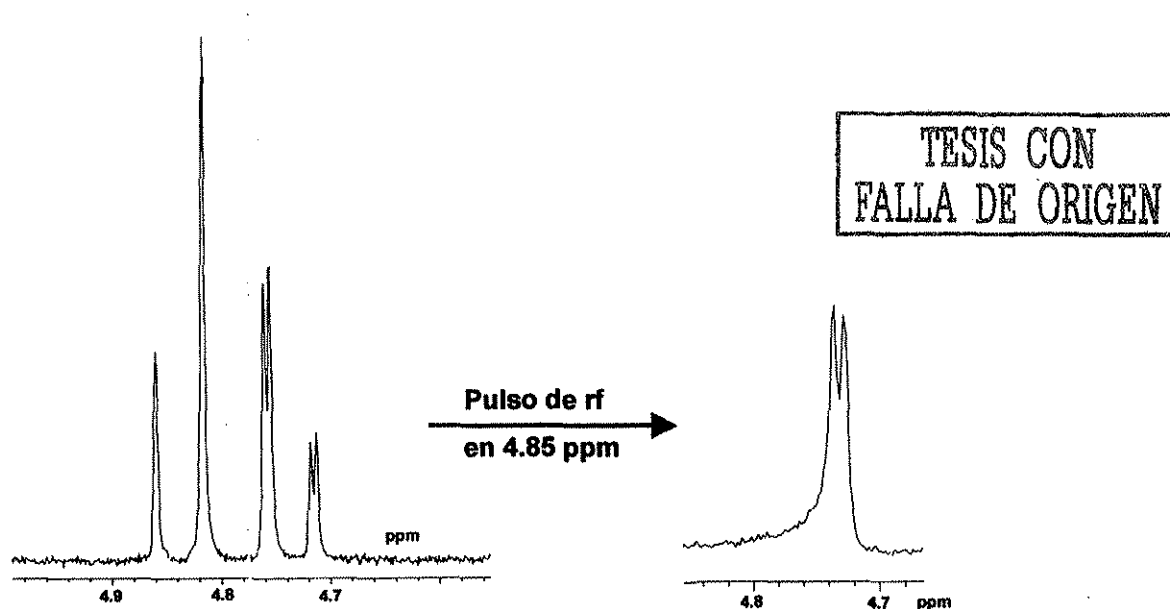
Tabla 5. Datos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de los bencilos.

De forma complementaria se determinó mediante mecánica molecular (MM3), la energía ( $E$ , kcal/mol) de los cationes en las dos distintas conformaciones *anti*:  $M = \text{Pd}$ , *anti I*  $E = 55.89$ , *anti II*  $E = 59.50$ ;  $M = \text{Pt}$  *anti I*  $E = 59.45$ , *anti II*,  $E = 62.67$ . Estos resultados coinciden la conformación del ligante observada experimentalmente.

También es importante mencionar que en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los complejos  $[\text{PtL}(\eta^4\text{-cod})][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$  y  $[\text{RhL}(\eta^4\text{-cod})][\text{CF}_3\text{SO}_3]$  se observan acoplamientos entre el centro metálico ( $^{195}\text{Pt}$  y  $^{103}\text{Rh}$ ) y uno de los hidrógenos bencílicos.

Para el caso de rodio el doblete a mayor frecuencia se encuentra dividido en otro doblete ( $^3J_{\text{H-Rh}} = 1.8$  Hz,  $^{103}\text{Rh}$  100% de abundancia) mientras que en el caso de platino hay satélites para una de las señales ( $^3J_{\text{H-Pt}} = 60.0$  Hz,  $^{195}\text{Pt}$  ~34% de abundancia). Este acoplamiento se asignó tentativamente a una interacción entre los protones axiales y el ion metálico, debido a que se encuentran en posición *trans* entre ellos (enlace M-S-C-Haxial,  $M = \text{Pt}$  or  $\text{Rh}$ ).

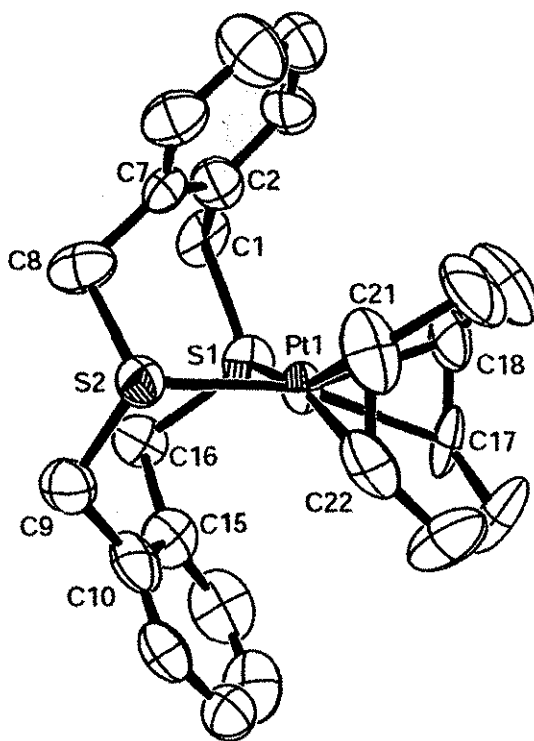
Es interesante que este acoplamiento se mantiene, para el complejo de rodio, aún después de irradiar una de las señales del sistema AB observado (figura 29).



**Figura 29.** Irradiación en uno de los hidrógenos bencílicos de  $[\text{RhL}(\eta^4\text{-cod})][\text{CF}_3\text{SO}_3]$

Adicionalmente se determinó la estructura en estado sólido del compuesto  $[\text{PtL}(\eta^4\text{-cod})][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$  (figura 30). En ella se observa claramente al átomo de Pt en una geometría cuadrada y al ligante tiaciclofano en una conformación *anti I*.

El ángulo S-Pt-S de  $95.4(2)^\circ$  es ligeramente mayor al esperado para este tipo de geometría. La distancia Pt-S es de  $2.360(10) \text{ \AA}$  y es similar a otras distancias de enlace Pt-S(tioéter) previamente informadas<sup>52</sup> y la distancia promedio de enlace Pt-C de  $2.213(20) \text{ \AA}$  es comparable con la distancia informada para compuestos análogos.<sup>105</sup> Otros valores de distancias y ángulos de enlace se presentan en la tabla 6.

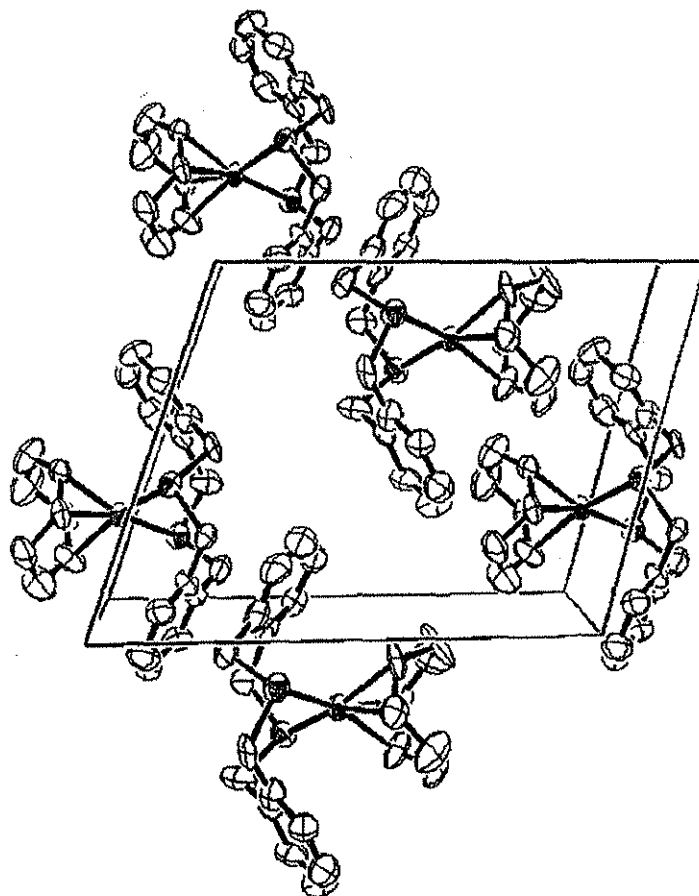


**Figura 30.** Estructura en estado sólido del catión  $[\text{PtL}(\eta^4\text{-cod})]^+$   
Los átomos de hidrógeno se omiten por claridad.

Enlace	Distancia (Å)	Enlaces	Ángulo (°)
Pt-S1	2.370(6)	S1-Pt-S2	95.4(2)
Pt-S2	2.349(5)	S2-Pt-C21	87.2(6)
Pt-C17	2.219(13)	C18-Pt-C17	34.2(7)
Pt-C18	2.233(16)	C18-Pt-C21	81.9(7)
Pt-C21	2.210(20)	C1-S1-C16	106.2(2)
Pt-C22	2.190(20)	C8-S2-C9	104.8(4)

**Tabla 6.** Distancias y ángulos de enlace selectos del compuesto  $[\text{PtL}(\eta^4\text{-cod})][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$

En la unidad asimétrica coexisten dos moléculas ligeramente diferentes y cristalográficamente independientes que generan una celda cristalina *P1* (figura 31).



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**Figura 31.** Celda unitaria del compuesto  $[\text{PtL}(\eta^4\text{-cod})][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$   
Los hidrógenos y los aniones se omiten por claridad.

Es importante mencionar que el uso del grupo espacial *P-1* conducía a valores de *R* y *R<sub>w</sub>* más altos que los obtenidos con el grupo *P1*.

También debe destacarse que, pese a pertenecer a un grupo no centrosimétrico, su actividad en la *GSA*, determinada por el método de Kurtz, es nula, al igual que para los respectivos complejos de rodio e iridio. Esto es entendible después de analizar la celda unitaria, ya que aunque los cationes no son iguales, éstos se encuentran alineados de forma antiparalela, la cual es una condición desfavorable para la *GSA*.

Otro hecho relevante es la conformación *anti I* del ligante, tanto en disolución como en estado sólido, la cual es diferente a la observada previamente en compuestos de Ru(II) (figura 32). En estos complejos octaédricos la presencia de la molécula de propionitrilo unida axialmente al metal induce al ciclofano a levantar uno de sus anillos aromáticos para adoptar la conformación *anti II*.<sup>30</sup>

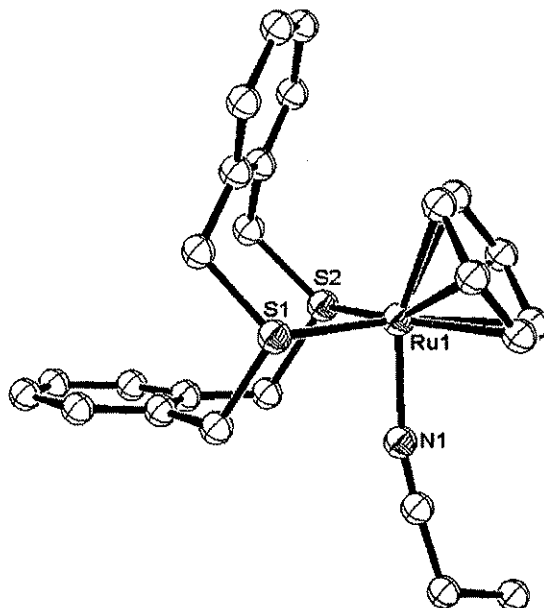


Figura 32. Estructura del cation  $[\text{RuL}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{NCCH}_2\text{CH}_3)]^{2+}$

Debido al interesante comportamiento conformacional del ciclofano y a la posibilidad de controlarlo, en este punto decidimos emprender un estudio más detallado acerca de su preferencia conformacional en diferentes ambientes químicos y dejar por un tiempo nuestro interés en la óptica no lineal.

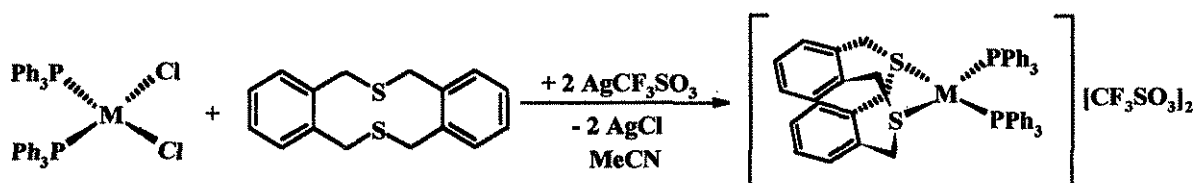
Para ello planteamos la síntesis de nuevos compuestos iónicos de paladio y platino con un ligante con necesidades de espacio diferentes a las del ciclooctadieno y que permitiera ser fácilmente estudiado mediante alguna técnica espectroscópica.

Así que propusimos el empleo de la trifenilfosfina como el otro ligante presente en la esfera de coordinación del metal, debido a que se une fuertemente a los metales nobles,<sup>106</sup> porque tiene un mayor tamaño que el ciclooctadieno y por la posibilidad de realizar estudios del fenómeno mediante RMN de <sup>31</sup>P.

## D. Compuestos iónicos con trifenilfosfina

En esta sección presentamos y discutimos los resultados del comportamiento conformacional del ligante 2,11-ditia[3.3]ortociclofano en los complejos iónicos  $[ML(PPh_3)_2][CF_3SO_3]_2$  ( $M = Pd$  o  $Pt$ ,  $PPh_3 =$  trifenilfosfina).

Para obtener estos complejos heterolépticos se efectuó la reacción entre los compuestos neutros  $[MCl_2(PPh_3)_2]$  ( $M = Pd$  or  $Pt$ ) y triflato de plata en acetonitrilo, seguida por la adición del ligante, como se muestra en el esquema 22.



Esquema 22. Reacciones de síntesis de  $[ML(PPh_3)_2][CF_3SO_3]_2$  ( $M = Pd$  o  $Pt$ )

Ambos complejos  $[PdL(PPh_3)_2][SO_3CF_3]_2$  y  $[PtL(PPh_3)_2][SO_3CF_3]_2$  son sólidos estables al aire, amarillo el de paladio y blanco el de platino, solubles en disolventes polares como acetonitrilo y nitrometano, y con la composición elemental esperada para las fórmulas propuestas (tabla 7).

Compuesto	Análisis elemental: Experimental (Calculado)
$[PdL(PPh_3)_2][CF_3SO_3]_2$	%C = 54.1 (54.0) %H = 3.6 (3.9) %S = 10.5 (10.7)
$[PtL(PPh_3)_2][CF_3SO_3]_2$	%C = 49.4 (50.3) %H = 3.5 (3.6) %S = 10.1 (9.9)

Tabla 7. Análisis elemental de los compuestos iónicos con trifenilfosfina

En espectrometría de masas ( $FAB^+$ ) se observaron los fragmentos  $[PdL(PPh_3)_2][CF_3SO_3]^+$  ( $m/z = 1051$ ) y  $[PtL(PPh_3)_2][CF_3SO_3]^+$  ( $m/z = 1141$ ) con la distribución isotópica apropiada (figura 33), aunque los picos más intensos corresponden a los iones  $[M(PPh_3)_2]^+$  ( $M = Pd$   $m/z = 630$ ,  $M = Pt$   $m/z = 719$ ).

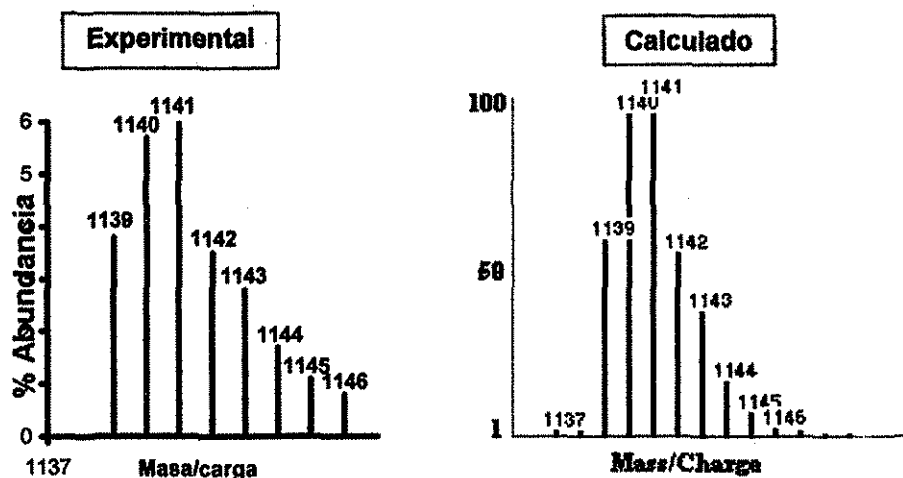


Figura 33. Distribución isotópica del fragmento  $[\text{PtL}(\text{PPh}_3)_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]^+$

En RMN de  $^1\text{H}$  cada compuesto muestra, a baja frecuencia (entre 6.6 y 7.8 ppm), varias señales traslapadas que corresponden a los protones aromáticos del tiaciclofano y de la trifenilfosfina, mientras que a frecuencias más altas (entre 3.3 y 5.0 ppm) presentan seis señales que pertenecen a los hidrógenos bencílicos del ciclofano. Por otro lado, en los espectros de  $^{13}\text{C}$  se observan numerosas señales en la región de 115 a 140 ppm que corresponden a los carbonos aromáticos y tres señales, entre 34.8 y 43.5 ppm, originadas por los carbonos bencílicos, como se ejemplifica en la figura 34.

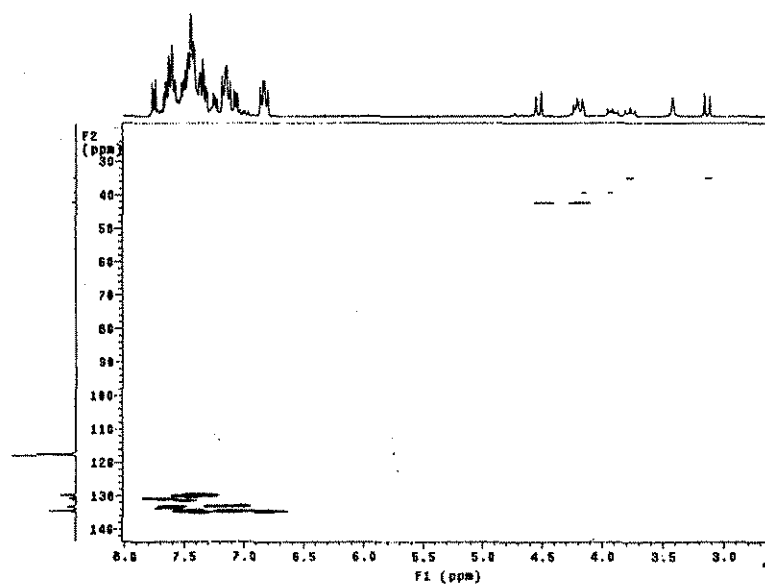


Figura 34. Espectro *HETCOR*  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  del complejo  $[\text{PdL}(\text{PPh}_3)_2][\text{SO}_3\text{CF}_3]_2$

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



El análisis de la zona bencílica, con 3 señales en los espectros de  $^{13}\text{C}$  y 6 en los de  $^1\text{H}$  con dos diferentes intensidades, indica la presencia de dos isómeros, cada uno de ellos con el ciclofano coordinado en diferente conformación: *anti I*, la cual es simétrica y origina una de las señales en el espectro de  $^{13}\text{C}$  y dos en el de  $^1\text{H}$  (como en los compuestos con ciclooctadieno) y *anti II*, que hace a los dos anillos aromáticos diferentes entre si y da lugar a un par de señales en el espectro de  $^{13}\text{C}$  y a las restantes cuatro señales del espectro de  $^1\text{H}$  (figura 35).

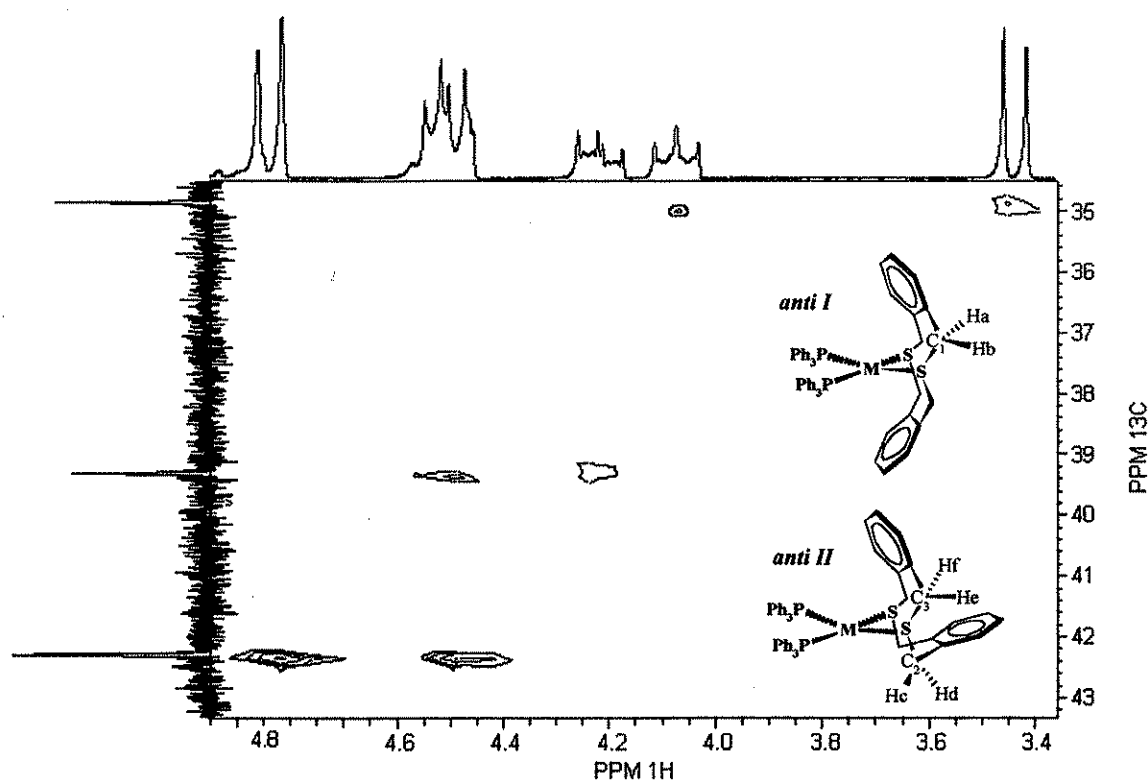


Figura 35. Zona bencílica del espectro *HETCOR*  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  del compuesto  $[\text{PdL}(\text{PPh}_3)_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$

Complejo	Conformación	$\delta$ $^1\text{H}$ , ppm ( $^2J_{\text{Ha-Hb}}$ , Hz)	$\delta$ $^{13}\text{C}$ , ppm
$[\text{PdL}(\text{PPh}_3)_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	<i>anti I</i>	4.80, 4.50 (13.3)	42.2
	<i>anti II</i>	4.55, 4.25 (13.8)	39.2
$[\text{PtL}(\text{PPh}_3)_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	<i>anti I</i>	4.07, 3.45 (12.9)	34.8
		4.74, 4.41 (13.5)	43.5
	<i>anti II</i>	4.37, 4.13 (13.8)	40.9
		4.09, 3.28 (13.0)	36.2

Tabla 8. Datos de RMN de la zona bencílica de los complejos con trifenilfosfina

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

La presencia de ambos isómeros es claramente observada por RMN de  $^{31}\text{P}$ . En el espectro del compuesto de paladio se observan dos señales en 29.5 (*anti I*) y 32.7 ppm (*anti II*), y en el espectro del compuesto de platino también dos señales en 12.5 (*anti I*) y 15.7 ppm (*anti II*), con sus respectivos satélites de  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^1J_{\text{P-Pt}} = 3179$  y  $3159\text{Hz}$  (figura 36). La asignación de cada conformación en estos espectros está basada en las abundancias relativas determinadas para cada isómero por RMN de  $^1\text{H}$ .

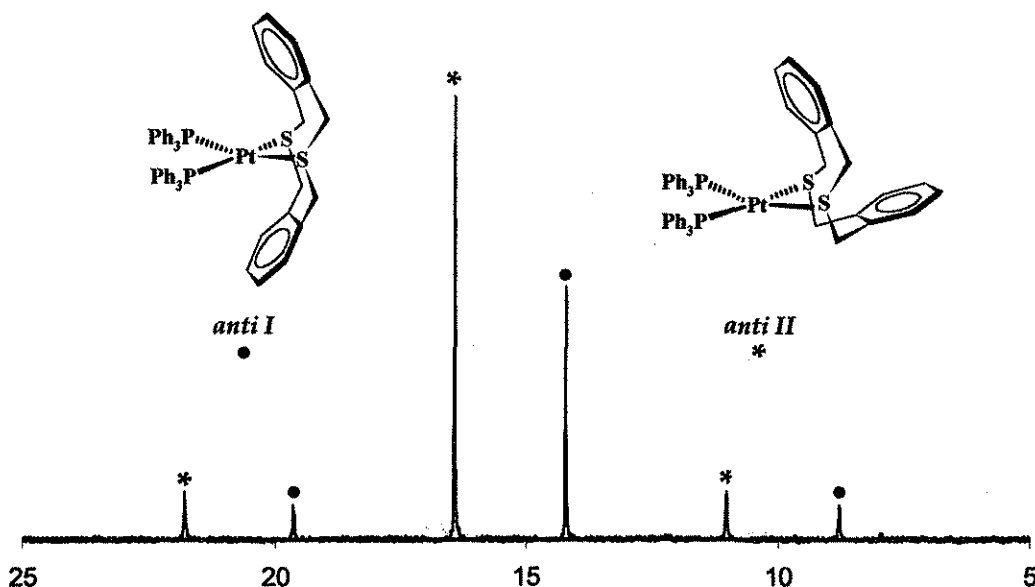


Figura 36. Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de  $[\text{PtL}(\text{PPh}_3)_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$

Una proporción *anti I* : *anti II* de 40 : 60, independiente del metal, fue estimada con base en las integrales determinadas en los espectros de hidrógeno.

La presencia de dos conformeros en esta clase de complejos puede ser explicado por la cercanía en valores de energía para ambas conformaciones del ciclooctadieno, así como por el mayor efecto estérico de la trifenilfosfina respecto al ciclooctadieno, que favorece la configuración *anti II* sobre la *anti I*, aunque no es posible descartar totalmente la influencia de factores electrónicos.

Por otro lado, experimentos de RMN a diferentes temperaturas en nitrometano hasta los  $95^\circ\text{C}$  no mostraron evidencia de algún intercambio entre los isómeros.

También es importante mencionar que en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de ambos complejos, se observaron acoplamientos a cuatro enlaces entre algunos de los hidrógenos bencílicos y los átomos de fósforo ( $^4J_{\text{HP}} \sim 8 \text{ Hz}$ ) los cuales desaparecen con la irradiación de los núcleos de fósforo y permite así una fácil medición de los acoplamientos geminales y apoya una completa asignación (figura 37).

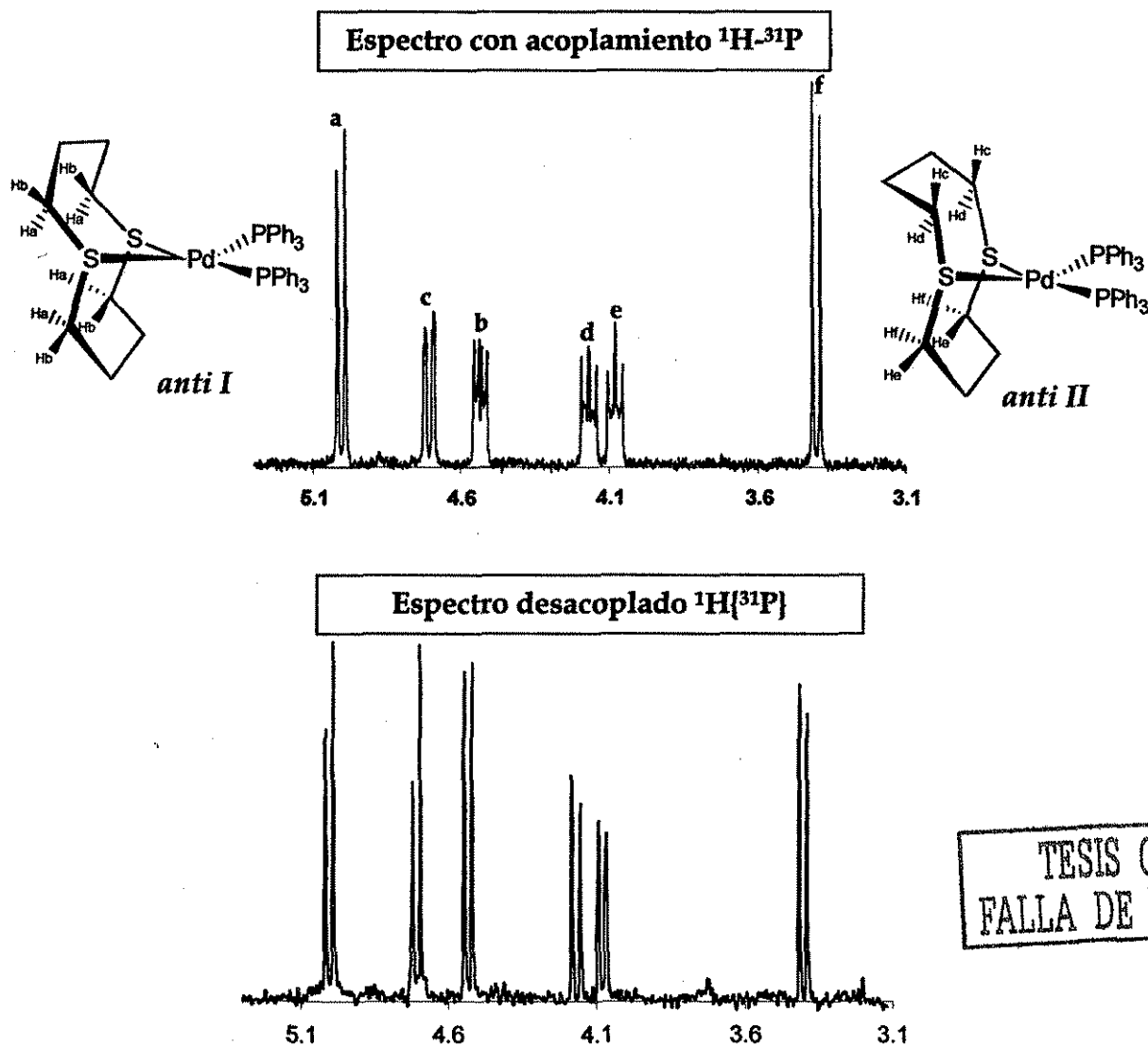


Figura 37. Espectros  $^1\text{H}-^{31}\text{P}$  y  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$  del complejo  $[\text{PdL}(\text{PPh}_3)_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$

En la siguiente sección ampliaremos el estudio conformacional del tiaciclofano presentando y discutiendo los resultados obtenidos para los complejos homolépticos.

## E. Compuestos iónicos homolépticos

Estos complejos representan una interesante oportunidad de extender el estudio conformacional del 2,11-ditio[3.3]ortociclofano en un ambiente químico diferente al de los compuestos anteriores al tener dos moléculas de ligante unidas al metal.

Como ya vimos, el ligante puede adoptar dos diferentes arreglos *anti*, cuya combinación genera tres nuevos conformeros: *anti I-anti I*, *anti I-anti II* y *anti II-anti II*, cada uno de ellos con diferente simetría y por lo tanto distinguibles por RMN.

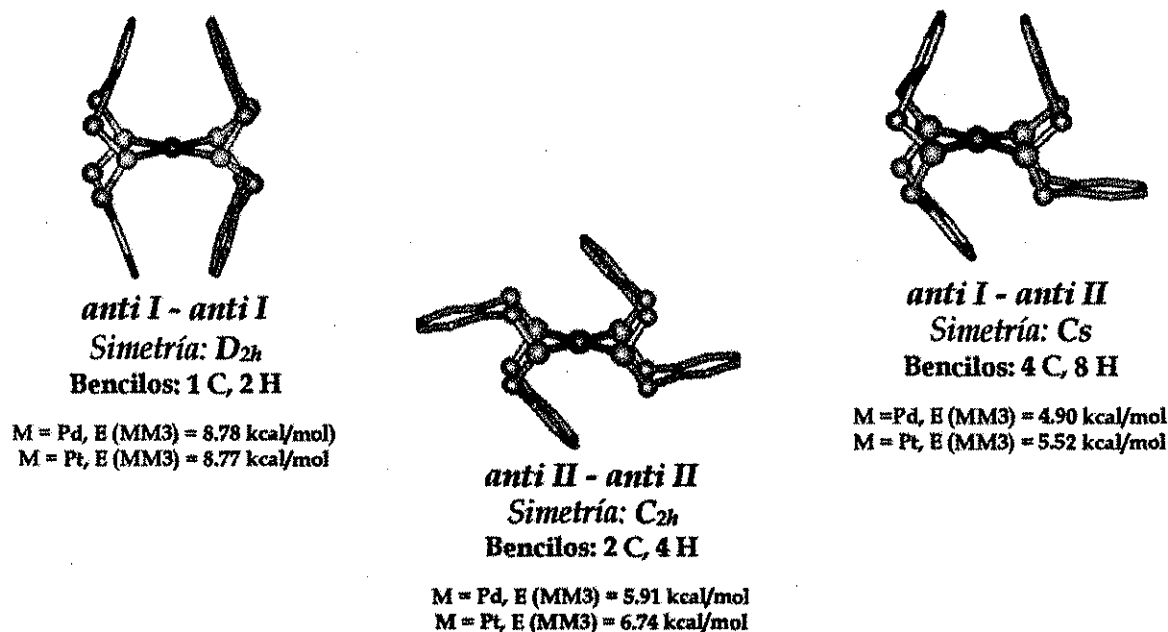


Figura 38. Posibles isómeros conformacionales de los complejos homolépticos

Anteriormente mostramos que la conformación de menor energía para el tiaciclofano en un arreglo *endo* es la *anti I*, sin embargo, el complejo homoléptico con ambos ligantes en dicha conformación es el menos estable de los tres posibles isómeros, lo cual se puede atribuir a la repulsión entre los anillos aromáticos; mientras que el conformero mixto *anti I-anti II* es el más estable, probablemente por la adopción de la configuración *anti I* de menor energía y una menor repulsión interanular por la conformación *anti II*. A continuación presentaremos los resultados experimentales relacionados con estos complejos.

