

УДК 543.51+547

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ РАСПАДА - ИОННЫЕ СЕРИИ МАСС-СПЕКТРОВ БЕНЗОЛА, 1,3,5,7-ЦИКЛООКТАТЕТРАЕНА, [18]-АННУЛЕНА, ГЕКСАФТОРБЕНЗОЛА И ЕГО ИЗОМЕРОВ

Н.Д. Каграманов

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, д. 28

e-mail: ndkagram@gmail.com

Аннотация: Настоящее сообщение посвящено результатам анализа последовательностей распада - ионным сериям масс-спектров: бензола, 1,3,5,7-циклооктатетраена, [18]-аннулена, а также гексафторбензола и его гомологов. Первичными группами отрыва в спектрах бензола и гексафторбензола являются группы: $\cdot\text{H}$, CH , $\cdot\text{C}_2\text{H}$, C_3H_3 , C_4H_2 , $\cdot\text{C}_5\text{H}_3$ и соответственно $\cdot\text{F}$ и CF . При ионизации и удалении одного из шести π -электронов бензола возникает его ^+M катион-радикал с соответствующей энергией возбуждения и одним из пяти вариантов перестройки сопряжений π -электронов его углеродного остова. Масс-спектр бензола состоит из шести серий фрагментных ионов. Первая серия ионов, включающая последовательный отрыв шести атомов водорода с образованием иона $^+\text{C}_6$ - результат фрагментации возбужденного $^+\text{M}_1$, в котором существующие π -сопряжения углеродного цикла сохраняются и их перестройка не происходит. Первичные отрывы групп CH , $\cdot\text{C}_2\text{H}$, C_3H_2 , C_4H_2 , и $\cdot\text{C}_5\text{H}_3$ пяти других ионных серий подтверждают, что в возбужденных ^+M бензола реализуются пять вариантов перестройки π -сопряжений, приводящих к образованию ионов $^+\text{C}_5\text{H}_5$, $^+\text{C}_4\text{H}_5$, $^+\text{C}_3\text{H}_4$, $^+\text{C}_2\text{H}_4$ и $^+\text{CH}_3$. В отличие от относительно интенсивных пиков серии 1 ($^+\text{C}_6\text{H}_5$ 16%), серии 3 ($^+\text{C}_4\text{H}_4$, 20%; $^+\text{C}_4\text{H}_3$ 21%; и $^+\text{C}_4\text{H}_2$ 19%), и серии 4 ($^+\text{C}_3\text{H}_3$ 14%), пики серий 2, 5 и 6 имеют минимальные интенсивности. Масс-спектр 1,3,5,7-циклооктатетраена C_8H_8 , по сравнению со спектром бензола, в результате увеличения числа возможных π -электронных сопряжений углеродных атомов, включает восемь серий ионов. В масс-спектре [18]-аннулена $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$ число серий увеличивается до 18. Масс-спектры бензола, [18]-аннулена и неароматического аннулена-8 состоят из шести, восемнадцати и соответственно восьми серий ионов, число которых соответствует числу углеродных атомов данных циклов.

Такое совпадение - результат того, что при фрагментации возбужденных молекулярных катион-радикалов реализуются все возможные варианты перестройки их π -сопряжений, а также вариант фрагментации с сохранением существующих сопряжений, когда происходят только отрывы атомов водорода. Ионные серии бензола, 1,3,5,7-циклооктатетраена C_8H_8 и [18]-аннулена $C_{18}H_{18}$ фрагментируют, не разветвляясь и не пересекаясь. В отличие от шести ионных серий бензола гексафторбензол фрагментирует с образованием двух серий, различающихся последовательностью отрывов. Одна из серий ионов включает последовательные отрывы четырех атомов фтора, CF и $\cdot F$ с образованием иона $^+C_5$. Другая серия, после первичного отрыва CF разветвляется, фрагментируя как с отрывом CF , так и с отрывом $\cdot F$. В отличие от ионных серий масс-спектра бензола, в спектрах гексафторбензола и его изомеров перестройка π -сопряжений цикла не происходит, поскольку ни одна из двух образующихся ионных серий не является результатом возникновения какого либо нового π -сопряжения.

Ключевые слова: ионные серии масс-спектров, π -сопряжения, СН-аннулены, регулярные фрагментные группы $(CH)_n$, $(CF)_n$, бензол, гексафторбензол.

Введение

Последовательности распада - ионные серии масс-спектров соединений, содержащих регулярные фрагментные группы $(C_2H_4)_n$ и $(CF_2)_n$, рассмотрены в [1]. В настоящем сообщении представлены ионные серии масс-спектров аннуленов $(CH)_n$ $n=6, 8$ и 18 , серии ионов гексафторбензола, гексафторбензола Дьюара, а также 1,1,1,6,6,6-гексафтор-2,4-гексадиина из библиотек NIST.

Часть химии углеводородов, которая имеет дело с изомерами, состоящими только из метиновых звеньев, привлекала и по-прежнему привлекает исследователей [2]. Теория сопряжения, возникшая из теории резонанса Л. Полинга и теории мезомерии К. Ингольда постоянно дополняется и расширяется [3-5].

Из-за высокой лабильности структурных изомеров бензола (1): бензвалена (2), бензола Дьюара (3), призмана (4) и бициклопропенила (5), масс-спектр снят только для бензола. Нестабильные структурные изомеры бензола впервые были получены при фотолизе бензола [6]. Изомеры циклооктатетраена $(CH)_8$ возникали при его флеш-пиролизе [7] а также фотолизе [6]. В условиях термических или фотохимических реакций в зависимости от величины приобретаемой энергии, в молекулах аннуленов реализуются новые π -сопряжения, приводящие к образованию соответствующих изомеров. При ионизации электронами также происходит возбуждение молекулярных катион-радикалов, избыточная энергия которых

