

UNIVERSITATEA BABES-BOLYAI

Facultatea de Chimie si Inginerie Chimica

Contribuții la Chimia Compușilor Calcogen-organici

Rezumatul tezei de doctorat

Pöllnitz Alpár Zoltán

**Conducator stiințific:
Prof. Dr. CRISTIAN SILVESTRU**

**Cluj-Napoca
2011**

Comisia

Presedinte: Prof. Dr. Luminita Silaghi-Dumitrescu Universitatea Babes-Bolyai

Referent: Prof. Dr. Marius Andruh Universitatea Bucuresti

Referent: Prof. Dr. Jean-Francois Carpentier Universitatea Babes-Bolyai

Referent: Prof. Dr. Ion Grosu Universitatea Rennes 1

Data sustinerii: 22 Iunie 2011

Continut

| | |
|---|----|
| Abrevieri, acronime si simboluri | 5 |
| 1. Introducere | 6 |
| 2. Date de literatura | 10 |
| 2.1. Compusi seleniu-organici cu coordinare intramoleculara | 11 |
| 2.1.1. Compusi diorgao-diseleniu(I), R-Se-Se-R | 11 |
| 2.1.1.1. Preparare | 14 |
| 2.1.1.2. Spectroscopie RMN..... | 16 |
| 2.1.1.3. Spectroscopie IR | 17 |
| 2.1.1.4. Difractie de raze X pe monocristal..... | 17 |
| 2.1.2. Halogenuri seleniu-organice..... | 21 |
| 2.1.2.1. Preparare | 23 |
| 2.1.2.2. Spectroscopie RMN..... | 24 |
| 2.1.2.3. Spectroscopie IR | 25 |
| 2.1.2.4. Difractie de raze X pe monocristal..... | 25 |
| 2.2. Selenolati de metale | 28 |
| 2.2.1. Precursori seleniu-organici..... | 28 |
| 2.2.1.1. Preparare | 29 |
| 2.2.1.2. Spectroscopie RMN..... | 31 |
| 2.2.1.3. Difractie de raze X pe monocristal..... | 32 |
| 2.2.2. Selenolati ai metalelor din grupa 4..... | 36 |
| 2.2.2.1. Preparare | 37 |
| 2.2.2.2. Spectroscopie RMN..... | 40 |
| 2.2.2.3. Difractie de raze X pe monocristal..... | 41 |
| 2.2.3. Selenolati ai metalelor din grupa 12..... | 43 |
| 2.2.3.1. Preparare | 45 |
| 2.2.3.2. Spectroscopie RMN..... | 46 |
| 2.2.3.3. Difractie de raze X pe monocristal..... | 47 |
| 3. Contributii originale | 50 |
| 3.1. Aspecte generale | 51 |
| 3.2. Compusi diorgao-diseleniu(I), R-Se-Se-R..... | 52 |
| 3.2.1. Preparare | 52 |
| 3.2.2. Spectroscopie RMN..... | 55 |
| 3.2.3. Spectroscopie IR | 57 |
| 3.2.4. Difractie de raze X pe monocristal..... | 58 |
| 3.3. Halogenuri seleniu-organice..... | 63 |
| 3.3.1. Preparare | 63 |
| 3.3.2. Spectroscopie RMN..... | 63 |
| 3.3.3. Difractie de raze X pe monocristal..... | 66 |
| 3.3.4. Calcule teoretice | 74 |
| 3.4. Selenolati de metale | 77 |
| 3.4.1. Precursori seleniu-organici..... | 77 |
| 3.4.1.1. Preparare | 77 |

| | | |
|----------|--|-----|
| 3.4.1.2. | Spectroscopie RMN | 79 |
| 3.4.2. | Selenolati de zirconiu | 83 |
| 3.4.2.1. | Preparare | 83 |
| 3.4.2.2. | Spectroscopie RMN | 84 |
| 3.4.3. | Selenolati ai metalelor din grupa 12 | 85 |
| 3.4.3.1. | Preparare | 85 |
| 3.4.3.2. | Spectroscopie RMN | 87 |
| 3.4.3.3. | Spectrometrie de masa | 91 |
| 3.4.3.4. | Spectroscopie IR | 93 |
| 3.4.3.5. | Difracție de raze X pe monocristal | 93 |
| 3.5. | Produsi organici de cuplare obtinuti accidental | 102 |
| 3.5.1. | Preparare | 102 |
| 3.5.2. | Spectroscopie RMN | 103 |
| 3.5.3. | Spectrometrie de masa | 104 |
| 3.5.4. | Difracție de raze X pe monocristal | 105 |
| 4. | Partea experimentală | 107 |
| 4.1. | Materiale și proceduri | 108 |
| 4.2. | Compusi diorgano-diseleniu (I) | 110 |
| 4.2.1. | Prepararea a [2-(Me ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄]Li (1) | 110 |
| 4.2.2. | Prepararea a [2-(Me ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄] ₂ Se ₂ (2) | 110 |
| 4.2.3. | Prepararea a [2-(Et ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄]Br (3) | 111 |
| 4.2.4. | Prepararea a [2-(Et ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄]Li (4) | 111 |
| 4.2.5. | Prepararea a [2-(Et ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄] ₂ Se ₂ (5) | 112 |
| 4.2.6. | Prepararea a [2-(ⁱ Pr ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄]Br (6) | 113 |
| 4.2.7. | Prepararea a [2-(ⁱ Pr ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄] ₂ Se ₂ (7) | 114 |
| 4.2.8. | Prepararea a [2-{(CH ₂ O) ₂ CH}C ₆ H ₄]Li (8) | 115 |
| 4.2.9. | Prepararea a [2-{(CH ₂ O) ₂ CH}C ₆ H ₄] ₂ Se ₂ (9) | 115 |
| 4.2.10. | Prepararea a [2-{OCH}C ₆ H ₄] ₂ Se ₂ (10) | 116 |
| 4.2.11. | Prepararea a [2-{PhCH ₂ NCH}C ₆ H ₄] ₂ Se ₂ (11) | 117 |
| 4.2.12. | Prepararea a [{(2,6- ⁱ Pr ₂ C ₆ H ₄)NCH}C ₆ H ₄] ₂ Se ₂ (12) | 118 |
| 4.2.13. | Prepararea a [2-{OCH ₂ CH ₂ N(CH ₂) ₂ NCH}C ₆ H ₄] ₂ Se ₂ (13) | 119 |
| 4.2.14. | Prepararea a [2-{Me ₂ N(CH ₂) ₂ NCH}C ₆ H ₄] ₂ Se ₂ (14) | 120 |
| 4.3. | Halogenuri seleniu-organice | 121 |
| 4.3.1. | Prepararea a [2-(Et ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄]SeCl (15) | 121 |
| 4.3.2. | Prepararea a [2-(Et ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄]SeBr (16) | 122 |
| 4.3.3. | Prepararea a [2-(Et ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄]SeI (17) | 123 |
| 4.4. | Selenolati de metale | 124 |
| 4.4.1. | Precursori seleniu-organici | 124 |
| 4.4.1.1. | Prepararea a [2-(Me ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄]SeNa (18) | 124 |
| 4.4.1.2. | Prepararea a [2-(Me ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄]SeSiMe ₃ (19) | 125 |
| 4.4.1.3. | Prepararea a [2-(Et ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄]SeNa (20) | 126 |
| 4.4.1.4. | Prepararea a [{2-(PhCH ₂ NCH)C ₆ H ₄]Se]K (21) | 127 |
| 4.4.1.5. | Prepararea a {2-[(2,4- ⁱ Pr ₂ C ₆ H ₄)NCH]C ₆ H ₄ }SeNa (22) | 128 |
| 4.4.2. | Selenolati de zirconiu | 129 |

| | | |
|----------|--|-----|
| 4.4.2.1. | Prepararea a $[\{2-(\text{PhCH}_2\text{NCH})\text{C}_6\text{H}_4\}\text{Se}]_2\text{ZrCp}_2$ (23) | 129 |
| 4.4.2.2. | Prepararea a $(\{[(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{NCH}]\text{C}_6\text{H}_4\}\text{Se})_2\text{ZrCp}_2$ (24) | 130 |
| 4.4.3. | Selenolati ai metalelor din grupa 12 | 131 |
| 4.4.3.1. | Prepararea a $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}]_2\text{Zn}$ (25) | 131 |
| 4.4.3.2. | Prepararea a $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}]_2\text{Cd}$ (26) | 132 |
| 4.4.3.3. | Prepararea a $[2-(\text{Et}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}]_2\text{Zn}$ (27) | 133 |
| 4.4.3.4. | Prepararea a $[2-(\text{Et}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}]_2\text{Cd}$ (28) | 134 |
| 4.4.3.5. | Prepararea a $\{[2-(\text{PhCH}_2\text{NCH})\text{C}_6\text{H}_4]\text{Se}\}_2\text{Zn}$ (29) | 135 |
| 4.4.3.6. | Prepararea a $(\{[(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{NCH}]\text{C}_6\text{H}_4\}\text{Se})_2\text{Zn}$ (30) | 136 |
| 4.5. | Produsi organici de cuplare obtinuti accidental | 138 |
| 4.5.1. | Prepararea a 9,10- $[(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{NH}]_2\text{-}9',10'\text{-H}_2\text{-C}_{14}\text{H}_8$ (31) | 138 |
| 4.5.2. | Prepararea a 9,10- $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)\text{NH}]_2\text{-}9',10'\text{-H}_2\text{-C}_{14}\text{H}_8$ (32) | 139 |
| 5. | Concluzii | 140 |
| | Mulumiri | 143 |
| | Anexe | 144 |
| | Curriculum Vitae | 150 |

Cuvinte cheie: compusi organometalici, compusi hipervalenti, organoseleniu, coordinare intramoleculara

3. Contributii originale

3.1. Aspecte generale

Acest capitol prezinta contributiile aduse in domeniul compusilor seleniu-organici hipervalenti prin rezultatele cercetarilor originale efectuate pentru a elabora prezenta teza. Rezultatele obtinute pot fi grupate in trei capitole principale conform claselor de compusi abordati:

➤ Compusi diorgano-diseleniu(I)

Compusii din aceasta clasa au atras atentie in ultimul deceniu datorita activitatii lor biologice si a utilitatii lor in sinteza organica. Interesul nostru in acest tip de compusi este datorat utilitatii lor ca si materii prime in prepararea unor halogenuri seleniu-organice si a selenolatilor de metale.

➤ Halogenuri seleniu-organice

Compusii din aceasta clasa sunt reactivi folositi in chimia organica. Recent s-a publicat o sinteza care foloseste asemenea compusi pentru prepararea selenolatilor de zinc de tipul $ZnCl(SeR)^{125}$ astfel oferind noi perspective asupra obtinerii unor catalizatori de polimerizare stabili la actiunea aerului.

➤ Selenolati de metale

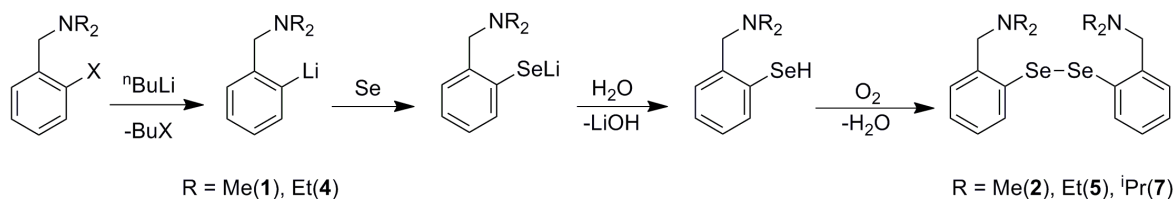
Selenolatii de Ti si Zr sunt o clasa de compusi foarte putin studiata in literatura. Acesti compusi pot fi considerati ca si catalizatori Ziegler-Natta din a treia clasa. Selenolati de tipul $(RSe)_2MCl_2$ ($M = Ti, Zr$) sunt potentiali catalizatori pentru reactia de polimerizare a 1-alchenelor.

Seleniurile de zinc- si cadmiu, depozitate ca si filme subtiri au proprietati semi-conductive. Asemenea filme pot fi obtinute prin MOCVD, metoda ce poate folosi ca si Precursori de Sursa Unica (SSP) selenolati ai metalelor din grupa 12.

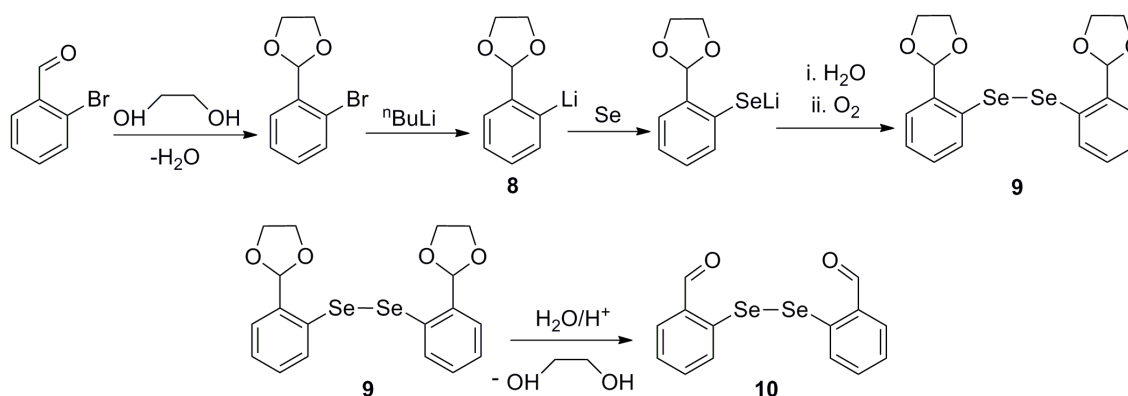
3.2. Compusi diorgano-diseleniu(I)

3.2.1. Preparare

[2-(Me₂NCH₂)C₆H₄]₂Se₂ (**2**) a fost preparat folosind o metoda descrisa in literatura.²⁰ Diseleniura noua [2-(Et₂NCH₂)C₆H₄]₂Se₂ (**5**) a fost preparata similar prin *ortho*-litierea ligandului organic urmata de reactia cu seleniu elemental a derivatului litiat [2-(Et₂NCH₂)C₆H₄Li]. Hidroliza selenolatului de litiu urmata de oxidarea aeriala a selenolului rezultat a dus la formarea diseleniurii **5**.



