



UNIVERSITATEA "BABEȘ BOLYAI"
FACULTATEA DE CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ

CONTRIBUȚII LA CHIMIA COORDINATIVĂ A LIGANZILOR ORGANO-FOSFORICI

Rezumatul tezei de doctorat

Doctorand:
LIVIU CĂLIN BOLUNDUȚ

Coordonator științific:
Prof. Dr. IONEL HAIDUC

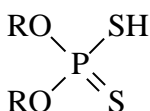
CUPRINS

	Pag.
I. INTRODUCERE.....	4
II. CONTRIBUȚII ORIGINALE.....	7
II.1. Auto-asamblare supramoleculară în aductul cu orto-fenantrolină al bis(di-izo-butilditiofosfatului) de plumb(II) [Pb{S ₂ P(OBu ⁱ) ₂] ₂ ·1,10 Phen].....	7
II.2. Auto-asamblari prin legături de hidrogen în ditiofosfați de nichel (II) [Ni{S ₂ P(OR) ₂] ₂], R = sec-Bu, izo-Bu și în aducții lor cu pirazolul.....	11
II.3. Un aduct dinuclear al bis(di-sec-butilditiofosfatului) de Cadmiu(II) construit în jurul unui centru de coordinare tip cluster al hexametilentetraaminei.....	17
II.4. Calcule teoretice.....	19
III. CONCLUZII	21
Bibliografie	24

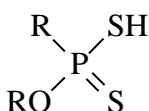
I. INTRODUCERE

Liganzii organo-fosforici ocupă un loc important în chimia coordinativă prin diversitatea compoziției lor și a modalităților de coordinare. Teza se limitează la o clasă de liganzi organo-fosforici, și anume la studiul acizilor ditio-organofosforici.

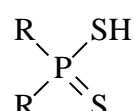
În funcție de numărul de legături directe fosfor-carbon, se disting trei tipuri de derivați ditio-organofosforici:



Acid ditiofosforic
(diester)
(fosforoditioic)



Acid ditiofosfonic
(monoester)
(fosfonoditioic)



Acid ditiofosfinic
(fosfinoditioic)

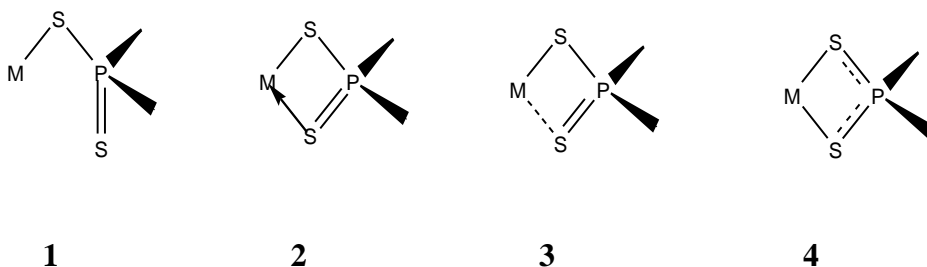
Derivații fosforoditioici ai metalelor au importante aplicații practice, fiind utilizați ca aditivi pentru uleiurile lubrifiante, agenți de extracție, reactivi pentru separarea metalelor grele, agenți de flotație pentru diverse minereuri, agenți de luciu în galvanotehnică, acceleratori în vulcanizarea cauciucului. Unii compuși prezintă activitate biologică antitumorală.

Derivații metalici ai acizilor ditio-organofosforici prezintă și un interes științific deosebit datorită mării diversități a compoziției și structurii, rezultat al multiplelor modalități de interacțiune metal-sulf.

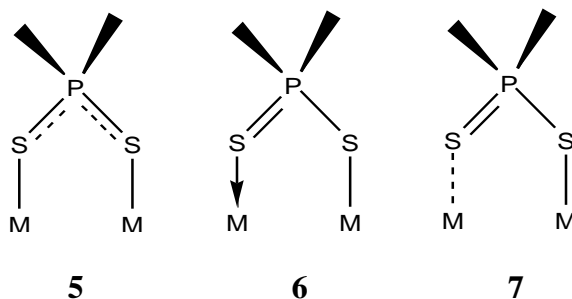
Teza își propune să extindă conceptele *chimiei supramoleculare* la descrierea structurii ditiofosfaților metalici. Până în prezent au fost studiate prin difracție de raze X numeroase structuri ale derivaților ditio-organofosforici cu metale (mai ales ditiofosfați)

dar majoritatea s-au limitat la determinarea structurii moleculare. Pe măsură ce metodele cristalografice s-au dezvoltat, s-a extins preocuparea pentru analiza împachetării moleculelor în cristal. În acest mod s-au stabilit modalități diferite de asocieri intermoleculare, având drept rezultat formarea de structuri supramoleculare [1].

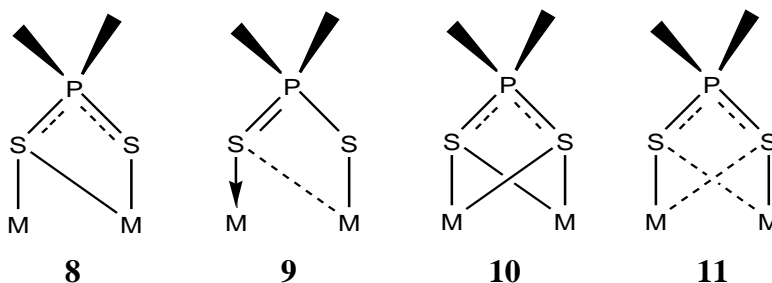
Liganzii ditio-organofosforici prezintă modalități de coordonare monometalică mono și biconectivă, anizo sau izobidentată [2]:



coordonare bimetalică biconectivă, în punte simetrică sau asimetrică [2]:



mai rar bimetalică tri- și tetraconectivă [2]:



Termenul de *Chimie Supramoleculară* a fost introdus în anul 1978 de J. M. Lehn care spunea: “*la fel cum există un domeniu al chimiei moleculare bazat pe legăturile covalente, există un domeniu al chimiei supramoleculare, chimia ansamblurilor moleculare și a legăturilor intermoleculare*”. În prezent chimia supramoleculară se definește ca fiind “*chimia dincolo de moleculă*” și studiază “*organizarea entităților de complexitate ridicată care rezultă din asocierea a două sau mai multe specii chimice unite prin forțe intermoleculare*” [3-5].

