
CAPÍTULO 9

“CONCLUSIONES”

9.1 INTRODUCCIÓN

A lo largo de los Capítulos que componen esta primera parte de tesis doctoral se ha presentado la síntesis y el estudio de las propiedades vibracionales, conformacionales y estructurales de compuestos derivados del cloruro de metoxicarbonilsulfenilo, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCI}$. Se estudiaron derivados del tipo $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{S-Z}$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{S-YX}$, cuya sistematización en los resultados alcanzados nos ayudarán a entender mejor el comportamiento conformacional de este tipo de moléculas.

Cabe destacar que la síntesis química requirió de un esfuerzo adicional, debido a que muchos de los compuestos sintetizados en este trabajo son nuevos. Se obtuvieron compuestos que son líquidos a temperatura ambiente con relativamente elevada presión de vapor, pasando por compuestos líquidos con muy baja presión de vapor hasta compuestos sólidos en condiciones normales de presión y temperatura. La importancia del estado de agregación de las sustancias sintetizadas radica en el tipo de medidas experimentales que pueden realizarse para su estudio posterior.

El estudio sistemático de las propiedades vibroconformacionales y estructurales de los compuestos de las familias $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{S-Z}$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{S-YX}$ representan un desafío adicional, pues dependiendo de los sustituyentes en Z o en YX, las propiedades conformacionales pueden ser disímiles. El estudio detallado de estas propiedades fue posible gracias al uso de una amplia gama de técnicas experimentales que incluyeron técnicas de cristalización in-situ para la medida de difracción de rayos X a bajas temperaturas para compuestos líquidos a temperatura ambiente.

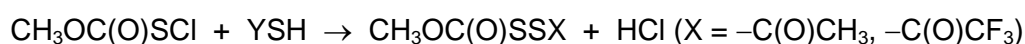
9.2 SÍNTESIS QUÍMICA

Uno de los objetivos primarios de este trabajo de investigación fue la síntesis de nuevos compuestos sulfenilcarbonílicos covalentes. A lo largo de los Capítulos precedentes se detallaron las rutas sintéticas para la obtención de los mismos.

Así para la obtención de derivados pseudohalogenados de compuestos sulfenilcarbonílicos obtenidos en este trabajo de investigación se empleó la reacción de sustitución siguiente:



Además, como se mencionó en la hipótesis que orienta este trabajo, las reacciones en las que participan los compuestos sulfenilcarbonílicos son variadas.^[1, 2] En este sentido pudo ser evidenciada la versatilidad del cloruro de metoxycarbonilsulfenilo $\text{CH}_3\text{OC(O)SCI}$ como un buen precursor para formar disulfuros y/o ésteres sulfénicos en presencia de tioles y/o sus respectivas sales, siguiendo las reacciones generales siguientes:



Si bien las rutas sintéticas empleadas son similares para las especies de las dos familias $\text{CH}_3\text{OC(O)S-Z}$ y $\text{CH}_3\text{OC(O)S-YX}$, las condiciones experimentales empleadas para la obtención de cada una de las especies fueron diferentes. Sin embargo una característica común en la obtención de derivados del $\text{CH}_3\text{OC(O)SCI}$ es la baja temperatura a la cual deben ponerse en contacto los reactivos (que van desde $-50\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $-10\text{ }^\circ\text{C}$) variando después de esta etapa las condiciones de temperaturas y tiempos de reacción para cada una de las especies estudiadas.

9.3 ESTRUCTURA Y CONFORMACIÓN DE DERIVADOS $\text{CH}_3\text{OC(O)S-Z}$ Y $\text{CH}_3\text{OC(O)S-YX}$

9.3.1 Conformación adoptada por compuestos $\text{CH}_3\text{OC(O)S-Z}$

Para compuestos del tipo $\text{CH}_3\text{OC(O)SZ}$, se conoce que la orientación *syn* alrededor del ángulo diedro $\delta(\text{CO-C(O)}) = 0^\circ$ es la preferida.^[3-6] Adicionalmente una estructura local plana del grupo $-\text{C(O)SZ}$ abre la posibilidad de dos conformaciones distintas, caracterizadas por ángulos diedros $\delta(\text{C(O)-SZ}) = 0^\circ$ (conformación *syn*) y $\delta(\text{C(O)-SZ}) = 180^\circ$ (conformación *anti*) alrededor del enlace simple C-S. Sin embargo una extensa comprobación experimental da cuenta que la forma preferida es la forma *syn*.^[7, 8] Cabe mencionar que una contribución importante de la forma *anti* fue encontrada para el $\text{CH}_3\text{OC(O)SCI}$ ^[9] y compuestos del tipo FC(O)SY ($\text{Y} = \text{Cl}, \text{CF}_3$).^[10] Esta estabilidad de la conformación *anti* estaría relacionada con el efecto