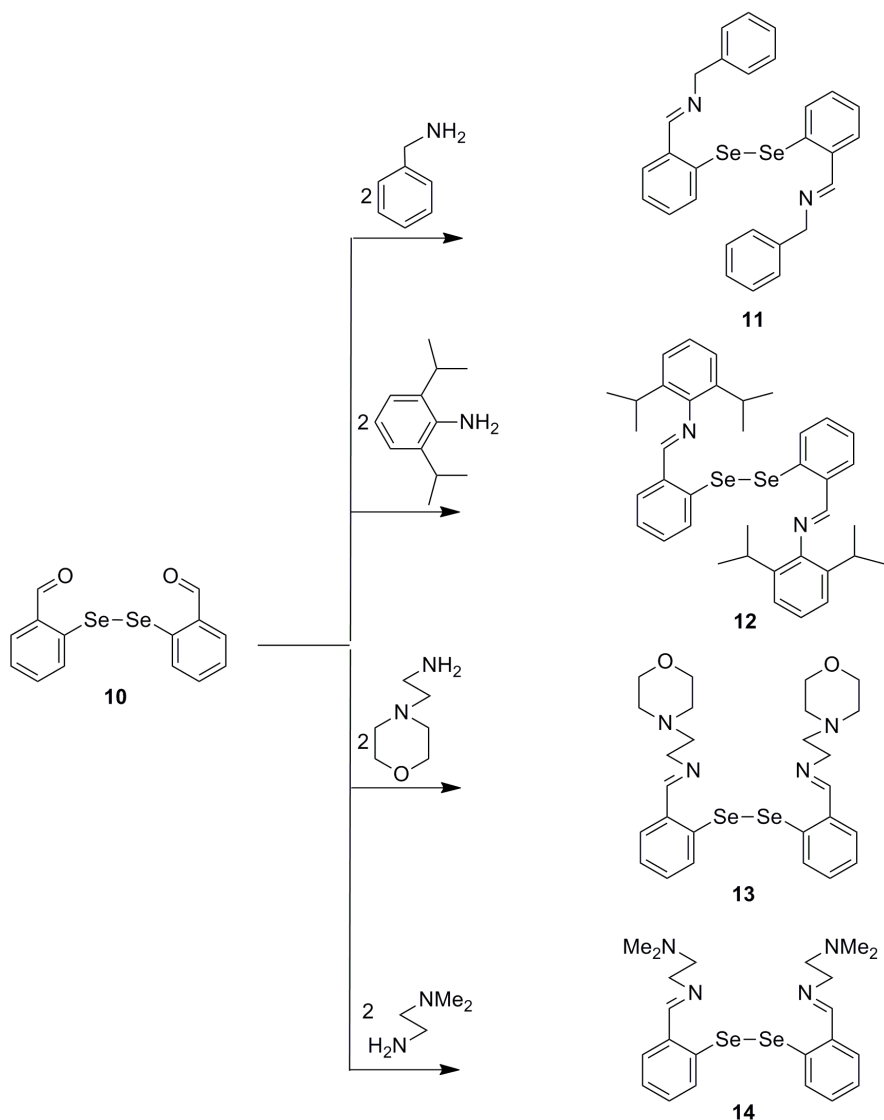
Scheme 24.



Scheme 26.

2-bromobenzaldehida a fost transformata in acetalul corespunzator folosind etilen-glicol si un sistem Dien-Stark.

Compusii **11-14** au fost obtinuti prin reactie de condensare intre aldehida **10** si aminele corespunzatoare. Nici reactia in clorura de metilen in prezenta unei sari anhidre, precum Na₂SO₄ sau refluxarea in toluen cu sau fara cataliza acida folosind un sistem nu au dus la formarea produsilor doriti. In toate cazurile materiile prime nereactionate au putut fi recuperate cantitativ. Reactiile de condensare dorite au fost efectuate cu succes in acetoneitril la temperatura de reflux fara a folosi TosOH sau Na₂SO₄.



Scheme 27.

3.2.2. Spectroscopie RMN

Spectroscopia ^1H RMN a fost folosită pentru a identifica compuşii cunoscuți **2**²⁰, **3**¹²⁶, **6**¹²⁷, **9**²⁵ și **10**³⁹ care au fost raportați în prealabil în literatură. În cazul compuşilor **5**, **7** și **11-14** atribuirea rezonanțelor în spectrele RMN ^1H și ^{13}C au fost făcute cu ajutorul spectrelor RMN 2D de corelare (HSQC, HMBC și COSY). În zona alifatică a compuşului $[\text{2}-(\text{Et}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{Se}_2$ (**5**) putem observa prezența unui triplet corespunzător protonilor metilici ai grupării etil (δ 1.05 ppm), un cvartet corespunzător protonilor metilenici ai grupării etil (δ 2.61 ppm) și un singlet datorat protonilor metilenici din bratul pendent (δ 3.72 ppm). Zona aromatică constă dintr-o

rezonanta foarte dezecranata corespunzatoare hidrogenului 6 (δ 7.79 ppm) si o rezonanta lata (δ 7.13 ppm) corespunzatoare celor trei protoni aromatici neechivalenti ramasi.

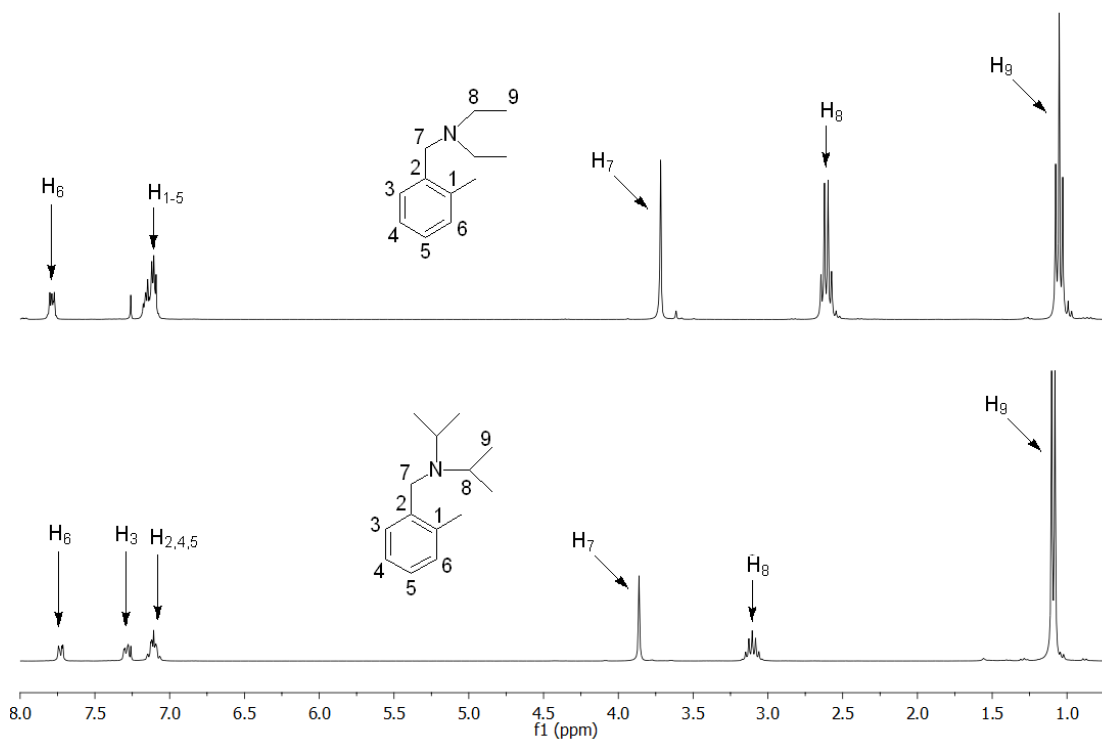


Figure 16. Spectrul ^1H RMN ai compusilor **5** (sus) si **7** (jos)

In cazul compusului **7** in zona alifatica se pot observa un heptet (δ 2.61 ppm) si un dublet (δ 1.09 ppm), rezonante atribuite gruparii *izo*-propil. Zona aromatica consta dintr-o rezonanta foarte dezecranata corespunzatoare hidrogenului 6 (δ 7.72 ppm), o rezonanta la δ 7.30 ppm care se datoreaza protonilor H_3 (Figura 16, jos) si o rezonanta multiplet (δ 7.11 ppm) corespunzatoare celor trei protoni aromatici neechivalenti ramasi.

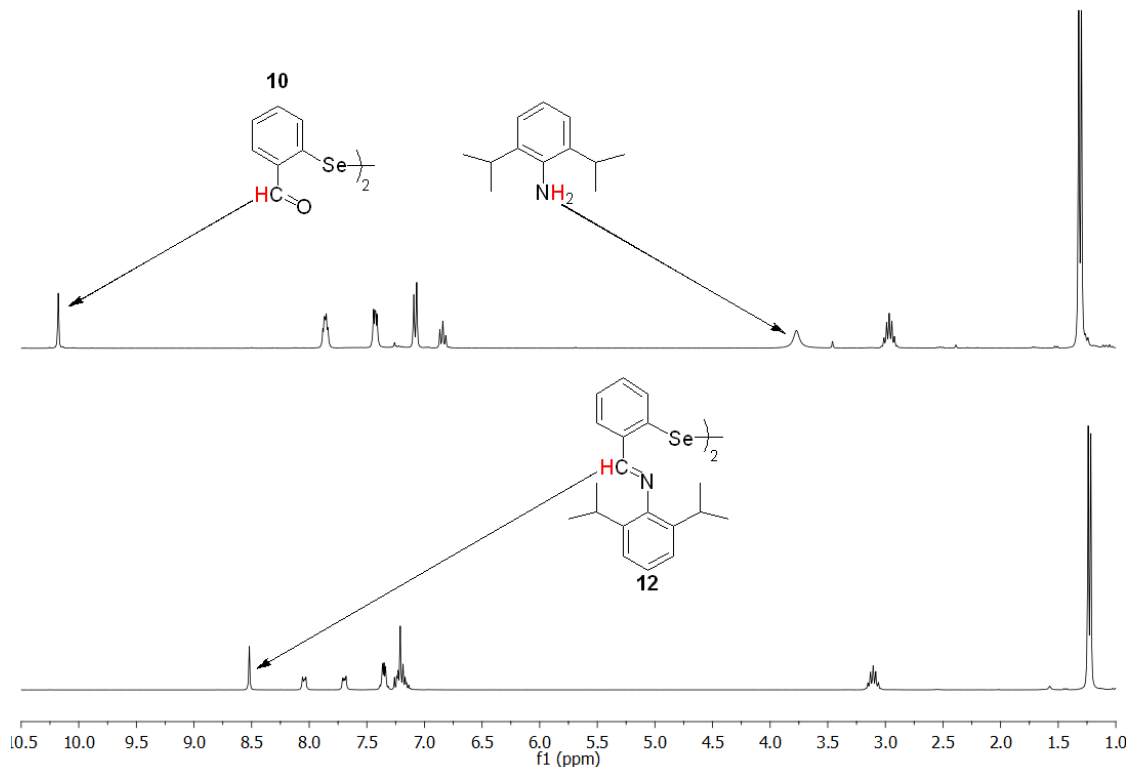


Figura 17. Spectrul ^1H RMN a produsilor reactie aldehidei **10** cu 2,6-diizopropilanilina in toluen folosind sistemul Dean-Stark in prezenta de TosOH (sus) si in acetonitril, fara catalizator (jos)

Spectroscopia RMN ^1H a fost folosita pentru a monitoriza reactia dintre aldehida **10** si 2,6-diizopropilanilina pana s-a obtinut condensarea dorita. In Figura 17 se poate vedea spectrul ^1H RMN ai produsilor acestei reactii dupa 24 de ore de reflux in toluen folosind sistemul Dean-Stark (sus) si dupa doua ore de reflux in acetonitril (jos). In primul caz prezenta rezonantelor caracteristice corespunzatoare protonilor gruparii $-\text{CHO}$ ale aldehidei (δ 10.16 ppm) si cea de la δ 3.77 ppm corespunzatoare protonilor $-\text{NH}_2$ ai 2,6-diizopropilanilinei arata ca nu s-a produs nici o reactie. Cand sinteza a fost efectuata in acetonitril, absenta rezonantelor corespunzatoare protonilor gruparilor $-\text{CHO}$ si $-\text{NH}_2$ indica transformarea completa a materiilor prime in derivatul *imino* **12** cu o rezonanta caracteristica a protonulu din $-\text{CH}=\text{N}-$ la δ 8.67 ppm. In mod similar in cazul compusilor **11**, **13** si **14** spectrele RMN ^1H indica formarea legaturii duble carbon-azot prin deplasarea rezonantei corespunzatoare gruparii CH de la 10.16 ppm (aldehida) la δ 8.67 (**11**), 8.53 (**13**), 8.57 (**14**) ppm (imina).

3.2.4. Difractie de raze X pe monocristal

Cristalele adecvate difractiei de raze X au fost obtinute in cazul compusilor **5**, **7** si **11**.

Interactiuni intramoleculare de o tarie semnificative au putut fi observate in molecula compusului **5** [$N1 \cdots Se1$ 2.713(5) si $N2 \cdots Se2$ 3.068(6) Å] [$\Sigma r_{vdW}(Se,N)$ 3.54 Å].⁴³

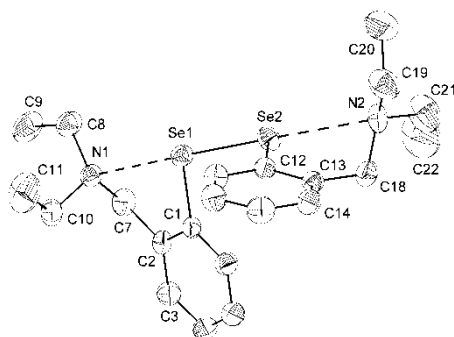


Figura 18. Diagrama ORTEP la probabilitate de 30% si schema de numerotare a atomilor pentru izomerul [R_{N1}, S_{N2}]-**5** (atomii de hidrogen sunt omisi pentru claritate)

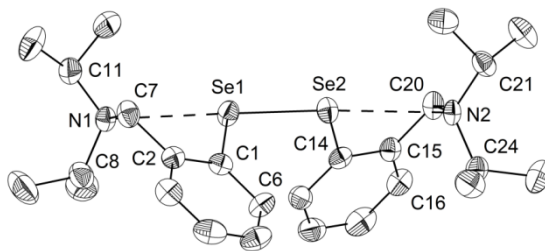


Figure 19. Diagrama ORTEP la probabilitate de 30% si schema de numerotare a atomilor pentru izomerul [S_{N1}, S_{N2}]-**7** (atomii de hidrogen sunt omisi pentru claritate)

Coordinarea intramoleculara $N \rightarrow Se$ duce la formarea unor cicluri chelatice de cinci membri SeC_3N , care sunt pliate dealungul axei imaginare $Se \cdots C_{metilen}$, cu atomii de azot iesiti din planele SeC_3 . Acest fapt induce chiralitate planara cu atomul de azot ca si atom pilot si ciclul aromatic cu rolul de plan chiral, similar cu alte diseleniuri intalnite in literatura. Ca si consecinta a chiralitatii planare, compusul cristalizeaza ca si amestec racemic compus din amestec 1:1 ai izomerilor (R_{N1}, S_{N2}) si (S_{N1}, R_{N2}), considerand cele doua cicluri chelatice ale unitatii moleculare.

Ca si rezultat al coordinarii puternice intramoleculare $N \rightarrow Se$ in **7** [$N1 \cdots Se1$ 2.955(6) si $N2 \cdots Se2$ 2.958(5) Å] geometria in jurul ambilor atomi de seleniu este de forma T distorsionata. Compusul **7** cristalizeaza ca si amestec racemic compus din amestec 1:1 ai izomerilor (S_{N1}, S_{N2}) si (R_{N1}, R_{N2}), considerand cele doua cicluri chelatice ale unitatii moleculare.