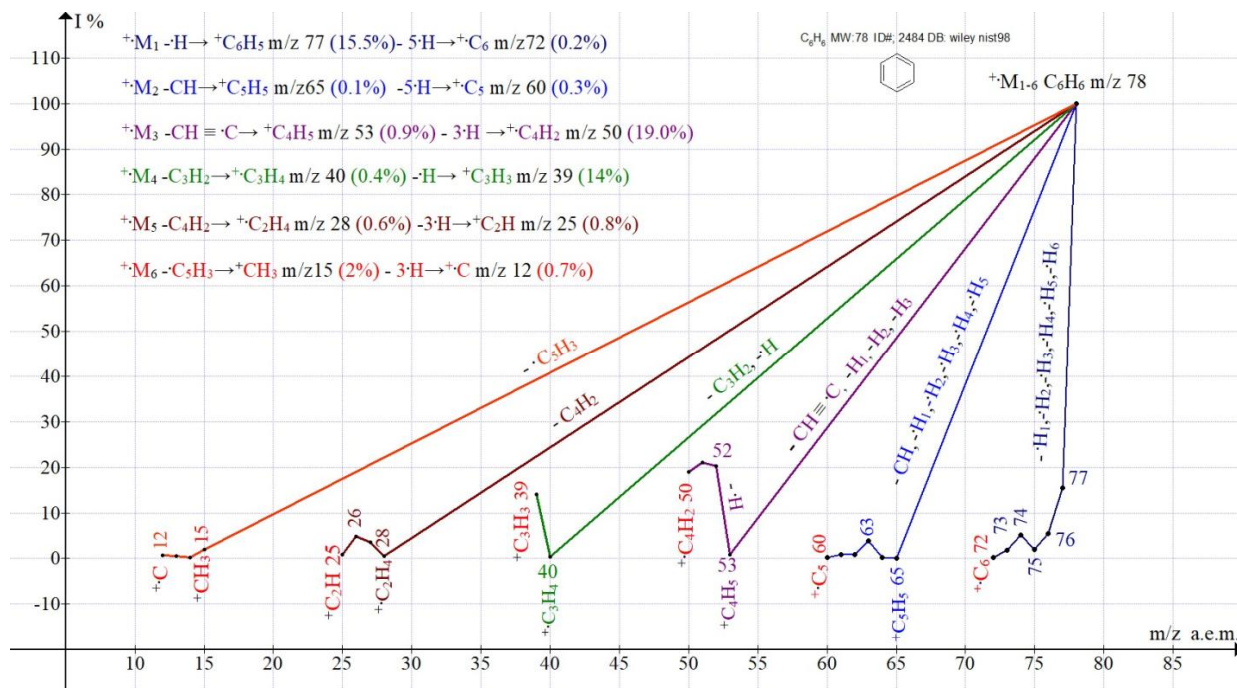
активирует перестройку π -сопряжений. В результате масс-спектр аннулена представляет собой сумму ионных серий фрагментаций катион-радикалов со всеми возможными π -сопряжениями.

Сравнение представленных в настоящем сообщении ионных серий масс-спектров аннуленов $(\text{CH})_n$ $n=6, 8$ и 18 , серии ионов перфторбензола, перфторбензола Дьюара а также 1,1,1,6,6,6-гексафтор-2,4- гексадина позволяет установить наличие или отсутствие π -сопряжений их углеродных атомов.

Ионные серии бензола, 1,3,5,7-циклооктатетраена, [18]-аннулена

При изучении масс-спектра бензола, впервые были выделены пять первичных процессов его фрагментации: потеря $\cdot\text{H}$, H_2 , C_2H_2 , $\cdot\text{C}_3\text{H}_3$ и $\cdot\text{CH}_3$ с образованием соответственно $^+\text{C}_6\text{H}_5$, $^+\text{C}_6\text{H}_4$, $^+\text{C}_4\text{H}_4$, $^+\text{C}_3\text{H}_3$ и $^+\text{C}_5\text{H}_3$ [8]. В условиях электронного удара исследовался распад дейтерозамещенных бензолов, а также дейтеробензола с одним изотопом C_{13} [9-10].

Масс-спектр бензола (Рис. 1) состоит из пяти ионных серий, возникающих в результате перестройки углеродного остова в соответствии с пятью возможными вариантами π -сопряжений (серии 2-6) [5]. Ещё одна серия 1 соответствует сохранению углеродного остова $^+\text{C}_6$.



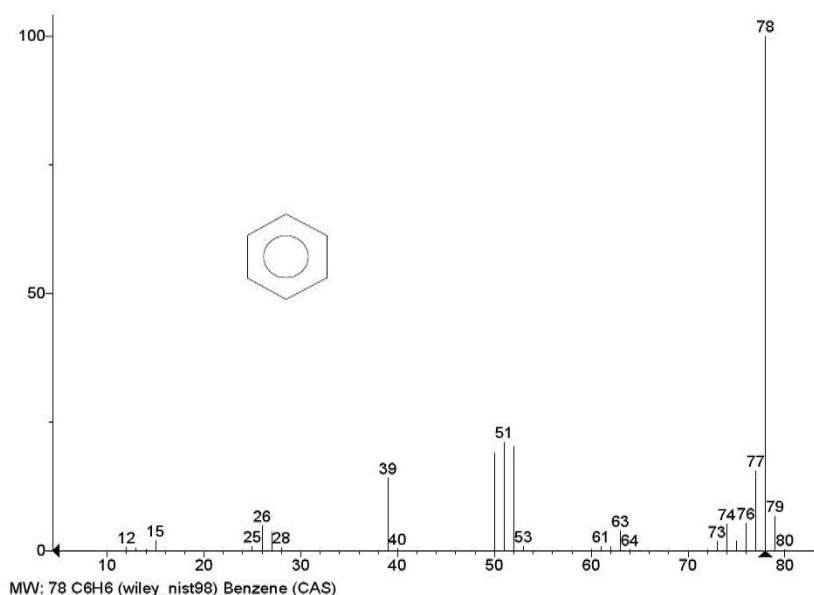


Рисунок 1. Масс-спектр бензола C_6H_6 ID#: 2484 DB: wiley_nist98 и шесть серий его ионов.

При удалении электрона π_1 возникает возбужденный молекулярный катион-радикал $^+\cdot M$ без перестройки сопряжений. Он фрагментирует последовательными отрывы шести атомов водорода с образованием иона $^+C_6$ (m/z 72 0,2%). В результате удаления электрона π_2 (сопряжение C_1-C_5) происходит выброс карбина CH , образуется ион $^+C_5H_5$, который фрагментирует последовательными отрывами пяти атомов водорода, превращаясь в ион $^+C_5$ (m/z 60 0.3%).

В результате удаления электрона π_3 (сопряжение C_1-C_2) происходит выброс $\cdot C_2H$, возникает ион $^+C_4H_5$, отрыв от которого трех атомов водорода приводит к иону $^+C_4H_2$ (m/z 50 19%).

Удаление электрона π_4 (сопряжение C_1-C_3) приводит к выбросу C_3H_2 , образуется ион $^+C_3H_4$ (m/z 40 0.4%). Последующий отрыв атома $\cdot H$ приводит к иону $^+C_3H_3$ (m/z 39 14%).

