



Universitatea Babeş-Bolyai
Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică



STUDII PRIVIND SINTEZA, STRUCTURA SI REACTIVITATEA CHIMICA A UNOR NOI COMPUSI CALCOGEN-ORGANICI

Rezumatul tezei de doctorat

POP ALEXANDRA MIHAELA

Conducator științific:
Prof. Dr. CRISTIAN SILVESTRU

Cluj-Napoca, 2012

COMISIE

PRESEDINTE

Prof. Dr. Luminița SILAGHI-DUMITRESCU

REFERENTI

Prof. Dr. Vito Lippolis - Universita degli Studi di Cagliari, Italy.

Prof. Dr. Ion Grosu - Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Babeş-Bolyai University, Cluj-Napoca, România.

CSI Dr. Otilia Costișor - Institutul de Chimie Timișoara al Academiei Române, Timișoara, România.

Data sustinerii publice: 13 Februarie 2012

CUPRINS

I. INTRODUCERE	1
II. DATE DE LITERATURA.....	5
II.1. Compusi diorganodiseleniu(I).....	5
II.1.1. Preparare.....	7
II.1.2. Activitate catalitica.....	9
II.1.3. Organoselenolati metalici	17
II.2. Compusi diorganoseleniu(II).....	20
II.2.1. Preparare.....	22
II.2.2. Activitate catalitica.....	26
II.2.3. Organoselenolati metalici	29
III. CONTRIBUTII ORIGINALE.....	32
III.A. CALCOGENURI DE TRIARIL FOSFOR SI NOI COMPLECSI AI METALELOR DIN GRUPA 11	32
III.A.1. REZULTATE SI DISCUTII	34
III.A.1.1. Sinteza si caracterizarea calcogenurilor de triaril fosfor.....	35
III.A.1.2. Sinteza si reactivitatea $\text{Ph}_2\text{MeP}=\text{Se}$ asupra aurului.....	46
III.A.1.3. Reactivitatea chimica a $\text{Ph}_2\text{MeP}=\text{Se}$ asupra argintului si cuprului	39
III.A.2. CONCLUZII	65
III.A.3. PARTEA EXPERIMENTALA	67
Sinteza $\text{Ph}_2\text{MeP}=\text{Se}$ (1).....	70
Sinteza $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]_3\text{P}=\text{S}$ (2).....	71
Sinteza $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]_3\text{P}=\text{Se}$ (3).....	72
Sinteza $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{PhP}=\text{Se}$ (4).....	73
Sinteza $[\text{AuCl}(\text{SePPh}_2\text{Me})]$ (5)	74
Sinteza $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Au}(\text{SePPh}_2\text{Me})]$ (6).....	75
Sinteza $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Au}(\text{SePPh}_2\text{Me})]$ (7)	76
Sinteza $[\text{Ag}(\text{OTf})(\text{SePPh}_2\text{Me})]$ (8).....	77
Reactia dintre $[\text{Ag}(\text{OTf})(\text{PPh}_3)]$ si $\text{Ph}_2\text{MeP}=\text{Se}$ – compusii (9) si (10).....	78
Sinteza $[\text{CuCl}(\text{SePPh}_2\text{Me})]$ (11).....	80
Reactia dintre $[\text{CuNO}_3(\text{PPh}_3)_2]$ si $\text{Ph}_2\text{MeP}=\text{Se}$ – compusii (12) si (13)	81
III.B. NOI COMPUSI DE TIPUL $\text{RR}'\text{Se}$ SI R_2Se_2 SI COMPLECSII METALICI AI ACESTORA CU GRUPA 11	83

III.B.1. REZULTATE SI DISCUTII	83
III.B.1.1. Liganzi de tipul R_2Se si complexii metalici ai acestora cu aur si argint	83
III.B.1.2. Liganzi de tipul $RR'Se$ si complexii metalici ai acestora cu aur si argint	93
III.B.1.3. Derivati de diorganodiseleniu(I).....	100
III.B.2. CONCLUZII.....	109
III.B.3. PARTEA EXPERIMENTALA	111
Sinteza $[(3,5-Me_2C_3HN_2)CH_2CH_2]_2Se$ (14).....	112
Sinteza $[AuCl\{(3,5-Me_2C_3HN_2)CH_2CH_2\}_2Se]$ (15).....	113
Sinteza $[Ag(OTf)\{(3,5-Me_2C_3HN_2)CH_2CH_2\}_2Se]$ (16).....	114
Sinteza $[(3,5-Me_2C_3HN_2)CH_2CH_2][2-(Me_2NCH_2)C_6H_4]Se$ (17).....	115
Sinteza $[AuCl\{[(3,5-Me_2C_3HN_2)CH_2CH_2][2-(Me_2NCH_2)C_6H_4]Se\}]$ (18).....	116
Sinteza $[Ag(OTf)\{[(3,5-Me_2C_3HN_2)CH_2CH_2][2-(Me_2NCH_2)C_6H_4]Se\}]$ (19).....	117
Sinteza $[2,6-(Me_2NCH_2)_2C_6H_3]_2Se_2$ (20)	118
Sinteza $[2,6-(Me_2NCH_2)_2C_6H_3]SeCl$ (21).....	119
Sinteza $[2,6-(Me_2NCH_2)_2C_6H_3]SeBr$ (22)	120
Sinteza $[2,6-(Me_2NCH_2)_2C_6H_3]SeI$ (23).....	121
III.C. LIGANZI MACROCICLICI CARE CONTIN ATOMI DONORI DE N/CALCOGEN SI AMINO-TIOETERI CU BRAT PENDANT	123
III.C.1. REZULTATE SI DISCUTII	123
III.C.1.1. Sinteza si caracterizarea macrociclului 25.....	124
III.C.1.2. Sinteza si caracterizarea amino-tioeterilor	130
III.C.1.3. Sinteza si caracterizarea amino-tioeteriloc cu brat pendant	134
III.C.2. CONCLUZII.....	145
III.C.3. PARTEA EXPERIMENTALA	147
Sinteza $(H_2NCH_2CH_2)_2S$ (24).....	149
Sinteza compusului 25	150
Sinteza compusului 26	151
Sinteza compusului 27	152
Sinteza compusului 28	153
Sinteza compusului 29	154
Sinteza compusului 30	154
Sinteza compusului 31	155

Sinteza compusului 32	156
Sinteza compusului 33	157
Sinteza compusului 34	159
Sinteza compusului 35	160
Sinteza compusului 36	161
Sinteza compusului 37	162
ANEXE.....	163

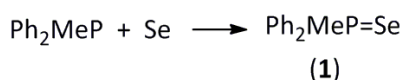
Cuvinte cheie: seleniu; sinteza; calcogen; macrociclu; spectroscopie RMN.

III. Contributii originale

III.A. Calcogenuri de triaril fosfor si noi complexi ai metalelor din grupa 11

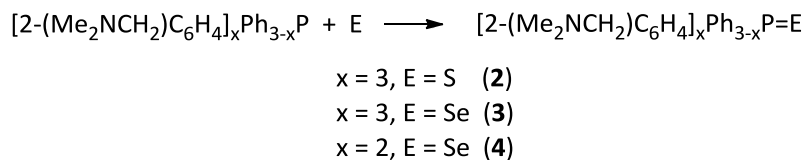
III.A.1. Rezultate si discutii

In acest Capitol se discuta despre sinteza si caracterizarea in solutie si in stare solida a unor noi calcogenuri de triaril fosfor. Complecsi ai ligandului **1** cu metale din grupa 11 au fost preparati si caracterizati structural.⁹⁴



Schema 1. Reactivi si conditii: toluen, Se, reflux.

Calcogenuri de triaril fosfor de tipul $\text{R}_x\text{Ph}_{3-x}\text{P}=\text{E}$ [$\text{R} = 2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{E} = \text{S}$, $x = 3$ (**2**), $\text{E} = \text{Se}$, $x = 3$ (**3**) si $\text{E} = \text{Se}$, $x = 2$ (**4**)] au fost preparati prin reactia dintre compusii de triaril fosfor corespunzatori cu seleniu si sulf elemental, in raport molar de 1:1 (**Schema 2**). Comportamentul in solutie al compusilor **2** – **4** a fost investigat prin spectroscopie RMN (^1H , ^{13}C si ^{31}P). Structurile moleculare ale compusilor **2** si **3** a fost determinat prin difractie de raze X pe monocristal.



Schema 2. Reactivi si conditii: THF, calcogen, reflux.

In spectrele ^1H si ^{13}C RMN se observa gruparile organice atasate de atomul de fosfor. Atribuirea semnalelor a fost facuta cu ajutorul spectrelor RMN bidimensionale (HMBC si HSQC). Multiplicitatea semnalelor este data de cuplajele proton-proton, fosfor-proton si fosfor-carbon. In spectrul ^1H RMN al compusilor **2** – **4** la temperatura camerei (**Figura 1**), gruparile NMe_2 prezinta un semnal de tip singlet in jurul valorii de 2.0 ppm. Gruparile metilen din bratul pendant prezinta in cazul compusilor **2** si **3** un semnal de tip singlet, iar in compusul **4** un sistem AB. Acest comportament al compusilor sugereaza lipsa interactiunilor $\text{N} \rightarrow \text{P}$ in solutie.

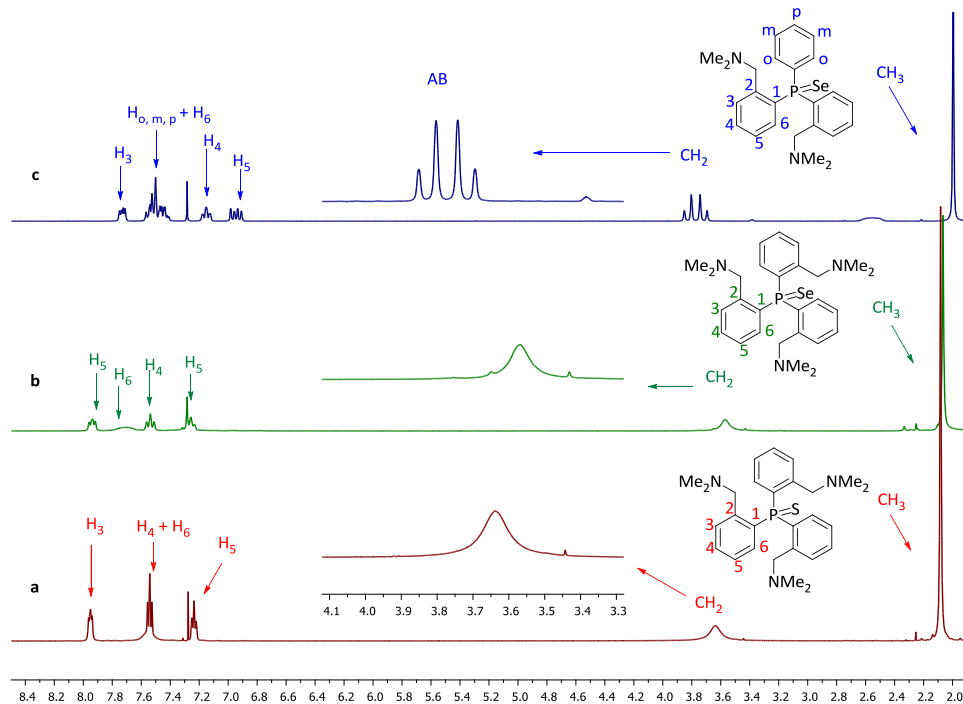


Figura 1. Spectrele ^1H RMN suprapuse (CDCl_3 , 300 MHz): (a) compusul **2**, (b) compusul **3** si (c) compusul **4**.

Structurile moleculare ale compusilor **2** (Figura 3) si **3** (Figura 4) au fost determinate prin difracție de raze X pe monocristal. In cazul acestor compusi si in stare solida a fost observata lipsa interactiunilor azot - fosfor. In jurul atomilor de fosfor se observa o geometrie de coordinare tetraedrica distorsionata si pseudo-tetraedrica in jurul atomului de azot. In compusul **2** atomul N2 este mult mai apropiat de atomul de fosfor decat ceilalti doi atomi de azot, [P1–N2 3.346(35), P1–N1 4.598(52), P1–N3 4.620(42) Å, vs. Σr_{vdW} (NP) 3.44 Å], dar nu se poate considera ca fiind interactiune intre cei doi atomi. Distanțele interatomice fosfor-calcogen evidentiaza dubla legatura P=E, *i.e.* P=S 1.962(2) in **2** si P=Se 2.118(1) Å in **3**.

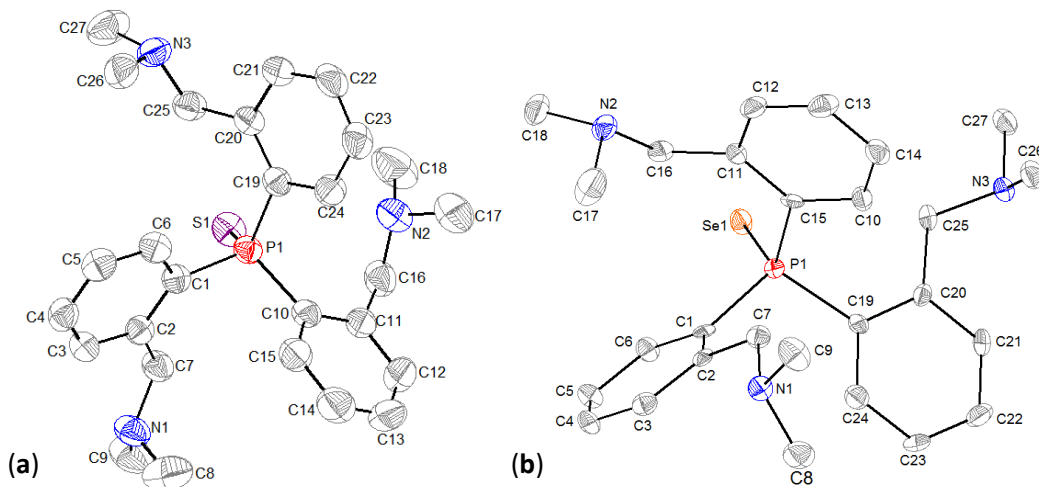
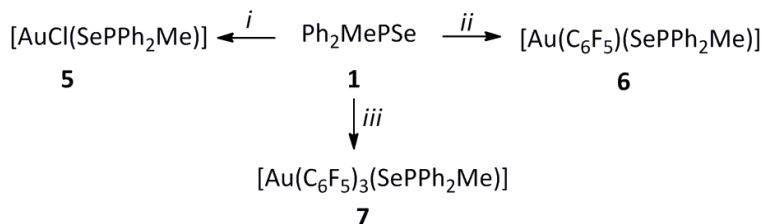


Figura 3. Structura moleculara si numerotarea atomilor pentru: (a) compusul **2** si (b) compusul **3**. Atomii de hidrogen au fost omisi pentru claritate. Reprezentare ORTEP de elipsoizi la probabilitate de 30%.

Complexi ai ligandului **1** cu complexi ai aurului au fost obtinuti reactionand in raport molar 1:1 materiile prime, urmand schema de reactie de mai jos (**Schema 3**).



Schema 3. Reactivi si conditii: *i*) DCM, AuCl(tht), r.t.; *ii*) (C₆F₅)Au(tht), DCM, r.t.; *iii*) (C₆F₅)₃Au(tht), DCM, r.t.

Compusii **5** – **7** au fost caracterizati in solutie prin spectroscopie ¹H, ³¹P, ⁷⁷Se si ¹⁹F RMN, cat si in stare solida prin difractie de raze X pe monocristal. Spectrele RMN au fost inregistrate la temperatura camerei in CDCl₃. In spectrele ¹H RMN ale compusilor se observa acelasi aspect ca si in cazul ligandul **1** (**Figura 5**). In zona alifatica se poate observa semnalul dat de gruparea metil ca si un semnal de tip dublet, datorita cuplajului fosfor-proton. In zona aromatica, gruparea fenil prezinta semnale de tip multiplu caracteristice protonilor *orto*, *meta* si *para*. Protonii *orto* apar sub forma unui dublet de dublete datorita cuplajelor fosfor-proton si proton-proton.

Spectrele ⁷⁷Se RMN prezinta un semnal de tip dublet datorat cuplajului fosfor-seleniu. In compusul **7** valoarea deplasarii chimice este de δ -79.54 ppm, iar in ligand de δ -294.28 ppm, datorita interactiunilor dintre seleniu si atomul de aur.