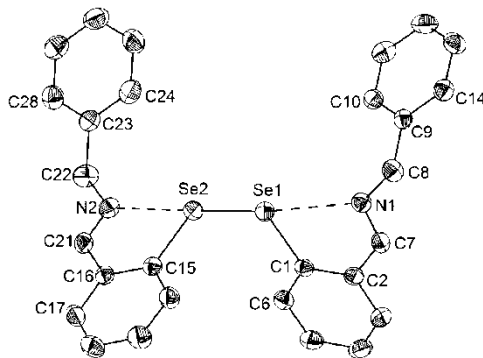


Figure 20. Diagrama ORTEP la probabilitate de 30% si schema de numerotare a atomilor pentru **11** (atomii de hidrogen sunt omisi pentru claritate)

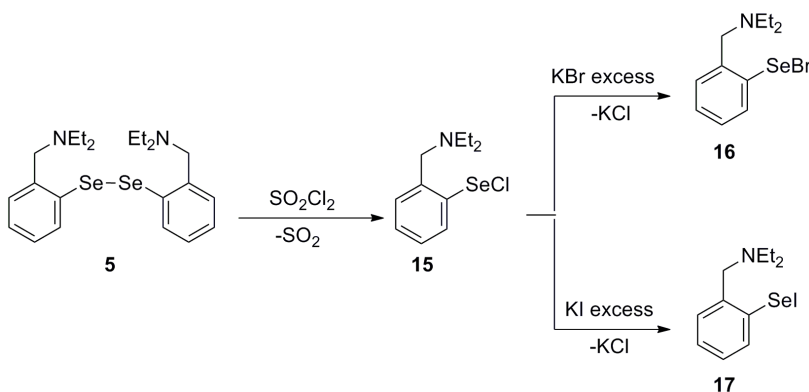
Interactiunile intramoleculare puternice azon-seleniu in molecula compousului **11** [N1...Se1 2.795(2) si N2...Se2 2.650(2)Å] sunt similare cu cele observate in cazul compusilor **5** si **7**.

Compusul **11** cristalizeaza ca si diastereoizomerul *E* luand in considerare ambele legaturi duble -C=N-. Suma unghiurilor in jurul atomilor de azot [360.0(2)° pt. N1 si 359.6(2)° pt. N2] rezulta din geometria trigonala planara datorata hibridizarii sp^2 ai atomilor de azot. Deasemenea ciclul chelatic de cinci membrii format prin coordinare intramoleculara este planar. In consecinta chiralitatea planara observata in derivatii *amino* **5** si **7** este absenta in cazul derivatului *imino* **11**.

3.3. Halogenuri seleniu-organice

3.3.4. Preparare

[2-(Et₂NCH₂)C₆H₄]SeCl (**15**) a fost preparat prin scindarea oxidativa a legaturii Se-Se din **5** cu cantitate stoichiometrica de clorura de sulfuril conform reactiei din Schema 28.



Schema 28.

3.3.5. Spectroscopie RMN

Comportamentul in solutie al halogenurilor seleniu-organice a fost investigat prin spectroscopie RMN multinucleara. Spectroscopia RMN ^1H confirma structurile propuse pentru acestia. In toate cazurile rezonantele observate sunt deplasate fata de cele observate pentru materia prima **5**. Spectrele RMN ^1H NMR a clorurii **15**, bromurii **16** si iodurii **17** sunt ilustrate in Figura 24.

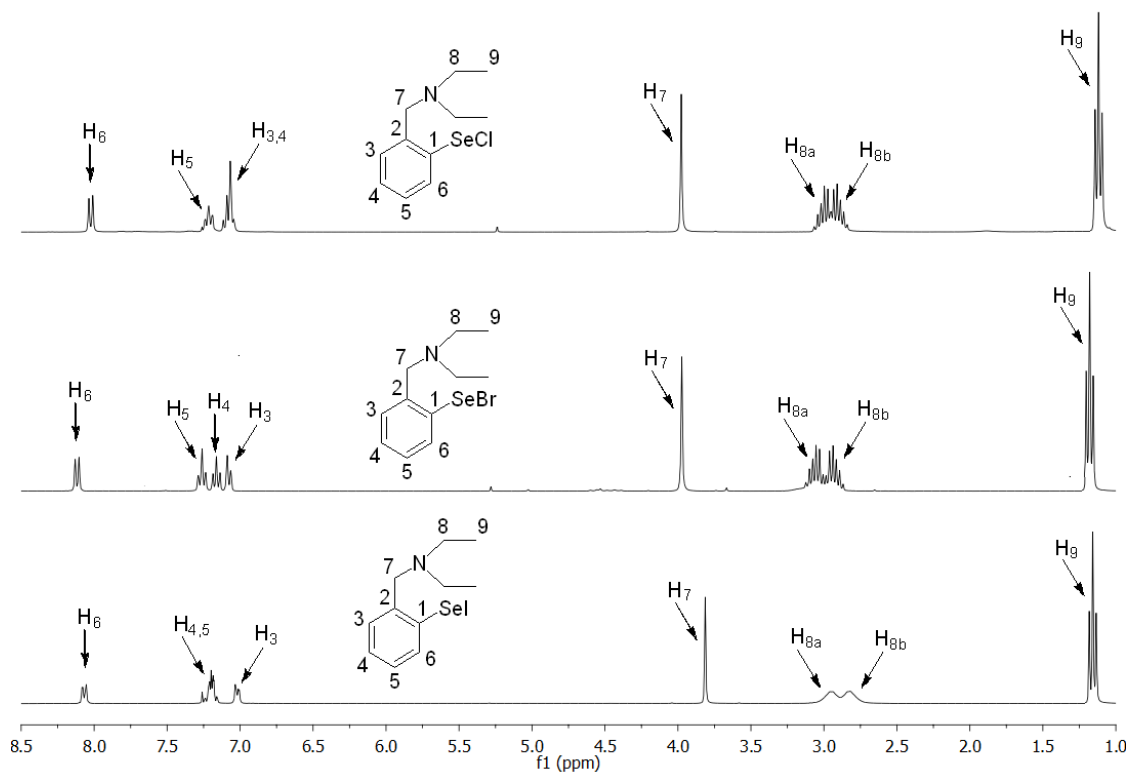


Figura 24. Spectrele RMN ^1H NMR pt. **15** (sus), **16** (mijloc), **17** (jos)

In zona aromatica a celor trei halogenuri putem observa un semnal foarte dezecranat corespunzator hidrogenilor in pozitia *orto* fata de seleniu. Protonii H_3 , H_4 , si H_5 sunt grupati diferit in toate din cele trei cazuri. Este de mentionat ca in cazul bromurii **16** toti protonii aromatici neechivalenti au rezonante corespunzatoare bine definite.

Un aspect interesant in zona alifatica a spectrelor RMN ^1H este ca protonii metilenici ai gruparii etil legate de azot nu sunt echivalenti. Ca si consecinta un tipar complex de tipul complex ABX poate fi observat pentru acesti protoni diastereotopici. Pentru o mai buna intelegere a acestui tipar o interpretare teoretica a fost propusa si au fost efectuate simulari pentru protonii din pozitia 8 ai copusilor **15** si **16**.

3.3.6. Difractie de raze X pe monocristal

Cristale adecvate pentru difracție de raze X pe monocristal au fost obținute prin difuzie de n-hexan într-o soluție de CH_2Cl_2 atât în cazul compusului **15** cât și în cazul compusului **16**. Atât clorura **15** cât și bromura **16** cristalizează cu două molecule foarte similare independente în celula elementară (**15a / b**, respectiv **16a / b**) astfel în discuțiile următoare ne vom referi doar la **15a** și **16**. Structurile moleculare sunt ilustrate în Figurile 25 și 26. Distanțe și unghiuri interatomice importante sunt date în Tabelul 15.

Atât în molecula compusului **15** cât și în molecula compusului **16** se poate observa o coordonare intramoleculară puternică a atomului de azot din bratul pendent la atomul de seleniu, *trans* față de legătura seleniu-halogen [$\text{N}(1)\text{--Se}(1)\text{--Cl}(1)$ $175.45(9)^\circ$ în **15a**; $\text{N}(1)\text{--Se}(1)\text{--Br}(1)$ $175.53(9)^\circ$ în **16a**].

Geometria de coordonare în jurul nucleului $(\text{C},\text{N})\text{SeX}$ este de formă de T distorsionată ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) astfel compusii **15** și **16** putând fi descriși ca și specii neutre hipervalente 10-Se-3 .^{130, 131}

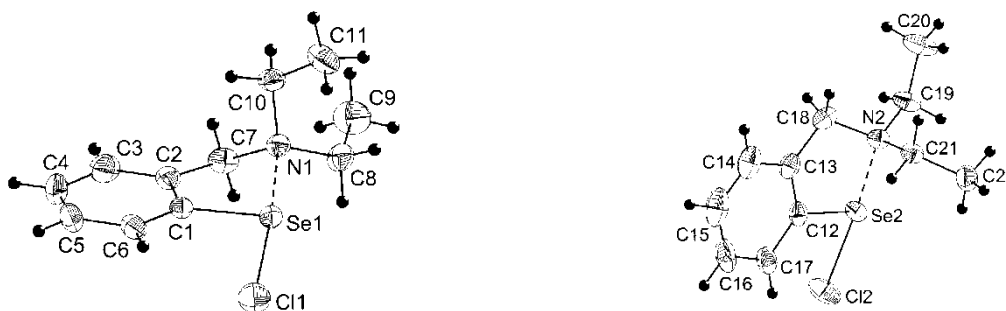


Figura 25. Diagrama ORTEP la probabilitate de 30% și schema de numerotare a atomilor pentru izomerii R_{N1} -**15a** (stanga) și R_{N2} -**15b** (dreapta)



Figura 26. Diagrama ORTEP la probabilitate de 30% și schema de numerotare a atomilor pentru izomerii S_{N1} -**16a** (stanga) și R_{N2} -**16b** (dreapta)

Deviația de la unghiul N--Se--X ideal de 180° este datorată constrângerilor datorate coordonării bratului pendent. Taria coordonării intramoleculare $\text{N}\rightarrow\text{Se}$ [$\text{Se}(1)\text{--N}(1)$ $2.182(3)$ Å

15a; 2.179(3) Å in **16a**] [$\Sigma r_{vdW}(\text{Se}, \text{N})$ 3.54 Å]⁴³ **Error! Bookmark not defined.** pare sa fie afectata nesemnificativ de halogenul legat de seleniu. Aceste interactiuni sunt un pic mai slabe decat in compusi similari [2-(Me₂NCH₂)C₆H₄]SeX (Se–N 2.137(2) Å⁴⁸, 2.135(4) Å⁴⁷ pt. X = Cl; 2.143(6) Å pt. X = Br²⁰). Lungimea legaturilor seleniu-halogen in **15** [Se(1)–Cl(1) 2.4338(15) Å] si **16** [Se(1)–Br(1) 2.5674(7) Å] este similara cu cea observata in compusi similari [2-(Me₂NCH₂)C₆H₄]SeX (Se–Cl 2.471(2) Å⁴⁸, **Error! Bookmark not defined.** 2.4757(7) Å⁴⁷; Se–Br 2.634(1) Å²⁰). Precum ne-am fi asteptat pentru un sistem 3c–4e, aranjamentul linear a unitatii the N→Se–X duce la o elongare a legaturii seleniu-halogen in comparatie cu cele observate in halogenurile seleniu-organice [2,4,6-Me₃C₆H₂]SeX [Se–Cl 2.186(1) Å, Se–Br 2.335(1) Å].¹³²

Cristalele compusilor **15** si **16** contin amestec de 1:1 ai izomerilor (*R*_{N1})-**15a** / (*S*_{N1})-**15a** si (*R*_{N2})-**15b** / (*S*_{N2})-**15b** si (*R*_{N1})-**16a** / (*S*_{N1})-**16a** si (*R*_{N2})-**16b** / (*S*_{N2})-**16b**.

Interactiuniile intra- si intermoleculare halogen-hidrogen au fost observate in cazul compusilor **15** si **16**. Interactiunea intramoleculara halogen-hidrogen puternica este indubitabil rezultatul coordinarii intramoleculare N→Se ce aduce hidrogenul aromatic in pozitia *orto* fata de seleniu in proximitatea halogenului din unitatea moleculara [Cl(1)⋯H(6) 2.61 Å in **15a**; Br(1)⋯H(6) 2.77 Å in **16a**].

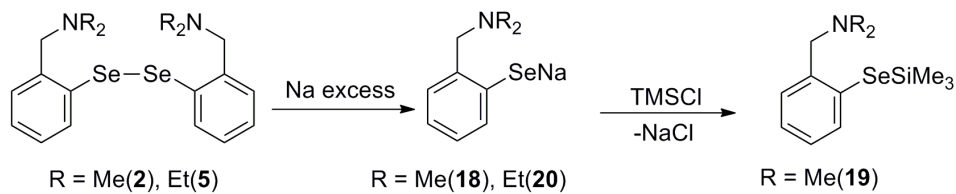
In cazul aductului **15**·HCl atomul de azot este protonat [atomul H1 a fost localizat din harta de densitate electronica] astfel acesta nu interactioneaza cu seleniul. Atomii de clor sunt legati de seleniu in *trans* unul fata de celalalt [Cl1–Se1–Cl2 176.71(4)°]. Sistemul Cl1–Se1–Cl2 este asimetric, prezenta celui de-al doilea atom de halogen legat de calcogen la o distanta relativ mare [Se1–Cl2 2.6078(13) Å] ducand la scurtarea semnificativa a legaturii Se1–Cl1 [2.3021(13) Å] in comparatie cu valoarea observata pentru **15** [Se1–Cl1 2.4338(15) Å]. Aductul **15**·HCl poate, deci descrie ca si compus *zwitterionic* de tipul [2-{Et₂N⁺(H)CH₂}C₆H₄]SeCl₂[–], cu un miez CSeCl₂ cu geometrie de forma T distorsionata (specie ionica, hipervalenta 10-Se-3^{130, 131}). O legatura de hidrogen Cl2⋯H1 [2.30(2) Å] este formata intramolecular care este responsabila pentru distanta mare Se1–Cl2, in comparatie cu lungimea legaturii Se1–Cl1, si pentru asimetria sistemului Cl–Se–Cl.

3.4. Selenolati de metale

3.4.1. Precursori seleniu-organici

3.4.1.1. Preparare

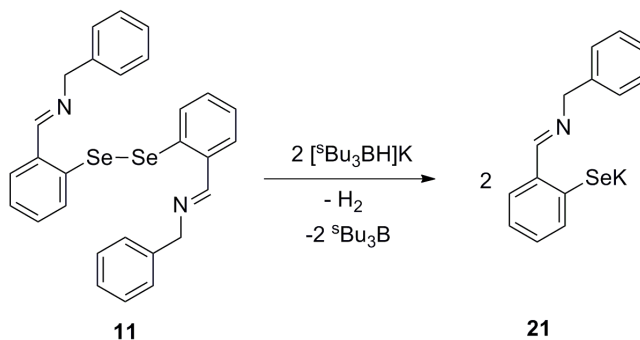
Selenolatii de sodiu **18** si **20** au fost preparati prin scindarea reductiva a legaturii seleniu-seleniu din compusii **2** si **5**, cu sodiu elemental. In acest scop o solutie in THF a diseleniurii corespunzatoare a fost adaugata pe o oglinda de sodiu in mediu inert. Selenolatii **18** si **20** obtinuti in acest fel au fost izolati cu randament mare ca si solide incolore.



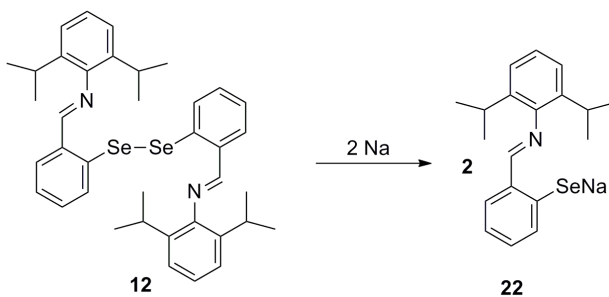
Schema 29.

