

PARTE II

***“Formación de derivados del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{NCS}$ y su reactividad
hacia la formación de complejos de metales de transición”***

*“Tu amigo tiene un amigo, y el amigo de tu
amigo tiene otro amigo;
por consiguiente, se discreto”.*

--- El Talmud

CAPÍTULO 10**“INTRODUCCIÓN”**

10.1 INTRODUCCIÓN

Los carbamatos y tiocarbamatos orgánicos son una clase de compuestos que han recibido especial atención debido a sus múltiples aplicaciones y a su reactividad. La síntesis clásica de derivados carbamato y tiocarbamato envuelve la utilización directa o indirecta de compuestos isocianato, ($-NCO$) y de su análogo azufrado, isotiocianato (\tilde{NCS}), respectivamente.^[1]

"Tiocarbamato" es el nombre genérico dado indistintamente a las especies tautoméricas de fórmula general $R_1SC(O)NR_2R_3$ o $R_1OC(S)NR_2R_3$, donde R_1 es típicamente un -grupo alquilo unido al átomo de azufre (S-tiocarbamato) o al átomo de oxígeno (O-tiocarbamato). Estos compuestos también pueden ser considerados ésteres de los ácidos $HOC(S)NH_2$ o $HSC(O)NH_2$.

Es conocida la importancia que poseen los derivados ureatos, carbamatos y tiocarbamatos en la química de coordinación, así también se conocen importantes aplicaciones biológicas. Las diacilureas, más específicamente las benzoilureas inhiben la síntesis de quitina, siendo muy efectivas para el control de artrópodos, como lo demuestran estudios sobre la actividad antihelmíntica de una serie de 3'-benzoilureas sustituidas.^[2] También, los compuestos derivados de isocianatos son de gran interés químico, debido a la importancia en la formación de derivados de triazolininas, en las cuales los isocianatos de acilo pueden reaccionar con hidracinas mono-protegidas generando un intermediario que subsecuentemente es ciclizado a 1,2,4-triazolin-3-ona.^[3] Este último es un esqueleto estructural potente en la búsqueda de nuevos agentes terapéuticos de receptores acoplados de proteínas. También son de interés en la formación de compuestos biológicamente activos, que incluyen desde fungicidas,^[4] antiinflamatorios,^[5] agentes antitumorales^[6] hasta receptores antagonistas.^[7]

Los derivados tiocarbamato de O-alquilo N-alcoxi (o ariloxi)-carbonilo a su vez son compuestos de gran interés químico, ya que por reacciones de ciclocondensación con hidracinas derivan en compuestos conocidos como

alcoxitriazolinonas, conocidas como, intermediarios para la preparación de compuestos activos en agroquímica.^[8, 9] También pueden derivar en compuestos derivados, 1,2,4-triazolium betainas usados como herbicidas y fungicidas.^[10]

Adicionalmente, está reportado que algunos complejos de ésteres de tio- y ditiocarbamatos de Pt(II) y Pd(II) presentan interesantes propiedades citostáticas *in vitro*.^[11] Además la actividad antineoplásica de complejos de oro también ha sido demostrada.^[11, 12]

Los párrafos anteriores dan cuenta de la importancia biológica que pueden presentar los compuestos derivados del $\text{CH}_3\text{OC(O)SNCO}$ y $\text{CH}_3\text{OC(O)NCS}$, así también los complejos de Au(I), Ag(I) y Pd(II) [tentativamente Pt(II), Ni(II) y Mg(II)] obtenidos con los ligandos carbamato.

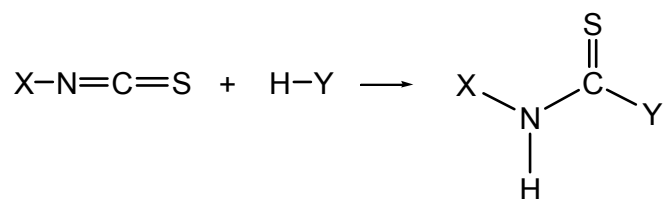
10.2 SÍNTESIS DE LIGANDOS

Las reacciones que envuelven a los grupos isocianato ($-\text{NCO}$) y a su análogo azufrado, isotiocianato ($-\text{NCS}$) son múltiples, debido a que estos heteroalenos son buenos grupos precursores en síntesis orgánica.^[1]

