

UNIVERSIDAD DE COSTA RICA  
SISTEMA DE ESTUDIOS DE POSGRADO

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PRECURSORES MOLECULARES DE FUENTE ÚNICA DE BISMUTO CON LIGANDOS QUE CONTIENEN ÁTOMOS DADORES DE OXÍGENO Y AZUFRE: GENERACIÓN DE MATERIALES CONDUCTORES TRANSPARENTES

Tesis sometida a la consideración de la Comisión del Programa de Posgrado en Química para optar al grado y título de Maestría Académica en Química

BRUNO GARITA SALAZAR

Ciudad Universitaria Rodrigo Facio, Costa Rica

Enero 2024

## DEDICATORIA Y AGRADECIMIENTOS

A Dios, por brindarme la fuerza de iniciar, afrontar y sobre todo concluir esta etapa de mis estudios de posgrado.

A Daniela, por brindarme su amor, apoyo y paciencia, además de luz y realidad en etapas complejas; por no soltarme y contagiarme su practicidad, tenacidad y fuerza.

Al profesor Leslie W. Pineda, por ser mi tutor, mentor y amigo, dándome apoyo y guía de una manera imposible de describir con palabras. Por generar entre charlas de química, historia, música y filosofía, un espacio inmejorable para mi desarrollo profesional. De lo más profundo de mí, gracias.

A mi familia: mis padres Saturnino y Cristina, mis hermanas Laura y Adela, mis sobrinas Leonela y Lourdes y mi abuelo Melchor en espíritu, por su constante e infinito apoyo, y ser la razón de lo que soy; por motivarme a estudiar y a esforzarme siempre.

A mis compañeros de Nanofem que me acompañaron y enseñaron a cursar la etapa experimental, compartiendo múltiples anécdotas entre tazas de café; a Tatiana Soto, Andrea Soto, Geraldine Conejo, Viktor Handy, Anyie Atencio, Brad Smucker, Marisol Ledezma, Amanda Corrales, David Sánchez, Esteban Salazar y Diego González.

Al profesor Jürgen Anthony por su amabilidad y disponibilidad para las mediciones de RMN, así como compartir su experiencia y conocimiento. De igual manera, a María Luisa Gómez y Andrés Hidalgo por su buena disposición e interés para la medición de cada muestra.

Al CELEQ, a Doña Ana Lorena Alvarado, Don Jean Sanabria y a la administración por la confianza en mi trabajo y por el apoyo económico mediante la beca Orlando Bravo.

Al comité asesor, PhD. Mavis Montero y PhD. Jean Sanabria, por su apoyo y colaboración en el proceso.

A programa de estudios de posgrado de Química; al Dr Max Chavarría por su respaldo y brindar valor a cada estudiante. A Jonathan Víquez por su eficiente trabajo y trato amable.

A mi abuelo Jesús, por ser el pilar de la familia Salazar y regalarme tantos gratos recuerdos; en el río, en las montañas y entre los libros.

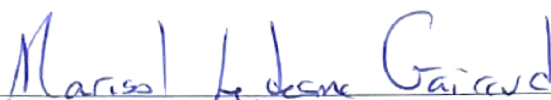
A la geógrafa Karla Mora Aparicio cuyo viaje concluyó muy pronto, pero cuyo camino trazado dejó una huella profunda en todos los que la conocimos por su trabajo, su personalidad y su esencia. Para vos Marti.

A mi primo Tili; su fuerza de voluntad y su alegría me acompañan en todo momento, agradeciendo por haber sido un hermano para mí.

A mis amigos Miguel Vega y Roberto Méndez, cuya amistad atesoro y que me hace recordar las oportunidades brindadas cada día.

A Sofia Navarro, por su colaboración artística en los diseños del presente trabajo y su apoyo incondicional a la distancia.

“Esta tesis fue aceptada por la Comisión del Programa de Estudios de Posgrado en Química de la Universidad de Costa Rica, como requisito parcial para optar al grado y título de Maestría Académica en Química”



Dra. Marisol Ledezma Giraud  
**Representante de la Decana  
Sistema de Estudios de Posgrado**



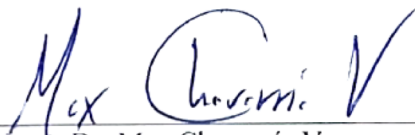
Dr. Leslie William Pineda Cedeño  
**Director de Tesis**



Dra. Mavis Lili Montero Villalobos  
**Asesora**



Dr. Jean Sanabria Chinchilla  
**Asesor**



Dr. Max Chavarría Vargas  
**Director  
Programa de Posgrado en Química**



Bruno Garita Salazar  
**Sustentante**

## TABLA DE CONTENIDO

Dedicatoria y agradecimientos .....	ii
Resumen .....	vi
Abstract .....	vii
Lista de tablas .....	viii
Lista de figuras .....	ix
Lista de abreviaturas .....	xi
Capítulo 1. Introducción: Ligandos tipo pinza .....	1
1.1 Antecedentes y características generales .....	1
1.2 Tipos de ligandos pinza con estructura espaciadora aromática .....	6
1.2.1 Ligandos pinza PCP y PNP .....	7
1.2.2. Ligandos pinza NCN y NNN .....	9
1.2.2. Ligandos pinza SCS y SNS .....	11
1.2.3. Ligandos pinza SeCSe y SeNSe .....	12
1.2.4. Ligandos pinza ONO y OCO .....	12
1.3 Propiedades de los ligandos tipo pinza .....	16
1.4 Estrategias de metalación de ligandos pinza .....	20
1.5 Justificación .....	21
Capítulo 2. Resultados y discusión .....	23
Síntesis, estructuras cristalinas, reactividad y cálculos teóricos de ligandos de pinza aromáticos con motivos de quelación OCO. ....	23
Capítulo 3. Experimentos complementarios .....	109
3.1 Pruebas de derivatización con ligando pinza SCS .....	109
3.2 Generación de complejos de bismuto y antimonio mediante ligandos pinza OCO... ..	114
Conclusiones .....	120
Bibliografía .....	121

## RESUMEN

La búsqueda por la generación de complejos metálicos, cuya obtención esté basada en un diseño planificado y racional, realizando variaciones estructurales a partir de distintas rutas sintéticas y deseando tener control de sus propiedades estereoelectrónicas, ha sido uno de los objetivos principales de la química organometálica e inorgánica. En esta línea, los ligandos tipo pinza han generado una gran cantidad de investigaciones asociadas en la última década, sobre todo con andamiajes tipo XCX, con átomos de nitrógeno, fósforo o azufre actuando como X. En el presente trabajo se reportan la síntesis y caracterización de seis ligandos pinza de conformación OCO, cuyo andamiaje ha sido menos explorado, basándose en estructuras aril bencil éter  $[(ROCH_2)_2C_6H_4]$  y unidades terminales aromáticas no reportadas, donde R = 2,6-dimetilfenil (**3a**), 2,5-dimetilfenil (**3b**), 2,4-dimetilfenil (**3c**), [1,1'-bifenil]-4-il] (**3d**), [1,1'-bifenil]-3-il] (**3e**) y pentaclorofenil (**3f**), logrando obtener de las estructuras de rayos X para los compuestos **3a** y **3e**. Los fragmentos de derivados aromáticos de las unidades terminales -OR tiene como objetivo general el proporcionar puntos de modulación electrónica en los ligandos buscando características termodinámicas y cinéticas que permitan la estabilización de especies altamente reactivas, estados de oxidación bajos y geometrías de baja coordinación.

Con el objetivo de comprender la reactividad de estos ligandos pinza, se generó y caracterizó de la respectiva sal de litio **4** a partir del ligando **3a**, mostrando una alta estabilidad perdurable en el tiempo y una existencia estructural como un dímero, tanto en estado sólido como en disolución, logrando aislar su respectiva estructura de rayos X. A su vez, el aislamiento del complejo de litio brinda mejores opciones para la experimentación de reactividad mediante pruebas de generación y aislamiento de complejos con elementos de grupo principal.

## ABSTRACT

The search for the generation of metal complexes, whose obtaining is based on a planned and rational design, making structural variations from different synthetic routes and wanting to have control of their stereoelectronic properties, has been one of the main objectives of organometallic chemistry and inorganic. In this line, pincer ligands have generated much associated research in the last decade, especially with XCX-type scaffolds, with nitrogen, phosphorus, or sulfur atoms acting as X. In the present work, the synthesis and characterization are reported of six OCO conformation pincer ligands, whose scaffold has been less explored, based on aryl benzyl ether  $[(ROCH_2)_2C_6H_4]$  structures and unreported aromatic terminal units, where R = 2,6-dimethylphenyl (**3a**), 2,5-dimethylphenyl (**3b**), 2,4-dimethylphenyl (**3c**), [1,1'-biphenyl]-4-yl] (**3d**), [1,1'-biphenyl]-3-yl] (**3e**) and pentachlorophenyl (**3f**), managing to obtain the X-ray structures for compounds **3a** and **3e**. The general objective of the fragments of aromatic derivatives of the –OR terminal units is to provide points of electronic modulation in the ligands, seeking thermodynamic and kinetic characteristics that allow the stabilization of highly reactive species, low oxidation states, and low coordination geometries.

To understand the reactivity of these pincer ligands, the respective lithium salt (**4**) was generated and characterized from ligand **3a**, showing high stability over time and a structural existence as a dimer, both in solid state and in solution, managing to isolate its respective X-ray structure. In turn, the isolation of the lithium complex provides better options for reactivity experimentation through generation and isolation tests of complexes with main group elements.

## LISTA DE TABLAS

**Tabla 1.** Síntesis de compuestos tipo aril bencil éter **3(a-f)**

**Tabla 2.** Valores de desplazamientos químicos observados de  $^1\text{H}$  (400 MHz) y  $^{13}\text{C}$  (400 MHz) RMN de los compuestos pinza OCO aril bencil éter **3a-d**

**Tabla 3.** Valores de desplazamientos químicos observados de  $^1\text{H}$  (400 MHz) y  $^{13}\text{C}$  (400 MHz) RMN de los compuestos pinza OCO aril bencil éter **3e-f** en  $\text{CDCl}_3$

**Tabla 4.** Frecuencias infrarrojas de compuestos pinza OCO aril bencil éter **3a-e**

**Tabla 5.** Valores seleccionados de longitudes de enlace ( $\text{Å}$ ) y ángulos ( $^\circ$ ) para **3a**.

**Tabla 6.** Valores seleccionados de longitudes de enlace ( $\text{Å}$ ) y ángulos ( $^\circ$ ) para **3e**.

**Tabla 7.** Valores de desplazamientos químicos de  $^1\text{H}$  (400 MHz) y  $^{13}\text{C}$  (400 MHz) para el compuesto **4**.

**Tabla 8.** Valores seleccionados de longitudes de enlace ( $\text{Å}$ ) y ángulos ( $^\circ$ ) para **4**.

**Tabla 9.** Valores de desplazamientos químicos observados de  $^1\text{H}$  (400 MHz) y  $^{13}\text{C}$  (400 MHz) RMN de los complejos **12** y **13**.



## LISTA DE FIGURAS

### Capítulo 1

**Figura 1. (a)** Analogía de ligando tipo pinza. **(b)** Estructura general del ligando tipo pinza.

**Figura 2.** Andamiaje general de un complejo con un ligando tipo pinza (las líneas discontinuas indican uno o más anillos posibles condensados).

**Figura 3. (a)** Andamiaje alifático de complejo pinza. **(b)** Andamiaje aromático de complejo pinza.

**Figura 4.** Ligandos tipos pinza con estructura espaciadora alifática cuyo átomo central es **(a)** C  $sp^3$ , **(b)** B, **(c)** N, **(d)** S, **(e)** Si, **(f)** O, **(g)** P, **(h)** Ge, **(i)** Sn y Bi **(j)**.

**Figura 5.** Ejemplos de ligandos pinza basado en la clasificación de Peris y Cabtree; **(a)** ligando palindrómico neutro, **(b)** ligando palindrómico monoaniónico, **(c)** ligando palindrómico dianiónico, **(d)** ligando palindrómico trianiónico, **(e)** ligando no palindrómico.

**Figura 6. (a)** Enlace covalente C–M. **(b)** Enlace covalente coordinado N–M.

**Figura 7.** Ejemplos de ligandos tipos pinza PCP, POCOP, PNCNP y PNP palindrómicos

**Figura 8.** Ejemplos de ligandos tipos pinza NCN, NNN, CNC y CCC palindrómicos

**Figura 9.** Ejemplos de ligandos tipos pinza SCS y SNS palindrómicos

**Figura 10.** Ejemplos de ligandos tipos pinza SeCSe y SeNSe palindrómicos

**Figura 11.** Ejemplos de ligandos tipos pinza ONO palindrómicos

**Figura 12.** Ejemplos de ligandos tipos pinza OCO palindrómicos de conformación alquil bencil éter

**Figura 13.** Ejemplos de ligandos tipos pinza OCO palindrómicos de conformación aril bencil éter

**Figura 14.** Propiedades características de ligandos tipo pinza.

### Capítulo 2

**Figure 1. (a)** Pincer ligand analogy. **(b)** General electronic backbone of a pincer ligand (**L** = generic complementary ligand).

**Figure 2.** The general structure of O,C,O pincer ligands

**Figure 3.** The general structure of OCO pincer ligands formed in this work

**Figure 4. (a)** Labeling depicting the central aromatic spacer of OCO pincers, **(b)** The general structure of compound **3a**.

**Figure 5.** (a)  $^1\text{H}$  NMR spectra ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz) of compound **3a**, (b) Coupling patterns of compound **3a**.

**Figure 6.** (a)  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz) and (b) HSQC spectrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz) of compound **3a**.

**Figure 7.** (a) HMBC spectrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz) of compound **3a**.

**Figure 8.** Structure fragment of (a) compound **3b**, (b) compound **3c**, and (c) compound **3d**.

**Figure 9.** Structure fragment of (a) compound **3e** and (b) compound **3f**.

**Figure 10.** FT-IR spectra of aryl benzyl ether compounds **3a-e**.

**Figure 11.** (a) Molecular structure of compound **3a**. All hydrogen atoms are omitted for clarity, and thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level. (b) lateral view of compound **3a**.

**Figure 12.** Molecular structure of compound **3e**. All hydrogen atoms are omitted for clarity, and thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

**Figure 13.** (a) Dimeric structure of **4**, (b) splitting pattern for  $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^7\text{Li})$  coupling (c) Variable temperature (VT)  $^1\text{H}$  NMR experiments for benzylic protons (**Ha/Hb**) AX pattern of **4**.

**Figure 14.** Molecular structure of compound **4**. All hydrogen atoms are omitted for clarity, thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

### Capítulo 3

**Figura 15.** (a) Estructura del derivado del 1,3-bis(fenilsulfanilmetil)benceno; (b-d) Fragmentos del espectro  $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz) de **8**.

**Figura 16.** Estructuras de complejos generados de bismuto (**12**) y antimonio (**13**).

**Figura 17.** Fragmentos del espectro  $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz) de **12**.

**Figura 18.** Fragmentos del espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz) de **12**.

**Figura 19.** Fragmentos del espectro HSQC ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz) de **12**.

**Figura 20.** Fragmentos del espectro HMBC ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz) de **12**.

**Figura 21.** Fragmentos del (a)  $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz) y (b)  $^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz) de **13**.

**Figura 22.** Fragmentos del espectro (a) HSQC y (b) HMBC ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz) de **13**.

## LISTA DE ABREVIATURAS

Å Angstrom

Et etilo

Fac facial

HOMO orbital molecular ocupado de más energía

*i*Pr isopropil

LUMO orbital molecular no ocupado de más baja energía

Me metil

Mer meridional

MOFs estructuras metal-orgánicas

m.p melting point

Ph fenil

*t*-Bu *tert*butil

$\sigma$  enlace sencillo

$\pi$  enlace doble

$\kappa$  denticidad

s singulete

d doblete

t triplete

dd doblete de doblete

IR infrarojo

MW peso molecular

J constante de acoplamiento

K kelvin

RMN resonancia magnética nuclear

S<sub>N</sub>2 sustitución nucleofílica bimolecular

MeCN acetonitrilo

$\Delta$  calentamiento

$\delta^-$  parcialmente negativo

$\delta^+$  parcialmente positivo

ppm partes por millón

$\delta_H$  Desplazamiento de protón

$\delta_C$  Desplazamiento de carbono

$\delta_{Li}$  Desplazamiento de litio

HSQC Espectroscopia de coherencia cuántica única heteronuclear

HMBC Espectroscopia de correlación de enlaces múltiples heteronucleares.

COSY espectroscopia de correlación homonuclear

° grados

r.t temperatura ambiente

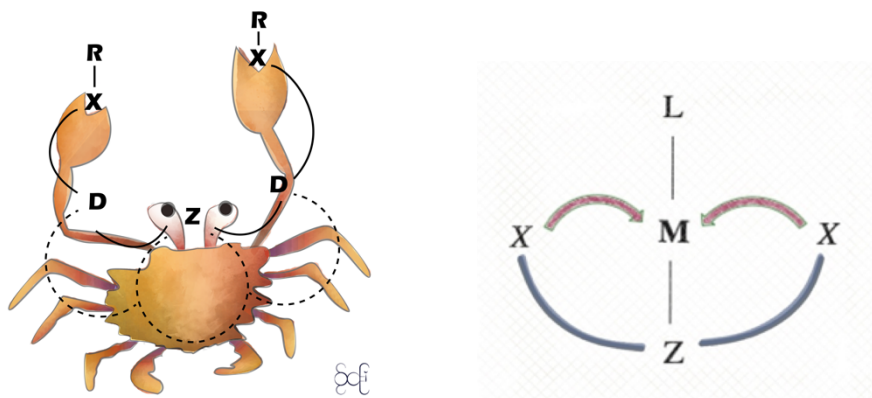
VT temperatura variable

## Capítulo 1. Introducción: Ligandos tipo pinza

### 1.1 Antecedentes y características generales

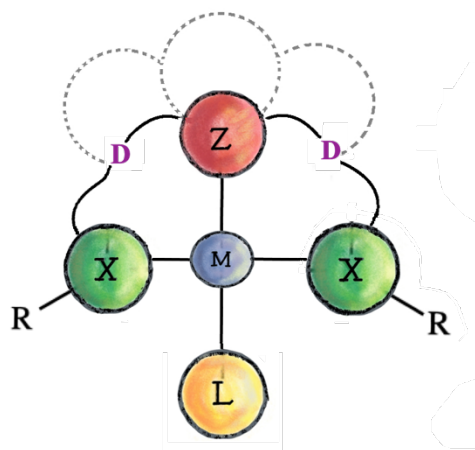
La búsqueda por la generación de complejos metálicos, cuya obtención esté basada en un diseño planificado y racional, realizando variaciones estructurales a partir de distintas rutas sintéticas, ha sido uno de los objetivos principales de la química organometálica e inorgánica. Este planteamiento utiliza una amplia gama de ligandos a los cuales se les realiza modificaciones puntuales para permitir el control de sus propiedades estereoelectrónicas; estos ligandos mediante procesos de quelación forman dos o más enlaces con un átomo metálico, idealmente sin inconvenientes ante procesos de disociación y aportando múltiples efectos en la reactividad del complejo resultante [1].

En los últimos años los ligandos polidentados han generado gran interés en la investigación para la generación de complejos metálicos con múltiples aplicaciones, siendo significativo el caso de los ligandos clasificados como tipo pinza, los cuales han generado una gran cantidad de investigaciones asociadas en la última década. Estos fueron reportados originalmente en la década de los 1970's por Moulton y Shaw [2] y nombrados de esa manera por Gerard van Koten en 1989 [3] en analogía a la manera en la que el ligando interactuaba con fuerza con el metal al formar un respectivo complejo (**Figura 1a**). Originalmente esta definición se refería a ligandos tridentados que presentaba una coordinación meridional, a partir de tres sitios de unión: un grupo aniónico central basado en carbono con el cual se formaba un enlace covalente  $\sigma$  con el metal y flanqueado por dos grupos donantes coplanares neutros, que interactuaban con el metal cual movimiento de estrategia militar envolvente (**Figura 1b**), donando un par de electrones libres y provocando un fuerte efecto quelante [4–6]. Esta definición original se extendió a ligandos que coordinaran meridionalmente y presentaran tres o más sitios de unión aniónicos y neutros [7], encontrándose en la literatura una gran cantidad de ejemplos sobre procesos de síntesis y exploración de sus propiedades.



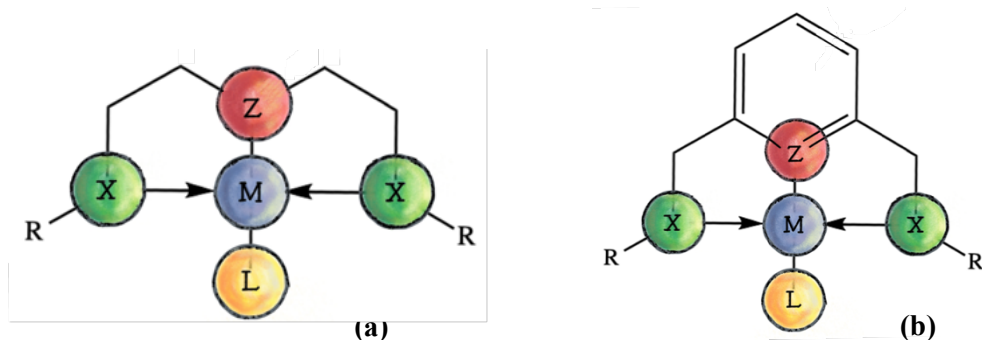
**Figura 1. (a)** Analogía de ligando tipo pinza. **(b)** Estructura general del ligando tipo pinza.

En general, un ligando tipo pinza presenta una estructura definida por una serie de grupos que al interactuar con un átomo o ion metálico determinado (**M**), forman un complejo metálico estable termodinámicamente por el efecto quelato (**Figura 2**), con un grado de coordinación que provoca geometrías octaédricas o plano cuadradas, y evita la adopción de geometrías tetraédricas [8]. Este andamiaje general está conformado por tres bloques: una unidad espaciadora de la que forma parte un átomo central **Z** (C, N, O, P), el cual dona un par de electrones generando al menos un enlace covalente con el metal en cuestión y tiene un efecto *trans* significativo en el complejo; unidades enlazantes o unidades puentes **D** (comúnmente grupos  $-\text{CH}_2$ , aunque también están reportados casos con  $-\text{O}$ ,  $-\text{S}$ ,  $-\text{P}$  o  $-\text{NH}$ ) las cuales determinan del tamaño de los metalociclos generados con el metal **M**, el ángulo de mordida en el complejo y como vía para la introducción de quiralidad al sistema. Estas unidades puente conectan la estructura espaciadora con los brazos flanqueantes donde se encuentran átomos donadores **X** (N, P, Se, S, O) con un arreglo *trans* entre sí, generando dos enlaces de tipo covalente coordinado con el metal y aportando a las características del complejo mediante ajustes de las propiedades electrónicas según el heteroátomo referente a dureza/suavidad, la posibilidad de ser semilábil y del efecto estérico según el tamaño y distribución de los grupos R. El grupo **L** (uno o más) corresponde a ligandos auxiliares o a sitios de libre coordinación según las condiciones de generación del complejo, viéndose afectada significativamente la reactividad del este según la identidad de **Z**, por el efecto *trans* previamente mencionado [9–12].

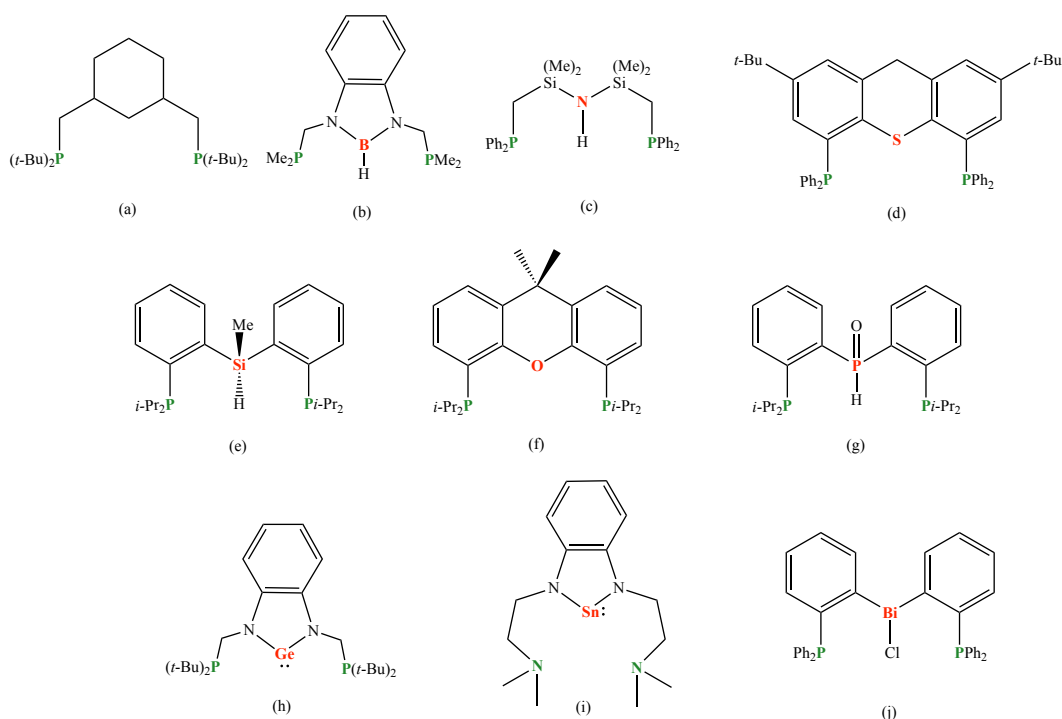


**Figura 2.** Andamiaje general de un complejo con un ligando tipo pinza (las líneas discontinuas indican uno o más anillos posibles condensados).

Si bien no existe un consenso en cuanto a la clasificación general de los ligandos tipo pinza, normalmente estos se nombran de manera  $\text{XZX}$  o  $\text{XZX}^i$  (donde  $\text{X} \neq \text{X}^i$ ) en correlación con la **Figura 2** (las siglas no son únicas, encontrándose en la literatura en varias formas), referentes a los tres sitios de unión y vinculado a la denticidad  $\kappa^3$  que presenta al formar el respectivo complejo metálico. La forma de diferenciación más ampliamente utilizada para ligandos tipo pinza se basa en las características de la unidad espaciadora, según esta sea alifática o (hetero)aromática. Las estructuras de ligandos pinza con estructuras espaciadoras alifáticas (**Figura 3a**) tienden a ser más reactivas y con ello, más difíciles de manipular, debido a alta flexibilidad de los anillos y cadenas saturadas, junto con la alta donación  $\sigma$  de densidad electrónica por parte del átomo central. Además, la menor versatilidad sintética en cuanto a modificaciones estructurales de las cadenas saturadas hace más difícil la modulación de sus propiedades electrónicas [8,13,14]. Aun así, se encuentran en la literatura una alta variedad de átomos centrales **Z** con los que interactúan el metal en los complejos, debido a la cierta libertad de no formar parte de un sistema aromático; algunos ejemplos relevantes de ligandos pinza con estructuras espaciadoras alifáticas se presentan en la **Figura 4 a-i**, cuyo átomo central es un átomo de carbono (hibridación  $\text{sp}^3$ ) [6], boro [15], nitrógeno [13], azufre [16], silicio [17], oxígeno [18,19], fósforo [20], germanio [21], estaño [22] o bismuto [23].



**Figura 3.** (a) Andamiaje alifático de complejo pinza. (b) Andamiaje aromático de complejo pinza.



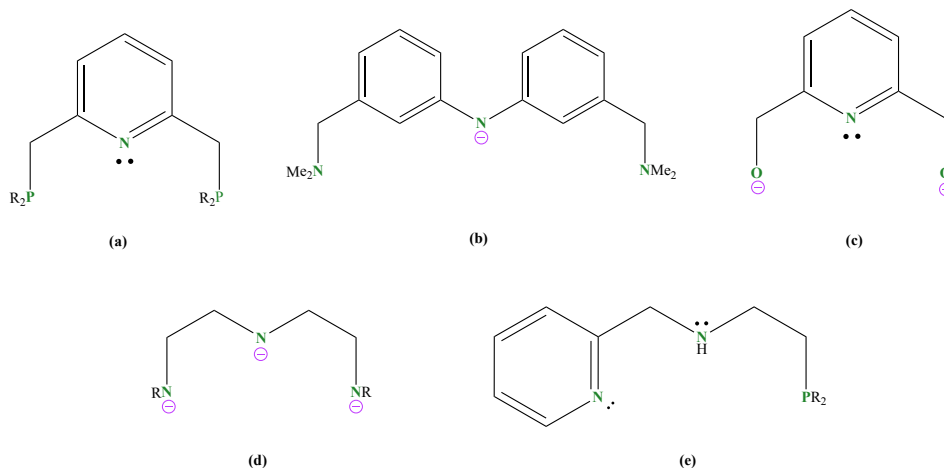
**Figura 4.** Ligandos tipos pinza con estructura espaciadora alifática cuyo átomo central es (a) C  $sp^3$ , (b) B, (c) N, (d) S, (e) Si, (f) O, (g) P, (h) Ge, (i) Sn y Bi (j).

Las estructuras en ligandos pinza con estructuras espaciadoras aromáticas (**Figura 3b**) generan un mayor interés debido a la robustez y versatilidad del anillo aromático. La modificación de esta clase de anillos permite contar con una amplia variedad de estructuras **XZX** (con **Z**: C, N) al poder variar uno o más aspectos en el andamiaje general contando con dos posiciones *meta* y una posición *para* al átomo **Z**, adicionando o eliminando sustituyentes, cambiando posiciones y modulando la distribución electrónica y, por tanto, sus propiedades



electrónicas asociadas. Esto hace que este tipo de ligando sea muy atractivo para investigar su relación estructura/reactividad al formar el complejo con un centro metálico, con la rigidez que el anillo brinda al sistema y el enlace generado entre el átomo donador y el metal, ya sea con el C  $sp^2$  aniónico mediante un enlace covalente o un enlace covalente coordinado con el N del anillo piridínico [24,25].

Otra forma alternativa de clasificación más reciente fue planteada por Peris y Cabtree [9], la cual se basa en la simetría del ligando en relación a la descripción **XZX** y en la carga de los átomos en los puntos de unión. Los autores dividen los ligandos como palindrómicos y no palindrómicos, según la simetría al trazar un eje central; adicionalmente también los clasifican según la naturaleza de los átomos coordinantes, sean estos neutros, aniónicos o una mezcla ambos tipos (**Figura 5 a-e**).



**Figura 5.** Ejemplos de ligandos pinza basado en la clasificación de Peris y Cabtree; **(a)** ligando palindrómico neutro, **(b)** ligando palindrómico monoaniónico, **(c)** ligando palindrómico dianiónico, **(d)** ligando palindrómico trianiónico, **(e)** ligando no palindrómico.

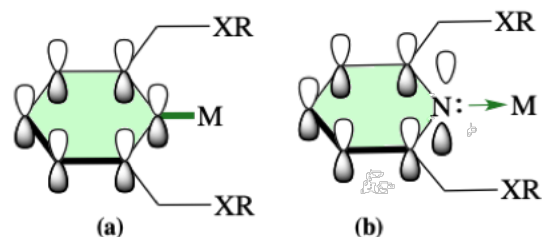
Los ligandos palindrómicos monoaniónicos mostrados son los más comunes, presentando carga en el carbono  $sp^2$  central de la unidad espaciadora, encontrándose gran variedad de ejemplos de complejos con metales de transición y elementos de grupos principal con bajo estado de oxidación. Sin embargo, ejemplos de complejos con ligandos dianiónicos con N como átomo central, con carga localizadas en los brazos del ligando [26], y ligandos trianiónicos con carbono  $sp^2$  como átomo central, han sido reportados en la literatura recientemente [4,27], mostrando habilidad de estabilizar estados de oxidación altos. La identidad de cada átomo y la clase de estructura que conforman los distintos bloques de estos

ligandos juega un papel vital en las propiedades intrínsecas del mismo y del complejo metálico a formado.

## 1.2 Tipos de ligandos pinza con estructura espaciadora aromática

La importancia de la formación de dos metalociclos de cinco miembros para la obtención de un complejo termodinámicamente estable (**Figura 3a-b**) ha sido respaldado ampliamente en la literatura desde las primeras investigaciones con ligandos pinza [28], siendo dependientes principalmente de las características de la estructura espaciadora y del átomo enlazante al metal (**Z**), además de los átomos coordinantes involucrados, pues por sí solas estas estructuras no son capaces de estabilizar adecuadamente el ion metálico. Según el andamiaje general del ligando y de su interacción con centro metálico, se definen propiedades del mismo, como ángulo de mordida, los orbitales frontera o su geometría molecular. La identidad del átomo central donador **Z**, por tanto, tiene un impacto muy importante en las propiedades electrónicas del complejo, como en la variación de la cinética del efecto *trans*, la labilidad de los ligandos auxiliares, la reactividad y estabilidad del propio complejo metálico.

Las estructuras espaciadoras aromáticas más comunes se basan en anillos de benceno y piridina, con átomos donadores de C y N respectivamente. Ambos forman un enlace covalente con el centro metálico para generar el complejo, aunque de manera distinta. El C  $sp^2$  arílico se visualiza como un ligando donador de un electrón, tipo radical [29], interactuando mediante un enlace  $\sigma$  (**Figura 6a**) sin la ocupación de orbitales de enlace de simetría  $\pi$  para generar un enlace C–M, pues esto provocaría la pérdida de la aromaticidad y del carácter inerte propio del C  $sp^2$  al formar el complejo (determinante en su estabilidad termodinámica). La generación de ese enlace ocurre usualmente por la activación del enlace C–H o C–Br por diferentes métodos, como paso previo para la formación de dicho enlace C–M. Por otra parte, el N del anillo de la piridina participa mediante su par de electrones no enlazado (y no aromático), actuando como una base de Lewis y generando el enlace covalente coordinado con el metal, sin afectar la aromaticidad del sistema y con una vinculación al concepto quelante, aunque de menor fuerza que su contraparte arílica (**Figura 6b**) [7,30].



**Figura 6.** (a) Enlace covalente C–M. (b) Enlace covalente coordinado N–M.

Estas estructuras espaciadoras pueden ser funcionalizadas en las posiciones *meta* y *para*, mediante la adición de sustituyentes (donadores y extractores), modulando la densidad electrónica en el anillo, así como el aporte electrónico de todo el ligando al centro metálico y la distribución de esa densidad en todo el complejo. Los casos reportados más frecuentes, presentan la sustitución en posición *para* al átomo central **Z**, con el claro objetivo de un efecto directo sobre el enlace con el metal de turno. Esta sustitución no tiene influencia en aspectos estéricos del complejo y abre además la posibilidad de procesos de anclaje o inmovilización a sustratos o macromoléculas, necesarios en procesos como la catálisis heterogénea [31].

La variedad en cuanto a los átomos donantes en los brazos flanqueantes en esta clase de ligandos es más amplia, comparado con los casos en la estructura aromática central, utilizándose elementos de grupo 14 y 15, con versatilidad en cuanto a hibridación, compartimiento donador (relación suave/duro) y grupos enlazados. Los casos más comunes involucran átomos de P, N, S, Se y más recientemente O, reportándose diversas conformaciones palindrómicas y aplicaciones de los complejos generados como estructuras precatalizadoras o catalizadoras en áreas principalmente de síntesis orgánica y organometálica.

### 1.2.1 Ligandos pinza PCP y PNP

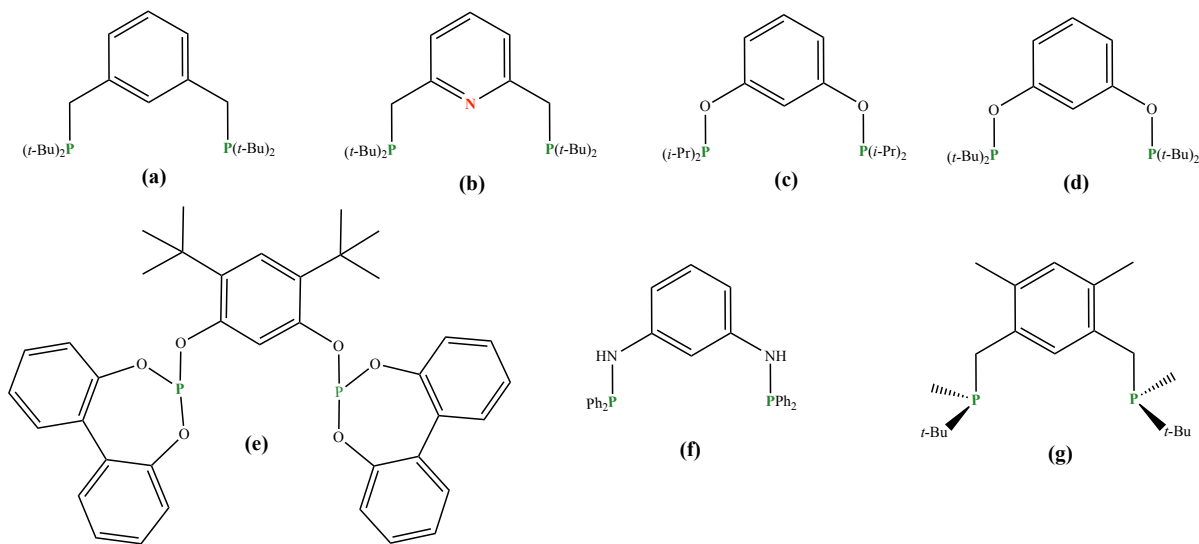
El uso de átomos de fósforo como átomos donadores es común en la química organometálica debido a la capacidad que se presenta para estabilizar centros metálicos con altos y bajos estados de oxidación, respaldado en su polarizabilidad como base suave, y apareciendo como unidades de fosfinas ( $-PR_2$ ) o ésteres de fosfito ( $-POR_2$ ) [1].

La estrategia de diseño para esta clase general de ligandos parte del 1,3-bis(bromometil)benceno y la 2,6-bis(bromometil)piridina, está basada según las unidades espaciadoras (**D**) involucradas, utilizando diversas rutas sintéticas según sea su identidad, con

grupos  $-\text{CH}_2$  [32],  $-\text{NH}$  [33] ó  $-\text{O}$  [34] adicional al tipo de átomo donador involucrado. De hecho, la primera estructura reportada de este tipo corresponde a un ligando de clasificación PCP (**Figura 7a**), siendo utilizado para formar complejos con Pt, Pd y Ni, aplicándose en la activación de enlaces C–H [2].

Las estructuras más sencillas incluyen el grupo  $-\text{PMe}_2$ , tanto en ligandos tipos PCP (**7a**) como en tipo PNP (**7b**), utilizándose en la formación de complejos con Mo(III) en procesos catalíticos de reducción de  $\text{N}_2$  a  $\text{NH}_3$  [35]. De igual forma, sistemas con la conformación POCOP involucrando grupos  $-\text{PiPr}$  (**7c**) [36] o  $-\text{Pt-Bu}_2$  (**7d**) [37] han permitido estabilizar estructuras sensibles como sales de litio y han complejado metales de transición, en procesos de complajación carbono-carbono y activación de moléculas pequeñas como  $\text{H}_2$ . Las variaciones que incluyen ésteres de fosfito en sus brazos flanqueantes con diversos sustituyentes aromáticos amplían este tipo de conformaciones (**7e**) [38] catalizando, junto con Pd(II), acoplamiento cruzados para la generación de enlaces C–P partiendo de yoduros de arilo y complejos fosfina boranos.

Otras conformaciones involucran grupos amino (**7f**) [33] y átomos de fósforo estereogénico, brindando quiralidad al sistema complejante (**7g**) [39].



**Figura 7.** Ejemplos de ligandos tipos pinza PCP, POCOP, PNCNP y PNP palindrómicos (**a-g**).

### 1.2.2. Ligandos pinza NCN y NNN

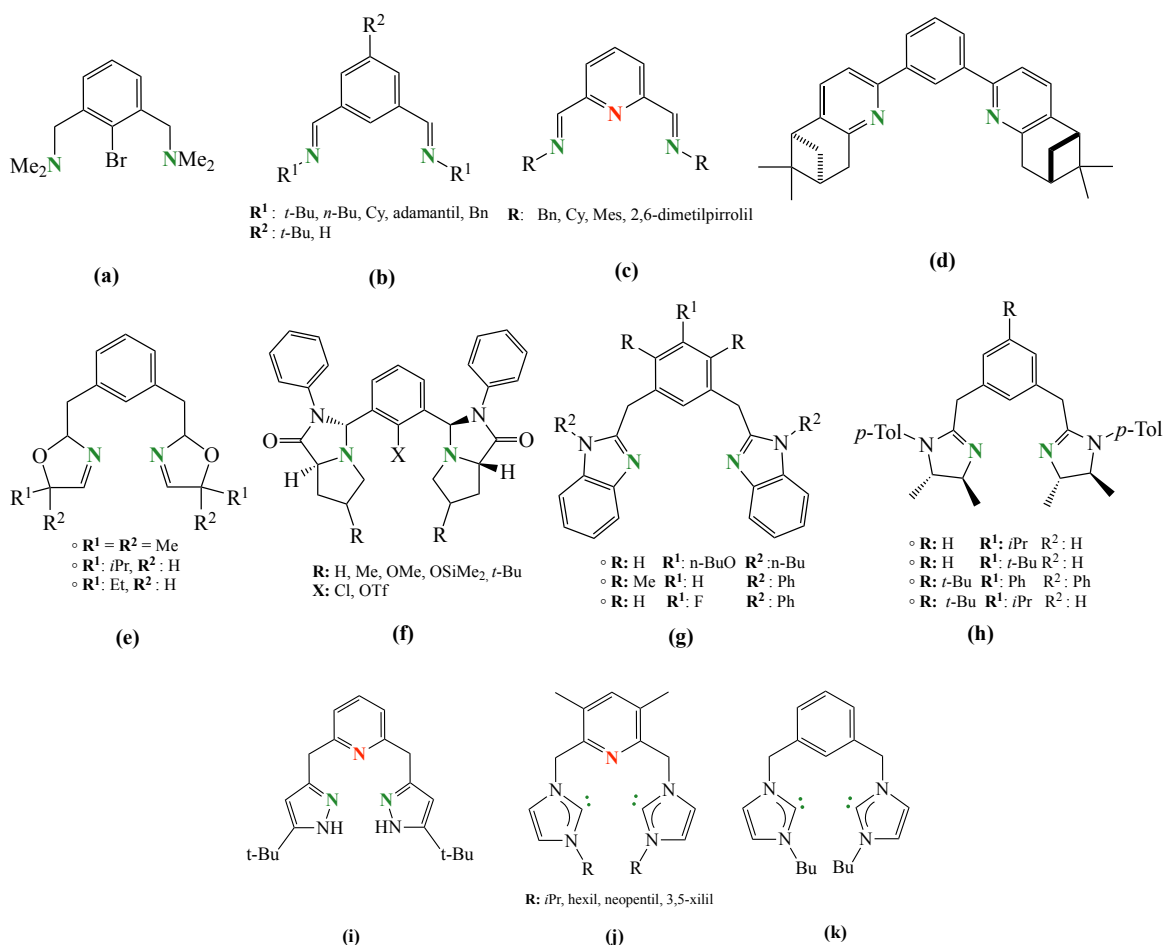
Los casos de ligandos pinza con átomos de nitrógenos en los brazos flanqueantes son más numerosos, variando de forma significativa en cuanto a su diseño y composición, con múltiples grupos posibles y con posible funcionalización.

Inicialmente las unidades  $-NMe_2$  en ligandos tipo NCN (**Figura 8a**) [40,41], utilizados en estudios sobre la reactividad y métodos de activación de enlaces C–Br, a partir de la formación de sales de Li, enfocándose en la forma de interacción de los brazos flanqueantes sobre el centro metálico, encontrándose la formación de sistemas diméricos de sales de Li, como intermediarios para la obtención de complejos metálicos con Sn(II), Si(IV) [42], Ga(III) y In(III) [43]. Ejemplo de variaciones con unidades  $-NEt_2$  y  $-NtPr_2$ , amplían la variedad y las características estéricas del tipo de ligando [44].

La introducción de grupos imina entre la unidad enlazadora y nitrógeno donante, incluyendo una gran variedad sustituyentes (**Figura 8 b,c**), implican aspectos estéricos importantes según la estructura isomérica que presentan y el tamaño de los diversos grupos enlazados al N  $sp^2$ . Ejemplos NCN reportados (**8b**) muestran sustituciones en la posición *para* de la unidad espaciadora y en los distintos grupos alifáticos, utilizados para generar complejos con Pd(II) usados en reacciones de acoplamiento de Heck entre yoduros de arilo y diversos acrilatos [45], y con Sn(II) en procesos de activación del  $P_4$  [46]. De igual forma, grupos imina en ligandos NNN (**8c**) han sido reportados, con mayor variedad de sustituyentes enlazados al N  $sp^2$ , como anillos aromáticos funcionalizados con halógenos, grupos alifáticos voluminosos o anillos heterocíclicos, formando complejos con metales de transición [47].

La inclusión de otros heteroátomos en los brazos laterales representa alternativas electrónicas según su identidad. El grupo de investigación de Gladiali [48] reportó una estructura novedosa basada en bis(2-piridil)benzeno de tipo NCN con características quirales, con un sustituyente ciclohexil quiral unido a cada anillo de piridina lateral, generando complejos con Hg(II), Pt(II) y Pd(II), utilizándolos en procesos catalíticos de formación de enlaces C–C (**Figura 8d**). De igual manera, ligandos basados unidades de 2-oxazolinas (**Figura 8e**) [49,50]; pirroloimidazolonas (**Figura 8f**) [45]; benzimidazolil (**Figura 8g**) [51] y imidazolinil (**Figura 8h**) [52] se han generado, utilizándose con éxito para la formación de complejos con metales de transición y uso en reacciones de acoplamiento.

Algunas estructuras menos exploradas presentan la configuración NNN; se han reportado estudios con unidades de pirazol en los brazos flanqueantes (**Figura 8i**), para la formación de complejos con Co(II), Fe(II) y Mn(II) [53]. También, ejemplos palindrómicos de tipo di- y trianiónicos, donde grupos carbenos forman dos enlaces covalentes  $\sigma$  C–M con un determinado centro metálico, adicional al formado en el caso de las unidades espaciadoras arílicas; esto ofrece una mejora en cuanto estabilidad de los complejos obtenidos, minimizando situaciones de lixiviación del metal en procesos de catálisis homogénea (**Figura 8j, 8k**) [54,55].

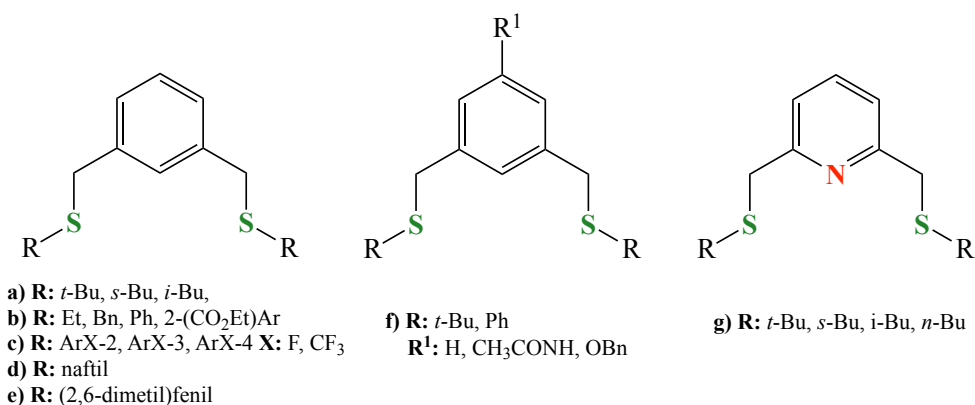


**Figura 8.** Ejemplos de ligandos tipos pinza NCN, NNN, CNC y CCC palindrómicos (**a-k**).

### 1.2.2. Ligandos pinza SCS y SNS

Los átomos de azufre pueden actuar como átomos donadores tanto de tipo  $\sigma$  como de tipo  $\pi$ , además de poder actuar como aceptor  $\pi$  sus distintas conformaciones. Esto hace que su inclusión sea amplia, buscando la modulación de propiedades electrónicas de centros metálicos e interviniendo de forma que el ion metálico cuente con ligandos tanto suaves como duros, con alto protagonismo en su reactividad [56].

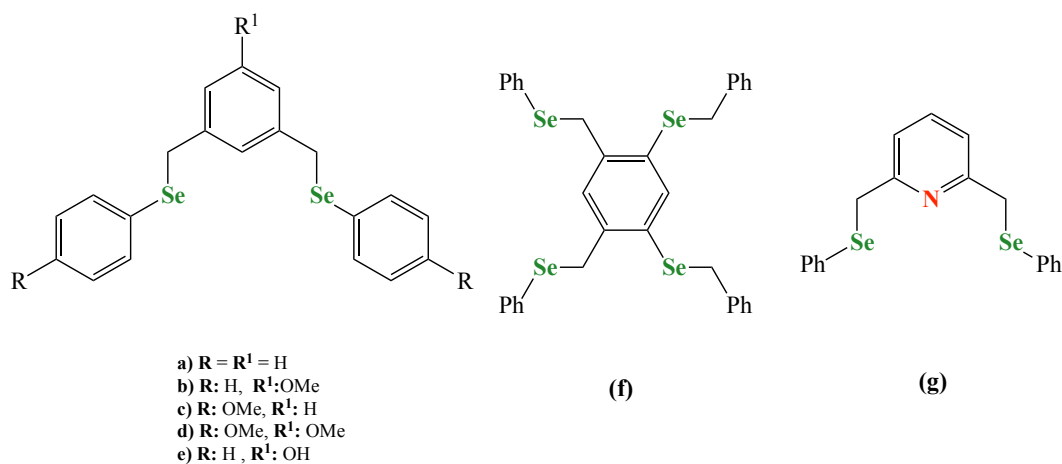
Las estructuras que actúan como ligandos pinza con átomos de azufre presentan menor variedad en comparación con los ejemplos de otros átomos donadores descritos previamente. Muchos de los casos reportados varían la identidad de R de la unidad  $-SR$ , con distintos sustituyentes tanto alifáticos como aromáticos. Morales-Morales y colaboradores reportaron la generación de una serie de complejos con ligandos que presentaban varios isómeros del *n*-butil (**Figura 9a**) [57,58]. Otros casos reportados utilizan otras formas de sustituyentes alifáticos, así como sustituyentes aromáticos (**9b**) [59–61], fluorados (**9c**) [62] y funcionalizados en la posición *para* del anillos espaciador (**d-g**) [63–65]. En cuanto a ligandos tipo SNS lo encontrado en la literatura es escaso, con ejemplos que también incluyen isómeros de *n*-butil, participando en pruebas de tioesterificación C–S por técnica de microondas [57] y experimentos con líquidos iónicos (**9g**) [66].



**Figura 9.** Ejemplos de ligandos tipos pinza SCS y SNS palindrómicos (**a-g**).

### 1.2.3. Ligandos pinza SeCSe y SeNSe

En general, el selenio presenta propiedades muy similares al azufre como su fuerte habilidad donadora de densidad electrónica, sin embargo, los ligandos tipo pinza que incluyan este elemento han sido mucho menos explorados. Yao y su grupo de colaboración reportaron la estructura tipo SeCSe **10a**, con unidades SePh [67]. Posteriormente, Sbazó y colaboradores reportaron la funcionalización de los anillos aromáticos, tanto la unidad espaciadora como los presentes en las unidades laterales, mediante la adición de grupo donadores –OMe (**10b-d**) [68]. Más recientemente, estructuras donde se sustituye la posición *para* del anillo central por un grupo –OH (**10e**), los cual brindó un punto de unión a un soporte de poliestireno, con aplicación en catálisis heterogénea en reacciones de acoplamiento de Sonogashira [69]. Variaciones en la estructura tetradentada con cuatro brazos flanqueantes en un mismo anillo (**10f**) [70] y el ligando tipo SeNSe con unidades –SePh (**10g**) [71], complementan la limitada cantidad de este clase de ligandos pinza.



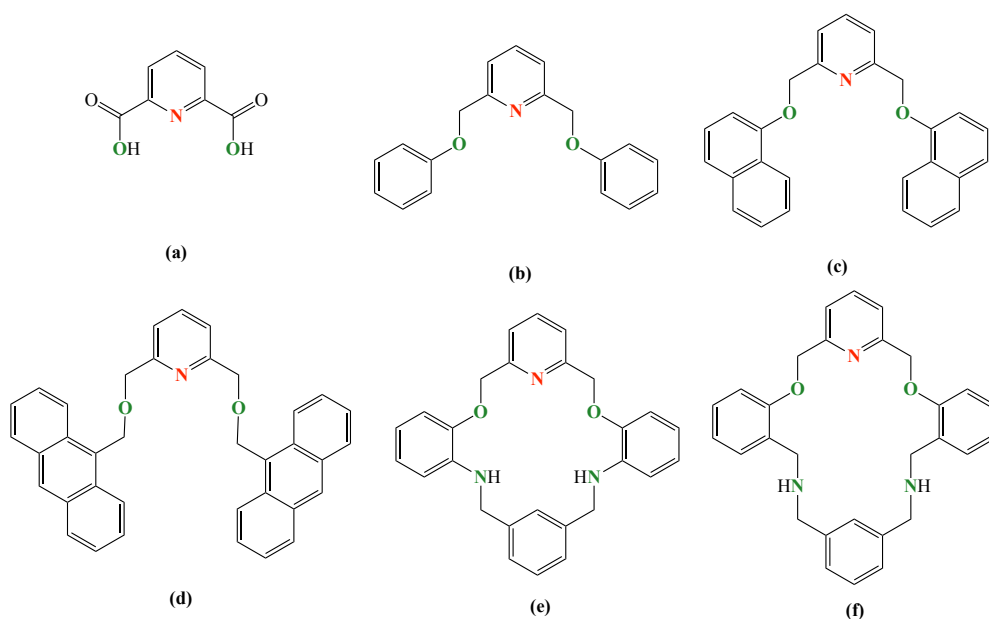
**Figura 10.** Ejemplos de ligandos tipos pinza SeCSe y SeNSe palindrómicos (a-g).

### 1.2.4. Ligandos pinza ONO y OCO

El desarrollo de ligandos tipo pinza con átomos de oxígeno como dadores de densidad en los brazos flanqueantes ha sido escasa en comparación a los otros átomos dadores descritos anteriormente, aduciendo una menor capacidad donante por coordinación del átomo de oxígeno en su forma neutra presentando fluxionalidad en disolución, o fuertes interacciones



(en ocasiones más de los buscado) en estructuras que actúan como ligando espectador como los casos de átomos de oxígeno aniónicos [72], aunque en las últimas décadas, la exploración de esta conformación palindrómica fue creciendo, sobre todo en estudios para la generación de complejos pinza con Pd, representando eso sí, un porcentaje limitado de apenas del 1% de las investigaciones [73]. Los ligandos pinza de conformación ONO monoaniónicos son escasos, encontrándose estructuras dianiónicas (**Figura 11a**), formando complejos con Ir(III) aplicándose en la funcionalización catalítica de enlaces C–H [74]. Ligandos pinza con unidades fenil, naftil y antril fueron generados por Lämsä y colaboradores para la formación de ensamblajes supramoleculares basadas en interacciones no covalentes, complejación de cationes orgánicos como el catión tropilio (**Figura 11b-d**) [75]. Finalmente, estructuras macrocíclicas tipo oxaazaciclofanos (**Figura 11e-f**) fueron sintetizadas y empleados en la generación de complejos con iones Cu(II) y Zn(II) [76].



**Figura 11.** Ejemplos de ligandos tipos pinza ONO palindrómicos (**a-c**).

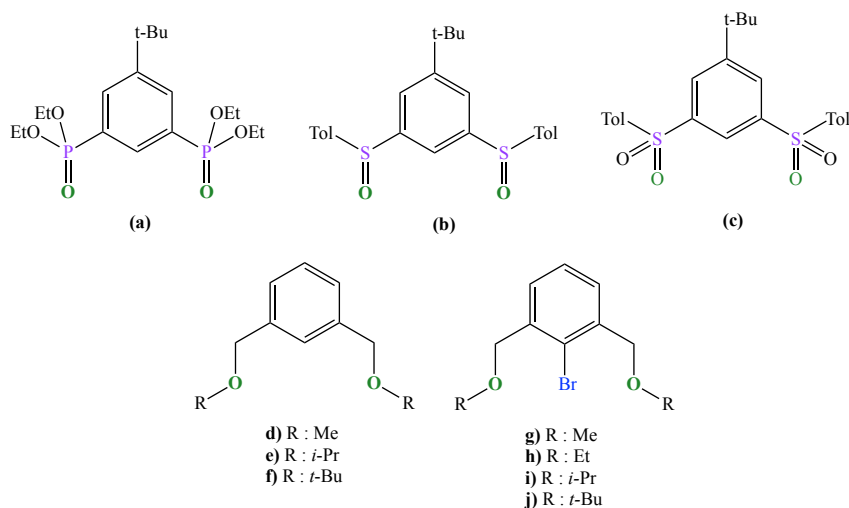
La primera estructura de tipo OCO monoaniónica utilizada para la formación de complejos fue reportada finalizando el siglo pasado (**Figura 12a**), utilizándose para la formación de complejos con átomos de Sn de forma penta- y hexacoordinada [77,78] basados en ésteres difosfónicos, donde la combinación de los dos grupos P=O con alta capacidad donadora y la estructura aromática central rígida, genera complejos estables con fuertes

enlaces coordinantes Sn-O, respaldado por valores de distancias de enlace mediante difracción de rayos X, obteniendo valores menores en comparación a complejos donde un solo brazo interactúa con el centro metálico. Investigaciones posteriores mantuvieron los grupos P=O pero modificaron el tamaño y volumen de los grupos R, generando complejos con átomos de Sn y Pb, caracterizados tanto en solución como en estado sólido [79].