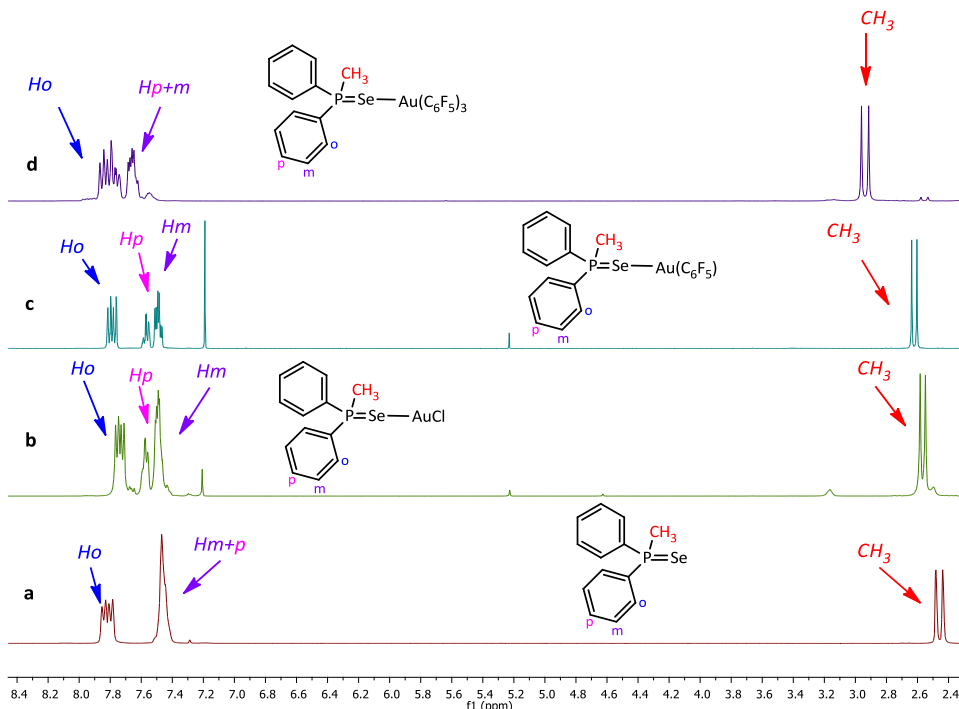


Figura 5. Detalii din spectrele ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): (a) ligandul **1**, (b) compusul **5**, (c) compusul **6** si (d) compusul **7**.

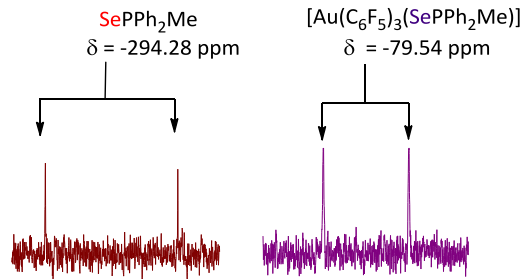


Figura 7. Detalii din spectrele ^{77}Se RMN (CDCl_3 , 58 MHz) ale ligandului **1** si compusului **7**.

Spectrele ^{19}F RMN ale compusilor **6** si **7** contin trei semnale cu aspectul asteptat pentru gruparile C_6F_5 (**Figura 8**). In cazul compusului plan-patrat **7**, gruparile C_6F_5 atasate atomului de aur prezinta doua seturi de semnale in raport de 1:2, datorata nonechivalentei gruparilor (o grupare este *trans* fata de seleniu iar celelalte doua sunt *trans* una fata de cealalta).

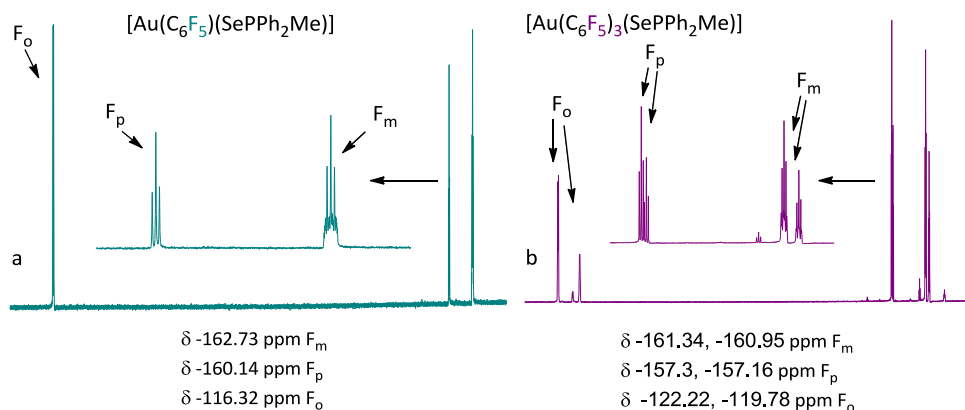


Figura 8. Detalii din spectrele ^{19}F RMN (CDCl_3 , 282 MHz): (a) compusul **6** si (b) compusul **7**.

Derivatii de aur **6** si **7** sunt specii monomere, in complexul **6** distanta dintre doi atomi de aur este la limita dintre suma razelor covalente si suma razelor van der Waals pentru aur [$3.3387(7)$ Å vs. $\Sigma r_{\text{vdw}}(\text{Au,Au})$ 3.40 Å].⁹⁸ Ligandul fosfororganic(V) in cei doi complexi se comporta ca si o specie monometalica monoconectiva, ei fiind legati de metal prin seleniu. In complexul **6** geometria de coordinare a aurului este liniara, putin distorsionata [C1-Au1-Se1 176.72(2)^o]. Considerand existenta interactiunilor slabe $\text{Au}\cdots\text{Au}$, o geometrie in forma de T poate fi atribuita [$\text{Au2}\cdots\text{Au1-Se1}$ 75.22(2)^o si $\text{Au2}\cdots\text{Au1-C1}$ 108.06(2)^o]. In complexul **7** atomul de aur are o geometrie plan-patrata. Gruparea C_6F_5 *trans* fata de seleniu este deplasata la aproximativ 90^o fata de celelalte doua grupari C_6F_5 . Atomul de fosfor are in ambii compusi o geometrie de coordinare tetraedrica, iar atomul de seleniu prezinta o geometrie *pseudo* tetraedrica [Au1-Se1-P1 94.06(5)^o in **7** si 102.98(4)^o in **6**].

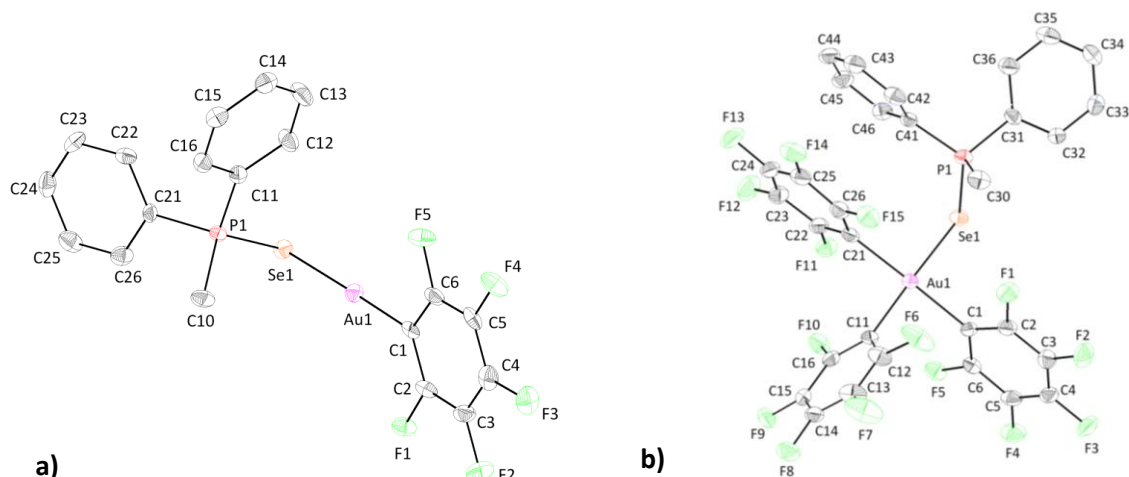


Figura 10. Structura moleculara si numerotarea atomilor pentru (a) compusul **6** si (b) compusul **7**.

Atomii de hidrogen au fost omisi pentru claritate. Reprezentare ORTEP de elipsoizi la probabilitate de 50%.

Spectre DRUV (diffuse reflectance ultraviolet visible) au fost inregistrate pentru complexii **6** si **7**. In spectrul complexului **6** se poate observa o banda cu doua maxime la 231 si 260 nm, iar in complexul **7** o banda cu un maxim la 276 nm. Complexii emit slab in stare solida, compusul **6** emite doar la 77 K iar compusul **7** emite la temperatura camerei si 77 K (**Figura 11**).

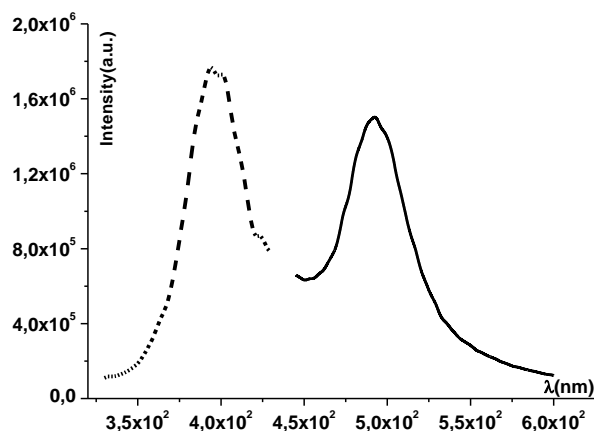
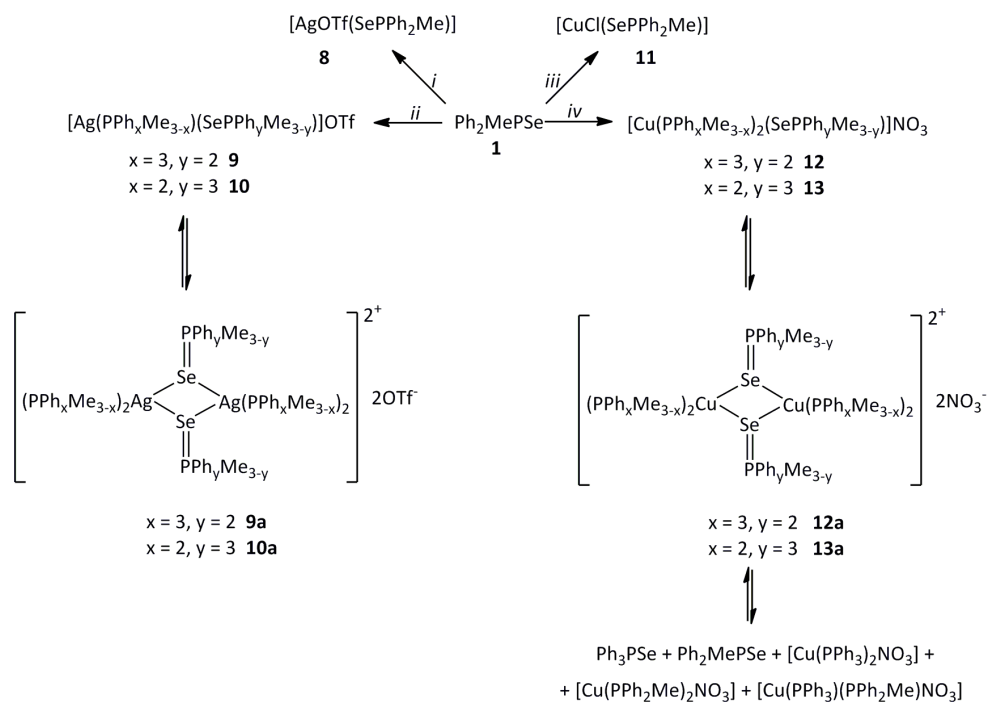


Figura 11. Spectrul de excitatie (linie punctata) si emisie (linie dreapta) pentru **6** la 77 K.

Solide cristaline au fost obtinute prin reactia ligandului **1** cu complexi de argint si cupru in raport molar de 1:1 (**Schema 4**).

Spectrele ^1H si ^{31}P RMN ale compusilor ce contin doar o specie de ligand triorganofosforic (compusii **8** si **11**) sugereaza existenta unei singure specii in solutie, iar in compusii care contin doua tipuri de ligand triorganofosforic spectrele RMN sugereaza un caracter dinamic. Gruparile fenil si metil din compusi prezinta multiplicitatea asteptata, datorita cuplajelor fosfor-proton si proton-proton.

Spectrele de ^{31}P RMN ale compusilor **8** si **11** (**Figura 13**) prezinta semnalele corespunzatoare gruparii SePPh_2Me (δ 27.8 ppm pentru **8** in acetona- d_6 si 21.17 ppm pentru **11** in CDCl_3), cu satelitul de ^{77}Se si ^{13}C corespunzatori.



Schema 4. Reactivi si conditii: *i)* AgOTf, Acetona, 2h, r.t. *ii)* Ag(PPh₃)OTf, Acetona, 2h, r.t.; *iii)* CuCl, CH₂Cl₂, 24h, r.t.; *iv)* Cu(PPh₃)₂NO₃, CH₂Cl₂, 24h, r.t.

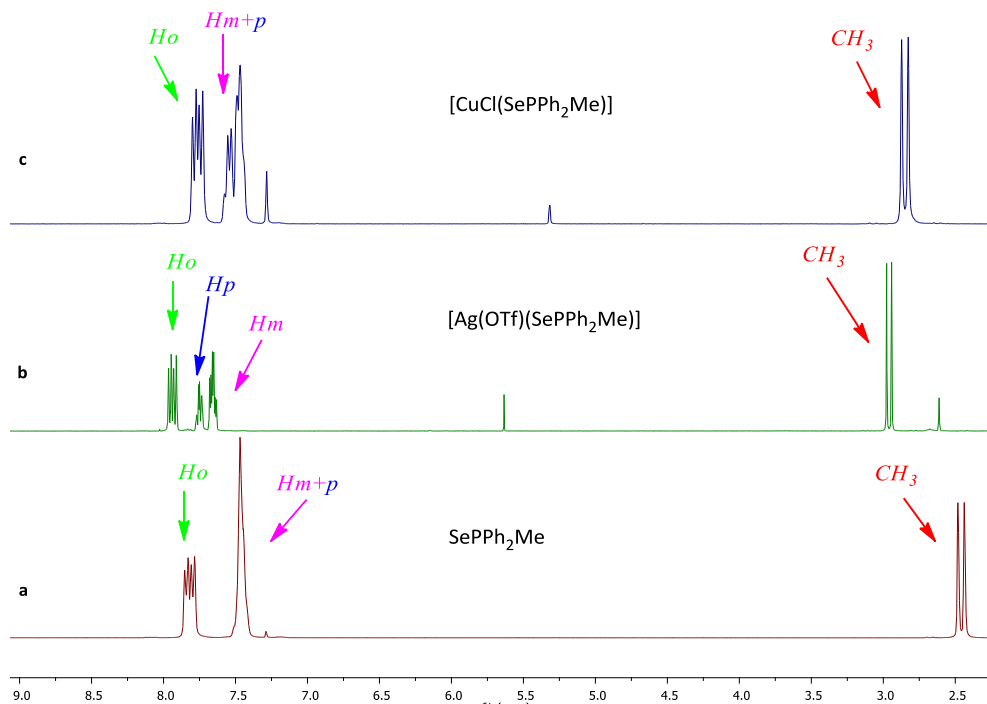


Figura 12. Detalii din spectrele ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): (a) ligandul **1**, (b) compusul **8** si (c) compusul **11**.

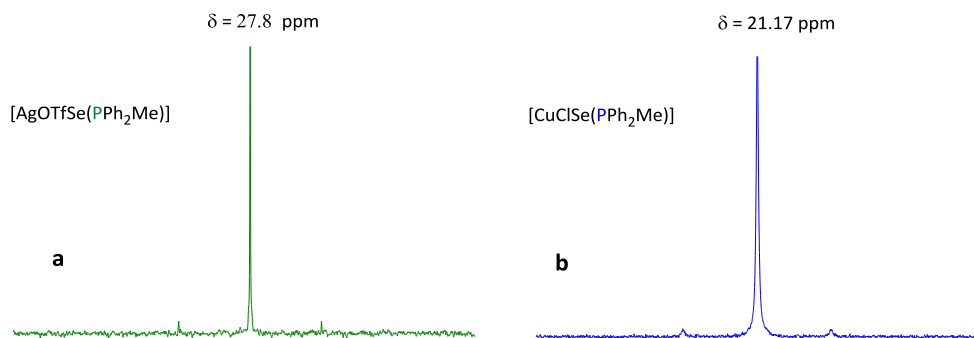


Figura 13. Detalii din spectrele ^{31}P RMN: (a) compusul **8** (acetona- d_6 , 300 MHz); (b) compusul **11** (CDCl_3 , 121 MHz).

Spectrul IR al compusului **8** (**Figura 14**) prezinta benzi la 1280(vs), 1218(vs), 1155(s) si 1021(vs) cm^{-1} . Gruparea triflat este legata ionic la argint, aceasta observatie este dovedita de banda de vibratie asimetrica pentru ionul sulfurii care se observa in jurul valorii de 1280 cm^{-1} si nu este scindata in doua benzi.