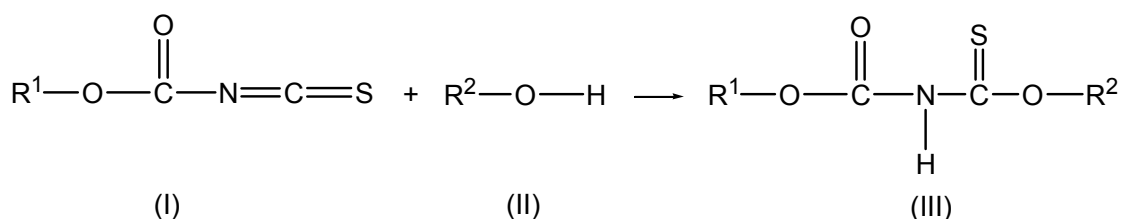
Es así que la reactividad de compuestos isotiocianatos han recibido la atención de muchos autores,^[13, 14] los cuales reportaron muchos tipos de reacciones en los que participan los isotiocianatos. Estas reacciones incluyen:

1) *síntesis de heterociclos*: reacciones de adición-ciclación que envuelven un grupo amino o amido; reacciones con amino-aldehídos, amino-cetonas y sus correspondientes oximas; reacciones con hidracinas e hidrazidas; reacciones de ciclo-condensación con grupos amido, 1,3-aminobinucleófilos y amido-halopiridinas.^[13, 15-18]

2) *síntesis de tiocarbamatos o ditiocarbamatos*: reacciones de adición con ácidos carboxílicos, agua, aminas, alcoholes y tioles;^[19-22] de una manera general los isotiocianatos reaccionan con todos aquellos compuestos que contengan hidrógenos ácidos ($\text{H}-\text{Y}$) de la forma siguiente:



Si X es un grupo alcoxi o ariloxi-carbonilo = ROC(O)- el compuesto resulta ser un isotiocianato de N-alcoxi o N-ariloxi-carbonilo (I) que en presencia de un grupo ácido (II) genera compuestos derivados de isotiocianato de N-alcoxi (o ariloxi)carbonilo de fórmula general (III).^[19]



Los compuestos de fórmula general (III), llamados tiocarbamatos de O-alquilo N-alcoxi (o ariloxi)-carbonilo, a su vez son compuestos de gran interés químico, ya que por reacciones de ciclocondensación con hidracinas derivan en compuestos conocidos como alcoxitriazolinonas, importantes intermediarios para la preparación de compuestos activos en agroquímica.^[8, 9] También pueden derivar en compuestos del tipo 1,2,4-triazolium betainas, usados como herbicidas y fungicidas.^[10]

Igualmente la reactividad de compuestos isocianatos ha sido ampliamente estudiada.^[23-25] Un significativo progreso en la química de los isocianatos ha sucedido en los pasados 50 años, impulsado por los grandes desarrollos que se han dado en el campo de los polímeros y polímeros modificados.^[26]

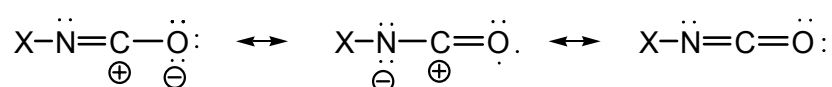
Consecuentemente las reacciones que envuelven al grupo isocianato continúa siendo un área de mucho interés en síntesis orgánica. Estas reacciones incluyen:^[27-29]

1) *Reacciones de adición a dobles enlaces:* Para los isocianatos son conocidos ambos tipos de adiciones, (2+2) para formar anillos de 4 miembros y adiciones (2+2+2) para formar anillos de 6 miembros.^[30-32]

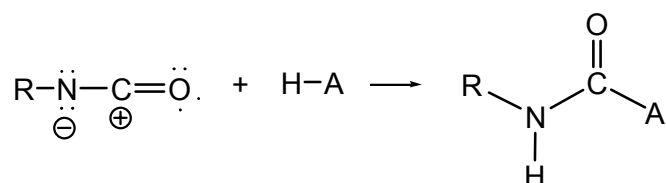
2) *Reacciones de polimerización:* son conocidas reacciones de polimerización de isocianato de vinilo, ciclopimerizaciones, copolimerizaciones (aldehidos e isocianatos) y trimerizaciones.^[33, 34]

3) *reacciones de formación de anillos*: este tipo incluye por ejemplo reacciones de sustitución doble de di-isocianuratos, entre otras.

4) *reacciones de adición nucleofílica*: las reacciones y reactividad de los isocianatos puede ser mejor entendida considerando la estructura electrónica del grupo isocianato y el efecto sobre esta estructura de varios grupos unidos al átomo de nitrógeno. Una consideración cualitativa de los híbridos de resonancia indica que la densidad de carga es mayor sobre los átomos de oxígeno (mayor carga neta negativa) y menor sobre el átomo de carbono (mayor carga neta positiva), quedando el átomo de nitrógeno como un intermediario que asume una carga neta negativa.