Compușii supramoleculari ai liganzilor ditio-organofosforici, se formează frecvent cu ajutorul interacțiunilor secundare care se stabilesc între atomul metalic și atomul de sulf.

II. CONTRIBUȚII ORIGINALE

II.1. Auto-asamblare supramoleculară în aductul cu orto-fenantrolină al bis(di-izo-butilditiofosfatului) de plumb(II) $[\text{Pb}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OBu}^i)_2\}_2 \cdot 1,10 \text{ Phen}]$

În compușii cu sulf ai plumbului(II) există o tendință generală de auto-asamblare care conduce la formarea de supermolecule [6]. Cel mai frecvent, se întâmplă prin intermediul interacțiunilor secundare de tipul $\text{Pb}^{\cdots}\text{S}$ [7, 8], sau interacțiuni de tipul “closed-shell” [9], caracterizate prin distanțe interatomice intermediare între suma razelor covalente (Pb-S 2,44 Å) și suma razelor van der Waals ($\text{Pb}^{\cdots}\text{S}$ 4,15 Å) [10].

Ditiofosfații de plumb(II), $[\text{Pb}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2\}_2]$, combină o multitudine de moduri de coordinare întâlnite la plumbul(II) și prezintă numere de coordinare de la doi la opt, cu o remarcabilă diversitate a geometriilor de coordinare prezentate de liganzii ditiofosforici [11].

În acest capitol este prezentată structura aductului cu 1,10-fenantrolină al ditiofosfatului de plumb(II). Analizele de difracție cu raze X pe compusul $[\text{Pb}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OBu}^i)_2\}_2 \cdot \text{Phen}]$, evidențiază o supermoleculă dimeră centrosimetrică, formată prin legături secundare de tipul $\text{Pb}^{\cdots}\text{S}$.

Din cauza dimerizării cei doi liganzi ditiofosforici coordinați la plumb nu sunt echivalenți, de exemplu liganzul P_1 este unul terminal, fiind chelatic bidentat (monometalic monoconectiv) [2], în

timp ce P₂ este un ligand în punte (bimetalic tetraconectiv). În tabelul 1 sunt prezentate principalele lungimi și unghiuri de legătură pentru compusul de Pb(II).

Tabelul 1: Lungimi și unghiuri de legătură pentru compusul [Pb{S₂P(OBuⁱ)₂]₂Phen]

Lungimi de legătură (Å)	
Pb(1)-S(1)	3,0026(11)
Pb(1)-S(2)	2,8946(11)
Pb(1)-S(3)	3,1676(12)
Pb(1)-S(4)	3,1364(12)
Pb(1)-N(1)	2,612(3)
Pb(1)-N(2)	2,483(3)
S(1)-P(1)	1,9783(16)
S(2)-P(1)	1,9770(16)
S(3)-P(2)	1,9472(16)
S(4)-P(2)	1,9606(15)
Unghiuri de legătură (°)	
S(1)-Pb(1)-S(3)	72,92(3)
S(1)-Pb(1)-S(4)	130,93(3)
S(1)-Pb(1)-N(1)	132,45(7)
S(1)-Pb(1)-N(2)	83,20(8)
S(2)-Pb(1)-S(3)	141,28(3)
S(2)-Pb(1)-S(4)	147,40(3)
S(2)-Pb(1)-N(1)	72,17(8)
S(1)-Pb(1)-S(2)	68,50(3)
S(2)-Pb(1)-N(2)	81,78(8)
S(3)-Pb(1)-S(4)	63,46(3)
S(3)-Pb(1)-N(1)	137,90(7)
S(3)-Pb(1)-N(2)	90,74(8)
S(4)-Pb(1)-N(1)	76,88(8)
S(4)-Pb(1)-N(2)	76,25(8)
N(1)-Pb(1)-N(2)	65,50(10)
S(3')Pb(1)-S(4')	53,95(3)

Dimerul se asociază în continuare prin legături de hidrogen slabe de tipul C-H \cdots O și C-H \cdots S formând o structură supramoleculară bidimensională.

În structura monomeră atomul de plumb(II) este hexacoordinat prin patru atomi de sulf care provin de la doi liganzi ditiofosforici chelatici și doi atomi de azot aparținând 1,10-fenantrolinei (figura 1a).