Los complejos homolépticos  $[ML_2][CF_3SO_3]_2$  (M=Pd o Pt) fueron preparados por dos métodos de síntesis diferentes, el primero de ellos está basado en el empleo de iones metálicos solvatados y el segundo en el uso de los compuestos neutros previamente obtenidos  $[MCl_2L]$  y triflato de plata.



Esquema 23. Reacciones de síntesis de los complejos  $[ML_2][CF_3SO_3]_2$  (M = Pd o Pt)

Ambos procedimientos permiten obtener los compuestos deseados, aunque en el primero de ellos los rendimientos son mayores y los tiempos de reacción significativamente menores.

Los dos complejos  $[ML_2][CF_3SO_3]_2$  (M=Pd o Pt) son sólidos estables al aire, amarillo el de paladio y blanco el de platino, con buena solubilidad y estabilidad en disolventes orgánicos polares, especialmente en acetonitrilo y nitrometano. Sus análisis elementales están en concordancia con la fórmula propuesta (tabla 9).

Compuesto	Análisis elemental: Experimental (Calculado)
$[PdL_2][CF_3SO_3]_2$	%C = 42.2 (43.0) %H = 3.8 (3.4) %S = 20.5 (20.3)
$[PtL_2][CF_3SO_3]_2$	%C = 39.9 (39.3) %H = 3.7 (3.1) %S = 18.6 (18.5)

Tabla 9. Análisis elemental de los compuestos  $[ML_2][CF_3SO_3]_2$

En espectrometría de masas por la técnica FAB<sup>+</sup>, los complejos muestran la presencia de los iones  $[PdL_2][CF_3SO_3]^+$  ( $m/z = 799$ , 80% de abundancia),  $[PdL_2]^+$  ( $m/z = 650$ , 100% de abundancia),  $[PtL_2][CF_3SO_3]^+$  ( $m/z = 889$ , 60% de abundancia) y  $[PtL_2]^+$  ( $m/z = 739$ , 100% de abundancia), todos ellos con la distribución isotópica esperada (figura 39), estableciendo así la presencia de dos ligantes por cada átomo metálico.

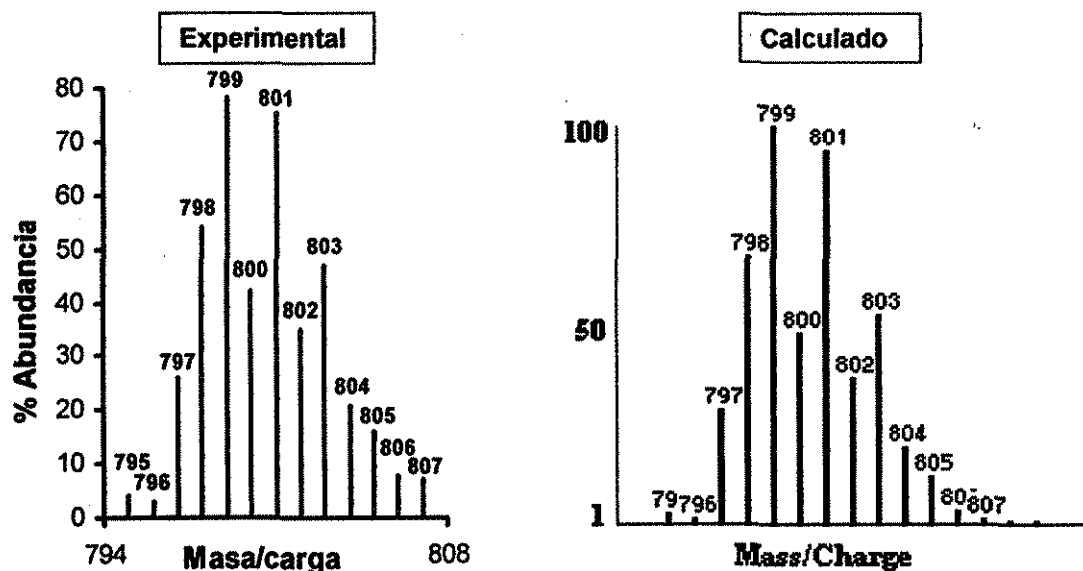


Figura 39. Distribución isotópica del fragmento  $[PdL_2][CF_3SO_3]^+$

En los espectros de RMN de ambos complejos, tanto de  $^1H$  como de  $^{13}C$ , se observan señales en dos diferentes regiones, una corresponde a los anillos aromáticos (6.9 - 7.7 ppm en  $^1H$ ; 129 - 136 ppm en  $^{13}C$ ) y la otra a los grupos bencílicos (2.8 - 5.0 ppm en  $^1H$ ; 34 - 44 ppm en  $^{13}C$ ) como se ilustra en el siguiente espectro de correlación.

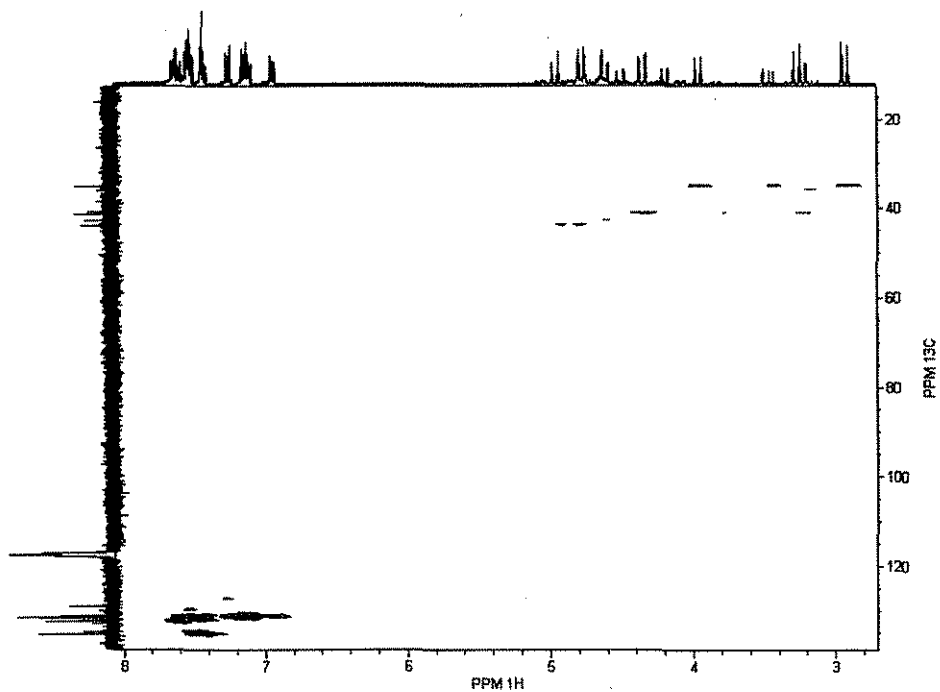


Figura 40. Espectro HETCOR  $^1H$ - $^{13}C$  del complejo  $[PtL_2][CF_3SO_3]_2$

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

La ampliación de la zona bencílica muestra en los espectros de  $^1\text{H}$ , la presencia de 12 dobletes con dos diferentes intensidades (figura 41), mientras que en los espectros de  $^{13}\text{C}$  se observan 6 señales sencillas. Este patrón es originado por la presencia de dos isómeros conformacionales.

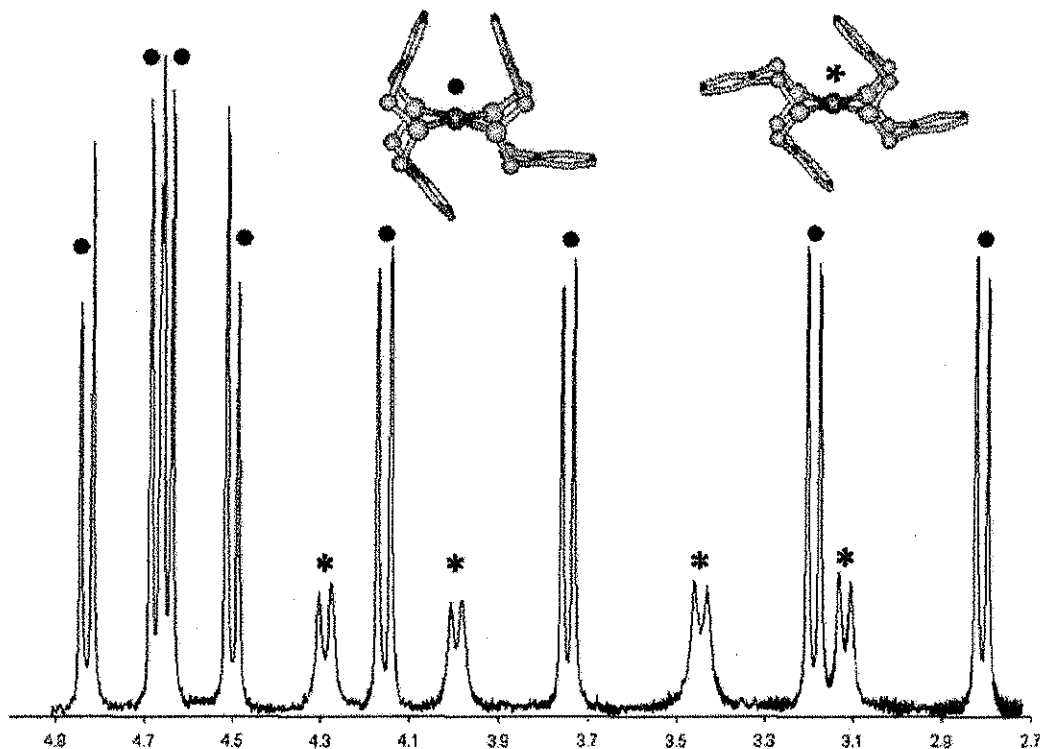


Figura 41. Espectro RMN  $^1\text{H}$  de la zona bencílica de  $[\text{PdL}_2][\text{SO}_3\text{CF}_3]_2$

Un isómero corresponde a los ciclofanos en una conformación *anti I-anti II* con una simetría molecular  $C_s$  y con 4 diferentes grupos bencílicos, lo cual genera 4 señales en el espectro de  $^{13}\text{C}$  y 8 dobletes en el espectro de  $^1\text{H}$ , mientras que el otro isómero con las conformaciones *anti II-anti II* y una simetría molecular  $C_{2h}$ , posee sólo dos diferentes grupos bencílicos, generando 2 señales en el espectro de  $^{13}\text{C}$  y 4 dobletes en el espectro de  $^1\text{H}$ . Los datos para ambos complejos y su asignación se resumen en la tabla 10.

Complejo	Conformación	$\delta$ $^1\text{H}$ , ppm ( $^2J_{\text{H}_2\text{-H}_e}$ , Hz)	$\delta$ $^{13}\text{C}$ , ppm
[PdL <sub>2</sub> ][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	<i>anti I - anti II</i>	4.84, 4.66 (13.2)	43.0
		4.70, 4.53 (13.2)	42.3
		4.18, 3.21 (13.9)	40.1
		3.77, 2.85 (12.6)	34.6
[PdL <sub>2</sub> ][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	<i>anti II - anti II</i>	4.31, 3.46 (13.5)	39.8
		4.02, 3.15 (12.9)	35.2
[PtL <sub>2</sub> ][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	<i>anti I - anti II</i>	4.97, 4.77 (13.2)	43.8
		4.79, 4.62 (13.2)	42.7
		4.36, 3.29 (14.0)	41.2
		3.97, 2.95 (12.9)	35.0
[PtL <sub>2</sub> ][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	<i>anti II - anti II</i>	4.51, 3.51 (14.1)	40.8
		4.20, 3.24 (12.7)	35.8

Tabla 10. Datos de RMN de los complejos [ML<sub>2</sub>][SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (M = Pd o Pt)

Para confirmar esta asignación se realizó un análisis de los espectros de correlación de los hidrógenos bencílicos, como el que se presenta en la figura 42.

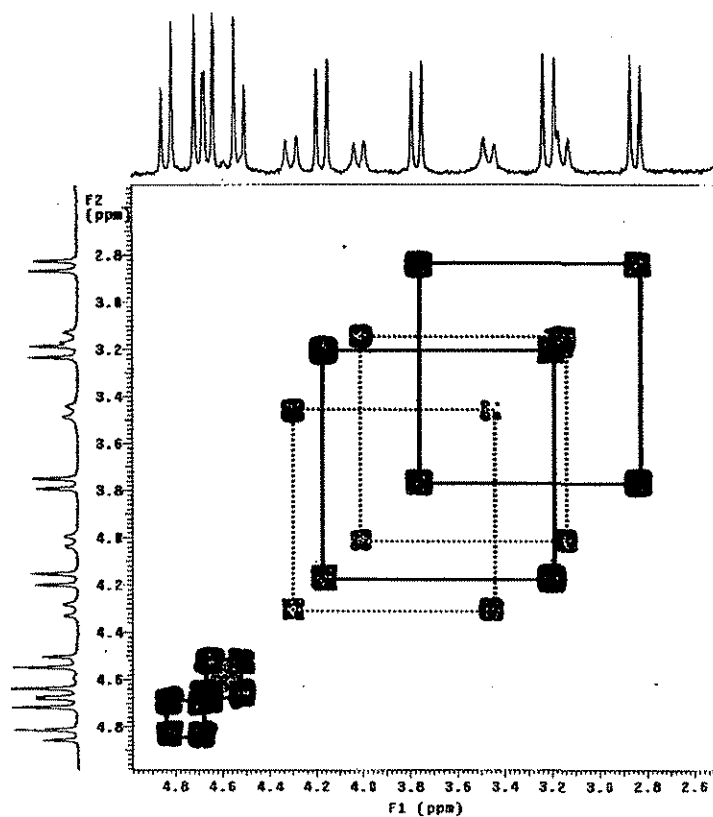


Figura 42. Espectro COSY del complejo [PdL<sub>2</sub>][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>

Lineas sólidas: isómero *anti I-anti II*, líneas discontinuas: isómero *anti II-anti II*

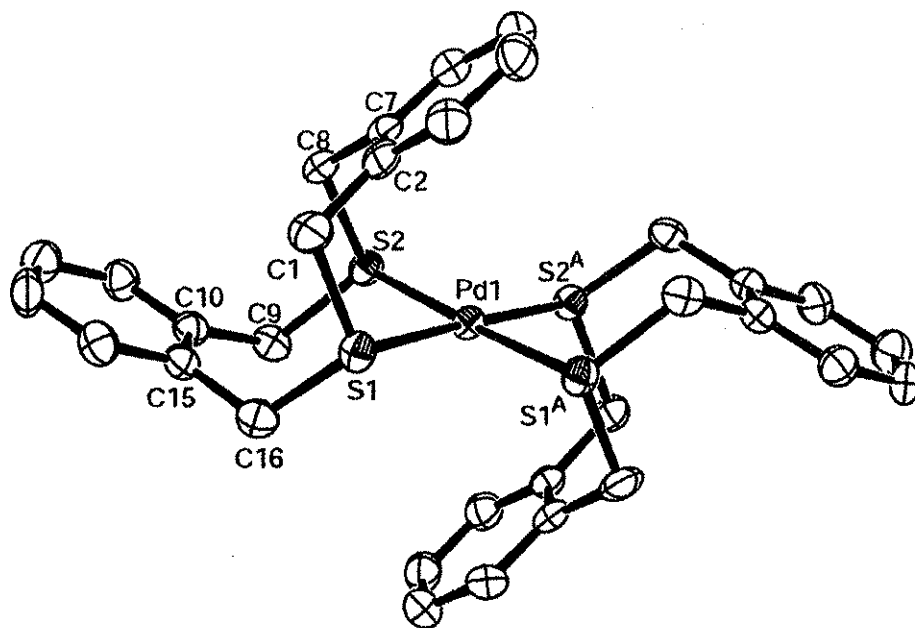
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



La proporción de los isómeros *anti I-anti II* : *anti II-anti II* es 80 : 20 y es independiente del metal. Por cierto que su abundancia relativa coincide con el orden de estabilidad determinado mediante mecánica molecular para dichos conformeros.

Por otro lado se determinó la estructura del complejo de paladio en el estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal (figura 43). En ella se observa al átomo de Pd en una geometría cuadrada y con un eje de rotación  $C_2$  que genera dos ligantes equivalentes.

La conformación de ambos ligantes es *anti II* y a pesar de ser el isómero menos estable y el minoritario en disolución, puede ser el único presente en el estado sólido por permitir un mejor empaquetamiento de los iones en el cristal.



**Figura 43.** Estructura cristalina del catión  $[PdL_2]^{2+}$

Los átomos de hidrógeno se omiten por claridad.

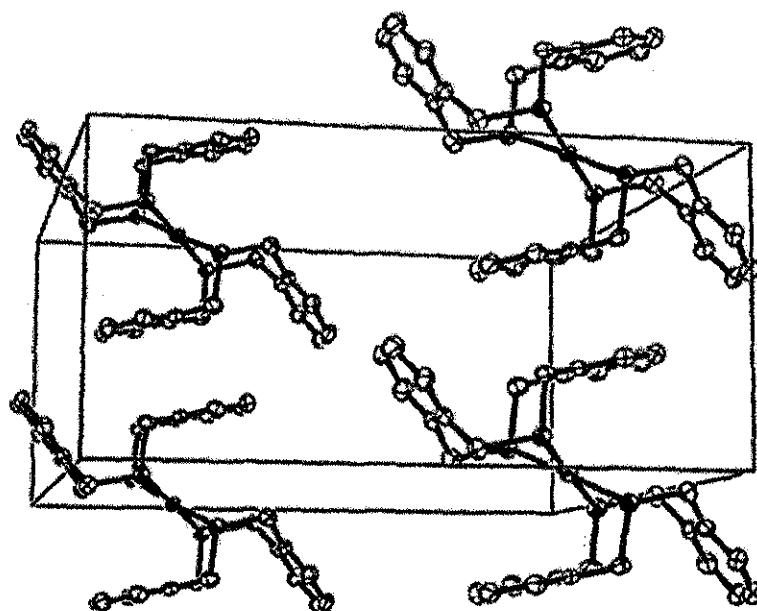
Transformaciones de simetría usadas para los átomos equivalentes: #A -x, y, -z+3/2

El ángulo S-Pd-S de  $95.0^\circ$  es ligeramente mayor al esperado para este tipo de coordinación y contrasta con el observado en complejos octaédricos de Ru(II) de  $90.4^\circ$  con el mismo tiaciclofano en idéntica conformación.<sup>30</sup> La distancia del enlace Pd-S de  $2.335(4)\text{Å}$  es similar a la informada para otros complejos Pd-S(tioéter).<sup>52</sup> En la tabla 11, se resumen algunos valores de distancias y ángulos de enlace para el compuesto.

Enlace	Distancia (Å)	Enlaces	Ángulo (°)
Pd-S1	2.338(1)	S1-Pd-S2	95.04(4)
Pd-S2	2.332(1)	S1-Pd-S1A	85.06(4)
S1-C1	1.833(4)	C1-S1-Pd	103.65(15)
S1-C16	1.839(5)	C16-S1-Pd	112.31(14)

**Tabla 11.** Distancias y ángulos de enlace selectos del compuesto  $[\text{PdL}_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$

El compuesto cristaliza en el grupo centrosimétrico *Pbcn* con 4 cationes, 8 aniones y 4 moléculas de acetonitrilo por cada celda unitaria, en la que no se observa ningún tipo de interacción entre los anillos aromáticos de diferentes moléculas.



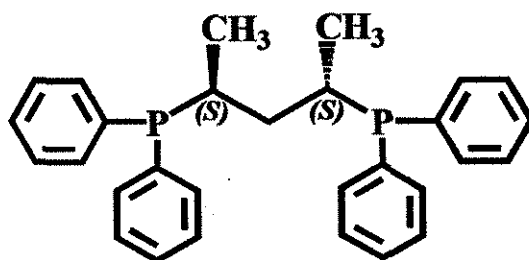
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**Figura 44.** Celda unitaria del compuesto  $[\text{PdL}_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ . Los átomos de hidrógeno, aniones y moléculas de disolvente se omiten por claridad.

Una vez entendido el comportamiento coordinativo del ligante, decidimos regresar a nuestro interés inicial en la óptica no lineal con una nueva estrategia: el uso de un ligante quiral para inducir la cristalización en grupos polares, como veremos en la siguiente sección.

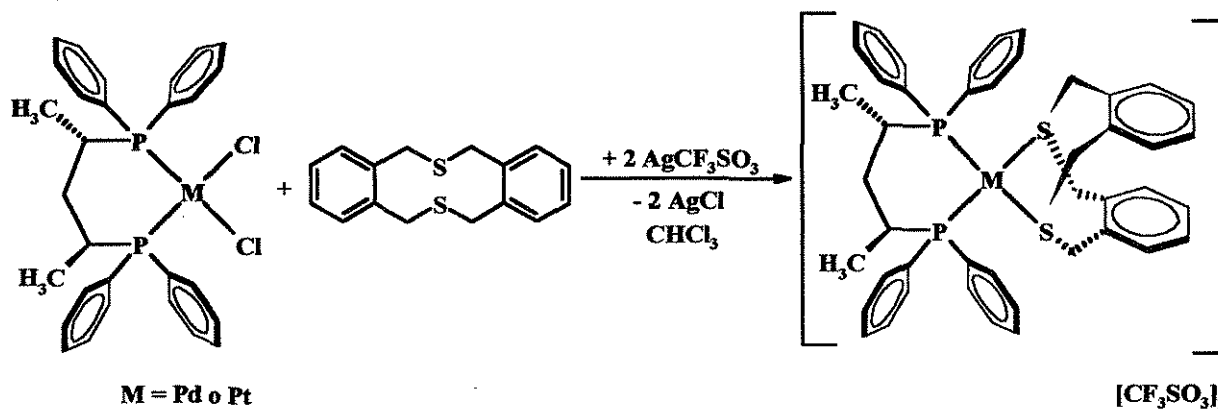
## F. Compuestos iónicos quirales

En la búsqueda de nuevos compuestos que cristalicen en grupos espaciales no centrosimétricos decidimos incluir en la esfera de coordinación del metal un ligante con quiralidad y capaz de formar enlaces fuertes con los metales nobles. En ese momento teníamos disponible el compuesto 2*S*,4*S*-2,4-bis(difenilfosfino)pentano (abreviado como 2*S*,4*S*-BDPP y mostrado en el esquema 24) que incluye dos centros quirales en los carbonos 2 y 4 en configuración *S* y que puede actuar como ligante quelato formando un anillo de seis miembros con el metal.<sup>107</sup>



Esquema 24. Ligante quiral 2*S*,4*S*-2,4-bis(difenilfosfino)pentano

Los nuevos complejos iónicos quirales de fórmula  $[\text{PdL}\{2*S*,4*S*\text{-BDPP}\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$  y  $[\text{PtL}\{2*S*,4*S*\text{-BDPP}\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$  se aislaron en buenos rendimientos de la reacción entre los compuestos neutros  $[\text{MCl}_2\{2*S*,4*S*\text{-BDPP}\}]$  ( $\text{M} = \text{Pd}$  o  $\text{Pt}$ ), triflato de plata y el ciclofano, empleando cloroformo como disolvente (esquema 25).



Esquema 25. Reacción de síntesis de los complejos iónicos quirales

Ambos complejos son sólidos de color amarillo claro, estables al aire, con buena solubilidad en solventes orgánicos comunes (cloroformo, acetona, acetonitrilo) y con la composición elemental esperada para las fórmulas propuestas (tabla 12).

Compuesto	Análisis elemental: Experimental (Calculado)
[PdL{2S,4S-BDPP}][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	%C = 49.8 (50.5) %H = 4.2 (4.2) %S = 10.9 (11.5)
[PtL{2S,4S-BDPP}][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	%C = 45.2 (46.8) %H = 4.0 (3.8) %S = 10.6 (10.6)

Tabla 12. Análisis elemental de los compuestos quirales

Por otro lado, los fragmentos [PdL{2S,4S-BDPP}][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (*m/z* = 967) y [PtL{2S,4S-BDPP}][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (*m/z* = 1057) fueron observados por espectrometría de masas FAB de iones positivos y ambos presentan la distribución isotópica predicha, como se muestra en la figura 45 para el compuesto de paladio.

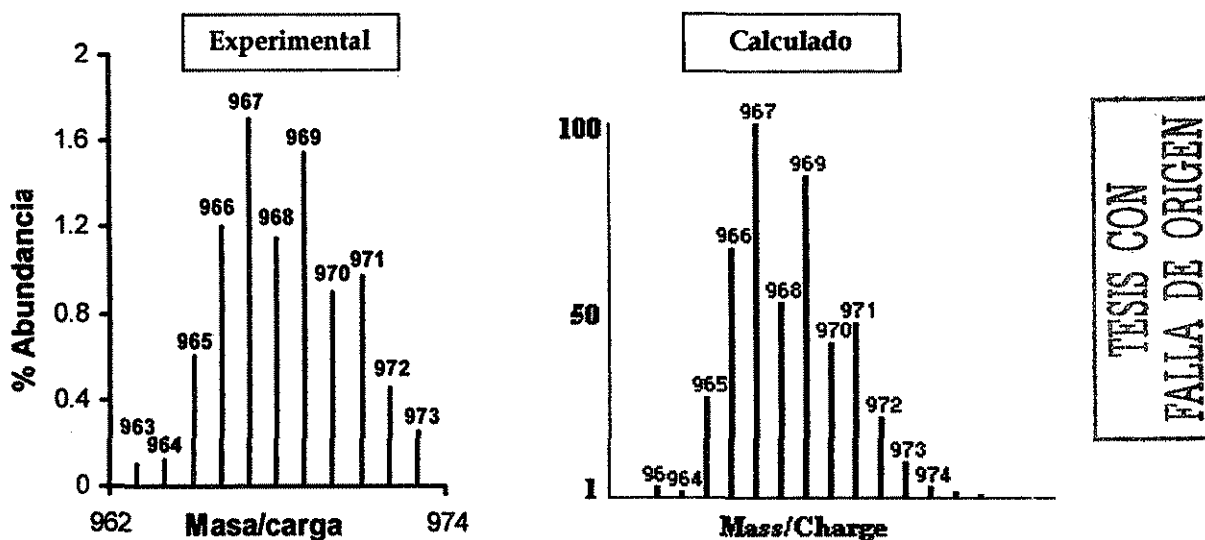


Figura 45. Distribución isotópica del fragmento [PdL{2S,4S-BDPP}][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>+</sup>

Sin embargo, los iones más abundantes corresponden a las especies generadas por la pérdida del ciclofano de los fragmentos anteriores [M{2S,4S-BDPP}][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, M = Pd *m/z* = 695 y M = Pt *m/z* = 784.

Estos complejos, al igual que sus análogos con trifenilfosfina, existen en disolución como una mezcla de dos isómeros conformacionales, ambos derivados de los dos arreglos del ciclofano, *anti I* y *anti II*, sólo que en este caso, los espectros de RMN son más complicados debido a una menor simetría molecular, ya que no existe el plano especular perpendicular al plano de la molécula como el que poseen todos los complejos anteriores y esto genera un mayor número de tipos de hidrógeno.

Por ejemplo, en la zona de los hidrógenos bencílicos, que va de 5.6 a 2.6 ppm (figura 46), se observan para el isómero *anti I* 4 señales y para el isómero *anti II* 8 señales, mientras que en los respectivos compuestos con PPh<sub>3</sub> únicamente existían 6.

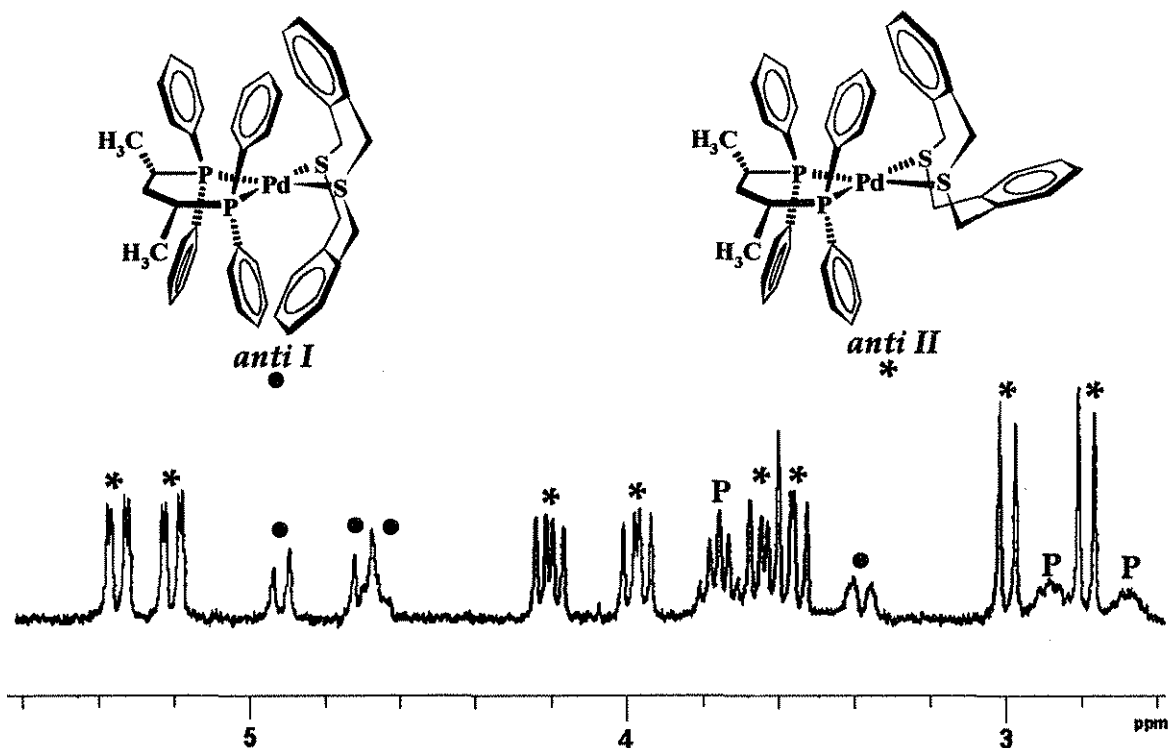


Figura 46. Zona bencílica del espectro de <sup>1</sup>H del complejo [PdL{2*S*,4*S*-BDPP}][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>

Otros factores que complican estos espectros son el acoplamiento de algunos de los hidrógenos al fósforo y la presencia de señales producidas por los hidrógenos de la cadena alifática de la fosfina, marcadas en la figura 46 con la letra P. En la tabla 13 se resumen los datos de RMN de ambos complejos.

Complejo	Conformación	$\delta^1\text{H}$ , ppm ( $^2J_{\text{Ha-He}}$ , Hz)	$\delta^{31}\text{P}$ , ppm	
[PdL{2S,4S-BDPP}][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	<i>anti I</i>	4.91, 4.69 (12.5)	30.5 (s)	
		4.68, 3.38 (14.4)		
	<i>anti II</i>	5.35, 3.64 (13.6)	20.9 (d)	
		5.20, 4.21 (13.5)	37.0 (d)	
			$^2J_{\text{P-P}} = 43.4$ Hz	
[PtL{2S,4S-BDPP}][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	<i>anti I</i>	4.99, 4.97 (12.0)	11.2 (s)	
		4.83, 3.47 (14.6)		
	<i>anti II</i>	5.30, 3.82 (14.3)	6.0 (d)	
		5.23, 4.49 (13.7)	19.2 (d)	
				$^2J_{\text{P-P}} = 32.8$ Hz
				4.22, 3.12 (12.7)
			3.96, 2.82 (12.4)	

Tabla 13. Datos de RMN de los complejos quirales

La asignación anterior fue verificada mediante diferentes espectros de correlación homonucleares y heteronucleares, como el que se muestra en la figura 47.

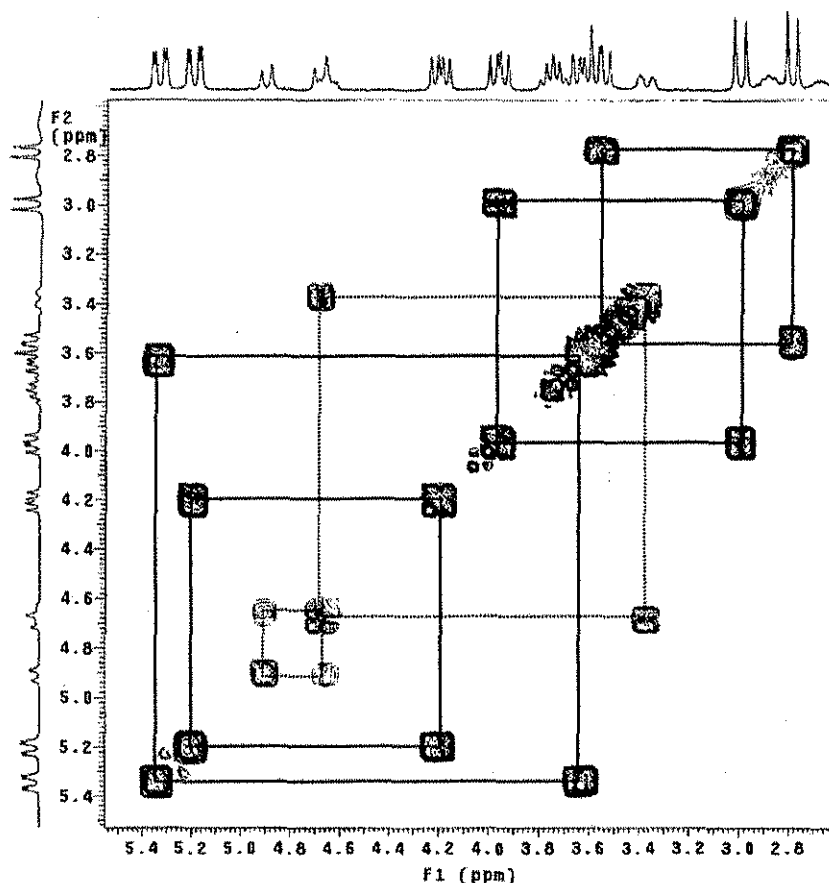


Figura 47. Zona benzénica del espectro COSY del complejo [PdL{2S,4S-BDPP}][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>  
 Líneas discontinuas: isómero *anti I*, líneas sólidas: isómero *anti II*

Este comportamiento conformacional es más simplemente visualizado en RMN de  $^{31}\text{P}$  (figura 48). En los espectros de ambos complejos se observa 1 señal sencilla, debida a dos átomos de fósforo equivalentes del isómero con el ciclofano en conformación *anti I* y 2 señales dobles ( $M = \text{Pd}$ ;  $^2J_{\text{P-P}} = 43 \text{ Hz}$ ,  $M = \text{Pt}$ ;  $^2J_{\text{P-P}} = 32 \text{ Hz}$ ) por dos átomos de fósforo no equivalentes y acoplados entre sí en el isómero *anti II*.