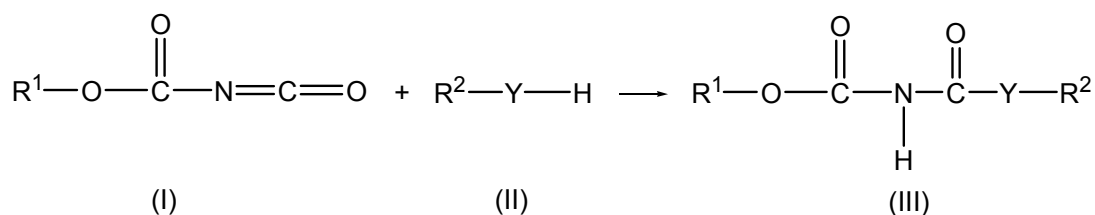
Las reacciones de isocianatos con compuestos que contengan hidrógenos activos (H-A) involucran un ataque del centro nucleofílico (átomo A) al carbono electrofílico del isocianato de la forma siguiente:^[28]



Donde H-A = NH₃, RNH₂, RRNH, H₂O, H₂S, H₂O₂, RNHC(O)NH₂, RNHCOOR, H₂NCN, ROH, ArOH, RSH, ArSH, PH₃, HF, HCl, HBr, HCN, RCOOH, CH₂(COOR)₂, RCH₂NO₂, ArH, R₂NOH, R₃SiOH, ROOH.^[28, 35-37]

La reactividad del grupo isocianato puede verse incrementada si son considerados estos factores electrónicos, así cualquier grupo unido al resto -NCO que abstraiga electrones incrementará la carga positiva del átomo de carbono incrementando la reactividad del isocianato frente al ataque nucleofílico.

Así, si R = R'OC(O)- (R' = alquilo o arilo) el compuesto resulta ser un isocianato de N-alcoxi o N-ariloxi-carbonilo (I) que en presencia de un grupo ácido de fórmula general (II) genera compuestos derivados de fórmula general (III).^[29] De este modo, las reacciones de adición de isocianatos con alcoholes, tioles y aminas derivan en compuestos carbamato, tiocarbamato y ureatos de fórmula general (III).



Las reacciones de hidrólisis de isocyanatos resultan en compuestos del tipo urea sustituidos, ampliamente usados como compuestos intermediarios en la producción de insecticidas, pesticidas, etc.^[4, 38] Es bien conocido que las diacilureas, más específicamente las benzoilureas inhiben la síntesis de quitina, las cuales son muy efectivas para el control de artrópodos, siendo reportados estudios sobre la actividad antihelmíntica de una serie de 3'-benzoilureas sustituidas.^[2]

Así, los compuestos derivados de isocyanatos son de gran interés químico, debido a su importancia en la formación de derivados de triazolinas, en las que la estructura del anillo triazolínico es encontrada en un gran número de compuestos biológicamente activos, que incluyen desde funguicidas,^[4] antiinflamatorios,^[5] agentes antitumorales^[6] hasta receptores antagonistas PPARs.^[7] Además los isocyanatos tienen una importancia fundamental en la formación de poliuretanos, los cuales ofrecen posibilidades interesantes para una variedad de aplicaciones importantes, los cuales incluyen adhesivos, pinturas funcionales y goma espumas flexibles y rígidas.^[39]

Como fue descrito en Capítulos precedentes, en el marco de este trabajo se han obtenido los derivados isotiocianato e isocianato de metoxicarbonil sulfenilo, $\text{CH}_3\text{OC(O)NCS}$ y $\text{CH}_3\text{OC(O)SNCO}$. En esta segunda parte de tesis doctoral se estudiarán las propiedades químicas de los compuestos derivados obtenidos por reacciones de adición entre estos compuestos y diferentes alcoholes, tioles y aminas. Presentando los compuestos derivados de este último un interés adicional, ya que al presente son todos ellos desconocidos.

Así en la Figura 10. 1 se muestran los compuestos obtenidos en este trabajo por reacción de adición nucleofílica de $\text{CH}_3\text{OC(O)NCS}$ con los respectivos alcoholes para la obtención de derivados tiocarbamato de O-alquilo.