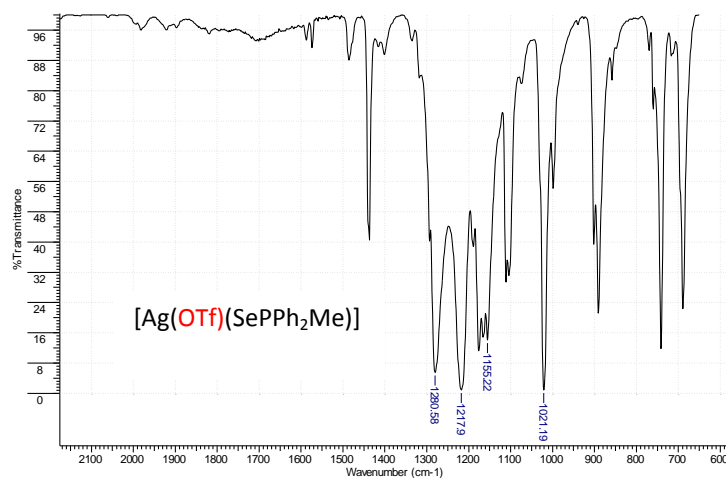


Figura 14. Spectrul IR al compusului **8**.

In cazul solidelor obtinute din reactia (ii), de exemplu $[\text{Ag}(\text{PPh}_x\text{Me}_{3-x})(\text{SePPh}_y\text{Me}_{3-y})]\text{OTf}$, spectrul ^1H RMN prezinta in zona alifatica doua semnale in raport molar 1:4 (δ 1.85 ppm, $^2J_{\text{PH}}$ 5.9 Hz si δ 2.60 ppm, $^2J_{\text{PH}}$ 13.6 Hz). Constantele de cuplaj calculate sunt caracteristice pentru speciile care contin P(III) si P(V)

Spectrul 2D H,P-HMQC inregistrat la temperatura camerei pentru reactia (ii) confirma prezenta celor doi compusi **9** si **10** (**Figura 19**).

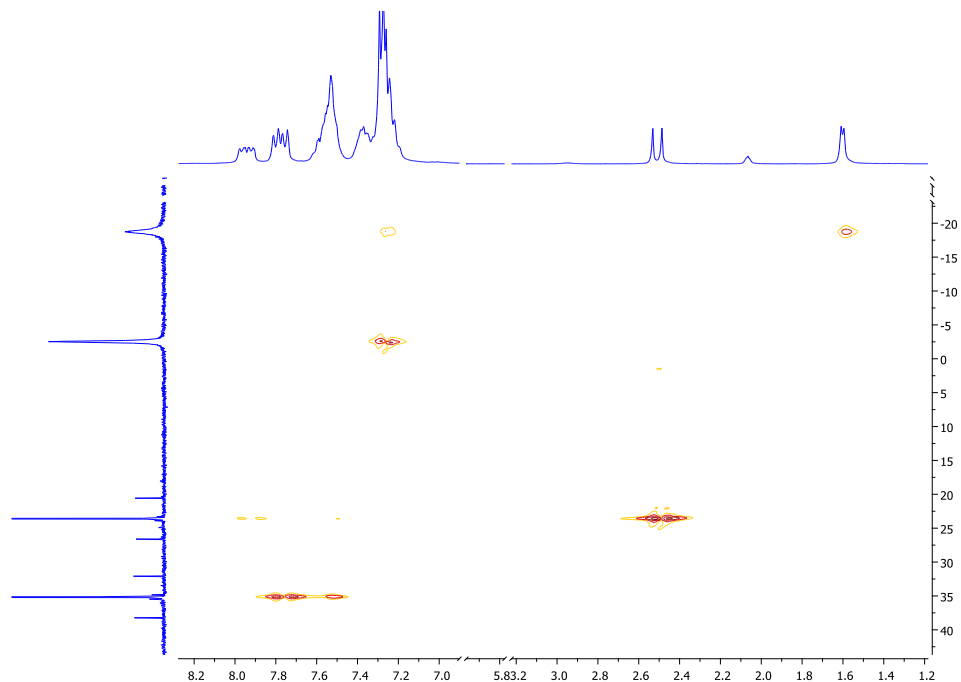


Figura 19. Spectrul 2D H,P-HMQC (CDCl_3 , 300 MHz) pentru solidul izolat din reactia (ii).

Spectrul de masa APCI+ al solidului rezultat din reactia (ii) prezinta ionul molecular $[\text{AgOTf}(\text{PPh}_3)(\text{SePPh}_2\text{Me})^+]$ (m/z 800.9, 80%) si ionul $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{SePPh}_2\text{Me})^+ + \text{Se}]$ (m/z 729.6, 100%).

Spectrul IR (**Figura 21**) al solidului izolat din reactia (ii) prezinta benzi la 1262 (vs), 1222(s), 1151(s) si 1027(s) cm^{-1} , sugerand un caracter ionic al gruparii triflat.^{106,107}

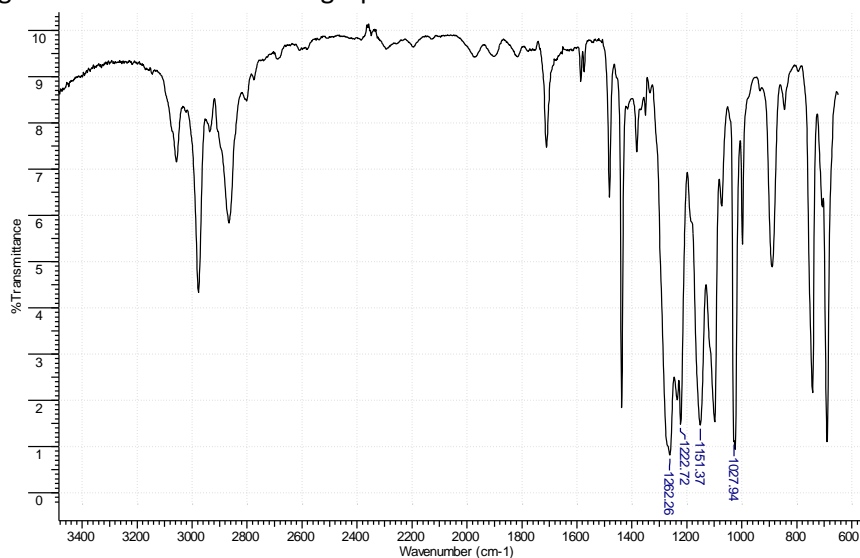


Figura 21. Spectrul IR al solidului izolat din reactia (ii).

Solidul izolat din reactia (iv) prezinta comportament similar cu cel al speciei de argint $\{[\text{Ag}(\text{PPh}_x\text{Me}_{3-x})(\text{SePPh}_y\text{Me}_{3-y})\text{OTf}]_n\}$ ($n = 1, 2$). Spectrele ^{31}P RMN inregistrate in acetona- d_6 sau CDCl_3 , prezinta patru semnale, doua dintre semnale sunt mai dezecranate si prezinta sateliti de seleniu, iar celelalte doua sunt mai ecranate si sunt largi. Aceste patru semnale formeaza doua seturi de semnale, similar cu situatia

descrisa pentru compusii **9** si **10**. In cazul speciilor de cupru(I) monomerul si dimerul sunt intr-un raport molar de 1:2. Semnalele observate in spectrele de ^{31}P RMN sunt la deplasari comparabile cu SePPh_2Me , SePPh_3 si $[\text{CuNO}_3(\text{PPh}_3)_2]$ (**Tabel 4**). Semnalul de la $\delta -17.4$ ppm poate fi atribuit gruparii $\text{CuNO}_3(\text{PPh}_2\text{Me})_2$. Luand in considerare aceste similaritati, se poate concluda si pentru reactia (iv) un proces care implica transferul seleniului de la PPh_2Me la PPh_3 . O asociere dimerica are loc in prima etapa (**Schema 4**) urmata de o disociere in SePPh_2Me , SePPh_3 , $\text{CuNO}_3(\text{PPh}_2\text{Me})_2$, $\text{CuNO}_3(\text{PPh}_3)_2$ si $\text{CuNO}_3(\text{PPh}_2\text{Me})(\text{PPh}_3)$ datorita labilitatii speciilor de cupru(I). In incercarea de a creste cristale sau obtinut prin difractie de raze X pe monocristal doar structuri pentru SePPh_3 si $\text{CuNO}_3(\text{PPh}_3)_2$. Spectrele de ^{31}P RMN la temperatura scazuta nu au adus rezultate clare privind amestecul dintre monomeri (**12** si **13**) si dimeri(**12a** si **13a**) ca si in cazul derivatilor de argint, dar acest proces nu poate fi exclus. La -75 °C in spctrul de ^{31}P RMN se pot observa doua semnale corespunzatoare gruparilor de PPh_3 si PPh_2Me (**Figura 22**). Acest aspect poate explica prezenta unei a treia specii de cupru(I) in solutie, $[\text{CuNO}_3(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2\text{Me})]$.

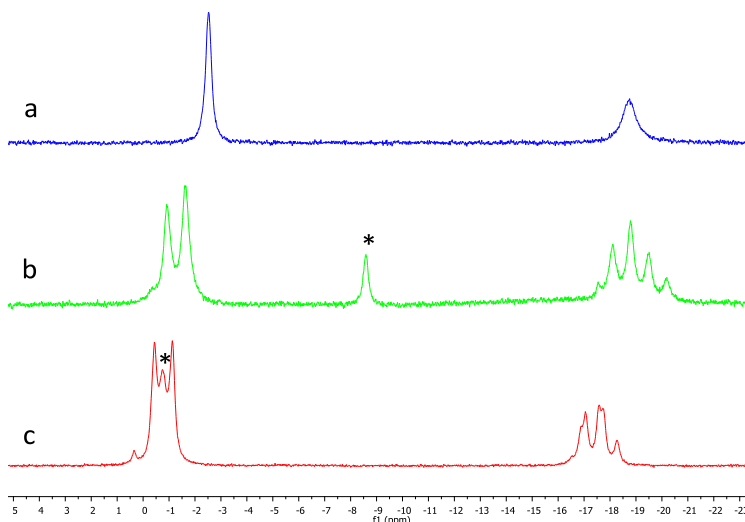


Figura 22. Spectrul ^{31}P RMN: (a) temperatura camerei; (b) temperatura scazuta [213K] si (c) temperatura scazuta [198 K]; pentru solidul obtinut din reactia (iv) (-25 - +5 ppm).

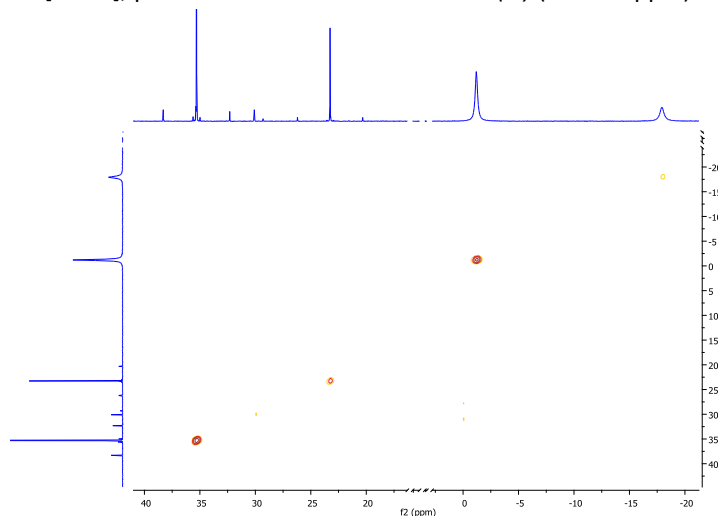


Figura 24. Spectrul 2D P,P-COSY (CDCl_3 , 121 MHz) pentru solidul obtinut din reactia (iv).

Corelari 2D ^{31}P - ^{31}P COSY (**Figura 24**) si ^{31}P - ^1H HMQC (**Figura 25**) au fost utilizate in vederea atribuirilor semnalelor in cazul reactiei (iv).

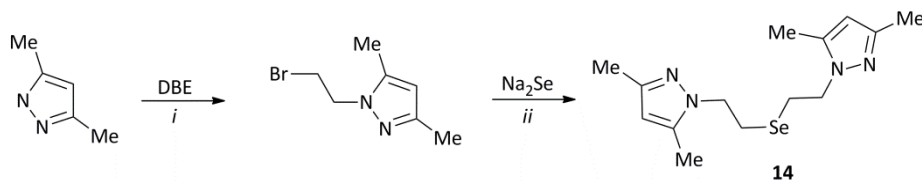
III.A.2. Concluzii

- Trei noi liganzi calcogen fosfororganici au fost sintetizati si caracterizati structural in solutie prin spectroscopie RMN. Structurile moleculare ale compusilor **2** si **3** au fost obtinute prin difractie de raze X pe monocristal.
- Cinci complexi ai metalelor din grupa 11, $[\text{AuCl}(\text{SePPh}_2\text{Me})]$ (**5**), $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{SePPh}_2\text{Me})]$ (**6**), $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{SePPh}_2\text{Me})]$ (**7**), $[\text{AgOTf}(\text{SePPh}_2\text{Me})]$ (**8**) si $[\text{CuCl}(\text{SePPh}_2\text{Me})]$ (**11**) au fost sintetizati si caracterizati in solutie prin spectroscopie RMN si in stare solida prin difractie de raze X pe monocristal.
- Compusii **6** si **7** au fost optimizati prin calcule DFT.⁹⁴ In cazul compusului **6** interactiuni slabe aur-aur au fost observate in cristal. Studii de luminescenta DRUV au fost facute pentru compusii de aur **6** si **7** cat si pentru ligandul SePPh₂Me. Spectrele DRUV prezinta emisie in stare solida pentru ligand cat si pentru compusii de aur. Calcule TD-DFT au fost realizate pentru a investiga proprietatile electronice care determina luminescenta in compusii **6** si **7**, cat si in ligand.⁹⁴
- Opt produse au fost izolati din reactia dintre SePPh₂Me si $[\text{AgOTf}(\text{PPh}_3)]$ sau $[\text{CuNO}_3(\text{PPh}_3)_2]$. Formarea produsilor din reactiile (ii) si (iv) demonstreaza un caracter dinamic in solutie care implica transferul de seleniu de la P(V) la P(III). In cazul speciilor de argint(I) experimentele RMN au adus o evidenta clara asupra procesului de dimerizare rezultand in formarea compusilor $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\mu\text{-SePPh}_2\text{Me})]_2(\text{OTf})_2$ (**9a**) si $[\text{Ag}(\text{PPh}_2\text{Me})(\mu\text{-SePPh}_3)]_2(\text{OTf})_2$ (**10a**). In cazul compusilor de Cu(I) experimentele RMN sugereaza descompunerea produsilor initial obtinuti, $[\text{CuNO}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{SePPh}_2\text{Me})]$ (**12**), $[\text{CuNO}_3(\text{PPh}_2\text{Me})(\text{SePPh}_3)]$ (**13**), $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)(\mu\text{-SePPh}_2\text{Me})]_2(\text{NO}_3)_2$ (**12a**) si $[\text{Cu}(\text{PPh}_2\text{Me})(\mu\text{-SePPh}_3)]_2(\text{NO}_3)_2$ (**13a**) ducand la formarea complexilor $[\text{CuNO}_3(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{CuNO}_3(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$, $[\text{CuNO}_3(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2\text{Me})]$, SePPh₂Me si SePPh₃⁹⁴

III.B. Noi compusi de tipul RR'Se si R₂Se₂ si complexii metalici ai acestora cu grupa 11

III.B.1. Rezultate si discutii

In vederea atingerii obiectivelor propuse, noi compusi de diorganoseleniu(II) care contin grupari de pirazol si diorganoseleniu(I) care contin doua brate pendante au fost sintetizati. Urmand metode din literatura, 1-(2-bromoetil)-3,5-dimetil-1H-pirazol a fost obtinut, refluxand 3,5-dimetil-1H-pirazol cu exces de 1,2-dibrometan.¹³¹ Compusul obtinut prin reactia (i) a fost purificat prin cromatografie utilizand etil acetat ca si eluent. Al doilea pas in sinteza ligandului **14** a fost realizat prin reactionarea bromuri corespunzatoare cu Na₂Se (**Schema 6**).



Schema 6. Reactivi si conditii: *i*) NaOH, TBAB; *ii*) NaBH₄, H₂O, NaOH, EtOH.

In vederea caracterizarii ligandului spectre ¹H, ¹³C, ⁷⁷Se si 2D RMN au fost inregistrate la temperatura camerei. In spectrul ¹H RMN al ligandului **14** existenta gruparilor metil atasate nucleului pirazolic a fost demonstrata prin doua semnale de tip singlet la δ 2.17 ppm si la δ 2.23 ppm. Doua semnale de tip triplet corespunzatoare gruparii etilen se observa la δ 2.83 ppm si 4.12 ppm. In zona aromatica un semnal de tip singlet corespunzator hidrogenului H₂ se observa la δ 5.75 ppm (**Figura 28**).