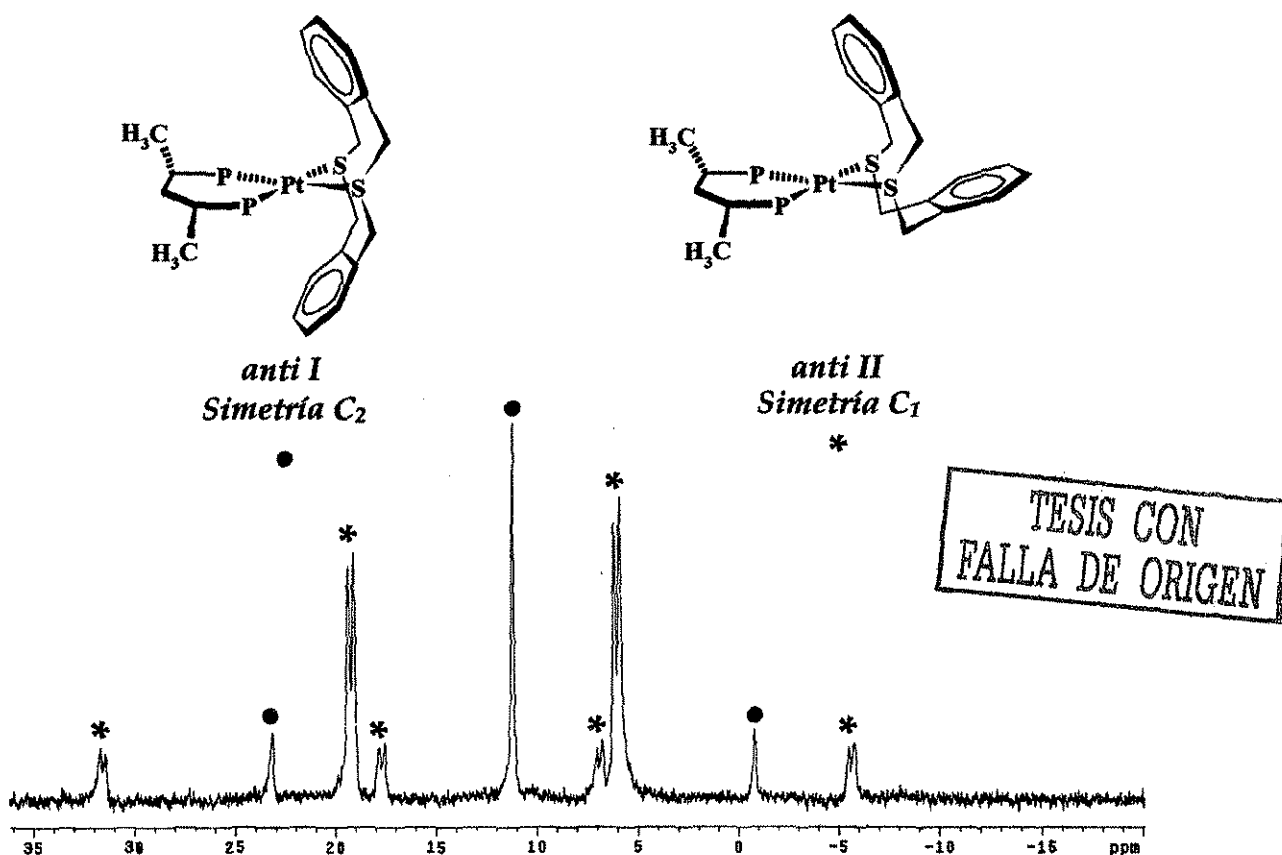


Figura 48. Espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del complejo  $[\text{PtL}\{2,5,4,5\text{-BDPP}\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$

La inequivalencia de los átomos de fósforo, para el conformero *anti II*, es causada por los diferentes ambientes químicos en que se encuentran los grupos metilo en posición  $\alpha$  a los átomos de fósforo, cerca o lejos de un anillo del ciclofano.

En el espectro de la figura 48 también se observan los correspondientes acoplamientos a Pt-195 con ~33% de intensidad, *anti I*:  $^1J_{\text{Pt-P}} = 2902 \text{ Hz}$ , *anti II*:  $^1J_{\text{Pt-P}} = 2904 \text{ Hz}$ , con valores similares a los de los complejos con trifenilfosfina.

La proporción de los conformeros *anti I* : *anti II* en ambos complejos, con base en los valores de las integrales obtenidas en RMN de  $^1\text{H}$ , es cercana a 20 : 80. A pesar de varios intentos de separación mediante cristalización fraccionada no se han conseguido obtener muestras con sólo uno de los isómeros.

El mayor porcentaje del isómero *anti II* debe tener relación con una disminución del impedimento estérico e interacciones intramoleculares repulsivas más débiles respecto al conformero *anti I*, algunas de estas interacciones han sido observadas en los espectros *NOESY* para ambos complejos.

Por otro lado, no ha sido posible crecer cristales adecuados de estos complejos para estudiarlos por difracción de rayos X y establecer su estructura y grupo espacial, a pesar de ello, decidimos probar su capacidad de GSA por el método de Kurtz.

Muestras microcristalinas de los compuestos mostraron ser activas en la transformación de la luz de un láser infrarrojo de 1064 nm en una luz verde de 532 nm. En la figura 49 se muestra la radiación generada por la muestra y también la respuesta del tiaciclofano (L) y la difosfina quirral (2*S*,4*S*-BDPP) para su comparación.

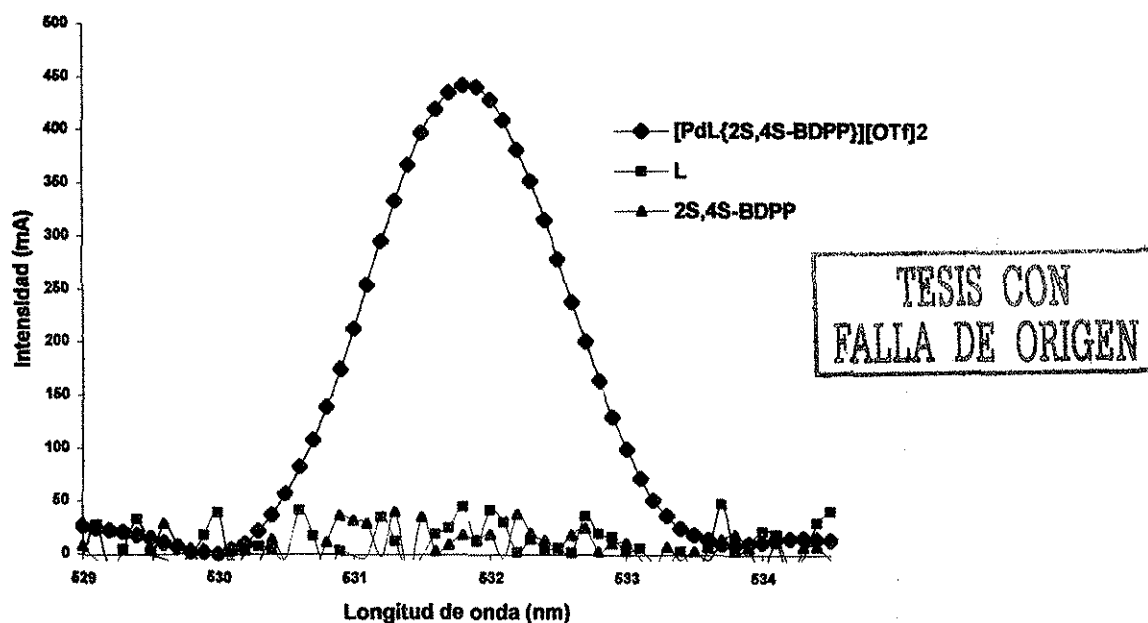


Figura 49. Generación del segundo armónico del compuesto  $[\text{PdL}\{2\text{S},4\text{S}\text{-BDPP}\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$  y su comparación con el tiaciclofano (L) y la difosfina quirral (2*S*,4*S*-BDPP)



La manifestación de actividad óptica no lineal en la GSA indica que la estrategia de incluir un ligante quiral en los complejos generó cristales no centrosimétricos, sin embargo, no es posible establecer ninguna correlación con su estructura, debido a que la respuesta observada probablemente es provocada por la presencia de los dos isómeros conformacionales.

La eficiencia observada es de aproximadamente 15 % relativa a la urea. Si bien este valor puede parecer modesto, es comparable con el del comercialmente utilizado difosfato de amonio y representa un valor medio respecto a los de otros complejos con estos metales previamente informados.<sup>74</sup>

No obstante, la principal aportación del trabajo expuesto en esta sección, es la creación de un nuevo sistema molecular, basado en la química de coordinación de los metales nobles y de los tiaciclofanos, que presenta actividad óptica no lineal y que ofrece la posibilidad de optimizarse mediante variaciones en la estructura molecular.

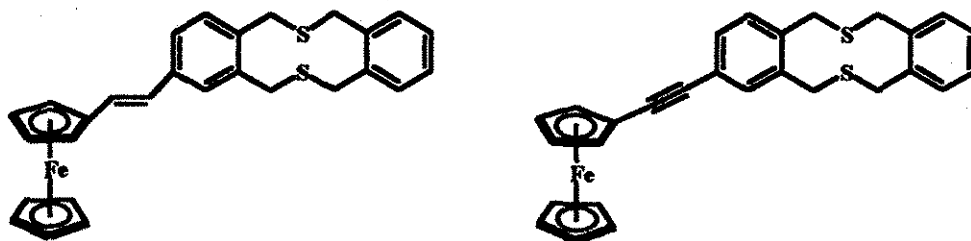
Una de las posibles modificaciones es la inclusión de un ferroceno en la estructura del ligante que podría potenciar su capacidad donadora, sobre todo si se sitúa en el mismo plano del ciclofano y está conectado electrónicamente a través del traslape de orbitales, además de que, como se mencionó en los antecedentes, algunos derivados del ferroceno han mostrado gran actividad óptica no lineal.<sup>87-88</sup>

Por ello, el tema que se desarrolla en la siguiente sección está relacionado con la síntesis de tiaciclofanos sustituidos con ferroceno.

## G. Los ligantes con ferroceno

Existen informes previos que han demostrado la factibilidad de enlazar un vinil- o un etinilferroceno a un sistema aromático a través de una reacción de Heck, utilizando como reactivos un halogenuro de arilo y un hidrocarburo insaturado, así como un catalizador de paladio.<sup>90-92</sup>

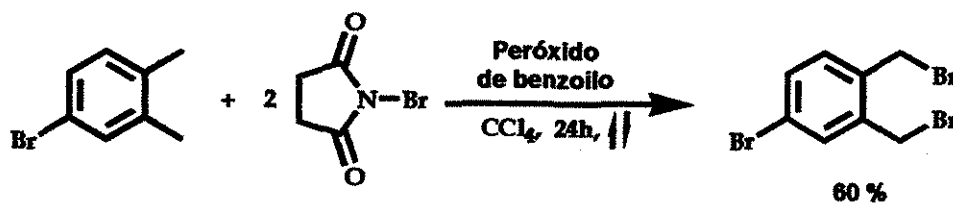
Con base en los informes mencionados, se propuso realizar la síntesis de derivados con vinil- o etinilferroceno del compuesto 2,11-ditia[3.3]ortociclofano, previamente utilizado como ligante (esquema 26).



Esquema 26. Ligantes ditiaciclofano sustituidos con ferroceno

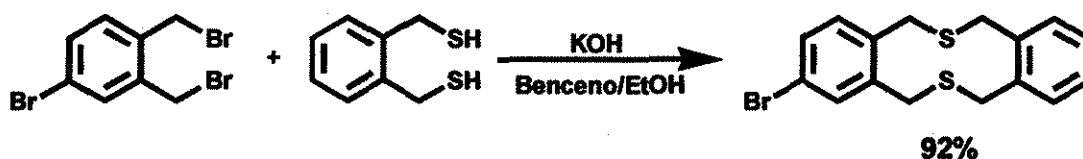
Para conseguirlo se requiere primero de la preparación de un halogenuro de arilo adecuado, en este caso el 6-bromo-2,11,ditia[3.3]ortociclofano, como se describe a continuación.

Se inicia con la síntesis del 4-bromo-1,2-bis(bromometil)benceno a partir del 4-bromo-*ortoxileno* mediante una reacción de bromación con *N*-bromosuccinamida (NBS), utilizando una cantidad catalítica de peróxido de benzoilo como iniciador de la reacción y tetracloruro de carbono como disolvente, en reflujo durante 24 horas.



Esquema 27. Síntesis del 4-bromo-1,2-bis(bromometil)benceno

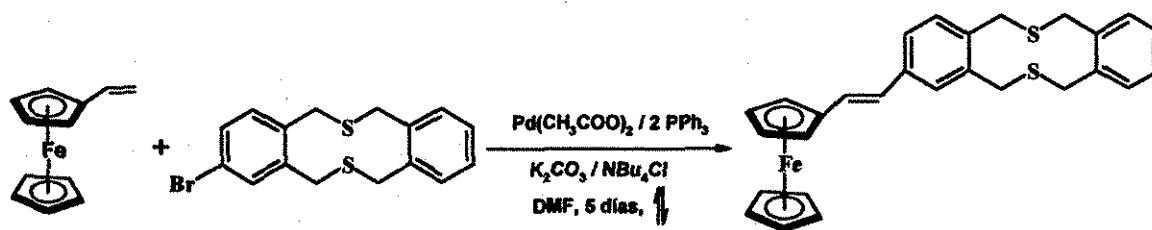
Una vez obtenido el dibromuro se procedió a su acoplamiento con el 1,2-bis(mercaptometil)benceno para producir el 6-bromo-2,11-ditia[3.3]ortociclofano, como se muestra en el siguiente esquema:



**Esquema 28.** Síntesis del 6-bromo-2,11-ditia[3.3]ortociclofano

Este compuesto se aisló en forma de cristales blancos en un 92% de rendimiento y fue caracterizado mediante RMN. La característica más relevante en sus espectros es la presencia de un mayor número de señales respecto al tiaciclofano no sustituido, esto es debido a una menor simetría molecular, por ejemplo los hidrógenos bencílicos ahora generan 4 señales en los espectros de  $^1\text{H}$  a temperatura ambiente.

Una vez caracterizado el bromociclofano procedimos a la síntesis del ligante sustituido con vinilferroceno mediante una reacción de Heck, en condiciones de transferencia de fase,<sup>91</sup> como se muestra en el esquema 29.

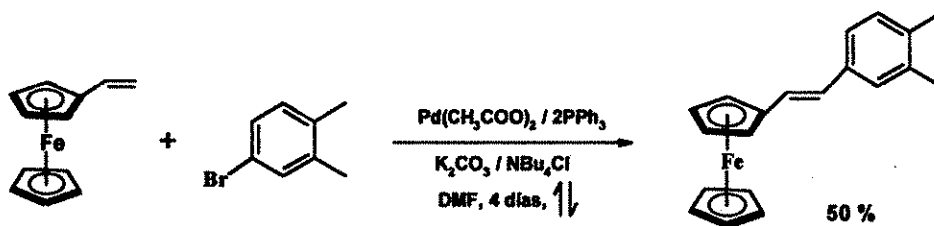


**Esquema 29.** Síntesis del (*E*)-6-vinilferroceno-2,11-ditia[3.3]ortociclofano

A pesar de las enérgicas condiciones de reacción no fue posible obtener el compuesto deseado y en todos los casos se recuperaron los reactivos iniciales. Esto puede ser atribuido a la presencia de los átomos de azufre en el ciclofano que pueden unirse al paladio(II) (en ausencia de un agente reductor, como el CuI), como se probó en todas las secciones anteriores, y desactivarlo como catalizador. Otro factor que también puede haber influido es el impedimento estérico en el bromociclofano.

Debido a lo anterior, se decidió cambiar el orden de las reacciones, realizando primero la reacción de Heck directamente con el 4-bromo-*ortoxileno*, después la bromación con *NBS* y por último el acoplamiento con el ditiol.

La reacción entre el 4-bromo-*ortoxileno* y el vinilferroceno se lleva a cabo en 4 días y con un 50% de rendimiento, como se muestra en el siguiente esquema.



Esquema 30. Síntesis del (*E*)-4-vinilferroceno-1,2-dimetilbenceno

Este compuesto fue caracterizado mediante RMN, espectrometría de masas y análisis elemental. Adicionalmente se determinó su estructura mediante difracción de rayos X de monocristal (figura 50).

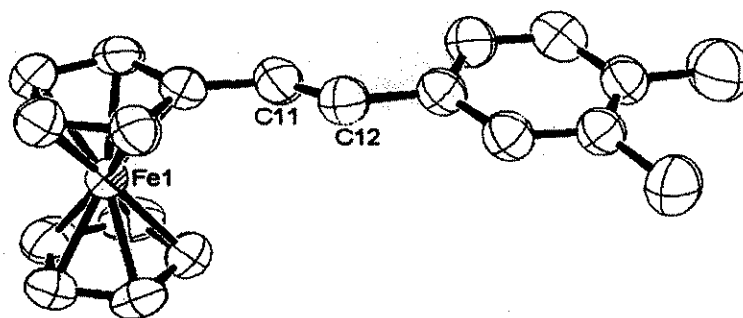
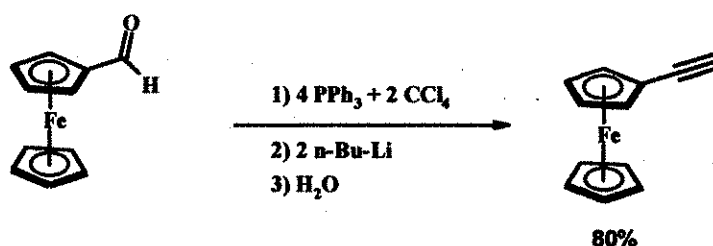


Figura 50. Estructura en estado sólido del (*E*)-4-vinilferroceno-1,2-dimetilbenceno  
Los átomos de hidrógeno se omiten por claridad

En la estructura se observa al enlace C11-C12 en una configuración *E*, con una distancia de 1.311 Å, la cual es típica para una unión doble carbono-carbono, también se distingue al fragmento de ferroceno con los anillos ciclopentadienilo eclipsados.

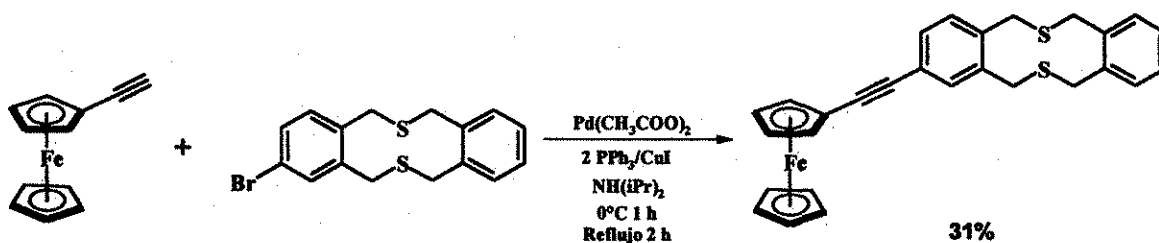
Al continuar con la siguiente reacción de la ruta sintética, la bromación del producto anterior con *NBS*, no fue posible aislar en buen rendimiento al producto deseado, probablemente por la presencia de los hidrógenos vinílicos que son susceptibles, al igual que los alifáticos, de ser atacados por radicales libres.

En vista de las dificultades anteriores, se decidió intentar la síntesis del ciclofano unido al ferroceno mediante un enlace triple, para lo cual primero se preparó el etinilferroceno de acuerdo a un procedimiento previamente informado,<sup>114</sup> tal como se muestra en el esquema 31.



Esquema 31. Síntesis del etinilferroceno

Y después procedimos a la síntesis del 6-etinilferroceno-2,11-ditia[3.3]-ortociclofano mediante la reacción de Heck ilustrada en el siguiente esquema:



Esquema 32. Síntesis del 6-etinilferroceno-2,11-ditia[3.3]ortociclofano ( $L_{FC}$ )

En este caso la reacción se completa en cuestión de horas y el nuevo ciclofano se separa mediante cromatografía en columna, lo cual permite obtenerlo como un sólido cristalino de color naranja en un rendimiento del 31%.

El compuesto 6-etinilferroceno-2,11-ditia[3.3]-ortociclofano, abreviado como  $L_{FC}$ , fue caracterizado mediante análisis elemental, RMN de  $^1H$  y  $^{13}C$ , así como por espectrometría de masas (FAB<sup>+</sup>).

Los resultados de análisis elemental concuerdan con la fórmula propuesta para el compuesto  $C_{28}H_{24}S_2Fe$ . Calculado (%): C 70.0, H 5.0, S 13.4. Experimental (%): C 69.4, H 5.2, S 13.1.

En espectrometría de masas (FAB<sup>+</sup>) se detectó el fragmento C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>S<sub>2</sub>Fe<sup>+</sup> con  $m/z = 480$  y una distribución isotópica idéntica a la predicha teóricamente.

El espectro de RMN de <sup>1</sup>H del ciclofano y su asignación se muestran en la figura 51. En la zona aromática se observan 5 señales con integrales 1 : 2 : 1 : 1 : 2, aquellas que integran para un sólo hidrógeno corresponden al anillo sustituido del ciclofano, mientras que las que integran para dos pertenecen al anillo restante, en este caso únicamente aparecen dos señales probablemente debido a diferencias de desplazamiento químico muy pequeñas.

A frecuencia más alta se observan tres señales con integrales 2 : 2 : 5 originadas por los átomos de hidrógeno de los anillos ciclopentadienilo del fragmento ferroceno, y finalmente, entre 3.4 y 3.6 ppm existen 4 señales sencillas que integran para 8 hidrógenos, debidas a 4 diferentes tipos de grupos bencílicos.

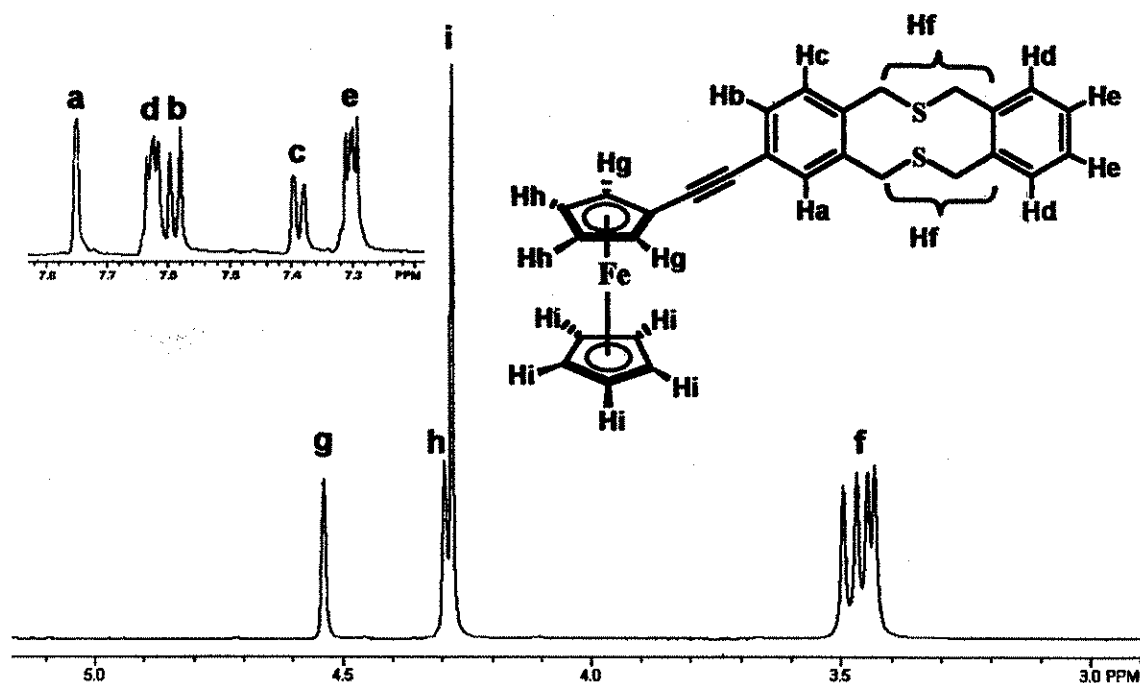
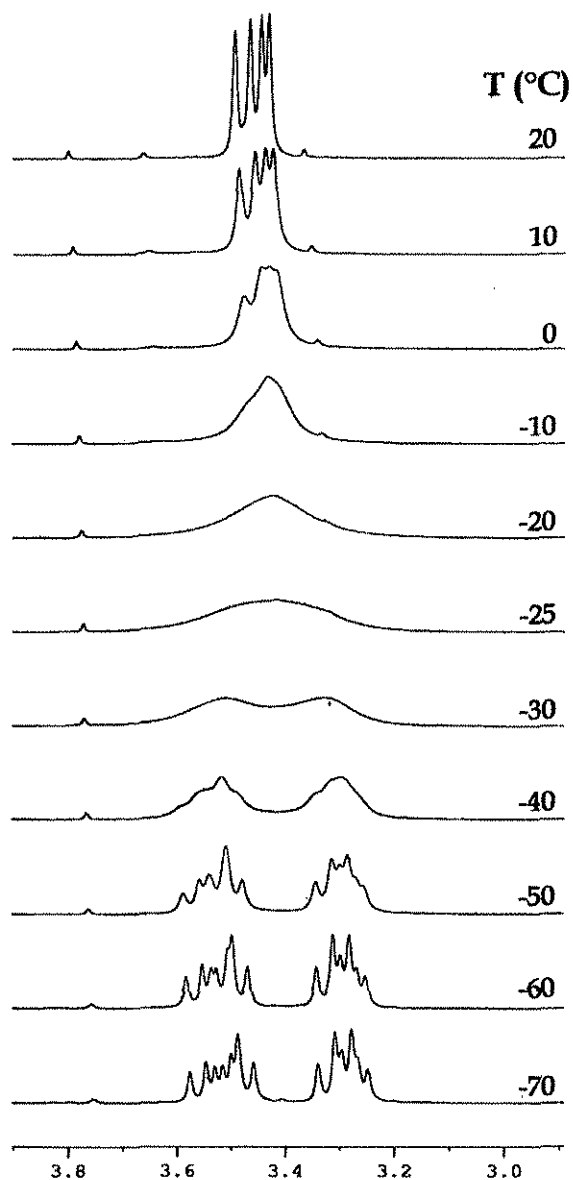


Figura 51. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H de L<sub>Fc</sub>

De forma complementaria se realizó un estudio de RMN de  $^1\text{H}$  a baja temperatura. La parte de los espectros que presenta los cambios más significativos es la zona bencílica (figura 52).



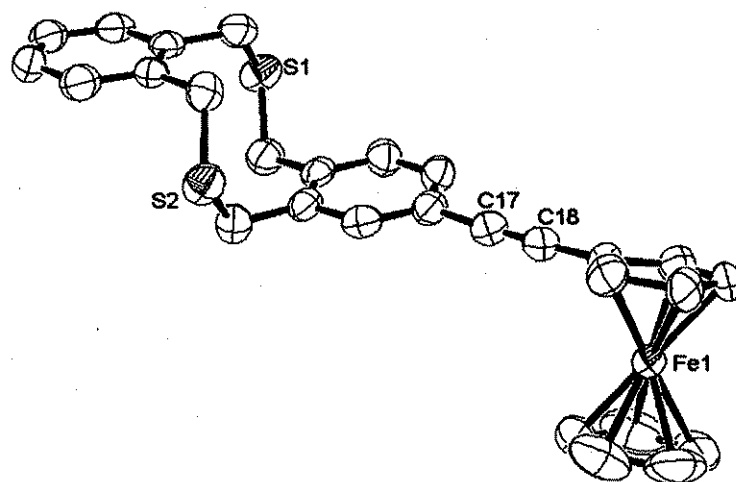
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**Figura 52.** Zona bencílica del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de  $\text{L}_{\text{Fc}}$

A una temperatura de  $-30^{\circ}\text{C}$  ya se detectan 2 grupos de señales, mientras que a  $-70^{\circ}\text{C}$  se alcanzan a distinguir 7 señales dobles, probablemente uno este cubierto, que se pueden atribuir a cada uno de los 8 diferentes átomos de hidrógeno bencílicos.

La energía de activación para el proceso es de 12.0 kcal/mol, un valor muy cercano al determinado para el tiaciclofano sin sustituir, lo cual indica que la presencia del etinilferroceno no perturba significativamente el intercambio entre los hidrógenos axiales y ecuatoriales.

Adicionalmente se realizó la determinación de la estructura de este tiaciclofano en estado sólido mediante difracción de rayos X (figura 53).



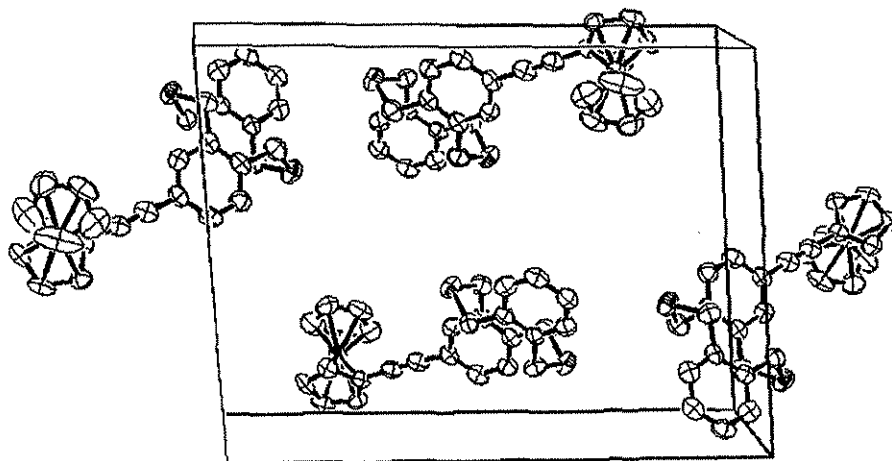
**Figura 53.** Estructura molecular de L<sub>Fc</sub>  
Los átomos de hidrógeno se omiten por claridad

En la figura se observa claramente que los átomos de azufre se encuentran en un arreglo *exodentado* y los anillos aromáticos en una configuración *anti*, al igual que en la estructura del compuesto 2,11-ditia[3.3]*ortociclofano*, esto sugiere nuevamente que el ferroceno no modifica la estructura básica del ciclofano.

La distancia entre los átomos C17-C18 es de 1.203 Å, el cual es un valor típico para un enlace triple. Por otro lado, el anillo aromático y el ciclopentadienilo unidos por el etino prácticamente se encuentran en el mismo plano (desviación ~5°), esto último favorece la comunicación y deslocalización electrónica entre los fragmentos aromáticos a través de la unión múltiple.



Respecto a la celda unitaria, ésta contiene 4 moléculas en dos diferentes orientaciones, las cuales son perpendiculares entre sí (figura 54).



**Figura 54.** Celda unitaria de L<sub>Fc</sub>  
Los átomos de hidrógeno se omiten por claridad

La celda pertenece al grupo espacial  $P2_1/n$ , que es un grupo centrosimétrico y por lo tanto no tiene actividad en la GSA.

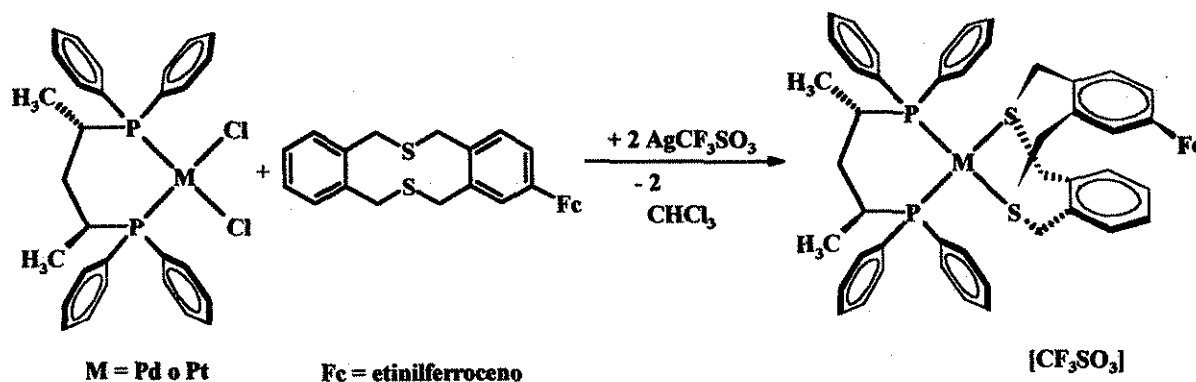
Una vez obtenido el compuesto 6-etinilferroceno-2,11-ditia[3.3]ortociclofano (L<sub>Fc</sub>), que tiene la posibilidad de actuar como un ligante, procedimos a la síntesis de los complejos heterodinucleares Pd/Fe y Pt/Fe que serán discutidos en la siguiente sección.