anomérico, a través de interacciones entre pares libres electrónicos del átomo de azufre ($lp\sigma_s$) y el orbital antienlazante σ^*_{C-X} ($X = F, O$) altamente favorecidas por la electronegatividad de los átomos en X.

En este sentido, los aportes realizados en este trabajo de tesis doctoral a la problemática conformacional de compuestos sulfenilcarbonílicos apuntaron al análisis de las especies $CH_3OC(O)SNCO$, $CH_3OC(O)SCN$ y $CH_3OC(O)SN[(CO)(CO)C_6H_4]$. Para arribar a conclusiones comparativas en este grupo de moléculas partiremos de las conformaciones adoptadas por estas especies alrededor de los enlaces C–S y S–N.

Así para la rotación alrededor del enlace C–S mostrada en la Figura 9.1, se observan dos regiones que corresponden a mínimos (0 y 180°) con simetría local plana alrededor del enlace simple C–S.

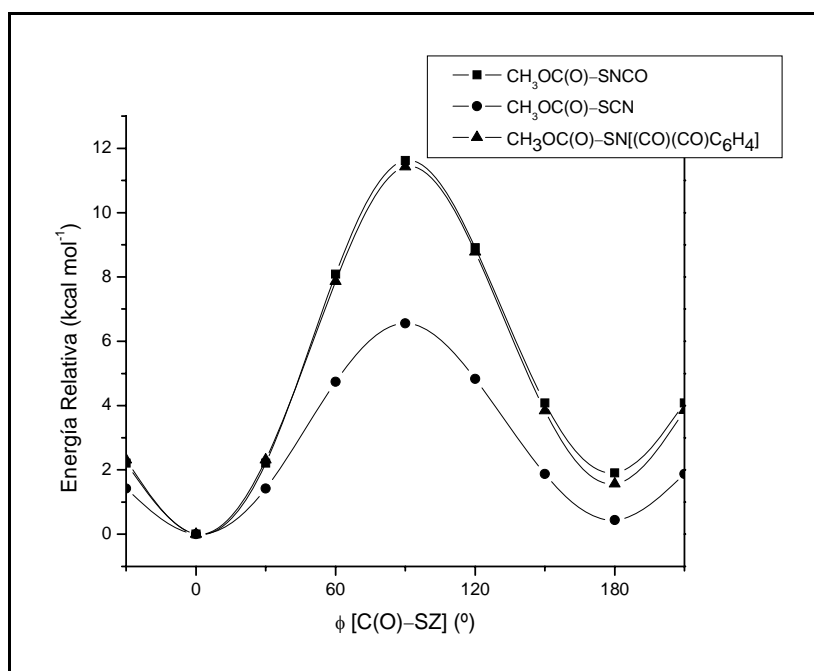


Figura 9.1 Curva de energía potencial de los derivados $CH_3OC(O)SZ$ en función de la variación del ángulo diedro ϕ (C(O)–SZ) calculada con la aproximación B3LYP/6-31G*

El comportamiento conformacional encontrado resulta congruente con los resultados previos reportados para especies similares,^[7, 10] siendo la conformación *syn* [$\phi(C(O)-SZ) = 0^\circ$] la más estable para las especies estudiadas en esta familia. Cabe resaltar los resultados obtenidos para el $CH_3OC(O)SCN$ donde se observa una

contribución importante de la forma *anti*, que alcanza un 39% de acuerdo con el análisis del espectro IR medido en fase gaseosa a temperatura ambiente.

La rotación alrededor del enlace S–N de las especies $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}[(\text{CO})(\text{CO})\text{C}_6\text{H}_4]$ mostrada en la Figura 9.2 resultó en una simetría local plana para el primero y conformación del tipo *gauche* para el segundo de los compuestos mencionados.