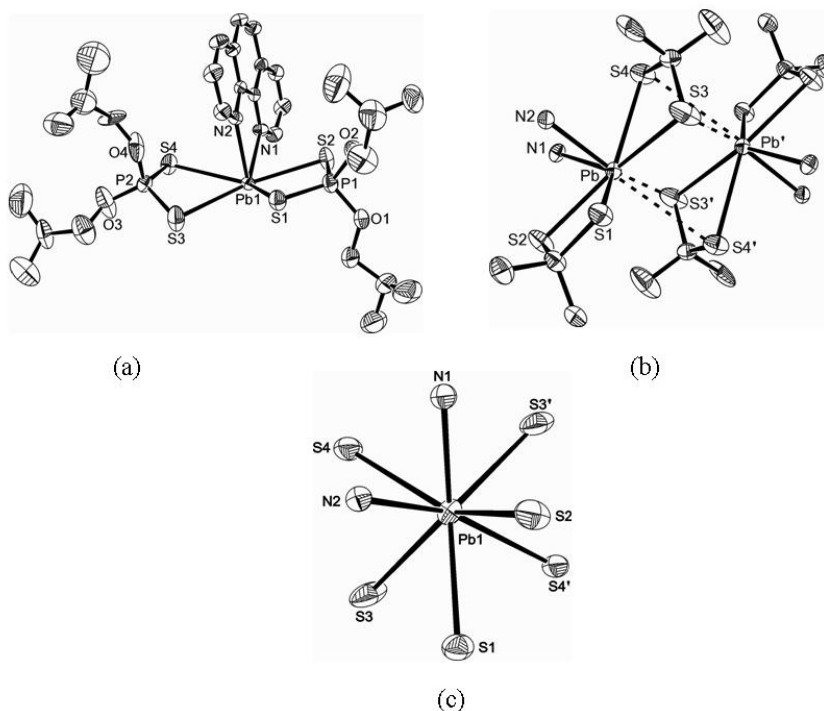


Fig.1. Structura moleculară a compusului $[\text{Pb}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Bu})_2\}_2\text{Phen}]$: (a) unitatea monomeră, (b) asocierea unităților monomere în supermolecule dimere, (c) sfera de coordonare în jurul atomului de plumb

Dimerizarea se produce prin intermediul legăturilor secundare de tipul Pb \cdots S, între S(3) și S(4) și centrul Pb(1)' (figura 1b).

Numărul de coordinare al plumbului(II) în dimer este opt, dacă se consideră și cele două interacțiuni secundare care conduc la formarea acestuia. Geometria de coordinare în care un atom este octa-coordinat, este foarte dificil de caracterizat din cauză că unghiurile de legătură prezintă valori neregulate. Se pare totuși că în cazul compusului nostru geometria de coordinare a plumbului(II) în dimer este de anti-prismă pătrată distorsionată (figura 1c).

Supermoleculele dimere ale compusului $[\text{Pb}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Bu})_2\}_2\text{Phen}]$ sunt în continuare auto-asamblate într-o structură supramoleculară bidimensională (figura 2).

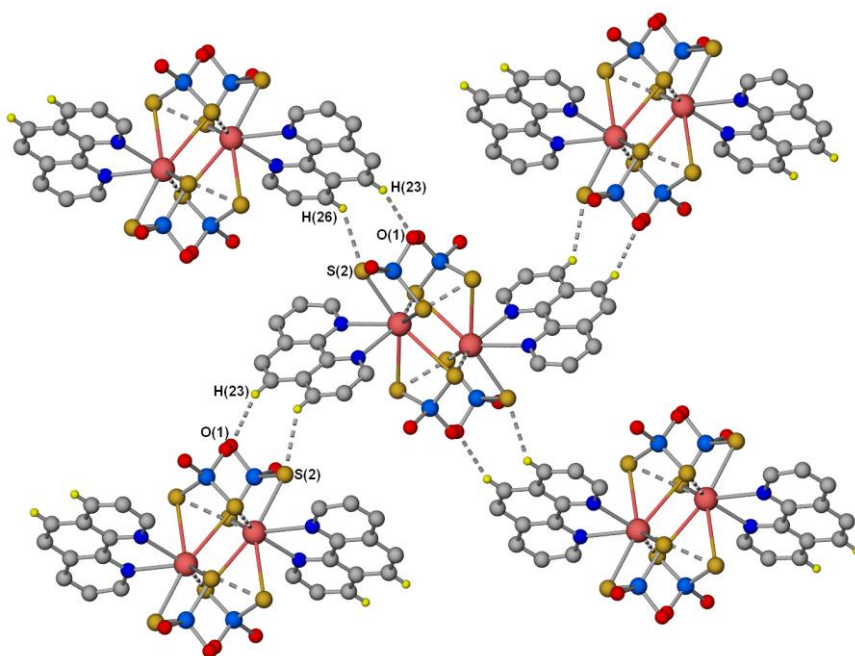


Fig.2. Structura supramoleculară a compusului $[\text{Pb}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Bu})_2\}_2\text{Phen}]$

Auto-asamblarea se face prin legături slabe de hidrogen, între atomii de hidrogen ai 1,10-fenantrolinei cu atomii de sulf și oxigen ai liganzilor ditiofosforici de la diferite unități dimere.

II.2. Auto-asamblări prin legături de hidrogen în ditiofosfați de nichel(II) $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2\}_2]$, R = sec-Bu, izo-Bu și în aducții lor cu pirazolul

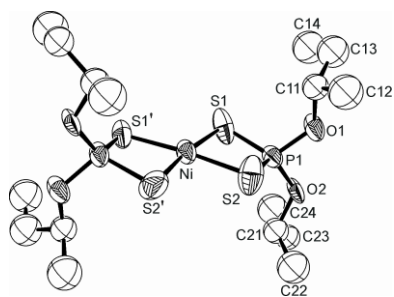
Familia ditiofosfaților de nichel a fost intens studiată din punct de vedere structural [2, 11], însă împachetarea în cristal și potențialul de a forma structuri supramoleculare au fost în general ignorate.

Capitolul prezintă structurile cristaline ale compușilor homoleptici de tipul $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2\}_2]$ unde R = sec-butil (**1**) and izo-butil (**2**) precum și structurile unor compuși heteroleptici (aducții cu bis-pirazol) (**3**) și (**4**).