При удалении электрона π_5 (сопряжение C_1-C_4) происходит отрыв C_4H_2 , образуется ион $^+C_2H_4$ (m/z 39 0,6%). Последующий отрыв от него трех атомов водорода приводит к иону ^+C_2H (m/z 25 0,8%). В результате удаления электрона π_6 (сопряжение C_5-C_1) происходит отрыв $\cdot C_5H_3$, образуется ион $^+CH_3$ (m/z 15 2%). Ион $^+CH_3$ теряет три атома водорода, образуя ион $^+C_1$ (m/z 12 0.7%).

Масс-спектры линейных изомеров бензола: 1,3-гексадиен-5-ина, 1,5-гексадиен-3-ина и 2,4-гексадиена, также как и масс-спектр бензола состоят из шести серий ионов. Серии их спектров отличаются от серий бензола главным образом изменениями интенсивностей некоторых пиков, а также максимально возможным числом выбросов атомов водорода ионами с m/z 52 и 39. Хотя масс-спектр 1,5-гексадиена, содержит тот же набор пиков, как и

спектр бензола, однако поскольку π -сопряжение его терминальных групп CH_2 невозможно, интенсивности пиков спектра 1,5-гексадина резко отличаются от интенсивностей пиков спектра бензола. Базовым пиком в его спектре является пик иона $^+\text{C}_3\text{H}_3$, возникающий при распаде молекулы пополам.

В работе [11] исследовались процессы ионизации и фрагментации семи изомеров C_8H_8 (стирола, циклооктатетраена, кубана, бензоциклобутена, син- и анти-трицикло[4.2.0.0.2,5]-3,7-октадиена). Структуры ионов-фрагментов постулировались путем сравнения их теплоты образования с теплотой образования других ионов с соответствующим отношением массы к заряду.

В отличие от ароматических аннуленов с пятью, шестью и семью углеродными циклами, четырехчленное кольцо циклобутана не имеет ароматического упрочнения, и обе двойные связи его локализованы в определенных местах молекулы [12]. Аналогично циклобутану, восьмичленное кольцо углеродных атомов с четырьмя двойными связями также не является ароматическим: π -электроны в нем локализованы и не сопряжены, т. е. не дают общего замкнутого в себе облака [12]. В отличие от плоской молекулы бензола молекула циклооктатетраена имеет конформацию ванны [3]. Однако, в условиях ионизации электроном, в возбужденных молекулярных катион-радикалах $^+\text{C}_8\text{H}_8$ происходит перестройка π -орбиталей, приводящая к появлению новых π -сопряжений.

На Рис. 2 представлены восемь ионных серий масс-спектра 1,3,5,7-циклооктатетраена. Серии не пересекаются между собой и не разветвляются.

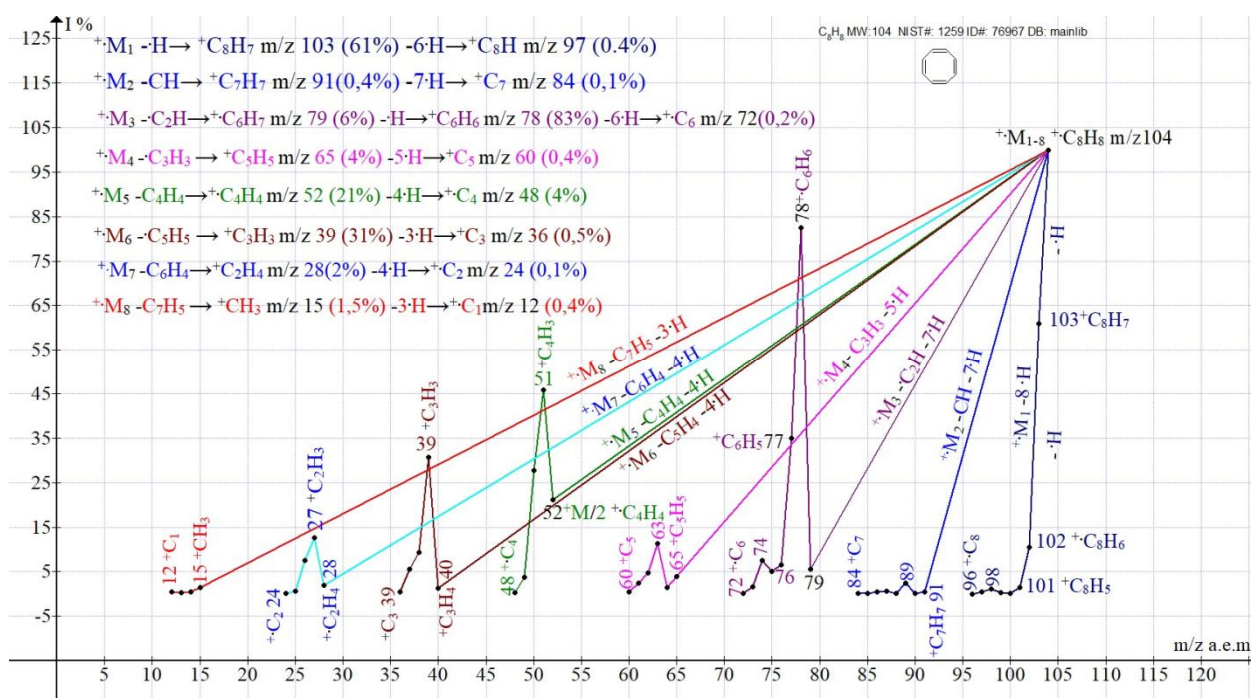


Рисунок 2. Восемь серий ионов масс-спектра 1,3,5,7-циклооктатетраена C_8H_8

MW: 104 NIST#: 1259 ID#: 76967 DB: mainlib.

После первичных отрывов, приводящих к нарушению π -сопряжения последующий выброс атома водорода в сериях 3, 4, 5, 6 и 7 приводит к резкому росту интенсивностей пиков соответствующих ионов в результате возникновения новых π -сопряжений и стабилизации. Наиболее интенсивной серией спектра является серия 3 $^+\text{M}_3$. Она возникает при отрыве $\cdot\text{C}_2\text{H}$ и выбросе $\cdot\text{H}$, с образованием катион-радикала бензола $^+\text{C}_6\text{H}_6$ m/z 78 (83%), фрагментирующего последующими отрывами шести атомов водорода. Масс-спектры изомеров C_8H_8 : бицикло[4.2.0]окта-1,3,5-триена и стирола, состоящие также из восьми серий ионов отличаются от спектра циклооктатетраена меньшими интенсивностями их фрагментных пиков.