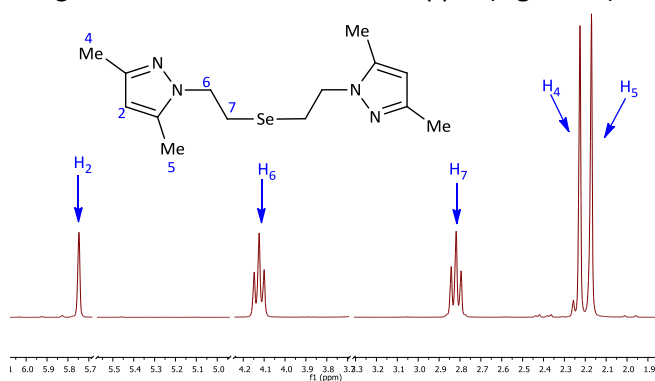
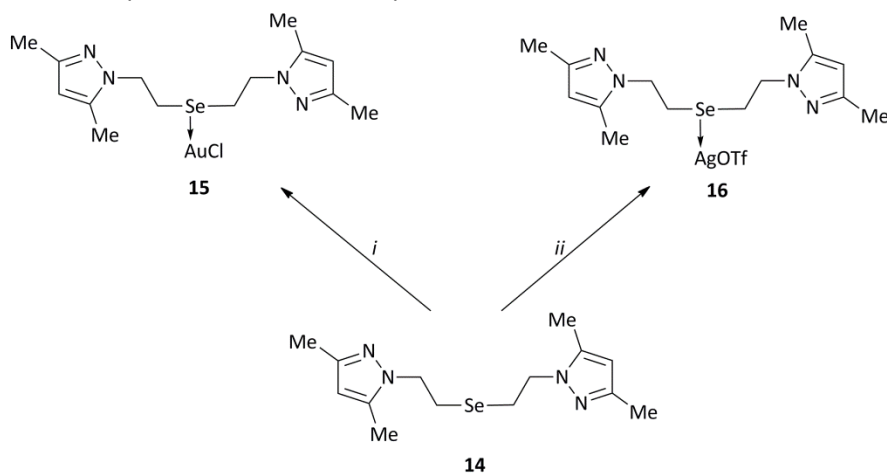


Figura 28. Spectrul ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz) al ligandului **14**.

Ligandul **14** a fost caracterizat si prin spectrometrie de masa (ESI MS) prezentand semnale in ESI+ la m/z 349.7 (10%) pentru [M⁺+Na] si m/z 464.2 (100%) pentru [(RSeEt)₂]⁺, iar in ESI- la m/z 385.2 (100%) pentru [(RSeEt)₂-Se⁻].

Reactia ligandului **14** cu [AuCl(tht)] sau AgOTf, in raport molar 1:1 a dus la formarea compusilor **15** si **16** (**Schema 7**). In cazul complexilor de argint metoda de sinteza necesita atentie sporita, lipsa luminii si timp de prelucrare scurt, pentru a evita descompunerea.



Schema 7. Reactivi si conditii: *i*) AuCl(tht), DCM r.t.; *ii*) AgOTf, DCM, r.t.

Pentru a caracteriza complexii metalici **15** si **16** au fost utilizate experimente ^1H , ^{13}C , ^{77}Se si 2D RMN. In spectrul ^1H RMN trei semnale de rezonanta de tip singlet si doua semnale de rezonanta de tip triplet au fost observate in zona alifatica si un singlet in zona aromatica. Semnalele sunt deplasate comparativ cu materia prima. Semnalele au fost atribuite cu ajutorul spectrelor 2D [COSY, HSQC, HMBC].

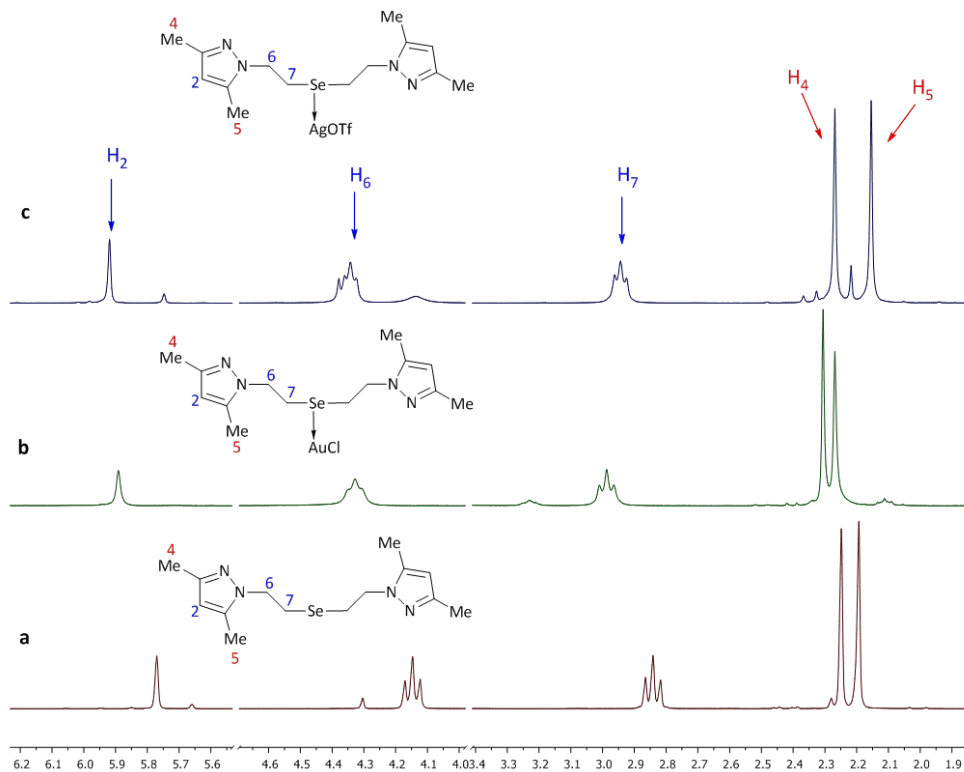


Figura 32. Detalii din spectrele suprapuse ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): (a) ligandul **14**; (b) compusul **15**, si (c) compusul **16**.

Prin spectrul ^{19}F RMN a fost confirmata prezenta gruparii triflat (OTf^-), semnalul aparand sub forma unui singlet cu sateliti de seleniu la $\delta -78.28$ ppm (**Figura 36**).

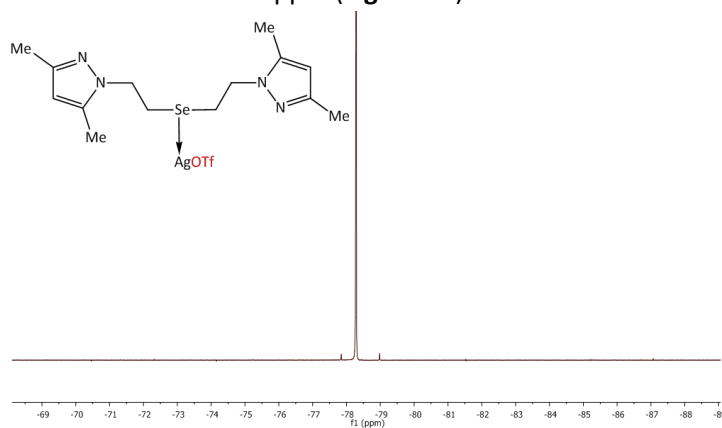


Figura 36. Spectrul ^{19}F RMN (CDCl_3 , 121.4 MHz) al compusului **16**.

Experimente ^{77}Se RMN au fost realizate pentru a obtine o caracterizare completa a compusilor. Un semnal larg la δ 144.6 ppm este observat in spectrul compusului **15** si un semnal ascutit la δ 129.39 ppm in spectrul compusului **16**. Semnalele sunt deplasate comparativ cu semnalul observat in spectrul de ^{77}Se al ligandului (δ 139.54 ppm) (**Figura 37**).

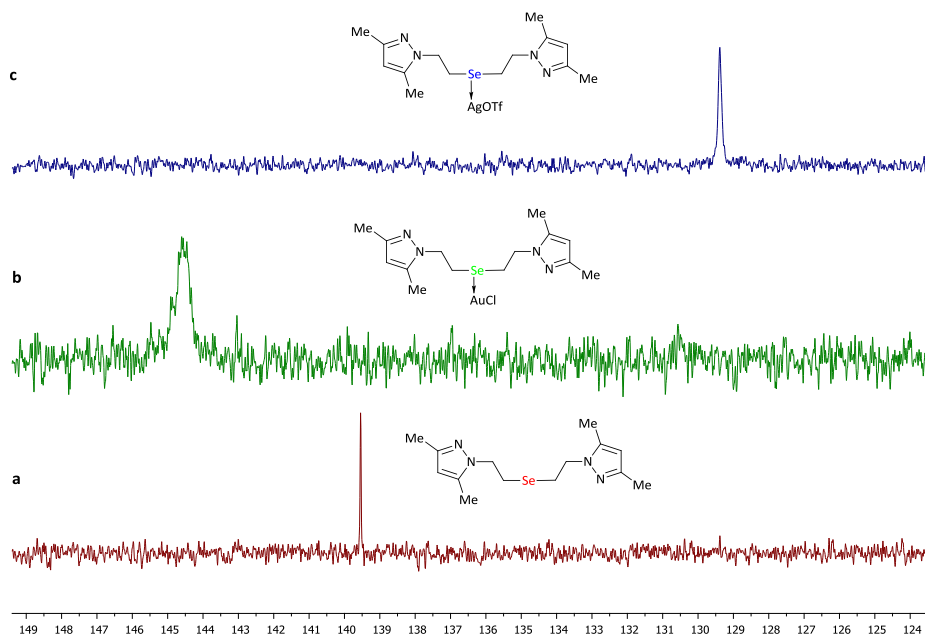


Figura 37. Spectrele suprapuse ^{77}Se RMN (CDCl_3 , 58 MHz): (a) ligandul **14**; (b) compusul **15**, si (c) compusul **16**.

Experimente ^{77}Se RMN la temperatura scazuta au fost inregistrate. Aceste studii sunt facilitate de sensibilitatea ridicata a nucleului de seleniu. In spectrele compusului **15** (**Figura 38**) semnalul larg de la δ (144.60 ppm) la 293 K, devine ascutit si deplasat (δ 131.67 ppm) la 218 K. Semnalul larg poate sa fie explicat de o dimerizare a compusului, proces foarte des intalnit in derivatii aurului.

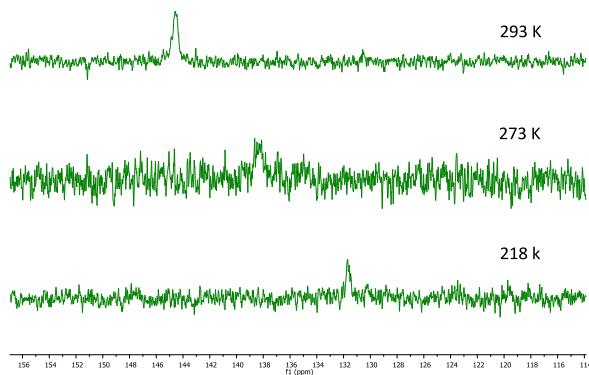


Figura 38. Spectre ^{77}Se RMN la temperatura variabila pentru compusul **15** (CDCl_3 , 58 MHz).

Cei doi complexi metalici au fost caracterizati si prin spectroscopie de masa ESI. Forma distincta a semnalelor in spectrele de masa pentru compusi organometalici este data de numarul de izotopi ai metalelor.¹³⁵ Acest aspect al semnalelor este observat si in cazul compusilor **15** si **16**. In spectrul de masa ESI+ al compusului **15** (**Figura 39**) se pot observa patru semnale la m/z 327.1 (100%) corespunzatoare

fragmentului $[R_2Se^+ + H]$, m/z 524.1 (37%) pentru $[R_2SeAu^+ + H]$, m/z 635.1 (1%) pentru $[M^+ + Se]$ și m/z 725.1 (24 %) pentru $[R_2SeAu^+ + Au]$. În spectrul ESI- un singur semnal poate fi observat la m/z 521 (100%) corespunzător fragmentului $[R_2SeAu^-]$.

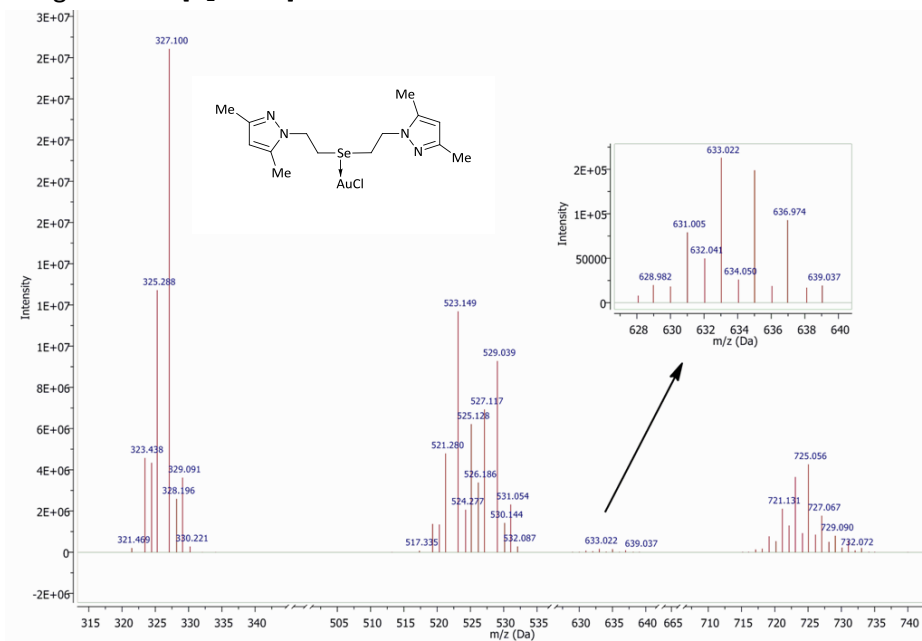
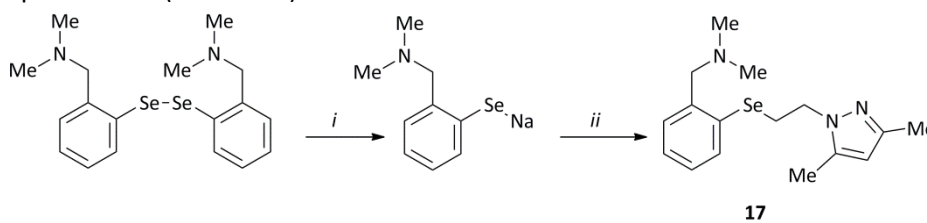
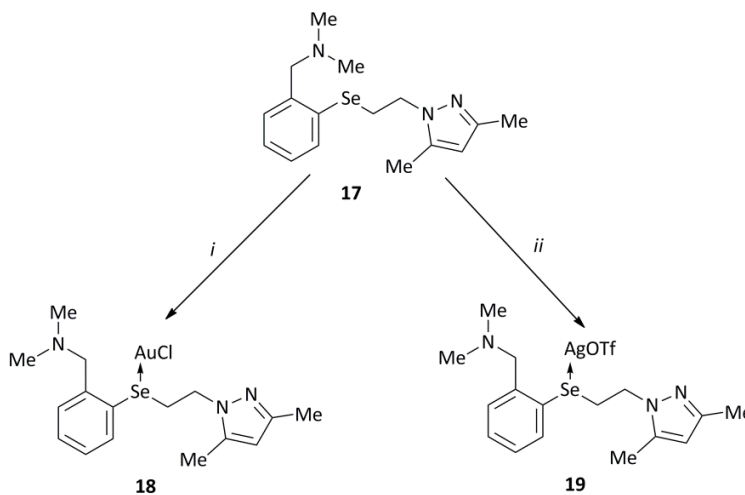


Figura 39. Detalii din spectrul de masa ESI+ al compusului **15**.

Compusi de tipul $RR'Se$ au fost sintetizati cu succes prin reactia dintre selenolatul de sodiu cu bromura corespunzatoare (**Schema 8**).



Schema 8. Reactivi și condiții: *i*) Na, THF, r.t.; *ii*) 1-(2-bromoetil)-3,5-dimetil-1H-pirazol, THF, r.t.



Schema 9. Reactivi și condiții: *i*) AuCl(tht), DCM, r.t.; *ii*) AgOTf, DCM, r.t.

În vederea preparării compusilor **18** și **19**, complexii $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ și AgOTf au fost utilizați ca și materie primă în reacție cu ligandul **17** (Schema 9). În vederea evitării descompunerii și în aceste reacții a fost necesar un timp de reacție și prelucrare scurt.

Compusii **18** și **19** au fost caracterizați în soluție prin (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{77}Se) și 2D RMN la temperatura camerei și la temperatura scăzută. Aspectul spectrelor ^1H RMN pentru compusii **18** și **19** a fost comparat cu cel al ligandului **17**, deplasările chimice ale semnalelor fiind diferite. În zona alifatică prezenta celor patru grupări Me este dovedită de cele trei semnale caracteristice la δ 2.20, 2.23, 2.26 ppm în **18** și δ 1.99, 2.28, 2.59 ppm în **19**. Gruparea metilen din bratul pendent se observă la δ 3.52 ppm (**18**) și 3.70 ppm (**19**), iar semnalele date de gruparea etilen se observă la δ 3.35, 3.52 ppm în **18** și 3.42, 3.70 ppm în **19** (Figura 40). Protonii aromatici $\text{H}_{6'}$ apar sub forma unui semnal de tip dublet, în timp ce protonii $\text{H}_{3'-5'}$ în **18** și protonii $\text{H}_{3'-6'}$ în **19**, apar sub forma unui semnal de tip multiplet nerezolvat.