El grupo de investigación Nemes y colaboradores reportaron ligandos pinza OCO utilizando grupos sulfinilo (R-S(=O)) (**Figura 12b**) [80] y sulfonilo (R-S(=O)<sub>2</sub>) (**Figura 12c**) [81], enlazados a la estructura aromática central donde los átomos de azufre actúan como estructuras puente, de manera que un átomo de oxígeno (disponibilidad según el grupo) quede en posición para coordinar un ion determinado. La formación de complejos con esta variedad de ligando pinza se centró principalmente con elementos del grupo 14, buscando la estabilización de especies divalentes como estanilenos, germilenos y plumbilenos, estudiando sus propiedades estructurales, el efecto del par de electrones libres presente y el orbital *p* vacante que poseen, en sus propiedades optoelectrónicas y catalíticas [82].

Ligandos pinza OCO con grupos metileno como estructuras puente han brindado una mayor flexibilidad en los brazos adyacentes en comparación a los casos previamente descritos, conectando el anillo central con grupos donadores basados en éteres con amplia variedad de fragmentos -OR. Los primeros derivados de conformación alquil bencil éter reportados incluyeron grupos metil -OMe (**Figura 12d**) e isopropil -O*i*Pr (**Figura 12e**) como grupos terminales de los brazos circundantes [83], ampliándose en tamaño posteriormente con grupos -O*t*Bu (**Figura 12f**) [84,85]. Análogos de estos ligandos también fueron generados, pero presentando un enlace C-Br con el C-1 del anillo aromático central, brindándole otra ruta de activación para la formación de complejos (**Figura 12 g-j**) [86]. Jambor, Dostál y colaboradores reportaron la generación de complejos con estos tres ligandos pinza de conformación alquil bencil éter con Sn(IV) generando derivados hipercoordinados de a partir de distintos reactivos de nomenclatura SnPh<sub>(4-n)</sub>Cl<sub>n</sub>, (n = 1-4), notando el efecto de la moderación de la acidez de Lewis por los ligandos sobre la interacción Sn-O en los complejos [84,87]. Adicionalmente, la estabilidad y reactividad de estos complejos de Sn fueron probados al generar cationes con diversos sustituyentes electronegativos como triflatos o carboranos [88-90], y su aplicación en procesos catalíticos de acetilación de alcoholes [91]. El mismo grupo reportó la generación de complejos con Sb(III) y Bi(III), caracterizando las estructuras

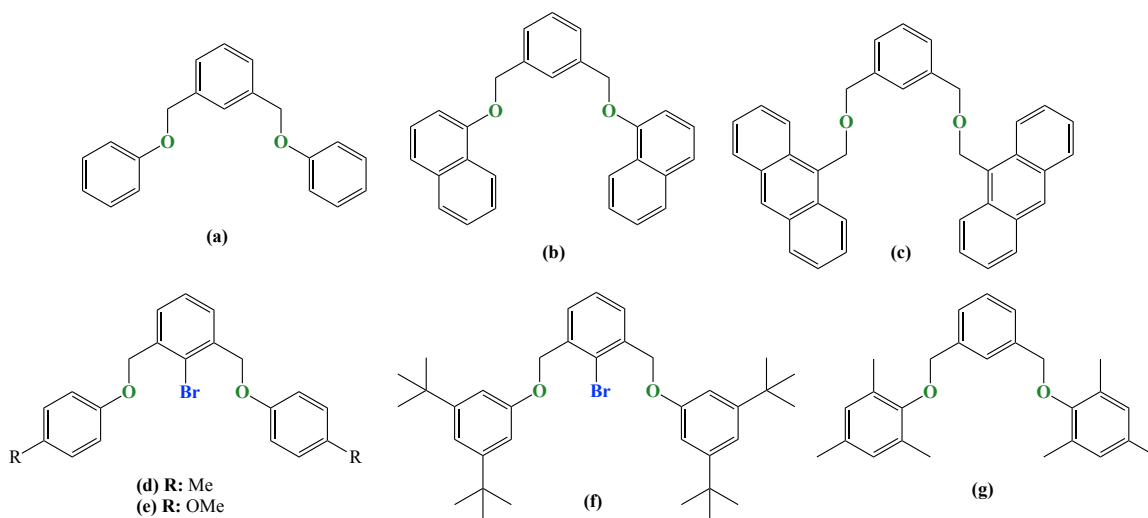
obtenidas en disolución y en estado sólido así como profundizando en su reactividad mediante el intercambio de halógenos ( $\text{Cl}^-$  por  $\text{F}^-$  y  $\text{I}^-$ ) [92,93], generación de puente de sulfuros [94], carboxilatos [95], cationes, triflatos [96], derivados de acetiluros [97] y dopaje con átomos de Se y Te elemental [98]. Otros ejemplos mostraron resultados exitosos en la generación de complejos con As(III) [99], Si(IV) [72], P(III) [100] y diversos derivados de Al(III) [86,101].



**Figura 12.** Ejemplos de ligandos tipos pinza OCO palindrómicos de conformación alquil bencil éter (a-j).

Ligandos pinza OCO de conformación aril bencil éter también son atractivos ante las diferencias estructurales que presentan con respecto a los grupos alquílicos saturados y las propiedades características asociadas al anillo aromático como estructura base en los brazos laterales, como la planaridad e impedimento estérico al presentar sustituciones, la aromaticidad, la posibilidad de modulación de la densidad electrónica mediante sustitución o modificación con grupos extractores/donadores y la respuestas de estos grupos al interaccionar con radiación electromagnética, con impacto directo en las propiedades del complejo a formar [75]. Ejemplos análogos a los mostrados en las figuras **11b-c** se emplearon con el mismo fin, basándose en interacciones catión- $\pi$  para la formación del complejo orgánico (**Figuras 13 a-c**). Estructuras funcionalizadas en posición *para* en los anillos de los brazos colgantes (**Figuras 13 d-e**) fueron utilizados para la síntesis y caracterización de complejos hexacoordinados de Co(III) aplicados en catálisis, observando una coordinación moderada de los átomos de oxígenos al centro metálico y con ello, y mayor facilidad para la generación de

especies activas sin reducir la estabilidad del complejo durante el proceso de reacción [102,103]. Por otra parte, la estructura con grupos *tert*-butil en las posiciones 3 y 5 de los anillos de los brazos laterales fue utilizada para la generación de complejos de Al(III), con aplicación catalítica en reacciones de hidroaminación intramolecular [104]. La estructura más utilizada como ligando pinza de conformación aril bencil éter se muestra en la **Figura 13f**, con unidades mesitil (2,4,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub><sup>-</sup>) en los brazos circundantes, sintetizado nuevamente por Dostál y colaboradores [94]. Con este, se han reportado complejos con Al(III) [105], Sb(III) y sulfuros puente respectivos [94], P(III) y derivados tipo fosfano [100] y estructuras monoméricas estables de As(III) no logradas con unidades saturadas [99]. Ejemplos tipo oxazaciclofanos análogos a los casos ONO también fueron generados, pero no constituyen ligandos pinza ante la ausencia de un enlace covalente con el catión de interés [76].



**Figura 13.** Ejemplos de ligandos tipos pinza OCO palindrómicos de conformación aril bencil éter (a-g).

### 1.3 Propiedades de los ligandos tipo pinza

La atención que han generado los ligandos tipo pinza ha ido en aumento, principalmente en procesos de catálisis de procesos de síntesis orgánica y organometálica, aunque con alto potencial en áreas de reconocimiento molecular, química medicinal, optoelectrónica, conducción iónica, generación de películas delgadas y obtención de materiales con conformación morfológicamente controlada. Esto se debe a una serie de propiedades que los

complejos conformados por ligandos pinza pueden presentar, haciéndolas estructuras adecuadas para procesos puntuales como la catálisis homogénea.

De las propiedades que hacen a esta clase de ligandos tan destacados y utilizados en diversas aplicaciones, sobresalen:

◆ Robustez de los complejos generados

La denticidad  $\kappa^3$  que presentan esta clase de ligandos por efecto de los tres puntos donantes forma enlaces fuertes con el centro metálico, ya sea de tipo covalentes simples o covalentes coordinantes, brindando una alta estabilidad del complejo, valores de temperatura de descomposición por encima los 100 °C y retención del grado de coordinación ante la reacción con ligandos externos [106].

◆ Características enlazantes de los átomos donadores

Idealmente el ligando pinza que forma el complejo con un determinado centro metálico, debe tener la cualidad de permanecer unido a este mediante los átomos donantes de manera fija, implicando una alta estabilidad termodinámica y cinética, evitando situaciones de hemilabilidad y fluxionalidad. Sin embargo, en algunas ocasiones estos procesos pueden presentarse al variar condiciones de temperatura [107], favoreciendo en ocasiones procesos de acoplamiento catalizados que requieren modificaciones estructurales del complejo para una mayor actividad [108].

◆ Isomerismo *mer-fac*

Los átomos centrales del bloque espaciador son los que determinan las habilidades y la formas en las que el ligando coordina al ion metálico, basado en sus restricciones geométricas [9]. Estos átomos presentes en unidades espaciadoras aromáticas (C y N con hibridación  $sp^2$ ) tienden a preferir una coordinación con isomería *mer* (meridional) debido a la orientación plana de los enlaces generados por dicho átomo. Algunas excepciones, de isomería *fac* se reporta por la presencia de grupos extractores  $\pi$  fuertes [109].

◆ Capacidad de ajuste

La capacidad de poder manejar átomos donantes de diferentes propiedades en un solo ligando, los cuales comúnmente no funcionarían de manera adecuada si se utilizaran como unidades monodentadas  $\kappa^1$ , es una de las principales ventajas de los ligandos pinza. La posibilidad de emplear átomos con diversas propiedades suaves/duras en una misma estructura y con combinaciones en estructuras simétricas y asimétricas, abre opciones de modificar las propiedades de los complejo preparados [110].

◆ Efectos estereoelectrónicos

Los ligandos tipo pinza pueden orientar los distintos grupos funcionales que lo conforman alrededor del centro metálico de una determinada forma espacial, influyendo directamente sobre el grado de interacción entre orbitales de los átomos donadores y los del metal con opciones estados de oxidación menos comunes [111].

◆ Comportamiento no-inocente

La posibilidad de un comportamiento no inocente por parte de los ligandos pinza los hace atractivos al participar directamente en procesos de reacción química, aportando a la funcionalidad del complejo generado y brindando la posibilidad de presentar una vasta deslocalización los anillos aromáticos que presentan. Esta deslocalización puede provocar una disminución en la brecha HOMO-LUMO del propio ligando, posibilitando que sus orbitales moleculares (llenos o vacíos) participen en situaciones de transferencia de electrones [9,112].

◆ Efecto del tamaño de anillo

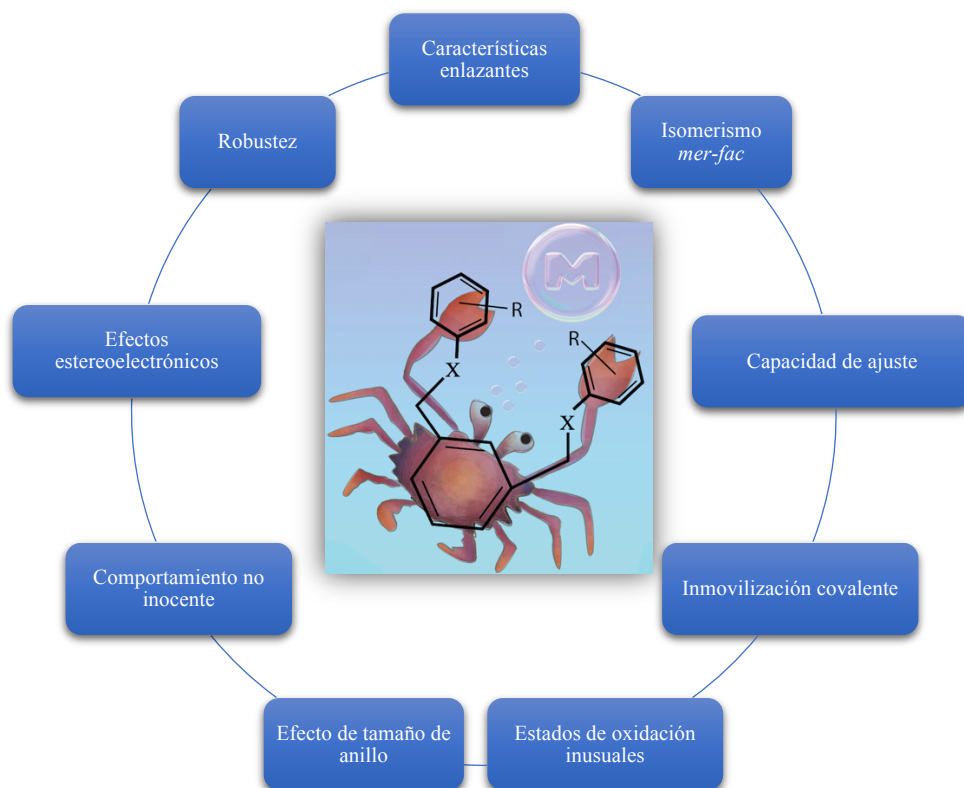
Los reportes en la literatura son principalmente de metalociclos de cinco miembros, con escasos ejemplos de seis [113]. Esta propiedad es análoga al ángulo de mordida de los quelatos, siendo significativa en cuanto a la forma en que los complejos participan en procesos catalíticos y en la selectividad asociada [114].

◆ Estados de oxidación inusuales-la robustez de la forma de coordinación del ligando antes mencionada, permite el acceso a múltiples estados de oxidación del metal, algunos de

ellos inusuales, proveyendo incluso estabilidad en condiciones ambientales normales de oxígeno y humedad [115,116].

♦ Inmovilización covalente

Los ligandos pinza con una unidad espaciadora aromática pueden presentar una funcionalización adicional a raíz del anillo central, pues puede participar en la inmovilización del complejo en una superficie sólida mediante la generación de un enlace covalente por diversos métodos. Esta estrategia de diseño, brinda opciones para procesos catalíticos homogéneos y heterogéneos, anclándose a diversos materiales como sílica mesoporosa [117] o formar partes de armazones metal-orgánicas (MOFs por sus siglas en inglés) [118].

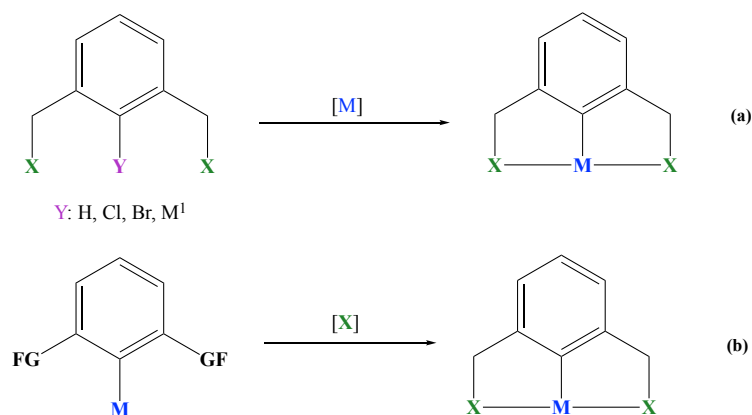


**Figura 14.** Propiedades características de ligandos tipo pinza.

## 1.4 Estrategias de metalación de ligandos pinza

El propósito de un control adecuado de las propiedades del centro metálico a través de un ligando ideal como los tipos pinza, es parte de la estrategia de diseño y forma, ante el interés de su aprovechamiento en distintos procesos de síntesis orgánica, inorgánica y organometálica. Para los ligandos pinza con unidad espaciadora aromática, la metalación se centra en la formación de enlaces C–M  $\sigma$ , complementando la estabilidad del complejo con los diversos átomos donadores en los brazos flanqueantes descritos.

Takenaka clasifica los procesos de generación de complejos con ligandos pinza [45] según la estrategia utilizada para la generación de los mismos (**Figura 15**). Las rutas más común involucra la introducción del metal al ligando (**15a**) generando un nuevo enlace con el metal, mientras que la ruta de formación complementaria del ligando una vez el enlace C–M  $\sigma$  esté generado (**15b**), se muestra como una opción alternativa para situaciones donde por aspectos de alto impedimento estérico [119] o por inestabilidad de los grupos funcionales presentes (ya sea en los brazos flanqueantes o en la unidad espaciadora [120]), aparecen inconvenientes en la generación del complejo esperado.



**Figura 15.** Rutas de generación de complejos: **(a)** introducción del metal, **(b)** introducción del ligando.

La ruta de introducción del metal al ligando es la forma clásica y más común, siendo dependiente de la identidad de los grupo donantes en cada brazo y del metal propiamente, donde cuatro categorías generales son las reportadas para la generación de complejos con ligandos pinza, como son la metalación directa o ciclometalación [52], adición oxidativa con



precursores metálicos de bajo estado de oxidación [121], transmetalación [122] y transciometalación [123]. De estos, es la ruta más utilizada en la literatura con ligandos pinza es la transmetalación, cuyo paso inicial puede darse en dos vías: a partir de litiación directa de un enlace C–H en la posición **1** del anillo, la cual se ve favorecida por la estabilización brindada por los átomos coordinantes de los brazos circundantes [124], o por el intercambio litio-halógeno, usualmente C–Br, favorecida en parte por la estabilización de la carga negativa por parte del anillo aromático central [11,85]. La generación de sales de Li estables (*in situ* o realizando su aislamiento) junto con la versatilidad de los distintos tipos de ligandos pinza descritos, han permitido la obtención de complejos tanto con metales de transición como con elementos de grupo principal, permitiendo su estudio en aspectos de estructura y reactividad, así como su uso en aplicación en procesos catalíticos y de generación de nuevos materiales.

## 1.5 Justificación

Un adecuado análisis, diseño y planeamiento para la obtención de estructuras orgánicas que actúen como ligandos tipo pinza debe ser visualizado como un proceso elemental, buscando explotar al máximo el potencial de cada fragmento que componen dichas estructuras para la obtención y estabilización de un determinado ion metálico con la formación de un complejo. De forma complementaria, buscar cierta innovación estructural y sintética, maximizando sus propiedades con el claro objetivo de su uso en diversos campos como catálisis, optoelectrónica o generación de nuevos materiales. Este proceso en conjunto debe considerar inicialmente el uso de componentes de partida abundantes, accesibles y de bajo costo, así como rutas de síntesis con alto rendimiento, sencillos métodos de aislamiento y purificación y una máxima eficiencia atómica. Con los ligandos tipo pinza, la alta variedad de opciones en la literatura hace que la elección se centre en decidir entre estructuras palindrómicas o no palindrómicas, unidades espaciadoras alifáticas o aromáticos, la clase de unidad puente, los diferentes átomos coordinantes en los brazos receptores según las propiedades electrónicas propias, y las características de las unidades terminales.

Se conocen las propiedades deseables de un ligando tipo pinza, las cuales se han sustentado y optimizado ante la posibilidad de poder modificar las características estéricas y

electrónicas de estas estructuras sin afectar sus propiedades de unión al formar complejos. Basado en esto, mucha de la síntesis de nuevos ligandos pinza se ha enfocado en estructuras con unidades espaciadoras aromáticas debido a la robustez y versatilidad del anillo aromático, junto con la ventaja de que esta unidad sea rígida para evitar la auto-asociación, así como lograr aumentar la eficiencia al momento de generar el complejo, en comparación con unidades más flexibles. Además, la modificación del anillo permite contar con una amplia variedad de estructuras, pudiendo variar uno o más aspectos en el andamiaje general contando, adicionando o eliminando sustituyentes, cambiando posiciones y modulando la distribución electrónica y con ello sus propiedades.

En este trabajo de investigación se proponen estructuras de ligandos tipo pinza de conformación OCO monoaniónicos basados en grupos donadores tipo éter, los cuales han sido poco explorados en comparación a otros ligandos con átomos de N o P como donadores, pero que se ha demostrado en la literatura su capacidad para la estabilización tanto de ácidos blandos como Sb o Bi, como de ácidos duros demostrado con la obtención y caracterización de compuestos organolitiados. De forma complementaria, se determinó la elección de grupos  $-CH_2$  como unidades puente buscando mayor flexibilidad en los brazos adyacentes y un menor efecto estérico en la zona de formación de los metalociclos al momento de generar el complejo, y de unidades terminales aromáticas ( $-OR$ ) poco exploradas, buscando aportar otros puntos de modulación electrónica en el ligando y aprovechando además todas las propiedades mencionadas de las estructuras aromáticas. Adicionalmente se busca evitar procesos de escisión del enlace  $O-R$  y la ciclación presentada con algunos terminales alifáticos al momento de generar complejos metálicos con precursores más ácidos de elementos de grupo principal. Finalmente, se busca un mejor entendimiento de la reactividad de esta clase de ligandos y de los compuestos organolitiados generados como intermediario para formación de complejos metálicos con elementos de grupo principal y de transición. A la fecha, únicamente se ha reportado el aislamiento y caracterización completa del compuesto organolitiado OCO con unidades terminales  $-OtBu$ , por lo que la intención de aislar compuestos organolitiados con unidades terminales aromáticas modulables electrónicamente y con posibilidad de establecer interacciones catión- $\pi$ , genera mucho interés de este tipo de estructuras.

## Capítulo 2. Resultados y discusión

Se incluye el análisis de los resultados producidos en la investigación previamente descrita. La información se presenta en el formato tipo artículo buscando ser sometida a revisión para ser expuesta como publicación dentro de una revista de acuerdo al contenido (*Journal of molecular structure*).

### Síntesis, estructuras cristalinas, reactividad y cálculos teóricos de ligandos de pinza aromáticos con motivos de quelación OCO.

La búsqueda por la generación de complejos metálicos, cuya obtención esté basada en un diseño planificado y racional, realizando variaciones estructurales a partir de distintas rutas sintéticas y deseando tener control de sus propiedades estereoelectrónicas, ha sido uno de los objetivos principales de la química organometálica e inorgánica. En esta línea, los ligandos tipo pinza han generado una gran cantidad de investigaciones asociadas en la última década, sobre todo con andamiajes tipo XCX, con átomos de nitrógeno, fósforo o azufre actuando como X. En el presente trabajo se reportan la síntesis y caracterización de seis ligandos pinza de conformación OCO, cuyo andamiaje ha sido menos explorado, basándose en estructuras aril bencil éter  $[(ROCH_2)_2C_6H_4]$  y unidades terminales aromáticas no reportadas, donde R = 2,6-dimetilfenil (**3a**), 2,5-dimetilfenil (**3b**), 2,4-dimetilfenil (**3c**), [1,1'-bifenil]-4-il] (**3d**), [1,1'-bifenil]-3-il] (**3e**) y pentaclorofenil (**3f**), logrando obtener de las estructuras de rayos X para los compuestos **3a** y **3e**. Los fragmentos de derivados aromáticos de las unidades terminales -OR tiene como objetivo general el proporcionar puntos de modulación electrónica en los ligandos buscando características termodinámicas y cinéticas que permitan la estabilización de especies altamente reactivas, estados de oxidación bajos y geometrías de baja coordinación.

Con el objetivo de comprender la reactividad de estos ligandos pinza, se generó y caracterizó de la respectiva sal de litio **4** a partir del ligando **3a**, mostrando una alta estabilidad perdurable en el tiempo y una existencia estructural como un dímero, tanto en estado sólido como en disolución, logrando aislar su respectiva estructura de rayos X. A su vez, el aislamiento del complejo de litio brinda mejores opciones para la experimentación de

reactividad mediante pruebas de generación y aislamiento de complejos con elementos de grupo principal.

## Synthesis, crystal structures, reactivity, and theoretical evaluations of aromatic pincer ligands with OCO-chelation motifs

Bruno Garita-Salazar<sup>1,2</sup>, Jurgen H. Anthony<sup>2</sup>, Amanda Corrales<sup>1</sup> Cristopher Camacho<sup>2</sup>,  
Leslie W. Pineda<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Centro de Electroquímica y Energía Química (CELEQ), Universidad de Costa Rica, 11501-2060, San José, Costa Rica.

<sup>2</sup>Escuela de Química, Universidad de Costa Rica, 11501-2060, San José, Costa Rica. email: leslie.pineda@ucr.ac.cr

### Abstract:

The search for the generation of metal complexes, whose obtaining is based on a planned and rational design, making structural variations from different synthetic routes and wanting to have control of their stereoelectronic properties, has been one of the main objectives of organometallic chemistry and inorganic. In this line, pincer ligands have generated much associated research in the last decade, especially with XCX-type scaffolds, with nitrogen, phosphorus, or sulfur atoms acting as X. In the present work, the synthesis and characterization are reported of six OCO conformation pincer ligands, whose scaffold has been less explored, based on aryl benzyl ether [(ROCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>] structures and unreported aromatic terminal units, where R = 2,6-dimethylphenyl (**3a**), 2,5- dimethylphenyl (**3b**), 2,4-dimethylphenyl (**3c**), [1,1'-biphenyl]-4-yl] (**3d**), [1,1'-biphenyl]-3-yl] (**3e**) and pentachlorophenyl (**3f**), managing to obtain the X-ray structures for compounds **3a** and **3e**. The general objective of the fragments of aromatic derivatives of the –OR terminal units is to provide points of electronic modulation in the ligands, seeking thermodynamic and kinetic characteristics that allow the stabilization of highly reactive species, low oxidation states, and low coordination geometries. To understand the reactivity of these pincer ligands, the respective lithium salt (**4**) was generated and characterized from ligand **3a**, showing high stability over time and a structural existence as a dimer, both in solid state and in solution, managing to isolate its respective X-ray structure. In turn, the isolation of the lithium complex provides better options for reactivity

experimentation through generation and isolation tests of complexes with main group elements.

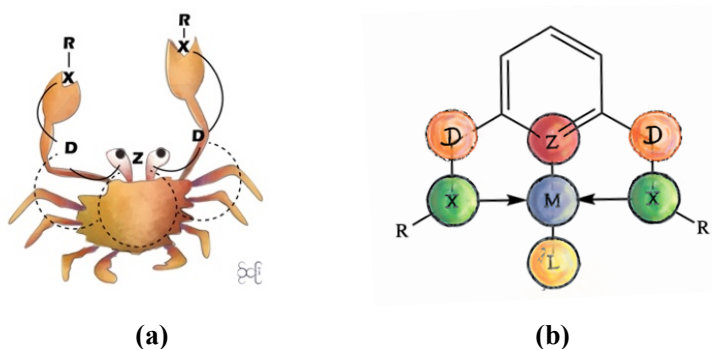
**Keywords:**

Pincer ligand, donor units, organolithium compounds, unsolvated lithium aryls, X-ray diffraction.

**1. Introduction**

The quest for metal complexes, following a rational design based on structural variations to tune the properties of the metal center, has played a pivotal role in organometallic and inorganic chemistry. In recent years, polydentate ligands such as pincer ligands have indeed drawn significant interest toward developing metal complexes with various applications in organometallic synthesis, catalysis, and materials science [1,8,73,125].

Such ligands were initially reported in the 1970s by Moulton and Shaw [2] and later renamed as pincers by Gerard van Koten [3] to denote the strong interactions with metals while forming complexes (**Figure 1a**). The structural scaffold of a pincer-type ligand consists of a spacer unit containing a central atom **Z** (C, N, O, P) which is linked by a covalent bond to a metal, a bridging unit **D** (CH<sub>2</sub>, O, S, P, NH) attached to flanking arms, and neutral donor atoms **X** (N, S, P, Se, Si, O) covalently bound with the metal; collectively these ligand backbones result in a tridentate coordination fashion referred to as **XZX** [8–10,12,126].

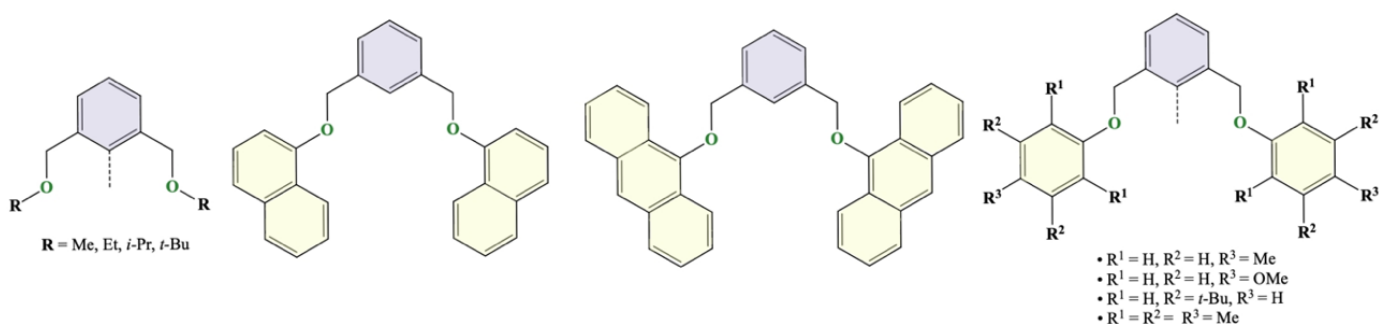


**Figure 1.** (a) Pincer ligand analogy. (b) General electronic backbone of a pincer ligand (**L** = generic complementary ligand).

In this context, pincer ligands with *C*-anionic *X,C,X* motifs (**Figure 1b**) are of great interest due to their effective enhancement in structural rigidity of the aromatic rings thereby

boosting the coordination robustness that prevents unwanted self-association reactions. Moreover, the versatility of the aromatic framework bearing electron-withdrawing or electron-donating substituents tunes hence the electronic distribution of such pincers [127,128]. For instance, *ortho*-substituted aryls can contain different donor atoms in their connecting arms, –commonly group 14 and 15 elements– thus giving rise a variety of hybridization, donor traits (soft/hard), and diversity of linked units. In fact, not only nitrogen-containing ligands of NCN-type have been widely studied but also those with atoms PCP [2,39], SCS [57,58,62–65], SeCSe [67–70], and only a handful with OCO [73].

In this regard, much less research effort has been devoted to the synthesis of OCO pincers, in part because of a diminished donor capacity while forming coordination complexes via oxygen atom in its neutral form, fluxionality in solution, and strong electronic interactions for anionic oxygen species [72]. However, various OCO pincer ligands, including alkyl benzyl ether [83–85,105] and aryl benzyl ether conformations [75,94,102,103] have been reported (**Figure 2**), have furnished stable complexes with defined properties like  $\pi$ – $\pi$  interaction between the electron-rich and electron-deficient aromatic units, absorption in the UV range, controlled stoichiometry values or acting as a catalyst in intramolecular hydroamin reactions. These complexes are accomplished by reacting the respective lithium salts followed by transmetalation reactions [11,85,124].



**Figure 2.** Examples of generated OCO pincer ligand structures

It is important to note that OCO pincers with main group elements are found in the literature: Al [105], Sn [84,88–90], Sb [93,94], Bi [94,96,98], As [99], and P [100], nevertheless issues regarding the transmetalation stage (if strong Lewis acids are used) bring about product mixing from ligand backbones containing terminal units like *Or*-Bu. This

undesired intermolecular ether bond cleavage leads to cyclized or dimeric compounds with uncontrolled stoichiometry [96,99].

On the other hand, organolithium compounds are widespread starting or intermediate materials in organic, organometallic, and mechanosynthesis. These organolithiums render fascinating molecular structures displaying diverse degree of aggregation and chemical bonding, resulting in great flexibility and high reactivity in applications ranging from academic to industrial level [129].

Previously, we have reported on a tridentate pincer ligand 1,3-bis{[(2,6-dimethylphenyl)sulfanyl]methyl}benzene, displaying an SCS-chelation motif in which the steric effects of the methyl groups in the thiophenyl at the 2- and 6-positions render a dissimilar spatial orientation of the thiophenyl rings relative to the central aryl group [65].

Herein, we report on a survey of novel OCO-pincer ligands [2,6-(ROCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>] (**3a-f**) with uncharted aromatic terminal units (**Figure 3**), where R = 2,6-dimethylphenyl (**3a**), 2,5-dimethylphenyl (**3b**), 2,4-dimethylphenyl (**3c**), [1,1'-biphenyl]-4-yl (**3d**), [1,1'-biphenyl]-3-yl (**3e**), and perchlorophenyl (**3f**), with the overarching goal of providing points of electronic modulation in the ligands that could result in thermodynamic and kinetic features to stabilize highly reactive species, and likewise forming species in low oxidation states and low coordination geometries. The aromatic terminal fragments selected in this current study, for example, biphenyl derivatives are of interest in organic electroluminescent materials and optoelectronic devices. In effect, to better understand the reactivity of these ligands, we also isolate a lithium derivative [2,6-((2,6-dimethylphenyl)OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Li (**4**). All the as-synthesized compounds were characterized by multinuclear and 2D NMR spectroscopy and by single-crystal X-ray structural analysis for **3a**, **3e**, and **4**.

## 2. Experimental Section

### 2.1 Materials and methods

All manipulations were carried out using standard Schlenk techniques or in a glovebox (Lab MBraun workstation) under a nitrogen atmosphere. All reagents and solvents were procured from commercial sources. Anhydrous solvents were dried, as reported in the



literature [130].  $\alpha,\alpha'$ -dibromo-*m*-xylene,  $\alpha,\alpha'$ -dichloro-*m*-xylene, potassium carbonate ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), 2,6-dimethylphenol, 2,5-dimethylphenol, 2,4-dimethylphenol, 3-phenylphenol, 4-phenylphenol, 2,3,4,5,6-pentachlorophenol and *n*-butyllithium in hexane (2.5 mol/L) were purchased commercially by Sigma-Aldrich and used as received. *n*-Hexane and acetonitrile were purified according to conventional procedures and were freshly distilled over appropriate drying agents under a dry nitrogen atmosphere before use; toluene, pentane, deuterated chloroform ( $\text{CDCl}_3$ ) and deuterated benzene ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) were dried with sodium benzophenone; tetrahydrofuran and diethyl ether were dried with MBraun Solvent Purification Systems (MS-SPS).

## 2.2 Synthesis of 1,3-bis((2,6-dimethylphenoxy)methyl)benzene (**3a**).

A three-neck flask was charged with  $\alpha,\alpha'$ -dibromo-*m*-xylene, (2.0 g, 7.6 mmol) as white crystals in a glovebox, then it was dried under vacuum for 10 min. Under nitrogen protection,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (2.10 g, 15.2 mmol), 2,6-dimethylphenol (1.86 g, 15.2 mmol) and dry acetonitrile (75 mL) were added to  $\alpha,\alpha'$ -dibromo-*m*-xylene, affording a cloudy white solution due to insoluble  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . The reaction mixture was stirred at reflux for ~24 h under nitrogen atmosphere, changing from light pink to white, after which it was allowed to reach room temperature. Further, all volatiles were removed under reduced pressure, and the obtained residue was partitioned between dichloromethane and water (~100 mL, 3:1). A light-yellow organic layer was separated and washed with 5% m/v NaOH solution (2 x 40 mL, 1 x 20 mL), distilled water (3 x 40 mL) and brine (2 x 40 mL, 1 x 20 mL) and dried over anhydrous  $\text{MgSO}_4$ . It was thereafter filtered off and all volatiles were removed under reduced pressure, giving a crude product that was further purified by recrystallization from dichloromethane at ambient temperature obtaining an off-white crystalline solid. Yield: 2.50 g (95 %), m.p. 57-59 °C; Anal. Calc. for  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_2$  (MW: 346.47): (C: 83.20; H: 7.56; O: 9.24. Found: C: 82.35; H: 7.60; O: 8.97.);  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  (ppm) 7.21 (t, 1H, Ar-*H*4,  $J = 7.6$  Hz), 7.33 (d, 2H, Ar-*H*3,5,  $J = 8.8$  Hz), 7.60 (s, 1H, Ar-*H*1), 4.61 (s, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.22 (s, 12H, 2,6-( $\text{CH}_3$ ) of phenyl), 6.94 (d, 4H, *H*3,5, of phenyl,  $J = 7.6$  Hz), 6.90 (dd, 2H, *H*4 of phenyl,  $J = 8.4, 6.3$  Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz, 25 °C  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ , ppm 128.4 (Ar-*C*(4)), 126.7 (Ar-*C*(3,5)), 138.4 (Ar-*C*(2,6)), 126.4 (Ar-*C*(1)), 73.4 ( $\text{OCH}_2$ ), 156.2 (*C*(1) of phenyl), 130.9 (*C*(2,6), 16.2 (2,6-( $\text{CH}_3$ ))

of phenyl), 128.9 (C(3,5) of phenyl), of phenyl), 123.9 (C(4) of phenyl). IR (cm<sup>-1</sup>): 3039 (w), 3011 (w), 2918 (w), 2877 (w), 1946, 1935, 1872, 1850, 1773, 1702, 1652 (w), 1589 (w), 1477 (m), 1370 (m), 1261 (m), 1192 (s), 1091 (m), 979 (s), 888 (m), 790 (s), 765 (s), 705 (m), 762 (m).

### 2.3 Synthesis of 1,3-bis((2,5-dimethylphenoxy)methyl)benzene (**3b**).

A three-neck flask was charged with  $\alpha,\alpha'$ -dichloro-*m*-xylene (1.33 g, 7.6 mmol) as a colorless liquid in a glovebox, then it was mixed under nitrogen protection with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.10 g, 15.2 mmol) and 2,5-dimethylphenol (1.86 g, 15.2 mmol) in dry acetonitrile (75 mL), giving a cloudy light pink solution due to insoluble K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. The reaction mixture was then stirred at reflux for ~24 h under a nitrogen atmosphere, changing from light pink to white, after which it was allowed to reach room temperature. Then, all volatiles were removed under reduced pressure, and the obtained residue was partitioned between dichloromethane and water (~60 mL, 2:1). A pale-yellow organic layer was separated and washed with 5% m/v NaOH solution (2 x 40 mL, 1 x 20 mL), distilled water (3 x 40 mL) and brine (2 x 40 mL, 1 x 20 mL) and dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub>. It was later filtered off and all volatiles were removed *in vacuo* obtaining a yellow oil. Yield: 2.34 g (89 %), Anal. Calc. for C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> (MW: 346.47): (C, 83.20; H, 7.56. Found C: 79.63;H: 8.59; O: 9.14); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, 25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  (ppm) 7.18 (t, 1H, Ar-*H*<sub>4</sub>, *J* = 8.4, 6.6 Hz), 7.23 (d, 2H, Ar-*H*<sub>3,5</sub>, *J* = 8.8 Hz), 7.47 (s, 1H, Ar-*H*<sub>1</sub>), 4.75 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.32 (s, 6H, 2-CH<sub>3</sub> of phenyl), 7.01 (d, 2H, *H*<sub>3</sub> of phenyl, *J* = 7.4 Hz), 6.69 (d, 2H, *H*<sub>4</sub> of phenyl, *J* = 7.4 Hz), 2.19 (s, 6H, 5-CH<sub>3</sub> of phenyl), 6.58 (s, 2H, *H*<sub>6</sub> of phenyl). <sup>13</sup>C NMR (400 MHz, 25 °C C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$ , ppm; 128.5 (Ar-C(4)), 126.3 (Ar-C(3,5)), 138.1 (Ar-C(2,6)), 125.8 (Ar-C(1)), 69.4 (OCH<sub>2</sub>), 156.9 (C(1) of phenyl), 123.7 (C(2), 15.9 (2-CH<sub>3</sub>) of phenyl), 130.6 (C(3) of phenyl), 121.3 (C(4) of phenyl), 136.2 (C(5) of phenyl), 21.2 (5-CH<sub>3</sub>) of phenyl), 112.4 (C(6) of phenyl). IR (cm<sup>-1</sup>): 3044 (w), 3022 (w), 2943 (w), 2918 (w) 2863 (w), 1954, 1874, 1743, 1705 (w), 1611 (m), 1589 (m), 1507 (s), 1453 (w), 1409 (w), 1376 (w), 1261 (s), 1151 (s), 1129 (s), 1022 (s), 992 (m), 935 (w), 888 (w), 842 (w), 806 (s), 779 (m), 694 (m).

#### 2.4 Synthesis of 1,3-bis((2,4-dimethylphenoxy)methyl)benzene (**3c**).

A three-neck flask was charged with  $\alpha,\alpha'$ -dichloro-*m*-xylene (1.00 g, 5.71 mmol) as a colorless liquid in a glovebox, then it was mixed under nitrogen protection with  $K_2CO_3$  (1.58 g, 11.42 mmol) and 2,4-dimethylphenol (1.40 g, 11.42 mmol) in dry acetonitrile (75 mL), obtaining a cloudy purple solution due to insoluble  $K_2CO_3$ . Thereafter, the reaction mixture was heated at reflux for ~24h under a nitrogen atmosphere, changing from purple to white, after which it was allowed to reach room temperature. Evaporation of all volatiles under reduced pressure resulted in a residue was partitioned between dichloromethane and water (~100 mL, 3:1). The light-yellow organic layer was separated and washed with 5% m/v NaOH solution (2 x 40 mL, 1 x 20 mL), distilled water (3 x 40 mL) and brine (2 x 40 mL, 1 x 20 mL) and dried over anhydrous  $MgSO_4$ . A yellow oil was obtained after all volatiles were removed under reduced pressure. Yield: 1.73 g (87 %).  $^1H$  NMR (400 MHz, 25 °C,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm) 7.44 (t, 1H, Ar-*H*<sub>4</sub>), 7.43 (d, 2H, Ar-*H*<sub>3,5</sub>,  $J = 1.2$  Hz), 7.57 (s, 1H, Ar-*H*<sub>1</sub>), 5.11 (s, 4H,  $OCH_2$ ), 2.30 (s, 6H, 2- $CH_3$  of phenyl), 7.02 (d, 2H, *H*<sub>3</sub> of phenyl), 2.31 (s, 6H, 4- $CH_3$  of phenyl), 6.98 (d, 2H, *H*<sub>5</sub> of phenyl,  $J = 8.2$  Hz), 6.82 (s, 2H, *H*<sub>6</sub> of phenyl).  $^{13}C$  NMR (400 MHz, 25 °C  $CDCl_3$ )  $\delta$ , ppm; 128.6 (Ar-*C*(4)), 126.4 (Ar-*C*(3,5)), 138.0 (Ar-*C*(2,6)), 125.7 (Ar-*C*(1)), 69.9 ( $OCH_2$ ), 154.8 (*C*(1) of phenyl), 126.9 (*C*<sub>2</sub>), 16.3 (2- $CH_3$ ) of phenyl), 131.6 (*C*<sub>3</sub>) of phenyl), 129.9 (*C*<sub>4</sub>) of phenyl), 20.5 (4- $CH_3$ ) of phenyl), 126.9 (*C*(5) of phenyl), 111.6 (*C*<sub>6</sub>) of phenyl). IR ( $cm^{-1}$ ): 3039 (w), 3017 (w), 2967 (w), 2948 (w), 2885 (w), 2844(w), 1940, 1847, 1800, 1746, 1672 (w), 1611 (w), 1505 (s), 1447 (m), 1362 (m), 1302 (w), 1235 (s), 1222 (s), 1151 (m), 1132 (s), 1050 (s), 877 (m), 795 (s), 768 (s), 686 (m).

#### 2.5 Synthesis of 1,3-bis((4-phenylphenoxy)methyl)benzene (**3d**).

A three-neck flask was charged with  $\alpha,\alpha'$ -dichloro-*m*-xylene (1.00 g, 5.71 mmol) as a colorless liquid in a glovebox. Then, it was mixed under nitrogen protection with  $K_2CO_3$  (1.58 g, 11.42 mmol) and 4-phenylphenol (1.94 g, 11.42 mmol) in dry acetonitrile (75 mL), resulting in a cloudy light orange solution due to insoluble  $K_2CO_3$ . The reaction mixture was next heated at reflux for ~24 h under nitrogen atmosphere, changing from salmon to off-white, after which it was allowed to reach to room temperature. All volatiles were further removed under reduced

pressure, and the obtained residue was partitioned between dichloromethane and water (~60 mL, 2:1) obtaining an emulsion that was broken by slowly adding a brine solution (20 mL), leading into two phases. The light-orange organic layer was separated and washed with 5% m/v NaOH solution (2 x 40 mL, 1 x 20 mL), distilled water (3 x 40 mL) and brine (2 x 40 mL, 1 x 20 mL), and dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub>. A cloudy white oil was obtained after all volatiles were removed *in vacuo*. Further, hexane (60 mL) was added to precipitate an off-white solid that was purified by recrystallization from toluene at ambient temperature affording an off-white crystalline solid. Yield: 2.43 g (91 %), m.p: 204-207 °C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 7.56 (m, 1H, Ar-*H*<sub>4</sub>), 7.46 (m, 2H, Ar-*H*<sub>3,5</sub>), 7.58 (s, 1H, Ar-*H*<sub>1</sub>), 5.17 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>), 7.07 (d, 4H, *H*<sub>2,6</sub> of biphenyl), 7.57 (m, 4H, *H*<sub>3,5</sub> of biphenyl), 7.56 (m, 4H, *H*<sub>8,12</sub> of biphenyl), 7.45 (m, 4H, *H*<sub>9,11</sub> of biphenyl), 7.33 (t, 2H, *H*<sub>10</sub> of biphenyl, *J* = 7.3 Hz). <sup>13</sup>C NMR (400 MHz, 25 °C CDCl<sub>3</sub>) δ, ppm; 128.9 (Ar-*C*(4)), 127.1 (Ar-*C*(3,5)), 137.5 (Ar-*C*(2,6)), 126.5 (Ar-*C*(1)), 69.9 (OCH<sub>2</sub>), 158.3 (*C*(1) of biphenyl), 115.2 (*C*(2,6) of biphenyl), 128.2 (*C*(3,5) of biphenyl), 134.1 (*C*(4) of phenyl), 140.4 (*C*(7) of biphenyl), 126.7 (*C*(8,12) of biphenyl), 128.7 (*C*(9,11) of biphenyl), 126.7 (*C*(10) of biphenyl). IR (cm<sup>-1</sup>): 3063 (w), 3036 (w), 2932 (w), 2874 (w), 1970, 1946, 1888, 1809, 1748, 1674 (w), 1609 (m), 1581 (m), 1521 (m), 1488 (m), 1450 (m), 1368 (m), 1288 (m), 1274 (m), 1247 (m), 1201 (m), 1176 (m), 1121 (m), 1022 (m), 1001 (m), 987 (m), 907 (m), 822 (s), 754 (s), 686 (s).

## 2.6 Synthesis of 1,3-bis((3-phenylphenoxy)methyl)benzene (3e).

A three-neck flask was charged with α,α'-dichloro-*m*-xylene (1.00 g, 5.71 mmol) as a colorless liquid in a glovebox, further it was mixed under nitrogen protection with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.58 g, 11.42 mmol) and 3-phenylphenol (1.94 g, 11.42 mmol) in dry acetonitrile (75 mL), to obtain a cloudy orange solution due to insoluble K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. The reaction mixture was heated at reflux for ~24 h under a nitrogen atmosphere, changing from orange to off-white, after which it was allowed to reach room temperature. All volatiles were removed under reduced pressure and the obtained residue was partitioned between toluene and water (~60 mL, 2:1). The light-yellow organic layer was separated and washed with 5% m/v NaOH solution (2 x 40 mL, 1 x 20 mL), distilled water (3 x 40 mL) and brine (2 x 40 mL, 1 x 20 mL), and dried over anhydrous

MgSO<sub>4</sub>. Subsequent filtration and removal of all volatiles under reduced pressure resulted in a cloudy light-yellow oil. Yield: 2.43 g (85 %). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 7.24 (m, 1H, Ar-*H*<sub>4</sub>), 7.49 (m, 2H, Ar-*H*<sub>3,5</sub>), 7.63 (s, 1H, Ar-*H*<sub>1</sub>), 5.20 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>), 7.29 (d, 2H, *H*<sub>2</sub> of biphenyl, *J* = 8.18, 2.45, 0.78), 7.02 (m, 2H, *H*<sub>6</sub> of biphenyl), 7.45 (m, 2H, *H*<sub>5</sub> of biphenyl), 7.26 (m, 2H, *H*<sub>4</sub> of biphenyl), 7.64 (m, 4H, *H*<sub>8,12</sub> of biphenyl), 7.46 (m, 4H, *H*<sub>9,11</sub> of biphenyl), 7.40 (m, 2H, *H*<sub>10</sub> of biphenyl). <sup>13</sup>C NMR (400 MHz, 25 °C CDCl<sub>3</sub>) δ, ppm; 128.9 (Ar-*C*(4)), 127.2 (Ar-*C*(3,5)), 137.5 (Ar-*C*(2,6)), 126.6 (Ar-*C*(1)), 69.9 (OCH<sub>2</sub>), 159.2 (*C*(1) of biphenyl), 113.6 (*C*(2) of biphenyl), 113.9 (*C*(6) of biphenyl), 129.8 (*C*(5) of phenyl), 120.0 (*C*(4) of phenyl), 142.8 (*C*(3) of biphenyl), 141.0 (*C*(7) of biphenyl), 127.2 (*C*(8,12) of biphenyl), 128.8 (*C*(9,11) of biphenyl), 127.5 (*C*(10) of biphenyl).

### 2.7 Synthesis of 1,3-bis((pentachlorophenoxy)methyl)benzene (**3f**).

A three-neck flask was charged with  $\alpha,\alpha'$ -dichloro-*m*-xylene (1.00 g, 5.71 mmol) as a colorless liquid in a glovebox, then it was mixed under nitrogen protection with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.58 g, 11.42 mmol) and pentachlorophenol (3.04 g, 11.42 mmol) in dry acetonitrile (75 mL) to give a cloudy dark brown solution due to insoluble K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. The reaction mixture was heated at reflux for ~24 h under a nitrogen atmosphere, changing from dark brown to beige, after which it was allowed to reach room temperature, yielding a high amount of precipitate. The solvent was evaporated under reduced pressure, and the residue was partitioned between chloroform and water (~60 mL, 2:1). The brown organic layer was separated and washed with 5% m/v NaOH solution (2 x 40 mL, 1 x 20 mL), distilled water (3 x 40 mL) and brine (2 x 40 mL, 1 x 20 mL), and dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub>. Subsequent filtration and removal of all volatiles under reduced pressure resulted in an off-white solid. Yield: 3.01 g (83 %), m.p: 224-227 °C. Anal. Calc. for C<sub>20</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (MW: 634.78): (C, 37,84; H; 1,27; O: 5,04. Found C: 37,25; H: 1,31; O: 5,58.); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 7.52 (t, 1H, Ar-*H*<sub>4</sub> *J* = 8.81, 6.88), 7.58 (d, 2H, Ar-*H*<sub>3,5</sub> *J* = 8.26), 7.75 (s, 1H, Ar-*H*<sub>1</sub>), 5.11 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR (400 MHz, 25 °C C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ, ppm 128.9 (Ar-*C*(4)), 128.8 (Ar-*C*(3,5)), 135.9 (Ar-*C*(2,6)), 128.4 (Ar-*C*(1)), 74.9 (OCH<sub>2</sub>), 151.2 (*C*(1) of phenyl), 128.6 (*C*(2,6) of phenyl), 131.9 (*C*(3,5) of phenyl), 129.7 (*C*(4) of phenyl). IR (cm<sup>-1</sup>): 3046 (w), 2973 (w), 2949 (w), 2890 (w) 1951, 1884, 1816 (w), 1557 (w), 1543 (w), 1518 (w), 1461 (w), 1431 (w), 1398 (m), 1354 (s), 1318

(m), 1258 (w), 1231 (w), 1162 (m), 1137 (w), 998 (s), 948 (w), 927 (m), 888 (s), 817 (m), 795 (m), 770 (s), 759 (m), 716 (s), 702 (s).

### 2.8 Synthesis of 2,6-bis(2,6-dimethylphenoxy)methylphenyllithium.

1,3-bis((2,6-dimethylphenoxy)methyl)benzene (1.0 g, 2.80 mmol) as white crystals was dried under vacuum for 2 h and then dissolved in dry hexane (20 mL) to give a colorless solution to which *n*-butyllithium (3 mL, 2.5 mol/L in hexanes) was added via syringe at room temperature. The reaction mixture was further stirred for 30 min until the release of *n*-butane was no longer observed. It was thereafter heated at reflux for 4 h under a nitrogen atmosphere, with the gradual formation of a light-orange precipitate. Then, the reaction mixture was allowed to reach room temperature and stirred overnight. A light-orange solid was isolated after filtration under nitrogen atmosphere, which was washed with dry hexane (2 x 4 mL) and dried *in vacuo* for 1 h. Yield: 0.60 g (57 %) <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, 25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 0.5 mol/L solution): δ (ppm) 7.16 (m, 1H, Ar-*H*<sub>4</sub>), 7.33 (d, 2H, Ar-*H*<sub>3,5</sub>, *J* = 7.45 Hz), 4.61 (s, 2H, *H*<sub>a</sub>), 5.49 (s, 2H, *H*<sub>b</sub>) at 264 K, <sup>2</sup>*J*(*H*<sub>a</sub>, *H*<sub>b</sub>) = 10,78 Hz), 2.22 (s, 12H, 2,6-(CH<sub>3</sub>) of phenyl), 6.72 (m, 4H, *H*<sub>3,5</sub>, of phenyl), 6.80 (dd, 2H, *H*<sub>4</sub> of phenyl, *J* = 7.45 Hz). <sup>13</sup>C NMR (400 MHz, 25 °C C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ, ppm 124.3 (Ar-C(4)), 122.5 (Ar-C(3,5)), 149.1 (Ar-C(2,6)), 180.1 (Ar-C(1)), 82.3 (OCH<sub>2</sub>), 154.8 (C(1) of phenyl), 131.3 (C(2,6), 15.4 (2,6-(CH<sub>3</sub>) of phenyl), 128.6 (C(3,5) of phenyl), 124.5 (C(4) of phenyl). <sup>7</sup>Li-NMR (156 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ (ppm) 3.91.

### 2.9 X-ray Diffraction Analysis.

Single crystals of compounds **3a**, **3e** and **4** were selected from the mother solution and covered with perfluorinated polyether oil on a microscope slide, which was cooled with flowing dinitrogen gas. The data of compounds **3a** and **3e** were collected at 273 K while compound **4** were collected at 100 K in a dual-source configuration (Mo and Cu, Bruker D8 Venture), three-circle diffractometer equipped with a CCD detector (Photon CMOS APEX III) and a Mo K $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) microfocus source (INCOATEC) [131] with Quazar mirror optics (INCOATEC Q). All data were integrated with SAINT [132]; semiempirical absorption corrections were applied with SADABS [133]. The structure was solved with direct methods

(SHELXS-97) [134] and refined against all data with full-matrix least-squares methods on F2 (SHELXL2013) [135,136]. Inside the SHELXLE GUI.68 all non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters. All hydrogen atoms were refined on calculated positions using a riding model.

All bond lengths and angles of **3a**, **3e** and **4** are shown in the Supporting Information (SI).

### 2.10 NMR Studies

An NMR spectrometer (Bruker 400 MHz) was used to record  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  chemical shifts, as well as two-dimensional  $^{13}\text{C}/^1\text{H}$  NMR spectra, all reported with reference to the resonances of the solvent used. An NMR spectrometer (Bruker 600 MHz) spectrometer was used to record  $^7\text{Li}$  NMR and perform a variable temperature experiment used to record  $^1\text{H}$  chemical shifts reported with reference to the resonances of the solvent used.

### 2.11 ATR-IR studies

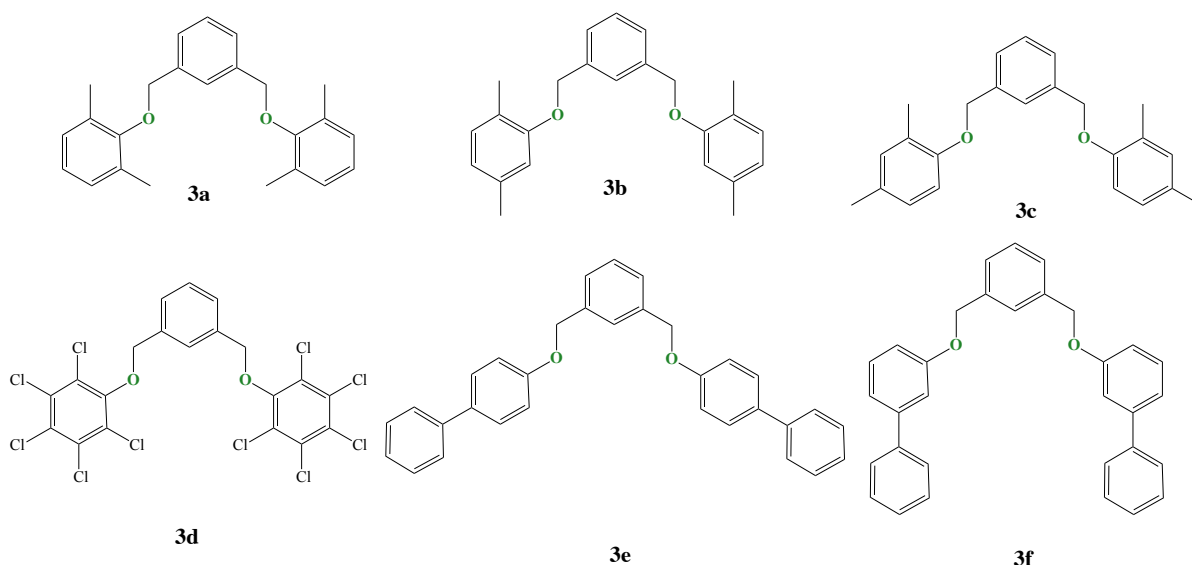
The IR spectra for all OCO pincer ligands and OCO pincer complexes were obtained with a Thermo Scientific ATR-FT-IR spectrometer, model Nicolet 6700 with MCT-A high sensitivity detector.