В [18]-аннулене, при большом размере его цикла внутренние протоны не заслоняют друг друга. Размещение атомов водорода происходит без значительного искажения валентных углов. [18]-аннулен обладает свойствами, позволяющими квалифицировать его как ароматический [3].

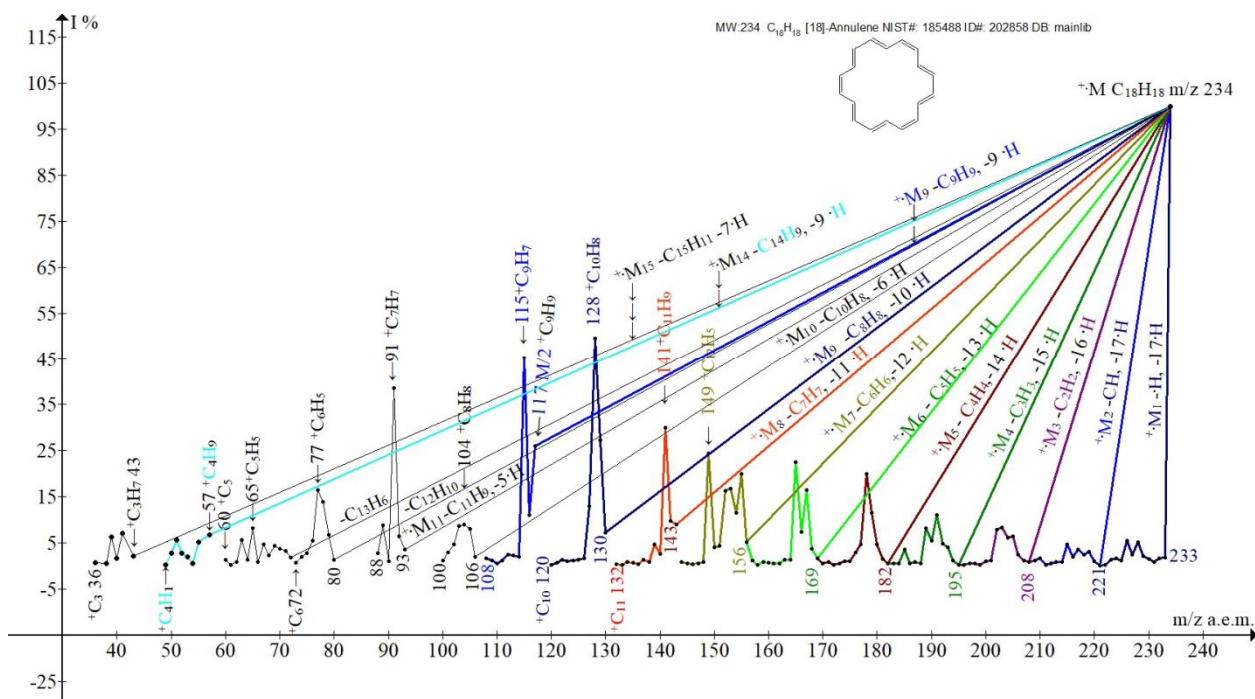


Рисунок 3. 15 ионных серий масс-спектра [18]-аннулена $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$ MW: 234
NIST#: 185488 ID#: 202858 DB: mainlib.

Масс-спектр [18]-аннулена должен состоять из восемнадцати ионных серий. Представленный на Рис. 3 спектр, состоящий из пятнадцати серий не является полным

спектром [18]-аннулена, так как в нем отсутствуют, как минимум, две малоинтенсивных серии, завершающиеся образованием ионов $^+C_2$ и $^+C_1$.

Ионные серии 1-фтор- и 1,2-дифторбензолов, 1,2,4-трифторбензола, гексафторбензола, гексафторбензола Дьюара, 1,1,1,6,6,6-гексафтор-2,4-гексадина

Гексафторбензол, полученный пиролизом $CFBr_3$ [13] впервые был исследован методом масс-спектрометрии и его масс-спектр сравнивался со спектром бензола [14]. Масс-спектры фторированных бензолов от фторбензола до гексафторбензола, значения их потенциалов ионизации и потенциалов появления ионов в условиях электронного удара и фотоионизации, а также значения энергии связей C-H и C-F представлены в обзоре [15].

Электронная делокализация молекул бензола и гексафторбензола анализировалась в условиях индуцированного магнитного поля. Детальный анализ магнитных дескрипторов (RCS, NICS или B^{ind}_z) привел авторов к выводу, что бензол более ароматичен, чем гексафторбензол, а фторирование бензола снижает ароматичность из-за уменьшения числа π -сопряжений кольца [16].

Анализ ионных серий масс-спектров фторбензола, 1,2-дифторбензола, 1,2,4-трифторбензола, гексафторбензола и его изомеров позволил нам проследить изменение числа серий ионов, а также характера фрагментаций.

Замена одного атома водорода бензола на атом фтора (Рис. 4) приводит к увеличению числа серий его масс-спектра с семи до тринадцати.