Derivatul trimetilsiliciu **19** a fost preparat prin reactia de metateaza intre selenolatul de sodiu **18** si clorura de trimetilsiliciu in proportie de 1 : 1. Dupa separarea clorurii de sodiu rezultate, produsul a fost izolat cu randament foarte bun ca si un solid alb semi-solid.

Selenolatul de potasiu **21** a fost preparat prin scindarea reductiva a legaturii seleniu-seleniu din diseleniura corespunzatoare **11** folosind doi echivalenti molari de tri-sec-butil hidroborat de potasiu (K-Selectride) (Schema 30).



Schema 30.



Schema 31.

O reducere pe oglinda de sodiu a fost incercata si in cazul compusilor **11** si **12** dar rezultatele au fost neasteptate si ele vor fi discutate separat in Capitolul 3.5 din prezenta teza.

Diseleniura **12** a fost redusa cu succes folosind o cantitate stoichiometrica de nisip de sodiu (Schema 31).

3.4.1.2. Spectroscopie RMN

Spectrele RMN ^1H au fost inregistrate in THF-d8 pentru selenolatii **18**, **20**, **21** si **22** si in C_6D_6 pentru compusul **19**. Spectrele RMN ^{13}C NMR su fost inregistrate pentru compusii **18-20**.

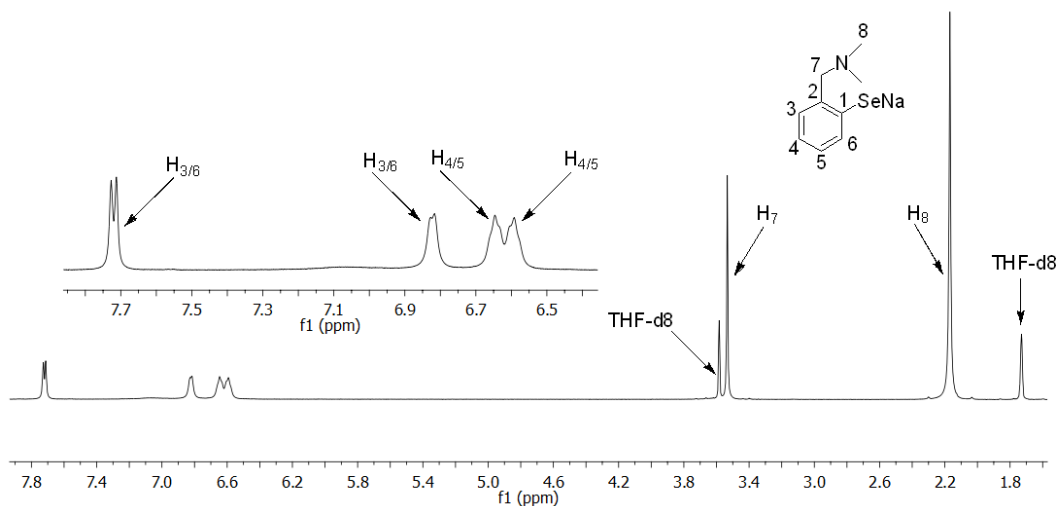


Figura 35. Spectrul RMN ^1H al [2-(Me₂NCH₂)C₆H₄]SeNa (**18**)

Figura 35 ilustreaza spectrul RMN ^1H NMR al [2-(Me₂NCH₂)C₆H₄]SeNa (**18**). In zona aromatica putem observa doua rezonante singlet corespunzatoare protonilor metilici (δ 2.17 ppm) si metilenici (δ 3.53 ppm). Zona alifatica a spectrului RMN ^1H a compusului [2-(Me₂NCH₂)C₆H₄]SeSiMe₃ (**19**) (Figura 36) prezinta un tipar similar cu cel observat pentru compusul **18** avand in plus un semnal foarte ecranat corespunzator hidrogenilor gruparilor metil ai fragmentului de trimetilsiliciu.

Selenolatul de potasiu **21** a fost caracterizat prin spectroscopie RMN ^1H in THF-d8 (Figura 39).

Pentru a evita reducerea gruparii *imino*, legatura seleniu-seleniu in [2,6-(ⁱPr₂C₆H₄)NCH]C₆H₄]₂Se₂ (**12**) a fost redusa cu o cantitate stoichiometrica de nisip de sodiu. Reactia a fost monitorizata prin spectroscopie RMN in THF-d8. Figura 40 ilustreaza spectrul ^1H a diseleniurii de pornire **12** (sus) si a selenolatului de sodiu format **22** (jos).

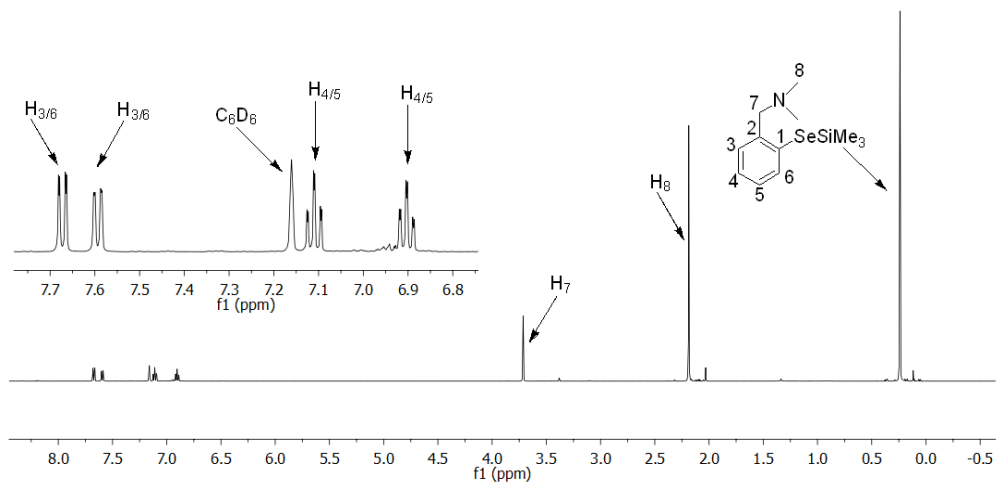


Figura 36. Spectrul RMN ^1H al $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]\text{SeSiMe}_3$ (**19**)

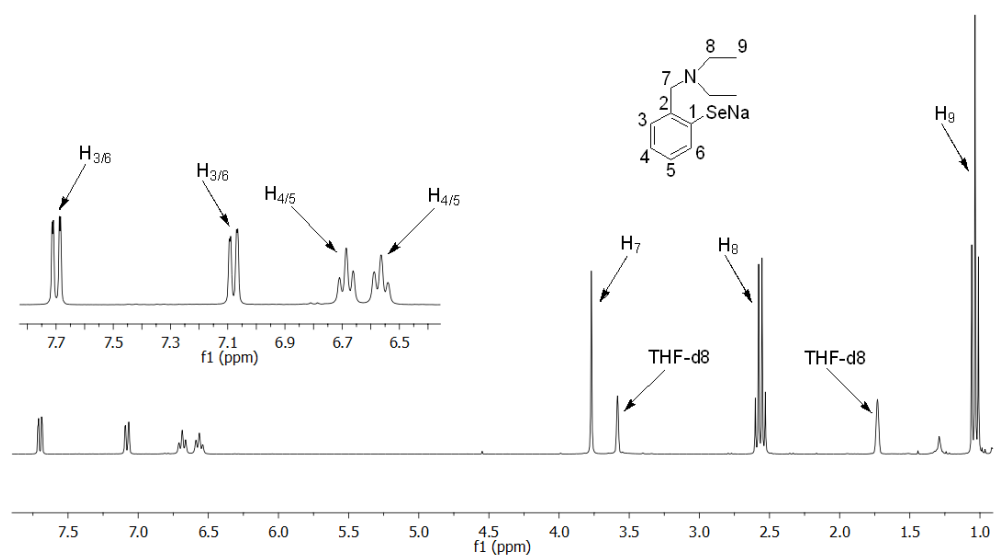


Figura 37. Spectrul RMN ^1H al $[2-(\text{Et}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]\text{SeNa}$ (**20**)

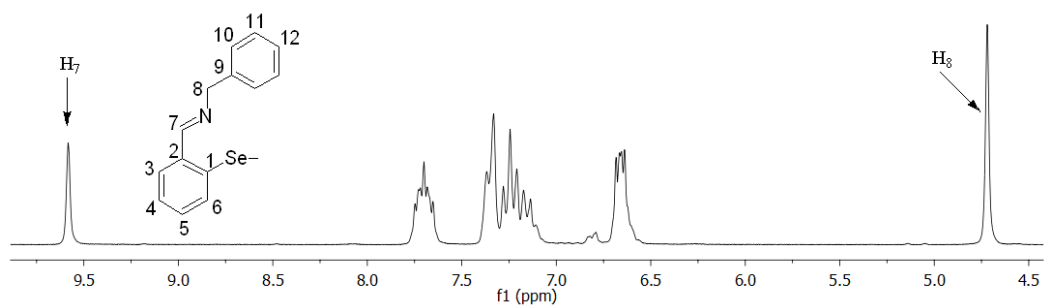


Figura 39. Spectrul RMN ^1H al **21** in THF-d_8

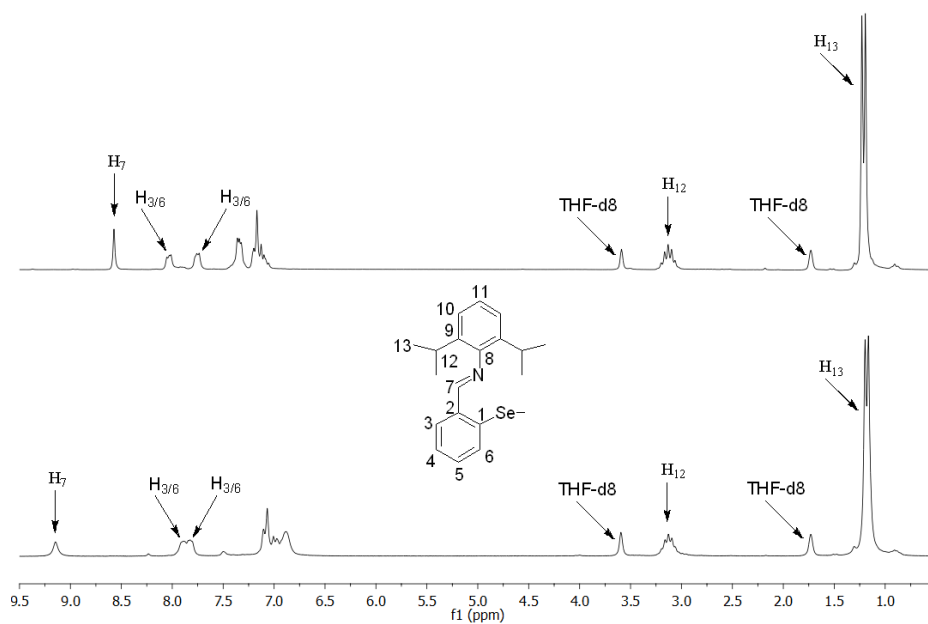
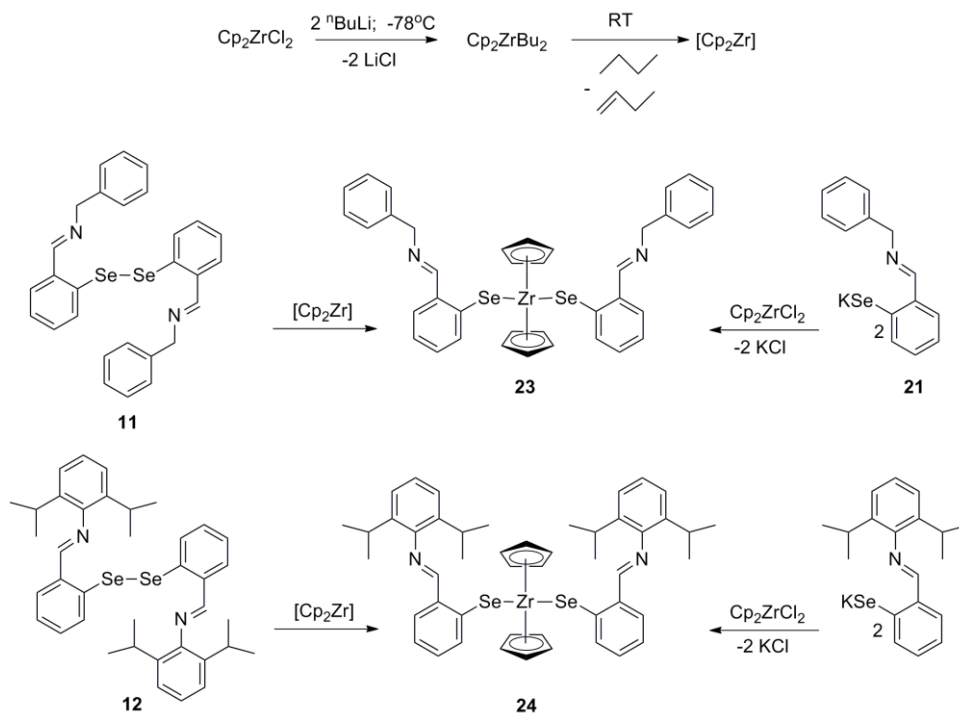


Figura 40. Spectrul RMN ^1H al **12** (sus) si al selenolatului **22** (jos)

3.4.2. Selnolati de zirconiu

3.4.2.1. Preparare



Schema 32.

Pentru prepararea selenolatilor de zirconocen doua cai sintetice au fost abordate. Prima abordare consta in scindarea legaturii seleniu-seleniu a unei diseleniuri cu compusul de Zr(II), $[\text{Cp}_2\text{Zr}]$ preparat *in situ*. A doua metoda de sinteza consta din reactia de metateza intre Cp_2ZrCl_2 si selenolatii de potasiu corespunzatori.

Zirconocenul a fost preparat prin reactia a Cp_2ZrCl_2 cu doi echivalenti de butillitiu la temperatura joasa, urmata de eliminarea reductiva de doua grupari butil (in forma de butan si butena) la incalzirea amestecului de reactie la temperatura camerei (Schema 32).

Solidele de culoare maron inchis rezultate, **23** si **24**, sunt extrem de sensibile la actiunea aerului. Orice incercare de purificare sau recristalizare a acestora a dus la descompunerea lor.

3.4.2.2. Spectroscopie RMN

Selenolatii de zirconocen **23** si **24** su fost caracterizati prin spectroscopie RMN ^1H in C_6D_6 . Figura 41 ilustreaza spectrul RMN ^1H al compusului **23** obtinut prin sinteza *directa* (sus) si folosind reactia de metateza (jos). Este clar din aceste spectre din sinteza care foloseste $[\text{Cp}_2\text{Zr}]$ rezulta un compus cu puritate net superioara. Cea mai ecranata rezonanta la δ 4.63 ppm corespunde protonilor metilenici din gruparea benzil. Rezonanta singlet la δ 5.55 ppm este datorata celor zece protoni echivalenti ale gruparilor ciclopentadienil. Cele doua rezonante multiplet din zona aromatica corespund protonilor $\text{H}_{3/6}$ ale ciclurilor C_6H_4 , iar cea mai dezecranata rezonanta observata in zona aromatica corespunde hidrogenilor H_7 .