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA

## H. Compuestos heterobimetálicos quirales

En esta sección final revisaremos la química relacionada con los complejos iónicos heterobimetálicos Pd/Fe y Pt/Fe con una difosfina quiral.

La síntesis de los nuevos complejos  $[\text{Pd}(\text{L}_{\text{Fc}})\{2\text{S},4\text{S-BDPP}\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$  y  $[\text{Pt}(\text{L}_{\text{Fc}})\{2\text{S},4\text{S-BDPP}\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$  se realizó mediante la reacción entre el respectivo compuesto neutro  $[\text{MCl}_2\{2\text{S},4\text{S-BDPP}\}]$  ( $\text{M} = \text{Pd}$  o  $\text{Pt}$ ), triflato de plata y el 6-etinilferroceno-2,11-ditia[3.3]ortociclofano ( $\text{L}_{\text{Fc}}$ ) en cloroformo como disolvente, como se muestra en el siguiente esquema.



**Esquema 33.** Reacción de síntesis de los complejos heterobimetálicos iónicos quirales

Por el momento no se cuenta con datos analíticos confiables para el compuesto de platino debido a que no ha sido posible su completa purificación, por lo que nos limitaremos a describir el comportamiento del compuesto de paladio.

Para el compuesto de paladio, la información experimental coincide con la de la fórmula propuesta, como se muestra en la tabla 14.

Compuesto	Análisis elemental Experimental (Calculado)	$m/z$ $[\text{Pd}(\text{L}_{\text{Fc}})\{2\text{S},4\text{S-BDPP}\}]^+$ Experimental (Calculado)
$[\text{Pd}(\text{L}_{\text{Fc}})\{2\text{S},4\text{S-BDPP}\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ Rendimiento = 80 %	%C = 53.0 (53.5) %H = 4.2 (4.1) %S = 9.7 (9.7)	1028 (1026)

Por otro lado, sus espectros de RMN de  $^1\text{H}$  son sumamente complejos, esto es comprensible si consideramos los seis isómeros que puede generar la combinación de la difosfina quiral y el ciclofano asimétrico en las dos conformaciones *anti* previamente detectadas, como se muestra en la figura 55.

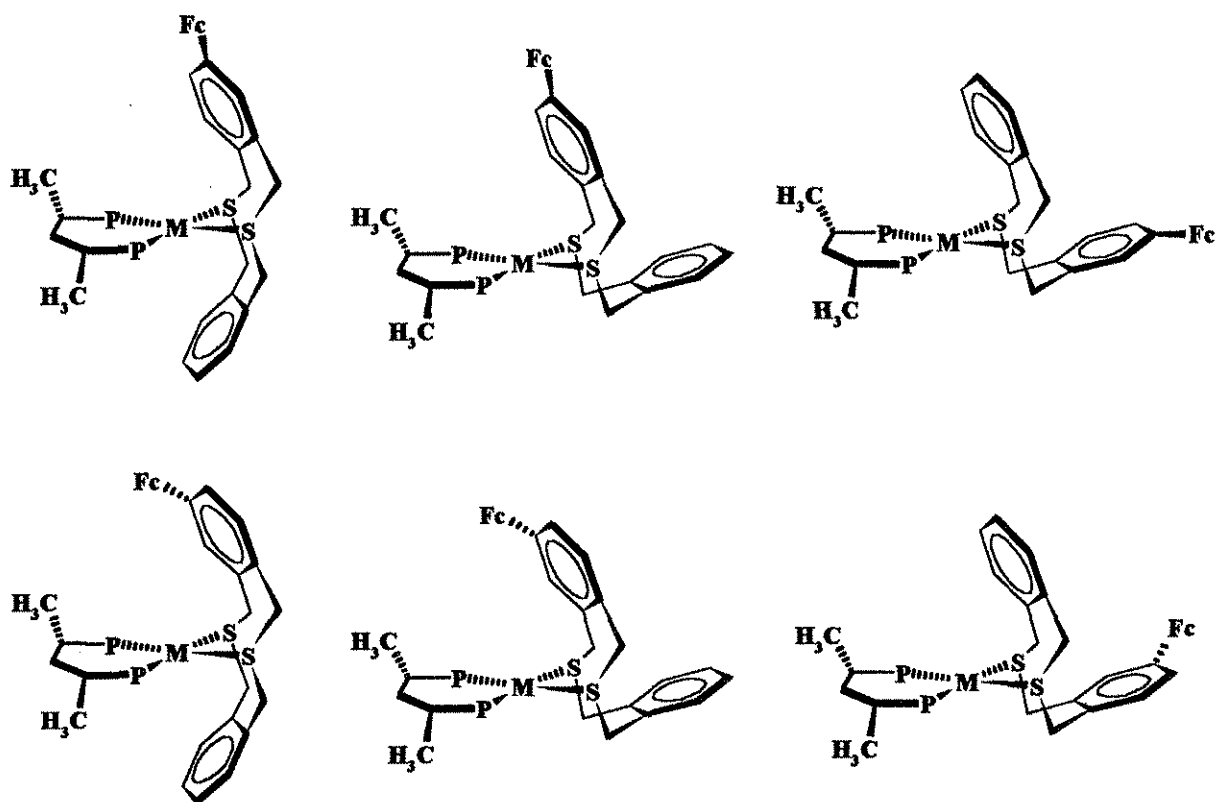


Figura 55. Posibles isómeros de los complejos heterobimetálicos quirales

Por ejemplo, en la zona bencílica se esperan 48 señales dobles en un intervalo de aproximadamente 2 ppm, éstas son debidas a que cada uno de los seis isómeros posee ocho hidrógenos bencílicos diferentes y acoplados entre sí.

Por fortuna, la espectroscopía de RMN de  $^{31}\text{P}$  resulta ser una herramienta de gran utilidad. En la figura 56 se muestra el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del compuesto de paladio y en la tabla 15 se resumen sus datos.

Por fortuna, la espectroscopía de RMN de  $^{31}\text{P}$  resulta ser una herramienta de gran utilidad. En la figura 56 se muestra el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del compuesto de paladio y en la tabla 15 se resumen sus datos.

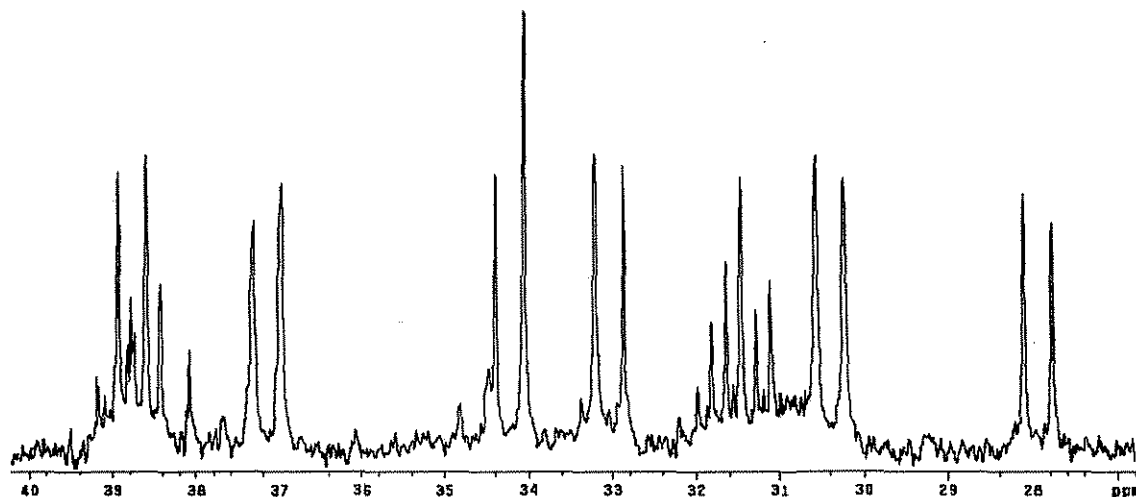


Figura 56. Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  para el compuesto Pd/Fe

La coordinación del ciclofano asimétrico provoca que los dos átomos de fósforo de cada molécula sean diferentes entre sí y que además se acoplen entre ellos. Esto origina un sistema AB para cada isómero, que se manifiesta en el espectro como un par de señales dobles.

En el caso del compuesto de paladio se observan al menos 12 señales dobles con diferentes intensidades, probablemente originadas por los 6 isómeros descritos en distintas proporciones. La presencia de algunas señales adicionales, de muy baja intensidad, podría indicar la presencia de otros isómeros minoritarios, por ejemplo con el ciclofano en configuración *syn* o quizá en alguna otra conformación no considerada hasta el momento.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Mediante un espectro COSY P-P, como el que se muestra en la figura 57, se estableció la correlación entre las parejas de señales dobles.

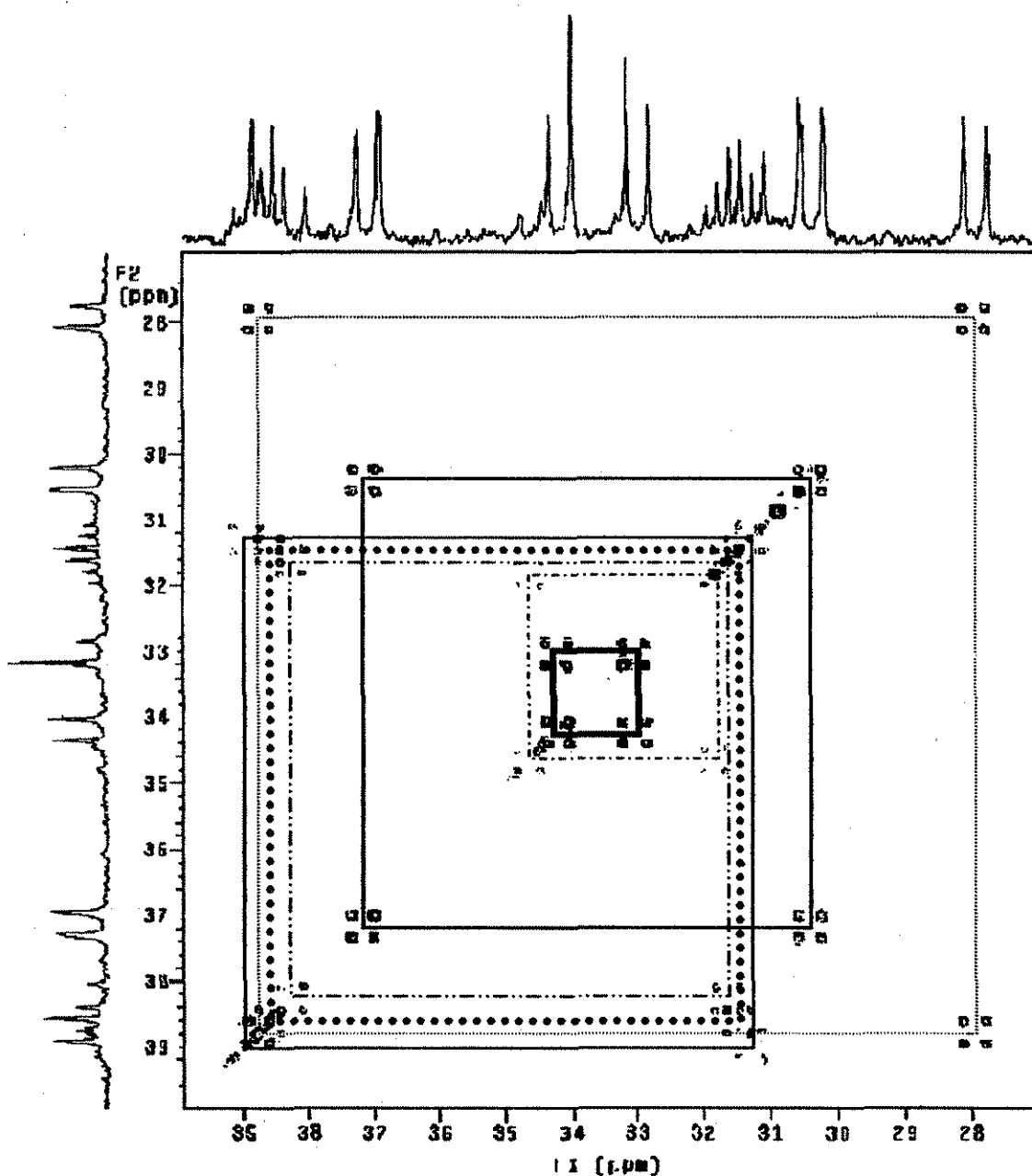


Figura 57. Espectro de correlación P-P para el compuesto Pd/Fe

Con estos resultados queda demostrado que es posible la síntesis de complejos heterodinucleares Pd/Fe y Pt/Fe con un ligante tiaciclofano actuando como puente entre ambos metales.

Contrariamente a lo esperado, ninguno de los dos complejos mostró actividad en la GSA aplicando el método de Kurtz.

Aunque esta situación no parece muy alentadora, debe recordarse la limitación del método de Kurtz a cristales no centrosimétricos, es posible que a nivel molecular, utilizando diferentes técnicas de medición de GSA, se obtengan mejores resultados respecto a los complejos monometálicos.

Este y otros estudios derivados del proyecto serán comentados en el siguiente capítulo *Conclusiones y perspectivas*.

# *Conclusiones y Perspectivas*

## Conclusiones

### 1. El compuesto 2,11-ditia[3.3]ortociclofano (L):

- Tiene una estructura con los átomos de azufre apuntando hacia fuera de la cavidad mesocíclica en un arreglo *exodentado* y los anillos aromáticos dirigidos a lados opuestos de la molécula en una conformación *anti*.
- Puede actuar como ligante quelato cambiando a un arreglo *endodentado* en tres diferentes conformaciones: *syn*, *anti I* y *anti II*.
- La conformación *anti I* es la más estable y la que demanda mayor espacio, la conformación *anti II* tiene una energía cercana a la anterior pero con menor requerimiento estérico. La conformación *syn* es la menos estable de las tres y no ha sido observada.
- Forma compuestos homolépticos y heterolépticos estables con los metales nobles: rodio, paladio, iridio y platino.
- Es posible controlar su conformación eligiendo la geometría del metal y las propiedades estéricas de los otros ligantes en la esfera de coordinación.

### 2. Los compuestos neutros:

- Poseen la fórmula  $[\text{PdCl}_2\text{L}]$  y  $[\text{PtCl}_2\text{L}]$
- Tienen nula solubilidad en todos los disolventes comunes lo que impidió su total caracterización.
- No poseen actividad en la generación del segundo armónico probablemente debido a que cristalizan en un grupo espacial centrosimétrico.

### 3. Los complejos iónicos con ciclooctadieno:

- Presentan la fórmula  $[\text{PtL}(\eta^4\text{-cod})][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ ,  $[\text{RhL}(\eta^4\text{-cod})][\text{CF}_3\text{SO}_3]$  e  $[\text{IrL}(\eta^4\text{-cod})][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ . No es posible aislar el respectivo compuesto de paladio por la debilidad del enlace Pd-olefina.



- En disolución todos los complejos poseen una simetría  $C_{2v}$  con el ciclofano en su conformación más estable: *anti I*.
- El compuesto de platino cristaliza en el grupo  $P1$  con el ion metálico en una geometría cuadrada y el ciclofano en igual conformación que en disolución.
- A pesar de pertenecer a un grupo no centrosimétrico su actividad en la generación del segundo armónico es inexistente debido a que los iones se arreglan de modo antiparalelo en el cristal.

#### 4. Los complejos iónicos con trifenilfosfina:

- Poseen la fórmula  $[PdL(PPh_3)_2][CF_3SO_3]_2$  y  $[PtL(PPh_3)_2][CF_3SO_3]_2$ .
- En disolución coexisten como dos isómeros conformacionales: *anti I* y *anti II*, en una proporción 40 : 60, independiente del metal y sin intercambio entre ellos hasta los 95°C en nitrometano.
- La presencia de la conformación *anti II* es debido al mayor requerimiento estérico de la trifenilfosfina respecto al ciclooctadieno.

#### 5. Los compuestos iónicos homolépticos:

- Poseen la fórmula  $[PdL_2][CF_3SO_3]_2$  y  $[PtL_2][CF_3SO_3]_2$ .
- En disolución permanecen como una mezcla de dos conformeros: *anti I-anti II* y *anti II-anti II*, en proporción 80 : 20, sin importar el metal.
- La abundancia relativa de los conformeros coincide con el orden de estabilidad determinado mediante cálculos de mecánica molecular.
- El compuesto de paladio cristaliza en el grupo centrosimétrico  $P_{bcn}$ , con el ion metálico en una geometría cuadrada y un eje  $C_2$  que genera dos ciclofanos idénticos en una conformación *anti II*.

6. Los compuestos iónicos quirales:

- Poseen la fórmula  $[\text{PdL}\{2S,4S\text{-BDPP}}][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$  y  $[\text{PtL}\{2S,4S\text{-BDPP}}][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ ,  $2S,4S\text{-BDPP} = 2S,4S\text{-2,4-bis(difenilfosfino)pentano}$ .
- En disolución coexisten como una mezcla de dos isómeros, originados por las dos diferentes conformaciones del ciclofano: *anti I* y *anti II*, en una proporción 20 : 80, independiente del metal.
- El predominio del conformero *anti II* es explicable en términos de la gran necesidad de espacio de la difosfina quiral.
- Cristalizan en un grupo no centrosimétrico y poseen actividad en la generación de segundo armónico del 15% relativa a la urea.

7. El compuesto 6-etinilferroceno-2,11-ditia[3.3]ortociclofano ( $\text{L}_{\text{Fc}}$ ):

- Se sintetizó mediante una reacción de Heck.
- En disolución y en estado sólido se encuentra en un arreglo *exodentado* con una conformación *anti*, de forma similar al ciclofano sin substituir (L), aunque con menor simetría.
- Es capaz de actuar como ligante quelato y formar compuestos heterobimetálicos estables Pd(II)/Fe y Pt(II)/Fe.

8. Los compuestos heterobimetálicos:

- Poseen la fórmula  $[\text{M}(\text{L}_{\text{Fc}})\{2S,4S\text{-BDPP}}][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$  (M = Pd o Pt).
- En disolución se encuentran como una mezcla de al menos 6 isómeros conformacionales: 2 *anti I* y 4 *anti II*, originados por la presencia de la difosfina quiral y el ciclofano asimétrico.
- No presentan respuesta en la generación del segundo armónico.

## Perspectivas

A continuación se comentan algunos estudios y posibles aplicaciones que han surgido como consecuencia de los resultados del proyecto.

- **Estudios electroquímicos.** Permitirán determinar el efecto de la incorporación del ferroceno en la estructura del ciclofano, así como establecer si existe comunicación electrónica entre los dos metales presentes en los complejos heterodinucleares. Esta información puede ser derivada de la comparación de los potenciales *redox* de las diferentes especies involucradas.
- **Métodos para determinar la actividad óptica no lineal.** Es evidente la necesidad de establecer métodos de medición en disolución, como el hiper-Rayleigh, que no requiere de la cristalización no centrosimétrica de los complejos y que además produce información más relacionada con la estructura de las moléculas que con su arreglo en el cristal.
- **Estudios químicos.** Se puede estudiar la selectividad de los tiaciclofanos hacia diversos metales con el fin de utilizarlos como auxiliares en métodos de separación, también puede investigarse su aplicación como sensores para iones metálicos, ya que la presencia del ferroceno debe generar la emisión de una respuesta electroquímica. Respecto a la óptica no lineal, se pueden incorporar grupos funcionales en los ligantes para establecer interacciones direccionales secundarias, como puentes de hidrógeno, que puedan conducir a la formación de cristales no centrosimétricos.
- **Métodos teóricos.** Otra idea es la concerniente a la búsqueda de relaciones entre la estructura electrónica y las hiperpolarizabilidades moleculares de compuestos organometálicos por medio de cálculos semi-empíricos y *ab initio*.

# Información experimental

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### **Datos generales sobre la síntesis y caracterización**

Los compuestos metálicos  $K_2[PdCl_4]$ ,  $K_2[PtCl_4]$ ,  $[RhCl(\eta^4-cod)]_2$  e  $[IrCl(\eta^4-cod)]_2$  y la disfosfina quiral (2*S*,4*S*)-2,4-bis(difenilfosfino)pentano fueron adquiridos a la compañía Strem, el acetato de paladio, el vinilferroceno y todos los demás reactivos se obtuvieron de la compañía Aldrich. Los complejos  $[PtCl_2(SMe_2)_2]$ ,<sup>108</sup>  $[MCl_2(\eta^4-cod)]$ ,<sup>109</sup>  $[MCl_2(PPh_3)_2]$ ,<sup>110</sup>  $[MCl_2\{2*S*,4*S*-BDPP\}]$ <sup>111</sup> (M = Pd o Pt)  $[Pd(MeCN)_4][CF_3SO_3]_2$ ,<sup>112</sup> y  $[Pt(EtCN)_4][CF_3SO_3]_2$ ,<sup>113</sup> así como el etinilferroceno,<sup>114</sup> fueron preparados por los métodos informados. Los disolventes (marca J. T. Baker) fueron destilados y desgasificados antes de usarlos. Todas las reacciones se realizaron bajo atmósfera de  $N_2(g)$  usando técnicas Schlenk. Los análisis elementales se obtuvieron en un instrumento Fisons EA1108 y los espectros IR-FT lejano en un equipo Nicolet 740, ambos de la Facultad de Química. Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1H$ ,  $^{13}C\{^1H\}$  y  $^{31}P\{^1H\}$  fueron obtenidos en espectrómetros pertenecientes al Laboratorio de RMN de la Universidad de Windsor (Bruker) y a la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (Varian) de la Facultad de Química de la UNAM (USAI) a 500.1 (Bruker 500 MHz), 75.4 (Varian 300 MHz) y 202.5 (Bruker 300 MHz) respectivamente, con la frecuencia fijada en el disolvente deuterado. Los espectros de masas por impacto electrónico y por bombardeo con átomos rápidos de Xe (FAB) se determinaron en un espectrómetro JEOL JMS-SX102A (USAI) con una matriz de alcohol 3-nitrobencílico, excepto para los complejos de rodio e iridio en los que se utilizó una matriz de glicerol.

### **Información de los cálculos teóricos**

Todos los cálculos de optimización de geometría fueron realizados mediante mecánica molecular empleando el campo de fuerzas MM3 bajo la interfase gráfica del programa *Spartan*.<sup>97</sup>

**Síntesis y caracterización del 2,11-ditio[3.3]ortociclofano (L)**

**Preparación.** A una disolución de KOH (0.79 g, 14.0 mmol) en etanol (500 cm<sup>3</sup>) se le adicionó gota a gota durante 2 h una disolución de benceno (200 cm<sup>3</sup>) con 1,2-bis(mercaptometil)benceno (1.00 g, 5.9 mmol) y 1,2-bis(bromometil)benceno (1.55 g, 5.9 mmol) bajo agitación constante. Al término de la adición se mantuvo la agitación durante 24 h más, después se filtró y se evaporó el disolvente en un rotavapor. El residuo sólido fue extraído con diclorometano (3 × 50 cm<sup>3</sup>). Esta fase orgánica fue lavada con agua 3 veces, secada con sulfato de sodio anhidro y nuevamente evaporada. El residuo sólido se lavó con acetona dejando un sólido cristalino blanco. Punto de fusión 244-246°C. Rendimiento: 1.36 g (85%).

**IR mediano.** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2980 (*intensidad media*), 1483 (*muy intensa*), 1430 (*muy intensa*), 1206 (*intensidad media*), 1076 (*intensidad media*), 918 (*intensidad media*), 770 (*muy intensa*), 707 (*muy intensa*).

**RMN <sup>1</sup>H.** (CDCl<sub>3</sub>, 300K): δ (ppm) 7.61 (m, aromático), 7.28 (m, aromático), 3.44 (s, bencílico).

**RMN <sup>13</sup>C[<sup>1</sup>H].** (CDCl<sub>3</sub>, 300K): δ (ppm) 137.1 (s, aromático, *ipso*), 129.7 (s, aromático), 127.5 (s, aromático), 28.2 (s, bencílico).

**EM Impacto electrónico.** *m/z* calculado para el ion C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup> 272, experimental 272.

**Análisis elemental.** Calculado para C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>S<sub>2</sub>: C 70.5; H 5.9; S 23.5. Experimental: C 70.8; H 6.0; S 23.7.

### **Síntesis y caracterización de [PdCl<sub>2</sub>L]**

**Preparación. Método I.** A una disolución de la sal K<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>] (123 mg, 0.37 mmol) en agua (5 cm<sup>3</sup>) se le adicionó una disolución de L (101 mg, 0.37 mmol) en diclorometano (15 cm<sup>3</sup>). La mezcla se agitó vigorosamente durante 3 h a temperatura ambiente. El sólido de color amarillo-naranja que precipitó se separó por filtración, se lavó con agua, acetona y diclorometano, y se secó a vacío. Rendimiento: 157 mg (94%).

**Método II.** A una disolución del compuesto [PdCl<sub>2</sub>(η<sup>4</sup>-COD)] (52 mg, 0.18 mmol) en diclorometano (10 cm<sup>3</sup>) se le adicionó cuidadosamente una disolución con un equivalente de L (50 mg, 0.18 mmol) también disuelto en diclorometano. La mezcla se dejó difundir durante 1 semana a temperatura ambiente. El sólido microcristalino de color amarillo-naranja que precipitó se separó por filtración, se lavó con acetona y diclorometano, y se secó a vacío. Rendimiento: 76 mg (93%).

**Análisis elemental.** Calculado para C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>PdS<sub>2</sub>: C 42.7; H 3.6; S 14.3.  
Experimental: C 42.4; H 3.9; S 13.8.

**IR mediano.** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2937 (*intensidad media*), 1490 (*intensidad media*), 1454 (*muy intensa*), 1241 (*intensidad media*), 779 (*s*), 664 (*muy intensa*).

**IR lejano.** (Polietileno, cm<sup>-1</sup>): 343 (*baja intensidad*), 321 (*muy intensa*), 298 (*intensidad media*), 282 (*muy intensa*).

**Síntesis y caracterización de [PtCl<sub>2</sub>L]**

**Preparación. Método I.** A una disolución de la sal K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>] (76 mg, 0.18 mmol) en una mezcla acetona-agua (30/10 cm<sup>3</sup>) se le adicionó una disolución de L (50 mg, 0.18 mmol) en diclorometano (10 cm<sup>3</sup>). La mezcla se agitó vigorosamente durante 24 h a temperatura ambiente. El sólido de color amarillo claro que precipitó se separó por filtración, se lavó con agua, acetona y diclorometano, y se secó al vacío. Rendimiento: 84 mg (85%).

**Método II.** A una disolución del compuesto [PtCl<sub>2</sub>(SMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (71.6 mg, 0.18 mmol) en diclorometano (10 cm<sup>3</sup>) se le adicionó cuidadosamente una disolución con un equivalente de L (50 mg, 0.18 mmol) también disuelto en diclorometano. La mezcla se dejó difundir durante 1 semana a temperatura ambiente. El sólido microcristalino de color amarillo claro que precipitó se separó por filtración, se lavó con acetona y diclorometano y se secó al vacío. Rendimiento: 79 mg (80%).

**Análisis elemental.** Calculado para C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>PtS<sub>2</sub>: C 35.7; H 3.0; S 11.9. Experimental: C 35.8; H 3.1; S 12.1.

**IR mediano.** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2940 (*intensidad media*), 1490 (*intensidad media*), 1456 (*muy intensa*), 1241 (*intensidad media*), 779 (*muy intensa*), 658 (*muy intensa*).

**IR lejano.** (Polietileno, cm<sup>-1</sup>): 337 (*intensidad media*), 323 (*muy intensa*), 310 (*intensidad media*), 308 (*intensidad media*).



**Síntesis y caracterización de [PtL( $\eta^4$ -cod)][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>**

**Preparación.** A una disolución del compuesto [PtCl<sub>2</sub>( $\eta^4$ -cod)] (100 mg, 0.27 mmol) en cloroformo (50 cm<sup>3</sup>) se le adicionaron dos equivalentes de AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (137 mg, 0.54 mmol). La mezcla se agitó durante 3 h y después se filtró a través de Celita para eliminar el AgCl formado. A la disolución resultante se le agregó, con agitación, un equivalente de L (72.8 mg, 0.27 mmol). Esta mezcla se agitó durante 4 h más. El sólido de color blanco que precipitó fue filtrado y lavado con cloroformo. Rendimiento: 130 mg (56%).

**RMN <sup>1</sup>H.** (CD<sub>3</sub>CN, 300K):  $\delta$  (ppm) 7.59 (m, aromático, L), 5.39 (m, satélites de <sup>195</sup>Pt en 5.46 y 5.32 ppm, <sup>2</sup>J<sub>H-Pt</sub> = 70.0 Hz, CH, cod), 5.13 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.2 Hz, satélites de <sup>195</sup>Pt en 5.19 y 5.07 ppm, <sup>3</sup>J<sub>H-Pt</sub> = 60.0 Hz, bencílico, L), 4.99 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.2 Hz, bencílico, L), 1.68 (m, CH<sub>2</sub>, cod).

**RMN <sup>13</sup>C[<sup>1</sup>H].** (CD<sub>3</sub>CN, 300K):  $\delta$  (ppm) 133.0 (s, aromático *ipso*, L), 131.9 (s, aromático, L), 131.3 (s, aromático, L), 115.5 (s, satélites de <sup>195</sup>Pt en 116.3 y 114.8 ppm, <sup>1</sup>J<sub>C-Pt</sub> = 113.3 Hz, CH, cod), 42.4 (s, bencílico, L), 30.0 (s, CH<sub>2</sub>, cod).

**EM FAB<sup>+</sup>.** *m/z* calculado para el ion [Pt(S<sub>2</sub>C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>)( $\eta^4$ -C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>)] [CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>+</sup> 724, experimental 724.

**Análisis elemental.** Calculado para C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>F<sub>6</sub>O<sub>6</sub>PtS<sub>4</sub>: C 35.7; H 3.2; S 14.7. Experimental: C 35.5; H 3.0; S 14.7.

**Síntesis y caracterización de [RhL( $\eta^4$ -cod)][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]**

**Preparación.** A una disolución del compuesto [RhCl( $\eta^4$ -cod)]<sub>2</sub> (100 mg, 0.20 mmol) en acetona (20 cm<sup>3</sup>) se le adicionaron dos equivalentes de AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (104 mg, 0.40 mmol). La mezcla se agitó durante 4 h y después se filtró a través de Celita para eliminar el AgCl formado. A la disolución resultante se le agregó, con agitación, dos equivalentes de L (110 mg, 40 mmol). Esta mezcla se agitó durante 4 h más y después se redujo el volumen de la disolución a la mitad mediante una bomba de vacío y se le añadió *n*-hexano. El sólido de color amarillo que precipitó se filtró y se lavó con *n*-hexano. Rendimiento: 198 mg (77%).

**RMN <sup>1</sup>H.** (CD<sub>3</sub>CN, 300K):  $\delta$  (ppm) 7.55 (m, aromático, L), 4.84 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 12.9 Hz, bencílico, L), 4.74 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 12.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-Rh</sub> = 1.8 Hz, bencílico, L), 3.98 (m, CH, cod), 1.65 (m, CH<sub>2</sub>, cod).

**RMN <sup>13</sup>C[<sup>1</sup>H].** (CD<sub>3</sub>CN, 300K):  $\delta$  (ppm) 136.1 (s, aromático *ipso*, L), 131.9 (s, aromático, L), 130.4 (s, aromático, L), 89.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>C-Rh</sub> = 11.3 Hz, CH, cod), 41.3 (s, bencílico, L), 30.8 (s, CH<sub>2</sub>, cod).

**EM FAB<sup>+</sup>.** *m/z* calculado para el ion [Rh(S<sub>2</sub>C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>)( $\eta^4$ -C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>)]<sup>+</sup> 483, experimental 483.

**Análisis elemental.** Calculado para C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>F<sub>3</sub>O<sub>3</sub>RhS<sub>3</sub>: C 47.5; H 4.5; S 15.2. Experimental: C 47.1; H 4.3; S 15.8.

**Síntesis y caracterización de [IrL( $\eta^4$ -cod)][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]**

**Preparación.** A una disolución del compuesto [IrCl( $\eta^4$ -cod)]<sub>2</sub> (100 mg, 0.15 mmol) en acetona (20 cm<sup>3</sup>) se le adicionaron dos equivalentes de AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (76.5 mg, 0.30 mmol). La mezcla se agitó durante 6 h y después se filtró a través de Celita para eliminar el AgCl formado. A la disolución resultante se le agregó, con agitación, dos equivalentes de L (82 mg, 30 mmol). Esta mezcla se agitó durante 12 h más y después se redujo el volumen de la disolución a la mitad mediante una bomba de vacío y se le añadió *n*-hexano. El sólido de color rojo que precipitó se filtró y se lavó con *n*-hexano. Rendimiento: 160 mg (74%).

**RMN <sup>1</sup>H.** (CD<sub>3</sub>CN, 300K):  $\delta$  (ppm) 7.40 (m, aromático, L), 4.95 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.1 Hz, bencílico, L), 4.71 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.1 Hz, bencílico, L), 3.52 (m, CH, cod), 1.33 (m, CH<sub>2</sub>, cod).

**RMN <sup>13</sup>C[<sup>1</sup>H].** (CD<sub>3</sub>CN, 300K):  $\delta$  (ppm) 134.5 (s, aromático *ipso*, L), 130.8 (s, aromático, L), 129.5 (s, aromático, L), 74.9 (s, CH, cod), 42.6 (s, bencílico, L), 30.5 (s, CH<sub>2</sub>, cod).

**EM FAB<sup>+</sup>.** *m/z* calculado para el ion [Ir(S<sub>2</sub>C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>)( $\eta^4$ -C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>)]<sup>+</sup> 573, experimental 573.

**Análisis elemental.** Calculado para C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>F<sub>3</sub>IrO<sub>3</sub>S<sub>3</sub>: C 41.6; H 3.9; S 13.3. Experimental: C 41.1; H 3.5; S 13.4.