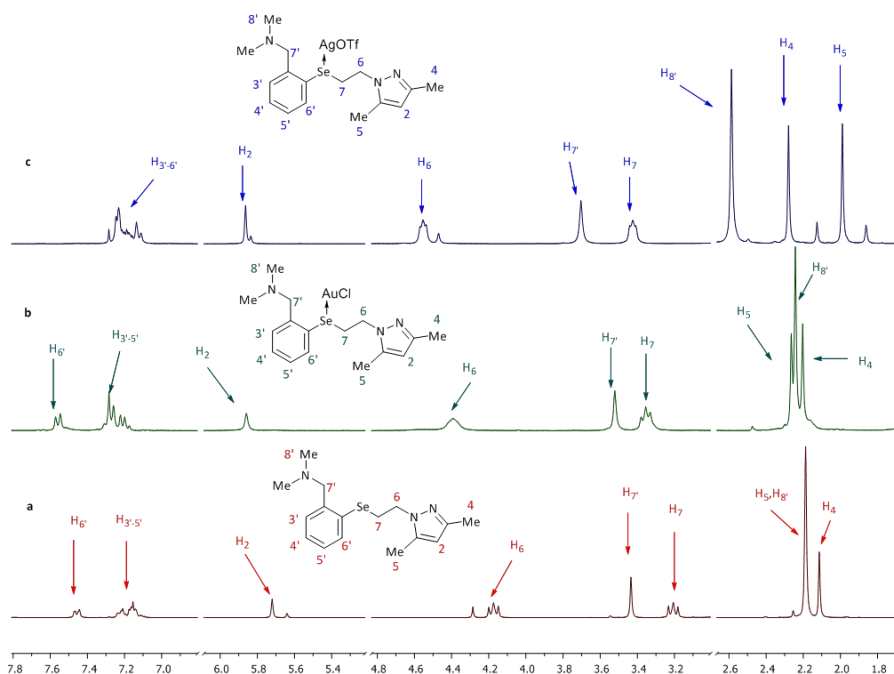


Figura 40. Detalii din spectrele suprapuse de ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): (a) ligandul **17**, (b) complexul **18** și (c) complexul **19**.

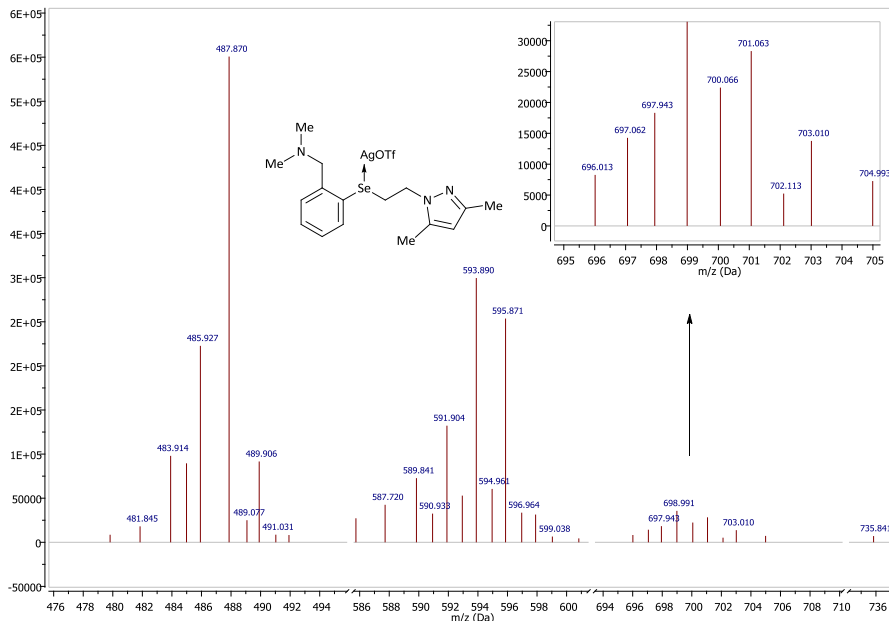
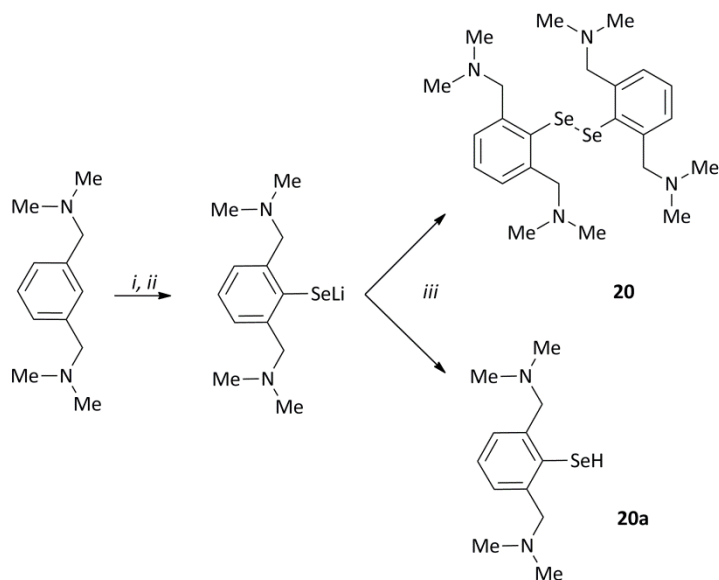


Figura 47. Detalii din spectrul de masa ESI+ a compusului **19**.

Spectrele de masa ESI+ au confirmat formarea complexilor de aur si argint cu ligandul **17**. In spectrul de masa ESI+ al compusului **18** se pot observa semnale la m/z 338.0 (100%) pentru fragmentul $[RR'Se^+ + H]$ si m/z 532.0 (10%) pentru fragmentul $[RR'SeAu^+]$ (**Figura 46**). In spectrul ESI- al compusului **18** se observa semnale la m/z 532 (10%) pentru $[RR'SeAu^-]$ si m/z 802.9 (20%) pentru $[M^- + AuCl]$. In spectrele de masa ESI+ ale compusul **19** (**Figura 47**) se pot observa trei semnale la m/z 487.9 (100%) pentru $[M^+ - Ag + H]$, m/z 593.9 (75%) pentru $[M^+ + H]$ si 701 (2%) pentru $[M^+ + Ag + H]$, iar in spectrul ESI- trei semnale la m/z 339.7 (75%) pentru $[RR'Se^-]$, m/z 447.0 (48%) pentru $[RR'SeAg^-]$ si m/z 657.2 (100%) pentru $[M^- + SO_2]$.

Bis[2,6-bis(dimetilaminometil)fenil]diseleniu(I),¹³⁷ a fost preparat prin metoda *orto* litierii, prin reactia de litiere cu ⁿBuLi a 1,3-bis(dimetilaminometil)benzen in hexan, urmata de insertia seleniului la legatura C-Li (**Schema 10**). Selenolatul litiat a fost mai departe hidrolizat si oxidat cu ajutorul oxigenului din atmosfera. In vederea purificarii compusului **20** (**Schema 10**), s-a folosit un amestec de DCM si hexan. Prin difractie de raze X pe monocristal s-a obtinut structura moleculara a selenolului **20a**. Obtinerea compusului **20a** se poate explica prin formarea acestuia in urma reactiei de hidroliza a intermediarului selenolat cu eliminare de hidroxid de litiu si compusul **20a**.

Compusul **20a** a fost caracterizat si prin spectroscopie ⁷⁷Se RMN. In spectrul ⁷⁷Se RMN se poate observa un semnal scindat in jurul valorii de 1200 ppm (**Figura 48**). In spectrul ¹H RMN se poate observa un singlet la δ 2.1 ppm corespunzator hidrogenului atasat de seleniu.



Schema 10. Reactivi si conditii: *i)* n BuLi, hexan, r.t.; *ii)* Se, THF r.t.; *iii)* H₂O, O₂.

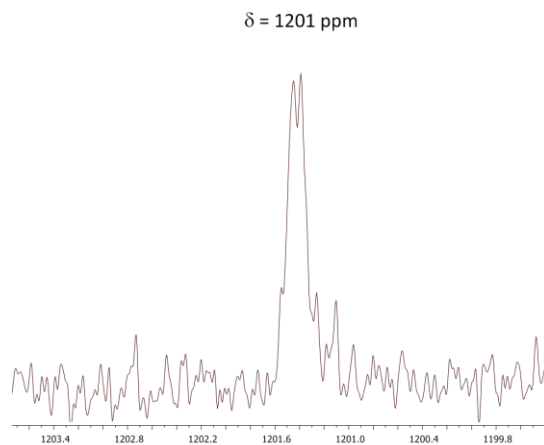


Figura 48. Spectrul ^{77}Se RMN (CDCl₃, 58 MHz) al compusului **20a**.

Selenolul [2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃]SeH (**20a**) cristalizeaza cu trei molecule de apa. Interactiuni N...Se[2.177(3) si 2.174(3) Å] puternice au fost observate in structura moleculara a compusului **20a**, prin amandoi atomii de N ai bratelor pendante. Atomii de azot sunt in pozitie *trans* unul fata de celalalt [N—Se—N 162.01(15)°], rezultand o geometrie de coordinare de tip T. Valori similare au fost observate in structura moleculara a bromurii de *C,N,N'*-[2,6-bis(dimetilaminometil)fenil]selenium(II).¹³⁹

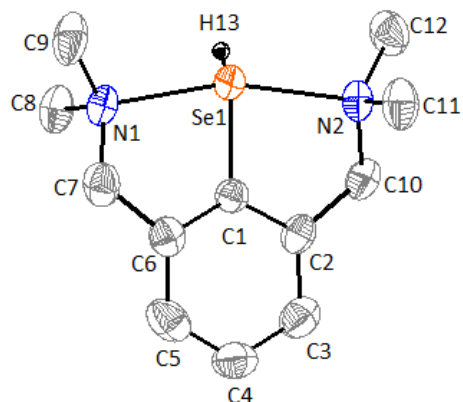
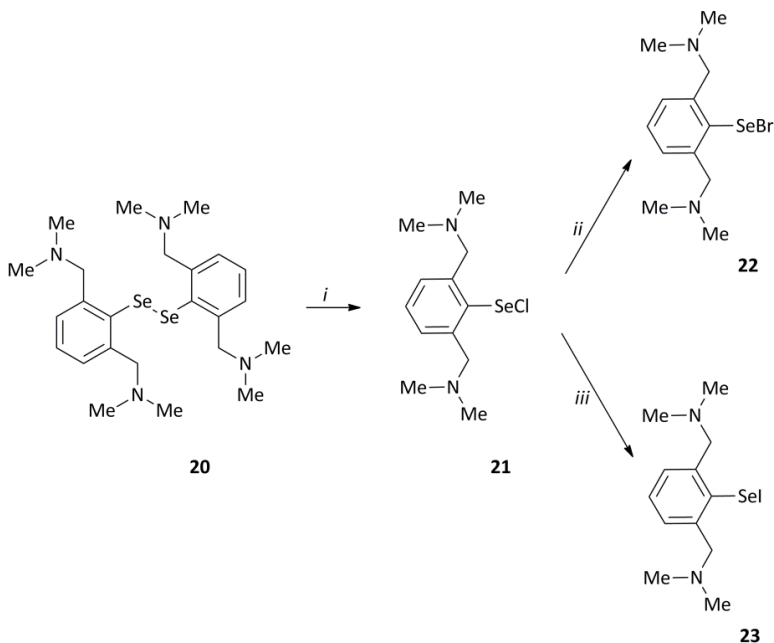


Figura 49. Structura moleculara si numerotarea atomilor pentru compusul **20a**.

Atomii de hidrogen au fost omisi pentru claritate. Reprezentare ORTEP de elipsoizi la probabilitate de 50%.

Spectrele ^1H , ^{13}C si ^{77}Se RMN inregistrate pentru compusul **20** demonstreaza formarea compusului $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{Se}_2$. In spectrul ^1H RMN (**Figura 50**) se pot observa semnalele de tip singlet caracteristice gruparilor metil si metilen din bratele pendante [δ 2.99 ppm pentru (H_8) si δ 4.20 ppm pentru (H_7)]. Aspectul semnalelor sugereaza echivalenta celor doua grupari aromatice. In zona aromatica a spectrului ^1H RMN un semnal de tip multiplu nerezolvat la δ 7.28 ppm este atribuit protonilor aromatici.

Clorura de *C,N,N'*-[2,6-bis(dimetilaminometil)fenil]seleniu(II) (**21**) a fost obtinuta prin reactia de scindare a legaturii Se-Se in bis[2,6-bis(dimetilaminometil)fenil]diseleniu(II) (**20**) cu SO_2Cl_2 , la temperatura camerei in tetraclorura de carbon. Produsul izolat a fost spalata cu o solutie de DCM si o solutie saturata de KOH. Clorura **21** a fost folosita mai departe in reactii de schimb de halogen in vederea obtinerii bromurii de organoseleniu(I) (**22**) si iodurii de organoseleniu(II) (**23**). Urmand **Schema 11** halogenurile **22** si **23** au fost obtinute cu randamente bune.



Schema 11. Reactivi si conditii: *i*) SO_2Cl_2 , CCl_4 , r.t.; *ii*) KBr, Acetona; *iii*) KI, Acetona.

Comportamentul in solutie al halogenurilor **21**, **22** si **23** a fost investigat prin spectroscopie ^1H , ^{13}C , ^{77}Se si 2D RMN. In spectrul ^1H RMN se observa semnalele asteptate, comparand cu materia prima de diorganodiseleniu(I) **20**, semnalele apar putin deplasate (**Figura 52**).

Spectrele de ^{77}Se RMN deconfirma formarea halogenurilor asteptate. Un semnal de tip singlet se observa la δ 1202.2 ppm pentru compusul **21**, fiind puternic deplasat comparativ cu materia prima **20** (δ 395.6 ppm). Bromura **22** si iodura **23** se gasesc tot in jurul valorii de δ 1200 ppm, putin deplasate. Aceste valori sunt confirmate si de date din literatura pentru compusi similari.^{140,141} (**Figura 54**).

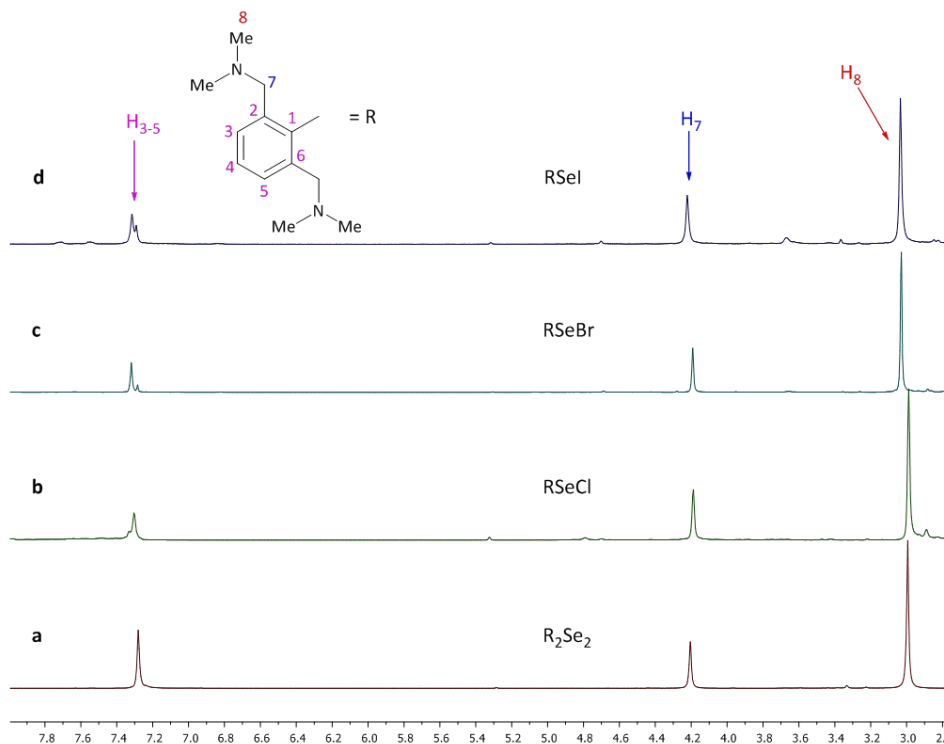


Figura 52. Detalii din spectrele suprapuse de ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): (a) ligandul **20**, (b) compusul **21**, (c) compusul **22**, si (d) compusul **23**.