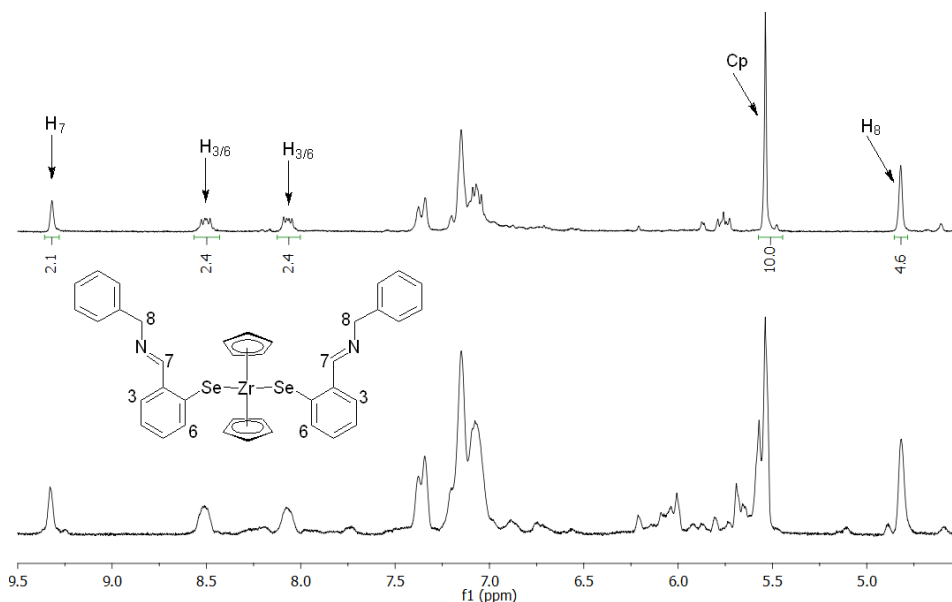


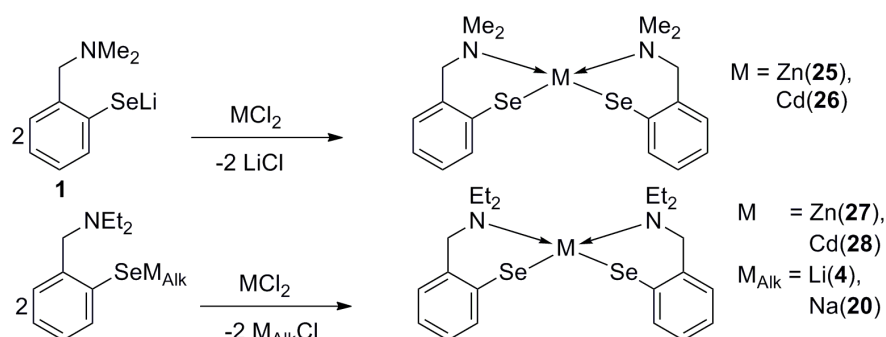
Figura 41. Spectrele RMN ^1H NMR ale compusului **23** obtinut prin sinteza *directa* (sus) si folosind reactia de metateza (jos).

Prin spectrele RMN prezentate in Figura 41 putem concluda fara dubii ca produsul celor doua reactii este identic. Deasemenea se pare ca prin metoda *directa* se obtine un compus cu puritate mai mare datorita controlului mai bun asupra stoechiometriei reactiei in acest caz.

3.4.3. Selenolati ai metalelor din grupa 12

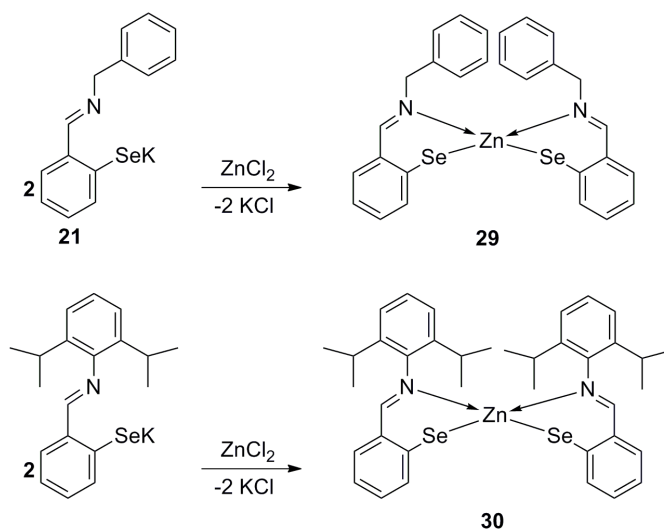
3.4.3.1. Preparare

Selenolatii de Zinc(II) si cadmium(II) **25-30** au fost preparati prin reactii de metateza intre MCl_2 anhidru si doi echivalenti de selenolati de metal alcalin corespunzator (Schema 33).



Schema 33.

Pentru prepararea compusilor **25**, **26** si **28** au fost preparati folosind selenolati de litiu, iar compusul **27** a fost preparat folosind selenolatul de sodiu **20**.



Schema 34.

Selenolatii de zinc **29** si **30** au fost preparati pornind de la selenolatii de potasiu corespunzatori care au fost preparati la randul lor prin metoda descrisa in capitolul 3.4.1.1. Solidele verzi-galbui sunt sensibile la actiunea aerului, ele descompunandu-se in diseleniurile corespunzatoare in cateva ore.

3.4.3.2. Spectroscopie RMN

Figura 43 ilustreaza spectrele RMN ^1H si ^{13}C inregistrate la temperatura camerei pentru selenolatul de zinc **25**. Ca rezultat al coordinarii intramoleculare $\text{N}\rightarrow\text{Zn}$ in solutie cei doi protoni ai gruparii metilen dau nastere unui sistem de spin AB format din doua rezonante dublet la δ 3.14 si 4.07 ppm.

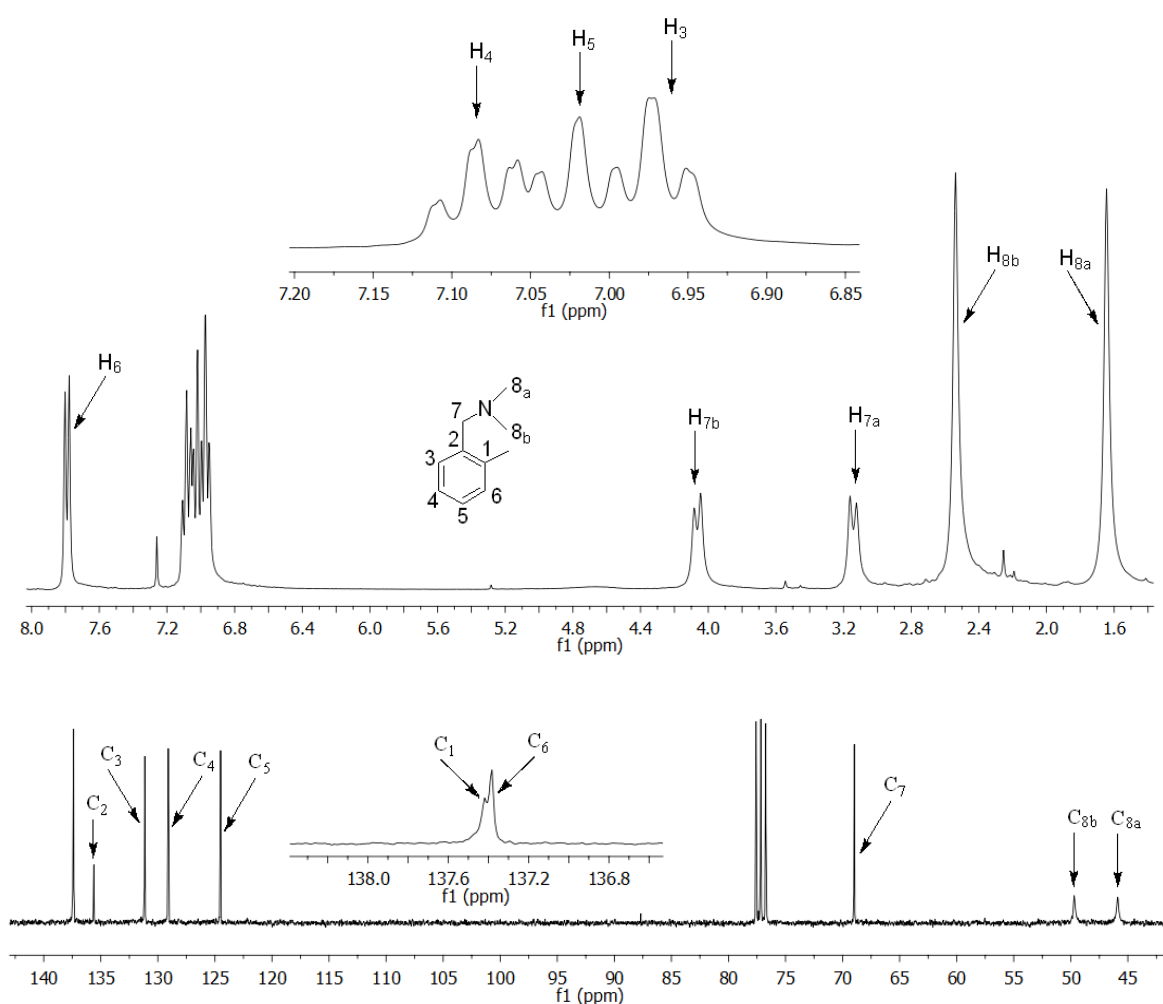


Figura 43. Spectrele RMN ^1H si ^{13}C NMR ai compusului **25**

Deasemenea cele doua grupari metil legate de azot sunt neechivalente avand ca si rezonante corespunzatoare doua rezonante singlet la δ 1.65 si 2.54 ppm. Necechivalenta

gruparilor metil s-a putut observa deasemenea si in spectrul RMN ^{13}C al aceluasi compus. Rezonantele corespunzatoare carbonilor C_{8a} si C_{8b} au fost observate la δ 45.91 si 49.54 ppm. Atribuirea rezonantelor in spectrele RMN ^1H si ^{13}C s-a efectuat in cazul compusului **25** cu ajutorul spectrelor de corelare COSY, HSQC si HMBC.

Spectrul RMN ^1H inregistrat la temperatura camerei pentru selenolatul de cadmiu **26** prezinta un set de rezonante late pentru protonii metilenici si metilici la δ 3.57 si 1.99 ppm. Masuratori RMN la temperatura variabila au fost efectuate pentru a estima temperatura de coalescenta si pentru a calcula entalpia libera ΔG_c^\ddagger pentru procesele dinamice corespunzatoare. Coalescenta pentru ambele tipuri de protoni a fost atinsa la -5°C si o entalpie libera $\Delta G_c^\ddagger = 54.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ a fost calculata folosind ecuatie Eyring.

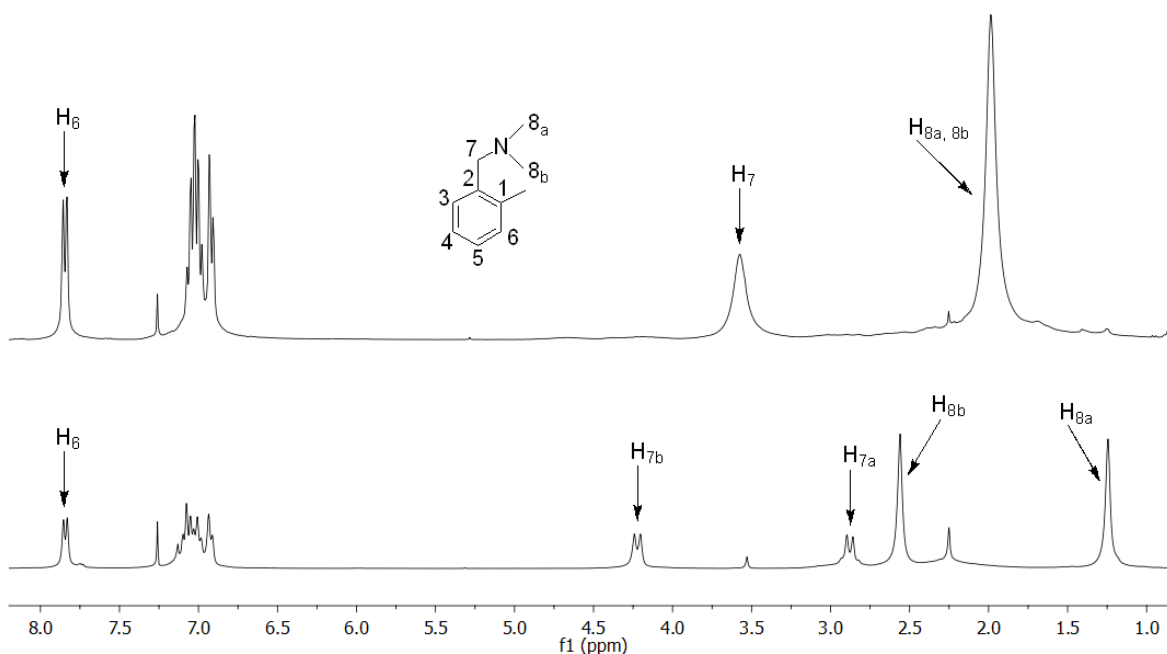


Figura 44. Spectrele RMN ^1H NMR ale compusului **26** la TC (sus) and -60°C (down)

Spectrul RMN ^1H inregistrat la temperatura joasa pentru compusul **26** are un tipar foarte similar cu cel observat pentru compusul **25** la temperatura camerei. Rezonantele singlet de la δ 3.60 si 2.30 ppm sunt datorate prezentei diseleniurii **2** rezultate din hidroliza selenolatului **26** in timpul inregistrarii spectrelor la temperatura variabila.

In spectrele RMN ^1H inregistrate la temperatura camerei pentru compusii **27** si **28** se pot observa rezonante late pentru toti protonii alifatici, sugerand prezenta unei coordinari intramoleculare slabe $\text{N}\rightarrow\text{M}$ [$\text{M} = \text{Zn}(\mathbf{27}), \text{Cd}(\mathbf{28})$] in solutie.

Pentru derivatul de cadmiu **26** spectrul RMN ^{113}Cd a fost înregistrat, iar în acesta a putut fi observată o singură rezonanță singlet la δ -196.2 ppm.

În zona alifatică a spectrului RMN ^1H înregistrat la temperatura camerei pentru compusul **29** (Figura 45) un sistem de spin AB poate fi observat pentru protonii metilenici ai grupării benzil legate de azot. În zona aromatică cea mai ecranată rezonanță corespunde protonilor *ortho* (H_{10}) ale aceleiași grupări benzil în timp ce rezonanța cea mai ecranată poate fi atribuită protonilor H_6 ale ciclului aromatic legat de seleniu.