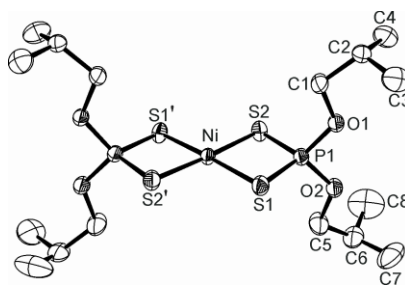
Difracția de raze X a compușilor (**1**) și (**2**) evidențiază structuri monomere cu o geometrie plan pătratică în jurul atomului metalic central (figura 3). Atomul de nichel este tetra-coordinat, fiind înconjurat de patru atomi de sulf proveniți de la doi liganzi ditiofosforici diferiți. În tabelul 2 sunt prezentate câteva lungimi și unghiuri de legătură pentru compusul (**1**) și (**2**).

**Tabelul 2: Lungimi și unghiuri de legătură
pentru compușii (1) și (2)**

	(1)	(2)
Lungimi de legătură (Å)		
Ni-S(1)	2,178(5)	2,2244(5)
Ni-S(2)	2,252(5)	2,2278(5)
S(1)-P(1)	1,978(7)	1,9984(7)
S(2)-P(1)	1,962(7)	1,9950(7)
P(1)-O(1)	1,597(6)	1,5661(12)
P(1)-O(2)	1,554(8)	1,5667(13)
Unghiuri de legătură (°)		
S(1')-Ni-S(1)	101,7(3)	177,03(3)
S(1')-Ni-S(2)	171,3(3)	91,695(16)
S(1)-Ni-S(2)	87,01(16)	88,389(16)
S(2)-Ni-S(2')	84,3(3)	176,78(3)
O(2)-P(1)-O(1)	93,3(4)	97,30(7)
O(2)-P(1)-S(2)	115,7(6)	114,68(6)
O(1)-P(1)-S(2)	110,1(4)	114,41(6)
O(2)-P(1)-S(1)	122,8(6)	115,24(6)
O(1)-P(1)-S(1)	113,5(4)	113,92(6)
S(2)-P(1)-S(1)	101,46(15)	102,01(3)



(1)



(2)

Fig.3. Structura moleculară a bis(di-sec-butil) ditiolfosfatului de nichel(II) (1) și a bis(di-izo-butil) ditiolfosfatului de nichel(II) (2)

Ambii compuși (1) și (2) se auto-asamblează în structuri supramoleculare, prin intermediul unor legături de hidrogen slabe (figura 4).

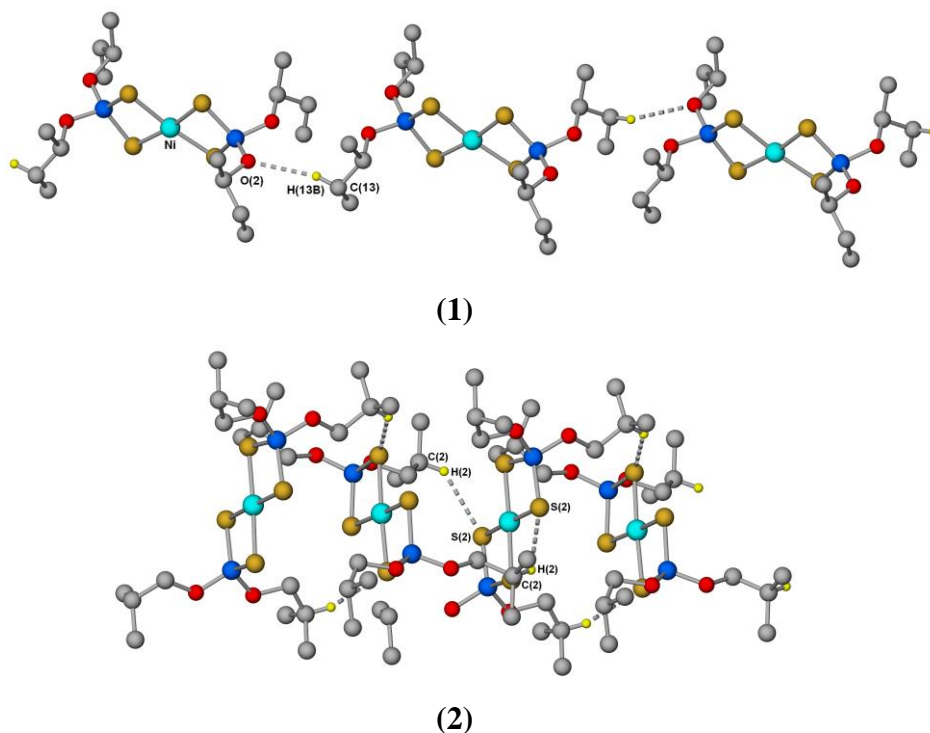


Fig.4. Auto-asamblarea supramoleculară în cristale pentru compusul (1) și (2)

Este surprinzător faptul că în compusul (2) auto-asamblarea se face prin interacțiuni de tipul C-H \cdots S, în timp ce în compusul (1) sunt preferate auto-asamblările prin interacțiuni de tipul C-H \cdots O.

Difracția de raze X pentru compușii (3) și (4), evidențiază o geometrie octaedrică distorsionată în jurul atomului metalic central de nichel(II) (figura 5).