## 3. Results and Discussion

### 3.2. Synthesis and mechanism of aryl benzyl ether OCO pincer ligands

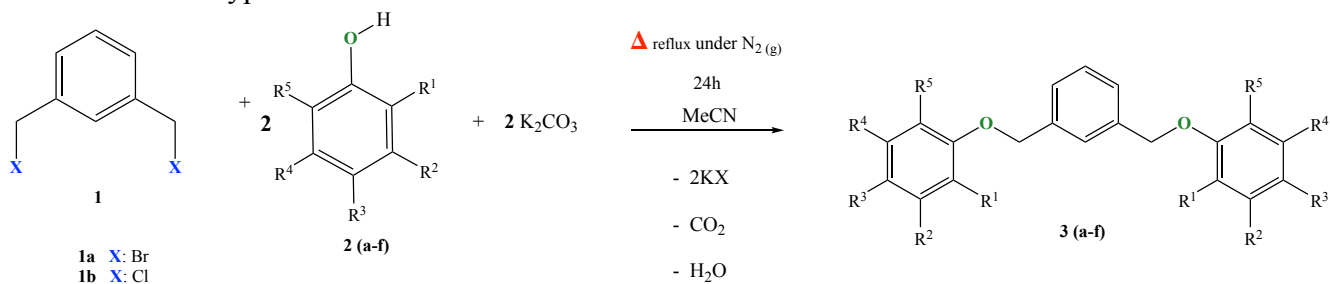
In the present study, we targeted a series of aryl benzyl ether-type compounds obtained from the Williamson ether synthesis that usually uses alkali metal phenoxides and alkyl halides (or alkyl sulfates) in polar aprotic organic solvents, furnishing *O*-alkylphenols and new carbon-oxygen bonds through a bimolecular nucleophilic substitution mechanism ( $\text{S}_{\text{N}}2$ ) [137]. Compounds **3a-f** (**Figure 3**) were synthesized in a one-pot strategy, with *in situ* generation of charged phenoxide derivatives (nucleophiles in the  $\text{S}_{\text{N}}2$  reaction) while interacting with anhydrous  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in dry acetonitrile. In fact, this carbonate salt is an efficient base without

nucleophilic properties under the employed reaction conditions, resulting in the respective phenolates formed in a liquid phase-solid phase system (**Scheme 1**).



**Figure 3.** The general structure of OCO pincer ligands formed in this work (**3a-f**).

The latter transformation occurs firstly with a phenol derivative chemisorption on the insoluble  $K_2CO_3$ , followed by a proton transfer from phenol derivate to  $ArOH-K_2CO_3$ , with the nucleophile salt being absorbed on the solid surface. Finally, since the salt desorbs into solution, phenolate ions (regarded as strong bases and good nucleophiles) are released [138–140]. Furthermore, the use of anhydrous carbonate allows proton exchange and avoids inhibition of the base, which can decrease the rate of the reaction and the formation of unwanted byproducts.



**Scheme 1.** Synthesis scheme of the aryl benzyl ether-type compounds.

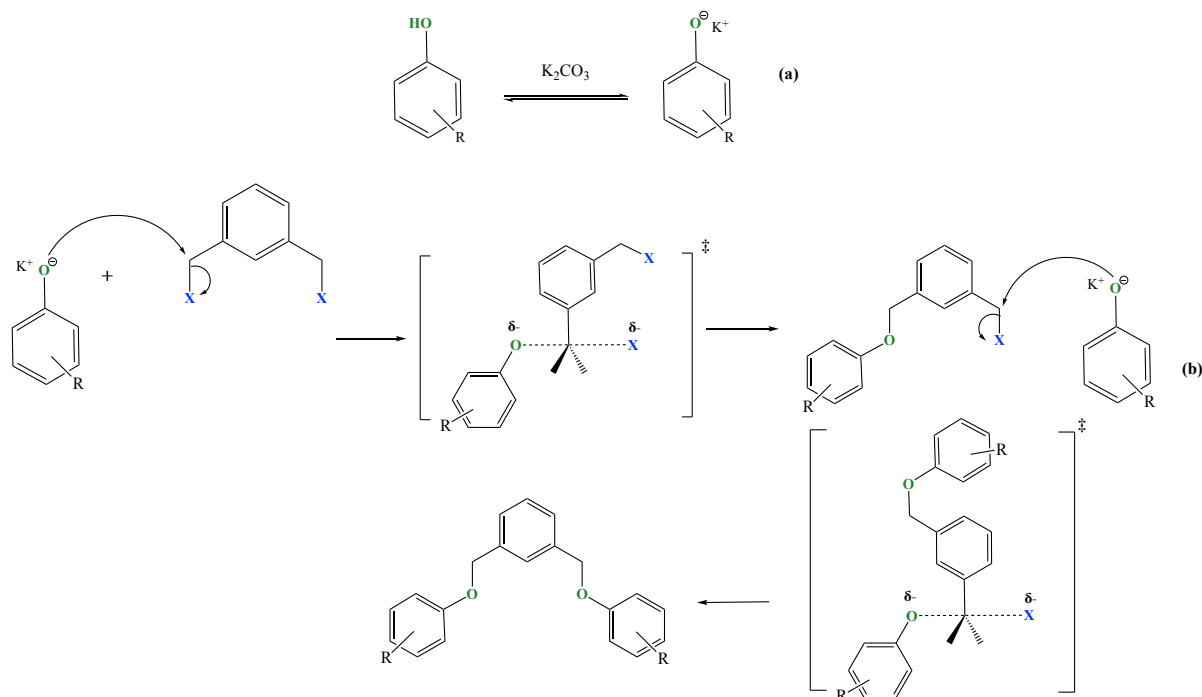


**Table 1.** Synthesis of aryl benzyl ether-type compounds **3(a-f)**

Compound	Terminal unit	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	Yield (%)	Atom economy (%)
<b>3a</b>	2,6-dimethyl	Me	H	H	H	Me	95	44
<b>3b</b>	2,5-dimethyl	Me	H	H	Me	H	89	50
<b>3c</b>	2,4-dimethyl	Me	H	Me	H	H	87	50
<b>3d</b>	4-phenyl	H	H	Ph	H	H	91	56
<b>3e</b>	3-phenyl	H	H	H	Ph	H	85	56
<b>3f</b>	2,3,4,5,6-pentachloro	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	83	65

$\alpha,\alpha'$ -Dibromo-*m*-xylene (**1a**) and  $\alpha,\alpha'$ -dichloro-*m*-xylene (**1b**), primary alkyl halides with Br<sup>-</sup> and Cl<sup>-</sup> as good leaving groups, are both suitable for substitution reactions as they avoid alternative elimination reactions. Regarding the as-synthesized phenolate anions from precursors: 2,6-dimethylphenol (**2a**), 2,5-dimethylphenol (**2b**), 2,4-dimethylphenol (**2c**), 4-phenylphenol (**2d**), 3-phenylphenol (**2e**) and 2,3,4,5,6-pentachlorophenol (**2f**), they are highly soluble in aprotic polar solvent acetonitrile, thus favoring the substitution reaction. We indeed accomplish for all as-prepared phenolate derivatives percent yields (83–95%) (**Figure 3**, **Table 1**) [75]. Interestingly, the reaction of all our pincer ligands can be carried out with 44–65% atom economy that accounts for the ease purification of the aryl benzyl ether derivative that produces solid and gaseous byproducts such as KBr and CO<sub>2</sub>, respectively.

On the other hand, once the phenolate ion is released from the carbonate surface, a bimolecular nucleophilic substitution reaction occurs at the edge of the solid-liquid system (**Scheme 2**), with an attack on the backside of the carbon-leaving group (to C sp<sup>3</sup>) that renders a transition state to form a new carbon-oxygen bond while breaking at the same time a carbon-halogen bond [141].



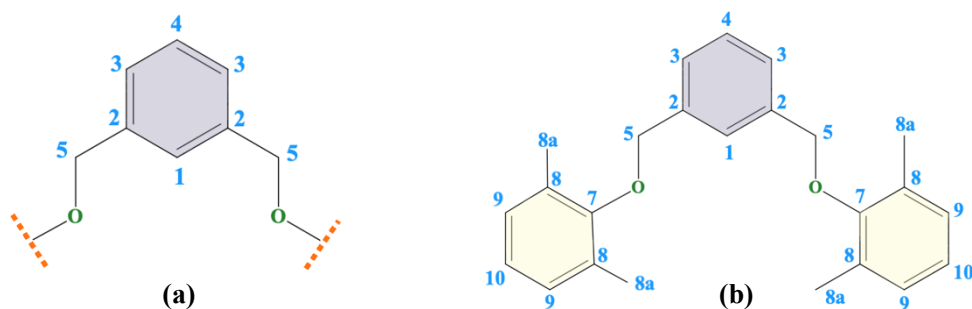
**Scheme 2.** (a) Generation of phenolate derivatives, (b) Mechanism of reaction for obtaining aryl benzyl ether-type compounds.

### 3.3. NMR characterization of aryl benzyl ether OCO pincer ligands

To elucidate and clearly assign the signals from the spacer and the terminal units in the side arms of the pincers, we turn to the two-dimensional (2D) NMR methods.

All the aryl benzyl ether compounds ( $C_2$  symmetry) can be structurally divided into two parts: a central aromatic spacer bonded to the ether fragment with a terminal unit. Compounds **3a-f** share the central aromatic spacer with three  $^1\text{H}$  NMR signals at locations **1**, **3**, and **4** (**Figure 4a**). Location **1**, an *ortho* aromatic proton positioned in between two side arms, has a singlet resonance at downfield shift compared to that of the **3** and **4** ring protons due to electron-withdrawing effects of the oxygen atoms through four-bond couplings, which decrease the electron density around  $C_{\text{sp}^2}\text{-H}$ . Since locations **3** and **4** coupled to each other, both of which can be described as first-order spin systems, H-**3** protons give a doublet as each couple with H-**4**, while H-**4** appears as triplet from its coupling with both H-**3** protons. Similarly, the benzylic protons **5** resonate as single signals at downfield shift ascribe again to

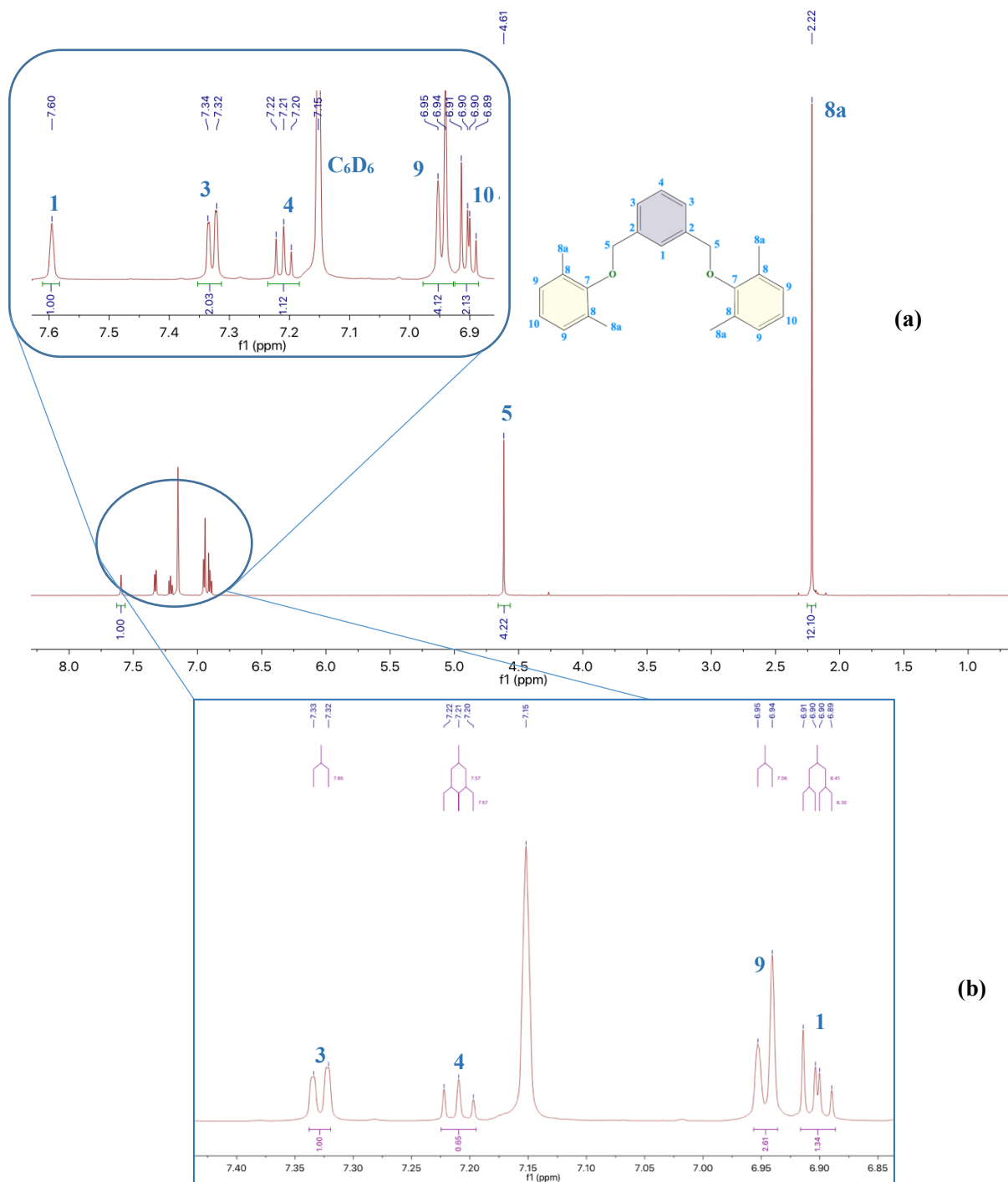
oxygen atom inductive effect. As to  $^{13}\text{C}$  chemical shifts, five peaks appear for the central aromatic structure ranging from 69.0 ppm to 140.0 ppm.



**Figure 4.** (a) Labeling depicting the central aromatic spacer of OCO pincers, (b) The general structure of compound **3a**.

### 3.3.2. NMR characterization of **3a**

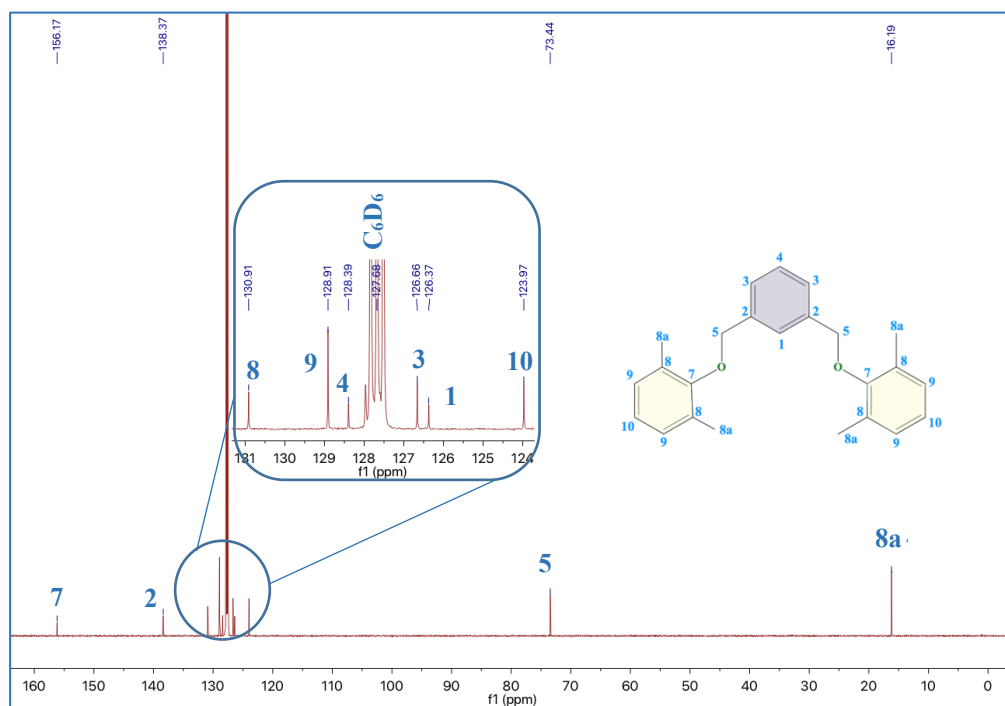
Pincer ligand **3a** (**Figure 4b**) reveals a singlet resonance for H-**1** at  $\delta_{\text{H}}$  7.60 ppm, as shown in **Figure 5a**, which is furthest downfield from the central ring, and it is therefore the most acidic one of the aromatic protons. H-**3** and H-**4** split as expected featuring a doublet at  $\delta_{\text{H}}$  7.33 ppm and a triplet at  $\delta_{\text{H}}$  7.21 ppm, whereas the peak of H-**5**  $\delta_{\text{H}}$  at 4.61 ppm, indicates greater deshielding of the nucleus compared to what is expected for benzylic protons because of the proximity of the oxygen atom and the inductive effect generated on that methylene group. On the other hand, the terminal unit exhibits three signals: an intense singlet from H-**8a**  $\delta_{\text{H}}$  2.22 ppm associated with the twelve protons of the methyl groups in location **8**; a doublet from H-**9**  $\delta_{\text{H}}$  6.94 ppm and doublet of doublets for H-**10**  $\delta_{\text{H}}$  6.90 ppm. However, for the latter splitting pattern one would expect a triplet based on complex couplings that depends on the operating frequency of the spectrometer [142]. The coupling constants were found to be 6-10 Hz (**Figure 5b**, **Table 2**), for *ortho* couplings in aromatic structures [143].



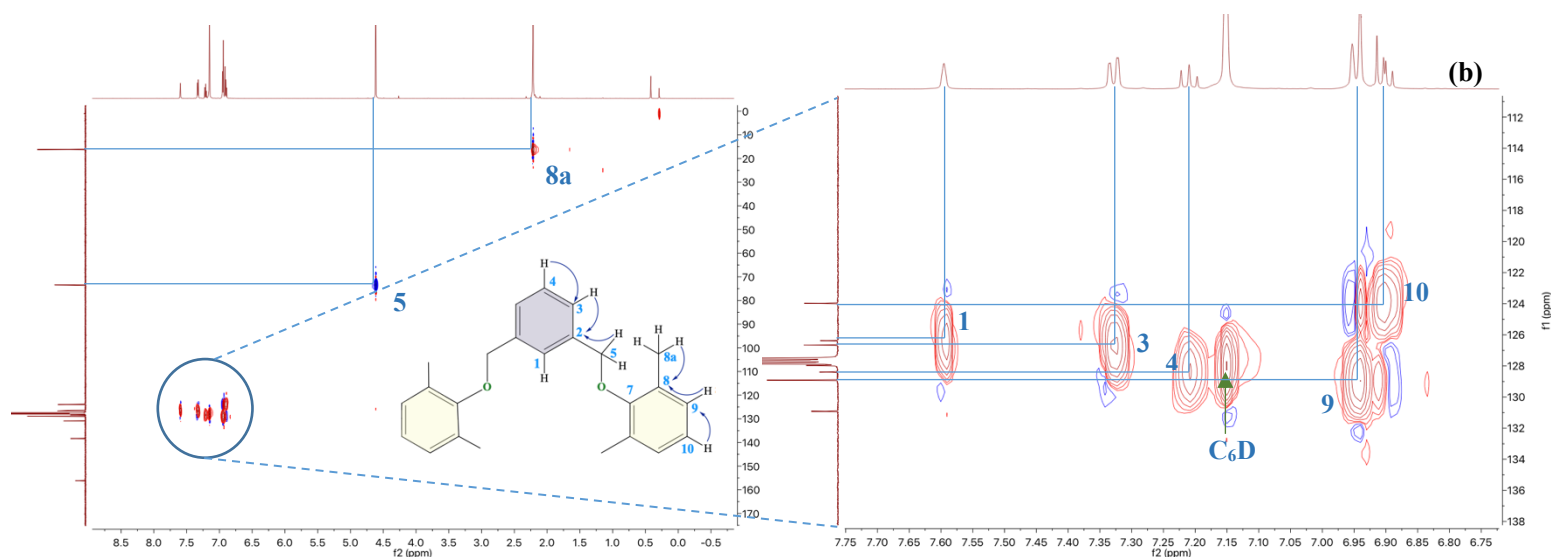
**Figure 5.** (a)  $^1\text{H}$  NMR spectra ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz) of compound **3a**, (b) Coupling patterns of compound **3a**.

The signals H-**5** at  $\delta_{\text{H}}$  4.61 ppm and H-**8a** at  $\delta_{\text{H}}$  2.22 ppm correlate with  $\text{C}_{\text{sp}^3}$   $\delta_{\text{C}}$  73.4 ppm (C-**5**) and  $\delta_{\text{C}}$  16.2 ppm (C-**8a**), respectively (**Figure 6a**), based on HSQC analysis (**Figure 6b**).

Correlations are also observed in the central ring from signal  $\delta_{\text{H}}$  7.33 ppm to  $\delta_{\text{C}}$  126.7 ppm (**3**), and from signal  $\delta_{\text{H}}$  7.21 ppm to  $\delta_{\text{C}}$  128.4 ppm (**4**), as well as in both terminal units from  $\delta_{\text{H}}$  6.94 ppm to  $\delta_{\text{C}}$  128.9 ppm (**9**) and from signal  $\delta_{\text{H}}$  6.90 ppm to  $\delta_{\text{C}}$  123.9 ppm (**10**) (**Table 2**).

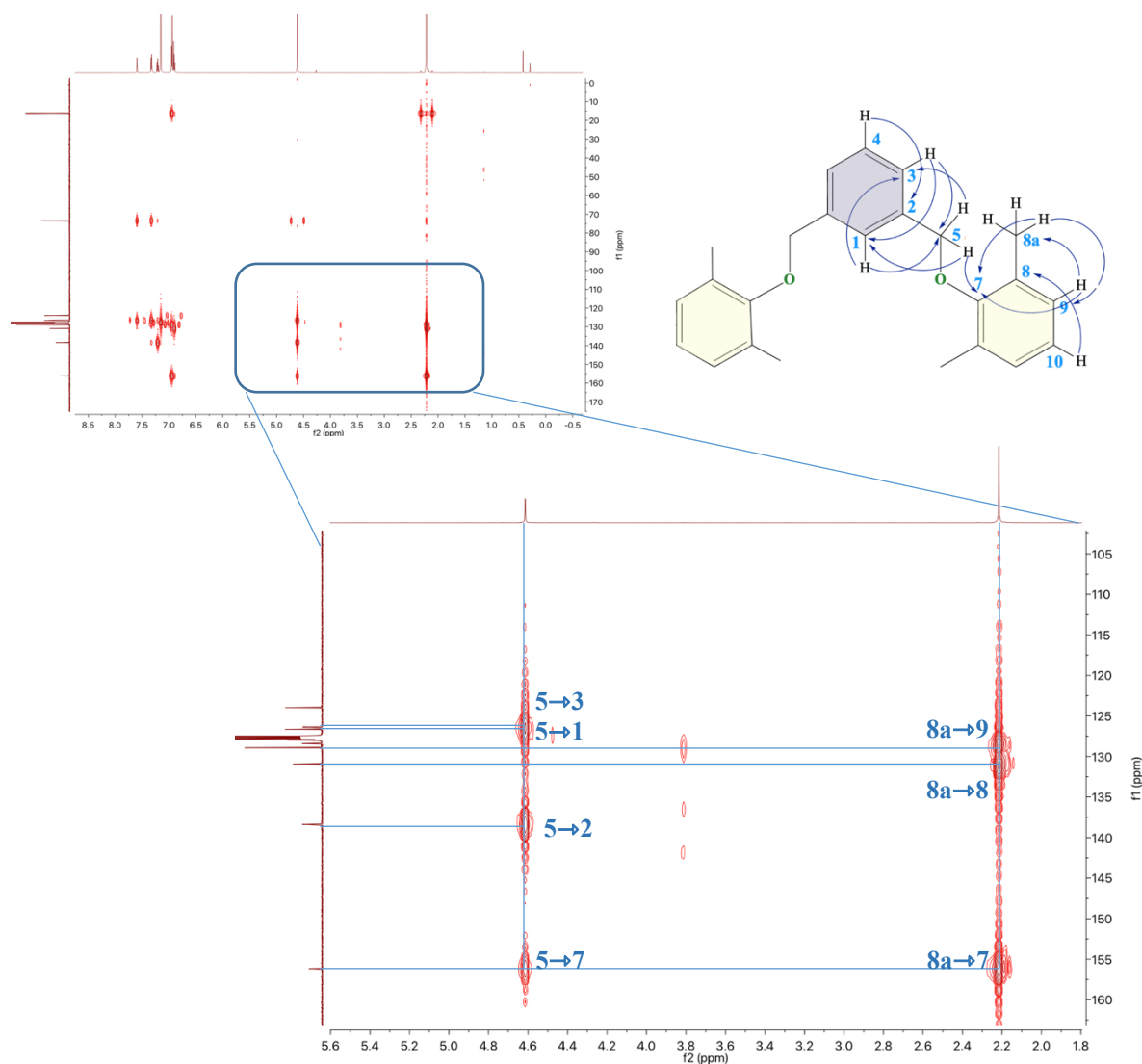


(a)



**Figure 6. (a)**  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz) and **(b)** HSQC spectrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz) of compound **3a**.

Furthermore, the correlations found in the HMBC spectrum allow the assignment of the signals of the central ring to the terminal fragments of both arms, for instance, the signals at  $\delta_{\text{H}}$  4.61 ppm (H-5) to  $\delta_{\text{C}}$  126.4 ppm (C-1), 126.7 ppm (C-3), 138.4 ppm (C-2), and 156.2 ppm (C-7), as that of at  $\delta_{\text{H}}$  2.22 ppm (H-8a) to  $\delta_{\text{C}}$  128.9 ppm (C-9), 130.9 ppm (C-8), and 138.4 ppm (C-2), and 156.2 ppm (C-7). Importantly, this latter correlation establishes the connectivity between the aryl rings and the benzylic ring through the C–O bond. The complete HMBC spectrum for **3a** is shown in **Figure S4**.



**Figure 7. (a)** HMBC spectrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz) of compound **3a**.

### 3.2.2 NMR characterization of **3b**

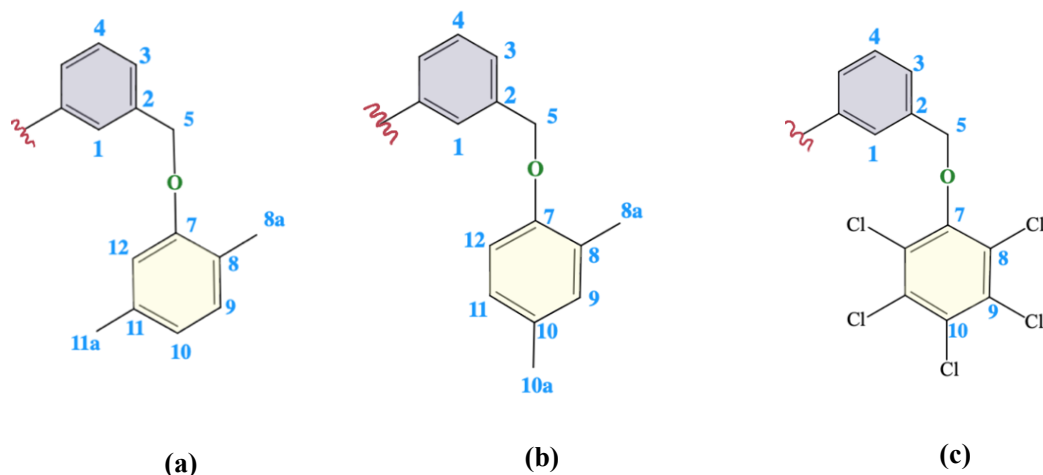
The pincer ligand derivate with 2,5-dimethylphenyl has chemical shifts in the central ring like that as compound **3a** (See **Table 2**). The  $^1\text{H}$  NMR spectrum shows a singlet signal ascribe to H-**5** at  $\delta_{\text{H}}$  4.75 ppm. As for the terminal rings, the location of one of the methyl groups breaks the symmetry in the ring that changes the number of signals to five different ones (**Figure 8a**) to appear as three singlets at  $\delta_{\text{H}}$  2.19 ppm (H-**11a**), and  $\delta_{\text{H}}$  2.32 ppm (H-**8a**) from both methyl groups, and  $\delta_{\text{H}}$  6.58 ppm (H-**12**) corresponding to the isolated aryl proton. While the HSQC spectrum indicates  $^1\text{J}$  coupling constants (**Figure S7**), the HMBC spectrum (**Figure S8**), discloses correlations from H-**5** to  $\delta_{\text{C}}$  125.8 ppm (C-**1**), 126.3 ppm (C-**3**), 138.1 ppm (C-**2**), and 156.9 ppm (C-**7**), all in the central ring. While the correlations of the rings of the terminal units were assigned, as follows: from H-**8a** to  $\delta_{\text{C}}$  123.7 ppm (C-**8**), 130.6 ppm (C-**9**), and 156.9 ppm (C-**7**), H-**11a** to  $\delta_{\text{C}}$  112.4 ppm (C-**12**), 121.3 ppm (C-**10**), and 136.2 ppm (C-**11**), and H-**12** to  $\delta_{\text{C}}$  121.3 ppm (C-**10**), 123.7 ppm (C-**8**), 136.2 ppm (C-**11**), and 156.9 ppm (C-**7**).

### 3.2.3 NMR characterization of **3c**

$^1\text{H}$  NMR spectrum of compound **3c** shows chemical shifts comparable to that as compounds **3a** and **3b** (**Figure S9**, See **Table 2**). HMBC spectrum displays correlations from H-**5** to  $\delta_{\text{C}}$  125.7 ppm (C-**1**), 126.4 ppm (C-**3**), 138.0 ppm (C-**2**), and 154.7 ppm (C-**7**) (**Figure S12**). Also, correlations from H-**8a** to  $\delta_{\text{C}}$  126.9 ppm (C-**8**), 131.6 ppm (C-**9**), and 155.7 ppm (C-**7**), and a  $^4\text{J}$  coupling constant with  $\delta_{\text{C}}$  111.6 ppm of C-**12**, and H-**9** to  $\delta_{\text{C}}$  16.3 ppm (C-**8a**), 20.5 ppm (C-**10a**), 126.9 ppm (C-**8**), and 154.7 ppm (C-**7**), explain the structural elucidation of the terminal fragments. For H-**10a** proton, there is overlap of its signals with the H-**8a** proton signal, showing only a  $^3\text{J}$  coupling constant with  $\delta_{\text{C}}$  129.9 ppm of C-**10** (**Figure S12**).

### 3.2.4 NMR characterization of **3d**

In  $^1\text{H}$  NMR spectrum of compound **3d**, the H-5 proton appears at  $\delta_{\text{H}}$  5.11 ppm, highlighting an inductive effect of the perchlorinated rings that also displaces the protons in the central ring to downfield shifts when compared to pincers bearing methyl groups:  $\delta_{\text{H}}$  7.75 ppm (H-1),  $\delta_{\text{H}}$  7.58 ppm (H-3), and  $\delta_{\text{H}}$  7.52 ppm (H-2) (**Figure S13**). The  $^{13}\text{C}$  NMR peaks were assigned, as follows:  $\delta_{\text{C}}$  74.9 ppm (C-5), 128.4 ppm (C-1), 135.9 ppm (C-2), 128.8 ppm (C-3), and 128.9 ppm (C-4) (**Figure S14**). Due to the perchlorinated nature of the terminal rings, HSQC and HMBC spectra were not used in the assignment of signals.



**Figure 8.** Structure fragment of (a) compound **3b**, (b) compound **3c**, and (c) compound **3d**.



**Table 2.**  $^1\text{H}$  (400 MHz) and  $^{13}\text{C}$  (400 MHz) NMR spectroscopic data of aryl benzyl ether OCO pincers **3a-d** (See **Figures 4-8** for atom labeling)

Position	Compounds											
	<b>3a<sup>1</sup></b>			<b>3b<sup>1</sup></b>			<b>3c<sup>2</sup></b>			<b>3d<sup>2</sup></b>		
	$\delta_{\text{C}}$ (ppm)	$\delta_{\text{H}}$ (ppm)	Mult	$\delta_{\text{C}}$ (ppm)	$\delta_{\text{H}}$ (ppm)	Mult	$\delta_{\text{C}}$ (ppm)	$\delta_{\text{H}}$ (ppm)	Mult	$\delta_{\text{C}}$ (ppm)	$\delta_{\text{H}}$ (ppm)	Mult.
<b>1</b>	126.4	7.60	<b>s</b>	125.8	7.47	<b>s</b>	125.7	7.57	<b>s</b>	128.4	7.75	<b>s</b>
<b>2</b>	138.4			138.1			138.0			135.9		
<b>3</b>	126.7	7.33	<b>d, J = 8.8</b> Hz	126.3	7.23	<b>d, J = 8.0</b> Hz	126.4	7.43	<b>m</b>	128.8	7.58	<b>d, J = 8.3</b> Hz
<b>4</b>	128.4	7.21	<b>t, J = 7.6</b> Hz	128.5	7.18	<b>m</b>	128.6	7.43	<b>m</b>	128.9	7.52	<b>m</b>
<b>5</b>	73.4	4.61	<b>s</b>	69.4	4.75	<b>s</b>	69.9	5.11	<b>s</b>	74.9	5.11	<b>s</b>
<b>7</b>	156.2			156.9			154.8			151.2		
<b>8</b>	130.9			123.7			126.9			128.6		
<b>8a</b>	16.2	2.22	<b>s</b>	15.9	2.32	<b>s</b>	16.3	2.30	<b>s</b>			
<b>9</b>	128.9	6.94	<b>d, J = 7.6</b> Hz	130.6	7.01	<b>d, J = 7.4</b> Hz	131.6	7.02	<b>s</b>	131.9		
<b>10</b>	123.9	6.90	<b>dd, J =</b> 8.4, 6.3 Hz	121.3	6.69	<b>d, J = 7.4</b> Hz	129.9			129.7		
<b>10a</b>	-			-			20.5	2.31	<b>s</b>	-		
<b>11</b>	<b>9</b>			136.2			126.9	6.98	<b>d, J = 8.2</b> Hz	<b>9</b>		
<b>11a</b>	-			21.2	2.19	<b>s</b>				-		
<b>12</b>	<b>8</b>			112.4	6.58	<b>s</b>	111.	6.82	<b>d, J =</b> 8.2 Hz	<b>8</b>		

<sup>1</sup> in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , <sup>2</sup> in  $\text{CDCl}_3$

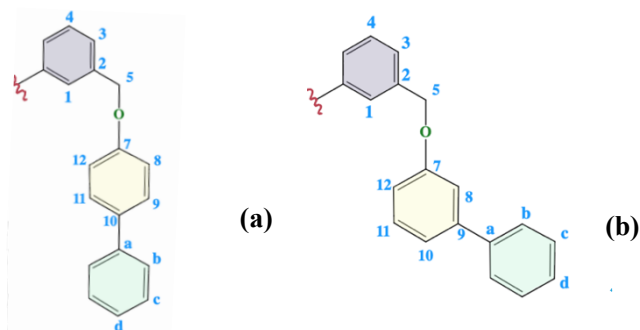
### 3.2.5 NMR characterization of **3e**

Compound **3e** (**Figure 9a**) bears a biphenyl derivative as a terminal aromatic unit, with  $\text{C}_{\text{sp}2}\text{-C}_{\text{sp}2}$  connection between the rings in *para* position to the  $\text{C}_{\text{sp}2}\text{-O}$  bond. H-**5** proton

appears as a singlet at  $\delta_{\text{H}}$  5.17 ppm that features the electronic resonance between the biphenyl rings. HMBC correlations from H-5 to  $\delta_{\text{C}}$  137.5 ppm (C-2) and 158.3 ppm (C-7) correspond to the two proton-free carbons near the oxygen atom. However, the overlapping of signals in the aromatic region by the five aromatic rings of the structure makes the interpretation somewhat difficult without enabling to identify the four-line pattern expected for *para*-disubstituted rings. HMBC correlations from C-7 to  $\delta_{\text{H}}$  7.07 ppm (H-8), which integrate for four protons (**Figure S17**) and  $\delta_{\text{H}}$  7.55 ppm (H-9), identify the signals for the protons of the first ring, with the lowest data ascribed to the *ortho* position to the carbon linked to oxygen [144]. Likewise, HSQC correlation from H-8 (**Figure S19**) to  $\delta_{\text{C}}$  115.2 ppm (C-8) and its HMBC correlation to  $\delta_{\text{C}}$  134.1 ppm (C-10) disclose the identity of the last proton-free carbon to be identified, C-10a at  $\delta_{\text{C}}$  140.7 ppm. Further, HMBC correlations from C-10a to  $\delta_{\text{H}}$  7.33 ppm (H-10d), 7.45 ppm (H-10c), and 7.56 ppm (H-10b) and HSQC correlation for these protons allow to recognize the chemical shifts for the second ring, in agreement with the value of the integrations and the intensity of the signals in the  $^{13}\text{C}$  NMR spectra (see **Table 3**).

### 3.2.6 NMR characterization of 3f

Pincer **3e** has biphenyl derivative as a terminal aromatic unit in *meta* position to the  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-O}$  bond that breaks the symmetry for terminal unit, making its elucidation even more difficult by the overlapping of signals in the aromatic region. Proton H-5 exhibits a singlet at  $\delta_{\text{H}}$  5.20 ppm, and HMBC correlations to  $\delta_{\text{C}}$  126.6 ppm (C-1), 127.2 ppm (C-3), 137.5 ppm (C-2), and 159.2 ppm (C-7) that elucidate the other chemical shifts in the central ring (**Figure S20-S25**). HSQC spectrum shows the  $^1\text{J}$  coupling constant between H-5 ( $\delta_{\text{H}}$  5.20 ppm) and C-5 ( $\delta_{\text{C}}$  69.9 ppm). This latter chemical shift along with the HMBC spectrum help clarify the assignment of H-1 ( $\delta_{\text{H}}$  7.63 ppm) and H-3 ( $\delta_{\text{H}}$  7.49 ppm). With the difficulty in interpreting the locations of the terminal units, we recorded the  $^1\text{H}$  NMR spectrum of reactant 3-phenylphenol (**Figure S26-S27**) to assign chemical shifts and constant couplings. Also, the signals from C-8 to C-9d were compared with that of the 3-phenylphenol spectrum and were assigned through the  $^{13}\text{C}$  signals from HJSC spectrum for  $^1\text{J}$  correlations and from HMBC spectrum for  $^2\text{J}$  and  $^3\text{J}$  correlations (**Table 3**).



**Figure 9.** Structure fragment of **(a)** compound **3e** and **(b)** compound **3f**.

**Table 3.**  $^1\text{H}$  (400 MHz) and  $^{13}\text{C}$  (400 MHz) NMR spectroscopic data of aryl benzyl ether OCO pincers **3e-f** in  $\text{CDCl}_3$  (See **Figure 9** for atom labeling)

Position	3e			3f		
	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$	Mult	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$	Mult
<b>1</b>	126.5	7.58	<b>s</b>	126.6	7.63	<b>s</b>
<b>2</b>	137.5			137.5		
<b>3</b>	127.1	7.46	<b>m</b>	127.2	7.49	<b>m</b>
<b>4</b>	128.9	7.56	<b>m</b>	128.9	7.24	<b>m</b>
<b>5</b>	69.9	5.17	<b>s</b>	69.9	5.20	<b>s</b>
<b>7</b>	158.3			159.15		
<b>8</b>	115.2	7.07	<b>d</b> , $J = 8.8$ Hz	113.6	7.29	<b>dd</b> , $J = 8.2, 2.5$ Hz
<b>9</b>	128.2	7.57	<b>m</b>	142.8		
<b>10</b>	134.1			120.0	7.26	<b>m</b>
<b>11</b>	<b>9</b>	<b>9</b>		129.8	7.45	<b>m</b>
<b>12</b>	<b>8</b>	<b>8</b>		113.9	7.02	<b>m</b>
<b>Biphenyl</b>						
<b>a</b>	140.7			141.0		
<b>b</b>	126.7	7.56	<b>m</b>	127.2	7.64	<b>m</b>
<b>c</b>	128.7	7.45	<b>m</b>	128.8	7.46	<b>m</b>
<b>d</b>	126.7	7.33	<b>t</b> , $J = 7.3$ Hz	127.5	7.40	<b>m</b>

### 3.4. IR Analysis of aryl benzyl ether pincer compounds

The IR spectrum of all as-synthesized pincers shows two strong bands in the range of 1270-1230  $\text{cm}^{-1}$  and 1075-1020  $\text{cm}^{-1}$  ascribed to the asymmetrical and symmetrical stretching vibration of the C–O–C moiety, respectively (**Table 4**). Such stretching bands result from the aryl alkyl ether (Ar–O–R) type conformation that connects the benzylic central unit to the aromatic terminal units [145,146]. For compound **3d**, such stretching vibration shifts to a higher frequency because of the inductive effect related to perchlorinated aromatic ring.

Typical bands corresponding to the aromatic ring like stretching of the =C–H bond is observed between 3000  $\text{cm}^{-1}$  and 3061  $\text{cm}^{-1}$ , and C=C stretching around 1600  $\text{cm}^{-1}$  and 1475  $\text{cm}^{-1}$ . Again, compound **3d**, bearing a perchlorinated aromatic ring, causes a shift of the bands at a lower frequency because less electronic density is present in the rings of the flanking arms [147,148]. Relevant peaks describing the ring substitution pattern (=C–H<sub>(oop)</sub>), the overtones combination bands, the methyl bending, and the C<sub>sp</sub><sup>3</sup>–H stretching vibrations are compiled in **Table 4**.

**Table 4.** Infrared frequencies of aryl benzyl ether pincers **3a-e**

Bond	IR frequency ( $\text{cm}^{-1}$ )				
	Compound				
	3a	3b	3c	3d	3e
C <sub>Ar</sub> –O asymmetric	1266	1255	1255	1354	1247
C <sub>Alk</sub> –O symmetric	1085	1026	1047	1159	1020
=C–H <sub>(stretch)</sub>	3039, 3011	3035, 3026	3036, 3014	3050, 3043	3061, 3033
=C–H <sub>(oop)</sub>	690, 790, 888 ( <i>meta</i> -disubstituted)	692, 802, 846 ( <i>meta</i> -disubstituted)	686, 792, 880 ( <i>meta</i> -disubstituted)	705, 776, 891 ( <i>meta</i> disubstituted)	683, 759, 905 ( <i>meta</i> -disubstituted)
	762, 702 (1,2,3-substituted)	774 (1,2,5-substituted)	895 (1,2,4-substituted)	-	825 ( <i>para</i> -substituted)

$-\text{C}=\text{C}-$	1592 and 1477	1609 and 1509	1614 and 1502	1521 and 1400	1609 and 1488
$-\text{C}_{\text{sp}^3}$ (stretch)	2921, 2877,	2921, 2947, 2861	2973, 2945, 2915, 2844	2945, 2888	2926, 2874
$-\text{CH}_3$ (bending)	1365	1378	1362	-	-
$-\text{C}-\text{Cl}$	-	-	-	820-716 (penta- substituted)	-
Overtones	1924-1773	1920-1698	1940-1748	No observed	1950-1700

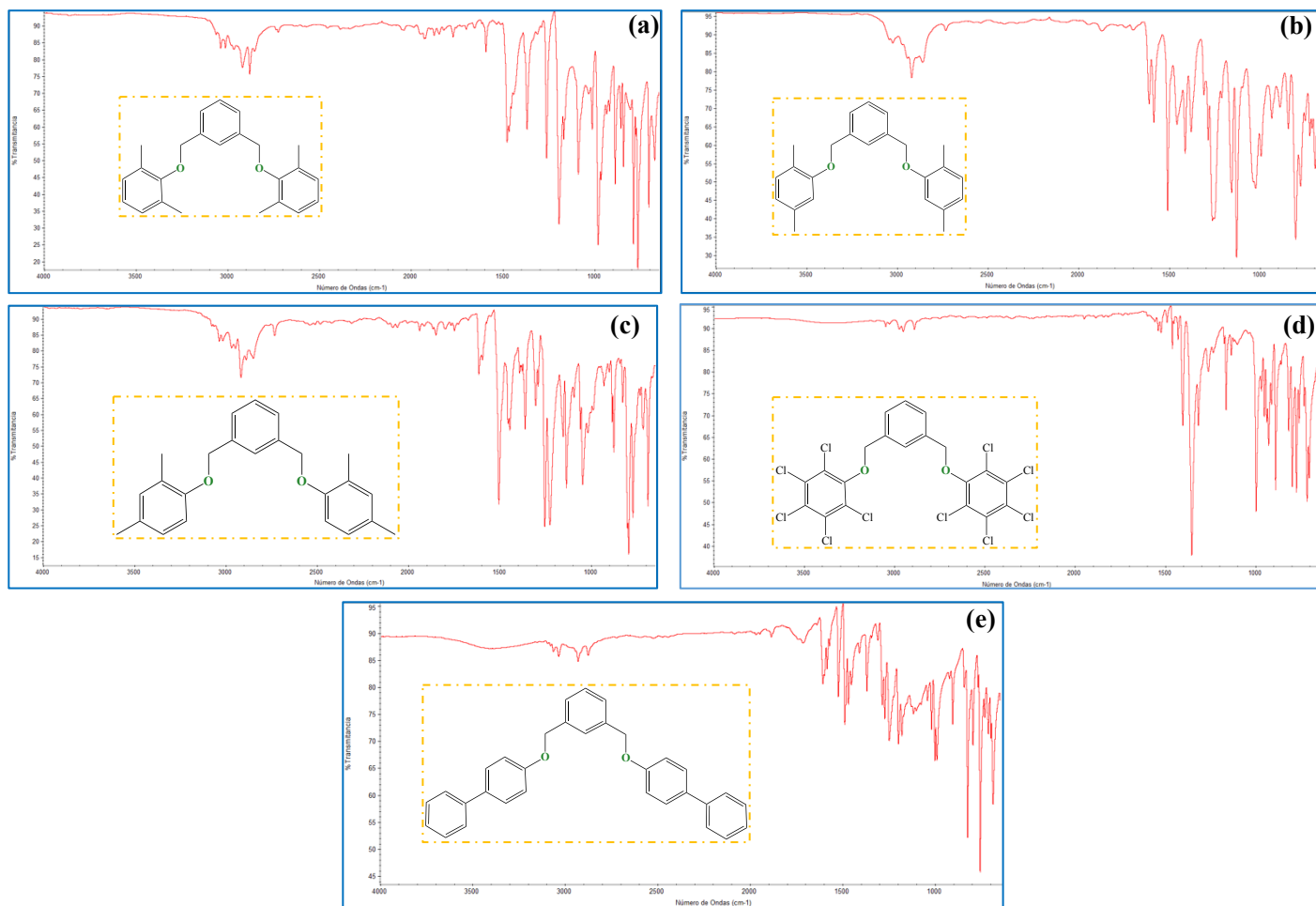
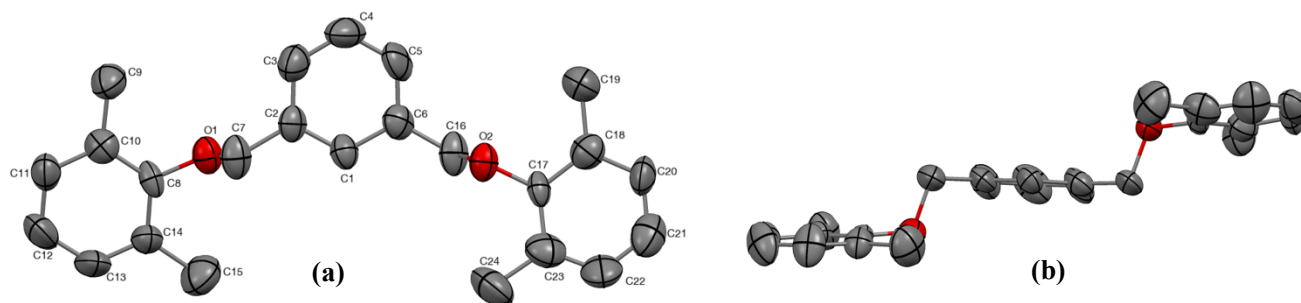


Figure 10. FT-IR spectra of aryl benzyl ether compounds **3a-e**.

### 3.5. Crystal Structure Analysis of aryl benzyl ether pincer compounds

Single crystals of compounds **3a** and **3e** suitable for X-ray structural analysis were grown from a saturated solution of dichloromethane and kept at ambient temperature within one week. Compound **3a** crystallizes as thin colorless sheets in monoclinic space group *Cc* with two molecules (A containing C1 and B containing C25) with broadly similar conformations in the asymmetric unit.

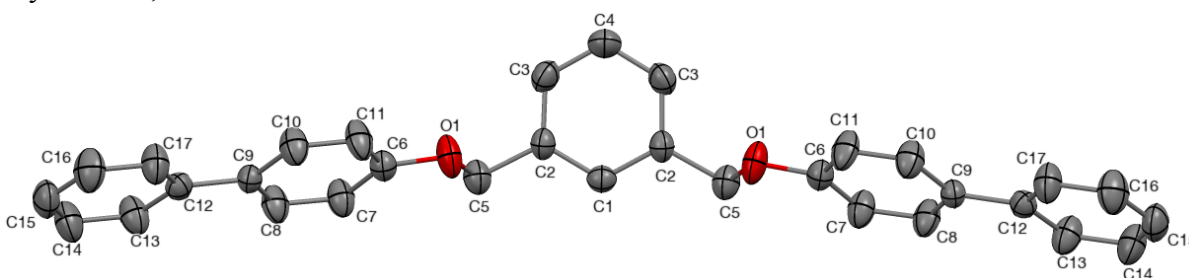
The molecular structure of **3a** comprises a central phenyl ring that is attached to methylene fragments at the 2- and 6-positions and these latter moieties further bridge to the aryl benzyl ether fragments that depict two flanking arms with a spatial arrangement of  $C_{sp^3}$ -O bonds positioned opposite each other, with aromatic rings of the terminal units featuring planes above and below (diagonally) in relation to the central aryl backbone and the steric contribution by the methyl groups in *ortho* positions to  $C_{sp^2}$ -O bond (**Figure 11a, b**). The bond lengths  $C_{sp^2}$ - $C_{sp^2}$ ,  $C_{sp^3}$ - $C_{sp^2}$ ,  $C_{sp^2}$ -O, and  $C_{sp^3}$ -O are in agreement with average values already reported in the literature (**Table 5**) [149–151]. Similarly, the bond angles in the aromatic rings are comparable to those reported elsewhere. Interestingly, bond angles at C(2)–C(1)–C(6), C(3)–C(2)–C(1), and C(5)–C(6)–C(1) deviate from the ideal value ( $120^\circ$ ) with angles of  $123.3(6)^\circ$ ,  $117.9(6)^\circ$ , and  $116.6(6)^\circ$ , respectively, mainly because of the presence of bulky aryl benzyl ether units. The torsional angles C(2)–C(7)–O(1)–C(8) ( $-176.6^\circ$ ) and C(6)–C(16)–O(2)–C(17) ( $-176.8^\circ$ ) is consistent with an anti-spatial conformation (**Figure 11**). Selected values of bond lengths (Å) and angles ( $^\circ$ ) for **3a** are in **Table 5**; Complete crystal data, data collection and structure refinement details are summarized in **Table S1-4**.



**Figure 11.** (a) Molecular structure of compound **3a**. All hydrogen atoms are omitted for clarity, and thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level. (b) lateral view of compound **3a**.

Single crystals of compound **3e**, colorless sheets, were grown from a saturated solution of toluene and kept at ambient temperature within 2 two days. Compound **3e** (Figure 12) crystallizes with one molecule in the asymmetric unit in the orthorhombic space group *Pnma*, and it consists of a central phenyl ring that is bonded to methylene fragments at the 2- and 6-positions and these latter moieties act further as bridges to the *para* biphenyl ether fragments that depict two flanking arms with a spatial arrangement of C<sub>sp<sup>3</sup></sub>-O bonds. The bond lengths and angles are in the normal range.

Selected values of bond lengths (Å), and angles (°) for **3e** are in **Table 6**; Complete crystal data, data collection and structure refinement details are summarized in **Table S5-8**.



**Figure 12.** Molecular structure of compound **3e**. All hydrogen atoms are omitted for clarity, and thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

**Table 5.** Selected values of Bond lengths (Å) and Angles (°) for **3a**.

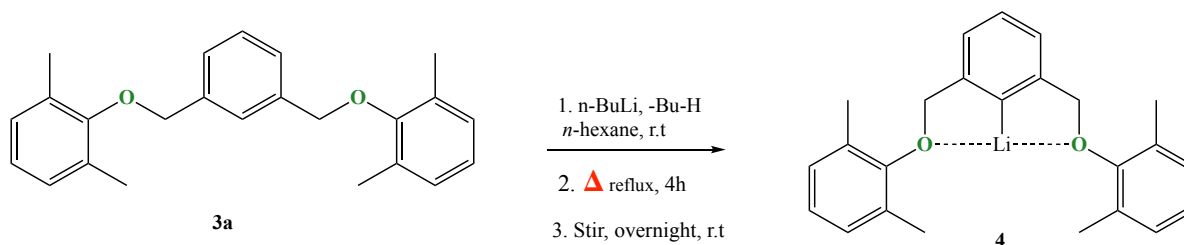
Bond lengths, angles (Å, °)	
C <sub>1</sub> –C <sub>2</sub>	1.359 (8)
C <sub>1</sub> –C <sub>6</sub>	1.399 (8)
C <sub>2</sub> –C <sub>3</sub>	1.378 (9)
C <sub>5</sub> –C <sub>6</sub>	1.374 (9)
C <sub>2</sub> –C <sub>7</sub>	1.486 (9)
C <sub>6</sub> –C <sub>16</sub>	1.466 (8)
C <sub>7</sub> –O <sub>1</sub>	1.437 (7)
C <sub>16</sub> –O <sub>2</sub>	1.458 (6)
C <sub>8</sub> –O <sub>1</sub>	1.374 (7)
C <sub>17</sub> –O <sub>2</sub>	1.393 (8)
C <sub>2</sub> –C <sub>1</sub> –C <sub>6</sub>	123.3 (6)
C <sub>7</sub> –O <sub>1</sub> –C <sub>8</sub>	114.4 (4)
C <sub>16</sub> –O <sub>2</sub> –C <sub>17</sub>	114.0 (4)
O <sub>1</sub> –C <sub>8</sub> –C <sub>14</sub>	120.9 (6)
O <sub>2</sub> –C <sub>17</sub> –C <sub>23</sub>	121.5 (7)
C <sub>10</sub> –C <sub>8</sub> –C <sub>14</sub>	120.9 (6)
C <sub>18</sub> –C <sub>17</sub> –C <sub>23</sub>	121.6 (7)





sparingly soluble in hexane, and insoluble in common organic solvents. This organolithium salt is air- and moisture-sensitive and can be storage in a glovebox over a period of months without decomposition.

The formation of **4** proceeds via direct metalation on the central aryl ring by deprotonation of C<sub>1</sub>-H bond, which is flanked by appending arms, which contain oxygen donor atoms capable of coordinating to organolithiums for stabilization. These electronic interactions not only increase the nucleophilic character of the butyl group by the repulsive effect of adjacent CH<sub>2</sub>OAr units (Ar = 2,6-dimethyl phenyl), but also efficiently steer the activated BuLi near to C<sub>1</sub>-H bond promoting metalation [152]. *n*-Hexane, a nonpolar solvent, favors the as-synthesized lithiated product because it prevents coordinating interactions with butyllithium aggregates; as opposed to more polar and coordinating solvents, which can activate C-H bonds in the *meta* positions at the central aryl ring or with benzylic protons [11,124].



**Scheme 3.** Synthesis of 2,6-bis(2,6-dimethylphenoxy)methyl)phenyllithium.

Although metal-halogen exchange reactions are widely applicable to access lithiated C<sub>sp</sub><sup>2</sup>-H aryl bonds in polar or nonpolar solvents alike [129,153–161] our synthetic approach avoids purification or separation steps without formation of the salt MX<sub>n</sub> (X = Br, I) as precipitated byproducts.