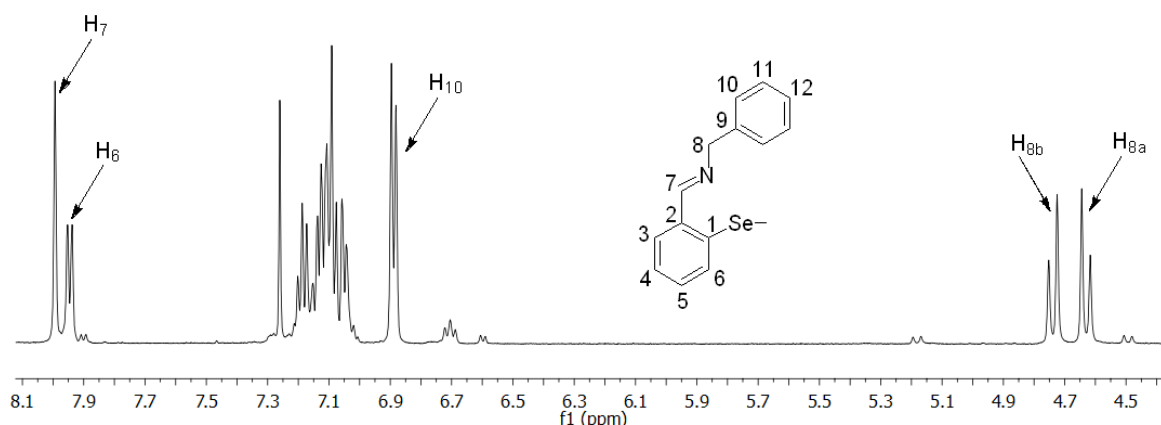


Figura 45. Spectrul RMN ^1H NMR al **29**

O rezonanță foarte caracteristică corespunde protonilor grupărilor *imino* la δ 7.99 ppm deplasată semnificativ la câmp mai mare comparativ cu diseleniura **11** (δ 8.67 ppm). Experimentele RMN la temperatura variabilă au fost efectuate pentru a evalua temperatura de coalescență pentru protonii metilenici, dar ridicarea temperaturii până la 50 °C nu a fost de ajuns pentru a ajunge la coalescență deoarece protonii H_{8a} și H_{8b} încă nu erau echivalenți la această temperatură.

Spectrul RMN ^1H înregistrat la temperatura camerei pentru compusul **30** sugerează existența unui proces dinamic în soluție, făcând astfel spectrul foarte dificil de interpretat. Astfel s-a recurs la efectuarea unor experimente RMN la temperatura variabilă. Spectrul RMN ^1H a fost înregistrat de la -40 °C la +50 °C în incremente de 5 °C pentru a identifica temperatura de coalescență. De asemenea spectrele ^{13}C , ^{77}Se , COSY, HSQC și HMBC au fost înregistrate la -40 °C, TC și +50 °C. Spectrele RMN ^1H și ^{13}C înregistrate pentru compusul **30** la -40 °C sunt ilustrate în Figura 46. Atribuirea rezonanțelor în toate cazurile a fost făcută cu ajutorul spectrelor de corelare.

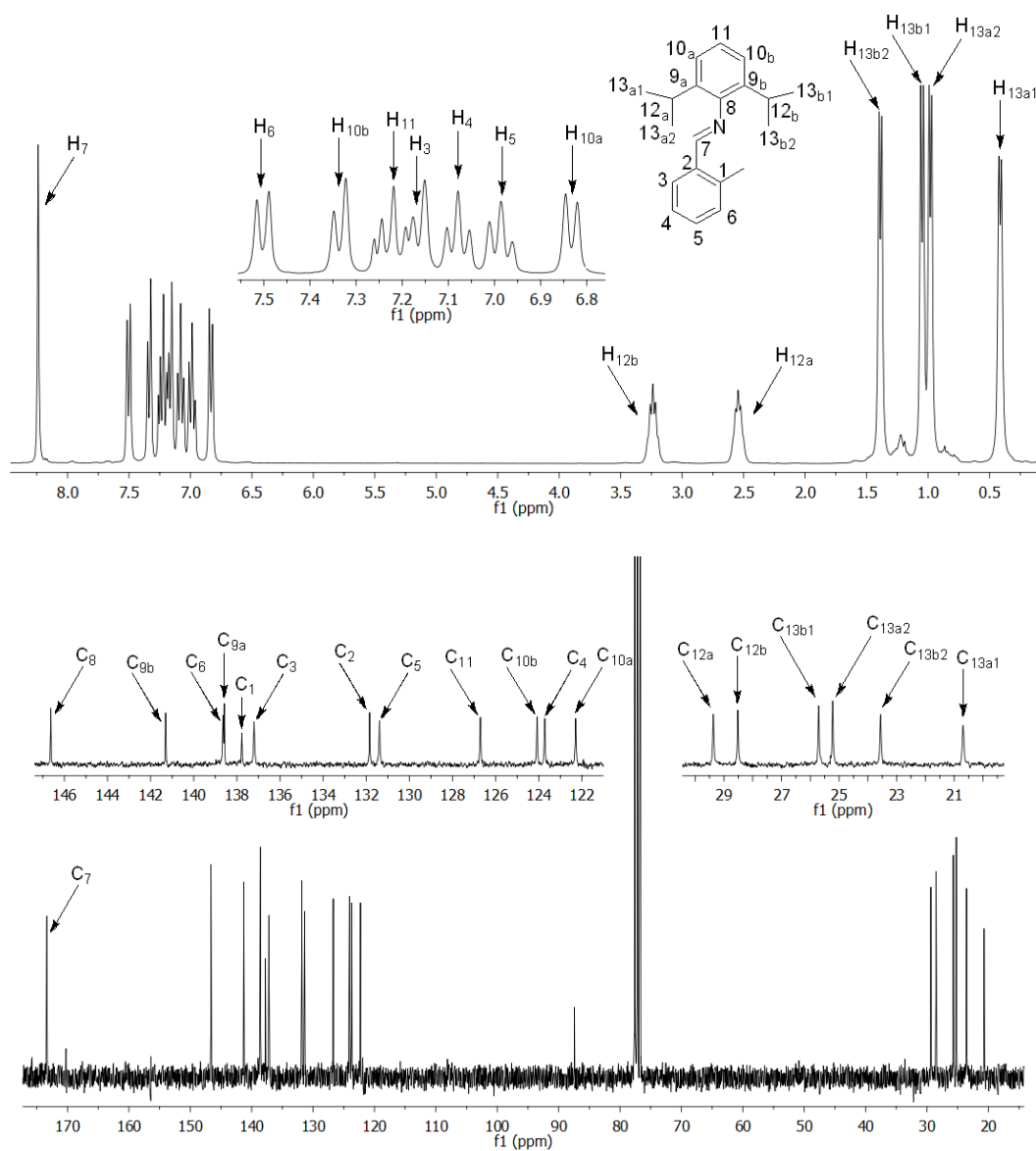


Figura 46. Spectrele RMN ^1H (sus) si ^{13}C (jos) ale compusului **30** la $-40\text{ }^\circ\text{C}$

Deși cei doi liganzi selenolato legați de zinc sunt identici, lipsa simetriei induse de coordinarea intramoleculară duce la neechivalența celor două jumătăți ale grupării $2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$. La $50\text{ }^\circ\text{C}$ datorită unui proces dinamic rapid care are loc în soluție, vizibil atât în spectrul RMN ^1H cât și ^{13}C , toate grupările *izopropil* devin echivalente (Figura 47).

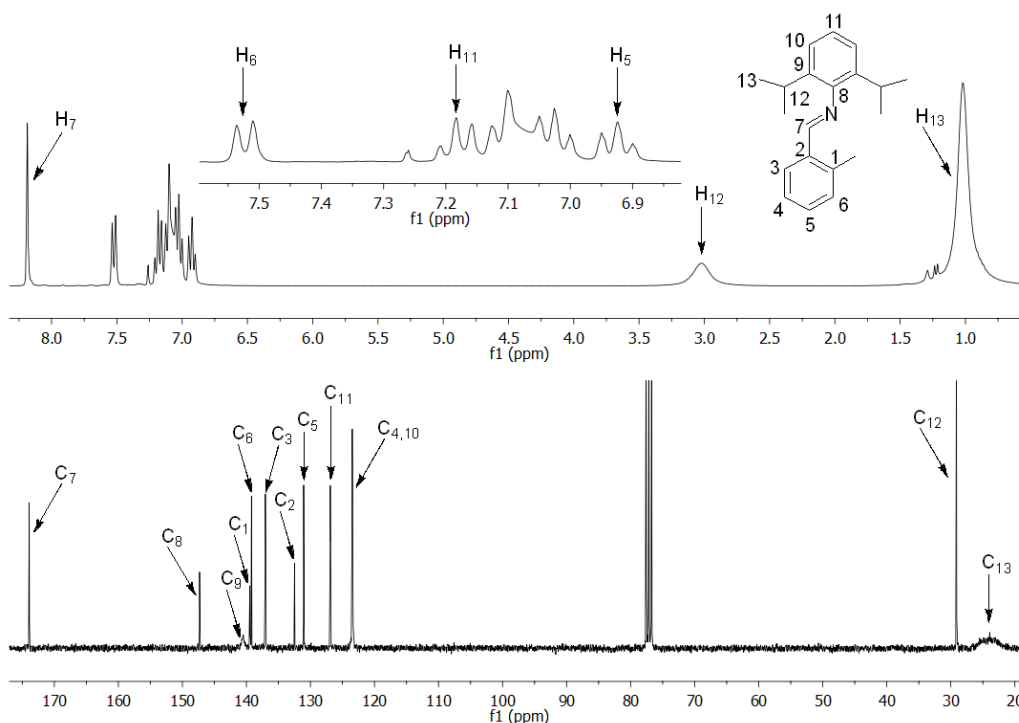


Figura 47. Spectrele RMN ^1H (sus) și ^{13}C (jos) ale compusului **30** la $50\text{ }^\circ\text{C}$

3.4.3.5. Difractie de raze X pe monocristal

Cristalele adecvate pentru difracție de raze X pe monocristal au fost obținute în cazul complexilor **25** și **26** dintr-un amestec de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-hexane}$ (1/5, v/v). Distanțe și unghiuri interatomice importante sunt date în Tabelul 18, iar diagramele ORTEP sunt ilustrate în Figurile 50 și 51. În cazul derivatului de cadmiu **26** două molecule independente au fost identificate în celula elementală a cristalului.

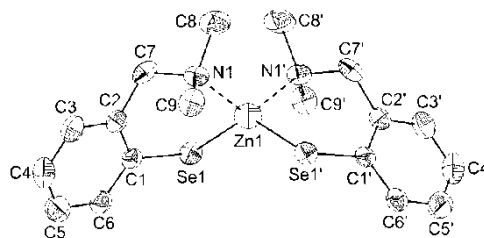


Figura 50. Diagrama ORTEP la probabilitate de 30% și schema de numerotare a atomilor pentru **11** (atomii de hidrogen sunt omisi pentru claritate) [atomii generați prin operațiuni de simetrie sunt notați cu “prim”]

Atat in compusul **25** cat si in compusul **26** gruparile selenolato se comporta ca si fragmente monometalice biconective, ele fiind legate covalent de metal prin seleniu [Zn1–Se1 2.390(2) in **25**; Cd1–Se1 2.534(1) / Cd1–Se2 2.546(1) Å in **26a** si Cd2–Se3 2.519(1) / Cd2–Se4 2.517(1) Å in **26b**] si secundar prin azot ai bratului pendent.

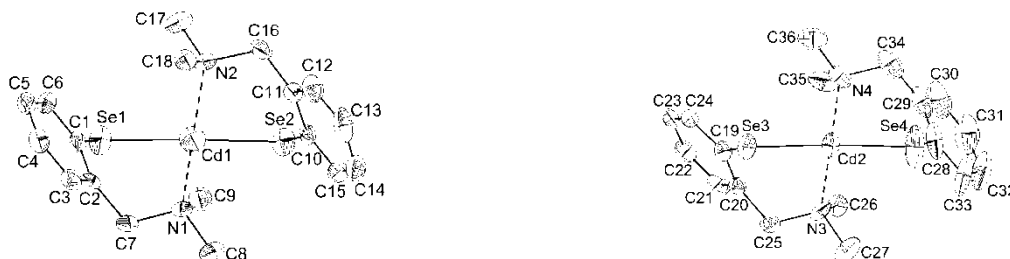


Figura 51. Diagrama ORTEP la probabilitate de 30% si schema de numerotare a atomilor pentru **26a** (stanga) si **26b** (dreapta) (atomii de hidrogen sunt omisi pentru claritate)

Coordinarea intramoleculara $N \rightarrow Zn$ induce chiralitate planara. Compusul **25** cristalizeaza in grupul spatial chiral $P2(1)2(1)2(1)$ (ortorombic) astfel cristalul investigat contine doar izomerul ($R_{Zn1(Se1)}, R_{Zn1(Se1')}$). In compusul **25** cei doi liganzi bidentati donori N, Se adopta o configuratie elicoidala de dreapta (Δ or P) dealungul axei moleculare $C2$ care trece prin centrul muchiei $Se1 \cdots Se1'$, atomul de Zn si prin centrul muchiei $N1 \cdots N1'$.



Figura 52. Configuratie elicoidala de dreapta (Δ or P) a compusului **25** privit dealungul axei moleculare $C2$ (stanga). Pentru comparatie un compus similar cu doi liganzi bidentati donori N, O de tip baza Schiff cu configuratie elicoidala stanga (Λ or M) este ilustrat (dreapta).¹³⁸ Doar ciclurile chelatice de sase membri sunt ilustrate pentru claritate.

Moleculele selenolatului de Cd **26** sunt similare cu analogul de Zn **25** in ceea ce priveste geometria tetraedrica in jurul atomului de metal. Datorita chiralitatii plare induse de coordinarea intramoleculara $N \rightarrow Cd$ compusul cristalizeaza ca si amestec racemic ai izomerilor ($R_{Cd1(Se1)}, R_{Cd1(Se2)}$) / ($S_{Cd1(Se1)}, S_{Cd1(Se2)}$)-**26a** and ($R_{Cd2(Se3)}, R_{Cd2(Se4)}$) / ($S_{Cd2(Se3)}, S_{Cd2(Se4)}$)-**26b**.

Diferenta principala in structurile moleculare ale celor doi compusi consta in orientarea cilcurilor aromatice in unitatea moleculara fata de planele descrise de atomii de azot si atomii metilenici. In complexul de zinc **25** cele doua cilcure C_6H_4 sunt pe aceeasi parte a planului N_2C_2 alaturi de atomii de seleniu si de zinc, in asa fel incat orice interactiune $C-H_{metil} \cdots \pi$ ($Ph_{centroid}$) este

imposibila [Figura 53 (stanga)]. In schimb in complexul de cadmiu **26** ciclurile aromatice sunt plasate pe partea opusa a planului N_2C_2 fata de atomii de seleniu si de cadmiu [Figure 53 (dreapta)]. Datorita acestui fapt ciclurile aromatice se apropie de gruparile metil legate de azot si astfel se formeaza interactiuni slabe $C-H_{methyl} \cdots \pi$ ($Ph_{centroid}$) [$C9-H9B \cdots Ph_{centroid}(C10-C15)$ 2.85 Å si $C18-H18C \cdots Ph_{centroid}(C1-C6)$ 3.03 Å pt. **26a**; $C26-H26A \cdots Ph_{centroid}(C28-C33)$ 2.87 Å si $C35-H35B \cdots Ph_{centroid}(C19-C24)$ 3.01 Å pt. **26b**].



Figura 53. Structurile moleculare ale **25**(stanga) si **26**(dreapta)

Cristalele adecvate pentru difracție de raze X pe monocristal au fost obtinute in cazul compusilor **29** si **30** din amestecuri de CH_2Cl_2/n -hexan (1/5, v/v) in atmosfera inerta. Distante si unghiuri interatomice importante sunt date in Tabelul 19, iar diagramele ORTEP sunt ilustrate in Figururile 56 si 57.