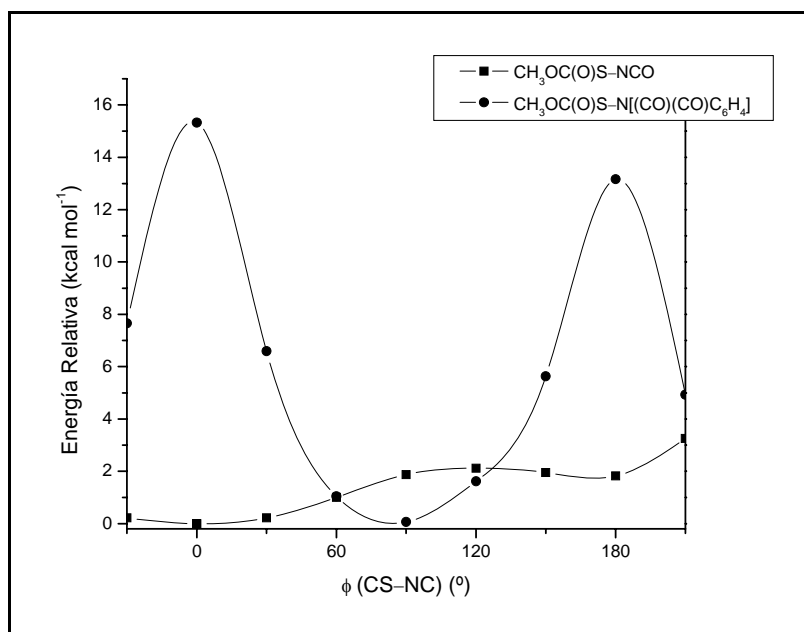


Figura 9.2 Curva de energía potencial para dos especies de la familia $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SZ}$ en función de la variación del ángulo diedro ϕ (CS–NC) calculada con la aproximación B3LYP/6-31G*

La especie $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ presenta dos conformaciones estables alrededor del enlace S–N, correspondientes a la forma *syn* como la más estable y una segunda conformación *anti*. Ambas formas son observadas en el espectro IR medido en fase gaseosa. Este comportamiento conformacional también fue observado en el $\text{FC}(\text{O})\text{SNCO}$.^[11] Cuando la temperatura se disminuye lo suficiente para que la sustancia cristalice, se obtuvo un monocristal que adopta la conformación más estable *syn-syn-syn* para la especie $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$.

A diferencia del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$, la especie $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}[(\text{CO})(\text{CO})\text{C}_6\text{H}_4]$ presenta un solo mínimo que corresponde a una conformación *gauche* alrededor del enlace S–N con máximos a valores de ángulo diedro $\phi(\text{CS-NC}) = 0$ y 180° . Este fenómeno puede ser explicado debido a la mayor resonancia aportada por el doble enlace N=C en el sistema –SNCO de la especie $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ que hace que esta

molécula sea plana, no observándose este aporte para la especie $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}[(\text{CO})(\text{CO})\text{C}_6\text{H}_4]$.

La estructura molecular de las especies $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCN}$ se caracterizan por la presencia de un plano de simetría. Esta característica puede ser racionalizada debido a la deslocalización electrónica promovida por los pares libres de electrones del átomo de azufre. Así la planaridad de la especie $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ es explicada por conjugación del sistema π entre el doble enlace del grupo $\text{C}=\text{O}$ y el grupo $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ vía los pares libres de electrones del átomo de azufre. Para esta especie la estabilización por deslocalización electrónica es mayor que el impedimento estérico esperado debido a la interacción de los grupos $\text{C}=\text{O}$ y $\text{N}=\text{C}=\text{O}$. En efecto el valor del ángulo de enlace $\text{C}-\text{S}-\text{N} = 100,5(9)^\circ$ es superior a los normalmente encontrados para este tipo de enlaces.

La especie $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}[(\text{CO})(\text{CO})\text{C}_6\text{H}_4]$ con simetría molecular C_1 está caracterizada por una estructura global en la que pueden reconocerse la presencia de planos moleculares, uno de ellos conteniendo al resto metoxicarbonilsulfenilo y otro plano casi perpendicular [$\phi(\text{CN}-\text{SC}) = -83,16^\circ$ (no refinado)] al anterior conteniendo al resto ftalimido. El análisis por difracción de rayos X de esta especie denota la presencia de una única conformación *syn-syn-gauche* alrededor de los enlaces simples $\text{O}-\text{C}$, $\text{C}-\text{S}$ y $\text{S}-\text{N}$.