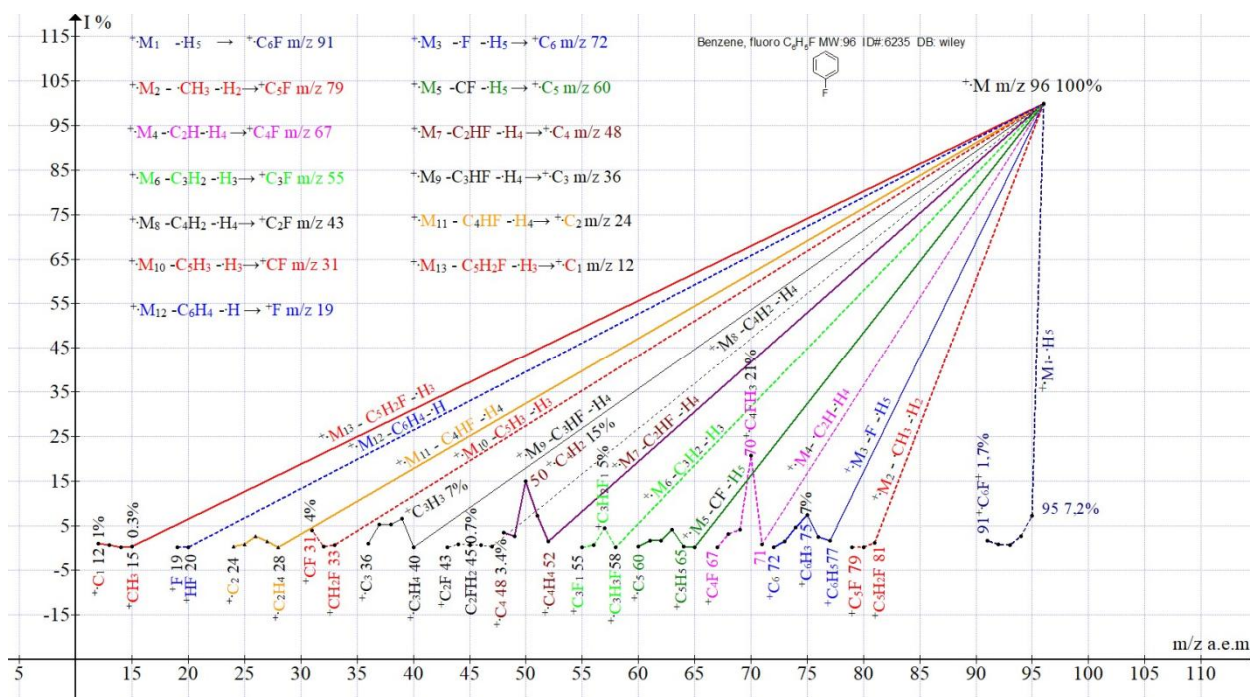


Рисунок 4. Тринадцать серий ионов масс-спектра фторбензола C_6H_5F

ID#: 6235 DB: wiley_nist98.

Шесть ионных серий масс-спектра бензола (серии 1, 2, 3, 4, 5, 6), завершающихся шестью углеродными ионами ($^+C_1$, $^+C_2$, $^+C_3$, $^+C_4$, $^+C_5$, $^+C_6$), сохраняются в спектре фторбензола (серии 3, 5, 7, 9, 11, 13) (Рис. 4). Возникает ещё семь новых, фторсодержащих ионных серий, завершающихся шестью фторуглеродными ионами: ^+C_6F m/z 91 (1.7%), ^+C_5F m/z 79 (0.1%), ^+C_4F m/z 67 (0.1%), ^+C_3F m/z 55 (0.2%), ^+C_2F m/z 43 (0.1%), ^+CF m/z 31 (3.9%) (серии 1, 2, 4, 6, 8, 10) (Рис.4). Седьмой серией является серия (12) - отрыв молекулы C_6H_4 с образованием иона ^+HF (0.1%).

Замена одного атома водорода бензола на фтор не приводит к нарушению π -сопряжений в катион-радикале $^+C_6H_5F$. Однако интенсивности пиков ионов $^+CH_3$, $^+C_2H_4$, $^+C_3H_3$, $^+C_4H_4$, в масс-спектре фторбензола в 6, 3, 2, и в 10 раз меньше соответствующих интенсивностей этих пиков в спектре бензола. Исключением является только пик иона $^+C_5H_3$, интенсивности которого одинаковые (4%) в обоих спектрах.

Замена двух атомов водорода бензола на фтор (Рис. 5) приводит к увеличению числа серий фторсодержащих ионов до девяти и уменьшению числа серий углеводородных серий ионов до четырех. Общее число ионных серий спектра 1,2-дифторбензола, равное тринадцати, сохраняется, как и в спектре фторбензола.

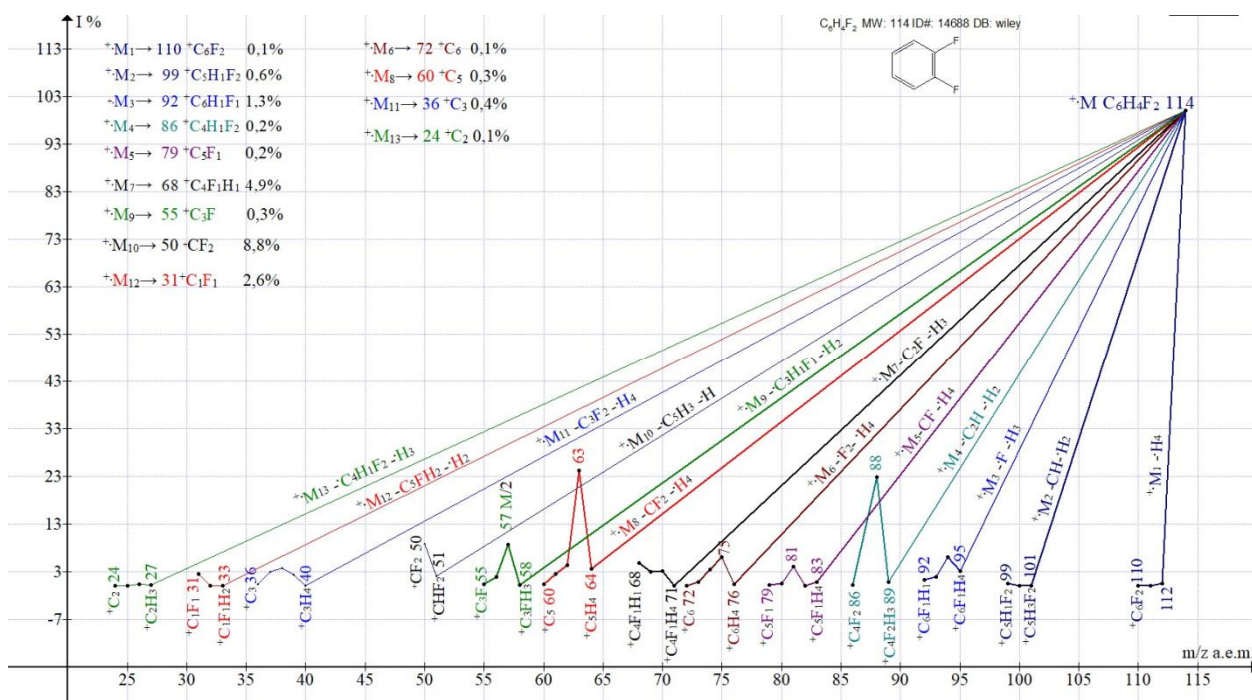


Рисунок 5. Тринадцать серий ионов масс-спектра 1,2-дифторбензола $C_6H_4F_2$
ID#: 14688 DB: wiley_nist98.