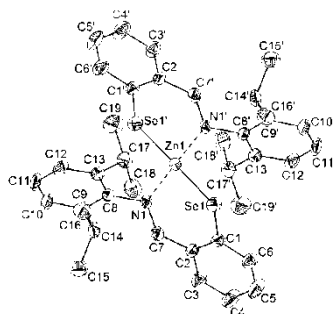


Figura 56. Diagrama ORTEP la probabilitate de 30% si schema de numerotare a atomilor pentru **29** (atomii de hidrogen sunt omisi pentru claritate) [atomii generati prin operatiuni de simetrie sunt notati cu “prim”]

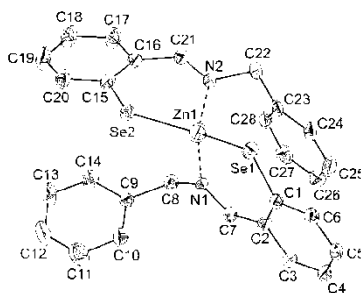


Figura 57. Diagrama ORTEP la probabilitate de 30% si schema de numerotare a atomilor pentru **30** (atomii de hidrogen sunt omisi pentru claritate)

Atat in molecula compusului **29** cat si in cea a compusului **30** liganzii selenolato se comporta ca si fragmente monometalice biconective, ele fiind legate covalent de zinc prin seleniu [Zn1–Se1 2.3563(7) in **29**; Zn1–Se1 2.352(1) / Zn1–Se2 2.366(1) Å in **30**] si secundar prin atomul de azot ale bratului pendent.

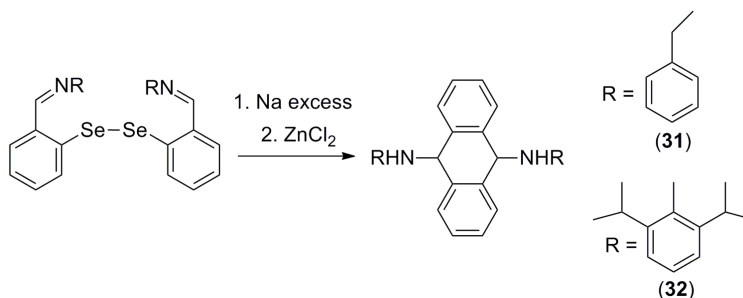
Datorita chiralitatii planare induse de coordinarea intramoleculara N→Zn compusul **29** cristalizeaza ca si amestec 1:1 ai izomerilor ($R_{Zn1(Se1)}, R_{Zn1(Se1')}$) / ($S_{Zn1(Se1)}, S_{Zn1(Se1')}$).

In molecula compusului **30** atomul de azot N1 este coplanar cu C1, C2, C7 si Se1 din cel mai bun plan C₃Se din ciclul chelatic Zn1Se1C₃N1 datorita delocalizarii legaturii duble carbon-azot din gruparea *imino* pe fragmentul N1-C7-C2-C1. Aceasta delocalizare a putut fi deasemeanea observata in spectrele IR ale compusului **30**.

3.5. Produsi organici de cuplare obtinuti accidental

3.5.3. Preparare

In incercarile noastre de a obtine selenolatii de zinc **29** si **30** prin reactionarea selenolatilor de sodiu corespunzatori (obtinuti *in situ* prin reducerea diseleniurilor **11** si **12** folosind o oglinda de sodiu) cu ZnCl₂, am obtinut in mod neastpetat compusii organici **31** si **32** (Schema 35).



Schema 35.

In incercarile noastre de a explica aceste reactii, am constatat ca mai multe grupuri de cercetare au raportat reducerea unor complexi metalici ai metalelor tranzitionale cu liganzi de tip baza Schiff, cu sodiu, a dus la formarea unor legaturi noi carbon-carbon.¹³⁹⁻¹⁴⁵ Un mecanism similar a fost raportat recent pentru reducerea unul complex de samariu cu baza Schiff.¹⁴⁶

In cazul nostru observatii experimentale ne fac sa credem ca impuritatile din solventul de reactie precum peroxizii din THF ar putea juca un rol cheie in mexanismul acestor reactii.

3.5.4. Spectroscopie RMN

Spectrele RMN ^1H (Figura 60) și ^{13}C au fost înregistrate pentru compusul **32**. Prezența unei rezonanțe dublet în zona alifatică necorelată cu un atom de carbon în spectrul HSQC a fost dovada reducerii grupării *imino* la *amino*. Această rezonanță a fost atribuită protonilor $-\text{NH}-$ (δ 4.14 ppm). Pentru protonul grupării vecine $-\text{CH}-$ putem observa de asemenea o rezonanță dublet la δ 4.99 ppm. Din moment ce nu a putut fi observată nici o rezonanță în spectrul RMN ^{77}Se , s-a presupus că **32** nu conține seleniu.

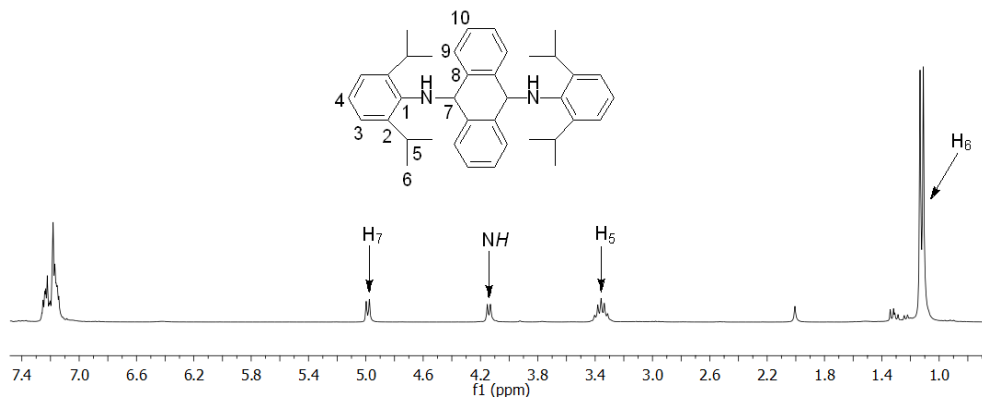


Figura 60. Spectrul RMN ^1H NMR al **32**

3.5.4. Difractie de raze X pe monocristal

Cristalele adecvate pentru difracție de raze X pe monocristal au fost obținute prin concentrarea, urmată de evaporarea unei soluții de acetonitril a compusului **32**. Diagrama ORTEP a acestui compus este ilustrată în Figura 63.

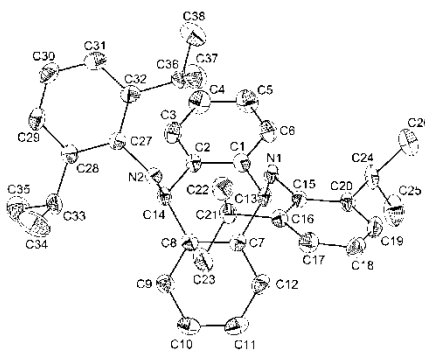


Figura 63. Diagrama ORTEP la probabilitate de 30% și schema de numerotare a atomilor pentru **32** (atomii de hidrogen sunt omisi pentru claritate)

5. Concluzii

Obiectivele noastre au fost obtinerea unor noi compusi hipervalenti de tip diorgano-diseleniu(I) si halogenuri seleniu-organice si folosirea acestora pentru prepararea selenolatilor metalelor din grupa 4 si 12.

Au fost obtinuti sase noi copusi de tipul diorgano-diseleniu(I) si investigati prin spectroscopie IR, spectroscopie RMN multinucleara mono- si bidimensionala, iar pentru trei dintre acestia s-a determinat structura moleculara si cristalina prin difractie de raze X pe monocristal. S-a pus la punct o metoda generala si eficienta pentru prepararea diseleniurilor suportate de baze Schiff. Spectre RMN ^1H inregistrate la temperatura camerei nu dovedesc existenta coordinarii intramoleculare $\text{N}\rightarrow\text{Se}$ in solutie. Echivalenta protonilor diastereotopici poate fi deasemenea rezultatul unei schimbari rapide de conformatie a ciclului chelatic ce s-ar forma prin coordinare intramoleculara sau a inversiei rapide de azot. Studiile de difractie de raze X pe monocristal au dezvaluit o geometrie de forma de T a nucleului $(\text{C},\text{N})\text{SeSe}$ datorita unei coordinari intramoleculare $\text{N}\rightarrow\text{Se}$ puternice *trans* fata de al doilea atom de seleniu. Astfel, acesti compusi pot fi considerati specii *hipervalente* 10-*Se*-3. In cazul derivatilor *amino* coordinarea intramoleculara $\text{N}\rightarrow\text{Se}$ duce la aparitia chiralitatii planare. [cu ciclul aromatic C(1)–C(6) si atomul N(1) ca si plan chiral, respectiv atom pilot]. Cristalele diseleniurilor **5** si **7** contin amestecuri 1:1 ai izomerilor *R* si *S*.

A fost obtinuta o serie de halogenuri seleniu-organice si caracterizata prin spectroscopie RMN multinucleara mono- si bidimensionala, iar pentru doi dintre acestia, cat si pentru un aduct cu HCl, s-a determinat structura moleculara si cristalina prin difractie de raze X pe monocristal. Spectrele RMN ^1H dezvaluie un tipar complex pentru protonii metilenici ai gruparii etil in cazul tuturor membrilor seriei. In cazul clorurii si a bromurii au fost efectuate simulari si o interpretare teoretica a fost propusa pentru acest sistem ABX complex. Studiile de difractie de raze X pe monocristal au dezvaluit o geometrie de forma de T a nucleului $(\text{C},\text{N})\text{SeX}$ datorita unei coordinari intramoleculare $\text{N}\rightarrow\text{Se}$ puternice *trans* fata de atomul de halogen. Astfel, acesti compusi pot fi considerati specii *hipervalente* 10-*Se*-3. Interactiuni secundare intermoleculare nu au putut fi observate. In cazul aductului **15**·HCl cu toate ca a fost absenta coordinarea intramoleculara, geometria in forma de T s-a realizat datorita legaturii aditionale Se-Cl. Pentru a o mai buna intelegere a structurii electronice a halogenurilor seleniu-organice si a rolului jucat de natura halogenului legat de seleniu la formarea sistemului $\text{N}\rightarrow\text{Se}-\text{X}$ (X = halogen) format din trei corpuri, au fost efectuate calcule DFT si datele au fost comparate cu cele obtinute prin difractie de raze X pe monocristal.

Trei noi selenolati de sodiu, un selenolat de potasiu si un selenolat de trimetilsiliciu au fost obtinuti si caracterizati prin spectroscopie RMN multinucleara ^1H si ^{13}C . Acestia sunt reactivi foarte buni pentru reactii de metateza cu diferite halogenuri de metale pentru a obtine

selenolatii corespunzatori ai respectivelor metale. Deasemenea a fost demonstrat ca reducerea unei diseleniuri cu tri-sec-butil hidroborat de potasiu (K-Selectrida) duce la formarea selenolatilor de potasiu corespunzatori. Reactia analoaga a unei diseleniuri cu borohidrua de sodiu duce la formarea unui anion complex de seleniu incorporand si atomul de bor din borohidrua de sodiu.

Au fost obtinuti doi selenolati de zirconocen folosind doua metode diferite in ambele cazuri. Compusii au fost investigati prin spectroscopie RMN ^1H . O investigare mai temeinica a fost imposibila datorita senzitivitatii foarte mari a acestor compusi.

Patru noi selenolati de zinc(II) si doi noi selenolati de cadmiu(II) au fost obtinuti si investigati prin IR, spectroscopie RMN multinucleara mono- si bidimensionala la diferite temperaturi, spectrometrie de masa, iar pentru patru dintre acestia s-a determinat structura moleculara si cristalina prin difractie de raze X pe monocristal. Selenolatii de zinc **29** si **30** sunt primele exemple de selenolati de metale cu liganzi de tip baza Schiff avand atomul de seleniu legat covalent de centrul metalic. Experimente RMN la temperatura variabila s-au efectuat pentru compusii **26** si **30** pentru a estima temperatura de coalescenta si pentru a calcula entalpia libera ΔG_c^\ddagger pentru procesele dinamice corespunzatoare. Studiile de difractie de raze X pe monocristal pentru compusul **25** dezvaluie faptul ca in cristalul acestui compus se gaseste doar un enantiomer din compusul cu chiralitate elicoidala. Acesta este al doilea exemplu de complex de zinc cu ligand bidentat selenolato care cristalizeaza ca si enantiomer pur. In cazul compusului **30** delocalizarea legaturii duble carbon-azot pe fragmentul N1-C7-C2-C1 are ca si consecinta planaritatea acestui fragment. Aceasta delocalizare a putut fi deasemenea observata in spectrele IR ale compusului **30**.

In incercarile noastre de a obtine selenolati de zinc au fost obtinuti accidental doi produsi organici de cuplare. Acestia au fost investigati prin spectroscopie RMN multinucleara mono- si bidimensionala

In incercarile noastre de a obtine anumiti selenolati de zinc, am obtinut neasteptat doi produsi organici de cuplare. Acestia au fost investigati prin spectroscopie RMN multinucleara mono- si bidimensionala, spectrometrie de masa, iar pentru unul dintre ei s-a determinat structura moleculara si cristalina prin difractie de raze X pe monocristal. Desi formarea similara a legaturii carbon-carbon a mai fost observata in diverse cazuri la reducerea complexilor metalici cu sodiu metalic, mecanismele acestor reactii nu sunt inca bine cunoscute.

In majoritatea cazurilor arhitecturi supramoleculare bazate pe interactiuni intermoleculare C-H \cdots π ($\text{Ph}_{\text{centroid}}$) sau hidrogen-halogen au putut fi observate ducand la formare unor polimeri mono-, bi- sau tridimensionali in cristal.

Referinte:

1. J. J. Berzelius, *Fys. Kemi Mineralogi*, **1818**, 6, 42.
2. C. J. Löwig, *Pogg. Ann.*, **1836**, 37, 552.
3. J. T. Rotuck, A. L. Pope, H. E. Hanther, A. B. Swanson, D. G. Hafeman, W. G. Hoekstra, *Science*, **1973**, 197, 588.
4. Cherif F. Matta (ed.), *Quantum biochemistry*, Wiley-VCH, New York, **2010**, Ch. 20, 585, and references cited therein
5. V. N. Gladyshev, G. V. Kryukov, *Biofactors*, **2001**, 14, 87.
6. M. Uchiyama, S. Satoh, A. Ohta, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 1559.
7. M. Tiecco, L. Testaferri, C. Santi, C. Tomassini, F. Marini, L. Bagnoni, A. Temperini, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8(5), 1118.
8. S. Fukuzawa, K. Takahashi, H. Kato, H. Yamazaki, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 7711.
9. H. Takada, Y. Nishibayashi, S. Uemura, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1999**, 1511.
10. Y. Nishibayashi, S. K. Srivastava, H. Takada, S. Fukuzawa, S. Uemura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1995**, 2321.
11. T. Wirth, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36(43), 7849
12. T. Wirth, K. J. Kulicke, G. Fragale, *Helv. Chim. Acta*, **1996**, 79, 1957.
13. Kin-ya Akiba (Ed.), *Chemistry of Hypervalent Compounds*, Wiley-VCH, New York, **1999**.
14. C. W. Perkins, J. C. Martin, A. J. Arduengo III, W. Lau, A. Alegria, J. C. Koci, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 7753.
15. H. Schiff, *Ann. Suppl.*, **1864**, 3, 343.
16. Z. Liu, W. Gao, J. Zhang, D. Cui, Q. Wu, Y. Mu, *Organometallics*, **2010**, 29, 5783.
17. A. Coulson, *Nature*, **1969**, 221, 1106.
18. K. A. R. Mitchell, *Chem. Rev.*, **1969**, 69, 157.
19. H. Bock, B. G. Ramsey, *Angew. Chem.*, **1973**, 85, 112.
20. R. Kaur, H. B. Singh, R. P. Patel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 2719.
21. M. Iwaoka, S. Tomoda, *Phosphorus Sulfur Silicon*, **1992**, 67, 125.
22. M. Iwaoka, S. Tomoda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 8077.
23. M. Kulcsar, A. Beleaga, C. Silvestru, A. Nicolescu, C. Deleanu, C. Todasca, A. Silvestru, *Dalton Trans.*, **2007**, 2187.
24. G. Mugesh, A. Panda, S. Kumar, S. D. Apte, H. B. Singh, R. J. Butcher, *Organometallics*, **2002**, 21, 884; **2001**, 123, 839.
25. G. Mugesh, A. Panda, H. B. Singh, N. S. Punekar, R. J. Butcher, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123(5), 839.
26. A. Panda, G. Mugesh, H. B. Singh, R. T. Butcher, *Organometallics*, **1999**, 18, 1986.
27. M. Iwaoka, S. Tomoda, *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 5299.
28. H. Ehara, M. Noguchi, S. Sayama, T. Onami, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2000**, 1429
29. P. G. Jones, M. C. Ramirez de Arellano, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 2713.
30. A. Panda, S. S. Zade, H. B. Singh, G. Wolmershauser, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 3142.
31. S. Kumar, K. Kandasamy, H. B. Singh and R. J. Butcher, *New J. Chem.*, 2004, 28, 640.
32. G. Mugesh, A. Panda, H. B. Singh, R. J. Butcher, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 1411.