9.3.2 Conformación adoptada por compuestos $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{S}-\text{YX}$

Los compuestos del tipo $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SYX}$ con $\text{Y} = \text{O}$ o S pueden clasificarse como pertenecientes a las familias de ésteres sulfénicos o disulfuros, cuya propiedad estructural característica es la conformación tipo *gauche* alrededor de los enlaces simples $\text{S}-\text{O}$ y $\text{S}-\text{S}$, con el valor ideal de ángulo diedro [$\phi(\text{CS}-\text{YX})$] de 90 grados.^[12-14] Adicionalmente, una de las cuestiones más interesantes derivada de los estudios conformacionales es la llamada "transferibilidad conformacional". Este trabajo permite sistematizar el estudio conformacional y ahondar en el establecimiento de la transferibilidad conformacional en disulfuros de acilo y ésteres sulfénicos, con fragmentos $-\text{C}(\text{O})\text{SYC}(\text{O})-$ donde $\text{Y} = \text{S}, \text{O}$.

Los aportes realizados en este trabajo hacia la sistematización de los fenómenos antes mencionados fueron realizados analizando las especies $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCN}$, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SOC}(\text{O})\text{CF}_3$, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CF}_3$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCF}_3$.

Así en la Figura 9.3 se muestran las curvas de energía potencial calculada para la rotación alrededor del enlace disulfuro y tioéster en la especie anteriormente descrita. Los disulfuros estudiados muestran una conformación *gauche*, con valores de ángulo diedro [$\phi(\text{CS}-\text{SC})$] en el rango entre 80 y 92°. Este fenómeno puede ser entendido considerando el efecto anomérico, esto significa, la donación de electrones de los pares libres de los átomos de azufre hacia el orbital σ^* vacío de los enlaces opuestos a ellos $\text{S}-\text{X}$,^[15, 16] interacción orbital que se ve favorecida para valores de ángulos diedros $\phi(\text{CS}-\text{SC})$ cercanos al valor ideal de 90°.

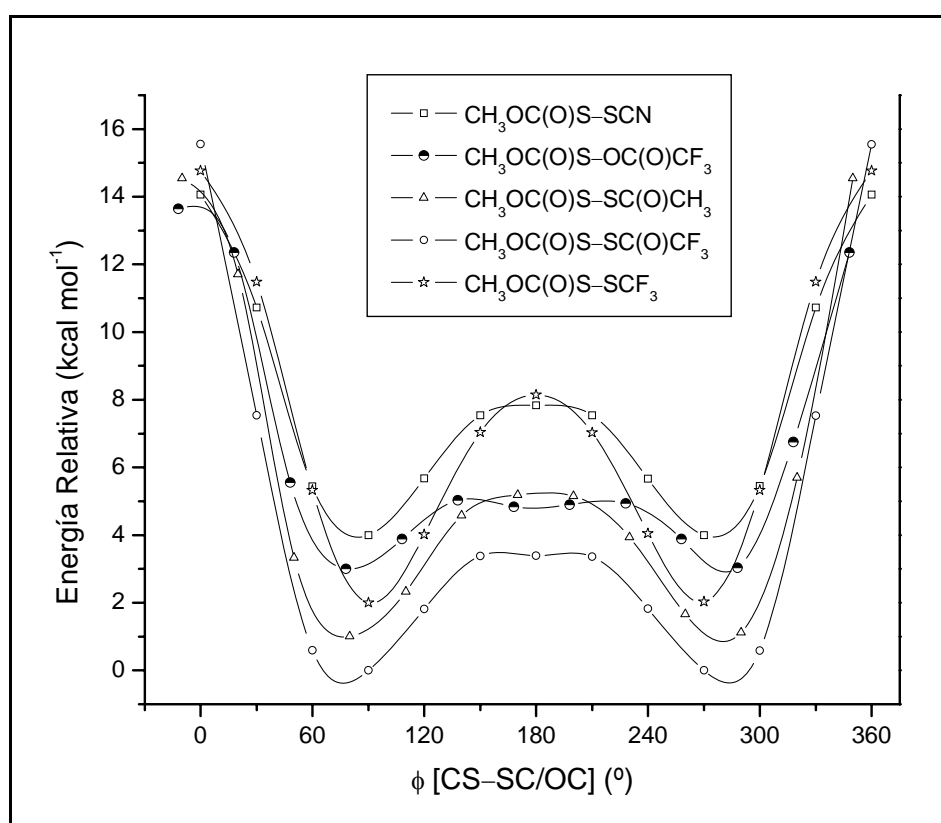


Figura 9.3 Curvas de energía potencial de los derivados $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SYX}$ en función de la variación del ángulo diedro $\phi(\text{CS}-\text{SC}/\text{OC})$ calculada con la aproximación B3LYP/6-31G*. Las curvas de energía potencial de todas las especies han sido incrementadas en 1, 2, 3 y 4 unidades de energía (excepto para la especie $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CF}_3$) para una mejor visualización