**Síntesis y caracterización de [PdL(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>**

**Preparación.** A una disolución del compuesto [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (100 mg, 0.14 mmol) en acetonitrilo (20 cm<sup>3</sup>) se le adicionaron dos equivalentes de AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (73.2 mg, 0.28 mmol). La mezcla se agitó en la obscuridad durante 6 h y después se filtró a través de Celita para eliminar el AgCl formado. A la disolución resultante se le agregó, con agitación, un equivalente de L (38.8 mg, 0.14 mmol). Esta mezcla se agitó durante 4 h y después el disolvente se evaporó al vacío produciendo un sólido amarillo. Rendimiento: 150 mg (88%).

**RMN <sup>1</sup>H[<sup>31</sup>P].** (CD<sub>3</sub>CN, 300K): δ (ppm) 7.89 (m, aromático, L), 7.79 (m, aromático, L), 7.69 (m, aromático, PPh<sub>3</sub>), 7.55 (m, aromático, PPh<sub>3</sub>), 7.47 (m, aromático, PPh<sub>3</sub>), 7.43 (m, aromático, L), 7.35 (m, aromático, PPh<sub>3</sub>), 7.30 (m, aromático, L), 7.01 (m, aromático, PPh<sub>3</sub>), 4.80 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.3 Hz, bencílico, *anti I*), 4.55 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.8 Hz, bencílico *anti II*), 4.50 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.3 Hz, bencílico, *anti I*), 4.25 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.8 Hz, bencílico, *anti II*), 4.07 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 12.9 Hz, bencílico, *anti II*), 3.45 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 12.9 Hz, bencílico, *anti II*).

**RMN <sup>13</sup>C[<sup>1</sup>H].** (CD<sub>3</sub>CN, 300K): δ (ppm) 134.8, (s, aromático), 134.3 (m, aromático), 133.7 (s, aromático), 133.3 (s, aromático), 133.1 (s, aromático), 133.0 (s, aromático), 132.9 (s, aromático), 132.8 (s, aromático), 131.0 (s, aromático), 130.6 (s, aromático), 130.1 (s, aromático), 129.6 (m, aromático), 42.2 (bencílico, *anti I*), 39.2 (bencílico, *anti II*), 34.8 (bencílico, *anti II*).

**RMN <sup>31</sup>P[<sup>1</sup>H].** (CD<sub>3</sub>CN, 300K): δ (ppm) 32.7 (s, *anti II*), 29.5 (s, *anti I*).

**EM FAB<sup>+</sup>.** *m/z* calculado para el ion [Pd(S<sub>2</sub>C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>+</sup> 1051, experimental 1051.

**Análisis elemental.** Calculado para C<sub>54</sub>H<sub>46</sub>F<sub>6</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>PdS<sub>4</sub>: C 54.0; H 3.9; S 10.7. Experimental: C 54.1; H 3.6; S 10.5.

**Síntesis y caracterización de [PtL(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>**

**Preparación.** A una disolución del compuesto [PtCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (150 mg, 0.19 mmol) en acetonitrilo (20 cm<sup>3</sup>) se le adicionaron dos equivalentes de AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (97.5 mg, 0.38 mmol). La mezcla se agitó en la obscuridad durante 24 h y después se filtró a través de Celita para eliminar el AgCl formado. A la disolución resultante se le agregó, con agitación, un equivalente de L (51.7 mg, 0.19 mmol). Esta mezcla se agitó durante 24 h más y después el disolvente se evaporó al vacío produciendo un sólido blanco. Rendimiento: 210 mg (86%).

**RMN <sup>1</sup>H[<sup>31</sup>P].** (CD<sub>3</sub>CN, 300K): δ (ppm) 7.78 (m, aromático, L), 7.69 (m, aromático, L), 7.62 (m, aromático, PPh<sub>3</sub>), 7.54 (m, aromático, L), 7.45 (m, aromático, PPh<sub>3</sub>), 7.41 (m, aromático, L), 7.35 (m, aromático, PPh<sub>3</sub>), 7.28 (m, aromático, L), 7.22 (m, aromático, PPh<sub>3</sub>), 7.14 (m, aromático, L), 6.89 (m, aromático, PPh<sub>3</sub>), 4.74 (d, <sup>2</sup>J = 13.5 Hz, bencílico, *anti I*), 4.41 (d, <sup>2</sup>J = 13.5 Hz, bencílico, *anti I*), 4.37 (d, <sup>2</sup>J = 13.8 Hz, bencílico, *anti II*), 4.13 (d, <sup>2</sup>J = 13.8 Hz, bencílico, *anti II*), 4.09 (d, <sup>2</sup>J = 13.0 Hz, bencílico, *anti II*), 3.28 (d, <sup>2</sup>J = 13.0 Hz, bencílico, *anti II*).

**RMN <sup>13</sup>C[<sup>1</sup>H].** (CD<sub>3</sub>CN, 300K): δ (ppm) 134.7, (s, aromático), 134.5 (m, aromático), 133.7 (s, aromático), 133.1 (s, aromático), 133.0 (s, aromático), 132.9 (s, aromático), 132.8 (s, aromático), 131.2 (s, aromático), 130.6 (s, aromático), 130.5 (s, aromático), 130.2 (s, aromático), 129.5 (m, aromático), 43.5 (bencílico, *anti I*), 40.9 (bencílico, *anti II*), 36.2 (bencílico, *anti II*).

**RMN <sup>31</sup>P[<sup>1</sup>H].** (CD<sub>3</sub>CN, 300K): δ (ppm) 15.7 (s, satélites de <sup>195</sup>Pt en 23.5 y 7.9 ppm, <sup>1</sup>J<sub>P-Pt</sub> = 3159 Hz, *anti II*), 12.5 (s, satélites de <sup>195</sup>Pt en 20.3 y 4.6 ppm, <sup>1</sup>J<sub>P-Pt</sub> = 3179 Hz, *anti I*).

**EM FAB<sup>+</sup>.** *m/z* calculado para [Pt(S<sub>2</sub>C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>+</sup> 1141, experimental 1141.

**Análisis elemental.** Calculado para C<sub>54</sub>H<sub>46</sub>F<sub>6</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>PtS<sub>4</sub>: C 50.3; H 3.6; S 9.9. Experimental: C 49.4; H 3.5; S 10.1.

### Síntesis y caracterización de $[\text{PdL}_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$

**Preparación. Método I.** A una solución del complejo  $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$  preparada *in situ* (100 mg, 0.18 mmol) en acetonitrilo (20  $\text{cm}^3$ ) se le agregaron dos equivalentes de L (96 mg, 0.36 mmol) y se mantuvo en agitación durante 4 h. El disolvente fue evaporado al vacío produciendo un sólido amarillo. Rendimiento: 157 mg (94%). **Método II.** A una suspensión del compuesto  $[\text{PdCl}_2(\text{S}_2\text{C}_{16}\text{H}_{16})]$  (100 mg, 0.22 mmol) en acetona (20  $\text{cm}^3$ ) se le adicionaron dos equivalentes de  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$  (114 mg, 0.44 mmol). La mezcla se agitó durante 2 h y se filtró a través de Celita para eliminar el  $\text{AgCl}$ . A la disolución resultante se le agregó un equivalente de L (61 mg, 0.22 mmol) y se agitó durante 2 h más. El sólido de color amarillo que precipitó fue separado por filtración. Rendimiento: 164 mg (79%).

**RMN  $^1\text{H}$ .** ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300K):  $\delta$  (ppm) 7.69 (m, aromático), 7.57 (m, aromático), 7.51 (m, aromático), 7.44 (m, aromático), 7.32 (m, aromático), 7.17 (m, aromático), 6.98 (m, aromático), 4.84 (d,  $^2J = 13.2$  Hz, bencílico, *anti I-anti II*), 4.70 (d,  $^2J = 13.2$  Hz, bencílico, *anti I-anti II*), 4.66 (d,  $^2J = 13.2$  Hz, bencílico, *anti I-anti II*), 4.53 (d,  $^2J = 13.2$  Hz, bencílico, *anti I-anti II*), 4.31 (d,  $^2J = 13.5$  Hz, bencílico, *anti II-anti II*), 4.18 (d,  $^2J = 13.9$  Hz, bencílico, *anti I-anti II*), 4.02 (d,  $^2J = 12.9$  Hz, bencílico, *anti II-anti II*), 3.77 (d,  $^2J = 12.6$  Hz, bencílico, *anti I-anti II*), 3.46 (d,  $^2J = 13.5$  Hz, bencílico, *anti II-anti II*), 3.21 (d,  $^2J = 13.9$  Hz, bencílico, *anti I-anti II*), 3.15 (d,  $^2J = 12.9$  Hz, bencílico, *anti II-anti II*), 2.85 (d,  $^2J = 12.6$  Hz, bencílico, *anti I-anti II*).

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ .** ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300K):  $\delta$  (ppm) 136.2 (s, aromático), 135.7 (s, aromático), 133.6 (s, aromático), 133.5 (s, aromático), 133.2 (s, aromático), 132.4 (m, aromático), 132.3 (s, aromático), 132.2 (s, aromático), 132.0 (s, aromático), 130.7 (s, aromático), 129.9 (s, aromático), 43.0 (s, bencílico, *anti I-anti II*), 42.3 (s, bencílico, *anti I-anti II*), 40.1 (s, bencílico, *anti I-anti II*), 39.8 (s, bencílico, *anti II-anti II*), 35.2 (s, bencílico, *anti II-anti II*), 34.6 (bencílico, *anti I-anti II*).

EM FAB<sup>+</sup>. *m/z* calculado para el ion  $[\text{Pd}(\text{S}_2\text{C}_{16}\text{H}_{16})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]^+$  799, experimental 799.

**Análisis elemental.** Calculado para  $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{F}_6\text{O}_6\text{PdS}_6$ : C 43.0; H 3.4; S 20.3.

Experimental: C 42.2; H 3.8; S 20.5.

**Síntesis y caracterización de [PtL<sub>2</sub>][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>**

**Preparación. Método I.** A una solución del compuesto [Pt(EtCN)<sub>4</sub>][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (100 mg, 0.14 mmol) en diclorometano (50 cm<sup>3</sup>) se le agregaron dos equivalentes de L (76 mg, 0.28 mmol) y se mantuvo en agitación durante 24 h. Después el disolvente fue evaporado al vacío produciendo un sólido blanco. Rendimiento: 135 mg (93%).

**Método II.** A una suspensión del compuesto [PtCl<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>)] (100 mg, 0.19 mmol) en acetona (20 cm<sup>3</sup>) se le adicionaron dos equivalentes de AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (95.4 mg, 0.37 mmol) y se agitó en la obscuridad durante 40 h. Después se filtró a través de Celita para eliminar el AgCl. A la solución resultante se le agregó un equivalente de L (51 mg, 0.19 mmol). Esta solución se agitó durante 24 h más y después se evaporó el disolvente al vacío produciendo un sólido blanco. Rendimiento: 158 mg (82%).

RMN <sup>1</sup>H. (CD<sub>3</sub>CN, 300K) δ (ppm) 7.65 (m, aromático), 7.62 (m, aromático), 7.54 (m, aromático), 7.45 (m, aromático), 7.27 (m, aromático), 7.16 (m, aromático), 7.12 (m, aromático), 6.95 (m, aromático), 4.97 (d, <sup>2</sup>J = 13.2 Hz, bencílico, *anti I-anti II*), 4.79 (d, <sup>2</sup>J = 13.2 Hz, bencílico, *anti I-anti II*), 4.77 (d, <sup>2</sup>J = 13.2 Hz, bencílico, *anti I-anti II*), 4.62 (d, <sup>2</sup>J = 13.2 Hz, bencílico, *anti I-anti II*), 4.51 (d, <sup>2</sup>J = 14.1 Hz, bencílico, *anti II-anti II*), 4.36 (d, <sup>2</sup>J = 14.0 Hz, bencílico, *anti I-anti II*), 4.20 (d, <sup>2</sup>J = 12.7 Hz, bencílico, *anti II-anti II*), 3.97 (d, <sup>2</sup>J = 12.9 Hz, bencílico, *anti I-anti II*), 3.51 (d, <sup>2</sup>J = 14.1 Hz, bencílico, *anti II-anti II*), 3.29 (d, <sup>2</sup>J = 14.0 Hz, bencílico, *anti I-anti II*), 3.24 (d, <sup>2</sup>J = 12.7 Hz, bencílico, *anti II-anti II*), 2.95 (d, <sup>2</sup>J = 12.9 Hz, bencílico, *anti I-anti II*).

RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}. (CD<sub>3</sub>CN, 300K): δ (ppm) 135.2 (s, aromático), 134.7 (s, aromático), 132.8 (s, aromático), 132.4 (s, aromático), 132.1 (s, aromático), 131.5 (s, aromático), 131.3 (m, aromático), 131.2 (s, aromático), 131.0 (s, aromático), 129.8 (s, aromático), 129.0 (s, aromático), 43.8 (s, bencílico, *anti I-anti II*), 42.7 (s, bencílico, *anti I-anti II*), 41.2 (s, bencílico, *anti I-anti II*), 40.8 (s, bencílico, *anti II-anti II*), 35.8 (s, bencílico, *anti II-anti II*), 35.0 (bencílico, *anti I-anti II*).



**EM FAB<sup>+</sup>.** *m/z* calculado para el ion  $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_{16}\text{H}_{16})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]^+$  889, experimental 889.

**Análisis elemental.** Calculado para  $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{F}_6\text{O}_6\text{PdS}_6$ : C 39.3; H 3.1; S 18.5.  
Experimental: C 39.9; H 3.7; S 18.6.

**Síntesis y caracterización de [PdL{(2*S*,4*S*)-BDPP}][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>**

**Preparación.** A una disolución del compuesto [PdCl<sub>2</sub>{(2*S*,4*S*)-BDPP}] (50 mg, 0.08 mmol) en cloroformo (20 cm<sup>3</sup>) se le adicionaron dos equivalentes de AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (41.6 mg, 0.16 mmol). La mezcla se agitó en la obscuridad durante 4 h y después se filtró a través de Celita para eliminar el AgCl formado. A la disolución resultante se le agregó, con agitación, un equivalente de L (22.1 mg, 0.08 mmol). Esta mezcla se agitó durante 4 h más y después el disolvente se evaporó al vacío produciendo un sólido amarillo claro. Rendimiento: 82 mg (90%).

**RMN <sup>1</sup>H.** (CDCl<sub>3</sub>, 300K): δ (ppm) 8.08 (m, aromático), 7.81 (m, aromático), 7.70 (m, aromático), 7.60 (m, aromático), 7.50 (m, aromático), 7.41 (m, aromático), 7.26 (m, aromático), 7.20 (m, aromático), 7.06 (m, aromático), 6.92 (m, aromático), 6.35 (dd, aromático), 6.14 (d, aromático), 5.35 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.6 Hz, bencílico, *anti II*), 5.20 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.5 Hz, bencílico, *anti II*), 4.91 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 12.5 Hz, bencílico, *anti I*), 4.69 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 12.5 Hz, bencílico, *anti I*), 4.68 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 14.4 Hz, bencílico, *anti I*), 4.21 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.5 Hz, bencílico, *anti II*), 3.64 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.6 Hz, bencílico, *anti II*), 3.56 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 12.9 Hz, bencílico, *anti II*), 3.56 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 12.3 Hz, bencílico, *anti II*), 3.38 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 14.4 Hz, bencílico, *anti I*), 3.00 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 12.9 Hz, bencílico, *anti II*), 2.79 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 12.3 Hz, bencílico, *anti II*), 3.76 (m, CH<sub>2</sub>, fosfina), 2.88 (m, CH, fosfina), 2.64 (m, CH, fosfina), 1.39 (c, CH<sub>3</sub>, fosfina), 1.27 (m, CH<sub>3</sub>, fosfina), 0.90 (m, CH<sub>3</sub>, fosfina).

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}.** (CDCl<sub>3</sub>, 300K): δ (ppm) 37.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 43.4 Hz, *anti II*) 30.5 (s, *anti I*), 20.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 43.4 Hz, *anti II*).

**EM FAB<sup>+</sup>.** *m/z* calculado para el ion [Pd(S<sub>2</sub>C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>){(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>+</sup> 967, experimental 967.

**Análisis elemental.** Calculado para C<sub>47</sub>H<sub>46</sub>F<sub>6</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>PdS<sub>4</sub>: C 50.5; H 4.2; S 11.5. Experimental: C 49.8; H 4.2; S 10.9.

**Síntesis y caracterización de [PtL{(2*S*,4*S*)-BDPP}][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>**

**Preparación.** A una disolución del compuesto [PtCl<sub>2</sub>{(2*S*,4*S*)-BDPP}] (50 mg, 0.07 mmol) en cloroformo (20 cm<sup>3</sup>) se le adicionaron dos equivalentes de AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (36.4 mg, 0.14 mmol). La mezcla se agitó en la oscuridad durante 24 h y después se filtró a través de Celita para eliminar el AgCl formado. A la disolución resultante se le agregó, con agitación, un equivalente de L (19.3 mg, 0.07 mmol). Esta mezcla se agitó durante 24 h más y después el disolvente se evaporó al vacío produciendo un sólido amarillo claro. Rendimiento: 76 mg (89%).

**RMN <sup>1</sup>H.** (CDCl<sub>3</sub>, 300K): δ (ppm) 8.13 (m, aromático), 7.87 (m, aromático), 7.73 (m, aromático), 7.59 - 7.47 (m, aromático), 7.37 (m, aromático), 7.23 (m, aromático), 7.20 (m, aromático), 6.95 (m, aromático), 6.44 (dd, aromático), 5.91 (d, aromático), 5.30 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 14.3 Hz, bencílico, *anti* II ), 5.23 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.7 Hz, bencílico, *anti* II ), 4.99 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 12.0 Hz, bencílico, *anti* I ), 4.97 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 12.0 Hz, bencílico, *anti* I ), 4.83 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 14.6 Hz, bencílico, *anti* I ), 4.49 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.7 Hz, bencílico, *anti* II ), 4.22 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 12.7 Hz, bencílico, *anti* II ), 3.96 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 12.4 Hz, bencílico, *anti* II ), 3.82 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 14.3 Hz, bencílico, *anti* II ), 3.47 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 14.6 Hz, bencílico, *anti* I ), 3.12 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 12.7 Hz, bencílico, *anti* II ), 2.82 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 12.4 Hz, bencílico, *anti* II ), 3.76 (m, CH<sub>2</sub>, fosfina), 2.69 (m, CH, fosfina), 2.37 (m, CH, fosfina), 1.24 - 0.88 (m, CH<sub>3</sub>, fosfina).

**RMN <sup>31</sup>P[<sup>1</sup>H].** (CDCl<sub>3</sub>, 300K): δ (ppm) 19.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 32.8 Hz, satélites de Pt en 31.5 y 6.9 ppm, <sup>1</sup>J<sub>P-Pt</sub> = 2904 Hz, *anti* II) 11.2 (s, satélites Pt en 23.2 y -0.8 ppm, <sup>1</sup>J<sub>P-Pt</sub> = 2902 Hz, *anti* I), 6.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 32.8 Hz, satélites de Pt en 17.7 y -5.6 ppm, <sup>1</sup>J<sub>P-Pt</sub> = 2904 Hz, *anti* II).

**EM FAB<sup>+</sup>.** *m/z* calculado para el ion [Pt(S<sub>2</sub>C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>){(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>+</sup> 1057, experimental 1057.

**Análisis elemental.** Calculado para C<sub>47</sub>H<sub>46</sub>F<sub>6</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>PtS<sub>4</sub>: C 46.8; H 3.8; S 10.6. Experimental: C 45.2; H 4.0; S 10.6.

**Síntesis y caracterización de 6-bromo-2,11-ditia[3.3]ortociclofano (L<sub>Br</sub>)**

**Preparación.** A una disolución de KOH (262 mg, 4.67 mmol) en etanol (250 cm<sup>3</sup>) se le adicionó gota a gota durante 4 h una disolución de benceno (120 cm<sup>3</sup>) con 1,2-bis(mercaptometil)benceno (397 mg, 2.33 mmol) y 4-bromo-1,2-bis(bromometil)benceno (800 mg, 2.33 mmol) bajo agitación constante. Al término de la adición se mantuvo la agitación durante 48 h más, después se filtró y se evaporó el disolvente en un rotavapor. El residuo sólido fue extraído con diclorometano (3×50 cm<sup>3</sup>). Esta fase orgánica fue lavada 3 veces con agua, secada con sulfato de magnesio anhidro y nuevamente filtrada y evaporada. El residuo sólido se lavó con acetona dejando un sólido cristalino blanco. Rendimiento: 750 mg (92%).

**RMN <sup>1</sup>H.** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300K): δ (ppm) 7.62 (m, 2 H, aromático), 7.55 (d, 1 H, aromático), 7.46 (dd, 1 H, aromático), 7.31 (m, 2 H, aromático), 7.19 (t, 2 H, aromático), 3.75 (s, 2 H, bencílico), 3.68 (s, 2 H, bencílico), 3.45 (s, 2 H, bencílico), 3.39 (s, 2 H, bencílico).

### **Intento de síntesis de (E)-6-vinilferroceno-2,11-ditia[3.3]ortociclofano**

A un matraz con DMF recién destilada (50 cm<sup>3</sup>) se le adicionó acetato de paladio (18 mg, 0.07 mmol) y trifenilfosfina (38 mg, 0.14 mmol) y se dejó en agitación durante 5 min. A esta disolución se le adicionó 6-bromo-2,11-ditia[3.3]ortociclofano (250 mg, 0.71 mmol), vinilferroceno (151 mg, 0.71 mmol), carbonato de potasio (984 mg, 7.12 mmol) y cloruro de tetrabutilamonio hidratado (198 mg, 0.71 mmol) bajo agitación constante. Esta mezcla de reacción permaneció a reflujo bajo nitrógeno durante 5 días. Al término de este tiempo, se filtró y se evaporó el disolvente en un rotavapor. El residuo sólido fue extraído con diclorometano (3×50 cm<sup>3</sup>) y esta disolución fue lavada con agua, secada con sulfato de magnesio anhidro y nuevamente filtrada y evaporada. El residuo sólido de color café fue checado mediante RMN de <sup>1</sup>H detectándose la presencia de los dos reactivos de inicio: vinilferroceno y 6-bromo-2,11-ditia[3.3]ortociclofano.

### **Síntesis de (E)-4-vinilferroceno-ortoxileno**

A un matraz con DMF recién destilada (30 cm<sup>3</sup>) se le adicionó acetato de paladio (21 mg, 0.09 mmol) y trifenilfosfina (50 mg, 0.19 mmol) y se dejó en agitación durante 5 min. A esta disolución se le adicionó 4-bromo-ortoxileno (127 µL, 175 mg, 0.94 mmol), vinilferroceno (200 mg, 0.94 mmol), carbonato de potasio (1303 mg, 9.43 mmol) y cloruro de tetrabutilamonio hidratado (262 mg, 0.94 mmol) bajo agitación constante. Esta mezcla de reacción permaneció a reflujo bajo nitrógeno durante 4 días. Al término de este tiempo, se filtró y se evaporó el disolvente en un rotavapor. El residuo sólido fue extraído con diclorometano (3×50 cm<sup>3</sup>) y esta disolución fue lavada con agua, secada con sulfato de magnesio anhidro, filtrada y evaporada. El residuo sólido de color café fue separado por cromatografía en columna de gel de sílice y con hexano como eluyente. La segunda fracción fue colectada y evaporada en el rotavapor produciendo un sólido de color naranja. Rendimiento: 150 mg (50%).

**Síntesis y caracterización de 6-etinilferroceno-2,11-ditia[3.3]ortociclofano (L<sub>Fe</sub>)**

A un matraz con diisopropilamina (50 cm<sup>3</sup>) a 0°C se le adicionó yoduro de cobre(I) (19 mg, 0.10 mmol), acetato de paladio (22 mg, 0.10 mmol) y trifenilfosfina (53 mg, 0.20 mmol) y se dejó en agitación durante 10 min. A esta disolución se le adicionó etinilferroceno (200 mg, 0.95 mmol) y 6-bromo-2,11-ditia[3.3]ortociclofano (335 mg, 0.95 mmol) con agitación y manteniendo la temperatura a 0°C durante 1 h más. Después se llevó a temperatura ambiente y luego a reflujo bajo nitrógeno durante 2 h. Al término de este tiempo, se filtró y se evaporó el disolvente en un rotavapor. El residuo sólido fue extraído con diclorometano (3×50 cm<sup>3</sup>) y esta disolución fue lavada con HCl diluido, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> al 10 % y finalmente con agua, secada con sulfato de sodio y nuevamente filtrada y evaporada. El residuo sólido de color café fue separado por cromatografía en columna de gel de sílice y con una mezcla de hexano-diclorometano (4:1) como eluyente. La cuarta fracción fue colectada y evaporada en el rotavapor produciendo un sólido cristalino de color naranja. Rendimiento: 141 mg (31%).

**RMN <sup>1</sup>H.** (CDCl<sub>3</sub>, 300K): δ (ppm) 7.77 (d, 1 H, aromático), 7.62 (c, 2 H, aromático), 7.57 (d, 1 H, aromático), 7.39 (dd, 1 H, aromático), 7.29 (c, 2 H, aromático), 4.52 (t, 2 H, ferroceno), 4.27 (t, 2 H, ferroceno), 4.25 (s, 5 H, ferroceno), 3.49 (s, 2 H, bencílico), 3.46 (s, 2 H, bencílico), 3.44 (s, 2 H, bencílico), 3.43 (s, 2 H, bencílico).

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}.** (CDCl<sub>3</sub>, 300K): δ (ppm) 137.4 (s, aromático), 137.1 (s, aromático), 136.8 (s, aromático), 132.7 (s, aromático), 130.4 (s, aromático), 129.9 (s, aromático), 129.8 (s, aromático), 129.7 (s, aromático), 127.6 (s, aromático), 123.2 (s, aromático), 88.7 (s, etino), 85.5 (s, etino), 71.5 (s, ferroceno), 70.0 (s, ferroceno), 68.9 (s, ferroceno), 65.2 (s, ferroceno), 28.4 (s, bencílico), 28.3 (s, bencílico), 28.2 (s, bencílico), 28.0 (s, bencílico).

**EM FAB<sup>+</sup>.** *m/z* calculado para el ion C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>S<sub>2</sub>Fe<sup>+</sup> 480, experimental 480.

**Análisis elemental.** Calculado para C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>S<sub>2</sub>Fe: C 70.0; H 5.0; S 13.4. Experimental: C 69.4; H 5.2; S 13.1.

**Síntesis y caracterización de [Pd(L<sub>Fc</sub>){(2*S*,4*S*)-BDPP}][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>**

**Preparación.** A una disolución del compuesto [PdCl<sub>2</sub>{(2*S*,4*S*)-BDPP}] (37.2 mg, 0.06 mmol) en cloroformo (20 cm<sup>3</sup>) se le adicionaron dos equivalentes de AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (30.9 mg, 0.12 mmol). La mezcla se agitó en la obscuridad durante 48 h y después se filtró a través de Celita para eliminar el AgCl formado. A la disolución resultante se le agregó, con agitación, un equivalente de L<sub>Fc</sub> (28.9 mg, 0.06 mmol). Esta mezcla se agitó durante 6 h más y después el disolvente se evaporó al vacío produciendo un sólido naranja. Rendimiento: 64 mg (80%).

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}.** (CDCl<sub>3</sub>, 300K): δ (ppm) 39.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 43.3 Hz) 38.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 43.0 Hz), 38.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 40.8 Hz), 38.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 43.3 Hz), 38.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 41.1 Hz), 37.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 41.1 Hz), 34.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 40.8 Hz), 34.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 40.7 Hz), 33.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 40.8 Hz), 31.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 41.5 Hz), 31.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 43.0 Hz), 31.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 43.7 Hz), 31.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 43.8 Hz), 31.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 43.3 Hz), 30.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 41. Hz), 28.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 40.8 Hz).

**EM FAB<sup>+</sup>.** *m/z* calculado para el ion [Pd(S<sub>2</sub>C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>Fe){(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>+</sup> 1175, experimental 1178, *m/z* calculado para el ion [Pd(S<sub>2</sub>C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>Fe){(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 1026, experimental 1028.

**Análisis elemental.** Calculado para C<sub>59</sub>H<sub>54</sub>F<sub>6</sub>FeO<sub>6</sub>P<sub>2</sub>PdS<sub>4</sub>: C 53.5; H 4.1; S 9.7. Experimental: C 53.0; H 4.2; S 9.7.

**Intento de síntesis de  $[\text{Pt}(\text{L}_{\text{Fc}})\{(2S,4S)\text{-BDPP}\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$**

A una disolución del compuesto  $[\text{PtCl}_2\{(2S,4S)\text{-BDPP}\}]$  (12.9 mg, 0.02 mmol) en cloroformo (15 cm<sup>3</sup>) se le adicionaron dos equivalentes de  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$  (9.4 mg, 0.04 mmol). La mezcla se agitó en la obscuridad durante 48 h y después se filtró a través de Celita para eliminar el  $\text{AgCl}$  formado. A la disolución resultante se le agregó, con agitación, un equivalente de  $\text{L}_{\text{Fc}}$  (8.8 mg, 0.02 mmol). Esta mezcla se agitó durante 24 h más y después el disolvente se evaporó al vacío produciendo un sólido café. Rendimiento: 17 mg (66%). Los datos obtenidos por análisis elemental, espectrometría de masas y resonancia magnética nuclear no concuerdan con las predicciones basadas en la fórmula propuesta.



### **Datos generales sobre los experimentos de difracción de rayos-X**

Los experimentos de difracción de rayos-X se realizaron en equipos Siemens SMART/CCD propiedad de la Universidad de Windsor (Canadá) y de la Universidad de Rochester (EEUU). Los parámetros de la celda unitaria se calcularon usando las reflexiones obtenidas de 60 planos colectados a diferentes secciones de la esfera de Ewald. Las ausencias sistemáticas fueron consistentes de forma única con el grupo espacial determinado. Los valores de difracción fueron corregidos por absorción usando el programa SADABS. El paquete de programas SHELXTL 5.03<sup>115</sup> fue utilizado para la solución y el refinamiento de las estructuras. Las estructuras fueron resueltas mediante métodos directos y refinadas utilizando métodos basados en mínimos cuadrados. Todos los átomos, excepto el hidrógeno, fueron refinados anisotrópicamente. Las posiciones de los átomos de hidrógeno fueron calculadas.

**Determinación de la estructura de 2,11-ditia[3.3]ortociclofano (L)**

Se obtuvieron cristales incoloros mediante la evaporación lenta de una disolución del compuesto en diclorometano. La estructura después de ser resuelta y refinada produjo los siguientes valores  $R(F_o) = 6.5\%$  y  $R_w(F_o^2) = 14.4\%$ . El valor de la calidad del ajuste (goodnes of fit) fue de 0.964. Los datos cristalográficos y los parámetros de refinamiento se muestran a continuación.

<b>Fórmula</b>	$C_{16}H_{16}S_2$	<b>Sistema cristalino</b>	Monoclínico
<b>Peso fórmula</b>	272.4	<b>Grupo espacial</b>	$P2_1/n$
<b>a, Å</b>	8.2229 (35)	$\rho$ (calcd.), $g\ cm^{-3}$	1.32
<b>b, Å</b>	6.9355 (30)	Z	2
<b>c, Å</b>	12.0539 (53)	$\mu$ ( $mm^{-1}$ )	0.366
<b><math>\alpha</math>, deg</b>	90	$\lambda$ , Å	0.71073
<b><math>\beta</math>, deg</b>	91.836 (8)	T (K)	293
<b><math>\gamma</math>, deg</b>	90	$R(F_o)$ , % (todos)	6.5
<b>V, Å<sup>3</sup></b>	687.08 (5)	$R_w(F_o^2)$ , % (todos)	14.4

### Determinación de la estructura de [PtL( $\eta^4$ -cod)][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>

Se obtuvieron cristales incoloros mediante la evaporación lenta de una disolución del compuesto en acetonitrilo. La estructura después de ser resuelta y refinada produjo los siguientes valores  $R(F_o) = 2.77\%$  y  $R_w(F_o^2) = 7.24\%$ . El valor de la calidad del ajuste (goodnes of fit) fue de 1.027. Los datos cristalográficos y los parámetros de refinamiento se muestran a continuación.

<b>Fórmula</b>	C <sub>26</sub> H <sub>28</sub> F <sub>6</sub> O <sub>6</sub> PtS <sub>4</sub>	<b>Sistema cristalino</b>	Triclínico
<b>Peso fórmula</b>	873.83	<b>Grupo espacial</b>	<i>P1</i>
<b>a, Å</b>	11.0874 (21)	$\rho$ (calcd.), g cm <sup>-3</sup>	1.969
<b>b, Å</b>	11.5019 (22)	<b>Z</b>	2
<b>c, Å</b>	13.4237 (25)	$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	5.122
<b><math>\alpha</math>, deg</b>	82.617 (3)	$\lambda$ , Å	0.71073
<b><math>\beta</math>, deg</b>	70.159 (3)	<b>T (K)</b>	293
<b><math>\gamma</math>, deg</b>	66.268 (3)	<b>R(F<sub>o</sub>), % (todos)</b>	2.77
<b>V, Å<sup>3</sup></b>	1474.0 (3)	<b>R<sub>w</sub>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>), % (todos)</b>	7.24

### Determinación de la estructura de [PdL<sub>2</sub>][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>

Se obtuvieron cristales de color naranja mediante la evaporación lenta de una disolución del compuesto en acetonitrilo. La estructura después de ser resuelta y refinada produjo los siguientes valores  $R(F_o) = 5.82\%$  y  $R_w(F_o^2) = 9.13\%$ . El valor de la calidad del ajuste (goodnes of fit) fue de 1.115. Una molécula de acetonitrilo está presente en la celda unitaria. El catión posee un eje cristalográfico C<sub>2</sub> de tal forma que un tiaciclofano genera el segundo. Los datos cristalográficos y los parámetros de refinamiento se muestran a continuación.