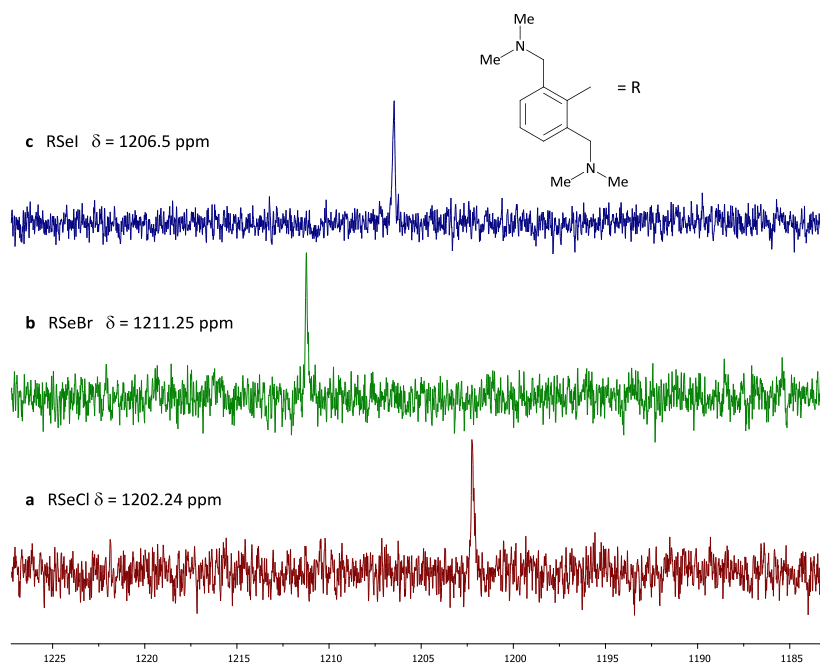


Figura 54. Detalii din spectrele suprapuse de ^{77}Se RMN (CDCl_3 , 58 MHz): (a) compusul **21**, (b) compusul **22**, si (c) compusul **23**.

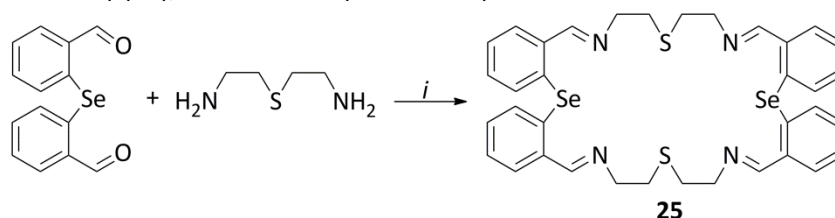
III.B.2. Concluzii

- Noi diorganoseleniu(II); $[(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{HN}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2]_2\text{Se}$ (**14**), $[(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{HN}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2][2\text{-(Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4]\text{Se}$ (**17**), si diorganodiseleniu(I); $[2,6\text{-(Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{Se}_2$ (**20**), au fost preparati si caracterizati structural in solutie prin spectroscopie RMN si spectrometrie de masa.
- $[(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{HN}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2]_2\text{Se}$ (**14**) si $[(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{HN}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2][2\text{-(Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4]\text{Se}$ (**17**) au fost obtinuti prin reactia dintre $(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{HN}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ si Na_2Se sau selenolatul de sodiu $[2\text{-(Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4]\text{SeNa}$. Ambii liganzi au fost izolati, purificati si caracterizati in solutie.
- Liganzii **14** si **17** au fost investigati in chimia coordinativa a aurului si a argintului. Structurile complexilor au fost confirmate prin spectroscopie RMN si spectrometrie de masa.
- Diorganodiseleniu(I) $[2,6\text{-(Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{Se}_2$ (**20**) a fost obtinut prin metoda *orto* litierii. In etapa de hidroliza a selenolatului de litiu, selenolul $[2,6\text{-(Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{SeH}$ (**20a**) a fost izolat si caracterizat prin difractie de raze X pe monocristal.
- Clorura de organoseleniu(I) $[2,6\text{-(Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{SeCl}$ (**21**), a fost obtinuta prin scindarea legaturii Se-Se in **20** si a fost folosita in reactii de schimb de halogen in vederea obtinerii bromurii (**22**) si iodurii de organoselenium(I) (**23**).

III.C. Liganzi macrociclici care contin atomi donori de N/calcogen si amino-tioeteri cu brat pendent

III.C.1. Rezultate si discutii

Incorporarea seleniului in liganzi macrociclici, alaturi de alti atomi donori (S, O si N) poate duce la o marire a cavitatii macrociclicurilor si comportament interesant in chimia coordinativa. Pornind de la aceasta premisa un nou ligand macrociclic **25** a fost sintetizat si caracterizat structural in solutie si in stare solida. Macrociul **25** a fost obtinut prin reactia de condensare dintre bis(*o*-formilfenil)seleniu si sulfura de bis(2-aminoetil) (**24**), in acetonitril (**Schema 13**).



Schema 13. Reactivi si conditii: *i*) MeCN; 24 h; r.t.

Compusul **25** a fost caracterizat in solutie prin spectroscopie ^1H , ^{13}C , ^{77}Se si 2D RMN si in stare solida prin difractie de raze X pe monocristal.

In zona alifatica a spectrului ^1H RMN pentru compusul **25** (**Figura 55**) se observa doua semnale corespunzatoare puntii etilenice, iar in zona aromatica au fost observate trei semnale corespunzatoare protonilor H_{3-5} , H_6 si $\text{N}=\text{CH}$.

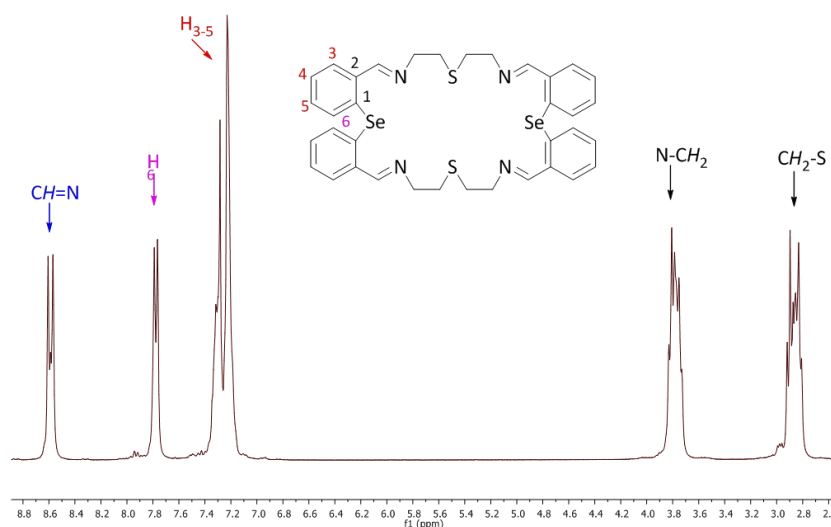


Figura 55. Spectrul RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) al macrociului **25**.

Structura moleculara a compusului **25** confirma prezenta unei cavitati de 28 de atomi. Valoarea interactiunilor intramoleculare seleniu-azot [$\text{Se}(1)\cdots\text{N}(1)$ of 2.7619(8) Å] este mai mica decat suma razelor covalente si mai mare decat suma razelor van der Waals [*cf.* $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Se},\text{N})$ 1.87 Å, $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Se},\text{N})$ 3.54 Å].¹⁵⁶ Distanta dintre atomii de $\text{Se}(1)\cdots\text{Se}(1')$ 8.893(3) Å esta mai mare decat suma razelor van der Waals

(ca. 4 Å). Geometria de coordonare la atomul de seleniu este de tip T, datorita interactiunilor Se...N. Numai unul dintre atomii de azot este coordonat intramolecular la seleniu, rezultand o structura hipervalenta de tipul 10-Se-3. Unghiul C(10)-Se(1)-C(1) in **25** este de 98.9(3)° comparabil cu unghiul C-Se-C [97.54(13)°] in macrociclul analog ce contine sulf in loc de azot, descris in literatura.¹⁵⁸

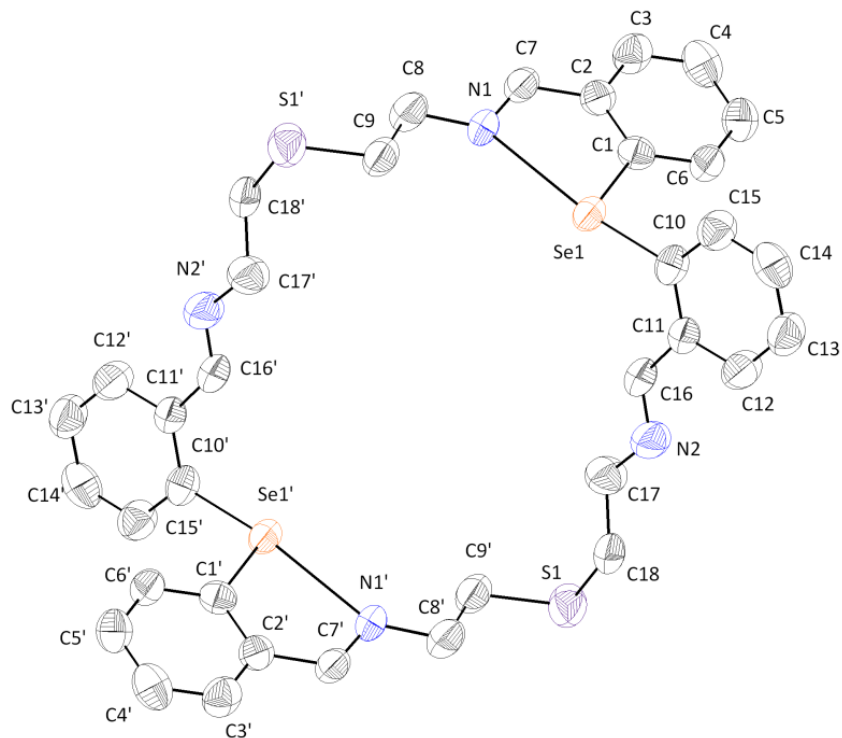
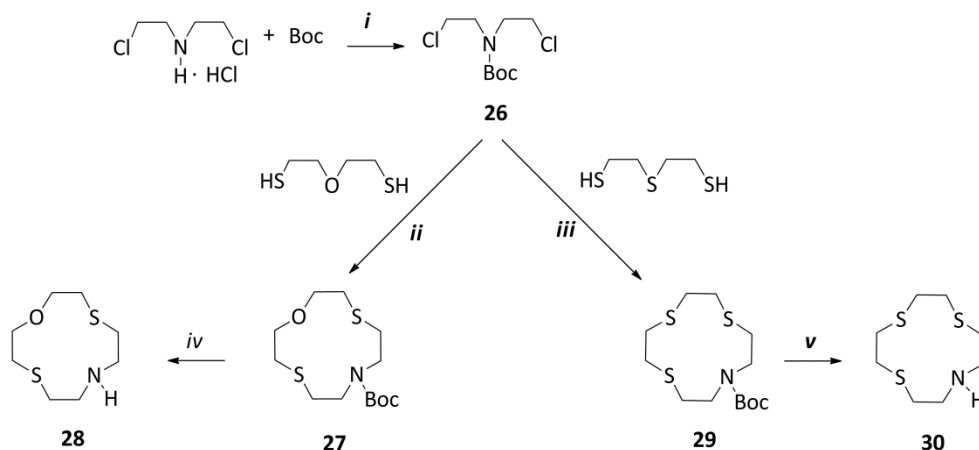


Figura 59. Structura moleculara si numerotarea atomilor pentru compusul **25**.

Atomii de hidrogen au fost omisi pentru claritate. Reprezentare ORTEP de elipsoizi la probabilitate de 50%.

Macrocicluri ce contin 12 atomi in cavitate au fost preparate urmand metode din literatura. In vederea obtinerii macrociclurilor (**28**) si (**30**) (**Schema 14**), N-*tert*-butoxicarbonil-bis(2-cloroetil)amina (**26**) a fost obtinuta prin adaugarea di-*tert*-butil dicarbonatului la o solutie de clorhidrat de bis(2-cloroetil)amina si NaOH. Reactiile de ciclizare in vederea obtinerii macrociclurilor au fost realizate prin metoda dilutiei mare, agitare mecanica si atmosfera inerta. Deprotejarea macrociclurilor **27** si **29** s-a realizat prin adaugarea unei solutii de acid trifluoracetic si DCM la temperatura camerei.¹⁵⁹



Schema 14. Reactivi si conditii: *i)* NaOH, H₂O, r.t. *ii); iii)* Cs₂CO₃, DMF, 55 °C; *iv); v)* CF₃COOH, DCM, 2h, r.t.

Structura moleculara a macrociclului **28** a fost obtinuta prin difractie de raze X pe monocristal. Geometria moleculei se poate descrie ca si coroana quadrangulata distorsionata. Atomii de sulf sunt orientati cu perechea de electroni neparticipanti spre exteriorul coroanei (exodentat). Legaturile carbon-sulf se gasesc in intervalul de 1.797(2)° - 1.813(2)°, in concordanta cu distantele gasite in alti tioeteri.¹⁶⁰ Conformatia puntii C-S este *gauche* si *anti* pentru legatura C-C. Atomii de sulf nu au tendinta de a ocupa colturile coroanei ca si in cazul macrociclului [12]aneNS₃.¹⁶¹

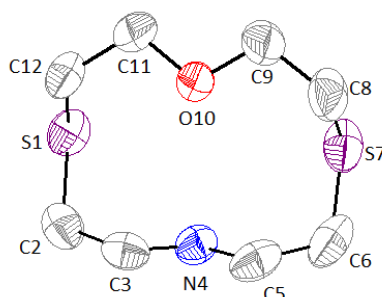
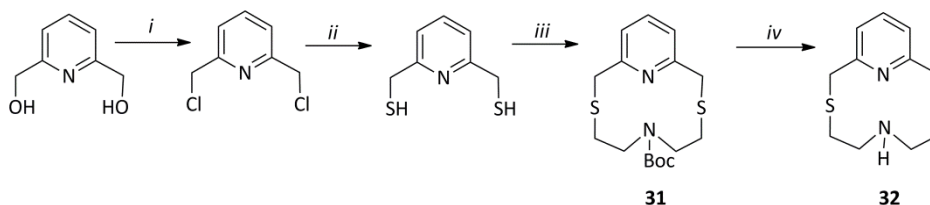


Figura 60. Structura moleculara si numerotarea atomilor pentru compusul **29**.

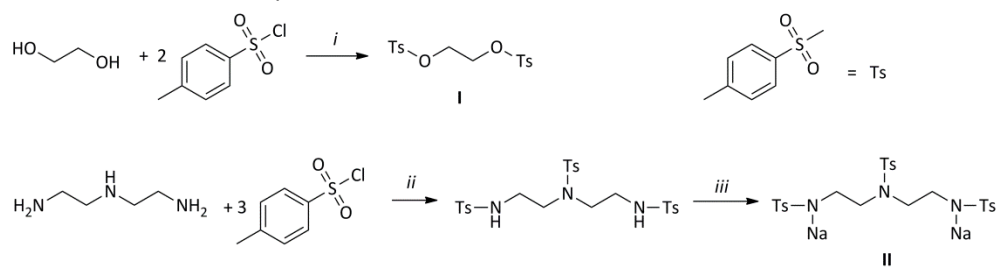
Atomii de hidrogen au fost omisi pentru claritate. Reprezentare ORTEP de elipsoizi la probabilitate de 50%.

In vederea obtinerii macrociclului **32**, piridina-2,6-dimetanol a fost reactionata cu SOCl₂, mai departe cu 2,6-bis(clorometil)piridina si apoi cu tiouree. Macrociclul protejat **31** a fost obtinut prin reactia de ciclizare si mai departe deprotejat cu ajutorul unei solutii de acid trifluoracetic in DCM. Macrociclul **32** a fost purificat prin cromatografie utilizand un amestec de DCM/MeOH.¹⁶⁵

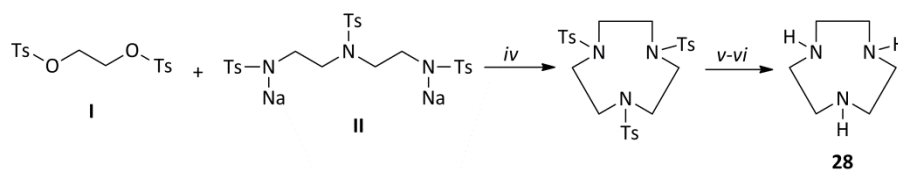


Schema 15. Reactivi si conditii: *i)* SOCl₂, DCM, 2 h, 0 °C; *ii)* tiouree, EtOH, 2 h, reflux; *iii)* **26**, Cs₂CO₃, DMF, 55 °C; *iv)* CF₃COOH, DCM, 2h, r.t.

Macrociclul **33** a fost obtinut printr-un lant de sase reactii¹⁶⁶ descrise in **Schemele 16** si **17**.