Respecto a la estructura molecular de compuestos disulfuro, Breitzer y colaboradores^[17] reportaron un estudio en el cual se representa la relación entre distancias de enlace S-S y el ángulo diedro alrededor de este enlace. Los resultados para disulfuros simétricos para los cuales X corresponde a un grupo que contiene un átomo de carbono ($\text{X} = \text{CH}_3, \text{CF}_3, \text{C}(\text{O})\text{F}, t\text{-Bu}$) estudiados en fase sólida, muestran que la distancia de enlace S-S típica es de 2,02 Å y el ángulo diedro adopta valores

cercanos a 90° . No obstante se encuentran casos que merecen un comentario particular, por ejemplo las distancias de enlace S–S para derivados simétricamente sustituidos XSSX muestran variaciones, así si el sustituyente es un átomo de flúor esa distancia se ve acortada por un efecto de hiperconjugación (efecto anomérico) por el cual el par libre centrado formalmente en el átomo de azufre, está parcialmente deslocalizado por una donación de electrones al orbital molecular sigma antienlazante del enlace S–X.^[18] La presencia de un átomo electronegativo, favorece la interacción electrónica π que tiende a un acortamiento del enlace S–S.

En la Tabla 9.1 se muestra los valores de ángulo del enlace S–S junto con las distancias de enlace teóricos de compuestos disulfuro estudiados en este trabajo. Las distancias de enlace S–S están dentro el rango de valores reportados para compuestos disulfuro.^[19-23] Para la especie $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCF}_3$ esta distancia experimental es de 2,0110(15) Å (rayos X). Para los compuestos disulfuro estudiados en este trabajo, la distancia de enlace S–S muestra poca variación. Este comportamiento puede atribuirse al hecho que en estos casos el orbital antienlazante corresponde a un orbital $\sigma^*_{\text{S-C}}$, con similar capacidad de aceptar electrones, independientemente de la naturaleza de los grupos unidos al átomo de carbono.

Tabla 9.1 Distancias (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$) de compuestos disulfuro calculados con la aproximación B3LYP/6-31G*

compuestos disulfuro estudiados	S–S (Å)	$\phi(\text{CS–SC})$ ($^\circ$)
$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCN}$	2,102	87,35
$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CH}_3$	2,075	81,09
$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CF}_3$	2,078	80,70
$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCF}_3$	2,076	91,67

Como se observa en la Tabla 9.1 los valores de ángulo diedro del enlace disulfuro son claramente menores a 90° . Oberhammer y colaboradores^[24] observaron que el valor de ángulo diedro se relaciona con la hibridación del átomo de carbono unido al átomo de azufre. Una hibridación sp^2 típicamente en valores de ángulo diedro menores a 90° ,^[22, 23, 25] mientras que compuestos con átomos de carbono del tipo sp^3 generalmente muestran valores de ángulos diedros mayores a 120° .^[26] Para la especie $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCF}_3$ el valor ligeramente superior a 90° [$92,74(15)^\circ$ experimental y $91,67$ teórico] puede ser justificado asumiendo una combinación de hibridación alrededor del enlace disulfuro, hibridación sp^2 del átomo

de carbono vecino a uno de los átomos de azufre e hibridación sp^3 para el otro átomo de carbono vecino al otro átomo de azufre.