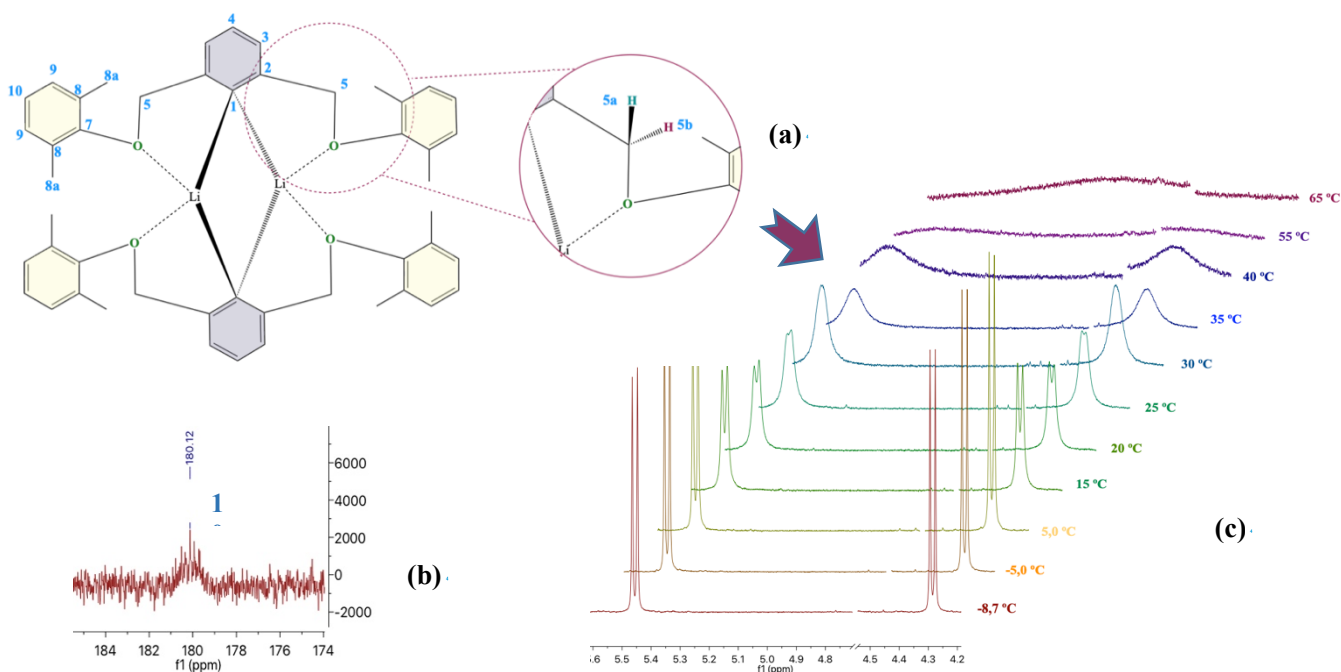
### 3.7. NMR and X-ray crystal structure characterization of 2,6-bis(2,6-dimethylphenoxy)methyl)phenyllithium

To acquire insight into the chemical nature and aggregation state of **4**, we performed experiments with multinuclear (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>7</sup>Li) and variable temperature (VT) NMR spectroscopy. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR chemical shifts (**Figure 13a**, **Table 7**) from the aromatic rings

of the appending arms of compound **4** are similar as in the free ligand **3a**. For example, again three signals appear as a singlet from H-**8a** at  $\delta_{\text{H}}$  2.22 ppm, a doublet from H-**9** at  $\delta_{\text{H}}$  6.72 ppm and a multiplet from H-**10**  $\delta_{\text{H}}$  6.80 ppm. Importantly, the  $^{13}\text{C}$  NMR signal at 180.1 ppm is assigned to the *ipso*-carbon of the phenyl central ring at C-**1**, which likely accounts for the seven-line splitting pattern with 1:2:3:4:3:2:1 intensity ( $^1\text{J}(^{13}\text{C},^7\text{Li})$ ) (**Figure 13b**) that arises from the coupling of two equivalent bonded lithium atoms to each *ipso*-C implying a dimeric conformation [41,152,162]. Jambor et al. reported identical coupling splitting for an OCO pincer ligand with *t*-Butyl groups as terminal units [163]. On this subject, we employed concentrated samples of **4** to favor the presence of dimeric structures such that the tendency of equilibria in solution diminishes with other aggregates present in diluted solutions especially without coordinating solvents [129,155,164].

The  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the benzylic protons in compound **4** at room temperature displays two broadened singlet signals at  $\delta_{\text{H}}$  4.34 ppm (H-**5a**) and  $\delta_{\text{H}}$  5.39 ppm (H-**5b**), suggesting an AX spin system (first-order spectrum) and conformationally rigid. In compound **4**, Li–O strong interactions appear to be the one responsible for the lack of rotation around lateral arms, resulting in four equivalent benzylic methylene protons. Each methylene group contains both a proton in an *exo* and an *endo* environment, with different electronic density around them, and with different chemical shifts as observed in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum (**Figure S28**) [165,166]. But the rapidly interconverting conformations of both protons at room temperature prevent appreciation of the AX pattern. For this reason, variable temperature (VT)  $^1\text{H}$  NMR experiment was made (**Figure 13c**). At low temperature, separate resonances are observed in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum for the conformers with a pair of expected doublets of the mutual splitting of the benzylic protons in compound **4**. As the temperature increases these first broaden, then coalesce until finally that peak separation is lost [167–169].

$^7\text{Li}$  NMR spectrum reveals a single signal at  $\delta_{\text{Li}}$  3.91 ppm, confirming the equivalence of both Li atoms in solution and the symmetry of the dimer.



**Figure 13.** (a) Dimeric structure of **4**, (b) splitting pattern for  $^1J(^{13}\text{C}, ^7\text{Li})$  coupling (c) Variable temperature (VT)  $^1\text{H}$  NMR experiments for benzylic protons (**Ha/Hb**) AX pattern of **4**.

**Table 7.**  $^1\text{H}$  (400 MHz) and  $^{13}\text{C}$  (400 MHz) NMR Spectroscopic Data of **4**. (See **Figure 13a** for atom labeling)

Position	2,6-bis(2,6-dimethylphenoxy)methylphenyllithium		
	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$	Mult
<b>1</b>	180.1	-	-
<b>2</b>	149.1	-	
<b>3</b>	122.5	6.93	<b>d J = 7.5 Hz</b>
<b>4</b>	124.3	7.16	<b>m</b>
<b>5a</b>	82.3	4.34	<b>d J = 10.8 Hz</b>
<b>5b</b>	82.3	5.49	<b>d J = 10.8 Hz</b>
<b>7</b>	154.8	-	
<b>8</b>	131.3	-	
<b>8a</b>	15.4	2.22	<b>s</b>
<b>9</b>	128.6	6.72	<b>d J = 7.5 Hz</b>
<b>10</b>	124.5	6.80	<b>t</b>
$^7\text{Li}$	$\delta_{\text{Li}}$	3.91	<b>s</b>

The asymmetric unit of **4** (**Figure 14**), which crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1/n$ , consists of a dimeric structure as suggested by NMR analysis (vide supra), with two lithium atoms and two monoanionic aryl OCO pincer ligand [129,152,170].

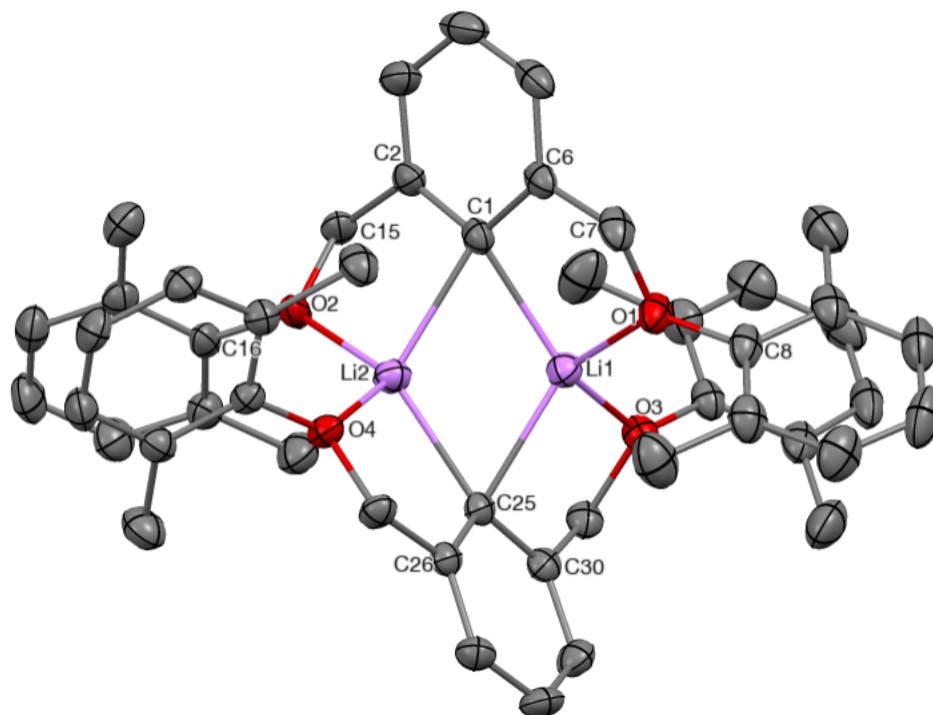
The solid-state structure for **4**, a solvent-free phenyl lithium derivate, shows a  $\text{Li}_2\text{C}_2$  four-membered ring made of lithium and  $\text{C}(\textit{ipso})$  atoms at the central aromatic unit. Unlike the unsolvated structure of phenyl lithium [159], the phenyl ring planes are not perpendicular to the  $\text{Li}_2\text{C}_2$  ring. Each lithium atom adopts a tetrahedral geometry resulting from two oxygen atoms of each of the pincer ligand and through covalent bonding to aryl  $\text{C}(1)/\text{C}(25)$  atoms from the central spacer unit, featuring a  $3\text{c}2\text{e}$  bonding. Also,  $\text{C}(1)/\text{C}(25)$  atoms from the phenyl anion act as bridges to lithium atoms, with  $\text{Li}_2\text{-C}_1\text{-Li}_1$  bond angle of  $64.5^\circ$  (11) and  $\text{Li}_2\text{-C}_1\text{-Li}_1$  angle of  $64.9^\circ$  (11) (**Table 8**).

Both central phenyl rings in the dimer deviate from an ideal hexagon of a benzene ring (internal angles of  $120^\circ$  and bond length about  $1.38 \text{ \AA}$ ) at lithium-bonded positions. This electronic situation coincides with a carbanionic character over the distance between the  $\text{C}(\textit{ipso})$  and *ortho*  $\text{C}(2,6)$  atoms, giving bond lengths about  $1.416$  (2)- $1.414$  (2)  $\text{Å}$ , while the rest of  $\text{C-C}$  bonds within the ring are about  $1.377$  (3)- $1.393$  (3). The angle,  $113.2^\circ$  (15), of the  $\text{C}_2\text{-C}_1\text{-C}_6$  bond is acuter than the other interior angles [ $118.9$  (18)- $124.1^\circ$ ] [156]. This behavior indicates a greater distancing of the  $\text{C}(\textit{ipso})$  than the rest of the ring atoms toward the lithium atoms by forming two five-membered metallocycles for each lithium atom due to coordinating oxygen atoms (**Figure 14**). The bite angles around each lithium atom with the  $\text{O}_n\text{-Li}_n\text{-C}_{\textit{ipso}}$  conformation at the four metallocycles have similar values ranging from  $86.4$  (12)- $88.8$  (12)  $^\circ$ , and the four-membered ring has a rhombic shape.

On the other hand, examples of OCO pincer ligand are only limited to derivate  $[\text{2,6-}(t\text{BuOCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{Li}$  [163], bearing *Or*-Bu [171] and OMe [164] as terminal units and whose oxygen atoms coordinate to lithium atoms, but without methylene fragment as bridges. The  $\text{C}_{\textit{ipso}}\text{-Li}$  bond lengths in compound **4** are dissimilar:  $2.196$  (3)  $\text{Å}$  and  $2.258$  (3)  $\text{Å}$  for  $\text{C}_1\text{-Li}_1$  and  $\text{C}_1\text{-Li}_2$ , respectively. The  $\text{Li-O}$  bond lengths in compound **4** are  $1.910$  (3)  $\text{Å}$  and  $1.938$  (3)  $\text{Å}$ , while that of a dimer with *tert*-butyls are  $1.914$  (7)  $\text{Å}$  and  $1.984$  (6)  $\text{Å}$ , indicating significant coordinating ability by the oxygens to stabilize the dimer. Finally,  $\text{Li}_1\text{-Li}_2$  ( $2.350$  (9)  $\text{Å}$ ) bond separation in our dimeric organolithium is slightly larger than in  $[\text{2,6-}(t\text{BuOCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{Li}$  ( $2.377$  (4)  $\text{Å}$ ).



C <sub>15</sub> –O <sub>2</sub> –C <sub>16</sub>	113.96 (12)	O <sub>2</sub> –Li <sub>2</sub> –C <sub>1</sub>	87.14 (12)
Li <sub>2</sub> –C <sub>25</sub> –Li <sub>1</sub>	64.93 (11)	Li <sub>2</sub> –C <sub>1</sub> –Li <sub>1</sub>	64,48 (11)
C <sub>9</sub> –C <sub>8</sub> –C <sub>13</sub>	123.20 (17)	O <sub>1</sub> –Li <sub>1</sub> –C <sub>1</sub>	87.06 (12)



**Figure 14.** Molecular structure of compound **4**. All hydrogen atoms are omitted for clarity, thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

#### 4. Conclusions

In summary, we demonstrated the preparation of a series of new aryl alkyl ether compounds **3a-f** as pincer ligands and the reactivity of pincer **3a** by reacting with *n*-butyllithium to give an organolithium salt. The synthesis route used dry K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> to generate the respective phenolate, and the subsequent nucleophilic substitution was carried out in a one-pot process, with observable monitoring of the carbonate consumption as the reaction progressed. The optimization of the reaction depends on the phenol used, requiring at least 24 hours of reflux to maximize the formation of the ether, followed by a gentle extraction process, not

requiring separation steps, and being able to isolate the desired molecule through a liquid extraction process. Although in our work, only  $\alpha,\alpha'$ -dibromo-*m*-xylene and  $\alpha,\alpha'$ -dichloro-*m*-xylene were used (with no significant difference in terms of reactivity between them), the possibility of using derivatives with different substituents on the ring opens the possibility of novel structures and also the modulation of their reactivity to seek to generate complexes. Some experiments with phenols with bulky substituents such as *t*Bu groups in *ortho* and *para* positions resulted in mixing products after 24 h of reflux, indicating the need for a longer reaction time for cases with high steric hindrance.

The generation of the lithium salt from compound **3a** determines two crucial aspects: the regioselectivity of the reaction towards the activation of the C–H bond of the position between the flanking arms thanks to the coordinating stability provided by the oxygen atoms with an interaction of hard-hard type favored with the Li<sup>+</sup> ion; The second aspect is the significance of the use of a polar aprotic solvent as a reaction medium that favors said central position, over the other available positions. The methyl groups in the 2,6 position in each surrounding arm do not generate a relevant steric impediment that prevents the respective lithiation, making it attractive to test with a clamp ligand with more voluminous substituents in those positions and analyze the impact on obtaining the separate salt. Carrying out the lithiation reaction by heating at reflux definitively accelerated the activation of the C–H bond, reducing the experiment times and allowing the process to be scaled up with larger quantities.

OCO-type pincer ligands demonstrate that they can stabilize metal ions efficiently, similar to other more commonly used pincer ligands. So much so that the lithium salt shows high stability under an intermediate atmosphere, lasting several months and allowing the respective crystalline structure to be obtained. In turn, this stability allowed a complete characterization of the salt and confirmation through an experiment at variable temperatures of its existence as a dimer both in solid state and in solution. Being able to isolate and converse compound **4** provides the option of its use and experimentation for the generation through transmetalation of complexes with main group elements, stoichiometrically controlled, with potential use as transparent conductive materials, hole conductors or in areas such as homogeneous catalysis.



## **Conflict of Interest**

The authors declare no conflict of interest.

## **Acknowledgments**

This work was supported by Centro de Electroquímica y Energía Química (CELEQ, UCR) and Escuela de Química (UCR). B. G-S thanks the financial support from an Orlando Bravo scholarship (CELEQ) and Sistemas de Estudios de Posgrado (SEP, UCR) and Vicerrectoría de Investigación (VI, UCR, grant 804-B7274).

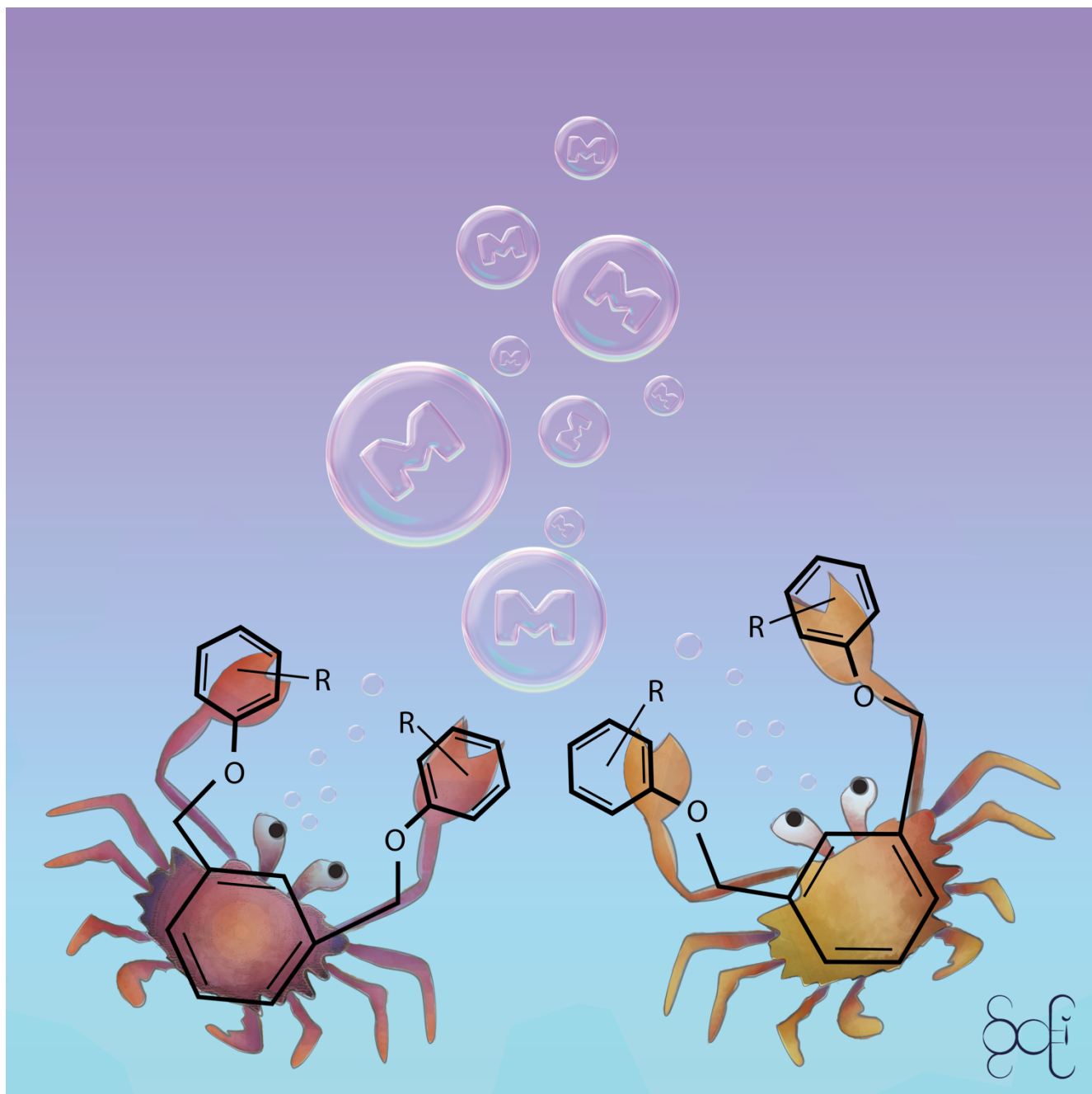
## **References**

References at the end of the document

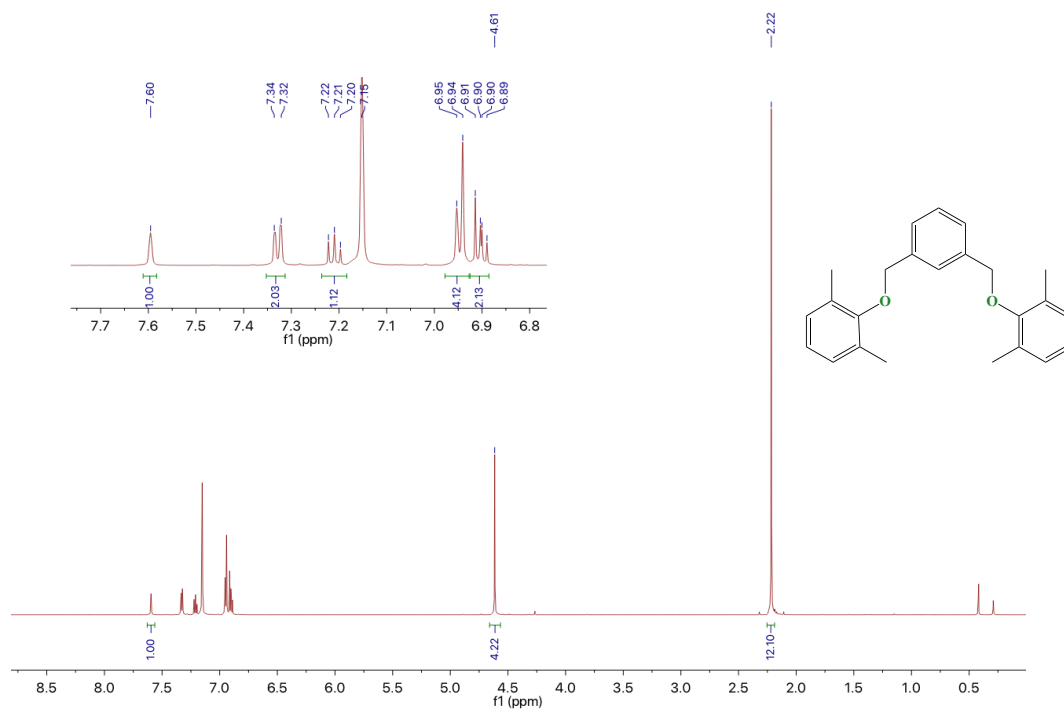
## **Highlights**

- New OCO-type pincer ligands with aromatic terminal units.
- Aromatic terminal units for electronic modulation in the pincer ligands reactivity.
- Lithium complex with OCO pincer ligand understanding their reactivity.
- Variable temperature  $^1\text{H}$  NMR experiment for AX spin system.
- Pincer ligand with in low oxidation states and low coordination geometries.

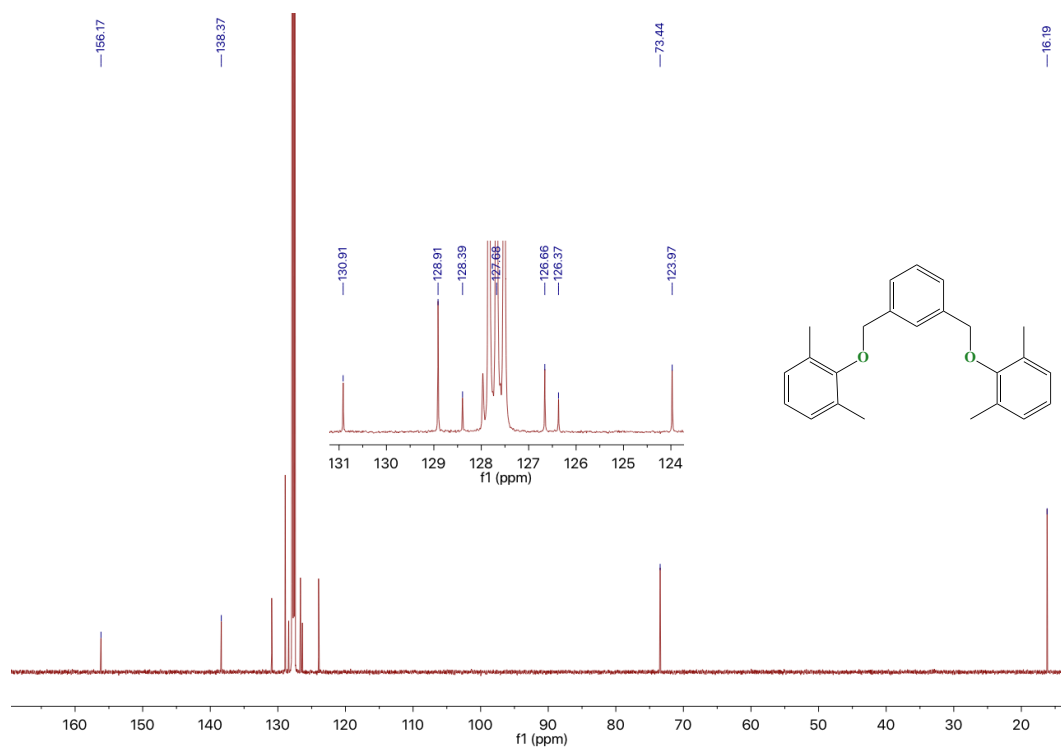
## Graphical Abstract



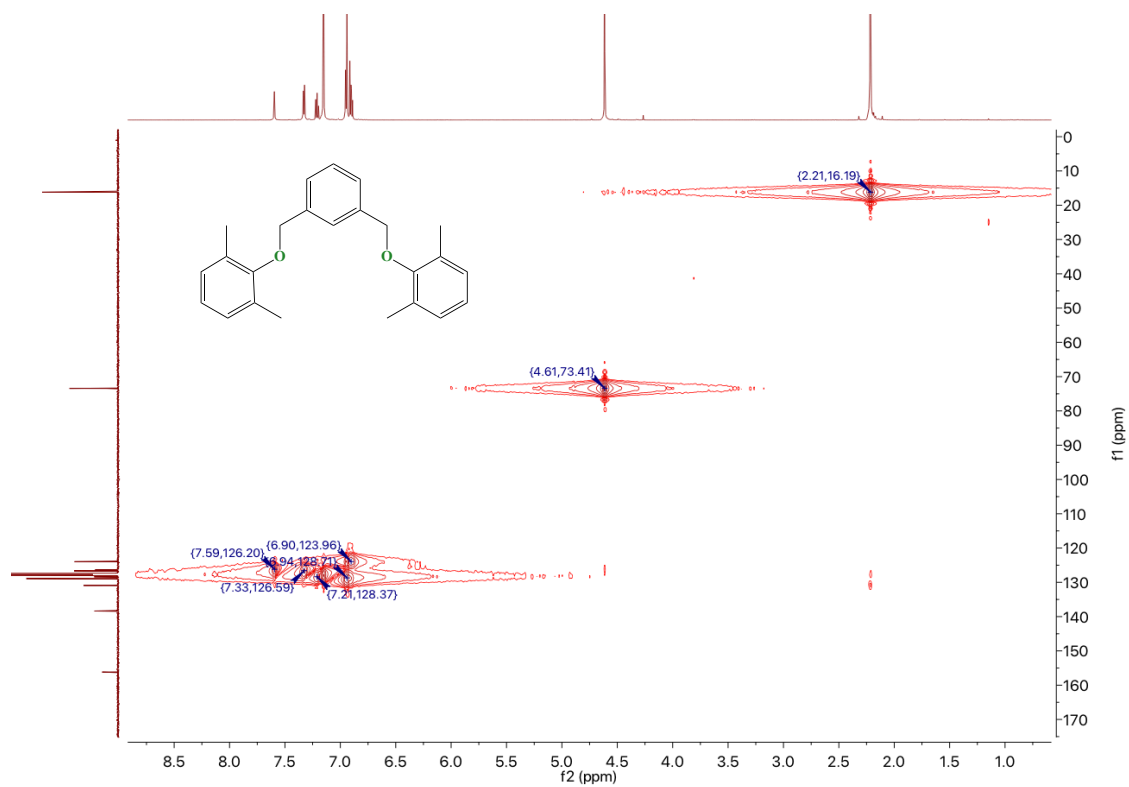
## Supporting Information



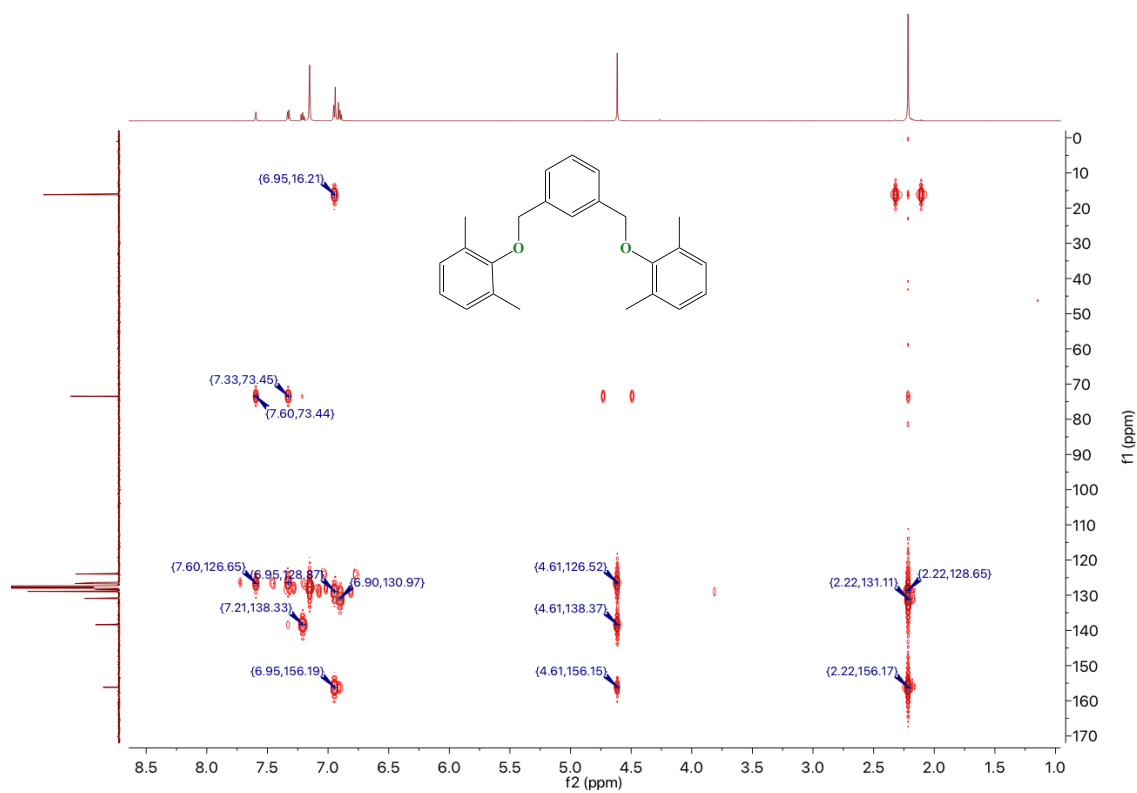
**Figure S1.** <sup>1</sup>H NMR spectrum (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz) of compound **3a**.



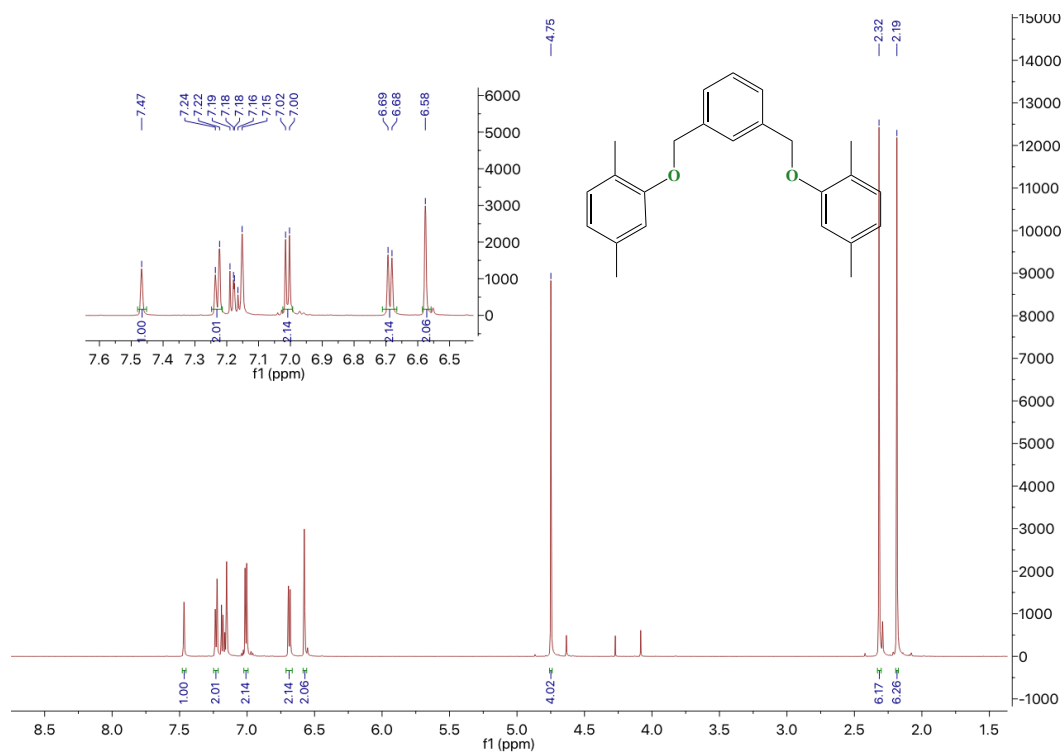
**Figure S2.** <sup>13</sup>C NMR spectrum (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz) of compound **3a**.



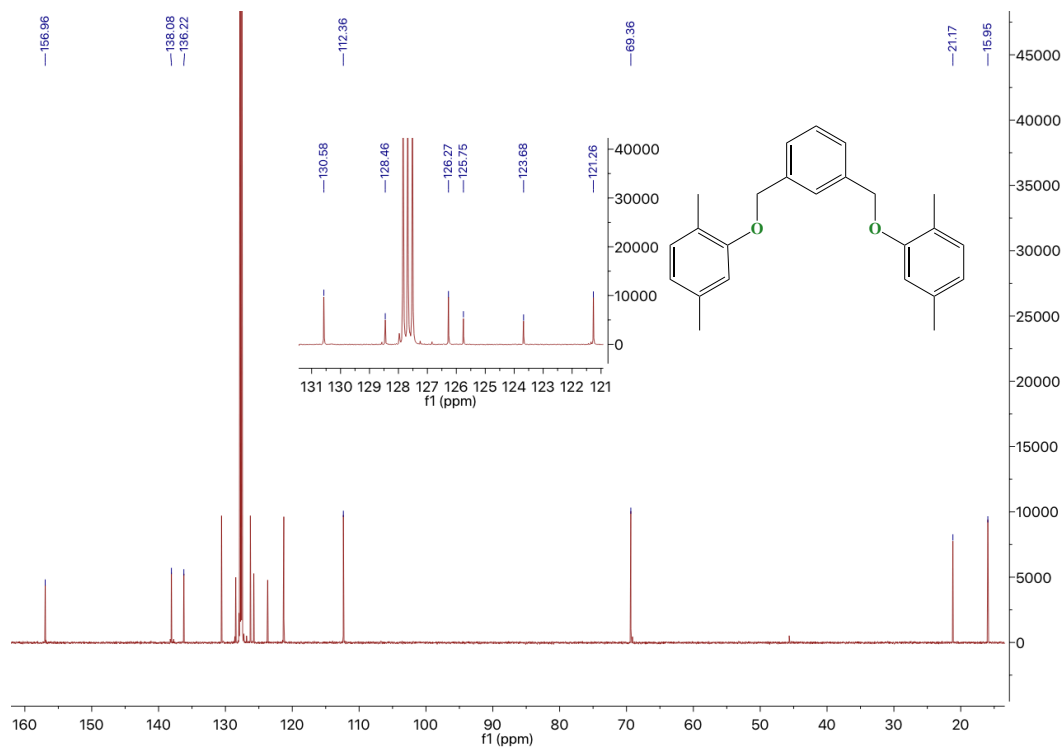
**Figure S3.** HSQC spectrum ( $C_6D_6$ , 400 MHz) of compound **3a**.



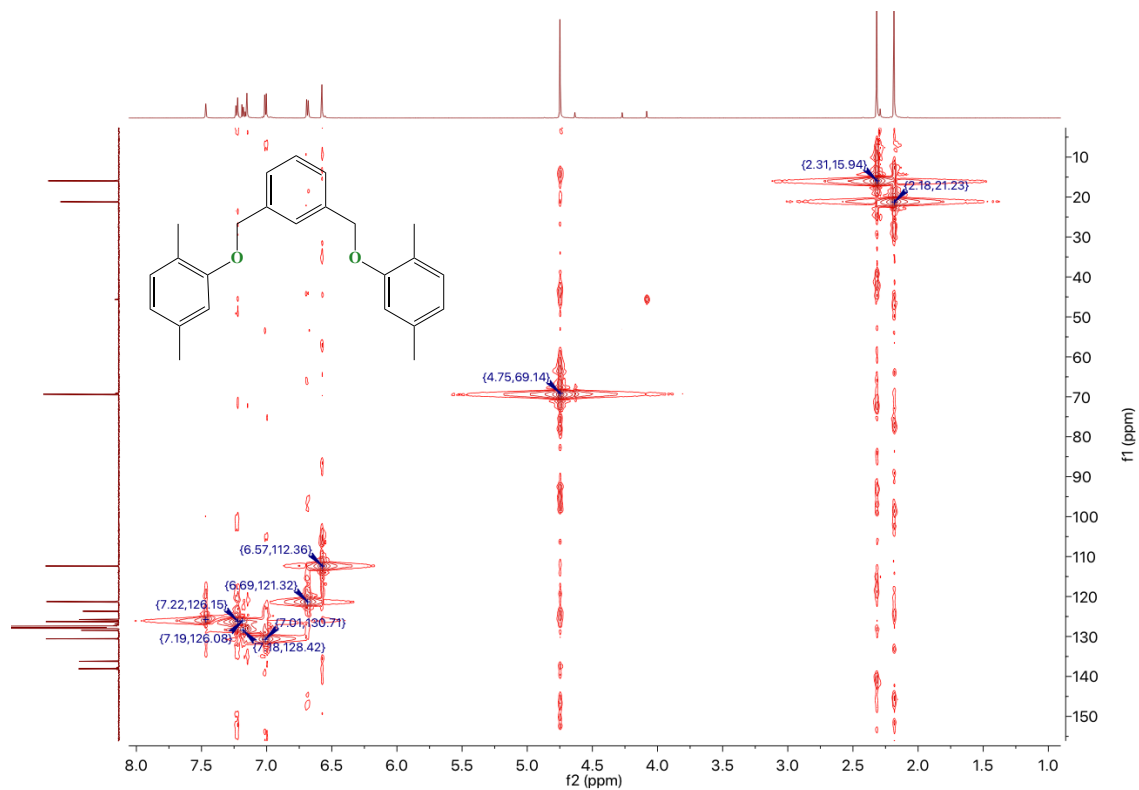
**Figure S4.** HMBC spectrum ( $C_6D_6$ , 400 MHz) of compound **3a**.



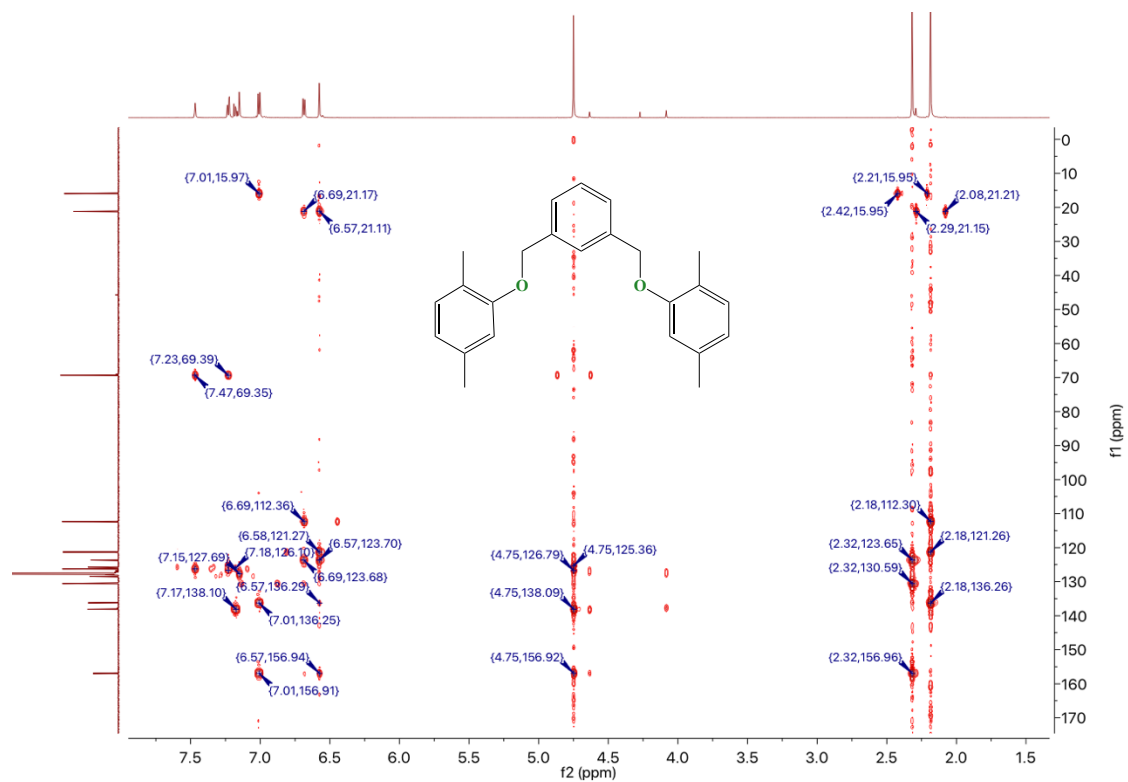
**Figure S5.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz) of compound **3b**.



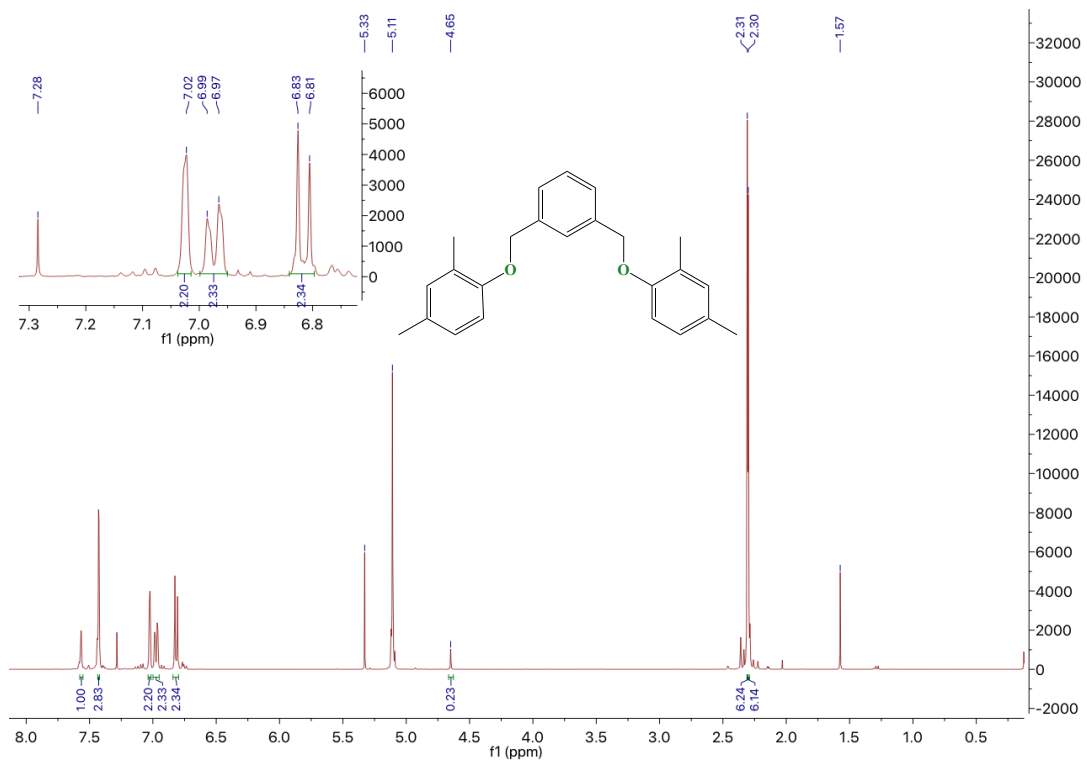
**Figure S6.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz) of compound **3b**.



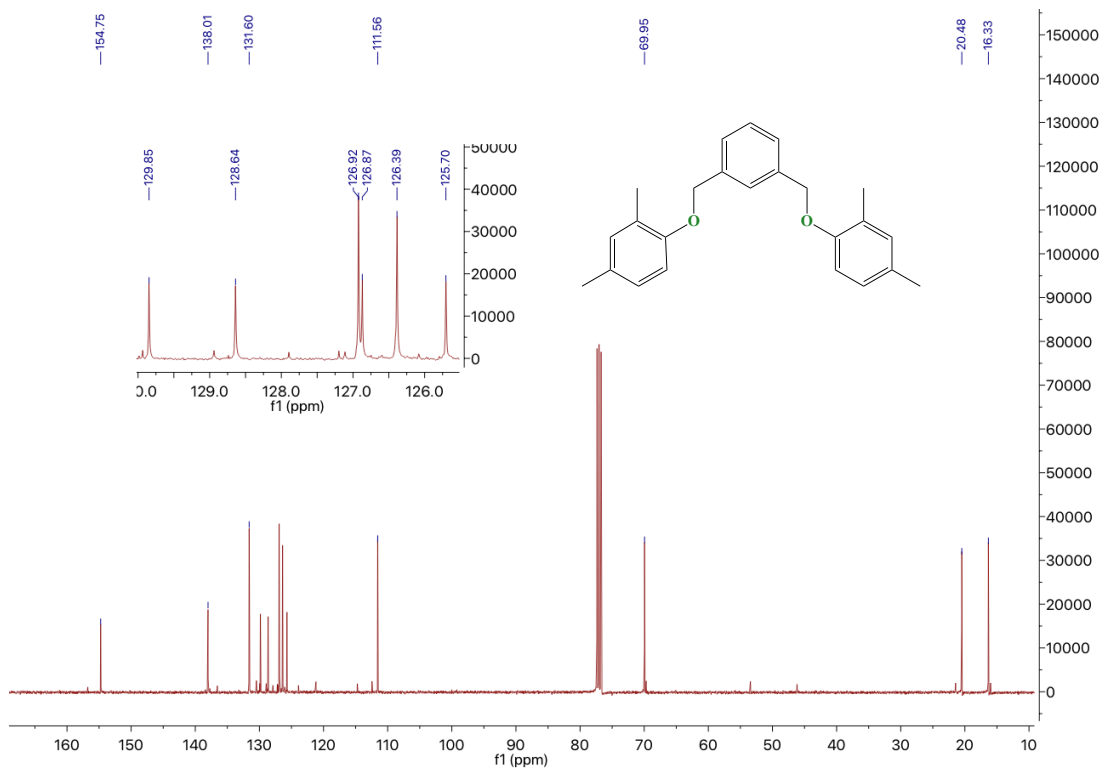
**Figure S7.** HSQC spectrum (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz) of compound **3b**.



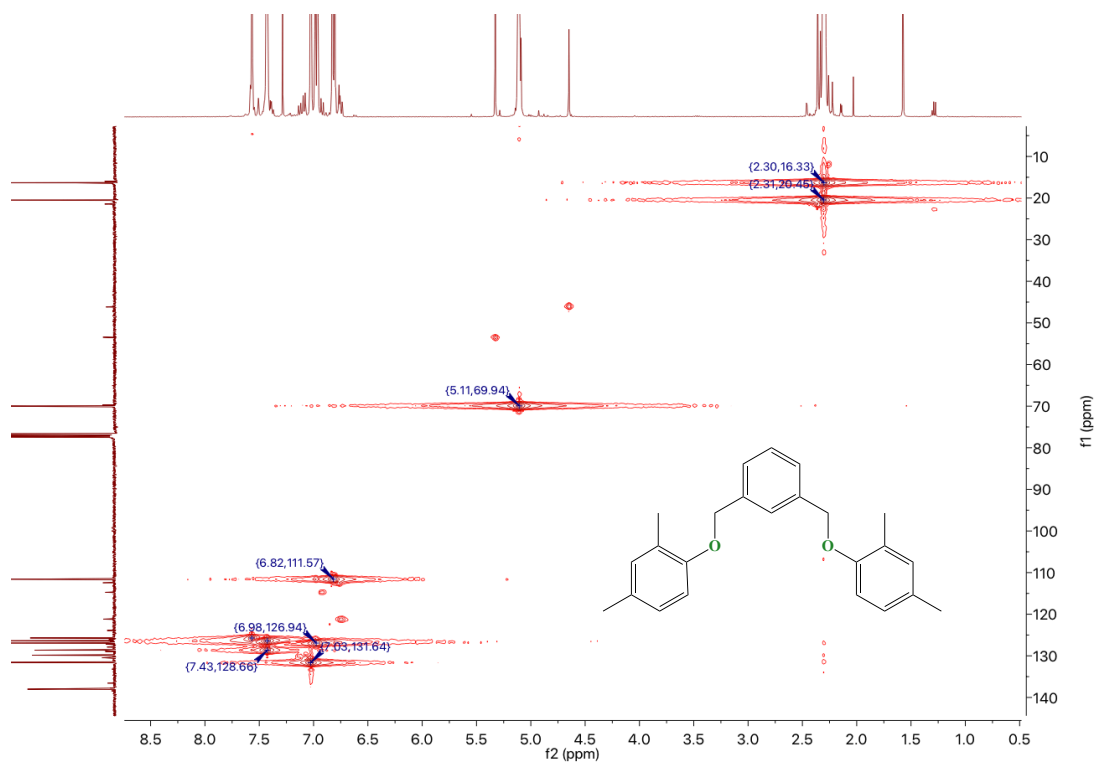
**Figure S8.** HMBC spectrum (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz) of compound **3b**.



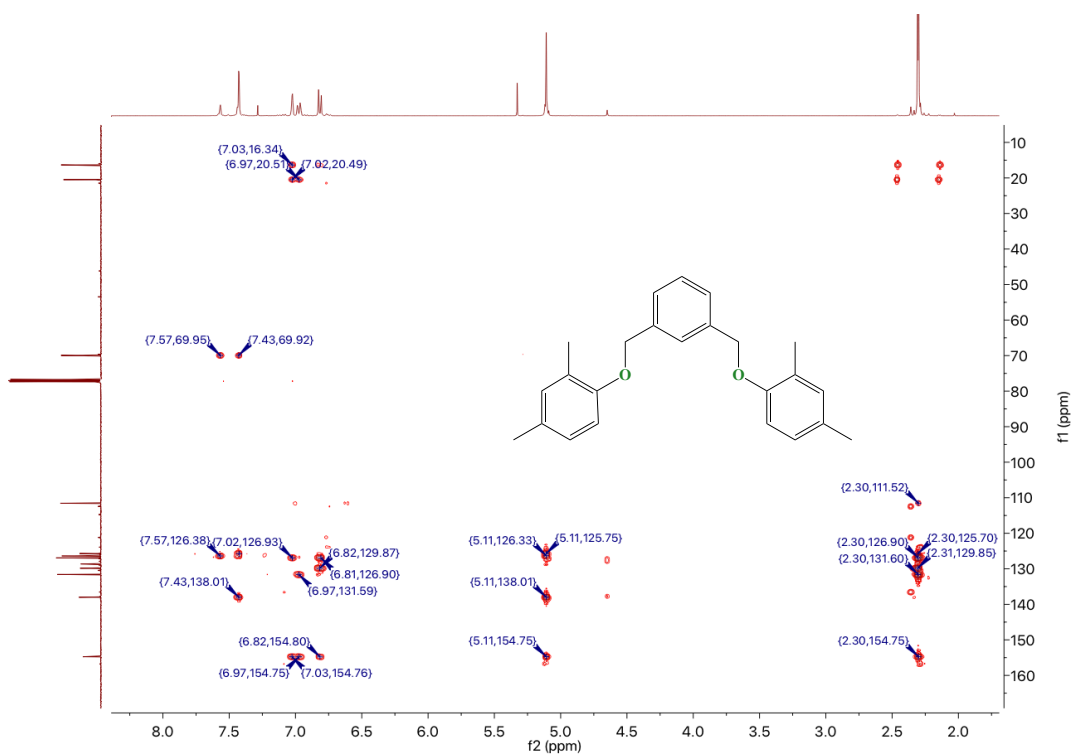
**Figure S9.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) of compound **3c**.



**Figure S10.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) of compound **3c**.

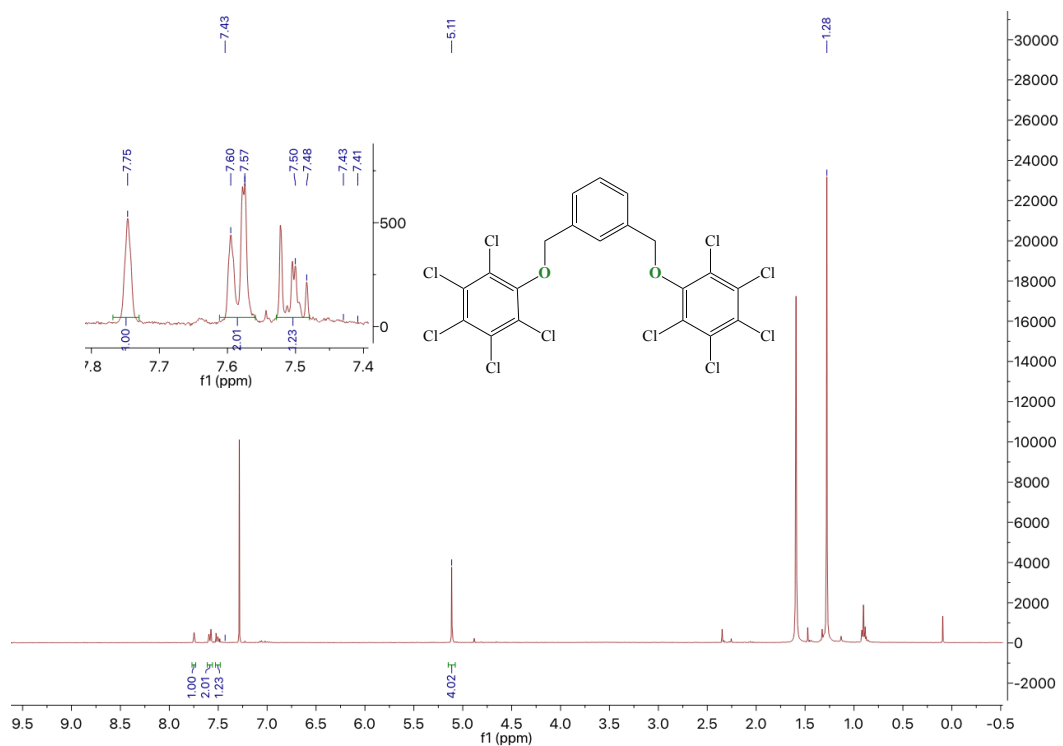


**Figure S11.** HSQC spectrum (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) of compound **3c**.

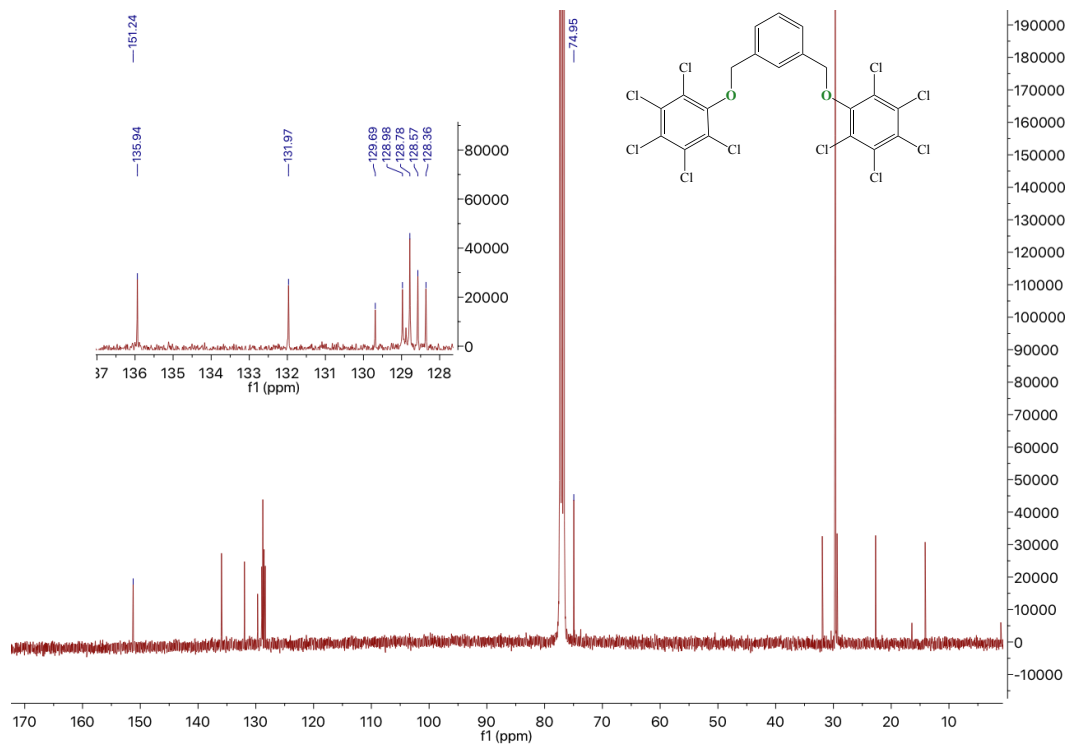


**Figure S12.** HMBC spectrum (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) of compound **3c**.

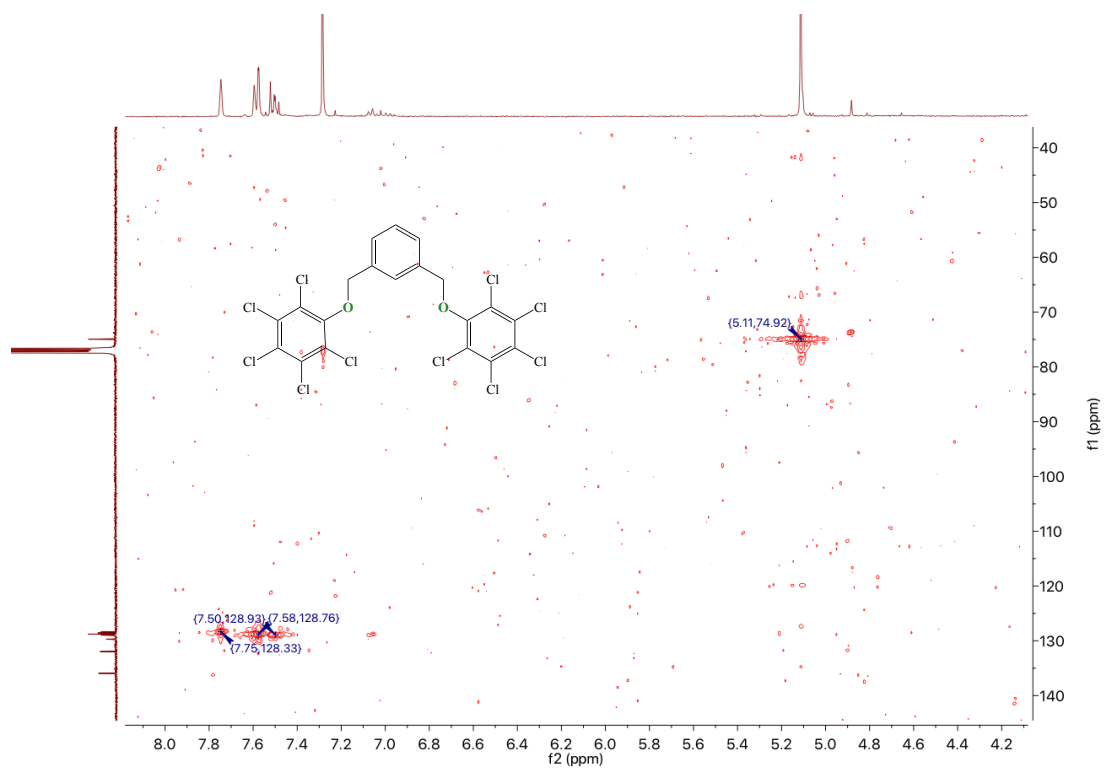




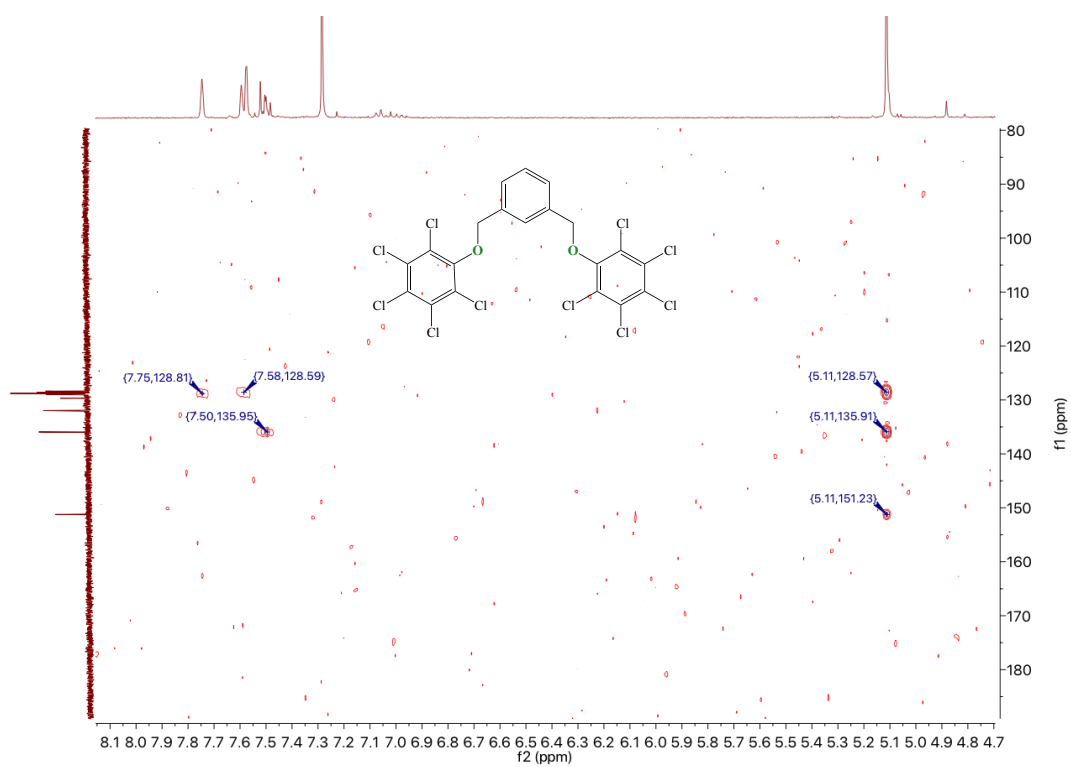
**Figure S13.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) of compound **3d**.