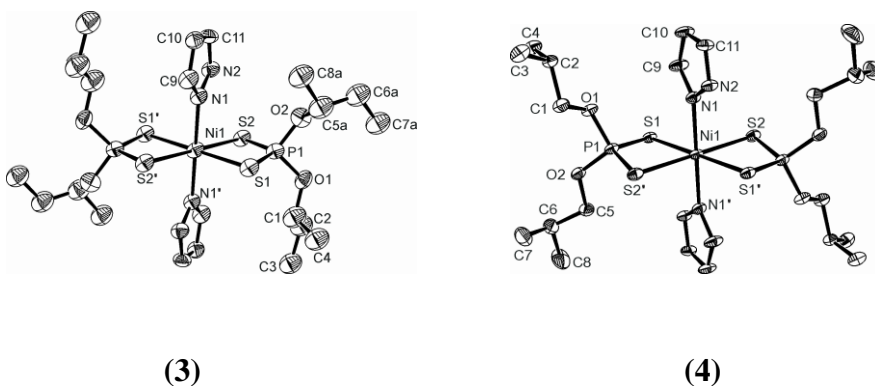


Fig.5. Structurile moleculare ale aducțiilor cu pirazol

Lungimile legăturilor Ni-S în aducții cu pirazol [Ni(1)-S(1) 2,495(2) Å, Ni(1)-S(2) 2,476(2) Å în compusul **(3)** și Ni(1)-S(1) 2,5157(6) Å, Ni(1)-S(2) 2,4988(6) Å în compusul **(4)**], sunt mai lungi decât lungimile legăturilor Ni-S din compușii tetra-coordinați cu geometrie plan-pătratică. În tabelul 3 sunt prezentate principalele lungimi și unghiuri de legătură pentru compușii **(3)** și **(4)**.

Tabelul 3: Lungimi și unghiuri de legătură pentru compușii (3) și (4)

	(3)	(4)
Lungimi de legătură (Å)		
Ni(1)-S(1)	2,495(2)	2,5157(6)
Ni(1)-S(2)	2,476(2)	2,4988(6)
P(1)-S(1)	1,976(3)	1,9820(9)
P(1)-S(2)	1,983(3)	1,9793(8)
Ni(1)-N(1)	2,083(7)	2,0815(18)
P(1)-O(1)	1,589(6)	1,5761(15)
P(1)-O(2)	1,574(7)	1,5826(18)

Unghiuri de legătură (°)		
N(1')-Ni(1)-N(1)	180,0	180,0
S(2)-Ni(1)-S(1)	82,47(7)	98,46(2)
S(1)-Ni(1)-S(1')	180,0	180,0
S(2)-Ni(1)-S(2')	180,0	180,0
S(2')-Ni(1)-S(1)	97,53(7)	81,54(2)
S(2')-Ni(1)-S(1')	82,47(7)	98,46(2)
N(1')-Ni(1)-S(2)	89,51(19)	91,19(6)
N(1)-Ni(1)-S(2)	90,49(19)	88,81(6)
N(1)-Ni(1)-S(2')	89,51(19)	91,19(6)
N(1')-Ni(1)-S(1)	90,5(2)	90,28(5)
N(1)-Ni(1)-S(1)	89,5(2)	89,72(5)
N(1)-Ni(1)-S(1')	90,5(2)	90,28(5)
O(2)-P(1)-O(1)	99,3(4)	100,33(9)
O(2)-P(1)-S(1)	114,7(3)	112,71(7)
O(1)-P(1)-S(1)	111,4(3)	107,02(7)
O(2)-P(1)-S(2)	106,3(3)	110,95(7)
O(1)-P(1)-S(2)	112,8(3)	113,83(7)
S(1)-P(1)-S(2)	111,71(15)	111,51(4)
P(1)-S(1)-Ni(1)	82,62(10)	82,56(3)
P(1)-S(2)-Ni(1)	83,00(9)	83,06(3)

În compusul (3) sunt întâlnite două tipuri de legături de hidrogen C(3)-H \cdots S(1) 2,965 Å și N(2)-H \cdots O(2) 2,502 Å. Compusul se auto-asamblează astfel, într-o structură supramoleculară bidimensională (figura 6).

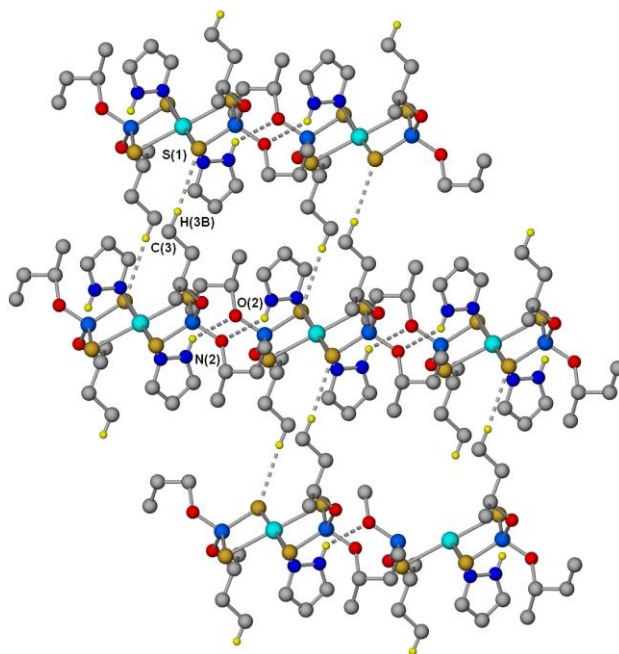


Fig.6. Structura bidimensională de auto-asamblare supramoleculară a compusului (3)

Compusul (4) se auto-asamblează doar prin legături de hidrogen slabe de tipul N(2)-H \cdots S(2) (2,728 Å) și formează o catenă supramoleculară liniară (figura 7).