Para la especie $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SOC}(\text{O})\text{CF}_3$ la rotación alrededor del enlace S–O resultó en dos mínimos, una conformación *gauche* como la más estable con un valor de ángulo diedro [$\phi(\text{CS–OC}) = 78^\circ$] mientras que una conformación *anti* también resultó ser un mínimo en la curva de energía potencial (Figura 9.3). Sin embargo la profundidad de este mínimo es de sólo $0,22 \text{ kcal mol}^{-1}$ (B3LYP) haciéndose aún menos pronunciado con el método MP2. Estos resultados teóricos predicen la existencia de un mínimo *anti* alrededor del enlace S–O muy incierto y a la observación experimental de una estructura *anti* alrededor del enlace antes mencionado del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SOC}(\text{O})\text{CF}_3$, muy improbable. Similares resultados fueron reportados para la molécula $\text{FC}(\text{O})\text{SOC}(\text{O})\text{CF}_3$.^[27]

Las especies estudiadas en este trabajo de investigación $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCN}$, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CF}_3$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCF}_3$ ofrecen la posibilidad de analizar el fenómeno de transferibilidad conformacional. En efecto, estas especies pueden caracterizarse a estas especies como disulfuros (conteniendo enlace S–S) o bien como compuestos carbonilsulfenílico (conteniendo un grupo $-\text{C}(\text{O})\text{S}-$). Así para estas especies la rotación alrededor del enlace simple C–S (mostrado en la Figura 9.4) caracterizada por el ángulo diedro $\phi[(\text{O})\text{C–SS}]$, resulta en una estructura local plana con dos posibles conformaciones estables alrededor de este enlace, *syn* y *anti*, en las cuales se pone de manifiesto la preferencia por la conformación *syn*, seguida de la forma *anti*, con energías entre $0,9$ y $1,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ superiores a la forma más estable.

Por otro lado, los compuestos disulfuro estudiados presentan una orientación *gauche* entre los grupos unidos al enlace disulfuro. Podemos concluir de este modo que las características conformacionales de ambos grupos son transferidas y no se ven afectadas mutuamente cuando forman parte de una molécula en la que el átomo de azufre forma parte tanto de un enlace disulfuro como del grupo carbonilsulfenilo.

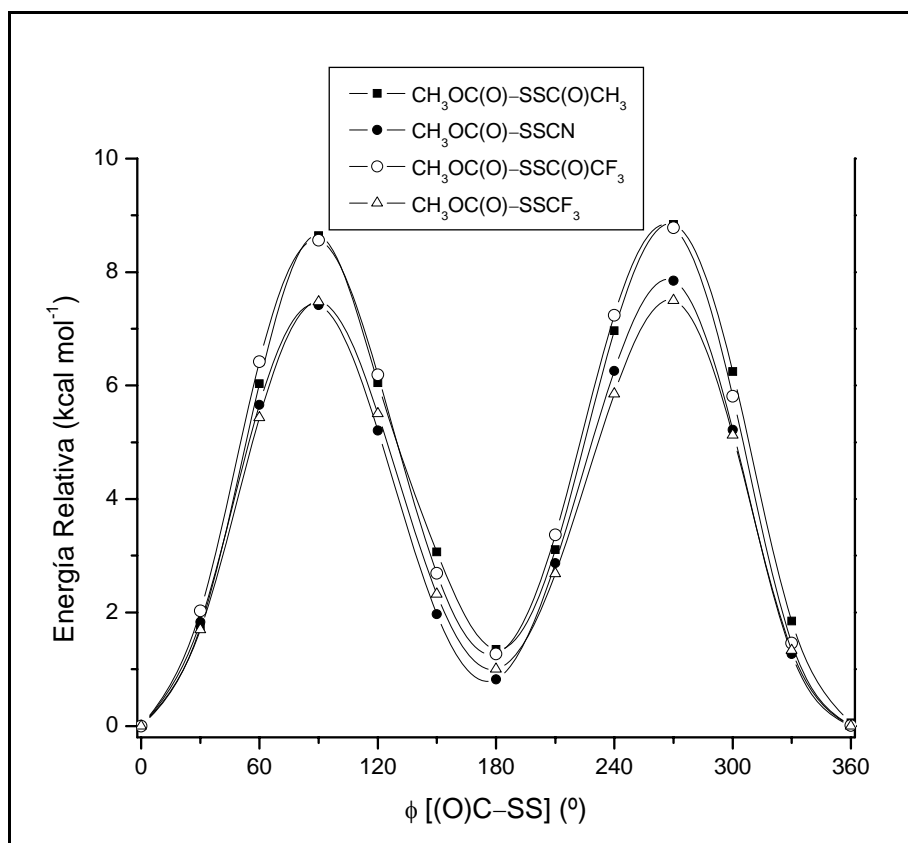


Figura 9.4 Curvas de energía potencial de los derivados $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSX}$ ($X = -\text{CN}$, $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$, $-\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$, $-\text{CF}_3$) en función de la variación del ángulo diedro ϕ [(O)C-SS] calculada con la aproximación B3LYP/6-31G*