**Figure S14.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) of compound **3d**.



**Figure S15.** HSQC spectrum (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) of compound **3d**.



**Figure S16.** HMBC spectrum (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) of compound **3d**.

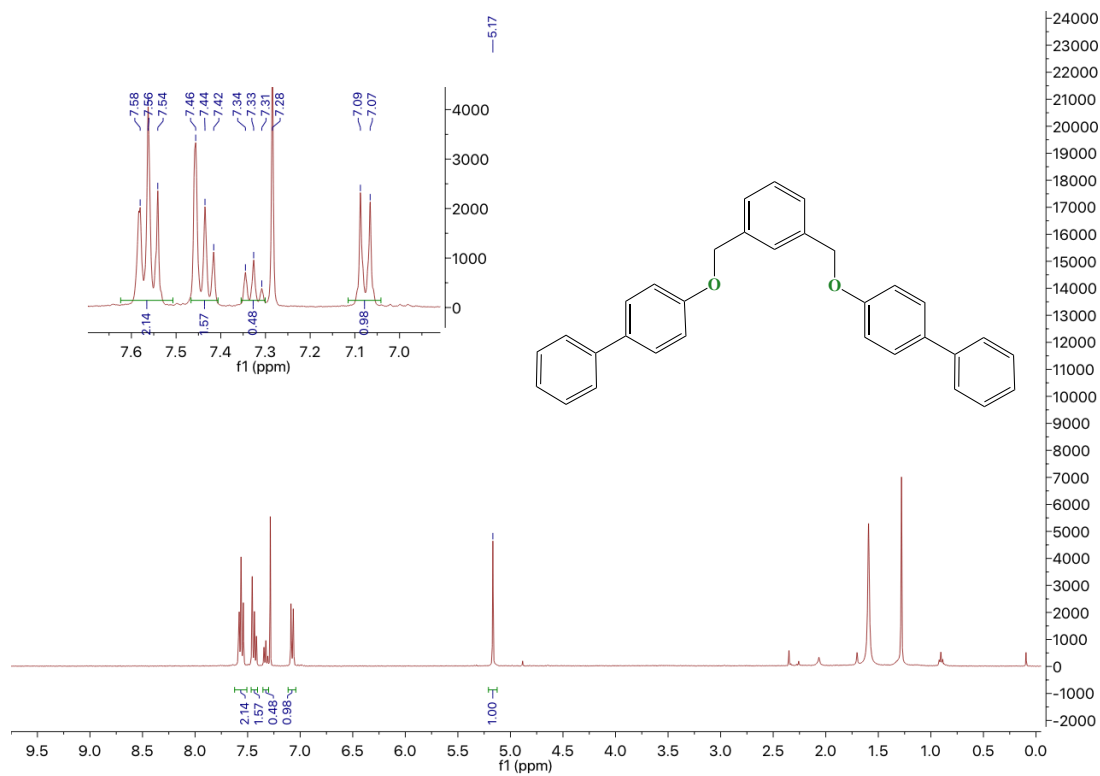


Figure S17.  $^1\text{H}$  NMR spectrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) of compound **3e**.

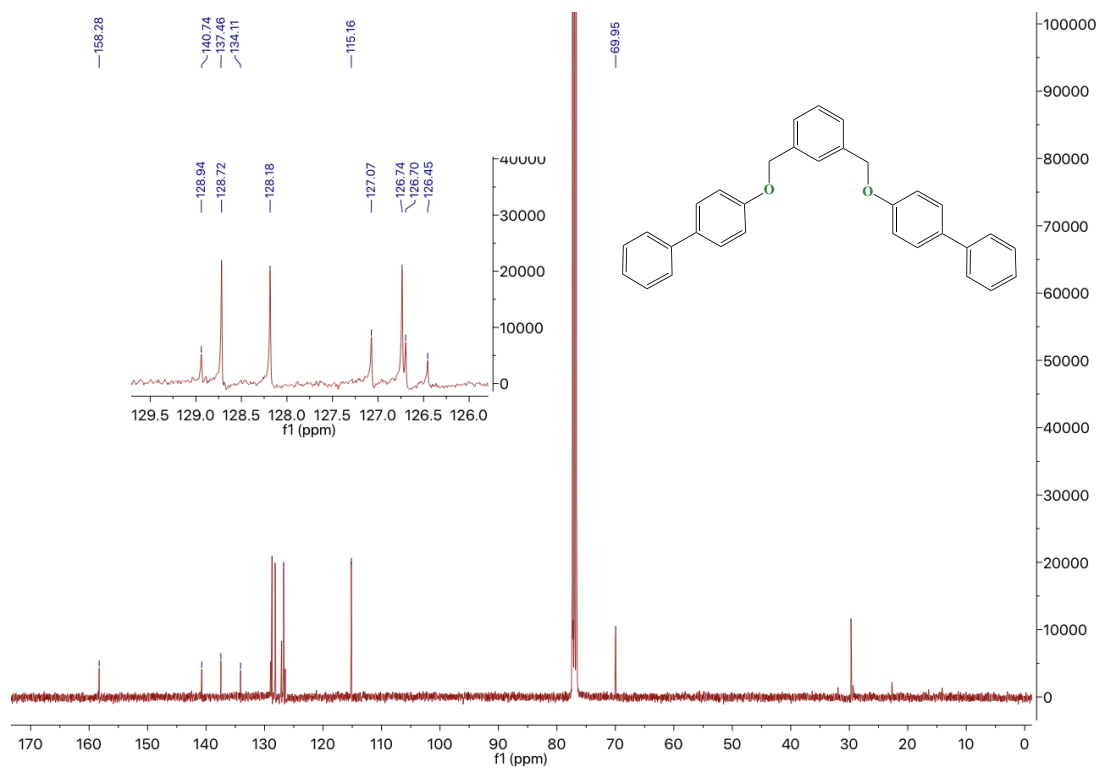
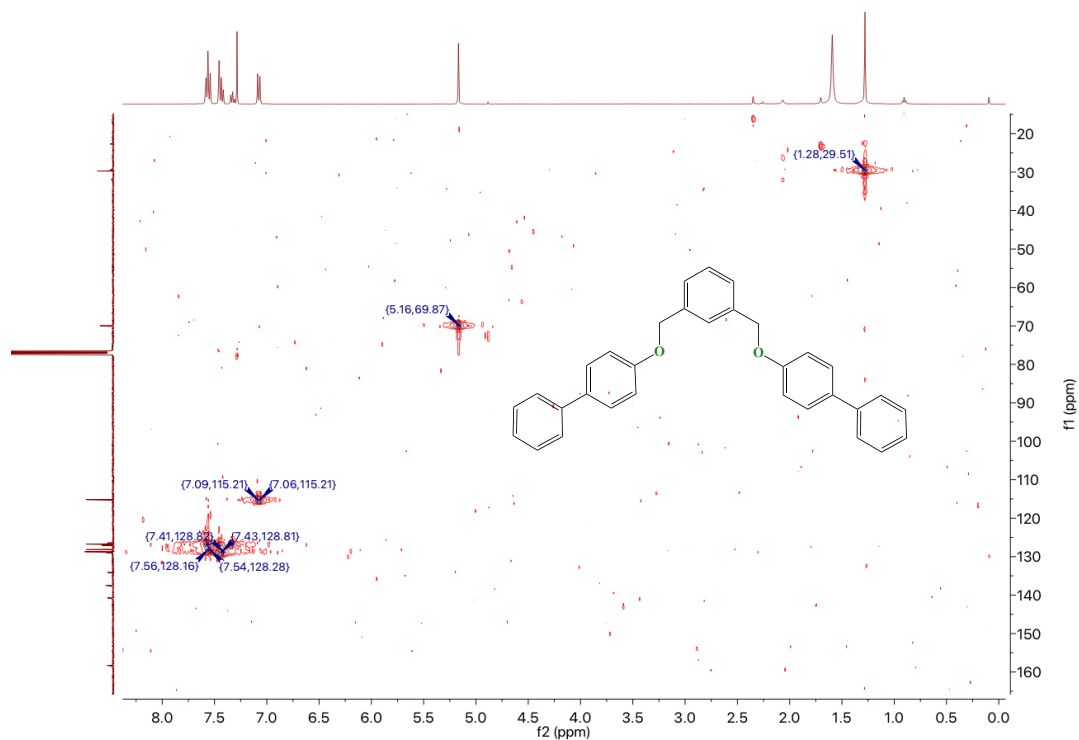
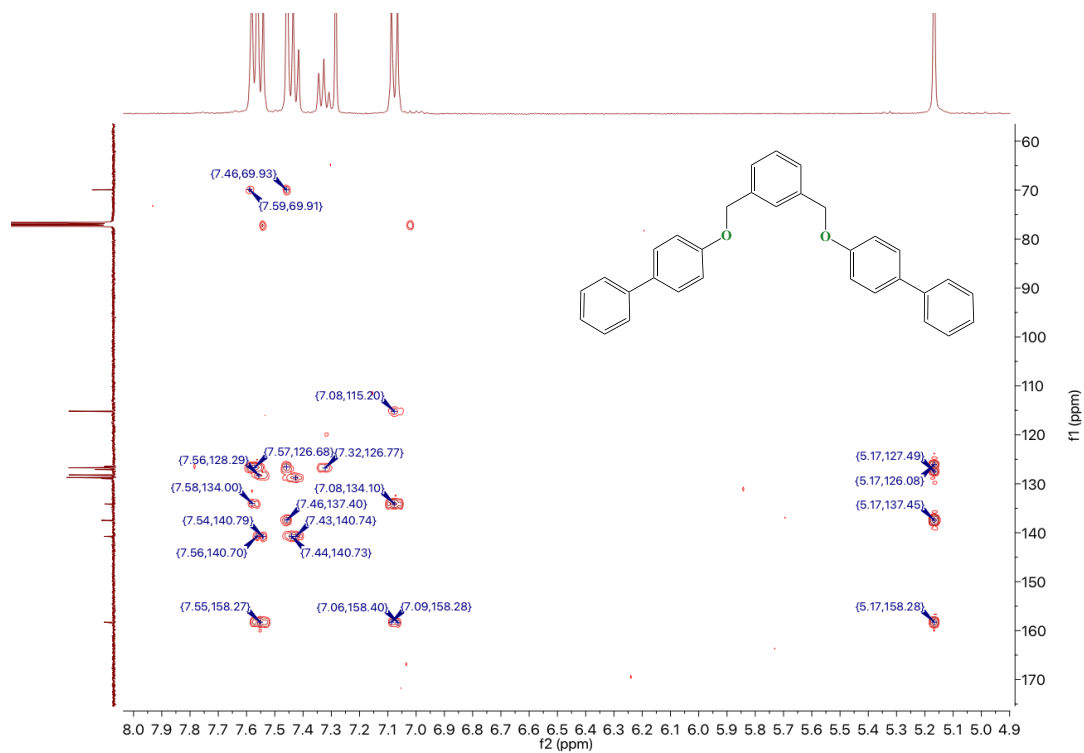


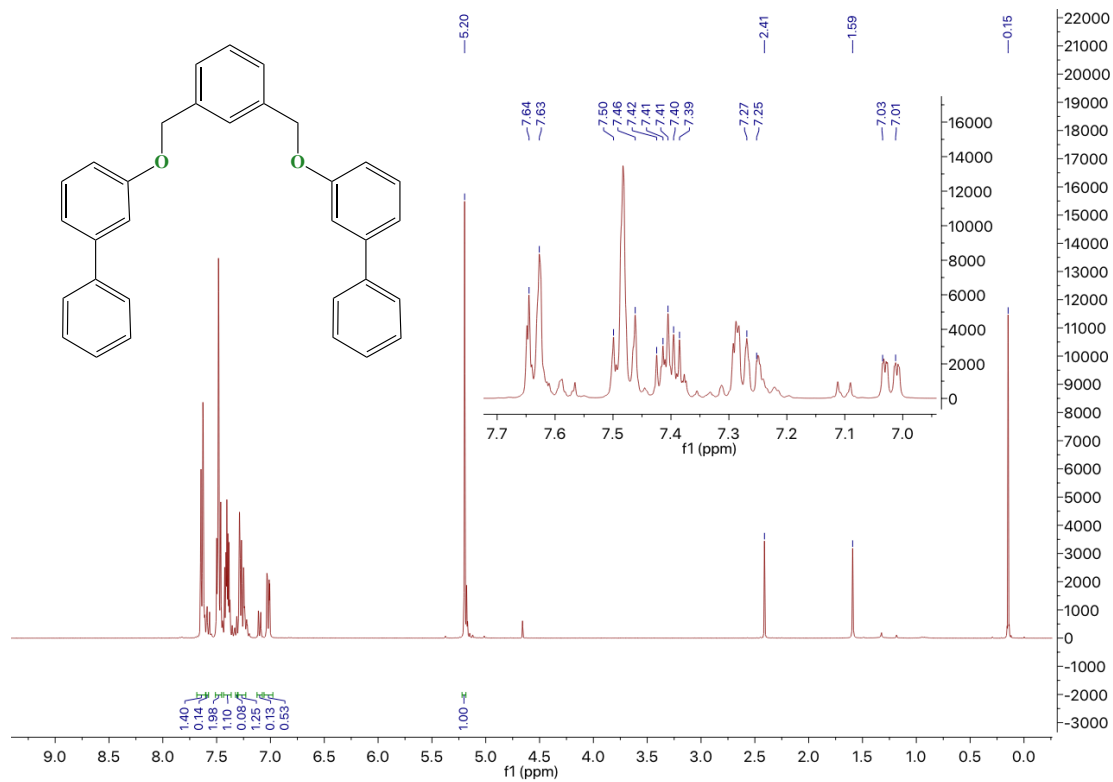
Figure S18.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) of compound **3e**.



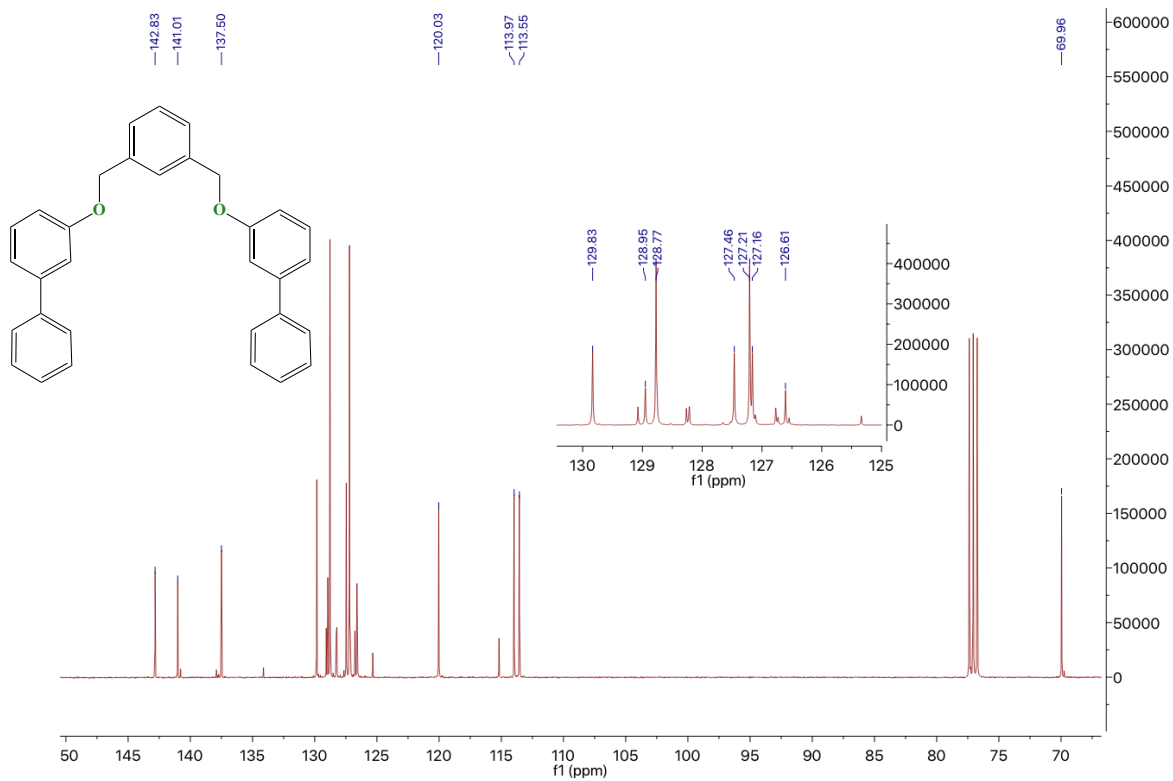
**Figure S19.** HSQC spectrum (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) of compound **3e**.



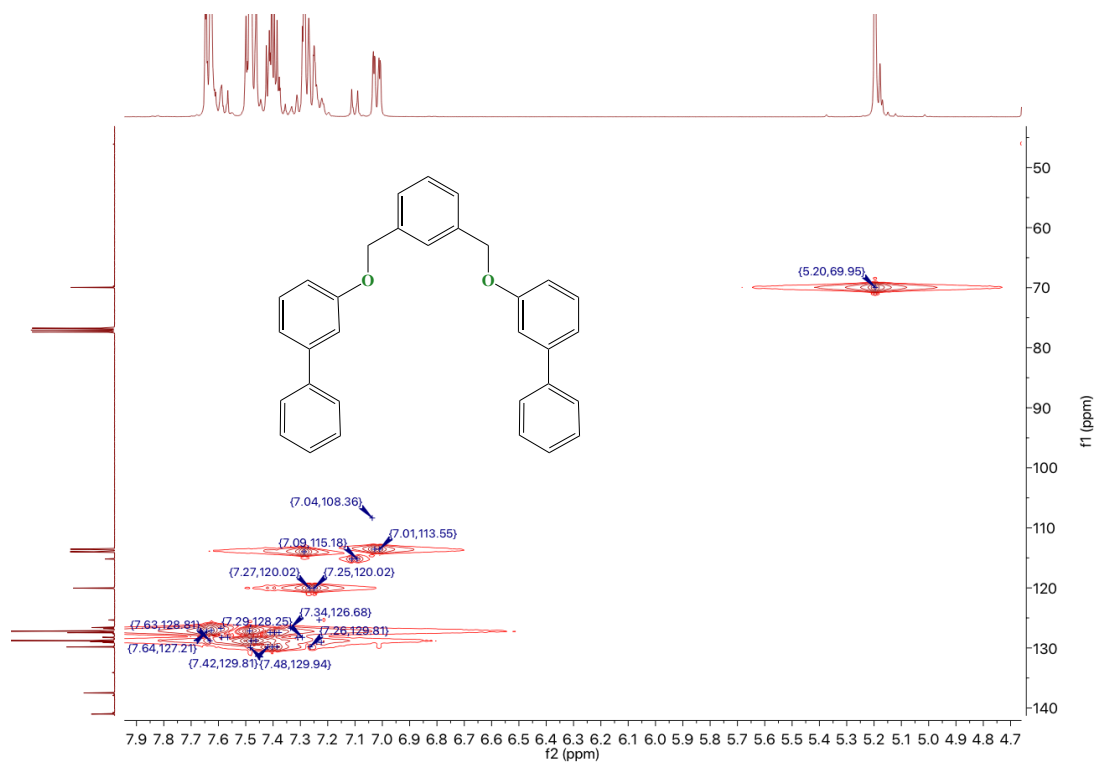
**Figure S20.** HMBC spectrum (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) of compound **3e**.



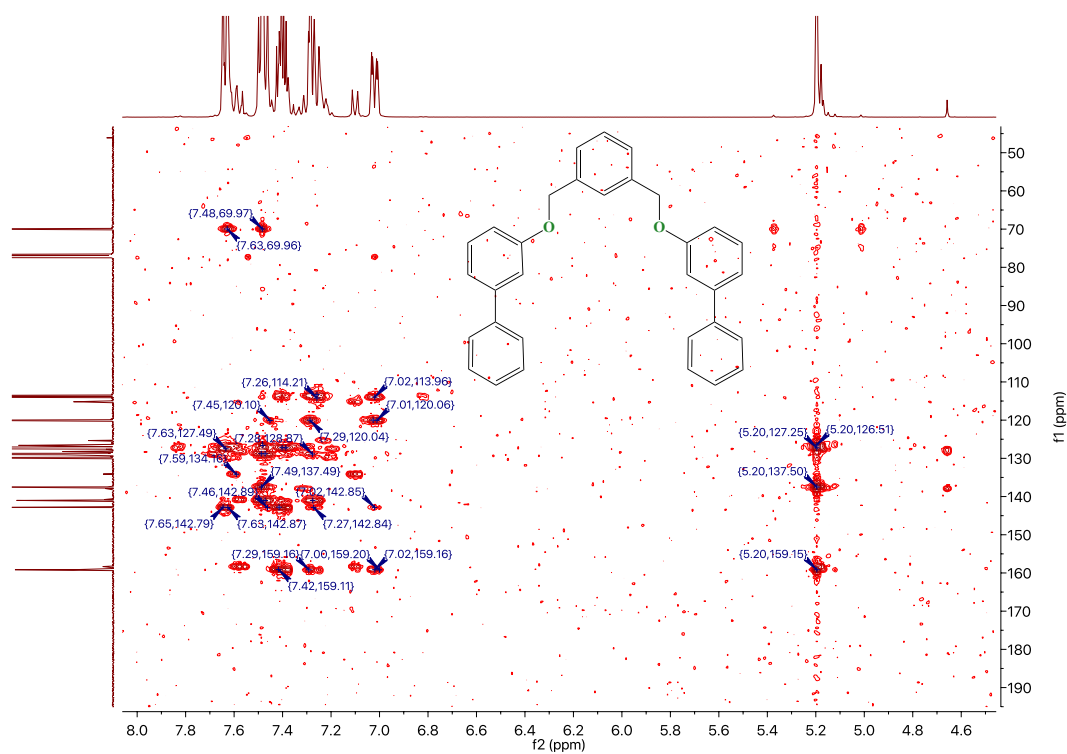
**Figure S21.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) of compound **3f**.



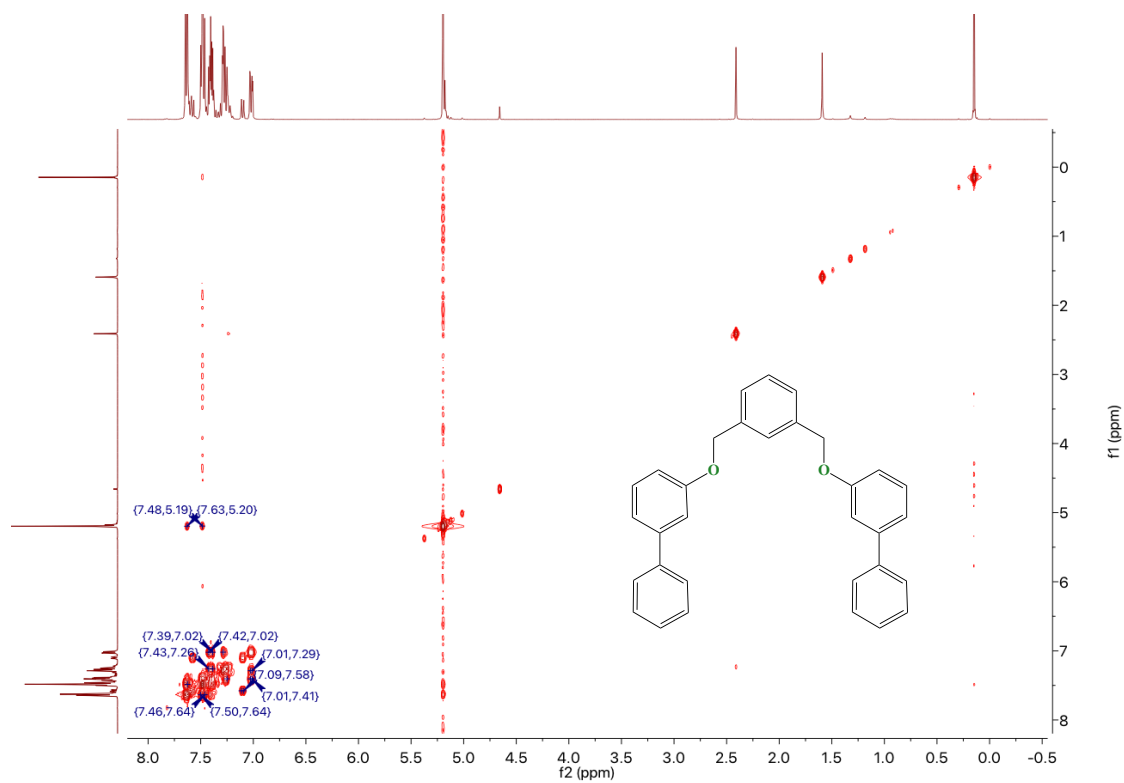
**Figure S22.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) of compound **3f**.



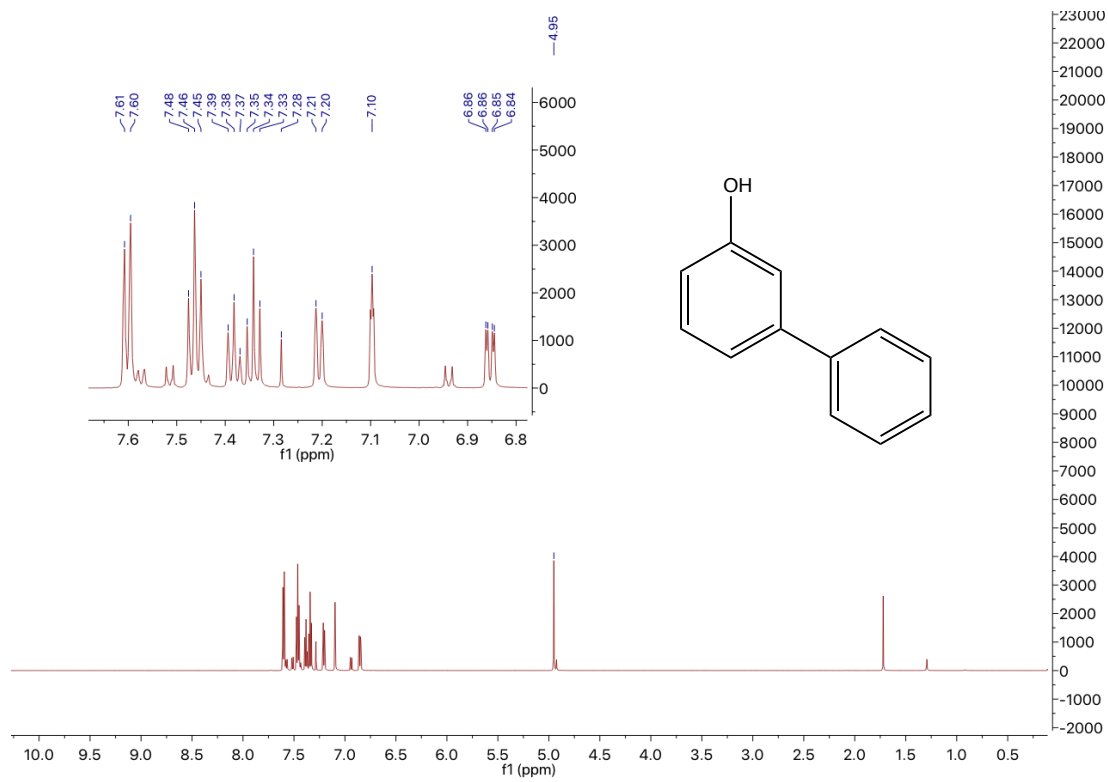
**Figure S23.** HSQC spectrum (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) of compound 3f.



**Figure S24.** HMBC spectrum (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) of compound 3f.



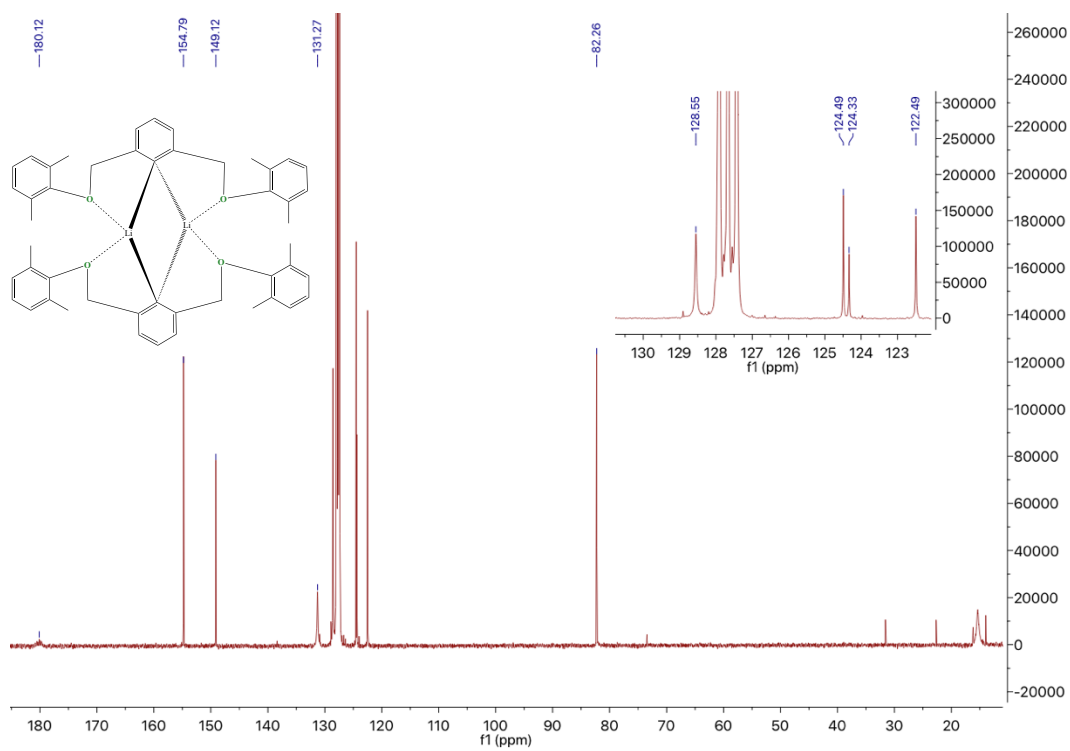
**Figure S25.** COSY spectrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) of compound **3f**.



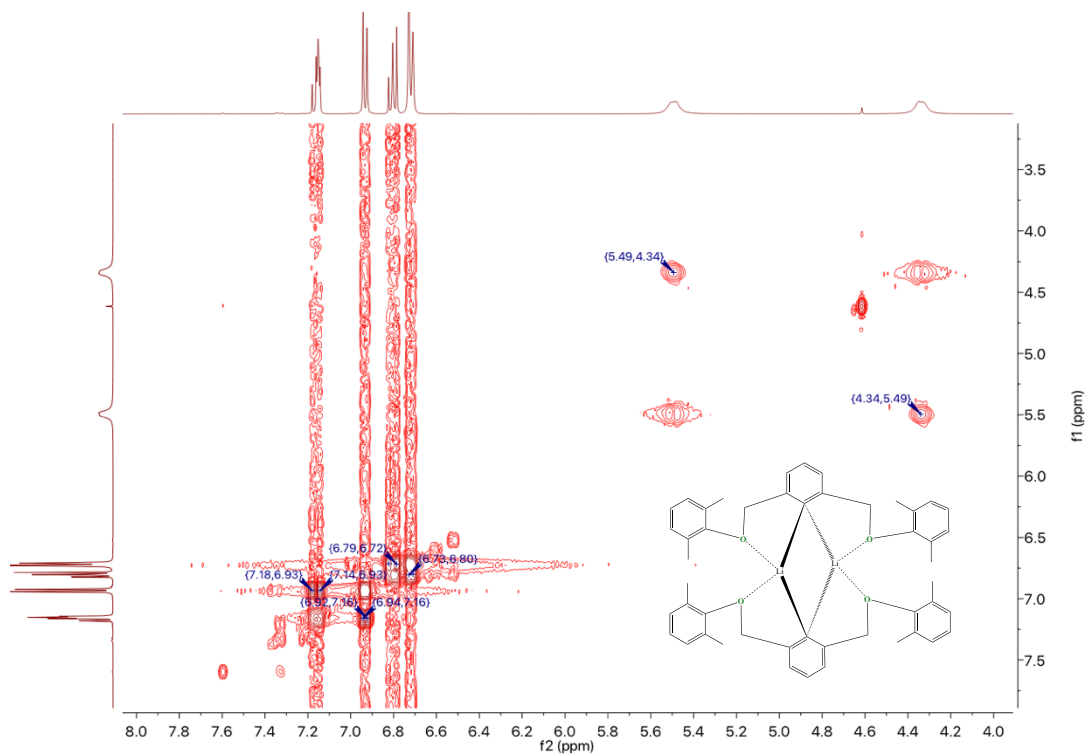
**Figure S26.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) of 3-phenylphenol.



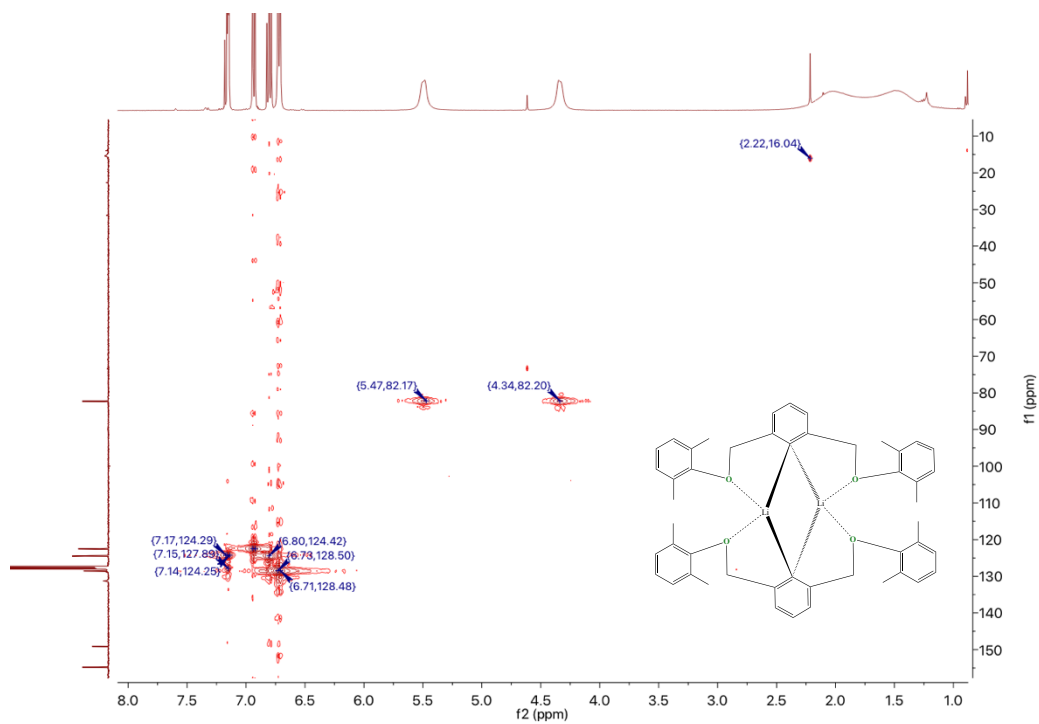




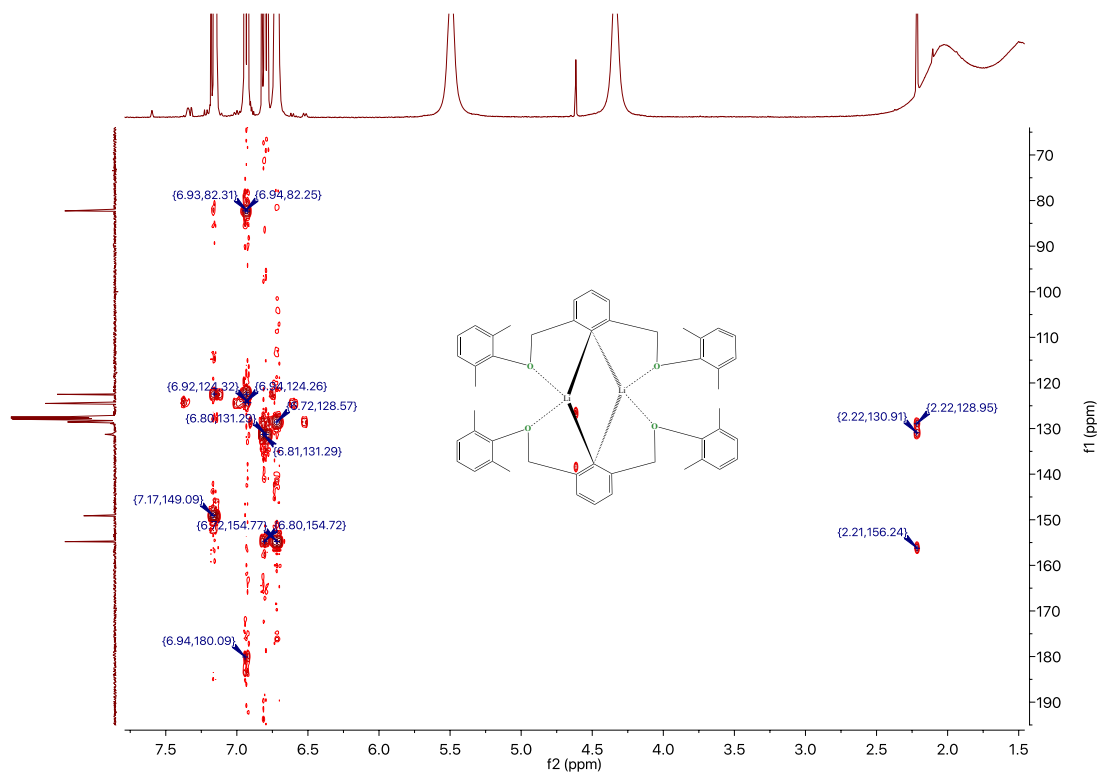
**Figure S29.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz) of compound 4.



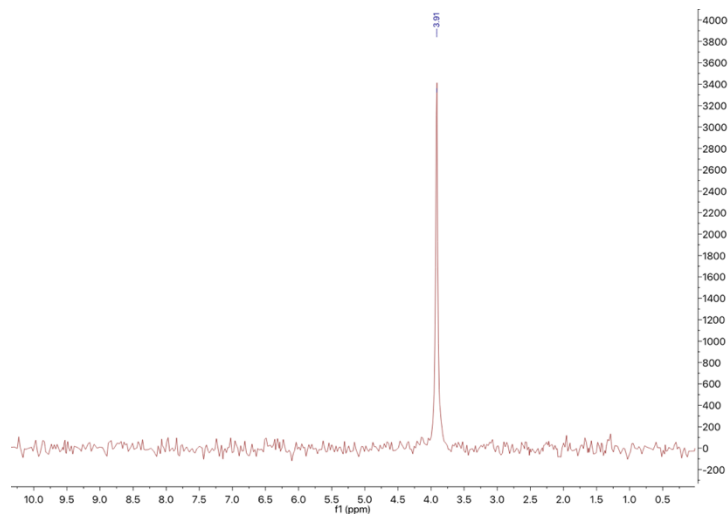
**Figure S30.** COSY spectrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz) of compound 4.



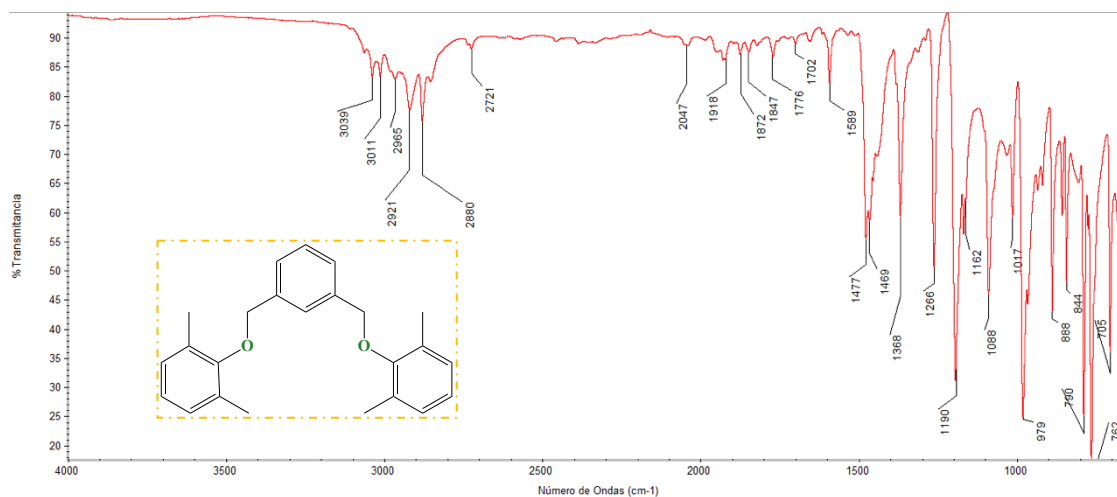
**Figure S31.** HSQC spectrum ( $C_6D_6$ , 400 MHz) of compound **4**.



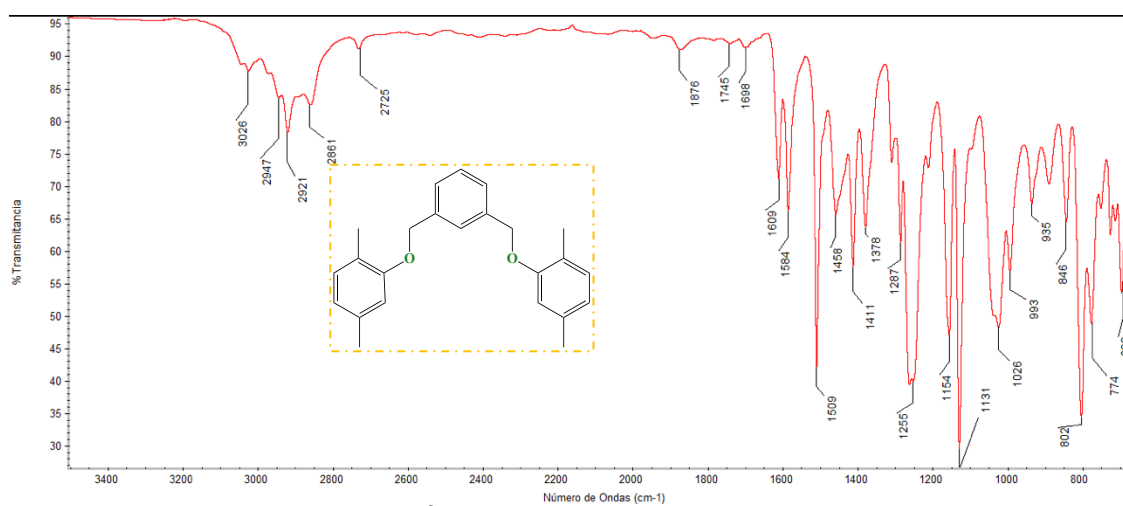
**Figure S32.** HMBC spectrum ( $C_6D_6$ , 400 MHz) of compound **4**.



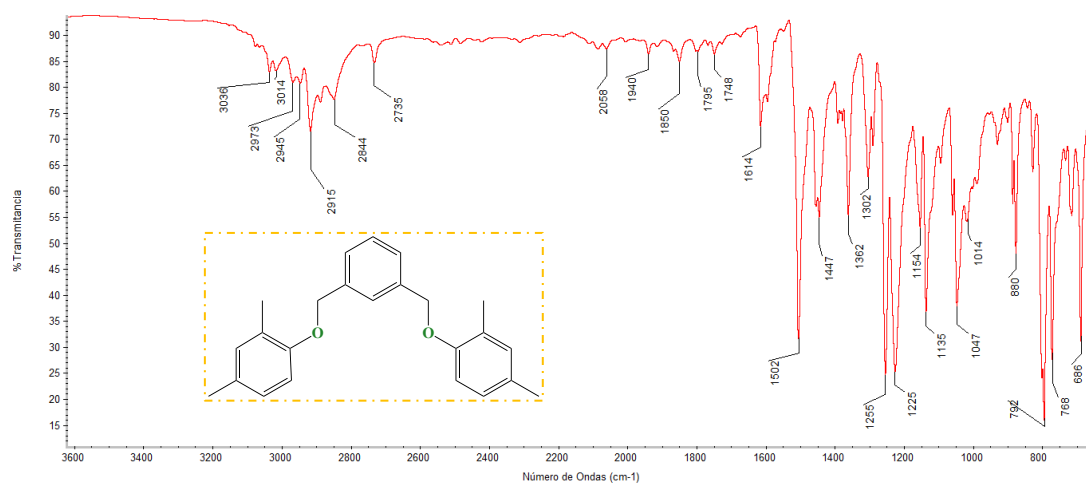
**Figure S33.**  $^7\text{Li}$  NMR spectrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 600 MHz) of compound 4.



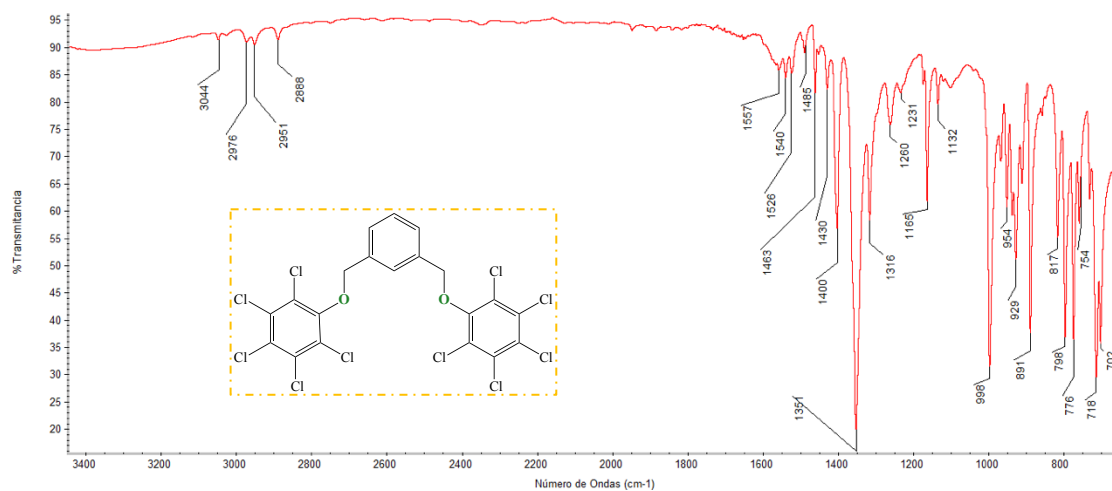
**Figure S34.** FT-IR spectrum of 3a.



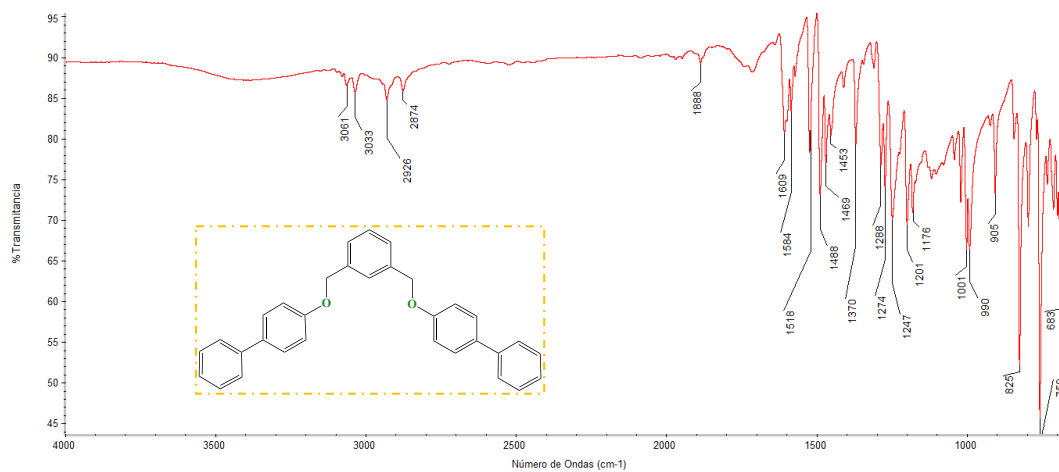
**Figure S35.** FT-IR spectrum of 3b.