Возможности π -сопряжений между четырьмя СН-связями шестичленного цикла дифторбензола снижаются. Тем не менее, по-видимому сохраняется возможность π -сопряжений между водородзамещенными и фторзамещенными атомами углерода.

Замещение трех атомов водорода бензола на фтор приводит к уменьшению числа образующихся серий до восьми, при этом серии 3, 4 и 5 - разветвляются (Рис. 6).

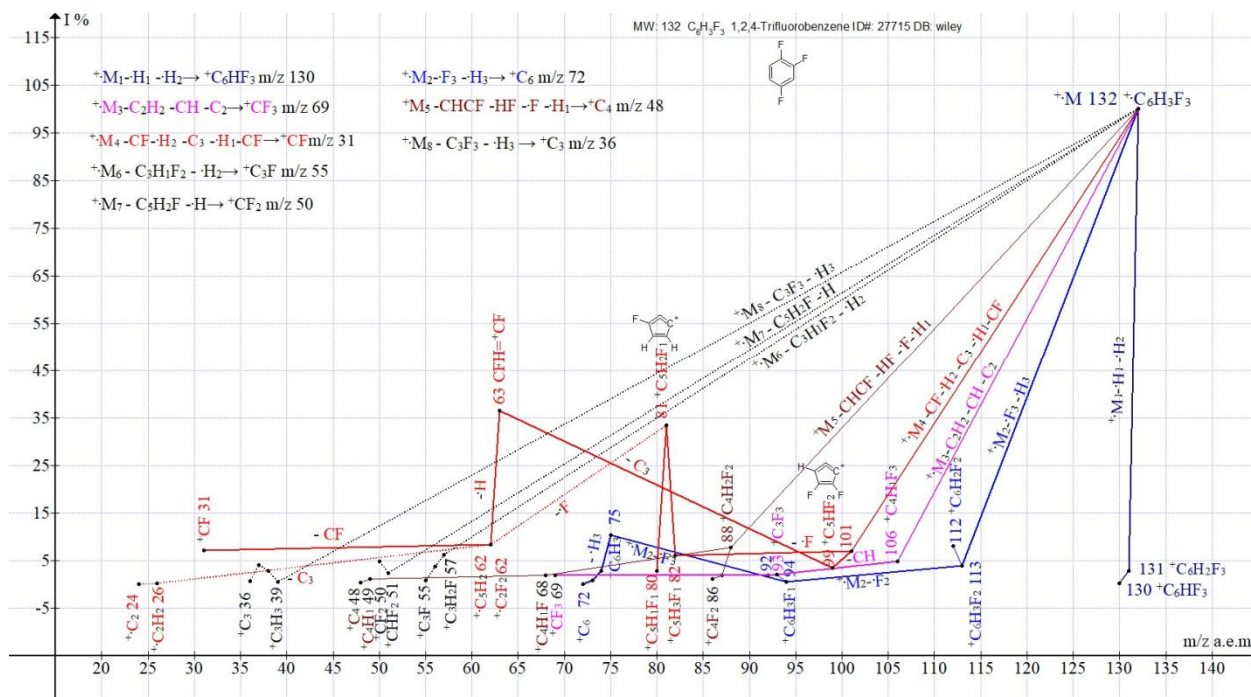


Рисунок 6. Восемь серий ионов масс-спектра 1,2,4-трифторбензола $C_6H_3F_3$
ID#: 27715 DB: wiley_nist98.

В отличие от масс-спектра бензола, состоящего из шести независимых, непересекающихся и неразветвляющихся серий ионов, в спектре гексафторбензола число их сокращается до двух серий (Рис. 7).

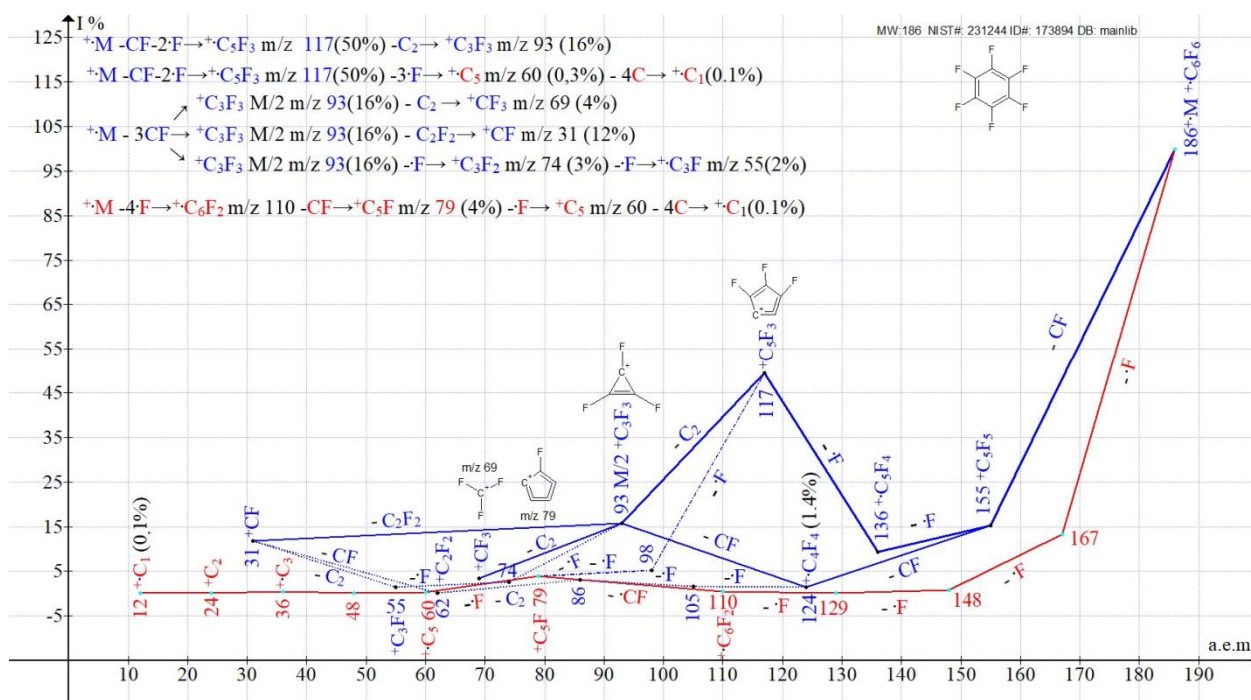


Рисунок 7. Две серии ионов масс-спектра перфторбензола C_6F_6
 MW: 186 NIST#: 231244 ID#: 173894 DB: mainlib.