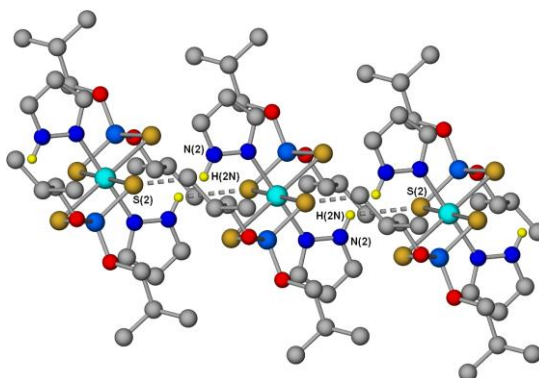


Fig.7. Structura de auto-asamblare supramoleculară a compusului (4)

II.3. Un aduct dinuclear al bis(di-sec-butilditiofosfatului) de Cadmiu(II) construit în jurul unui centru de coordinare tip cluster al hexametilentetraminei

În acest capitol, se prezintă structura unui aduct dinuclear al cadmiului(II) și anume bis(di-sec-butilditiofosfatul) de cadmiu(II) (**1**), construit în jurul hexametilentetraminei (urotropină) drept centru de coordinare.

Difracția de raze X a compusului (**1**), evidențiază un complex dinuclear, cu atomii de cadmiu(II) conectați la doi atomi de azot aparținând hexametilentetraaminei. Structura este prezentată în figura 8.

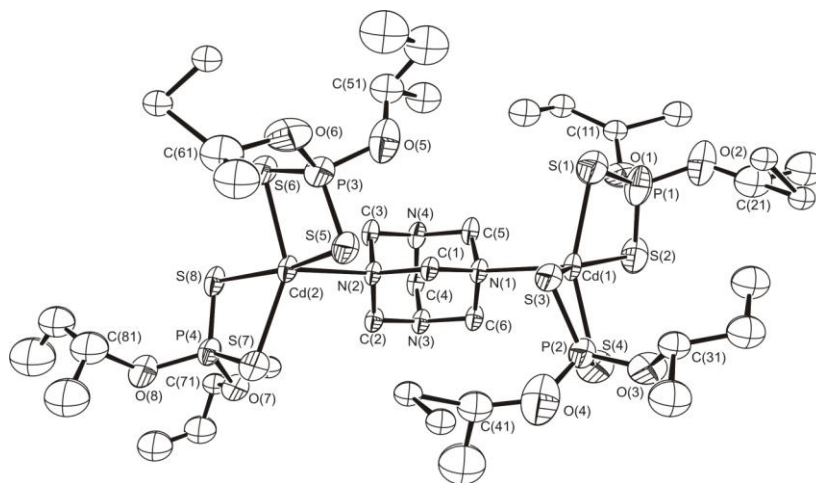


Fig.8. Structura cristalină a compusului $[2\text{Cd}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OCHMeEt})_2\}_2](\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$

Tabelul 4 prezintă câteva lungimi și unghiuri de legătură pentru compusul de Cd(II).

Tabelul 4. Lungimi și unghiuri de legătură pentru compusul



Lungimi de legătură (Å)	
Cd(1)-N(1)	2,344(6)
Cd(1)-S(2)	2,601(3)
Cd(1)-S(3)	2,605(2)
Cd(1)-S(1)	2,618(3)
Cd(1)-S(4)	2,637(4)
Cd(2)-N(2)	2,355(5)
Cd(2)-S(7)	2,570(3)
Cd(2)-S(6)	2,576(3)
Cd(2)-S(5)	2,660(3)
Cd(2)-S(8)	2,716(2)
S(1)-P(1)	1,955(6)
S(2)-P(1)	1,957(7)
S(3)-P(2)	1,976(3)
S(4)-P(2)	1,948(4)
S(5)-P(3)	1,947(5)
S(6)-P(3)	2,000(4)
S(7)-P(4)	1,986(4)
S(8)-P(4)	1,980(3)
Unghiuri de legătură (°)	
N(1)-Cd(1)-S(2)	100,92(17)
N(1)-Cd(1)-S(3)	102,68(15)
S(2)-Cd(1)-S(3)	156,40(11)
N(1)-Cd(1)-S(1)	101,45(19)
S(2)-Cd(1)-S(1)	77,38(15)
S(3)-Cd(1)-S(1)	97,67(11)
N(1)-Cd(1)-S(4)	100,85(19)
S(2)-Cd(1)-S(4)	98,14(17)
S(3)-Cd(1)-S(4)	77,59(9)
S(1)-Cd(1)-S(4)	157,70(14)
N(2)-Cd(2)-S(7)	104,08(17)
N(2)-Cd(2)-S(6)	106,78(17)
S(7)-Cd(2)-S(6)	148,73(10)
N(2)-Cd(2)-S(5)	97,77(15)
S(7)-Cd(2)-S(5)	102,73(10)
S(6)-Cd(2)-S(5)	78,07(10)
N(2)-Cd(2)-S(8)	94,44(15)
S(7)-Cd(2)-S(8)	77,30(8)
S(6)-Cd(2)-S(8)	95,30(8)
S(5)-Cd(2)-S(8)	167,36(9)
S(1)-P(1)-S(2)	113,0(2)
S(4)-P(2)-S(3)	113,61(18)
S(5)-P(3)-S(6)	113,39(19)
S(8)-P(4)-S(7)	112,78(16)

Structura cristalină este centrată în jurul unei molecule “cage” care este urotropina, cu atomii de cadmiu(II) coordinați la doi atomi de azot, aparținând acesteia. La rândul lor atomii de cadmiu(II) sunt coordinați de doi liganzi ditionofosforici, având o geometrie de piramidă pătratică distorsionată corespunzătoare unui centru penta-coordinat.