**Figure S36.** FT-IR spectrum of **3c**.



**Figure S37.** FT-IR spectrum of **3d**.



**Figure S38.** FT-IR spectrum of **3e**.

**Table S1.** Crystal data and structure refinement details of **3a**.

Crystal data	
Chemical formula	C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>
$M_r$	346.45
Crystal system, space group	Monoclinic, <i>Cc</i>
Temperature (K)	273
$a, b, c$ (Å)	11.3399 (15), 11.2973 (14), 31.849 (4)
$\beta$ (°)	94.465 (4)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	4067.8 (9)
$Z$	8
Radiation type	Mo <i>K</i> $\alpha$
$m$ (mm <sup>-1</sup> )	0.07
Crystal size (mm)	0.35 × 0.30 × 0.25
Data collection	
Diffractometer	Bruker D8 Venture
Absorption correction	Multi-scan <i>SADABS2014/5</i> - Bruker AXS area detector scaling and absorption correction
$T_{\min}, T_{\max}$	0.645, 0.746
No. of measured, independent and observed [ $I > 2\sigma(I)$ ] reflections	41680, 9201, 3972
$R_{\text{int}}$	0.076
$(\sin \theta)_{\max}$ (Å <sup>-1</sup> )	0.651
Refinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.069, 0.213, 0.94
No. of reflections	9201
No. of parameters	477
No. of restraints	2
H-atom treatment	H-atom parameters constrained
$D\rho_{\max}, D\rho_{\min}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0.36, -0.20
Absolute structure	Flack $x$ determined using 1515 quotients $[(I^+)-(I^-)]/[(I^+)+(I^-)]$ (Parsons, Flack and Wagner, Acta Cryst. B69 (2013) 249-259).
Absolute structure parameter	-0.3 (9)

**Table S2.** Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for compound **3a**.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
O1	0.2946 (4)	0.4287 (4)	0.39867 (12)	0.0578 (11)
O2	0.3329 (4)	0.4388 (3)	0.60321 (12)	0.0565 (11)
C1	0.3233 (6)	0.4434 (5)	0.50003 (19)	0.0529 (15)
H1	0.2652	0.3852	0.4996	0.064*
C2	0.3260 (5)	0.5159 (6)	0.46608 (17)	0.0538 (16)
C3	0.4121 (7)	0.6022 (7)	0.4672 (2)	0.0733 (19)
H3	0.416	0.653	0.4443	0.088*
C4	0.4907 (10)	0.6140 (9)	0.5010 (3)	0.084 (2)
H4	0.5474	0.6735	0.5013	0.101*
C5	0.4880 (6)	0.5389 (7)	0.5349 (2)	0.076 (2)
H5	0.544	0.5472	0.5577	0.092*
C6	0.4035 (6)	0.4519 (6)	0.53556 (18)	0.0576 (17)
C7	0.2404 (6)	0.5017 (6)	0.42867 (18)	0.0671 (18)
H7A	0.1683	0.4648	0.4368	0.08*
H7B	0.2204	0.5784	0.4164	0.08*
C8	0.2301 (6)	0.4179 (6)	0.36052 (19)	0.0458 (17)
C9	0.3283 (7)	0.5957 (6)	0.3341 (2)	0.078 (2)
H9A	0.4068	0.5669	0.3309	0.117*
H9B	0.3246	0.6283	0.3618	0.117*
H9C	0.309	0.6559	0.3134	0.117*
C10	0.2415 (6)	0.4953 (6)	0.3280 (2)	0.0592 (19)
C11	0.1733 (7)	0.4832 (8)	0.2900 (2)	0.069 (2)
H11	0.1794	0.5377	0.2684	0.082*
C12	0.0961 (8)	0.3883 (9)	0.2851 (3)	0.092 (3)
H12	0.05	0.3773	0.2599	0.11*
C13	0.0888 (7)	0.3089 (7)	0.3188 (3)	0.081 (3)
H13	0.0351	0.2467	0.3155	0.097*
C14	0.1550 (6)	0.3181 (6)	0.3555 (2)	0.0564 (18)
C15	0.1454 (9)	0.2289 (7)	0.3903 (3)	0.096 (3)
H15A	0.0859	0.1715	0.3818	0.144*
H15B	0.1242	0.2686	0.4152	0.144*
H15C	0.2201	0.1898	0.396	0.144*
C16	0.3966 (6)	0.3747 (6)	0.57231 (17)	0.0649 (17)

H16A	0.3551	0.3021	0.5642	0.078*
H16B	0.4754	0.3545	0.5841	0.078*
C17	0.3251 (7)	0.3781 (6)	0.64094 (19)	0.0468 (17)
C18	0.4143 (7)	0.3988 (7)	0.6726 (2)	0.067 (2)
C19	0.5150 (6)	0.4856 (7)	0.6669 (2)	0.081 (2)
H19A	0.5647	0.4549	0.6463	0.122*
H19B	0.5609	0.4961	0.6932	0.122*
H19C	0.4828	0.5604	0.6574	0.122*
C20	0.4064 (8)	0.3468 (8)	0.7109 (2)	0.068 (2)
H20	0.4626	0.3623	0.733	0.082*
C21	0.3155 (10)	0.2725 (8)	0.7161 (3)	0.083 (3)
H21	0.3125	0.2335	0.7418	0.1*
C22	0.2297 (9)	0.2530 (7)	0.6856 (3)	0.088 (3)
H22	0.1682	0.2021	0.6909	0.106*
C23	0.2293 (8)	0.3049 (7)	0.6474 (3)	0.078 (2)
C24	0.1364 (8)	0.2916 (8)	0.6128 (3)	0.103 (3)
H24A	0.1541	0.2248	0.5958	0.154*
H24B	0.1329	0.3619	0.5958	0.154*
H24C	0.0615	0.2796	0.6243	0.154*
O3	0.6732 (4)	0.3091 (4)	0.39803 (12)	0.0603 (12)
O4	0.7088 (4)	0.3153 (4)	0.60265 (11)	0.0586 (11)
C01F	0.8568 (8)	0.5165 (9)	0.6104 (3)	0.112 (3)
H01A	0.9186	0.4959	0.5928	0.169*
H01B	0.8718	0.5937	0.6222	0.169*
H01C	0.7822	0.5168	0.5939	0.169*
C25	0.6819 (6)	0.3027 (5)	0.49960 (19)	0.0534 (15)
H25	0.7395	0.3612	0.4994	0.064*
C26	0.6022 (6)	0.2917 (6)	0.46574 (17)	0.0553 (16)
C27	0.5152 (6)	0.2064 (7)	0.4668 (2)	0.078 (2)
H27	0.4595	0.1996	0.4439	0.094*
C28	0.5080 (11)	0.1322 (11)	0.5001 (3)	0.089 (2)
H28	0.4488	0.0753	0.5001	0.107*
C29	0.5935 (7)	0.1443 (7)	0.5348 (2)	0.077 (2)
H29	0.5905	0.0938	0.5578	0.092*
C30	0.6800 (6)	0.2280 (6)	0.53518 (18)	0.0588 (17)
C31	0.7661 (6)	0.2438 (6)	0.57227 (16)	0.0643 (18)
H31A	0.7886	0.1676	0.5844	0.077*

H31B	0.8367	0.2832	0.564	0.077*
C32	0.7820 (6)	0.3340 (7)	0.64014 (19)	0.0529 (18)
C33	0.8531 (7)	0.4273 (7)	0.6454 (3)	0.071 (2)
C34	0.9173 (8)	0.4400 (9)	0.6855 (3)	0.092 (3)
H34	0.9682	0.5039	0.6905	0.11*
C35	0.9048 (8)	0.3625 (9)	0.7149 (2)	0.077 (3)
H35	0.9488	0.3714	0.7406	0.092*
C36	0.8321 (8)	0.2716 (8)	0.7097 (2)	0.068 (2)
H36	0.8249	0.2199	0.7321	0.081*
C37	0.7663 (6)	0.2507 (5)	0.67209 (19)	0.0491 (16)
C38	0.6809 (6)	0.1495 (6)	0.6670 (2)	0.0770 (19)
H38A	0.6064	0.1775	0.6544	0.115*
H38B	0.6697	0.1159	0.6941	0.115*
H38C	0.7118	0.0902	0.6492	0.115*
C39	0.6087 (6)	0.3706 (6)	0.42756 (18)	0.0668 (18)
H39A	0.5297	0.3886	0.4153	0.08*
H39B	0.648	0.4443	0.4356	0.08*
C40	0.6769 (7)	0.3669 (7)	0.3600 (2)	0.0541 (18)
C41	0.5904 (5)	0.3486 (6)	0.32829 (18)	0.0449 (15)
C42	0.5974 (7)	0.4122 (7)	0.2902 (3)	0.069 (2)
H42	0.5372	0.4042	0.2689	0.082*
C43	0.6906 (8)	0.4848 (8)	0.2843 (2)	0.079 (3)
H43	0.6934	0.5268	0.2593	0.095*
C44	0.7804 (8)	0.4955 (7)	0.3156 (3)	0.080 (2)
H44	0.8467	0.5405	0.3108	0.096*
C45	0.7735 (6)	0.4391 (6)	0.3549 (2)	0.0571 (19)
C46	0.8735 (8)	0.4548 (8)	0.3891 (3)	0.105 (3)
H46A	0.9157	0.3815	0.3932	0.158*
H46B	0.8414	0.4775	0.4149	0.158*
H46C	0.9264	0.5152	0.3808	0.158*
C47	0.4928 (6)	0.2659 (7)	0.3340 (2)	0.0728 (19)
H47A	0.4289	0.2814	0.3132	0.109*
H47B	0.4658	0.2761	0.3616	0.109*
H47C	0.52	0.1861	0.331	0.109*



**Table S3.** Atomic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for compound **3a**.

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
O1	0.057 (3)	0.068 (3)	0.048 (3)	0.013 (2)	0.004 (2)	-0.006 (2)
O2	0.068 (3)	0.057 (3)	0.045 (2)	0.016 (2)	0.006 (2)	-0.001 (2)
C1	0.063 (4)	0.054 (4)	0.042 (3)	0.004 (3)	-0.001 (3)	-0.008 (3)
C2	0.065 (4)	0.060 (4)	0.037 (3)	0.009 (4)	0.011 (3)	-0.009 (3)
C3	0.093 (5)	0.078 (5)	0.051 (4)	-0.010 (4)	0.012 (4)	0.000 (3)
C4	0.090 (5)	0.090 (5)	0.076 (5)	-0.043 (4)	0.023 (4)	-0.020 (4)
C5	0.080 (5)	0.107 (6)	0.041 (4)	-0.013 (5)	-0.002 (3)	-0.023 (4)
C6	0.064 (4)	0.063 (4)	0.047 (4)	0.001 (3)	0.010 (3)	-0.014 (3)
C7	0.076 (4)	0.078 (4)	0.048 (4)	0.027 (4)	0.006 (3)	-0.007 (3)
C8	0.053 (4)	0.045 (4)	0.037 (4)	0.019 (3)	-0.010 (3)	-0.011 (3)
C9	0.098 (5)	0.068 (4)	0.067 (4)	-0.016 (4)	0.006 (4)	0.003 (4)
C10	0.059 (5)	0.055 (4)	0.063 (5)	0.006 (3)	0.004 (4)	-0.003 (3)
C11	0.064 (5)	0.094 (6)	0.047 (5)	0.000 (5)	0.001 (4)	0.006 (4)
C12	0.067 (5)	0.136 (9)	0.069 (6)	-0.028 (6)	-0.016 (5)	-0.007 (6)
C13	0.058 (5)	0.097 (6)	0.085 (6)	-0.036 (4)	-0.008 (4)	0.021 (5)
C14	0.046 (4)	0.065 (4)	0.058 (5)	-0.008 (3)	0.003 (3)	0.008 (3)
C15	0.122 (7)	0.077 (6)	0.091 (5)	-0.011 (5)	0.012 (5)	0.017 (4)
C16	0.088 (5)	0.067 (4)	0.040 (3)	0.024 (3)	0.007 (3)	-0.011 (3)
C17	0.066 (5)	0.043 (4)	0.029 (3)	0.009 (4)	-0.006 (3)	-0.008 (3)
C18	0.070 (5)	0.065 (4)	0.067 (5)	0.004 (4)	0.011 (4)	0.003 (4)
C19	0.075 (5)	0.090 (5)	0.077 (5)	-0.018 (4)	-0.003 (4)	-0.001 (4)
C20	0.092 (6)	0.077 (5)	0.035 (4)	-0.001 (5)	0.002 (4)	0.007 (4)
C21	0.128 (8)	0.061 (5)	0.063 (5)	0.003 (5)	0.016 (6)	-0.006 (4)
C22	0.111 (7)	0.054 (5)	0.098 (7)	-0.030 (5)	-0.001 (6)	0.005 (4)
C23	0.082 (6)	0.066 (5)	0.085 (6)	-0.013 (4)	0.007 (5)	-0.021 (4)
C24	0.083 (6)	0.107 (6)	0.112 (7)	-0.016 (5)	-0.032 (5)	-0.013 (5)
O3	0.074 (3)	0.062 (3)	0.045 (2)	0.023 (2)	0.007 (2)	-0.003 (2)
O4	0.066 (3)	0.071 (3)	0.037 (2)	0.022 (2)	-0.003 (2)	-0.0059 (19)
C01F	0.095 (6)	0.119 (8)	0.126 (8)	0.002 (6)	0.025 (6)	0.042 (6)
C25	0.055 (4)	0.065 (4)	0.041 (3)	0.004 (3)	0.010 (3)	-0.004 (3)
C26	0.066 (4)	0.062 (4)	0.039 (4)	0.012 (3)	0.008 (3)	-0.009 (3)
C27	0.075 (5)	0.103 (6)	0.056 (4)	-0.012 (5)	0.004 (3)	-0.015 (4)
C28	0.102 (5)	0.102 (5)	0.066 (4)	-0.029 (4)	0.017 (4)	-0.016 (4)
C29	0.100 (5)	0.083 (5)	0.050 (4)	-0.007 (5)	0.025 (4)	-0.003 (3)

C30	0.066 (4)	0.069 (4)	0.043 (4)	0.011 (4)	0.011 (3)	-0.009 (3)
C31	0.068 (4)	0.086 (5)	0.039 (3)	0.029 (3)	0.009 (3)	-0.002 (3)
C32	0.048 (4)	0.073 (5)	0.038 (4)	0.008 (4)	0.005 (3)	0.006 (3)
C33	0.071 (5)	0.078 (5)	0.067 (5)	0.005 (4)	0.025 (4)	0.009 (4)
C34	0.085 (6)	0.118 (7)	0.073 (6)	-0.027 (5)	0.009 (5)	-0.036 (5)
C35	0.087 (6)	0.110 (7)	0.034 (4)	-0.008 (5)	0.006 (4)	-0.005 (4)
C36	0.086 (6)	0.070 (5)	0.047 (5)	-0.007 (5)	-0.003 (4)	0.008 (4)
C37	0.051 (4)	0.053 (4)	0.043 (4)	-0.003 (3)	0.003 (3)	-0.004 (3)
C38	0.086 (5)	0.069 (4)	0.076 (5)	-0.012 (4)	0.003 (4)	0.004 (4)
C39	0.077 (4)	0.078 (5)	0.044 (3)	0.013 (4)	-0.001 (3)	-0.007 (3)
C40	0.059 (5)	0.058 (4)	0.045 (4)	0.012 (4)	0.009 (4)	0.006 (3)
C41	0.049 (4)	0.055 (4)	0.030 (3)	-0.002 (3)	-0.002 (3)	-0.008 (3)
C42	0.065 (5)	0.069 (5)	0.070 (5)	-0.001 (4)	-0.012 (4)	-0.005 (4)
C43	0.093 (6)	0.095 (6)	0.048 (4)	-0.022 (5)	-0.005 (4)	0.023 (4)
C44	0.085 (6)	0.081 (5)	0.077 (5)	-0.026 (5)	0.025 (5)	0.004 (4)
C45	0.058 (4)	0.051 (4)	0.059 (4)	0.002 (3)	-0.009 (4)	-0.008 (3)
C46	0.082 (6)	0.121 (7)	0.109 (7)	-0.016 (6)	-0.012 (6)	-0.022 (6)
C47	0.070 (4)	0.093 (5)	0.056 (4)	-0.016 (4)	0.007 (3)	-0.016 (4)

**Table S4.** Geometric parameters (Å, °) for compound **3a**.

O1—C8	1.374 (7)	O3—C40	1.380 (8)
O1—C7	1.437 (7)	O3—C39	1.418 (7)
O2—C17	1.393 (8)	O4—C32	1.416 (7)
O2—C16	1.458 (6)	O4—C31	1.452 (6)
C1—C2	1.359 (8)	C01F—C33	1.504 (11)
C1—C6	1.399 (8)	C01F—H01A	0.96
C1—H1	0.93	C01F—H01B	0.96
C2—C3	1.378 (9)	C01F—H01C	0.96
C2—C7	1.486 (9)	C25—C26	1.358 (8)
C3—C4	1.350 (12)	C25—C30	1.415 (9)
C3—H3	0.93	C25—H25	0.93
C4—C5	1.377 (13)	C26—C27	1.381 (10)
C4—H4	0.93	C26—C39	1.514 (9)
C5—C6	1.374 (9)	C27—C28	1.358 (13)
C5—H5	0.93	C27—H27	0.93
C6—C16	1.466 (8)	C28—C29	1.420 (13)

C7—H7A	0.97	C28—H28	0.93
C7—H7B	0.97	C29—C30	1.361 (9)
C8—C10	1.370 (9)	C29—H29	0.93
C8—C14	1.415 (9)	C30—C31	1.484 (9)
C9—C10	1.505 (9)	C31—H31A	0.97
C9—H9A	0.96	C31—H31B	0.97
C9—H9B	0.96	C32—C33	1.330 (10)
C9—H9C	0.96	C32—C37	1.408 (9)
C10—C11	1.390 (9)	C33—C34	1.427 (12)
C11—C12	1.385 (12)	C34—C35	1.299 (12)
C11—H11	0.93	C34—H34	0.93
C12—C13	1.406 (11)	C35—C36	1.320 (12)
C12—H12	0.93	C35—H35	0.93
C13—C14	1.343 (10)	C36—C37	1.381 (9)
C13—H13	0.93	C36—H36	0.93
C14—C15	1.508 (10)	C37—C38	1.499 (9)
C15—H15A	0.96	C38—H38A	0.96
C15—H15B	0.96	C38—H38B	0.96
C15—H15C	0.96	C38—H38C	0.96
C16—H16A	0.97	C39—H39A	0.97
C16—H16B	0.97	C39—H39B	0.97
C17—C23	1.393 (10)	C40—C41	1.367 (9)
C17—C18	1.393 (10)	C40—C45	1.386 (10)
C18—C20	1.361 (10)	C41—C42	1.417 (10)
C18—C19	1.528 (10)	C41—C47	1.471 (9)
C19—H19A	0.96	C42—C43	1.363 (11)
C19—H19B	0.96	C42—H42	0.93
C19—H19C	0.96	C43—C44	1.373 (11)
C20—C21	1.350 (12)	C43—H43	0.93
C20—H20	0.93	C44—C45	1.414 (10)
C21—C22	1.339 (13)	C44—H44	0.93
C21—H21	0.93	C45—C46	1.518 (10)
C22—C23	1.351 (12)	C46—H46A	0.96
C22—H22	0.93	C46—H46B	0.96
C23—C24	1.471 (11)	C46—H46C	0.96
C24—H24A	0.96	C47—H47A	0.96
C24—H24B	0.96	C47—H47B	0.96

C24—H24C	0.96	C47—H47C	0.96
C8—O1—C7	114.4 (4)	C40—O3—C39	113.8 (5)
C17—O2—C16	114.0 (4)	C32—O4—C31	112.4 (4)
C2—C1—C6	123.3 (6)	C33—C01F—H01A	109.5
C2—C1—H1	118.4	C33—C01F—H01B	109.5
C6—C1—H1	118.4	H01A—C01F—H01B	109.5
C1—C2—C3	117.9 (6)	C33—C01F—H01C	109.5
C1—C2—C7	121.2 (6)	H01A—C01F—H01C	109.5
C3—C2—C7	120.9 (6)	H01B—C01F—H01C	109.5
C4—C3—C2	120.8 (7)	C26—C25—C30	122.0 (6)
C4—C3—H3	119.6	C26—C25—H25	119.0
C2—C3—H3	119.6	C30—C25—H25	119.0
C3—C4—C5	120.8 (8)	C25—C26—C27	118.5 (6)
C3—C4—H4	119.6	C25—C26—C39	120.9 (6)
C5—C4—H4	119.6	C27—C26—C39	120.7 (6)
C6—C5—C4	120.7 (7)	C28—C27—C26	122.5 (8)
C6—C5—H5	119.7	C28—C27—H27	118.8
C4—C5—H5	119.7	C26—C27—H27	118.8
C5—C6—C1	116.6 (6)	C27—C28—C29	118.0 (10)
C5—C6—C16	121.2 (6)	C27—C28—H28	121.0
C1—C6—C16	122.2 (6)	C29—C28—H28	121.0
O1—C7—C2	107.9 (5)	C30—C29—C28	121.4 (8)
O1—C7—H7A	110.1	C30—C29—H29	119.3
C2—C7—H7A	110.1	C28—C29—H29	119.3
O1—C7—H7B	110.1	C29—C30—C25	117.6 (6)
C2—C7—H7B	110.1	C29—C30—C31	121.3 (6)
H7A—C7—H7B	108.4	C25—C30—C31	121.0 (6)
C10—C8—O1	122.6 (6)	O4—C31—C30	107.3 (5)
C10—C8—C14	120.9 (6)	O4—C31—H31A	110.3
O1—C8—C14	116.5 (6)	C30—C31—H31A	110.3
C10—C9—H9A	109.5	O4—C31—H31B	110.3
C10—C9—H9B	109.5	C30—C31—H31B	110.3
H9A—C9—H9B	109.5	H31A—C31—H31B	108.5
C10—C9—H9C	109.5	C33—C32—C37	123.3 (6)
H9A—C9—H9C	109.5	C33—C32—O4	122.3 (7)
H9B—C9—H9C	109.5	C37—C32—O4	114.2 (7)

C8—C10—C11	121.2 (7)	C32—C33—C34	117.0 (7)
C8—C10—C9	118.8 (6)	C32—C33—C01F	119.3 (8)
C11—C10—C9	120.0 (7)	C34—C33—C01F	123.6 (9)
C12—C11—C10	118.6 (8)	C35—C34—C33	120.1 (8)
C12—C11—H11	120.7	C35—C34—H34	119.9
C10—C11—H11	120.7	C33—C34—H34	119.9
C11—C12—C13	118.8 (7)	C34—C35—C36	122.4 (8)
C11—C12—H12	120.6	C34—C35—H35	118.8
C13—C12—H12	120.6	C36—C35—H35	118.8
C14—C13—C12	123.6 (7)	C35—C36—C37	122.2 (7)
C14—C13—H13	118.2	C35—C36—H36	118.9
C12—C13—H13	118.2	C37—C36—H36	118.9
C13—C14—C8	116.8 (6)	C36—C37—C32	114.9 (6)
C13—C14—C15	121.4 (7)	C36—C37—C38	121.7 (6)
C8—C14—C15	121.7 (6)	C32—C37—C38	123.3 (6)
C14—C15—H15A	109.5	C37—C38—H38A	109.5
C14—C15—H15B	109.5	C37—C38—H38B	109.5
H15A—C15—H15B	109.5	H38A—C38—H38B	109.5
C14—C15—H15C	109.5	C37—C38—H38C	109.5
H15A—C15—H15C	109.5	H38A—C38—H38C	109.5
H15B—C15—H15C	109.5	H38B—C38—H38C	109.5
O2—C16—C6	107.7 (5)	O3—C39—C26	107.7 (5)
O2—C16—H16A	110.2	O3—C39—H39A	110.2
C6—C16—H16A	110.2	C26—C39—H39A	110.2
O2—C16—H16B	110.2	O3—C39—H39B	110.2
C6—C16—H16B	110.2	C26—C39—H39B	110.2
H16A—C16—H16B	108.5	H39A—C39—H39B	108.5
O2—C17—C23	121.5 (7)	C41—C40—O3	120.5 (7)
O2—C17—C18	116.8 (7)	C41—C40—C45	122.2 (6)
C23—C17—C18	121.6 (7)	O3—C40—C45	117.3 (7)
C20—C18—C17	118.8 (8)	C40—C41—C42	118.1 (6)
C20—C18—C19	119.2 (7)	C40—C41—C47	120.6 (6)
C17—C18—C19	121.9 (7)	C42—C41—C47	121.4 (6)
C18—C19—H19A	109.5	C43—C42—C41	121.3 (7)
C18—C19—H19B	109.5	C43—C42—H42	119.4
H19A—C19—H19B	109.5	C41—C42—H42	119.4
C18—C19—H19C	109.5	C42—C43—C44	119.5 (7)

H19A—C19—H19C	109.5	C42—C43—H43	120.3
H19B—C19—H19C	109.5	C44—C43—H43	120.3
C21—C20—C18	119.0 (8)	C43—C44—C45	121.0 (7)
C21—C20—H20	120.5	C43—C44—H44	119.5
C18—C20—H20	120.5	C45—C44—H44	119.5
C22—C21—C20	122.0 (9)	C40—C45—C44	117.8 (7)
C22—C21—H21	119.0	C40—C45—C46	122.6 (7)
C20—C21—H21	119.0	C44—C45—C46	119.6 (7)
C21—C22—C23	122.3 (9)	C45—C46—H46A	109.5
C21—C22—H22	118.8	C45—C46—H46B	109.5
C23—C22—H22	118.8	H46A—C46—H46B	109.5
C22—C23—C17	116.2 (8)	C45—C46—H46C	109.5
C22—C23—C24	125.6 (9)	H46A—C46—H46C	109.5
C17—C23—C24	118.2 (8)	H46B—C46—H46C	109.5
C23—C24—H24A	109.5	C41—C47—H47A	109.5
C23—C24—H24B	109.5	C41—C47—H47B	109.5
H24A—C24—H24B	109.5	H47A—C47—H47B	109.5
C23—C24—H24C	109.5	C41—C47—H47C	109.5
H24A—C24—H24C	109.5	H47A—C47—H47C	109.5
H24B—C24—H24C	109.5	H47B—C47—H47C	109.5
C6—C1—C2—C3	-0.4 (9)	C30—C25—C26—C27	1.6 (9)
C6—C1—C2—C7	178.7 (5)	C30—C25—C26—C39	-178.2 (5)
C1—C2—C3—C4	-0.1 (10)	C25—C26—C27—C28	-1.2 (11)
C7—C2—C3—C4	-179.2 (7)	C39—C26—C27—C28	178.5 (8)
C2—C3—C4—C5	1.0 (14)	C26—C27—C28—C29	0.2 (15)
C3—C4—C5—C6	-1.4 (14)	C27—C28—C29—C30	0.5 (14)
C4—C5—C6—C1	0.9 (10)	C28—C29—C30—C25	-0.2 (11)
C4—C5—C6—C16	-177.3 (7)	C28—C29—C30—C31	177.3 (7)
C2—C1—C6—C5	0.0 (9)	C26—C25—C30—C29	-0.9 (9)
C2—C1—C6—C16	178.2 (5)	C26—C25—C30—C31	-178.4 (5)
C8—O1—C7—C2	-173.6 (6)	C32—O4—C31—C30	178.5 (6)
C1—C2—C7—O1	-94.3 (7)	C29—C30—C31—O4	-81.5 (7)
C3—C2—C7—O1	84.8 (7)	C25—C30—C31—O4	95.9 (7)
C7—O1—C8—C10	88.9 (7)	C31—O4—C32—C33	91.6 (8)
C7—O1—C8—C14	-94.5 (6)	C31—O4—C32—C37	-92.8 (6)
O1—C8—C10—C11	-178.8 (6)	C37—C32—C33—C34	1.2 (11)

C14—C8—C10—C11	4.8 (10)	O4—C32—C33—C34	176.4 (6)
O1—C8—C10—C9	0.3 (9)	C37—C32—C33—C01F	-175.3 (7)
C14—C8—C10—C9	-176.1 (6)	O4—C32—C33—C01F	-0.1 (11)
C8—C10—C11—C12	-2.4 (11)	C32—C33—C34—C35	-0.1 (12)
C9—C10—C11—C12	178.6 (7)	C01F—C33—C34—C35	176.3 (9)
C10—C11—C12—C13	0.8 (13)	C33—C34—C35—C36	-1.4 (14)
C11—C12—C13—C14	-1.8 (14)	C34—C35—C36—C37	1.7 (14)
C12—C13—C14—C8	4.0 (12)	C35—C36—C37—C32	-0.5 (11)
C12—C13—C14—C15	-178.7 (8)	C35—C36—C37—C38	-177.9 (8)
C10—C8—C14—C13	-5.5 (10)	C33—C32—C37—C36	-0.9 (10)
O1—C8—C14—C13	177.9 (6)	O4—C32—C37—C36	-176.5 (6)
C10—C8—C14—C15	177.2 (6)	C33—C32—C37—C38	176.3 (7)
O1—C8—C14—C15	0.6 (9)	O4—C32—C37—C38	0.8 (9)
C17—O2—C16—C6	-176.8 (6)	C40—O3—C39—C26	174.5 (6)
C5—C6—C16—O2	81.5 (7)	C25—C26—C39—O3	94.9 (6)
C1—C6—C16—O2	-96.7 (7)	C27—C26—C39—O3	-84.8 (7)
C16—O2—C17—C23	-91.8 (7)	C39—O3—C40—C41	-88.7 (8)
C16—O2—C17—C18	91.4 (7)	C39—O3—C40—C45	94.1 (7)
O2—C17—C18—C20	176.1 (6)	O3—C40—C41—C42	178.7 (6)
C23—C17—C18—C20	-0.7 (10)	C45—C40—C41—C42	-4.1 (10)
O2—C17—C18—C19	1.1 (9)	O3—C40—C41—C47	-0.8 (9)
C23—C17—C18—C19	-175.7 (7)	C45—C40—C41—C47	176.4 (7)
C17—C18—C20—C21	3.2 (11)	C40—C41—C42—C43	3.4 (11)
C19—C18—C20—C21	178.3 (7)	C47—C41—C42—C43	-177.0 (7)
C18—C20—C21—C22	-3.6 (13)	C41—C42—C43—C44	0.9 (13)
C20—C21—C22—C23	1.1 (14)	C42—C43—C44—C45	-4.6 (13)
C21—C22—C23—C17	1.4 (13)	C41—C40—C45—C44	0.6 (10)
C21—C22—C23—C24	-177.6 (9)	O3—C40—C45—C44	177.8 (6)
O2—C17—C23—C22	-178.3 (7)	C41—C40—C45—C46	-176.6 (7)
C18—C17—C23—C22	-1.6 (11)	O3—C40—C45—C46	0.7 (10)
O2—C17—C23—C24	0.8 (11)	C43—C44—C45—C40	3.9 (11)
C18—C17—C23—C24	177.5 (7)	C43—C44—C45—C46	-178.9 (8)

**Table S5.** Crystal data and structure refinement details of **3e**.

Crystal data	
$C_{32}H_{26}O_2$	$D_x = 1.293 \text{ Mg m}^{-3}$
$M_r = 442.53$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Orthorhombic, $Pnma$	Cell parameters from 2734 reflections
$a = 8.0229 (5) \text{ \AA}$	$q = 3.2\text{--}22.8^\circ$
$b = 50.476 (3) \text{ \AA}$	$m = 0.08 \text{ mm}^{-1}$
$c = 5.6114 (4) \text{ \AA}$	$T = 273 \text{ K}$
$V = 2272.4 (3) \text{ \AA}^3$	Block, clear light white
$Z = 4$	$0.35 \times 0.25 \times 0.15 \text{ mm}$
$F(000) = 936$	
<i>Data collection</i>	
Bruker D8 Venture diffractometer	2614 independent reflections
Radiation source: Incoatec Microsource	1371 reflections with $I > 2s(I)$
Mirrors monochromator	$R_{\text{int}} = 0.056$
Detector resolution: $10.4167 \text{ pixels mm}^{-1}$	$q_{\text{max}} = 27.6^\circ$ , $q_{\text{min}} = 3.2^\circ$
$\omega$ scans	$h = -9\text{--}10$
Absorption correction: multi-scan <i>SADABS2014/5</i> - Bruker AXS area detector scaling and absorption correction	$k = -62\text{--}63$
$T_{\text{min}} = 0.656$ , $T_{\text{max}} = 0.746$	$l = -5\text{--}7$
14198 measured reflections	
Refinement	
Refinement on $F^2$	Primary atom site location: structure-invariant direct methods
Least-squares matrix: full	Secondary atom site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2s(F^2)] = 0.056$	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$wR(F^2) = 0.136$	H-atom parameters constrained
$S = 1.03$	$w = 1/[s^2(F_o^2) + (0.0643P)^2 + 0.114P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
2614 reflections	$(D/s)_{\text{max}} < 0.001$
157 parameters	$D\rho_{\text{max}} = 0.15 \text{ e \AA}^{-3}$
0 restraints	$D\rho_{\text{min}} = -0.24 \text{ e \AA}^{-3}$



**Table S6.** Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for compound **3e**.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
O1	0.59695 (15)	0.31160 (2)	0.4909 (2)	0.0496 (4)
C1	0.7144 (3)	0.25	0.3119 (4)	0.0344 (6)
H1	0.6514	0.25	0.1728	0.041*
C2	0.7610 (2)	0.27396 (3)	0.4147 (3)	0.0340 (4)
C3	0.8552 (2)	0.27356 (3)	0.6205 (3)	0.0428 (5)
H3	0.887	0.2895	0.6906	0.051*
C4	0.9030 (3)	0.25	0.7237 (5)	0.0473 (7)
H4	0.967	0.25	0.8619	0.057*
C5	0.7051 (2)	0.30017 (3)	0.3160 (3)	0.0422 (5)
H5A	0.8003	0.3116	0.2877	0.051*
H5B	0.6462	0.2977	0.1667	0.051*
C6	0.55884 (19)	0.33811 (3)	0.4772 (3)	0.0362 (5)
C7	0.6067 (2)	0.35491 (3)	0.2979 (3)	0.0458 (5)
H7	0.6708	0.3487	0.1717	0.055*
C8	0.5584 (2)	0.38131 (3)	0.3067 (4)	0.0460 (5)
H8	0.5911	0.3924	0.1833	0.055*
C9	0.46472 (19)	0.39179 (3)	0.4890 (3)	0.0319 (4)
C10	0.4184 (2)	0.37420 (3)	0.6674 (3)	0.0486 (5)
H10	0.3544	0.3803	0.7941	0.058*
C11	0.4647 (2)	0.34799 (3)	0.6617 (4)	0.0519 (6)
H11	0.4319	0.3368	0.7845	0.062*
C12	0.41346 (19)	0.42019 (3)	0.4945 (3)	0.0343 (5)
C13	0.4661 (2)	0.43804 (3)	0.3240 (4)	0.0511 (6)
H13	0.5348	0.4322	0.2014	0.061*
C14	0.4198 (3)	0.46432 (4)	0.3301 (4)	0.0575 (6)
H14	0.4576	0.4758	0.2127	0.069*
C15	0.3189 (2)	0.47353 (4)	0.5074 (4)	0.0527 (6)
H15	0.2881	0.4913	0.5123	0.063*
C16	0.2641 (3)	0.45630 (4)	0.6772 (4)	0.0612 (6)
H16	0.1949	0.4623	0.7985	0.073*
C17	0.3105 (2)	0.42991 (3)	0.6710 (4)	0.0520 (6)
H17	0.2714	0.4185	0.7883	0.062*

**Table S7.** Atomic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for compound **3e**.

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
O1	0.0565 (8)	0.0281 (8)	0.0643 (10)	0.0092 (6)	0.0220 (8)	0.0076 (6)
C1	0.0318 (13)	0.0375 (15)	0.0340 (16)	0	-0.0007 (12)	0
C2	0.0331 (9)	0.0268 (10)	0.0420 (11)	-0.0018 (7)	0.0038 (9)	-0.0002 (9)
C3	0.0439 (11)	0.0346 (10)	0.0498 (13)	-0.0068 (8)	-0.0034 (10)	-0.0058 (9)
C4	0.0472 (16)	0.0474 (17)	0.0474 (18)	0	-0.0118 (14)	0
C5	0.0460 (11)	0.0335 (11)	0.0472 (13)	0.0028 (8)	0.0065 (10)	0.0008 (9)
C6	0.0342 (9)	0.0302 (10)	0.0443 (13)	0.0003 (7)	0.0014 (9)	0.0019 (9)
C7	0.0551 (12)	0.0340 (10)	0.0482 (13)	0.0063 (9)	0.0163 (10)	0.0035 (9)
C8	0.0580 (12)	0.0340 (11)	0.0460 (14)	0.0014 (9)	0.0157 (10)	0.0093 (9)
C9	0.0327 (9)	0.0264 (10)	0.0365 (12)	-0.0014 (7)	0.0005 (9)	-0.0007 (8)
C10	0.0638 (13)	0.0374 (11)	0.0447 (13)	0.0070 (9)	0.0174 (10)	0.0024 (9)
C11	0.0735 (14)	0.0351 (12)	0.0472 (14)	0.0070 (10)	0.0208 (11)	0.0122 (9)
C12	0.0322 (9)	0.0315 (11)	0.0392 (12)	-0.0020 (8)	-0.0026 (9)	0.0004 (8)
C13	0.0611 (13)	0.0397 (12)	0.0524 (15)	0.0109 (9)	0.0153 (11)	0.0063 (10)
C14	0.0711 (14)	0.0368 (11)	0.0646 (17)	0.0078 (10)	0.0101 (13)	0.0129 (10)
C15	0.0572 (12)	0.0306 (11)	0.0704 (16)	0.0068 (9)	-0.0017 (12)	-0.0017 (11)
C16	0.0688 (15)	0.0446 (14)	0.0703 (17)	0.0089 (10)	0.0197 (13)	-0.0072 (12)
C17	0.0654 (13)	0.0333 (11)	0.0573 (15)	0.0029 (9)	0.0168 (12)	0.0001 (10)

**Table S8.** Geometric parameters ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ) for compound **3a**.

O1—C6	1.375 (2)	C8—H8	0.93
O1—C5	1.432 (2)	C9—C10	1.389 (2)
C1—C2	1.391 (2)	C9—C12	1.492 (2)
C1—C2 <sup>i</sup>	1.391 (2)	C10—C11	1.375 (2)
C1—H1	0.93	C10—H10	0.93
C2—C3	1.380 (2)	C11—H11	0.93
C2—C5	1.502 (2)	C12—C17	1.380 (2)
C3—C4	1.377 (2)	C12—C13	1.380 (2)
C3—H3	0.93	C13—C14	1.378 (2)
C4—C3 <sup>i</sup>	1.377 (2)	C13—H13	0.93
C4—H4	0.93	C14—C15	1.364 (3)

C5—H5A	0.97	C14—H14	0.93
C5—H5B	0.97	C15—C16	1.363 (3)
C6—C7	1.370 (2)	C15—H15	0.93
C6—C11	1.375 (2)	C16—C17	1.383 (2)
C7—C8	1.388 (2)	C16—H16	0.93
C7—H7	0.93	C17—H17	0.93
C8—C9	1.375 (2)		
C6—O1—C5	119.28 (12)	C8—C9—C10	115.88 (16)
C2—C1—C2 <sup>i</sup>	120.8 (2)	C8—C9—C12	122.39 (15)
C2—C1—H1	119.6	C10—C9—C12	121.72 (16)
C2 <sup>i</sup> —C1—H1	119.6	C11—C10—C9	121.75 (18)
C3—C2—C1	118.77 (17)	C11—C10—H10	119.1
C3—C2—C5	119.00 (15)	C9—C10—H10	119.1
C1—C2—C5	122.16 (18)	C10—C11—C6	120.99 (17)
C4—C3—C2	121.12 (18)	C10—C11—H11	119.5
C4—C3—H3	119.4	C6—C11—H11	119.5
C2—C3—H3	119.4	C17—C12—C13	116.66 (16)
C3 <sup>i</sup> —C4—C3	119.4 (3)	C17—C12—C9	121.43 (15)
C3 <sup>i</sup> —C4—H4	120.3	C13—C12—C9	121.91 (16)
C3—C4—H4	120.3	C14—C13—C12	121.89 (19)
O1—C5—C2	106.43 (14)	C14—C13—H13	119.1
O1—C5—H5A	110.4	C12—C13—H13	119.1
C2—C5—H5A	110.4	C15—C14—C13	120.42 (18)
O1—C5—H5B	110.4	C15—C14—H14	119.8
C2—C5—H5B	110.4	C13—C14—H14	119.8
H5A—C5—H5B	108.6	C16—C15—C14	118.94 (18)
C7—C6—O1	125.52 (16)	C16—C15—H15	120.5
C7—C6—C11	118.82 (16)	C14—C15—H15	120.5
O1—C6—C11	115.66 (15)	C15—C16—C17	120.65 (19)
C6—C7—C8	119.32 (17)	C15—C16—H16	119.7
C6—C7—H7	120.3	C17—C16—H16	119.7
C8—C7—H7	120.3	C12—C17—C16	121.44 (18)
C9—C8—C7	123.23 (17)	C12—C17—H17	119.3
C9—C8—H8	118.4	C16—C17—H17	119.3
C7—C8—H8	118.4		

C2 <sup>i</sup> —C1—C2—C3	0.3 (3)	C12—C9—C10—C11	179.58 (17)
C2 <sup>i</sup> —C1—C2—C5	-176.63 (13)	C9—C10—C11—C6	-0.3 (3)
C1—C2—C3—C4	0.0 (3)	C7—C6—C11—C10	0.2 (3)
C5—C2—C3—C4	177.06 (19)	O1—C6—C11—C10	-179.83 (17)
C2—C3—C4—C3 <sup>i</sup>	-0.3 (4)	C8—C9—C12—C17	175.77 (17)
C6—O1—C5—C2	164.31 (14)	C10—C9—C12—C17	-3.4 (3)
C3—C2—C5—O1	-63.6 (2)	C8—C9—C12—C13	-4.2 (3)
C1—C2—C5—O1	113.32 (18)	C10—C9—C12—C13	176.68 (17)
C5—O1—C6—C7	4.7 (2)	C17—C12—C13—C14	0.6 (3)
C5—O1—C6—C11	-175.21 (16)	C9—C12—C13—C14	-179.47 (17)
O1—C6—C7—C8	179.74 (16)	C12—C13—C14—C15	-0.1 (3)
C11—C6—C7—C8	-0.3 (3)	C13—C14—C15—C16	-0.3 (3)
C6—C7—C8—C9	0.5 (3)	C14—C15—C16—C17	0.3 (3)
C7—C8—C9—C10	-0.5 (3)	C13—C12—C17—C16	-0.6 (3)
C7—C8—C9—C12	-179.68 (17)	C9—C12—C17—C16	179.43 (17)
C8—C9—C10—C11	0.4 (3)	C15—C16—C17—C12	0.2 (3)

**Table S9.** Crystal data and structure refinement details of **4**.

Crystal data	
Chemical formula	C <sub>24</sub> H <sub>25</sub> LiO <sub>2</sub>
<i>M</i> <sub>r</sub>	352.38
Crystal system, space group	Monoclinic, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Temperature (K)	100
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	17.1344 (9), 12.8285 (6), 19.6112 (9)
<i>b</i> (°)	109.605 (1)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	4060.8 (3)
<i>Z</i>	8
Radiation type	Mo <i>K</i> α
<i>m</i> (mm <sup>-1</sup> )	0.07
Crystal size (mm)	0.35 × 0.30 × 0.25
Data collection	
Diffractionmeter	Bruker D8 Venture
Absorption correction	Multi-scan <i>SADABS2014/5</i> - Bruker AXS area detector scaling and absorption correction
<i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>	0.712, 0.746

No. of measured, independent and observed [ $I > 2s(I)$ ] reflections	100598, 9394, 5561
$R_{\text{int}}$	0.077
$(\sin \theta/l)_{\text{max}}$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	0.653
Refinement	
$R[F^2 > 2s(F^2)], wR(F^2), S$	0.054, 0.133, 1.02
No. of reflections	9394
No. of parameters	495
H-atom treatment	H-atom parameters constrained
$D\rho_{\text{max}}, D\rho_{\text{min}}$ ( $e \text{\AA}^{-3}$ )	0.26, -0.25

**Table S10.** Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for compound **4**.

	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
C1	0.25937 (10)	0.14166 (13)	0.50850 (9)	0.0243 (4)
C2	0.29741 (11)	0.07865 (13)	0.56997 (9)	0.0249 (4)
C3	0.29550 (12)	-0.02943 (14)	0.56942 (11)	0.0343 (5)
H3	0.3201	-0.0672	0.613	0.041*
C4	0.25782 (12)	-0.08191 (15)	0.50538 (11)	0.0398 (5)
H4	0.257	-0.1559	0.5043	0.048*
C5	0.22143 (11)	-0.02533 (15)	0.44311 (10)	0.0332 (5)
H5	0.1963	-0.0606	0.3985	0.04*
C6	0.22120 (11)	0.08323 (13)	0.44488 (9)	0.0254 (4)
C7	0.17484 (12)	0.13683 (15)	0.37429 (9)	0.0334 (5)
H7A	0.1732	0.091	0.3332	0.04*
H7B	0.1171	0.1508	0.3718	0.04*
C8	0.19646 (12)	0.27432 (15)	0.29921 (9)	0.0305 (4)
C9	0.13249 (12)	0.34648 (16)	0.27486 (10)	0.0358 (5)
C10	0.11811 (13)	0.38938 (18)	0.20625 (10)	0.0466 (6)
H10	0.0749	0.4389	0.1879	0.056*
C11	0.16556 (14)	0.36096 (19)	0.16488 (11)	0.0505 (6)
H11	0.1553	0.3915	0.1186	0.061*
C12	0.22783 (14)	0.28849 (18)	0.19032 (10)	0.0445 (6)
H12	0.2597	0.2692	0.1609	0.053*
C13	0.24508 (12)	0.24296 (16)	0.25824 (10)	0.0352 (5)

C14	0.31354 (13)	0.16534 (17)	0.28623 (11)	0.0464 (6)
H14A	0.2919	0.102	0.3014	0.07*
H14B	0.3573	0.1951	0.3277	0.07*
H14C	0.3362	0.1481	0.2479	0.07*
C15	0.34328 (11)	0.12957 (13)	0.64178 (9)	0.0274 (4)
H15A	0.3563	0.077	0.681	0.033*
H15B	0.396	0.1597	0.6406	0.033*
C16	0.31147 (11)	0.23712 (13)	0.72913 (8)	0.0253 (4)
C17	0.27168 (11)	0.18237 (14)	0.76951 (9)	0.0272 (4)
C18	0.29133 (12)	0.20999 (16)	0.84197 (10)	0.0360 (5)
H18	0.2662	0.1735	0.8714	0.043*
C19	0.34643 (13)	0.28913 (17)	0.87186 (10)	0.0412 (5)
H19	0.3588	0.3069	0.9214	0.049*
C20	0.38374 (13)	0.34276 (16)	0.82994 (10)	0.0387 (5)
H20	0.4209	0.3981	0.8509	0.046*
C21	0.36795 (11)	0.31720 (14)	0.75745 (9)	0.0300 (4)
C22	0.40955 (13)	0.37371 (15)	0.71203 (10)	0.0392 (5)
H22A	0.4477	0.3263	0.6999	0.059*
H22B	0.4405	0.4334	0.7392	0.059*
H22C	0.3676	0.3984	0.6674	0.059*
C23	0.20962 (12)	0.09803 (15)	0.73646 (10)	0.0363 (5)
H23A	0.1569	0.1297	0.7074	0.054*
H23B	0.2012	0.0556	0.775	0.054*
H23C	0.2303	0.0538	0.7055	0.054*
C24	0.08180 (14)	0.37937 (19)	0.32081 (11)	0.0506 (6)
H24A	0.0457	0.4376	0.2974	0.076*
H24B	0.1189	0.4012	0.3686	0.076*
H24C	0.0478	0.3206	0.3263	0.076*
C25	0.23766 (10)	0.43180 (13)	0.51376 (8)	0.0215 (4)
C26	0.16011 (10)	0.47619 (13)	0.50740 (8)	0.0225 (4)
C27	0.13739 (11)	0.57724 (14)	0.48238 (9)	0.0278 (4)
H27	0.0847	0.6035	0.48	0.033*
C28	0.19050 (12)	0.63901 (14)	0.46114 (10)	0.0320 (4)
H28	0.1741	0.7068	0.4422	0.038*
C29	0.26803 (11)	0.60129 (14)	0.46765 (9)	0.0299 (4)
H29	0.3058	0.6436	0.4539	0.036*
C30	0.29113 (11)	0.50105 (13)	0.49439 (8)	0.0240 (4)

C31	0.37594 (11)	0.46371 (14)	0.49922 (9)	0.0269 (4)
H31A	0.4067	0.5199	0.4846	0.032*
H31B	0.4077	0.4426	0.5494	0.032*
C32	0.43251 (11)	0.34945 (14)	0.42941 (9)	0.0272 (4)
C33	0.44360 (12)	0.40294 (15)	0.37183 (9)	0.0339 (5)
C34	0.51105 (13)	0.37219 (17)	0.35117 (10)	0.0425 (6)
H34	0.5213	0.4075	0.3125	0.051*
C35	0.56246 (13)	0.29239 (18)	0.38549 (12)	0.0454 (6)
H35	0.6078	0.2732	0.3705	0.054*
C36	0.54865 (13)	0.24029 (17)	0.44116 (12)	0.0445 (5)
H36	0.5839	0.1841	0.4639	0.053*
C37	0.46924 (13)	0.21110 (18)	0.52630 (12)	0.0500 (6)
H37A	0.4132	0.1818	0.5099	0.075*
H37B	0.4751	0.2596	0.5663	0.075*
H37C	0.5098	0.1547	0.5428	0.075*
C38	0.38441 (14)	0.48741 (17)	0.33276 (11)	0.0488 (6)
H38A	0.392	0.502	0.2864	0.073*
H38B	0.3953	0.5508	0.3624	0.073*
H38C	0.3274	0.4644	0.3241	0.073*
C39	0.09414 (11)	0.41455 (13)	0.52469 (9)	0.0256 (4)
H39A	0.0643	0.4606	0.5482	0.031*
H39B	0.0535	0.3876	0.4793	0.031*
C40	0.07555 (10)	0.28110 (13)	0.60208 (9)	0.0226 (4)
C41	0.06736 (11)	0.32389 (14)	0.66468 (9)	0.0276 (4)
C42	0.01313 (12)	0.27543 (15)	0.69341 (9)	0.0332 (5)
H42	0.006	0.3031	0.7359	0.04*
C43	-0.03074 (12)	0.18773 (15)	0.66149 (10)	0.0337 (5)
H43	-0.0682	0.1561	0.6816	0.04*
C44	-0.02010 (11)	0.14603 (14)	0.60037 (9)	0.0286 (4)
H44	-0.0498	0.085	0.5792	0.034*
C45	0.03339 (10)	0.19208 (13)	0.56936 (9)	0.0242 (4)
C46	0.04769 (12)	0.14482 (15)	0.50427 (10)	0.0344 (5)
H46A	0.0061	0.0907	0.4836	0.052*
H46B	0.1032	0.1139	0.5188	0.052*
H46C	0.0431	0.1991	0.468	0.052*
C47	0.11810 (13)	0.41661 (16)	0.70107 (10)	0.0401 (5)
H47A	0.177	0.4013	0.7117	0.06*

H47B	0.1077	0.4317	0.7463	0.06*
H47C	0.1026	0.4772	0.6689	0.06*
C48	0.48397 (11)	0.26810 (15)	0.46497 (10)	0.0340 (5)
Li1	0.27436 (18)	0.2928 (2)	0.46173 (15)	0.0257 (7)
Li2	0.23462 (18)	0.2831 (2)	0.56659 (15)	0.0259 (7)
O1	0.21559 (8)	0.23384 (9)	0.36926 (6)	0.0310 (3)
O2	0.29154 (7)	0.21153 (9)	0.65562 (6)	0.0261 (3)
O3	0.36430 (7)	0.37446 (9)	0.45022 (6)	0.0260 (3)
O4	0.13068 (7)	0.32800 (9)	0.57245 (6)	0.0243 (3)

**Table S11.** Atomic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for compound 4.

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
C1	0.0246 (10)	0.0269 (10)	0.0247 (9)	-0.0015 (8)	0.0128 (8)	-0.0031 (8)
C2	0.0263 (10)	0.0230 (10)	0.0298 (9)	0.0033 (8)	0.0154 (8)	-0.0002 (8)
C3	0.0422 (12)	0.0238 (10)	0.0416 (11)	0.0060 (9)	0.0200 (9)	0.0042 (9)
C4	0.0470 (13)	0.0214 (10)	0.0559 (13)	0.0004 (9)	0.0237 (11)	-0.0065 (10)
C5	0.0336 (11)	0.0321 (11)	0.0404 (11)	-0.0086 (9)	0.0209 (9)	-0.0162 (9)
C6	0.0248 (10)	0.0264 (10)	0.0310 (10)	-0.0056 (8)	0.0175 (8)	-0.0061 (8)
C7	0.0366 (11)	0.0390 (12)	0.0253 (9)	-0.0151 (9)	0.0112 (8)	-0.0110 (8)
C8	0.0336 (11)	0.0382 (11)	0.0178 (9)	-0.0118 (9)	0.0058 (8)	-0.0043 (8)
C9	0.0337 (11)	0.0460 (13)	0.0245 (10)	-0.0062 (10)	0.0055 (8)	-0.0038 (9)
C10	0.0412 (13)	0.0593 (15)	0.0306 (11)	-0.0061 (11)	0.0006 (10)	0.0053 (10)
C11	0.0521 (14)	0.0732 (17)	0.0238 (10)	-0.0182 (13)	0.0095 (10)	0.0058 (11)
C12	0.0488 (14)	0.0609 (15)	0.0286 (10)	-0.0188 (12)	0.0194 (10)	-0.0082 (10)
C13	0.0361 (11)	0.0414 (12)	0.0291 (10)	-0.0146 (10)	0.0123 (9)	-0.0104 (9)
C14	0.0484 (13)	0.0484 (14)	0.0490 (13)	-0.0053 (11)	0.0249 (11)	-0.0124 (11)
C15	0.0330 (11)	0.0240 (10)	0.0263 (9)	0.0105 (8)	0.0115 (8)	0.0056 (8)
C16	0.0314 (11)	0.0259 (10)	0.0172 (8)	0.0081 (8)	0.0064 (8)	0.0032 (7)
C17	0.0271 (10)	0.0285 (10)	0.0258 (9)	0.0078 (8)	0.0087 (8)	0.0056 (8)
C18	0.0385 (12)	0.0461 (13)	0.0272 (10)	0.0053 (10)	0.0161 (9)	0.0078 (9)
C19	0.0498 (13)	0.0526 (14)	0.0207 (9)	0.0013 (11)	0.0111 (9)	-0.0049 (9)
C20	0.0460 (13)	0.0386 (12)	0.0276 (10)	-0.0049 (10)	0.0071 (9)	-0.0044 (9)
C21	0.0338 (11)	0.0296 (10)	0.0262 (9)	0.0024 (9)	0.0094 (8)	0.0021 (8)
C22	0.0481 (13)	0.0336 (12)	0.0362 (11)	-0.0085 (10)	0.0145 (10)	0.0017 (9)
C23	0.0358 (12)	0.0372 (12)	0.0354 (10)	0.0013 (9)	0.0115 (9)	0.0092 (9)
C24	0.0471 (14)	0.0655 (16)	0.0348 (11)	0.0087 (12)	0.0082 (10)	-0.0048 (11)



C25	0.0240 (10)	0.0221 (9)	0.0165 (8)	-0.0013 (8)	0.0042 (7)	-0.0017 (7)
C26	0.0249 (10)	0.0228 (9)	0.0182 (8)	-0.0009 (8)	0.0048 (7)	-0.0014 (7)
C27	0.0275 (10)	0.0241 (10)	0.0308 (10)	0.0029 (8)	0.0086 (8)	0.0002 (8)
C28	0.0381 (12)	0.0176 (9)	0.0380 (11)	0.0023 (9)	0.0095 (9)	0.0048 (8)
C29	0.0332 (11)	0.0256 (10)	0.0310 (10)	-0.0061 (9)	0.0107 (8)	0.0034 (8)
C30	0.0258 (10)	0.0237 (10)	0.0197 (8)	-0.0043 (8)	0.0040 (7)	-0.0035 (7)
C31	0.0275 (10)	0.0277 (10)	0.0247 (9)	-0.0068 (8)	0.0078 (8)	-0.0042 (8)
C32	0.0248 (10)	0.0340 (11)	0.0242 (9)	-0.0068 (8)	0.0099 (8)	-0.0063 (8)
C33	0.0422 (12)	0.0339 (11)	0.0265 (9)	-0.0141 (9)	0.0129 (9)	-0.0066 (8)
C34	0.0544 (14)	0.0491 (14)	0.0344 (11)	-0.0237 (12)	0.0285 (10)	-0.0122 (10)
C35	0.0372 (13)	0.0524 (15)	0.0534 (14)	-0.0058 (11)	0.0243 (11)	-0.0171 (12)
C36	0.0324 (12)	0.0488 (14)	0.0533 (13)	-0.0002 (10)	0.0157 (10)	-0.0044 (11)
C37	0.0390 (13)	0.0597 (15)	0.0512 (13)	0.0138 (11)	0.0150 (11)	0.0218 (11)
C38	0.0650 (16)	0.0461 (13)	0.0353 (11)	-0.0087 (12)	0.0168 (11)	0.0094 (10)
C39	0.0247 (10)	0.0232 (10)	0.0280 (9)	0.0055 (8)	0.0079 (8)	0.0058 (8)
C40	0.0202 (9)	0.0230 (10)	0.0252 (9)	0.0017 (8)	0.0082 (7)	0.0037 (7)
C41	0.0298 (10)	0.0259 (10)	0.0256 (9)	0.0020 (8)	0.0072 (8)	-0.0017 (8)
C42	0.0386 (12)	0.0394 (12)	0.0250 (9)	0.0017 (10)	0.0151 (9)	-0.0015 (9)
C43	0.0323 (11)	0.0404 (12)	0.0328 (10)	-0.0027 (9)	0.0165 (9)	0.0070 (9)
C44	0.0276 (10)	0.0271 (10)	0.0311 (10)	-0.0040 (8)	0.0097 (8)	0.0005 (8)
C45	0.0224 (9)	0.0251 (10)	0.0237 (9)	-0.0001 (8)	0.0058 (7)	0.0001 (7)
C46	0.0367 (11)	0.0358 (11)	0.0326 (10)	-0.0092 (9)	0.0140 (9)	-0.0091 (9)
C47	0.0460 (13)	0.0370 (12)	0.0375 (11)	-0.0056 (10)	0.0145 (10)	-0.0131 (9)
C48	0.0247 (10)	0.0407 (12)	0.0369 (11)	-0.0015 (9)	0.0108 (9)	-0.0014 (9)
Li1	0.0280 (16)	0.0247 (16)	0.0250 (15)	-0.0027 (13)	0.0097 (13)	-0.0002 (12)
Li2	0.0273 (16)	0.0221 (16)	0.0270 (15)	0.0030 (13)	0.0072 (13)	0.0022 (12)
O1	0.0397 (8)	0.0326 (7)	0.0192 (6)	-0.0119 (6)	0.0078 (5)	-0.0036 (5)
O2	0.0347 (7)	0.0248 (7)	0.0180 (6)	0.0095 (6)	0.0077 (5)	0.0008 (5)
O3	0.0244 (7)	0.0279 (7)	0.0265 (6)	-0.0039 (5)	0.0096 (5)	-0.0038 (5)
O4	0.0223 (6)	0.0217 (6)	0.0301 (6)	0.0014 (5)	0.0104 (5)	0.0052 (5)

**Table S12.** Geometric parameters (Å, °) for compound **4**.

C1—C6	1.414 (2)	C25—Li1	2.247 (3)
C1—C2	1.416 (2)	C26—C27	1.394 (2)
C1—Li1	2.196 (3)	C26—C39	1.508 (2)

C1—Li2	2.258 (3)	C27—C28	1.372 (3)
C2—C3	1.387 (2)	C27—H27	0.95
C2—C15	1.511 (2)	C28—C29	1.379 (3)
C3—C4	1.380 (3)	C28—H28	0.95
C3—H3	0.95	C29—C30	1.395 (2)
C4—C5	1.377 (3)	C29—H29	0.95
C4—H4	0.95	C30—C31	1.503 (2)
C5—C6	1.393 (3)	C30—Li1	2.740 (3)
C5—H5	0.95	C31—O3	1.4648 (19)
C6—C7	1.511 (2)	C31—Li1	2.742 (3)
C7—O1	1.446 (2)	C31—H31A	0.99
C7—H7A	0.99	C31—H31B	0.99
C7—H7B	0.99	C32—C33	1.388 (2)
C8—C9	1.391 (3)	C32—C48	1.393 (3)
C8—C13	1.397 (3)	C32—O3	1.398 (2)
C8—O1	1.401 (2)	C33—C34	1.403 (3)
C9—C10	1.397 (3)	C33—C38	1.506 (3)
C9—C24	1.507 (3)	C34—C35	1.371 (3)
C10—C11	1.377 (3)	C34—H34	0.95
C10—H10	0.95	C35—C36	1.367 (3)
C11—C12	1.376 (3)	C35—H35	0.95
C11—H11	0.95	C36—C48	1.386 (3)
C12—C13	1.392 (3)	C36—H36	0.95
C12—H12	0.95	C37—C48	1.500 (3)
C13—C14	1.496 (3)	C37—H37A	0.98
C14—H14A	0.98	C37—H37B	0.98
C14—H14B	0.98	C37—H37C	0.98
C14—H14C	0.98	C38—H38A	0.98
C15—O2	1.458 (2)	C38—H38B	0.98
C15—Li2	2.771 (3)	C38—H38C	0.98
C15—H15A	0.99	C39—O4	1.4521 (19)
C15—H15B	0.99	C39—H39A	0.99
C16—C21	1.393 (2)	C39—H39B	0.99
C16—C17	1.396 (2)	C40—C45	1.388 (2)
C16—O2	1.4044 (19)	C40—C41	1.394 (2)
C17—C18	1.392 (2)	C40—O4	1.4002 (19)
C17—C23	1.503 (3)	C41—C42	1.385 (3)