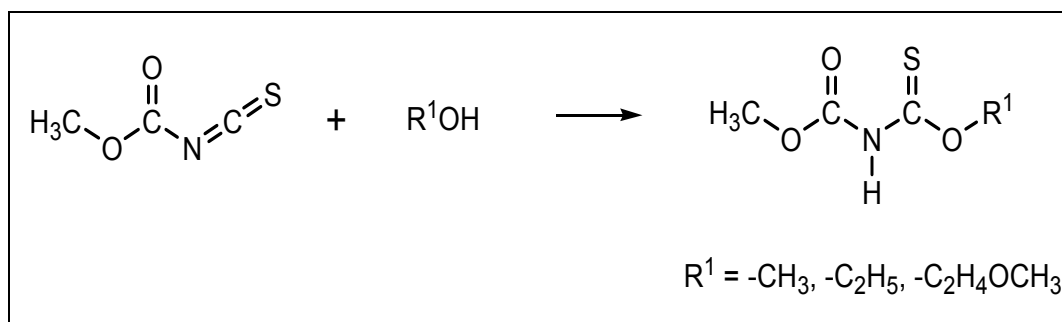


Figura 10. 1 Ruta general de síntesis de tiocarbamatos de O-alkilo N-metoxicarbonilo, partiendo de isotiocianato de metoxicarbonilo

Adicionalmente, la obtención de derivados de urea sustituidos, carbamatos y tiocarbamatos de S-alkilo fueron realizados por reacciones de adición del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ con H_2O y NR^1R^2 ($\text{R}^1 = \text{R}^2$ o $\text{R}^1 \neq \text{R}^2$), ROH y RSH , respectivamente. La Figura 10. 2 muestra un resumen de los compuestos obtenidos en este trabajo.

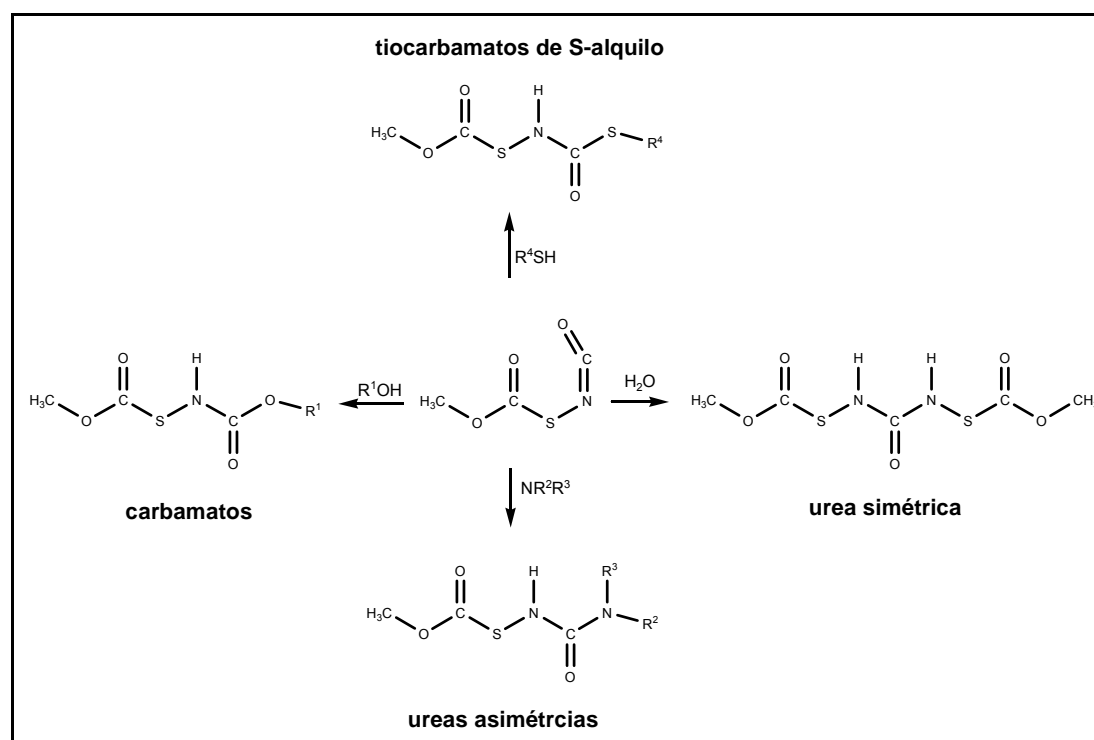


Figura 10. 2 Ruta general de síntesis para la obtención de compuestos derivados del isocianato de metoxicarbonil sulfenilo

10.3 SÍNTESIS DE COMPLEJOS CON LIGANDOS TIOCARBAMATO Y CARBAMATO

La presencia de los grupos $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{S})-$ y $-\text{C}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})-$ en las especies sintetizadas previamente resultan muy prometedores para encarar estudios sobre las propiedades quelantes o ligantes de este tipo de compuestos. Específicamente, el anión $-\text{C}(\text{O})\text{S}^-$ constituye un interesante clase de ligando teniendo un sitio donador débil (el átomo de azufre) y otro sitio donador fuerte (el átomo de oxígeno).^[40]