Compusul $[2\text{Cd}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OCHMeEt})_2\}_2\cdot(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$ poate fi descris ca un exemplu de “coordinare inversă”, în care centrul de coordinare este o moleculă, metalul aflându-se în a doua sferă de coordinare.

II.4. Calcule teoretice

Ditionofosfații descriși în teză au fost studiați teoretic folosind programul Gaussian 09. Calculele s-au efectuat aplicând metoda Hartree-Fock cu setul de bază LANL2DZ. Studiul efectuat a urmărit optimizarea geometriei, calculul energiei totale pentru fiecare moleculă, calculul vibrațiilor și al lungimilor și unghiurilor de legătură.

În tabelul 5 sunt prezentate comparativ vibrațiile calculate cu cele determinate experimental.

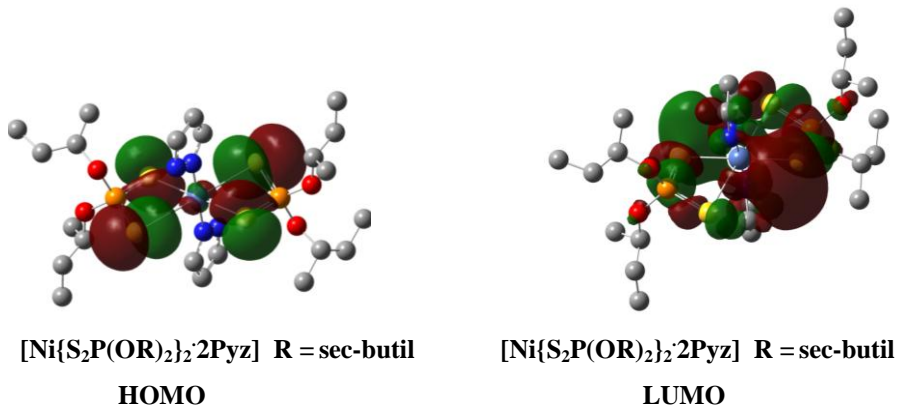
Tabelul 5. Vibrațiile calculate și cele determinate experimental

Compus		$\nu_{as}(PS_2)$	$\nu_s(PS_2)$	$\nu(P-OC)$	$\nu(PO-C)$
Ni[S ₂ P(OR) ₂] ₂ R = sec-butil	Experimental	636	586	1014	1172
	Calculat	600	579	1036	1134
Ni[S ₂ P(OR) ₂] ₂ R = izo-butil	Experimental	682	568	997	1130
	Calculat	612	601	1064	1130
Ni[S ₂ P(OR) ₂] ₂ ·2Pz R = sec-butil	Experimental	651	516	1018	1155
	Calculat	603	540	1039	1134
Ni[S ₂ P(OR) ₂] ₂ ·2Pz R = izo-butil	Experimental	659	559	1043	1122
	Calculat	605	553	1062	1126
2Cd[S ₂ P(OCHMeEt) ₂] ₂ · (CH ₂) ₆ N ₄	Experimental	659	586	997	1172
	Calculat	613	590	1007	1168
Pb[S ₂ P(OBu ^t) ₂] ₂ · 1,10-Phen	Experimental	673	592	950	1002
	Calculat	621	536	948	1014

Valorile calculate ale vibrațiilor unor legături semnificative pentru ditionofosfații studiați sunt în concordanță cu cele determinate experimental [12, 13].

Lungimile de legătură calculate sunt mai mari decât cele determinate experimental. Acestea sunt totuși în concordanță cu lungimile legăturilor menționate în literatură pentru unii ditionofosfați determinați experimental. Spre exemplu Tiekink și colaboratorii [14] găsesc că în di-izo-butilditionofosfatul de nichel(II) cu bipiridil ca ligand adițional, lungimea legăturii Ni-S este de 2,47 Å, iar pentru compusul studiat a rezultat din calcule o lungime de 2,52 Å.

Au fost determinați teoretic și orbitalii HOMO și LUMO. S-a constatat că orbitalii HOMO sunt formați prin participarea în măsură mai mare a atomilor de sulf în timp ce orbitalii LUMO sunt formați și prin participarea atomului metalic (figura 9):



**Fig.9. Orbitalii HOMO și LUMO pentru [Ni{S₂P(OR)₂}₂·2Pyz]
R = sec-butyl**

III. CONCLUZII

1. Aductul cu 1,10-fenantrolină al bis(di-izo-butilditiofosfatului) de plumb(II) este o supermoleculă dimeră centrosimetrică, formată prin intermediul interacțiunilor secundare de tipul Pb^{···}S.
2. În unitatea monomeră centrul metalic este hexa-coordinat (cu doi atomi de azot aparținând 1,10-fenantrolinei și patru atomi de sulf de la doi liganzi ditionofosforici diferiți).
3. În dimer apar în plus două legături secundare între atomul de plumb(II) aparținând unei unități monomere și atomii de sulf de la o altă unitate monomeră, cu creșterea numărului de coordinare în jurul centrului metalic de la șase la opt.
4. În cristal dimerii sunt interconectați într-o structură supramoleculară bidimensională prin intermediul legăturilor de hidrogen slabe de tipul C-H^{···}S, și C-H^{···}O, între atomii de sulf și oxigen de la liganzii ditionofosforici ai unei unități dimere și atomii de hidrogen ai 1,10-fenantrolinei de la o altă unitate dimeră.

5. Reacția dintre azotatul de nichel(II) și ditionofosfații de potasiu (di-sec-butil, di-izo-butil) în metanol conduce la formarea de complecși de tipul 1:2 care au fost caracterizați prin spectroscopie IR și RMN. De asemenea s-au obținut și aducți ai acestora cu pirazolul.