Одна из серий, начинающаяся с отрыва четырех атомов $\cdot F$ (на Рис. 7 отмечена красным цветом), завершается ионом $+C_5$, фрагментирующим последовательными отрывами атомов углерода. Она напоминает первую серию ионов бензола, образующуюся в результате последовательного отрыва шести атомов водорода. Другая, более интенсивная и разветвленная серия (отмечена синим цветом), начинается с отрыва фторкарбина CF . Последующие чередующиеся отрывы атомов фтора и CF приводят к образованию перегруппировочных ионов $+C_5F_3$ m/z 117, $+C_3F_3$ m/z 93 и $+CF_3$ m/z 69. Фрагментация этой серий носит нерегулярный характер, поскольку один и тот же ион, как например $+C_5F_5$ фрагментирует как с отрывом $\cdot F$, так и с отрывом CF . В ходе фрагментации происходит смена отрываемых частиц и радикалов. Данная серия, отмеченная синим цветом, разветвляется на две серии, которые затем соединяются, а потом опять разветвляются.

В отличие от шести ионных серий бензола (Рис. 1), две ионных серии гексафторбензола (Рис. 7) не согласуются ни с одним из возможными вариантами перестройки π -сопряжений шестичленного цикла.

Серия, фрагментирующая путем четырех последовательных отрывов атомов фтора (отмечена красным цветом Рис. 7), согласуется с наличием π -сопряжений шестичленного цикла $+C_6F_6$, однако не является результатом их перестройки.

В отличие от нестабильного C_6H_6 бензола Дьюара, гексафторбензол Дьюара C_6F_6 стабилен. Его масс-спектр (Рис. 8), также как и масс-спектр гексафторбензола состоит из двух серий ионов, которые разветвляются и пересекаются.

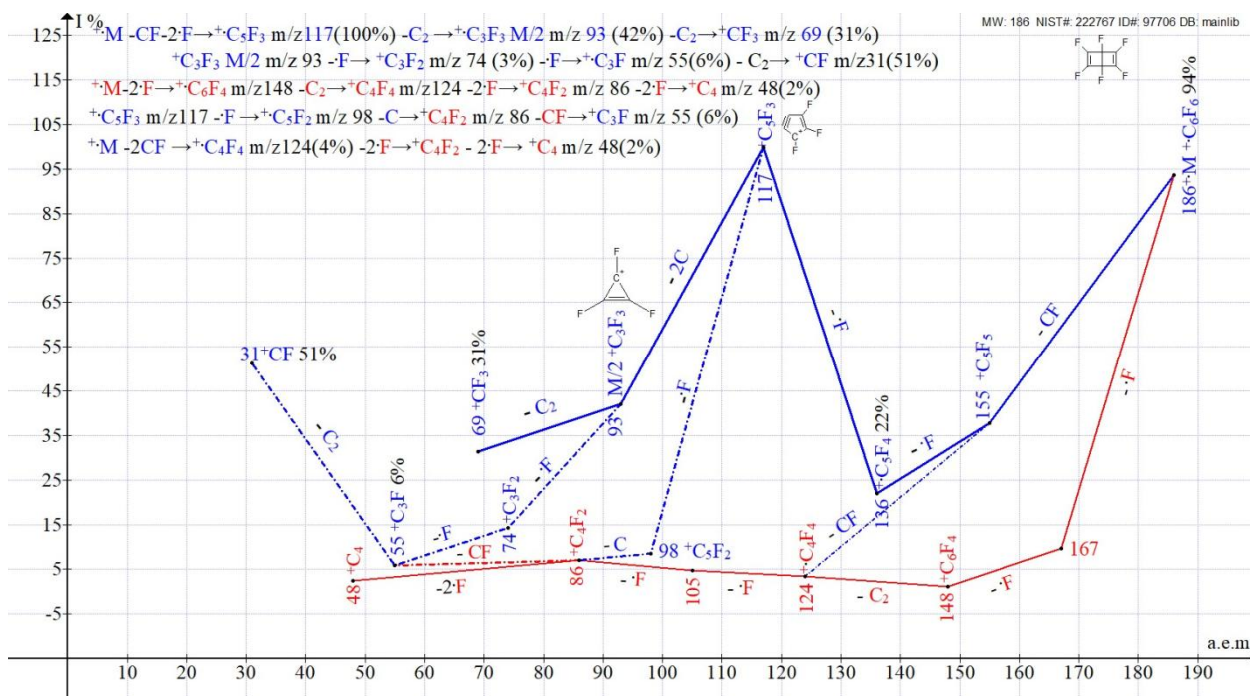


Рисунок 8. Две серии ионов масс-спектра 1,2,3,4,5,6-гексафтор бицикло[2.2.0]гекса-2,5-диена (бензол Дьюара) C_6F_6 MW: 186 NIST#: 222767 ID#: 97706 DB: mainlib.

Наличие в молекуле 1,1,1,6,6,6-гексафтор-2,4- гексадиина (Рис. 9) двух терминальных трифторметильных групп добавляет в схему его распада последовательные фрагментационные отрывы F и CF_2 , а также CF_2 и F .