Este fenómeno comúnmente llamado “transferibilidad conformacional” se hace también evidente en la especie $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SOC}(\text{O})\text{CF}_3$ para la cual la rotación alrededor de los enlaces simples C-S y O-C ($\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$) resultó en conformaciones similares a las observadas para compuestos carbonilsulfenilos y además la rotación alrededor del enlace O-C resultó en una conformación *syn* casi exclusiva, con una forma *anti* a 6 kcal mol^{-1} superior en energía, cuyo aporte a la conformación de la molécula resulta irrelevante. Concluyendo de este modo que el compuesto $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SOC}(\text{O})\text{CF}_3$ es también un claro ejemplo de la llamada “transferibilidad conformacional” entre compuestos carbonilsulfenilos, ésteres sulfénicos y ésteres.

9.4 REFERENCIAS

- [1] B. Kamber, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 1370-1381.
- [2] Y. Sanemitsu, S. Kawamura, Y. Tanabe, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1053-1056.
- [3] C. Müller, W. Schöfer, A. Schweig, N. Thon, H. Vermeer, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5440-5443.
- [4] F. Bernardi, N. D. Epiotis, R. L. Yates, H. B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2385-2390.
- [5] G. I. L. Jones, D. G. Lister, N. L. Owen, M. C. L. Gerry, P. Palmieri, *J. Mol. Spectrosc.* **1976**, *60*, 348-360.
- [6] H. Wennerstrom, S. Forsen, B. Roos, *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 2430-2436.
- [7] H.-G. Mack, H. Oberhammer, C. O. Della Védova, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4238-4241.
- [8] K. I. Gobbato, C. O. Della Védova, H. G. Mack, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6152-6157.
- [9] M. F. Erben, C. O. Della Védova, R. M. Romano, R. Boese, H. Oberhammer, H. Willner, O. Sala, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1064-1071.
- [10] K. I. Gobbato, H.-G. Mack, H. Oberhammer, S. E. Ulic, C. O. Della Védova, H. Willner, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 2173-2177.
- [11] K. I. Gobbato, S. E. Ulic, C. O. Della Védova, H.-G. Mack, H. Oberhammer, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *266*, 527-532.
- [12] C. O. Della Védova, A. Haas, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *600*, 145-151.
- [13] C. O. Della Védova, *Spectrochim. Acta A* **1991**, *47*, 1619-1626.
- [14] A. C. Fantoni, C. O. Della Védova, *J. Mol. Spectrosc.* **1992**, *154*, 240-245.
- [15] D. R. Alleres, D. L. Cooper, T. P. Cunningham, J. Gerratt, P. B. Karadakov, M. Raimondi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1995**, *91*, 3357-3362.
- [16] M. F. Erben, C. O. Della Védova, *Helv. Chim. Acta* **2003**, *86*, 2379-2395.
- [17] J. G. Breitzer, A. I. Smirnov, L. F. Szczepura, S. R. Wilson, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1421-1429.
- [18] R. Steudel, Y. Drozdova, K. Miaskiewicz, R. H. Hertwig, W. Koch, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1990-1996.
- [19] C. J. Marsden, B. J. Smith, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 347-353.
- [20] C. J. Marsden, H. Oberhammer, O. Losking, H. Willner, *J. Mol. Struct.* **1989**, *193*, 233-245.
- [21] C. J. Marsden, B. Beagley, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1981**, *2*, 2213-2221.

- [22] M. F. Erben, C. O. Della Védova, H. Willner, F. Trautner, H. Oberhammer, R. Boese, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7070-7077.
- [23] M. F. Erben, C. O. Della Védova, H. Willner, R. Boese, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *21*, 4418-4425.
- [24] R. Kopitzky, H. Willner, H.-G. Mack, A. Pfeiffer, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6208-6213.
- [25] H.-G. Mack, C. O. Della Védova, H. Oberhammer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1145-1146.
- [26] F. Trautner, K. Gholivand, P. García, H. Willner, M. F. Erben, C. O. Della Védova, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3079-3085.
- [27] S. E. Ulic, A. Kosma, C. O. Della Védova, H. Willner, H. Oberhammer, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 10201-10205.