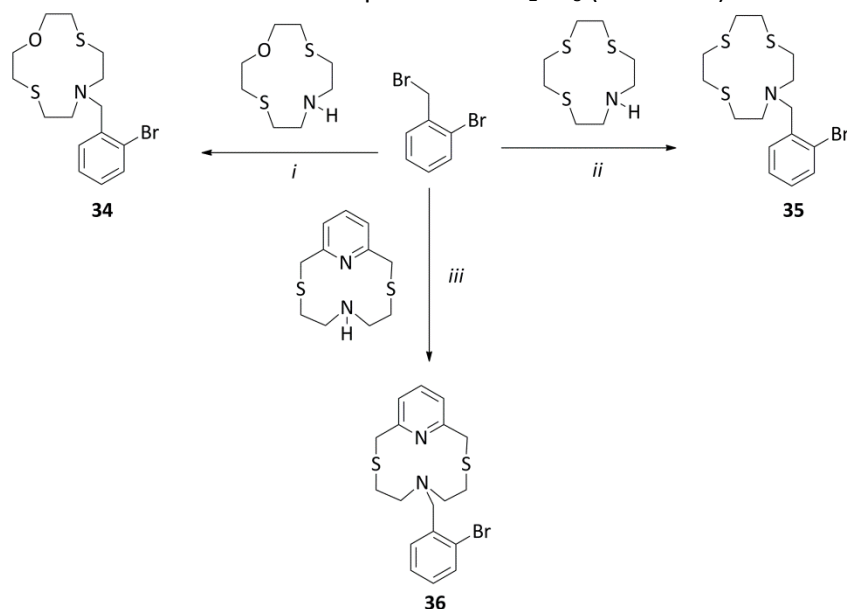


Schema 16. Reactivi si conditii: *i)* H₂O, NaOH, 0 °C; *ii)* H₂O, NaOH, 0 °C; *iii)* EtOH, Na.



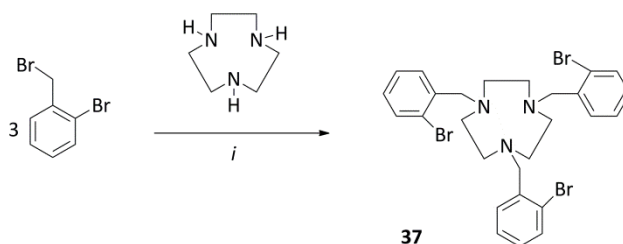
Schema 17. Reactivi si conditii: *iv)* DMF, 72 h, 105 °C; *v)* H₂SO₄, 72 h, 105 °C; *vi)* toluene, H₂O, NaOH, 20 h, reflux.

Amino-tioeterii cu brat pendent **34**, **35** si **36** au fost sintetizati prin reactia dintre macrociclurile **28**, **30** si **32** cu bromura de brombenzil in MeCN in prezenta de K₂CO₃ (**Schema 17**).



Schema 18. Reactivi si conditii: *i); ii); iii)*; MeCN, 72 - 96 h, K₂CO₃, reflux.

Compusul **37** a fost obtinut prin reactia dintre macrociclul **34** si bromura de brombenzil in raport molar 1:3, in toluen, in prezenta de KOH (**Schema 19**).



Schema 19. Reactivi si conditii: *i*) toluen, 72 h, KOH, reflux.

Compusii **34** – **37** au fost caracterizati structural in solutie, prin spectroscopie ^1H , ^{13}C si 2D RMN si prin spectrometrie de masa. Ca si o remarca generala se poate concluda din spectrele ^1H si ^{13}C RMN ale compusilor **34**, **35** si **36**, ca moleculele sunt simetrice, atomii din cavitate prezentand un singur set de semnale.

Structura moleculara a compusului **35** a fost determinata prin difractie de raze X pe monocristal.

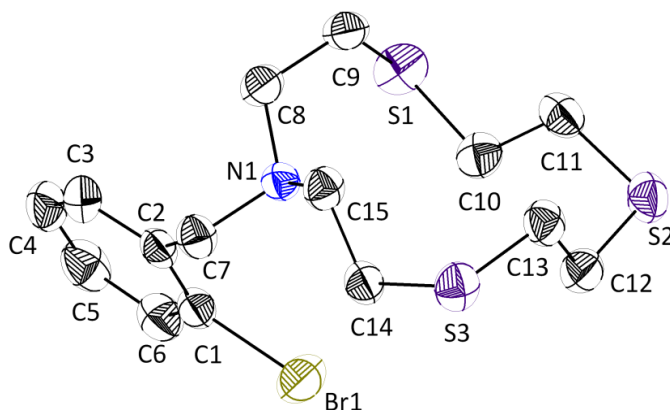


Figura 65. Structura moleculara si numerotarea atomilor pentru compusul **35**.

Atomii de hidrogen au fost omisi pentru claritate. Atomii au fost desenați cu 50% probabilitate elipsoidică.

In structura moleculara a compusului **35** au fost observate interactiuni intramoleculare $[\text{Br}(1)\cdots\text{H}(6) [2.8673(3) \text{ \AA}]]$ $[\Sigma r_{cov}(\text{H},\text{Br}) 2.18 \text{ \AA}$ si $\Sigma r_{vdw}(\text{H},\text{Br}) = 3.15 \text{ \AA}]$.⁹⁸ Geometria de coordinare a macrociclului in **35** se poate descrie ca si coroana quadrangulata distorsionata. Atomii de sulf sunt orientati cu perechea de electroni neparticipanta inspre exteriorul cavitatii (exodentat) si au tendinta sa ocupe colturile dreptunghiului.

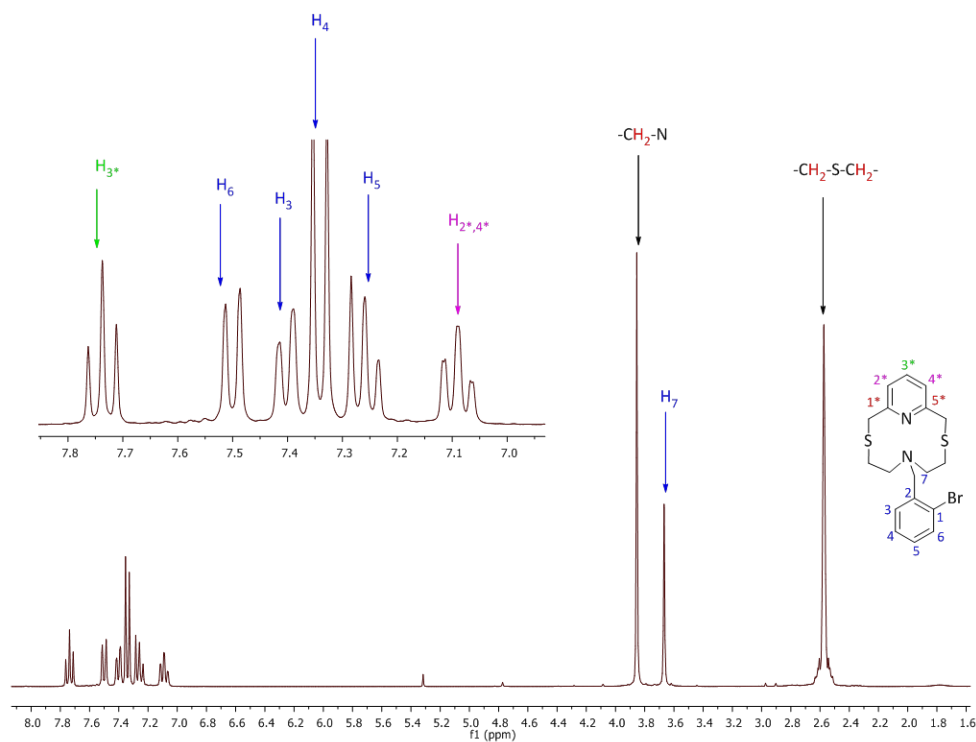


Figura 66. Spectrul ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) al compusului **36**.

În spectrul RMN al compusului **36** se observă două semnale corespunzătoare protonilor din cavitatea macrociclului la δ 2.57 și 3.86 ppm și un semnal de rezonanță de tip singlet corespunzător grupării metilen din bratul pendent. În zona aromatică a spectrului se observă trei semnale de rezonanță de tip triplet și trei semnale de rezonanță de tip dublet (**Figura 66**). Atribuirea semnalelor a fost realizată cu ajutorul integralelor și a spectrelor 2D-RMN [COSY, HSQC, HMBC]

Compusul **37** prezintă în zona alifatică a spectrului ^1H RMN un sistem AB corespunzător hidrogenilor din cavitatea macrociclului și un semnal de tip singlet corespunzător grupării metilen din bratul pendent, iar în zona aromatică toate semnalele așteptate au fost observate (**Figura 69**).

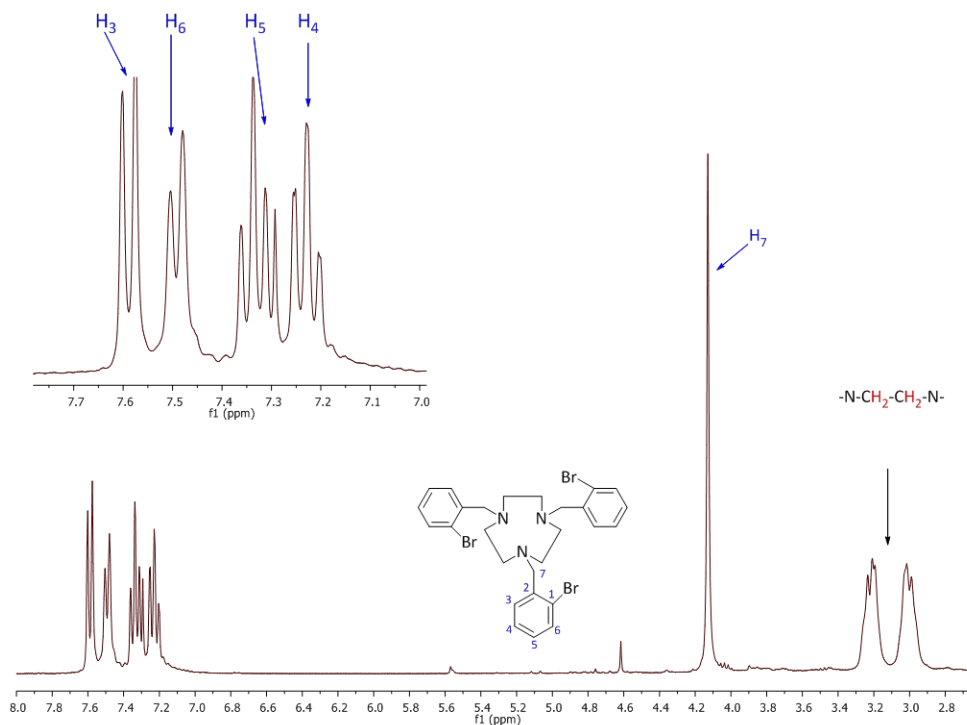


Figura 69. Spectrul ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) al compusului **37**.

III.C.2. Concluzii

- Un nou macrociclu ce conține seleniu a fost obținut prin reacția de condensare a sulfurii de bis(2-aminoetil) și bis(*o*-formilfenil)seleniu în acetonitril. Compusul **25** a fost caracterizat prin spectroscopie RMN și difracție de raze X pe monocristal.
- Macrociclurile **28**, **30**, **32** și **33** au fost sintetizate urmând metode din literatura și au fost purificate prin cromatografie utilizând diferiți solvenți ca și eluenți. Puritatea macrociclurilor a fost determinată prin spectrometrie de masă ESI și spectroscopie RMN. Structura moleculară a compusului **28** a fost determinată prin difracție de raze X pe monocristal.
- Patru noi amino-tioeteri cu brat pendent **34**, **35**, **36** și **37** au fost sintetizați utilizând metode speciale de sinteză. Compusii **34**, **35** și **36** au fost preparați reactionând bromura de brombenzil cu macrociclurile **28**, **30** sau **32** în raport molar 1:1 în prezența de K_2CO_3 . Compusul **37** a fost obținut prin reacția dintre macrociclul **33** și bromura de brombenzil în raport molar 1:3 în prezența de KOH. Compusii au fost purificați prin cromatografie și caracterizați structural în soluție și în stare solidă. Structura moleculară a compusului **35** a fost determinată prin difracție de raze X pe monocristal.

Bibliografie

- ¹ J. J. Berzelius, *Fys. Kemi Mineralogi*, **1818**, 6, 42.
- ² C. J. Löwig, *Pogg. Ann.*, **1836**, 37, 552.
- ³ S. B. Combs, G. F. Combs, *The Role of Selenium in Nutrition*, New York: Academic Press Inc., **1986**.
- ⁴ (a) J. I. Musher, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1969**, 8, 54; (b) Kin-ya Akiba (Ed.), *Chemistry of Hypervalent Compusuluis*, Wiley-VCH, New York, **1999**.
- ⁵ C. W. Perkins, J. C. Martin, A. J. Arduengo III, W. Lau, A. Alegria, J. C. Koci, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 7758.
- ⁶ N. Ramasubbu, R. Parthasarathy, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, **1987**, 31, 221.
- ⁷ M. P. Coles, *Curr. Org. Chem.*, **2006**, 10, 1993.
- ⁸ M. Vinceti, E. T. Wei, C. Malagoli, M. Bergomi, G. Vivoli, *Rev. Environ. Health*, **2001**, 16, 233.
- ⁹ K. M. Brown, J. R. Arthur, *Pub. Health Nutr.*, **2001**, 4(2B), 593.
- ¹⁰ Y. Tabuchi, N. Sugiyama, T. Horiuchi, M. Furusawa, K. Furuhami, *Eur. J. Pharmacol.*, **1995**, 272, 195.
- ¹¹ C. A. Pritsos, M. Sokoloff, D. L. Gustafson, *Biochem. Pharmacol.*, **1992**, 44, 839.
- ¹² B. K. Sarma, G. Mugesh, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 11477.
- ¹³ K. P. Bhabak, G. Mugesh, *Acc. Chem. Res.*, **2010**, 43, 1408.
- ¹⁴ A. J. Mukherjee, S. S. Zade, H. B. Singh, R. B. Sunoj, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 4357.
- ¹⁵ R. Kaur, H. B. Singh, R. P. Yatelb, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 2719.
- ¹⁶ M. Iwaoka, S. Tomoda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 8077.
- ¹⁷ K. P. Bhabak, G. Mugesh, *Chem. Asian J.*, **2009**, 4, 974.
- ¹⁸ G. Fragale, M. Neuburger, T. Wirth, *Chem. Commun.*, **1998**, 1867.
- ¹⁹ T. Wirth, G. Fragale, *Chem. Eur. J.*, **1997**, 11, 1894.
- ²⁰ Y. Nishibayashi, J. D. Singh, S. Uemura, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 35, 3115.
- ²¹ Y. Nishibayashi, K. Segawa, J. D. Singh, S. Fukuzawa, K. Ohe, S. Uemura, *Organometallics*, **1996**, 15, 370.
- ²² S. S. Zade, H. B. Singh, R. J. Butcher, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2004**, 43, 4513.
- ²³ D. L. Comins, J. D. Brown, *J. Org. Chem.*, **1989**, 54, 3730.
- ²⁴ K. C. Nicolaou, N. A. Petasis, *Selenium in Natural Product Synthesis*, CIS, Philadelphia, PA, **1984**.
- ²⁵ T. G. Back, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, **1992**, 67, 223.
- ²⁶ M. Tiecco, L. Testaferri, M. Tingol, L. Bagnoli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 235.
- ²⁷ M. R. Bryce, A. Chesney, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 195.
- ²⁸ H. Sies, *Free Rad. Biol. Med.*, **1993**, 14, 313.
- ²⁹ N. Reich, C. P. Jasperse, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 5549.
- ³⁰ B. Halliwell, J. M. C. Gutteridge, *Free Radicals in Biology and Medicine*, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, **1989**, ch. 3.
- ³¹ M. Iwaoka, S. Tomoda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 1165.
- ³² W. C. Still, I. Galinker, *Tetrahedron*, **1981**, 37, 3981.
- ³³ L. Flohe, G. Loschen, W. A. Gunzler, E. Z. Eichelle, *Physiol. Chem.*, **1972**, 353, 987.
- ³⁴ A. L. Tappel, *Curr. Top. Cell. Regul.*, **1984**, 24, 87.
- ³⁵ L. Flohe, *Curr. Top. Cell. Regul.*, **1985**, 27, 473.
- ³⁶ G. Mugesh, A. Panda, H. B. Singh, N. S. Puneekar, R. J. Butcher, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 8839.
- ³⁷ M. Iwaoka, S. Tomoda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 2557.
- ³⁸ B. K. Sarma, G. Mugesh, *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 10603.
- ³⁹ S. Fukuzawa, K. Takahashi, H. Kato, H. Yamazaki, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 7711.
- ⁴⁰ Y. Nishibayashi, S. K. Srivastava, H. Takada, S. Fukuzawa, S. Uemura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 2321.
- ⁴¹ K. Fujita, K. Murata, *Thetrahedron*, **1997**, 53, 2029.
- ⁴² M. Tiecco, L. Testaferri, C. Santi, C. Tomassini, F. Marini, L. Bagnoli, A. Temperini, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2003**, 42, 3131.