6. Studiul de difracție de raze X al compușilor indică o geometrie plan pătratică în jurul atomului de nichel(II) care este tetra-coordinat în compușii homoleptici și hexa-coordinat în aducții cu pirazolul, în ultimul caz metalul prezintă o geometrie de coordinare de octaedru distorsionat. În toți compușii studiați liganzii ditionofosforici acționează ca liganzi chelatici izobidentăți.

7. În compusul $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OBu}^s)_2\}_2]$ moleculele sunt asociate prin legături de hidrogen de tipul $\text{C-H}\cdots\text{O}$ (2,652 Å), în timp ce în compusul $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OBu}^i)_2\}_2]$ moleculele sunt asociate prin legături de hidrogen slabe de tipul $\text{C-H}\cdots\text{S}$ (2,948 Å).

8. În compusul $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OBu}^s)_2\}_2\cdot 2\text{Pirazol}]$ se formează ansambluri supramoleculare bidimensionale prin intermediul legăturilor de tipul $\text{N-H}\cdots\text{O}$ 2,502 Å și $\text{N-H}\cdots\text{S}$ 2,965 Å în timp ce în compusul $\{\text{Ni}[\text{S}_2\text{P}(\text{OBu}^i)_2]_2\cdot 2\text{Pirazol}\}$ se formează catene supramoleculare liniare numai prin intermediul legăturilor de tipul $\text{N-H}\cdots\text{S}$ 2,728 Å.

9. Bis(di-sec-butilditionofosfatul) de cadmiu(II), formează cu hexametilentetramina (urotropina) un aduct de tipul 2:1, care a fost caracterizat prin spectroscopie IR, spectroscopie RMN și difracție de raze X.

10. Compusul este un complex dinuclear în care doi atomi de cadmiu, coordonează la doi atomi de azot aparținând hexametilentetraminei care este centrul de coordinare.

11. Atomii de cadmiu(II) sunt penta-coordinați având o geometrie de piramidă pătratică distorsionată. Fiecare atom de cadmiu se conectează la două grupări ditiiofosforice, dintre care una prezintă o coordinare ușor anizobidentată (cu legături P-S puțin diferite), iar cealaltă grupare ditiiofosforică prezintă coordinare chelatic izobidentată.

12. Compusul poate fi considerat un exemplu de “coordinare inversă”, în care centrul de coordinare este o moleculă organică, în jurul căreia se atașează molecule ale unui compus coordinativ cu centru metalic.

13. Calculele teoretice pe compușii studiați au fost efectuate folosind metoda Hartree Fock cu setul de bază LANL2DZ.

14. Pentru izomeri energia totală a moleculei este aceeași atât în cazul compușilor simpli cât și în cazul aducțiilor cu pirazol.

15. Valorile calculate ale vibrațiilor legăturilor, pentru ditiiofosfații studiați sunt apropiate de cele determinate experimental și în acord cu datele din literatură.

16. Lungimile de legătură calculate sunt puțin mai mari decât cele determinate experimental. Aceasta se datorează faptului că în calcule s-a considerat o moleculă izolată, compusul fiind presupus în stare gazoasă.

17. În compușii studiați orbitalii HOMO sunt formați cu participarea atomilor de sulf în timp ce orbitalii LUMO sunt formați și cu participarea atomului metalic.

Bibliografie

- [1]. I. Haiduc, *Coord. Chem. Rev.*, **1997**, 158, 325.
- [2]. I. Haiduc, D. B. Sowerby, Shao-Fang Lu, *Polyhedron*, **1995**, 14, 3389.
- [3]. J. M. Lehn, *Pure Appl. Chem.*, **1978**, 50, 871.
- [4]. J. M. Lehn, *Angew. Chem.*, **1988**, 100, 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 89.
- [5]. J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [6]. J. S Casas, J. Sordo (Editors), *Lead. Chemistry, Analytical Aspects, Environmental Impact and Health Effects*, Elsevier, Amsterdam, **2006**.
- [7]. N. W. Alcock, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1972**, 15, 1.
- [8]. I. Haiduc, in *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*, Marcel Dekker, Inc., New York, **2004**, p. 1215.
- [9]. P. Pyykkö, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 597.
- [10]. A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **1964**, 68, 441.
- [11]. (a) I. Haiduc, in *Comprehensive Coordination Chemistry II. From Biology to Nanotechnology*, Editors-in-chief J.A. McCleverty and T.J. Meyer, Elsevier, Amsterdam, **2003**, Volume 1 (Edited by A.B.P. Lever), p. 346;
(b) I. Haiduc, in *vol. Handbook of Chalcogen Chemistry. New Perspectives in Sulfur, Selenium and Tellurium*, Edited by F. Devillanova, RSC Publishing, The Royal Society of Chemistry, London, **2007**, pag. 593-643.

- [12]. C. Silvestru, M. Curtui, I. Haiduc, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, 426, 49.
- [13]. F. Billes, A. Holmgren, *Vibrational Spectroscopy*, **2006**, 40, 89.
- [14]. E. Berdugo, E. R. T. Tiekink, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2006**, 62, m2218.

Articole publicate din rezultatele tezei

1. **L. Bolunduț**, I. Haiduc, G. Kociok-Köhn, K. C. Molloy, *Revue Roumaine de Chimie*, **2010**, 55, 741.
2. **L. Bolunduț**, I. Haiduc, E. Ilyes, G. Kociok-Köhn, K. C. Molloy and S. Gómez-Ruiz, *Inorg. Chim. Acta*, **2010**, 363, 4319.
3. **L. Bolunduț**, I. Haiduc, M. F. Mahon, K. C. Molloy, *Revista de Chimie*, **2008**, 11(59), 1194.