<b>Fórmula</b>	C <sub>36</sub> H <sub>32</sub> F <sub>6</sub> NO <sub>6</sub> PdS <sub>6</sub>	<b>Sistema cristalino</b>	Ortorómbico
<b>Peso fórmula</b>	987.39	<b>Grupo espacial</b>	<i>Pbcn</i>
<b>a, Å</b>	9.4421 (5)	<b>ρ (calcd.), g cm<sup>-3</sup></b>	1.673
<b>b, Å</b>	21.7356 (11)	<b>Z</b>	4
<b>c, Å</b>	19.1037 (10)	<b>μ (mm<sup>-1</sup>)</b>	0.868
<b>α, deg</b>	90	<b>λ, Å</b>	0.71073
<b>β, deg</b>	90	<b>T (K)</b>	193
<b>γ, deg</b>	90	<b>R(F<sub>o</sub>), % (todos)</b>	5.82
<b>V, Å<sup>3</sup></b>	3920.6 (4)	<b>R<sub>w</sub>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>), % (todos)</b>	9.13

### Determinación de la estructura de (*E*)-4-vinilferroceno-*orto*xileno

Se obtuvieron cristales de color naranja mediante la evaporación lenta de una disolución del compuesto en cloroformo. La estructura después de ser resuelta y refinada produjo los siguientes valores  $R(F_o) = 4.8\%$  y  $R_w(F_o^2) = 12.5\%$ . El valor de la calidad del ajuste (goodnes of fit) fue de 1.065. Los datos cristalográficos y los parámetros de refinamiento se muestran a continuación.

<b>Fórmula</b>	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> Fe	<b>Sistema cristalino</b>	Monoclínico
<b>Peso fórmula</b>	316.2	<b>Grupo espacial</b>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
<b>a, Å</b>	12.7233 (31)	<b>ρ (calcd.), g cm<sup>-3</sup></b>	1.35
<b>b, Å</b>	10.4449 (25)	<b>Z</b>	4
<b>c, Å</b>	11.7348 (29)	<b>μ (mm<sup>-1</sup>)</b>	0.962
<b>α, deg</b>	90	<b>λ, Å</b>	0.71073
<b>β, deg</b>	95.423 (4)	<b>T (K)</b>	293
<b>γ, deg</b>	90	<b>R(F<sub>o</sub>), % (todos)</b>	4.8
<b>V, Å<sup>3</sup></b>	1552.50 (9)	<b>R<sub>w</sub>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>), % (todos)</b>	12.5

**Determinación estructural del 6-etinilferroceno-2,11-ditia[3.3]-ortociclofano (L<sub>Fe</sub>)**

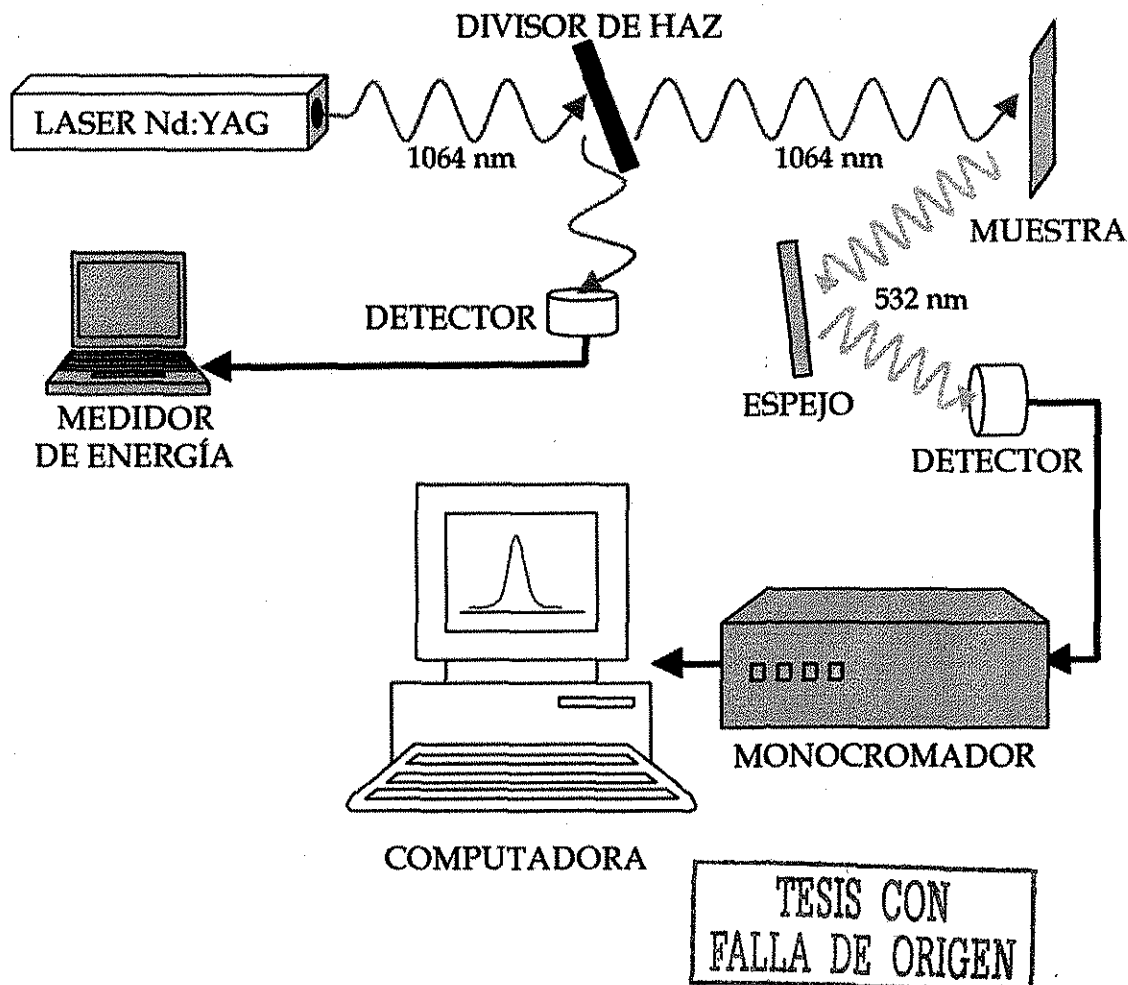
Se obtuvieron cristales de color naranja mediante la evaporación lenta de una disolución del compuesto en acetonitrilo. La estructura después de ser resuelta y refinada produjo los siguientes valores  $R(F_o) = 11.8\%$  y  $R_w(F_o^2) = 11.0\%$ . El valor de la calidad del ajuste (goodnes of fit) fue de 0.857. Los datos cristalográficos y los parámetros de refinamiento se muestran a continuación.

<b>Fórmula</b>	<b>C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>S<sub>2</sub>Fe</b>	<b>Sistema cristalino</b>	<b>Monoclínico</b>
<b>Peso fórmula</b>	<b>480.5</b>	<b>Grupo espacial</b>	<b><i>P2<sub>1</sub>/n</i></b>
<b>a, Å</b>	<b>14.9792 (13)</b>	<b>ρ (calcd.), g cm<sup>-3</sup></b>	<b>1.44</b>
<b>b, Å</b>	<b>7.5026 (6)</b>	<b>Z</b>	<b>4</b>
<b>c, Å</b>	<b>19.8453 (18)</b>	<b>μ (mm<sup>-1</sup>)</b>	<b>0.880</b>
<b>α, deg</b>	<b>90</b>	<b>λ, Å</b>	<b>0.71073</b>
<b>β, deg</b>	<b>94.478 (2)</b>	<b>T (K)</b>	<b>293</b>
<b>γ, deg</b>	<b>90</b>	<b>R(F<sub>o</sub>), % (todos)</b>	<b>11.8</b>
<b>V, Å<sup>3</sup></b>	<b>2223.47(5)</b>	<b>R<sub>w</sub>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>), % (todos)</b>	<b>11.0</b>

### Datos generales sobre los experimentos de medición de la generación del segundo armónico por el método de Kurtz

Los experimentos fueron realizados en la Unidad de Fotofísica del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM en colaboración con el Dr. Mayo Villagrán.

Se utilizó un láser Nd:YAG de alta potencia con una emisión en 1064 nm y un diámetro de haz de 9 mm. El ancho de pulso usado fue de 7 ns operando a 10 Hz. La energía del pulso se varió entre 25 y 500 mJ y fue monitoreada antes de la muestra por medio de un medidor de energía (LabMaster Ultima) con sensores cristalinos piroeléctricos (LM-P10i, Coherent). La emisión del segundo armónico fue colectada a 90° de la muestra con un conjunto de fibras ópticas (LG-455-020-1) y analizada por un monocromador (Spectra Pro 500i, Acton Research) conectado a una computadora personal mediante el programa Spectrasense (NCL Electronics).



## Referencias



- [1] F. Vögtle; *Cyclophane Chemistry*, John Wiley & Sons, Inglaterra, 1993.
- [2] a) P. D. Beer, P. A. Gale, D. K. Smith; *Supramolecular Chemistry*, Oxford University Press, Inglaterra, 1999.  
b) J.-M. Lehn; *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Alemania, 1995.
- [3] a) P. C. Kearney, L. S. Mizoue, R. A. Kumpf, J. E. Forman, A. McCurdy, D. A. Dougherty; "Molecular recognition in aqueous media. New binding studies provide further insights into the cation- $\pi$  interaction and related phenomena" *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 9907-9919.  
b) M. A. L. Eriksson, P.-Y. Morgantini, P. A. Kollman; "Binding of Organic Cations to a Cyclophane Host as Studied with Molecular Dynamics Simulations and Free Energy Calculations" *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 4474-4480.
- [4] a) S.-S. Sun, J. A. Anspach, A. J. Lees, P. Y. Zavalij; "Synthesis and Electrochemical, Photophysical, and Anion Binding Properties of Self-Assembly Heterometallic Cyclophanes" *Organometallics* 2002, 21, 685-693.  
b) S.-I. Sasaki, M. Mizuno, K. Naemura, Y. Tobe; "Synthesis and Anion-Selective Complexation of Cyclophane-Based Cyclic Thioureas" *J. Org. Chem.* 2000, 65, 275-283.
- [5] a) A. B. Kharitonov, A. N. Shipway, I. Willner; "An Au Nanoparticle-Bisbipyridinium Cyclophane-Functionalized Ion-Sensitive Field-Effect Transistor for the Sensing of Adrenaline" *Anal. Chem.* 1999, 71, 5441-5443.  
b) S. L. Murphy, S. J. Loeb, G. K. H. Shimizu; "Combining Thiacyclophane and Benzocrown Ether Binding Sites in the Design of Haptoselective Ligands and Metalloceptors" *Tetrahedron* 1998, 54, 15137-15146.  
c) J. E. Kickham, S. J. Loeb; "Simultaneous First- and Second-Sphere Coordination. Organopalladium Metalloceptors for Water, Ammonia, Amines, Hydrazine, and the Hydrazonium Ion" *Inorg. Chem.* 1995, 34, 5656-5665.  
d) J. E. Kickham, S. J. Loeb; "Simultaneous First- and Second-Sphere Coordination. Organopalladium Crown Ether Complexes as Metalloceptors for *o*-Aminopyridine Derivatives" *Inorg. Chem.* 1994, 33, 4351-4359.

- [6] a) G. J. Bodwell; "The New Inductees in the Hall of Phane -No Phane, No Gain" *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2085-2088.
- b) M. Sato, F. Uehara, K. Sato, M. Yamaguchi, C. Kabuto; "Convenient Synthesis of Chiral Cyclophanes that Can Coordinate to Metals" *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8270-8276.
- [7] J.-S. You, X.-Q. Yu, G.-L. Zhang, Q.-X. Xiang, J.-B. Lan, R.-G. Xie; "Novel chiral imidazole cyclophane receptors: synthesis and enantioselective recognition for amino acid derivatives" *Chem. Commun.* **2001**, 1816-1817.
- [8] a) X.-L. Hou, X.-W. Wu, L.-X. Dai, B.-X. Cao, J. Sun; "Novel *N,S*- and *N,Se*-planar chiral [2.2]paracyclophane ligands: synthesis and application in Pd-catalyzed allylic alkylation" *Chem. Commun.* **2000**, 1195-1196.
- b) D. S. Masterson, D. T. Glatzhofer; "Catalytic enantioselective cyclopropanation of styrene derivatives using *N*-(2',4'-di-*tert*-butyl) salicylidene-4-amino[2.2]paracyclophane as an asymmetric ligand" *J. Mol. Cat. A* **2000**, *161*, 65-68.
- [9] T. Hegman, B. Neumann, J. Kain, S. Diele, C. Tschierske; "Butterfly-mesogens: *para*-cyclophane based macrocyclic metallomesogens forming smectic and columnar liquid crystalline phases" *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2244-2248.
- [10] E. David, R. Born, E. Kaganer, E. Joselevich, H. Dürr, I. Willner; "Photoinduced Electron Transfer in Supramolecular Assemblies Composed of One-Shell and Two-Shell Dialkoxybenzene-Tethered Ru(II)-Tris(bipyridine) Derivatives and a Bipyridium Cyclophane" *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7778-7790.
- [11] D. L. Simone, T. M. Swager; "A Conducting Poly(cyclophane) and Its Poly([2]-catenane)" *J. Am. Chem. Soc.* **2000**; *122*, 9300-9301.
- [12] K.-Y. Kay, Y. G. Baek; "The First Electron-Donor-Acceptor Paracyclophanes with Ferrocene NLO-Phores: Synthesis, Absorption and Electrochemical Properties" *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 581-584.
- [13] P. Hascoat, D. Lorcy, A. Robert, R. Carlier, A. Tallec, K. Boubekour, P. Batail; "Formation of Attractive  $\pi$ -Redox Cyclophanes" *J. Org. Chem.* **1997**; *62*; 6086-6089.

- [14] K. Ariga, Y. Terasaka, D. Sakai, H. Tsuji, J.-I. Kikuchi; "Piezoluminescence Based on Molecular Recognition by Dynamic Cavity Array of Steroid Cyclophanes at the Air-Water Interface" *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7835-7836.
- [15] U. T. Mueller-Westerhoff; "[m.m]Metallocenophanes: Synthesis, Structure, and Properties" *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 702-717.
- [16] D. J. Cram; "Cyclophanes: A Personal Account" en *Cyclophanes*, Editores: P.M. Keehn y S. M. Rosenfeld, Academic Press, EEUU, **1983**.
- [17] D. J. Cram, H. Steinberg; "Macro Rings I. Preparation and Spectra of the Paracyclophanes" *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5691-5704.
- [18] D. J. Cram, J. M. Cram; "Cyclophane Chemistry: Bent and Battered Benzene Rings" *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 204-213.
- [19] F. Diederich; *Cyclophanes*, RSC, Inglaterra, **1991**, pp. 6-9.
- [20] a) S. Mataka, K. Takahashi, T. Hirota, K. Takuma, H. Kobayashi, M. Tashiro; "[3.3]Orthocyclophanes having *vis-à-vis* Benzene Rings" *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 973.
- b) M. Taniguchi, S. Mataka, T. Thiemann, T. Sawada, K. Mimura, Y. Mitoma; "The study of  $\pi$ - $\pi$  Interaction in Layered [3.3]Orthocyclophanes. Charge-Transfer Complexes of [3.3]Orthocyclophanes with Tetracyanoethylene" *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 2661-2668.
- c) M. Taniguchi, T. Thiemann, T. Sawada, S. Mataka; "Layered [3.3]Orthocyclophane Tricarbonylchromium Complexes" *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1249-1251.
- d) S. Mataka, K. Shigaki, T. Sawada, Y. Mitoma, M. Taniguchi, T. Thiemann, K. Ohga, N. Egashira; "Quadruple Decker [3.3][3.3][3.3]Orthocyclophane Acetal-An Orthocyclophane Ladder" *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2532-2534.
- [21] H. J. Reich, D. J. Cram; "Macro Rings XXXV. Transannular directive influences in electrophilic substitution of monosubstituted [2.2]paracyclophanes" *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3505-3516.

- [22] H. Hope, J. Bernstein, K. N. Trueblood; "The Crystal and Molecular Structure of 1,1,2,2,9,9,10,10-Octafluoro-[2.2]paracyclophane and a Reinvestigation of the Structure of [2.2]paracyclophane" *Acta Crystallogr. Sect. B.* **1972**, B28, 1733-1743.
- [23] D. J. Wilson, V. Boekelheide, R. W. Griffin Jr.; "Proton Magnetic Resonance Studies. I. Cyclophanes" *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 6302-6304.
- [24] J. F. Lieman; "The Conceptual Chemistry of Cyclophanes" en *Cyclophanes*, Editores: P.M. Keehn y S. M. Rosenfeld, Academic Press, EEUU, **1983**.
- [25] D. J. Cram, D. I. Wilkinson; "Macro Rings XXIII. Carbonylchromium Complexes of Paracyclophanes and Model Compounds" *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 5721-5723.
- [26] a) Ch. Elschenbroich, R. Möckel, U. Zenneck; " $(\eta^{12}$ -[2.2]Paracyclophane)chromium(0)" *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 531-532.  
b) A. R. Koray, M. L. Ziegler, N. E. Blank, M. W. Haenel; " $(\eta^{12}$ -[3.3]Paracyclophan)chrom(0) und  $(\eta^{12}$ -[3.3]Paracyclophan)chrom(I) Hexafluorophosphat" *Tetrahedron Lett.* **1979**, 2465-2466.  
c) R. Benn, N. E. Blank, M. W. Haenel, J. Klein, A. R. Koray, K. Weidenhammer, M. L. Ziegler; "Structural Investigations on  $(\eta^{12}$ -[3.3]Paracyclophane)chromium(0) and Its Cation  $(\eta^{12}$ -[3.3]Paracyclophane)chromium(I) Triiodide" *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 44-45.
- [27] D. Braga, F. Grepioni, E. Parisini, P. J. Dyson, A. J. Blake, B. F. G. Johnson; "Synthesis, Molecular and Crystal Structures of Arene Derivatives of  $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}]$ " *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2951-2957.
- [28] P. Schooler, B. F. G. Johnson, L. Scaccianone, R. Tregonning; "Synthesis and characterisation of  $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{14}]$  cluster complexes of some [2.2]- and [2.2.2]-cyclophane ligands" *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2743-2749.

- [29] a) A. Bencini, A. Bianchi, V. Fusi, C. Giorgi, P. Paoletti, J. A. Ramirez, B. Valtancoli; "Palladium(II) Complexation by *p*-Cyclophane Receptors. A solution and Solid State Study" *Inorg. Chem.* 1999, 38, 2064-2070.
- b) M. B. Inoue, E. F. Velazquez, F. Medrano, K. L. Ochoa, J. C. Galvez, M. Inoue, Q. Fernando; "Binuclear Copper(II) Chelates of Amide-Based Cyclophanes" *Inorg. Chem.* 1998, 37, 4070-4075.
- c) M. B. Inoue, F. Medrano, M. Inoue, A. Raitsimring, Q. Fernando; "A New Chelating Cyclophane and Its Complexation with Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, and Zn<sup>2+</sup>: Spectroscopic Properties and Allostereism *via* Ring Contraction" *Inorg. Chem.* 1997, 36, 2335-2340.
- [30] L. R. Hanton, T. Kemmitt; "Derivatized Cyclophane Chemistry. Synthesis of New ( $\pi$ -Benzene)ruthenium(II) Complexes of 2,11-Dithia- and 2,11-Diselena[3.3]orthocyclophane" *Inorg. Chem.* 1993, 32, 3648-3653.
- [31] a) J. E. Kickham, S. J. Loeb; "The Unusual Interaction of Ag<sup>+</sup> with an Organopalladium Crown Ether. Synthesis and Structures of [PdCl(L)] and [Pd(H<sub>2</sub>O)(L)(Ag)][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (L = 5,8,11,-Trioxa-2,14-dithia[15]-*m*-cyclophane)" *Organometallics* 1995, 14, 3584-3587.
- b) B. de Groot, H. A. Jenkins, S. J. Loeb, S. L. Murphy; "Ruthenium(II) complexes of the thiacyclophane ligands 2,5,8-trithia[9]-*o*-cyclophane (TT[9]OC) and 5-oxa-2,8-dithia[9]-*o*-cyclophane (ODT[9]OC). Structures of RuCl<sub>2</sub>(DMSO)(TT[9]OC) and RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)(ODT[9]OC)" *Can. J. Chem.* 1995, 73, 1102-1110.
- c) S. J. Loeb, G. K. H. Shimizu; "Large Ring S<sub>6</sub>-Thiacyclophanes as Ditopic Macrocycles. Synthesis and Structures of 2,5,8,17,20,23-Hexathia[9.9]-*m*-cyclophane, HT[9.9]MC, 2,5,8,17,20,23-Hexathia[9.9]-*o*-cyclophane, HT[9.9]OC and [Ag<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>(HT[9.9]OC)][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>" *Inorg. Chem.* 1994, 33, 2663-2667.
- d) G. R. Giesbrecht, G. S.; Hanan, J. E. Kickham, S. J. Loeb; "Thiacyclophanes Containing the -S(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>S- Linkage. Synthesis and Structures of 2,6,10-Trithia[11]-*o*-cyclophane (TT[11]OC), 2,6,10-Trithia[11]-*m*-cyclophane (TT[11]MC), and the Palladation Product [Pd(TT[11]MC)][BF<sub>4</sub>]" *Inorg. Chem.* 1992, 31, 3286-3291.
- e) G. S. Hanan, J. E. Kickham, S. J. Loeb; "Metallation of a Crown Thioether Ligand. Synthesis, Structure and Reactivity of [Pt(L<sup>1</sup>)] [BF<sub>4</sub>] and Structure of [Pt<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)] [BF<sub>4</sub>], (L<sup>1</sup> = 2,6,10-Trithia[11]-*m*-benzenophane)" *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1991, 893-895.

- [32] P. Comba, A. Kühner, A. Peters; "The figure-of-eight twist to macrocycles: preorganization, self-organization and dynamics" *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1999, 509-516.
- [33] T. Moriguchi, S. Kitamura, K. Sakata, A. Tsuge; "Syntheses and structures of dichloropalladium(II)(dithia[3.3]metapyridinophane and dichloroplatinum(II)(dithia[3.3]metapyridinophane) complexes" *Polyhedron* 2001, 20, 2315-2320.
- [34] C. R. Lucas, S. Liu, M. J. Newlands, E. J. Gabe; "X-ray structural and nuclear magnetic resonance study of open chain and macrocyclic thioether complexes" *Can. J. Chem.* 1990, 68, 1357-1363.
- [35] A. J. Blake, J. Casabò, F. A. Devillanova, L. Escriche, A. Garau, F. Isaia, V. Lippolis, R. Kivekas, V. Muns, M. Schröder, R. Sillanpää, G. Verani; "Mixed aza-thia crowns containing the 1,10-phenanthroline sub-unit. Substitution reactions in  $[\text{NiL}(\text{MeCN})][\text{BF}_4]_2$  {L = 2,5,8-trithia[9](2,9)-1,10-phenanthrolinephane}" *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1999, 1085-1092.
- [36] S. H. Mashraqui, P. M. Keehn; "Cyclophanes. 16. Synthesis and Conformational Behavior of 2,11-Dithia[3.3](3,5)isoxazoloparacyclophane, 2,11-Dithia[3.3] (3,5)isoxazolometacyclophane, and [2.2](3,5)Isoxaloparacyclophane" *J. Org. Chem.* 1983, 48, 1341-1344.
- [37] a) F. Vögtle, A. Schröder, D. Karbach; "Strategy for the Synthesis of Tube-Shaped Molecules" *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 575-577.  
b) A. Schröder, D. Karbach, R. Güther, F. Vögtle; "Von vierfach funktionalisierten Cyclophanen zu rohrförmigen Molekülen" *Chem. Ber.* 1992, 125, 1881-1887.
- [38] a) J. E. Kickham, S. J. Loeb, S. L. Murphy; "Molecular Receptors for Adenine and Guanine Employing Metal Coordination, Hydrogen-Bonding and  $\pi$ -Stacking Interactions" *Chem. Eur. J.* 1997, 3, 1203-1213.  
b) J. E. Kickham, S. J. Loeb, S. L. Murphy; "Molecular Recognition of Nucleobases via Simultaneous First and Second-Sphere Coordination" *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 7031-7032.

- [39] A. R. Koray, M. L. Ziegler; "Metallkomplexe von cyclophanen I. Darstellung und charakterisierung von  $\mu$ -(1,3-propandithiolato(2-)-S,S':S,S')-bis(tricarbonyleisen)-(Fe-Fe), einem dynamischen metallorganischen tricyclus" *J. Organomet. Chem.* 1979, 169, C34-C36.
- [40] A. R. Koray, M. L. Ziegler; "Metallokomplexe von Cyclophanen V. Reaktion von 2,6,15,19-tetrathia[7.7]paracyclophan mit  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ " *J. Organomet. Chem.* 1980, 202, 13-21.
- [41] B. K. Balbach, A. R. Koray, A. Okur. P. Wülknitz, M. L. Ziegler; "Metallokomplexe von Cyclophanen VII. Reaktion von 2,6,15,19-tetrathia[7.7]paracyclophan mit  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  und  $\text{W}(\text{CO})_6$ " *J. Organomet. Chem.* 1981, 212, 77-94.
- [42] T. Otsubo, S. Misumi; "Facile Syntheses of [n]Cyclophanes" *Synth. Commun.* 1978, 8, 285-289.
- [43] a) J. Buter, R. M. Kellog; "Synthesis of Macrocyclic and Medium-ring Dithia Compounds using Caesium Thiolates" *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1980, 466-467.  
 b) J. Buter, R. M. Kellog; "Synthesis of Sulfur-containing Macrocycles using Cesium Thiolates" *J. Org. Chem.* 1981, 46, 4481-4486.
- [44] J. Buter, R. M. Kellog; "Synthesis of Macrocyclic Sulfides using Cesium Thiolates: 1,4,8,11-tetrathiacyclotetradecane" *Org. Synth.* 1987, 65, 150-158.
- [45] S. R. Cooper; "Crown Thioether Chemistry" *Acc. Chem. Res.* 1988, 21, 141-146.
- [46] H. A. Jenkins, S. J. Loeb, A.M. i. Riera; "Tetranuclear Ag(I) complexes with an octagonal  $\text{Ag}_4\text{S}_4$  core: building large structures from small macrocycles" *Inorg. Chim. Acta* 1996, 246, 207-215.
- [47] B. de Groot, H. A. Jenkins, S. J. Loeb; "Exodentate Versus Endodentate Coordination of a Crown Thioether Ligand in Silver(I) Complexes of 2,5,8-Trithia[9]-o-benzenophane (TT[9]OB). Structures of  $[\text{Ag}(\text{TT}[9]\text{OB})_2][\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{ClO}_4, \text{BPh}_4, \text{CF}_3\text{SO}_3$ )" *Inorg. Chem.* 1992, 31, 203-208.

- [48] B. de Groot, S. J. Loeb; "Crown Thioether Ligands Containing Rigid Xylyl Units. Synthesis and Structures of 2,5,8-Trithia[9]-*o*-benzenophane (TTOB), 2,5,8-Trithia[9]-*m*-benzenophane (TTMB), and *fac*-Mo(CO)<sub>3</sub>(TTOB)•DMSO" *Inorg. Chem.* 1990, 29, 4084-4090.
- [49] H. A. Jenkins, S. J. Loeb; "Thiacyclophane Complexes of Rhodium and Iridium. Synthesis, Structure, and Reactivity of [M(COD)(L)][BF<sub>4</sub>] (M=Rh, Ir; L=2,5,8-Trithia[9]-*o*-cyclophane (TT[9]OC), 5-Oxa-2,8-dithia[9]-*o*-cyclophane (ODT[9]OC))" *Organometallics* 1994, 13, 1840-1850.
- [50] a) G. J. Grant, I. M. Poullaos, D. F. Galas, D. G. VanDerveer, J. D. Zubkowski, E. J. Valente; "Heteroleptic Platinum(II) Complexes with Crown Thioether and Phosphine Ligands I: Crystal Structures of [Pt(9S3)(dppm)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> and [Pt(9S3)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>•2CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>" *Inorg. Chem.* 2001, 40, 564-567.  
b) A. J. Blake, M. Schröder; "Chemistry of Thioether Macrocyclic Complexes" *Adv. Inorg. Chem.* 1990, 35, 1-80.
- [51] A. Müller, E. Diemann; "Thioethers" en *Comprehensive Coordination Chemistry*, Volumen 2, 551-558. Editores: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, Pergamon Press, Inglaterra, 1987.
- [52] S. G. Murray, F. R. Hartley; "Coordination Chemistry of Thioethers, Selenoethers, and Telluroethers in Transition-Metal Complexes" *Chem. Rev.* 1981, 81, 365-414.
- [53] S. R. Cooper, S. C. Rawle; "Crown Thioether Chemistry" *Struct. & Bonding* 1990, 72, 1-72.
- [54] S. E. Livingstone; "Metal Complexes of Ligands Containing Sulphur, Selenium, or Tellurium as Donor Atoms" *Q. Rev. Chem. Soc.* 1965, 19, 386-425.
- [55] M. Mascal, J.-L. Kerdelhué, A. J. Blake, P. A. Cooke; "S-Cylindrophanes: From Metal Tweezers to Metal Sandwiches" *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, 38, 1968-1971.



- [56] M. Mascal, J.-L. Kerdelhué, A. J. Blake, P. A. Cooke, R. J. Mortimer, S. J. Teat; "On the Nature of arene  $\eta^6$ -Interactions in the Solid State and the Use of Cyliindrophanes as Ligands for Sandwich Complexation of Metals with Longer-Range Interactions with the Benzene Ring" *Eur. J. Inorg. Chem.* 2000, 485-490.
- [57] D. J. Williams, P. Prasad; *Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials*, John Wiley & Sons, EEUU, 1991, pp. 8-34.
- [58] G. H. Wagnière; *Linear and Nonlinear Optical Properties of Molecules*, VCH, Suiza, 1993, pp. 5-29.
- [59] Jack D. Graybeal; *Molecular Spectroscopy*, McGraw Hill, EEUU, 1988, pp. 102-116.
- [60] S. R. Marder; "Metal-containing Materials for Nonlinear Optics" en *Inorganic Materials*, Editores: D. W. Bruce y D. O'Hare, John Wiley & Sons, Inglaterra, 1992, pp. 115-164.
- [61] K. Nassau; *The Physics and Chemistry of Color*, John Wiley & Sons, EEUU, 1983, pp. 234-235 (figura a color 19).
- [62] S. K. Kurtz, T. T. Perry; "A Powder Technique for the Evaluation of Nonlinear Optical Materials" *J. Appl. Phys.*, 1968, 39, 3798-3813.
- [63] a) Ch. Bosshard, G. Knöpfle, P. Prêtre, P. Günter; "Second-order polarizabilities of nitropyridine derivatives determined with electric-field-induced second-harmonic generation and a solvatochromic method: A comparative study" *J. Appl. Phys.* 1992, 71, 1594-1605.  
b) J. L. Oudar, D. S. Chemla; "Hyperpolarizabilities of the nitroanilines and their relations to the excited state dipole moment" *J. Chem. Phys.* 1977, 66, 2664-2668.
- [64] S. Barlow, S. R. Marder; "Electronic and optical properties of conjugated group 8 metallocene derivatives" *Chem. Commun.* 2000, 1555-1562.

- [65] a) E. Hendrickx, K. Clays, A. Persoons; **"Hyper-Rayleigh Scattering in Isotropic Solution"** *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 675-683.
- b) E. Hendrickx, K. Clays, A. Persoons, C. Dehu, J. L. Brédas; **"The Bacteriorhodopsin Chromophore Retinal and Derivatives: An Experimental and Theoretical Investigation of the Second-Order Optical Properties"** *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3547-3555.
- c) K. Clays, A. Persoons; **"Hyper-Rayleigh scattering in solution"** *Rev. Sci. Instrum.* **1992**, *63*, 3285-3289.
- [66] a) D. M. Burland; **"Optical Nonlinearities in Chemistry: Introduction"** *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1-2.
- b) T. J. Marks, M. A. Ratner; **"Design, Synthesis, and Properties of Molecule-Based Assemblies with Large Second-Order Optical Nonlinearities"** *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 155-173.
- [67] P. N. Prasad, B. A. Reinhardt; **"Is there a Role for Organic Materials Chemistry in Nonlinear Optics and Photonics?"** *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 660-669.
- [68] R. A. Hann, D. Bloor; *Organic Materials for Non-Linear Optics*, RSC, Inglaterra, **1989**.
- [69] S. R. Marder, J. W. Perry, W. P. Schaefer; **"Synthesis of Organic Salts with Large Second-Order Optical Nonlinearities"** *Science* **1989**, *245*, 626-628.
- [70] G. R. Meredith en *Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials*, Editor: D. J. Williams, ACS Symposium Series 233, EEUU 1983, p. 30.
- [71] a) D. J. Williams; **"Organic Polymeric and Non-Polymeric Materials with Large Optical Nonlinearities"** *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 690.
- b) T. Verbiest, S. Houbrechts, M. Kauranen, K. Clays, A. Persoons; **"Second-order nonlinear optical materials: recent advances in chromophore design"** *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 2175-2189.
- [72] N. J. Long; **"Organometallic Compounds for Nonlinear Optics-The Search for En-ligth-enment"** *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **1995**, *34*, 21-38.