C18—C19	1.376 (3)	C41—C47	1.504 (3)
C18—H18	0.95	C42—C43	1.381 (3)
C19—C20	1.382 (3)	C42—H42	0.95
C19—H19	0.95	C43—C44	1.379 (2)
C20—C21	1.394 (2)	C43—H43	0.95
C20—H20	0.95	C44—C45	1.390 (2)
C21—C22	1.501 (3)	C44—H44	0.95
C22—H22A	0.98	C45—C46	1.506 (2)
C22—H22B	0.98	C46—H46A	0.98
C22—H22C	0.98	C46—H46B	0.98
C23—H23A	0.98	C46—H46C	0.98
C23—H23B	0.98	C47—H47A	0.98
C23—H23C	0.98	C47—H47B	0.98
C24—H24A	0.98	C47—H47C	0.98
C24—H24B	0.98	Li1—O1	1.910 (3)
C24—H24C	0.98	Li1—O3	1.938 (3)
C25—C26	1.412 (2)	Li1—Li2	2.377 (4)
C25—C30	1.416 (2)	Li2—O4	1.911 (3)
C25—Li2	2.179 (3)	Li2—O2	1.924 (3)
C6—C1—C2	113.16 (15)	C30—C31—Li1	74.01 (11)
C6—C1—Li1	100.59 (13)	O3—C31—H31A	110.3
C2—C1—Li1	140.78 (15)	C30—C31—H31A	110.3
C6—C1—Li2	139.64 (15)	Li1—C31—H31A	148.9
C2—C1—Li2	98.05 (13)	O3—C31—H31B	110.3
<b>Li1—C1—Li2</b>	<b>64.48 (11)</b>	C30—C31—H31B	110.3
C3—C2—C1	124.14 (17)	Li1—C31—H31B	97.8
C3—C2—C15	116.29 (16)	H31A—C31—H31B	108.6
C1—C2—C15	119.57 (15)	C33—C32—C48	122.77 (17)
C4—C3—C2	119.84 (18)	C33—C32—O3	118.69 (16)
C4—C3—H3	120.1	C48—C32—O3	118.46 (15)
C2—C3—H3	120.1	C32—C33—C34	116.54 (19)
C5—C4—C3	118.97 (18)	C32—C33—C38	121.13 (17)
C5—C4—H4	120.5	C34—C33—C38	122.31 (18)
C3—C4—H4	120.5	C35—C34—C33	121.59 (19)
C4—C5—C6	120.61 (17)	C35—C34—H34	119.2
C4—C5—H5	119.7	C33—C34—H34	119.2

C6—C5—H5	119.7	C36—C35—C34	120.2 (2)
C5—C6—C1	123.21 (17)	C36—C35—H35	119.9
C5—C6—C7	115.93 (16)	C34—C35—H35	119.9
C1—C6—C7	120.84 (15)	C35—C36—C48	121.0 (2)
O1—C7—C6	109.68 (14)	C35—C36—H36	119.5
O1—C7—H7A	109.7	C48—C36—H36	119.5
C6—C7—H7A	109.7	C48—C37—H37A	109.5
O1—C7—H7B	109.7	C48—C37—H37B	109.5
C6—C7—H7B	109.7	H37A—C37—H37B	109.5
H7A—C7—H7B	108.2	C48—C37—H37C	109.5
C9—C8—C13	123.20 (17)	H37A—C37—H37C	109.5
C9—C8—O1	118.79 (16)	H37B—C37—H37C	109.5
C13—C8—O1	117.97 (17)	C33—C38—H38A	109.5
C8—C9—C10	117.19 (18)	C33—C38—H38B	109.5
C8—C9—C24	121.80 (17)	H38A—C38—H38B	109.5
C10—C9—C24	121.00 (19)	C33—C38—H38C	109.5
C11—C10—C9	121.0 (2)	H38A—C38—H38C	109.5
C11—C10—H10	119.5	H38B—C38—H38C	109.5
C9—C10—H10	119.5	O4—C39—C26	110.64 (13)
C12—C11—C10	120.29 (19)	O4—C39—H39A	109.5
C12—C11—H11	119.9	C26—C39—H39A	109.5
C10—C11—H11	119.9	O4—C39—H39B	109.5
C11—C12—C13	121.34 (19)	C26—C39—H39B	109.5
C11—C12—H12	119.3	H39A—C39—H39B	108.1
C13—C12—H12	119.3	C45—C40—C41	122.72 (16)
C12—C13—C8	116.96 (19)	C45—C40—O4	118.72 (14)
C12—C13—C14	121.27 (18)	C41—C40—O4	118.52 (15)
C8—C13—C14	121.76 (17)	C42—C41—C40	117.44 (16)
C13—C14—H14A	109.5	C42—C41—C47	121.44 (16)
C13—C14—H14B	109.5	C40—C41—C47	121.07 (16)
H14A—C14—H14B	109.5	C43—C42—C41	121.25 (16)
C13—C14—H14C	109.5	C43—C42—H42	119.4
H14A—C14—H14C	109.5	C41—C42—H42	119.4
H14B—C14—H14C	109.5	C44—C43—C42	119.96 (17)
O2—C15—C2	109.05 (13)	C44—C43—H43	120.0
O2—C15—Li2	40.94 (9)	C42—C43—H43	120.0
C2—C15—Li2	76.41 (11)	C43—C44—C45	120.93 (17)

O2—C15—H15A	109.9	C43—C44—H44	119.5
C2—C15—H15A	109.9	C45—C44—H44	119.5
Li2—C15—H15A	146.5	C40—C45—C44	117.68 (15)
O2—C15—H15B	109.9	C40—C45—C46	121.05 (15)
C2—C15—H15B	109.9	C44—C45—C46	121.23 (16)
Li2—C15—H15B	99.5	C45—C46—H46A	109.5
H15A—C15—H15B	108.3	C45—C46—H46B	109.5
C21—C16—C17	123.46 (15)	H46A—C46—H46B	109.5
C21—C16—O2	118.61 (15)	C45—C46—H46C	109.5
C17—C16—O2	117.91 (15)	H46A—C46—H46C	109.5
C18—C17—C16	117.03 (17)	H46B—C46—H46C	109.5
C18—C17—C23	121.15 (16)	C41—C47—H47A	109.5
C16—C17—C23	121.82 (15)	C41—C47—H47B	109.5
C19—C18—C17	121.26 (17)	H47A—C47—H47B	109.5
C19—C18—H18	119.4	C41—C47—H47C	109.5
C17—C18—H18	119.4	H47A—C47—H47C	109.5
C18—C19—C20	120.14 (17)	H47B—C47—H47C	109.5
C18—C19—H19	119.9	C36—C48—C32	117.88 (18)
C20—C19—H19	119.9	C36—C48—C37	120.90 (19)
C19—C20—C21	121.27 (18)	C32—C48—C37	121.21 (17)
C19—C20—H20	119.4	O1—Li1—O3	106.85 (14)
C21—C20—H20	119.4	O1—Li1—C1	87.06 (12)
C16—C21—C20	116.82 (17)	O3—Li1—C1	137.28 (16)
C16—C21—C22	121.63 (16)	O1—Li1—C25	127.35 (15)
C20—C21—C22	121.55 (17)	O3—Li1—C25	88.77 (12)
C21—C22—H22A	109.5	C1—Li1—C25	114.91 (13)
C21—C22—H22B	109.5	O1—Li1—Li2	126.02 (16)
H22A—C22—H22B	109.5	O3—Li1—Li2	126.78 (15)
C21—C22—H22C	109.5	C1—Li1—Li2	59.01 (10)
H22A—C22—H22C	109.5	C25—Li1—Li2	56.16 (10)
H22B—C22—H22C	109.5	O1—Li1—C30	126.05 (14)
C17—C23—H23A	109.5	O3—Li1—C30	58.34 (9)
C17—C23—H23B	109.5	C1—Li1—C30	141.34 (13)
H23A—C23—H23B	109.5	C25—Li1—C30	31.04 (7)
C17—C23—H23C	109.5	Li2—Li1—C30	83.48 (11)
H23A—C23—H23C	109.5	O1—Li1—C31	131.00 (14)
H23B—C23—H23C	109.5	O3—Li1—C31	30.80 (6)

C9—C24—H24A	109.5	C1—Li1—C31	138.29 (14)
C9—C24—H24B	109.5	C25—Li1—C31	59.52 (9)
H24A—C24—H24B	109.5	Li2—Li1—C31	98.63 (12)
C9—C24—H24C	109.5	C30—Li1—C31	31.82 (6)
H24A—C24—H24C	109.5	O4—Li2—O2	106.75 (14)
H24B—C24—H24C	109.5	O4—Li2—C25	86.36 (12)
C26—C25—C30	113.42 (15)	O2—Li2—C25	139.79 (16)
C26—C25—Li2	102.89 (13)	O4—Li2—C1	127.51 (15)
C30—C25—Li2	142.85 (15)	O2—Li2—C1	87.14 (12)
C26—C25—Li1	132.72 (14)	C25—Li2—C1	115.16 (14)
C30—C25—Li1	94.08 (13)	O4—Li2—Li1	125.42 (15)
Li2—C25—Li1	64.93 (11)	O2—Li2—Li1	127.23 (16)
C27—C26—C25	123.31 (16)	C25—Li2—Li1	58.91 (11)
C27—C26—C39	115.13 (15)	C1—Li2—Li1	56.51 (10)
C25—C26—C39	121.51 (15)	O4—Li2—C15	130.94 (14)
C28—C27—C26	120.55 (17)	O2—Li2—C15	29.78 (6)
C28—C27—H27	119.7	C25—Li2—C15	139.12 (14)
C26—C27—H27	119.7	C1—Li2—C15	59.37 (9)
C27—C28—C29	119.05 (17)	Li1—Li2—C15	99.26 (13)
C27—C28—H28	120.5	C8—O1—C7	115.25 (13)
C29—C28—H28	120.5	C8—O1—Li1	131.27 (14)
C28—C29—C30	120.08 (17)	C7—O1—Li1	112.87 (13)
C28—C29—H29	120.0	C16—O2—C15	113.96 (12)
C30—C29—H29	120.0	C16—O2—Li2	133.99 (13)
C29—C30—C25	123.47 (16)	C15—O2—Li2	109.27 (12)
C29—C30—C31	117.64 (15)	C32—O3—C31	115.32 (12)
C25—C30—C31	118.82 (15)	C32—O3—Li1	133.24 (13)
C29—C30—Li1	144.75 (13)	C31—O3—Li1	106.54 (12)
C25—C30—Li1	54.88 (10)	C40—O4—C39	113.04 (12)
C31—C30—Li1	74.17 (11)	C40—O4—Li2	131.88 (13)
O3—C31—C30	106.97 (13)	C39—O4—Li2	113.59 (12)
O3—C31—Li1	42.66 (9)		
C6—C1—C2—C3	-2.2 (2)	Li1—C25—C30—C29	137.05 (16)
Li1—C1—C2—C3	-149.3 (2)	C26—C25—C30—C31	179.60 (14)
Li2—C1—C2—C3	151.65 (17)	Li2—C25—C30—C31	12.6 (3)
C6—C1—C2—C15	178.07 (15)	Li1—C25—C30—C31	-39.85 (16)

Li1—C1—C2—C15	30.9 (3)	C26—C25—C30—Li1	-140.54 (16)
Li2—C1—C2—C15	-28.10 (18)	Li2—C25—C30—Li1	52.5 (2)
C1—C2—C3—C4	2.9 (3)	C29—C30—C31—O3	-116.61 (16)
C15—C2—C3—C4	-177.33 (17)	C25—C30—C31—O3	60.47 (18)
C2—C3—C4—C5	-1.1 (3)	Li1—C30—C31—O3	27.46 (11)
C3—C4—C5—C6	-1.2 (3)	C29—C30—C31—Li1	-144.07 (15)
C4—C5—C6—C1	1.9 (3)	C25—C30—C31—Li1	33.01 (14)
C4—C5—C6—C7	-176.28 (17)	C48—C32—C33—C34	-1.0 (3)
C2—C1—C6—C5	-0.2 (2)	O3—C32—C33—C34	-177.54 (15)
Li1—C1—C6—C5	159.35 (17)	C48—C32—C33—C38	177.35 (17)
Li2—C1—C6—C5	-137.8 (2)	O3—C32—C33—C38	0.8 (3)
C2—C1—C6—C7	177.88 (15)	C32—C33—C34—C35	0.9 (3)
Li1—C1—C6—C7	-22.54 (19)	C38—C33—C34—C35	-177.40 (18)
Li2—C1—C6—C7	40.3 (3)	C33—C34—C35—C36	0.2 (3)
C5—C6—C7—O1	-146.44 (15)	C34—C35—C36—C48	-1.3 (3)
C1—C6—C7—O1	35.3 (2)	C27—C26—C39—O4	-160.20 (13)
C13—C8—C9—C10	-0.8 (3)	C25—C26—C39—O4	22.2 (2)
O1—C8—C9—C10	176.63 (16)	C45—C40—C41—C42	-1.5 (3)
C13—C8—C9—C24	-179.38 (18)	O4—C40—C41—C42	-179.31 (15)
O1—C8—C9—C24	-2.0 (3)	C45—C40—C41—C47	176.19 (17)
C8—C9—C10—C11	0.0 (3)	O4—C40—C41—C47	-1.6 (2)
C24—C9—C10—C11	178.6 (2)	C40—C41—C42—C43	0.4 (3)
C9—C10—C11—C12	0.7 (3)	C47—C41—C42—C43	-177.27 (17)
C10—C11—C12—C13	-0.6 (3)	C41—C42—C43—C44	0.9 (3)
C11—C12—C13—C8	-0.1 (3)	C42—C43—C44—C45	-1.1 (3)
C11—C12—C13—C14	-179.14 (19)	C41—C40—C45—C44	1.3 (3)
C9—C8—C13—C12	0.8 (3)	O4—C40—C45—C44	179.09 (14)
O1—C8—C13—C12	-176.60 (16)	C41—C40—C45—C46	-176.43 (17)
C9—C8—C13—C14	179.85 (18)	O4—C40—C45—C46	1.4 (2)
O1—C8—C13—C14	2.4 (3)	C43—C44—C45—C40	0.1 (3)
C3—C2—C15—O2	-131.68 (16)	C43—C44—C45—C46	177.74 (17)
C1—C2—C15—O2	48.1 (2)	C35—C36—C48—C32	1.3 (3)
C3—C2—C15—Li2	-156.76 (16)	C35—C36—C48—C37	-179.7 (2)
C1—C2—C15—Li2	23.01 (15)	C33—C32—C48—C36	-0.1 (3)
C21—C16—C17—C18	-0.8 (3)	O3—C32—C48—C36	176.48 (16)
O2—C16—C17—C18	-179.04 (15)	C33—C32—C48—C37	-179.08 (18)
C21—C16—C17—C23	178.57 (17)	O3—C32—C48—C37	-2.6 (3)

O2—C16—C17—C23	0.3 (2)	C9—C8—O1—C7	93.5 (2)
C16—C17—C18—C19	1.2 (3)	C13—C8—O1—C7	-89.0 (2)
C23—C17—C18—C19	-178.19 (18)	C9—C8—O1—Li1	-76.7 (2)
C17—C18—C19—C20	-0.2 (3)	C13—C8—O1—Li1	100.8 (2)
C18—C19—C20—C21	-1.2 (3)	C6—C7—O1—C8	160.31 (15)
C17—C16—C21—C20	-0.5 (3)	C6—C7—O1—Li1	-27.7 (2)
O2—C16—C21—C20	177.70 (16)	C21—C16—O2—C15	91.94 (18)
C17—C16—C21—C22	179.75 (17)	C17—C16—O2—C15	-89.72 (18)
O2—C16—C21—C22	-2.0 (3)	C21—C16—O2—Li2	-66.7 (2)
C19—C20—C21—C16	1.5 (3)	C17—C16—O2—Li2	111.7 (2)
C19—C20—C21—C22	-178.76 (19)	C2—C15—O2—C16	157.17 (14)
C30—C25—C26—C27	1.9 (2)	Li2—C15—O2—C16	-163.86 (19)
Li2—C25—C26—C27	173.84 (15)	C2—C15—O2—Li2	-38.97 (18)
Li1—C25—C26—C27	-118.51 (19)	C33—C32—O3—C31	-83.95 (18)
C30—C25—C26—C39	179.27 (14)	C48—C32—O3—C31	99.38 (18)
Li2—C25—C26—C39	-8.74 (19)	C33—C32—O3—Li1	124.77 (19)
Li1—C25—C26—C39	58.9 (2)	C48—C32—O3—Li1	-51.9 (2)
C25—C26—C27—C28	1.1 (3)	C30—C31—O3—C32	160.55 (14)
C39—C26—C27—C28	-176.46 (16)	Li1—C31—O3—C32	-158.58 (17)
C26—C27—C28—C29	-2.6 (3)	C30—C31—O3—Li1	-40.86 (16)
C27—C28—C29—C30	1.0 (3)	C45—C40—O4—C39	96.97 (17)
C28—C29—C30—C25	2.2 (3)	C41—C40—O4—C39	-85.11 (18)
C28—C29—C30—C31	179.13 (15)	C45—C40—O4—Li2	-67.9 (2)
C28—C29—C30—Li1	77.1 (3)	C41—C40—O4—Li2	110.00 (19)
C26—C25—C30—C29	-3.5 (2)	C26—C39—O4—C40	167.72 (13)
Li2—C25—C30—C29	-170.48 (18)	C26—C39—O4—Li2	-24.51 (18)

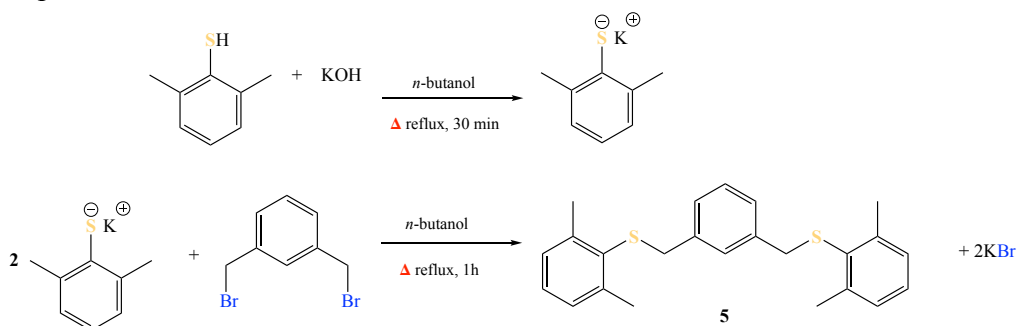


### Capítulo 3. Experimentos complementarios

El interés por la generación de complejos con elementos de grupo principal a partir de los ligandos sintetizados en el presente trabajo ha conllevado a realizar una serie de experimentos para comprender su reactividad y comportamiento durante los procesos de activación de enlace y transmetalación. Estas reacciones químicas fueron realizadas para identificar los enlaces y átomos participantes en reacciones de activación, y así comprender la ruta a seguir para su aplicación como ligando pinza. De igual manera, la sal de litio sintetizada y caracterizada en el presente trabajo fue utilizada para preparar de compuestos de bismuto y antimonio, así como la optimización de la reacción para alcanzar el máximo rendimiento y pureza.

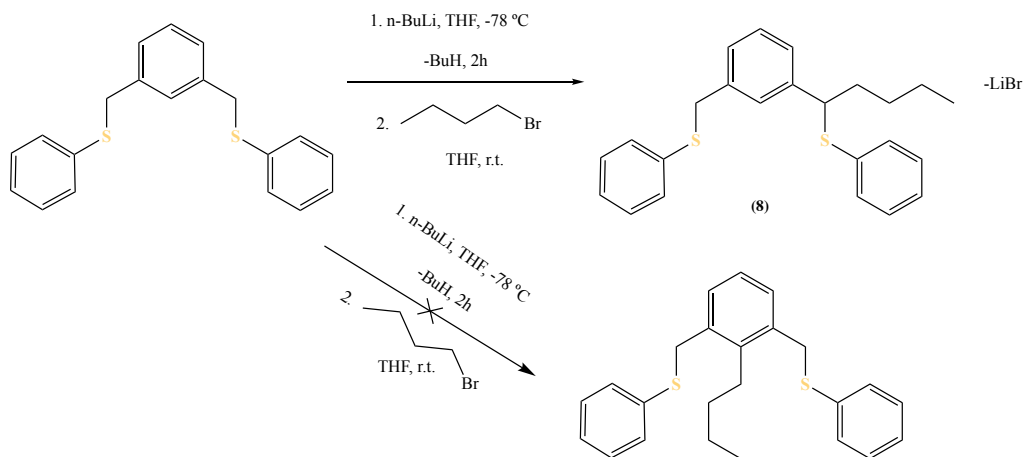
#### 3.1 Pruebas de derivatización con ligando pinza SCS.

La síntesis de un compuesto nuevo de conformación SCS tipo pinza, basado con una unidad central aromática y unidades terminales con iguales características, fue reportado previamente [65]. En la literatura se encuentran en otros ligandos semejantes con unidades terminales  $-\text{Ph}$  [172] y  $-\text{Naftalen}$  [64], han sido sintetizados con la unidad aromática central en común, con aplicaciones en polimerización [173,174], catálisis [57] o generación de complejos con metales de transición [175,176]. La síntesis del 1,3-Bis{[(2,6-dimetilfenil)sulfanil]metil}benceno (**5**) reportado se muestra en el **Esquema 4**; esta ruta también fue probada para reproducir los compuestos 1,3-Bis[(fenilsulfanil)metil]benceno (**6**) y 1,3-Bis[(naphthalen-2-ilsulfanil)metil]benceno (**7**), siendo para este último un modo alternativo al reportado por Morales-Morales y colaboradores, logrando un rendimiento del 79% sin requerir recristalización.



**Esquema 4.** Síntesis del 1,3-Bis{[(2,6-dimetilfenil)sulfanil]metil}benceno.

Buscando la activación del enlace C–H entre los brazos circundantes y obtener la respectiva sal de litio con intención de generar complejos con elementos de grupo principal, tal se reportó en el capítulo anterior con la estructura OCO, se procedió a realizar la respectiva litiación con la única diferencia del uso de THF como disolvente de reacción, siendo junto con éter etílico los utilizados comúnmente en esta clase de procesos. Sin embargo, la reacción no fue exitosa observando una muy baja variación en la intensidad de la señal en singulete correspondiente al enlace C–H a activar. Con el objetivo de comprender puntualmente que ocurría en el medio de reacción y donde se daba la litiación, se llevaron a cabo dos pruebas distintas dándose el respectivo seguimiento mediante la técnica de RMN. La primera consistió en una reacción de derivatización de **6** (**Esquema 5**) con la generación de un nuevo compuesto con fórmula  $C_{23}H_{24}S_2$  (**8**) y de estructura similar. Tras realizar la adición del *n*-butillitio y dejar alcanzar temperatura ambiente, se adicionó 1-bromobutano, notándose un cambio de color de la disolución de café a dorado tenue y obteniendo un sólido color amarillo oscuro tras el proceso de extracción. Mediante resonancia magnética nuclear, se determina que el acoplamiento C–C ocurre en uno de los grupos metilenos puente del ligando, observándose un rompimiento de la simetría de la molécula con el aumento del número de señales en  $^1H$ -RMN y  $^{13}C$ -RMN.



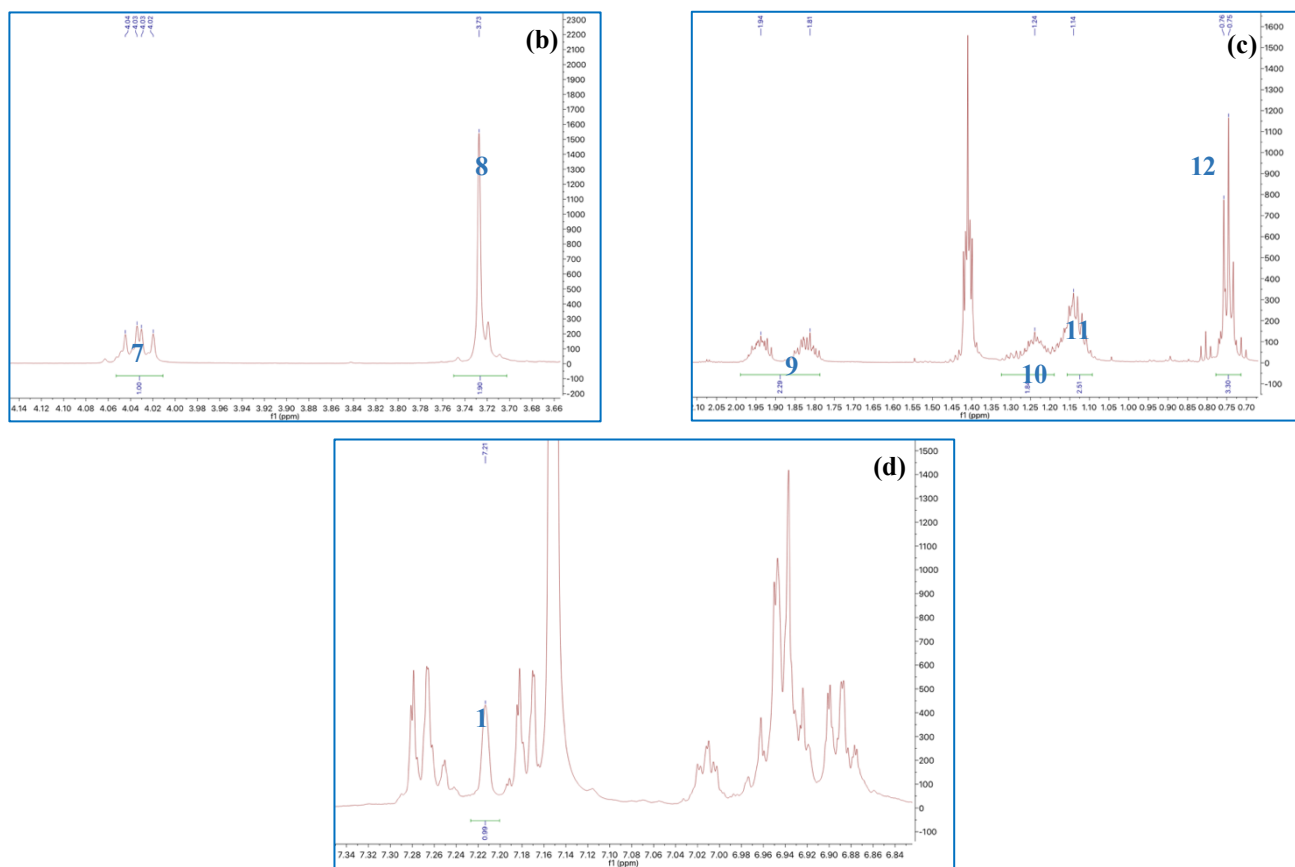
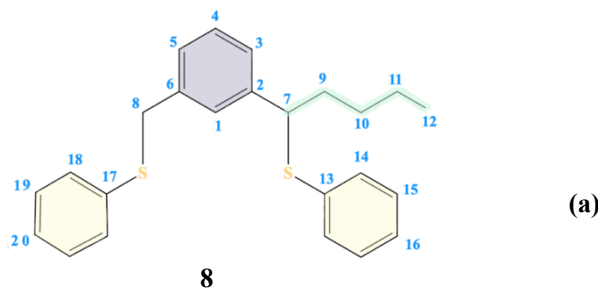
**Esquema 5.** Síntesis del derivado del 1,3-Bis(fenilsulfanilmetil)benceno.

Dos señales distintas correspondientes a las posiciones bencílicas se observan en el  $^1H$ -RMN con diferente multiplicidad, indicando un cambio en la conformación y cantidad de

protones enlazados (**Figura 15**). La señal H-8 presenta un desplazamiento químico a  $\delta_H$  3.73 mostrándose un singulete e integrando para dos protones, mientras que H-7 aparece a  $\delta_H$  4.03 integrando para un protón, aunque como un doblete de dobletes por aspectos de resolución del equipo. A su vez, ambas posiciones brindan desplazamientos diferentes con C-8 a  $\delta_C$  38.6 y C-7 a  $\delta_C$  53.5, con igual intensidad y en rangos esperados para un grupo metileno y metino respectivamente. A partir de espectro HMBC, se corroboró el acoplamiento del fragmento con correlaciones de H-7 con  $\delta_C$  126.6 (C-3), 128.4 (C-1), 135.6 (C-3) y 142.8 (C-2) del bloque central junto con  $\delta_C$  36.1 (C-9) y 29.7 (C-10) de la cadena alquílica, lo cuales están ausentes para el H-8. Mediante el mismo espectro junto con el HSQC, se confirma el resto de la cadena para H-11 a  $\delta_H$  1.14 con C-11  $\delta_C$  22.4 y H-12 a  $\delta_H$  0.75 con C-12  $\delta_C$  13.7, junto con la señal intacta de H-1 a  $\delta_H$  7.21 asegurándose que la activación del C-H deseado no se llevó a cabo, probablemente ante el uso del disolvente inadecuado como el THF que solvata y estabiliza la activación de otras posiciones menos impedidas impidiendo la formación del complejo metálico tipo pinza.

El proceso de síntesis se llevó a cabo pesando 0,33 g de ligando 1,3-bis(fenilsulfanilmetil)benceno y dejando secar al vacío por dos horas. Se disolvieron en 25,0 mL de THF seco dejando agitar por cinco minutos observando una disolución traslúcida. Se añaden 0,6 mL de *n*-BuLi obteniendo una disolución amarillo oscura; se deja agitando por dos horas y se adicionan 0,14 g de 1-bromobutano disuelto en 10 mL de THF seco, trasvasándose a temperatura ambiente mediante cánula, cambiando el color de la disolución a un tono dorado tenue. Tras treinta minutos, se elimina el disolvente a sequedad adicionando 20,0 mL de THF fresco y se calienta 30 °C en un baños de agua; se filtra sobre en celite en caliente para eliminar LiBr y se elimina el disolvente al vacío, obteniendo un sólido color amarillo oscuro, dejándose por dos horas secándose al vacío para eliminar disolvente.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  (ppm) 6.94 (m, 1H, Ar-H4), 7.01 (td, 1H, Ar-H3,  $J = 4.6$  Hz, 4,4 Hz y 1,7 Hz), 7.29 (m, 1H, Ar-H5), 7.21 (m, 1H, Ar-H1), 3.73 (s, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.03 (dd, 1H, OCH), 7.27 (m, 2H, H2,6, lado del metileno,), 7.27 (m, 2H, H2,6, lado del metino,) 6.93 (mm, 2H, H3,5, lado del metileno,), 6.90 (mm, 2H, H3,5, lado del metino,), 6.88 (m, 1H, H4, lado del metileno) y 6.94 (m, 1H, H4, lado del metino).  $^{13}\text{C-NMR}$  (400 MHz, 25 °C  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ , ppm 128.3 (Ar-C(4)), 126.6 (Ar-C(3)), 127.5 (Ar-C(5)), 128.4 (Ar-C(1)), 142.8 (Ar-C(2)), 137.8 (Ar-C(6)), 38.6 ( $\text{OCH}_2$ ), 53.5 (OCH), 135.6 (C(1)), 132.3 (C(2,6)), 128.6 (C(3,5)), 126.8 (C(4)) del fenil del lado del

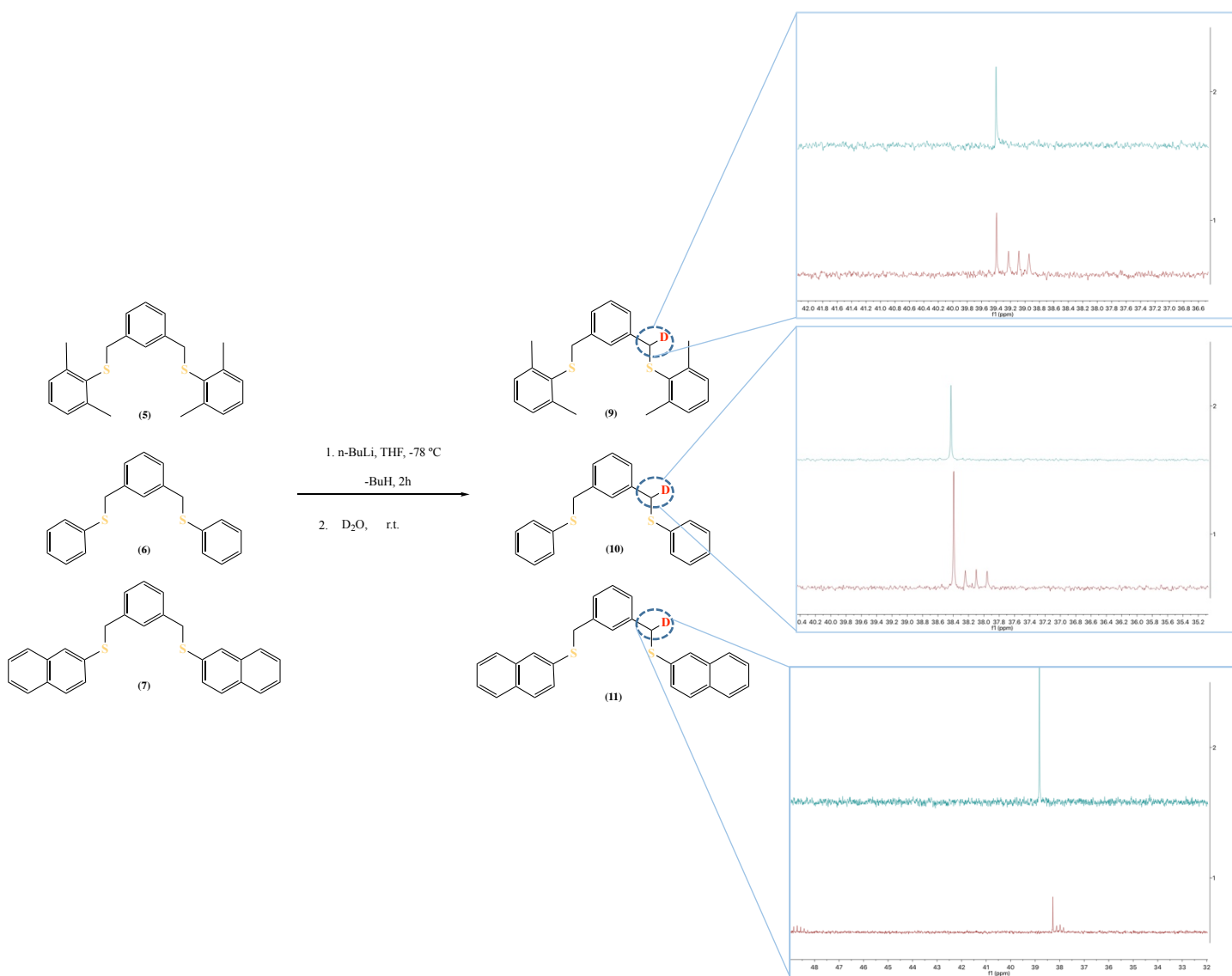
metino); 136.6 (*C*(1)), 129.9 (*C*(2,6)), 128.7 (*C*(3,5)) y 126.0 (*C*(4) del fenil del lado del metileno).



**Figura 15.** (a) Estructura del derivado del 1,3-bis(fenilsulfanilmetil)benzeno; (b-d) Fragmentos del espectro  $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz) de **8**.

La segunda prueba consistió en realizar el proceso de litiación con los tres ligandos pinza SCS, el ligando **5** sintetizado, y los ligandos **6** y **7** reproducidos, seguido de la adición de una pequeña cantidad de  $\text{D}_2\text{O}$  con el objetivo de realizar un intercambio isotópico. La adición de un átomo de deuterio en la posición donde se dio la activación del enlace C–H y las respectiva litiación, puede trazarse mediante  $^{13}\text{C}$ -NMR apareciendo como un triplete de igual

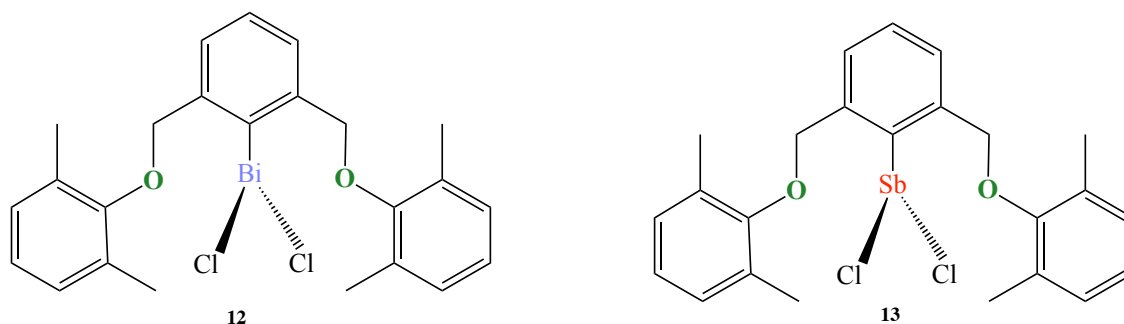
intensidad, el cual resalta frente a los singuletes típicos de los distintos átomos de carbono (**Esquema 6**). Para los tres ligandos mencionados (**5-7**) se observa claramente la señal del deuterio al comparar la señal del ligando original (parte superior, en color turquesa) con el espectro tras el cambio isotópico (parte inferior, en color rojo), donde la señal correspondiente a los metilenos se reduce en intensidad y el triplete aparece junto al singulete correspondiente. Se determina que para los tres ligandos con átomos de azufre como átomos coordinantes, la litiación ocurre en la posición bencílica no buscada, teniendo un papel significativo en el proceso el uso de un disolvente polar aprótico.



**Esquema 5.** Reacción de cambio isotópico para ligandos **5-7** y con los respectivos espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN, demostrando la adición del deuterio.

### 3.2 Generación de complejos de bismuto y antimonio mediante ligandos pinza OCO.

El aislamiento de la sal de litio con de los ligandos OCO sintetizados abrió el camino para su uso en procesos de transmetalación y experimentos de exploración en la generación de complejos con elementos de grupo principal, tal como se han reportado en la literatura con diversos ligandos pinza, destacando ejemplos de complejos con átomos de boro [177], aluminio [86,101,104,105], silicio [72], fósforo [100,178], arsénico [99], estaño [84,87–90,179–181], antimonio [93,95,97,182] y bismuto [92,94,96,99,183]. Partiendo de la sal de litio **4** generada a partir del ligando **3a**, se generaron los compuestos **12** y **13**, los cuales fueron caracterizados mediante resonancia magnética nuclear RMN, observando un comportamiento monomérico con una sola señal para los grupos metileno y describiendo una simetría estructural.

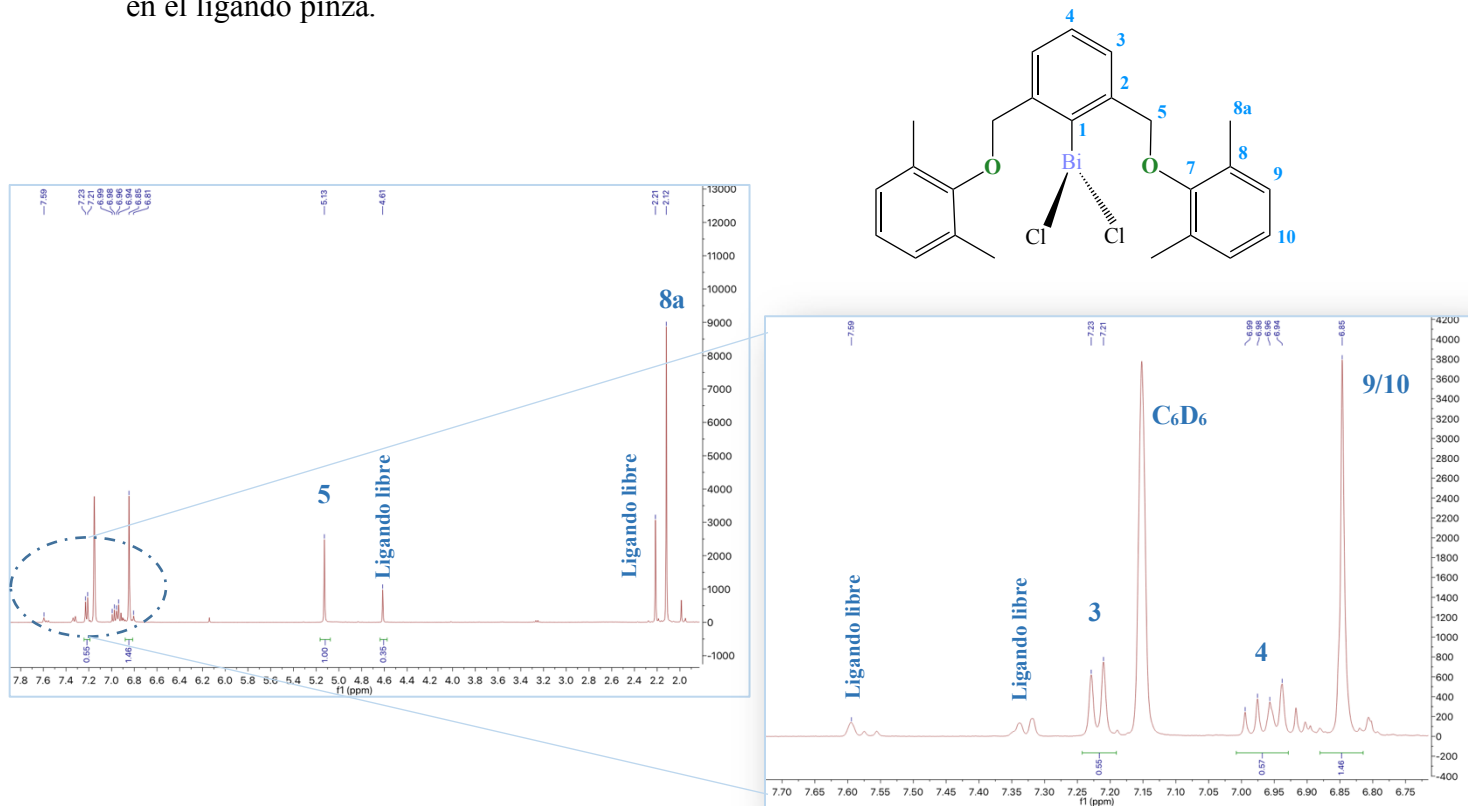


**Figura 16.** Estructuras de complejos generados de bismuto (**12**) y antimonio (**13**).

El proceso de síntesis de 2,6-bis(2,6-dimetilfenoxi)metil)fenil diclorobismutano o 2,6-((2,6-CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>BiCl<sub>2</sub> (**12**) involucró disolver 0,50 g (1,42 mmol) de 2,6-bis(2,6-dimetilfenoxi)metil)fenillitio manipulándose en la caja seca, donde se adicionó 35,0 ml de éter etílico seco obteniendo una solución de color amarillo oscuro. La solución se añadió gota a gota a -78 °C, a una disolución de BiCl<sub>3</sub> (0,45 g, 1,42 mmol) preparada en 10,0 ml de éter etílico seco, obteniendo un color amarillo turbio. Se dejó que la mezcla de reacción alcanzara la temperatura ambiente durante 18 h y luego el disolvente se secó al vacío. Después de eso, se agregaron 20 ml de cloroformo seco y se filtró sobre celite®, obteniendo una solución de color amarillo pálido. El disolvente se eliminó por evaporación, dando un sólido amarillo claro. Rendimiento: 0.60 g (51 %) <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, 25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ (ppm) 6.97 (t, 1H, Ar-*H*<sub>4</sub>), 7.72 (d, 2H, Ar-*H*<sub>3,5</sub>, *J* = 7.64 Hz), 5.13 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.32 (s, 12H, 2,6-(CH<sub>3</sub>) de fenil), 6.83 (d, 4H, *H*<sub>3,5</sub>, of fenil, *J* = 6.18 Hz), 6.87 ( m, 2H, *H*<sub>4</sub> of fenil). <sup>13</sup>C-NMR (400 MHz, 25 °C

$C_6D_6$ )  $\delta$ , ppm 129.9 (Ar-C(4)), 127.4 (Ar-C(3,5)), 149.1 (Ar-C(2,6)), no encontrado (Ar-C(1)), 83.8 (OCH<sub>2</sub>), 153.9 (C(1) of fenil), 131.2 (C(2,6), 17.9 (2,6-(CH<sub>3</sub>) de fenil), 129.6 (C(3,5) de fenil), 126.9 (C(4) de fenil). IR (cm<sup>-1</sup>): 2956 (w), 2910 (w), 2869 (w), 1980, 1945, 1934, 1877, 1819, 1794, 1687, 1671 (w), 1588 (w), 1570 (w), 1472 (m), 1442 (m), 1376 (w), 1348 (w), 1264 (m), 1198 (m), 1165 (s), 1088 (s), 1031 (s), 1003 (s), 936 (w), 836 (m), 774 (s), 691 (m).

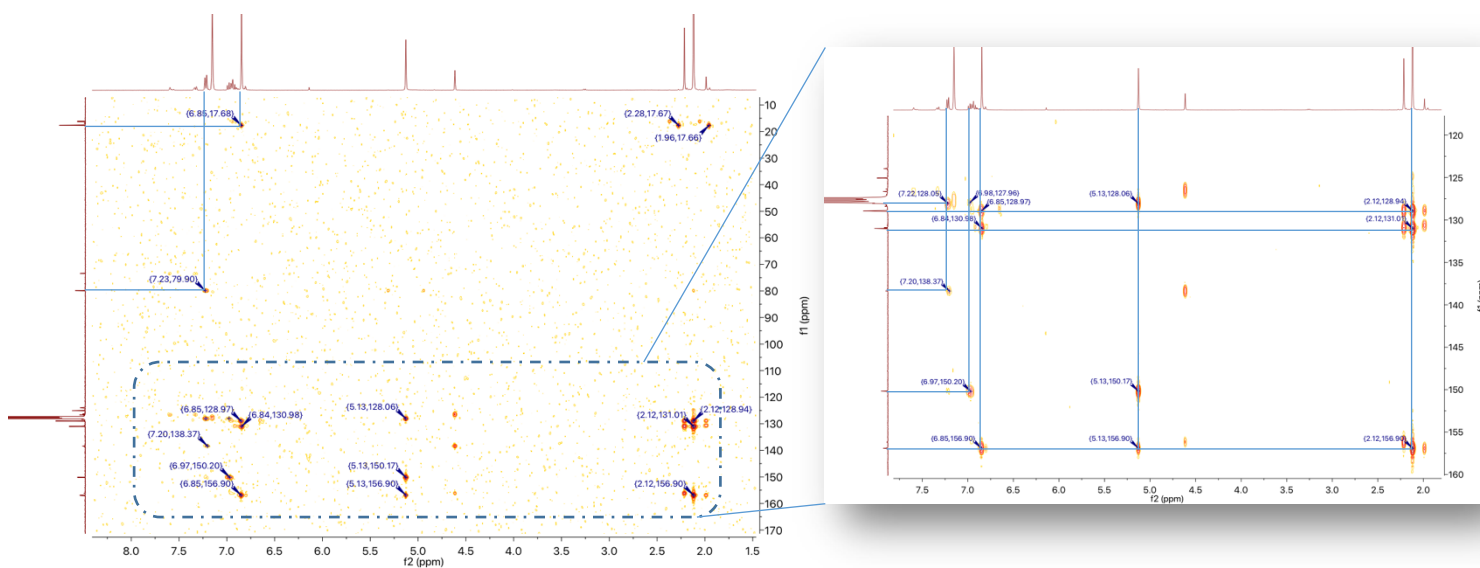
En la **Figura 17** se muestra el espectro <sup>1</sup>H-RMN para el complejo de bismuto, observándose un desplazamiento hacia campo bajo de la señal única de los metilenos a  $\delta_H$  5.13 ppm (señal **5**), claramente diferenciable a la del ligando libre a  $\delta_H$  4.61 ppm, basado en una redistribución de la densidad electrónica en cada átomo de oxígeno por la interacción con el centro metálico. Las integraciones de estos singuletes brinda una proporción 1,00:0,35 representando aún una alta cantidad de ligando y la necesidad de optimización del proceso de aislamiento y purificación, para una mejor resolución de cada señal. La diferencia en cuanto a las señales correspondientes al ligando libre y al complejo obtenido brindan información relevante en cuanto al éxito de la reacción el efecto del metal sobre la distribución electrónica en el ligando pinza.



**Figura 17.** Fragmentos del espectro <sup>1</sup>H-RMN ( $C_6D_6$ , 400 MHz) de **12**.

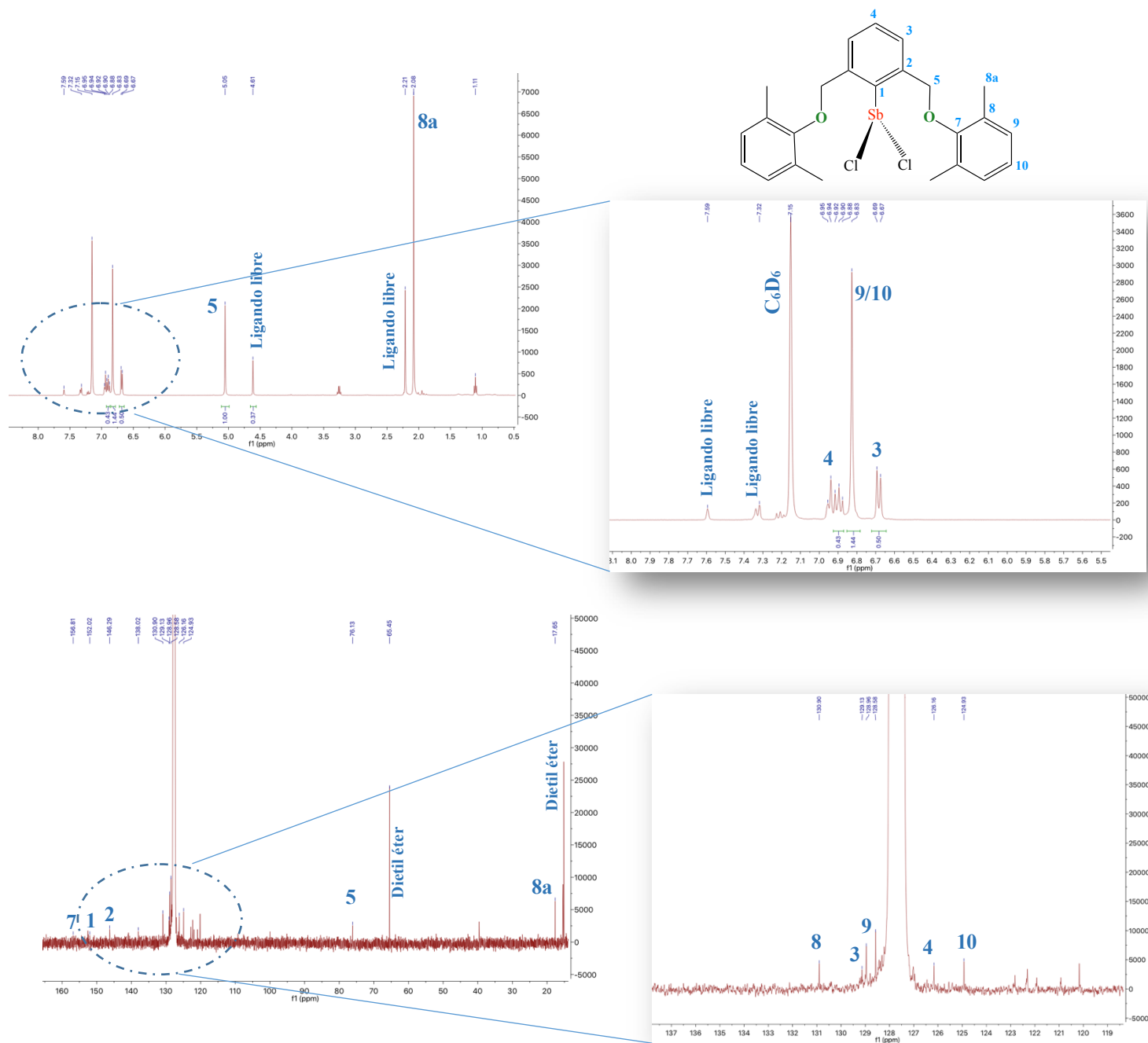






**Figura 20.** Fragmentos del espectro HMBC ( $C_6D_6$ , 400 MHz) de **12**.

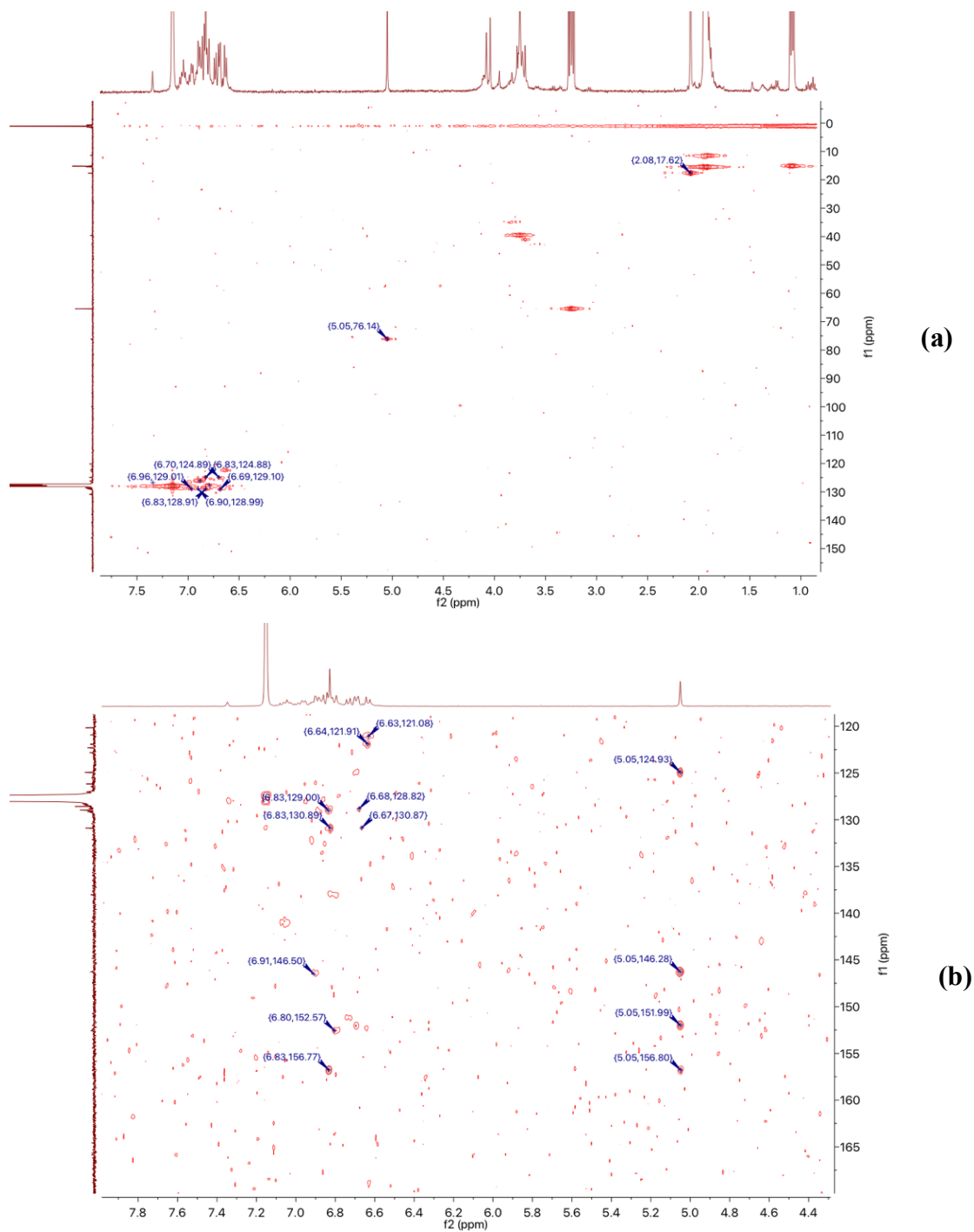
En cuanto al complejo **13** (2,6-bis(2,6-dimetilfenoxi)metil)fenil dicloroantimutano o 2,6-((2,6- $CH_3$ ) $C_6H_3OCH_2$ ) $_2C_6H_3SbCl_2$ ), para su obtención se disolvió 0,15 g (0,43 mmol) de 2,6-bis(2,6-dimetilfenoxi)metil)fenillitio como un sólido rosa claro manipulándose en caja seca, donde se disolvió en 35,0 ml de éter etílico seco obteniendo una solución de color amarillo oscuro nuevamente. La disolución se añadió gota a gota a  $-78\text{ }^\circ C$ , a una solución de  $SbCl_3$  preparada al disolver 0,13 g (0,43 mmol) de la sal en 10,0 ml de éter etílico seco, obteniendo un color amarillo turbio. Se dejó que la mezcla de reacción alcanzara la temperatura ambiente durante 18 h y luego el disolvente se secó al vacío. Posteriormente, se agregaron 20 ml de cloroformo seco y se filtró sobre celite®, obteniendo una solución de color amarillo pálido. El disolvente se eliminó por evaporación, dando un sólido naranja. Rendimiento: 0.08 g (53 %)  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $25\text{ }^\circ C$ ,  $C_6D_6$ )  $\delta$  (ppm) 6.90 (m, 1H, Ar- $H_4$ ), 6.68 (d, 2H, Ar- $H_{3,5}$ ,  $J = 7.52$  Hz), 5.05 (s, 2H,  $OCH_2$ ), 2.08 (s, 12H, 2,6- $(CH_3)$  de fenil), 6.83 (s, 4H,  $H_{3,5}$ , of fenil), 6.83 (m, 2H,  $H_4$  of fenil).  $^{13}C$ -NMR (400 MHz,  $25\text{ }^\circ C$   $C_6D_6$ )  $\delta$ , ppm 126.2 (Ar- $C(4)$ ), 129.1 (Ar- $C(3,5)$ ), 146.3 (Ar- $C(2,6)$ ), 152.0 (Ar- $C(1)$ ), 76.1 ( $OCH_2$ ), 156.8 ( $C(1)$  of fenil), 130.9 ( $C(2,6)$ ), 17.6 (2,6- $(CH_3)$  de fenil), 128.9 ( $C(3,5)$  de fenil), 124.8 ( $C(4)$  de fenil).



**Figura 21.** Fragmentos del (a)  $^1\text{H-RMN}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz) y (b)  $^{13}\text{C-RMN}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz) de **13**.

De igual manera, la **Figura 21** muestra el espectro  $^1\text{H-RMN}$  para la contraparte con antimonio mostrando desplazamientos semejantes al complejo obtenido de bismuto. El aspecto más significativo es la aparición de en  $\delta_{\text{C}}$  152.0 ppm de la señal correspondiente a C-**1** ausente en el complejo **12** y corroborado mediante el espectro HMBC

correspondiente (Figura 22b) de una intensidad muy baja, sin mostrar multiplicidad como en el caso de la respectiva sal de litio. La necesidad de una mejora en el proceso de síntesis y de purificación permitiría elucidar de mejor manera dicho desplazamiento.