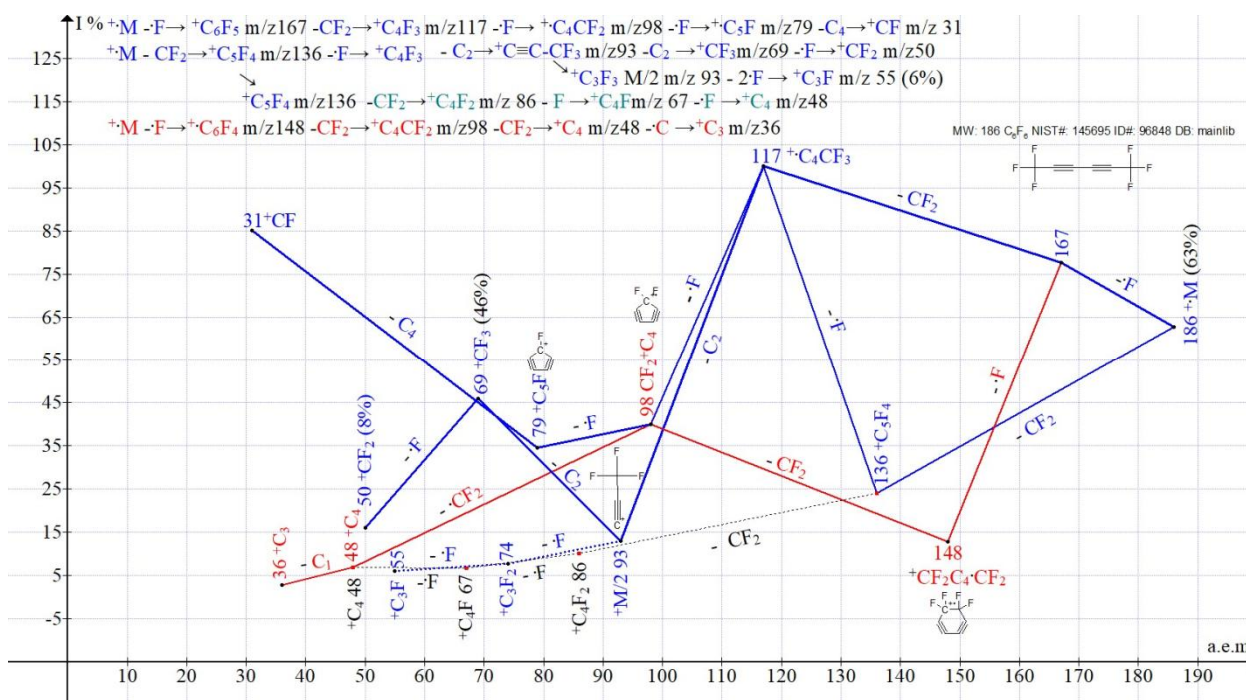


Рисунок 9. Две серии ионов масс-спектра 1,1,1,6,6,6-гексафтор-2,4-гексадиена C_6F_6
MW: 186 NIST#: 145695 ID#: 96848 DB: mainlib.

В спектре (Рис. 9) базовым пиком является пик $+C_4CF_3$ m/z 117 $+M -F -CF_2$. Из-за π -сопряжения диинильных групп интенсивность пика иона $+C_3F_3$ M/2 m/z 93 не превышает 13%.

Заключение

Анализ ионных серий бензола, аннуленов $(CH)_n$ $n=8$ и 18 позволяет заключить, что в возбужденном состоянии ароматические бензол и [18]-аннулен, а также неароматичный циклооктатетраен $(CH)_8$ фрагментируют одинаково. В их спектрах реализуются все возможные варианты перестройки π -сопряжений углеродных атомов.

Замена в молекуле бензола одного атома водорода на атом фтора приводит к возникновению семи новых фторсодержащих ионных серий, что подтверждает наличие π -сопряжений не только между CH -группами, но и между CH - и CF -группами.

В масс-спектре 1,2-дифторбензола число углеводородных серий ионов снижается с шести до четырех серий. Дальнейшее замещение атомов водорода на атомы фтора приводит не только к уменьшению числа серий углеводородных ионов, но также и к уменьшению числа фторсодержащих серий.

В масс-спектре гексафторбензола одна из двух образующихся ионных серий, возникает в результате последовательных отрывов четырех атомов фтора и CF , что согласуется с π -сопряжением, по крайней мере, четырех углеродных атомов его цикла.

Другая, разветвляющаяся серия ионов гексафторбензола возникает в результате чередующихся отрывов атомов фтора и CF, не подтверждающих перестройку π -сопряжений углеродных атомов цикла и возникновение новых π -сопряжений.

Различие первичных групп отрывов в спектрах бензола: $\cdot\text{H}$, CH , $\cdot\text{C}_2\text{H}$, C_3H_3 , C_4H_2 , $\cdot\text{C}_5\text{H}_3$ и гексафторбензола: $\cdot\text{F}$, CF , а именно отсутствие отрывов $\cdot\text{C}_2\text{F}$, C_3F_3 , C_4F_2 и $\cdot\text{C}_5\text{F}_3$ по видимому указывает на невозможность перестройки существующих π -сопряжений фторзамещенных углеродных атомов ^{+}M гексафторбензола.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строений молекул ИНЭОС РАН.

Список литературы

1. Каграманов Н.Д., Последовательности фрагментаций – ионные серии масс-спектров n -алкилгалогенидов, α,ω -дигалогеналканов, α,ω -дигалогенперфторалканов, *Fluorine notes*, **2022**, 1(140), 5-6.
2. Scott L.T., Jones M. Jr., Rearrangements and interconversions of compounds of the formula $(\text{CH})_n$, *Chemical Reviews*, **1972**, 72(2), 181-203.
3. Горелик М. В., Современное состояние проблемы ароматичности, *Успехи химии*, **1990**, 59(2), 197-228.
4. Миняев Р. М., Минкин В. И., Грибанова Т. Н., Орбитальная стабилизация сверхнапряжений D_{3d} конформации бензола, *Доклады АН*, **2003**, 393(3), 345-348.
5. Родионова Е. В., Томилин О. Б., Фомина Л. В., Родин Е. А., Изучение термических превращений валентных изомеров бензола, сборник научных статей Изд. Ивановского гос. Университета им Н.П. Огарёва, 2018г.
6. Ward H. R. and Wishnok J. S., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 1085.
7. Criegee R. and Schroder G., *Angew. Chem.*, **1959**, 71, 70.
8. Franklin J. L. and Field F. H., *J. Chem. Phys.*, **1953**, 21, 2082.
9. Pryor William A., Henderson R.W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1970**, 2, 7236-7238.
10. Meyerson Seymour, Perry W. O., Beynon J. H., Baitinger W. E.; at all *J. Amer. Chem. Soc.*, **1970**, 92(24), 7236-7238.
11. Franklin J. L. and Carroll S.R., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1969**, 22, 5940-5946.

12. Щукарев С. А. Лекции по общему курсу химии, Издательство Ленинградского Университета, **1964**, Том II, 443 стр., стр. 365.
13. Desirant, Y., Bull. Acad. Belg. Cl. Sci., **1955**, 41, 759.
14. Dibeler, V. H., Reese, R. M. and Mohler, F. L., J. Chem. Phys., **1957**, 26, 304.
15. Advances in fluorine chemistry, Vol. 2, London, Butterworths, **1961**, Majer J. R., Mass spectrometry of fluorine compounds, Fluorinated Benzenes, 83-92.
16. Torres-Vega J. J., Vasquez-Esinal A., Ruiz L., Fernandez-Herrera M. A., Alvarez-Thon L., Merino Gabriel, and Tiznado William, ChemistryOpen, **2015**, 4, 302-307.