33. G. Mugesh, A. Panda, H. B. Singh, N. S. Puneekar, R. J. Butcher, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1998**, 2227.
34. T. Wirth, F. Gianfranco, *Chem. Eur. J.*, **1997**, 3, 1894.
35. L. A. Braga, S. J. N. Silva, D. S. Luedtke, R. L. Drekenner, C. C. Silveira, J. B. T. Rocha, L. A. Wessjohann, *Tetrahedron Letters*, **2002**, 43(41), 7329.
36. Y. Miyake, Y. Nishibayashi, S. Uemura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2002**, 75, 2233.
37. K. Kandasamy, S. Kumar, H. B. Singh, R. J. Butcher, K. T. Holman, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 1014.
38. S. Kumar, S. Panda, H. B. Singh, G. Wolmershauser, R. J. Butcher, *Struct. Chem.*, **2007**, 18, 127.
39. M. Iwaoka, H. Komatsu, T. Katsuda, S. Tomoda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126(16), 5309.
40. M. Buehl, W. Thiel, U. Fleischer, W. Kutzelnigg, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99 (12), 4000
41. T. Chivers, D. D. Doxsee, R. W. Hiltz, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32 (15), 3244
42. H. Duddeck, S. Malik, T. Gati, G. Toth, M. I. Choudhary, *Magn. Reson. Chem.*, **2002**, 40(2), 153
43. J. Emsley, *Die Elemente*, Walter de Gruyter, Berlin, **1994**.
44. *IUPAC Nomenclature of Organic chemistry*, Pergamon Press, Oxford, **1979**
45. G. Mugesh, H. B. Singh, R. J. Butcher, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 577, 243.
46. K. Kandasamy, S. Kumar, H. B. Singh, G. Wolmershauser, *Organometallics*, **2003**, 22, 5069.
47. M. T. Klapoetke, B. Krumm, K. Polborn, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126(3), 710.
48. M. Kulcsar, A. Silvestru, C. Silvestru, J. E. Drake, C. L. B. MacDonald, M. E. Hursthouse, M. E. Light, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690(13), 3217.
49. G. Mugesh, H. B. Singh, R. J. Butcher, *Tetrahedron Asymmetry*, **1999**, 10, 237.
50. P. G. Jones, M. C. Ramirez de Arellano, *Chem. Ber.*, **1995**, 128, 741.
51. G. Llabres, M. Baiwir, J.-L. Piette, L. Christiaens, *Org. Magn. Reson.*, **1981**, 15(2), 152.
52. S. M. Goldfrey, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, S. Sarwar, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 1031.
53. M. Iwaoka, H. Komatsu, S. Tomoda, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 611, 164.
54. G. Mugesh, H. B. Singh, R. P. Patel, R. J. Butcher, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 2669.

55. D. V. Khasnis, M. Buretea, T. J. Emge, J. G. Brennan, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, **1995**, 16, 45.
56. D. Liotta, W. Markiewicz, H. Santiesteban, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 4365.
57. D. Liotta, U. Sunay, H. Santiesteban, W. Markiewicz, *J. Org. Chem.*, **1981**, 46, 2605.
58. M. Miyashita, M. Hoshino, A. Yoshikoshi, *Tetrahedron Lett.*, **1988**, 29, 347.
59. L. Engman, J. S. E. Hellberg, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 296, 357.
60. A. I. Wallbank, M. J. Brown, C. Nitschke, J. F. Corrigan, *Organometallics*, **2004**, 23, 5648.
61. W.-W. du Mont, S. Kubiniok, L. Lange, S. Pohl, W. Saak, I. Wagner, *Chem. Ber.*, **1991**, 124, 1315.

62. K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 3683.
63. K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 4505.
64. M. Niemeyer, P. P. Power, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, *163*, 201.
65. D. Burbin, M. Niemeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *36*, 5609.
66. D. B. Collum, *Acc. Chem. Res.*, **1992**, *25*, 448.
67. K.B. Sharpless, R. F. Lauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 2697.
68. ¹ M. Berardini, T. J. Emge and J. G. Brennan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1537.
69. D. E. Gindelberger and J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 6242.
70. W.-F. Liaw, C.-H. Lai, C.-K. Lee, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 2421.
71. M. Berardini, T.J. Emge, J.G. Brennan, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 5327.
72. F. Theobald, H. Vivier, A. Laarif, *Organometallics* **1984**, *3*, 1495.
73. O. Jeannin, M. Nomura, M. Fourmigue, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, *692*, 4113.
74. S. Ogawa, S. Yoshimura, N. Nagahora, Y. Kawai, Y. Mikatac, R. Sato, *Chem. Com.*, **2002**, 1918.
75. N. Nagahora, S. Ogawa, S. Yoshimura, Y. Kawai, R. Sato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2003**, *76*, 1043.
76. M. Sato, t. Yoshida, *J. Organomet. Chem.*, **1974**, *67*, 395.
77. H. Koepf, *J. Organomet. Chem.*, **1968**, *14*, 353.
78. W. A. Howard, T. M. Trnka, G. Parkin, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5900.
79. L-C. Song, C. Han, Q-M. Hu, Z.-P. Zhang, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, *357*, 2199.
80. W. A. Howard, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 606.
81. M. Afzaal, M. A. Malik, P. O'Brien, *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*, 4031.
82. J. Arnold, J. M. Walker, K. M. Yu, P. J. Bonasia, A. L. Seligson, E. D. Bourret, *J. Crystal Growth*, **1992**, *124*, 647.
83. P. O'Brien, *Chemtronics*, **1991**, *5*, 61.
84. M. L. Steigerwald and C. R. Sprinkle, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 7200.
85. J. D. Brennan, T. Siegrist, P. J. Carroll, S. M. Struczynski, L. E. Brus and M. L. Steigerwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *1(11)*, 4141.
86. B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1991**, *30*, 769.
87. P. J. Blower, J. R. Dilworth, *Coord. Chem. Rev.*, **1987**, *76*, 121.
88. H. J. Gysling, in *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, eds.
89. S. Patai, Z. Rapport, *Wiley*, New York, **1986**, vol. 1, ch. 18, 679-855.
90. I. G. Dance, *Polyhedron*, **1986**, *5*, 1037.
91. M. Bochmann, A.P. Coleman, A.K. Powell, *Polyhedron*, **1992**, *11*, 507.
92. M. Bochmann, K.J. Webb, M.B. Hursthouse, M. Mazid, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, 2317.
93. R. Subramanian, N. Govindaswamy, R.A. Santos, S.A. Koch, G.S. Harbison, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 4929.
94. M.A. Malik, M. Motevalli, P.O'Brien, *Polyhedron*, **1999**, *18*, 1259.
95. M. Bochmann, G. C. Bwembya, R. Grinter, A. K. Powell, K. J. Webb, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, M. A. Mazid, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 2290.
96. M. Bochmann, K.J. Webb, M.B. Hursthouse, M. Mazid, *Chem. Commun.*, **1991**, 1735.

97. K.Ruhlandt-Senge, P.P.Power, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 4505.
98. D.Labahn, F.M.Bohnen, R.Herbst-Irmer, E.Pohl, D.Stalke, H.W.Roesky, *Z.Anorg.Allg.Chem.*, **1994**, *620*, 41.
99. J.J.Ellison, K.Ruhlandt-Senge, H.H.Hope, P.P.Power, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 49.
100. V.Wing-Wah Yam, Yung-Lin Pui, Kung-Kai Cheung, *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.*, **2000**, 3658.
101. Vivian Wing-Wah Yam, Yung-Lin Pui, Kung-Kai Cheung, *New. J. Chem.*, **1999**, *23*, 1163.
102. M.Yosef, A.K.Schaper, M.Froba, S.Schlecht, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 5890.
103. M.A.Malik, M.Motevalli, P.O'Brien, *Polyhedron*, **1999**, *18*, 1259.
104. M.Bochmann, G.C.Bwembya, A.K.Powell, *Polyhedron*, **1993**, *12*, 2929.
105. Young-wook Jun, Ja-Eung Koo, Jinwoo Cheon, *Chem.Commun.*, **2000**, 1243.
106. P.A.W.Dean, J.J.Vittal, *Main Group Met.Chem.*, **2002**, *25*, 697.
107. E.S.Lang, M.M.Dias, S.S.dos Santos, E.M.Vazquez-Lopez, U.Abram, *Z.Anorg.Allg.Chem.*, **2004**, *630*, 462.
108. M.W.DeGroot, J.F.Corrigan, *Angew.Chem.,Int.Ed.*, **2004**, *43*, 5355.
109. M.W.DeGroot, N.J.Taylor, J.F.Corrigan, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 5447.
110. J.G.Brennan, T.Siegrist, P.J.Carroll, S.M.Stuczynski, L.E.Brus, M.L.Steigerwald, *J.Am.Chem.Soc.*, **1989**, *111*, 4141.
111. Y. Cbeng, T. J. Emge, J. G. Brennan., *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 3711.
112. K. Kandasamy, H. B. Singh, G. Wolmershauser, *Inorg. Chim. Acta.*, **2005**, *358*, 207.
113. G. Mugesh, H. B. Singh, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2663.
114. R. Kaur, H. B. Singh, R. P. Patel, S. K. Kulshreshtha, *J. Chem. SOC. Dalton Trans.*, **1996**, 461.
115. C. Santi, S. Santoro, L. Testaferri, M. Tiecco, *Synlett*, **2008**, 1471.
116. , J. P. Barrie, R. J. H. Clark, R. Withnall, D.-Y. Chung, K.- W. Kim, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1212.
117. M. A. Ansari, C. H. Mahler, G. S. Chorghade, Y.-J. Lu, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3832.
118. K. Airola, S. Bartram, K. J. Rissanen, *Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1995**, *1*, 895.
119. D. Bradley, N. Kurchner, *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 2258.
120. D. Bradley, N. Kurchner, *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 2786.
121. S. Wang, J. P. Fackler, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2615.
122. M. Bochmann, K. J. Webb, M. Harman, M. Hursthouse, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1990**, *29*, 638.
123. M. Bochmann, K. J. Webb, *J. Chem. SOC. Dalton Trans.*, **1991**, 2325.
124. A. L. Seligson, J. Arnold, *J. Am. Chem. SOC.*, **1993**, *115*, 8214.
125. C. Santi, S. Santoro, B. Battistelli, L. Testaferri, M. Tiecco, *Eur. J. Org. Chem.*, **2008**, 5387.
126. C. Branger, L. Garreau, Y. Frangin, S. Chalon, P. Dubois, *J. Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals*, **1995**, *36(7)*, 685.
127. Y. Makoto, A. Yoshitaka, N. Kyoto, *New J. Chem.*, **2010**, *34(8)*, 1774.
128. A. L. Spek, **2005**, PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands.
129. W. B. Jennings, B. M. Farrell, J. F. Malone, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, 885.

130. K. Akiba (Ed.), *Chemistry of Hypervalent Compounds*, Wiley-VCH, New York, **1999**.
131. ¹ The N–X–L nomenclature system has been previously described: *N valence shell electrons about a central atom X* with L ligands. C.W. Perkins, J.C. Martin, A.J. Arduengo III, W. Lau, A. Alegria, K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 7753.
132. T.M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, H. Piotrowski, M. Vogt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2003**, *629*, 1117.
133. M. R. Detty, M. D. Seidler, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1283.
134. M. W. DeGroot, J. F. Corrigan, In *Comprehensive Coordination Chemistry II: From Biology to Nanotechnology*; M. Fujita, A. Powell, C. Creutz, Eds., Pergamon: Oxford, **2004**, *7*, 57.
135. Dehnen, S.; Eichhöfer, A.; Fenske, D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2*, 279.
136. O. Crespo, M. C. Gimeno, A. Laguna, M. Kulcsar, C. Silvestru, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48(9)*, 4134
137. O. Bumbu, C. Ceamanos, O. Crespo, M. C. Gimeno, A. Laguna, C. Silvestru, m. D. Villacampa, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46(26)*, 11457
138. C. Evans, D. Luneau, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 83.
139. D. J. Darensbourg, W. Choi, P. Ganguly, C. P. Richers, *Macromolecules*, **2006**, *39*, 4374.
140. A. F. Mason, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 16326.
141. T. R. Younkin, E. F. Connor, J. I. Henderson, S. K. Friedrich, R.H. Grubbs, D.A. Bansleben, *Science*, **2000**, *287*, 460.
142. B. D. Clercq, F. Verpoort, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, *180*, 67.
143. E. N. Jacobsen, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*, 421.
144. M. S. Taylor, D. N. Zalatan, A. M. Lerchner, E.N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 1313.
145. P. G. Cozzi, *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, *33*, 410–421.
146. B-Y. Li, Y-M. Yao, Y-R. Wang, Y. Zhang, Q. Shen, *Inorg. Chem. Comm.*, **2008**, *11*, 349–352.
147. A. P. Pray, *Inorganic Syntheses*. XXVIII. New York: J. Wiley & Sons, **1990**, 321.
148. J. H. Reich, W. S. Goldenberg, B. O. Gudmundsson, A. W. Sanders, K. J. Kulicke, K. Simon, I. A. Guzei, *J. Am. Chem. SOC.*, **2001**, *123(33)*, 8067.
149. A. Panda, S. C. Menon, H. B. Singh, R. J. Butcher, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *623*, 87.
150. E. Negishi, F.E. Cederbaum, T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, *27*, 2829.
151. G. M. Sheldrick, SHELXL-97, University of Göttingen, Germany, **1997**.
152. DIAMOND – Visual Crystal Structure Information System, CRYSTAL IMPACT: Postfach 1251, D-53002 Bonn, Germany
153. G. M. Sheldrick, SADABS, Program for Area Detector Adsorption Correction, University of Göttingen, Germany, **1996**.
154. H. Flack, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1983**, *39*, 876.