Son escasos los ejemplos de complejos metálicos conteniendo ligandos simples N,S-metal estando principalmente relacionados con grupos del tipo tiourea. En particular, complejos monoaniónicos de paladio y platino de tioureas alquílicas o arílicas han atraído el interés debido a su actividad biológica. En este sentido son bien conocidos los complejos del tipo cluster metálicos coordinados a tiourea.^[40] Relacionado con este tipo de compuestos, se han obtenido complejos de Cu(II), Au(I) y Ag(I) mediante la coordinación por el átomo de oxígeno del ligando N,N-dialquílcaramato.^[41] Adicionalmente, han sido reportados métodos para preparar complejos dialquílcaramatos que incluyen reacciones del cloruro de metal con dióxido de carbono y una amina secundaria,^[42] del metal elemental con dióxido de carbono y una amina secundaria,^[43] por inserción del dióxido de carbono en un enlace $\text{M}-\text{NR}_2$.^[44] También se ha reportado la síntesis de una serie de complejos diseleno y ditio-carbamatos.^[45, 46]

Sin embargo, complejos de metales de transición con compuestos que contengan el resto $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{S})-$ son escasamente conocidos. Así el primer estudio referido a las propiedades coordinantes de la familia de los O-alquílésteres N-aciltiocaramatos fue publicado en 1995,^[47] seguido unos años más tarde por estudios concernientes a sus soluciones en termodinámica de complejación así como también a la aplicación de los mismos como agentes de extracción en metalurgia.^[48] Recientemente ha sido dedicada más atención a la termodinámica de estos sistemas de ligandos,^[49, 50] así como también a sus complejos de metales de transición.^[51] En este sentido, ha sido estudiada la formación de complejos de Bis[O-propil N'-(2-tienilcarbonil)tiocaramato] níquel (II).^[52]

Recientemente complejos diméricos hidroxilo $[\text{M}_2\text{R}_4(\mu\text{-OH})_2]^{2-}$ del grupo 10 de elementos han sido usados como precursores en la síntesis de nuevos compuestos orgánicos y organometálicos.^[53, 54] Las reacciones ácido-base de estos complejos

hidroxo con un electrófilo prótico [$M(\mu\text{-OH})_2M + \text{H}(\text{L-L}) \rightarrow M(\text{L-L})$ o $M(\mu\text{-L-L})_2M + 2\text{H}_2\text{O}$] permite la formación de complejos mono- o di-nucleares dependiendo de la naturaleza endo- o exo-bidentado del ligando deprotonado $(\text{L-L})^-$. En este sentido se ha estudiado la síntesis de complejos de Pd(II) hidroxo monoméricos con electrófilos próticos (ROH, RNH_2) en presencia de PhNCS y PhNCO, respectivamente.^[55] La ruta de reacción seguida por estos autores es mostrada en la Figura 10. 3. En este contexto, la primera estructura cristalina de un complejo metálico de tiocarbamato ha sido reportada por Ruiz y colaboradores.^[56]

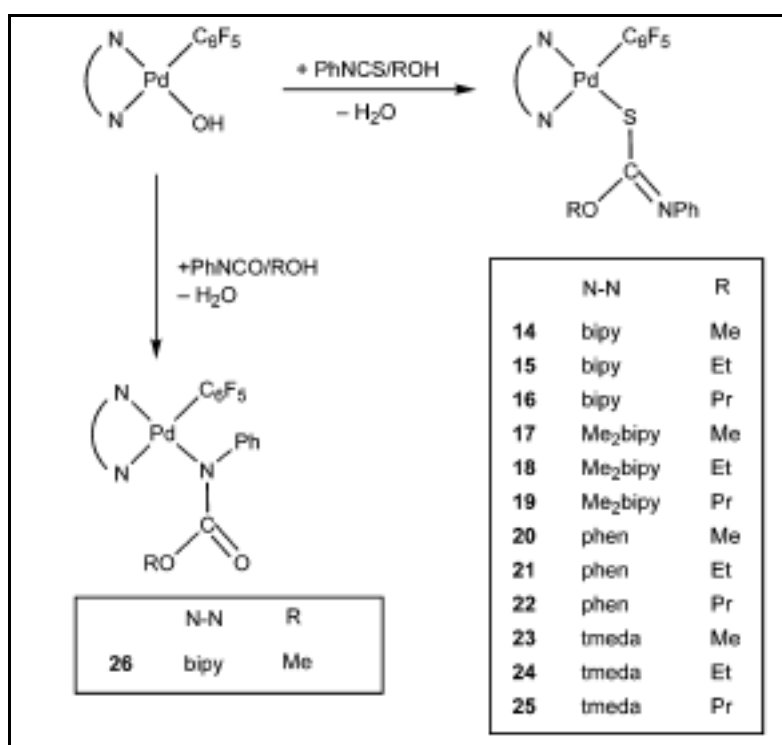
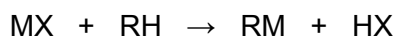


Figura 10. 3 Reacciones de complejos de paladio hidroxo monomérico con $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCS}$ en presencia de alcoholes (CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, o $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) y $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$ en solución de metanol (tomado de Ref. [55])

En tanto que complejos de metales de transición de compuestos que contengan el resto $-\text{C}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})-$ son definitivamente desconocidos al presente. De esta manera, el interés en la síntesis de complejos de metales de transición con este tipo de ligandos implica un desafío adicional.