- ⁴³ C. Paulmier, *Selenium Reagents and Intermediates in Organic Synthesis*, Pergamon, Oxford, **1986**.
- ⁴⁴ G. Mugesh, A. Panda, H. B. Singh, N. S. Puneekar, R. J. Butcher, *Chem. Commun.*, **1998**, 2227.
- ⁴⁵ T. G. Back, B. P. Dyck, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 2079.
- ⁴⁶ O. Crespo, M. C. Gimeno, A. Laguna, M. Kulcsar, C. Silvestru, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 4134.
- ⁴⁷ P. Pyykko, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2004**, *43*, 4412.
- ⁴⁸ H. Schmidbaur, *Gold Bull.*, **1990**, *23*, 11.
- ⁴⁹ H. Schmidbaur, *Gold Bull.*, **2000**, *33*, 3.
- ⁵⁰ A. Laguna (Ed.), *Modern Supramolecular Gold Chemistry - Gold-Metal Interactions and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- ⁵¹ M. C. Gimeno, in *Handbook of Chalcogen Chemistry: New Perspectives in Sulfur, Selenium and Tellurium*, F. A. Devillanova (Ed.), RSC Publishing, Cambridge, **2007**.
- ⁵² R. V. Holm, E. I. Solomon, *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, 2239.
- ⁵³ M. C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 293.
- ⁵⁴ M. Sawamura, Y. Ito, *Chem. Rev.*, **1992**, *92*, 867.
- ⁵⁵ T. Hayashi, N. Kawamura, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 7876.
- ⁵⁶ T. Hayashi, N. Kawamura, Y. Ito, *Tetrahedron Lett.*, **1988**, *29*, 5969.
- ⁵⁷ R. Kaur, H. B. Singh, R. P. Patel, S. K. Kulshreshtha, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 461.
- ⁵⁸ K. Fujita, M. Kanakubo, H. Ushijima, A. Oishi, Y. Ikeda, Y. Taguchi, *SYNLETT.*, **1998**, 987.
- ⁵⁹ T. C. Bourland, R. G. Carter, A. F. T. Yokochi, *Org. Biomol. Chem.*, **2004**, *2*, 1315.
- ⁶⁰ B. Mishra, K. I. Priyadarsini, H. Mohan, G. Mugesh, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2006**, *16*, 5334.
- ⁶¹ T. C. Chang, M. L. Huang, W. L. Hsu, J. M. Hwang, L. Y. Hsu, *Chem. Pharm. Bull.*, **2003**, *51*, 1413.
- ⁶² A. Panda, G. Mugesh, H. B. Singh, R. J. Butcher, *Organometallics*, **1999**, *18*, 1986.
- ⁶³ A. Panda, S. C. Menon, H. B. Singh, R. J. Butcher, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *623*, 87.
- ⁶⁴ H. B. Singh, N. Sudha, R. T. Butcher, *Organometallics*, **2003**, *31*, 1431.
- ⁶⁵ U. Patel, H. B. Singh, R. J. Butcher, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 5089.
- ⁶⁶ F. A. Davis, O. D. Stringer, J. P. Jr. McCauley, *Tetrahedron*, **1985**, *41*, 4747.
- ⁶⁷ M. C. Pirrung, N. L. Tumey, *Comb. Chem.*, **2000**, *2*, 675.
- ⁶⁸ Q. Zhou, A. Pfaltz, *Tetrahedron*, **1994**, *50*, 4467.
- ⁶⁹ I. D. Sadekov, A. A. Maksimenko, V. I. Minkin, *Khim. Geterotsikl Soed.*, **1981**, 122.
- ⁷⁰ J. L. Piette, M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Belges.*, **1970**, *79*, 367.
- ⁷¹ S. Panda, H. B. Singh, R. J. Butcher, *Chem. Commun.*, **2004**, 322.
- ⁷² E. J. Corey, C. J. Helal, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1998**, *37*, 1986.
- ⁷³ T. Ohkuma, E. Katayama, T. Yokozawa, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 13529.
- ⁷⁴ A. H. Hoveyda, D. A. Evans, G. C. Fu, *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, 1307.
- ⁷⁵ H. J. Reich, K. E. Yelm, *J. Org. Chem.*, **1991**, *56*, 5672.
- ⁷⁶ Y. Nishibayashi, J. D. Singh, S. Fukuzawa, S. Uemura, *J. Org. Chem.*, **1995**, *53*, 12115.
- ⁷⁷ Y. Nishibayashi, J. D. Singh, S. Fukuzawa, S. Uemura, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 4114.
- ⁷⁸ G. Mugesh, A. Panda, H. B. Singh, R. J. Butcher, *Chem. Eur. J.*, **1995**, *5*, 1411.
- ⁷⁹ I. Roussyn, K. Briviba, H. Masumoto, H. Sies, *Arch. Biochem. Biophys.*, **1996**, *330*, 216.
- ⁸⁰ G. G. A. Balavoine, Y. V. Geletii, *Nitric Oxide*, **1999**, *3*, 40.
- ⁸¹ F. Bailly, V. Zoete, J. Vamecq, J. P. Catteau, J. L. Berniere, *FEBS Lett.*, **2000**, *486*, 19.
- ⁸² E. Turner, L. J. Hager, B. M. Shapiro, *Science*, **1988**, *242*, 939.
- ⁸³ S. Panda, H. B. Singh, R. J. Butcher, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 8532.
- ⁸⁴ C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, **1977**, *77*, 313.
- ⁸⁵ P. W. Coddling, K. A. Kerr, *Acta Cryst. B*, **1978**, *34*, 3785.
- ⁸⁶ K. K. Chatterjee, J. R. Durig, *J. Mol. Struct.*, **1994**, *327*, 237.

- ⁸⁷ G. Grossmann, M. J. Potrzebowski, U. Fleischer, K. Krüger, O. L. Malkina, W. Ciesielski, *Solid State Nucl. Magn. Res.*, **1998**, *13*, 71.
- ⁸⁸ R. A. Zingaro, R. M. Hedges, *J. Phys. Chem.*, **1961**, *65*, 1132.
- ⁸⁹ M. D. Rudd, S. V. Lindeman, S. Husebye, *Acta Chem. Scand.*, **1997**, *51*, 689.
- ⁹⁰ C. Daniliuc, C. Druckenbrodt, C. G. Hrib, F. Ruthe, A. Blaschette, P. G. Jones, W.-W. du Mont, *Chem. Commun.*, **2007**, 2060.
- ⁹¹ N. Burford, B. W. Royan, R. E. v. H. Spence, T. S. Cameron, A. Linden, R. D. Rogers, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, 1521 and refs. therein.
- ⁹² A. Rotar, A. Covaci, A. Pop, A. Silvestru, *Rev. Roum. Chim.*, **2010**, *55*, 823.
- ⁹³ F. Montilla, A. Galindo, V. Rosa, T. Aviles, *Dalton Trans.*, **2004**, 2588.
- ⁹⁴ A. Pop, A. Silvestru, M. C. Gimeno, A. Laguna, M. Kulcsar, M. Arca, V. Lippolis, A. Pintus, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 12479.
- ⁹⁵ A. Chandrasekaran, N. V. Timosheva, R. O. Day, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 5235
- ⁹⁶ T. B. Rauchfuss, F. T. Patino, D. M. Roundhill, *Inorg. Chem.*, **1975**, *14*, 652.
- ⁹⁷ L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd edn., Cornell University Press, Ithaca, NY, **1960**, p. 255.
- ⁹⁸ J. Emsley, *Die Elemente*, Walter de Gruyter, Berlin, **1994**.
- ⁹⁹ M. Bardaj, O. Crespo, A. Laguna, A. K. Fischer, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, *304*, 7.
- ¹⁰⁰ S. Canales, O. Crespo, C. M. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, A. Silvestru, C. Silvestru, *Inorg. Chim. Acta.*, **2003**, *347*, 16.
- ¹⁰¹ S. Canales, O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **2007**, *62*, 407.
- ¹⁰² P. F. Barron, J. C. Dyason, P. C. Healy, L. M. Engelhardt, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, 1965.
- ¹⁰³ A. Caballero, A. Guerrero, F. A. Jalon, B. R. Manzano, R. M. Claramunt, M. D. Santa Maria, C. Escolastico, J. Elguero, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, *347*, 168.
- ¹⁰⁴ M. Barrow, H. B. Burgi, M. Camalli, F. Caruso, E. Fischer, L. M. Venanzi, L. Zambonelli, *Inorg. Chem.*, **1983**, *22*, 2356.
- ¹⁰⁵ A. Ilie, C. I. Rat, S. Scheutzow, C. Kiske, K. Lux, T. M. Klapotke, C. Silvestru, K. Karaghiosoff, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 2675.
- ¹⁰⁶ S. J. Angus-Dunne, L. E. P. Lee Chin, R. C. Burns, G. A. Lawrance, *Transition Met. Chem.*, **2006**, *31*, 268.
- ¹⁰⁷ S. Canales, O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *613*, 50.
- ¹⁰⁸ M. Kullberg, J. Stawinski, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690*, 2571.
- ¹⁰⁹ S. Trofimenko, A. L. Rheingold, C. D. Incarvito, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2003**, *42*, 3506.
- ¹¹⁰ M. Bollmark, J. Stawinski, *Chem. Commun.*, **2001**, *8*, 771.
- ¹¹¹ A. Chandrasekaran, N. V. Timosheva, R. O. Day, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 5235.
- ¹¹² M. A. Alonso, J. A. Casares, P. Espinet, K. Soulantica, A. G. Orpen, H. Phetmung, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 3856.
- ¹¹³ R. Uson, A. Laguna, M. Laguna, *Inorg. Synth.*, **1989**, *26*, 85.
- ¹¹⁴ E. J. Fernandez, P. G. Jones, A. Laguna, J. M. Lopez-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, R. C. Puelles, *Chem. Commun.*, **1976**, 353.
- ¹¹⁵ M. Bardaj, O. Crespo, A. Laguna, A. K. Fischer, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, *304*, 7.
- ¹¹⁶ F. H. Jardine, A. G. Vohra, F. J. Young, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1971**, *33*, 2941.
- ¹¹⁷ P. N. Jayaram, G. Roy, G. Mugesh, *J. Chem. Sci.*, **2008**, *120*, 143.
- ¹¹⁸ CrysAlis RED, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.27p8, **2005**.
- ¹¹⁹ G. M. Sheldrick, SADABS: Empirical absorption correction program, Göttingen University, **1996**.
- ¹²⁰ G. M. Sheldrick, SHELX-97, Universität Göttingen, Germany, **1997**.
- ¹²¹ DIAMOND – Visual Crystal Structure Information System, CRYSTAL IMPACT: Bonn, Germany, **2001**.
- ¹²² C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.*, **1998**, *108*, 664.

- ¹²³ Gaussian 09, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- ¹²⁴ A. Schafer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, **1992**, *97*, 2571.
- ¹²⁵ L. E. Roy, P. J. Hay, R. L. Martin, *J. Chem. Theory Comput.*, **2008**, *4*, 1029.
- ¹²⁶ J. Tomasi, B. Mennucci, C. Cappelli, S. Corni, *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 2999.
- ¹²⁷ A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.*, **1988**, *88*, 899 and references therein.
- ¹²⁸ NBO Version 3.1, E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold.
- ¹²⁹ G. Schaftenaar, J. H. Noordik, *J. Comput.-Aided Mol. Design*, **2000**, *14*, 123.
- ¹³⁰ O. Crespo, E. J. Fernandez, P. G. Jones, A. Laguna, J. M. Lopez-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, J. Perez, *Dalton Trans.*, **2003**, 1076.
- ¹³¹ S. Burling, L. D. Field, B. A. Messerle, K. Q. Vuong, P. Turner, *Dalton Trans.*, **2003**, 4181.
- ¹³² M. Iwaoka, S. Tomoda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 8077.
- ¹³³ W. Gombler, *Z. Naturforsch.*, **1981**, *34B*, 1561.
- ¹³⁴ G. A. Lawrance, *Chem. Rev.*, **1986**, *86*, 17.
- ¹³⁵ W. Henderson, J. S. McIndoe, in *Mass Spectrometry of Inorganic, Coordination and Organometallic Compounds*, Wiley, Chichester, **2005**, pp 50.
- ¹³⁶ K. B. Sharpless, R. F. Lauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 2697.
- ¹³⁷ H. Poleschner, K. Seppelt, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 6565.
- ¹³⁸ R. Kaur, H. B. Singh, R. P. Yatelb, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 2719.
- ¹³⁹ R. A. Varga, M. Kulcsar, A. Silvestru, *Acta Cryst.*, **2010**, *E66*, o771.
- ¹⁴⁰ R. Kaur, H. B. Singh, R. P. Patel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 2719.
- ¹⁴¹ M. T. Klapoetke, B. Krumm, K. Polborn, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 710.
- ¹⁴² R. Uson, A. Laguna, M. Laguna, *Inorg. Synth.*, **1989**, *26*, 85.
- ¹⁴³ Y. Yamamoto, X. Chen, S. Kojima, K. Ohdoi, M. Kitano, Y. Doi, K.-y Akiba, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 3922.
- ¹⁴⁴ D. L. Field, B. A. Messerle, K. Q. Vuong, P. Turner, T. Failes, *Organometallics*, **2007**, *26*, 2058.
- ¹⁴⁵ A. J. Blake, M. Schroder, *Adv. Inorg. Chem.*, **1990**, *35*, 1.
- ¹⁴⁶ M. J. Hesford, W. Levason, M. L. Matthews, G. Reid, *Dalton Trans.*, **2003**, 2852.
- ¹⁴⁷ M. J. Hesford, W. Levason, M. L. Matthews, S. D. Orchard, G. Reid, *Dalton Trans.*, **2003**, 2434.
- ¹⁴⁸ W. Levason, S. D. Orchard, G. Reid, *Chem. Commun.*, **2001**, 427.
- ¹⁴⁹ A. McAuley, S. Subramanian, *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 2830.
- ¹⁵⁰ V. A. Grillo, L. R. Gahan, G. R. Hanson, R. Stranger, T. W. Hambley, K. S. Murray, B. Moubaraki, J. D. Cashion, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 2341.
- ¹⁵¹ R. J. Batchelor, F. W. B. Einstein, I. D. Gay, J. H. Gu, B. D. Johnston, B. M. Pinto, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 6582.
- ¹⁵² I. Cordova-Reyes, E. VandenHoven, A. Mohammed, B. M. Pinto, *Can. J. Chem.*, **1995**, *73*, 113.
- ¹⁵³ W. Levason, S. D. Orchard, G. Reid, *Organometallics*, **1999**, *18*, 1275.
- ¹⁵⁴ J. H. Koek, S. W. Russell, L. van der Wolf, R. Hage, J. B. Warnaar, A. L. Spek, J. Kerschner, L. DelPizzo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 353.
- ¹⁵⁵ S. Panda, S. S. Zade, A. Panda, H. B. Singh, R. J. Butcher, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, *691*, 2793.

- ¹⁵⁶ J. E. Huheey, E. A. Keiter, R.L. Keiter, *Inorganic Chemistry*, 4th edn., Harper Collins, New York, **1993**, pp 292.
- ¹⁵⁷ W. Nakanishi, S. Hayashi, S. Toyota, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 8790.
- ¹⁵⁸ A. Panda, S. C. Menon, H. B. Singh, R. J. Butcher, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *623*, 87.
- ¹⁵⁹ C. Caltagirone, A. Bencini, F. Demartin, F. A. Devillanova, A. Garau, F. Isaia, V. Lippolis, P. Mariani, U. Papke, L. Tei, G. Verani, *Dalton. Trans.*, **2003**, 901.
- ¹⁶⁰ J. C. Huffman, M. L. Campbell, N. K. Dalley, S. B. Larson, *Acta Crystallogr.*, **1981**, *537*, 1739.
- ¹⁶¹ M. W. Glenny, L. G. A. van de Water, J. M. Vere, A. J. Blake, C. Wilson, W. L. Driessen, J. Reedijk, M. Schroder, *Polyhedron*, **2006**, *25*, 599.
- ¹⁶² R. E. Wolf Jr., J. A. R. Hartman, J. M. E. Storey, B. M. Foxman, S. R. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 4328.
- ¹⁶³ N. K. Dalley, J. S. Smith, S. B. Larson, K. L. Matheson, J. J. Christensen, R. M. Izatt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1975**, 84.
- ¹⁶⁴ N. K. Dalley, J. S. Smith, S. B. Larson, K. L. Matheson, J. J. Christensen, R. M. Izatt, *Heterocycl. Chem.*, **1981**, *18*, 463.
- ¹⁶⁵ A. J. Blake, A. Bencini, C. Caltagirone, G. De Filippo, L. S. Dolci, A. Garau, F. Isaia, V. Lippolis, P. Mariani, L. Prodi, M. Montalti, N. Zaccheroni, C. Wilson, *Dalton. Trans.*, **2004**, 2771.
- ¹⁶⁶ C. Flassbeck, K. Wieghardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1992**, *608*, 60.
- ¹⁶⁷ H. Stetter, K. H. Mayer, *Chem. Ber.*, **1961**, *94*, 1410.
- ¹⁶⁸ J. P. Collman, P. W. Schneider, *Inorg. Chem.*, **1966**, *5*, 1380.