**Figura 22.** Fragmentos del espectro (a) HSQC y (b) HMBC ( $C_6D_6$ , 400 MHz) de **13**.

**Tabla 9.** Valores de desplazamientos químicos observados de  $^1\text{H}$  (400 MHz) y  $^{13}\text{C}$  (400 MHz) RMN de los complejos **12** y **13**.

Position	12			13		
	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$	Mult.	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$	Mult.
<b>1</b>	n.e			152.0		
<b>2</b>	150.2			146.3		
<b>3</b>	128.1	7.21	<b>d</b> , J=7,46 Hz	129.1	6.68	<b>d</b> , J=7,52 Hz
<b>4</b>	128.9	6.97	<b>m</b>	126.2	6.90	<b>m</b>
<b>5</b>	79.9	5.13	<b>s</b>	76.1	5.05	<b>s</b>
<b>7</b>	156.9			156.8		
<b>8</b>	131.0			130.9		
<b>8a</b>	17.6	2.12	<b>s</b>	17.6	2.08	<b>s</b>
<b>9</b>	128.9	6.85	<b>s</b>	128.9	6.83	<b>s</b>
<b>10</b>	125.1	6.85	<b>s</b>	124.8	6.83	<b>s</b>

## Conclusiones

En resumen, se desarrolló una nueva serie de compuestos de arilalquiléter 3a-f con gran aplicabilidad para su uso como ligando de pinza en la generación de complejos con elementos del grupo principal. El diseño de estas estructuras proporciona volumen, solubilidad y principalmente un efecto sólido coordinante por parte de los átomos de oxígeno, facilitando la activación del enlace C–H deseado y logrando estabilizar dichos iones sensibles con litio hasta el punto de obtener la estructura del compuesto **4**, sensible al aire mediante difracción de rayos X. La caracterización completa mediante técnicas espectroscópicas proporciona una mayor comprensión del alcance y reactividad de cada compuesto sintetizado en la generación de complejos metálicos. Se realizaron pruebas para la generación de complejos con elementos de grupo principal, logrando aislar con restos de ligando, respectivos complejos de bismuto y antimonio, lográndose una debida caracterización mediante la técnica de RMN permitiéndose diferenciar la estructura del ligando de partida. Finalmente, nuestros hallazgos nos llevaron a sintetizar otros arilalquiléteres con sustituyentes voluminosos, realizando modificaciones estructurales en el anillo central, buscando el generar y estabilizar complejos metálicos del

grupo principal con aspectos como un bajo número de oxidación y dopaje con moléculas pequeñas.

## Bibliografía

- [1] M.A.W. Lawrence, K.-A. Green, P.N. Nelson, S.C. Lorraine, Review: Pincer ligands—Tunable, versatile and applicable, *Polyhedron*. 143 (2018) 11–27. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.08.017>.
- [2] C.J. Moulton, B.L. Shaw, Transition metal–carbon bonds. Part XLII. Complexes of Nickel, Palladium, Platinum, Rhodium and Iridium with the Tridentate Ligand 2,6-bis[(di-*t*-butylphosphino)methyl]phenyl, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* (1976) 1020–1024. <https://doi.org/10.1039/DT9760001020>.
- [3] G. van Koten, Tuning the reactivity of metals held in a rigid ligand environment, *Pure Appl. Chem.* 61 (1989) 1681–1694.
- [4] M. O'Reilly, T. E., A.S. Veige, Trianionic pincer and pincer-type metal complexes and catalysts, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 6325–6369. <https://doi.org/10.1039/c4cs00111g>.
- [5] G. Bauer, X. Hu, Recent developments of iron pincer complexes for catalytic applications, *Inorg. Chem. Front.* 3 (2016) 741–765. <https://doi.org/10.1039/c5qi00262a>.
- [6] A. V. Polukeev, O.F. Wendt, Iridium complexes with aliphatic, non-innocent pincer ligands, *J. Organomet. Chem.* 867 (2018) 33–50. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.12.009>.
- [7] M. Vogt, R. Langer, The Pincer Platform Beyond Classical Coordination Patterns, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2020) 3885–3898. <https://doi.org/10.1002/ejic.202000513>.
- [8] L. Maser, L. Vondung, R. Langer, The ABC in pincer chemistry – From amine- to borylene- and carbon-based pincer-ligands, *Polyhedron*. 143 (2018) 28–42. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.09.009>.
- [9] E. Peris, R.H. Crabtree, Key factors in pincer ligand design, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 1959–1968. <https://doi.org/10.1039/c7cs00693d>.
- [10] M. Anafcheh, M. Zahedi, Computational Design of New Hydroborane Fullerene-Based Pincer Ligands, *J. Clust. Sci.* 33 (2022) 1239–1248. <https://doi.org/10.1007/s10876-021-02051-2>.
- [11] M. Albrecht, G. Van Koten, Platinum group organometallics based on “pincer” complexes: Sensors, switches, and catalysts, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 40 (2001) 3750–3781. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20011015\)40:20<3750::AID-ANIE3750>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20011015)40:20<3750::AID-ANIE3750>3.0.CO;2-6).
- [12] D. Zargarian, A. Castonguay, D.M. Spasyuk, ECE-Type Pincer Complexes of Nickel, in: G. Van Koten, D. Milstein (Eds.), *Top. Organomet. Chem.*, 40th ed., Springer, Utrecht, 2011: pp. 1–363.
- [13] D. Gelman, S. Musa, Coordination versatility of sp<sup>3</sup>-hybridized pincer ligands toward ligand-metal cooperative catalysis, *ACS Catal.* 2 (2012) 2456–2466. <https://doi.org/10.1021/cs3005083>.
- [14] W. Leis, H.A. Mayer, W.C. Kaska, Cycloheptatrienyl, alkyl and aryl PCP-pincer complexes: Ligand backbone effects and metal reactivity, *Coord. Chem. Rev.* 252 (2008) 1787–1797. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.02.002>.

- [15] F. Fang, M. Xue, M. Ding, J. Zhang, S. Li, X. Chen, The Stability of Diphosphino-Boryl PBP Pincer Backbone: PBP to POP Ligand Hydrolysis, *Chem. - Asian J.* 16 (2021) 1–7. <https://doi.org/10.1002/asia.202100690>.
- [16] V. Subramaniyan, Y. Tulchinsky, F. Tibika, Effect of Internal Ligand Strain on Coordination Behavior of PSP Pincer Ligands, *Inorg. Chem.* 62 (2023) 123. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c03044>.
- [17] M.T. Whited, Pincer-supported metal/main-group bonds as platforms for cooperative transformations, *Dalt. Trans.* 50 (2021) 16443–16450. <https://doi.org/10.1039/d1dt02739e>.
- [18] M.A. Esteruelas, M. Oliván, A. Vélez, Xantphos-Type Complexes of Group 9: Rhodium versus Iridium, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 5339. <https://doi.org/10.1021/ic4002658>.
- [19] M.A. Esteruelas, M. Oliván, A. Vélez, POP-Pincer Silyl Complexes of Group 9: Rhodium versus Iridium, *Inorg. Chem.* (2013) 12108. <https://doi.org/10.1021/ic401931y>.
- [20] C. Martin, S. Mallet-Ladeira, K. Miqueu, G. Bouhadir, D. Bourissou, Combined Experimental/Computational Study of Iridium and Palladium Hydride PP(O)P Pincer Complexes, *Organometallics*. 33 (2014) 571–577. <https://doi.org/10.1021/om401117d>.
- [21] T. Watanabe, Y. Kasai, H. Tobita, A Nickel Complex Containing a Pyramidalized, Ambiphilic Pincer Germylene Ligand, *Chem. - A Eur. J.* 25 (2019) 13941–13945. <https://doi.org/10.1002/chem.201903069>.
- [22] J.A. Cabeza, P. García-Álvarez, C.J. Laglera-Gándara, The Transition Metal Chemistry of PGeP and PSnP Pincer Heavier Tetrylenes, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2020) 784–795. <https://doi.org/10.1002/ejic.201901248>.
- [23] C. Tschersich, B. Braun, C. Herwig, C. Limberg, PBiP Pincer Complexes of Platinum, Palladium, and Iridium Featuring Metal–Metal Bonds Synthesized by Oxidative Addition of Bismuth – Halide Bonds, *Organometallics*. 34 (2015) 3782–3787. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.5b00439>.
- [24] J.-F. Riehl, Y. Jean, O. Eisenstein, M. Pélicissier, Theoretical Study of the Structures of Electron-Deficient  $d^6$   $ML_5$  Complexes. Importance of a  $\pi$ -donating ligand, *Organometallics*. 11 (1992) 729–737. <https://doi.org/10.1021/om00038a035>.
- [25] H.A.Y. Mohammad, J.C. Grimm, K. Eichele, H.-G. Mack, B. Speiser, F. Novak, M.G. Quintanilla, W.C. Kaska, H.A. Mayer, C-H Oxidative Addition with a (PCP)Ir(III)-Pincer Complex, *Organometallics*. 21 (2002) 5775–5784. <https://doi.org/10.1021/om020621w>.
- [26] R. Taakili, Y. Canac, NHC core pincer ligands exhibiting two anionic coordinating extremities, *Molecules*. 25 (2020) 2231. <https://doi.org/10.3390/molecules25092231>.
- [27] R.E. Andrew, L. González-Sebastián, A.B. Chaplin, NHC-based pincer ligands: Carbenes with a bite, *Dalt. Trans.* 45 (2016) 1299–1305. <https://doi.org/10.1039/c5dt04429d>.
- [28] B.L. Shaw, Some steric, conformational and entropy effects of tertiary phosphine ligands, *J. Organomet. Chem.* 200 (1980) 307–318. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)88652-0](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)88652-0).
- [29] M.L.H. Green, G. Parkin, Application of the Covalent Bond Classification Method for the Teaching of Inorganic Chemistry, *J. Chem. Educ.* 91 (2014) 807–816. <https://doi.org/10.1021/ed400504f>.
- [30] R.A. Manzano, R.D. Young, Cataloguing a renaissance in late transition metal

- PCcarbeneP pincer complexes, *Coord. Chem. Rev.* 449 (2021) 214215. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214215>.
- [31] H. Valdés, L. González-Sebastián, D. Morales-Morales, Aromatic *para*-functionalized NCN pincer compounds, *J. Organomet. Chem.* 845 (2017) 229–257. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.05.034>.
- [32] L.M. Venanzi, H. Rimml, The facile cyclometallation reaction of 1,3-bis[(diphenylphosphino)methyl]benzene, *J. Organomet. Chem.* 259 (1983) C6–C7. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(83\)85164-X](https://doi.org/10.1016/0022-328X(83)85164-X).
- [33] D. Benito-Garagorri, V. Bocokić, K. Mereiter, K. Kirchner, A Modular Approach to Achiral and Chiral Nickel (II), Palladium (II), and Platinum (II) PCP Pincer Complexes Based on Diaminobenzenes, *Organometallics.* 25 (2006) 3817–3823. <https://doi.org/10.1021/om060289e>.
- [34] R.B. Bedford, S.M. Draper, P.N. Scully, S.L. Welch, Palladium bis(phosphinite) “PCP”-pincer complexes and their application as catalysts in the Suzuki reaction, *New J. Chem.* 24 (2000) 745–747. <https://doi.org/10.1039/B004793G>.
- [35] K. Arashiba, E. Kinoshita, S. Kuriyama, A. Eizawa, K. Nakajima, H. Tanaka, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, Catalytic reduction of dinitrogen to ammonia by use of molybdenum-nitride complexes bearing a tridentate triphosphine as catalysts, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 5666–5669. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b02579>.
- [36] D. Morales-Morales, C. Grause, K. Kasaoka, R. Redón, R.E. Cramer, C.M. Jensen, Highly efficient and regioselective production of trisubstituted alkenes through heck couplings catalyzed by a palladium phosphinito PCP pincer complex, *Inorganica Chim. Acta.* 300–302 (2000) 958–963. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(99\)00616-7](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(99)00616-7).
- [37] L. Webster, T. Krämer, F.M. Chadwick, Synthesis and reactivity of titanium ‘POCOP’ pincer complexes, *Dalt. Trans.* 51 (2022) 16714–16722. <https://doi.org/10.1039/d2dt03291k>.
- [38] J. Li, M. Lutz, A.L. Spek, G.P.M. van Klink, G. van Koten, R.J.M. Klein Gebbink, Novel phosphite palladium complexes and their application in C-P cross-coupling reactions, *J. Organomet. Chem.* 695 (2010) 2618–2628. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2010.08.026>.
- [39] Y. Xu, Z. Yang, B. Ding, D. Liu, Y. Liu, M. Sugiya, Asymmetric Michael addition of diphenylphosphine to  $\beta,\gamma$ -unsaturated  $\alpha$ -keto esters catalyzed by a P-stereogenic pincer-Pd complex, *Tetrahedron.* 71 (2015) 6832–6839. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2015.07.026>.
- [40] G. van Koten, J.T.B.H. Jastrzebski, J.G. Noltes, Triorganotin cations stabilized by intramolecular Sn-N coordination; synthesis and characterization of {C,N,N’-2,6-bis[(dimethylamino)methyl]phenyl}diorganotin, *J. Organomet. Chem.* 148 (1978) 233–245. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)90980-X](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)90980-X).
- [41] J.T.B.H. Jastrzebski, G. van Koten, M. Konijn, C.H. Siam, Intramolecularly Chelated Di- and Tetranuclear Aryllithium Compounds: Crystal Structure of  $\text{Li}_4[\text{C}_6\text{H}_4(2\text{-CH}_2\text{NMe}_2)]_4$  Containing Four-Center Two-Electron-Bonded C(aryl) Atoms and Heptacoordinate Lithium Atoms, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5490–5492. <https://doi.org/10.1021/ja00384a041>.
- [42] M. Chauhan, C. Chuit, R.J.P. Corriu, A. Mehdi, C. Reyé, Study of Silyl Cations Bearing an Aryldiamine Pincer Ligand, *Organometallics.* 15 (1996) 4326–4333. <https://doi.org/10.1021/om960008a>.
- [43] C.A. Olazábal, F.P. Gabbaï, A.H. Cowley, C.J. Carrano, L.M. Mokry, M.R. Bond,

- Intramolecular Base Stabilization of Cobalt-Gallium and Cobalt-Indium Compounds, *Organometallics*. 13 (1994) 421–423. <https://doi.org/10.1021/om00014a008>.
- [44] C. Bibal, S. Mazières, H. Gornitzka, C. Couret, New arylchlorogermylenes stabilized by two ortho side-chain donor ligands, *Polyhedron*. 21 (2002) 2827–2834. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(02\)01279-2](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(02)01279-2).
- [45] K. Takenaka, M. Minakawa, Y. Uozumi, NCN Pincer Palladium Complexes: Their Preparation via a Ligand Introduction Route and Their Catalytic Properties, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 12273–12281.
- [46] S. Khan, R. Michel, J.M. Dieterich, R.A. Mata, H.W. Roesky, J.-P. Demers, A. Lange, D. Stalke, Preparation of RSn(I)-Sn(I) R with Two Unsymmetrically Coordinated Sn(I) Atoms and Subsequent Gentle Activation of P<sub>4</sub>, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 17889–17894. <https://doi.org/10.1021/ja207538g>.
- [47] V.C. Gibson, C. Redshaw, G.A. Solan, Bis(imino)pyridines: Surprisingly Reactive Ligands and a Gateway to New Families of Catalysts, *Chem. Rev.* 107 (2007) 1745–1776. <https://doi.org/10.1021/cr068437y>.
- [48] B. Soro, S. Stoccoro, G. Minghetti, A. Zucca, M. Agostina, M. Manassero, S. Gladiali, The first pincer-aryl [M–(NCN)] complexes {M = Pd (II); Pt (II)} with chiral pyridine donors: Synthesis and catalytic activity in C–C bond formation, *Inorganica Chim. Acta*. 359 (2006) 1879–1888. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2005.07.045>.
- [49] J.S. Fossey, C.J. Richards, Synthesis of 2,6-Bis(2-oxazoliny)phenylplatinum(II) NCN Pincer Complexes by Direct Cyclometalation. *Catalysts for Carbon-Carbon Bond Formation*, *Organometallics*. 23 (2004) 367–373. <https://doi.org/10.1021/om0305162> CCC:
- [50] S. Hosokawa, J. Ito, H. Nishiyama, NCN-Pincer Cobalt Complexes Containing Bis(oxazoliny)phenyl Ligands, *Organometallics*. 32 (2013) 3980–3985. <https://doi.org/10.1021/om400450n>.
- [51] Z. Wang, Z. Sun, X. Hao, J. Niu, D. Wei, T. Tu, J. Gong, M. Song, Neutral and Cationic NCN Pincer Platinum(II) Complexes with 1,3- Bis(benzimidazol-2'-yl)benzene Ligands: Synthesis, Structures, and Their Photophysical Properties, *Organometallics*. 33 (2014) 1563–1573. <https://doi.org/10.1021/om400946n>.
- [52] N. Li, W. Zhu, J. Huang, X. Hao, J. Gong, M. Song, Chiral NCN Pincer Iridium(III) Complexes with Bis(imidazoliny)phenyl Ligands: Synthesis and Application in Enantioselective C–H Functionalization of Indoles with  $\alpha$ -Aryl- $\alpha$ -diazoacetates, *Organometallics*. 39 (2020) 2222. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.0c00174>.
- [53] K. Umehara, S. Kuwata, T. Ikariya, *Inorganica Chimica Acta* Synthesis, structures, and reactivities of iron, cobalt, and manganese complexes bearing a pincer ligand with two protic pyrazole arms, *Inorganica Chim. Acta*. (2014) 136–142. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2013.12.041>.
- [54] D. Pugh, A. Boyle, A.A. Danopoulos, "Pincer " pyridine dicarbene complexes of nickel and their derivatives. Unusual ring opening of a coordinated imidazol-2-ylidene, *Dalt. Trans.* (2008) 1087–1094. <https://doi.org/10.1039/b715769j>.
- [55] E.B. Bauer, G.T. Senthil Andavan, T.K. Hollis, R.J. Rubio, J. Cho, G.R. Kuchenbeiser, T.R. Helgert, C.S. Letko, F.S. Tham, Air-and Water-Stable Catalysts for Hydroamination / Cyclization. Synthesis and Application of CCC – NHC Pincer Complexes of Rh and Ir, *Org. Lett.* 10 (2008) 1175–1178. <https://doi.org/10.1021/ol8000766> CCC:
- [56] V. Artero, M. Fontecave, Some general principles for designing electrocatalysts with



- hydrogenase activity, *Coord. Chem. Rev.* 249 (2005) 1518–1535. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.01.014>.
- [57] M. Basauri-Molina, S. Hernández-Ortega, D. Morales-Morales, Microwave-Assisted C–C and C–S Couplings Catalysed by Organometallic Pd-SCS or Coordination Ni-SNS Pincer Complexes, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2014) 4619–4625. <https://doi.org/10.1002/ejic.201402571>.
- [58] E.J. Kragulj, J.L. Gustafson, D.B. Grotjahn, A Convenient Method for Regeneration of Free Thiol from a *tert*-Butyl Thioether, *Synlett.* (2007) 2851–2854. <https://doi.org/10.1055/s-2007-991091>.
- [59] N. Lucena, J. Casabó, L. Escriche, G. Sánchez-Castelló, F. Teixidor, R. Kivekäs, Synthesis and characterization of cyclopalladated and non-cyclopalladated complexes of ligands containing the 1,3-bis(thiomethyl)benzene unit, *Polyhedron.* 15 (1996) 3009–3018. [https://doi.org/10.1016/0277-5387\(96\)00005-8](https://doi.org/10.1016/0277-5387(96)00005-8).
- [60] D.R. Evans, M. Huang, W.M. Seganish, E.W. Chege, Y. Lam, J.C. Fettinger, T.L. Williams, Cyclometalated Products of [(COE)<sub>2</sub>RhCl]<sub>2</sub> and 1,3-(RSC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (R= *t*Bu, *i*Pr) Are Dimeric. Synthesis, Molecular Structures, and Solution Dynamics of [μ-CIRh(H)(RSC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3-2,6</sub>]<sub>2</sub>, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 2633–2641. <https://doi.org/10.1021/ic011189y>.
- [61] J. Pecak, M. Käfer, S. Fleissner, W. Artner, K. Kirchner, Synthesis and characterization of cobalt SCS pincer complexes, *Monatshefte Für Chemie - Chem. Mon.* 153 (2022) 545–549. <https://doi.org/10.1007/s00706-022-02949-1>.
- [62] R. Cervantes, S. Castillejos, S.J. Loeb, L. Ortiz-Frade, J. Tiburcio, H. Torrens, Palladium (II) Compounds with Fluorinated PincerzType (SCS) Ligands: X-ray Structures of C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1,3-(CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-4)<sub>2</sub> and [PdCl(SCS –Rf)] [Rf=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-2, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-3, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-4, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)-2, and C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)-4], *Eur. J. Inorg. Chem.* (2006) 1076–1083. <https://doi.org/10.1002/ejic.200500818>.
- [63] D.E. Bergbreiter, P.L. Osburn, Y. Liu, Tridentate SCS Palladium (II) Complexes: New, Highly Stable, Recyclable Catalysts for the Heck Reaction, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 9531–9538. <https://doi.org/10.1021/ja991099g>.
- [64] E. Padilla-Mata, J.M. German-Acacio, M.A. García-Eleno, R. Reyes-Martínez, D. Morales-Morales, 1,3-Bis[(naphthalen-2ylsulfanyl)methyl]benzene, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online.* E68 (2012) o1429. <https://doi.org/10.1107/S1600536812015280>.
- [65] B. Garita-Salazar, L.W. Pineda, 1,3-Bis{[(2,6-dimethylphenyl)sulfanyl)methyl}benzene, *IUCrData.* 4 (2019) 1–3. [https://doi.org/10.1107/S2414314619006771\\_1of3](https://doi.org/10.1107/S2414314619006771_1of3).
- [66] Y. Funasako, K. Kaneshige, M. Inokuchi, H. Hosokawa, Ionic liquids containing cationic SNS-pincer palladium (II) complexes: Effects of ancillary ligands on thermal properties and solvent polarities, *J. Organomet. Chem.* 797 (2015) 120–124. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.08.009>.
- [67] Q. Yao, E.P. Kinney, C. Zheng, Selenium-Ligated Palladium (II) Complexes as Highly Active Catalysts for Carbon–Carbon Coupling Reactions: The Heck Reaction, *Org. Lett.* 6 (2004) 2997–2999. <https://doi.org/10.1021/ol0486977>.
- [68] J. Aydin, N. Selander, K.J. Sbazó, Strategies for fine-tuning the catalytic activity of pincer-complexes, *Tetrahedron Lett.* 47 (2006) 8999–9001. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2006.08.141>.
- [69] E. Mohammadi, B. Movassagh, A novel, reusable and robust heterogeneous catalyst for

- the Sonogashira synthesis of 1,2-disubstituted alkynes and 1,3-enynes, *New J. Chem.* 42 (2018) 11471–11479. <https://doi.org/10.1039/C8NJ01042K>.
- [70] D. Das, P. Singh, M. Singh, A.K. Singh, Tetradentate selenium ligand as a building block for homodinuclear complexes of Pd (II) and Ru (II) having seven membered rings or bis-pincer coordination mode: high catalytic activity of Pd-complexes for Heck reaction †, *Dalt. Trans.* 39 (2010) 10876–10882. <https://doi.org/10.1039/c0dt00561d>.
- [71] D. Das, G.K. Rao, A.K. Singh, Palladium(II) Complexes of the First Pincer (Se,N,Se) Ligand, 2,6-Bis((phenylseleno)methyl)pyridine (L): Solvent-Dependent Formation of [PdCl(L)]Cl and Na[PdCl(L)][PdCl<sub>4</sub>] and High Catalytic Activity for the Heck Reaction, *Organometallics*. 28 (2009) 6054–6058. <https://doi.org/10.1021/om900570g>.
- [72] A. Bockholt, P. Jutzi, A. Mix, B. Neumann, A. Stammler, H.-G. Stammler, Neutral and cationic silicon species containing aryl-OCO- or aryl-SCS-type pincer ligands: Synthesis, structure, bonding, and comparison with Aryl-NCN systems, *Zeitschrift Fur Anorg. Und Allg. Chemie.* 635 (2009) 1326–1334. <https://doi.org/10.1002/zaac.200900162>.
- [73] L. González-Sebastián, D. Morales-Morales, Cross-coupling reactions catalysed by palladium pincer complexes. A review of recent advances, *J. Organomet. Chem.* 893 (2019) 39–51. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2019.04.021>.
- [74] D.H. Nguyen, J.J. Pérez-Torrente, M.V. Jiménez, F.J. Modrego, D. Gómez-Bautista, F.J. Lahoz, L.A. Oro, Unsaturated Iridium(III) Complexes Supported by a Quinolato–Carboxylato ONO Pincer-Type Ligand: Synthesis, Reactivity, and Catalytic C–H Functionalization, *Organometallics*. 32 (2013) 6918–6930. <https://doi.org/10.1021/om400768n>.
- [75] M. Lämsä, K. Raitamaa, J. Pursiainen, Synthesis of podands bearing aromatic end groups and complex formation with tropylium tetrafluoroborate in 1,2-dichloroethane, *J. Phys. Org. Chem.* 12 (1999) 557–563. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1395\(199907\)12:7<557::AID-POC155>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1395(199907)12:7<557::AID-POC155>3.0.CO;2-T).
- [76] R. Moreno-Corral, H. Höpfl, L. MacHi-Lara, K.O. Lara, Synthesis, structural characterization and metal inclusion properties of 18-, 20- and 22-membered oxazacyclophanes and oxazacalix[4]arene analogues: Macrocyclic amine and schiff base receptors with variable NxO y donor sets, *European J. Org. Chem.* (2011) 2148–2162. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201001312>.
- [77] M. Mehring, M. Schürmann, K. Jurkschat, The First Rigid O,C,O-Pincer Ligand and Its Application for the Synthesis of Penta- and Hexacoordinate Organotin (IV) Compounds, *Organometallics*. 17 (1998) 1227–1236. <https://doi.org/10.1021/om970847c>.
- [78] M. Mehring, C. Löw, M. Schürmann, F. Uhlig, K. Jurkschat, Novel Heteroleptic Stannylenes with Intramolecular O,C,O-Donor Stabilization, *Organometallics*. 19 (2000) 4613–4623. <https://doi.org/10.1021/om000452k>.
- [79] M. Henn, V. Deáky, S. Krabbe, M. Schürmann, M.H. Prosenc, S. Herres-Pawlis, B. Mahieu, K. Jurkschat, Heteroleptic Organostannylenes and an Organoplumbylene Bearing Phosphorus-Containing Pincer-Type Ligands – Structural Variations and Insights into the Configurational Stability, *Zeitschrift Für Anorg. Und Allg. Chemie.* 637 (2011) 211–223. <https://doi.org/10.1002/zaac.201000387>.
- [80] N. Deak, O. Thillaye du Boullay, S. Mallet-Ladeira, I.-T. Moraru, D. Madec, G. Nemes, Synthesis and Characterization of a Novel Bis-Sulfoxide and Its Evaluation as a Ligand in p-Block Chemistry, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2020) 3729–3737.

- <https://doi.org/10.1002/ejic.202000728>.
- [81] N. Deak, P.M. Petrar, S. Mallet-Ladeira, L. Silaghi-Dumitrescu, G. Nemeş, D. Madec, Bis-Sulfonyl O,C,O-Chelated Metallylenes (Ge, Sn) as Adjustable Ligands for Iron and Tungsten Complexes, *Chem. - A Eur. J.* 22 (2016) 1349–1354. <https://doi.org/10.1002/chem.201504507>.
- [82] N. Deak, D. Madec, G. Nemes, The Role of Monoanionic Aryl Pincer Ligands in the Stabilization of Group 14 Metallylenes, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2020) 2769–2790. <https://doi.org/10.1002/ejic.202000409>.
- [83] B. Ortiz, F. Walls, F. Yuste, H. Barrios, R. Sánchez-Obregón, L. Pinelo, A convenient synthesis of methyl- and isopropyl-benzyl ethers using silver(II) oxide as reagent, *Synth. Commun.* 23 (1993) 749–756. <https://doi.org/10.1080/00397919308009835>.
- [84] R. Jambor, L. Dostál, A. Růžička, I. Císařová, J. Brus, M. Holčapek, J. Holeček, Organotin(IV) derivatives of some O,C,O-chelating ligands, *Organometallics*. 21 (2002) 3996–4004. <https://doi.org/10.1021/om020361i>.
- [85] P.R. Markies, R.M. Altink, A. Villena, O.S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W.J.J. Smeets, A.L. Spek, Intramolecularly coordinated arylmagnesium compounds: effects on the Schlenk equilibrium, *J. Organomet. Chem.* 402 (1991) 289–312. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(91\)86244-K](https://doi.org/10.1016/0022-328X(91)86244-K).
- [86] L. Dostál, R. Jambor, A. Růžička, I. Císařová, J. Holeček, Synthesis and structure of organoaluminum O,C,O pincer compounds, *Main Gr. Met. Chem.* 27 (2004) 291–300. <https://doi.org/10.1515/mgmc.2004.27.6.291>.
- [87] L. Dostál, R. Jambor, A. Růžička, I. Císařová, J. Holeček, M. Biesemans, R. Willem, F. De Proft, P. Geerlings, Organotin (IV) Derivatives of Some O,C,O-Chelating Ligands. Part 2<sup>±</sup>, *Organometallics*. 26 (2007) 6312–6319. <https://doi.org/10.1021/om700576n>.
- [88] B. Kasna, R. Jambor, L. Dosta, A. Ruzicka, I. Cisarova, J. Holocek, Quest for Organotin (IV) Cations Containing O,C,O-Chelating Ligands, *Organometallics*. 23 (2004) 5300–5307. <https://doi.org/10.1021/om049636f>.
- [89] B. Kašná, R. Jambor, L. Dostál, I. Císařová, J. Holeček, Double O,C,O-chelated diorganotin (IV) derivatives, *J. Organomet. Chem.* 691 (2006) 1554–1559. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2005.12.030>.
- [90] B. Kašná, R. Jambor, L. Dostál, I. Císařová, J. Holeček, B. Štíbr, Stabilization of triaryltin(IV) cations containing an O,C,O-coordinating pincer-type ligand. Isolation of a New [Ag(1-CB11H12) 3]2<sup>-</sup> anion, *Organometallics*. 25 (2006) 5139–5144. <https://doi.org/10.1021/om060516c>.
- [91] B. Kašná, L. Dostál, I. Císařová, R. Jambor, Dimeric diorganotin dications: Structure and catalytic activity in alcohol acetylation, *Organometallics*. 26 (2007) 4080–4082. <https://doi.org/10.1021/om7002893>.
- [92] L. Dostál, I. Císařová, R. Jambor, A. Růžička, R. Jirásko, J. Holeček, Structural diversity of organoantimony(III) and organobismuth(III) dihalides containing O,C,O-chelating ligands, *Organometallics*. 25 (2006) 4366–4373. <https://doi.org/10.1021/om060489q>.
- [93] L. Dostál, R. Jambor, A. Růžička, R. Jirásko, I. Císařová, J. Holeček, The synthesis of organoantimony(III) difluorides containing Y,C,Y pincer type ligands using organotin(IV) fluorinating agents, *J. Fluor. Chem.* 129 (2008) 167–172. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2007.10.003>.
- [94] M. Chovancová, R. Jambor, A. Růžička, R. Jirásko, I. Císařová, L. Dostál, Synthesis,

- Structure, and Reactivity of Intramolecularly Coordinated Organoantimony and Organobismuth Sulfides, *Organometallics*. 28 (2009) 1934–1941. <https://doi.org/10.1021/om801194h>.
- [95] L. Machuča, L. Dostál, R. Jambor, K. Handlíř, R. Jirásko, A. Růžička, I. Císařová, J. Holeček, Intramolecularly coordinated organoantimony(III) carboxylates, *J. Organomet. Chem.* 692 (2007) 3969–3975. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2007.06.005>.
- [96] L. Dostál, P. Novák, R. Jambor, A. Růžička, I. Císařová, R. Jirásko, J. Holeček, Synthesis and structural study of organoantimony(III) and organobismuth(III) triflates and cations containing O,C,O-pincer type ligands, *Organometallics*. 26 (2007) 2911–2917. <https://doi.org/10.1021/om070186b>.
- [97] L. Dostál, R. Jambor, A. Růžička, I. Císařová, J. Holeček, Synthesis and structure of Sb←O intramolecularly coordinated ethynylstibanes, *Inorganica Chim. Acta*. 363 (2010) 1607–1610. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2010.01.020>.
- [98] L. Dostál, R. Jambor, A. Růžička, A. Lyčka, J. Brus, F. De Proft, Synthesis and structure of organoantimony(III) compounds containing antimony-selenium and -tellurium terminal bonds, *Organometallics*. 27 (2008) 6059–6062. <https://doi.org/10.1021/om800945g>.
- [99] L. Dostál, R. Jambor, A. Růžička, R. Jirásko, J. Holeček, F. De Proft, OCO and NCO chelated derivatives of heavier group 15 elements. Study on possibility of cyclization reaction via intramolecular ether bond cleavage, *Dalt. Trans.* 40 (2011) 8922–8934. <https://doi.org/10.1039/C1DT10339C>.
- [100] T. Řezníček, L. Dostál, A. Růžička, R. Jirásko, R. Jambor, Synthesis of organophosphorus compounds containing different Y,C,Y-chelating ligands. Crystal structure of P ← N intramolecularly coordinated diselenoxophosphorane, *Inorganica Chim. Acta*. 363 (2010) 3302–3307. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2010.06.008>.
- [101] L. Dostál, R. Jambor, A. Růžička, I. Císařová, J. Holeček, Aluminum alkyls with intramolecularly coordinated oxygen, *Appl. Organomet. Chem.* 19 (2005) 797–802. <https://doi.org/10.1002/aoc.902>.
- [102] K. Akiba, Y. Moriyama, M. Mizozoe, H. Inohara, T. Nishii, Y. Yamamoto, M. Minoura, D. Hashizume, F. Iwasaki, N. Takagi, K. Ishimura, S. Nagase, Synthesis and Characterization of Stable Hypervalent Carbon Compounds (10-C-5) Bearing a 2,6-Bis(p-substituted phenyloxymethyl)benzene Ligand, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 5893–5901. <https://doi.org/10.1021/ja043802t>.
- [103] H. Yamada, S. Matsukawa, Y. Yamamoto, Synthesis and characterization of hexacoordinate cobalt (III) complexes bearing three C,O-bidentate ligands, *J. Organomet. Chem.* 692 (2007) 271–277. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2006.08.100>.
- [104] J. Koller, R.G. Bergman, Synthesis, characterization, and reactivity of aluminum alkyl/amide complexes supported by guanidinate and monoanionic OCO-pincer ligands, *Organometallics*. 29 (2010) 3350–3356. <https://doi.org/10.1021/om100278b>.
- [105] L. Dostal, R. Jambor, A. Růzicka, J. Holecek, Synthesis and Structure of Organoaluminum(III) O,C,O Pincer Compound: [2, 6 - (2',4',6'-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]AlMe<sub>2</sub>, *Main Gr. Met. Chem.* 31 (2008) 185–188. <https://doi.org/10.1515/MGMC.2008.31.3-4.185>.
- [106] M. Gupta, C. Hagen, R.J. Flesher, W.C. Kaska, C.M. Jensen, A highly active alkane dehydrogenation catalyst: stabilization of dihydrido rhodium and iridium complexes by

- a P-C-P pincer ligand, *Chem. Commun.* 36 (1996) 2083–2084. <https://doi.org/10.1039/CC9960002083>.
- [107] E. Suárez, P. Plou, D.G. Gusev, M. Martín, E. Sola, Cationic, Neutral, and Anionic Hydrides of Iridium with PSiP Pincers, *Inorg. Chem.* 56 (2017) 7190–7199. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00833>.
- [108] P.M. Pérez García, P. Ren, R. Scopelliti, X. Hu, Nickel-Catalyzed Direct Alkylation of Terminal Alkynes at Room Temperature: A Hemilabile Pincer Ligand Enhances Catalytic Activity, *ACS Catal.* 5 (2015) 1164–1171. <https://doi.org/10.1021/cs501502u>.
- [109] J.J. Adams, N. Arulsamy, D.M. Roddick, Acceptor PCP Pincer Iridium (I) Chemistry : Stabilization of Nonmeridional PCP Coordination Geometries, *Organometallics.* 30 (2011) 697–711. <https://doi.org/10.1021/om100864g>.
- [110] T. Michaelos, H. Lant, L. Sharninghausen, S. Craig, F. Menges, B. Mercado, R. Crabtree, G. Brudvig, Catalytic Oxygen Evolution from Mn Complexes with an Oxidation- Resistant N,N,O-donor Ligand, *Chempluschem.* 81 (2016) 1129–1132. <https://doi.org/10.1002/cplu.201600353>.
- [111] L.S. Sharninghausen, S.B. Sinha, D.Y. Shopov, B.Q. Mercado, D. Balcells, G.W. Brudvig, R.H. Crabtree, Synthesis and Characterization of Iridium (V) Coordination Complexes With an N,O-Donor Organic Ligand, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 129 (2017) 13227–13231. <https://doi.org/10.1002/ange.201707593>.
- [112] C. Gunanathan, Y. Ben-David, D. Milstein, Direct Synthesis of Amides from Alcohols and Amines with Liberation of H<sub>2</sub>, *Science.* 317 (2007) 790–792. <https://doi.org/10.1126/science.1145295>.
- [113] Z. Wang, M.R. Eberhard, C.M. Jensen, S. Matsukawa, Y. Yamamoto, A structure-activity relationship for pincer palladium(II)/complexes-influence of ring-size of metallacycles on the activity in allylic alkylation, *J. Organomet. Chem.* 681 (2003) 189–195. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(03\)00604-1](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(03)00604-1).
- [114] P.W.N.M. Van Leeuwen, P.C.J. Kamer, J.N.H. Reek, P. Dierkes, Ligand Bite Angle Effects in Metal-catalyzed C–C Bond Formation, *Chem. Rev.* 100 (2000) 2741–2769. <https://doi.org/10.1021/cr9902704>.
- [115] G.E. Martinez, C. Ocampo, Y.J. Park, A.R. Fout, Accessing Pincer Bis(carbene) Ni(IV) Complexes from Ni(II) via Halogen and Halogen Surrogates, *J. Am. Chem. Soc.* 3 (2016) 4290–4293. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b12827>.
- [116] C.V. Thompson, H.D. Arman, Z.J. Tonzetich, A Pyrrole-Based Pincer Ligand Permits Access to Three Oxidation States of Iron in Organometallic Complexes, *Organometallics.* 36 (2017) 1795–1802. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.7b00144>.
- [117] C. del Pozo, A. Corma, M. Iglesias, F. Sánchez, Immobilization of (NHC)NN-Pincer Complexes on Mesoporous MCM-41 Support, *Organometallics.* 29 (2010) 4491–4498. <https://doi.org/10.1021/om1006352>.
- [118] S.A. Burgess, A. Kassie, S.A. Baranowski, K.J. Fritzsche, K. Schmidt-Rohr, C.M. Brown, C.R. Wade, Improved Catalytic Activity and Stability of a Palladium Pincer Complex by Incorporation into a Metal–Organic Framework, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 1789–1783. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b12366>.
- [119] I.G. Jung, S.U. Son, K.H. Park, K. Chung, J.W. Lee, Y.K. Chung, Synthesis of Novel Pd - NCN Pincer Complexes Having Additional Nitrogen Coordination Sites and Their Application as Catalysts for the Heck Reaction, *Organometallics.* 22 (2003) 4715–4720. <https://doi.org/10.1021/om030371z>.

- [120] C.J. Fossey, John S. Richards, A Direct Route to Platinum NCN-Pincer Complexes Derived from 1,3-Bis(imino)benzenes and an Investigation into Their Activity as Catalysts for Carbon-Carbon Bond Formation, *Organometallics*. 21 (2002) 5259–5264. <https://doi.org/10.1021/om020566r>.
- [121] S. Gosiewska, M. Huis in't Veld, J.J.M. De Pater, P.C.A. Bruijninx, M. Lutz, A.L. Spek, G. Van Koten, R.J.M. Klein, Novel enantiopure non-C<sub>2</sub>-symmetric NCN-pincer palladium complexes with L-proline chiral auxiliaries: *mer*  $\eta^3$ -N,C,N versus square planar  $\eta^4$ -N,C,N,O coordination, *Tetrahedron: Asymmetry*. 17 (2006) 674–686. <https://doi.org/10.1016/j.tetasy.2005.12.040>.
- [122] E. Jürgens, D. Kunz, A Rigid CNC Pincer Ligand Acting as a Tripodal Cp Analogue, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2017) 233–236. <https://doi.org/10.1002/ejic.201601008>.
- [123] A.A. Danopoulos, D. Pugh, J.A. Wright, “Pincer” Pyridine – Dicarbene – Iridium Complexes: Facile C–H Activation and Unexpected  $\eta^2$ -Imidazol-2-ylidene Coordination, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 9765–9767. <https://doi.org/10.1002/anie.200804573>.
- [124] P. Steenwinkel, S.L. James, D.M. Grove, N. Veldman, A.L. Spek, G. Van Koten, New Ruthenium(II) Complexes of Functionalized Monoanionic Aryldiamine N,C,N'-Terdentate Ligands, *Chem. Eur. J.* 2 (1996) 1440–1445.
- [125] L. González-Sebastián, A. Reyes-Sanchez, D. Morales-Morales, Hydrogenation and Cross-Coupling Reactions Catalyzed by Mn, Fe, and Co Aromatic Pincer Complexes, *Organometallics*. 42 (2023) 2426–2446. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.3c00261>.
- [126] M. Albrecht, G. Van Koten, Platinum Group Organometallics Based on “Pincer” Complexes: Sensors, Switches, and Catalysts, *Angew. Chemie Int. Ed.* 40 (2001) 3750–3781. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20011015\)40:20<3750::AID-ANIE3750>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20011015)40:20<3750::AID-ANIE3750>3.0.CO;2-6).
- [127] S.C. Zimmerman, Z. Zeng, W. Wu, D.E. Reichert, Synthesis and Structure of Molecular Tweezers Containing Active Site Functionality, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 183–196.
- [128] D.J. Cram, Preorganization- From Solvents to Spherands By, *Angew. Chemie Int. Ed.* 25 (1986) 1039–1057.
- [129] K. Ruhlandt-Senge, J.J. Ellison, R.J. Wehmschulte, F. Pauer, P.P. Power, Isolation and Structural Characterization of Unsolvated Lithium Aryls, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 11353–11357. <https://doi.org/10.1021/ja00077a038>.
- [130] D.B.G. Williams, M. Lawton, Drying of organic solvents: quantitative evaluation of the efficiency of several desiccants., *J. Org. Chem.* 75 (2010) 8351–8354. <https://doi.org/10.1021/jo101589h>.
- [131] T. Schulz, K. Meindl, D. Leusser, D. Stern, J. Graf, C. Michaelsen, M. Ruf, G.M. Sheldrick, D. Stalke, A comparison of a microfocus X-ray source and a conventional sealed tube for crystal structure determination, *J. Appl. Crystallogr.* 42 (2009) 885–891. <https://doi.org/10.1107/S0021889809030921>.
- [132] Bruker, A. P. E. X., & Saint, A. X. S. (2008). Inc., Madison, WI, 2004 Search PubMed.pdf, (n.d.).
- [133] Sheldrick, G. M. SADABS; Universität Göttingen- Germany, 2000.pdf, (n.d.).
- [134] G.M. Sheldrick, Phase annealing in SHELX-90: direct methods for larger structures, *Acta Crystallogr. Sect. A.* 46 (1990) 467–473. <https://doi.org/10.1107/S0108767390000277>.

- [135] G.M. Sheldrick, A short history of SHELX, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* 64 (2008) 112–122. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>.
- [136] P. Müller, R. Herbst-Irmer, A. L. Spek, T. R. Schneider, M. R. Sawaya, *Crystal Structure Refinement. A Crystallographer's Guide to SHELXL* Peter, Oxford University Press, Oxford, 2006. <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780198570769.001.0001>.
- [137] F. Carey, R. Giuliano, *Organic chemistry*, Ninth, McGraw-Hill Education, New York, USA, 2014. <https://doi.org/10.1039/js8763000058>.
- [138] I.A. Khalfina, I. V. Beregovaya, V.M. Vlasov, Structure of Potassium carbonate complexes with phenols and thiophenols in aprotic dipolar solvents, *Russ. J. Org. Chem.* 39 (2003) 1104–1115. <https://doi.org/10.1023/B:RUJO.0000010177.50684.3b>.
- [139] D. Albanese, D. Landini, A. Maia, M. Penso, Phase transfer catalysis: some recent applications in organic synthesis, *J. Mol. Catal. A Chem.* 150 (1999) 113–131.
- [140] D. Landini, M. Penso, N-Alkylation of Trifluoroacetamide with 2-Bromo Carboxylic Esters under PTC Conditions: A New Procedure for the Synthesis of  $\alpha$ -Amino Acids, *J. Org. Chem.* 56 (1991) 420–423.
- [141] A.-K. Axelsson, Å. Nordahl, R. Carlson, Optimization in organic synthesis. Sequential response surface modelling for obtaining kinetic information. Part 2: An experimental study of the Williamson ether synthesis, *J. Chemom.* 9 (1995) 441–449. <https://doi.org/10.1002/cem.1180090602>.
- [142] H. Friebolin, *Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*, Fourth, Wiley-VCH, Weinheim, Alemania, 2005.
- [143] R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Seventh, John Wiley & Sons, Ltd, New York, USA, 2005.
- [144] D.L. Pavia, G.M. Lampman, G.S. Kriz, J.R. Vyvyan, *Introduction to spectroscopy*, Fourth, Brooks/Cole, Bellingham, Washington, 2009.
- [145] W.E. Collier, T.P. Schultz, V.F. Kalasinsky, Infrared Study of Lignin: Reexamination of Aryl-Alkyl Ether C-O Stretching Peak Assignments, *Holzforschung.* 46 (1992) 523–528. <https://doi.org/10.1515/hfsg.1992.46.6.523>.
- [146] O. Derkacheva, D. Sukhov, Investigation of lignins by FTIR spectroscopy, *Macromol. Symp.* 265 (2008) 61–68. <https://doi.org/10.1002/masy.200850507>.
- [147] K. Srishailam, P. Venkata Ramana Rao, L. Ravindranath, B. Venkatram Reddy, G. Ramana Rao, Experimental and theoretical determination of structural and vibrational properties of pentachlorophenol and pentachlorothiophenol, *J. Mol. Struct.* 1178 (2019) 142–154. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.10.022>.
- [148] J.A. Faniran, Vibrational spectra and torsional barriers of pentachloro and pentabromophenols, *Spectrochim. Acta.* 35 (1979) 1257–1264.
- [149] T. Schaefer, K.J. Cox, C.L. Morier, C. Beaulieu, R. Sebastian, G.H. Penner, Motion about the the Csp<sup>2</sup>-Csp<sup>3</sup> bond in benzyl OR (R = CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). Solvent and substituent dependence, *Can. J. Chem.* 68 (1989) 1553–1558.
- [150] T. Schaefer, R. Sebastian, Remarks on the barrier to rotation about the Csp<sup>2</sup>-O bond in anisole, *Can. J. Chem.* 67 (1989) 1148–1152. <https://doi.org/10.1139/v89-173>.
- [151] T. Schaefer, R. Sebastian, J. Peeling, G.H. Penner, K. Koh, Conformational properties of benzyl alcohol in dilute solution, *Can. J. Chem.* 67 (1989) 1015–1021. <https://doi.org/10.1139/v89-154>.
- [152] A. Adolphus, V. Der Zeijden, G. Van Koten, Synthesis and structure of a bis-ortho-chelated aryllithium compound: 2,3,5,6-tetrakis[(dimethylamino)methyl]phenyllithium dimer, *Recl. Des Trav. Chim. Des Pays-Bas.* 107 (1988) 431–433.

- [153] A. Pape, M. Lutz, G. Müller, Phosphane Coordination to Magnesium: Synthesis and Structure of Bis[ortho,ortho'-bis{(dimethylphosphino)-methyl}phenyl]magnesium, *Angew. Chem. Int. Ed.* 33 (1994) 2281–2284.
- [154] H. Hope, P.P. Power, Isolation and Crystal Structures of the Halide-Free and Halide-Rich Phenyllithium Etherate Complexes  $[(\text{PhLi}\cdot\text{Et}_2\text{O})^4]$  and  $[(\text{PhLi}\cdot\text{Et}_2\text{O})_3\cdot\text{LiBr}]$ , *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5320–5324. <https://doi.org/10.1021/ja00354a022>.
- [155] R.A. Bartlett, H.V.R. Dias, P.P. Power, Isolation and X-ray crystal structures of the organolithium etherate complexes,  $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2(\text{CPh}_3)]$  and  $[\{\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})(2,4,6\text{-}(\text{CHMe}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2)\}_2]$ , *J. Organomet. Chem.* 341 (1988) 1–9. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(88\)89058-2](https://doi.org/10.1016/0022-328X(88)89058-2).
- [156] G.S. Girolami, M.E. Riehl, K.S. Suslick, S.R. Wilson, Rare Example of a Monomeric Aryllithium Complex. X-ray Crystal Structure of (2,4,6-Triphenylphenyl)lithium-Bis(diethyl ether), *Organometallics*. 11 (1992) 3907–3910. <https://doi.org/10.1021/om00059a067>.
- [157] M.M. Olmstead, P.P. Power, Isolation and X-ray crystal structure of a monomeric,  $\sigma$ -bonded aryllithium etherate complex  $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2\text{-}2,4,6\text{-Ph}_3\text{C}_6\text{H}_2]$ , *J. Organomet. Chem.* 408 (1991) 1–6. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(91\)80095-2](https://doi.org/10.1016/0022-328X(91)80095-2).
- [158] B. Schiemenz, P.P. Power, Synthesis of sterically encumbered terphenyls and characterization of their metal derivatives  $\text{Et}_2\text{OLiC}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-Trip}_2$  and  $\text{Me}_2\text{SCuC}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-Trip}_2$  (Trip = 2,4,6-*i*-Pr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), *Organometallics*. 15 (1996) 958–964. <https://doi.org/10.1021/om950588w>.
- [159] R.E. Dinnebier, U. Behrens, F. Olbrich, Lewis base-free phenyllithium: Determination of the solid-state structure by synchrotron powder diffraction, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 1430–1433. <https://doi.org/10.1021/ja972816e>.
- [160] A. Bodach, R. Hebestreit, M. Bolte, L. Fink, Syntheses and Crystal Structures of Phenyl-Lithium Derivatives, *Inorg. Chem.* 57 (2018) 9079–9085. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01041>.
- [161] M. Schlosser, V. Ladenberger, NOTIZ ÜBER DIE DARSTELLUNG REINER LITHIUMARYLE, *J. Organomet. Chem.* 8 (1967) 193–197.
- [162] E. Wehman, J.T.B.H. Jastrzebski, J.M. Ernsting, D.M. Grove, G. van Koten, Structural investigation of aryllithium clusters in solution I. A <sup>13</sup>C and <sup>7</sup>Li NMR study of phenyllithium and some methyl-substituted phenyllithium derivatives, *J. Organomet. Chem.* 353 (1988) 133–143. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(88\)83057-2](https://doi.org/10.1016/0022-328X(88)83057-2).
- [163] R. Jambor, L. Dostál, I. Císařová, A. Růžička, J. Holeček, The novel organolithium O,C,O-pincer compound, *Inorganica Chim. Acta.* 358 (2005) 2422–2426. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2005.01.003>.
- [164] S. Harder, J. Boersma, L. Brandsma, A. van Heteren, J.A. Kanters, W. Bauer, P. von Ragué Schleyer, Planar tetracoordinate carbon atoms hidden in the tetrameric aggregate of (2,6-dimethoxyphenyl)lithium, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 7802–7806. <https://doi.org/10.1021/ja00231a035>.
- [165] A.H. Mageed, B.W. Skelton, A.N. Sobolev, M. V. Baker, Exploring structural and conformational behaviour of cyclophanes incorporating imidazole-2-thiones, *Tetrahedron*. 74 (2018) 2956–2966. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2018.04.074>.
- [166] A.H. Mageed, K. Al-Ameed, Synthesis, structural studies and computational evaluation of cyclophanes incorporating imidazole-2-selones, *RSC Adv.* 13 (2023) 17282–17296. <https://doi.org/10.1039/d3ra02913a>.
- [167] O. Lukoyanova, A. Kitaygorodskiy, C.M. Cardona, L. Echegoyen, <sup>1</sup>H NMR



- Spectroscopic Studies of the Conformational Isomers of Pyrrolidinofullerenes, *Chem. Eur. J.* 13 (2007) 8294–8301. <https://doi.org/10.1002/chem.200700591>.
- [168] L.E. Wedlock, P.J. Barnard, A. Filipovska, B.W. Skelton, S.J. Berners-price, M. V Baker, Dinuclear Au (I) N-heterocyclic carbene complexes derived from unsymmetrical azolium cyclophane salts: potencial probes for lives cell imaging applications, *Dalt. Trans.* 45 (2016) 12221–12236. <https://doi.org/10.1039/c6dt01409g>.
- [169] M.T. Huggins, T. Kesharwani, J. Buttrick, C. Nicholson, Variable Temperature NMR Experiment Studying Restricted Bond Rotation, *J. Chem. Educ.* 97 (2020) 1425–1429. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.0c00057>.
- [170] W.J.J. Smeets, A.L. Spek, Structure of {2,3,5,6-Tetrakis[(dimethylamino)methyl]phenyl-C,N,N'} lithium Dimer, *Acta Crystallogr. C* 43 (1987) 1429–1430.
- [171] S. Harder, J. Boersma, L. Brandsma, J.A. Kanters, A.J.M. Duisenberg, J.H. van Lenthe, Crystal Structure of Trimeric (2,6-Di-*tert*-butoxyphenyl)lithium, *Organometallics*. 10 (1991) 1623–1627. <https://doi.org/10.1021/om00051a064>.
- [172] J. Casabó, T. Flor, M.I. Romero, F. Teixidor, C. Perez-Jiménez, Silver-selective membrane electrodes using acyclic dithia benzene derivative neutral carriers . Comparison with related macrocyclic compounds, *Anal. Chim. Acta.* 294 (1994) 207–213.
- [173] J.M. Pollino, L.P. Stubbs, M. Weck, Living ROMP of exo-norbornene esters possessing Pd<sup>II</sup> SCS pincer complexes or diaminopyridines, *Macromolecules*. 36 (2003) 2230–2234. <https://doi.org/10.1021/ma025873n>.
- [174] J.M. Pollino, M. Weck, Supramolecular side-chain functionalized polymers: Synthesis and self-assembly behavior of polynorbornenes bearing Pd<sup>II</sup> SCS pincer complexes, *Synthesis (Stuttg)*. (2002) 1277–1285. <https://doi.org/10.1055/s-2002-32534>.
- [175] S.M. Peterson, M.L. Helm, A.M. Appel, Nickel complexes of a binucleating ligand derived from an SCS pincer, *Dalt. Trans.* 44 (2015) 747–752. <https://doi.org/10.1039/c4dt02718c>.
- [176] W.T.S. Huck, F.C.J.M. van Veggel, D.N. Reinhoudt, Self-assembly of hyperbranched spheres, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 1213–1219. <https://doi.org/10.1039/a608577f>.
- [177] J.Y. Nakatsuji, Y. Moriyama, S. Matsukawa, Y. Yamamoto, K.Y. Akiba, Synthesis and structure of hypervalent boron (10-B-5) compounds bearing a 2,6-(*p*-tolylloxymethyl)benzene tridentate ligand, *Main Gr. Chem.* 5 (2006) 277–285. <https://doi.org/10.1080/10241220701387872>.
- [178] B.L. Chinen, J. Hyvl, D.F. Brayton, M.M. Riek, W.Y. Yoshida, T.W. Chapp, A.L. Rheingold, M.F. Cain, Trimerization and cyclization of reactive P-functionalities confined within OCO pincers, *RSC Adv.* 11 (2021) 28602–28613. <https://doi.org/10.1039/d1ra05926b>.
- [179] B. Kašná, R. Jambor, M. Schürmann, K. Jurkschat, [2,6-(*t*-BuOCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Sn(OH)]<sub>2</sub>O: A rare example of a monomeric tetraorganodistannoxane stabilized by intramolecular hydrogen bridges, *J. Organomet. Chem.* 692 (2007) 3555–3558. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2007.04.005>.
- [180] R. Dostálová, L. Dostál, A. Růžička, R. Jambor, Chromiumpentacarbonyl-Coordinated Organotin (II) Cation, *Organometallics*. 30 (2011) 2405–2410. <https://doi.org/10.1021/om200122m>.
- [181] B. Kašná, R. Jambor, M. Schürman, K. Jurkschat, Synthesis and characterization of novel intramolecularly O,C,O-coordinated heteroleptic organostannylenes and their

- tungstenpentacarbonyl complexes, *J. Organomet. Chem.* 693 (2008) 3446–3450.  
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2008.07.022>.
- [182] N. Tan, Y. Chen, S. Yin, R. Qiu, Y. Zhou, C. T. Au, Synthesis, Structure and Applications of Hypervalent Organoantimony Compounds Having Intramolecular E→Sb (E = N, O, S) Coordinations, *Curr. Org. Chem.* 16 (2012) 2462–2481.  
<https://doi.org/10.2174/138527212803520083>.
- [183] A. Gagnon, J. Dansereau, A. Le Roch, Organobismuth Reagents: Synthesis, Properties and Applications in Organic Synthesis, *Synth.* 49 (2017) 1707–1745.  
<https://doi.org/10.1055/s-0036-1589482>.