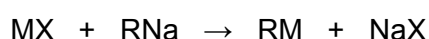
De un modo genérico, a continuación se muestra algunas reacciones usadas para la síntesis de este tipo de compuestos:

1) *Reacción de metalación con sales metálicas*, el desplazamiento de un átomo de hidrógeno de una molécula orgánica de acuerdo a la reacción:^[57]



y posterior adición de una base, como la trietilamina, en la cual la fuerza impulsora de la reacción es la formación de la sal de X trietilamonio, es una importante ruta de síntesis para la formación de algunos compuestos organometálicos, (siendo M = metal, R =molécula orgánica).

2) *Reacción de haluros metálicos con sales de moléculas orgánicas*, esta reacción implica el desplazamiento del o de los haluros de metal por una o más moléculas orgánicas, de acuerdo a la reacción:



Siendo este tipo de síntesis ampliamente difundido en la obtención de complejos de metales de transición.^[57] Así se tiene como método general para la preparación de complejos de ditiocarbamato la reacción del metal halogenado con cantidades equimolares de las sales de potasio, sodio o amonio de los ditiocarbamatos, respectivamente.

De un modo genérico en esta parte del trabajo de tesis doctoral se mostrarán los esfuerzos realizados en la obtención de complejos metálicos de compuestos derivados del isocianato de metoxicarbonilsulfenilo, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$, por diferentes técnicas sintéticas, así las Figura 10.4 y Figura 10.5 muestran posibles rutas sintéticas para la obtención de complejos metálicos.

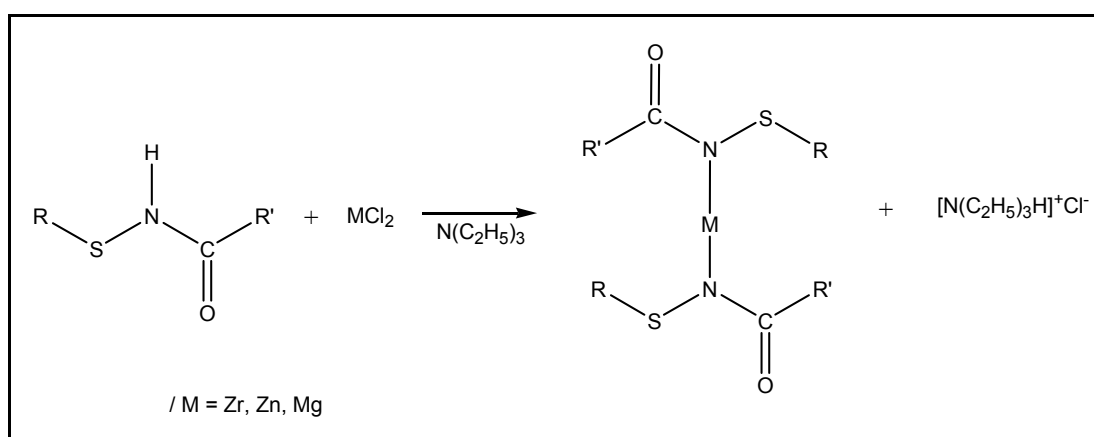


Figura 10.4 Posible ruta sintética para la obtención de complejos metálicos de derivados del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$