- [73] L.-T. Cheng, W. Tam, G. R. Meredith, S. R. Marder; "Quadratic Hyperpolarizabilities of Some Organometallic Compounds" *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1990, 189, 137-153.
- [74] a) I. R. Whittall, A. M. McDonagh, M. G. Humphrey; "Organometallic Complexes in Nonlinear Optics I: Second-Order Nonlinearities" *Adv. Organomet. Chem.* 1998, 42, 291-362.  
b) I. R. Whittall, A. M. McDonagh, M. G. Humphrey; "Organometallic Complexes in Nonlinear Optics II: Third-Order Nonlinearities and Optical Limiting Studies" *Adv. Organomet. Chem.* 1999, 43, 349-405.
- [75] J. Qin, D. Li, C. Dai, C. Chen, B. Wu, C. Yang, C. Zhan; "Influence of the molecular configuration on second-order nonlinear optical properties of coordination compounds" *Coord. Chem. Rev.* 1999, 188, 23-34.
- [76] S. di Bella; "Second-order nonlinear optical properties of transition metal complexes" *Chem. Soc. Rev.* 2001, 30, 355-366.
- [77] C. C. Frazier, M. A. Harvey, M. P. Cockerham, H. M. Hand, E. A. Chauchard, C. H. Lee; "Second-Harmonic Generation in Transition-Metal-Organic Compounds" *J. Phys. Chem.*, 1986, 90, 5703-5706.
- [78] M. L. H. Green, S. R. Marder, M. E. Thompson, J. A. Bandy, D. Bloor, P. V. Kolinsky, R. J. Jones; "Synthesis and structure of (cis)-[1-ferrocenyl-2-(4-nitrophenyl)ethylene], an organotransition metal compound with a large second-order optical nonlinearity" *Nature*, 1987, 330, 360-362.
- [79] T. M. Gilbert, F. J. Hadley, C. B. Bauer, R. D. Rogers; "Organotransition Metal Compounds for Photonics: Syntheses and Structures of a Series of (Nitrostilbene)chromium Tricarbonyl Complexes" *Organometallics* 1994, 13, 2024-2034.
- [80] a) D. Roberto, F. Tessore, R. Ugo, S. Bruni, A. Manfredi, S. Quici; "Terpyridine Zn(II), Ru(II) and Ir(III) complexes as new asymmetric chromophores for nonlinear optics: first evidence for a shift from positive to negative value of the quadratic hyperpolarizability of a ligand carrying an electron donor substituent upon coordination to different metal centres" *Chem. Commun.*, 2002, 846-847.

- b) S. D. Cummings, L.-T. Cheng, R. Eisenberg; "Metalloorganic Compounds for Nonlinear Optics: Molecular Hyperpolarizabilities of M(diimine)-(dithiolate) Complexes (M = Pt, Pd, Ni)" *Chem. Mater.* 1997, 9, 440-450.
- c) B. J. Coe, S. Houbrechts, I. Asselberghs, A. Persoons; "Efficient, Reversible Redox-Switching of Molecular First Hyperpolarizabilities in Ruthenium(II) Complexes Possesing Large Quadratic Optical Nonlinearities" *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, 38, 366-369.
- d) D. W. Bruce, A. Thornton; "Electronic Hyperpolarisabilities of Some Mesogenic Stilbazole Complexes of Rh(I) and Ir(I)" *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1993, 231, 253-256.
- [81] S. M. LeCours, H.-W. Guan, S. G. DiMugno, C. H. Wang, M. J. Therien; "Push-Pull Arylethynyl Porphyrins: New Chromophores That Exhibit Large Molecular First-Order Hyperpolarizabilities" *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 1497-1503.
- [82] H. Le Bozec, T. Renouard; "Dipolar and Non-Dipolar Pyridine and Bipyridine Metal Complexes for Nonlinear Optics" *Eur. J. Inorg. Chem.* 2000, 229-239.
- [83] P. G. Lacroix; "Second-Order Optical Nonlinearities in Coordination Chemistry: The Case of Bis(salicylaldiminato)metal Schiff Base Complexes" *Eur. J. Inorg. Chem.* 2001, 339-348.
- [84] J. C. Calabrese, L.-T. Cheng, J. C. Green, S. R. Marder, W. Tan; "Molecular Second-Order Optical Nonlinearities of Metallocenes" *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 7227-7232.
- [85] a) U. Hagenau, J. Heck, E. Hendrickx, A. Persoons, T. Schuld, H. Wong; "(1-Ferrocenyl- $\eta^6$ -borabenzene)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)cobalt(1+): A New Heterobimetallic Basic NLO Chromophore" *Inorg Chem.* 1996, 35, 7863-7866.
- b) J. Mata, S. Uriel, E. Peris, R. Llusar, S. Houbrechts, A. Persoons; "Synthesis and characterization of new ferrocenyl heterobimetallic compounds with high NLO responses" *J. Organomet. Chem.* 1998, 562, 197-202.
- c) U. Behrens, H. Brussaard, U. Hagenau, J. Heck, E. Hendrickx, J. Körnich, J. G. M. van der Linden, A. Persons, A. L. Spek, N. Veldman, B. Voss, H. Wong; "Bimetallic Sesquifulvalene Complexes-Compounds with Unusually Large Hyperpolarizability  $\beta$ " *Chem. Eur. J.* 1996, 2, 98-103.

- [86] P. Mathur, S. Ghose, Md. M. Hossain, C. V. V. Satyanarayana, R. K. Chadha, S. Banerjee, G. R. Kumar; "Synthesis, characterisation and nonlinear optical properties of tetrahedral clusters  $Cp_2Mo_2ME(CO)_7$ , (M= Fe, Ru, Os; E= S, Se)" *J. Organomet. Chem.* **1998**, *568*, 197-204.
- [87] a) M. Malaun, Z. R. Reeves, R. L. Paul, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, M. D. Ward, I. Asselberghs, K. Clays, A. Persoons; "Reversible switching of the first hiperpolarisability of an NLO-active donor-acceptor molecule based on redox interconversion of the octamethylferrocene donor unit" *Chem. Commun.* **2001**, 49-50.
- b) A. Klys, J. Zakrzewski, K. Nakatani, J. A. Delaire; "Planar chiral derivatives of 1-1'-diphosphaferrocene with potential application in nonlinear optics" *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, *4*, 205-207.
- c) J. A. Mata, E. Peris, I. Asselberghs, R. Van Boxel, A. Persoons; "Synthesis, characterization and secon-order nonlinear optical behavior of new ferrocenyl-terminated phenylethylenyl oligomers with a pendant nitro group" *New J. Chem.* **2001**, *25*, 299-304.
- d) I. S. Lee, S. S. Lee, Y. K. Chung, D. Kim, N. W. Song; "Preparation and properties of ferrocenyl bimetallic compounds for non-linear optics" *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *279*, 243-248.
- e) M. Malaun, R. Kowallick, A. McDonagh, M. Marcaccio, R. Paul, K. Clays, I. Asselberghs, A. Persoons, B. Bildstein, C. Fiorini, J.-M. Nunzi, M. D. Ward, J. A. McCleverty; "Donor-acceptor complexes incorporating ferrocenes: spectrochemical characterisation, quadratic hyperpolarisabilities and the effects of oxidising and reducing agents" *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3025-3038.
- [88] S. R. Marder, J. W. Perry, B. G. Thiemann, W. P. Scafer; "Organometallic Salts with Large Second-Harmonic-Generation Powder Efficiencies: (E)-1-Ferrocenyl-2-(1-methyl-4-pyridiniumyl)ethylene Salts" *Organometallics* **1991**, *10*, 1896-1901.
- [89] S. R. Marder, J. W. Perry, W. P. Scafer; "Synthesis of Organic Salts with Large Second-Order Optical Nonlinearities" *Science* **1989**, *245*, 626-628.
- [90] a) R. F. Heck; "Palladium-Catalyzed Vinylation of Organic Halides" *Organic Reactions* **1982**, *27*, 345-390.

- b) C. Amatore, A. Jutand; "Anionic Pd(0) and Pd(II) Intermediates in Palladium-Catalyzed Heck and Cross-Coupling Reactions" *Acc. Chem. Res.* 2000, 33, 314-321.
- c) S. Bräse, A. de Meijere; "Palladium-Catalyzed Coupling of Organyl Halides to Alkenes - The Heck Reaction" en *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions*, Editores: F. Diederich, P. J. Stang, Wiley-VCH, Inglaterra, 1998.
- [91] B. König, H. Zieg, P. Bubenitschek, P. G. Jones; "Palladium-Catalyzed Coupling of Vinylferrocene with Aromatic Halides- A Highly Efficient Route to (Ferrocenylvinyl)arenes" *Chem. Ber.* 1994, 127, 1811-1813.
- [92] H. Fink, N. J. Long, A. J. Martin, G. Opromolla, A. J. P. White, D. J. Williams, P. Zanello; "Ethynylferrocene Compounds of 1,3,5-Tribromobenzene" *Organometallics* 1997, 16, 2646-2650.
- [93] A. B. P. Lever; *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2ª edición, Elsevier, Países Bajos, 1984, pp. 203-212.
- [94] J. J. H. Edema, H. T. Stock, J. Buter, R. M. Kellog, W. J. J. Smeets, A. L. Spek; "Boric Acid Mediated Preparation of Mesocyclic Thiocrown Ethers Containing Xylylene Units. Molecular Structures of 3,8-Dibenzo-1,6-dithiacyclodecane and 2,5,8-Trithia[9]-p-benzenophane" *Tetrahedron* 1993, 49, 4355-4364.
- [95] Y. H. Lai, M. Nakamura; "A Study of the Fluxional Behavior in 2,11-Dithia[3.3]orthocyclophane Using Molecular Mechanics and Dynamic NMR Analysis" *J. Org. Chem.* 1988, 53, 2360-2362.
- [96] M. K. Au, T. C. W. Mak, T. L. Chan; "Transannular Brominolysis of 5,7,12,14-Tetrahydrodibenzo[*c,h*][1,6]dithieicins by Pyridinium Hydrobromide Perbromide" *J. Chem. Soc. Perkin I* 1979, 1475-1477.
- [97] W. J. Hehre, W. W. Huang; *Chemistry with computation, An introduction to Spartan*, Wavefunction Inc., EEUU, 1995.
- [98] T. Okajima, Z.-H. Wang, Y. Fukazawa; "Structures of 2,11-Dithia[3.3]orthocyclophane and its diselena analogue" *Tetrahedron Lett.* 1989, 30, 1551-1554.

- [99] W. Anker, G. W. Bushnell, R. H. Mitchell; "The crystal and molecular structure of *syn*-2,11-dithia[3.3]-metacyclophane" *Can. J. Chem.*, 1979, 57, 3080-3087.
- [100] W. N. Setzer, G. S. Wilson, R. S. Glass; "Conformational Analysis of Mesocyclic Polythioethers. Crystal and Molecular Structures of 1,4-Dithiacycloheptane, 1,5-Dithiacyclononane and 1,6-Dithiacyclodecane" *Tetrahedron* 1981, 37, 2735-2742.
- [101] J. Sandström, *Dynamic NMR*, Academic Press, Inglaterra, 1982, pp. 93-97.
- [102] a) M. Claeys, J. Claereboudt; "Fast Atom Bombardment Ionization in Mass Spectrometry" *Mass Spectrometry* 1999, 505-512.  
b) M. Barber, R. S. Bordoli, G. J. Elliott, R. D. Sedgwick, A. N. Tyler; "Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry" *Anal. Chem.* 1982, 54, 645A- 657A.
- [103] K. Nakamoto *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*. 5ª Edición, John Wiley & Sons, EEUU, 1997, p. 294.
- [104] P. M. Maitlis, P. Espinet, M. J. H. Russell; "Diene Complexes of Palladium" en *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Volumen 6, 363-384. Editores: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Pergamon Press, Reino Unido, 1982.
- [105] G. Ferguson, J. F. Gallagher, A. J. McAlees, R. McCrindle; "Mechanism and Stereochemistry of the Reaction of Dichloroplatinum(II) Complexes with Diazo Compounds. X-ray Structures of Four Key Products: [(2*R*,3*R*)-Bis(diphenylphosphino)butane]chloro- [(*S*)-chloro(methoxycarbonyl)methyl] platinum(II), ( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadiene)[3-chloro-5-(dimethoxyphosphonyl)-2-methoxy-4,1,2-platinaoxaphospholane *P*-oxide], (*R,R*)-[Chloro(dimethoxyphosphonyl)methyl][chloro (trimethylsilyl)methyl](1,5-cyclooctadiene) platinum(II), and Chloro[chloro(dimethoxyphosphonyl)-methyl]( $\eta^4$ -1,5-cyclooctadiene)platinum(II)" *Organometallics* 1997, 16, 1053-1057.
- [106] F. R. Hartley (editor), *Chemistry of the Platinum Group Metals*, Elsevier, Alemania, 1991, pp. 338-469.

- [107] a) J. Bakos, I. Tóth, B Heil, G. Szalontai, L. Párkány, V. Fülöp; "Catalytic and structural studies of Rh(I) complexes of (-)-(2S,4S)-2,4-bis(diphenylphosphino)pentane. Asymmetric hydrogenation of acetophenonebenzylimine and acetophenone" *J. Organomet. Chem.* 1989, 370, 263-276.
- b) J. Bakos, I. Tóth, G. Szalontai, V. Fülöp, B Heil; "Synthesis and stereochemical studies of rhodium complexes with (-)-(2S,4S)-2,4-bis(diphenylphosphino)pentane." *J. Organomet. Chem.* 1989, 371, 101-111.
- c) C. Bianchini, H. M. Lee, P. Barbaro, A. Meli, S. Moneti, F. Vizza; "Copolymerization of carbon monoxide with ethene catalyzed by bis-chelated palladium(II) complexes containing diphosphine and dinitrogen ligands" *New J. Chem.* 1999, 23, 929-938.
- d) I. Tóth, C. J. Elsevier, J. G. de Vries, J. Bakos, W. J. J. Smeets, A. L. Spek; "Synthesis of Pt compounds containing chiral (2S, 4S)-pentane-2-4-diyl-bis-(5H-dibenzo[b]phosphindole) as ligand and their use in asymmetric hydroformylation of styrene derivatives" *J. Organomet. Chem.* 1997, 540, 15-25.
- [108] a) R. Roulet, C. Barbey; "cis-trans Isomerization of bis(Dialkylsulfide) Dihaloplatinum(II) Complexes in Solution" *Helv. Chim. Acta* 1973, 56, 2179-2186.
- b) E. G. Cox, H. Saenger, W. Wardlaw; "The Structure of the Thio-ether Compounds of Platinous and Palladous Chlorides" *J. Chem. Soc.* 1934, 182-186.
- [109] H. C. Clark, L. E. Manzer; "Reactions of ( $\pi$ -1,5-cyclooctadiene) Organoplatinum(II) Compounds and the Synthesis of Perfluoroalkylplatinum Complexes" *J. Organomet. Chem.* 1973, 59, 411-428.
- [110] J. Chatt, R. G. Wilkins; "The Nature of the Co-ordinate Link. Part III. Improved Preparation of Tertiary Phosphine, Arsine, and Stibine Complex Compounds with Platinous Chloride" *J. Chem. Soc.* 1951, 2532-2533.
- [111] C. Bianchini, H. M. Lee, A. Meli, S. Moneti, F. Vizza, M. Fontani, P. Zanello; "Copolymerization of Carbon Monoxide with Ethene Catalyzed by Palladium(II) Complexes of 1,3-Bis(diphenylphosphino)propane Ligands Bearing Different Substituents on the Carbon Backbone" *Macromolecules* 1999, 32, 4183-4193.



- [112] I. P. Beletskaya, A. V. Chuchurjukin, H. P. Dykstra, G. P. M. van Klink, G. van Koten; "Conjugated G<sub>0</sub> metallo-dendrimers, functionalized with tridentate 'pincer'-type ligands" *Tetrahedron Letters*, 2000, 41, 1081-1085.
- [113] V. Y. Kukushkin, Å. Oskarsson, L. I. Elding; "Tetrakis(propanenitrile) platinum(II) trifluoromethanesulfonate as a Suitable Intermediate in Synthetic Pt(II) Chemistry" *Inorganic Syntheses* 1997, 31, 279-282.
- [114] S. Luo, Y. Liu, Y. Liang, Y. Ma; "An Improving Method for the Preparation of Ethynylferrocene" *Synth. Commun.* 2000, 30, 1569-1572.
- [115] Siemens Analytical Instrument Division, Madison, WI, USA, 1997.

# Publicación

Conformational Behavior and Coordination Chemistry of  
2,11-Dithia[3.3]orthocyclophane with Platinum Group MetalsJorge Tiburcio,<sup>1,2</sup> William D. Jones,<sup>3</sup> Stephen J. Loeb,<sup>4\*</sup> and Hugo Torrens<sup>4,†</sup>

Division de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Ciudad Universitaria 04510, Distrito Federal, México, Department of Chemistry, University of Rochester, Rochester, New York 14627, and Department of Chemistry &amp; Biochemistry, University of Windsor, Windsor, Ontario N9B 3P4, Canada

Received March 25, 2002

The compound 2,11-dithia[3.3]orthocyclophane (L) is a mesocyclic dithioether that can act as a bidentate ligand in different conformations. In the ionic heteroleptic complexes [PtL( $\eta^4$ -cod)][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (1), [RhL( $\eta^4$ -cod)][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] (2), and [IrL( $\eta^4$ -cod)][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] (3) (cod = 1,5-cyclooctadiene), L is coordinated in the *anti I* conformation both in solution and in the solid state, as revealed by an X-ray diffraction study of complex 1. However, in complexes [PdL(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (4) and [PtL(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (5), L exhibits two different conformations: *anti I* and *anti II* in a 40:60 ratio, as observed by <sup>1</sup>H and <sup>31</sup>P NMR spectroscopy, with no exchange up to 90 °C. The homoleptic complexes [PdL<sub>2</sub>][SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (6) and [PtL<sub>2</sub>][SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (7), with two ligands bound to the metal, display two isomers in solution, one of them with L in conformations *anti I*–*anti II* and the other with conformations *anti II*–*anti II* with a 75:25 ratio. The X-ray structure of 6 showed only the presence of the *anti II*–*anti II* isomer in the solid state. All complexes were synthesized by the reaction of a suitable chloride complex with 2 equiv of silver triflate and 1 equiv of L.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## Introduction

Particular attention has been recently devoted to the design and syntheses of metal–cyclophane complexes because of their unique molecular properties and potential applications as anion<sup>1</sup> and molecular<sup>2</sup> sensors, molecular receptors,<sup>3</sup> electron-transfer assemblies,<sup>4</sup> and conductive polymers.<sup>5</sup> Initially, the coordination chemistry of cyclophanes was dominated by metal–arene compounds, the so-called metallocenophanes;<sup>6</sup> however, incorporation of heteroatoms into the alkane bridges<sup>7</sup> has greatly expanded the scope of this

area, and the synthesis of novel complexes using azacyclophanes,<sup>8</sup> selenacyclophanes,<sup>9</sup> thiacyclophanes,<sup>10</sup> and mixed aza-thiacyclophanes<sup>11</sup> as ligands has grown steadily.

During the design of cyclophane ligands, it must be noted that the conformational preferences of uncoordinated and coordinated cyclophanes are necessarily very different. Usually, a variety of conformational changes are required to achieve coordination, and this is often greatly influenced by the electronic properties of the metal ion.<sup>12–14</sup> Our group

\* To whom correspondence should be addressed. E-mail: torrens@servidor.unam.mx (H.T.); loeb@uwindsor.ca (S.J.L.).

† UNAM.

<sup>1</sup> University of Windsor.

<sup>2</sup> University of Rochester.

(1) Sun, S.-S.; Anspach, J. A.; Lees, A. J.; Zavalij, P. Y. *Organometallics* 2002, 21, 685–693.

(2) Kharitonov, A. B.; Shipway, A. N.; Willner, I. *Anal. Chem.* 1999, 71, 5441–5443.

(3) Murphy, S. L.; Loeb, S. J.; Shimizu, G. K. H. *Tetrahedron* 1998, 54, 15137–15146.

(4) David, E.; Born, R.; Kaganer, E.; Joselevich, E.; Dürr, H.; Willner, I. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 7778–7790.

(5) Munakata, M.; Ping Wu, L.; Kuroda-Sowa, T.; Maekawa, M.; Suenaga, Y.; Nakagawa, S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1996, 1525–1530.

(6) (a) Benn, R.; Blank, N. E.; Haemel, M. W.; Klein, J.; Kornay, A. R.; Weidenhammer, K.; Ziegler, M. L. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1980, 19, 44–45. (b) Mueller-Westerhoff, U. T. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1986, 25, 702–717.

(7) Vögtle, F. *Cyclophanes*; John Wiley & Sons: Chichester, U.K., 1993.

(8) (a) Bencini, A.; Bianchi, A.; Fusi, V.; Giorgi, C.; Paoletti, P.; Ramirez, J. A.; Valtancoli, B. *Inorg. Chem.* 1999, 38, 2064–2070. (b) Inoue, M. B.; Velazquez, E. F.; Medrano, F.; Ochoa, K. L.; Galvez, J. C.; Inoue, M.; Fernando, Q. *Inorg. Chem.* 1998, 37, 4070–4075. (c) Inoue, M. B.; Medrano, F.; Inoue, M.; Raitsimring, A.; Fernando, Q. *Inorg. Chem.* 1997, 36, 2335–2340.

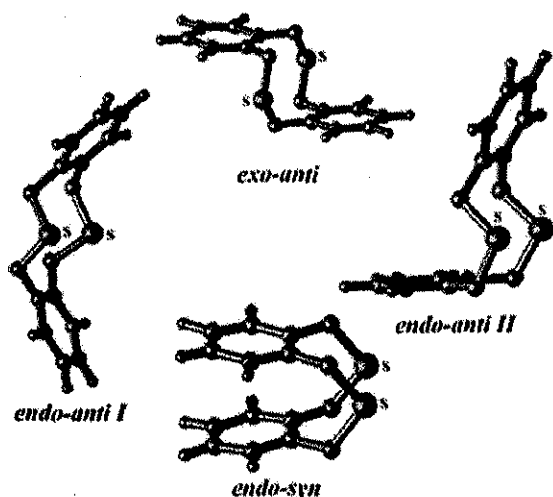
(9) Hou, X.-L.; Wu, X.-W.; Dai, L.-X.; Cao, B.-X.; Sun, J. *Chem. Commun.* 2000, 1195–1196.

(10) (a) Giesbrecht, G. R.; Hanan, G. S.; Kickham, J. E.; Loeb, S. J. *Inorg. Chem.* 1992, 31, 3286–3291. (b) de Groot, B.; Loeb, S. J. *Inorg. Chem.* 1990, 29, 4084–4090.

(11) Blake, A. J.; Casabò, I.; Devillanova, F. A.; Escriche, L.; Garau, A.; Isaia, F.; Lippolis, V.; Kivekas, R.; Muns, V.; Schröder, M.; Sillanpää, R.; Verani, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1999, 1085–1092.

(12) Comba, P.; Kühner, A.; Peters, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1999, 509–516.

(13) (a) Mascal, M.; Kerdelhué, J.-L.; Blake, A. J.; Cooke, P. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* 1999, 38, 1968–1971. (b) Mascal, M.; Kerdelhué, J.-L.; Blake, A. J.; Cooke, P. A.; Mortimer, R. J.; Teat, S. J. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2000, 485–490.



**Figure 1.** Different conformations of 2,11-dithia[3.3]orthocyclophane (L). Benzylic hydrogens are omitted for clarity.

has been studying the coordination chemistry of thiacyclophanes and their application to molecular recognition.<sup>15–19</sup> In particular, we are interested in the factors controlling their conformational behavior.

A convenient synthesis of the thiacyclophane 2,11-dithia[3.3]orthocyclophane (L) has been reported,<sup>20</sup> and molecular mechanics calculations have shown that the minimum energy conformer has an *anti* structure with *exo* oriented sulfur atoms.<sup>21</sup> This is also the conformation observed in the solid state by X-ray crystallography.<sup>21</sup> Thus L, like many cyclic thioethers, with the notable exception of the preorganized 9S3,<sup>22</sup> shows a conformational preference for an *exo* arrangement of S atoms both in solution and in the solid state.<sup>23</sup> Therefore, in order for chelation to occur, it is necessary for donor atoms to reorient from an *exo* to an *endo* arrangement.<sup>24</sup> In the *endo* conformation, three isomers exist, which are potentially capable of chelating a metal: *anti I*, *anti II*, and *syn* (see Figure 1).

According to molecular mechanics calculations, the *syn* isomer has the highest energy of the three conformations and is therefore the least likely to be observed in metal complexes.<sup>21,25</sup> The conformation *anti I* is slightly more stable than the *anti II*; however, it is sterically very demanding and

probably can only be observed when nonbulky ligands are bound to the metal. It is possible, however, for the ligand to adopt the alternative conformation, *anti II*, thereby allowing coordination of bulky ligands at the metal, as was previously reported by Hanton and Kemmit for a series of Ru(II) complexes.<sup>25</sup>

With the aim to further understand the factors controlling the conformational preferences of the cyclophanes upon coordination, thiacyclophanes in general and 2,11-dithia[3.3]-orthocyclophane in particular, we are extending this work to the platinum group metals rhodium, palladium, iridium, and platinum which prefer a square planar geometry.

## Experimental Section

All reagents were purchased from Aldrich and used as received. The starting complexes  $[M(\mu\text{-Cl})(\eta^4\text{-cod})]_2$  ( $M = \text{Rh}, \text{Ir}$ ) were acquired from Strem Chemical Co. The ligand (L) 2,11-dithia[3.3]-orthocyclophane<sup>20</sup> and the complexes  $[\text{PtCl}_2(\eta^4\text{-cod})]_2$ ,<sup>26</sup>  $[\text{MCl}_2(\text{PPh}_3)_2]^{27}$  ( $M = \text{Pd}, \text{Pt}$ ),  $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ ,<sup>28</sup> and  $[\text{Pt}(\text{EtCN})_4][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ <sup>29</sup> were prepared by published methods. All reactions were carried out under an atmosphere of  $\text{N}_2(\text{g})$  using Schlenk techniques, and the solvents were degassed prior to use. Microanalyses were performed using a Fisons EA1108 instrument.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , and  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra were recorded at 500.1 (Bruker 500 MHz), 75.4 (Varian 300 MHz), and 202.5 (Bruker 300 MHz), respectively, locked onto the deuterated solvent. FAB mass spectra were obtained on a JEOL JMS-SX102A. Molecular mechanics calculations were performed using the MM3 force field under the graphic interface Spartan.<sup>30</sup>

$[\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_{16}\text{H}_{16})(\eta^4\text{-cod})][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$  (**1**). To a solution of the complex  $[\text{PtCl}_2(\eta^4\text{-cod})]$  (100 mg, 0.27 mmol) in chloroform (50  $\text{cm}^3$ ) was added 2 equiv of  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$  (137 mg, 0.54 mmol). The mixture was stirred for 3 h and then filtered through Celite to remove AgCl. To the resulting solution was added, with stirring, 1 equiv of L (72.8 mg, 0.27 mmol). The precipitated white solid was filtered and washed with chloroform. Yield: 130 mg (56%).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300 K):  $\delta$  (ppm) 7.59 (m, aromatic, L), 5.39 (br, CH, cod),  $^{195}\text{Pt}$  satellite doublet at 5.46 and 5.32,  $^2J_{\text{H-Pt}} = 70.0$  Hz), 5.13 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 13.2$  Hz, benzylic, L),  $^{195}\text{Pt}$  satellite at 5.19 and 5.07,  $^3J_{\text{H-Pt}} = 60.0$  Hz), 4.99 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 13.2$  Hz, benzylic, L), 1.68 (m,  $\text{CH}_2$ , cod).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300 K):  $\delta$  (ppm) 133.0 (s, aromatic, L), 131.9 (s, aromatic, L), 131.3 (s, aromatic, L), 115.5 (s, CH, cod),  $^{195}\text{Pt}$  satellite doublet at 116.3 and 114.8,  $^1J_{\text{C-Pt}} = 113.3$  Hz), 42.4 (s, benzylic, L), 30.0 (s,  $\text{CH}_2$ , cod). MS FAB<sup>+</sup> Calcd for  $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_{16}\text{H}_{16})(\eta^4\text{-cod})][\text{CF}_3\text{SO}_3]^+$ : 724. Found: 724. Anal. Calcd for  $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{O}_8\text{PtS}_4$ : C, 35.7; H, 3.2; S, 14.7. Found: C, 35.5; H, 3.0; S, 14.7.

$[\text{Rh}(\text{S}_2\text{C}_{16}\text{H}_{16})(\eta^4\text{-cod})][\text{CF}_3\text{SO}_3]$  (**2**). To a solution of the complex  $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-cod})]$  (100 mg, 0.20 mmol) in acetone (20  $\text{cm}^3$ ) was added 2 equiv of  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$  (104 mg, 0.40 mmol). The mixture was stirred for 4 h and then filtered through Celite to remove AgCl. To the resulting solution was added, with stirring, 2 equiv of L (110 mg, 40 mmol). This mixture was stirred further for 4 h. The

- (14) Schöoler, P.; Johnson, B. F. G.; Scaccianone, L.; Tregonning, R. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2743–2749.  
 (15) (a) de Groot, B.; Jenkins, H. A.; Loeb, S. J.; Murphy, S. L. *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 1102–1110. (b) Jenkins, H. A.; Loeb, S. J. *Organometallics* **1994**, *13*, 1840–1850.  
 (16) Kickham, J. E.; Loeb, S. J. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5656–5665.  
 (17) Kickham, J. E.; Loeb, S. J. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4351–4359.  
 (18) Kickham, J. E.; Loeb, S. J. *Chem. Commun.* **1993**, 1848–1850.  
 (19) (a) Kickham, J. E.; Loeb, S. J.; Murphy, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7031–7032. (b) Kickham, J. E.; Loeb, S. J.; Murphy, S. L. *Chem.–Eur. J.* **1997**, *3*, 1203–1213.  
 (20) Lai, Y. H.; Nakamura, M. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2360–2362.  
 (21) Okajima, T.; Wang, Z.-H.; Fukazawa, Y. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1551–1554.  
 (22) (a) Grant, G. J.; Poullaos, I. M.; Galas, D. F.; VanDerveer, D. G.; Zubkowski, J. D.; Valente, E. J. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 564–567. (b) Blake, A. J.; Schröder, M. *Adv. Inorg. Chem.* **1990**, *35*, 1–80.  
 (23) (a) Cooper, S. R.; Rawle, S. C. *Struct. Bonding (Berlin)* **1990**, *72*, 1–72. (b) Cooper, S. R. *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 141–146.  
 (24) Hanton, L. R.; Kemmit, T. *Chem. Commun.* **1991**, 700–702.  
 (25) Hanton, L. R.; Kemmit, T. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3648–3653.

- (26) Clark, H. C.; Manzer, L. E. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *59*, 411–428.  
 (27) Chatt, J.; Wilkins, R. *J. Chem. Soc.* **1951**, 2532–2533.  
 (28) Beletskaya, I. P.; Chuchurjukin, A. V.; Dijkstra, H. P.; van Klink, G. P. M.; van Koten G. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1081–1085.  
 (29) Kukushkin V. Y.; Oskarsson, Å.; Elding, L. I. *Inorg. Synth.* **1997**, *31*, 279–282.  
 (30) Hehre, W. J.; Huang, W. W. *Chemistry with computation, An introduction to Spartan*; Wavefunction, Inc.: Irvine, CA, 1995.

volume was reduced to ca. half in vacuo, and then, *n*-hexane was added. The precipitated yellow solid was filtered and washed with *n*-hexane. Yield: 198 mg (77%). <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN, 300 K): δ (ppm) 7.55 (m, aromatic, L), 4.84 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 12.9 Hz, benzylic, L), 4.74 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 12.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-Rh</sub> = 1.8 Hz, benzylic, L), 3.98 (m, CH, cod), 1.65 (m, CH<sub>2</sub>, cod). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>3</sub>CN, 300 K): δ (ppm) 136.1 (s, aromatic, L), 131.9 (s, aromatic, L), 130.4 (s, aromatic, L), 89.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>C-Rh</sub> = 11.3 Hz, CH, cod), 41.3 (s, benzylic, L), 30.8 (s, CH<sub>2</sub>, cod). MS FAB<sup>+</sup> Calcd for [Rh(S<sub>2</sub>C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>)(η<sup>4</sup>-cod)]<sup>+</sup>: 483. Found: 483. Anal. Calcd for C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>F<sub>3</sub>O<sub>3</sub>RhS<sub>2</sub>: C, 47.5; H, 4.5; S, 15.2. Found: C, 47.1; H, 4.3; S, 15.8.

[Ir(S<sub>2</sub>C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>)(η<sup>4</sup>-cod)](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (3). To a solution of the complex [IrCl(η<sup>4</sup>-cod)]<sub>2</sub> (100 mg, 0.15 mmol) in acetone (20 cm<sup>3</sup>) was added 2 equiv of AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (76.5 mg, 0.30 mmol). The mixture was stirred for 6 h and then was filtered through Celite to remove AgCl. To the resulting solution was added, with stirring, 2 equiv of L (82 mg, 0.30 mmol). This mixture was stirred further for 12 h. The volume was reduced to ca. half in vacuo, and then, *n*-hexane was added. The precipitated red solid was filtered and washed with *n*-hexane. Yield: 160 mg (74%). <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN, 300 K): δ (ppm) 7.40 (m, aromatic, L), 4.95 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.1 Hz, benzylic, L), 4.71 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.1 Hz, benzylic, L), 3.52 (m, CH, cod), 1.33 (m, CH<sub>2</sub>, cod). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>3</sub>CN, 300 K): δ (ppm) 134.5 (s, aromatic, L), 130.8 (s, aromatic, L), 129.5 (s, aromatic, L), 74.9 (s, CH, cod), 42.6 (s, benzylic, L), 30.5 (s, CH<sub>2</sub>, cod). MS FAB<sup>+</sup> Calcd for [Ir(S<sub>2</sub>C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>)(η<sup>4</sup>-cod)]<sup>+</sup>: 573. Found: 573. Anal. Calcd for C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>F<sub>3</sub>IrO<sub>3</sub>S<sub>2</sub>: C, 41.6; H, 3.9; S, 13.3. Found: C, 41.1; H, 3.5; S, 13.4.