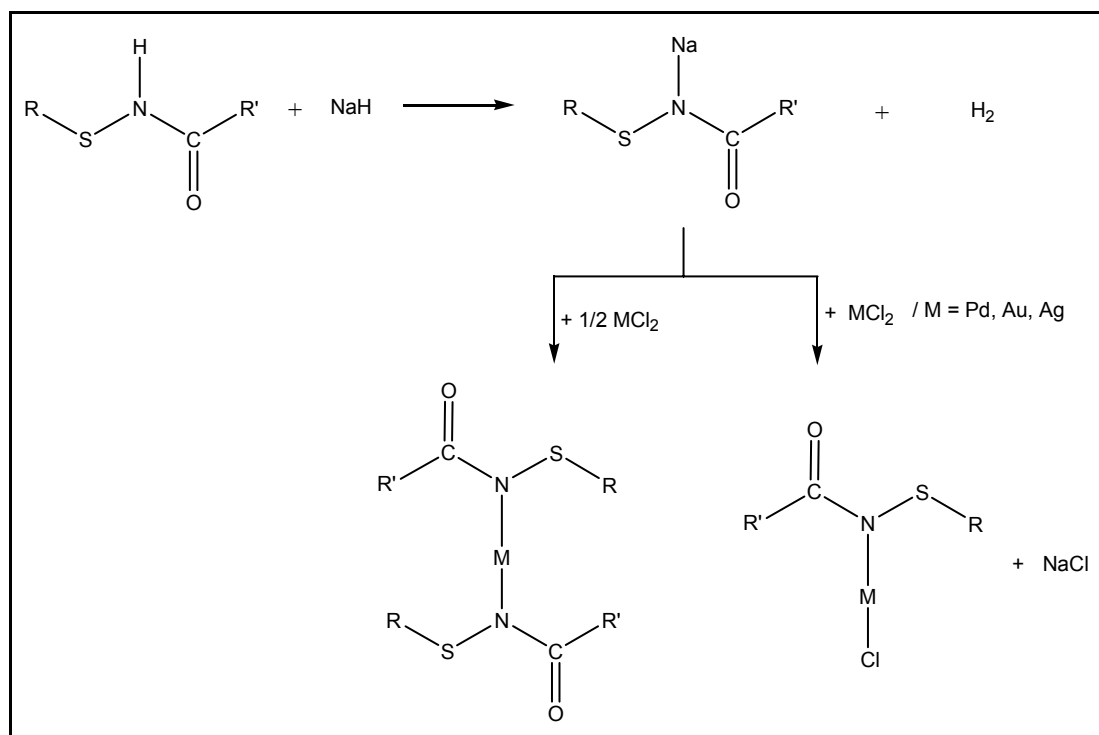


Figura 10.5 Posible ruta sintética para la obtención de complejos metálicos de derivados del $CH_3OC(O)SNCO$

10.4 REFERENCIAS

- [1] A. K. Mukerjee, R. Ashare, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1-24.
- [2] R. J. Weikert, J. Stanford Bingham, M. A. Emanuel, E. B. Fraser-Smith, D. G. Loughhead, P. H. Nelson, A. L. Poulton, *J. Med. Chem.* **1991**, *34*, 1630-1633.
- [3] J. Z. Deng, C. S. Burgey, *Tetrahedron Letters* **2005**, *46*, 7993-7996.
- [4] J. Heeres, L. J. J. Backx, J. Van Cutsem, *J. Med. Chem.* **1984**, *27*, 894-900.
- [5] M. D. Mullican, M. W. Wilson, D. T. Conner, C. R. Kostlan, D. J. Schrier, R. D. Dyer, *J. Med. Chem.* **1993**, *36*, 1090-1099.
- [6] D. Neslihan, U. Reyhan, D. Ahmet, *Bioorg. Med. Chem.* **2002**, *10*, 3717-3723.
- [7] Y. Xu, D. Mayhugh, A. Saeed, X. Wang, R. C. Thompson, S. J. Dominianni, R. F. Kauffman, J. Singh, J. S. Bean, W. R. Bensch, R. J. Barr, J. Osborne, C. Montrose-Rafizadeh, R. W. Zink, N. P. Yumibe, N. Huang, D. Luffer-Atlas, D. Rungta, D. E. Maise, N. B. Mantlo, *J. med. Chem.* **2003**, *46*, 5121-5124.
- [8] M. Conrad, R. Lantzsch, V. C. Desai, S. V. Kulkarni, United States Patent, **1999**.

- [9] S. V. Kulkarni, V. A. Prasad, V. C. Desai, E. Rivadeneira, K. Jelich, Bayer Corporation, United States, **2001**.
- [10] T. K. Kokai, Sankyo Co., Japan, **1983**.
- [11] A. Furlani, V. Scarcia, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *67*, L41-L45.
- [12] B. Rosenberg, L. van Camp, J. E. Trosko, V. H. Mansour, *Nature* **1969**, *222*, 385.
- [13] E. Ware, *Chem. Rev.* **1950**, *46*, 403-470.
- [14] T. S. Griffin, T. S. Woods, D. L. Klayman, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1975**, *18*, 99.
- [15] H. Singh, S. Kumar, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 2177.
- [16] F. Blume, F. Arndt, E. Richter, C. Koetter, R. Rusch, *Chem. Abstr.* **1986**, *105*, 97681v.
- [17] J. H. Poupaert, G. Lhoest, *Chem. Abstr.* **1980**, *92*, 76398f.
- [18] T. Kinoshita, H. Watanabe, S. Sato, C. Tamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 442.
- [19] S. V. Kulkarni, Bayer, United States, **2000**.
- [20] S. V. Kulkarni, V. C. Desai, Bayer Corporation, United States, **2000**.
- [21] R. Bunnenberg, J. C. Jochims, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 2075-2086.
- [22] M. Nagano, J. Tobitsuka, T. Matsui, K. Oyamada, *Chem. Pharmaceut. Bull.* **1972**, *20*, 2618-2625.
- [23] H. W. Roesky, A. Hoff, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 162.
- [24] H. Jonas, D. Voigt, *Angew. Chem.* **1958**, *70*, 572.
- [25] R. Graf, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 509.
- [26] W. E. Hanford, D. F. Holmes, *Chem. Abstr.* **1942**, *36*, 6706.
- [27] J. H. Saunders, R. J. Slocombe, *Chem. Rev.* **1948**, *43*, 203-218.
- [28] S. Ozaki, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 157-496.
- [29] R. G. Arnold, J. A. Nelson, J. J. Verbanc, *Chem. Rev.* **1957**, *57*, 47-76.
- [30] R. Richter, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 938.
- [31] K. Harada, Y. Mizoe, J. Furakawa, S. Yamashita, *Makromol. Chem.* **1970**, *132*, 295.
- [32] K. Ley, N. R., *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 544.
- [33] H. Takida, T. Noro, *Chem. Abstr.* **1966**, *64*, 2174b.
- [34] G. Odian, L. S. Huraoka, *J. Polym. Sci.* **1970**, *8*, 1309.
- [35] D. L. Klayman, J. J. Maul, *J. Heterocycl. Chem.* **1968**, *3*, 517.
- [36] J. A. Vinson, *Anal. Chem.* **1969**, *41*, 1661.
- [37] K. C. Frisch, *J. Polym. Sci., Part A* **1967**, *5*, 35.

- [38] F. Hernández-Luis, R. Castillo, L. Yépez-Mulia, R. Cedillo-Rivera, G. Martínez-Vázquez, R. Morales-Hurtado, H. Jung, M. Sánchez, A. Hernández-Campos, N. Viveros, O. Muñoz, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **1996**, 6, 2231-2236.
- [39] M. Furukawa, Y. Mitsui, T. Fukumaru, K. Kojio, *Polymer* **2005**, 46, 10817-10822.
- [40] R. Devy, J. J. Vittal, P. A. W. Dean, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6939-6941.
- [41] R. Alessio, D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo, U. Englert, A. Guarini, L. Labella, P. Strasser, *Helv. Chim. Acta* **1998**, 81, 219-230.
- [42] A. Belforte, F. Calderazzo, P. F. Zanazzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2921.
- [43] A. Belforte, F. Calderazzo, U. Englert, J. Strahle, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3778.
- [44] M. H. Chisholm, M. W. Extine, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 792-802.
- [45] M. B. Hursthouse, M. A. Malik, M. Motevalli, P. O'Brien, *Organometallics* **1991**, 10, 730.
- [46] M. A. Malik, P. O'Brien, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 274, 239-242.
- [47] D. C. Schröder, *Chem. Rev.* **1955**, 55, 181.
- [48] B. Schröder, U. Schröder, F. Dietze, L. Beyer, *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, 4, 398-401.
- [49] M. A. V. Ribeiro da Silva, L. M. N. B. F. Santos, B. Schröder, L. Beyer, *J. Chem. Thermodyn.* **2004**, 36, 491-495.
- [50] M. A. V. Ribeiro da Silva, L. M. N. B. F. Santos, B. Schröder, *J. Chem. Thermodyn.* **2007**, 39, 684-688.
- [51] M. A. V. Ribeiro da Silva, L. M. N. B. F. Santos, B. Schröder, L. Beyer, *J. Chem. Thermodyn.* **2004**, 36, 627-631.
- [52] L. R. Gomes, J. Nicolson Low, B. Schröder, P. Brandao, L. M. N. B. F. Santos, *Acta Crys.* **2007**, E63, m2588.
- [53] J. Ruiz, C. Vicente, J. M. Marti, N. Cutillas, G. García, G. López, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 460, 241.
- [54] G. López, J. Ruiz, G. García, C. Vicente, J. M. Marti, V. Rodríguez, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 436, 121.
- [55] J. Ruiz, M. T. Martínez, F. Florenciano, V. Rodríguez, G. López, J. Pérez, P. A. Chaloner, P. B. Hitchcock, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 3650-3661.
- [56] J. Ruiz, V. Rodríguez, C. de Haro, J. Pérez, G. López, *Inorganica Chimica Acta* **2004**, 357, 2331-2338.
- [57] R. G. Jones, H. Gilman, *Chem. Rev.* **1954**, 54, 835-890.