[Pd(S<sub>2</sub>C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (4). To a solution of the complex [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (100 mg, 0.14 mmol) in acetonitrile (20 cm<sup>3</sup>) was added 2 equiv of AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (73.2 mg, 0.28 mmol). The mixture was stirred in the dark for 6 h and then was filtered through Celite to remove AgCl. To the resulting mixture was added, with stirring, 1 equiv of L (38.8 mg, 0.14 mmol) and stirred for a further 4 h. The solvent was then removed in vacuo yielding a yellow solid. Yield: 150 mg (88%). <sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P} NMR (CD<sub>3</sub>CN, 300 K): δ (ppm) 7.89 (q, aromatic, L), 7.79 (q, aromatic, L), 7.69 (m, aromatic, PPh<sub>3</sub>), 7.55 (m, aromatic, PPh<sub>3</sub>), 7.47 (m, aromatic, PPh<sub>3</sub>), 7.43 (q, aromatic, L), 7.35 (m, aromatic, PPh<sub>3</sub>), 7.30 (q, aromatic, L), 7.01 (m, aromatic, PPh<sub>3</sub>), 5.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.3 Hz, benzylic, *anti* I), 4.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.8 Hz, benzylic, *anti* II), 4.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.3 Hz, benzylic, *anti* I), 4.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.8 Hz, benzylic, *anti* II), 4.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 12.9 Hz, benzylic, *anti* II), 3.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 12.9 Hz, benzylic, *anti* II). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>3</sub>CN, 300 K): δ (ppm) 32.7 (s, *anti* II), 29.5 (s, *anti* I). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>3</sub>CN, 300 K): δ (ppm) 134.8, (s, aromatic), 134.3 (m, aromatic), 133.7 (s, aromatic), 133.3 (s, aromatic), 133.1 (s, aromatic), 133.0 (s, aromatic), 132.9 (s, aromatic), 132.8 (s, aromatic), 131.0 (s, aromatic), 130.6 (s, aromatic), 130.1 (s, aromatic), 129.6 (m, aromatic), 42.2 (s, benzylic, *anti* I), 39.2 (s, benzylic, *anti* II), 34.8 (s, benzylic, *anti* II). MS FAB<sup>+</sup> Calcd for [Pd(S<sub>2</sub>C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>: 1051. Found: 1051. Anal. Calcd for C<sub>54</sub>H<sub>46</sub>F<sub>6</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>PdS<sub>4</sub>: C, 54.0; H, 3.9; S, 10.7. Found: C, 54.1; H, 3.6; S, 10.5.

[Pt(S<sub>2</sub>C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (5). To a solution of the complex [PtCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (150 mg, 0.19 mmol) in acetonitrile (20 cm<sup>3</sup>) was added 2 equiv of AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (97.5 mg, 0.38 mmol). The mixture was stirred in the dark for 24 h and then was filtered through Celite to remove AgCl. To the resulting mixture was added, with stirring, 1 equiv of L (51.7 mg, 0.19 mmol), and this mixture stirred for a further 24 h. The solvent was then removed in vacuo yielding a white solid. Yield: 210 mg (86%). <sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P} NMR (CD<sub>3</sub>CN, 300 K): δ (ppm) 7.78 (q, aromatic, L), 7.69 (q, aromatic, L), 7.62 (m, aromatic, PPh<sub>3</sub>), 7.54 (q, aromatic, L), 7.45 (m, aromatic,

PPh<sub>3</sub>), 7.41 (q, aromatic, L), 7.35 (m, aromatic, PPh<sub>3</sub>), 7.28 (q, aromatic, L), 7.22 (m, aromatic, PPh<sub>3</sub>), 7.14 (q, aromatic, L), 6.89 (m, aromatic, PPh<sub>3</sub>), 4.74 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.5 Hz, benzylic, *anti* I), 4.41 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.5 Hz, benzylic, *anti* I), 4.37 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.8 Hz, benzylic, *anti* II), 4.13 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.8 Hz, benzylic, *anti* II), 4.09 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.0 Hz, benzylic, *anti* II), 3.28 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.0 Hz, benzylic, *anti* II). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>3</sub>CN, 300 K): δ (ppm) 15.7 (s, <sup>195</sup>Pt satellite doublet at 23.5 and 7.9, <sup>1</sup>J<sub>P-Pt</sub> = 3159 Hz, *anti* II), 12.5 (s, <sup>195</sup>Pt satellite doublet at 20.3 and 4.6, <sup>1</sup>J<sub>P-Pt</sub> = 3179 Hz, *anti* I). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>3</sub>CN, 300 K): δ (ppm) 134.7, (s, aromatic), 134.5 (m, aromatic), 133.7 (s, aromatic), 133.1 (s, aromatic), 133.0 (s, aromatic), 132.9 (s, aromatic), 132.8 (s, aromatic), 131.2 (s, aromatic), 130.6 (s, aromatic), 130.5 (s, aromatic), 130.2 (s, aromatic), 129.5 (m, aromatic), 43.5 (s, benzylic, *anti* I), 40.9 (s, benzylic, *anti* II), 36.2 (s, benzylic, *anti* II). MS FAB<sup>+</sup> Calcd for [Pt(S<sub>2</sub>C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>: 1141. Found: 1141. Anal. Calcd for C<sub>54</sub>H<sub>46</sub>F<sub>6</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>PtS<sub>4</sub>: C, 50.3; H, 3.6; S, 9.9. Found: C, 49.4; H, 3.5; S, 10.1.

[Pd(S<sub>2</sub>C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (6). Method A. To a solution of the complex [Pd(MeCN)<sub>4</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (100 mg, 0.18 mmol) in acetonitrile (20 cm<sup>3</sup>) was added 2 equiv of L (96 mg, 0.36 mmol) under stirring. The mixture was stirred for a further 4 h and then the solvent removed in vacuo yielding a yellow solid. Yield: 157 mg (94%).

Method B. To a suspension of the complex [PdCl<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>)]<sup>31</sup> (100 mg, 0.22 mmol) in acetone (20 cm<sup>3</sup>) was added 2 equiv of AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (114 mg, 0.44 mmol). The mixture was stirred for 2 h in the dark and then filtered through Celite to remove AgCl. To the resulting solution was added, with stirring, 1 equiv of L (61 mg, 0.22 mmol), and this mixture stirred for a further 2 h. The precipitated yellow solid was filtered and washed with dichloromethane. Yield: 164 mg (79%). <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN, 300 K): δ (ppm) 7.69 (m, aromatic), 7.57 (m, aromatic), 7.51 (m, aromatic), 7.44 (m, aromatic), 7.32 (m, aromatic), 7.17 (m, aromatic), 6.98 (m, aromatic), 4.84 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.2 Hz, benzylic, *anti* I-*anti* II), 4.70 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.2 Hz, benzylic, *anti* I-*anti* II), 4.66 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.2 Hz, benzylic, *anti* I-*anti* II), 4.53 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.2 Hz, benzylic, *anti* I-*anti* II), 4.31 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.5 Hz, benzylic, *anti* II-*anti* II), 4.18 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.9 Hz, benzylic, *anti* I-*anti* II), 4.02 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 12.9 Hz, benzylic, *anti* II-*anti* II), 3.77 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 12.6 Hz, benzylic, *anti* I-*anti* II), 3.46 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.5 Hz, benzylic, *anti* II-*anti* II), 3.21 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.9 Hz, benzylic, *anti* I-*anti* II), 3.15 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 12.9 Hz, benzylic, *anti* II-*anti* II), 2.85 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 12.6 Hz, benzylic, *anti* I-*anti* II). <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>CN, 300K): δ (ppm) 136.2 (s, aromatic), 135.7 (s, aromatic), 133.6 (s, aromatic), 133.5 (s, aromatic), 133.2 (s, aromatic), 132.4 (m, aromatic), 132.3 (s, aromatic), 132.2 (s, aromatic), 132.0 (s, aromatic), 130.7 (s, aromatic), 129.9 (s, aromatic), 43.0 (s, benzylic, *anti* I-*anti* II), 42.3 (s, benzylic, *anti* I-*anti* II), 40.1 (s, benzylic, *anti* I-*anti* II), 39.8 (s, benzylic, *anti* II-*anti* II), 35.2 (s, benzylic, *anti* II-*anti* II), 34.6 (s, benzylic, *anti* I-*anti* II). MS FAB<sup>+</sup> Calcd

(31) [MCl<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>)] M = Pd, Pt: To a solution of the corresponding salt K<sub>2</sub>[MCl<sub>4</sub>] in an acetone-water mixture was added a solution of L in dichloromethane. The mixture was stirred vigorously for 24 h at room temperature. The precipitated solid was isolated by filtration, washed with water, acetone, and dichloromethane, and dried in vacuo. [PdCl<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>)] yield: 94%. Anal. Calcd for C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>PdS<sub>2</sub>: C, 42.7; H, 3.6; S, 14.3. Found: C, 42.4; H, 3.9; S, 13.8. FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2937(m), 1490(m), 1454(s), 1241(m), 779(s), 664(m). Far-IR (polyethylene, cm<sup>-1</sup>): 343, 321, 298, 282. [PtCl<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>)] yield: 85%. Anal. Calcd for C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>PtS<sub>2</sub>: C, 35.7; H, 3.0; S, 11.9. Found: C, 35.8; H, 3.1; S, 12.1. FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2940(m), 1490(m), 1456(s), 1241(m), 779(s), 658(s). Far-IR (polyethylene, cm<sup>-1</sup>): 337, 323, 310, 308.

for  $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_{16}\text{H}_{16})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]^+$ : 799. Found: 799. Anal. Calcd for  $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{F}_6\text{O}_6\text{PtS}_6$ : C, 43.0; H, 3.4; S, 20.3. Found: C, 42.2; H, 3.8; S, 20.5.

**[Pt(S<sub>2</sub>C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>)<sub>2</sub>][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (7). Method A.** To a solution of the complex  $[\text{Pt}(\text{EtCN})_4][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$  (100 mg, 0.14 mmol) in dichloromethane (50 cm<sup>3</sup>) was added 2 equiv of L (76 mg, 0.28 mmol) with stirring. The mixture was stirred for a further 24 h and then the solvent removed in vacuo yielding a white solid. Yield: 135 mg (93%).

**Method B.** To a suspension of the complex  $[\text{PtCl}_2(\text{S}_2\text{C}_{16}\text{H}_{16})]^{2+}$  (100 mg, 0.19 mmol) in acetone (20 cm<sup>3</sup>) was added 2 equiv of AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (95.4 mg, 0.37 mmol). The mixture was stirred for 40 h in the dark and then was filtered through Celite to remove AgCl. To the resulting solution was added, with stirring, 1 equiv of L (51 mg, 0.19 mmol). This solution was stirred for a further 24 h, and then, the solvent was removed in vacuo yielding a white solid. Yield: 158 mg (82%). <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN, 300 K): δ (ppm) 7.65 (m, aromatic), 7.62 (m, aromatic), 7.54 (m, aromatic), 7.45 (m, aromatic), 7.27 (m, aromatic), 7.16 (m, aromatic), 7.12 (m, aromatic), 6.95 (m, aromatic), 4.97 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.2 Hz, benzylic, *anti I-anti II*), 4.79 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.2 Hz, benzylic, *anti I-anti II*), 4.77 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.2 Hz, benzylic, *anti I-anti II*), 4.62 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.2 Hz, benzylic, *anti I-anti II*), 4.51 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 14.1 Hz, benzylic, *anti II-anti II*), 4.36 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 14.0 Hz, benzylic, *anti I-anti II*), 4.20 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 12.7 Hz, benzylic, *anti II-anti II*), 3.97 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 12.9 Hz, benzylic, *anti I-anti II*), 3.51 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 14.1 Hz, benzylic, *anti II-anti II*), 3.29 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 14.0 Hz, benzylic, *anti I-anti II*), 3.24 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 12.7 Hz, benzylic, *anti II-anti II*), 2.95 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 12.9 Hz, benzylic, *anti I-anti II*). <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>CN, 300 K): δ (ppm) 135.2 (s, aromatic), 134.7 (s, aromatic), 132.8 (s, aromatic), 132.4 (s, aromatic), 132.1 (s, aromatic), 131.5 (s, aromatic), 131.3 (m, aromatic), 131.2 (s, aromatic), 131.0 (s, aromatic), 129.8 (s, aromatic), 129.0 (s, aromatic), 43.8 (s, benzylic, *anti I-anti II*), 42.7 (s, benzylic, *anti I-anti II*), 41.2 (s, benzylic, *anti I-anti II*), 40.8 (s, benzylic, *anti II-anti II*), 35.8 (s, benzylic, *anti II-anti II*), 35.0 (s, benzylic, *anti I-anti II*). MS FAB<sup>+</sup> Calcd for MS  $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_{16}\text{H}_{16})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]^+$ : 889. Found: 889. Anal. Calcd for  $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{F}_6\text{O}_6\text{PtS}_6$ : C, 39.3; H, 3.1; S, 18.5. Found: C, 39.9; H, 3.7; S, 18.6.

**General X-ray Diffraction Data Collection, Solution, and Refinement.** Diffraction experiments were performed on a Siemens SMART/CCD diffractometer. Unit-cell parameters were calculated from reflections obtained from 60 data frames collected at different sections of the Ewald sphere. The systematic absences in the diffraction data and the determined unit-cell parameters were uniquely consistent for the reported space group. Diffracted data were corrected for absorption using the SADABS program. SHELXTL 5.03 Program Library<sup>32</sup> was used for the structure solution, and refinement was based on  $F^2$ . All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. All hydrogen atoms were treated as idealized contributions. Crystallographic data and refinement parameters are summarized in Table 1.

**Structure Determination of  $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_{16}\text{H}_{16})_2(\eta^4\text{-cod})][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$  (1).** Colorless crystals were grown by slow evaporation of an acetonitrile solution of the complex. The structure was solved by direct methods and refined with full-matrix least-squares methods. This resulted in  $R(F_o) = 2.77\%$  and  $R_w(F_o^2) = 7.24\%$  at final convergence. A goodness-of-fit calculation resulted in a value of 1.027. Selected bond distances and angles are summarized in Table 3. Listings of atomic positional parameters, nonessential bonding

(32) Siemens Analytical Instrument Division, Madison, WI, 1997.

**Table 1.** Summary of Crystal Data, Intensity Collection, and Structure Refinement for  $[\text{PtL}(\eta^4\text{-cod})][\text{SO}_3\text{CF}_3]_2$  (1) and  $[\text{PdL}_2][\text{SO}_3\text{CF}_3]_2 \cdot \text{MeCN}$  (6)

	1	6
formula	$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{O}_6\text{PtS}_4$	$\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{F}_6\text{NO}_6\text{PdS}_6$
fw	873.83	987.39
<i>a</i> , Å	11.0874(21)	9.4421(5)
<i>b</i> , Å	11.5019(22)	21.7356(11)
<i>c</i> , Å	13.4237(25)	19.1037(10)
$\alpha$ , deg	82.617(3)	
$\beta$ , deg	70.159(3)	
$\gamma$ , deg	66.268(3)	
cryst syst	triclinic	orthorhombic
space group	<i>P</i> 1	<i>Pbcn</i>
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1474.0(3)	3920.6(4)
$\rho$ (calcd), g cm <sup>-3</sup>	1.969	1.673
<i>Z</i>	2	4
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	5.122	0.868
$\lambda$ , Å	0.71073	0.71073
<i>T</i> (K)	293	193
<i>R</i> ( <i>F</i> <sub>o</sub> ), % (all data) <sup>a</sup>	2.77	5.82
<i>R</i> <sub>w</sub> ( <i>F</i> <sub>o</sub> <sup>2</sup> ), % (all data) <sup>b</sup>	7.24	9.13

$$^a R(F_o) = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|, R_w(F_o^2) = (\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w F_o^2)^{1/2}$$

**Table 2.** NMR Spectroscopic Data for the Benzylic Groups in Complexes

complex	conformation	$\delta$ <sup>1</sup> H, ppm ( <sup>2</sup> J <sub>H-H</sub> , Hz)	$\delta$ <sup>13</sup> C, ppm
$[\text{PtL}(\eta^4\text{-cod})][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (1)	<i>anti I</i>	5.13, 4.99 (13.2)	42.4
$[\text{RhL}(\eta^4\text{-cod})][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (2)	<i>anti I</i>	4.84, 4.74 (12.9)	41.3
$[\text{IrL}(\eta^4\text{-cod})][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (3)	<i>anti I</i>	4.95, 4.71 (13.1)	42.6
$[\text{PdL}(\text{PPh}_3)_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (4)	<i>anti I</i>	5.00, 4.53 (13.3)	42.2
	<i>anti II</i>	4.70, 4.16 (13.8)	39.2
$[\text{PtL}(\text{PPh}_3)_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (5)	<i>anti I</i>	4.07, 3.40 (12.9)	34.8
	<i>anti II</i>	4.74, 4.41 (13.5)	43.5
$[\text{PdL}_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (6)	<i>anti I-anti II</i>	4.37, 4.13 (13.8)	40.9
		4.09, 3.28 (13.0)	36.2
		4.84, 4.66 (13.2)	43.0
		4.70, 4.53 (13.2)	42.3
		4.18, 3.21 (13.9)	40.1
		3.77, 2.85 (12.6)	34.6
$[\text{PtL}_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (7)	<i>anti II-anti II</i>	4.31, 3.46 (13.5)	39.8
		4.02, 3.15 (12.9)	35.2
$[\text{PtL}_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (7)	<i>anti I-anti II</i>	4.97, 4.77 (13.2)	43.8
		4.79, 4.62 (13.2)	42.7
		4.36, 3.29 (14.0)	41.2
		3.97, 2.95 (12.9)	35.0
	<i>anti II-anti II</i>	4.51, 3.51 (14.1)	40.8
	4.20, 3.24 (12.7)	35.8	

**Table 3.** Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) for  $[\text{PtL}(\eta^4\text{-cod})][\text{SO}_3\text{CF}_3]_2$  (1)

Pt-S1	2.370(6)	Pt-C18	2.233(16)
Pt-S2	2.349(5)	Pt-C21	2.21(2)
Pt-C17	2.219(13)	Pt-C22	2.19(2)
S1-Pt-S2	95.4(2)	C18-Pt-C21	81.9(7)
S2-Pt-C21	87.2(6)	C18-Pt-C17	34.2(7)

parameters, thermal parameters, and hydrogen atom parameters are deposited as Supporting Information.

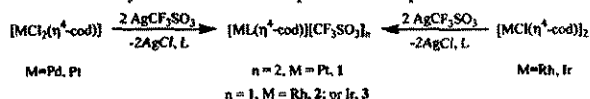
**Structure Determination of  $[\text{Pd}(\text{S}_2\text{C}_{16}\text{H}_{16})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$  (6).** Orange crystals were grown by slow evaporation of an acetonitrile solution of the complex. The structure was solved by direct methods and refined with full-matrix least-squares methods. A molecule of acetonitrile is present in the unit cell. This resulted in  $R(F_o) = 5.82\%$  and  $R_w(F_o^2) = 9.13\%$  at final convergence. A goodness-of-fit calculation resulted in a value of 1.115. Selected bond distances and angles are summarized in Table 4. Listings of atomic positional parameters, nonessential bonding parameters, thermal parameters, and hydrogen atom parameters are deposited as Supporting



**Table 4.** Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) for [PdL<sub>2</sub>][SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (6)<sup>a</sup>

Pd-S1	2.338(1)	Pd-S2	2.332(1)
S1-C1	1.833(4)	S2-C8	1.835(4)
S1-C16	1.839(5)	S2-C9	1.855(4)
S1-Pd-S2	95.04(4)	S1-Pd-S1A	85.06(4)
C1-S1-Pd	103.65(15)	C16-S1-Pd	112.31(14)

<sup>a</sup> Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #A, -x, y, -z + 3/2.

**Scheme 1.** Syntheses of Heteroleptic cod Complexes

Information. The molecule lies on a 2-fold crystallographic axis, such that one cyclophane ligand generates a second.

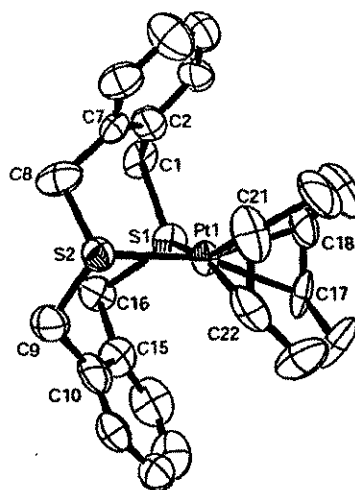
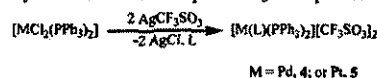
**Results and Discussion**

**Syntheses and Characterization of Heteroleptic Cyclooctadiene Complexes.** Treatment of [MCl<sub>2</sub>(η<sup>4</sup>-cod)] (M = Pd or Pt) and [M(μ-Cl)(η<sup>4</sup>-cod)]<sub>2</sub> (M = Rh or Ir) with 2 equiv of silver triflate in chloroform, acetone, or acetonitrile provides a convenient source of the [M(η<sup>4</sup>-cod)]<sup>n+</sup> moiety, which reacts readily with L to form air stable ionic heteroleptic complexes [PtL(η<sup>4</sup>-cod)][SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (1), [RhL(η<sup>4</sup>-cod)][SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>] (2), and [IrL(η<sup>4</sup>-cod)][SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>] (3), as is shown in Scheme 1.

All attempts to obtain [PdL(η<sup>4</sup>-cod)][SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>]<sub>2</sub> resulted in isolation of the homoleptic complex [PdL<sub>2</sub>][SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (6), probably because of the weakness of the Pd-olefin bond compared with that of the platinum equivalent.<sup>33</sup>

Elemental analyses were in agreement with the proposed formula, and in positive ion mode FAB mass spectrometry, the fragments [PtL(η<sup>4</sup>-cod)][SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>]<sup>+</sup> for 1 (*m/z* = 724), [RhL(η<sup>4</sup>-cod)]<sup>+</sup> for 2 (*m/z* = 483), and [IrL(η<sup>4</sup>-cod)]<sup>+</sup> for 3 (*m/z* = 573) were detected with the expected isotopic distribution. This unambiguously established the presence of cod, L, and the metal in each complex. NMR spectra of these complexes show resonances in the regions δ = 3.52–5.39 ppm and δ = 1.33–1.68 ppm which were assigned to the CH and CH<sub>2</sub> of the cyclooctadiene ring, respectively. The aromatic protons of L appear between 7.4 and 7.59 ppm, and benzylic protons, in 4.71–5.13 ppm. The benzylic region of the spectrum is the most informative, concerning the conformation of the ligand in the complex. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR data for the benzylic groups are presented in Table 2.

The benzylic region consists of one signal in the <sup>13</sup>C NMR spectrum and two doublets in <sup>1</sup>H NMR spectrum. This information establishes that the cyclophane is rigidly bound in the *anti I* conformation with C<sub>2v</sub> symmetry, and so, it has four equivalent benzylic carbon atoms, each one containing two nonequivalent protons which are axial and equatorial with respect to the cyclophane ring, generating an AB system. Molecular mechanics calculations are in agreement with the

**Figure 2.** Perspective ORTEP drawing of [PtL(η<sup>4</sup>-cod)]<sup>+</sup>, showing the atom-numbering scheme. Ellipsoids are shown at 50% probability. Hydrogen atoms are omitted for clarity.**Scheme 2.** Syntheses of Heteroleptic PPh<sub>3</sub> Complexes

conformational preference for the *anti I* conformation of L in this class of complexes.

It is interesting that <sup>1</sup>H NMR spectra of both [PtL(η<sup>4</sup>-cod)][SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (1) and [RhL(η<sup>4</sup>-cod)][SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>] (2) exhibit couplings between the metal center (<sup>195</sup>Pt and <sup>103</sup>Rh) and one of the protons at the benzylic groups. Because the axial protons of the cyclophane ring are formally *trans* to the metal, we have tentatively assigned these coupling constants (<sup>2</sup>J<sub>Rh-H</sub> = 1.8 Hz and <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub> = 60.0 Hz) to the M-S-C-H<sub>axial</sub> (M = Pt or Rh) bond.

**X-ray Structure of [PtL(η<sup>4</sup>-cod)][SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (1).** In the asymmetric unit, there coexist two very slightly different molecules of 1. Figure 2 clearly shows that the Pt atom has square planar geometry and the conformation of the ligand is *anti I*. The S-Pt-S angle of 95.4(2)° deviates slightly from that expected for square planar coordination. The average Pt-S distance of 2.36(1) Å compares with previously reported Pt-S(thioether) bond distances.<sup>34</sup> The average Pt-C bond distance of 2.21(2) Å is similar to the distance reported for analogous complexes.<sup>35</sup> Relevant bond and angles are shown in Table 3.

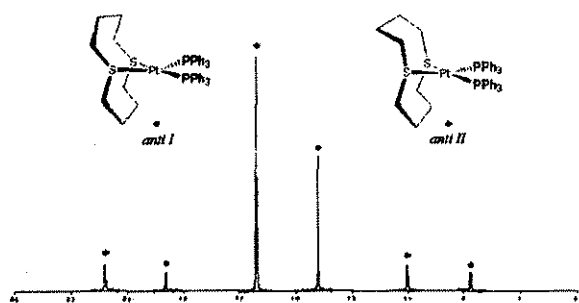
**Syntheses and Characterization of Heteroleptic Phosphine Complexes.** Reaction of the neutral complexes [MCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (M = Pd or Pt) with 2 equiv of silver triflate in MeCN followed by the addition of 1 equiv of L produced the complexes [PdL(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (4) and [PtL(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (5), as is shown in Scheme 2.

Both complexes are air stable, yellow (4) and white (5) solids, with the expected elemental composition. The fragments [PdL(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (*m/z* = 1051 for 4) and [PtL(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (*m/z* = 1141 for 5) with the appropriate

(33) Maitlis, P. M.; Espinet, P.; Russell, M. J. H. In *Comprehensive Organometallic Chemistry*; Wilkinson, G., Stone, F. G. A., Abel, E. W., Eds.; Pergamon Press: Oxford, U.K., 1982; Vol. 5, Chapter 38.6, p 372.

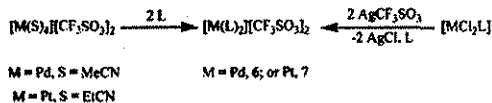
(34) Murray, S. G.; Hartley, F. R. *Chem. Rev.* 1981, 81, 365–414.

(35) Ferguson, G.; Gallagher, J. F.; McAlees, A. J.; McCrindle, R. *Organometallics* 1997, 16, 1053–1057.



**Figure 3.**  $^{31}\text{P}$  NMR of  $[\text{PtL}(\text{PPh}_3)_2][\text{SO}_3\text{CF}_3]_2$ . Key: dots indicate *anti I*; asterisks indicate *anti II*. Aromatic rings are omitted for clarity. Assignations are based on  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  NMR experiments.

**Scheme 3.** Syntheses of Homoleptic Complexes



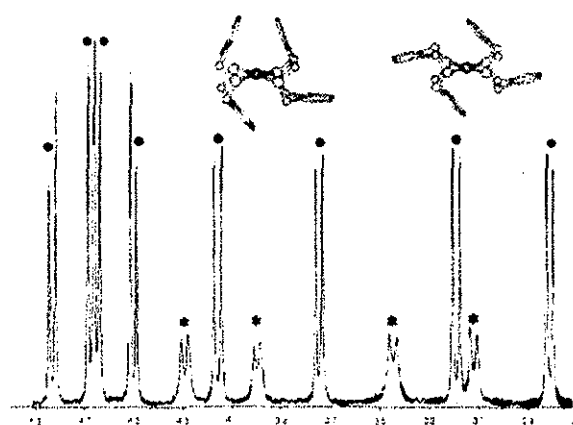
isotopic distribution were observed by positive ion mode FAB mass spectrometry.  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$  NMR spectra display overlapped signals corresponding to the aromatic protons of the triphenylphosphine and L and six doublets, for each compound, between 3.40–5.00 (4) and 3.28–4.74 ppm (5) due to the benzylic hydrogens.  $^{13}\text{C}$  NMR spectra exhibit three signals in the benzylic zone, as is summarized in Table 2.

The complex NMR spectra show the presence of a mixture of two isomers with cyclophane ligands L bound in two different conformations: *anti I*, which is symmetrical and originates one signal in the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum and two doublets in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum, and *anti II*, which being nonsymmetrical gives rise to a pair of signals in the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum and the remaining four doublets observed in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum. A 40:60 proportion, for both complexes, was estimated on the basis of the integral values. Additional COSY and HETCOR experiments were used to confirm the assignations.

The presence of both isomers is clearly observed by  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy (Figure 3). The spectra exhibit two signals for 4 at 29.5 (*anti I*) and 32.7 ppm (*anti II*) and for 5 at 12.5 (*anti I*) and 15.7 ppm (*anti II*), with Pt satellites of 3179 and 3159 Hz, respectively. The conformational assignment is based on the known relative abundance of each identified isomer by  $^1\text{H}$  NMR.

$^1\text{H}$  NMR spectra also display couplings between some benzylic hydrogens and phosphorus, which disappear on irradiation of the phosphorus atoms. Variable temperature NMR experiments in nitromethane- $d_3$  up to 95 °C showed no exchange between isomers. The presence of two isomers, in these kinds of complexes, can be rationalized as being due to the relatively close values in energy for both conformations of the cyclophane, as determined by molecular mechanics calculations, and the higher steric requirements of the triphenylphosphine ligand as compared to that of the cyclooctadiene ligand, although electronic effects also can play a role.

**Syntheses and Characterization of Homoleptic Complexes.** The compounds  $[\text{ML}_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$  (M = Pd, 6; M =



**Figure 4.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the benzylic region for  $[\text{PdL}_2][\text{SO}_3\text{CF}_3]_2$  (6). Key: dots indicate *anti I*–*anti II*; asterisks indicate *anti II*–*anti II*.

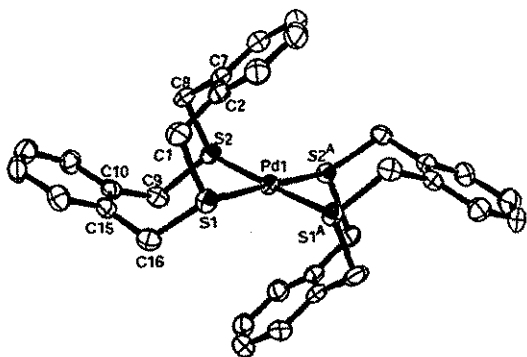
Pt, 7) were synthesized in high yield as shown in Scheme 3. The neutral complexes  $[\text{MCl}_2\text{L}]$  (M = Pd or Pt) were also used as starting materials for these syntheses; however, low solubility prevented its full characterization.<sup>31</sup>

Both complexes are air stable, yellow (6) and white (7) solids, with good solubility and stability in organic polar solvents, especially in acetonitrile and nitromethane. The microanalyses are in agreement with the proposed formula. The FAB<sup>+</sup> mass spectra of these complexes display the presence of the ions  $[\text{ML}_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]^+$  ( $m/z = 799$  for 6;  $m/z = 889$  for 7) with the expected isotopic distribution, establishing the presence of two ligands by each metallic atom.

The solution  $^1\text{H}$  NMR spectra show signals in two regions corresponding to the aromatic and the benzylic protons. The benzylic region is shown in Figure 4. By their number and position,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  signals can be divided in two groups, corresponding to two different isomers. One isomer, corresponding to cyclophane L in the *anti I*–*anti II* conformation with  $C_2$  symmetry, has four different benzylic groups generating four signals in the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum and eight doublets in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum, whereas the other isomer with the conformation *anti II*–*anti II* has  $C_{2h}$  symmetry and thus only two different benzyl groups, generating two signals in  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum and four doublets in  $^1\text{H}$  NMR spectrum, as is observed in Figure 4. The ratio of isomers is 80:20 and appears to be independent of the metal ion. The higher stability of the *anti I*–*anti II* conformation was also suggested by molecular mechanics calculations.

**X-ray Structure of  $[\text{PdL}_2][\text{SO}_3\text{CF}_3]_2$  (6).** The single-crystal X-ray structure of 6 (Figure 5) shows the Pd atom in a square planar geometry with a 2-fold rotation axis at the metal generating two equivalent ligands. The conformation of both ligands is *anti II*. This geometry might be preferred because of a better molecular packing in the crystals. The S–Pd–S angle of 95.04(4)° deviates slightly from that expected for square planar coordination and contrasts with the 90.4(1)° observed in the ruthenium complexes for this cyclophane in the same conformation.<sup>19</sup> The Pd–S distance of 2.335(4) Å compares well with that previously reported for other Pd–S(thioether) bond distances.<sup>34</sup> No interactions





**Figure 5.** Perspective ORTEP drawing of cation  $[\text{PdL}_2]^{2+}$ , showing the atom-numbering scheme. Ellipsoids are given at 50% probability. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

between the aromatic rings were observed in the solid state. Relevant bond and angles are shown in Table 4.

### Conclusions

The thiacyclophane 2,11-dithia[3.3]orthocyclophane is a flexible bidentate ligand that, when coordinated, can adopt two different conformations: *anti I* and *anti II*. No evidence has been found for the presence of conformation *syn*, in agreement with the relatively high energy suggested by molecular mechanics calculations for this arrangement.

Heteroleptic cod derivatives  $[\text{ML}(\eta^4\text{-cod})][\text{CF}_3\text{SO}_3]_n$  ( $n = 1$  for  $\text{M} = \text{Rh}$  and  $\text{Ir}$ ;  $n = 2$  for  $\text{M} = \text{Pt}$ ) have the chelating ligand with *anti I* configuration. Whereas replacement of cod for the larger  $\text{PPh}_3$  ligand in the complexes  $[\text{ML}(\text{PPh}_3)_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$  ( $\text{M} = \text{Pd}$  and  $\text{Pt}$ ) gives rise to mixtures of two isomers, the thiacyclophane has *anti I* (ca. 40% abundance) and *anti II* (ca. 60% abundance) conformations. Similarly homoleptic compounds  $[\text{ML}_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$  ( $\text{M} = \text{Pd}$  and  $\text{Pt}$ ) also display a pair of isomers in which the thiacyclophane ligands have *anti I-anti II* (ca. 80% abundance) or *anti II-anti II* (ca. 20% abundance) configurations.

In all cases, the relative proportions of isomers appear to be independent of the metallic center. Although mesocyclic ring inversion could provide a mechanism for isomer exchange, no evidence was found in this work for such a process.

**Acknowledgment.** We are grateful to DGAPA-IN116001 for financial support of this research. J.T. thanks CONACYT (Mexico) and ICCS (Canada) for a scholarship.

**Supporting Information Available:** X-ray crystallographic file in CIF format for complexes 1 and 6. This material is free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>

IC0256157

